

几种铁(氢)氧化物对溶液中磷的吸附作用对比研究

谢晶晶 庆承松 陈天虎 郭燕 潘敏

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 铁(氢)氧化物不仅是土壤中广泛存在的矿物,也是重要的矿物资源。表生地质作用形成的针铁矿、赤铁矿和无定形氢氧化铁都具有纳米尺度,具有很高的表面积,表现出对磷的专性吸附,是低浓度磷的潜在吸附材料。本文通过铁(氢)氧化物对水溶液中磷酸根的等温吸附实验,初步对比研究了针铁矿、合成氧化铁黄、赤铁矿和无定形氢氧化铁对水中低浓度磷的吸附作用。结果表明,无定形氢氧化铁对水溶液中磷酸根的吸附能力最强(对低浓度磷的吸附达到 5.5 mg/g),其次是氧化铁黄和针铁矿,赤铁矿的吸附能力最差。几种铁(氢)氧化物对磷吸附容量的差别主要受比表面积控制。无定形氢氧化铁、合成氧化铁黄、针铁矿、赤铁矿对磷的吸附符合 Freundlich 等温方程。针铁矿和赤铁矿对磷的吸附动力学符合双常数速率方程。

关键词: 铁(氢)氧化物 磷 吸附 对比

中图分类号: P578.4; TQ425.21⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0535-04

A comparison of phosphate adsorption capacity between different iron hydroxides/oxides

XIE Jing-jing, QING Cheng-song, CHEN Tian-hu, GUO Yan and PAN Min

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Iron hydroxides/oxides widely existent in soil can serve as important mineral resources. Goethite, hematite and amorphous ferrihydrite generated in surface of the earth all assume nanometer particle size, have high specific surface area and perform specific adsorption capacity for phosphate, thus being potential adsorbents for low concentration phosphate in water. The adsorption of goethite, hematite and amorphous ferrihydrite for phosphate was studied through the isothermal adsorption experiment. The results indicate that amorphous ferrihydrite performs the strongest adsorption capacity for phosphate (5.5 mg/g minerals), followed by goethite, and hematite has the smallest adsorption capacity. Isothermal adsorption of phosphate on goethite, hematite and amorphous ferrihydrite is in accordance with the Freundlich equation. The time-dependent phosphate adsorption data are consistent with the Bangham equation.

Key words: iron hydroxides/oxides; phosphate; adsorption; comparison

近年来,随着工业废水和生活污水的巨量排放以及农业面源污染加剧,我国一些城市湖泊,如巢湖、太湖、滇池都已达到中等甚至严重富营养化的水平。湖泊水体富营养化已经严重影响了水环境质量、饮用水安全以及工农业生产,已成为我国面临的重大环境问题(韦立峰,2006;马长英等,2006)。为了控制湖泊水体的富营养化,各地区必须针对各类排水制定更加严格的氮、磷允许排放浓度标准。同时,要严格控制排

入湖泊的磷酸盐总量,必须发展针对各类排水中低浓度磷酸盐的深度脱磷技术。

铁是地球上丰度很高的元素之一,铁的氧化物及其水合物以多种形式在地表广泛存在,并对环境产生巨大影响。国内外从事地球化学、矿物学、土壤学、环境科学等诸多方面的学者从不同的角度都对铁氧化物的物理性质和化学性质进行过研究。随着环境工程技术的发展,这些研究结果已应用到

收稿日期:2007-09-03;修订日期:2007-10-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40773031);安徽省2006年度攻关课题(06022019);863计划(2006AA03Z337)

作者简介:谢晶晶(1983-),硕士,从事环境工程研究;通讯作者:陈天虎,电话:0551-2903990, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com

环保领域,尤其是水处理方面。铁(氢)氧化物,如针铁矿(α - FeOOH)、赤铁矿(α - Fe_2O_3)及无定形铁氢氧化物是土壤、沉积物和水中广泛存在的矿物,通常为纳米级大小,具有较大的比表面积和较强的吸附能力。由于地表环境中存在矿物-水界面作用、矿物-生物交互作用,并且铁(氢)氧化物作为污染控制材料具有来源丰富、廉价的特点,因而铁(氢)氧化物对污染物的吸附作用成为环境矿物学、土壤学、环境科学等众多分支学科研究的重要对象。国内外关于铁(氢)氧化物对铬、铜、铅离子以及磷酸盐吸附研究的已经有较多报道(Singh *et al.*, 1998; 丁振华等, 2000, 2003; Sen *et al.*, 2002; 孙振亚等, 2003; 孙进等, 2005; 叶瑛等, 2005; Li *et al.*, 2006; Watkins *et al.*, 2006; Ye Ying *et al.*, 2006),但对铁(氢)氧化物水中磷酸盐的吸附作用(刘凡等, 1994; Chitrakar *et al.*, 2006),尤其是低浓度磷酸盐的吸附作用研究很少报道,针对各类对铁(氢)氧化物吸附磷酸盐的对比研究尚未见报道。本文着重对

