

磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ 对水中磷酸盐的吸附研究

王文娟 张海鹏 韩玉香 郑寿荣 许昭怡*

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210023)

摘要: 合成了以 Fe_3O_4 为核, 以 SiO_2 为壳的磁性纳米微粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), 并采用沉淀沉积法将 ZrO_2 包覆到材料表面。通过 XRD、TEM、VSM、 ζ 电位、XPS 和 N_2 吸附/脱附等手段对材料进行表征, 结果表明材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ 上沉积了氧化锆纳米颗粒, 具有超顺磁性, 可在外加磁场作用下实现从水中快速分离。同时系统研究了材料对水中磷酸盐的吸附行为, 结果表明沉积 ZrO_2 使得材料对磷酸盐表现出良好的吸附性能, 并且随着沉积量的增大吸附量增加。吸附等温线符合 Freundlich 方程。吸附动力学可用拟二级动力学模型描述, 吸附速率随磷酸盐初始浓度增加而减小。磷酸盐吸附量随溶液 pH 值的增大而减小, 但几乎不受离子强度影响。

关键字: 磁性氧化锆; 磷酸盐; 吸附; 水污染控制

中图分类号: O614.41⁺2; O614.81⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2726-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.383

Phosphate Adsorption on Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$

WANG Wen-Juan ZHANG Hai-Peng HAN Yu-Xiang ZHENG Shou-Rong XU Zhao-Yi*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment,
Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: We prepared silica-coated core-shell magnetite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) which was subsequently coated by ZrO_2 via the deposition precipitation method. The adsorbents were characterized by X-ray diffraction, transition electron microscopy, vibration sample magnetometer, N_2 adsorption/desorption, zeta-potential measurement, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results demonstrated the adsorbents could be readily separated and recovered under external magnetic field. Additionally, the adsorption capacity for phosphate increased with the amount of ZrO_2 loading, indicating that ZrO_2 is effective adsorption sites for phosphate. The adsorption was fitted well with Freundlich adsorption isotherm and the kinetics was well described by the pseudo-second-order model. Phosphate adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ increased with the decrease in pH value. Negligible influence of the ion strength on phosphate adsorption was observed.

Key words: magnetic ZrO_2 ; phosphate; asorption; water pollution control

过量的营养元素进入水体, 会导致水体的富营养化。已有研究表明, 磷元素是水体富营养化的限制性因素^[1], 因此, 控磷对于防治富营养化尤为重要。吸附除磷技术由于成本低、吸附效率高、可再生循环等优点, 受到广泛关注^[2-3]。常用的吸附除磷材料如工业废渣^[4]、天然材料^[5-6]等对磷的吸附容量有限。近年

来, 将金属氧化物或氢氧化物作为除磷吸附剂取得了显著效果, 特别是铝^[7-8]、钙^[9]、铁^[10-11]、锆^[12-13]的氧化物对磷酸盐均有良好的吸附性能。研究表明氧化锆化学性质稳定, 与其他阴离子相比对磷酸盐具有较高的吸附选择性^[14-15]。Chitrakar^[12]合成了无定形的氢氧化锆, 对磷酸盐的最大吸附量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

收稿日期: 2014-04-09。收修改稿日期: 2014-09-11。

国家自然科学基金(No.21077050, 21277069)、国家“863”计划(No.2012AA062607)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaoyixu@nju.edu.cn Tel: (025)89680370

Chubar 等^[16]用溶胶-凝胶法合成的 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 对磷酸盐的最大吸附量约为 $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著高于其他两种氢氧化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。普遍认为, ZrO_2 对磷酸盐的吸附机制在于 Zr-OH 吸附位点与磷酸根离子的配位作用, 吸附过程中 $-\text{OH}$ 被置换到水体中。为了使材料表面更多的 Zr-OH 暴露出来, Liu 等^[15]合成了中孔氧化锆, 大大提高了吸附剂的比表面积, 对磷酸盐的吸附量也显著提高; 而 Tang^[17]则通过后嫁接的方法将氧化锆负载到中孔硅 SBA-15 表面, 提高活性组分在载体表面的分散性从而使得更多的吸附位点暴露出来, 磷酸盐的吸附量也相应提高。然而, 纳米材料进入水体后很难分离和回收, 还可能造成污染^[18]。如果能将纳米材料磁化, 只要有外加磁场的作用, 就能实现材料的分离和回收^[19]。四氧化三铁具有超顺磁性, 是最常见的磁性物质, 但它在酸性条件下不稳定, 限制了它的广泛应用。二氧化硅的比表面积高、毒性低、生物兼容性强^[20-21], 已成为一种很有前途的磁性四氧化三铁的涂层。并且由于二氧化硅富含硅羟基^[9], 更利于活性物种的沉积。因此, 我们以磁性粒子 Fe_3O_4 为核, 以 SiO_2 为壳, 在合成的纳米核壳结构的基础上, 以硝酸锆作为无机锆源, 用沉淀沉积法将活性物种氧化锆沉积到二氧化硅表面形成 ZrO_2 壳, 将这种材料用于吸附水中的磷酸盐。

