

锆、铁氧化物改性活性炭纤维的制备及其除磷性能

童婧^{1,2} 杨朝晖^{1,2*} 曾光明^{1,2} 熊炜平^{1,2} 黄兢^{1,2} 徐海音^{1,2} 宋佩佩^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082)

摘要 利用锆、铁氧化物对活性炭纤维进行改性,制备了一种新型高效除磷吸附剂——负载锆铁氧化物的活性炭纤维(ACF-ZrFe)。综合运用单因素实验与正交实验对吸附剂的制备条件进行优化,同时利用环境扫描电镜和傅里叶变换红外光谱分析对吸附剂表面性质及反应机理进行了探究。实验结果表明,ACF-ZrFe制备的最佳条件为:锆铁摩尔比7:3,浸渍液中锆铁总浓度0.1 mol/L,超声处理时间10 min。当pH为4时,ACF-ZrFe对磷的吸附效果最显著。 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 和 Cl^- 等共存阴离子对磷吸附有一定抑制作用,其作用强弱顺序为: $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。Langmuir等温吸附模型很好地描述了ACF-ZrFe对水中磷的等温吸附行为,最大吸附量为27.03 mg/g,吸附动力学满足准二级动力学模型,表明化学吸附是该反应的主要限速步骤。红外光谱分析及pH影响实验表明,ACF-ZrFe吸附磷的主要机理为阴离子配位体交换和静电吸附。

关键词 磷酸盐 活性炭纤维 吸附

中图分类号 X524 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)06-2881-08 DOI 10.12030/j.cej.201501044

Preparation of hydroxyl-iron-zirconium modified activated carbon fiber and its phosphate removal performance

Tong Jing^{1,2} Yang Zhaohui^{1,2} Zeng Guangming^{1,2} Xiong Weiping^{1,2} Huang Jing^{1,2}
Xu Haiyin^{1,2} Song Peipei^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract In this study, a novel adsorbent for the removal of phosphate (P) from aqueous solution was synthesized by modifying activated carbon fibers with zirconium oxide and iron oxide (ACF-ZrFe). Both single factor and orthogonal experiments were designed for the optimizing the preparation conditions. The adsorbent was characterized by environment scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The results demonstrated that the optimum preparation conditions were $n(\text{Zr})/n(\text{Fe})$ ratio of 7:3, total concentration of 0.1 mol/L, and ultrasonic time of 10 min. P adsorption was highly pH-dependent and the optimum pH was found to be 4.0. The adsorption isotherm was well described by the Langmuir model, and the maximum P adsorption capacity was estimated to be 27.03 mg/g. The kinetics data were well fitted to the pseudo-second-order equation, which indicated that chemical sorption was the rate-limiting step in the adsorption mechanism. Moreover, co-existing ions, including sulfate, chloride, nitrate, and fluoride, had a definite effect on the uptake of P with the order of influence being $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Fourier transform infrared spectroscopy and change in pH associated with the adsorption process revealed that ligand exchange and electrostatic interactions were the main mechanisms of P adsorption onto ACF-ZrFe.

Key words phosphate; activated carbon fiber; adsorption

磷是动植物和人体必需的营养元素之一,具有重要的生理功能。然而,随着工业生产和人类活动日益加剧,过量的磷进入水体将导致藻类等迅速繁殖,造成水体富营养化,对生态环境造成严重威胁。因此,磷污染越来越受到人们的关注。目前,含磷废水的处理方法主要有化学沉淀法^[1]、生物法^[2]以及

吸附法^[3]。吸附法是一种在水处理中广泛使用的

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51378189)

收稿日期:2015-01-08; 修订日期:2015-05-14

作者简介:童婧(1989—),女,硕士研究生,研究方向:水污染控制技术。E-mail:tong_jin_g@126.com

* 通讯联系人, E-mail:yzh@hnu.edu.cn

技术,它具有设备简单、运行可靠、二次污染少等优点^[4]。选用价格低廉、制备简单、吸附量大和容易再生的吸附剂一直是国内外学者研究的重点^[5-7]。

铁氧化物及锆氧化物具有很强的磷吸附能力,且具备性能稳定、价格低廉、环境友好等优点。Su等^[8]通过水热法制备出无规则状的纳米 ZrO_2 颗粒,该颗粒对磷的吸附效果较好。但是,将吸附剂颗粒直接应用于污水处理系统中,易造成吸附剂的快速流失,导致吸附剂的回收和再利用难以进行^[7],限制了这些吸附剂的广泛应用。为了提高吸附剂的使用效率及吸附性能,制备出更有效的新型除磷吸附剂具有重要的意义。

