

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, Zhang G S, Chen J, et al. 2012. Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ magnetic particle with nano-structure and its phosphate adsorption properties[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 32(9): 2167-2175

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

李国亮^{1,2} 张高生^{1,*} 陈静¹ 任宗明¹ 陈琳琳¹

1. 中国科学院烟台海岸带研究所,烟台 264003

2. 中国科学院研究生院,北京 100049

收稿日期: 2011-12-02

修回日期: 2012-01-07

录用日期: 2012-01-22

摘要: 采用共沉淀法制备了一种新型铁钇氧化物 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$) 磁性吸附剂,并对其表面特性及磷吸附行为进行了初步研究. 扫描电镜 (SEM) 与 X-射线衍射仪 (XRD) 表征结果表明,此吸附剂具有纳米结构,初级粒子平均粒径为 15.2 nm. 振动样品磁强计 (VSM) 测得比饱和磁化强度为 $38.7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,磁性较强,可方便地实现固液分离. 吸附剂的等电点为 6.8. 磷吸附实验表明,25 °C 时,Langmuir 吸附等温线可较好地拟合 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对溶液中磷的吸附 ($R^2 = 0.989$),最大吸附量 (pH=5.0) 为 $60.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 P 计); 吸附速率较快,在 120 min 内可完成吸附容量的 80% 以上,符合准二级动力学模型 ($R^2 = 0.997$); 溶液 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 吸附磷的影响较为明显,离子强度则影响不大; 共存阴离子对吸附影响的大小顺序为 $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{SiO}_3^{2-}$.

关键词: 铁钇氧化物; 纳米结构; 磁性; 磷; 吸附

文章编号: 0253-2468(2012)09-2167-09

中图分类号: X131

文献标识码: A

Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ magnetic particle with nano-structure and its phosphate adsorption properties

LI Guoliang^{1,2}, ZHANG Gaosheng^{1,*}, CHEN Jing¹, REN Zongming¹, CHEN Linlin¹

1. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 2 December 2011;

received in revised form 7 January 2012;

accepted 22 January 2012

Abstract: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$, a novel magnetic adsorbent, was prepared by co-precipitation process and its properties were investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis indicate that this adsorbent is formed with nano-structured fine particles with average primary particle size of 15.2 nm. The specific saturation magnetization is $38.7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ measured by vibrating sample magnetometer (VSM) and the isoelectric point is 6.8. Batch sorption experiment data is well fitted with Langmuir model ($R^2 = 0.989$) with maximal phosphate adsorption capacity of $60.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at 25 °C and pH 5.0. The adsorption kinetic data is well described by pseudo-second order model ($R^2 = 0.997$) and over 80% of the equilibrium adsorption capacity is achieved within 120 min. The phosphate adsorption is dependent on solution pH, while ionic strength poses little effect. The effect of coexisting anions on phosphate adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ increases in the order of $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{SiO}_3^{2-}$.

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ oxide; nano-structure; magnetic; phosphate; adsorption

1 引言 (Introduction)

磷是植物和水体藻类生长所必需的营养元素之一,磷含量过多会造成地表水体富营养化和地下水磷污染,进而引发赤潮或水华 (Tanada *et al.*,

2003). 目前,除磷是水处理工艺的重要目标之一,常见的除磷方法有化学沉淀法 (如钙盐、铁盐和铝盐等) (龚云峰等, 2009)、生物法 (Jeon *et al.*, 2000) 和吸附法等. 与前两种方法相比,吸附法具有经济高效、无二次污染、易操作等特点,并对去除

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51178453)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51178453)

作者简介: 李国亮 (1985—), 男, E-mail: glli@yic.ac.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: gs zhang@yic.ac.cn

Biography: LI Guoliang (1985—), male, E-mail: glli@yic.ac.cn; * Corresponding author, E-mail: gs zhang@yic.ac.cn

水体中微量污染物具有独特的优势. 文献报道的磷吸附剂主要有粉煤灰 (Pengthamkeerati *et al.*, 2008)、钢渣 (Oguz, 2004)、赤泥 (Roberge *et al.*, 1999)、各种金属氧化物 (Huang, 1977; Rentz *et al.*, 2009; Tanada *et al.*, 2003; Xie *et al.*, 2005; Zeng *et al.*, 2004) 及给水处理厂废铝泥 (Agyin-Birikorang *et al.*, 2007) 等, 其中, 金属 (铁、锰、铝) 等的水合氧化物对水体中的阴离子有较好的吸附效果 (Chubar *et al.*, 2005; Tokunaga *et al.*, 1997), 尤其是多种金属复合氧化物 (Cheng *et al.*, 2009; Long *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2009) 比单一氧化物具有更强的吸附性能. 过渡元素 (如锆、镧) 的氧化物也对磷酸根类离子具有特定吸附性 (Anderson *et al.*, 1989). 但上述吸附剂多呈粉末状, 在实际应用中存在分离困难的问题.