比几种铁(氢)氧化物对溶液中磷的吸附作用,为低浓度磷酸盐排水的深度处理以及富营养化水体的水处理提供理论依据和新材料。

1 实验

1.1 实验材料

实验所采用的铁(氢)氧化物有针铁矿(本实验室矿物标本,产地:安徽铜陵,研磨至 200 目,比表面积 $35.4 \text{ m}^2/\text{g}$)、氧化铁黄(水热合成无机化工颜料 α - FeOOH ,工业级,比表面积 $38.6 \text{ m}^2/\text{g}$)、赤铁矿(本实验室鲕状赤铁矿矿物标本,产地:河北宣化,研磨至 200 目,比表面积 $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$)、无定形氢氧化铁(本实验室合成),其扫描电镜图见图 1。无定形氢氧化铁合成方法是在磁力搅拌下,向 50 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中缓慢滴加 0.1 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液,直到 pH 值为 7.5,再搅拌

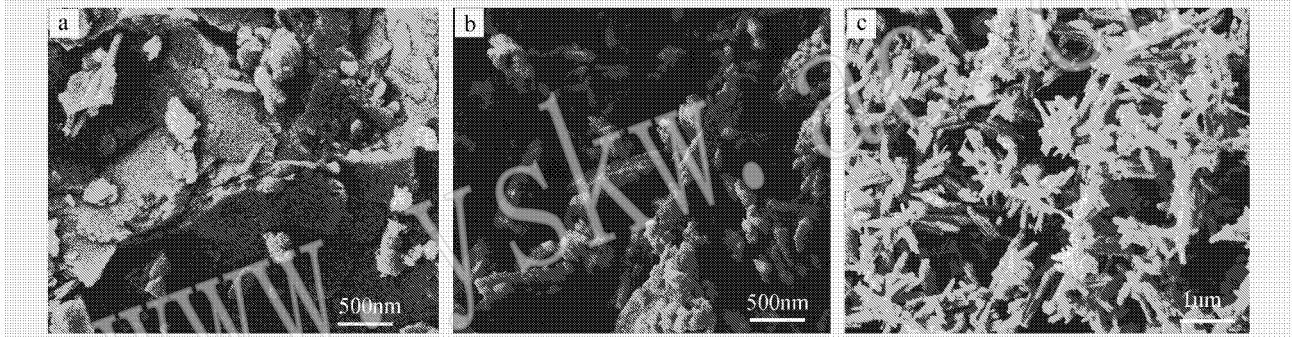


图 1 铁(氢)氧化物样品场发射扫描电镜图像

Fig. 1 Field Emission Scanning Electron Microscope images of iron hydroxides/oxides

a—赤铁矿 b—针铁矿 c—合成氧化铁黄

a—hematite ; b—goethite ; c—synthetic goethite

30 min,整个过程的温度保持在 50°C 左右,然后把反应完成的悬浮液过滤,所得固体用蒸馏水洗涤 5 次,真空干燥 24 h,备用。磷标准溶液由分析纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4)配制。其他实验药品均为分析纯。

1.2 实验方法

采用室内静态吸附实验,称取上述铁(氢)氧化物放入不同浓度磷标准溶液中,置于恒温振荡箱, $175 \sim 185 \text{ r/min}$ 、不同温度下震荡 24 h 后离心,测上清液磷浓度,计算磷的吸附量。水中磷含量用钼锑抗分光光度法测定(黄惠华, 2005)。

2 结果与讨论

2.1 单因素影响

(1) 温度的影响

分别称取 0.1 g 针铁矿、赤铁矿、氧化铁黄和无定形氢氧化铁各 3 份于 12 个锥形瓶中,再分别加入浓度为 5 mg/L 的

磷酸盐标准溶液(以磷计) 200 mL ,密封,置于恒温振荡器中, $10, 25, 40^\circ\text{C}$ 下以 180 r/min 的速率振荡 24 h,至吸附平衡,离心分离,取上清液测量计算。结果见图 2。

