

粉煤灰磁性吸附剂的制备及磷吸附机理

李建军^{*,1,2} 但宏兵¹ 谢 蔚¹ Islam Nazrul² 杨露敏¹ 叶先康¹ 朱金波¹

(¹ 安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

(² 伍伦贡大学超导与电子材料研究所, 澳大利亚, 伍伦贡 2500)

摘要: 通过化学沉淀法制备了 CMS@La₂O₃ 磁性磷吸附剂。结构及磁性表征显示, 氧化镧较均匀的包覆在粉煤灰磁珠表面; 样品的比磁化强度达 20.35 emu·g⁻¹, 可实现高效磁分离。利用钼酸铵分光光度法对所得磁性吸附剂的磷吸附性能进行了试验研究。研究表明, 其最高磷比饱和吸附量可达 19.50 mg·g⁻¹, 吸附时间、pH 值、共存阴离子等因素对磷吸附效果均具有显著影响。吸附动力学拟合表明, CMS@La₂O₃ 对含磷离子的吸附符合准二级动力学方程, 以化学吸附为主, 磁性吸附剂对含磷离子的吸附反应过程可由 La₂O₃ 表面羟基化-离子交换模型解释。吸附磷后的 CMS@La₂O₃ 吸附剂经处理后可多次循环使用。

关键词: 磁性吸附剂; 粉煤灰磁珠; 氧化镧; 磁分离; 磷吸附; 表面羟基化-离子交换

中图分类号: O647.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)08-1455-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.181

Synthesis and Phosphorus Adsorption of Coal-Fly-Ash Magnetic Adsorbents

LI Jian-Jun^{*,1,2} DAN Hong-Bing¹ XIE Wei¹ Islam Nazrul² YANG Lu-Min¹ YE Xian-Kang¹ ZHU Jin-Bo¹

(¹Department of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

(²Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, Wollongong 2500, Australia)

Abstract: Magnetic phosphorus adsorbent coal-fly-ash magnetic sphere@La₂O₃ (CMS@La₂O₃) was synthesized by a chemical precipitation method, using CMS as magnetic core. Structural and magnetic characterization shows that Lanthanum oxide is uniformly coated on the surface of CMSs. The magnetism of the prepared CMS@La₂O₃ is measured as 20.35 emu·g⁻¹, which is strong enough for effective magnetic separation. The P adsorption performance of the CMS@La₂O₃ was investigated by the ammonium molybdate spectrophotometric method. It is found that the P adsorption of CMS@La₂O₃ is closely related to the adsorption time, pH value, and coexisting anions in the wastewater. The highest P adsorption was measured as 19.50 mg·g⁻¹. CO₃²⁻ and SO₄²⁻ in the waste water could sharply reduce the P adsorption even in a very low concentration by occupying the P-adsorption site on the La₂O₃ surface, while the existing of Cl⁻ ions has very little effect on the P adsorption. The P adsorption of CMS@La₂O₃ is well accordant with the pseudo-second order kinetics equation, indicating that it is dominated by the chemical adsorption. The adsorption reaction could be explained by the “surface hydroxylation-ion exchange” model on the La₂O₃ surface. The used CMS@La₂O₃ adsorbent could be recycled for several times after appropriate treatment.

Keywords: magnetic adsorbent; coal-fly-ash magnetic sphere; lanthanum oxide; magnetic separation; P adsorption; surface hydroxylation-ion exchange

收稿日期: 2018-02-28。收修改稿日期: 2018-05-20。

国家自然科学基金(No.51374015)和安徽省高校自然科学研究重点研究项目(No.KJ2016A189)资助。

*通信联系人。E-mail: ljhero4@gmail.com

0 引言

氮、磷等元素的含量超标是造成水体富营养化的主要原因^[1]。研究表明,藻类等水生植物对氮、磷的需求比例符合经验公式 $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P^{[2]}$,即氮、磷物质的量之比为 16:1。依据 Leibig 最小化法则 (Leibig law of the minimum)可知,磷含量对水体富营养化的影响更为敏感^[3],在治理水体富营养化方面,除磷比脱氮见效更快。现有的污水除磷方法包括化学沉淀、生物转换及电解法等^[4-5],这些方法虽具有一定的除磷效果,但仍存在除磷效果不稳定、污泥产生量大、适用性不广等不足。在此背景下,吸附法成为颇具潜力的除磷方法。现有磷吸附剂包括有机高分子类和无机金属氧化物及其盐类。近年来,新型无机磷吸附剂以比表面积大、吸附速度快、性能与结构稳定等特点成为研究热点^[6-7],其中,含镧化合物的磷吸附性能尤为突出。镧系磷吸附剂对水中的含磷离子具有良好吸附能力,不但选择性好,而且适用于低浓度含磷离子的吸附;其吸附磷后的产物对酸碱环境适应性好,不易产生二次污染;镧离子的生物无毒性突出,有利于水资源的循环利用。镧系磷吸附剂的研究主要集中在纳米镧化合物^[8]、镧化合物/非金属(高分子)复合材料^[9-10]、负载型镧吸附剂等方面,其中,镧负载膨润土^[11-12]研究最深入,部分产品已实现工业应用。镧负载沸石/多孔材料^[12-14]及镧负载新型碳材料的研究方兴未艾,促使磷吸附性能不断提高^[15-16]。为提高氧化镧/氢氧化镧的磷吸附性能,一些小组开始研究金属离子共掺杂的 $(La,M)O_x$ 的镧系吸附剂^[17]。

