

# 磁性铁基复合氧化物对水中磷吸附效能、机制的研究

崔小梅<sup>a</sup>, 李白雪<sup>b</sup>, 韩钰莹<sup>a</sup>, 黄亚奇<sup>a</sup>, 韩超<sup>a</sup>, 刘鉴仪<sup>a</sup>, 张伟<sup>a</sup>

(烟台大学 a. 环境与材料工程学院; b. 土木工程学院, 山东 烟台 264005)

**摘要:** 为了获得高效、经济的水中除磷吸附剂, 采用简单的共沉淀法, 合成了一种新型磁性铁基复合氧化物材料( $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$ )。采用比表面和孔径分析(BET)、扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)等多种分析技术对材料进行表征。结果表明, $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$ 比表面积为 $17.397\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 材料属纳米颗粒物, 表面凹凸不均, 呈多孔状不规则结构。此外, 研究了吸附剂对磷的吸附动力学、等温线、pH及离子强度影响, 常见共存离子影响。 $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$ 对水中磷有良好的去除效果( $73.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , pH=7), 吸附速率快, 水中常见的离子中 $\text{Ca}^{2+}$ 对吸附有促进作用, 其他离子对吸附的影响可忽略不计。该新型磁性铁基复合氧化物具有良好的除磷性能, 合成工艺简单、成本低廉、易于再生, 是一种很有前景的净水除磷吸附剂。

**关键词:** 铁基复合氧化物; 纳米颗粒; 磁分离; 磷; 吸附

**中图分类号:** X52      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-8020(2022)02-0179-08

磷元素是组成生物体的主要元素。作为重要的营养物质, 磷酸盐对生态系统中大多数生物的生长起到至关重要的作用。然而, 随着磷酸盐在各领域的广泛应用, 越来越多的含磷污水进入受纳水体, 从而导致水体的富营养化。化学沉淀、生物处理和吸附等技术已被广泛应用于水中磷酸盐的去除<sup>[1-4]</sup>。在这些技术中, 吸附法因具有效率高、操作简单、产泥量少等优点, 被认为是一种有前途的除磷技术。因此, 近年来, 各种除磷吸附剂, 如炉渣<sup>[5]</sup>、金属(氢)氧化物<sup>[6]</sup>及镧改性材料<sup>[4,7]</sup>等除磷吸附材料引起了广泛关注。

镧是一种环境友好的稀土元素, 在地壳中含量相对丰富。其氧化物对磷有很高的亲和力, 即使在低浓度的含磷水中, 也能形成稳定的镧-磷络合物<sup>[8]</sup>。但镧氧化物在应用中容易发生离子泄漏, 造成二次污染等问题。有研究表明<sup>[9]</sup>, 通过过渡元素(如Fe、Cu等)掺杂、包覆的形式, 可改变镧氧化物的内部结构, 新形成的镧基复合氧化物可增强镧组分的物理化学性质, 有利于抑制镧离子在酸性条件下的溶出问题。该类复合粉状金属氧化物虽然具有良好的磷吸附效能, 但仍然存在易板结、难分离的难题。磁分离技术是一种

良好的固液分离方法, 可以通过外加磁场将磁性材料从液体中有效分离。磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 是一种常见的净水材料, 具有绿色环保、易磁分离的优点, 但其对磷的去除效率不高。研究发现<sup>[10]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与粉状吸附材料包覆形成的复合材料能明显提升粉状吸附材料在水体净化领域的应用潜力。

基于此, 本文采用共沉淀法合成了具有纳米结构的磁性铁基复合氧化物材料( $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$ ), 并对材料进行了BET、SEM及TEM表征分析, 研究了其吸附性能(等温线、动力学)、共存离子影响、pH及离子强度影响, 同时采用Zeta电位、红外光谱以及X射线光电子能谱(XPS)进行机理分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂与仪器

**材料:** 所有化学试剂均为分析纯, 未经进一步纯化即可使用。反应容器(玻璃)用1%硝酸溶液清洗, 之后用去离子水冲洗数次后使用。将磷酸

收稿日期: 2021-09-08; 修回日期: 2021-11-03

基金项目: 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所)开放基金(2020KFJJ13); 烟台大学研究生科技创新基金(YDYB2133)

第一作者简介: 崔小梅(1996—), 女, 山东烟台人, 硕士研究生, 研究方向为水质净化。E-mail: 915530329@qq.com

通信作者简介: 张伟(1988—), 男, 山东烟台人, 讲师, 博士, 研究方向为水质净化。E-mail: wzhang2020@126.com

钠固体溶于去离子水中,配制磷储备液,放入冰箱保存。使用时用去离子水稀释,稀释后具体浓度通过 ICP-MS 测定。

仪器: ZD-88 大容量全温振荡器(常州国宇)、雷磁 PHS-3C pH 计、ICP-MS (Agilent 7800)、扫描电镜(Gemini 1530)、透射电镜(JEM-1230 JEOL)、BET 比表面分析仪(Quantachrome Asiq)、Zeta 电位仪(Malvern Zetasizer Nano ZS90)、傅里叶变换红外分光光度计(Nicoletis 10, Thermo SCIENTIFIC)、X 射线光电子能谱分析仪(XPS, VG ESCALAB 250)。