与传统的分离方法相比, 磁分离是一种简单高效的分离方法, 可分离磁性或可磁化的吸附剂、载体等物质. 近年来, 磁性细微颗粒吸附剂在去除环境污染物方面的应用越来越受到关注, 这类吸附剂具有较好的吸附和分离效果, 但存在比表面小或者吸附容量小、适用 pH 范围窄的缺点, 限制了其在环境领域中的广泛应用 (张高生等, 2006). 纳米吸附材料因具有尺度小、比表面积大、吸附能力强等特点, 在水处理中受到广泛重视 (Kanel *et al.*, 2006). 因此, 本研究采用共沉淀法制备具有纳米结构的铁钇氧化物 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$) 磁性吸附剂, 对其表面结构、磁化强度、等电点进行表征, 并研究磷吸附等温线、动力学及溶液 pH、离子强度和共存阴离子对磷的吸附影响.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验试剂与仪器

试剂: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HNO_3 、聚乙二醇 (PEG, 平均分子量为 400) 均为分析纯, KH_2PO_4 为优级纯, 实验用水均为去离子水. 准确称取 219.4 mg KH_2PO_4 于 1 L 容量瓶中, 加水至刻线配得 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷储备液, 实验中根据不同的需要将储备液稀释至不同浓度.

实验仪器: HZQ-C 型空气恒温振荡器, DH-201 型电热恒温干燥箱, TU-1810 型紫外可见分光光度计, PHS-2F pH 计 (上海雷磁).

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 吸附剂的制备

以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 配制

Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 物质的量比为 2:1 的溶液 400 mL, 其中 Fe^{3+} 浓度为 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在氮气保护下将溶液加热至 90°C . 机械搅拌下, 向溶液中迅速加入 50 mL 氨水. 10 min 后, 滴加 50 mL 的 PEG, 反应 1 h, 冷却至室温, 磁选, 水、乙醇洗涤, 50°C 烘干, 研磨密封保存, 得到磁性铁氧化物, 记为 Fe_3O_4 .

将 2.50 g Fe_3O_4 、19.00 g $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 11.25 g 尿素溶于 1 L 水中, 搅拌均匀. 超声振荡 20 min 后转入 90°C 水浴保持 4 h. 磁选、水洗后, 于 100°C 烘干, 研磨密封保存, 得到铁钇氧化物, 即为本实验所用吸附剂, 记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$.

2.3 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的表征

用扫描电子显微镜 (Gemini1530) 观察吸附剂的表面形貌, X-射线衍射仪 (D/max2500VPC) 分析吸附剂的晶相, 用振动样品磁强计 (VSM model 155) 来测定吸附剂的比饱和磁化强度. 等电点 (pzc) 测定采用盐加入法 (Tan *et al.*, 2008; Uehara *et al.*, 1980). 配制一系列一定浓度的吸附剂溶液 (50 mL), 其中含 NaNO_3 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 为 3 ~ 11. 将溶液放入空气浴振荡器振荡, 平衡 12 h 后测溶液 pH, 记为 pH_i . 向溶液中各加入 1 g NaNO_3 , 继续恒温振荡 12 h 后, 测 pH, 记为 pH_f . 以 $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ 对 pH_i 作图, 即可得到 pzc.

2.4 吸附实验

吸附实验在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡器中先平衡 24 h, 前 8 h 每 2 h 调节一次 pH, 使最终 pH 稳定在 5.0 ± 0.1 (pH 对吸附的影响实验除外). 背景电解质为 NaNO_3 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷的吸附等温线 在一系列盛有 50 mL 不同磷浓度 ($0 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液中进行吸附等温线测定实验, 吸附剂投加量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附完毕后取样, 过膜, 测定磷浓度.

2.4.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷的吸附动力学 在 1 L 磷浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中进行吸附动力学实验, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 投加量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 每隔一定时间取样, 过膜后分析溶液中的磷浓度.

2.4.3 pH 及离子强度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 吸附磷的影响 配制一系列 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液, 吸附剂投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 考察不同最终 pH 值 (3 ~ 11) 和 3 种不同离子强度 NaNO_3 (0.1 、 0.01 、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

对吸附的影响. 用 HNO_3 和 NaOH 调节酸度, 使最终 pH 稳定在不同预定值.

2.4.4 共存阴离子对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 吸附磷的影响
磷初始浓度为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 分别考察 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 四种阴离子在不同浓度 (0.1 、 1 、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时对磷吸附的影响.

2.5 数据分析

2.5.1 磷吸附量计算 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷吸附量 q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 按式 (1) 进行计算.

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

式中, V 为磷溶液体积 (L), c_0 、 c_t 为溶液初始和 t 时刻的磷浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为吸附剂投加量 (g).

2.5.2 吸附等温线模型拟合 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷吸附结果分别用 Langmuir 模型 (式 (2))、Freundlich 模型 (式 (3)) 和 Temkin 模型 (式 (4)) 进行拟合.

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

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

$$q_e = A + B \ln c_e \quad (4)$$

式中 q_e 为吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 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, n 为与吸附能力有关的常数, A 、 B 均为常数.

