

坡缕石黏土负载铁锰复合氧化物吸附磷的性能

郝艳玲, 张羽, 屈奥运

(兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以氧化还原共沉淀的方法将铁锰复合氧化物负载于坡缕石黏土表面, 制备负载型吸附剂, 由静态吸附实验研究了吸附剂对磷的吸附性能, 探讨了吸附的动力学特征、热力学参数和吸附机理。结果显示, 吸附剂对磷的吸附受溶液初始 pH 值、吸附时间及温度的影响, 在中性条件下吸附平衡时间为 90 min, pseudo-second-order 吸附动力学方程能较好描述吸附过程, 吸附表观活化能为 11.76 kJ/mol; 吸附等温线与 Freundlich 方程的拟合结果略优于 Langmuir 方程, 由 Langmuir 方程得到最大吸附量为 26~31 mg/g。吸附焓变为 9.29 kJ/mol, 吸附熵变为正值, 自由能变为 -4.3~-5.8 kJ/mol, 吸附作用有多层不均匀吸附的性质, 同时包含物理作用和化学作用, 但不属强的化学键作用。

关键词: 坡缕石; 铁锰复合氧化物; 吸附; 磷; 动力学; 热力学

中图分类号: P579; X78

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)06-1085-06

Adsorption performance of Fe-Mn binary oxide loaded on palygorskite clay for phosphate

HAO Yan-ling, ZHANG Yu and QU Ao-yun

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The supported adsorbent was prepared by loading Fe-Mn binary oxide onto the surface of palygorskite clay with the oxidation reduction coprecipitation techniques. The adsorption properties and mechanism of adsorbing phosphate were investigated by static adsorption experiments with a discussion on the adsorption kinetics and thermodynamic characteristics. The results demonstrate that the initial pH value, adsorption time and temperature of the solution can influence adsorption capability, and adsorption equilibrium can be reached after about 90 min under neutral conditions. It is found that the adsorption processes follow pseudo-second-order equation most effectively, with the adsorption apparent activation energy being 11.76 kJ/mol. The fitting of the adsorption isotherms with Freundlich equation is slightly better than that with Langmuir equation, and the maximum adsorption capacity is 26~31mg/g. Adsorption enthalpy is 9.29 kJ/mol, adsorption entropy is positive and adsorption Gibbs free energy changes are in the range of -4.3~-5.8 kJ/mol. The adsorption is multilayered and heterogeneous, with the coexistence of physical and chemical effects, without strong chemical bond function.

Key words: palygorskite; Fe-Mn binary oxide; adsorption; phosphate; kinetics; thermodynamics

Fund support: Master Tutor Project of Gansu Province (1104-06)

磷是生物体生长所需的重要营养元素, 然而水质恶化, 导致水体富营养化(Peleka and Deliyanni, 2009; Awual *et al.*, 2011), 研究开发有效的水处理

收稿日期: 2016-07-16; 接受日期: 2016-09-26

基金项目: 甘肃省硕导项目(1104-06)

作者简介: 郝艳玲(1968-), 女, 教授, 从事化工专业教学及科研工作, E-mail: haoyl@mail.lzjtu.cn

除磷技术至关重要(Chitrakar *et al.*, 2006)。目前水环境除磷可以采用化学沉淀、离子交换、反渗透、生物膜及吸附等方法,其中吸附法除磷工艺简单,运行可靠,能耗低且易分离污染物(Karageorgiou *et al.*, 2007),同时固定在吸附剂上的磷可用作农业磷肥或土壤改良剂(Hylander *et al.*, 2006),因此在应用中倍受关注。铁(氢)氧化物和锰氧化物对水体中的磷有较好的吸附去除作用(Makris *et al.*, 2005; Mustafa *et al.*, 2008),吸附量大,适用 pH 值范围广泛且有较好的环境相容性(Boyer *et al.*, 2011),将氧化物组分进行负载有利于液固分离(Arias *et al.*, 2006),可更好地应用于吸附工艺过程。环境矿物材料坡缕石是一种层链状结构的镁铝硅酸盐黏土矿物,有特殊的纤维状晶体形态和蜂窝状内孔孔道,内外比表面积均很大,具有较强的表面活性和吸附性能(Murray, 2000; Alvarez-Ayuso *et al.*, 2003),将坡缕石黏土作为载体负载铁锰氧化物制备吸附剂,可扩大铁锰氧化物及坡缕石黏土的应用范围,为污水除磷提供高效经济的吸附材料。在前期铁氧化物改性坡缕石以改善其吸附性能的基础上(郝艳玲等, 2013),本实验通过氧化还原共沉淀法将铁锰复合氧化物负载于甘肃白银地区的坡缕石黏土上,研究了负载型吸附剂对磷的吸附性能,对吸附动力学和热力学特征及吸附机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 材料制备