由于吸附法除磷要求吸附剂具有较大的比表面积并能较好的悬浮在水体中,因此磷吸附剂一般采用微细颗粒,由此造成吸附剂固液分离困难,此难题成为制约吸附法广泛应用的瓶颈之一。近年来,一些研究者将磁分离技术引入污水处理中,以期利用磁场力促进吸附剂的固液分离^[18]。这些研究多以化学合成的纳米 Fe_3O_4 作为磁核^[19-21]。由于纳米 Fe_3O_4 合成工艺较复杂、生产成本和保存条件要求高且易造成二次污染,在一定程度上限制了磁性磷吸附剂的广泛应用,因此寻找清洁廉价的磁核材料非常必要。粉煤灰磁珠来源于工业固废粉煤灰,来源广泛、价格低廉,由于其具有孔隙丰富、磁性强等特点,因而在重介质选煤、污水处理以及磁性复合材料制备等领域具有应用潜力^[22-23]。如果将粉煤灰磁珠用作磁核处

理则可望克服纳米磁核的不足,为磁性磷吸附剂的工业化应用铺平道路。同时,也可实现粉煤灰磁珠高附加值资源化利用,以废治废,环保效益和经济效益显著。粉煤灰磁珠作为磁核材料的主要障碍在于磁珠密度较大、颗粒较粗,因此在污水中悬浮性差、与水体作用面积不足。为此,需要对其进行预加工处理,以减小粒径、增大比表面积。

本论文以精选、球磨处理后的粉煤灰磁珠作为磁核,通过化学沉淀法,制备了氧化镧负载粉煤灰磁珠(CMS@ La_2O_3)磷吸附剂。对所得样品的形貌、结构以及磁性进行了系统表征,并将其用于吸附磷模拟污水中的含磷离子。在研究磷吸附影响因素及吸附动力学的基础上,探讨了磷吸附反应机理。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器设备

实验所用粉煤灰来源于大唐淮南洛河发电厂。化学试剂磷酸二氢钾(KH_2PO_4),氯化镧($LaCl_3$),四水合钼酸铵($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$),抗坏血酸($C_6H_8O_6$),半水酒石酸锑钾($KSbC_4H_4O_7 \cdot 1/2H_2O$),氢氧化钠(NaOH)均为分析纯,购于上海国药试剂有限公司。实验用水为自制去离子水。

使用南京博蕴通有限公司的 XGB04 型行星式球磨机对粉煤灰磁珠进行球磨;采用煤炭科学研究总院生产的 CXG-08SD 型磁选管(磁场强度 0~350 mT 连续可调)分选粉煤灰磁珠。采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构,扫描电压 40 kV,扫描电流 30 mA,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha(\lambda=0.154\text{ nm})$,扫描角度范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,并通过 Jade6.0 软件与标准 PDF 卡片进行对比,确定样品特征衍射峰。采用日本 JEOL 公司的 JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS),观察样品的形貌并进行能谱分析,工作电压 20 kV。利用美国康塔仪器有限公司的 BET 表面分析仪,通过氮气吸附检测样品的比表面积和孔径分布,脱气温度 200 $^\circ\text{C}$ 。使用南京大学仪器厂生产的 HH-20 振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁性。利用日本岛津 UV-2600 型紫外可见分光光度计检测含磷溶液的吸光度。

1.2 实验方法

1.2.1 磁珠及磁性磷吸附剂的制备

磁珠预处理包括粉煤灰精细磁选和球磨处理两部分^[24-25]。首先利用套筛对粉煤灰进行筛分,然

后通过磁选管将大于 100 目的粉煤灰分别在 300、100 mT 磁场强度下进行多次磁选, 获得强磁性粉煤灰磁珠。利用行星式球磨机将所得粉煤灰磁珠在转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下球磨 10 h, 将所得磁珠微颗粒清洗并烘干备用。

通过化学沉淀法合成磁性磷吸附剂。取 2.0 g 磁珠微颗粒按固液比 1:100 添加至 $200 \text{ mL } 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LaCl}_3$ 溶液中, 混合均匀, 以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液, 调节溶液 pH 值至 11, 利用六联电动搅拌器以 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 20 h。然后利用真空抽滤或磁分离分离混合液中的固体物, 利用去离子水将固体物多次清洗至中性后, 110°C 真空干燥。最后将粉末样品置入箱式电阻炉 500°C 下焙烧 2 h, 自然冷却后经研磨、过筛备用。

1.2.2 磷吸附试验

1.2.2.1 磷标准曲线的绘制

利用钼酸铵分光光度法检测磷含量。向 7 支 50 mL 具塞刻度管中分别加入质量浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 0、0.5、1、3、5、10 和 15 mL, 使用去离子水稀释至标线后, 分别向其中加入 10%(w/w) 的抗坏血酸溶液 1 mL, 30 s 后分别加入钼酸盐溶液 2 mL, 混合均匀后在室温下静置 15 min。利用紫外可见分光光度计在波长为 710 nm 处检测溶液吸光度并绘制标准曲线。

