

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0458

李海宁, 陈静, 李秋梅, 等. 2016. 铁锰复合氧化物包覆海砂的吸附除磷研究[J]. 环境科学学报, 36(3): 880-886

Li H N, Chen J, Li Q M, *et al.* 2016. Adsorptive removal of phosphate from water using Fe-Mn binary oxide coated sea sand [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(3): 880-886

铁锰复合氧化物包覆海砂的吸附除磷研究

李海宁¹, 陈静², 李秋梅³, 凤翔⁴, 王卓^{1,*}, 张高生^{2,*}

1. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005

2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 烟台 264003

3. 烟台大学海洋学院, 烟台 264005

4. 中国农业大学(烟台)海洋学院, 烟台 264670

收稿日期: 2015-03-30 修回日期: 2015-05-08 录用日期: 2015-05-08

摘要: 利用铁锰复合氧化物包覆海砂制备了一种用于污水除磷的新型颗粒状吸附剂, 并对其表面特性与磷吸附行为进行了研究. 扫描电镜 (SEM) 分析结果表明, 包覆后海砂颗粒表面凹凸不平且多孔, BET 比表面积由 0.06 增至 2.52 m²·g⁻¹. 磷吸附实验结果表明, 包覆后海砂对磷的吸附能力显著提高, 最大吸附容量为 1.01~1.23 mg·g⁻¹, 优于多数文献报道的负载改性砂颗粒吸附剂; 吸附动力学更符合准二级动力学方程, 推测磷在包覆海砂表面发生了化学吸附; 溶液 pH 对磷吸附有一定影响, 离子强度则影响不大; 共存阴离子对磷吸附影响的大小顺序为 SiO₃²⁻ > CO₃²⁻ > F⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻.

关键词: 颗粒吸附剂; 铁锰复合氧化物; 海砂; 包覆; 磷

文章编号: 0253-2468(2016)03-880-07 中图分类号: X703 文献标识码: A

Adsorptive removal of phosphate from water using Fe-Mn binary oxide coated sea sand

LI Haining¹, CHEN Jing², Li Qiumei³, FENG Xiang⁴, WANG Zhuo^{1,*}, ZHANG Gaosheng^{2,*}

1. Environment and Material Engineering College, Yantai University, Yantai 264005

2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Research Center for Coastal Environment Engineering and Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264005

3. Marine College, Yantai University, Yantai 264003

4. Marine College, China Agricultural University (Yantai), Yantai 264670

Received 30 March 2015; received in revised form 8 May 2015; accepted 8 May 2015

Abstract: In order to effectively remove phosphate from wastewater, a novel granular adsorbent was prepared by coating Fe-Mn binary oxide onto the surface of sea sand and was characterized using multiple techniques. The SEM image indicated the coated sea sand surface was rough and porous. The specific surface area of the sea sand was increased from 0.06 to 2.52 m²·g⁻¹ after coating. The adsorption behavior of phosphate was also investigated with batch sorption experiments and the results show that the coated sea sand was more effective for phosphate removal, with a maximal phosphate adsorption capacity of 1.01~1.23 mg·g⁻¹, which outperformed the majority of coated sands reported in literature. The adsorption curve was better fitted by pseudo-second order model than pseudo-first order model, indicating a chemical adsorption occurred. The phosphate adsorption depended on solution pH, while ionic strength had little effect. The effects of coexisting anions on phosphate adsorption decreased in the order of SiO₃²⁻ > CO₃²⁻ > F⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻.

Keywords: granular adsorbent; Fe-Mn binary oxide; sea sand; coating; phosphate

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51478457); 江苏省环境功能材料重点实验室开放基金项目 (No.SJHG1312)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51478457) and the Opening Project of the Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials (No.SJHG1312)

作者简介: 李海宁 (1988—), 男, E-mail: lhndyyt@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: gszhang@yic.ac.cn, wzhuoyt@sina.com

Biography: LI Haining (1988—), male, E-mail: lhndyyt@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: gszhang@yic.ac.cn, wzhuoyt@sina.com

1 引言(Introduction)

