

研究论文

# 胶原纤维固载 Fe(Ⅲ) 对磷酸根的吸附特性

丁 云, 廖学品, 石 碧

(四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 将 Fe(Ⅲ) 固载在胶原纤维上制备吸附材料, 研究了该吸附材料对磷酸根的吸附性能。结果表明, 当温度为 303 K, 溶液的初始浓度为  $62.0 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 胶原纤维固载 Fe(Ⅲ) (FeICF) 对磷酸根的吸附容量为  $32.69 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 pH 为 3.0~6.0 范围内平衡吸附量较大, 即当磷酸根在溶液中以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的形式存在时有利于吸附。吸附等温线符合 Langmuir 方程, 吸附容量随温度和 Fe(Ⅲ) 的固载量的增加而增加。FeICF 对磷酸根的吸附动力学符合拟二级速度方程。溶液中存在的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{CO}_3^{2-}$  对磷酸根的吸附没有影响, 表明 FeICF 对磷酸根有较强的选择吸附能力。

**关键词:** 胶原纤维; Fe(Ⅲ); 固载; 磷酸根; 吸附

中图分类号: TQ 425.21<sup>+</sup>7

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 05-1225-07

## Adsorption of phosphate by Fe(Ⅲ) immobilized on collagen fiber

DING Yun, LIAO Xuepin, SHI Bi

(Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education,  
Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

**Abstract:** A novel adsorbent for the removal of phosphate in aqueous solution was prepared by immobilizing Fe(Ⅲ) onto collagen fiber (FeICF). The characteristics of phosphate adsorption on FeICF was investigated. The equilibrium adsorption capacities of FeICF for phosphate was  $32.69 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$  at 303 K when the initial concentration of phosphate was equal to  $62.0 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$ . Maximum phosphate adsorption was observed in the pH range of 3.0—6.0, which implied that the single charged species ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) favored the adsorption of phosphate on FeICF. The adsorption isotherm of phosphate on FeICF could be described by the Langmuir equation, and the adsorption capacity increased with increasing temperature. The adsorption kinetics of phosphate on FeICF could be well-described by the pseudo-second-order rate model. The co-existing anions such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  in the solution had no effect on the adsorption of phosphate on FeICF.

**Key words:** collagen fiber; Fe(Ⅲ); immobilization; phosphate; adsorption

### 引 言

过量的磷会引起水体的富营养化, 刺激藻类和

细菌大量繁殖, 导致水质恶化。当湖海中磷的浓度超过  $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 将会发生赤潮<sup>[1]</sup>。废水中的磷主要来源于洗涤剂、粪便和磷化工等工业废

2006-05-25 收到初稿, 2006-09-04 收到修改稿。

联系人: 石碧。第一作者: 丁云 (1981—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2004CCA06100); 国家杰出青年基金项目 (20325619); 国家自然科学基金项目 (20476062)。

Received date: 2006-05-25.

Corresponding author: Prof. SHI Bi. E-mail: sibtannin@vip.163.com

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2004CCA06100), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (20325619) and the National Natural Science Foundation of China (20476062).

水。水体中的磷可以正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷的形式存在,其中以正磷酸盐和聚磷酸盐占绝大多数<sup>[2]</sup>。如何有效地除去废水中的磷,对消除污染、保护环境具有十分重要的意义。

常用的废水除磷方法有化学沉淀法、生物法和吸附与离子交换法等。化学沉淀法工艺简单,运行可靠,但将产生大量难以处理的淤泥,而且难以达到排放标准。生物法虽然能有效地除去磷,但运行周期长,菌种稳定性差,对操作要求严格。吸附法是处理低浓度含磷废水的有效方法<sup>[3-4]</sup>。最常用的吸附剂是活性炭,但活性炭对磷的吸附容量较低,一般只有  $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[5]</sup>。研究发现,某些含稀土或金属氧化物(氢氧化物)的吸附剂对氟离子、磷酸根和硫酸根等具有较强的吸附能力<sup>[6-7]</sup>。一般认为,这类吸附材料是以金属离子作为吸附中心,通过配位体的交换而吸附磷酸根,从而表现出较高的吸附容量。但是这类吸附材料的力学性能较差,一方面,金属氧化物与基础材料之间多为物理方式结合,易脱落;另一方面,这类材料多数为粉末状,其应用受到限制。

