

针铁矿对焦磷酸根的吸附特征及吸附机制

谢发之^{a,b,*} 圣丹丹^a 胡婷婷^a 李海斌^a 汪雪春^a 谢志勇^a
(安徽建筑大学^a材料与化学工程学院;^b先进建筑材料安徽省重点实验室 合肥 230022)

摘要 为深入了解自然水体中焦磷酸盐的迁移转化行为,以表生环境中广泛存在的稳定矿物-针铁矿为研究对象,系统研究了其对焦磷酸根的吸附过程,探索了不同实验条件下(pH值、电解质、时间、温度)针铁矿对焦磷酸根吸附的影响。结果表明,溶液pH值从6.27升至10.99时,总磷吸附量从3.00 mg/g降低至0.75 mg/g;电解质浓度越低越有利于针铁矿对焦磷酸根的吸附;吸附剂对焦磷酸根的吸附量在最初1 h内增长较快,随后渐渐达到吸附平衡;溶液温度的升高对吸附量提高具有增强作用。用动力学和热力学模型对吸附过程进行拟合,发现准二级动力学和Langmuir模型具有更好的适用性。结合材料吸附焦磷酸根前后的表征,推导出针铁矿对焦磷酸根的吸附机制可能是以表面配合和物理吸附为主导。

关键词 针铁矿;焦磷酸根;吸附;动力学;热力学

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)03-0343-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.03.150243

磷是导致水体富营养化的限制因子之一,大量磷的存在会促进水中藻类的生长,导致水生生物死亡,引起水体富营养化^[1-2]。磷在废水中一般以正磷酸盐、多聚磷酸盐和有机磷的形态存在,其中正磷酸盐所占比例最大^[3,4]。多聚磷酸盐是一种广泛存在的线性多聚体,大量应用于食品工业和电镀行业中^[5-6],其中以焦磷酸盐和三聚磷酸盐应用最广泛^[7]。大量的多聚磷酸盐在自然界中会缓慢的转化为正磷酸盐,从而能一定程度上维持水中正磷酸盐的水平^[3]。人体摄入过多的多聚磷酸盐更会促进血液凝结,影响矿物质的吸收,危害身体健康^[8],为此欧盟和日本分别对海产品中多聚磷酸盐的含量进行了限定^[9]。因此,研究多聚磷酸盐的在水环境中的行为及其矿物表面的吸附具有重要的理论价值和实际意义。

当前对吸附正磷酸盐方面的研究较多^[10-13],而针对多聚磷酸盐的吸附的研究相对较少。对于多聚磷酸盐的去除工艺目前主要有生物和物理化学两种方法^[3,14],如A/O工艺、A²/O(厌氧-缺氧-好氧)工艺、酸化、沉淀和吸附等,这些方法或多或少都存在着各自的不足之处,如不稳定或不安全等。针铁矿(α -FeOOH)是一种普遍存在的土壤矿物,是许多矿石、沉积物和土壤中重要组成部分,也是热力学最稳定的铁氧化物之一^[15-17]。近年来针铁矿已被广泛的研究,尤其是其结构(包括表面结构),对阴离子,有机/有机酸(特别是土壤有机碳)、自然环境中的阳离子的吸附能力和其潜在的环境保护应用^[18-19]。对针铁矿单独吸附正磷酸盐的研究也已深入到机理方面^[16-17],但对于针铁矿单独吸附焦磷酸盐的系统研究还未见报道。焦磷酸盐是一种结构最简单的代表性多聚磷酸盐,本文系统开展针铁矿对水溶液中焦磷酸盐的吸附行为研究,考察了不同实验条件下(pH值、电解质、时间、温度)针铁矿对焦磷酸根的吸附性能,通过对吸附焦磷酸根前后针铁矿结构的分析表征,揭示了针铁矿和焦磷酸根之间的相互作用机制,为明确焦磷酸盐的迁移转化规律和防治水体富营养化提供一定的科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WFJ7200型可见光分光光度计(尤尼克(上海)仪器有限公司);Nicolet 6700型傅里叶变换红外光