活性炭纤维(ACF)具有巨大的比表面积,发达的孔隙结构和稳定的化学性质,是一种性能显著的吸附材料,被广泛应用于水污染处理技术中^[7,9]。然而,直接将活性炭纤维用于吸附除磷,效果并不理想。本研究拟采用共沉淀法,将锆、铁氧化物负载到活性炭纤维表面,制备出一种新型除磷吸附剂(ACF-ZrFe)。通过考察 ACF-ZrFe 吸附剂对水中磷的吸附性能,对其制备条件进行优化设计,并运用扫描电镜,红外光谱分析对吸附剂表面性质及其反应机理进行探究,以期为含磷废水处理提供新的技术途径。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所采用的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HCl 等药剂均为分析纯,磷储备液由 KH_2PO_4 配制,实验用水为蒸馏水。活性炭纤维购自南通森友碳纤维有限公司,其比表面积为 $1\,300 \sim 1\,400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。所有含磷水样均用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤。

1.2 改性活性炭纤维的制备

1.2.1 ACF 的预处理

将 ACF 裁剪成长宽约为 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的块状,用去离子水清洗数遍。取适量 ACF 置于 500 mL 的烧杯中,向烧杯中加入适量的去离子水,然后置于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中预处理 30 min ,以去除其中的杂质和可溶性盐,随后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h ,备用。

1.2.2 ACF 的改性

将 0.5 g 预处理后的 ACF 浸入 100 mL $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中,超声处理一段时间(锆铁摩尔比和超声处理时间取正交实验得到的最优值)。随后边搅拌边向其中缓慢滴入 1 mol/L 的 NaOH 溶液,调节混合液的 pH 至 10 ,反

应 2 h 后进行抽滤,再用蒸馏水反复水洗至中性,在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h ,即可制得负载锆、铁氧化物的活性炭纤维吸附剂 ACF-ZrFe。

1.3 ACF-ZrFe 的表征

运用环境扫描电镜(美国 FEI, 型号 Quanta 200)观察吸附剂表面形态特征;采用傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克,型号 Tensor 27)对吸附剂进行红外光谱分析。

1.4 吸附剂制备条件正交实验

考察锆铁摩尔比、浸渍液中锆铁总浓度和超声处理时间对 ACF-ZrFe 吸附性能的影响,通过设计 3 因素 3 水平正交实验优化 ACF-ZrFe 的制备条件,提高其吸附性能。各因素水平如表 1 所示。

表 1 正交实验设计

Table 1 Design of orthogonal test			
水平	A	B	C
	锆铁摩尔比	锆铁总浓度 (mol/L)	超声处理时间 (min)
1	1:1	0.05	5
2	7:3	0.1	10
3	3:7	0.2	15

1.5 静态吸附实验

单因素实验:取 100 mL 初始浓度为 20 mg/L 的含磷废水于 250 mL 锥形瓶中,加入 0.1 g 吸附剂,置于恒温振荡器中,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 24 h 后,用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤,测定滤液吸光度。

吸附动力学实验:取 300 mL 初始浓度分别为 10 、 20 和 30 mg/L 的含磷废水于 500 mL 锥形瓶中,调节溶液 pH 至 7 ,加入 0.3 g 吸附剂,于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温振荡,每隔一定时间从中取 2 mL 溶液,测定所取样品中磷的浓度。

吸附平衡实验:取 100 mL 模拟含磷废水于 250 mL 锥形瓶中,含磷废水初始浓度为 $5 \sim 60 \text{ mg/L}$,调节溶液 pH 至 7 ,吸附剂投加量为 0.1 g ,于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温振荡 24 h 后,用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤,测定滤液吸光度。

实验中,磷酸根浓度采用钼酸铵分光光度法(GB 11893-1989)测定。由吸光度标准曲线计算吸附平衡时的浓度 C_e ,吸附量按下式计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附量, mg/g ; C_0 为溶液的初始磷浓度, mg/L ; C_e 为吸附后溶液的磷浓度, mg/L ; V 为溶液

体积, L; m 为吸附剂质量, g。

2 结果及分析

2.1 ACF-ZrFe 制备条件的优化

2.1.1 单因素实验结果

ACF-ZrFe 对磷吸附的单因素实验结果见图 1。实验考察了锆铁摩尔比、浸渍液中锆铁总浓度及超声处理时间等因素对 ACF-ZrFe 除磷效果的影响。

超声处理时间设为 10 min, 浸渍液中锆铁总浓度为 0.1 mol/L, 锆铁摩尔比分别取 1:0、7:3、5:5、3:7 和 0:1。图 1(a) 中, 用铁离子占锆铁离子总量的百分比($n(\text{Fe})/[n(\text{Zr}) + n(\text{Fe})]$)间接表示锆铁摩