### 1.2 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备

首先,以硫酸亚铁与氯化铁为原料,配成 Fe<sup>3+</sup> (0.2 mol · L<sup>-1</sup>) 和 Fe<sup>2+</sup> (0.1 mol · L<sup>-1</sup>) 摩尔比为 2:1 的溶液 400 mL,将溶液加热到 60

℃且慢速搅拌,之后,在快速搅拌的同时往溶液中缓慢滴加碱液,使最终 pH 达到 11,继续搅拌,待 pH 稳定后停止搅拌,陈化、水洗、过滤、烘干、研磨,即得到内核磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

铁、铜、镧摩尔比 2:1:2 磁性铁基复合氧化物的制备:称取 0.2 mol Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 500 mL 质量分数为 5% 的聚乙二醇(PEG)溶液混合超声 30 min 后,与 0.3 mol CuCl<sub>2</sub> 和 0.6 mol LaCl<sub>3</sub> 混合,快速搅拌并加热至一定温度;温度稳定后往溶液中缓慢滴加 1 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液,直到 pH 稳定在 11.5 左右;待 pH 稳定后停止搅拌,将溶液在 50 ℃下陈化 4 h;陈化之后倒出上清液,加入等量的去离子水,静置沉淀,然后再倒出上清液,如此反复冲洗材料多次;最后将溶液过滤,把材料放在 80 ℃下烘干,研磨后密封保存即得到铁、铜、镧摩尔比 2:1:2 磁性铁基复合氧化物。

表 1 实验主要化学试剂

Tab. 1 Chemical reagents used in the experiments

试剂名称	纯度	厂商	试剂名称	纯度	厂商
三氯化铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	硝酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸亚铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化铜	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司	硫酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化镧	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	氟化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	碳酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	硅酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	硝酸钙	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
聚乙二醇	分析纯	北京益利精细化学品有限公司	硝酸钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

### 1.3 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表征及机理分析

采用扫描电子显微镜对材料表面形态进行分析,采用透射电子显微镜对材料的微纳结构进行分析。使用 BET 比表面分析仪,采用氮气吸附-脱附等温线与 BET 方程结合对 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的比表面积、孔体积和孔径分布进行分析。使用 Zeta 电位仪分析磷吸附前后 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Zeta 电位。溶液中 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的含量约为 200 mg · L<sup>-1</sup>,磷浓度为 15 mg · L<sup>-1</sup>,NaNO<sub>3</sub> 浓度为 0.05 mol · L<sup>-1</sup>,混合 48 h 以确保达到吸附平衡后,测其 Zeta 电位。使用傅里叶变换红外光谱仪分析磷吸附前后 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的官能团变化,样品在玛瑙研钵中用优级纯 KBr 研磨压片后,在室温下测量其红外吸收光谱。采用 X 射线光电子能谱仪分析磷吸附前后 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的元素价态变化,软件 XPSpeak 41 用于拟合 XPS 光

谱峰值。

### 1.4 吸附实验

除动力学实验外,吸附实验均在 100 mL 聚乙烯瓶中进行,溶液体积为 50 mL,吸附剂投加量为 0.2 g · L<sup>-1</sup>,采用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节 pH 值,背景电解质 NaNO<sub>3</sub> 浓度为 0.05 mol · L<sup>-1</sup>,温度为 (25 ± 0.1) ℃,振荡速率为 170 rpm,吸附 24 h(期间调节 pH 保持稳定)后抽取 6~10 mL 样品过 0.22 μm 醋酸纤维素膜,并采用 ICP-MS 测定剩余磷浓度。

#### 1.4.1 吸附等温线

配置一系列 50 mL 不同浓度 (0~2 mg · L<sup>-1</sup>) 的磷溶液,采用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节 pH 为 5.0 ± 0.1、7.0 ± 0.1、9.0 ± 0.1。吸附 24 h 后,取样、过滤、测定。

#### 1.4.2 吸附动力学

在盛有 500 mL 磷浓度分别为 5、15、30 mg · L<sup>-1</sup>

的烧杯中进行,背景电解质  $\text{NaNO}_3$  浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  控制  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$  取  $6 \sim 10 \text{ mL}$  溶液并用  $0.22 \mu\text{m}$  醋酸纤维素膜过滤,过滤液中磷含量作为磷浓度初始值。加入吸附剂含量为  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,以刚加入吸附剂时间为零点并快速搅拌,每隔一段时间取样直至吸附  $24 \text{ h}$ ,用 ICP-MS 测定剩余磷浓度。