2015-07-10收稿,2015-09-11修回,2015-10-22接受

国家自然科学基金项目(21107001),2014年安徽省高校优秀青年人才支持计划项目

通讯联系人:谢发之,副教授;Tel:0551-63828063;Fax:0551-63828059;E-mail:fzxie@ahjzu.edu.cn;研究方向:环境功能材料与水污染控制

谱仪(赛默飞世尔科技有限公司美国);Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克仪器有限公司);JSM-7500F 型电镜仪(日本电子有限公司);pHS-2C 型精密 pH 计。焦磷酸钠(国药集团化学试剂有限公司);过硫酸钾(国药集团化学试剂有限公司); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司),其它试剂均为分析纯。

1.2 针铁矿的制备

针铁矿的制备参照 Schwertmann 等^[20]方法合成。现配 25 mL 浓度为 1 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于反应瓶中,在搅拌的状态下迅速加入 45 mL 浓度为 5 mol/L 的 KOH 溶液,此时有无定型的红褐色氢氧化铁生成。随后立即加入 430 mL 去离子水,密封后在 70 °C 恒温箱中陈化 60 h。反应结束后取出冷却洗涤沉淀物至洗涤液 pH 值达到 7 左右,离心分离并置于干燥箱内干燥,70 °C 下干燥并磨细过 0.1 mm 筛。

1.3 pH 对吸附焦磷酸根的影响

分别称取 50 mg 的针铁矿到数个离心管中,用不同浓度的 NaOH 和盐酸溶液分别调节焦磷酸钠溶液,焦磷酸钠溶液初始质量浓度均为 3 mg/L(以[TP(总磷)]计),使得溶液的 pH 值分别为 6.27、7.10、8.03、8.94、9.92 和 10.99,离子强度为 0.01 mol/L NaNO_3 ,震荡吸附 24 h,用 0.45 μm 的滤膜过滤后消解并测定过滤液中总磷含量,用差减法计算相应的吸附量。

1.4 电解质对吸附焦磷酸根的影响

分别称取 50 mg 的针铁矿到数个离心管中,加入总磷质量浓度分别为 0.5、1、3、5、10、20 和 50 mg/L 的焦磷酸钠溶液 50 mL,添加 NaNO_3 使背景溶液浓度分别为 0.1 和 0.01 mol/L 两种离子强度,震荡吸附 24 h,用 0.45 μm 的滤膜过滤后消解并测定过滤液中总磷含量,用差减法计算相应的吸附量。

1.5 吸附动力学

分别称取 50 mg 的针铁矿到数个离心管中,分别加入离子强度为 0.01 mol/L NaNO_3 ,总磷质量浓度为 1、3、5 mg/L 的焦磷酸钠溶液 50 mL,在震荡的情况下分别在 30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、22 h、34 h 和 48 h 取样过滤,步骤同上,测其吸光度并计算针铁矿的吸附容量。

1.6 吸附热力学

配制总磷初始质量浓度分别为 1、3、5、10 mg/L 的焦磷酸钠溶液,量取 50 mL 于离心管中,并分别加入 50 mg 的针铁矿吸附剂,置放在 278.15、283.15、288.15 和 293.15 K 的环境下 24 h,取样过滤,测其吸光度并计算吸附量。

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附焦磷酸根的影响

pH 值会影响焦磷酸根的分解,但在弱酸性及碱性的条件下可以忽略分解对实验的影响^[21-22],因此,本实验着重考察了初始 pH 值在 6.27 以上针铁矿对焦磷酸根的影响。由图 1 可以看出,随着 pH 值的升高,针铁矿对焦磷酸根的吸附量逐渐降低。当 pH 值在 6.27~9.92 之间时,吸附量降低的比较缓慢;而当 pH 值达到 10.99 时,吸附量大幅降低了 75%。图 1 中同时给出了吸附后溶液的 pH 值,可以看出吸附后的 pH 值相对于初始 pH 值有所下降。

pH 值在 6~9 之间,焦磷酸根在溶液中主要以 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 的形态存在,而 pH 值在 9~11 之间,焦磷酸根在溶液中主要以 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的形态存在^[21]。由于针铁矿的零电荷点在 8.5 左右^[23],pH 值升高使得针铁矿表面聚集较多的负电荷,与溶液中带负电荷的 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 库仑斥力增加,静电吸附减弱,同时由于溶液中逐渐增多的 OH^- 会与 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 和

