

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0951

吴秋月 陈静 张伟 等. 2015. 新型纳米结构铈锰复合氧化物的磷吸附行为与机制研究 [J]. 环境科学学报, 35(6): 1824–1832

Wu Q Y, Chen J, Zhang W, et al. 2015. Adsorption of phosphate on a novel nanostructured Ce-Mn binary oxide: Behavior and mechanism [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(6): 1824–1832

新型纳米结构铈锰复合氧化物的磷吸附行为与机制研究

吴秋月¹, 陈静², 张伟², 王东田^{1,*}, 张高生^{2,*}

1. 苏州科技学院环境科学与工程学院 江苏省环境功能材料重点实验室 苏州 215009

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

收稿日期: 2014-07-23 修回日期: 2014-09-30 录用日期: 2014-10-07

摘要: 采用共沉淀法制备了一种新型铈锰复合氧化物吸附剂, 对其进行了表征, 并对磷吸附行为与机制进行了研究. 表征结果分析表明, 此氧化物由纳米级颗粒组成; 铈锰复合氧化物中的铈氧化物有类似水合氧化铈的无定形结构; BET 比表面积为 $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 等电点为 6.5. 吸附实验结果表明, Langmuir 吸附等温线模型可以更好地拟合铈锰复合氧化物对磷的吸附, 最大吸附量为 $28.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH} = 7.0$); 铈锰复合氧化物对磷具有较高的吸附速率, 更符合准二级动力学模型; 溶液 pH 对铈锰复合氧化物吸附磷的影响较为明显, 随 pH 升高, 吸附量降低; 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 $\text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- \geq \text{SO}_4^{2-}$. 通过对铈锰复合氧化物吸附磷前后 Zeta 电位和红外谱图 (FTIR) 分析, 可以推断磷在铈锰复合氧化物表面发生了特性吸附, 磷酸根主要通过取代复合氧化物表面的金属羟基而被吸附去除.

关键词: 铈锰复合氧化物; 纳米结构; 磷; 吸附; 机制

文章编号: 0253-2468(2015)06-1824-09 中图分类号: X131.2, X703 文献标识码: A

Adsorption of phosphate on a novel nanostructured Ce-Mn binary oxide: Behavior and mechanism

WU Qiuyue¹, CHEN Jing², ZHANG Wei², WANG Dongtian^{1,*}, ZHANG Gaosheng^{2,*}

1. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Environment Science and Engineering College, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009

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 264003

Received 23 July 2014; received in revised form 30 September 2014; accepted 7 October 2014

Abstract: A novel cerium-manganese binary oxide adsorbent was prepared via co-precipitation. The as-prepared Ce-Mn binary oxide was characterized by SEM, XRD and BET surface areas measurement. The adsorption behavior and mechanism of phosphate were also investigated. The Ce-Mn binary oxide is in amorphous form and is aggregates of nanosized particles. It has a high specific area of $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and an isoelectric point of 6.5. The Langmuir model is more suitable for describing the adsorption behavior of phosphate and the maximal adsorption capacity is as high as $28.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH 7.0. The phosphate adsorption is quick and the kinetic data is well fitted by the pseudo second order model. Additionally, the phosphate adsorption on Ce-Mn binary oxide is pH-dependent, and decreases with increasing solution pH. However, ionic strength has little effect on phosphate adsorption. The effects of coexisting anions on phosphate adsorption decrease in the order of: $\text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- \geq \text{SO}_4^{2-}$. Specific adsorption occurs at the aqueous phosphate/Ce-Mn binary oxide interface and the replacement of surface hydroxyl groups by the phosphate species is the main removal mechanism.

Keywords: Ce-Mn binary oxide; nano-structure; phosphate; adsorption; mechanism

基金项目: 国家自然科学基金 (No.51178453); 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.51178453) and the Open Fund of the Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials (No.SJHG1312)

作者简介: 吴秋月 (1989—), 女, E-mail: wqy1213022028@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: gszhang@yic.ac.cn, dongtianw@163.com

Biography: WU Qiuyue (1989—), female, E-mail: wqy1213022028@126.com; * Corresponding author, E-mail: gszhang@yic.ac.cn, dongtianw@163.com

1 引言(Introduction)

随着人类活动的不断增加,大量的含磷废水排入水体,造成水体磷浓度上升,水体富营养化程度日益严峻.为了有效控制水体中磷的含量,防止水体富营养化,人们越来越关注人为活动产生的污水中磷的去除.除磷的方法主要有离子交换法(Blaney *et al.*, 2007)、膜分离法(van Voorthuizen *et al.*, 2005)、微生物法(de-Bashan *et al.*, 2004)、人工湿地法(Prochaska *et al.*, 2006)、吸附法(Kang *et al.*, 2003)与结晶法(Donnert *et al.*, 1999)等.其中,吸附法具有高效、迅速、适应性强、易操作及无二次污染等优点,是一种具有较好应用前景的除磷方法(Qu, 2008).文献报道的磷吸附剂主要有粉煤灰(Yildiz, 2004)、高炉矿渣(Kostura *et al.*, 2005)、赤泥(Lopez *et al.*, 1998)、针铁矿(Chitrakar *et al.*, 2006)、给水处理厂废铝泥(Agyin-Birikorang *et al.*, 2007)、铁氧化物(Zeng *et al.*, 2004)、锰氧化物(Yao *et al.*, 1996)及稀土氧化物(Guo *et al.*, 2011)等.研究重点亦逐渐由传统的炭质类吸附剂、矿物类吸附剂等吸附材料向纳米型金属氧化物吸附剂转变.此外,由于金属复合氧化物比单一氧化物具有更好的吸附性能,合成金属复合氧化物吸附剂越来越受到关注(Zhang *et al.*, 2009).