胶原纤维来自于动物的皮,不溶于水但具有亲水性。胶原分子结构中含有  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$  等基团,可与多种金属离子形成稳定的配位结合。已有研究表明,将错(IV)固载在胶原纤维上制备的吸附材料对氟离子具有较高的吸附容量<sup>[8]</sup>。本文将廉价的铁(III)固载在皮胶原纤维上制备吸附材料,并研究了该吸附材料对磷酸根的吸附特性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

1.1.1 胶原纤维的制备 胶原纤维的制备按本课题组已建立的方法进行<sup>[9]</sup>。即以牛皮为原料,包括原料皮的清洗、碱处理、剖皮、脱碱、缓冲液处理、脱水、干燥及研磨。

1.1.2 胶原纤维固载铁(FeICF)吸附材料的制备 将  $15.0 \text{ g}$  胶原纤维放入  $400 \text{ ml}$ 、 $\text{pH}$  为  $2.0$  的水溶液中,室温浸泡  $2 \text{ h}$ 。然后加入  $0.100 \text{ mol}$  的硫酸铁  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ ,在  $30^\circ\text{C}$  下搅拌反应  $6 \text{ h}$ 。缓慢加入浓度为  $15\%$  的碳酸氢钠溶液,  $2\sim 3 \text{ h}$  内将溶液  $\text{pH}$  升高到  $4.0\sim 4.2$ ,然后升温至  $45^\circ\text{C}$ ,再反应  $3\sim 4 \text{ h}$ 。反应结束后过滤,用蒸馏水充分洗涤后在  $50^\circ\text{C}$  下干燥  $12 \text{ h}$ 。检测发现滤液中  $\text{Fe(III)}$  的浓度  $< 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,因此该吸附材料的载铁量约

为  $6.667 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,该吸附材料的比表面积为  $6.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (BET 法)。

硫酸铁  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  及其他试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

1.2.1 pH 对平衡吸附量的影响 将  $0.100 \text{ g}$  FeICF 放入  $100 \text{ ml}$  浓度为  $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸根溶液中,用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  或  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  调节溶液的  $\text{pH}$  至  $3.0\sim 11.5$ 。在  $303 \text{ K}$  下振荡吸附  $24 \text{ h}$ ,分析吸附后溶液中磷酸根的浓度,计算平衡吸附量  $q_e$ ,以每克吸附剂吸附磷的毫克数表示,即  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,下同。

1.2.2 吸附平衡 将  $0.100 \text{ g}$  FeICF 放入  $100 \text{ ml}$  浓度范围为  $0\sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸根溶液中。分别在  $303$ 、 $313$ 、 $323 \text{ K}$  三个温度下振荡吸附  $24 \text{ h}$ ,分析吸附后溶液中磷酸根的浓度,计算平衡吸附量  $q_e$ 。

1.2.3 离子强度对吸附平衡的影响 将  $0.100 \text{ g}$  FeICF 放入  $100 \text{ ml}$  浓度范围为  $0\sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸根溶液中,溶液中的  $\text{NaNO}_3$  浓度分别为  $0.1$ 、 $0.5$  和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在  $303 \text{ K}$  下振荡吸附  $24 \text{ h}$ ,分析吸附后溶液中磷酸根的浓度,计算平衡吸附量  $q_e$ 。

1.2.4 共存无机阴离子对平衡吸附量的影响 将  $0.100 \text{ g}$  FeICF 分别放入  $100 \text{ ml}$   $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{CO}_3^{2-}$  的混合溶液中,磷酸根及其他无机阴离子的浓度均为  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在  $303 \text{ K}$  下振荡吸附  $24 \text{ h}$ ,分析吸附后溶液中磷酸根的浓度,计算平衡吸附量  $q_e$ 。