取 5.0 g 坡缕石黏土均匀分散于蒸馏水中,将坡

缕石量 10% 的 FeSO_4 和 KMnO_4 (Fe 和 Mn 的摩尔比为 3:1) 制成溶液,混合坡缕石悬浮液和 FeSO_4 溶液并搅拌均匀,在不断搅拌的悬浮液中滴加 KMnO_4 溶液,充分反应后滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值约为 8,沉淀物陈化 12 h 后分离洗涤,干燥后研磨成粉末,通过比较不同温度下焙烧样品的吸附性能,选择 300℃ 焙烧 3 h,得负载型铁锰复合氧化物吸附剂。

1.2 吸附实验

准确称取 0.050 0 g 吸附剂样品于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入浓度一定的 KH_2PO_4 (以磷的浓度 mg/L 计,下同) 溶液 25 mL,一定温度下在恒温振荡器上以 150 r/min 的速度振荡一定时间后,离心分离,测定清液中磷的浓度,由下式计算吸附量

$$Q = (c_0 - c)V/m \quad (1)$$

式中, Q 为吸附量(mg/g), c_0 和 c 分别为初始浓度和清液浓度(mg/L), V 为溶液的体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

1.3 分析方法

溶液中磷的浓度按 GB11893-89 采用钼锑抗分光光度法(国家环保总局, 2002),由 7230 型分光光度计测定,所用试剂均为分析纯。样品的微观形貌由 Cam Scan Apollo 300 型扫描电子显微镜分析。

2 实验结果

2.1 SEM 分析

图 1 中 a 和 b 分别为坡缕石黏土和坡缕石负载铁锰复合氧化物吸附剂的 SEM 照片。由图可以看

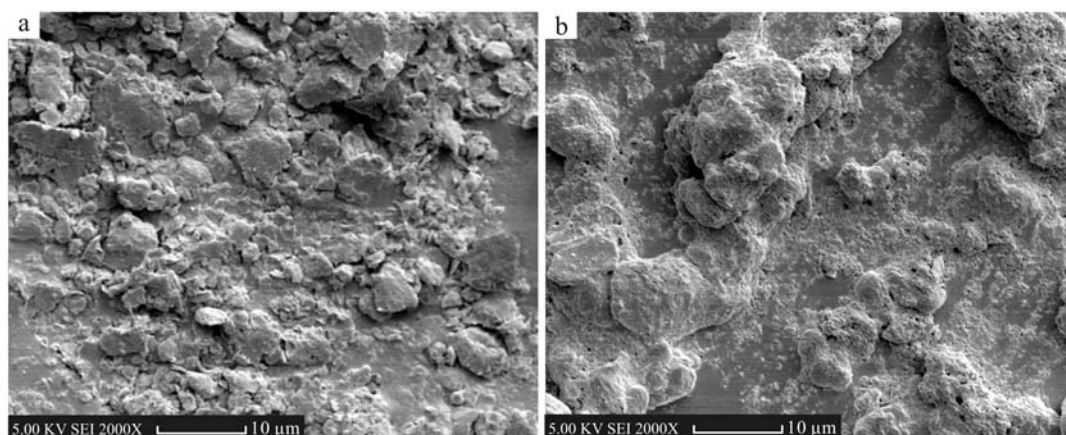


图 1 坡缕石黏土(a)和坡缕石负载铁锰复合氧化物吸附剂(b)的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM photographs of palygorskite (a) and palygorskite supported Fe-Mn binary oxide (b)

