



Zr-CTAB联合改性皇竹草活性炭吸附氮磷的性能研究

李建敏, 向 玉, 任 彦, 马 飘, 钱星燕, 袁婉宁, 杨 敏

(云南民族大学化学与环境学院, 云南昆明 650500)

[摘要] 以皇竹草为原料制备活性炭(PAC), 采用氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对其联合改性, 制备出复合材料Zr-CTAB-PAC, 探讨了吸附剂投加量、接触时间、pH、磷酸盐和硝酸盐初始浓度等因素对Zr-CTAB-PAC吸附水中硝酸盐及磷酸盐性能的影响。结果显示, Zr-CTAB-PAC是一种比表面积大、含有多种含氧官能团的材料, 可同时吸附水中的硝酸盐及磷酸盐。在pH为5~9、Zr-CTAB-PAC用量为0.3 g、初始磷酸盐和硝酸盐质量浓度分别为15 mg/L和30 mg/L、接触时间为120 min时, Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐的最大吸附量分别为3.090 mg/g和2.911 mg/g。此外, Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐的吸附均符合准二级动力学模型和Langmuir吸附等温线。Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐的吸附机理主要是静电吸附和离子交换。

[关键词] 皇竹草; 活性炭; 同时吸附; 硝酸盐; 磷酸盐

[中图分类号] O647.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0151-08

Adsorption characteristics of nitrogen and phosphorus by Zr-CTAB combined modified activated carbon of *Pennisetum hybridum*

LI Jianmin, XIANG Yu, REN Yan, MA Piao, QIAN Xingyan, YUAN Wanning, YANG Min
(School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

Abstract: Activated carbon(PAC) was prepared from *Pennisetum hybridum*. Zirconium oxychloride($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) and cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) were combined to modify PAC to prepare composite Zr-CTAB-PAC. The effects of Zr-CTAB-PAC dosage, contact time, pH, initial concentration of phosphate and nitrate on the adsorption properties of nitrate and phosphate in water were discussed. The results showed that Zr-CTAB-PAC was a kind of material with large specific surface area and containing a variety of oxygen-containing functional groups, which could adsorb nitrate and phosphate in water simultaneously. The maximum adsorption capacity of Zr-CTAB-PAC for nitrate and phosphate were 3.090 mg/g and 2.911 mg/g, respectively, under the condition of pH 5~9, the dosage of Zr-TAB-PAC 0.3 g, the initial mass concentration of phosphate and nitrate 15 mg/L and 30 mg/L, and the contact time 120 min. In addition, the adsorption of Zr-CTAB-PAC fitted the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir adsorption isotherm. The adsorption mechanism of phosphate and nitrate by Zr-CTAB-PAC was mainly electrostatic adsorption and ion exchange.

Key words: *Pennisetum hybridum*; activated carbon; simultaneous sorption; nitrate; phosphate

2020年中国生态环境状况公报^[1]对110个重要湖泊(水库)营养状况的调查显示,中营养状态湖泊(水库)占61.8%,富营养状态占0.9%,水体富营养化日趋严重^[2]。自然水体中的氮磷超标是引起水体富营养化的一个重要因素,氮磷的增加还会引起水体中有毒物质的产生^[3],危害人类的健康。如今,我国缺水问题已经由“水源型缺水”逐渐过渡到“水

质型缺水”^[4],因此,氮磷废水是亟待解决的环境问题。

常见的脱氮除磷技术有反渗透法^[5]、化学还原法^[6]、电渗析法^[7]、生物脱氮法^[8]和吸附法^[9]等。与其他处理方法相比,吸附法是一种低成本、高效、高稳定性、易操作的水体净化方法。吸附剂的类型较多,活性炭是最普遍的一种。为降低活性炭的制备

成本以及实现农业废弃物的资源化利用,许多研究者利用作物秸秆、椰子壳、坚果壳等原料制备活性炭。其中,皇竹草为多年生、直立丛生的禾本科植物,价廉易得且生长周期较短。以皇竹草为原料制备的生物炭具有发达的孔隙结构和丰富的官能团,对水中的磺胺类抗生素^[10]、重金属铬(VI)^[11]有良好的吸附性能,可见皇竹草活性炭的开发无疑将开拓新的吸附领域。

为实现皇竹草活性炭同时脱氮除磷的目的,可采用改性的方法提高材料的吸附性能。一方面阳离子表面活性剂可增加活性炭表面的正电荷,对水中阴离子具有良好的吸附和去除能力。另一方面,采用金属(La、Zr、Fe、Mg等)元素改性,也可增大活性炭比表面积、增加充当吸附位点的官能团的数量^[12]。

