

文章编号: 1674-5566(2013)03-0376-08

四氧化三铁-沸石复合材料去除水中铵和磷酸盐研究

詹艳慧, 林建伟, 王虹, 王昕睿, 黄娜, 欧阳丹

(上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 通过实验考察了四氧化三铁-沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附-解吸性能。结果表明,四氧化三铁-沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的去除率随吸附剂投加量的增加而增加。当溶液 pH 为 4~9 时,四氧化三铁-沸石复合材料对水中铵的吸附能力较高;当溶液 pH 由 9 增加到 11 时,铵的吸附能力明显下降。四氧化三铁-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附能力随溶液 pH 的增加而降低。四氧化三铁-沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附动力学过程较好地满足准二级动力学模型。四氧化三铁-沸石复合材料对水中铵的吸附平衡数据较好地满足 Langmuir 等温吸附模型,对水中磷酸盐的吸附平衡数据可以采用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型加以描述。溶液共存的 Ca^{2+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 会抑制四氧化三铁-沸石复合材料对水中铵的吸附。溶液共存的 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} 会略微促进四氧化三铁-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附,而共存的 HCO_3^{-} 则会略微抑制对水中磷酸盐的吸附。采用 0.1 mol/L NaCl 溶液可以使吸附到四氧化三铁-沸石复合材料上的铵全部解吸下来。采用 0.1 mol/L NaOH 溶液可以使大部分吸附到四氧化三铁-沸石复合材料上的磷酸盐解吸下来。

研究亮点: 粉末沸石可以有效去除水中的铵,而对水中磷酸盐的去除能力却较差。此外,粉末沸石去除水中铵后难以快速地从水中分离出来。四氧化三铁-粉末沸石复合材料则不仅可以有效地去除水中的铵和磷酸盐,而且去除它们后可以通过外加磁场的作用快速地从水中分离出来。

关键词: 四氧化三铁;沸石;复合材料;铵;磷酸盐;去除

中图分类号: X 52

文献标志码: A

氮和磷是引起地表水体富营养化的两种关键营养元素^[1-2]。目前,水中氨氮的主要去除方法包括生物法、化学沉淀法、吹脱法和吸附法等^[3],水中磷酸盐的主要去除方法包括生物法、化学沉淀法和吸附法等^[4]。其中,吸附法是一种可以有效去除水中氨氮和磷酸盐的方法^[1,4-5]。沸石是呈骨架状结构的多孔性铝硅酸盐晶体,对水中的阳离子具有较强的吸附能力^[6]。近年来利用沸石的阳离子交换能力去除水中的氨氮已经引起许多研究人员的关注^[6-16]。已有研究表明粒径越小的沸石颗粒对水中氨氮的去除能力越强^[9-10],而粒径越小的沸石颗粒去除氨氮后却

越难以从水中分离出来。此外,沸石对水中磷酸盐的去除能力较差^[17]。四氧化三铁(Fe_3O_4)是近年来备受研究人员关注的一种吸附剂,它不仅可以有效地去除水中的磷酸盐,而且去除磷酸盐后容易通过外加磁场的作用快速地从水中分离出来^[18-21]。因此,如果将 Fe_3O_4 和粉末状沸石进行复合,所制备得到的复合材料预计不仅可以有效地去除水中的氨氮和磷酸盐,而且去除氨氮和磷酸盐后的复合材料可以通过外加磁场的作用快速地从水中分离出来。目前国内外已有研究人员考察了 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中重金属阳离子的去除性能力^[22-24]。但是关于 Fe_3O_4 -沸

收稿日期: 2012-09-08 修回日期: 2012-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(50908142);上海市科学技术委员会科研项目(10230502900);上海高校青年教师培养资助计划项目(ZZhy12012);上海市教育委员会重点学科建设项目(J50702);长江水环境教育部重点实验室开放课题(YRWEF201107);上海市大学生创新活动计划项目(B-5106-11-0041)

作者简介: 詹艳慧(1978—),女,博士,讲师,研究方向为水污染控制原理与技术。E-mail: yhzhan@shou.edu.cn

通信作者: 林建伟, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

石复合材料去除水中氨氮和磷酸盐的研究尚鲜见报道。为此,本研究考察了 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中氨氮和磷酸盐的吸附特征,并对该复合材料吸附氨氮和磷酸盐后的再生方法进行了研究,以期为水中氮磷的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用天然沸石产自浙江省缙云县,它的粒径小于 0.048 mm。X 射线衍射分析结果表明该天然沸石含 66% 斜发沸石、19% 丝光沸石和 15% 二氧化硅(质量分数)。实验所用的化学试剂均为分析纯,所用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 Fe_3O_4 -沸石复合材料制备