#### 1.4.3 pH 及离子强度的影响

磷初始浓度为  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaNO}_3$  浓度为  $0.005, 0.05, 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 调节  $\text{pH}$  为  $5.0 (\pm 0.1) \sim 10.0 (\pm 0.1)$ 。吸附  $24 \text{ h}$  后,取样、过滤、测定。

#### 1.4.4 共存离子的影响

磷初始浓度为  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在溶液中加入氯化钠、硫酸钠、氟化钠、碳酸钠、硅酸钠, 研究水中常见阴离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ ) 对磷去除的影响; 在溶液中加入硝酸钙和硝酸钾, 研究水中常见阳离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ ) 对磷去除的影响。共存离子浓度为  $0.05, 0.5, 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 调节  $\text{pH} =$

$7.0 \pm 0.1$ 。吸附  $24 \text{ h}$  后,取样、过滤、测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$ 的表征

$\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  的扫描电镜照片如图 1(a) 所示。从该图可知,  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  主要是由大小不均的纳米级类球状颗粒物团聚而成, 粒径范围为  $40 \sim 100 \text{ nm}$ ; 其颗粒之间空隙较大, 表面凹凸不均, 为多孔状不规则结构, 这有利于水中的磷进入材料内部, 而被吸附剂表面的活性位点所吸附。 $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  的透射电镜照片如图 1(b) 所示, 可以看出, 四氧化三铁颗粒为准立方型颗粒, 其表面被许多不规则的颗粒所包裹着;  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  材料呈现出以磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为核, 铜-镧氧化物为壳的包覆型核壳结构, 使整个吸附材料带有磁性, 有利于材料的固液分离。

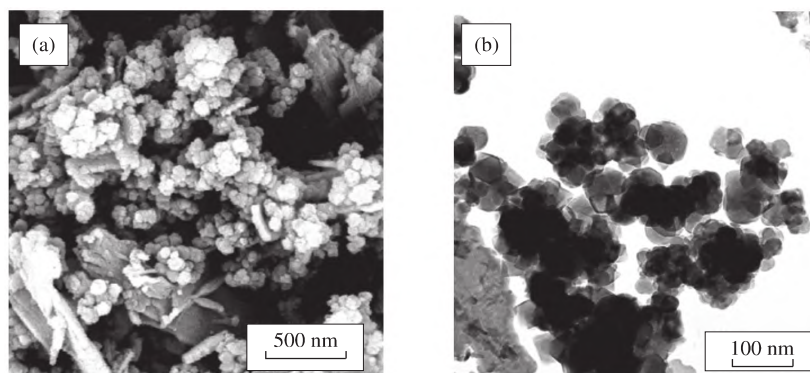


图 1  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  的扫描电镜照片 (a) 和透射电镜照片 (b)

Fig. 1 SEM micrographs (a) and TEM micrographs (b) of the  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$

通过氮气吸附-脱附等温线及 BET 方程计算得到  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  的比表面积、孔径和孔容。其比表面积为  $17.397 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径为  $14.778 \text{ nm}$  ( $4V/S$ )。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 分类, 说明该材料为介孔材料 ( $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ )。此外, 该材料孔容  $0.064 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 是一种具有较大潜能的除磷材料。

### 2.2 吸附等温线

图 2 为在不同  $\text{pH}$  条件下  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  对磷酸盐的吸附等温线。可以看出,  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  对磷酸盐有很高的吸附能力, 吸附容量随磷 (P) 平衡浓度的升高而逐渐增加, 如当  $\text{pH} =$

$7.0 \pm 0.1$  时,  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  对磷酸盐的最大吸附量为  $73.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

$\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  对磷酸盐吸附结果分别用 Langmuir 模型 (1) 和 Freundlich 模型 (2) 进行拟合:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{q_{\max}} \right) C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L}, \quad (1)$$

$$\log q_e = n \log C_e + \log K_F. \quad (2)$$

式中,  $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  为吸附平衡时的吸附量,  $q_{\max} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  为最大吸附量,  $C_e (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$  为吸附达到平衡时溶液中 P 浓度,  $K_L (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$  为 Langmuir 常数,  $K_F ((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^n)$  为 Freundlich 常数,  $n$  为无量纲常数。

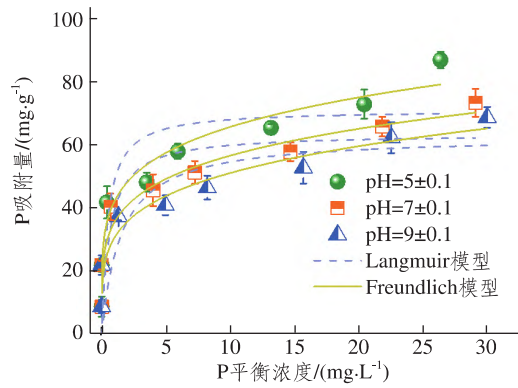


图2 不同 pH 条件下磷在 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上的吸附等温线  
Fig.2 Sorption isotherm of phosphate on the Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