铈(Ce)是稀土元素中资源量最大、丰度最高的元素,其氧化物对水体中的含氧阴离子具有特异的吸附性能.铈氧化物纳米颗粒(Guo *et al.*, 2011)和铈修饰纤维蛋白(Deng *et al.*, 2012)对水体中的磷具有良好的去除效果,水合氧化铈(Li *et al.*, 2012)、二氧化铈(Feng *et al.*, 2012)、铁铈复合氧化物(Zhang *et al.*, 2005)对水体中的砷具有良好的去除效果.过渡金属锰的氧化物特别是二氧化锰,带有较高的电荷,比表面积大,对水体中磷、砷等阴离子具有较强的吸附作用(Yao *et al.*, 1996).由此预见,铈锰复合氧化物将会对水中的磷及其它阴离子具有较好的去除效果.铈锰氧化物吸附阴离子的研究已有文献报导,如 Deng 等(2011)合成了铈锰复合氧化物,对氟具有优良的吸附性能; Gupta 等(2011; 2012)制备了铈锰纳米颗粒,对水体中的 As(V)与 As(III)均具有较好的吸附效果.然而,到目前为止,利用铈锰复合氧化物吸附去除水中磷的研究未见报道.因此,本文采用共沉淀法制备具有纳米结构的铈锰复合氧化物吸附剂,并对磷在吸附剂表面的吸

附行为与机制进行重点研究.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验试剂与仪器

试剂: $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 、 NaOH 、 HNO_3 、 NaNO_3 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 439.44 mg KH_2PO_4 于 1 L 容量瓶中,加水至刻线配得 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 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.

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 铈锰复合氧化物的制备

铈锰复合氧化物采用共沉淀法制备,以 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 为原料,分别配制成溶液,使得 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 的物质的量比为 3:2.向 KMnO_4 溶液中加入一定量的 NaOH 溶液至整个溶液呈碱性,然后在快速搅拌下把 KMnO_4 溶液逐滴加入 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,加毕,继续搅拌 30~60 min,再静置陈化 4 h 左右.倾倒入上清液,加等量的去离子水于沉淀物中,搅拌,再用去离子水洗涤固体物 3~4 次,过滤, $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,研磨密封保存,得到铈锰复合氧化物.

2.3 铈锰复合氧化物的表征

用扫描电子显微镜(Gemini1530)来观察吸附剂的表面形貌,用 N_2 吸附-脱附等温线与 BET 方程结合(比表面和孔径分布分析仪, QuantachromeAsiq)计算吸附剂的比表面积、孔容和 BET 孔径等参数. X 射线衍射仪(Rigaku D/max2500VPC)用于观测吸附剂的 X 射线衍射图谱.傅氏变换拉曼红外谱仪(Nicolet is10, Thermo SCIENTIFIC)用于观测吸附剂吸附磷前后的红外谱图. Zeta 电位分析仪(Nano-ZS90, Malvern)用于分析铈锰复合氧化物吸附磷前后的 Zeta 电位.

2.4 吸附实验

除吸附动力学外,吸附实验均在 100 mL 规格的聚乙烯塑料瓶中进行.用去离子水配制的含磷溶液总体积为 50 mL,背景电解质为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 ,吸附剂的投加量均为 10 mg.在 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 、转速为 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡器中平衡 24 h,使用 NaOH 或 HNO_3 调节 pH 值.前 8 h 每 2 h 调节一次 pH,使最终 pH 稳定在 7.0 ± 0.1 (pH 对吸附的影响除外).吸附完成后样品过 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 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 在一系列盛有 50 mL 不同浓度(2.5、10、15、20、30、40、60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 磷溶液的聚乙烯塑料瓶中进行, 吸附剂投加量为 10 mg, 背景电解质为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 . 吸附完毕, 取样、过膜、测定磷浓度.

2.4.2 吸附动力学 在 1.5 L 磷浓度分别为 5.0、10.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2 种溶液中进行, 铈锰复合氧化物投加量为 300 mg, 背景电解质为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 . 每隔一定时间(0 min、1 min、5 min、10 min、20 min、40 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、12 h、24 h、36 h) 取样, 过膜后分析溶液中磷浓度.

2.4.3 pH 及离子强度对铈锰复合氧化物吸附磷的影响 在一系列盛有 50 mL 浓度为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷溶液的聚乙烯塑料瓶中投加 10 mg 吸附剂, 分别考察不同 pH(3~11) 和不同离子强度(0.1、0.01、0.001 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3) 对吸附效果的影响. 用 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH, 使 pH 稳定在不同预定值左右, 反应结束后记录下最终 pH 值, 取样过膜后测定磷浓度.