1.2.5 Fe(III) 的固载量对平衡吸附量的影响 分别将载  $\text{Fe(III)}$  量为  $3.333$ 、 $6.667 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  的 FeICF 各  $0.100 \text{ g}$  放入  $100 \text{ ml}$  浓度范围为  $0\sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸根溶液中。在  $303 \text{ K}$  下振荡吸附  $24 \text{ h}$ ,分析吸附后溶液中磷酸根的浓度,计算平衡吸附量  $q_e$ 。

1.2.6 吸附动力学 将  $0.100 \text{ g}$  FeICF 放入  $100 \text{ ml}$  浓度为  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸根溶液中。在设定温度下振荡吸附,定时取样分析溶液中磷酸根的浓度,计算不同时刻的吸附量  $q_t$ 。

1.2.7 磷酸根浓度的测定 用等离子发射光谱法 ICP-AES (ICP, Perkin-Elmer Optima 2100DV, German) 测定溶液中磷酸根的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对平衡吸附量的影响

pH 值对平衡吸附量的影响如图 1 所示。可见, FeICF 对磷酸根的吸附容量受 pH 影响非常明显。在 pH 3.0~6.0 范围内, 吸附量较高且变化不明显。当 pH > 6.0, 吸附量呈下降趋势。当 pH > 10, 吸附量急剧下降。因此, 低 pH 条件下有利于磷酸根的吸附。但当 pH < 2.5 时, 与胶原活性基团结合的 Fe(III) 容易从胶原纤维上脱落, 从而导致吸附容量下降。因此, FeICF 吸附磷酸根的适宜 pH 值范围为 3.0~6.0。在 pH 为 3.0~6.0 范围内, FeICF 对磷酸根的吸附容量为 1.05~1.10 mmol · g<sup>-1</sup>, 而 FeICF 中 Fe(III) 的载量约为 6.667 mmol · g<sup>-1</sup>。因此, 约 6.0 mmol 的 Fe(III) 可吸附 1.0 mmol 的磷。测试表明, 当溶液的初始 pH ≥ 3.0, 吸附结束后溶液中未检测到 Fe(III)。对比实验表明, 未固载铁的胶原纤维对磷酸根不吸附。在实验条件下, 磷酸根溶液的自然 pH 为 4.0~6.5, 因此下面的实验研究均在磷酸根溶液的自然 pH 条件下进行。

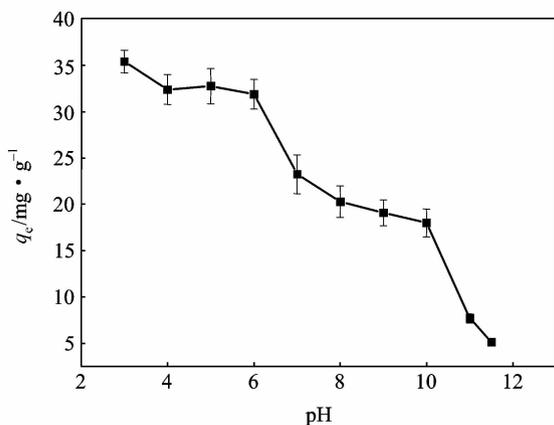


图 1 pH 对 FeICF 吸附磷酸根的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of phosphate by FeICF (303 K, initial concentration of phosphate = 2.0 mmol · L<sup>-1</sup>)

FeICF 对磷酸根的吸附与磷酸根在溶液中的存在状态有关。热力学分析表明, 随着 pH 的变化, 磷酸根在水溶液中可能以 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的形式存在, 如图 2 所示。当溶液浓度较低时, 上述不同状态磷酸根离子相互转变的 pH 分别为 2.2、7.2 和 12.2<sup>[10]</sup>。当 pH 为 2.2~