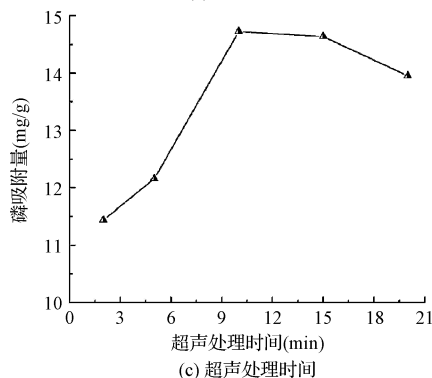
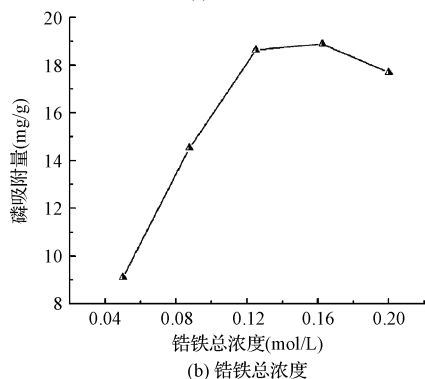
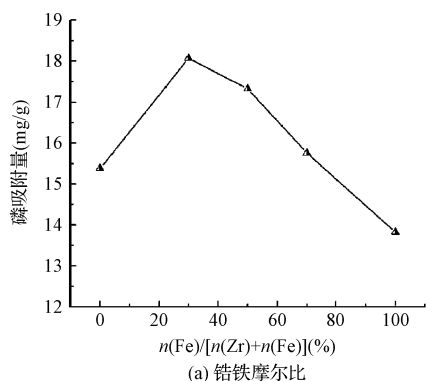


图1 锆铁摩尔比、锆铁总浓度、超声处理时间对 ACF-ZrFe 吸附剂性能的影响

Fig. 1 Effect of $n(\text{Fe})/[n(\text{Zr}) + n(\text{Fe})]$, total concentration and ultrasonic time on ACF-ZrFe adsorption capacity

尔比。由图 1(a) 可知, ACF 单独负载铁氧化物或锆氧化物均不能使吸附剂达到很好的吸附效果; 当 ACF 同时负载锆铁氧化物时, 锆铁摩尔比为 7:3 时磷吸附效果最佳, 这是由于适量铁的介入使得锆氧化物形成更为细小的结构, 增大了吸附剂的比表面积, 使其表面拥有更多吸附位点^[10]。然而, 当铁含量继续增加时, 同质量吸附剂中锆含量会相应减少, 由于锆氧化物对磷的吸附性能高于铁氧化物^[11-12], 因此, 单位质量吸附剂的磷吸附量将逐渐减少。

锆铁摩尔比取 1:1, 超声处理时间设为 10 min, 浸渍液中锆铁总浓度分别取 0.05、0.09、0.12、0.15 和 0.20 mol/L。由图 1(b) 可知, 随着浸渍液中锆铁总浓度的增加, ACF-ZrFe 对磷的吸附能力先增强后逐渐减弱, 说明在一定范围内提高浸渍液中金属离子浓度可以增强 ACF-ZrFe 的吸附能力; 然而当浸渍液中金属离子浓度超过一定范围, ACF-ZrFe 的吸附能力不再提高, 甚至开始降低, 这是由于过量的金属离子会在 ACF 表面发生团聚^[11], 反而使吸附位点减少, 降低 ACF-ZrFe 的吸附性能。

锆铁摩尔比取 1:1, 浸渍液中锆铁总浓度为 0.1 mol/L, 超声处理时间分别取 2.5、5、10、15 和 20 min。由图 1(c) 可知, ACF-ZrFe 对磷的吸附能力随超声处理时间的增加先增强后减弱, 这是由于超声波产生的声空化现象能够强化传质过程^[13], 可帮助金属离子迅速进入 ACF 中, 并使其在短时间内达到最大负载量; 长时间超声处理则会使金属离子从负载饱和的 ACF 上脱离出来^[14]。

2.1.2 正交实验设计

锆铁摩尔比、浸渍液中锆铁总浓度和超声处理时间对 ACF-ZrFe 吸附性能影响的正交实验结果如表 2 所示。

通过正交实验分析可知, 锆铁摩尔比、浸渍液中锆铁总浓度以及超声处理时间对 ACF-ZrFe 磷吸附性能有不同程度影响, 吸附磷的最优制备条件为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$, 即锆铁摩尔比为 7:3, 浸渍液中锆铁总浓度为 0.1 mol/L, 超声处理时间为 10 min。该条件下制备的 ACF-ZrFe 具有很好的磷吸附性能, 后续吸附等温实验和吸附动力学研究均采用该优化条件下制备的 ACF-ZrFe 进行。