磷是影响水体富营养化的关键因素之一,过量的磷会造成水体富营养化,破坏水体中的生态环境,影响人类健康和水生生物生长.随着人为活动产生的大量含磷污水排入,受纳水体富营养化程度日益严峻.因此,污水中磷的去除越来越受到关注.吸附法是利用对磷具有较强吸附能力的材料,通过在材料表面与磷酸盐之间发生的物理、化学吸附等反应把磷从水中分离去除,具有高效、迅速、适应性强、易操作以及无二次污染等优点,是应用前景较好的一种除磷方法(Shannon *et al.*, 2008; Qu, 2008).吸附剂是吸附技术的关键,寻求廉价、高效的吸附剂始终是国内外环境研究者关注的重点和热点.

近年来,合成类金属氧化物如铝氧化物(Tanada *et al.*, 2003)、铁氧化物(Zeng *et al.*, 2004)、锰氧化物(Mustafa *et al.*, 2006)以及稀土氧化物(Guo *et al.*, 2011)等对磷具有较强的吸附性与选择性,越来越受到重视.进一步研究表明,把两种或两种以上金属氧化物结合在一起,制备出铁锰(Zhang *et al.*, 2009)、铁锆(Ren *et al.*, 2012)、铁铝(de Sousa *et al.*, 2012)、铁钇(李国亮等, 2012)、铁铜(Li *et al.*, 2014)等系列复合氧化物,不仅可继承母体组分的优点,且组分间相互取长补短,具有显著的协同效应,与单一金属氧化物相比,具有更好的磷吸附性能,为强化除磷提供了经济高效的新型吸附材料.

然而,制备的吸附剂往往是粉末状,在实际应用中难以固液分离,且不适用于吸附柱内使用,限制了吸附剂的应用范围.因此,为了便于实际工程应用,有必要把粉末金属复合氧化物进行固定化.将吸附材料负载于固体颗粒物(如石英砂、滤料等)表面的包覆改性法是目前常用的一种经济有效的吸附剂固定化方法(Ayoub *et al.*, 2001; Arias *et al.*, 2006).

前期研究表明铁锰复合氧化物作为磷吸附剂,具有吸附量高、环境友好、pH 适用范围广等优点(Zhang *et al.*, 2009).为了充分发挥铁锰复合氧化物的磷吸附性能,本文选用资源丰富、价格低廉的海砂为负载材料,开展铁锰复合氧化物包覆海砂制备、表征及其磷吸附特征研究,以期实现粉末状铁锰复合氧化物吸附剂的固定化,进一步扩大铁锰复

合氧化物吸附材料的应用范围,为污水除磷提供一种新型颗粒状吸附剂.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验试剂与仪器

材料: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 、 HNO_3 、 NaOH 、 NaNO_3 等化学试剂均为分析纯; KH_2PO_4 为优级纯;海砂为烟台市当地海砂,颗粒大小取 40~80 目,简记为 OS;磷储备液由 KH_2PO_4 溶于去离子水制得,实验时用去离子水稀释到指定浓度.

仪器:HZQ-C 调速多速恒温振荡器, DH-201 型电热恒温干燥箱, TU-1810 型紫外可见分光光度计, 奥立龙 3 STAR 型台式 pH 计.

2.2 铁锰复合氧化物包覆海砂的制备

2.2.1 铁锰复合氧化物的制备 铁锰复合氧化物采用氧化还原/共沉淀法制备(Zhang *et al.*, 2009):以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 KMnO_4 为原料,三者物质的量比为 3:3:1.向 KMnO_4 溶液中加入一定量的 NaOH 溶液至溶液呈碱性,然后在快速搅拌条件下把 KMnO_4 溶液逐滴加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中,加毕,继续搅拌 30~60 min,静置陈化后,倾出上清液,用去离子水洗涤悬浮物 3~4 次,得到的固体物即为铁锰复合氧化物.

2.2.2 铁锰复合氧化物包覆海砂的制备 将用去离子水清洗、干燥后的海砂加入制备的铁锰复合氧化物中,搅拌 1 h,过滤,55 °C 干燥 12 h,得到铁锰复合氧化物包覆海砂,简记为 CS.