1.2.2.2 磷吸附试验

称取 0.1 g 磁性磷吸附剂添加至 100 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 溶液, 调节溶液 pH=3, 置于冷冻摇床 25°C 条件下, 以 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温搅拌 3 h, 最后检测上清液吸光度, 并与标准曲线对比, 计算磷的比吸附量。比吸附量的计算公式为:

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

式中, q_t 为比吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 和 C_e 分别为吸附前和吸附平衡时溶液中磷的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂的投加量(g)。

1.2.2.3 吸附剂再生

将吸附饱和的磁性磷吸附剂置于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中, 常温下以 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 解吸 3~6 h, 磁分离其中的固体颗粒, 洗涤至中性并充分干燥备用。再生吸附剂的磷吸附试验步骤同(1.2.2.2)所述。

2 结果与讨论

2.1 磁性磷吸附剂的结构与性能表征

2.1.1 磁性磷吸附剂的结构表征

由样品的 SEM 图(图 1)可知, 经球磨破碎后, 磁珠颗粒的平均粒径减小约 1 个数量级, 形状由类球形变成了不规则形状。而经镧改性后, 磁珠颗粒表面有白色结晶物质生成, 因此变得较为粗糙。EDS 分析表明, 改性后磁珠的能谱中出现了较强的镧元素峰, 镧元素质量百分数可达 28.76%。面扫描能谱

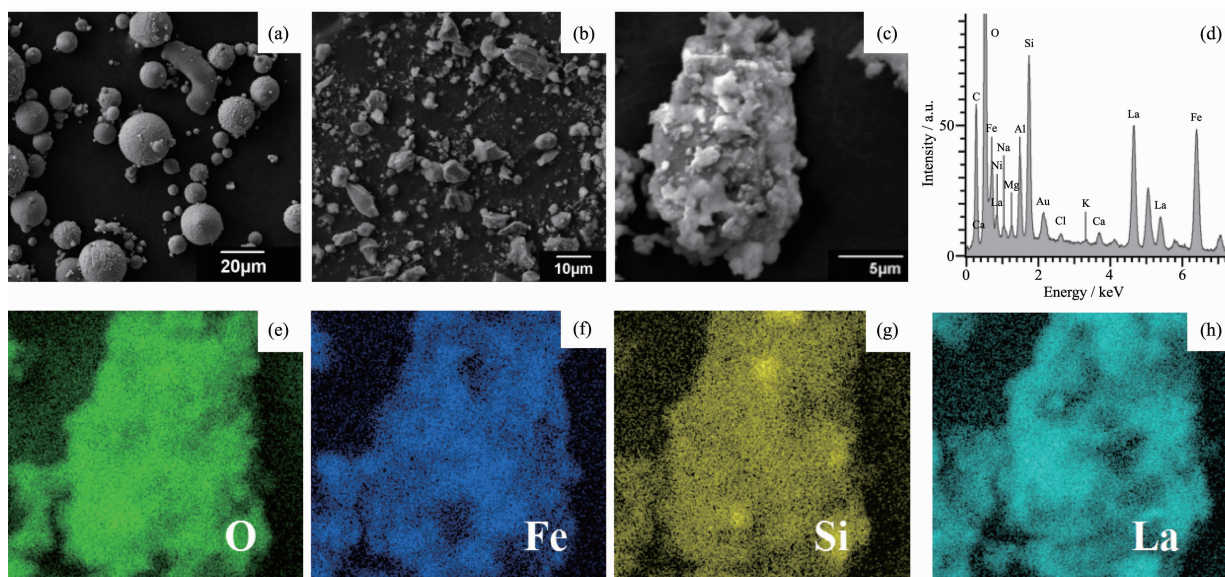
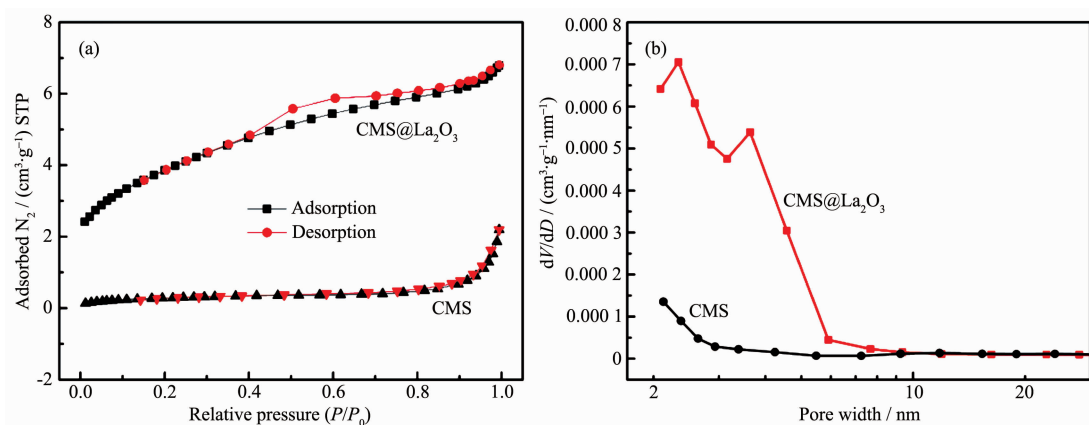


图 1 (a) CMS、(b) 磁珠微颗粒、(c) $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图; 图(d)为图(c)对应的 EDS 能谱; 图(e~h)为图(c)对应的 EDS 面扫描图像