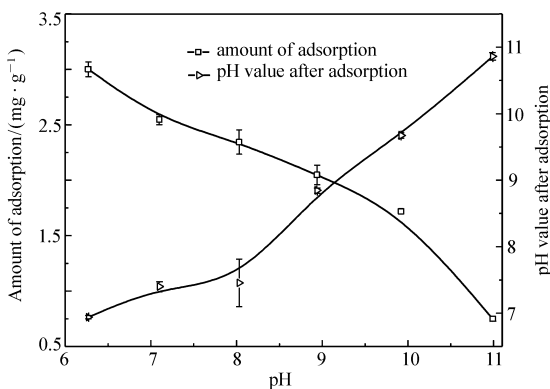


图1 pH 值对吸附的影响

Fig. 1 Influence of pH on the adsorption

Initial total phosphate concentration: 3 mg/L; solid-to-liquid ratio: 1:1000 (g/mL); temperature: 298.15 K; pH = 7.97

$\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$ 产生竞争吸附,从而使得针铁矿对焦磷酸根的吸附量在 pH 值 6 ~ 11 之间逐渐下降。

2.2 电解质对吸附焦磷酸根的影响

在背景溶液浓度分别是 0.01 mol/L NaNO_3 和 0.1 mol/L NaNO_3 的离子强度下进行了离子强度对焦磷酸根吸附的影响实验。实验结果如图 2 所示,结果表明,离子强度对针铁矿吸附焦磷酸根有一定的影响,磷浓度较低时影响比较微小,而在磷浓度较高时,表现为低离子强度有利于焦磷酸根的吸附,且随着磷浓度的升高,吸附量逐渐升高。这可能是溶液中的硝酸根与焦磷酸根在活性位点上有竞争作用,硝酸根对焦磷酸根的吸附有抑制作用,从而引起了低离子强度时的吸附量高于高离子强度时的吸附量,同时也可能说明了离子交换机制在针铁矿吸附焦磷酸根的过程中起到了重要的作用^[24]。