1 实验部分

1.1 材料合成

磁核合成^[22]: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.35 g) 溶解在 40 mL 乙二醇中, 加入 3.6 g 醋酸钠和 1 g 聚乙二醇。剧烈搅拌 30 min 后移入 50 mL 水热反应釜中 200°C 下反应 24 h, 自然冷却后产物用乙醇清洗数遍, 60°C 下烘干 6 h。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的合成: 1 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和 1 mL 1,3,5-三甲基苯溶解在 400 mL 去离子水中, 将制备的 0.1 g Fe_3O_4 纳米粒子超声分散其中。随后加入 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 390 mL 去离子水, 60°C 下用机械搅拌器搅拌 30 min。注入 5 mL 正硅酸乙酯 TEOS-乙醇 (体积比为 1:4) 混合溶液进行剧烈搅拌。 60°C 下反应 12 h, 磁性分离后用去离子水和乙醇清洗。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ 合成^[23]: 上述产物充分分散在 100 mL 去离子水和 100 mL 乙醇组成的混合溶液中, 超声溶入一定量 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和尿素 (质量比

1:10)。 90°C 下反应 2 h, 产物磁性分离后分别用水和乙醇清洗 3 次, 真空烘干。根据材料上 ZrO_2 沉积量的大小依次标记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I、II 和 III。

1.2 吸附实验

1.2.1 吸附动力学

取 0.25 g 吸附剂加入到 500 mL PO_4^{3-} 初始浓度为 $2, 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液中, 25°C 恒温条件下机械搅拌并计时, 于不同时间取样, 紫外分光光度计在 700 nm 处^[5]检测样品的 PO_4^{3-} 浓度 C_t , 吸附量 q_t 用式(1)计算:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

1.2.2 吸附等温线:

取 PO_4^{3-} 初始浓度 $0 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液 40 mL, 加入 20 mg 吸附剂, 调节 pH 至 6.0 ± 0.2 , 25°C 恒温条件下震荡 48 h, 吸附平衡后磁性分离。检测上清液的 PO_4^{3-} 浓度, 平衡吸附量 q_e 用式 (2) 计算。以 $q_e \sim C_e$ 作图得到吸附等温线。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

1.2.3 离子强度和 pH 的影响

取不同浓度 ($0, 0.01$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 NaCl 溶液做背景液, 配制一系列 PO_4^{3-} 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液 40 mL, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 调节 $\text{pH}=2 \sim 11$, 25°C 恒温震荡 48 h, 磁性分离后分析上清液 PO_4^{3-} 浓度。

1.3 材料表征

形貌分析采用日本 JEOLJEM-200CX 型透射电子显微镜; 粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析使用 Rigaku D/max-RA 粉末衍射仪测定。元素分析使用美国热电 ARL9800 型 X 射线荧光光谱仪; XPS 采用日本 UIVAC-PHI5000VersaProbe 电子能谱仪; 磁性强度采用美国 Lake Shore VSM 7410 型磁强仪进行测量; 比表面积和孔径分布在美国 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪上分析。

ζ 电位测定: 取 0.2 g 吸附剂超声分散在 500 mL KCl ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中, 分装在 10 个小瓶中, 分别用酸碱调节到 $\text{pH} 2 \sim 11$, 静置过夜, 用美国 ZetaPALS 测定电位, pH 计测定稳定后溶液的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

图 1 是材料的透射电镜照片, (a) 中显示合成的 Fe_3O_4 呈球形, 粒径 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 不等。(b) 中清晰显