Fig.1 SEM images of (a) CMS, (b) CMS microparticles and (c) $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$; (d) Corresponding EDS spectrum of $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ in (c); (e~h) Corresponding EDS surface scanning images of $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ in (c)

图 2 CMS 和 CMS@La₂O₃ 的(a) N₂ 吸附-脱附曲线和(b) 孔径分布曲线Fig.2 (a) N₂ adsorption-desorption isotherm and (b) pore size distribution of CMS and CMS@La₂O₃

图表明, 镧改性样品中除磁珠原有的 O、Fe、Si、Al 等元素外, 广泛分布有镧元素, 且在 SEM 图中白色结晶物质对应位置上的镧元素含量最高。说明磁珠表面的凸起包覆物应为镧化合物, 镧元素较均匀地包覆在磁珠微颗粒表面。BET 氮气吸附结果显示(图 2a), 经氧化镧包覆后, 样品的比孔隙率大幅增加, 从磁珠微颗粒原有的 $2 \text{ cm} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到镧包覆样品的 $7 \text{ cm} \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径分布图(图 2b)表明氧化镧包覆层具有丰富的孔隙结构, 主要为孔径低于 6 nm 的微介孔, 这些孔隙结构对于提高样品的物理吸附能力是有利的。

为确定样品中镧化合物的结构, 对样品进行了 XRD 分析。由图 3 可知, 原粉煤灰磁珠中含有磁铁矿(magnetite)、镁铁矿(magnesioferrite)、赤铁矿(hematite)和磁赤铁矿(maghemite)等结构。CMS@La₂O₃ 的

XRD 图中保留了原磁珠的所有衍射峰, 说明改性过程未改变磁珠的结构。但多数衍射峰峰型有所宽化、强度有所下降, 这是由于镧化合物包裹在磁珠表面所致。值得注意的是, CMS@La₂O₃ 的 XRD 图中在 27.18° 、 29.96° 、 40.54° 、 45.31° 和 53.77° 出现了 5 个新的衍射峰, 如图中蓝色箭头所示, 分别对应于氧化镧(PDF No.05-0602)的(100)、(101)、(102)、(110)和(103)晶面。这说明磁珠微颗粒表面生成了氧化镧晶体, 与 SEM 及 EDS 表征结果相符。

2.1.2 磁性吸附剂的磁性

图 4(a)是镧改性前后磁珠的磁滞回线。由图可知, 磁珠微颗粒的比饱和和磁化强度为 $39.80 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 CMS@La₂O₃ 的比饱和和磁化强度为 $20.35 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于经过氧化镧负载后, 样品中磁性物质相对含量减少。虽然 CMS@La₂O₃ 的磁性有所减弱, 但仍具有较强铁磁性, 如图 4(b)所示, 永磁体在距溶液 2 cm 外即可对 CMS@La₂O₃ 实现高效磁分离。

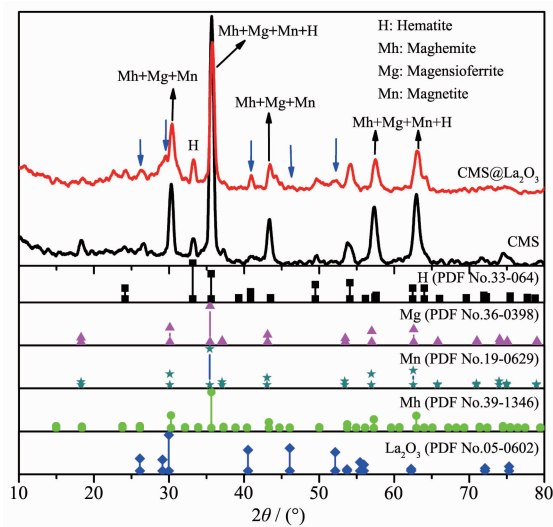
2.2 磷吸附性能研究

2.2.1 磷标准曲线

由图 5 可知, 在波长为 710 nm 处测定磷的标准曲线: $y=1.8615x+0.0057$, 其中, $R^2=0.9996$, 这说明在质量浓度为 $0\sim0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的测量范围内, 定波长吸收强度与磷浓度具有较好的线性关系。

2.2.2 磷吸附量随时间的变化

利用所得磁珠微颗粒和 CMS@La₂O₃ 磁性吸附剂对 P 模拟污水进行吸附处理, 试验结果如图 6 所示。磁珠微颗粒本身对含磷离子的吸附能力很弱, 其饱和比吸附量只有 $2.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 而经 La₂O₃ 包覆后磷吸附能力显著增强, 比吸附量最高可达 $19.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从吸附曲线上看, CMS@La₂O₃ 对磷的比吸附

图 3 CMS 和 CMS@La₂O₃ 的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of CMS and CMS@La₂O₃