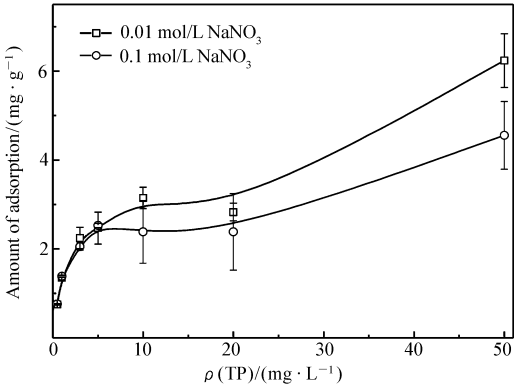


图 2 电解质对吸附的影响

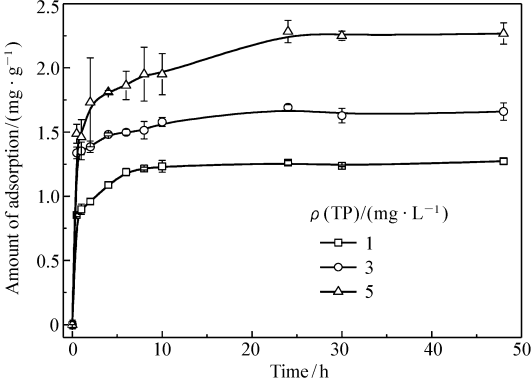


图 3 时间对吸附的影响

Fig. 2 Influence of electrolyte on the adsorption

Solid-to-liquid ratio: 1:1000 (g/mL); temperature: 293.15 K; pH = 7.97

Fig. 3 Influence of time on the adsorption

Solid-to-liquid ratio: 1:1000 (g/mL); temperature: 293.15 K; pH = 7.97

2.3 吸附动力学

吸附时间的影响是吸附剂要考察的重要因素之一,图 3 描述了针铁矿对不同浓度(1、3、5 mg/L)焦磷酸根 48 h 之内的去除情况。结果表明,不同浓度下针铁矿对焦磷酸根的吸附有相同的趋势。针铁矿在前 1 h 内吸附容量增长较快,这是由于在短时间内该吸附剂表面的空位较多,磷酸根离子能迅速占据该空位;随着时间的延长,吸附容量增加并趋于吸附平衡,吸附剂表面空位越来越少,吸附剂与磷酸根离子间的库伦引力减小,阴离子间的库伦斥力增大,从而导致吸附容量增长较慢,然后达到了平衡。所以此实验为保证针铁矿的充分吸附,吸附反应时间定为 24 h。

为了深入探索吸附机制,本文分别用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对实验数据进行拟合,其公式如下^[25]:

拟一级动力学线性方程式:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{1}$$

式中, q_e (mg/g) 和 q_t (mg/g) 分别为吸附平衡时的吸附量和时间 t 时的吸附量,而 k_1 (min^{-1}) 是吸附的拟一级速率常数。

拟二级线性方程形式:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{2}$$

式中, k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) 是平衡的拟二级吸附速率常数。

拟合所得参数列于表 1 中,由表 1 可看出,拟二级速率方程相关系数 R^2 均大于 0.99,计算所得的平衡吸附量也更接近实验值,这表明针铁矿对焦磷酸根的吸附更适合用拟二级速率方程来描述。而相比之下,拟二级速率方程能更真实的反应吸附过程中的外部传质、内部扩散和表面吸附等全过程^[26]。

表 1 针铁矿对焦磷酸根的吸附动力学拟合参数

Table 1 Fitting parameters of kinetic models of pyrophosphate adsorbed on goethite						
$\rho(\text{TP})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Pseudo first-order equation			Pseudo second-order equation		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_2/min^{-1}	R^2
1	0.51	0.004 4	0.988	1.25	0.000 034	0.997
3	0.35	0.002 2	0.949	1.67	0.000 044	0.999
5	0.70	0.001 4	0.930	2.00	0.000 029	0.999

2.4 吸附热力学

较高的温度会加速焦磷酸根的分解,所以本实验分别在 278.15、283.15、288.15 和 293.15 K 温度下进行了针铁矿对焦磷酸根的吸附实验,吸附曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着温度升高,针铁矿对焦磷酸根的吸附量增大。同时分别对图中数据进行了 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线数据拟合,拟合结果列于表 2。

Langmuir 等温线性方程^[27]:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{\rho_q}{q_m}$$
 (3)

式中, $\rho_e(\text{mg/L})$ 和 $q_e(\text{mg/g})$ 分别是吸附平衡浓度和平衡吸附量; q_m 是单层的最大吸附量 (mg/g), $b(\text{L/mg})$ 是 Langmuir 吸附常数。

Freundlich 等温线性方程^[28]:

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg \rho_e$$
 (4)

式中, K_f 和 n 是 Freundlich 常数,分别表征吸附能力和吸附强度。

由表 2 所列 Freundlich 和 Langmuir 拟合的相关系数可以看出,Langmuir 模型 ($R^2 > 0.989$) 对针铁矿吸附焦磷酸根有更好的适用性。Freundlich 拟合参数中 K_f 和 n 均比较大,其中 $n > 1$,则可以认为针铁矿吸附焦磷酸根的反应易于发生。且随着温度的升高, K_f 和 n 均逐渐增大,则说明升温有利于吸附的进行^[26],这也和 Langmuir 模型计算出的最大吸附量 q_m 趋势一致。

表 2 针铁矿对焦磷酸根的 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Freundlich and Langmuir models of pyrophosphate adsorbed on goethite						
Temperature/K	Langmuir constants			Freundlich constants		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K_f	n	R^2
278.15	1.90	3.65	0.999	1.35	6.51	0.928
283.15	2.21	2.02	0.998	1.51	7.05	0.996
288.15	2.41	1.59	0.995	1.57	6.46	0.998
293.15	2.75	1.14	0.989	1.63	5.68	0.977