拟合结果如表 2 所示, Freundlich 模型(  $R^2 = 0.856 - 0.966$ ) 相比于 Langmuir 模型(  $R^2 = 0.646$

表 2 吸附等温线拟合结果

Tab.2 Isotherm constants for phosphate sorption

pH	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{max} / (mg \cdot g^{-1})$	$K_L / (L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$K_F / ((mg \cdot g^{-1}) / (mg \cdot L^{-1})^n)$	$n$	$R^2$
5.0 ± 0.1	70.93	2.18	0.682	42.13	0.192	0.856
7.0 ± 0.1	63.38	1.64	0.675	35.49	0.202	0.955
9.0 ± 0.1	62.66	0.67	0.646	30.61	0.222	0.966

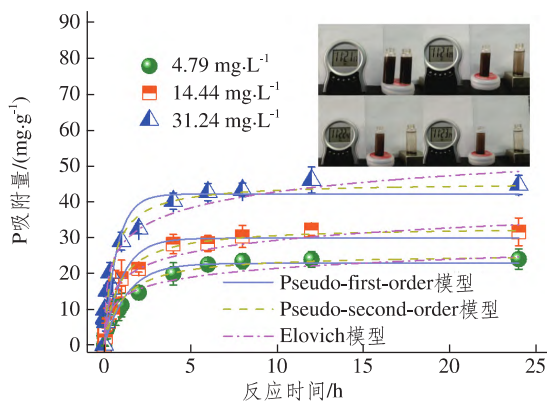


图3 磷在 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上的吸附动力学  
Fig.3 Kinetics of phosphate sorption on the Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

磷吸附动力学分别用 Pseudo-first-order 模型(3)、Pseudo-second-order 模型(4)和 Elovich 模型(5)对数据进行拟合:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln(q_e) \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (5)$$

式中  $q_e$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) 和  $q_t$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) 为吸附平衡时及  $t$  时的吸附量,  $k_1$  ( $h^{-1}$ ) 是 Pseudo-first-order

-0.682) 可以更好地描述此吸附过程。Freundlich 模型假设吸附剂具有非均质表面, 吸附位点具有不同的吸附能量<sup>[11]</sup>, 说明磷在 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面发生非均质多层吸附。

### 2.3 吸附动力学

从图 3 可以看出, 吸附过程可分为两个阶段, 快速阶段和慢速阶段。在第一阶段(0~4 h)中, 吸附速率很快, 这可能是由于 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有较小的颗粒尺寸(40~400 nm), 有利于磷酸盐从溶液中扩散到材料表面的活性位点。在第二阶段(4~24 h)中, 吸附速率减小, 这可能是吸附剂表面活性位点饱和所导致。

模型速率常数,  $k_2$  ( $g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ ) 是 Pseudo-second-order 模型速率常数,  $\alpha$  ( $mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ ) 是初始吸附速率常数,  $\beta$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) 是解吸速率常数。

拟合结果如表 3, Pseudo-second-order 模型能更好地描述材料对磷的吸附过程。Pseudo-second-order 模型基于假设吸附速率受化学吸附机制的控制, 这种化学吸附过程涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移<sup>[12]</sup>。所以, Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料对磷吸附过程可能是化学吸附。此外, 由图可知, 外加磁场(右瓶)的情况下, 材料迅速向磁铁聚集, 经过约 130 s 材料便几乎完全下沉至容器底部。

### 2.4 pH-离子强度对吸附的影响

图 4 说明了 pH 及离子强度对磷酸盐吸附的影响。结果表明, 随着 pH 从 5.0 增加到 10.0, 磷酸盐的去除率不断降低。这是因为在 5.0~10.0 的 pH 值范围内, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是磷的主要存在形式( $pK_1 = 2.12$ ,  $pK_2 = 7.20$ ,  $pK_3 = 12.36$ <sup>[13]</sup>), Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的等电点为 7.46。因此, 当 pH < 7.46 时, 材料表面带正电, 磷主要以阴离子