2.5.3 吸附动力学模型拟合 磷吸附动力学分别用准一级、准二级和内扩散模型对吸附数据进行拟合. 准一级动力学模型 (式 (5)) 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 (Lagergren, 1898). 准二级动力学模型 (式 (6)) 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 (Ho *et al.*, 1999). 颗粒内扩散模型 (式 (7)) 适于由多个扩散机制控制的过程, 最适合描述物质在颗粒内部扩散的动力学过程.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (6)$$

$$q_e = k_p t^{0.5} + C \quad (7)$$

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 (min^{-1}), k_2 为准二级吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), k_p 为内扩散吸附速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$), C 为常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

3 结果 (Results)

3.1 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的表征

Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的扫描电镜 (SEM) 照片如图 1 所示. 可以看出, 未经包覆的 Fe_3O_4 为不规则细小颗粒, 包覆 Y_2O_3 之后, 颗粒粒径有所增大, 但均低于 200 nm , 且两种材料均有一定的团聚.

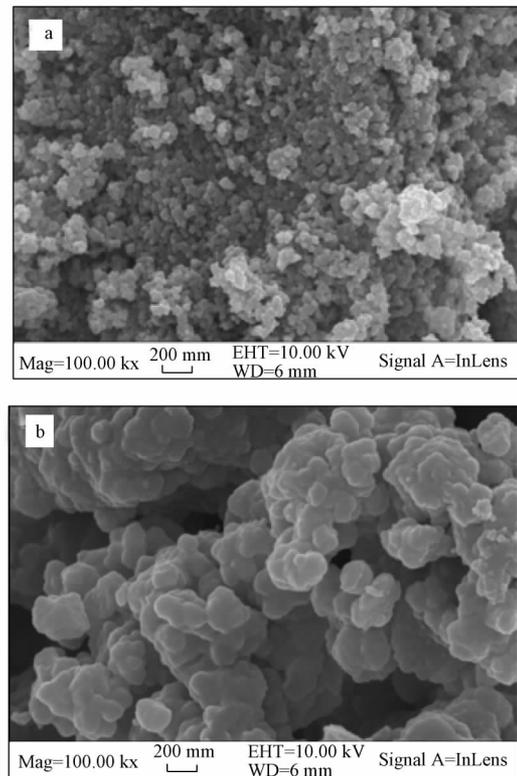


图 1 磁性材料扫描电镜照片 (a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$)

Fig. 1 Images of the magnetic materials (a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$)

图 2 为材料的 X-射线衍射图. 与标准的 Fe_3O_4 谱图比较发现, 制备的 Fe_3O_4 为反立方尖晶石型 (陈大勇等, 2009). 根据衍射图谱对应晶面所得的数据, 选取 6 个最强衍射峰 ((220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440)), 利用 Scherrer 公式 $d = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ ($k = 0.89$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, θ 为布拉格衍射角 ($^\circ$), β 为衍射峰的半高峰宽 (rad)), 进行晶粒估算, 取平均值, 得出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的初级粒子平均粒径为 15.2 nm .

用 VSM 测得 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的比饱和磁化强度分别为 69.3 和 $38.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 对外加磁场有较高的响应能力. 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶于水充分搅拌均匀, 观察材料与水分分离状况, 在有外界磁场的

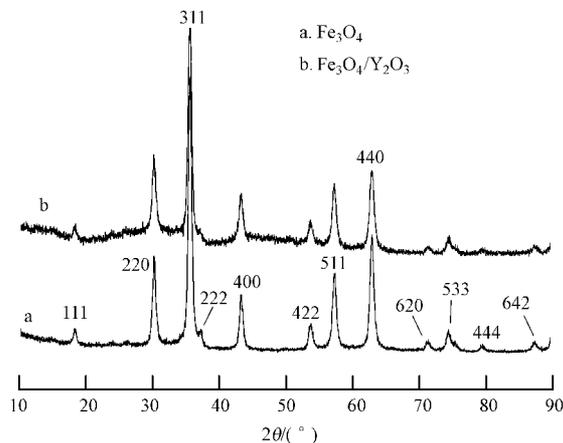


图2 磁性材料的 XRD 图(a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$)

Fig.2 X-ray diffraction pattern of magnetic materials (a , Fe_3O_4 ; b , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$)

条件下,材料会迅速向磁铁聚集,经过 59 s,已经与水分分离完全,与未加材料的水对比,一样透明清澈.

图 3 为两种材料在室温下的磁滞回线,可见,材料均表现出强顺磁性(低矫顽力和剩磁),在外磁场作用下能积极响应磁场,一旦外磁场撤离,粒子本身剩磁很低,利于材料的重新分散. Y_2O_3 包覆对 Fe_3O_4 的磁性有一定影响,但仍具有较高的磁分离性能.实验过程中发现,在 1 min 内即可将吸附剂与水分分离完全.表明合成的吸附材料具有良好的磁分离性能,可用磁分离技术迅速方便的分离回收.