2.5 吸附机理

针铁矿吸附前后的 X 射线衍射 (XRD) 对比图谱如图 5 所示。吸附前的针铁矿和针铁矿标准卡片 (JCPDS 卡片 29-0713) 较为匹配,峰的位置基本一样,峰的强度相似,说明合成针铁矿结晶良好,并测得针铁矿的比表面积为 $28.62 \text{ m}^2/\text{g}$ 。进一步对比可以看出,吸附焦磷酸根前后的针铁矿峰位基本一致,说明吸附过程中针铁矿并没有转变成新的物质。但是吸附后的针铁矿峰强普遍减弱,这可能是吸附过程中针铁矿的表面有一定的改变,从而影响了样品中针铁矿的物质纯度。

对未吸附焦磷酸根和吸附焦磷酸根后的针铁矿进行了红外光谱分析 (FT-IR),分析结果如图 6 所示,合成针铁矿的红外谱图与前人报道一致^[20]。吸附前后的针铁矿在 3100 cm^{-1} 波段附近都有强度很大的宽峰,这是针铁矿游离羟基 ($-\text{OH}$) 和水合基的吸收峰。比较吸附前后的红外谱图,吸附后的针铁

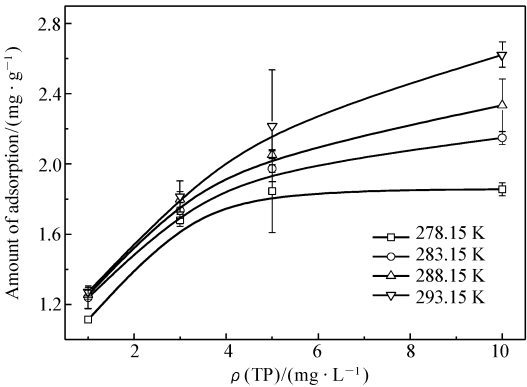


图 4 温度对吸附的影响

Fig.4 Influence of temperature on the adsorption
Solid-to-liquid ratio:1:1000 (g/mL); pH = 7.97

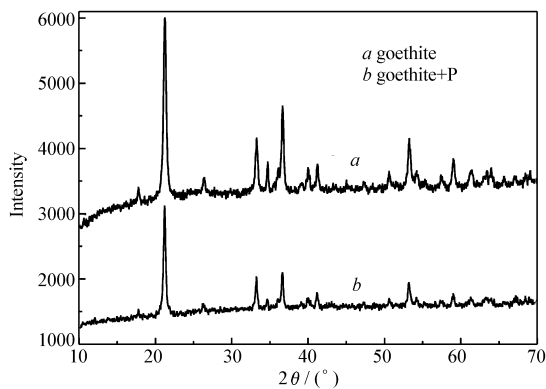


图5 未吸附和吸附焦磷酸根后的针铁矿 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of pure goethite and goethite after pyrophosphate adsorption

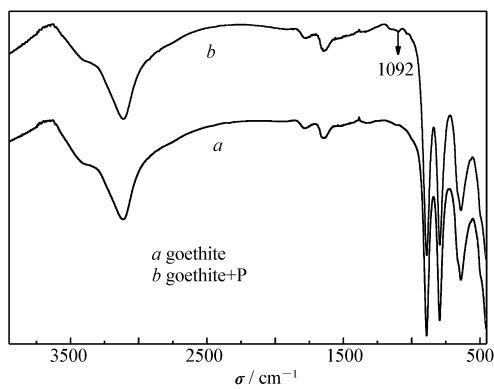


图6 未吸附和吸附焦磷酸根后的针铁矿 FT-IR 图谱
Fig.6 FT-IR spectra of pure goethite and goethite after pyrophosphate adsorption

矿在 1092 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰,这属于 P—O 的伸缩振动峰^[29],表明了针铁矿吸附焦磷酸根后表面基团的变化。