2.2 初始 pH 值的影响

溶液 pH 值是影响磷去除率的重要参数之一。实验考察了 pH 2 ~ 12 范围内 ACF-ZrFe 吸附性能的变化规律。溶液初始磷浓度为 10 mg/L, 溶液体积

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal test

因素	A 铅铁摩尔比	B 铅铁总浓度 (mol/L)	C 超声处理时间 (min)	去除率 (%)
1	1	1	1	75.52
2	2	2	2	92.11
3	3	3	3	90.03
4	1	2	3	81.70
5	2	3	1	95.19
6	3	1	2	87.69
7	1	3	2	76.31
8	2	1	3	91.67
9	3	2	1	89.51
K_1	85.89	77.84	84.96	
K_2	88.19	92.99	87.77	
K_3	85.83	89.08	87.18	
R	2.36	15.15	2.81	
最佳水平	A_2	B_2	C_2	
最佳方案	$A_2B_2C_2$			

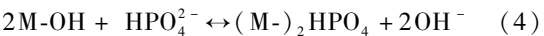
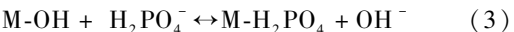
100 mL,用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节溶液的初始 pH,ACF-ZrFe 投加量为 0.05 g,恒温 25 ℃ 下振荡反应,结果如图 2 所示。该吸附过程受 pH 的影响显著,2≤pH≤4 时,磷去除率随 pH 的增加而上升;pH>4 时,磷去除率随 pH 的增加而降低;pH=4 时,ACF-ZrFe 达到最大磷吸附量 17.86 mg/g。这与磷在不同 pH 条件下具有不同存在形式有关。

不同 pH 条件下,磷在溶液中以 H_3PO_4 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等 4 种形式存在,其在溶液中的电离平衡与溶液的 pH 有关。磷在水溶液中的电离平衡方程可由下式表示^[15]:



式中: $pK_1=2.15$, $pK_2=7.20$, $pK_3=12.33$ 。

pH 决定了溶液中磷的主要存在形式,并影响其静电吸附作用。当 pH 值小于 2.15 时,磷在溶液中主要以 H_3PO_4 的形式存在。在较低 pH 条件下,ACF-ZrFe 表面因发生质子化作用而带正电荷,电中性的 H_3PO_4 难以通过静电作用被吸附。随着 pH 的逐渐增大,溶液中的 H_3PO_4 逐渐电解为 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 通过静电力作用向吸附剂表面迁移,并通过离子交换作用形成配合物,实现磷的去除^[4]。离子交换机制表示如下:



静电吸附过程表示如下:

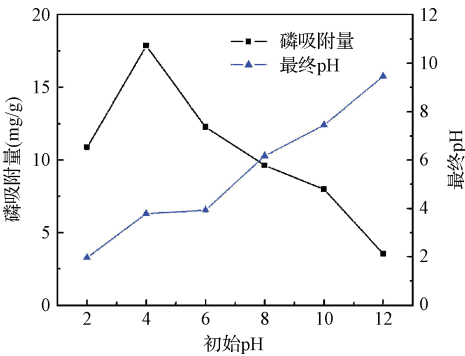
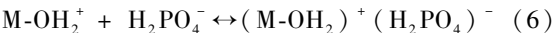


图 2 初始 pH 值对 ACF-ZrFe 吸附水中磷酸盐的影响
Fig.2 Effect of initial pH on phosphate adsorption on ACF-ZrFe

然而,当 pH 进一步增大,ACF-ZrFe 表面所带正电荷开始逐渐减少,静电作用减弱,磷酸根离子向吸附剂表面迁移的量随之减少。同时,高浓度的氢氧根离子与磷酸根离子发生强烈的竞争吸附,最终导致磷去除率下降^[7]。图 2 还显示反应后溶液的 pH 值有所降低,该现象可能与反应过程中 ACF-ZrFe 表面带正电的质子释放有关^[12]。

综上所述,磷在溶液中的存在形式随 pH 的变化发生改变,且不同形式的磷与 ACF-ZrFe 的亲合力存在差异。该吸附过程主要反应机制为离子交换和静电吸附,随着 pH 增加,ACF-ZrFe 与磷酸根之间的离子交换和静电吸附作用将会减弱,影响磷去除效果。

