



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202112066

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

刘晨阳, 王毅力, 李小林, 等. Fe_3O_4 负载非晶态 (碳酸) 氧化锆复合材料对磷的吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1133-1144.
[LIU Chenyang, WANG Yili, LI Xiaolin, et al. Fe_3O_4 loaded amorphous zirconium (carbonate) oxides composite for phosphate adsorption: Performance, mechanism and treatment effect in real wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1133-1144.]

Fe_3O_4 负载非晶态 (碳酸) 氧化锆复合材料对磷的吸附性能及机理

刘晨阳, 王毅力[✉], 李小林, 刘文芬

北京林业大学环境科学与工程学院, 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083

摘 要 有效控制富营养化和磷酸盐回收是近年来日益受到重视的问题。为此, 采用溶剂热法合成了一种去除水中磷酸盐的 Fe_3O_4 负载非晶态 (碳酸) 氧化锆复合材料 (MZCO), 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电镜 (SEM)、高分辨率透射电镜 (TEM)、傅里叶变换红外光谱仪 (ATR-IR)、X 光电子能谱仪 (XPS) 等对其进行了结构表征、吸附性能评价和吸附机理的探究。结果表明: MZCO 为 Fe_3O_4 负载非晶态 (碳酸) 氧化锆复合产物, 其比表面积高达 $478.28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。MZCO 对磷酸盐的饱和吸附容量为 $68.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 在前 120 min 的吸附量可以达到该饱和吸附量的 87.2%。对于低浓度 ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 磷酸盐溶液, MZCO 在 pH 为 5~9 内能保持稳定的吸附性能, 相应的吸附容量为 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等共存离子和腐殖酸 (HA) 对磷酸盐吸附均无较大影响。对于低浓度实际废水 ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 经 5 次吸附再生后 MZCO 吸附量可以保持初始吸附量的 84.68%; 当穿透值为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 柱吸附量可达到 $\sim 1500 \text{ BV}$ ($\sim 34.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。MZCO 吸附磷酸盐的主要机制为静电吸引、—OH 和 CO_3^{2-} 与磷酸根之间的配体交换。

关键词 Fe_3O_4 ; 非晶态 (碳酸) 氧化锆; 磷回收; 吸附性能; 静电吸引; 配体交换

磷是生物体生长所必需的营养元素, 也是影响水生生态系统的关键因素^[1]。大量的磷排放到水体中会引起水体富营养化, 对水生生态系统产生严重威胁^[2]。此外, 磷酸盐是一种不可再生资源, 并且随着需求的增长, 全球的磷资源可能在 50~100 a 内耗尽, 对水体中的磷酸盐进行回收再利用是大势所趋^[3]。传统的化学沉淀法、生物去除法、电化学处理法和离子交换法常用来去除水体中的磷酸盐, 但其处理效果往往很难达到污水处理厂出水一级 A 标准 (总磷质量浓度不超过 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 对低浓度磷酸盐的回收利用也存在一定困难, 因此, 新的磷回收技术值得深入研究^[4]。

吸附法是近年来国内外对废水中磷酸盐的去除和回收研究最多的技术之一^[5-6]。与其他技术相比, 吸附法简单、快速、操作灵活、经济性高, 可用于多种环境并取得良好的出水水质, 具有较好的应用前景。在众多吸附剂中, 锆 (Zr) 基氧化物由于其无毒、抗酸碱和氧化性能好、热稳定性高、在水中的溶解度低等特点, 是一种很有潜力的水处理吸附剂, 并被大量研究^[7]。ZHANG 等^[8]通过共沉淀法制备了 Zr-Fe 双金属氧化物, 其对磷的吸附量达到 $21.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 且具有磁性, 能够采用磁分离法将材料分离。SU 等制备的非晶 ZrO_2 比表面积达到 $327 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 且大部分的空隙为介孔,

收稿日期: 2021-12-10; 录用日期: 2022-03-25

基金项目: 北京市科技计划课题项目 (Z181100005518007); 国家重点研发计划项目 (2017YFC0505303)

第一作者: 刘晨阳 (1988 —), 男, 博士研究生, liucy525@126.com; ✉通信作者: 王毅力 (1972 —), 男, 博士, 教授, wangyilimail@126.com

其对磷的吸附量达到 $32.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [9]。ZHAO 等 [10] 合成了胺化木质素负载的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 复合材料, 吸附量达到 $54.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 在酸性条件下表面的氨基质子化能促进磷酸盐的吸附。SHANG 等 [11] 将水合氧化锆 (HZO) 负载到季胺基团改性的芦苇上, 吸附量高达 $59.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 带永久正电荷的季胺基团能够强化静电引力从而提高磷吸附量。以往的研究表明, 负载活性组分为 Zr^{4+} 、 ZrO_2 或 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的 Zr 基吸附剂均具有很好的吸附性能, 成为近年来水中磷酸盐回收利用的研究热点之一。此外, 磁分离技术因其分离效率高、分离时间短、能耗低、选择性高等优点而引起人们越来越多的关注 [12]。具有良好分离性能的磁性材料, 在吸附领域的应用前景可观。因此, 将新的 Zr 基活性组分负载到磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒上以获得良好的吸附与磁分离能力, 值得进一步研究。

本研究利用溶剂热法, 将非晶(碳酸)氧化锆与 Fe_3O_4 进行掺杂, 制备了磁性非晶(碳酸)氧化锆 (MZCO) 吸附材料; 采用 XRD、SEM、EDS、TEM、BET、Zeta 电位等分析方法对 MZCO 的基本形态和物理化学性质进行了表征和分析; 研究了 MZCO 吸附磷酸盐的等温线、动力学、pH、共存离子的影响特征, 实际废水的吸附再生和吸附穿透曲线, 并结合 ATR-IR 和 XPS 的表征结果揭示了 MZCO 吸附磷酸盐的相关机理。

1 材料与方法

1.1 试剂与水样

纳米四氧化三铁 (Fe_3O_4 , 200 nm) 为分析纯, 购于上海麦克林生化科技有限公司; 氯化锆 (ZrCl_4)、乙二醇 ($(\text{CH}_2\text{OH})_2$) 均为分析纯, 购于上海阿拉丁生化科技有限公司; 聚乙二醇 (PEG2 000)、无水乙酸钠 (CH_3COONa)、尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、盐酸 (HCl)、氯化钠 (NaCl)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、酒石酸锑钾 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2$)、抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化钾 (KCl)、碳酸氢钾 (KHCO_3)、硝酸钾 (KNO_3)、硫酸钾 (K_2SO_4)、氯化钙 (CaCl_2)、氯化镁 (MgCl_2)、腐殖酸 (HA) 均为分析纯, 购买于国药集团化学试剂有限公司。

实际水样为北京市某污水处理厂的二沉池出水, 其 COD 和 pH 分别为 $4.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 7.68, 并含有 $0.034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$ 、 $14.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$ 、 $143 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ 、 $85.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ 、 $90.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 、 $27.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ 、 $109.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}^+$ 、 $21.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}^+$ 等离子。该水样经过定性滤纸过滤后, 调节磷酸盐浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 4°C 下储存备用。