2.4.4 共存阴离子对铈锰复合氧化物吸附磷的影响 在一系列盛有 50 mL 浓度为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷溶液的聚乙烯塑料瓶中投加 10 mg 吸附剂, 分别考察 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 4 种阴离子在 4 种不同浓度(0、0.1、1.0、10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时对磷吸附效果的影响.

2.4.5 铈锰复合氧化物的再生和重复利用 采用吸附脱附循环实验评估铈锰复合氧化物的重复利用性能. 吸附实验在盛有 1.5 L 浓度为 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷溶液的烧杯中进行, 吸附剂的投加量为 300 mg, 背景电解质为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 , pH 为 7.0 ± 0.1 . 常温下持续搅拌 6 h 后取样, 过膜后分析溶液中的磷浓度, 计算磷吸附量. 脱附实验是将负载有磷的铈锰复合氧化物吸附剂加入到 100 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, 搅拌 4 h 后固液分离, 抽滤、烘干、称量, 然后进行下一次的吸附脱附实验, 共进行 4 次循环.

2.5 数据分析

2.5.1 磷吸附量计算 铈锰复合氧化物对磷吸附量 q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 按式(1)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 铈锰复合氧化物对磷吸附结果分别用 Langmuir 模型(2) 和 Freundlich 模型(3) 拟合:

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

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

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.

2.5.3 吸附动力学模型拟合 磷吸附动力学分别用准一级模型(4) 和准二级模型(5) 对吸附数据进行拟合. 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(Lagergren, 1898). 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(Ho *et al.*, 1999).

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

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

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(min^{-1}), k_2 为准二级吸附速率常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 铈锰复合氧化物的表征

铈锰复合氧化物的扫描电镜照片如图 1 所示. 可以看到, 铈锰复合氧化物是由纳米级的细小颗粒团聚而成, 颗粒直径大约为 10~20 nm, 且具有凹凸不均匀的多孔状结构. 铈锰复合氧化物的 XRD 图谱

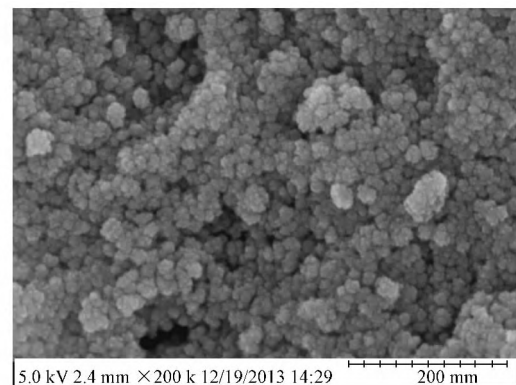


图 1 铈锰复合氧化物的扫描电镜照片
Fig.1 SEM image of the Ce-Mn binary oxide

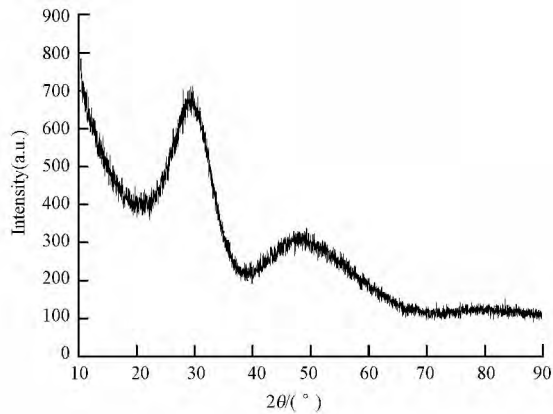


图2 铈锰复合氧化物的 XRD 图

Fig.2 XRD diffraction pattern of Ce-Mn binary oxide

如图2所示,可以看出,在 28.5° 和 47.5° 出现了两个特征峰,与标准谱图对比发现,这与无定形的水合氧化铈的特征峰衍射峰一致,表明铈锰复合氧化物中的铈氧化物有类似水合氧化铈的无定形结构(Nilchi *et al.*, 2009).此外,图谱中再无其他特征峰,表明该复合氧化物中的锰氧化物可能是以无定形形式存在的. BET 分析结果表明,此铈锰复合氧化物的比表面积为 $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 相比而言,二氧化铈的比表面积较低,仅为 $11.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (闫春燕等, 2008),说明铈锰复合氧化物具有较高的吸附潜势. 对铈锰复合氧化物进行孔结构特性分析,测得孔容为 $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径大约为 7.5 nm . Zeta 电位分析结果显示,铈锰复合氧化物吸附剂的等电点为 6.5 .