本研究采用水蒸气活化法制备皇竹草活性炭(PAC),利用氯化锆($ZrOCl_2$)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对其改性制备Zr-CTAB-PAC,并将Zr-CTAB-PAC应用于水中氮磷的吸附去除。实验分别探究了吸附剂投加量、溶液pH、初始浓度、吸附时间等因素对Zr-CTAB-PAC同时吸附水中磷酸盐和硝酸盐性能的影响,并通过吸附动力学、等温吸附模型讨论了Zr-CTAB-PAC的吸附机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂:八水合氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硝酸钾(KNO_3)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、氯化亚锡($SnCl_2 \cdot H_2O$)、钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 、盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4),均为分析纯。

仪器:通过扫描电镜(NOVA NANOSEM450, FET of America)、岛津能量色散型X射线荧光分析仪(EDX-7000)观测材料的形貌及元素含量;通过 N_2 吸附脱附比表面积分析仪(Micromeritics TriStar Model 3020型)对材料的比表面积、孔径及孔体积进行测定;利用FT-IR(Nicolet iS10, America)测定材料表面官能团;采用磷钼蓝分光光度法测定水中磷酸盐、紫外分光光度法测定水中硝酸盐。

1.2 实验过程

1.2.1 Zr-CTAB-PAC的制备

皇竹草活性炭(PAC)由实验室自制,制备方法为水蒸气活化法,活化温度为850℃,活化时间为50 min。

采用 $ZrOCl_2$ 和CTAB对粉末PAC进行联合改性。首先,将2 g PAC置于150 mL锥形瓶中,加入0.4 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和50 mL H_2O ,将锥形瓶密封后置于振荡器中以240 r/min的振荡频率在25℃条件下振荡反应4 h;采用离心的方式(1 800 r/min, 5 min)对锥形瓶中的混合物进行固液分离,将固体用去离子水多次洗涤烘干即得Zr改性皇竹草活性炭(Zr-PAC)。其次,称取1 g Zr-PAC于150 mL锥形瓶中,加入100 mL 6 mmol/L的CTAB溶液,密封后置于振荡器中反应3 h,随后离心洗涤。最后,将样品于75℃条件下烘干24 h备用,所得固体样品即为Zr-CTAB-PAC吸附剂。

1.2.2 吸附实验

分别称取0.3 g PAC、Zr-PAC、Zr-CTAB-PAC置于150 mL具塞锥形瓶中,加入50 mL磷酸盐(15 mg/L)和硝酸盐(30 mg/L)混合溶液,将各锥形瓶置于恒温振荡器中,在转速为240 r/min、温度为25℃下反应120 min。过滤上清液,分别利用紫外分光光度计和722型分光光度计检测溶液中剩余硝酸盐和磷酸盐的浓度,根据式(1)计算磷酸盐和硝酸盐的去除率,根据式(2)计算吸附剂的平衡吸附量,对比不同类型吸附剂对磷酸盐和硝酸盐的吸附效果。

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

式中: R ——去除率,%;

C_0 ——吸附质的初始质量浓度,mg/L;

C_e ——吸附平衡时吸附质的质量浓度,mg/L;

Q_e ——平衡吸附量,mg/g;

m ——改性生物质活性炭的质量,g;

V ——溶液体积,L。

分别通过静态的单因素实验考察吸附时间(10~180 min)、吸附剂投加量(0.1~0.75 g)、磷酸盐和硝酸盐的初始浓度、pH(2~10)等因素对Zr-CTAB-PAC吸附磷酸盐、硝酸盐的影响。

1.2.3 吸附动力学

分别称取0.3 g Zr-CTAB-PAC,加入不同质量浓度的磷酸盐(15~35 mg/L)和硝酸盐(15~45 mg/L)混合溶液中,振荡不同的时间,过滤、移取上清液,测定溶液中剩余磷酸盐和硝酸盐的浓度。

1.2.4 等温吸附模型

分别称取0.3 g Zr-CTAB-PAC置于150 mL锥形瓶

中,加入不同质量浓度的磷酸盐和硝酸盐混合溶液,在温度为 25 ℃ 的振荡器中振荡 120 min,过滤、移取上清液,测定溶液中剩余磷酸盐和硝酸盐的浓度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 表征

采用 SEM 对 PAC、Zr-CTAB-PAC 材料的表面形貌进行表征分析,结果见图 1。

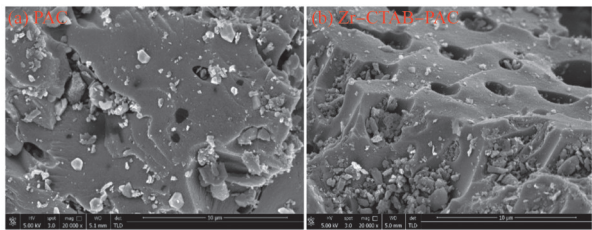


图 1 PAC 和 Zr-CTAB-PAC 的 SEM
Fig. 1 SEM of PAC and Zr-CTAB-PAC

图 1(a)为 PAC 的表面形貌,其表面凹凸不平,裂纹和缝隙分布不均匀,具有较大的表面积,对污染物具有较大的吸附潜力。图 1(b)为 Zr-CTAB-PAC 的表面形貌,部分孔洞塌陷且表面覆盖细颗粒,可能是 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 CTAB 进入 PAC 孔道中导致的。