2.3 吸附动力学

由图 3 可知,在不同磷初始浓度条件下,ACF-ZrFe 对磷吸附反应的变化趋势大致相同,单位吸附量随着反应时间的增加而增大,直至达到反应平衡。在相同反应条件下,ACF-ZrFe 对水中磷的单位吸附量随着磷初始浓度的增大而增加。这是因为溶液中的磷浓度越高,其与 ACF-ZrFe 外表面液膜的膜内磷浓度之间浓度梯度则越大,磷向 ACF-ZrFe 表面的迁移动力也就越大^[16]。反应初始阶段,ACF-ZrFe 提供了大量吸附位点,在浓度梯度与静电力作用下,磷酸根离子快速迁移至 ACF-ZrFe 表面,这一阶段 ACF-ZrFe 的磷吸附反应速率较快。但随着反应过程中结合位点减少、浓度梯度作用减弱,反应速率将逐渐下降直至平衡。

该吸附过程分别用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合,表达式分别如下:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

式中: q_e 表示平衡吸附量,mg/g; q_t 表示 t 时刻吸附

量,mg/g; k_1 为准一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由表 3 可知,准二级动力学拟合的相关系数 ($R^2 \geq 0.997\ 7$) 较高,表明准二级动力学方程能更好地描述 ACF-ZrFe 的吸附动力学行为,说明该反应的限速步骤为化学吸附而非物理吸附^[7]。

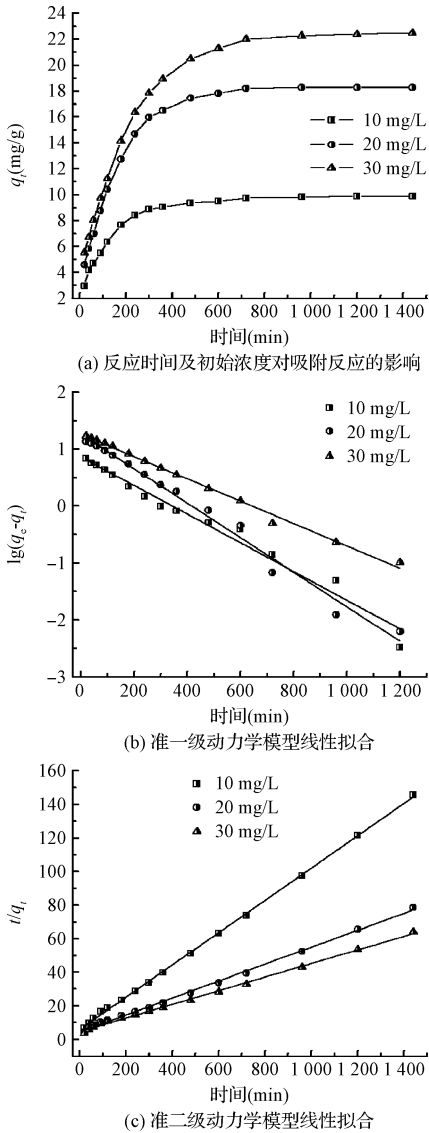


图 3 ACF-ZrFe 对磷酸盐的吸附动力学特征
Fig. 3 Kinetics of phosphate adsorption on the ACF-ZrFe

2.4 吸附平衡

吸附等温线能够反映一定温度条件下吸附过程达到平衡时溶质分子在固、液两相的分布情况,且通过模型拟合可以得到吸附剂对污染物的最大吸附容量^[18]。Langmuir 模型与 Freundlich 模型是拟合吸附等温线的 2 个常用模型,其中 Langmuir 模型多适用于单分子层吸附现象的拟合, Freundlich 模型多适用于非均质或者多层吸附现象的拟合^[4],其线性方程可分别表达如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$$
 (9)

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$$
 (10)

式中: q_e 为吸附平衡时单位吸附量, mg/g ; q_m 为饱和吸附量, mg/g ; C_e 为吸附质平衡浓度, mg/g ; K_L 为 Langmuir 常数; K_F, n 为 Freundlich 常数。

对平衡吸附量 q_e 与相应的平衡浓度 C_e 作图得等温吸附曲线,如图 4 所示。由图可知,吸附剂的平衡吸附量随着磷酸根浓度的增大而增大,但当磷酸根浓度增大到一定程度时,ACF-ZrFe 的平衡吸附量几乎不再变化,吸附平衡等温线呈现平缓趋势。这是由于加入的吸附剂量一定,吸附位点数也一定,当溶液中磷酸根增加到一定程度,ACF-ZrFe 表面的吸附位点将趋于吸附饱和,其对磷的吸附能力不再随着磷溶液浓度的增大而增大。

分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对等温吸附数据进行拟合,得到的吸附等温线拟和参数比较如表 4 所示。由表 4 可知,Langmuir 方程拟合的相关系数更高 ($R^2 = 0.999\ 0$),能更好地描述磷在 ACF-ZrFe 上的吸附行为。由此可以推测,ACF-ZrFe 对磷的吸附接近于单分子层描述的化学吸附^[17]。由 Langmuir 模型得出 ACF-ZrFe 对磷的最大吸附容量为 $27.03\ \text{mg}/\text{g}$ 。