采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制 250 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 Fe^{3+} 溶液,采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制 250 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 Fe^{2+} 溶液,并将所配制的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液一并加入到锥形瓶中。准确称取 5 g 天然沸石并加入到上述的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 混合液中,再置于 70 °C 的恒温水浴振荡器中搅拌反应 0.5 h。向上述的混合液中滴加 2 mol/L 的 NaOH 溶液直至混合液的 pH 为 10,再置于 70 °C 的恒温水浴振荡器中继续反应 1 h。然后采用去离子水洗涤、磁分离、烘干、研磨即得到 Fe_3O_4 -沸石复合材料。

1.2.2 Fe_3O_4 -沸石复合材料表征

采用 X 射线衍射(XRD)仪对 Fe_3O_4 -沸石复合材料的晶体结构进行表征,XRD 仪采用 Cu 靶和 $\text{K}\alpha$ 射线源,操作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 65^\circ$ 。所得的 XRD 图谱通过 High-Score Plus files 软件进行分析。 Fe_3O_4 -沸石复合材料的磁分离能力通过外加磁场所产生的磁力加以确认。

1.2.3 吸附实验

通过实验考察了 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附性能。实验步骤为:准确移取 25 mL 含铵或磷酸盐的溶液放入 100 mL 的锥形瓶中,再放入一定质量的 Fe_3O_4 -沸石复合材料,并将该混合液置于温度为 30 °C 的恒温振荡器中以 150 r/min 的振荡强度振荡至预定时间,反应结束后采用外加磁场所产生的磁力对锥形瓶中的混合液进行固液分离,再分别采用钼锑抗

分光光度法和纳氏试剂分光光度法测定溶液中残留的磷酸盐和铵的浓度。

1.2.4 解吸实验

准确称取 50 mg Fe_3O_4 -沸石复合材料置于锥形瓶中并放入 25 mL 初始浓度为 20 mg/L 的铵或磷酸盐溶液(pH = 7),反应 24 h 后将吸附剂从溶液中分离出来,并测定上清液中残留的铵或磷酸盐浓度。将吸附铵后的吸附剂与 25 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液进行混合,反应 2.5 h 后测定该溶液中的铵浓度。将吸附磷酸盐后的吸附剂与 25 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行混合,反应 2 h 后测定该溶液中的磷酸盐浓度。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

图 1 为 Fe_3O_4 -沸石复合材料的 XRD 图谱。图中出现了天然沸石的特征峰($2\theta = 9.87^\circ$ 、 20.9° 、 22.3° 、 25.6° 、 26.7° 和 27.7°),这证实了 Fe_3O_4 -沸石复合材料含天然沸石的矿物成分。图中亦出现了 Fe_3O_4 的 5 个特征峰($2\theta = 30.1^\circ$ 、 35.6° 、 43.3° 、 57.2° 和 62.7°),这证实了 Fe_3O_4 -沸石复合材料含 Fe_3O_4 。 Fe_3O_4 -沸石复合材料含 Fe_3O_4 说明该复合材料具备磁性。为确认 Fe_3O_4 -沸石复合材料的磁分离能力,本研究采用磁铁作为外加磁场对该复合材料-水混合体系进行固液分离,实验结果发现外加磁场所产生的磁力可以很容易地使该复合材料从水中分离出来。

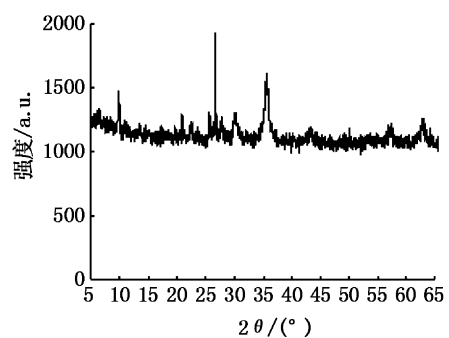


图 1 Fe_3O_4 -沸石复合材料 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of magnetite/zeolite composite