2.1.2 EDAX 表征

Zr-CTAB-PAC 的 EDAX 表征见图 2。

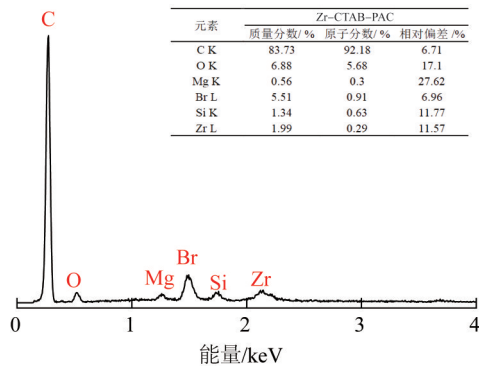


图 2 Zr-CTAB-PAC 的能谱
Fig. 2 EDAX of Zr-CTAB-PAC

由本课题组已有研究^[13]可知,未改性的生物质活性炭中 Br 和 Zr 的含量比较低,香根草活性炭未改性时,Br 和 Zr 的平均质量分数分别为 0.09% 和 0.07%;而经改性后,Br(3.92%)和 Zr(0.94%)两者的质量分数都有明显提高。图 2 显示,Zr-CTAB-PAC 表面化学成分主要为 C、O、Br、Zr、Si、Mg,平均质量分数分别为 83.73%、6.88%、5.51%、1.99%、1.34%、

0.56%,说明 CTAB 和 Zr 被成功负载在 PAC 表面。

2.1.3 X 射线荧光分析(XRF)

ZrOCl_2 与 CTAB 均易溶于水,为考察使用过程中改性材料的水稳定性,将一定质量的 Zr-PAC 和 CTAB-PAC 投入水中,充分浸渍后烘干,通过 XRF 测定充分浸泡后 $\text{Zr-PAC}(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{CTAB-PAC}(\text{H}_2\text{O})$ 中各元素的质量分数,并与未浸泡的 PAC、Zr-PAC、CTAB-PAC 对比,结果如表 1 所示。

表 1 XRF 测定不同活性炭材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of different ACs determined by XRF					
元素	PAC	Zr-PAC	Zr-PAC (H ₂ O)	CTAB-PAC	CTAB-PAC (H ₂ O)
Br	0.02	—	—	12.36	12.05
Zr	0.02	22.12	17.31	—	—
K	59.41	10.16	24.54	26.48	18.57
Ca	14.90	16.34	12.73	24.02	29.28
Si	12.90	17.89	17.05	28.57	32.73
Cl	9.19	0.42	15.33	2.18	0.66
Fe	1.63	0.79	1.24	1.24	2.14
P	1.63	27.80	15.33	1.00	1.22
Mn	0.68	0.31	0.29	0.43	0.68
其他	0.71	2.14	1.71	0.95	0.73

XRF 分析结果(表 1)证实了 PAC 中 Si、Fe、K、Ca、Cl 等元素的存在。PAC 中 Br 和 Zr 的质量分数比较低,分别为 0.02%、0.02%;经 ZrOCl_2 改性后,Zr 质量分数增大至 22.12%,证实了 Zr 成功被负载到 PAC 表面;同样地,经 CTAB 改性后,CTAB-PAC 中 Br 的质量分数变为 12.36%,证明了 CTAB 成功被负载到 PAC 表面。且经水浸泡一定时间后, $\text{Zr-PAC}(\text{H}_2\text{O})$ 中 Zr 的质量分数降低至 17.31%, $\text{CTAB-PAC}(\text{H}_2\text{O})$ 中 Br 的质量分数降低至 12.05%,Zr-PAC 和 CTAB-PAC 材料中 Zr 和 Br 只有少量损失,证明改性材料的水稳定性较好。

2.1.4 BET 分析

PAC 和 Zr-CTAB-PAC 的 BET 结果见表 2。

表 2 PAC 和 Zr-CTAB-PAC 的 BET 结果

Table 2 BET results of PAC and Zr-CTAB-PAC			
样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PAC	292.8	0.51	0.170 5
Zr-CTAB-PAC	16.11	1.16	0.010 89

由表 2 可知,PAC 材料的比表面积为 $292.8 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.170 5 \text{ cm}^3/\text{g}$;Zr-CTAB-PAC 比表面积为 $16.11 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.010 89 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