出,坡缕石黏土颗粒细小,结构紧凑,表面较致密;铁锰复合氧化物负载在坡缕石黏土表面后,材料的结构有较明显的变化,被复合氧化物覆盖的坡缕石黏土表面结构蓬松多孔,比表面积较大,颗粒分布疏松,同时具有坡缕石黏土和铁锰复合氧化物的性质,有利于对磷的吸附。

2.2 pH 值对吸附量的影响

用稀 HCl 或 NaOH 溶液将浓度 10 mg/L 和 20 mg/L 的磷溶液分别调节至不同的 pH 值,293 K 时恒温振荡 90 min,用制备好的负载铁锰复合氧化物的坡缕石黏土吸附剂进行吸附,吸附量随初始 pH 值的变化如图 2 所示。由图 2 可见,吸附剂对磷的吸附量随着溶液初始 pH 值的升高而减小,且在 $\text{pH} > 7$ 时明显减小。这与溶液中磷酸根的存在形式有关,磷酸根在 pH 值为 2.1~7.2 的范围主要以 H_2PO_4^- 的形式存在,而在 pH 值为 7.2~12.3 时,主要存在形式是 HPO_4^{2-} , pH 值较高会使磷酸根带更多的负电荷(Lu *et al.*, 2014);同时,吸附剂的表面电荷亦受介质 pH 值的影响,铁锰复合氧化物的 ζ 电势随 pH 值的增加而降低(Zeng *et al.*, 2008)。pH 值较低时吸附剂表面会发生质子化作用,增强表面正电荷,通过静电作用对负电性的磷酸根表现出较强的吸附能力;pH 值增高会使吸附剂表面去质子化,表面正电荷被削弱,尤其在 pH 值大于等电点时吸附剂表面负电荷占优势,而这时磷酸根的负电性又较强,二者间的作用减弱致使吸附量明显减小。

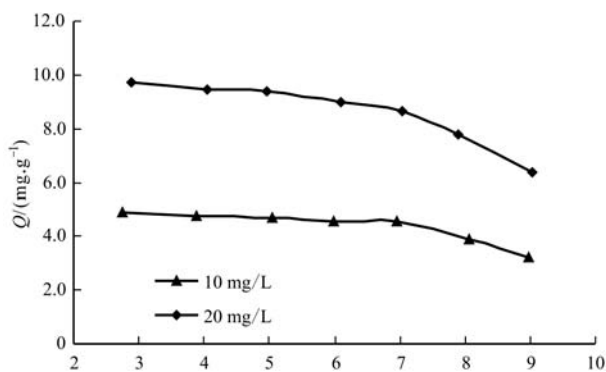


图 2 磷溶液初始 pH 值对吸附量的影响

Fig. 2 Effect of original pH value on adsorption quantity

2.3 时间对吸附量的影响

对浓度分别为 10、20 和 30 mg/L 的磷溶液在 pH 值为 7.0 左右时进行吸附实验,图 3 为 20℃ 时吸附量随振荡时间的变化曲线。由图可以看出,吸附

剂对不同浓度的溶液中磷的吸附量在最初的 20 min 内增加迅速,有较快的吸附速率,且溶液浓度越高,吸附量随时间增加越显著,60 min 后吸附量变化平缓,基本保持不变,因此实验取 90 min 为吸附平衡时间。

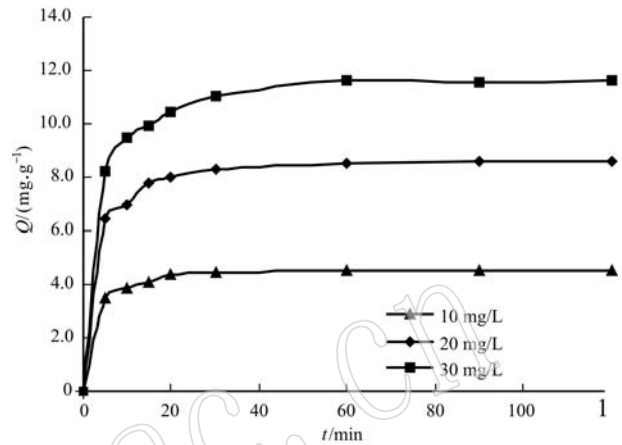


图 3 时间对吸附量的影响

Fig. 3 Effect of time on adsorption quantity

2.4 吸附等温线

取浓度 5~100 mg/L 的一系列磷溶液,保持其 pH 值约为 7.0,分别在 20、30、40 及 50℃ 的温度下吸附 90 min,测出平衡吸附量,由平衡吸附量和平衡浓度得到各温度下磷在负载型吸附剂上的吸附等温线,如图 4 所示。可以看出,平衡吸附量随浓度的增加呈增大趋势,虽然温度由 20℃ 升至 30℃ 时吸附量增幅较小,但随温度升高平衡吸附量总体有所增大,吸附剂吸附磷的能力增强,这可能与温度升高磷的扩散速度加快有关。