7.0 时, 磷酸根主要以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的形式存在; 当 pH > 7.2 时, 将逐渐转变为 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 当 pH > 12.2, 将转变为 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。因此, 当磷酸根以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的形式存在时更有利于吸附。

pH 升高吸附量下降可能是因为随着溶液中 OH<sup>-</sup> 浓度的增加, OH<sup>-</sup> 将与磷酸根竞争吸附材料上的吸附位置, 从而使磷酸根的吸附量减小。

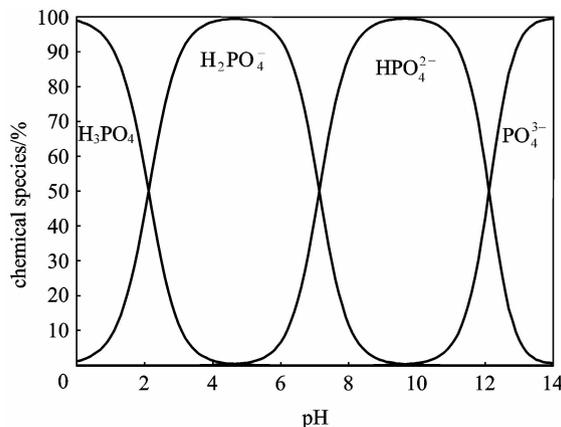
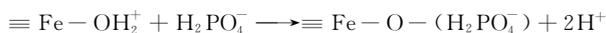


图 2 磷酸根在溶液中的化学状态

Fig. 2 Chemical species of phosphate in aqueous solution (calculated by using Visual MINEQL ver. 2.40b, NIST database,  $c_{\text{total}} = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

当吸附达平衡后, 溶液的 pH 均降低, 如图 3 所示。因此, 磷酸根在 FeICF 上的吸附机理可能为离子交换。当溶液中同时存在 Fe(III) 和磷酸根时, 它们之间将形成配合物, 如图 4 所示。可见, 当 pH 在 3.0~7.0 的范围内, 配合物 FeHPO<sub>4</sub><sup>+</sup> 的比例最高。因此可以认为, 在 FeICF 吸附磷酸根的过程中, 磷酸根首先是以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与 Fe(III) 结合, 然后形成更加稳定的 FeHPO<sub>4</sub><sup>+</sup> 配合物, 并释放出 H<sup>+</sup>, 从而使溶液的 pH 值降低, 吸附机理推测如下



由图 1 可见, 当 pH 较高时 FeICF 对磷酸根的吸附量很小。因此, 可在较高的 pH 下进行解吸。初步实验表明, FeICF 吸附磷酸根后可用稀 NaOH 溶液 (pH ≈ 11.5) 进行解吸, 解吸率 > 90%。