Zr-CTAB-PAC的比表面积和孔体积均大大减小,这是因为Zr和CTAB成功引入PAC表面后,Zr-CTAB-PAC的孔被堵塞。

2.1.5 FT-IR 表征

为了获取材料官能团信息,测量了PAC和Zr-CTAB-PAC的傅里叶变换红外光谱(FT-IR),结果如图3所示。

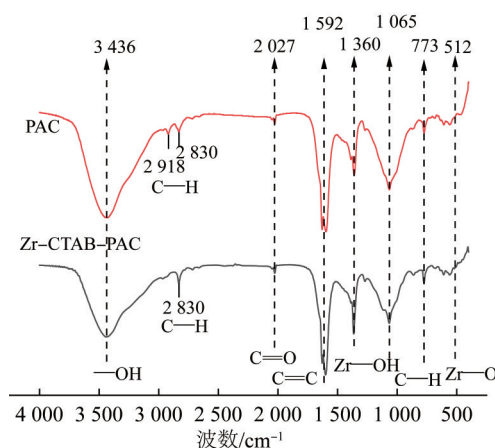


图3 PAC、Zr-CTAB-PAC的FTIR谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of PAC and Zr-CTAB-PAC

如图3所示,2918、2830 cm^{-1} 处的吸收峰对应C—H的伸缩振动;1592 cm^{-1} 处的吸收峰为C=C的伸缩振动峰;1065、773 cm^{-1} 处的吸收峰为C—H的弯曲振动^[14]。PAC和Zr-CTAB-PAC均表现出多种含氧官能团的吸收峰,3436 cm^{-1} 处的吸收峰对应—OH的伸缩振动;2027 cm^{-1} 处的吸收峰为C=O的伸缩振动峰;1360 cm^{-1} 处的吸收峰是O—C—O的伸缩振动峰,改性后此位置峰的强度明显增强,表明有Zr—OH的存在。此外,512 cm^{-1} 处的吸收峰归因于Zr—O官能团的振动,表明Zr确实已负载在PAC表面。

2.2 静态吸附条件优化

2.2.1 活性炭类型

不同类型吸附剂对磷酸盐和硝酸盐去除率的影响见图4。

从图4可以看出,PAC、Zr-PAC、Zr-CTAB-PAC对磷酸盐的去除率分别为48.71%、79.31%、83.18%;而PAC、Zr-PAC、Zr-CTAB-PAC对硝酸盐的去除率分别为2.169%、6.239%、53.56%。PAC本身对磷酸盐和硝酸盐的去除效率比较低,引入Zr以后,Zr-PAC对磷酸盐的吸附有一定的提高,而对

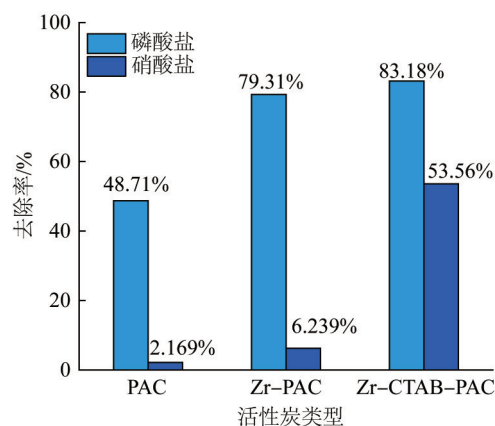


图4 不同吸附剂对氮磷去除率的影响

Fig. 4 The effect of different adsorbents on removal rate of nitrogen and phosphorus

硝酸盐去除率仍然没有明显改变,这可能是由于Zr-PAC表面存在Zr—OH等基团,磷酸盐(H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-})与羟基发生的离子交换作用发挥了重要的作用。引入CTAB后,Zr-CTAB-PAC对硝酸盐的去除率显著提高,对磷酸盐的去除效果也有一定提升,原因是CTAB增加了Zr-PAC表面的正电荷量,可以很好地促进对水中阴离子污染物的吸附。

综上,Zr-CTAB-PAC同时去除磷酸盐和硝酸盐的效率被显著提高,主要是通过静电吸引和离子交换作用。

2.2.2 吸附剂用量的影响

在反应时间为120 min、维持磷酸盐(15 mg/L)和硝酸盐(30 mg/L)混合溶液初始溶液pH(即pH=6.10)的条件下,考察Zr-CTAB-PAC吸附剂用量对水中磷酸盐、硝酸盐吸附效果的影响,结果见图5。