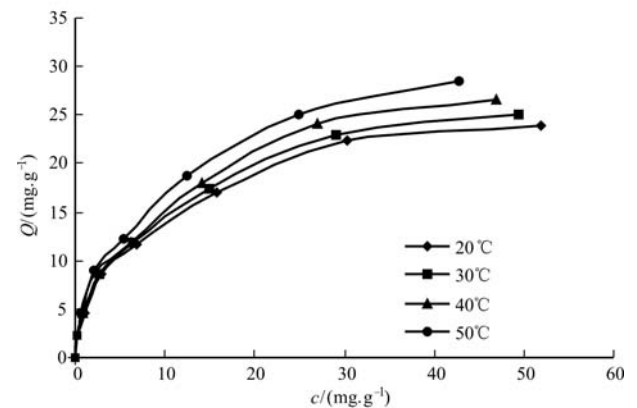


图 4 吸附等温线

Fig. 4 Isothermal adsorption curves

3 讨论

3.1 吸附动力学

Lagergren pseudo-first-order 吸附动力学方程和 pseudo-second-order 方程通常用来分析不同条件下的吸附速率和吸附机理, pseudo-first-order 方程和 pseudo-second-order 方程的表达式分别为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (3)$$

式中 Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻的吸附量和平衡吸附量 (mg/g), k_1 为一级速率常数 (min^{-1}), k_2 为二级速率常数 [$\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$]. 又有

$$h_0 = k_2 Q_e^2 \quad (4)$$

h_0 为初始吸附速率, 单位为 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。

分别用 pseudo-first-order 方程和 pseudo-second-order 方程对吸附剂吸附磷的实验数据进行线拟合, 结果见表 1。可以看出, pseudo-second-order 动力学方程能较好地描述坡缕石负载铁锰复合氧化物吸附磷的过程, 相关系数 R^2 均在 0.999 以上, 拟合所得的平衡吸附量 Q_e 值与实验值较接近, 由此认为该过程的控制步骤主要是化学吸附, 吸附剂和吸附质之间存在着由电子共享或电子得失产生的化学键作用 (Ho *et al.*, 1999)。同一温度下随溶液初始浓度的增加, 吸附速率常数 k_2 减小, 初始吸附速率 h_0 增大, 这是由于较高的初始浓度可提高初始传质推动力, 使初始吸附速率增大; 而 k_2 与 Q_t/Q_e 的值有关, 在较高浓度下要达到某一 Q_t/Q_e 的值需要更多的时间。

表 1 吸附动力学方程参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption rate expressions

$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	T/K	$Q_{e, \text{exp}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	pseudo-first-order 方程			pseudo-second-order 方程		
			$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$h_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
10	293	4.551	0.692	0.906 3	0.141 2	4.619	3.013	0.999 9
10	303	4.545	0.624	0.880 9	0.158 7	4.606	3.368	0.999 9
10	313	4.568	0.671	0.919 0	0.174 2	4.625	3.726	0.999 9
10	323	4.669	0.715	0.890 0	0.178 7	4.719	3.981	1.000 0
20	293	8.568	2.184	0.954 5	0.062 4	8.726	4.748	0.999 9
20	303	8.671	1.383	0.900 4	0.075 8	8.803	5.872	0.999 9
20	313	8.789	1.591	0.953 4	0.085 0	8.897	6.729	0.999 9
20	323	9.025	0.987	0.861 2	0.098 7	9.124	8.217	0.999 9
30	293	11.617	3.512	0.905 4	0.034 0	11.891	4.801	0.999 9
30	303	11.763	2.869	0.875 7	0.037 7	12.019	5.444	0.999 9
30	313	11.900	2.778	0.974 3	0.042 2	12.121	6.196	0.999 9
30	323	12.301	2.438	0.961 1	0.049 9	12.500	7.716	1.000 0