1.2 材料制备

本实验采用溶剂热法制备 MZCO 材料。首先称取一定摩尔质量的 ZrCl_4 , 在超声辅助下溶于乙二醇中形成澄清溶液。然后将 0.385 g 纳米 Fe_3O_4 (200 nm), 7.2 g 乙酸钠, 2 g 聚乙二醇 (分子质量 2 000 Da) 和 1 g 尿素依次加入到该溶液中, 剧烈搅拌 30 min 后, 将所得混合溶液密封在 100 mL 四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中。将高压釜在 200°C 下加热 12 h, 然后冷却至室温。产物经纯水和乙醇洗涤数次, 真空冷冻干燥, 研磨后备用。

1.3 样品表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD-7 000, Shimadzu, 日本) 表征材料晶体结构; 使用场发射扫描电子显微镜 (Merlin, Zeiss, 德国) 和高分辨率透射电子显微镜 (SU-8010, Hitachi, 美国) 观察样品的形貌和元素分布; 使用振动样品磁力计 (703T, Lake Shore, 美国) 测试磁饱和强度; 使用 Zeta 电位仪 (Nano ZS90, Malvern Instruments) 对不同 pH 下 MZCO 的表面电荷进行了表征; 使用比表面积及孔径分析仪 (ASAP2460, Mike, 美国) 测定 MZCO 比表面积; 使用激光粒度仪 (Mastersizer 2000, Malvern, 英国) 测定 MZCO 的粒径; 使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (9800, Shimadzu, 日本) 测定金属含量; 通过傅里叶变换红外光谱仪 (ATR-IR, Vector 22, Bruker) 表征吸附前后官能团变化; 使用 X 光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250 XI, Thermo) 对 MZCO 吸附前后化学结构以及官能团的

变化进行表征, 分析结果使用 XPS 峰拟合程序 (XPS peak) 进行分析。

1.4 静态吸附实验

在 Zr 投加量的优化实验中, 磷酸根初始质量浓度为 50 mg·L⁻¹, 投加量为 0.3 g·L⁻¹; 在吸附等温线实验中, 配制不同质量浓度 (0~50 mg·L⁻¹) 的 50 mL 磷酸盐水样中, 加入 0.1 g·L⁻¹ 吸附剂; 在吸附动力学实验中, 取 1 L 磷酸盐 (30 mg·L⁻¹) 水样, 加入 0.1 g·L⁻¹ 吸附剂, 间隔一定时间取样。在上述实验过程中, 采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 NaOH 溶液调节水样 pH 至 6.8±0.1, 吸附时间为 24 h。在 pH 影响实验中, 取 50 mL 磷酸盐水样 (2 mg·L⁻¹), 加入 0.1 g·L⁻¹ 吸附剂, 采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 NaOH 溶液调节水样 pH 至不同初始值 (2~11), 并在振荡期间每隔 4 h 调节 1 次 pH。在共存离子实验中, 取 50 mL 磷酸盐水样 (2 mg·L⁻¹), 按 0.1 g·L⁻¹ 投加量加入吸附剂, 共存离子 (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、Ca²⁺和 Mg²⁺) 和溶剂性有机物腐殖酸 (HA) 的质量浓度分别为 10、50 和 100 mg·L⁻¹。所有实验样品均过 0.45 μm 聚醚砜膜, 然后将样品存放于 (4±0.5) °C 冰箱内待测。采用钼酸铵分光光度法测定水样中磷浓度 (以 P 计)。所有实验均重复 3 次。

吸附等温线涉及的 Langmuir、Freundlich 和 Sips 吸附等温模型方程如式 (1)~式 (3) 所示。吸附动力学涉及的准一级 (式 (4)) 和准二级 (式 (5)) 吸附动力学模型方程如下。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + \alpha_s C_e^{\beta_s}} \quad (3)$$

式中: q_e 和 q_m 分别为吸附平衡时的吸附量和最大吸附量, mg·g⁻¹; K_L (L·mg⁻¹)、 K_F ((mg·g⁻¹)·(mg·L⁻¹)⁻ⁿ) 和 K_s (L·g⁻¹) 分别为 Langmuir、Freundlich 和 Sips 方程模型常数; C_e 为平衡质量浓度, mg·L⁻¹; n 为 Freundlich 吸附指数; α_s 为平衡常数; β_s 为吸附平衡分解常数 (当 $\beta_s=1$ 时, Sips 方程与 Langmuir 方程式相同); β 为吸附能量的参数。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡吸附量以及 t 时刻的吸附量, mg·g⁻¹; t 为吸附时间, min; k_1 为准一级动力学方程常数, min⁻¹; k_2 为准一级动力学方程常数, g·(mg·h)⁻¹。

1.5 吸附再生和动态吸附柱实验

在再生液配比实验中, 取一定质量的样品, 使其在高浓度磷酸根 (30 mg·L⁻¹) 溶液中吸附饱和, 然后将吸附饱和的样品采用磁分离取出。分别采用不同 NaOH/NaCl 比的再生液对吸附后的 MZCO 进行再生, 选取磷脱附量高和金属溶出低的再生液进行吸附再生实验。

在吸附再生实验中, 取 0.15 g 的样品, 在 500 mL 二沉池出水中 (磷酸盐质量浓度为 5 mg·L⁻¹) 中吸附 12 h, 然后采用磁分离法将吸附后的样品采用取出。使用 3 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 1.5 mol·L⁻¹ 的 NaCl 混合溶液进行脱附, 磁力搅拌 12 h 后将样品磁分离, 用去离子水洗涤烘干进行下一次吸附再生实验, 共重复 5 次。

在动态吸附实验中, 采用直径 15 mm, 高 150 mm 的玻璃吸附柱为实验容器, 填充吸附剂为 2.65 cm³ (0.6 g)。使用二沉池出水 (磷酸盐质量浓度为 5 mg·L⁻¹) 作为原水, 控制蠕动泵流速为 1.5 mL·min⁻¹, 空床停留时间为 1.8 min。磷酸根离子穿透质量浓度设定为 0.1 mg·L⁻¹。穿透完成后, 使用 3 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 1.5 mol·L⁻¹ 的 NaCl 混合溶液对 MZCO 进行 12 h 脱附。脱附后的 MZCO 进

行第2次吸附柱实验,实验条件与之前保持一致。

2 结果与讨论

2.1 MZCO 制备中 Zr 投加量的确定

有研究表明,Zr基吸附材料中锆的比例是影响其对磷酸根吸附能力的关键^[8]。不同Zr投加量产物MZCO的磷吸附量如图1所示。随着Zr投加量从5 mmol升高到30 mmol,产物磷吸附量先增后降,当Zr投加量达到25 mmol时,产物的吸附量最高达到69.5 mg·g⁻¹。因此,选择合成条件中Zr投加量为25 mmol的合成产物进行下一步研究。