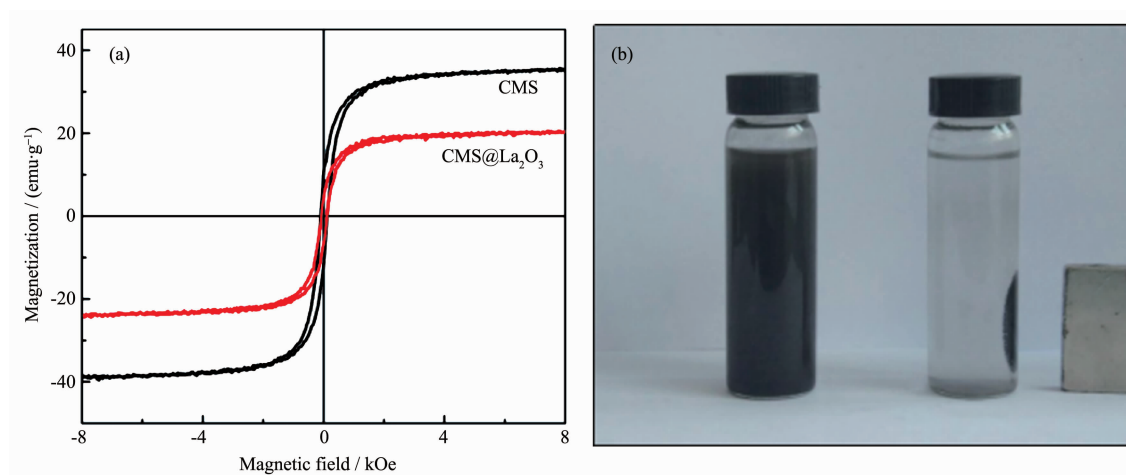


图 4 (a) CMS 和 CMS@La₂O₃ 的磁滞回线; (b) CMS@La₂O₃ 颗粒被永磁体吸引分离

Fig.4 (a) Magnetic hysteresis loops of CMS and CMS@La₂O₃; (b) CMS@La₂O₃ particles are separated by the permanent magnet

量随吸附时间的延长而逐渐增加,在磷吸附的初期,吸附速度很快,10 min 内磷的去除率即可超过 50%;当吸附时间超过 60 min 后,磷吸附速度迅速减缓,3 h 后趋于饱和。与同类磁性磷吸附剂相比,

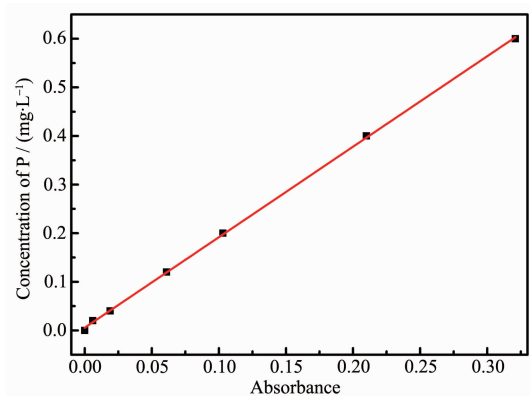


图 5 磷的浓度标准曲线

Fig.5 Standard curve of P concentration

CMS@La₂O₃ 吸附剂的磷比吸附量处于中等水平,具体吸附性能及吸附动力学模型对比如表 1 所示^[9,13,18,26-31]。值得注意的是,该吸附剂在磷吸附过程

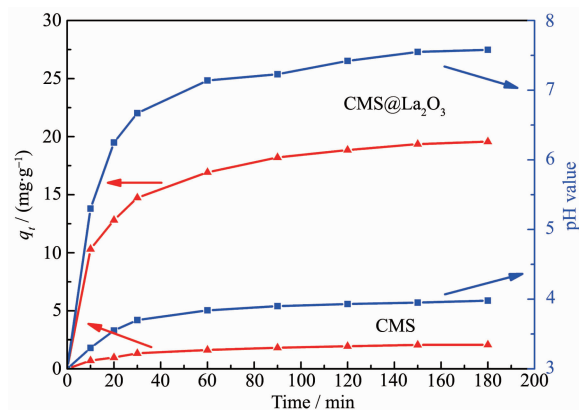


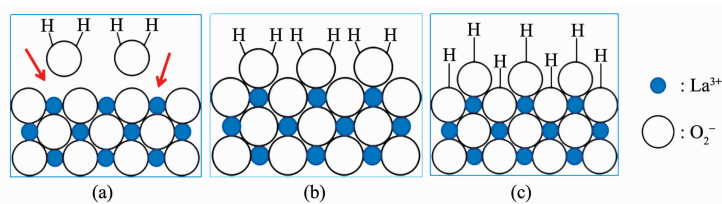
图 6 吸附时间对 CMS 和 CMS@La₂O₃ 磷吸附性能的影响

Fig.6 Effect of adsorption time on the P adsorption properties of CMS and CMS@La₂O₃

表 1 部分镧系磷吸附剂的吸附性能及动力学模型对比

Table 1 Comparison of adsorption performance and kinetics model of reported Lanthanide phosphorus adsorbents

Adsorbent	pH	Adsorption capacity / (mg·g ⁻¹)	Kinetics model	Reference
CMS@La ₂ O ₃	3	19.50	Pseudo-second-order	This work
La(OH) ₃ -Fe ₃ O ₄	7	52.70	—	[9]
La ₂ O ₃ -zeolite	3~7	17.20	Pseudo-second-order	[13]
La(OH) ₃ -Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	5~9	27.80	—	[18]
La(III)-bentonite	6	14.00	—	[26]
La(III)-CuFe ₂ O ₄	5.5	32.59	Pseudo-second-order	[27]
La-biochar	3	46.37	Pseudo-second-order	[28]
LaFeO _x -activated carbon fiber	4~8	14.50	—	[29]
La(III)-clinoptilolite	5~6	14.60	—	[30]
La(OH) ₃ -Fe ₃ O ₄	4~6	83.50	Pseudo-second-order	[31]