针铁矿、赤铁矿、氧化铁黄和无定形氢氧化铁这 4 种铁(氢)氧化物对磷的去除率随温度的变化趋势存在差别。天然矿物针铁矿和赤铁矿的变化趋势相似,在 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围内,随着温度的升高,针铁矿和赤铁矿对磷吸附量没有明显变化,或稍微降低。随着温度的升高,无定形氢氧化铁和氧化铁黄对磷的吸附量明显升高。

(2) pH 值的影响

在数个锥形瓶中加入 200 mL 10 mg/L 的磷标准溶液(以磷计),用 HCl 、 NaOH 溶液将它们的 pH 值调节至 $1 \sim 11$,再加入 0.1 g 4 种不同铁(氢)氧化物样品,在室温下置于恒温振荡器中以 180 r/min 的转速振荡至吸附平衡,离心,取样分析。实验结果见图 3。

从图 3 可以看出,4 种铁(氢)氧化物对磷的去除率随 pH 值变化具有基本相同的趋势,各种铁氧化物都在 pH 值约等

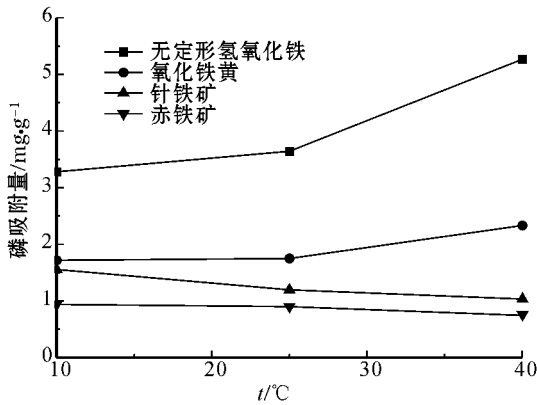


图 2 温度对铁(氢)氧化物吸附磷酸根的影响

Fig. 2 Effect of temperature on adsorption of phosphate on iron hydroxides/oxides

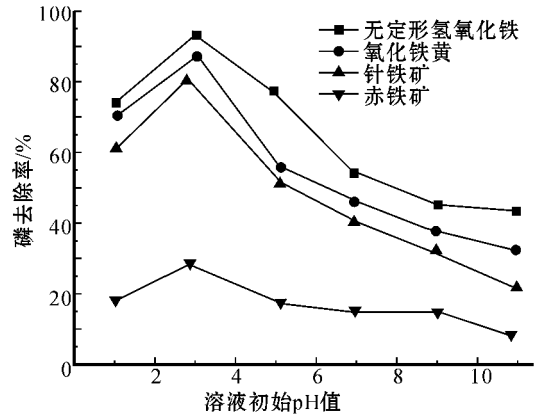


图 3 pH 值对铁(氢)氧化物吸附磷的影响

Fig. 3 Effect of pH value on adsorption of phosphate on iron hydroxides/oxides

于 3 时达到最大吸附量。在各 pH 值下 4 种铁氧化物对磷吸附能力大小顺序为无定形氢氧化铁 > 氧化铁黄 > 针铁矿 > 赤铁矿。

2.2 吸附等温线

4 种铁(氢)氧化物等温吸附数据用不同的等温吸附方程拟合,结果表明它们对磷的等温吸附符合 Freundlich 吸附方程:

$$\lg q_e = \lg K_F + 1/n \cdot \lg C_e \quad (1)$$

其中, q_e 为平衡吸附量 (mg/g), C_e 为吸附平衡时溶液中溶质的质量浓度 (mg/L), K_F 为 Freundlich 吸附系数, n 为常数。

按照 (1) 式,以 $\lg q_e - \lg C_e$ 做图,结果如图 4,拟合结果如表 1 所示。吸附 K_F 值越大,吸附剂的吸附效果越好,所以用 K_F 值可以粗略地表示吸附能力; $1/n$ 为直线的斜率,用它可