2.2 MZCO 的表征

由图2可以看出,其衍射峰在36°出现的尖峰与标准的立方晶型Fe₃O₄(JCPDs 72-2303)能很好地匹配。这证明Fe₃O₄以晶体的形式存在于MZCO复合材料中。在以30°为中心出现的宽峰与ZrO₂(JCPDs 79-1796)较为匹配,表明MZCO复合材料中存在大量非晶ZrO₂成分。这也与之前的报道结果相一致^[13]。此外,结合材料红外分析结果可知,材料表面还存在大量的CO₃²⁻基团。由图3(a)可以看到直径约为200 nm的Fe₃O₄颗粒的附着在非晶态ZCO表面上。在ZCO的快速傅里叶变换图像(图3(c))中观察到很宽的扩散环,表明ZCO组分具有非晶结构特征。以上结果表明,MZCO复合材料为Fe₃O₄负载的非晶态(碳酸)二氧化锆。由图4可以看出,MZCO具有粗糙的多孔结构,EDS光谱表明MZCO中的Zr、Fe和O在复合材料的表面均匀分布,没有发生元素分离或相分离。

MZCO的磁滞曲线和Zeta电位如图5所示,其他相关物理化学性质见表1。MZCO的饱和磁化

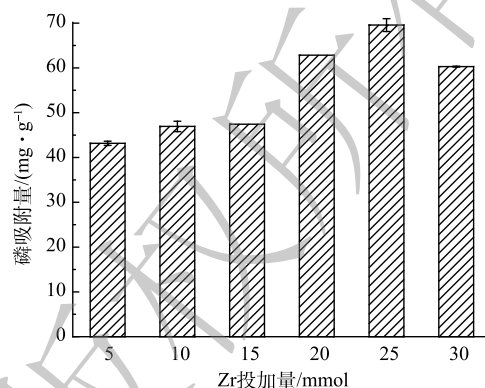


图1 不同Zr投加量产物MZCO的磷吸附量
Fig. 1 Phosphate adsorption capacity of the MZCO composites with different Zr molar mass.

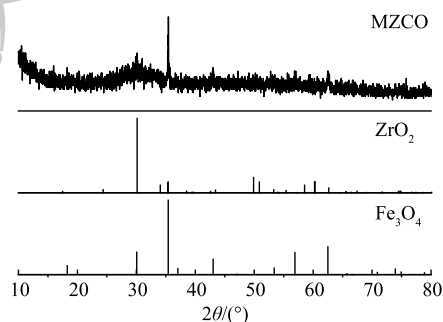


图2 MZCO的XRD图
Fig. 2 XRD patterns of MZCO

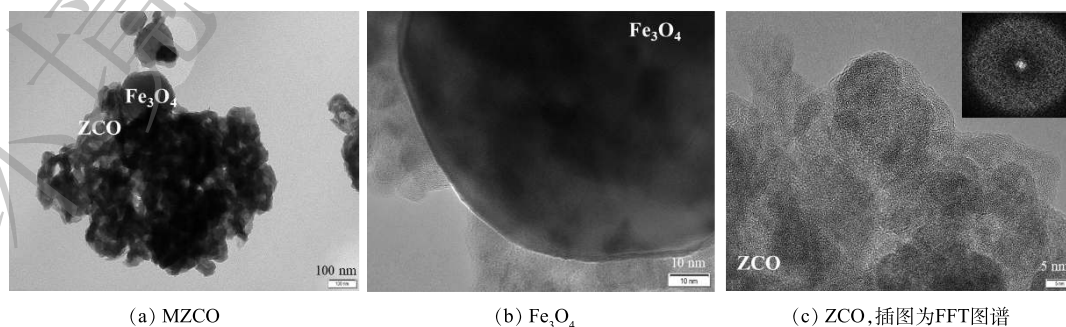


图3 MZCO的高分辨透射电镜和ZCO的FFT图谱
Fig. 3 HRTEM images of MZCO and FFT pattern of ZCO

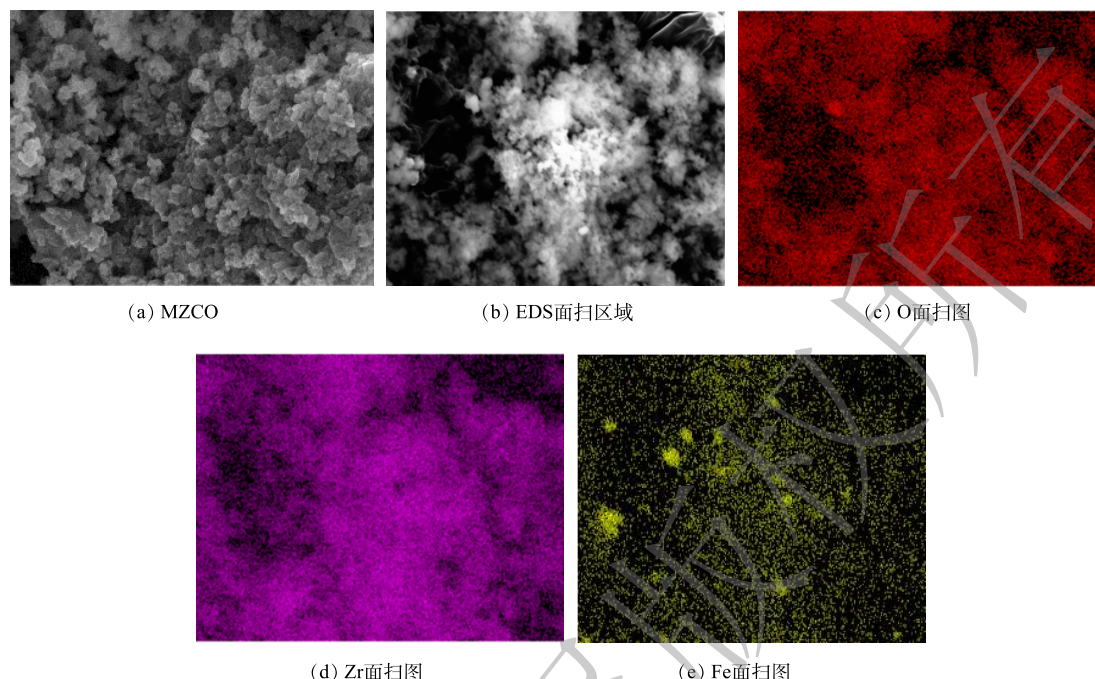
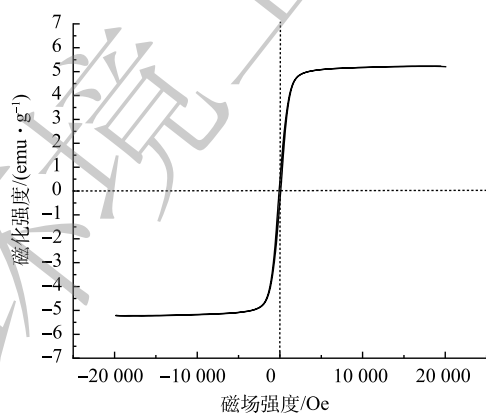