2.3 铁锰复合氧化物包覆改性海砂的表征

2.3.1 铁锰复合氧化物含量测定 准确称取定量的海砂和包覆海砂,加入过量的饱和草酸溶液,200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 震荡 24 h 后,将溶液过 0.45 μm 醋酸纤维膜,用 ICP-OES 法测定溶液中铁、锰的浓度,计算海砂与包覆海砂中铁、锰的含量以及铁锰复合氧化物的含量.

2.3.2 比表面积测定 分别取海砂与包覆海砂,通过 Beishide3H-2000III 氮吸附比表面测量仪测定颗粒的 BET 比表面积.

2.3.3 SEM 表征 分别取海砂和包覆海砂,干燥后表面喷涂一层金属箔膜,置于 Hitachi S-4800 高分辨率扫描电镜下进行表面形貌观测.

2.3.4 EDAX 表征 分别取海砂与磷吸附前后的包覆海砂,干燥后直接置于 Hitachi S-4800 高分辨率扫描电镜下进行 EDAX 能谱分析.

2.4 磷吸附实验

吸附试验在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡器中振荡 24 h, 前 6 h 每 2 h 调 1 次 pH, 后 18 h 调 2 次 pH, 使 pH 稳定, 背景电解质为 NaNO_3 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 吸附剂浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 吸附完成后样品过 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维素膜, 采用钼锑抗分光光度法测定磷浓度.

2.4.1 吸附等温线 配制一系列 50 mL 的不同初始磷浓度 ($0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液, 分别投加 200 mg 吸附剂, 每隔一段时间调一次 pH, 使 pH 稳定在 5.0 ± 0.1 (7.0 ± 0.1), 吸附后, 取样、过膜、测定磷浓度.

2.4.2 吸附动力学 在 1.0 L 磷浓度分别为 3.0 与 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两种溶液中进行, 吸附剂的投加量为 4.0 g, pH 为 5.0 ± 0.1 . 每隔一段时间取样、过膜、测定磷浓度.

2.4.3 pH 与离子强度影响 配制一系列 50 mL 浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷溶液, 分别投加 200 mg 吸附剂, 考察不同 pH ($3.0 \sim 11.0$) 和不同离子强度 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3) 对吸附磷的影响. 用 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH, 使 pH 稳定在不同预定值.

2.4.4 共存离子影响 配制一系列 50 mL 浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷溶液, 溶液 pH 7.0 ± 0.1 , 分别投加 200 mg 吸附剂, 考察 Cl^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 与 SiO_3^{2-} 5 种阴离子在 4 种不同浓度 ($0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时对吸附磷的影响.

2.5 数据分析

2.5.1 磷吸附量计算 磷吸附量 q 按式(1)计算:

$$q = V(c_0 - c_t)/m \quad (1)$$

式中, q 为磷吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为磷溶液体积 (L), c_0 和 c_t 分别为溶液初始和 t 时刻磷浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 平衡时 c_t 即为 c_e , m 为吸附剂投加量 (g).

2.5.2 吸附等温线模型拟合 对磷吸附结果分别用 Langmuir 模型式(2)与 Freundlich 模型式(3)进行拟合.

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (2)$$

$$q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (3)$$

其中, q_e 为吸附平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_{\max} 为吸附剂饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为平衡时溶液中剩余磷浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), k_L 为与热力学有关的常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), k_F 为与吸附强度有关的常数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), n 为与吸附能力有关的常数.

2.5.3 吸附动力学模型拟合 磷吸附动力学分别采用准一级动力学模型式(4)和准二级动力学模型式(5)进行拟合.