3.2 铈锰复合氧化物的磷吸附行为研究

3.2.1 吸附等温线 铈锰复合氧化物对磷的吸附

表1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合结果

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherms parameters for phosphate adsorption

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_{\max} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	k_F	$1/n$	R^2
28.6	1.39	0.938	19.0	0.12	0.887

表2 其它吸附剂对磷的最大吸附容量

Table 2 Maximum phosphate adsorption capacities of some reported adsorbents

吸附剂	吸附剂形态	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	吸附质初始浓度范围 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	溶液 pH	最大吸附容量 / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
铈锰复合氧化物	粉末	157.00	0~60(等温线)	7.0	28.6	本研究
氧化铁	颗粒	47.90	0~150(等温线)	6.6~6.8	8.2	Zeng <i>et al.</i> , 2004
氧化锆	粉末	230.00	0~300(等温线)	6.7~6.9	29.7	Liu <i>et al.</i> , 2008
二氧化铈	粉末	159.00	0~150(等温线)	8.0	24.9	Guo <i>et al.</i> , 2011
高炉矿渣	颗粒	0.65	0~500(等温线)	7.0	18.9	Kostura <i>et al.</i> , 2005
铁铜复合氧化物	粉末	-	0~30(等温线)	7.0	35.2	Li <i>et al.</i> , 2014
铁钴磁性氧化物	粉末	106.20	0~100(等温线)	4.0	13.6	Long <i>et al.</i> , 2011
铁锰复合氧化物	粉末	309.00	0~40(等温线)	5.6	36.0	Zhang <i>et al.</i> , 2009

等温线如图3所示,在低浓度区,随着磷溶液平衡浓度的增加,铈锰复合氧化物的磷吸附量快速增高,随着磷平衡浓度的进一步增加,磷吸附量逐渐趋于平缓. 该变化趋势表明复合氧化物对磷具有较强的亲和力,且在低平衡浓度下,亦具有较高的吸附容量. 分别采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对实验数据进行拟合(表1). 可以发现,Langmuir 模型($R^2 = 0.938$)较 Freundlich 模型($R^2 = 0.887$)可以更好地描述此吸附过程. 按 Langmuir 模型计算所得的磷最大吸附量为 $28.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH} = 7.0$),与文献报道的吸附剂相比(表2),铈锰复合氧化物吸附剂具有较高的吸附容量.

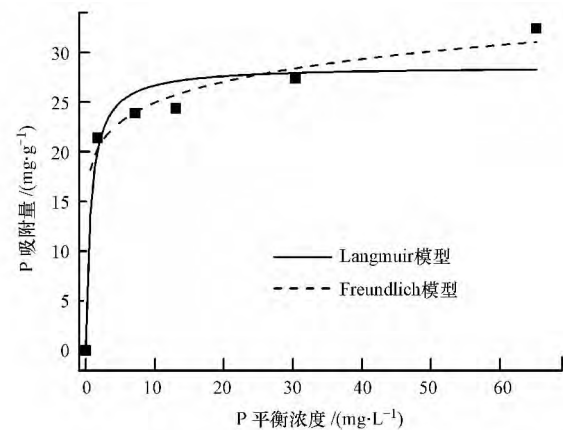
图3 铈锰复合氧化物对磷的吸附等温线(溶液体积 50 mL , 吸附剂投加量 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$, 转速 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1)^\circ \text{C}$, 平衡时间 24 h)

Fig.3 Adsorption isotherm of phosphate by Ce-Mn binary oxide

3.2.2 吸附动力学 由图 4 可知,铈锰复合氧化物对磷的吸附可以明显分为 2 个阶段:快速阶段(0~2 h)和慢速阶段(2~36 h).在初始阶段,磷吸附速度很快,磷吸附量随时间迅速增加;在第二阶段,随着时间的延长,吸附速率逐渐减小,吸附进入慢速阶段.这是因为在吸附动力学初始阶段,吸附剂外表面吸附位点较多,液相与固表面离子浓度差较大,磷容易扩散到固体表面与之结合,故反应速率较快;随着吸附的进行,吸附位点逐渐饱和,吸附速率逐渐放缓,直至吸附平衡(李国亮等,2012).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(表 3).结果显示,准二级动力学模型拟合时可决系数均较高,因此,该吸附过程比较符合准二级动力学模型.由于准二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理控制的,说明磷在铈锰复合氧化物表面可能发生了化学吸附.

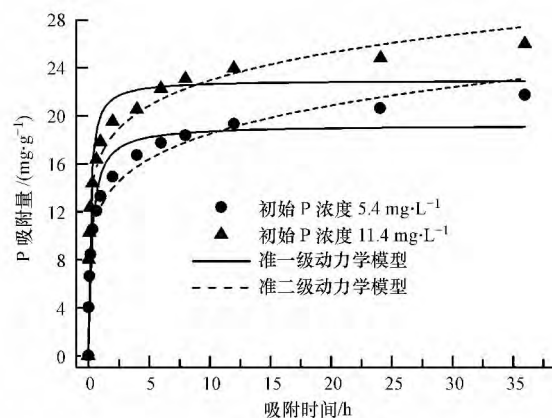


图 4 吸附时间对铈锰复合氧化物吸附不同初始浓度磷的影响(初始浓度分别为 $5.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $11.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液体积 1.5 L , 吸附剂投加量 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$, 转速 $170 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 平衡时间 36 h)

Fig.4 Effect of contact time on the adsorption capacity of different initial concentrations of phosphate by Ce-Mn binary oxide

表 3 铈锰复合氧化物吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for the phosphate adsorption by Ce-Mn binary oxide

P 初始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	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 / h^{-1}	R^2
5.4	19.22	3.57	0.930	12.37	0.174	0.962
11.4	22.99	6.67	0.893	16.66	0.139	0.965