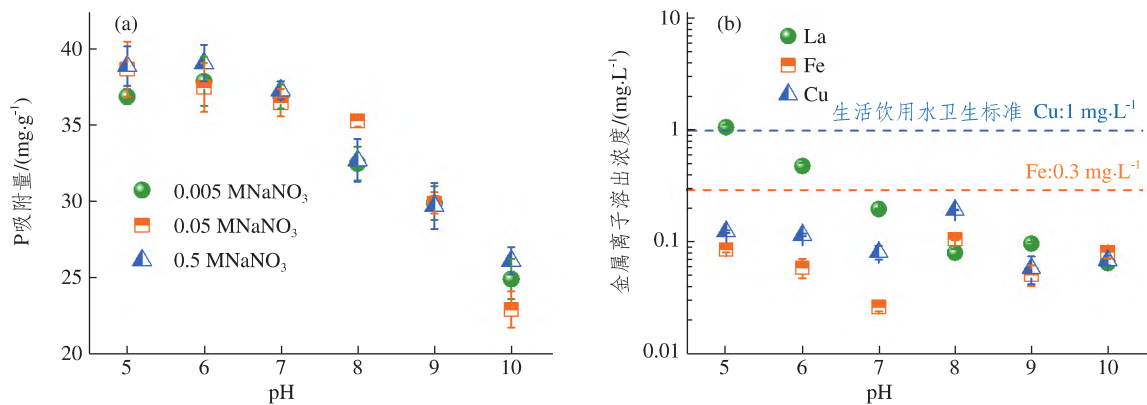
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的形式存在, 磷与材料间存在静电吸引, 利于污染物的去除; 当  $\text{pH} > 7.46$  时, 材料表面带

负电, 磷主要以阴离子  $\text{HPO}_4^{2-}$  的形式存在, 磷与材料间存在静电排斥, 阻碍污染物的去除。

表 3 吸附动力学拟合参数

Tab. 3 Kinetic parameters for the sorption of phosphate on Cu - La@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

初始浓度/ (mg/L)	Pseudo - first - order 模型			Pseudo - second - order 模型			Elovich 模型		
	$k_1 / \text{h}^{-1}$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$\alpha / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$\beta / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
4.79	0.748	22.72	0.947	0.037	25.33	0.969	135.06	0.28	0.925
14.44	0.969	29.72	0.962	0.036	32.98	0.977	180.47	0.20	0.931
31.24	1.355	42.01	0.916	0.043	45.22	0.950	469.44	0.15	0.938

图 4 pH 及离子强度对 Cu - La@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸附磷的影响 (a) pH 对材料中金属离子溶出的影响 (b)Fig. 4 Effect of pH and ionic strength on phosphate sorption by Cu - La@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) and metal ions concentrations leached out from adsorbent under different pH solutions (b)

当离子强度从  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 对磷酸盐的去除没有明显的影响。有研究表明, 如果阴离子的吸附容量随着离子强度的增加而降低, 阴离子会与吸附材料形成外层表面络合物; 反之, 如果阴离子与吸附材料形成内层表面络合物, 离子强度对其去除影响甚微, 或随着离子强度的增加而增加其吸附容量<sup>[14]</sup>。本研究结果可推断出磷酸盐与 Cu - La@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面形成了内配位络合物。此外, 如图 4(b) 在考察的水体 pH 范围内, 材料中 Cu 及 Fe 的浓度均低于国家饮用水水质标准(水质标准中无 La 项), 这说明该材料是一种潜在的高效、绿色除磷净水材料。

## 2.5 共存离子对吸附的影响

如图 5 所示, 本研究考察了水体中常见的阳离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$  和阴离子  $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{F}^{-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  对于 Cu - La@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸附水中磷的影响。 $\text{Ca}^{2+}$  对于磷吸附有明显的促进作用, 当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度由  $0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  增大到  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Cu - La@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对磷的吸附量由  $34.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  升高至

$50.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可能的原因如下: 一是因为  $\text{Ca}^{2+}$  附着于材料表面, 使材料表面带正电, 与带负电的磷酸根产生吸引, 从而促进材料对磷的去除; 二是因为钙离子与水体的磷酸根形成沉淀 ( $\text{pH} = 7$  时, 磷的存在形态主要为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 其中,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  溶于水,  $\text{CaHPO}_4$  溶度积为  $1 \times 10^{-7}$ , 实验中钙离子最大浓度  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 磷的浓度为  $0.48 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 可以形成  $\text{CaH}_2\text{PO}_4$  (沉淀)。其他离子对吸附的影响甚微, 说明该材料对磷的去除有较强的选择性, 在水处理领域具有良好的应用潜力。

## 2.6 吸附机理分析

### 2.6.1 Zeta 电位分析

Cu - La@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸附磷前后的 Zeta 电位结果如图 6 所示, 吸附前材料的等电点为 7.46, 吸附后等电点明显降低 (约 5.5)。有研究表明, 若阴离子与材料形成内配位络合物(化学吸附), 会使材料表面带更多负电荷, 使材料的等电点降低<sup>[15]</sup>。上述结果说明磷的吸附过程为化学吸附,