(1) 准一级动力学模型

准一级动力学模型基于假定吸附受扩散步骤控制, 吸附速率正比于平衡吸附量与 t 时刻吸附量的差值, 其速率方程为:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

(2) 准二级动力学模型

准二级动力学模型基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制, 该机理涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡态时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 为准一级吸附速率常数 (h^{-1}), k_2 为准二级吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

3 结果和讨论 (Results and discussion)

3.1 铁锰复合氧化物包覆海砂的表征

3.1.1 铁锰复合氧化物的含量 海砂包覆前后的铁、锰含量以及比表面积如表 1 所示, 铁锰复合氧化物包覆后海砂的铁与锰含量为 $13.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $2.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且铁与锰物质的量比符合铁锰复合氧化物制备过程中的二者的比例, 依此计算铁锰复合氧化物占包覆海砂的质量分数约为 2.5%, 高于文献报道的针铁矿包覆石英砂的针铁矿含量 1.9% 与赤铁矿包覆石英砂的赤铁矿含量 1.0% (Rusch *et al.*, 2010). 包覆后海砂的 BET 比表面积增大, 由 $0.06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $2.52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 为磷的吸附提供更多的吸附位点.

表 1 海砂与包覆海砂的铁锰含量及比表面积

Table 1 Amount of Fe and Mn on sorbents (OS, original sand; CS, coated sand) and BET specific surface area of sorbents

	铁含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	锰含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
OS	1.12	0.01	0.06
CS	13.68	2.03	2.52

3.1.2 SEM 表征 铁锰复合氧化物包覆前后海砂的扫描电镜 SEM 照片如图 1 所示, 包覆前海砂 (图 1 中 a 与 b) 的表面光洁, 均匀平滑, 而包覆后海砂 (图 1 中 c 与 d) 的表面是由纳米级的球状或片状颗粒紧密且杂乱无序的团聚在一起, 表面凹凸不平,

大小不均,为多孔状结构,这与包覆后海砂的 BET 比表面积显著增大相一致。

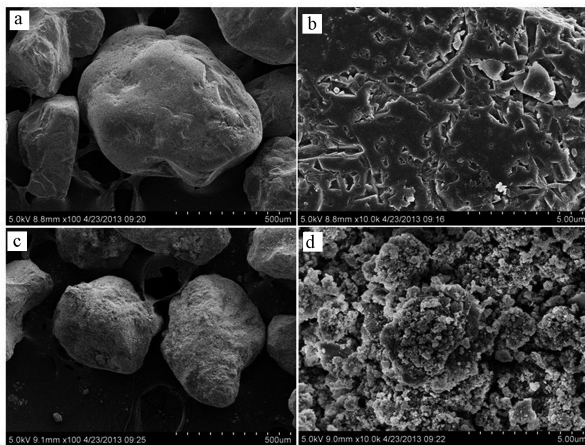


图 1 海砂与包覆海砂的扫描电镜照片 (a. 海砂 $\times 100$ 倍; b. 海砂 $\times 10000$ 倍; c. 包覆海砂 $\times 100$ 倍; d. 包覆海砂 $\times 10000$ 倍)

Fig.1 SEM images of original sand and coated sand (a. OS $\times 100$; b. OS $\times 10K$; c. MS $\times 100$; d. MS $\times 10K$)

3.1.3 EDAX 表征 海砂与包覆海砂磷吸附前后的 EDAX 图谱如图 2 所示。海砂以硅元素与氧元素为主要成分,包覆铁锰复合氧化物后,出现了明显的铁元素与锰元素的特征峰,表明铁锰复合氧化物包覆在海砂的表面。吸附磷后包覆海砂的 EDAX 图谱又出现了磷元素的特征峰,表明铁锰复合氧化物包覆海砂对溶液中的磷具有吸附性能。

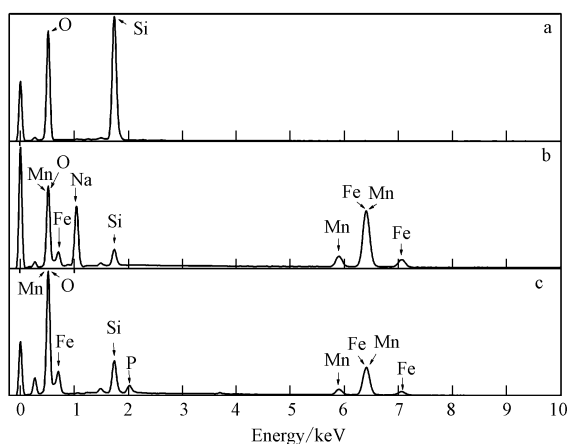


图 2 海砂与包覆海砂吸附磷前后的 EDAX 图谱 (a. 海砂; b. 吸附磷前的包覆海砂; c. 吸附磷后的包覆海砂)