3.2 吸附表观活化能

温度升高有利于分子的剧烈运动, 可增加吸附剂与磷酸根之间的碰撞机会, 因此在实验温度范围内二级速率常数 k_2 均随温度的升高有所增大, 由 Arrhenius 公式:

$$\ln k = -E_a/(RT) + \ln A \quad (5)$$

式中 k 为速率常数 (取 k_2), A 为指前因子, E_a 为活化能 (kJ/mol), R 为摩尔气体常数, T 为温度 (K)。

由式(5)计算出吸附过程的表观活化能 E_a 为 11.76 kJ/mol 。一般物理吸附的活化能很小, 不超过 4.2 kJ/mol , 化学吸附的活化能在 $8.4 \sim 83.4 \text{ kJ/mol}$ 之间 (Aksu *et al.*, 2005), 因此该吸附过程具有化学吸附的性质。

3.3 吸附等温方程

通常吸附等温线能够为吸附剂和吸附质间的表面作用本质提供半定性信息。采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对吸附等温线进行了线性拟合分析, 相关参数见表 2。

表 2 吸附等温方程的拟合参数

Table 2 Parameters of the Langmuir and Freundlich models

T/K	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	k	n	R^2
293	26.246	0.174	0.9873	4.726	0.447	0.9893
303	27.473	0.173	0.9860	4.855	0.455	0.9891
313	29.326	0.168	0.9833	4.991	0.469	0.9878
323	31.153	0.185	0.9812	5.527	0.469	0.9890

Freundlich 方程和 Langmuir 方程的线性关系式分别为:

$$\ln Q = n \ln c + \ln k \quad (6)$$

$$c/Q = c/Q_m + 1/bQ_m \quad (7)$$

式中 k 和 n 是特性常数, n 值小于 1 表示吸附容易进行; Q_m 为单层饱和吸附量 (mg/g), b 为吸附系数 (L/mg), 可反映吸附质与吸附剂表面吸附位的结合能力。

由表 2 可见吸附过程与 Langmuir 方程和 Freundlich 方程均有一定的相关性, 相关系数均大于 0.98, Freundlich 方程的拟合结果略优于 Langmuir 方程, 由此可判断吸附剂表面有一定的非均匀性, 吸附不限于单分子层, 可以有多层吸附; 由 Langmuir 方程得最大吸附量为 26~31 mg/g, 与文献 (Zhang *et al.*, 2005) 中单纯铁锰复合氧化物吸附剂相比, 负载型吸附剂对磷有更好的吸附性能。Freundlich 方程中的 n 值为 0.44~0.47, k 随温度升高增大, 表明吸附过程为非线性吸附, 属于优惠吸附, 温度升高吸附能力有所增强。

3.4 吸附热力学参数

为进一步了解吸附过程的本质, 需要确定吸附焓变 ΔH 、熵变 ΔS 及不同温度下的吸附 Gibbs 自由能变 ΔG 。

$$\ln K = -\Delta H/(RT) + C \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (9)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (10)$$

式中 K 为吸附平衡常数, $K = (c_0 - c_e)/c_e$, c_0 和 c_e 分别为溶液中磷的初始浓度和吸附平衡时溶液中磷的浓度 (mg/L); C 为常数; R 为摩尔气体常数 [8.314 J/(mol·K)]。

由式 8、9 和 10 所得的 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 列于表 3。由表 3 可以看出, 吸附 Gibbs 自由能变 ΔG 均为负值, 表示吸附过程是自发的, ΔG 绝对值越大, 吸附作用的推动力越大, 随温度升高吸附作用的自发性加强。 ΔH 和 ΔS 为正值, 说明吸附是吸热熵增过程。

表 3 吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters

$c_0/$ (mg·L ⁻¹)	T/K	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
20	293	-4.358	9.294	46.594
	303	-4.748		46.343
	313	-5.247		46.458
	323	-5.746		46.564