表 5 为文献中报道的几种磷吸附剂与 ACF-Zr-Fe 除磷性能的比较。由表可见,ACF-ZrFe 对磷的最大吸附容量高于这些吸附材料。经过 ACF-ZrFe 处

表 3 ACF-ZrFe 吸附磷酸盐的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of phosphate adsorption on ACF-ZrFe								
C_0 (mg/L)	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	准一级动力学方程			准二级动力学方程			R^2
		k_1 (min^{-1})	$q_{e(\text{cal})}$ (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	$q_{e(\text{cal})}$ (mg/g)	R^2	
10	9.88	5.8×10^{-3}	7.30	0.974 4	1.6×10^{-3}	10.39	0.999 4	
20	18.30	7.0×10^{-3}	18.29	0.984 7	5.9×10^{-4}	19.76	0.997 9	
30	22.50	4.5×10^{-3}	18.34	0.994 4	3.6×10^{-4}	24.60	0.997 7	

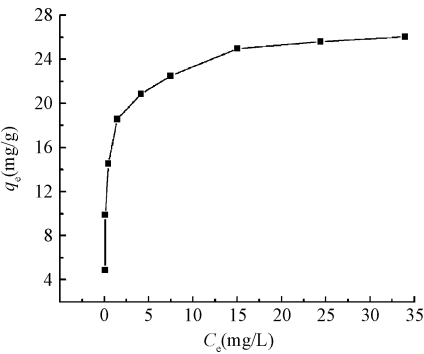


图 4 ACF-ZrFe 吸附磷酸盐的等温吸附线
Fig. 4 Isotherms of phosphate on ACF-ZrFe

表 4 ACF-ZrFe 吸附磷酸盐的等温吸附模型参数
Table 4 Comparison of adsorption isotherm parameters

Langmuir			Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
27.03	1.48	0.999 0	4.35	13.52	0.792 2

表 5 不同吸附剂除磷性能的比较
Table 5 Comparison of phosphate adsorption of different adsorbents

序号	吸附剂	吸附量 (mg/g)	文献
1	活性炭吸附剂	7.80	[18]
2	铁改性活性炭纤维	12.86	[12]
3	氧化铁尾矿	12.60	[19]
4	La-EDTA 修饰的 Fe_3O_4	4.19	[20]
5	铁铝双相氧化物	8.21	[21]
6	ACF-ZrFe	27.03	未研究

理,水样磷去除率可达到 99.05%,表明 ACF-ZrFe 是一种除磷性能较好的吸附材料。

2.5 扫描电镜及红外光谱分析

ACF、ACF-ZrFe 及 ACF-ZrFe-P 进行磷吸附反应后样品 (ACF-ZrFe-P) 的环境扫描电镜照片如图 5 所示。由图可见,改性前的 ACF 表面光滑,无任何附

着物,而改性后的 ACF 表面粗糙,形态不规则,表明 锆、铁氧化物已成功固着在 ACF 表面,这些锆铁氧化物为磷的吸附提供了大量有效吸附位点。如图 5 (c)所示,磷吸附反应后,锆、铁氧化物的损失量很小,大部分仍固着在 ACF 表面,说明 ACF-ZrFe 可弥补颗粒状吸附剂易流失的不足,有利于回收利用吸附材料,降低吸附剂对环境造成的二次污染,是一种环境友好型吸附材料。

红外光谱分析如图 6 所示,与未修饰的 ACF 相比,ACF-ZrFe 出现了位于 1 383、1 338 以及 512 cm^{-1} 的 3 个特征峰,其中位于 1 383 cm^{-1} 附近的是 NO_3^- 的振动峰,位于 1 338 cm^{-1} 附近的峰由金属表面—OH 伸缩振动产生^[22],512 cm^{-1} 处的吸收峰由 Zr—O 键产生^[23],表明经过预处理,锆铁氧化物已成功修饰 ACF 表面。与进行磷吸附反应前相比,反应后的 ACF-ZrFe-P 红外谱图中这 3 个特征吸收峰消失,并在 1 057 cm^{-1} 出现新的波峰,为 P—O 振动的特征吸收峰,表明 ACF-ZrFe 吸附剂与磷酸根之间产生了化学键作用力^[8]。