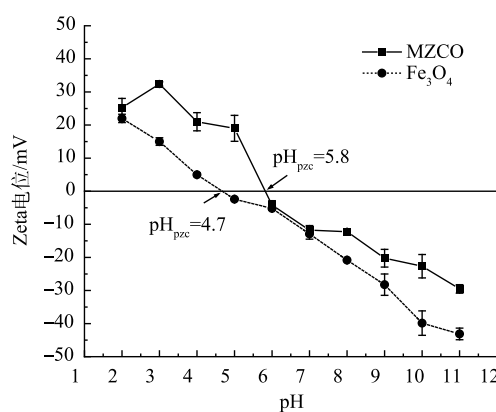
图4 MZCO的SEM和EDS面扫图

Fig. 4 SEM images of MZCO with the corresponding EDS mapping

强度为 $5.22 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 远低于纯 Fe_3O_4 ($63.80 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$), 这归因于无磁性 ZCO 与 Fe_3O_4 的掺杂。MZCO 近似表现出超顺磁特性。这说明材料在无磁场的情况下可以较好地分散在溶液中; 在有磁场的情况下可快速分离收集^[14]。MZCO 的等电点 (pH_{pzc}) 为 5.8, pH 为 3.0 时 Zeta 电位最高为 32.4 mV。ZCO 的掺杂使得复合材料的表面具有更多的正电荷, 从而增强了对磷酸盐的静电吸引。粒径分析结果表明 MZCO 的 D_{50} 为 $10.12 \mu\text{m}$, 这说明该材料为是一种微米级材料。此外, MZCO 的比表面积为 $478.28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径为 13.7 nm , 孔体积为 $1.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 均远大于 Fe_3O_4 。这可能归因于多晶 ZCO 的引入, 其具有较大的比表面积和孔隙参数^[15]。MZCO 中锆和铁的含量分别为 $431.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $61.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 较高的 Zr 含量和较大的比表面积, 能够使表面 Zr 活性位点更多的暴露出来, 从而获得较高的磷吸附容量。



(a) MZCO的磁滞回线图



(b) 不同pH下MZCO和Fe3O4的Zeta电位

图5 MZCO的磁滞回线、不同pH下MZCO和 Fe_3O_4 的Zeta电位Fig. 5 The VSM analysis of MZCO and Zeta potentials of MZCO and Fe_3O_4 versus pH

表1 MZCO的物理化学性质
Table 1 General characteristics of MZCO

吸附剂	形貌	外观	饱和磁化强度/(emu·g ⁻¹)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	粒径/μm	金属含量/(mg·g ⁻¹)
Fe ₃ O ₄	粉末	黑色	63.80	27.48	5.84	0.07	0.39	—
MZCO	粉末	灰色	5.22	478.28	13.7	1.09	10.12	61.2 (Fe)431.0 (Zr)

2.3 MZCO 吸附性能评价

1) 吸附等温线。MZCO 在磷酸根初始质量浓度为 0~50 mg·g⁻¹ 内的吸附等温线如图 6 所示。随着磷酸盐平衡浓度的增长, MZCO 对磷酸盐的吸附能力迅速增强, 然后逐渐达到稳定值。吸附等温线数据使用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型进行拟合, 具体参数如表 2 所示。由 Langmuir 模型拟合的饱和吸附量为 68.16 mg·g⁻¹, 略低于实际测出的最大吸附量 69.75 mg·g⁻¹。在 3 种模型中, Sips 模型的拟合结果最佳 ($R^2=0.98$), 表明 MZCO 吸附磷酸盐过程更加符合非均匀的多分子层吸附模型^[16]。MZCO 与其他 Zr 基吸附剂的磷酸盐吸附性能比较见表 3。结果表明, 大多数 Zr 基金属材料对磷酸盐的最大吸附能力均低于本研组合成的 MZCO。这可能是因为 MZCO 中含有较多的 Zr 活性组分 (43.1%)。此外, MZCO 具有较高的比表面积 (478.28 m²·g⁻¹), 这也有利于 Zr 活性位点的分散, 从而更好的参与磷酸盐吸附。

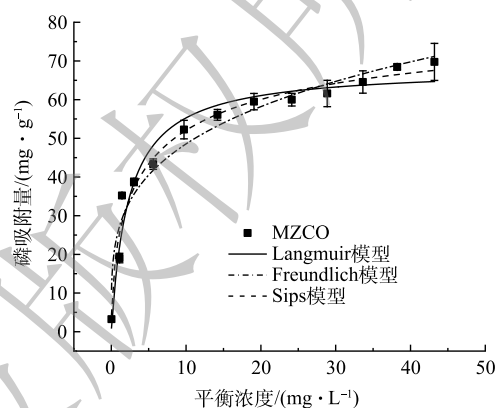


图6 MZCO 磷吸附等温线

Fig. 6 Phosphate adsorption isotherms onto MZCO.

表2 MZCO 吸附磷的 3 种吸附等温线拟合参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters for phosphorus adsorption onto MZCO

Langmuir			Freundlich			Sips			
q_m	k_L	R_L^2	k_F	$1/n$	R_F^2	k_s	β_s	α_s	R_s^2
68.16	0.42	0.96	26.60	0.26	0.95	33.86	0.59	0.39	0.98

表3 锆基除磷吸附剂吸附量对比

Table 3 Comparison of phosphorus adsorption capacity of different Zr-based materials

吸附剂	活性组分/(mg·g ⁻¹)	活性物质	q_m /(mg·g ⁻¹)	参考文献
Zr@蒙脱石	151	Zr ⁴⁺	15.5	[17]
ZrO ₂ @Fe ₃ O ₄	260	ZrO ₂	15.98	[18]
MII-101@Zr	52.3	ZrO ₂	23.81	[19]
ZrFe-活性炭纳米纤维	—	Zr/Fe—OH	26.3	[20]
am-ZrO ₂	—	Zr—O	32.3	[9]
Ws-N-Zr	193	HZO	31.9	[21]
Zr-CS-SAC	—	Zr ⁴⁺	42.7	[22]
La-Zr@Fe ₃ O ₄	113.9 (La) 154.6 (Zr)	La(OH) ₃ Zr(OH) ₄	49.3	[23]
AL-DETA@Zr	—	Zr(OH) ₄	54.7	[10]
ZrO ₂ /SiO ₂ 纳米纤维膜	63.5 (Zr)	ZrO ₂	57.58	[24]
MZCO	431 (Zr)	Zr—O/ Zr—CO ₃ ²⁻	68.16	本研究

2) 吸附动力学。MZCO 对磷酸根吸附动力学如图 7 所示。其磷酸盐吸附量在前 120 min 中迅速升高, 在 30、60 和 120 min 的吸附量分别可以达到饱和吸附容量的 60.3%、78.8% 和 87.2%。随后, 磷酸盐吸附量在 4 h 后逐渐趋于稳定, 并在 6 h 内达到平衡。吸附反应早期的快速吸附可能是由于 MZCO 表面上丰富的活性位点, 能高效的吸附磷酸盐。此外良好的表面结构 (比表面积、孔径和孔体积), 有利于磷酸盐在材料表面的快速传质^[25]。在随后的阶段, 缓慢的吸附速率意味其主要吸附机制为颗粒内扩散^[26]。使用准一级和准二级动力学模型对其动力学曲线进行拟合, 相关拟合参数如表 4 所示。MZCO 复合材料的吸附过程更符合准二级动力学模型 ($R^2=0.95$), 表明其磷酸根的吸附过程主要以吸附活性位点与磷酸盐之间的化学吸附为主导^[27-28]。