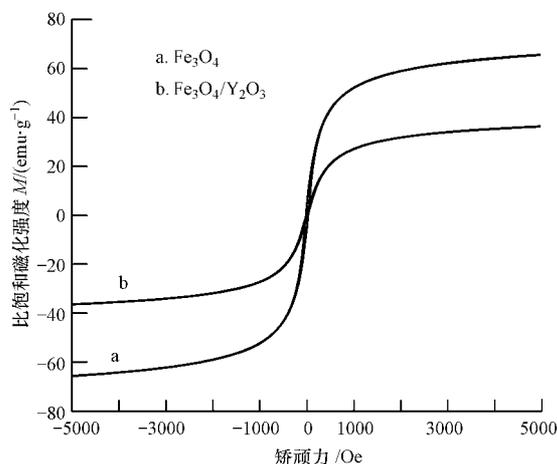


图3 材料的比饱和和磁化强度

Fig.3 Magnetization curve of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$

如图 4 所示,经盐加入法测量, Fe_3O_4 的等电点

为 6.5, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的等电点为 6.8. 当 pH 在 6.8 以下时,材料表面显正电;pH 高于 6.8 时,材料表面显负电.

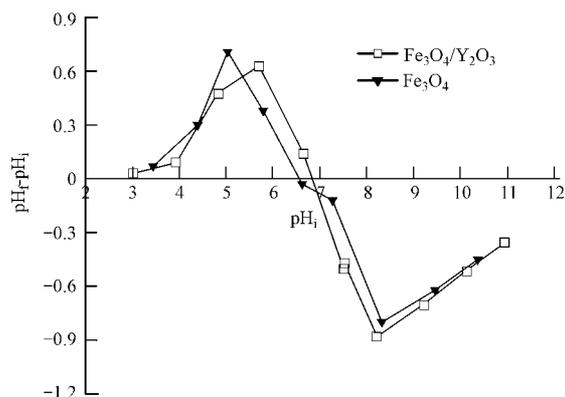


图4 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的等电点

Fig.4 Point of zero charge of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$

3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷的吸附等温线

吸附等温线用于描述平衡浓度与吸附量之间的关系,进而确定 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的最大吸附量.从图 5 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷的吸附量随磷平衡浓度的增加而迅速上升.相对于 Fe_3O_4 的吸附量 ($9.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 有更大的吸附量 ($60.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

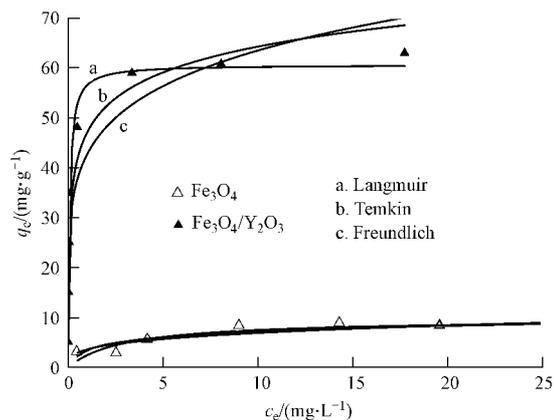


图5 磁性材料对磷的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherm for phosphate on magnetic materials

3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷的吸附动力学

由图 6a 可知,吸附过程可明显分为两个阶段:初始阶段,吸附速率很快,吸附量迅速增加,在最初的 120 min 内可完成总吸附量的 80% 以上;120 min 以后,随着吸附时间的延长,吸附速率逐渐减小,吸附进入慢速阶段,1440 min 时吸附基本达到平衡.

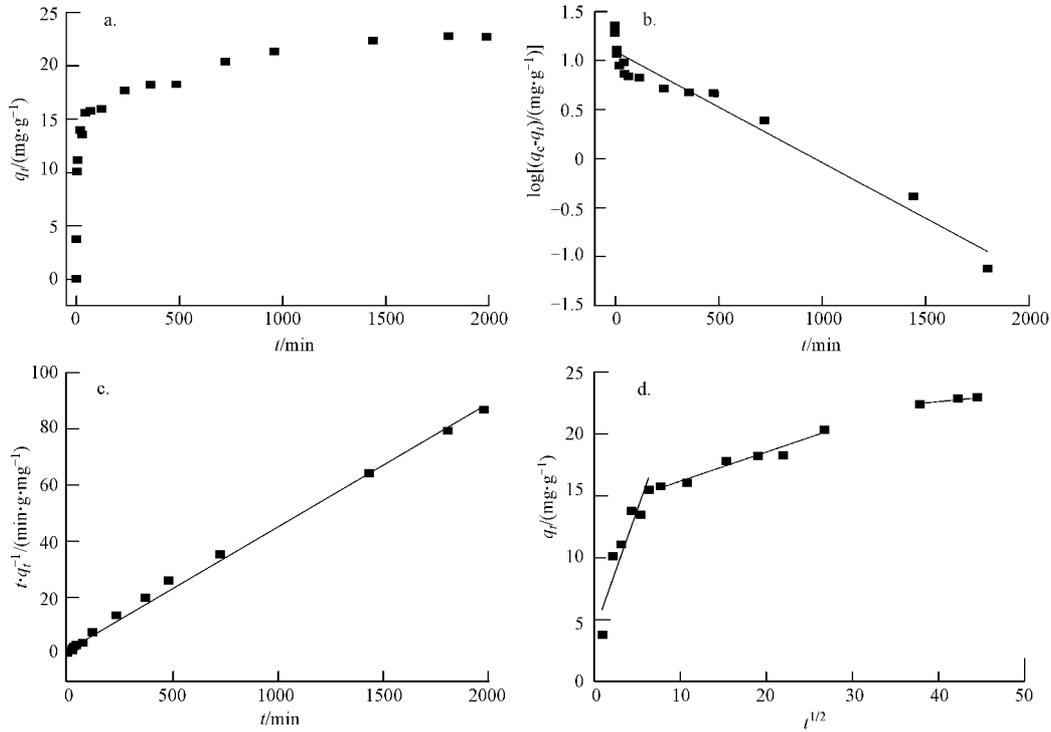


图 6 吸附时间对 Fe₃O₄/Y₂O₃ 吸附磷的影响 (a. 磷吸附动力学曲线 b. 准一级动力学拟合线 c. 准二级动力学拟合线 d. 内扩散动力学拟合线)