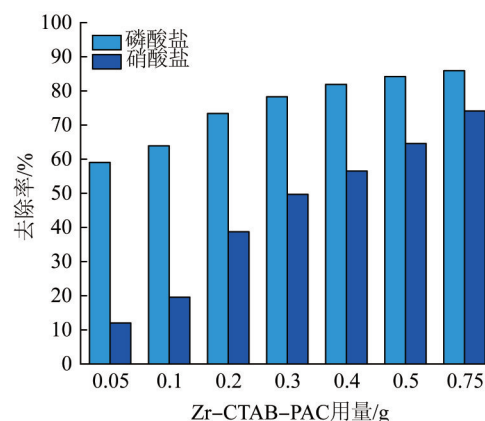


图5 吸附剂用量对氮磷去除率的影响

Fig. 5 Effect of adsorbent dosage on removal rate of nitrogen and phosphorus

从图5中可以看出,当Zr-CTAB-PAC用量从0.05 g增到0.30 g时,磷酸盐的去除率从59.02%增加到81.88%;Zr-CTAB-PAC用量>0.30 g后,磷酸盐去除率增加缓慢。同样地,在Zr-CTAB-PAC用量为0.05~0.30 g时,硝酸盐去除率由12.01%增至50.00%左右,而后去除率增加速率变得缓慢。在低用量时,Zr-CTAB-PAC吸附位点被吸附质快速占据,很快达到吸附饱和;随Zr-CTAB-PAC投加量增加,吸附质去除率增加,但吸附剂存在未占据的吸附位点,Zr-CTAB-PAC的吸附容量降低。综合考虑Zr-CTAB-PAC的用量和吸附容量,选择0.30 g作为后续吸附实验的吸附剂投加量。

2.2.3 吸附时间的影响

吸附时间是一个重要的吸附参数,在Zr-CTAB-PAC用量为0.3 g、维持磷酸盐(15 mg/L)和硝酸盐(30 mg/L)混合溶液初始溶液pH(即pH=6.10)的条件下,探究了吸附时间对Zr-CTAB-PAC吸附硝酸盐和磷酸盐效果的影响,结果见图6。

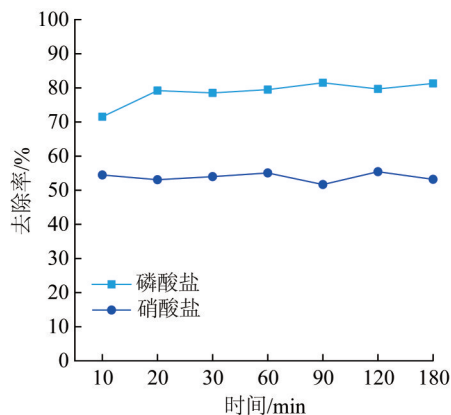


图6 吸附时间对氮磷去除率的影响

Fig. 6 The effect of adsorption time on removal rate of nitrogen and phosphorus

由图6可以看出,Zr-CTAB-PAC对氮磷的吸附迅速达到平衡,磷酸盐和硝酸盐分别在20 min和10 min达到吸附稳定状态,去除率分别保持在80%和55%左右。这可能是因为吸附初始阶段Zr-CTAB-PAC的结合位点较多,吸附速度较快;但随着时间的延长,吸附位点逐渐耗尽且缺乏容易获得的结合位点,吸附效率趋于缓慢。

2.2.4 pH的影响

不同pH下磷酸盐种类不同^[15],吸附剂表面基团的存在形式也不同。在Zr-CTAB-PAC用量为

0.3 g、磷酸盐为15 mg/L、硝酸盐为30 mg/L且反应时间为120 min的条件下,考察pH对混合溶液中硝酸盐和磷酸盐去除效果的影响,结果见图7。

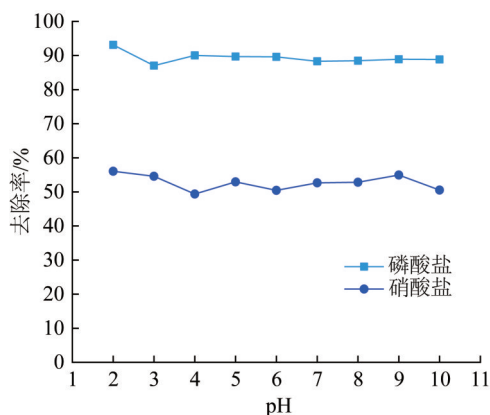


图7 溶液pH对氮磷去除率的影响

Fig. 7 The effect of solution pH on removal rate of nitrogen and phosphorus

从图7可以看出,在pH为4~10时,Zr-CTAB-PAC对水中磷酸盐的去除率都在88%左右,因为在此pH范围内磷酸盐主要以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 的形式存在,磷酸盐与Zr-CTAB-PAC表面的Zr—OH之间容易发生离子交换,并且Zr-CTAB-PAC表面带正电荷,有利于通过Zr—P和 NH_4^+ —P之间的静电作用吸附水中带负电荷的磷酸盐^[16]。

当溶液pH≤4时,溶液中大量存在的 H^+ 使Zr-CTAB-PAC表面正电荷增多,Zr-CTAB-PAC与硝酸盐的相互作用增强。当pH在5~9时,Zr-CTAB-PAC对水中硝酸盐的吸附能力基本不变;当pH由9增加到10时,Zr-CTAB-PAC对硝酸盐的吸附能力下降,由于此时溶液中 OH^- 数量增加,与硝酸盐形成了竞争吸附,不利于硝酸盐的去除。