(a) Coordination unsaturation of surface ionics; (b) Coordination of surface ions with water molecules; (c) Surface hydroxylation

图 7 La_2O_3 表面与水分子配位-反应的机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of the coordination reaction between the surface of La_2O_3 and water molecules

中, 溶液 pH 值随着磷比吸附量增加的同时也在不断增大。pH 值增大说明在磷吸附过程中不断产生氢氧根, 意味着 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 对含磷离子的吸附可能源于 La_2O_3 表面离子的配位不饱和引发的化学吸附^[32]。 La_2O_3 表面与水分子配位-反应的过程如图 7 所示, 表面 La 离子首先与水分子配位, 水分子的离解性化学吸附导致表面羟基化。羟基化的表面可与溶液中的磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根等含磷离子发生离子交换, 并释放出氢氧根。其反应方程式如下:



2.2.3 溶液 pH 值对磷吸附的影响

图 8 为溶液初始 pH 值对磷吸附率的影响曲线。由图可知, 从中性水开始, 磷的比吸附量随 pH 值的降低而逐渐增加, 当溶液 pH 值为 3 时, 比吸附量达到最高; 但当溶液 pH 值小于 3 时, 磷吸附量迅速下降。含磷污水中的 OH^- 会与含磷离子竞争吸附剂表面的活性位点^[33], 当溶液 pH 值不断减小时, 该竞争作用就会减弱, 因而磷吸附不断增强。同时, 酸性增强会中和磷吸附反应中反应产物 OH^- , 促进公式(2)、(3)反应的进行。此外, 在不同 pH 值下磷酸盐

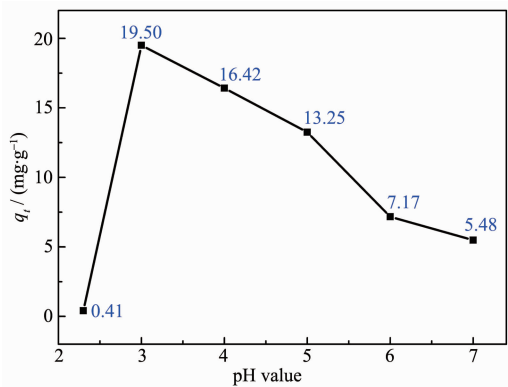


图 8 溶液 pH 值对 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 磷吸附率的影响

Fig.8 Effect of solution pH value on the P adsorption capacity of $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$

的种类也会发生变化, 酸性环境下的磷酸盐对氧化镧的亲合力较强^[34-35], 故在偏酸性的溶液中含磷离子的比吸附量要高于偏碱性的溶液环境。当溶液 pH 值低于 3 时, 磷比吸附量迅速下降是因为此时溶液酸性过强, 溶液中溶解平衡占据主导地位, 镧的羟基化合物趋于溶解^[36-37], 不利于反应(2)、(3)的进行, 难以对磷酸根产生固定化作用^[36]。此外, 有研究表明, 强酸性条件下不利于磷酸根吸附^[33]。

2.2.4 共存阴离子对磷吸附的影响

为探究溶液中常见阴离子对 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 磷吸附的影响, 分别做了不同浓度的氯离子、硫酸根和碳酸根干扰对比实验。如图 9 所示, 不同阴离子的存在对 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 的磷吸附效果的影响显著不同。当 KH_2PO_4 污水中存在 Cl^- 离子时, 在 $0 \sim 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内, 磷的比吸附量波动范围小于 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 Cl^- 离子对磷吸附干扰很小。而 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子对磷吸附的影响很显著, 当二者掺入离子浓度达到 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磷比吸附量分别下降 8.38 和 $6.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 干扰离子与含磷离子之间对吸附位点产生了竞争吸附^[38]。当干扰离子占据了氧化镧表面的部分吸附位点, 就会造成含磷离子吸附位点数不足、磷比吸附量下

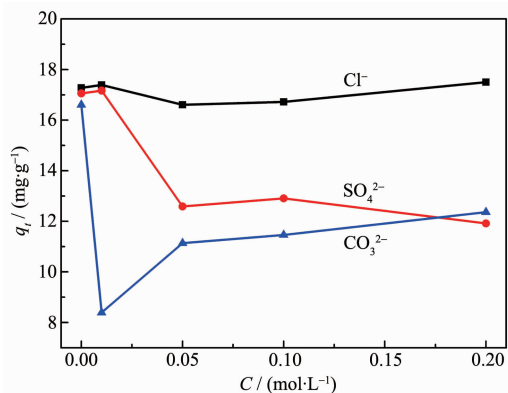


图 9 共存阴离子浓度(C)对 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 磷吸附量的影响

Fig.9 Effect of concentration of coexisting anions (C) on the P adsorption capacity of $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$