Fig. 6 Effect of contact time on the phosphate adsorption by Fe₃O₄/Y₂O₃ (a. phosphate adsorption curve , b. the pseudo-first-order model ,c. the pseudo-second-order model d. the intra-particle diffusion model)

3.4 pH 及离子强度对 Fe₃O₄/Y₂O₃ 吸附磷的影响

图 7 为 pH 和离子强度对磷吸附的影响。由图可知 在低 pH(3~5) 时 Fe₃O₄/Y₂O₃ 对磷表现出较强的吸附能力,可将磷吸附完全,吸附量在 pH = 5 时达到最大值;随着 pH(6~11) 升高,吸附量明显降低。随着离子强度由 0.001 mol·L⁻¹ 增加到 0.1

mol·L⁻¹, Fe₃O₄/Y₂O₃ 对磷的吸附量没有显著改变。

3.5 共存阴离子对 Fe₃O₄/Y₂O₃ 吸附磷的影响

CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、SiO₃²⁻ 等 4 种水中常见阴离子对磁性材料除磷的影响见图 8。从图 8 可以看出, Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 在 3 个浓度水平(0.1、1、10 mmol·L⁻¹)

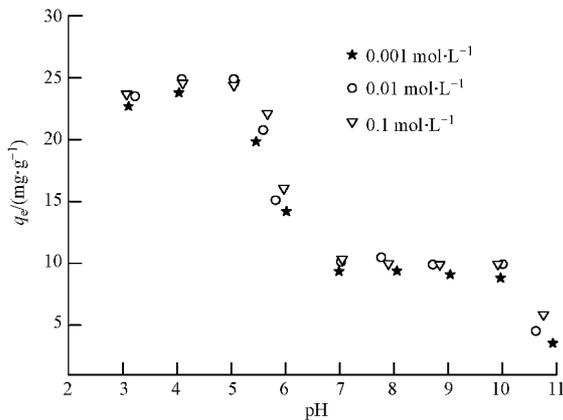


图 7 pH 和离子强度对 Fe₃O₄/Y₂O₃ 吸附磷的影响

Fig. 7 Effect of pH and ionic strength on phosphate absorption by Fe₃O₄/Y₂O₃

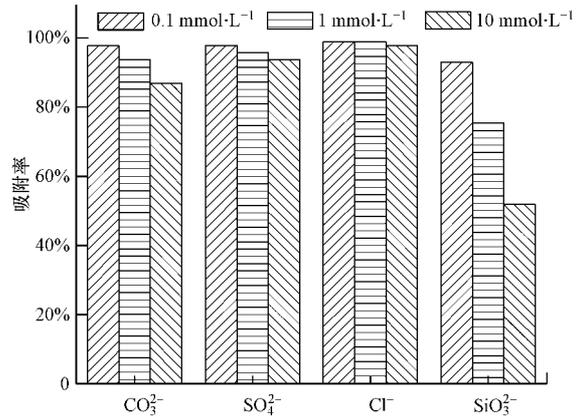


图 8 共存离子对 Fe₃O₄/Y₂O₃ 吸附磷的影响

Fig. 8 Effect of coexisting anions on phosphate adsorption by Fe₃O₄/Y₂O₃

对吸附基本没有影响; CO_3^{2-} 浓度升高, 吸附量降低, 但影响程度很小; SiO_3^{2-} 浓度的升高对吸附的影响较为明显. 4 种离子对吸附影响的排序为: $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{SiO}_3^{2-}$.

4 讨论 (Discussion)

4.1 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的表征

材料表面由于 PEG 亲水基团的空间排斥作用本应均匀分散分布, 但 SEM 照片 (图 1) 显示, 吸附前两种颗粒均有一定的团聚. 具体原因可能如下: 一是 PEG 由于氢键的作用使链交联, 将颗粒团聚在一起; 二是扫描电镜样品的制备及干燥导致团聚的发生 (Ma *et al.*, 2009).

XRD 图谱 (图 2) 显示, 磁性材料的峰形尖锐, 且基本没有其他杂峰, 说明制备的 Fe_3O_4 粒子结晶较好且纯度较高. 包覆 Y_2O_3 的 Fe_3O_4 谱图无峰位变化, 但结晶部分峰相对强度有所降低, 说明包覆后材料的结晶度下降. 包覆前后无新峰产生, 而是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 出现较为宽泛的峰, 这是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 结晶部分粒子粒径较小所致. 研究表明, Y_2O_3 粒径越小, 越容易得到宽泛的峰, 特征峰越难以显现 (Andelman *et al.*, 2010; Das *et al.*, 2008).