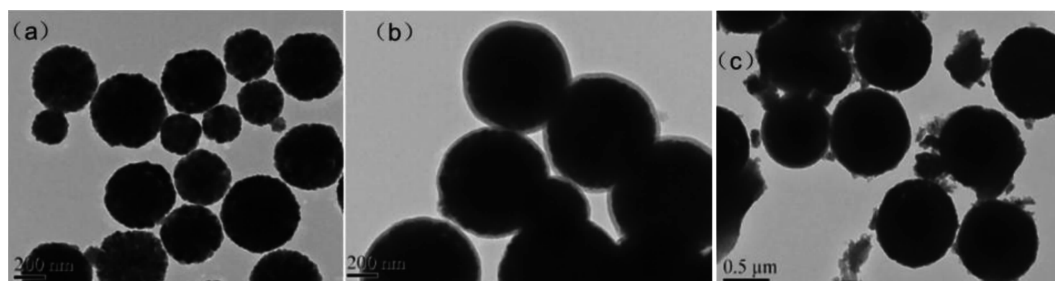


图 1 材料(a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 的 TEM 图
Fig.1 TEM images of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I

表 1 材料的结构参数

Table 1 Structural properties of the samples

Sample	ZrO ₂ content ^a / wt%	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size / nm	Pore volume ^b / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	—	80.03	5.23	0.10
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I	12.88	102.83	3.45	0.08
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ II	25.64	147.12	2.81	0.10
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ III	48.27	163.86	2.69	0.07

^a Determined by X-ray fluorescence; ^b Total pore volume, determined at $P/P_0=0.97$

示了在磁核的表面包裹了一层半透明的 SiO_2 壳,厚度在 20~40 nm 之间,颗粒粒径有所增大。而(c)图以氧化锆沉积量 (XRF 检测) 12.88wt% 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 为对象,观察到半透明的二氧化硅层已被完全覆盖,由沉积前光滑的球体变成了粗糙表面,颗粒进一步增大,表明氧化锆粒子成功沉积在 SiO_2 壳表面覆盖了硅壳。材料的结构参数列于表 1。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 的比表面积由锆化前的 $80.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 $102.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,并且随着沉积量的增大,材料的比表面积也相应增加。

图 2 是材料在沉积氧化锆前后的 X 射线衍射图谱,其中在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 XRD 图中,能清晰观察到 $2\theta=30.1^\circ$, 35.54° , 43.18° , 53.76° , 57.6° 和 62.7° 时有明显的衍射峰,如(a)所示,表明了磁铁矿的立方尖晶石结构^[24],同时也说明包覆 SiO_2 没有影响磁铁矿的晶型结构;材料表面未观察到硅的衍射峰,表明 SiO_2 以无定型的形式存在。沉积了氧化锆的材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 如图(b),磁铁矿衍射峰的峰强均有所降低,在 $2\theta=30^\circ$ 有一个较宽的衍射峰,标志着无定型的氧化锆的形成^[25]。

图 3(a)是材料沉积 ZrO_2 前后的磁化曲线,锆化前材料的饱和磁性强度为 $65.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,随着氧化锆沉积量的增大,饱和磁强不断降低。可以看出氧化锆的加入明显减弱了材料的磁性,但材料仍具有良好

的超顺磁性。也有文献指出,进一步调整磁铁矿的含量能够改变吸附剂的磁化强度^[26]。图 3(b)中显示材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 在外加磁场作用下从水中分离的效果十分明显。

图 4 为材料沉积氧化锆前后的电子能谱(XPS)全谱图,以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 为对象,主要观察到 $\text{Zr}3d$ 和 $\text{Si}2p$ 峰。可以看出在沉积了氧化锆之后,谱图中出现了明显的 $\text{Zr}3p$ 和 $\text{Zr}3d$ 峰。与沉积前相比, $\text{Si}2s$ 和 $\text{Si}2p$ 峰明显减弱甚至已分辨