图7为针铁矿吸附焦磷酸根前后的扫描电子显微镜(SEM)和X射线能谱(EDS)图像。从SEM照片中可以看出,吸附前针铁矿主要呈针状晶体分布,单分散不团聚,表面光滑没缺陷,结晶度很高;吸附后针铁矿表面覆盖了一层物质。对比吸附前后针铁矿样品微区的EDS能谱可以看出,吸附后针铁矿表面出现了P的能谱峰。表明吸附过程中针铁矿的表面发生了明显变化,结合吸附动力学分析以及XRD和红外光谱分析可推测,针铁矿对焦磷酸根的吸附可能是焦磷酸根在针铁矿表面发生了络合反应与物理吸附协同作用的结果。

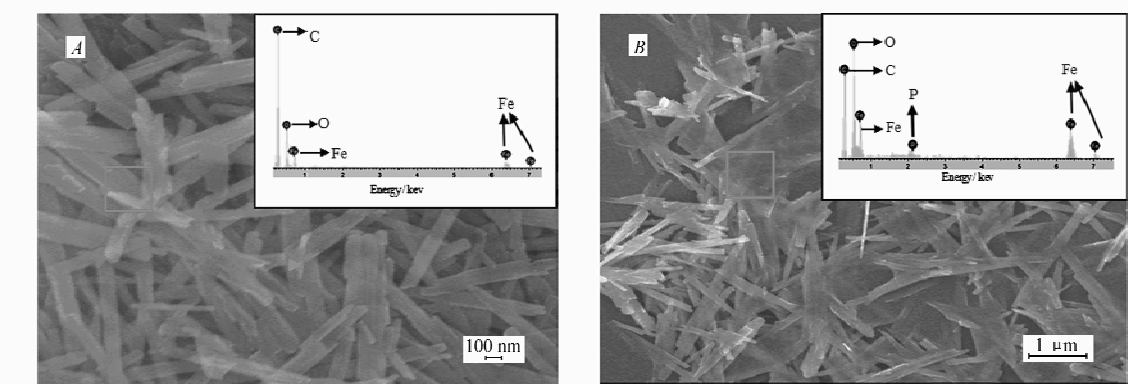


图7 未吸附(A)和吸附焦磷后(B)针铁矿的SEM照片和EDS能谱
Fig.7 SEM images and EDS spectra of original(A) and pyrophosphate adsorpted(B) goethites

3 结 论

利用合成的针铁矿开展了对焦磷酸根吸附性能研究,研究了不同实验条件下针铁矿对焦磷酸根的吸附影响。发现 pH 值升高以及电解质浓度增大,对应针铁矿对焦磷酸根的吸附量减小;同时发现针铁矿对焦磷酸根的吸附更加符合准二级动力学和 Langmuir 模型,说明吸附过程并不是单一的物理吸附。在此基础上,通过对吸附前后针铁矿进行的XRD、FT-IR、SEM/EDS表征,发现吸附过程中针铁矿内部并没有发生改变,但针铁矿表面发生明显变化,从而揭示出表面络合反应与物理吸附协同作用是针铁矿对焦磷酸根的主要吸附机制。

参 考 文 献

[1] Barca C, Gerente C, Meyer D, *et al.* Phosphate Removal from Synthetic and Real Wastewater Using Steel Slags Produced in