而非简单的静电吸附。

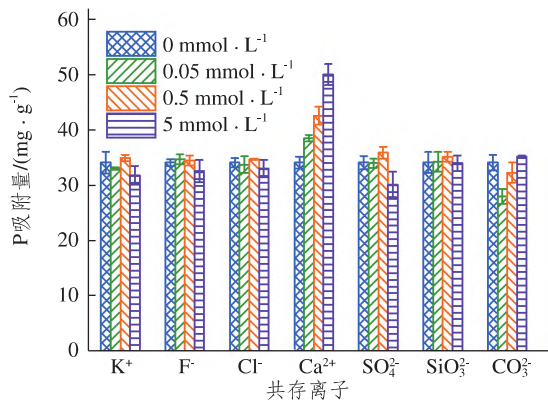


图5 共存离子对 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸附磷的影响  
Fig. 5 Effect of coexisting ions on phosphate sorption by Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

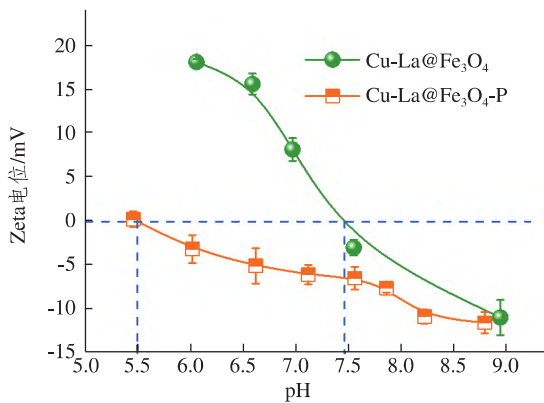


图6 吸附磷前后 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Zeta 电位  
Fig. 6 Zeta potential of Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> before and after P sorption

## 2.6.2 FTIR 分析

Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸附磷前后的红外光谱如图7所示。其中,3600~3200 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为O-H的拉伸振动峰,1627 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为结合水的弯曲振动吸收峰,这表明材料表面上存在物理性吸附的水分子。1379 cm<sup>-1</sup>处的峰值为吸附的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的振动<sup>[16]</sup>。在1494 cm<sup>-1</sup>处为(氢)氧化镧的特征峰<sup>[7]</sup>,1116 cm<sup>-1</sup>处为Fe-OH的特征峰<sup>[17]</sup>,582 cm<sup>-1</sup>处可能为Cu-O的特征峰<sup>[18]</sup>。吸附磷后,1494、1116和582 cm<sup>-1</sup>处对应的金属-羟基特征峰强度明显减弱,同时在1039 cm<sup>-1</sup>处出现一个新的峰,可能是因为P-O键的不对称振动引起的<sup>[17]</sup>,表明Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面羟基被吸附的磷酸盐取代,磷酸盐主要以表面络合物的形式与材料结合。

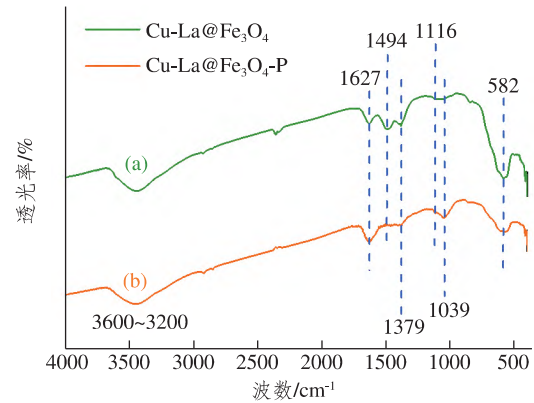


图7 吸附磷前后 Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的红外谱图  
(a) 吸附前和 (b) 吸附后

Fig. 7 FTIR spectra of the (a) Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) P-loaded Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

## 2.6.3 XPS 分析

图8为Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>吸附磷前后的XPS谱图。如图8((a)~(b))所示,吸附后在133.12 eV处材料表面检测到磷的特征峰,说明磷酸盐被稳定吸附于Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面。此外,在P2p轨道的XPS光谱中,133.12 eV处为HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的特征峰<sup>[19]</sup>,说明在吸附过程中,磷的形态没有发生变化。图8((c)~(d))为Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>吸附磷前后的O1s轨道的XPS谱图,O1s光电子能谱可分为三个重叠的特征峰,分别为氧负离子(O<sup>2-</sup>)、羟基氧(-OH)和吸附水中氧(H<sub>2</sub>O)<sup>[20]</sup>。使用XPSPEAK41软件拟合O1s谱图,结果发现,随着磷酸盐吸附后,-OH含量从30.30%下降至10.42%;同时,O<sup>2-</sup>含量明显增加。说明羟基存在于Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面,且在吸附过程中羟基被磷酸盐取代,磷酸盐与材料表面活性位点形成稳定的内配位络合物。

## 3 结论

- 1) 采用化学共沉淀法制备Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>吸附剂,材料为纳米颗粒聚集体,表面凹凸不均匀,为多孔状不规则结构,比表面积为17.397 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。
- 2) Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>能快速、有效地去除水中的磷,当pH=7.0±0.1时,Cu-La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对磷酸盐的最大吸附量为73.10 mg·g<sup>-1</sup>。在反应进行4 h吸附达到饱和吸附量的90%。
- 3) 水体常见共存离子中, Ca<sup>2+</sup>对吸附有明显的促进作用,其他离子无显著影响,Cu-La@