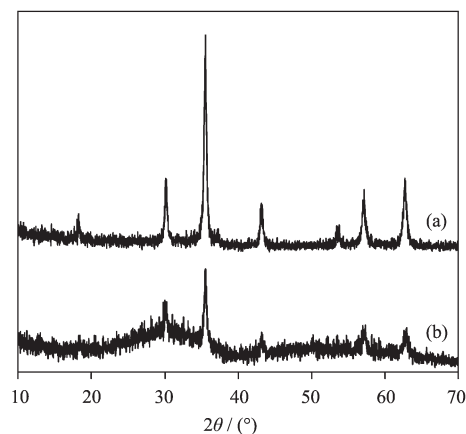


图 2 材料(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I

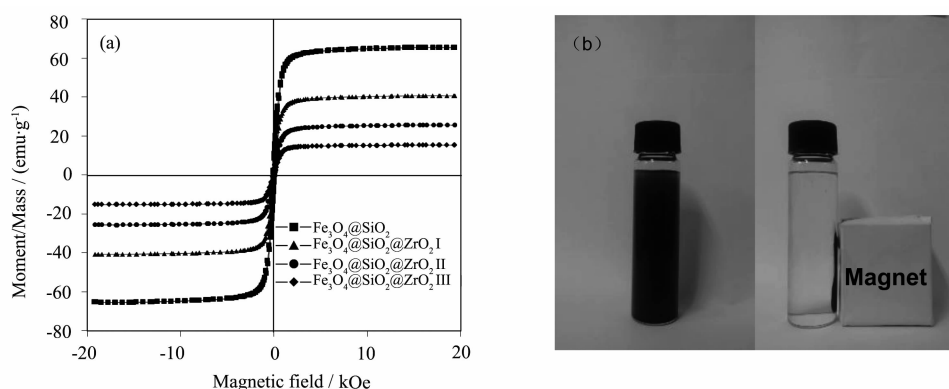


图 3 (a)材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I、II、III 的磁滞曲线;(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 在外加磁场下的磁性分离效果
Fig.3 (a) Magnetization curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I, II, III; (b) Separation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I particles under external magnetic field

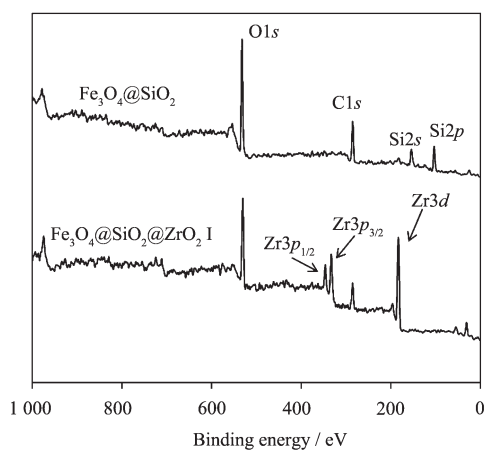


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 的 XPS 全谱图
Fig.4 XPS survey spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I

不出。由此可知氧化锆粒子成功的沉积到材料的 SiO_2 壳上,呈现完全的包覆效果。

材料的 ζ 电位如图 5 所示,氧化锆的引入使得材料的等电点变化明显,从 pH 2 增大到 6.5 左右。这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 由硅壳包裹,等电点与 SiO_2 (IEP2.0)^[27]一致。沉积了具有较高等电点的氧化锆后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 的等电点明显增加了,十分接近 ZrO_2 的等电点(IEP6.7)^[28]。可以看出随着溶液 pH 的升高,材料的表面电荷减少。这是因为 SiO_2 壳表面含有丰富的硅羟基,沉积氧化锆之后形成的 ZrO_2 壳上含有锆羟基,提高 pH 都会使材料表面的羟基去质子化。

2.2 吸附动力学

材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 对磷酸盐的吸附动力学结果如图 6 所示,初始浓度分别为 2.0 和 20.0

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可以看出,低浓度下吸附非常快,30 min 即达到吸附平衡,高浓度下则需要 800 min。对吸附过

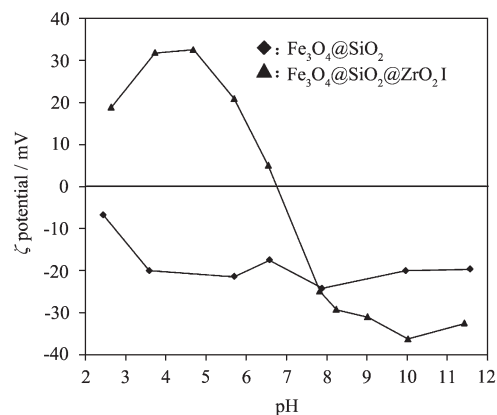


图 5 材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 的 ζ 电位图
Fig.5 ζ potentials of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I as a function of pH