2.2 吸附剂投加量对吸附的影响

图 2 为吸附剂投加量对 Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附水中铵和磷酸盐的影响。由图 2 可见,当溶液体积 V 为 25 mL,铵和磷酸盐的初始浓度 C_0 分别为 20、12 mg/L,pH 为 7,反应温度为 30 °C,反

应时间 t 为 24 h, 吸附剂投加量 m 为 20 ~ 200 mg 时, Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的去除率随着吸附剂投加量的增加而增加。这是因为随着吸附剂投加量的增加吸附剂表面可供利用的吸附活性位点就越多缘故^[25]。 Fe_3O_4 -沸

石复合材料对水中铵和磷酸盐的单位吸附量则随着吸附剂投加量的增加而降低。这是因为随着吸附剂投加量的增加单位质量吸附剂表面上空闲的吸附活性位点就越多缘故^[25]。

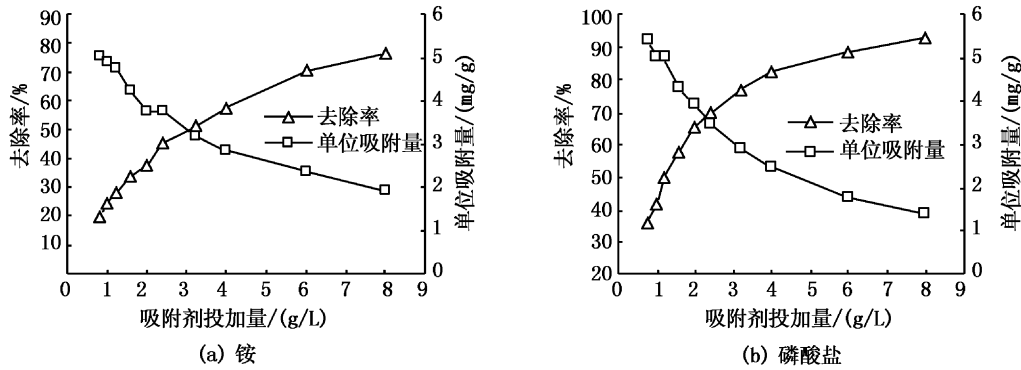
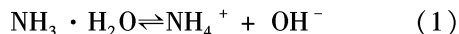


图2 吸附剂投加量对 Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中铵和磷酸盐的影响

Fig. 2 Removal of ammonium and phosphate by magnetite/zeolite composite as a function of adsorbent dosage

2.3 溶液 pH 对吸附的影响

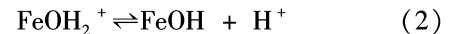
图3为溶液 pH 对 Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附铵和磷酸盐的影响。当溶液 pH 为 4 ~ 9 时, Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵的吸附能力较高; 当溶液 pH 由 9 增加到 11 时, Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵的单位吸附量明显下降。已有研究表明, 沸石去除水中铵的机制是沸石中可交换阳离子与水中铵之间的离子交换^[9]。因此, Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中铵的主要机制是与沸石中可交换阳离子之间的离子交换。溶液中氨氮存在 2 种形态, 即 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4^+ , 二者存在以下的反应^[26]:



当溶液 pH 由 9 增加到 11 时, 溶液中以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形态存在的氨氮量明显增加, 而沸石对溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的亲和力较低, 从而导致 Fe_3O_4 -沸石复合材料对溶液中氨氮的单位吸附量明显降低。

由图3可知, Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量随着溶液 pH 的增加而逐渐下降。这说明较低的 pH 有利于 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附。已有研究表明, 沸石对水中的磷酸盐几乎无吸附能力^[17]。沸石的硅铝酸盐晶体结构的表面带负电^[26], 所以它不可能通过静电吸引作用去除水中带负电的磷酸盐。因此, Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的去除主

要依靠复合材料中的 Fe_3O_4 。 Fe_3O_4 是一种两性物质, 它的表面存在以下反应^[18]:



纯 Fe_3O_4 的等电点 (pH_{PZC}) 约为 7^[18,27]。当溶液 pH 低于 7 时, Fe_3O_4 的表面带正电, 此时水中带负电的磷酸根离子和带正电的 Fe_3O_4 表面之间的静电吸引作用是 Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中磷酸盐的机制。已有研究表明, Fe_3O_4 表面的羟基与磷酸根离子中氧之间的配位体交换是 Fe_3O_4 去除水中磷酸盐的重要机制^[20]。因此, 溶液 pH 低于 7 时 Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中磷酸盐的机制亦包括配位体交换。当溶液 pH 高于 7 时, Fe_3O_4 的表面带负电, 此时静电吸引作用不是 Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中磷酸盐的机制, 配位体交换是 Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中磷酸盐的机制。当溶液 pH 由 4 逐渐增加到 7 时, Fe_3O_4 表面的正电荷逐渐减少, 导致带正电的 Fe_3O_4 表面与带负电的磷酸根离子之间的静电吸引力逐渐降低, 从而导致 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量逐渐减少。当溶液 pH 由 7 逐渐增加到 11 时, Fe_3O_4 表面的负电荷逐渐增加, 导致带负电的 Fe_3O_4 表面和带负电的磷酸根离子之间的静电排斥力逐渐增强, 从而导致 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量减少。此外, 当溶液 pH 由 7 逐渐增加到 11 时,

Fe₃O₄ 表面的羟基逐渐减少,导致通过配位体交换作用去除的磷酸盐量逐渐减少,从而亦会导致 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量减少。

2.4 吸附动力学

图4为 Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中铵和磷酸盐的动力学曲线。由图4可以看出,反应初期 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附速率较大,随着反应时间的增加吸附速率则逐渐下降直至达到吸附平衡,这说明该吸附过程符合“初期快速吸附,后期缓慢稳定”的特点。

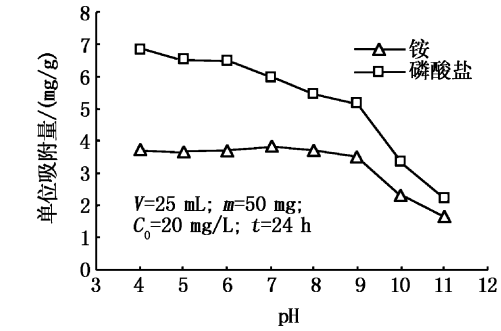
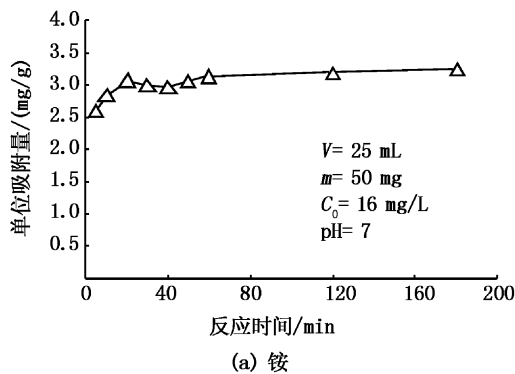


图3 溶液 pH 对 Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中铵和磷酸盐的影响

Fig. 3 Adsorption of ammonium and phosphate on magnetite/zeolite composite as a function of solution pH

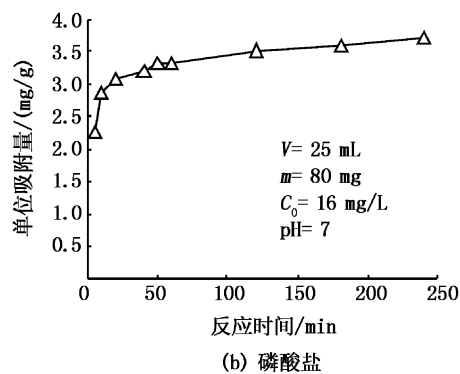


图4 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 4 Adsorption kinetics of ammonium and phosphate on magnetite/zeolite composite

为进一步理解 Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中铵和磷酸盐的动力学特征,本研究进一步采用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合。准一级和准二级动力学模型的数学表达式分别为公式(4)和(5)^[4,28]。

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

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

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡时和任何时间 t (min) 时吸附剂对吸附质的单位吸附量 (mg/g); k_1 为准一级吸附速率常数 (1/min); k_2 为准二级吸附速率常数 [$g/(mg \cdot min)$]。

采用上述2种动力学模型的线性表达式对图4的实验数据进行拟合,通过直线的斜率和截距计算得到的动力学模型参数见表1。由表1可见,准二级动力学模型对实验数据的拟合相关系数很高,并且由计算得到的 q_e 值和由实验确定的 q_e 值非常接近。准一级动力学模型对实验数据的拟合相关系数较低,并且由计算得到的 q_e 值远远低于由实验确定的 q_e 值。因此,准二级动力学模型与准一级动力学模型相比更适合用于描述 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附过程。