- Europe[J]. *Water Res*, 2012, **46**(7):2376-2384
- [2] Yan Y, Sun X, Ma F, *et al.* Removal of Phosphate from Wastewater Using Alkaline Residue[J]. *J Environ Sci*, 2014, **26**(5):970-980.
- [3] ZHOU Jishi. Mechanism and Synergistic Effect on Capture of Polyphosphate by Polynary Layered Double Hydroxide(LDH) [D]. Shanghai:Shanghai University, 2011(in Chinese).
周吉峙. 多元 LDH 层状双氢氧化物捕集多聚磷酸盐的机制和协同效应[D]. 上海:上海大学, 2011.
- [4] LIU Zhigang, YU Jingjing, LI Tie, *et al.* Study on the Form of Phosphorus in Urban Sewage Treatment Plant[J]. *Water Wastewater Eng*, 2011, **37**(2):50-53(in Chinese).
刘志刚, 虞静静, 李铁, 等. 城市污水处理厂磷的形态变化规律研究[J]. 给水排水, 2011, **37**(2):50-53.
- [5] Kulaev I S, Vagabov V, Kulakovskaya T. The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates[M]. John Wiley & Sons, 2005:90-93.
- [6] ZHENG Yiyun, ZHOU Boqing, LI Qin. Present Status and Development of Corrosion Inhibitors for Water Treatment[J]. *Corros Sci Prot Technol*, 2004, **16**(2):101-104(in Chinese).
郑逸云, 周柏青, 李芹. 水处理缓蚀剂应用现状与发展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, **16**(2):101-104.
- [7] XU Wenwen. The Preliminary Study of Polyphosphates on the Quality of Cultured Lateolabrax Japonicus[D]. Zhejiang: Zhejiang Gongshang University, 2010(in Chinese).
许雯雯. 多聚磷酸盐对养殖鲈鱼品质影响的初步研究[D]. 浙江:浙江工商大学, 2010.
- [8] WANG Yingying, GAO Hua, ZHANG Huizhen, *et al.* Determination of Polyphosphates in Aquatic Products by Ion Chromatography[J]. *Qingdao Univ(E&T)*, 2011, **26**(2):74-78(in Chinese).
王莹莹, 高华, 张辉珍, 等. 离子色谱法测定水产品中的多聚磷酸盐[J]. 青岛大学学报:工程技术版, 2011, **26**(2):74-78.
- [9] EUROPA Food Safety-Rapid Alert System for Food and Feed(RASFF)[OL]. 2015-08-20. EU. http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/archive_en.htm.
- [10] Yao Y, Gao B, Inyang M, *et al.* Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugar Beet Tailings[J]. *J Hazard Mater*, 2011, **190**(1):501-507.
- [11] Xi B, Zhao Y, Zhang L, *et al.* Return Chemical Sludge Employed in Enhancement of Phosphate Removal from Wastewater[J]. *Desalin Water Treat*, 2014, **52**(34/35/36):6639-6647.
- [12] Yao Y, Gao B, Chen J, *et al.* Engineered Carbon(Biochar) Prepared by Direct Pyrolysis of Mg-accumulated Tomato Tissues:Characterization and Phosphate Removal Potential[J]. *Bioresour Technol*, 2013, **138**:8-13.
- [13] Long F, Gong J L, Zeng G M, *et al.* Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Magnetic Fe Zr Binary Oxide[J]. *Chem Eng J*, 2011, **171**(2):448-455.
- [14] de-Bashan L E, Bashan Y. Recent Advances in Removing Phosphorus from Wastewater and It's Future Use as Fertilizer (1997-2003)[J]. *Water Res*, 2004, **38**:4222-4246.
- [15] HONG Hanlie, MIN Xinmin. Study on the Surface Chemistry of Minerals by Quantum Chemical Method[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2004:126-130(in Chinese).
洪汉烈, 闵新民. 量子化学方法研究矿物的表面化学[M]. 武汉:中国地质大学出版社, 2004:126-130
- [16] LIU Fan, JIE Xiaolei, HE Jizheng, *et al.* Coordination Forms and Transformations of Phosphate Adsorbed by Goethite Surface on Different pH[J]. *Acta Pedol Sin*, 1997, **34**(4):367-374(in Chinese).
刘凡, 介晓磊, 贺纪正, 等. 不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点[J]. 土壤学报, 1997, **34**(4):367-374.
- [17] SONG Kang. Mechanism of Humic Acid Influence the Adsorption of Phosphate on Goethite[D]. Nanjing:Nanjing Normal University, 2012(in Chinese).
宋康. 腐殖酸对针铁矿吸附磷的影响机理研究[D]. 南京:南京师范大学, 2012.
- [18] Liu H, Chen T, Frost R L. An Overview of the Role of Goethite Surfaces in the Environment[J]. *Chemosphere*, 2014, **103**:1-11.
- [19] MAO Yanpeng. The Mechanism and Mathmatical Model Study on the Interaction Between Iron and Phosphate in Water [D]. Ji'nan:Shandong University, 2012(in Chinese).
毛岩鹏. 水体中铁盐与磷酸盐的相互作用机理及其数学模型研究[D]. 济南:山东大学, 2012.
- [20] Schwertmann U, Cornell R M. Iron Oxides in the Laboratory[M]. New York:Wiley Online Library, 1991.
- [21] Guan X. Adsorption of Phosphates and Organic Acids on Aluminum Hydroxide in Aquatic Environment-Mechanisms and Interactions[D]. Hong Kong:The Hong Kong University of Science Technology, 2005.
- [22] Rashchi F, Finch J A. Polyphosphates: A Review Their Chemistry and Application with Particular Reference to Mineral Processing[J]. *Miner Eng*, 2000, **13**(10):1019-1035.
- [23] Gao Y, Mucci A. Acid Base Reactions, Phosphate and Arsenate Complexation, and Their Competitive Adsorption at the Surface of Goethite in 0.7 M NaCl Solution[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, **65**(14):2361-2378.