3.2.3 pH 及离子强度对铈锰复合氧化物吸附磷的影响 由图 5 可得,磷的吸附效果受溶液 pH 影响较大.在酸性条件下,吸附率最高,随着溶液 pH 的升高吸附率逐渐下降,特别是在 pH 高于 6.0 以后,

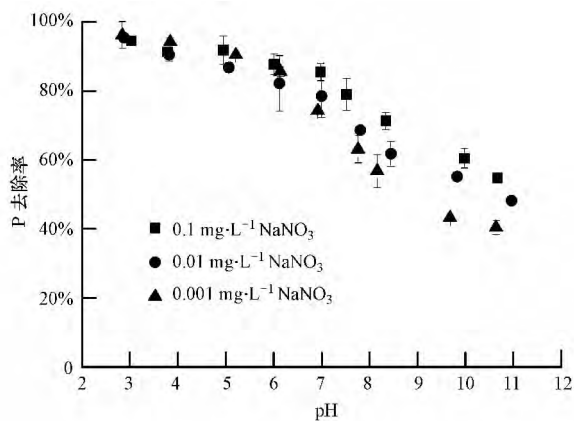


图 5 pH 值及离子强度对铈锰复合氧化物吸附磷的影响(磷初始浓度 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液体积 50 mL , 吸附剂投加量 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 转速 $170 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 平衡时间 24 h)

Fig.5 Effect of pH and ionic strength on phosphate adsorption by Ce-Mn binary oxide

下降更为显著.主要因为在考察的 pH 范围内(3~11), H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 是磷主要的存在形式,较低的 pH 有助于吸附剂表面的质子化,而质子化的增强可增加吸附剂表面的正电荷,进而增加吸附剂表面与磷离子之间的静电引力,最终导致高的吸附量.在较高的 pH 条件下,吸附剂表面带负电荷,磷离子和吸附剂表面的静电斥力导致磷的吸附量下降(Zhang et al., 2009).

此外, pH 在 3~6 的范围内, NaNO_3 的浓度从 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 离子强度的变化对磷的吸附几乎没有影响;但当 $\text{pH} > 6$ 时,随着离子强度增加磷的吸附量增加.类似的现象也出现在 Giesler 等(2005)用其他的金属氧化物吸附除磷的研究中.如果随着离子强度的增加阴离子的吸附量降低,说明电解质可以通过静电力形成外层表面络合物;反之如果随着离子强度的增加阴离子的吸附量增加或不变,说明电解质可以通过静电力形成内层表面络合物(McBride, 1997).本研究中磷酸根的去除率随着离子强度的增加而增加,因此,可推断出磷在铈锰复合氧化物表面形成了内层表面络

合物。

3.2.4 共存阴离子对铈锰复合氧化物吸附磷的影响 在天然水体中,通常会存 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 这 4 种阴离子,它们可能通过竞争吸附影响磷的去除。这 4 种阴离子在不同浓度下对铈锰复合氧化物吸附磷的影响如图 6 所示。显然, SiO_3^{2-} 对磷吸附的影响较为明显,当其浓度由 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,磷去除率显著降低,由 96% 降至 38%; CO_3^{2-} 的存在亦可导致磷去除率降低,但相对 SiO_3^{2-} 而言,对磷去除的影响程度较小;而 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对磷去除率几乎没有影响。4 种离子的影响顺序由大到小依次为: $\text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- \geq \text{SO}_4^{2-}$ 。 SiO_3^{2-} 和 CO_3^{2-} 对磷去除影响较明显的原因可能是:硅与磷位于元素周期表中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非常相似,这样硅和碳的阴离子就会与磷酸根在吸附剂表面的活性位点产生较强的竞争吸附(Li *et al.*, 2014),从而导致磷去除率的显著降低。

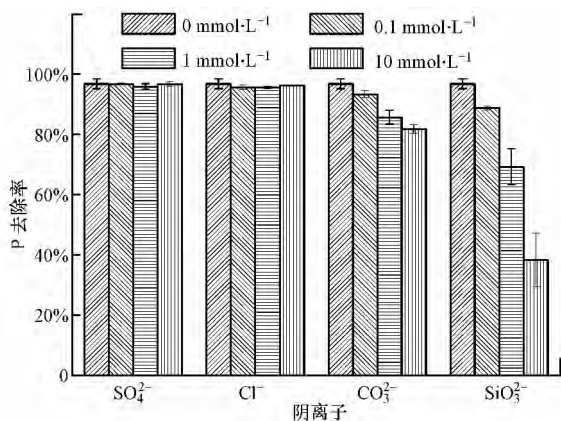


图 6 共存离子对铈锰复合氧化物吸附磷的影响(磷初始浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液体积 50 mL , 吸附剂投加量 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$, 转速 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 平衡时间 24 h)

Fig.6 Effect of coexisting anions on phosphate adsorption by Ce-Mn binary oxide

3.2.5 铈锰复合氧化物的再生和重复利用 为了评估已使用过的铈锰复合氧化物吸附剂的重复利用性能,利用不同浓度的 NaOH 溶液对该复合吸附剂进行脱附再生,初步实验结果表明, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液脱附效果较好。故本研究采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液对吸附磷的铈锰复合氧化物进行脱附再生-再吸附实验,共进行 4 次循环,其中,第 0 次循环对应的吸附量是指铈锰复合氧化物吸附剂初次的吸附量,实验结果如图 7 所示。可以看