3) pH 影响。由图 8 可见, 随着 pH 由 2.0

增加到 3.0, 磷吸附量达到最高; 随着 pH 增加到 6.0, 磷吸附量一直保持稳定。当 pH 在 6.0~10.0 内继续升高, MZCO 的磷吸附量略微降低。当 pH 升高到 11 时, 其磷吸附量降到最低。该结果表明 MZCO 在较宽的 pH(2~10) 范围内都具有很好的磷酸根去除能力。当 pH 为 2.0~3.0 时, 磷酸盐主要以一价的 H_2PO_4^- 形态存在, H_3PO_4 含量较低(图 8)。在酸性条件下, MZCO 的表面质子化, Zeta 电位在 pH 为 3 时达到 32 mV(图 5(b))。这说明表面带正电荷的 MZCO 可能通过静电吸引促进与 H_2PO_4^- 的相互作用。此外, 当 pH 增加到 3.0 时, MZCO 没有 Zr 溶出(表 5), 这也有利于磷酸盐的吸附。在 pH 为 3.0~5.8 时, MZCO 的表面质子化程度降低, Zeta 电位逐渐下降, 使得其与磷酸盐之间的静电引力降低, 但由于 MZCO 较高的饱和吸附量, 使得其在吸附低浓度磷酸盐 ($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 依然能保持 $20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的吸附量。随着 pH 从 6.0 增加到 10.0, MZCO 表面的碳酸根主要以 HCO_3^- 的形式存在(图 9), 其可以与带负电的磷酸盐进行配体交换。二价的 HPO_4^{2-} 逐渐占据主导地位, 与 H_2PO_4^- 相比, HPO_4^{2-} 拥有较高的吸附自由能而更难被吸附^[29-30]。此外, 在碱性条件下, OH^- 的浓度增强并与磷酸盐产生竞争吸附, MZCO 表面去质子化程度加深, 表面带负电荷的 MZCO 与磷酸盐产生静电排斥, 这些原因共同造成了磷酸盐吸附能力的下降。之后, 当 pH 进一步增加到 11.0 时, MZCO 的吸附能力急剧下降。较强的静电排斥力和 OH^- 竞争吸附共同导致磷酸盐吸附能力的降低^[31]。

通过测定 Zr 和 Fe 元素在不同 pH 溶液中的溶出量, 对 MZCO 的稳定性进行了评价。在 pH 为 5.0~9.0 内, 均未检测到 Zr 和 Fe 的金属溶出, MZCO 这种较宽的 pH 适用性极大地扩展了其应用范围。

4) 共存离子影响。在低浓度磷酸盐溶液中, 3 种不同浓度无机离子和 HA 对磷酸盐吸附的影响如图 10 所示。其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 NO_3^- 对磷酸盐吸附的影响可忽略不计。 SO_4^{2-} 带有 2 个负电荷, 与带有 1 个负电荷的 H_2PO_4^- 相比, 能与 MZCO 表面产生更强的静电吸引。此

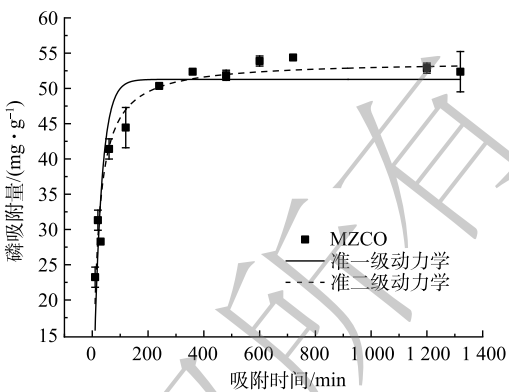


图 7 MZCO 磷吸附动力学曲线

Fig. 7 Phosphate adsorption kinetics of MZCO composites

表 4 MZCO 的磷吸附动力学模型参数

Table 4 The kinetic model parameters for phosphorus adsorption onto MZCO

准一级动力学			准二级动力学		
$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2	R^2
51.28	0.036 72	0.85	53.88	0.001 05	0.95

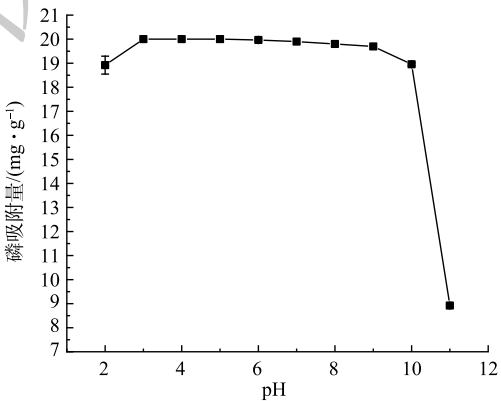


图 8 溶液 pH 对 MZCO 吸附磷的影响曲线

Fig. 8 Effects of pH on phosphate adsorption onto MZCO composites

表 5 MZCO 吸附前后的 O1s XPS 分峰拟合数据

Table 5 Peak fitting parameters for O1s XPS peak of MZCO before and after phosphate adsorption

样品	峰	位置	面积	宽度	百分比/%
MZCO	H ₂ O	532.5	9 711.97	1.79	4.44
	—OH	531.2	70 418.1	1.94	32.19
	CO ₃ ²⁻	530.5	77 932.47	1.96	35.63
	O ²⁻	529.7	60 671.53	2.41	27.74
MZCO + P	H ₂ O	532.6	10 345.8	1	4.78
	—OH	531.5	75 336.02	1.85	34.82
	CO ₃ ²⁻	531	34 685.04	1.27	16.03
	O ²⁻	530.4	96 018.32	2	44.37