当 Fe_3O_4 包覆 Y_2O_3 后, pzc 由 6.5 上升至 6.8, 变化不大, 由此可以推断包覆对磷吸附 pH 适用范围的影响不大.

4.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷的吸附

从表 1 可见, 相对于 Freundlich 模型和 Temkin 模型, Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷的吸附更符合 Langmuir 模型, 包覆后吸附剂的吸附量由 $9.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到 $60.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 比文献报道的一些吸附剂 (表 2) 的吸附量高. 文献中报道的磁性 Fe_3O_4 比表面积为 $7.2 \sim 12.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (王全胜等, 1994), 本研究中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的比表面积为 $10.69 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 可见, Y_2O_3 包覆对 Fe_3O_4 比表面积并未有太大改变, 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的比表面积也不比其它吸附剂大, 因此这不是其吸附量增大的原因. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 材料吸附量大一方面与材料的纳米结构有关, 材料具有 15.2 nm 的初级粒子粒径, 存在大量的吸附位点; 另一方面, 包覆的 Y_2O_3 对磷吸附量大, 是其吸附量提高的主要原因, 这与其他研究 (Anderson *et al.*, 1989) 中过渡元素对磷酸根类物质有特异性吸附的描述吻合.

分离因子 $R_L = 1/(1 + k_L c_0)$ 是 Langmuir 模型的重要参数, 常被用来预测吸附是否为有利过程: 当 $R_L > 1$ 时为不利吸附, $R_L = 1$ 时为线性吸附, $0 < R_L < 1$ 时为有利吸附, $R_L = 0$ 时为不可逆吸附 (Al-Dege *et al.*, 2000). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 吸附磷的 R_L 为 $0.002 \sim 0.067$, 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对磷的吸附为有利吸附, 且 R_L 随初始浓度的升高而减小, 说明升高磷浓度更有利于吸附.

表 1 吸附等温线拟合结果 (25°C)

Table 1 Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms constants for phosphate adsorption (25°C)

吸附剂	Langmuir 吸附等温式			Freundlich 吸附等温式			Temkin 吸附等温式		
	q_{\max} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_L /($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	k_F	$1/n$	R^2	A	B	R^2
Fe_3O_4	9.7	0.33	0.849	3.6	0.28	0.827	3.39	1.64	0.836
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$	60.6	13.8	0.989	42.7	0.17	0.845	47.08	7.46	0.950

表 2 其它吸附剂对磷的吸附效果

Table 2 Effects of reported adsorbents for the phosphate removal

吸附剂	比表面积 /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附量 /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	溶液 pH	磷初始浓度范围 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	文献来源
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$	10.69	60.6	5.0	0~30	本研究
氧化铁	47.90	12.6	6.7	20~30	Zeng <i>et al.</i> , 2004
氧化锆	230.00	29.7	6.7~6.9	0~300	Liu <i>et al.</i> , 2008
镧掺杂火山灰	未报道	6.7	7.1	1~5	Li <i>et al.</i> , 2009
水合氧化铈	46.00	15	2.0	50	Rodrigues <i>et al.</i> , 2010
铁锆磁性复合氧化物	106.20	13.6	4.0	0~100	Long <i>et al.</i> , 2011
铁锰复合氧化物	309.00	36	5.6	2~40	Zhang <i>et al.</i> , 2009

吸附动力学实验初期, Fe₃O₄/Y₂O₃ 外表面吸附位点较多, 固液界面离子浓度梯度较大, 因此, 驱动力较大, 磷容易与之结合, 故反应速率较快; 随着吸附的不断进行, 吸附位点逐渐饱和, 吸附速率逐渐放缓, 直至吸附平衡. 准一级、准二级和内扩散

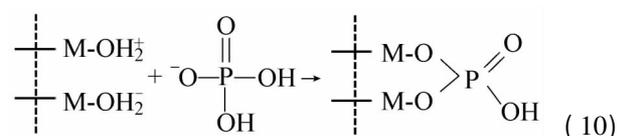
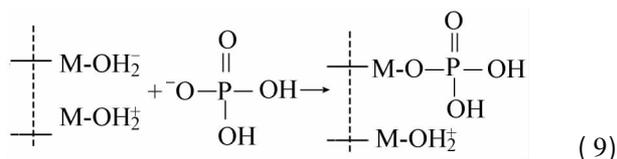
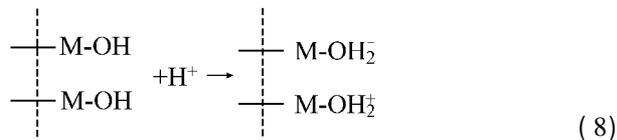
模型的拟合参数见表 3, 准二级模型的 R^2 (0.997) 比准一级和内扩散模型的 R^2 (分别为 0.946 和 0.965) 更接近 1, 表明吸附更加符合准二级吸附动力学, 说明磷在 Fe₃O₄/Y₂O₃ 表面发生了化学吸附 (Wu *et al.*, 2001).