总的来说,Zr-CTAB-PAC对氮磷的吸附,可在pH为5~9下进行。

2.2.5 初始浓度的影响

在Zr-CTAB-PAC用量为0.3 g、维持初始溶液pH(即pH=6.10)和反应时间为120 min的条件下,固定硝酸盐质量浓度为30 mg/L,加入不同质量浓度的磷酸盐(5~30 mg/L),考察磷酸盐对硝酸盐去除率的影响,结果见图8(a)。同样地,固定磷酸盐质量浓度为15 mg/L,加入不同质量浓度的硝酸盐(10~60 mg/L),考察硝酸盐对磷酸盐去除率的影响,结果见图8(b)。

从图8(a)可以看出,硝酸盐的初始质量浓度为

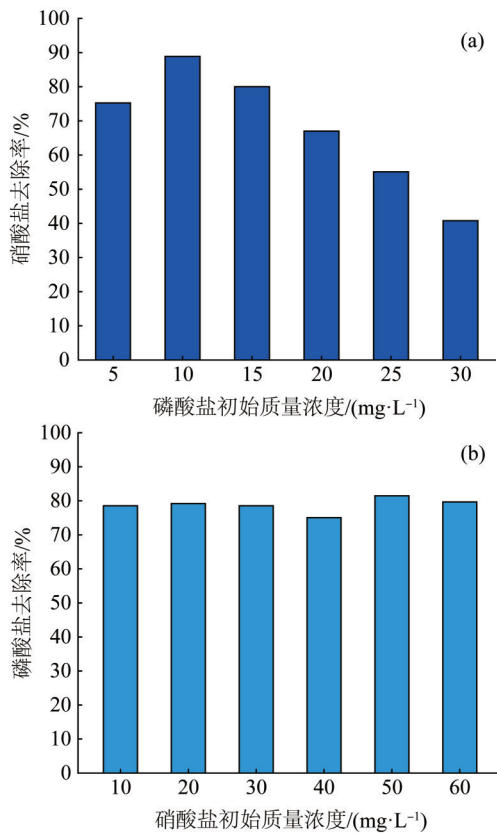


图8 初始浓度对去除率的影响

Fig. 8 The effect of the initial concentration on the removal rate

定量(30 mg/L)时,当磷酸盐从5 mg/L增加到10 mg/L时,Zr-CTAB-PAC对硝酸盐的去除率从75.26%提升至88.87%;而磷酸盐从10 mg/L增至30 mg/L时,硝酸盐的去除率降低至40.75%。这可归因于Zr-CTAB-PAC投加量一定时,其表面的活性位点数量也一定,吸附质在低浓度状态时,其去除率较高;而在高浓度状态时,Zr-CTAB-PAC的表面活性位点(如Zr—OH)被快速占据完全,吸附质处于过剩状态,故其去除率低。

而从图8(b)可以看出,当磷酸盐初始质量浓度为定量(15 mg/L)时,随着硝酸盐初始质量浓度的增加,磷酸盐去除率呈平稳趋势。这归因于Zr-CTAB-PAC对磷酸盐的吸附既有离子交换作用又有静电吸引作用,强于对硝酸盐的吸附作用力。因此,硝酸盐初始浓度对Zr-CTAB-PAC吸附磷酸盐的影响不显著。

2.3 吸附动力学

为了解Zr-CTAB-PAC的吸附效率和机制,利用准一级动力学和准二级动力学方程对Zr-CTAB-PAC吸附磷酸盐、硝酸盐的过程进行拟合,参数见表3。

表3 准一级和准二级动力学拟合参数

Table 3 Quasi-first-order and quasi-second-order kinetic fitting parameters

项目	$c_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{e, \text{测}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学		
			$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
硝酸盐	15	2.607	0.852 1	0.000 15	0.156 2	1.710	0.064 41	0.999 9
	30	2.979	0.015 39	0.004 38	0.308 3	2.806	0.598 9	0.999 7
	45	2.882	0.346 3	0.032 59	0.944 3	2.900	0.004 941	0.999 8
磷酸盐	15	1.644	0.374 7	0.023 22	0.529 7	1.207	0.200 0	0.899 8
	25	1.583	1.120 0	0.034 33	0.833 0	1.602	0.208 5	0.998 1
	35	2.607	9.007	0.008 21	0.911 3	2.735	0.050 49	0.996 3

从表3可以看出,准二级动力学方程计算出的硝酸盐平衡吸附量 q_e 与实际测定的平衡吸附量吻合程度较高,且准二级动力学方程的 R^2 均大于0.999,故Zr-CTAB-PAC对硝酸盐的吸附行为符合准二级动力学模型。同样地,对于磷酸盐的吸附,也更符合准二级动力学模型。因此该吸附过程主要受化学作用控制,即为化学吸附^[17]。