2.6 阴离子的竞争吸附

实际废水中往往存在着大量阴离子,它们可能会对 ACF-ZrFe 吸附磷的效果产生影响。为此,本研究考察了 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 和 Cl^- 这 4 种水体中常见阴离子对 ACF-ZrFe 吸附水中磷酸盐的影响。溶液初始磷浓度为 20 mg/L,4 种阴离子浓度均为 100 mg/L,吸附剂投加量为 1 g/L,调节溶液 pH 至 7,恒温 25 $^{\circ}C$ 下振荡反应,结果如图 7 所示。以上 4 种共存离子均会对磷吸附过程产生抑制作用,其强弱顺序为: $F^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ 。其中 F^- 对 ACF-ZrFe 吸附磷的抑制最显著,当 F^- 浓度为 100 mg/L 时,磷的吸附量由 16.82 mg/g 降至 6.71 mg/g。这一结果可由前文所述机理进行阐释:理论上所有阴

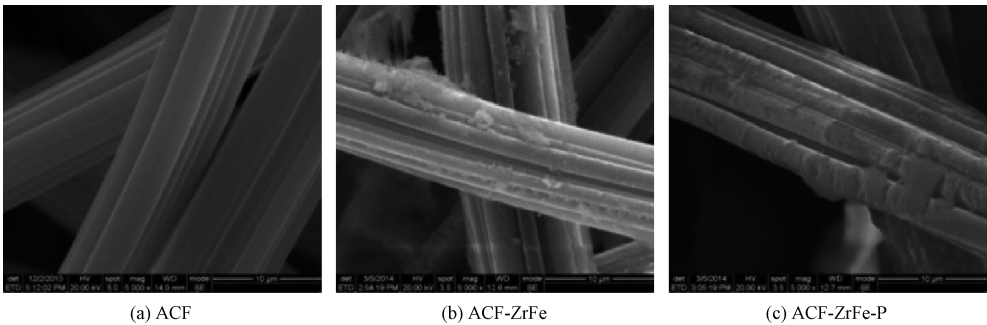
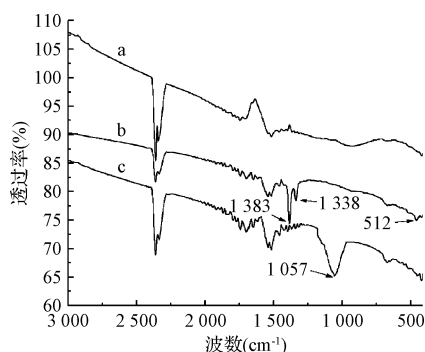


图 5 ACF、ACF-ZrFe 及 ACF-ZrFe-P 的环境扫描电镜照片
Fig. 5 ESEM images of ACF, ACF-ZrFe and ACF-ZrFe-P



(a) ACF; (b) ACF-ZrFe; (c) ACF-ZrFe-P

图6 ACF、ACF-ZrFe及ACF-ZrFe-P红外图谱

Fig. 6 FT-IR spectras of ACF, ACF-ZrFe and ACF-ZrFe-P

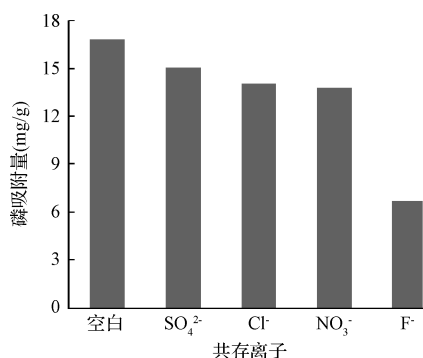


图7 共存离子对ACF-ZrFe磷吸附能力的影响

Fig. 7 Effect of coexisting anions on phosphate adsorption capacity of ACF-ZrFe

离子均可通过静电作用被吸附在ACF-ZrFe表面形成络合物,这一特性将使共存阴离子与磷酸根离子对电正性的活性吸附位点产生竞争吸附^[7],最终导致磷酸根可利用的吸附位点减少。不同阴离子对磷吸附过程抑制的强弱则是由各阴离子对ACF-ZrFe的亲合性差异造成^[24]。

3 结 论

(1) 新型除磷吸附剂ACF-ZrFe的磷最大饱和吸附量达27.03 mg/g。ACF-ZrFe制备的最优化条件为:锆铁摩尔比为7:3,浸渍液中锆铁总浓度为0.1 mol/L,超声处理时间为10 min。

(2) ACF-ZrFe对磷的吸附性能受pH值影响显著,当pH为4时达到最大值。主要吸附机制是阴离子配位体交换和静电吸附作用。

(3) ACF-ZrFe对磷的吸附等温曲线符合Langmuir模型,准二级反应动力学模型可较好描述ACF-ZrFe的磷吸附过程。

(4) NO₃⁻、SO₄²⁻、F⁻和Cl⁻等共存阴离子对ACF-ZrFe吸附磷酸盐有一定抑制作用,其作用的强弱顺序为:F⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻。