Fig.2 EDAX images of original sand and coated sand without and with P adsorption (a. original sand; b. coated sand without P adsorption; c. coated sand with P adsorption)

3.2 吸附等温线

图 3 为海砂与包覆海砂在溶液 pH 为 7.0 与 5.0 条件下对磷的吸附等温线。海砂对溶液中磷的吸附能力很低,铁锰复合氧化物包覆后海砂对溶液中磷的吸附明显增强,吸附量随着平衡浓度的升高逐渐增大,在低平衡浓度时吸附量增加较为迅速,当平衡浓度进一步增大,吸附量增加缓慢,趋于饱和。

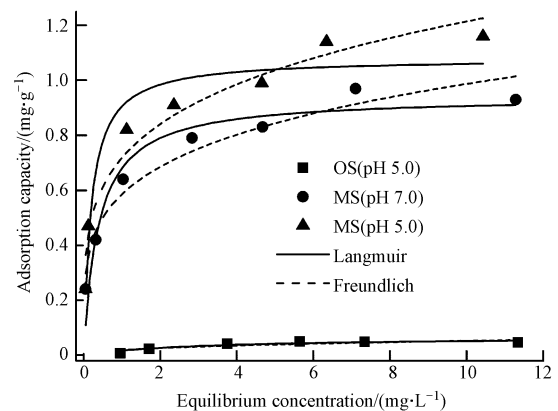


图 3 海砂与包覆海砂对磷的吸附等温线 (溶液体积 = 50 mL, 转速 = 200 $r \cdot \min^{-1}$, 吸附剂投加量 = 200 mg, $pH = 7.0 \pm 0.1$, $pH = 5.0 \pm 0.1$, 磷初始浓度 (0~20 $mg \cdot L^{-1}$), 平衡时间 = 24 h, $T = (25 \pm 1) ^\circ C$)

Fig.3 Adsorption isotherm for phosphate by original sand (OS) and coated sand (CS) at volume of solution = 50 mL, agitation speed = 200 $r \cdot \min^{-1}$, adsorbent dose = 200 mg, $pH = 7.0 \pm 0.1$, $pH = 5.0 \pm 0.1$, initial P concentration = 0~20 $mg \cdot L^{-1}$, equilibrium time = 24 h, and $T = (25 \pm 1) ^\circ C$

分别采用 Langmuir 吸附模型与 Freundlich 吸附模型进行拟合,结果见表 4。Freundlich 吸附模型的拟合结果 R^2 为 0.95 (pH 7.0) 与 0.95 (pH 5.0) 大于 Langmuir 吸附模型拟合结果 R^2 为 0.92 (pH 7.0) 与 0.93 (pH 5.0), 表明 Freundlich 吸附模型更适合描述包覆海砂对磷的吸附行为,与铁锰复合氧化物的磷吸附等温线拟合模型相一致 (Zhang *et al.*, 2009)。

基于 Freundlich 吸附模型的假定条件推断,包覆海砂对磷的吸附为多分子层吸附,最大吸附容量为 $1.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 7.0) 与 $1.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 5.0), 比包覆前海砂的磷最大吸附容量 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 5.0) 提高了 13~17 倍。根据包覆海砂中铁锰复合氧化物的含量为 2.5%, 计算包覆海砂的铁锰复合氧化物的磷最大吸附容量为 $37.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 7.0) 与 $46.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 5.0), 显著高于前期研究中粉末状铁锰复合氧化物的磷最大吸附容量 $36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH

5.6) (Zhang *et al.*, 2009), 表明铁锰复合氧化物包覆海砂不仅能实现铁锰复合氧化物的固定化, 易于填充在吸附柱或吸附罐内用于污水除磷, 而且能充分发挥粉末状铁锰复合氧化物的磷吸附性能. 此

外, 与文献中报道的负载改性砂颗粒吸附剂相比 (见表 3), 铁锰复合氧化物包覆海砂具有较强的磷吸附优势.