### 2.2 吸附平衡

图 5 为 FeICF 对磷酸根的吸附平衡曲线。可见, 随着温度的升高平衡吸附量增加。当磷的初始

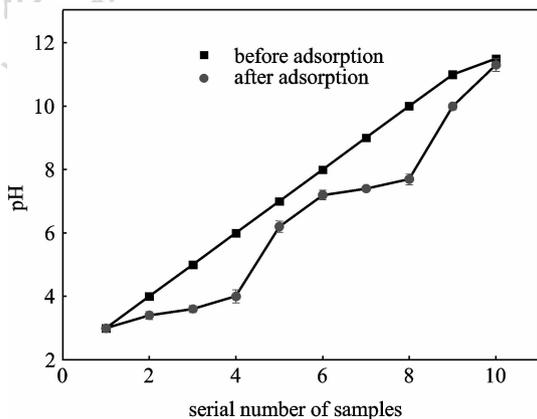


图 3 吸附前后磷酸根溶液的 pH 值

Fig. 3 pH of phosphate solutions before and after adsorption

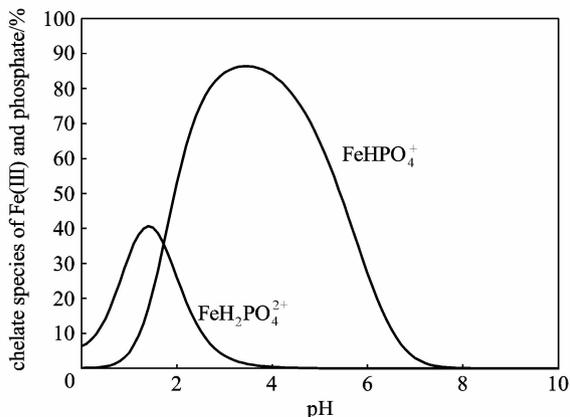


图 4 Fe(III) 和磷酸根在溶液中的配合态

Fig. 4 chelate species of Fe(III) and phosphate in aqueous solution

(calculated by using Visual MINEQL ver. 2. 40b,

NIST database,  $c_{\text{total-Fe}} = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$c_{\text{total-P}} = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the other chemical species are not shown)

浓度为  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度分别为 303、313、323 K 时, 平衡吸附量分别为 31.64、33.57、34.95  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。如表 1 所示, 与其他吸附材料相比, FeICF 对磷酸根的吸附容量较高。活性炭对磷酸根几乎没有吸附能力<sup>[5]</sup>, 常用活性氧化铝的吸附容量也不高, 只有  $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[5]</sup>。

用 Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附平衡数据进行分析发现, 实验数据可用经典的 Langmuir 方程进行拟合<sup>[4]</sup>, 即

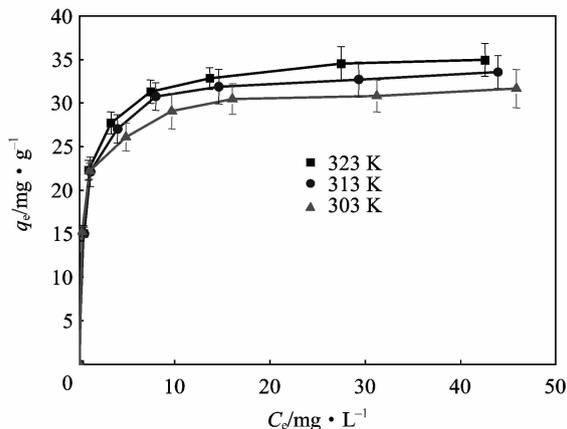


图 5 FeICF 对磷酸根的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of phosphate on FeICF

表 1 其他吸附剂对磷酸根的吸附容量

Table 1 Adsorption capacity of other adsorbents for phosphate

Adsorbent	Adsorption time /min	$q_e$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
aluminum oxide hydroxide <sup>[1]</sup>	100	45
alunite <sup>[4]</sup>	60	40
active alumina <sup>[5]</sup>	120	10
activated carbon <sup>[5]</sup>	120	2
metal porous absorbent <sup>[11]</sup>	30	0.6
fly ash <sup>[12]</sup>	300	8
slag <sup>[12]</sup>	250	10
vermiculite <sup>[13]</sup>	60	2
zeolite <sup>[14]</sup>	40	4
modified rectorite <sup>[15]</sup>	45	0.2

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (1)$$

式中  $c_e$  为吸附平衡浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  为最大吸附量;  $b$  为 Langmuir 常数。

以  $c_e/q_e$  对  $c_e$  作图, 可求出  $q_m$  和  $b$ , 表 2 为 Langmuir 参数。可见, Langmuir 方程可以很好地描述 FeICF 对磷酸根的吸附等温线,  $R^2 \geq 0.999$ 。计算所得到的最大吸附量  $q_m$  随着温度的升高而增加, 与初始浓度为  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的实测值非常接近。因此, FeICF 对磷酸根的吸附可看作是单分子层的化学吸附。

### 2.3 离子强度对吸附平衡的影响

离子强度 (不同浓度的  $\text{NaNO}_3$  溶液) 对吸附

表 2 FeICF 吸附磷酸根的 Langmuir 参数

Table 2 Langmuir parameters of phosphate adsorbed on FeICF

Temp. /K	$q_m$ /mg · g <sup>-1</sup>	$q_e$ <sup>①</sup> /mg · g <sup>-1</sup>	$b$	$R^2$
303	31.90	31.64	1.379	0.9998
313	33.98	33.57	1.217	0.9999
323	35.52	34.95	1.220	1.000

① Initial concentration of phosphate = 2.5 mmol · L<sup>-1</sup>.