表1 Fe₃O₄-沸石复合材料吸附铵和磷酸盐动力学模型参数

Tab. 1 Kinetic model rate constants for ammonium and phosphate adsorption onto magnetite/zeolite composite

吸附质类型	$q_{e,exp}/(mg/g)$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{e,cal}/(mg/g)$	$k_1/(1/min)$	R^2	$q_{e,cal}/(mg/g)$	$k_2/[g/(mg \cdot min)]$	R^2
铵	3.23	0.435	0.017 2	0.782	3.25	0.132	0.999
磷酸盐	3.72	0.967	0.012 8	0.922	3.76	0.048 3	0.999

2.5 吸附等温线

图5为 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附等温线。由图5可见, Fe_3O_4 -沸石复合

材料对水中铵和磷酸盐的单位吸附量随着溶液中平衡吸附质浓度的增加而增加。

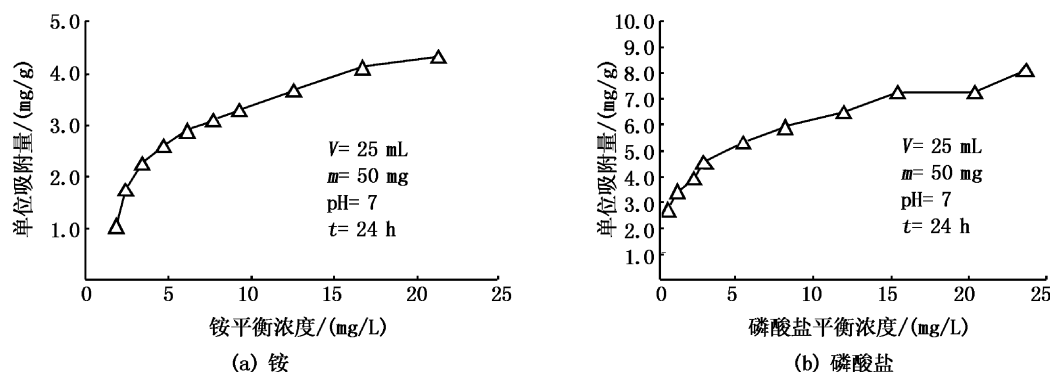


图5 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附等温线
Fig.5 Adsorption isotherms of ammonium and phosphate on magnetite/zeolite composite

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型经常被用于描述吸附剂对吸附质的等温吸附行为,它们的数学表达式分别见公式(6)和(7)^[9]。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{q_0 K_L} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

式中: C_e 为溶液中平衡的吸附质浓度 (mg/L); q_e 为吸附剂对吸附质的平衡单位吸附量 (mg/g); q_0 为吸附剂对吸附质的最大吸附容量 (mg/g); K_F 、 K_L 和 $1/n$ 为吸附常数。

为进一步分析 Langmuir 等温吸附模型,引入一个无量纲的常数-分离因数(R_L)。 R_L 通过公式(8)进行计算^[10]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

式中: C_0 为溶液中吸附质的初始浓度 (mg/L)。根据 R_L 的数值大小,可将 Langmuir 等温吸附模型的吸附类型分为四类:(1) $0 < R_L < 1$, 优惠吸附;(2) $R_L > 1$, 非优惠吸附;(3) $R_L = 1$, 线性吸附;(4) $R_L = 0$, 不可逆吸附^[29]。

Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附模型亦可用于描述吸附剂对吸附质的等温吸附行为,它的数学表达式为^[30]:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (9)$$

式中: q_{\max} 为吸附剂对吸附质的最大吸附容量 (mol/g); K_{DR} 为与吸附能有关的常数 (mol^2/kJ^2); ε 为 Polanyi 吸附势, $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$; C_e 为溶

液中吸附质的平衡浓度 (mol/L)。平均吸附自由能 E (kJ/mol) 是指单位数量的吸附质从溶液中无穷远处移动到固体表面时自由能的变化,可以通过公式(10)进行计算^[30]:

$$E = \frac{1}{(2K_{DR})^{0.5}} \quad (10)$$

E 的数值可以用来判别吸附反应的类型:

(1) $E < 8$ kJ/mol, 吸附为物理吸附;(2) $E > 8$ kJ/mol, 吸附为化学吸附^[30]。

采用上述3种线性化的等温吸附模型对图5的实验数据进行拟合,通过直线的斜率和截距计算得到的等温吸附模型参数见表2。由表2可知,Langmuir 等温吸附模型与 Freundlich、D-R 等温吸附模型相比更适合用于描述 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵的等温吸附行为。Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型均可以很好地描述 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的等温吸附行为。根据 Langmuir 等温吸附模型计算得到 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的最大吸附容量分别为 5.55、8.42 mg/g。本研究计算得到的 R_L 值位于 0 和 1 之间,这说明 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附属于优惠吸附。对于 Freundlich 等温吸附模型, $1/n$ 介于 0.1 和 1 之间则说明吸附过程属于优惠吸附^[29]。本研究计算得到的 $1/n$ 值位于 0.1 和 1 之间,这进一步说明了 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附属于优惠吸附。本研究计算得到的 E 值大于 8 kJ/mol, 这说明 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水

中铵和磷酸盐的吸附属于化学吸附而不是物理吸附^[30]。这个结论与我们先前对吸附机制的分析是一致的,即 pH 为 7 条件下,Fe₃O₄-沸石复合

材料吸附水中铵的主要机制是化学的阳离子交换,吸附水中磷酸盐的主要机制是化学的配位体交换。

表 2 Fe₃O₄-沸石复合材料对铵和磷酸盐等温吸附模型参数

吸附质类型	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型			D-R 等温吸附模型		
	$q_0/(mg/g)$	$K_L/(L/mg)$	R^2	K_F	$1/n$	R^2	$q_{max}/(mmol/g)$	$E/(kJ/mol)$	R^2
铵	5.55	0.167	0.984	1.05	0.501	0.901	1.12	9.99	0.920
磷酸盐	8.42	0.400	0.988	3.18	0.292	0.994	0.224	14.8	0.994

2.6 共存离子对吸附的影响

图 6 为共存阳离子对 Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中铵的影响。由图 6 可见,溶液共存的 Ca²⁺、Na⁺ 和 K⁺ 等阳离子会抑制 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中铵的吸附。此外,溶液共存 K⁺ 对 Fe₃O₄-沸石复合材料吸附铵的负面影响远大于溶液共存 Ca²⁺ 和 Na⁺ 的负面影响。Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中铵的主要机制是与沸石中可交换阳离子之间的交换作用。当溶液中共存 Ca²⁺、Na⁺ 或 K⁺ 时,共存的阳离子会与铵竞争 Fe₃O₄-沸石复合材料中沸石表面上的活性吸附位,从而导致 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中铵单位吸附量的下降^[9]。

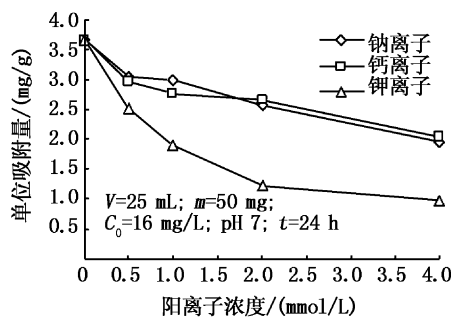


图 6 共存阳离子对 Fe₃O₄-沸石复合材料去除水中铵的影响

Fig. 6 Adsorption of ammonium on magnetite/zeolite composite as a function of coexisting cations

图 7 为共存阴离子对 Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响。由图 7 可知,溶液中共存的 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 略微促进了 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附,而溶液中共存的 HCO₃⁻ 略微抑制了 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附。这说明 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中的磷酸盐具有高度的选择性。已有研究表明,如果磷酸盐通过静电力作用以外层配合物的

形式被吸附到金属氧化物吸附剂表面,那么离子强度会抑制该吸附过程;如果磷酸盐以内层配合物的形式被吸附到金属氧化物表面,那么离子强度对该吸附过程无影响或促进该吸附过程^[31]。溶液中共存的 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 促进了 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附这个实验结果证实了 pH 为 7 条件下磷酸盐主要以内配合物的形式被吸附到吸附剂表面,即 pH 为 7 条件下配位体交换是 Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的主要机制。溶液中共存的 HCO₃⁻ 抑制了 Fe₃O₄-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附这主要是因为 HCO₃⁻ 会与磷酸根竞争吸附剂上的活性吸附位点。