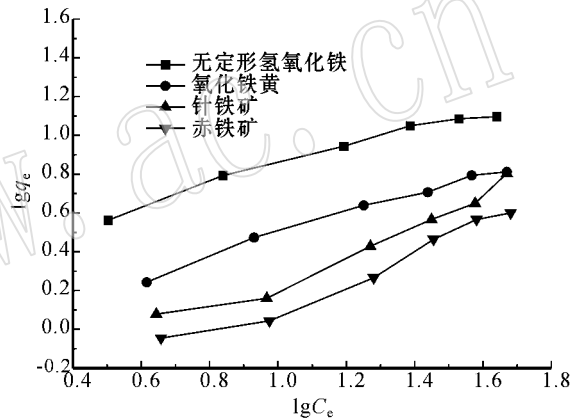


图 4 4 种材料的 Freundlich 等温吸附拟合曲线

Fig. 4 Freundlich isothermal adsorption fitting curves of four kinds of materials

表 1 不同铁(氢)氧化物吸附磷的 Freundlich 吸附等温式线性回归结果

Table 1 Freundlich isothermal result of adsorption of phosphate on iron hydroxides/oxides

吸附材料	R(相关系数)	线性回归方程	K_F (L/mg)	$1/n$
针铁矿	0.978 9	$\lg q_e = 0.71 \lg C_e - 0.44$	359.25	0.71
赤铁矿	0.981 8	$\lg q_e = 0.69 \lg C_e - 0.56$	276.82	0.69
氧化铁黄	0.992 9	$\lg q_e = 0.54 \lg C_e - 0.06$	877.61	0.54
无定形氢氧化铁	0.987 0	$\lg q_e = 0.47 \lg C_e + 0.36$	2 294.56	0.47

以粗略表示吸附剂的吸附强度,通常 $1/n$ 在 0.1~0.5 之间说明吸附反应容易进行,在 2 以上则很难进行。

从表 1 可以看出,根据计算结果,图 4 中,常温条件下,针铁矿的 $1/n$ 值为 0.71,赤铁矿 $1/n$ 值为 0.69,说明针铁矿和赤铁矿可以用来吸附废水中的磷,但是吸附能力不强。氧化铁黄 $1/n$ 值为 0.54,无定形氢氧化铁 $1/n$ 值为 0.47,说明氧化铁黄和无定形氢氧化铁易于吸附废水中的磷,并具有较强的吸附能力。又 K_F 值的大小反映了吸附能力的大小 (Özacar, 2003),由表 1 可见,常温下,无定形氢氧化铁对磷的

吸附能力是最强的 (Zeng et al., 2004),其次是氧化铁黄和针铁矿,吸附能力最差的是赤铁矿。无定形氢氧化铁是一种无定形氢氧化物,是 4 种铁(氢)氧化物中活化度最高的,具有较大的比表面,因此其吸附容量比结晶度较高的针铁矿和赤铁矿要大得多。

2.3 吸附动力学

在磷浓度为 5 mg/L、体积 200 mL 的水中加入 1 g 针铁矿和赤铁矿,在磁力搅拌下,隔一定时间取样分析磷酸盐浓度,直到所测浓度变化不大,即可认为吸附达到了平衡。对实

验数据用各种方程进行拟合 结果表明符合双常数速率方程： $\ln q = 1/m \ln t + \ln k$ 其中 q 为吸附量， t 为吸附时间， m 、 k 均为常数 (图 5)。

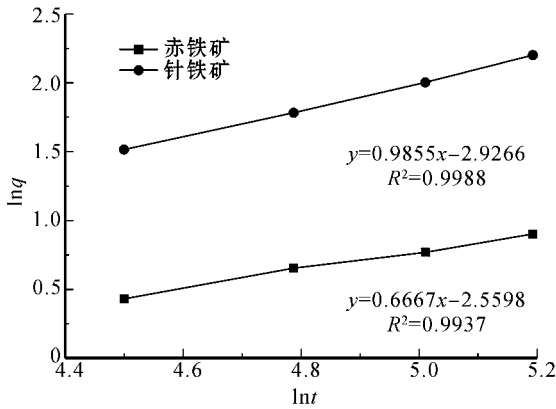


图 5 铁氧化物吸附动力学

Fig. 5 Kinetics of phosphate adsorption on hematite and goethite

3 结论

(1) 铁(氢)氧化物对磷的吸附能力顺序为:无定形氢氧化铁 > 合成氧化铁黄 > 针铁矿 > 赤铁矿。

(2) 温度对针铁矿和赤铁矿吸附磷的影响不大, 温度升高有利于氧化铁黄和无定形氢氧化铁对磷的吸附。几种铁氧化物吸附磷的最佳 pH 值为 3 左右。

(3) 无定形氢氧化铁、合成氧化铁黄、针铁矿、赤铁矿对磷的吸附符合 Freundlich 等温方程。针铁矿和赤铁矿对磷的吸附动力学符合双常数速率方程。

References

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

Ding Zhenhua and Feng Junming. 2000. Surface characters of iron(hydro)oxides and their adsorption of heavy metal ions[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 20(4): 349~352 (in Chinese with English abstract).