降。此外, CO_3^{2-} 在溶液中会水解释放大量的氢氧根^[39], 氢氧根也会竞争吸附 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 表面的活性位点。同时, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 的溶度积常数(3.98×10^{-34})^[40] 低于 LaPO_4 的溶度积常数(3.7×10^{-23})^[40], 说明 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 比 LaPO_4 更难溶, 故在溶液中, 部分 LaPO_4 会向 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 转化, 从而释放出部分磷酸根, 使磷吸附量降低, 故 CO_3^{2-} 对 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 磷吸附的抑制作用最强, 与之前的研究结论相吻合^[39-41]。与 Cl^- 相比, 当 SO_4^{2-} 不断积聚在 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 吸附剂表面时, 与磷酸根离子具有更强的静电排斥作用^[42], 因此 SO_4^{2-} 比 Cl^- 具有更强的磷吸附干扰作用。

2.3 吸附动力学研究

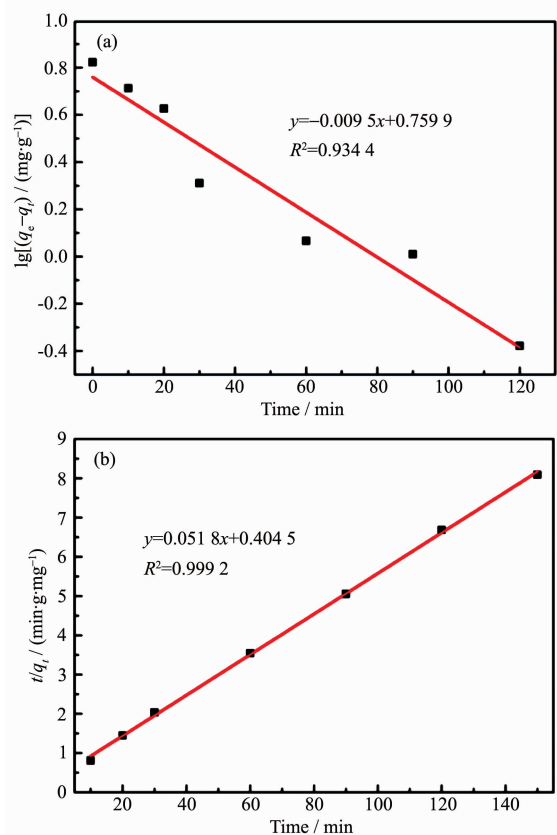
用于研究离子描述液-固吸附过程的动力学模型包括准一级与准二级动力学模型。其数学表达式为:

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

准二级动力学模型:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$



(a) pseudo-first order kinetics model and (b) pseudo-second order kinetics model

图 10 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 的动力学模型

Fig.10 Kinetics model of $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$

式中: q_e 与 q_t 分别为吸附平衡时和吸附时间 t 时的比吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t 为吸附时间(min), k_1 与 k_2 为吸附速率常数(min^{-1} , $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

利用 2 种动力学模型对 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 除磷过程进行拟合, 如图 10 所示。由图可知, 准一级方程的拟合相关系数 R^2 为 0.934 4, 准二级方程的拟合相关系数 R^2 为 0.999 2。显然准二级动力学模型的拟合相关系数 R^2 更接近于 1, 而且由准二级方程计算得到的 q_e 值($19.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)也与实验值($19.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)更接近, 以上结果表明准二级方程能更好地描述磷在氧化镧负载粉煤灰磁珠表面的吸附行为, 即 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 吸附剂的磷吸附过程以化学吸附为主。由于离子交换作用属于化学吸附过程, 间接印证了前述公式(2)、(3)的磷吸附反应机理, 说明 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 的除磷机理为 La_2O_3 表面的羟基化-离子交换。

2.4 吸附剂的再生

吸附磷后的 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$, 可通过处理实现再生循环利用。具体方法可简述为, 将 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 磁分离, 置于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 剧烈搅拌 3~6 h, 然后清洗至中性, 干燥后即可回用。如图 11 所示, 再生 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 磷吸附剂前期的吸附速度依然很快, 2 h 后吸附趋于饱和, 初次回收利用磷吸附剂的比吸附量为 $18.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 可达原吸附剂的 94.62%。随着再生次数的增加, 磁性吸附剂的磷比吸附量逐渐降低。

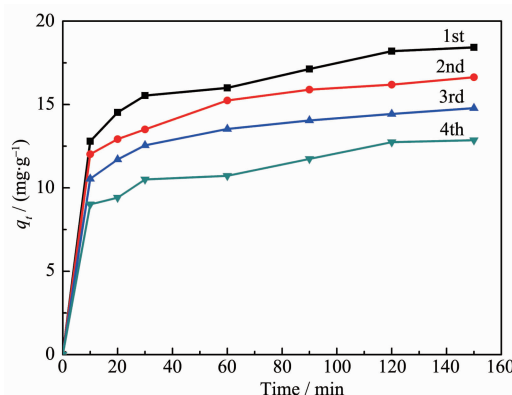


图 11 再生 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 吸附剂的磷吸附曲线

Fig.11 P adsorption curves of regenerated $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ adsorbent

3 结 论

(1) 以粉煤灰磁珠微颗粒为磁核, 通过化学沉淀法制备了 $\text{CMS@La}_2\text{O}_3$ 磁性磷吸附剂, 其比磁化强度可达 $20.35 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 在外加磁场作用下, 可实现

高效磁分离。

(2) 磷吸附试验表明, 当投加 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CMS@La₂O₃ 磁性磷吸附剂处理 pH 值为 3、浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含磷污水时, 其最高比吸附量为 $19.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。CMS@La₂O₃ 吸附剂的磷吸附性能与吸附时间、溶液 pH 值以及共存阴离子有关。使用过的吸附剂经处理后多次循环利用。