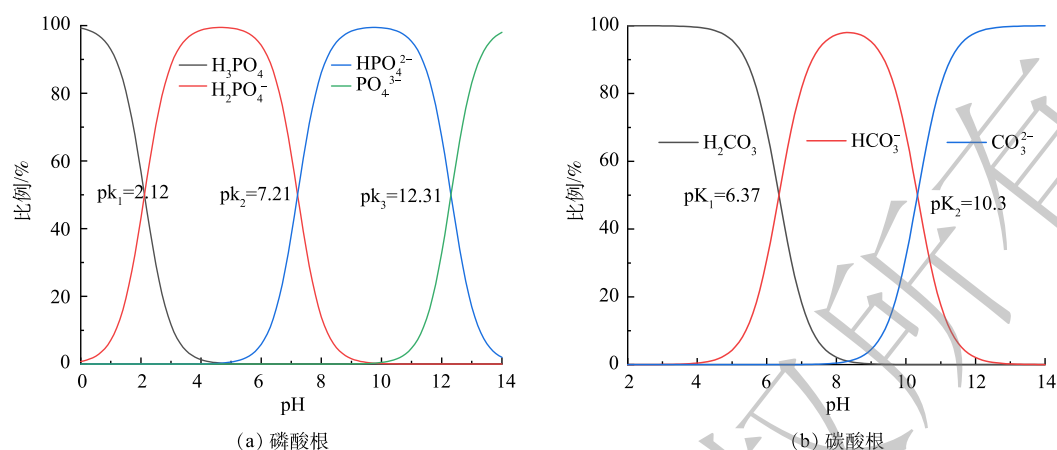


图9 磷酸根和碳酸根在不同pH下的形态分布

Fig. 9 The phosphate and carbonate species distribution versus pH

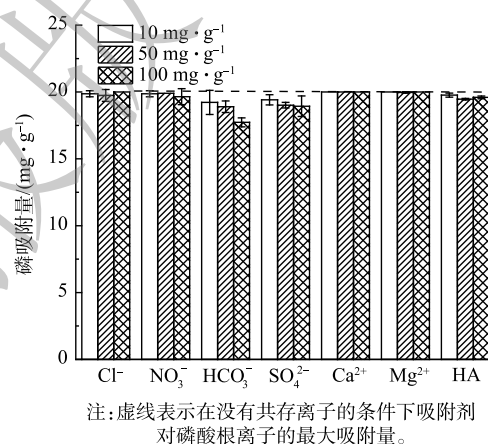
外, SO_4^{2-} 的离子半径 (0.230 nm) 与 H_2PO_4^- 的离子半径 (0.238 nm) 接近, 更容易与 H_2PO_4^- 竞争 MZCO 表面的金属活性位点 [32]。 HCO_3^- 的存在, 使得溶液 pH 升高, OH^- 浓度的升高和 MZCO 表面 Zeta 电位的降低, 共同影响了磷酸盐的吸附。此外, HCO_3^- 的大量存在还会影响 MZCO 表面碳酸盐的解离, 从而影响其与溶液中磷酸盐的配体交换。HA 作为高分子聚芳香族化合物, 其表面具有一OH、一COOH 等多种官能团且带负电荷, 能与磷酸盐产生竞争吸附 [33]。总体来看, 即使在异常高浓度的竞争阴离子和溶解性有机物存在的情形下, MZCO 复合材料依然可以有效去除磷酸盐, 这有利于其在低浓度含磷废水磷回收中的实际应用。

2.4 MZCO 吸附再生与吸附柱实验

由图 11 可见, 磷的脱附量随着 NaOH 和 NaCl 浓度的升高而增大, 在 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 的浓度下, 磷脱附量达到最大值, 且 Fe 和 Zr 离子的溶出浓度较小。因此, 选取此浓度的脱附液进行吸附再生实验。由图 12 可见, 对于低浓度的实际水样, MZCO 在 5 次吸附脱附后, 吸附量可以保持为原吸附量的 84.68%。脱附时 Zr 金属的溶出可能是其吸附量降低的主要原因。在柱实验中, 根据地表水二类标准 (GB 3838-2002), 将穿透值设定为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在第 1 次吸附过程中, MZCO 的穿透体积达到 $\sim 1500 \text{ BV}$ ($\sim 34.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 对吸附后的 MZCO 进行 12 h 的脱附再生后, 再次吸附的穿透体积略微下降, 保持在 $\sim 1400 \text{ BV}$ ($\sim 32.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。以上实验结果均表明, MZCO 是一种有效且稳定的除磷吸附剂。

2.5 MZCO 吸附机理

图 13 为吸附前后 MZCO 的红外谱图。吸附前, 以 3390 cm^{-1} 为中心的宽峰和 1640 cm^{-1} 的峰分别属于物理吸附分子水或者材料表面—OH 基团伸缩振动 [9, 30], 1560 cm^{-1} 是 Zr—OH 基团的弯曲振动峰 [34], 1450 、 1080 和 900 cm^{-1} 是 C—O 的弯曲振动峰 [35-36], 613 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Fe—O 键的特征峰 [37]。吸附后, 1045 cm^{-1} 出现的新吸收峰归属于 HPO_4^{2-} 或 H_2PO_4^- 的 ν_3 振动。与此同时,



注: 虚线表示在没有共存离子的条件下吸附剂对磷酸根离子的最大吸附量。

图10 MZCO 吸附磷的共存离子影响实验图

Fig. 10 Effects of co-existing ions on phosphate adsorption onto MZCO composites

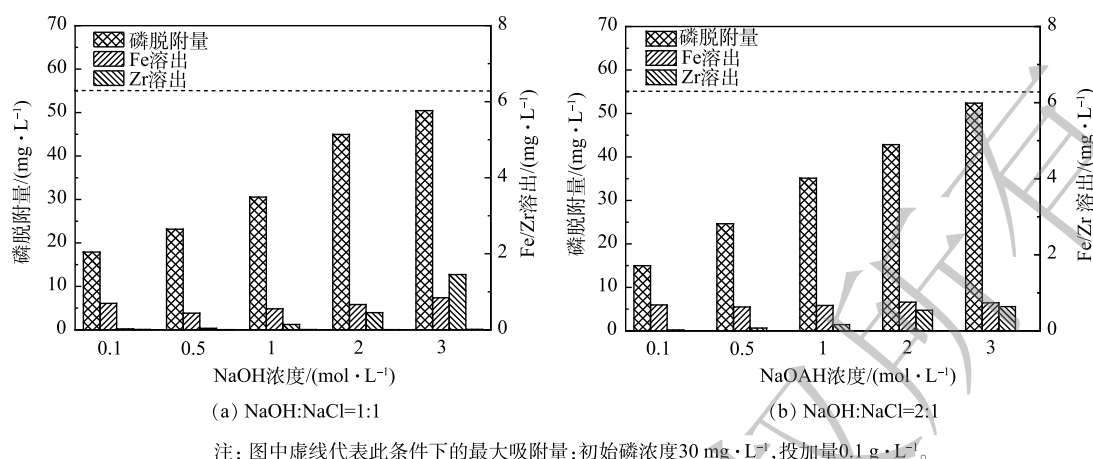


Fig. 11 The phosphate desorption capacity and released Fe/Zr content of MZCO composites

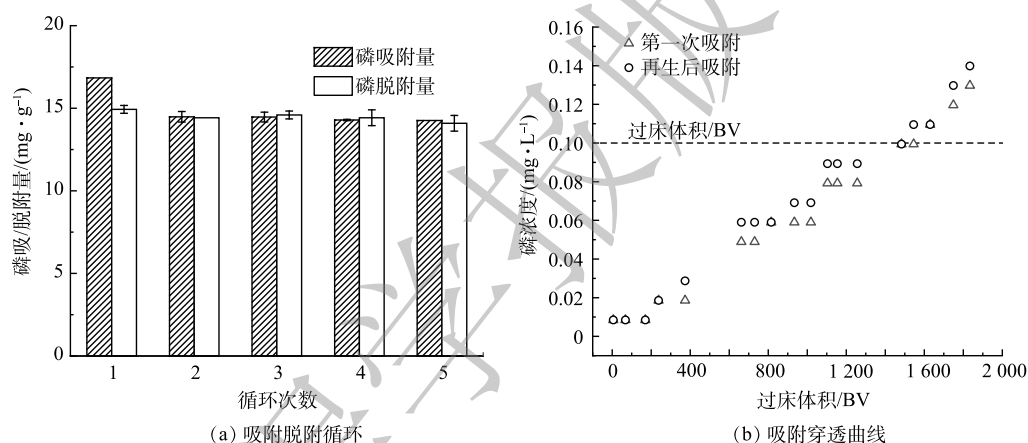


Fig. 12 The recycling behaviors and breakthrough profiles of MZCO composites

1560 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 的特征峰消失。这意味着 HPO_4^{2-} 或 H_2PO_4^- 通过与 $-\text{OH}$ 和 CO_3^{2-} 配体交换成功的吸附到 MZCO 表面^[38]。此外, 位于 3390 cm^{-1} 处的宽峰面积略微增大。这可能是由于磷酸盐吸附后在材料表面生成单齿的 $(\text{ZrO})\text{PO}_2(\text{OH})$, 使得表面 $-\text{OH}$ 基团增多^[39]。