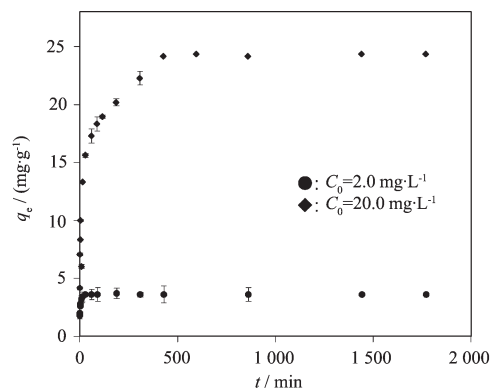


图 6 不同初始浓度下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 对磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig.6 Phosphate adsorption to $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I at varied initial phosphate concentrations

表 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 对磷酸盐吸附的拟一级和拟二级动力学参数结果Table 2 Fitting parameters of phosphate adsorption to $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I using pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{\text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	First order kinetics			Second order kinetics		
		$k_1 / (\text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
2	3.60	4.46×10^{-2}	2.00	0.89	0.37	3.59	0.99
20	24.36	6.90×10^{-3}	14.55	0.89	2.3×10^{-3}	24.57	0.99

程分别用拟一级(式 3)^[29]和拟二级(式 4)^[30]动力学方程进行拟合:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

其中 q_e 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t 为 $t(\text{min})$ 时刻的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别为拟一级动力学和拟二级动力学速率常数。拟合参数列于表 2 中, 拟合结果表明平衡吸附量随着初始浓度的增加而增加, 而初始浓度越低, 材料对磷酸盐的吸附速率越快。这是因为随着初始浓度增加, 材料表面的氧化锆活性位逐渐被占据而饱和, 同时氧化锆内部的吸附位点又难以迅速到达, 需要一个内部扩散的过程, 以致影响了整个吸附进程。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I 对磷酸盐的吸附符合准二级动力学模型, 相关系数均高于 0.99, 并且拟合得到的平衡吸附量与实验数据非常接近。

2.3 吸附等温线

图 7(a) 为沉积 ZrO_2 前后材料对磷酸盐的吸附等温线结果。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 本身对磷酸盐几乎没有吸附; 实验合成的一系列 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$, 氧化锆沉积量不同, 均对磷酸盐有高吸附容量, 且吸附量随氧化锆沉积量的增大而提高。其中沉积量为 25.64wt% 的材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ II 对磷酸盐吸附量与 Liu

等^[12]报道的无定型氧化锆吸附量相当, 侧面证实了材料表面无定型氧化锆的形成。结合 XRF 数据将吸附量按式(5)进行氧化锆含量标化:

$$q_e' = q_e / w \quad (5)$$

其中, $q_e'(\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{ZrO}_2}^{-1})$ 指经氧化锆含量标化后的磷酸盐吸附量; $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为平衡吸附量; $w(\text{wt}\%)$ 为各个材料表面氧化锆的沉积量。结果如图 7(b) 所示, 氧化锆沉积量最小的 I 号材料, 单位质量氧化锆的吸附量最大; 随着沉积量的增大, 磷酸盐的平衡吸附量有所降低, 这可能是因为随着氧化锆的不断沉积, 材料表面的部分氧化锆粒子粒径增大, 活性位点被包埋在内部, 没有充分暴露出来, 单位质量的吸附剂表面可利用的作用位点相对减少, 从而导致了氧化锆的利用率下降。

材料的吸附等温线能用 Freundlich 方程(式 6)^[31]拟合:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

其中 $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为平衡吸附量, $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为平衡浓度, K_f 是表征吸附剂吸附能力的特征常数, n 是反映吸附剂吸附强度的线性指数。拟合结果列于表 3, 可知吸附等温线符合 Freundlich 模型, 表明磷酸盐在吸附剂表面呈现非匀质吸附的特性, 这是材料表面的氧化锆活性位点分布不均匀造成的。计算得到