Ding Zhenhua, Wang Mingshi and Feng Junming. 2003. Characteristics of Cu^{2+} adsorption on natural iron(hydro)oxide minerals[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(1): 70~74 (in Chinese with English abstract).

Huang Huihua. 2005. Approach on the best time of testing the phosphorus in water by spectra method[J]. *China Measurement Technology*, 31(5): 98~99 (in Chinese).

Zeng Le, Li Xiaomei and Liu Jindun. 2004. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings[J]. *Water Research*, 38: 1318~1326.

Li Wei, Zhang Shuzhen, Jiang Wei, *et al.* 2006. Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite[J]. *Chemosphere*, 63: 1235~1241.

Liu Fan, He Jizheng, Li Xuehuan, *et al.* 1994. The relationship between concentration of phosphate solution and chemical state of adsorbed phosphate on the surface of goethite[J]. *Chinese Science Bulletin*, 39(21): 1996~1999 (in Chinese).

Ma Changying and Zhu Lin. 2006. Water pollution caused by washing powder including phosphorus[J]. *Journal of Xichang College (Natural Science Edition)*, 20(1): 50~53 (in Chinese).

Özacar M. 2003. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite[J]. *Chemosphere*, 51: 321~327.

Sen T K, Mahajan P S P and Khilar K C. 2002. Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 211: 91~102.

Singh D B, Rupainwar D C, Prasad G, *et al.* 1998. Studies on the Cd (II) removal from water by adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 60: 29~40.

Sun Jin, Wang Zhiguo and Li Longhai. 2005. Removal of sulfate from aqueous solutions adsorbed on goethite [J]. *Gold*, 26(3): 43~45 (in Chinese).

Sun Zhenya, Zhu Chunshui, Chen Hesheng, *et al.* 2003. A comparative study of the adsorption of chromium on five different types of FeOOH [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(4): 352~354 (in Chinese with English abstract).

Watkins R, Weiss D, Dubbin W, *et al.* 2006. Investigations into the Kinetics and Thermodynamics of $\text{Sr}(\text{III})$ Adsorption on Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303: 639~646.

Wei Lifeng. 2006. The reason of over-nutrition and its countermeasures [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 8: 25~27 (in Chinese).

Ye Ying, Ji Sansan, Wu Daidai, *et al.* 2005. The absorption reaction of goethite and its precursors on arsenite and the impact of pre-processing methods [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 551~555 (in Chinese with English abstract).

Ye Ying, Ji Sansan, Wu Daidai, *et al.* 2006. The impact of several ferric hydroxides on arsenous anion absorption and pretreatment [J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(2): 2000~2005.

附中文参考文献

丁振华, 冯俊明. 2000. 氧化铁矿物对重金属离子的吸附及其表面特征[J]. *矿物学报*, 20(4): 349~352.

丁振华, 王明仕, 冯俊明. 2003. 天然铁(氢)氧化物对铜离子的吸附特征[J]. *矿物学报*, 23(1): 70~74.

黄惠华. 2005. 探讨钼锑抗分光光度法测定磷酸盐的最佳显色时间[J]. *中国测试技术*, 31(5): 98~99.

刘凡, 贺纪正, 李学垣, 等. 1994. 磷溶液浓度与针铁矿表面吸附林的化学状态[J]. *科学通报*, 39(21): 1996~1999.

马长英, 朱琳. 2006. 关于含磷洗衣粉对水污染的综述[J]. *西昌学院学报(自然科学版)*, 20(1): 50~53.

孙进, 王志国, 李龙海. 2005. 针铁矿吸附水中硫酸根离子的试验研究[J]. *黄金*, 26(3): 43~45.

孙振亚, 祝春水, 陈和生, 等. 2003. 几种不同类型的 FeOOH 吸附水溶液中铬离子研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 352~354.

韦立峰. 2006. 浅谈水体富营养化的成因及其防治[J]. *中国资源综合利用*, 8: 25~27.

叶瑛, 季珊珊, 郭黛黛, 等. 2005. 针铁矿及其前体吸附亚砷酸根离子的反应及预处理方法的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(6): 551~555.