表 2 海砂与包覆海砂的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合结果

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for phosphate adsorption on original sand (OS) and coated sand (MS)

吸附剂	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$1/n$	R^2
OS (pH 5.0)	0.07	0.32	0.83	0.02	0.43	0.68
OS (pH 5.0)	0.94	2.60	0.92	0.58	0.23	0.95
OS (pH 5.0)	1.08	5.17	0.93	0.72	0.23	0.95

表 3 文献报道的负载改性砂吸附剂的磷吸附效果

Table 3 Effects of reported coated sands for the phosphate removal

吸附剂	最大吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	溶液 pH	磷初始浓度范围/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附剂浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
包覆海砂	1.23	5.0	0~20	4	本文
包覆海砂	1.01	7.0	0~20	4	本文
涂铁石英砂	0.0090	7.0	0.2~15	4	吕建波等, 2009
合成氧化铁包覆砂	1.50	5.0	5~30	20	Boujelben <i>et al.</i> , 2008
天然氧化铁包覆砂	0.88	5.0	5~30	20	Boujelben <i>et al.</i> , 2008
石英砂负载氧化铁	0.080	7.0	0.5~15	50	许光眉等, 2007
铁改性石英砂	0.15	7.0	0.1~0.5	60	王俊岭等, 2007

3.3 吸附动力学

由图 4 可知, 铁锰复合氧化物包覆海砂对磷的吸附可以分为两个阶段: 快速阶段 (0~3 h) 与慢速阶段 (3~24 h). 在初始阶段, 磷吸附速率较快, 吸附量随时间迅速增加, 这是由于吸附初期包覆海砂表面的吸附位点较多, 液相与包覆海砂表面的离子浓度差较大, 磷容易扩散到包覆海砂表面被吸附. 随着吸附的进行, 吸附点位逐渐饱和, 吸附进入慢速阶段, 吸附速率逐渐放缓, 直至吸附平衡.

分别采用准一级和准二级动力学模型对两种不同磷初始浓度的吸附过程进行拟合, 拟合曲线及拟合参数分别见图 4 及表 4. 准二级模型的系数 ($R^2 = 0.96$, $C_0 = 3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $R^2 = 0.98$, $C_0 = 6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 均高于准一级模型的系数 ($R^2 = 0.90$, $C_0 = 3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $R^2 = 0.92$, $C_0 = 6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 说明吸附过程更符合准二级吸附动力学模型, 推测磷在包覆海砂的表面发生了化学吸附.

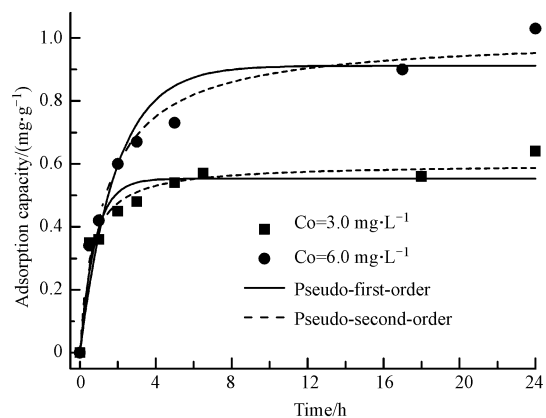


图 4 包覆海砂对磷的吸附动力学 (磷初始浓度分别为 $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液体积 = 1.0 L , 吸附剂投加量 = 4 g , $\text{pH} = 5.0 \pm 0.1$, 转速 = $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 平衡时间 = 24 h)

Fig.4 Kinetics of phosphate adsorption on coated sand at initial P concentrations = $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, volume of solution = 1.0 L , adsorbent dose = 4.0 g , $\text{pH} = 5.0 \pm 0.1$, agitation speed = $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, and equilibrium time = 24 h

表 4 包覆海砂对磷的吸附动力学拟合参数

Table 4 Kinetic parameters for the phosphate adsorption on coated sand

$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	R^2
3.0	0.55	1.26	0.90	0.60	3.17	0.96
6.0	0.90	0.53	0.92	1.01	0.72	0.98