参 考 文 献

- [1] Conley D. J., Paerl H. W., Howarth R. W., et al. Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. *Science*, **2009**, 323(5917): 1014-1015
- [2] Takeda I., Somura H., Mori Y. Recovery of phosphorus from natural water bodies using iron-oxidizing bacteria and woody biomass. *Ecological Engineering*, **2010**, 36(8): 1064-1069
- [3] Li Zhenze, Tang Xiaowu, Chen Yunmin, et al. Behaviour and mechanism of enhanced phosphate sorption on loess modified with metals: Equilibrium study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2009**, 84(4): 595-603
- [4] Long Fei, Gong Jilai, Zeng Guangming, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 171(2): 448-455
- [5] Wu Huayong, Jiang Daihua, Cai Peng, et al. Effects of low-molecular-weight organic ligands and phosphate on adsorption of *Pseudomonas putida* by clay minerals and iron oxide. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2011**, 82(1): 147-151
- [6] Karaca S., Gürses A., Ejder M., et al. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 128(2-3): 273-279
- [7] Shi Zhongliang, Liu Fumei, Yao Shuhua. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Materials*, **2011**, 26(4): 299-306
- [8] Su Yu, Cui Hang, Li Qi, et al. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Water Research*, **2013**, 47(14): 5018-5026
- [9] Zheng Jieying, Zhao Quanlin, Ye Zhengfang, et al. Preparation and characterization of activated carbon fiber (ACF) from cotton woven waste. *Applied Surface Science*, **2014**, 299: 86-91
- [10] 杨永珠, 江映翔, 赵李丽, 等. 铁-镧系合金氧化物污水除磷及再生. *环境工程学报*, **2014**, 8(1): 236-241
Yang Yongzhu, Jiang Yingxiang, Zhao Lili, et al. Phosphorous removal from wastewater by iron-lanthanum based alloy oxides and their regeneration. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2014**, 8(1): 236-241 (in Chinese)

- [11] Zhang Ling, Wan Lihua, Chang Ning, et al. Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 190(1-3): 848-855
- [12] Zhou Qi, Wang Xinze, Liu Jianyong, et al. Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol-Gel method. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 200-202: 619-626
- [13] 马空军, 贾殿赠, 包文忠, 等. 超声场强化渗透脱水传质机理模型研究. *食品科学*, **2011**, 32(13): 94-110
Ma Kongjun, Jia Dianzeng, Bao Wenzhong, et al. Mass transfer mechanism and mathematical model for ultrasonic-enhanced osmotic dehydration. *Food Science*, **2011**, 32(13): 94-110(in Chinese)
- [14] Liu Jiangyong, Zhou Qi, Chen Junhua, et al. Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 215-216: 859-867
- [15] Lin Yafen, Chen Huawei, Chen Yichen. Application of magnetite modified with polyacrylamide to adsorb phosphate in aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2013**, 44(1): 45-51
- [16] 林建伟, 詹艳慧, 陆霞. 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性. *中国环境科学*, **2012**, 32(11): 2023-2031
Lin Jianwei, Zhan Yanhui, Lu Xia. Adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solution on zirconium modified zeolite. *China Environmental Science*, **2012**, 32(11): 2023-2031(in Chinese)
- [17] Lü Jianbo, Liu Huijuan, Liu Ruiping, et al. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent. *Powder Technology*, **2013**, 233: 146-154
- [18] 朱格仙, 张建民, 王蓓. 活性炭负载氧化锆制备除磷吸附剂的最佳条件研究. *中国给水排水*, **2008**, 24(3): 79-81
Zhu Gexian, Zhang Jianmin, Wang Bei. Study on optimal preparation conditions of activated carbon loaded with zirconium oxide as phosphorus adsorbent. *China Water & Wastewater*, **2008**, 24(3): 79-81(in Chinese)
- [19] Zeng Le, Li Xiaomei, Liu Jindun. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, **2004**, 38(5): 1318-1326
- [20] Yang Jiao, Zeng Qingru, Peng Liang, et al. La-EDTA coated Fe_3O_4 nanomaterial: Preparation and application in removal of phosphate from water. *Journal of Environmental Sciences*, **2013**, 25(2): 413-418
- [21] Sousa A. F., Braga T. P., Gomes E. C., et al. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 210: 143-149
- [22] Cui Hang, Li Qi, Gao Shi'an, et al. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2012**, 18(4): 1418-1427
- [23] Rao R. A. K., Singh S., Singh B. R., et al. Synthesis and characterization of surface modified graphene-zirconium oxide nanocomposite and its possible use for the removal of chlorophenol from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2014**, 2(1): 199-210
- [24] Zhang Jiada, Shen Zhemin, Shan Wenpo, et al. Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous silicates material. *Journal of Environmental Sciences*, **2010**, 22(4): 507-511