2.4 吸附等温线

吸附等温线可描述水相中吸附质浓度与其吸附剂/吸附界面浓度之间的关系,Langmuir等温线、Freundlich等温线是2种比较常用的两参数等

温线模型。用Langmuir等温线、Freundlich等温线模型拟合Zr-CTAB-PAC对不同浓度磷酸盐和硝酸盐混合溶液在25℃时的吸附效果,结果见表4。

表4 Zr-CTAB-PAC对磷酸盐/硝酸盐的等温吸附模型

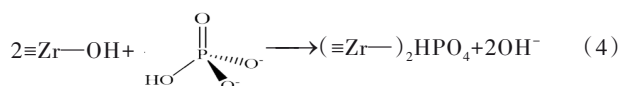
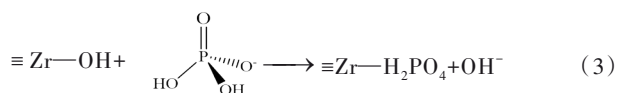
Table 4 Phosphate/nitrate isotherm adsorption model by Zr-CTAB-PAC

项目	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
磷酸盐	3.090	0.756 3	0.998 7	6.396	0.264 8	0.993 7
硝酸盐	2.911	0.595 8	0.999 9	6.998	0.309 7	0.992 4

从表4可以看出,无论是磷酸盐还是硝酸盐,其Langmuir等温线的 R^2 均大于Freundlich等温线的 R^2 ,而且最大吸附容量分别达到了3.090 mg/g和2.911 mg/g。因此,Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐的吸附过程均符合Langmuir模型,Zr-CTAB-PAC对硝酸盐和磷酸盐的吸附很可能是通过单层吸附完成的。

2.5 可能的吸附机理

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在水中转化为 ZrOOHCl 和 Cl^- ,PAC表面形成 $\text{Zr}-\text{OH}$,其与 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 发生离子交换作用而提高了Zr-CTAB-PAC对磷酸盐的吸附效率^[17],反应如下^[18-19]:



CTAB是一种阳离子表面活性剂,被装载在PAC表面后,PAC表面的正电荷增强,通过静电引力可以提高Zr-CTAB-PAC对 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 NO_3^- 等阴离子的吸附能力^[20]。在Zr-CTAB-PAC材料中,CTAB是硝酸盐吸附的主要原因,Zr的引入促进了对磷酸盐的吸附。Zr-CTAB-PAC可同时去除磷酸盐和硝酸盐是离子交换和静电引力协同作用的结果^[21],如图9所示。

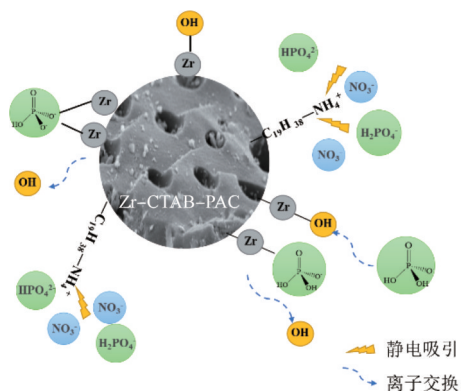


图9 Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐吸附机理

Fig. 9 Mechanism for phosphate and nitrate adsorbed by Zr-CTAB-PAC

3 结论

Zr-CTAB-PAC是一种表面粗糙、比表面积大、具有多种含氧官能团的复合材料,可用于同时去除水中硝酸根及磷酸根。在pH为5~9,Zr-CTAB-PAC

用量为0.3 g、初始磷酸盐和硝酸盐质量浓度分别为15 mg/L和30 mg/L、接触时间为120 min时,Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐的最大吸附量分别为3.090 mg/g和2.911 mg/g。准二级动力学方程能更好地描述Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐的吸附过程,Langmuir吸附模型证明Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐的吸附更接近单分子层吸附。Zr-CTAB-PAC对磷酸盐和硝酸盐吸附的主要机制是静电作用和离子交换。