平衡的影响如图 6 所示。可以看出，与没有 NaNO<sub>3</sub> 存在时相比，当 NaNO<sub>3</sub> 浓度为 0.1 mmol · L<sup>-1</sup> 时，对磷酸根的吸附几乎没有明显影响，当 NaNO<sub>3</sub> 的浓度为 0.5 mmol · L<sup>-1</sup> 和 1.0 mmol · L<sup>-1</sup> 时，FeICF 对磷酸根的吸附量有所增加，而且磷酸根的初始浓度越高吸附量的增加也越显著，这与文献报道的结果一致<sup>[10]</sup>。由于 Fe(III) 与 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 形成配合物 (FeHPO<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 FeNO<sub>3</sub><sup>2+</sup>) 的 lg*K* 值分别为 22.292 和 1 (NIST 数据库)，因此 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可能首先与 Fe(III) 形成中间体，然后磷酸根再置换出 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 Fe(III) 中间体的形成降低了磷酸根与 Fe(III) 直接配位反应的能量<sup>[10]</sup>，因此当有 NaNO<sub>3</sub> 存在时吸附容量有所增加。

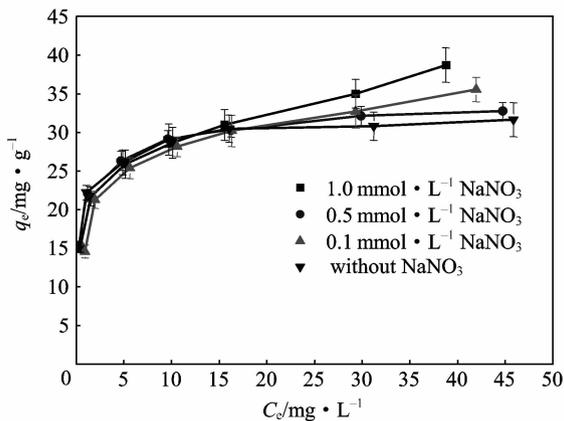


图 6 离子强度对 FeICF 吸附磷酸根的影响

Fig. 6 Effect of electrolyte on adsorption capacity of phosphate on FeICF

2.4 无机阴离子共存时对磷酸根吸附容量的影响

Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等是水体中常见的无机阴离子。表 3 所示是这些阴离子存在的条件下，FeICF 对磷酸根的吸附容量。与没有阴离子存在的情况相比，磷酸根的吸附容量略有降低。因此，Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等无机阴离子对磷

酸根的吸附影响很小。

表 3 无机阴离子对 FeICF 吸附磷酸根的影响

Table 3 Effect of inorganic anions on adsorption capacity of phosphate on FeICF

Anions	Conc. of anions /mmol · L <sup>-1</sup>	$q_e$ /mg · g <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	1.0	25.67
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0	25.60
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	25.08
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.0	25.16
without inorganic anions	—	26.10

2.5 Fe(III) 的固载量对平衡吸附量的影响

当 Fe(III) 的固载量分别为 3.333 mmol · g<sup>-1</sup> 和 6.667 mmol · g<sup>-1</sup> 时，FeICF 对磷酸根的平衡吸附量如图 7 所示。很明显，Fe(III) 的固载量越大，FeICF 对磷酸根的吸附容量越大，当初始浓度为 2.5 mmol · L<sup>-1</sup> 时，吸附容量分别为 21.93 mg · g<sup>-1</sup> 和 33.64 mg · g<sup>-1</sup>。但是 Fe(III) 的固载量与磷酸根的吸附容量之间并不存在着线性关系。