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  对磷的吸附有较高的选择性。

4)  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  对磷的吸附为化学吸附,

磷的去除机理为磷酸根与材料表面的羟基发生配体交换,在材料表面形成了稳定的内配位络合物。

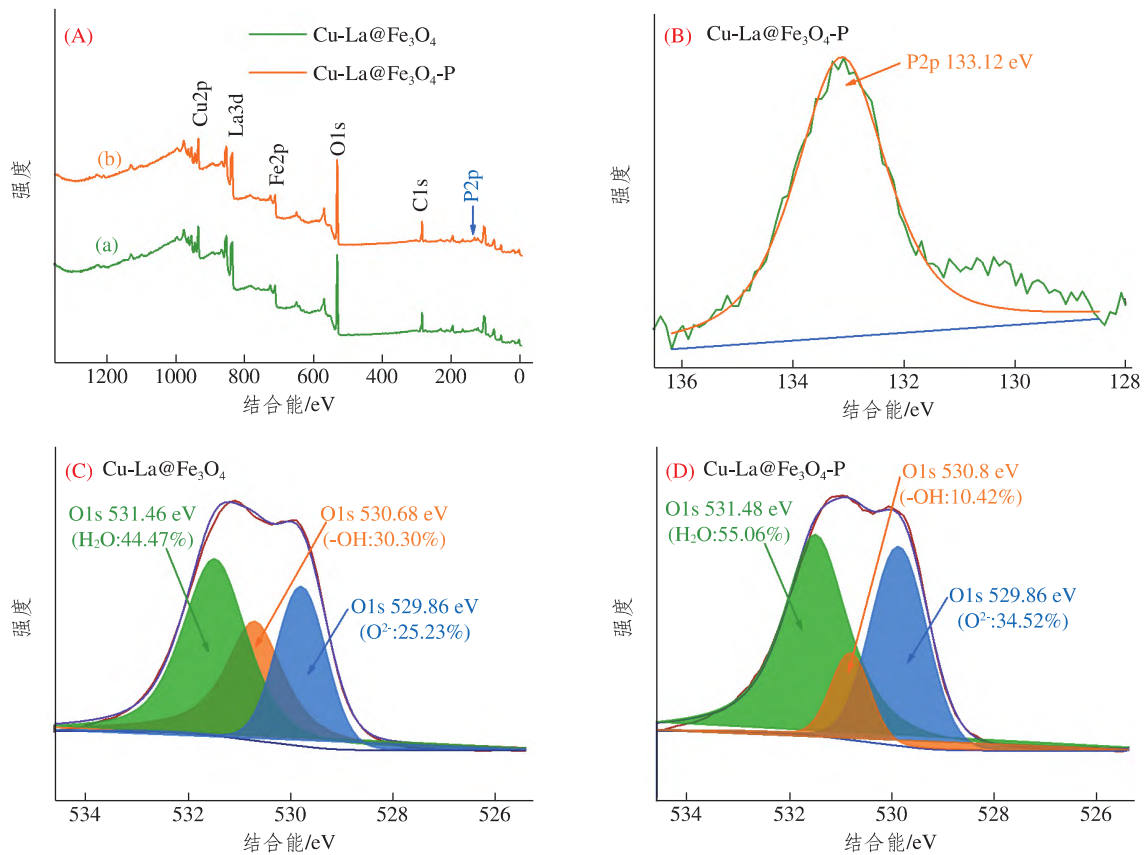


图8 吸附磷前后  $\text{Cu-La@Fe}_3\text{O}_4$  的 XPS 谱图

(A: (a) 吸附前, (b) 吸附后; B: 吸附后 P2p 光电子能谱; C: 吸附前 O1s 光电子能谱; D: 吸附后 O1s 光电子能谱)

Fig. 8 XPS spectra of the Fe-La binary (hydro) oxide (a) after reaction with phosphate (b) (A); P2p core level of the sorbent after reaction with phosphate (B); O1s spectra of the sorbent (C) and O1s spectra after phosphate sorption (D)