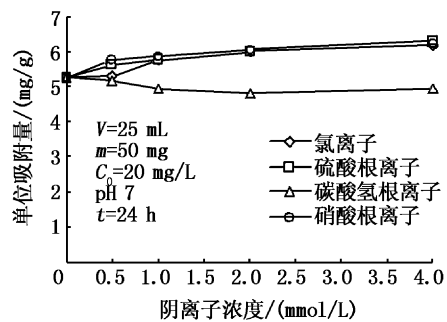


图 7 共存阴离子对 Fe₃O₄-沸石复合材料去除水中磷酸盐的影响

Fig. 7 Adsorption of phosphate on magnetite/zeolite composite as a function of coexisting anions

2.7 解吸研究

采用 0.1 mol/L NaCl 溶液对吸附铵饱和后的吸附剂进行脱附,实验结果发现接近 100% 被吸附到吸附剂上的铵被脱附下来。这说明采用 NaCl 溶液可以很好地对吸附铵饱和后的 Fe₃O₄-沸石复合材料进行再生。这亦证实了阳离子交换是 Fe₃O₄-沸石复合材料去除水中铵的主要机制。采用 0.1 mol/L NaOH 溶液对吸附磷酸盐饱

和后的吸附剂进行脱附,实验结果发现 $77.7\% \pm 1.3\%$ 被吸附到吸附剂上的磷酸盐被脱附下来。这说明采用 NaOH 溶液可以较好地对吸附磷酸盐饱和后的 Fe_3O_4 -沸石复合材料进行再生。

3 结论

(1) Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的去除率随吸附剂投加量的增加而增加。当溶液 pH 为 4~9 时, Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵的吸附能力较高;当溶液 pH 由 9 增加到 11 时,对铵的吸附能力明显下降。 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附能力随溶液 pH 的增加而降低。

(2) Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵和磷酸盐的吸附动力学过程较好地满足准二级动力学模型。 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵的吸附平衡数据较好地满足 Langmuir 模型。 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附平衡数据可以采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型加以描述。根据 Langmuir 等温吸附模型计算得到的对铵和磷酸盐的最大吸附容量分别为 5.55、8.42 mg/g。

(3) 溶液共存的 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 会抑制 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中铵的吸附。溶液共存的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 会略微促进 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附,而溶液共存的 HCO_3^- 则会略微抑制对磷酸盐的吸附。

(4) 采用 0.1 mol/L NaCl 溶液可以使吸附到 Fe_3O_4 -沸石复合材料上的铵全部解吸下来。采用 0.1 mol/L NaOH 溶液可以使大部分吸附到 Fe_3O_4 -沸石复合材料上的磷酸盐解吸下来。

参考文献:

- [1] MA Z H, LI Q, YUE Q Y, et al. Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1209-1217.
- [2] 吴湘, 叶金云, 杨肖娥, 等. 生态浮岛植物在富营养化养殖水体中去磷途径的初步分析[J]. *水产学报*, 2011, 35(6): 905-910.
- [3] UĞURLU M, KARAOĞLU M H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 139(1/3): 173-178.
- [4] 王昌辉, 裴元生. 给水处理厂废弃铁铝泥对正磷酸盐的吸附特征[J]. *环境科学*, 2011, 32(8): 2371-2377.
- [5] 李佳, 林建伟, 詹艳慧, 等. 镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除性能[J]. *上海海洋大学学报*, 2012, 21(5): 800-808.
- [6] WANG S B, PENG Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 11-24.
- [7] 张新颖, 吴志超, 王志伟, 等. 天然斜发沸石粉对溶液中 NH_4^+ 的吸附机理研究 [J]. *中国环境科学*, 2010, 30(5): 609-614.
- [8] 姜霞, 周小宁, 丁明玉, 等. 天然沸石及改性沸石去除低浓度氨氮的研究 [J]. *环境科学研究*, 2008, 21(5): 37-42.
- [9] HUANG H M, XIAO X M, YAN B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/3): 247-252.
- [10] MALEKIAN R, ABEDI-KOUPAI J, ESLAMIAN S S, et al. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite [J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51(3): 323-329.
- [11] KARAPINAR N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 1186-1191.
- [12] WIDIASTUTI N, WU H W, ANG H M, et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite [J]. *Desalination*, 2011, 277(1/3): 15-23.
- [13] KARADAG D, KOC Y, TURAN M, et al. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 604-609.
- [14] ERDOĞAN B C, ÜLKÜ S. Ammonium sorption by Gördes clinoptilolite rich mineral specimen [J]. *Applied Clay Science*, 2011, 54(3/4): 217-225.
- [15] WEN D H, HO Y S, TANG X Y. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1/3): 252-256.
- [16] 江乐勇, 林海, 赵志英, 等. 盐热改性沸石去除氨氮的性能研究[J]. *水处理技术*, 2010, 36(8): 25-32.
- [17] HRENOVIC J, ROZIC M, SEKOVANIC L, et al. Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1/3): 576-582.
- [18] 丁程程, 潘纲, 张美一. 淀粉改性纳米四氧化三铁的制备及其除磷效能的研究 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5(10): 2167-2172.
- [19] CHEN B L, CHEN Z M, LV S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 716-723.
- [20] ZACH-MAOR A, SEMIAT R, SHEMER H. Adsorption-desorption mechanism of phosphate by immobilized nano-sized magnetite layer: Interface and bulk interactions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363(2):