ΔH 值可反映出吸附剂和吸附质之间作用力的性质, 通常范德华力引起的吸附焓为 4~10 kJ/mol, 偶极间力 2~29 kJ/mol, 配位交换作用约 40 kJ/mol, 化学键作用大于 60 kJ/mol (Oepen *et al.*, 1991), 由坡缕石负载铁锰复合氧化物对磷的吸附焓 9.29 kJ/mol, 推断吸附作用不属强化学键作用, 主要是偶极间的作用和配位作用, 吸附是物理吸附和化学吸附并存的过程。

4 结论

(1) 坡缕石黏土负载铁锰复合氧化物吸附剂对磷有较好的吸附性能, 吸附量受溶液初始 pH 值影响, 随 pH 增大吸附量减小, 且在碱性条件下减小更明显。

(2) 吸附剂对磷有较高的吸附速率, 90 min 可达到平衡。pseudo-second-order 动力学方程能较好地描述吸附过程, 速率常数 k_2 随温度升高增大, 吸附过程的表现活化能为 11.76 kJ/mol, 具有化学吸附的性质。

(3) 吸附等温线与 Freundlich 方程的拟合结果略优于 Langmuir 方程, 吸附作用接近多层的不均匀吸附, 由 Langmuir 方程得最大吸附量为 26~31 mg/g。吸附焓变为 9.29 kJ/mol, 熵变为正值, 自由能变为 -4.3~-5.8 kJ/mol, 吸附过程包含物理作用和化学作用, 但不属强的化学键作用。

References

- Aksu Z and Tunc O. 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon[J]. *Process Biochemistry*, 40(2): 831~847.
- Alvarez-Ayuso E and Garcia-Sanchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils[J]. *Environmental Pollution*, 125(3): 337~344.
- Arias M, Silva-Carballal J D, Garcia-Rio L, *et al.* 2006. Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(1): 65~70.
- Awual M R, Jyo A, Ihara T, *et al.* 2011. Enhanced trace phosphate removal from water by zirconium(IV) loaded fibrous adsorbent[J]. *Water Research*, 45(15): 4592~4600.
- Boyer T H, Persaud A, Banerjee P, *et al.* 2011. Comparison of low-

- cost and engineered materials for phosphorus removal from organic-rich surface water[J]. *Water Research*, 45(16): 4 803~4 814.
- Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* 2006. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(15): 602~608.
- Hao Yanling, Dong Ming and Liu Changning. 2013. The adsorption of chromium(VI) on iron oxide-modified palygorskite clay[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(6): 947~951(in Chinese with English abstract).
- Ho Y S and McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 34(5): 451~465.
- Hylland L D, Kietlińska A, Renman G, *et al.* 2006. Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production[J]. *Bioresource Technology*, 97(7): 914~921.
- Karageorgiou K, Paschalis M and Anastassakis G N. 2007. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3): 447~452.
- Lu J, Liu H, Zhao X, *et al.* 2014. Phosphate removal from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide: Adsorption behaviors and mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 455(1): 11~18.
- Makris K C, Harris W G, O'Connor G A, *et al.* 2005. Long-term phosphorus effects on evolving physicochemical properties of iron and aluminum hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(2): 552~560.
- Murray H H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview[J]. *Applied Clay Science*, 17(5~6): 207~221.
- Mustafa S, Zaman M I and Khan S. 2008. Temperature effect on the mechanism of phosphate anions sorption by β -MnO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 141(1~3): 51~57.
- Open B V, Kordel W and Klein W. 1991. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106[J]. *Chemosphere*, 22(3~4): 285~304.
- Peleka E N and Deliyanni E A. 2009. Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions[J]. *Desalination*, 245(1~3): 357~371.
- State Environmental Protection Administration. 2002. *Monitoring and Analysis Methods of Water and Waste Water*[M]. Beijing: Chinese Environmental Sciences Press, 246~248(in Chinese).
- Zeng H, Fisher B and Giammar D E. 2008. Individual and competitive adsorption of arsenate and phosphate to a high-surface-area iron oxide-based sorbent[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(1): 147~152.
- Zhang Gaosheng, Liu Huijuan, Liu Ruiping, *et al.* 2009. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 335(2): 168~174.

附中文参考文献

- 国家环保总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 246~248.
- 郝艳玲, 董明, 刘昌宁. 2013. 铁氧化物改性坡缕石粘土对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. *岩石矿物学杂志*, 32(6): 947~951.