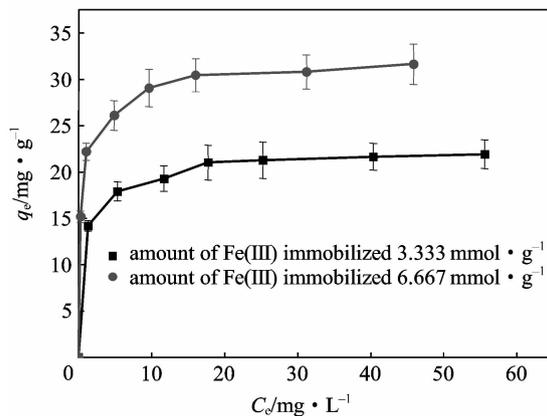


图 7 Fe(III) 的固载量对 FeICF 吸附磷酸根的影响

Fig. 7 Effect of amount of Fe(III) immobilized on adsorption capacity of phosphate on FeICF

2.6 吸附动力学

图 8 是 FeICF 对磷酸根的吸附动力学曲线。在吸附开始阶段，吸附速度很快，吸附量迅速增加，然后吸附速度逐渐降低，约 120 min 时达到吸附平衡。随着温度升高，吸附速度加快，达到的平衡吸附量也增加。这与吸附等温线的研究结果是一致的。

通过对实验数据分析发现，磷酸根在 FeICF 上的吸附动力学可用拟二级速度方程来描述<sup>[16]</sup>，即

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中  $q_e$  和  $q_t$  分别是平衡吸附量和  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_2$  为吸附速度常数,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

将  $t/q_t$  对  $t$  作图, 通过直线的斜率和截距可求出平衡吸附量  $q_e$  和吸附速度常数  $k_2$ 。

拟合结果如表 4 所示。可见, 拟二级速率方程与实验数据吻合得很好。由拟二级速率方程计算得到的平衡吸附量与实验测得的吸附量非常接近, 误差在 4% 以内。且随着温度的升高  $k_2$  也随之增加, 表明随着温度的升高吸附速度加快。但温度超过 313 K 后, 吸附速度的变化不明显。

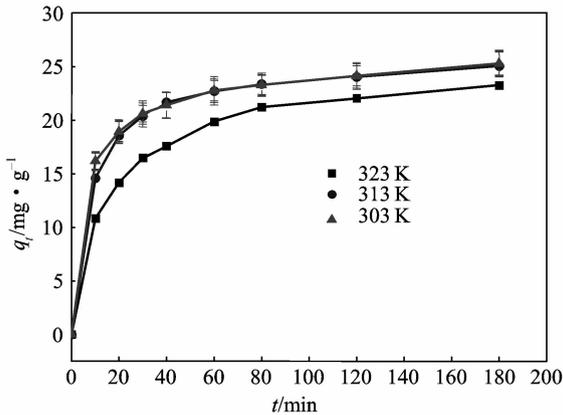


图 8 FeICF 对磷酸根的吸附动力学

Fig. 8 Adsorption kinetics of phosphate on FeICF

(initial conc. of phosphate =  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

表 4 FeICF 对磷酸根的吸附动力学参数

Table 4 Adsorption kinetics parameters of FeICF to phosphate ( $c_0 = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Temp. /K	$k_2 \times 10^3$ / $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_{e, \text{calc}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_{e, \text{exp}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Error <sup>①</sup> /%	$R^2$
303	2.582	25.13	24.29	-3.458	0.9995
313	4.577	26.04	25.07	-3.897	0.9998
323	4.661	26.18	25.31	-3.430	0.9993

① Error =  $(q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{calc}}) / q_{e, \text{exp}} \times 100$ .

### 3 结 论

胶原纤维固化铁作为一种新型吸附剂材料可用于水体中磷酸根的除去。在 pH 3.0~6.0 范围内, 吸附材料稳定, 对磷酸根有较大的吸附容量。当温度为 303 K, 溶液的初始浓度为  $62.0 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 胶原纤维固载 Fe(III)(FeICF) 对磷酸根的吸

附容量为  $32.69 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而且吸附容量几乎不受  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{CO}_3^{2-}$  等无机阴离子的影响, 表明其具有较广泛的适用范围。进一步分析表明, FeICF 对磷酸根的吸附平衡符合 Langmuir 方程, 而吸附动力学符合拟二级速度方程。当磷酸根以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的形式存在时有利于吸附, 在吸附过程中可能是  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  与 Fe(III) 形成配合物 ( $\text{FeHPO}_4^+$ ) 并释放出  $\text{H}^+$ 。