3.4 pH 与离子强度对磷吸附的影响

溶液 pH 与离子强度对包覆海砂吸附磷的影响如图 5 所示. 包覆海砂的磷吸附效果受到溶液 pH 的影响, 随着溶液 pH 值升高, 磷的吸附容量逐渐降低, 但是降低的幅度不大. 当溶液 pH 值 3.0 时, 磷吸附容量为 $0.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 pH 值升至 11.0 时, 包覆海砂仍保持了较高的磷吸附容量, 为 $0.51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明包覆海砂作为磷吸附剂适用的 pH 值范围较广. 溶液离子强度的变化对磷吸附效果则影响不大, 推断磷在铁锰复合氧化物包覆海砂表面形成了内层表面络合物.

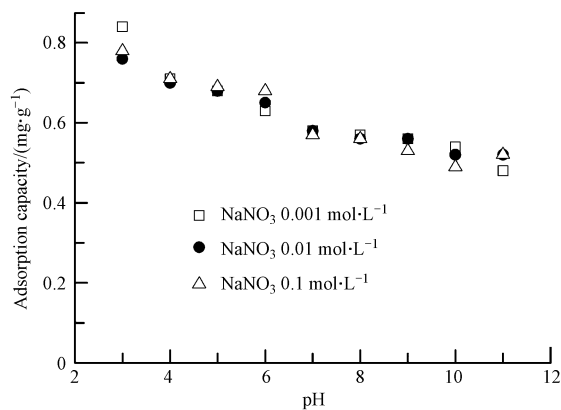


图 5 pH 值与离子强度对包覆海砂吸附磷的影响 (磷的初始浓度 = $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液体积 = 50 mL, 吸附剂投加量 = 200 mg, 转速 = $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 平衡时间 = 24 h)

Fig.5 Effect of pH and ionic strength on phosphate adsorption by coated sand at initial P concentrations = $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, volume of solution = 50 mL, adsorbent dose = 200 mg, agitation speed = $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, and equilibrium time = 24 h

3.5 共存离子对磷吸附的影响

水体中常见阴离子 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 及 SiO_3^{2-} 对包覆海砂吸附磷的影响如图 6 所示. Cl^- 与 SO_4^{2-} 对磷吸附效果的影响较小; CO_3^{2-} 与 F^- 的存在略微抑制了磷吸附, 即使二者的浓度升至 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷吸附容量仍维持在对照实验值的 90% 以上; SiO_3^{2-} 对磷的去除有一定影响, 且随浓度增高影响增大, 可能由于硅与磷位于元素周期表中同一周期

的相邻位置, 且 SiO_3^{2-} 与 PO_3^{2-} 的形态相似, 在包覆海砂表面的吸附活性点位产生竞争吸附, 导致磷吸附容量降低. 考察的 5 种共存阴离子对磷吸附的影响顺序为 $\text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, 总体上讲, 包覆海砂对溶液中磷的吸附具有较好的选择性.

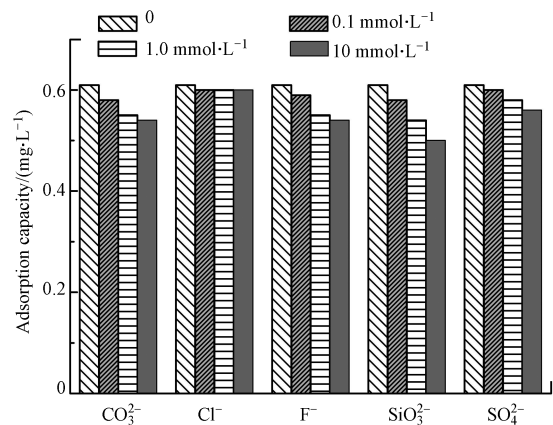


图 6 共存离子对包覆海砂吸附磷的影响 (磷的初始浓度 = $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液体积 = 50 mL, 吸附剂投加量 = 200 mg, $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$, 转速 = $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 平衡时间 = 24 h)

Fig.6 Effect of coexisting anions on phosphate adsorption by coated sand at initial P concentrations = $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, adsorbent dose = 200 mg, agitation speed = $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, and equilibrium time = 24 h

4 结论 (Conclusions)

1) 通过对包覆海砂的 SEM、BET 比表面积、EDAX 及表面铁锰含量的表征研究, 表明铁锰复合氧化物成功包覆在海砂的表面, 实现了粉末状铁锰复合氧化物吸附剂的固定化.