出,第 1 次再生后吸附剂的磷吸附量低于初次吸附量,第 2 次和第 3 次再生后磷的吸附量比第 1 次再生后略有增加,第 4 次再生后磷的吸附量又略有减少。总之,与新制备的铈锰复合氧化物相比,再生后的吸附剂对磷的吸附效能有所降低,但仍保持了较高的吸附容量,表明制备的铈锰复合氧化物可以通过碱液再生后多次重复使用。

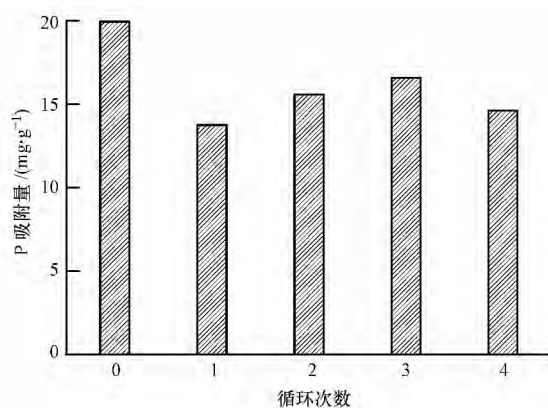


图 7 铈锰复合氧化物再生循环作用中磷吸附量的变化

Fig.7 Variation of the phosphate adsorption capacity by the Ce-Mn binary oxide as a function of regeneration cycle

3.3 铈锰复合氧化物的磷吸附机制研究

3.3.1 Zeta 电位 磷吸附前后铈锰复合氧化物的 Zeta 电位随 pH 变化如图 8 所示。可以看出,吸附磷之后,铈锰复合氧化物的等电点明显降低了,由吸附前的 6.5 降到了吸附后的约 3.2。研究表明,阴离子的特性吸附可使吸附剂表面带更多负电荷,对阴离子吸附量越大,吸附剂表面净的负电荷越多,从而导致吸附剂的等电点移向低 pH 值(Hsia *et al.*,

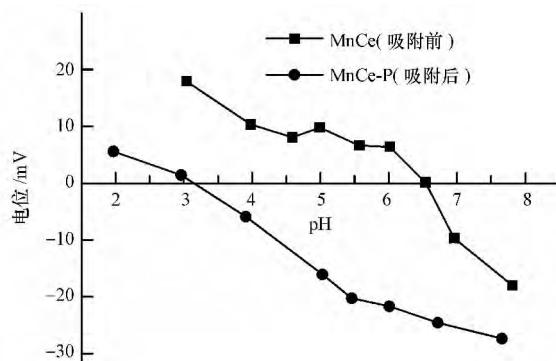


图 8 铈锰复合氧化物吸附磷前与吸附磷后的 Zeta 电位(磷初始浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液体积 50 mL , 吸附剂投加量 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡时间 72 h)

Fig.8 Zeta potential of Ce-Mn binary oxide before and after phosphate adsorption

1994). 因此, 从铈锰复合氧化物吸附磷后等电点的降低可以推断磷的吸附是特性吸附而不仅仅是静电吸附过程 (Zhang *et al.*, 2009).

3.3.2 FTIR 铈锰复合氧化物吸附磷前后的红外谱如图 9 所示. 图 9a 是吸附磷前的红外图谱, 其中, 1633 cm^{-1} 的吸收峰是铈锰复合氧化物物理结合水的弯曲振动峰; 1497 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于表面的 Ce—OH 的弯曲振动 (Guo *et al.*, 2011); 而 1352 cm^{-1} 处出现的吸收峰可归属于 CO_3^{2-} 的振动吸收, 因为该实验是在空气中进行的 (Li *et al.*, 2014); 1174 cm^{-1} 处的吸收峰可属于 HSO_4^- 的振动吸收; 1112 、 1045 、 974 cm^{-1} 这 3 个吸收峰归属于 SO_4^{2-} 的振动吸收 (Lefèvre 2004). 当铈锰复合氧化物吸附磷后 (图 9b、c、d), HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 的吸收峰完全消失, 同时在 1010 cm^{-1} 处出现了一个新峰, 对应于 P—O 的不对称伸缩振动 (Persson *et al.*, 1996). 这表明铈锰复合氧化物表面的硫酸根被磷酸根取代了. 反应后, 1497 cm^{-1} 处的吸收峰变弱, 且随着磷浓度的增加而愈加显著, 表明吸附剂表面的金属羟基被磷酸根取代了. 此外, 1352 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱, 表明部分 CO_3^{2-} 可能与磷酸根进行了离子交换.