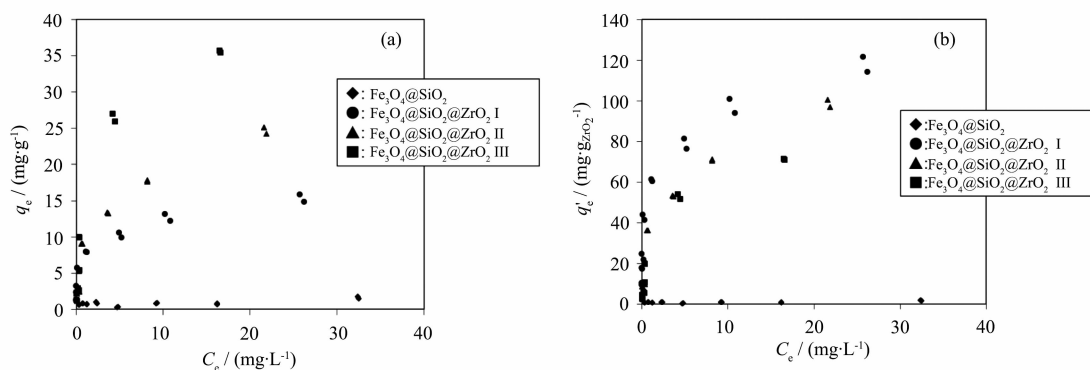
图 7 (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ 的吸附等温线; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ 经氧化锆标化后的吸附等温线Fig.7 (a) Phosphate adsorption isotherms and (b) ZrO_2 content normalized phosphate adsorption isotherms of the samples

表 3 Freundlich 模型拟合参数
Table 3 Regression equations for Freundlich isotherms

Adsorbents	K_f	n	R^2
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ I	7.81	5.08	0.96
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ II	8.88	3.00	0.97
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ III	12.85	2.52	0.99

^a Determined by X-ray fluorescence
的 n 值均大于 1, 表明吸附行为属于优惠型吸附。材料的 K_f 随氧化锆沉积量的增大而相应增加, 表明对磷酸盐的吸附能力也是依次增大的。拟合结果同时也表明材料表面的氧化锆粒子是提高磷酸盐吸附量的主要原因。

将 3 种不同氧化锆沉积量的磁性材料进行比较, 可以看出在相同平衡浓度下沉积量最大的 III 号材料对磷酸盐的吸附量最大, 吸附效果最好。但经氧化锆含量标化之后, 沉积量最小的 I 号材料单位质量氧化锆的利用率最高, 并且磁性强度最大, 能够保证良好的磁分离效果, 考虑到吸附效率和合成成本, I 号材料的氧化锆沉积量更优。在实际工程应用中应该根据具体的去除要求, 选择适宜的氧化锆沉积量。

2.4 pH 值和离子强度的影响

以 I 号材料为对象考察 pH 值与离子强度对吸附的影响, 结果如图 8 所示。pH<6 时吸附量最大, 为 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。pH>6 时吸附量随 pH 值的增高而减小。这是由于 pH 值低于材料等电点时, 吸附剂表面质子化带正电, 能与带负电的磷酸根阴离子相互吸引; 随着 pH 值的增大吸附剂表面逐渐脱质子化呈负电性, 静电排斥增加, 使得吸附量有所降低; 当 pH 值进一步升高时, 溶液中的 OH^- 与磷酸根阴离子形成

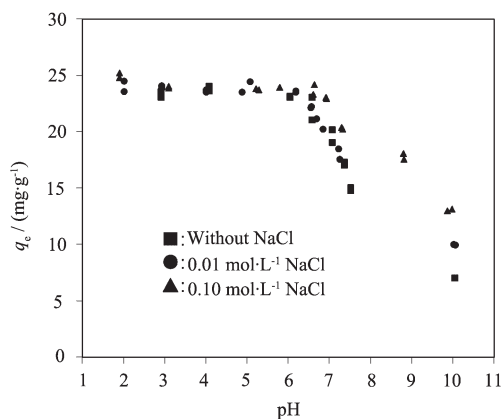


图 8 pH 值和离子强度对磷酸盐吸附的影响

Fig.8 Effect of solution pH value and ionic strength on phosphate adsorption

竞争吸附, 同时静电排斥作用进一步增强, 导致了磷酸盐吸附量的迅速降低。pH 值影响实验还表明, 在高 pH 值条件下, 材料对磷酸盐的吸附量很低。因此可以在碱性条件下对吸附饱和的吸附剂进行脱附再生, 材料的循环再生性能还有待进一步的实验验证。另外在 pH 2~10 范围内, 离子强度几乎不影响吸附过程, 只是在高 pH 值时略微增强磷酸盐在材料表面的吸附, 表明整个吸附过程是受表面络合模型控制的^[32]。