2) 包覆海砂能够充分发挥铁锰复合氧化物的磷吸附性能, 吸附能力显著提高, 最大磷吸附容量为 $1.01 \sim 1.23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 优于多数文献报道的负载改性砂颗粒吸附剂; 对磷的吸附速率较快, 较符合准二级动力学模型, 推测磷在包覆海砂表面发生了化学吸附.

3) 溶液 pH 影响磷的吸附, 但降低的幅度不大, 在较宽的 pH 范围仍具有较高的磷吸附容量;

离子强度则影响不大,推断磷在包覆海砂表面可能形成了内层表面络合物;共存离子的影响表明,包覆海砂对磷的吸附具有较好的选择性。

4)本研究铁锰复合氧化物包覆海砂颗粒吸附剂的制备方法简单,磷吸附效率高,且海砂丰富价廉,为工业化大规模的生产以及在吸附罐等连续流动污水除磷工艺中的应用提供了可行性。

责任作者简介:张高生(1977—),男,副研究员,硕士生导师,主要研究内容包括环境微界面过程,新型复合吸附材料的开发及其净水效能和机理,物化生物组合技术在水体污染修复中的应用。

王卓(1957—),男,教授,硕士生导师.主要研究方向为钛酸铋钠系列薄膜的研究及应用等。

参考文献(References):

- Arias M, Da Silva-Carballal J, García-Río L, *et al.* 2006. Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(1): 65-70
- AYOUB G M, KOOPMAN B, PANDYA N. 2001. Iron and Aluminum Hydroxy (Oxide) Coated filter media for low concentration phosphorous removal [J]. *Water Environment Research*, 73(4): 478-485
- Boujelben N, Bouzid J, Elouear Z, *et al.* 2008. Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1): 103-110
- de Sousa A F, Braga T P, Gomes E C C, *et al.* 2012. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 210: 143-149
- Guo H C, Li W J, Wang H Y, *et al.* 2011. A study of phosphate adsorption by different temperature treated hydrous cerium oxides [J]. *Rare Metals*, 30(1): 58-62
- 李国亮,张高生,陈静,等. 2012. 纳米结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 磁性颗粒的制备、表征及磷吸附行为研究 [J]. *环境科学学报*, 32(9): 2167-2175
- Li G L, Gao S, Zhang G S, *et al.* 2014. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 235: 124-131
- 吕建波,孙力平,赵新华,等. 2009. 涂铁砂滤料吸附过滤去除城市污水厂二级处理出水中磷的研究 [J]. *水处理技术*, 35(3): 31-34
- Mustafa S, Zaman M I, Khan S. 2006. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO_2 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(2): 370-375
- Qu J H. 2008. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1): 1-13
- Ren Z M, Shao L N, Zhang G S. 2012. Adsorption of phosphate from aqueous solution using an iron-zirconium binary oxide sorbent [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 223(7): 4221-4231
- Rusch B, Hanna K, Humbert B. 2010. Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(2/3): 172-180
- Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, *et al.* 2008. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 452(7185): 301-310
- Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, *et al.* 2003. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 257(1): 135-140
- 王俊岭,冯萃敏,龙莹洁,等. 2007. 改性石英砂过滤吸附去除微量磷 [J]. *水处理技术*, 33(12): 70-72
- 许光眉,施周,邓军. 2007. 石英砂负载氧化铁吸附除磷的热力学研究 [J]. *环境工程学报*, 1(6): 15-18
- Zeng L, Li, X M, Liu J D. 2004. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings [J]. *Water Research*, 38(5): 1318-1326
- Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* 2009. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 335(2): 168-174