表 3 Fe₃O₄/Y₂O₃ 对磷的吸附动力学拟合参数Table 3 The kinetic model parameters of phosphate adsorption by Fe₃O₄/Y₂O₃

c_0 /(mg·L ⁻¹)	$q_{e, exp}$ /(mg·g ⁻¹)	准一级方程			准二级方程			内扩散方程		
		$q_{e, cal}$ /(mg·g ⁻¹)	k_1 /min ⁻¹	R^2	$q_{e, cal}$ /(mg·g ⁻¹)	k_2 /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	$q_{e, cal}$ /(mg·g ⁻¹)	k_p /(mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	R^2
5	22.8	12.0	0.0026	0.946	22.9	0.0012	0.997	23.2	0.204	0.965

当溶液 pH 在 2.12 ~ 6.80 之间时, H₂PO₄⁻ 是磷存在的主要形态 ($pK_{a1} = 2.12$, $pK_{a2} = 7.20$, $pK_{a3} = 12.36$), 此时吸附剂表面质子化, 表面显正电性, 磷酸根负离子容易被吸引到带正电的吸附剂表面, 利于吸附反应, 故吸附量较大; 当溶液 pH 为 6.80 ~ 7.20 时, H₂PO₄⁻ 仍是磷存在的主要形态, 但此时吸附剂表面电性由正变负, 引力变为斥力, 不利于磷酸根离子与吸附剂的结合, 故吸附量降低; 当溶液 pH 继续增大, 吸附剂表面负电性进一步增强, 且磷转变为带有多电荷的 HPO₄²⁻ 和 PO₄³⁻, 斥力更大, 更不利于吸附, 故吸附量较低. 离子强度的变化对阴离子的内层机制吸附过程影响不大, 甚至会促进阴离子的吸附, 而外层机制吸附会受到其他弱吸附阴离子如 NO₃⁻ 的竞争影响 (Zhang *et al.*, 2009). 因此, Fe₃O₄/Y₂O₃ 与磷在水/氧化物界面生成内表面络合物.

吸附动力学与离子强度影响实验的分析结果表明, 在偏酸性环境下, 磷酸根在 Fe₃O₄/Y₂O₃ 表面上的吸附过程为: 首先, Fe₃O₄/Y₂O₃ 表面质子化 (式 (8)); 之后质子化的表面与磷酸根结合, 生成单齿单核 (式 (9)) 和双齿双核 (式 (10)) 配合物 (Muljadi *et al.*, 1966; 夏汉平等, 1993).



CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、SiO₃²⁻ 等水中常见阴离子与磷的竞争吸附可能会影响吸附剂的吸附量. 因此, 本文在 3 个浓度水平下 (0.1、1、10 mmol·L⁻¹) 考察了这些共存离子对 Fe₃O₄/Y₂O₃ 吸附磷的影响, 发现这种影响顺序 (Cl⁻ < SO₄²⁻ < CO₃²⁻ < SiO₃²⁻) 可解释为离子之间的化学相似性. 硅与磷在元素周期表中位于同一周期的相邻位置, 碳与磷位于对角线位置. 硅和碳的阴离子形态与磷酸根的相似性比硫和氯的阴离子与磷酸根的相似性大, 其与磷发生对电正性的活性位点的竞争吸附, 导致磷与吸附剂表面的静电斥力增加, 因此对吸附的影响较大.

5 结论 (Conclusions)

1) 合成的磁性材料具有纳米结构, 初级粒子平均粒径为 15.2 nm, 且具有较好的磁性, 比饱和磁化强度为 38.7 emu·g⁻¹, 可方便、快速地实现固液分离.

2) 溶液 pH 对 Fe₃O₄/Y₂O₃ 吸附磷影响较为明显, 在 pH = 5.0 时有最大吸附量, 为 60.6 mg·g⁻¹, 高于其他常见吸附剂. 离子强度对吸附影响不大, 说明磷与吸附剂形成了内表面络合物.

3) Fe₃O₄/Y₂O₃ 对磷有较高的吸附速率, 吸附符合准二级动力学模型, 吸附过程为化学吸附.

4) 水中常见阴离子对 Fe₃O₄/Y₂O₃ 吸附磷影响大小顺序为: Cl⁻ < SO₄²⁻ < CO₃²⁻ < SiO₃²⁻, 其中, Cl⁻、SO₄²⁻ 对吸附基本无影响, CO₃²⁻ 对吸附影响较小, SiO₃²⁻ 对吸附影响较大.

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.

参考文献(References):