- [24] Liu J, Wan L, Zhang L, *et al.* Effect of pH, Ionic Strength, and Temperature on the Phosphate Adsorption onto Lanthanum-doped Activated Carbon Fiber[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, **364**(2):490-496.
- [25] Kajiyoshi K, Sakabe Y. Preparation of a Barium Titanate Thin Film on a Porous Titanium Body by the Hydrothermal-Electrochemical Method[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, **82**(11):2985-2992.
- [26] LI Ying. Interaction Between Heavy Metals, Humic Acid and Clay Particles in Water[D]. Ji'nan: Shandong University, 2010 (in Chinese).
李颖. 水体中重金属, 腐殖酸和粘土颗粒物之间的相互作用研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [27] Kumar K V, Sivasenan S. Comparison of Linear and Non-linear Method in Estimating the Sorption Isotherm Parameters for Safranin onto Activated Carbon[J]. *J Hazard Mater*, 2005, **123**(1):288-292.
- [28] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems[J]. *Chem Eng J*, 2010, **156**(1):2-10.
- [29] Soejoko D S, Tjia M O. Infrared Spectroscopy and X Ray Diffraction Study on the Morphological Variations of Carbonate and Phosphate Compounds in Giant Prawn (*Macrobrachium Rosenbergii*) Skeletons During Its Moulting Period[J]. *J Mater Sci*, 2003, **38**(9):2087-2093.

Adsorption Behavior and Mechanism of Pyrophosphate on Goethite

XIE Fazhi^{a,b*}, SHENG Dandan^a, HU Tingting^a, LI Haibin^a, WANG Xuechun^a, XIE Zhiyong^a

(^a*School of Materials Science and Chemical Engineering; ^bAnhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Anhui Jianzhu University, Hefei 230022, China*)

Abstract In order to study the fate and transport behavior of polyphosphate in water body, the adsorption process of pyrophosphate on synthetic goethite which stably exists in the supergene environment has been studied systematically. The adsorption behaviors under different conditions (pH, electrolyte, time, temperature) were investigated and the adsorption mechanism was discussed. The results indicate that the adsorption capacity decreases from 3.00 mg/g to 0.75 mg/g with the increase of pH from 6.27 to 10.99. The lower the electrolyte concentration, the more favorable to the adsorption. The adsorption characteristic within 48 h was investigated. The adsorption capacity increases rapidly within 1 h, and then reaches the adsorption equilibrium. Moreover, the adsorption capacity increases with the increase of the adsorption temperature. Kinetic models and thermodynamic models were used to analyze the adsorption process, and the results show that the adsorption is in accord with the pseudo second-order equation and Langmuir model. Furthermore, combined with the characterization of materials, the adsorption may be mainly based on surface complexation and physical adsorption.

Keywords goethite; pyrophosphate; adsorption; kinetic; thermodynamic

Received 2015-07-10; Revised 2015-09-11; Accepted 2015-10-22

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21107001), Excellent Young Talents Supportion Plan for University of Anhui Province (2014)

Corresponding author: XIE Fazhi, associated professor; Tel: 0551-63828063; Fax: 0551-63828059; E-mail: fzxie@ahjzu.edu.cn; Research interests: environmental functional materials and water pollution control