(3) CMS@La₂O₃ 的磷吸附过程符合吸附动力学准二级方程, 以化学吸附为主。吸附反应机理为 La₂O₃ 表面羟基化-离子交换。

参考文献:

- [1] Xu H, Paerl H W, Qin B Q, et al. *Limnol. Oceanogr.*, **2010**, **55**(1):420-432
- [2] Stum W, Morgan J J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York: Wiley Interscience, **1996**:744
- [3] David L C. *J. Environ. Qual.*, **1998**, **27**(2):261-266
- [4] Tang X Q, Wu M, Li Q Y, et al. *Ecol. Eng.*, **2014**, **70**(8):450-458
- [5] Vasudevan S, Sozhan G, Ravichandran S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, **47**(6):2018-2023
- [6] Awual M R, Jyo A, El-Safty S A, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, **188**(1/2/3):164-171
- [7] Lu J B, Liu D F, Hao J, et al. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2015**, **93**:652-661
- [8] Fang L P, Wu B L, Chan J K M, et al. *Chemosphere*, **2018**, **192**:209-216
- [9] Fang L P, Liu R, Li J, et al. *Water Res.*, **2018**, **130**:243-254
- [10] Xu R, Zhang M Y, Mortimer R J G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, **51**:3418-3425
- [11] Copetti D, Finsterle K, Marziali L, et al. *Water Res.*, **2015**, **97**:162-174
- [12] Ding S M, Sun Q, Chen X, et al. *Water Res.*, **2018**, **134**:32-43
- [13] He Y H, Lin H, Dong Y B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **426**:995-1004
- [14] Ning P, Bart H J, Li B, et al. *J. Environ. Sci.*, **2008**, **20**(6):670-674
- [15] Zong E M, Liu X H, Wang J F, et al. *J. Mater. Sci.*, **2017**, **52**(12):7294-7310
- [16] Zhang L, Zhou Q, Liu J Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **185**(6):160-167
- [17] Zhang L, Jin S W, Wang Y, et al. *Environ. Technol.*, **2018**, **39**:997-1006
- [18] Lai L, Xie Q, Chi L N, et al. *Colloid Interface Sci.*, **2016**, **465**:76-82
- [19] Yang J, Zeng Q R, Peng L, et al. *J. Environ. Sci.*, **2013**, **25**(2):413-418
- [20] Tian H, Li J J, Shen Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **171**(6):459-464
- [21] WANG Wen-Juan(王文娟), ZHANG Hai-Peng(张海鹏), HAN Yu-Xiang(韩玉香), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(12):2726-2732
- [22] Sarkar A, Jana S, Banichul H, et al. *Energy Sources, Part A*, **2011**, **33**:1076-1085
- [23] Bhattacharjee A, Mandal H, Roy M, et al. *Environ. Monit. Assess.*, **2013**, **185**(10):8673-8683
- [24] Li J J, Zhu J B, Qiao S Y, et al. *Int. J. Miner. Process.*, **2017**, **169**:162-167
- [25] LI Jian-Jun(李建军), BAO Xu(鲍旭), WU Xian-Feng(吴先锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(3):383-388
- [26] Kuroki V, Bosco G E, Fadini P S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, **274**(274C):124-131
- [27] Gu W, Li X D, Xing M C, et al. *Sci. Total Environ.*, **2018**, **619-620**:42-48
- [28] Wang Z H, Shen D K, Shen F, et al. *Chemosphere*, **2016**, **150**:1-7
- [29] Zhang L, Li M X, Gao Y, et al. *Desalin. Water Treat.*, **2016**, **57**(10):4671-4680
- [30] Goscińska J, Ptazkowska-Koniarz M, Frankowski M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, **513**:72-81
- [31] Wu B L, Fang L P, Fortner J D, et al. *Water Res.*, **2017**, **126**:179-188
- [32] Anderson M A, Translated by LIU Lian-Sheng(刘莲生), ZHANG Zheng-Bin(张正斌). *Chemical Adsorption in Aqueous Solution*(水溶液吸附化学). Beijing: Science Press, **1989**:1-80
- [33] Li H, Ru J Y, Yin W, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **168**(1):326-330
- [34] Zhang J D, Shen Z M, Shan W P, et al. *J. Environ. Sci.*, **2010**, **22**(4):507-511
- [35] Wu R S S, Lam K H, Lee J M N, et al. *Chemosphere*, **2016**, **69**(2):289-294
- [36] WANG Yu(王宇), CHEN Jian-Yu(谌建宇), LI Xiao-Ming(李小明), et al. *China Environ. Sci.*(中国环境科学), **2011**, **31**(7):1152-1158
- [37] DING Wen-Ming(丁文明), HUANG Xia(黄霞), ZHANG Li-Ping(张力平). *Environmental Science*(环境科学), **2003**, **24**(5):110-113
- [38] Liu J Y, Wan L H, Zhang L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, **364**(2):490-496
- [39] Wang Z, Xing M C, Fang W K, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, **366**:67-77
- [40] Huang W Y, Li D, Liu Z Q, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **236**(2):191-201
- [41] Zong E M, Liu X H, Jiang J H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, **387**:419-430
- [42] Liu Q, Hu P, Wang J, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2016**, **59**:311-319