- Agyin-Birikorang S, O'Connor G A. 2007. Lability of drinking water treatment residuals (WTR) immobilized phosphorus: Aging and pH effects[J]. *Journal of Environmental Quality*, 36(4): 1076-1085
- Al-Degs Y, Khraisheh M A M, Allen S J, et al. 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent[J]. *Water Research*, 34(3): 927-935
- Andelman T, Gordonov S, Busto G, et al. 2010. Synthesis and cytotoxicity of Y_2O_3 nanoparticles of various morphologies[J]. *Nanoscale Research Letters*, 5(2): 263-273
- Anderson M A, Rubin A J 著, 刘莲生等译. 1989. 水溶液吸附化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-80
- Anderson M A, Rubin A J, Liu L S. 1989. Adsorption Chemistry of Aqueous Solution[M]. Beijing: Science Press. 1-80 (in Chinese)
- 陈大勇, 陈平, 毋伟. 2009. 磁性纳米 Fe_3O_4 的制备与表征[J]. *池州学院学报*, 23(3): 61-63; 118
- Chen D Y, Chen P, Wu W. 2009. Preparation and characterization of magnetic nano- Fe_3O_4 [J]. *Journal of Chizhou College*, 23(3): 61-63; 118 (in Chinese)
- Cheng X, Huang X R, Wang X Z, et al. 2009. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1/3): 958-964
- Chubar N I, Kanibolotskyy V A, Strelko V V, et al. 2005. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 255(1/3): 55-63
- Das G K, Tan T T Y. 2008. Rare-earth-doped and codoped Y_2O_3 nanomaterials as potential bioimaging probes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(30): 11211-11217
- 龚云峰, 孙素敏, 钱玉山. 2009. 污水化学除磷处理技术[J]. *能源环境保护*, 23(3): 1-4, 13
- Gong Y F, Sun S M, Qian Y S. 2009. Technology on wastewater chemical phosphorus removal[J]. *Energy Environment Protection*, 23(3): 1-4; 13 (in Chinese)
- Ho Y S, McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 34(5): 451-465
- Huang C P. 1977. Removal of phosphate by powdered aluminum-oxide adsorption[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 49(8): 1811-1817
- Jeon C O, Park J M. 2000. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source[J]. *Water Research*, 34(7): 2160-2170
- Kanel S R, Greneche J M, Choi H. 2006. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material[J]. *Environmental Science and Technology*, 40(6): 2045-2050
- Lagergren S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4): 1-39
- Li H, Ru J Y, Yin W, et al. 2009. Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1): 326-330
- Liu H L, Sun X F, Yin C Q, et al. 2008. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2/3): 616-622
- Long F, Gong J L, Zeng G M, et al. 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*: 1-8
- Ma Z Y, Dosev D, Nichkova M, et al. 2009. Synthesis and bio-functionalization of multifunctional magnetic Fe_3O_4/Y_2O_3 : Eu nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 19(27): 4695-4700
- Muljadi D, Posner A M, Quirk J P. 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite gibbsite and pseudoboehmite. I. Isotherms and Effect of pH on adsorption[J]. *Journal of Soil Science*, 17(2): 212
- Oguz E. 2004. Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1/3): 131-137
- Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Chularuengsookorn P. 2008. Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution[J]. *Fuel*, 87(12): 2469-2476
- Rentz J A, Turner I P, Ullman J L. 2009. Removal of phosphorus from solution using biogenic iron oxides[J]. *Water Research*, 43(7): 2029-2035
- Roberge G, Blais J F, Mercier G. 1999. Phosphorus removal from wastewater treated with red mud-doped peat[J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77(6): 1185-1194
- Rodrigues L A, da Silva M L C P. 2010. Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method[J]. *Desalination*, 263(1/3): 29-35
- Tan W F, Lu S J, Liu F, et al. 2008. Determination of the point-of-zero, charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method[J]. *Soil Science*, 173(4): 277-286
- 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
- Tokunaga S, Wasay S A, Park S W. 1997. Removal of arsenic(V) ion from aqueous solutions by lanthanum compounds[J]. *Water Science and Technology*, 35(7): 71-78
- Uehara G, Gillman G P. 1980. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory[J]. *Soil Science Society of America Journal* 44(2): 250-252
- 王全胜, 刘颖, 王建华, 等. 1994. 沉淀氧化法制备 Fe_3O_4 的影响因素研究[J]. *北京理工大学学报*, 14(2): 200-205
- Wang Q S, Liu Y, Wang J H, et al. 1994. Factors affecting the formation of Fe_3O_4 through the method of precipitation and oxidation[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 14(2): 200-205 (in Chinese)
- Weber W J Jr, Morris J C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American*

- Society of Civil Engineers ,89(2) : 31-60
- Wu F C ,Tseng R L ,Juang R S. 2001. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,81(1/2) : 167-177
- 夏汉平,高子勤. 1993. 磷酸盐在土壤中的竞争吸附与解析机制 [J]. *应用生态学报* ,4(1) : 89-93
- Xia H P , Gao Z Q. 1993. Mechanisms of competitive adsorption and desorption of phosphate in soils [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology* ,4(1) : 89-93(in Chinese)
- Xie W M ,Wang Q H ,Ma H Z , *et al.* 2005. Phosphate removal from wastewater using aluminium oxide as adsorbent [J]. *International Journal of Environment and Pollution* ,23(4) : 486-491
- Zeng L , Li X , Liu J. 2004. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings [J]. *Water Research* ,38(5) : 1318-1326
- 张高生,曲久辉,刘会娟,等. 2006. 活性炭/铁氧化物磁性复合吸附材料的制备及去除水中酸性橙 II 的研究 [J]. *环境科学学报* ,26(11) : 1763-1768
- Zhang G S , Qu J H , Liu H J , *et al.* 2006. Magnetic adsorbents: activated carbon/iron oxide composites for AO7 removal from aqueous system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* ,26(11) : 1763-1768(in Chinese)
- 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