3 结 论

本文采用沉淀沉积法将氧化锆粒子包覆到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 上。利用 XRD、TEM、XPS 和 N_2 吸附/脱附等手段对材料进行表征, 结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ 上沉积了氧化锆颗粒。材料在外加磁场作用下能实现快速的磁性分离, 饱和磁强随沉积量的增大而减小。吸附试验证明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷酸盐不具有吸附效应, 但在沉积了 ZrO_2 之后, 吸附量显著增加, 沉积量越大材料对磷酸盐的吸附性能越强, 表明材料表面的氧化锆粒子是提高磷酸盐吸附量的主要原因。经氧化锆含量标化后, 吸附量越大, 单位质量的氧化锆利用率越低。在实际应用当中, 可以根据去除要求, 选择适宜的氧化锆沉积量。材料对磷酸盐的吸附行为符合 Freundlich 模型, 吸附动力学行为符合拟二级动力学模型。材料对磷酸盐的吸附受离子强度影响较小, 但溶液的 pH 值会显著影响吸附过程。随着溶液 pH 值的升高, 吸附量不断降低。

参考文献:

- [1] Smil V. *Annu. Rev. Energy. Environ.*, **2000**, *25*:53-88
- [2] Guo Y, Zhu Z, Qiu Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, *237-240*:239-240
- [3] DING Wen-Ming(丁文明), HUANG Xia(黄霞), ZHANG Li-Ping(张力平). *Environ. Sci. (环境化学)*, **2003**, *24*(5):110-113

- [4] Ugurlu A, Salman B. *Environ. Int.*, **1998**,**24**:911-918
- [5] Dimirkou A, Ioannou A, Doula M. *Adv. Colloid Interfac.*, **2002**,**97**:37-61
- [6] Gan F Q, Zhou J M, Wang H Y, et al. *Water Res.*, **2009**,**43**: 2907-2915
- [7] Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**,**257**:135-140
- [8] Rajan S S S. *Nature*, **1975**,**253**:434-436
- [9] Yin H, Yun Y, Zhang Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**198**: 362-369
- [10] Daou T J, Begin-Colin S, Greneche J M, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:4494-4505
- [11] Zhao H S, Stanforth R. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**,**35**: 4753-4757
- [12] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**,**297**:426-433
- [13] ZONG En-Ming(宗恩敏), WEI Dan(魏丹), HUAN Zhong-Ke (还中科), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(5):965-972
- [14] Liu H, Sun X, Yin C, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2008**,**151**: 616-622
- [15] Awual M R, Jyo A, Ihara T, et al. *Water Res.*, **2011**,**45**: 4592-4600
- [16] Chubar, N I, Kanibolotsky, V A, Strelko V V, et al. *Colloids Surf., A.*, **2005**,**255**(3):55-63
- [17] Tang Y Q, Zong E M, Wan H Q, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**155**:192-200
- [18] Borm P J A, Robbins D, Haubold S, et al. *Part. Fibre Toxicol.*, **2006**,**3**(11):1-35
- [19] WANG Jia-Hong(王家宏), ZHENG Shou-Rong(郑寿荣), LIU Feng-Ling(刘凤玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(10):1761-1767
- [20] Wang D P, Zeng H C. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**:4886-4899
- [21] Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:3216-3251
- [22] Cheng G, Liu Y L, Wang Z G, et al. *J. Mater. Chem. B.*, **2013**,**1**:36613669
- [23] Shao Y, Xu Z Y, Wan H Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**,**179**:135-140
- [24] Yang T Z, Shen C M, Gao H J. *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, **109**:23233- 23236
- [25] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**313**:53-63
- [26] Zhao W R, Gu J L, Zhang L X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:8916-8917
- [27] Rosenholm J M, Czuryrskiewicz T, Kleitz F, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**:4315-4323
- [28] Shan Y, Gao L. *Nanotechnology*, **2005**,**16**:625-630
- [29] Trivedi H C, Patel V M, Patel R D. *Eur. Polym. J.*, **1973**,**9**: 525-531
- [30] Ho Y S, McKay G. *Process Biochem.*, **1999**,**34**:451-465
- [31] Bilgili M S. *J. Hazard. Mater.*, **2006**,**137**:157-164
- [32] Hsia T H, Lo S L, Lin C F, et al. *Colloid Surf. A*, **1994**,**85**: 1-7