通过 XPS 光谱分析 MZCO 吸附磷酸盐前后元素结合能的变化, 可进一步探索吸附机制。MZCO 吸附磷酸盐前后的 XPS 全谱图、Zr3d 和 O1s 的精细谱图如图 14 所示。由图 14(a) 可见, 结合能 531.08、285.08 和 182.08 eV 的峰分别归属于 O1s、C1s 和 Zr3d。在吸附磷酸盐后, 在 130.08 eV 出现了 P2p 的峰, 表明磷酸盐成功被 MZCO 吸附。由图 14(b) 可见, 磷酸盐吸附前后锆的结合能增加。这表明 Zr 也参与了磷酸盐的吸附。O1s 的 XPS 光谱在磷酸盐吸附前后变

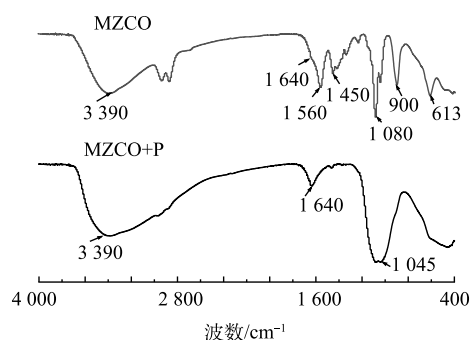


Fig. 13 ATR-IR spectra of MZCO before and after phosphate adsorption

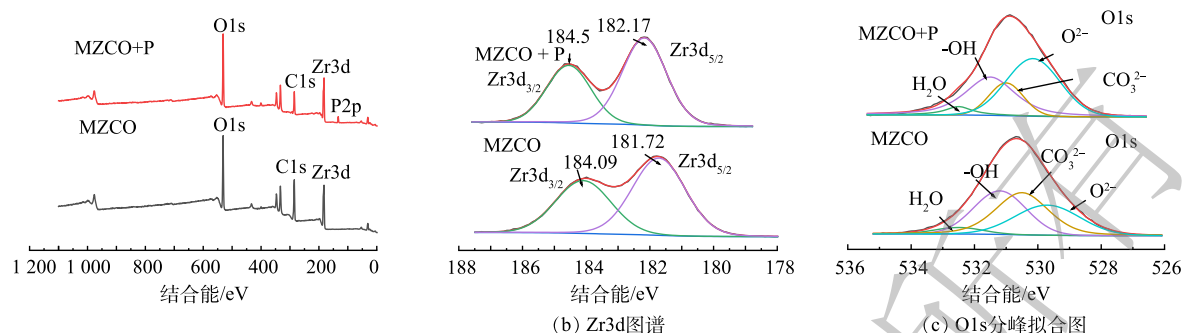


图14 MZCO吸附前后的XPS全谱、Zr3d、O1s分峰图谱

Fig. 14 Wide scan, Zr3d and O1s XPS spectra of MZCO before and after phosphate adsorption

化显著(图14(c))。将O1s拟合为4个峰: 532.5、531.2、530.5和529.7 eV, 其分别对应吸附水(H_2O)、 $-\text{OH}$ 、 CO_3^{2-} 和 O_2^- 。吸附后, $-\text{OH}$ 和 O_2^- 所占比例由32.19%和27.72%升高到34.82%和44.37%, 而 CO_3^{2-} 所占比例由35.63%下降到16.03%(表5)。这与之前的研究结果一致^[18]。这可能是由于材料表面的 $-\text{OH}$ 和 CO_3^{2-} 与磷酸盐发生配体交换作用, 形成了单齿的 $(\text{ZrO})\text{PO}_2(\text{OH})$, 使得 $-\text{OH}$ 比例略微升高, 而 CO_3^{2-} 比例有所下降。

3 结论

1) 利用溶剂热法成功合成了 Fe_3O_4 负载非晶态(碳酸)氧化锆复合材料, 其中 Fe_3O_4 是磁性来源, 而非晶态(碳酸)氧化锆是吸附磷的主要活性位点。

2) MZCO对磷的饱和吸附容量为 $68.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 2 h内的磷吸附量可以达到饱和吸附容量的87.2%; 在低浓度磷酸盐溶液中, MZCO除磷性能在pH为5~9内保持稳定, 并且表现出良好的选择吸附性。对于低浓度实际水样, MZCO具有良好的重复利用性与实际应用潜力。

3) 吸附过程符合非均匀的多分子层模型, 且以化学吸附为主导; 静电吸引作用和配体交换作用是MZCO吸附磷酸盐的主要机理。

参考文献

- [1] ELSEER J, BENNETT E. Phosphorus cycle: A broken biogeochemical cycle[J]. *Nature*, 2011, 478(7367): 29.
- [2] RUI X, ZHANG M, MORTIMER R, et al. Enhanced phosphorus locking by novel Lanthanum/Aluminum-hydroxide composite: Implication for eutrophication control[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3418-3425.
- [3] DESMIDT E, GHYSELBRECHT K, ZHANG Y, et al. Global phosphorus scarcity and full-scale p-recovery techniques: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2015, 45(4): 336-384.
- [4] ZHOU K, WU B, SU L, et al. Enhanced phosphate removal using nanostructured hydrated ferric-zirconium binary oxide confined in a polymeric anion exchanger[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345(1): 640-647.
- [5] WAAJEN, GUIDO, VAN, et al. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant-Lanthanum modified bentonite treatment[J]. *Water research*, 2016, 97(15): 83-95.
- [6] 姜其, 岑渝华, 朱玥, 等. 树脂基水合氧化锆复合材料深度去除污水中磷酸盐[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(3): 99-103.
- [7] 魏婷, 牛丽君, 张光明, 等. 三元复合吸附剂Ce-Zr-Zn对水中低浓度磷的吸附性能及其机理[J]. *环境工程学报*, 2021, 14(11): 2938-2945.
- [8] ZHANG C, LI Y, WANG F, et al. Performance of magnetic zirconium-iron oxide nanoparticle in the removal of phosphate from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science* 2017, 396: 1783-1792.
- [9] SU Y, CUI H, LI Q, et al. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5018-5026.
- [10] ZHAO Y, SHAN X, AN Q, et al. Interfacial integration of zirconium components with amino-modified lignin for selective and efficient phosphate capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398(15): 125561.
- [11] SHANG Y, XU X, QI S, et al. Preferable uptake of phosphate by hydrous zirconium oxide nanoparticles embedded in quaternary-ammonium Chinese reed[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,