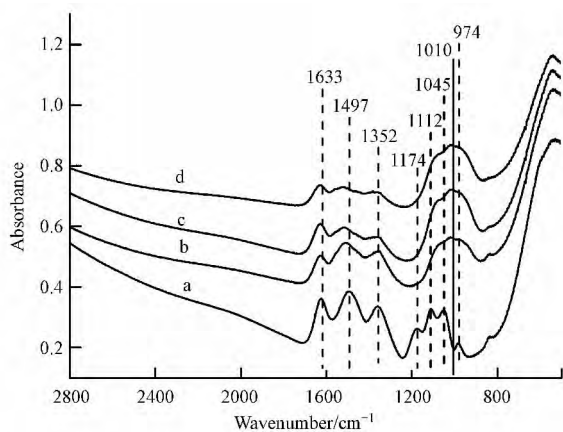


图 9 铈锰复合氧化物的 FTIR 图谱 (a. 与磷反应前, b. 与 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷反应后, c. 与 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷反应后, d. 与 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷反应后; 平衡时间 24 h, $\text{pH}=7.0\pm 0.1$, $T=(25\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.9 FTIR spectra of Ce-Mn binary oxide

3.3.3 SO_4^{2-} 的作用 为确定 SO_4^{2-} 在磷吸附中的作用, 测得磷的吸附量和 SO_4^{2-} 的释放之间的关系如图 10 所示. 从拟合线性方程的斜率可知, 每克吸附剂吸附 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸根, 其表面释放大约 $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} . 由此可推断, 在初始磷浓度为 $2\sim 60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, 铈锰复合氧化物吸附剂每吸附 1 个单位磷酸根, 其中 $2/5$ 可归因于表面 SO_4^{2-} 与磷

酸根之间进行的离子交换作用, 其余的 $3/5$ 主要归于表面金属羟基与之进行的交换. 因此, 吸附剂表面的 SO_4^{2-} 和磷酸根之间的离子交换在磷吸附过程中起重要作用, 但并不是主要去除机制. 磷酸根主要是通过取代金属氧化物表面的羟基而被吸附去除的. 类似的报道也出现在铈锰复合氧化物吸附砷的研究 (Zhang *et al.*, 2013) 和施氏矿物吸附砷的研究 (Burton *et al.*, 2009) 中, 这也正好与前面的 FTIR 分析相吻合.

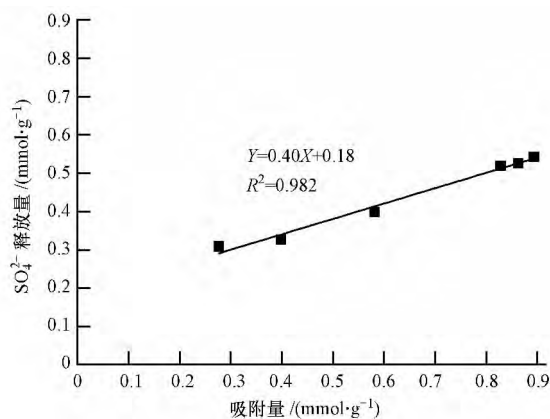
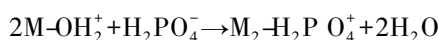
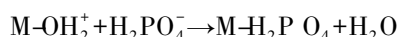
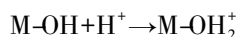


图 10 磷的吸附量和 SO_4^{2-} 的释放之间的关系 (溶液体积 50 mL, 吸附剂投加量 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0\pm 0.1$, 转速 $170\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $T=(25\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, 平衡时间 4 h)

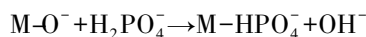
Fig.10 Relationship between adsorbed phosphate and the amounts of released sulfate

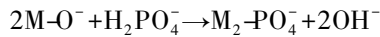
由离子强度对铈锰复合氧化物吸附磷的影响及 Zeta 电位和红外谱图的分析结果表明, 磷在铈锰复合氧化物 (用 M—OH 表示) 的表面上可能发生了内表面络合吸附反应.

当溶液 pH 在 $3.0\sim 6.5$ 之间时, H_2PO_4^- 是磷存在的主要形态 ($\text{pK}_{a1}=2.12$, $\text{pK}_{a2}=7.20$, $\text{pK}_{a3}=12.36$), 此时较低的 pH 有助于吸附剂表面的质子化, 而质子化的增强可增加吸附剂表面的正电荷, 进而导致吸附剂表面与磷离子之间的静电引力增加, 最终导致高的吸附量. 可能发生的反应如下:

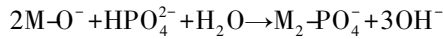
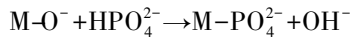


当溶液 pH 在 $6.5\sim 7.2$ 之间时, H_2PO_4^- 是磷存在的主要形态. 此时吸附剂表面电荷由正变为负, 与 H_2PO_4^- 之间的静电引力变为静电斥力, 导致吸附量降低. 可能发生的反应如下:





当溶液 pH 在 7.2~11.0 之间时, HPO_4^{2-} 是磷存在的主要形态. 此时吸附剂表面的负电荷越积越多, 与 HPO_4^{2-} 由静电斥力逐渐增大, 导致吸附量进一步降低. 可能发生的反应如下:



4 结论(Conclusions)

1) 制备的铈锰复合氧化物由纳米颗粒组成, 展示了明显的纳米结构, 比表面积为 $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 等电点为 6.5.