## 参考文献:

- [1] 梁宏, 陈英燕, 张开彬, 等. 磁性-化学沉淀复合试剂处理含磷废水研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 93-98.
- [2] 任杰, 高博强, 唐宇农, 等.  $\text{FeCl}_3$  与接枝型淀粉改性絮凝剂联用“化学沉淀-絮凝”工艺除磷去浊性能[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 2988-2998.
- [3] 王亚军, 耿冲冲, 许妍, 等. 不同强化手段对生物滞留池脱氮除磷性能的影响[J]. 中国给水排水, 2020, 36(19): 77-82.
- [4] 张亦南, 丁佳锋, 张小芳, 等. 镧负载沸石壳聚糖复合吸附剂高效除磷性能研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(2): 557-565.
- [5] 王继全, 袁念念, 王楷, 等. 改性焚烧炉渣吸附剂的制备及其吸附磷的性能和机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2019, 41(8): 77-82.
- [6] KUMAR P S, KORVING L, KEESMAN K J, et al. Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics - ScienceDirect [J]. Chemical Engineering Journal 2019, 358: 160-169.
- [7] 罗元, 谢坤, 冯弋洋, 等. 镧改性核桃壳生物炭制备及吸附水体磷酸盐性能[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 1121-1129.
- [8] WU R S S, LAM K H, LEE J M N, et al. Removal of phosphate from water by a highly selective La(III)-chelex resin[J]. Chemosphere 2007, 69(2): 289-294.
- [9] JANG M, PARK J K, SHIN E W. Lanthanum functionalized highly ordered mesoporous media: implications of arsenate removal[J]. Microporous and Mesoporous Materials 2004, 75(1-2): 159-168.
- [10] 李国亮, 张高生, 陈静, 等. 纳米结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$  磁性颗粒的制备、表征及磷吸附行为研究[J]. 环境科

- 学学报 2012 32(9): 2167–2175.
- [11] ZHANG G S ,REN Z M ,ZHANG X W ,et al. Nanostructured iron(III)–copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions [J]. *Water Research* 2013 47(12): 4022–4031.
- [12] HO Y S. Second–order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non–linear methods [J]. *Water Research* ,2006 ,40(1): 119–125.
- [13] LIU Y ,SHENG X ,DONG Y H ,et al. Removal of high–concentration phosphate by calcite: effect of sulfate and pH [J]. *Desalination* 2012 289: 66–71.
- [14] MCBRIDE M B. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry [J]. *Clays & Clay Minerals* ,1997 45(4): 598–608.
- [15] HSIA T H ,LO S L ,LIN C F ,et al. Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* ,1994 ,85(1): 1–7.
- [16] LI G L ,GAO S ,ZHANG G S ,et al. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)–copper(II) binary oxides [J]. *Chemical Engineering Journal* 2014 235: 124–131.
- [17] 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.
- [18] KLICHE G ,POPOVIC Z V. Far–infrared spectroscopic investigations on CuO [J]. *Physical Review B Condensed Matter* ,1990 42(16): 10060–10066.
- [19] FAN X X ,YU T ,WANG Y ,et al. Role of phosphorus in synthesis of phosphated mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalytic materials by EISA method [J]. *Applied Surface Science* 2008 254(16): 5191–5198.
- [20] ZHANG W ,WANG X ,CHEN J ,et al. Highly efficient removal of phosphate using a novel Fe–La binary (hydro) oxide as adsorbent: behavior and mechanism [J]. *Desalination and Water Treatment* 2017 83: 83–98.

## Enhanced Removal of Phosphate by Magnetic Iron–Based Composite Oxides: Behavior and Mechanism

CUI Xiaomei<sup>a</sup> , LI Baixue<sup>b</sup> , HAN Yuying<sup>a</sup> , HUANG Yaqi<sup>a</sup> , HAN Chao<sup>a</sup> , LIU Jianyi<sup>a</sup> , ZHANG Wei<sup>a</sup>

( a. School of Environmental and Material Engineering; b. School of Civil Engineering ,Yantai University ,Yantai 264005 ,China)

**Abstract:** In order to obtain efficient and economical adsorbents for phosphate removal ,novel magnetic iron–based composite oxides ( Cu–La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) were synthesized via a simple co–precipitation method. The materials were characterized by various analytical techniques such as Brunauer–Emmett–Teller ( BET) ,scanning electron microscopy ( SEM) and transmission electron microscope ( TEM) . The results exhibited that the Cu–La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbents were aggregated from nanosized particles ( with specific surface area of 17.397 m<sup>2</sup>/g) , which resulted in a rough surface and porous structure. In addition ,we evaluated the phosphate removal capacity of the Cu–La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbents and examined removal kinetics as well as the influences of key operational parameters ,including solution pH ,ionic strength and co–existing ions. The Cu–La@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> could efficiently and rapidly remove phosphate ,and the maximal adsorption capacity of phosphate at pH 7.0 was 73.10 mg/g. Among common co–existing ions ,the presence of Ca<sup>2+</sup> effectively enhanced the phosphate adsorption and other ions had negligible effects on phosphate adsorption. The novel magnetic iron–based composite oxides had excellent phosphate removal performance ,simple synthesis process ,low cost and easy regeneration ,which could be used as potentially attractive adsorbents for phosphate removal from contaminated water.

**Keywords:** iron–based composite oxides; nanoparticles; magnetic separation; phosphate; adsorption

( 责任编辑 刘军深)