- 608-614.
- [21] ZACH-MAOR A, SEMIAT R, SHEMER H. Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(2): 440-446.
- [22] 袁明亮, 闫冠杰. 磁性天然沸石的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. *过程工程学报*, 2008, 8(6): 1213-1217.
- [23] 袁明亮, 闫冠杰, 谭美易, 等. 磁性沸石的制备与表征及其对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(4): 707-711.
- [24] 王维清, 冯启明, 董发勤, 等. Fe_3O_4 /斜发沸石磁性复合材料的制备及其性能[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(4): 401-405.
- [25] WEN Q X, CHEN Z Q, LIAN J X, et al. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by a novel lipid adsorption material (LAM) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209-210: 226-232.
- [26] 钱锋, 宋永会, 孙杨, 等. 钙型天然斜发沸石同步脱氮除磷特性[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(9): 1039-1043.
- [27] GIRI S K, DAS N N, PRADHAN G C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 389(1/3): 43-49.
- [28] 熊进, 汪海波, 张国艳. 草鱼鱼鳞对刚果红的吸附性能及其机理[J]. *水产学报*, 2012, 36(2): 306-313.
- [29] ZHAO Y F, ZHANG B, ZHANG X, et al. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/3): 658-664.
- [30] D'ARCY M, WEISS D, BLUCK M, et al. Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional $TiO_2-Fe_2O_3$ bi-composite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 364(1): 205-212.
- [31] ZHANG G S, LIU H J, LIU R P, et al. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335(2): 168-174.

Removal of ammonium and phosphate from aqueous solution by magnetite/zeolite composite

ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, WANG Hong, WANG Xin-rui, HUANG Na, OUYANG Dan
(College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The adsorption of ammonium and phosphate from aqueous solution on magnetite/zeolite composite (MZC) as a function of adsorbent dosage, solution pH, reaction time, initial adsorbate concentration, and coexisting ions was investigated. The ammonium and phosphate removal efficiencies of MZC increased with increasing adsorbent dosage. The ammonium adsorption capacity for MZC was relatively high at pH 4-9, and decreased with increasing pH from 9 to 11. The phosphate adsorption capacity for MZC decreased with increasing pH from 4 to 11. The adsorption kinetics of ammonium and phosphate on MZC could be described by a pseudo-second-order kinetic model. The equilibrium adsorption data of ammonium on MZC could be described by the Langmuir isotherm model. The equilibrium adsorption data of phosphate on MZC could be described by the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. Coexisting Ca^{2+} , Na^+ or K^+ in solution reduced the adsorption of ammonium on MZC. Coexisting Cl^- , SO_4^{2-} or NO_3^- in solution slightly enhanced the adsorption of phosphate on MZC, while coexisting HCO_3^- slightly reduced the adsorption of phosphate on MZC. The ammonium molecules adsorbed on MZC could be completely desorbed in 0.1 mol/L NaCl solution. Most of phosphate molecules adsorbed on MZC could be desorbed in 0.1 mol/L NaOH solution.

Key words: magnetite; zeolite; composite; ammonium; phosphate; removal