2) 溶液 pH 对铈锰复合氧化物吸附磷影响较为明显, 随着 pH 的升高, 去除率降低; 离子强度对磷的吸附影响不大; 铈锰复合氧化物对磷有较好的吸附效果, 在 pH = 7 时, 最大吸附容量达到 $28.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 铈锰复合氧化物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. 水中常见阴离子对铈锰复合氧化物吸附磷影响大小顺序为: $\text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- \geq \text{SO}_4^{2-}$.

3) 铈锰复合氧化物对磷的吸附是特性吸附, 形成了内层表面络合物, 而不仅仅是静电吸附. 磷的主要去除机制是磷酸根取代铈锰复合氧化物表面的羟基, 此外, 磷酸根和复合氧化物表面的 SO_4^{2-} 之间的离子交换在磷的去除过程中也起着较为重要作用.

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.

王东田(1965—), 男, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为: 饮用水处理新型混凝剂的研制、饮用水深度处理研究、工业废水处理研究及净水污泥资源化利用研究等.

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

Blaney L M, Cinar S, SenGupta A K. 2007. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater[J]. *Water Research*, 41(7): 1603-1613

Burton E D, Bush R T, Johnston S G, et al. 2009. Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite[J]. *Environmental Science & Technology*, 43(24): 9202-9207

Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. 2006. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2): 602-608

de-Bashan L E, Bashan Y. 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)[J]. *Water Research*, 38(19): 4222-4246

Deng H, Yu X L. 2012. Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein[J]. *Chemical Engineering Journal*, 184: 205-212

Deng S B, Liu H, Zhou W, et al. 2011. Mn-Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2/3): 1360-1366

Donnert D, Salecker M. 1999. Elimination of phosphorus from waste water by crystallization[J]. *Environmental Technology*, 20(7): 735-742

Feng Q Z, Zhang Z Y, Ma Y H, et al. 2012. Adsorption and desorption characteristics of arsenic onto ceria nanoparticles[J]. *Nanoscale Research Letters*, 7: 84-91

Giesler R, Andersson T, Lövgren L, et al. 2005. Phosphate sorption in aluminum- and iron-rich humus soils[J]. *Soil Science Society of America*, 69(1): 77-86

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

Gupta K, Bhattacharya S, Nandi D, et al. 2011. Ceria associated manganese oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and arsenic(V) sorption behavior[J]. *Chemical Engineering Journal*, 172(1): 219-229

Gupta K, Bhattacharya S, Nandi D, et al. 2012. Arsenic(III) sorption on nanostructured cerium incorporated manganese oxide(NCMO): A physical insight into the mechanistic pathway[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377(1): 269-276

Ho Y S, McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 34(5): 451-465

Hsia T H, Lo S L, Lin C F, et al. 1994. Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods[J]. *Colloids and Surfaces (A: Physicochemical and Engineering Aspects)*, 85(1): 1-7

Kang S K, Choo K H, Lim K H. 2003. Use of iron oxide particles as adsorbents to enhance phosphorus removal from secondary wastewater effluent[J]. *Separation Science and Technology*, 38(15): 3853-3874

Kostura B, Kulveitová H, Leško J. 2005. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions[J]. *Water Research*, 39(9): 1795-1802

Lagergren S. 1898. Zurtheorie dersogenannten adsorption gelöster stoffe[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4): 1-39

Lefèvre G. 2004. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 107(2/3): 109-123

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
- Li R H, Li Q, Gao S A, *et al.* 2012. Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A. Adsorption capacity and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 185-186: 127-135
- Liu H L, Sun X F, Yin C Q, *et al.* 2008. Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂ [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, 171(2): 1-8
- Lopez E, Soto B, Arias M, *et al.* 1998. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment [J]. Water Research, 32(4): 1314-1322
- McBride M B. 1997. A critique of Diffuse Double Layer Models applied to colloid and surface chemistry [J]. Clays and Clay Minerals, 45(4): 598-608
- Nilchi A, Yafian M, Aboulhasanlo G, *et al.* 2009. Adsorption of selected ions on hydrous cerium oxide [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 279(1): 65-74
- Persson S, Nilsson N, Sjöberg S. 1996. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 177(1): 263-275
- Prochaska C A, Zouboulis A I. 2006. Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate [J]. Ecological Engineering, 26(3): 293-303
- Qu J H. 2008. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review [J]. Journal of Environmental Sciences, 20(1): 1-13
- van Voorthuizen E M, Zwijnenburg A, Wessling M. 2005. Nutrient removal by NF and RO membranes in a decentralized sanitation system [J]. Water Research, 39(15): 3657-3667
- 闫春燕, 伊文涛, 马培华, 等. 2008. 水合二氧化铈的制备、表征及对硼的吸附研究[J]. 中国稀土学报, 26(3): 302-305
- Yao W S, Millero F J. 1996. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater [J]. Environmental Science & Technology, 30(2): 536-541
- Yildiz E. 2004. Phosphate removal from water by fly ash using cross flow microfiltration [J]. Separation and Purification Technology, 35(3): 241-252
- 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
- Zhang G S, Khorshed A, Chen J P. 2013. Simultaneous removal of arsenate and arsenite by a nanostructured zirconium-manganese binary hydrous oxide: Behavior and mechanism [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 397: 137-143
- Zhang Y, Yang M, Dou X M, *et al.* 2005. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties [J]. Environmental Science & Technology, 39(18): 7246-7253