### 符 号 说 明

- $b$ ——Langmuir 参数
- $c_e$ ——吸附平衡时的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- $k_2$ ——吸附速度常数,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- $q_e$ ——平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- $q_{e, \text{calc}}$ 、 $q_{e, \text{exp}}$ ——分别为平衡吸附量的计算值和实验值,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- $q_m$ ——最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- $q_t$ —— $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- $R^2$ ——相关系数
- $t$ ——时间, min

### 下角标

- calc——计算值
- exp——实验值
- e——平衡
- m——最大
- t—— $t$  时刻

### References

- [1] Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, Sakiyama T, Nakamura T, Araki M, Tamura T. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **257** (1): 135-140
- [2] Xu Fengguo (徐丰果), Luo Jianzhong (罗建中), Ling Dingxun (凌定勋). Present and prospects of the removal of phosphorus from wastewater chemically. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2003, **23** (5): 19-20
- [3] Ding Wenming (丁文明), Huang Xia (黄霞), Zhang Liping (张力平). Removal of phosphorus from aqueous solution by lanthanum hydrate. *Environmental Science* (环境科学), 2003, **24** (5): 110-113
- [4] Özacar M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. *Chemosphere*, 2003, **51** (4): 321-322
- [5] Ning Ping (宁平), Deng Chunling (邓春玲), Pu Hongping (普红平), Niu Limin (牛利民). Adsorption of phosphate from water with active alumina. *Nonferrous Metals* (有色金属), 2002, **54** (1): 37-39
- [6] Liu R X, Guo J L, Tang H X. Adsorption of fluoride, phosphate and arsenate ions on a new type of ion exchange

- fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **248** (2): 268-274
- [7] Zhao Yaping (赵雅萍), Wang Junfeng (王军锋), Chen Fuhua (陈甫华). The removal of fluoride in drinking water by the novel read Fe(III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2003, **22** (1): 64-68
- [8] Liao X P, Shi B. Adsorption of fluoride on Zirconium (IV)-impregnated collagen fiber. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39** (12): 4628-4632
- [9] Liao X P, Zhang M N, Shi B. Collagen fibre immobilized tannins and their adsorption of Au(III). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, **43** (9): 2222-2227
- [10] Chubar N I, Kanibolotskyy V A, Strelko V V, Gallions G G, Samanidou V F, Shaposhnikova T O, Milgrandt V G, Zhuravlev I Z. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. *Colloids and Surfaces A*, 2005, **255** (1/2/3): 55-63
- [11] Ding Lei (丁磊), Wang Ping (王萍), Niu Xiaojun (牛晓君). Effect of phosphorous removal with metal porous adsorbent. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2003, **29** (4): 213-214
- [12] Agyei N M, Strydom C A, Potgieter J H. An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*, 2000, **30** (5): 823-826
- [13] Deng Yanxi (邓雁希), Xu Hong (许虹), Huang Ling (黄玲). Removal of phosphate from wastewater onto vermiculite. *China Non-metallic Mining Industry Herald* (中国非金属矿工业导刊), 2003, **6**: 42-44
- [14] Wang Shilong (王士龙), Zhang Hong (张虹), Sun Zuojie (孙作洁), Zheng Lisheng (郑礼胜). Treatment of phosphate-containing wastewater with zeolite. *Materials Protection* (材料保护), 2003, **36** (3): 55-56
- [15] Du Dongyun (杜冬云), Ke Dingning (柯丁宁), Zhao Xiaorong (赵小蓉), Lu Xiaohua (陆晓华). Adsorption of phosphorus by modified rectorite. *Non-metallic Mines* (非金属矿), 2003, **26** (5): 51-52, 55
- [16] Fan X, Parker D J, Smith M D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 2003, **37** (20): 4929-4937