- 2017, 496: 118-129.
- [12] TANG S, LO I. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications[J]. *Water Research*, 2013, 47(8): 2613-2632.
- [13] WANG Z, XING M, FANG W, et al. One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 67-77.
- [14] LU A, SALABAS E, SCHUTH F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(8): 1222-1244.
- [15] QI Z, JOSHI T, LIU R, et al. Synthesis of Ce(III)-doped Fe₃O₄ magnetic particles for efficient removal of antimony from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329(5): 193-204.
- [16] 李俊仪, 王毅力. 磁性环氧丙基三甲基氯化铵-β-环糊精复合水凝胶对草甘膦的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2021, 14(11): 2969-2979.
- [17] HUO J, MIN X, WANG Y. Zirconium-modified natural clays for phosphate removal: Effect of clay minerals[J]. *Environmental Research*, 2021, 194: 110685.
- [18] FANG L, WU B, LO I. Fabrication of Silica-free superparamagnetic ZrO₂@Fe₃O₄ with enhanced phosphate recovery from sewage: Performance and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 258-267.
- [19] LIU T, FENG J, WAN Y, et al. ZrO₂ nanoparticles confined in metal organic frameworks for highly effective adsorption of phosphate[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 907-916.
- [20] XIONG W, TONG J, YANG Z, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 493: 17-23.
- [21] QIU H, LIANG C, ZHANG X, et al. Fabrication of a biomass-based hydrous zirconium oxide nanocomposite for preferable phosphate removal and recovery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 20835-20844.
- [22] BANU H. T, KARTHIKEYAN P, MEENAKSHI S. Zr⁴⁺ ions embedded chitosan-soya bean husk activated bio-char composite beads for the recovery of nitrate and phosphate ions from aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 130: 573-583.
- [23] LIN X, XIE Y, LU H, et al. Facile preparation of dual La-Zr modified magnetite adsorbents for efficient and selective phosphorus recovery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 431: 127530.
- [24] WANG X, DOU L, LI Z, et al. Flexible Hierarchical ZrO₂ nanoparticle-embedded SiO₂ nanofibrous membrane as a versatile tool for efficient removal of phosphate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 34668-34676.
- [25] YU J, XIANG C, ZHANG G, et al. Activation of lattice oxygen in LaFe (Oxy)hydroxides for efficient phosphorus removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(15): 9073-9080.
- [26] LU J, LIU H, LIU R, et al. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent[J]. *Powder Technology*, 2013, 233: 146-154.
- [27] ZHANG Y, QIAN Y, LI W, et al. Fluoride uptake by three lanthanum based nanomaterials: Behavior and mechanism dependent upon lanthanum species[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 683(15): 609-616.
- [28] 常全超, 杜玉凤, 戴敏, 等. 太阳能热解制备生物炭及其对水中铜离子的吸附[J]. *环境工程学报*, 2021, 14(11): 2946-2958.
- [29] CHUBAR N, KANIBOLOTSKY V, STRELKO V, et al. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2005, 255(1/2/3): 55-63.
- [30] SHI W, FU W, JIANG W, et al. Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg-Al-La ternary (hydr)oxides from aqueous solutions: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 33-44.
- [31] YU Z, ZHANG C, ZHENG Z, et al. Enhancing phosphate adsorption capacity of SDS-based magnetite by surface modification of citric acid[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403: 413-425.
- [32] LI R, WANG J, ZHOU B, et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 559: 121-129.
- [33] LI X, WANG Y, LI J, et al. Rapid and selective harvest of low-concentration phosphate by La(OH)₃ loaded magnetic cationic hydrogel from aqueous solution: Surface migration of phosphate from —N⁺(CH₃)₃ to La(OH)₃[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 800: 149418.
- [34] XIANG C, WANG H, JI Q, et al. Tracking internal electron shuttle using X-ray spectroscopies in La/Zr hydroxide for reconciliation of charge-transfer interaction and coordination toward phosphate[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(27): 24699.
- [35] ZHANG X, HE C, WANG L, et al. Non-isothermal kinetic analysis of thermal dehydration of La₂(CO₃)₃·3.4H₂O in air[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(10): 3378-3385.
- [36] JQ A, MSA A, YAN F, et al. One-pot hydrothermal synthesis of NaLa(CO₃)₂ decorated magnetic biochar for efficient phosphate removal from water: Kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and reusability exploration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394(15): 124915.
- [37] HAO H, WANG Y, SHI B. NaLa(CO₃)₂ hybridized with Fe₃O₄ for efficient phosphate removal: Synthesis and adsorption mechanistic study[J]. *Water Research*, 2019, 155: 1-11.
- [38] XIE J, WANG Z, LU S, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254(15): 163-170.
- [39] WANG Z, FANG W, XING M, et al. A bench-scale study on the removal and recovery of phosphate by hydrous zirconia-coated

magnetite nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic*

Materials, 2017, 424: 213-220.

(责任编辑: 曲娜)

Fe₃O₄ loaded amorphous zirconium (carbonate) oxides composite for phosphate adsorption: Performance, mechanism and treatment effect in real wastewater

LIU Chenyang, WANG Yili*, LI Xiaolin, LIU Wenfen

College of Environmental Science and Engineering, Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

*Corresponding author, E-mail: wangyilimail@126.com

Abstract At present, the effective eutrophication control and phosphate recovery have attracted an increasing attention. In this study, a type of Fe₃O₄ loaded amorphous zirconium (carbonate) oxides composite (MZCO) was synthesized by solvothermal method to remove phosphate from water. XRD, SEM, TEM, AFT-IR and XPS were used to characterize the micro-morphology and physicochemical properties of MZCO, and evaluate its adsorption performance and investigate the adsorption mechanisms towards phosphate. The results showed that MZCO consisted of Fe₃O₄ loaded amorphous zirconium (carbonate) oxides and its large specific surface area was 478.28 m²·g⁻¹. The adsorption capacity of MZCO towards phosphate was 68.16 mg·g⁻¹, and within the first 120 min its adsorption amount could reach 87.2 % of this capacity. For the phosphate solution with an initial PO₄³⁻-P concentration of 2 mg·L⁻¹, MZCO could maintain a stable adsorption amount of about 20 mg·g⁻¹ over a wide pH range of 5.0~9.0. Moreover, MZCO showed a strong selectivity to low-concentration phosphate in the presence of competing ions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺, and Mg²⁺) and humic acid (HA). After 5 cycles of adsorption-desorption in real wastewater samples, the adsorption amount of regenerated MZCO still remained 84.68% of its maximum value. The column adsorption capacity of MZCO could reach ~1 500 BV (~34.05 mg·g⁻¹) as P concentration decreased from 5 mg·L⁻¹ to 0.1 mg·L⁻¹. The mechanism of phosphate uptake onto MZCO could be mainly ascribed to electrostatic attraction and ligand exchanges between —OH and PO₄³⁻, CO₃²⁻ and PO₄³⁻.

Keywords Fe₃O₄; amorphous zirconium (carbonate) oxides; phosphate recovery; adsorption performance; electrostatic attraction; ligand exchange