参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2020中国生态环境状况公报[R]. 北京:生态环境部,2021.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2020 China's ecological and environmental status bulletin[R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment, 2021.
- [2] 李海芳. 改性沸石吸附废水中氮磷的试验研究[D]. 邯郸:河北工程大学,2017.
LI Haifang. Experimental study on adsorption of nitrogen and phosphorus in water by modified zeolite[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2017.
- [3] 王博,曲乾,鲁子敬,等. 改性水生植物对水体硝酸根、磷酸根的吸附效应[J]. 生态科学,2017,36(4):108-113.
WANG Bo, QU Qian, LIU Siyao, et al. Removal of nitrate (NO_3^-) and phosphate (PO_4^{3-}) by modified straws prepared from reeds[J]. Ecological Science, 2017, 36(4): 108-113.
- [4] 缪锦芳. 改性麦秸秆对硝酸根和磷酸根的吸附研究[D]. 郑州:郑州大学,2017.
MIAO Jinfang. Study on the adsorption of nitrate and phosphate from the aqueous solutions by modified straw [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [5] 高从培,周勇,刘立芬. 反渗透海水淡化技术现状和展望[J]. 海洋技术学报,2016,35(1):1-14.
GAO Congjie, ZHOU Yong, LIU Lifan. Recent development and prospect of seawater reverse osmosis desalination technology [J]. Journal of Ocean Technology, 2016, 35(1): 1-14.
- [6] 逯延军,董艳慧,赵平歌,等. 复合型纳米铁还原法处理抗生素废水研究[J]. 应用化工,2021,50(7):1847-1849.
LU Yanjun, DONG Yanhui, ZHAO Pingge, et al. Study on antibiotic wastewater treatment by composite nano-iron reduction[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(7): 1847-1849.
- [7] 唐艳,凌云. 氨氮废水的电渗析处理研究[J]. 中国资源综合利用,2008,26(3):27-29.
TANG Yan, LING Yun. Separation of ammonia and water by electrodialysis[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2008, 26(3): 27-29.
- [8] 李洪毅,孙尧,王璇,等. 化学-生物联合脱氮法去除地下水中硝酸盐[J]. 环境工程,2015,33(S1):29-33.

- LI Hongyi, SUN Yao, WANG Xuan, et al. The removal of nitrate in groundwater by chemical-biological combined denitrification [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(S1): 29-33.
- [9] 兰馨, 郭帅庭, 李彬. 吸附法处理水中重金属的解吸附研究进展[J]. 山东化工, 2020, 49(10): 81-82.
- LAN Xin, GUO Shuaiting, LI Bin. Reviews on desorption of heavy metal in water by adsorption method [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(10): 81-82.
- [10] 赵涛, 蒋成爱, 丘锦荣, 等. 皇竹草生物炭对水中磺胺类抗生素吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(4): 56-61.
- ZHAO Tao, JIANG Chengai, QIU Jinrong, et al. Research on adsorption properties of sulfonamides in aqueous solution by *Pennisetum hybridum* derived biochar [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(4): 56-61.
- [11] 赖长鸿, 颜增光, 廖博文, 等. 皇竹草生物炭的结构特征及其对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 35(6): 1188-1193.
- LAI Changhong, YAN Zengguang, LIAO Bowen, et al. Structural feature and chromium(VI) adsorption of biochar derived from *Pennisetum hybridum* [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2016, 35(6): 1188-1193.
- [12] WANG Jiahong, TONG Xinhao, WANG Si, et al. Zirconium-modified activated sludge as a low-cost adsorbent for phosphate removal in aqueous solution [J]. Water Air & Soil Pollution, 2018, 229: 47.
- [13] LI Jianmin, FANG Xiuying, YANG Min, et al. The adsorption properties of functionalization *Vetiver grass*-based activated carbon: The simultaneous adsorption of phosphate and nitrate [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(30): 40544-40554.
- [14] WANG Li, CHEN Zhengzheng, WEN Hang, et al. Microwave assisted modification of activated carbons by organic acid ammoniums activation for enhanced adsorption of acid red 18 [J]. Powder Technology, 2017, 323: 230-237.
- [15] 李佳, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铜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.
- LI Jia, LIN Jianwei, ZHAN Yanhui, et al. Removal of phosphate and ammonium from aqueous solution by lanthanum-modified zeolite [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2012, 21(5): 800-808.
- [16] LIU Jianyong, WAN Lihua, ZHANG Ling, et al. Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 364(2): 490-496.
- [17] LIU Qian, HU Pan, WANG Jing, et al. Phosphate adsorption from aqueous solutions by Zirconium(IV) loaded cross-linked chitosan particles [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 59: 311-319.
- [18] XIONG Weiping, TONG Jing, YANG Zhaohui, 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.
- [19] LIN Jianwei, ZHANG Zhe, ZHAN Yanhui. Effect of humic acid preloading on phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2017, 24(13): 1-17.
- [20] SHAO Yanan, LI Jianmin, FANG Xiuying, et al. Chemical modification of bamboo activated carbon surface and its adsorption property of simultaneous removal of phosphate and nitrate [J]. Chemosphere, 2022, 287: 132118.
- [21] 陆谢娟, 童山原, 冯璐, 等. 镁盐改性凹凸棒土颗粒制备优化及磷吸附特性[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 179-185.
- LU Xiejuan, TONG Shanyuan, FENG Lu, et al. Optimization of preparation of magnesium salt modified attapulgite particles and adsorption characteristics of phosphate [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 179-185.

[作者简介] 李建敏(1996—), 硕士。电话: 18787057039, E-mail: 1462265356@qq.com。通讯作者: 杨敏, 教授, 硕士。电话: 13888513538, E-mail: 826677468@qq.com。

[收稿日期] 2022-04-21(修改稿)