

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017022401

宋雅然, 魏燕富, 刘冬, 等. 纳米氧化铝/氧化锰-硅藻土复合物对磷酸根阴离子的吸附[J]. 环境化学 2017, 36(10): 2265-2273.

SONG Yaran, WEI Yanfu, LIU Dong, et al. Adsorption of phosphate anion by nanosized aluminum oxide/manganese oxide-diatomite nanocomposites[J]. Environmental Chemistry 2017, 36(10): 2265-2273.

纳米氧化铝/氧化锰-硅藻土复合物对磷酸根阴离子的吸附*

宋雅然^{1,2} 魏燕富¹ 刘冬¹ 袁鹏^{1**} 邓亮亮^{1,2} 陈繁荣¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所中科院矿物学与成矿重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州, 510640; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 为改善纳米金属氧化物颗粒在硅藻土表面的负载特性, 在保留硅藻土大孔结构的同时提高纳米颗粒的分散性, 本研究通过原位合成/负载法, 制备出一种具有多级孔结构的纳米氧化铝/氧化锰-硅藻土复合物(Dt-Al-Mn)。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和氮气吸附脱附等温线分析等手段对其进行物相、形貌及孔结构等表征, 并通过吸附实验来探究其对磷酸根离子的吸附特性。结果表明, 硅藻土表面均匀负载了铝-锰双金属氧化物颗粒薄膜, 该颗粒薄膜以无定形存在。Dt-Al-Mn 不仅保留硅藻土的大孔结构, 并且形成了大量的微孔和介孔结构, 其比表面积和孔容为 $352.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.535 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于硅藻土(Dt)和硅藻土负载氧化铝材料(DA)。Dt-Al-Mn 对磷酸根的最大吸附量为 $67.9 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$, 其吸附等温线较好地符合于 Langmuir 模型。综上所述, Dt-Al-Mn 有望成为一种具有应用前景的富营养化水体修复材料。

关键词 硅藻土, 金属氧化物, 磷酸根, 吸附。

Adsorption of phosphate anion by nanosized aluminum oxide/manganese oxide-diatomite nanocomposites

SONG Yaran^{1,2} WEI Yanfu¹ LIU Dong¹ YUAN Peng^{1**}
DENG Liangliang^{1,2} CHEN Fanrong¹

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny / Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou, 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Novel hierarchically porous alumina/manganese oxide-diatomite composites (Dt-Al-Mn) were prepared via an *in-situ* synthesis/loading method. The oxide nanoparticles were well dispersed on the surface of diatomite and the macroporous structure of diatomite was well preserved. The X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption isotherms analysis techniques were used to characterize the composition, morphology and pore structure of the prepared Dt-Al-Mn nanocomposites. And phosphate adsorption experiments were conducted to evaluate the adsorption capacity of the nanocomposites. The results indicated that a granular Al-Mn bimetal oxide film with low crystallinity was coated on the surface of diatomite, and the macroporous structures of diatomite were well retained and considerable micropores and mesopores appeared. The composites exhibited much higher specific surface area and pore volume

2017 年 2 月 24 日收稿 (Received: February 24, 2017).

* 广州市科技计划项目 (201510010138) 和广东省自然科学基金 (2016A030306034) 资助。

Supported by Science and Technology Program of Guangzhou (201510010138) and Natural Science Foundation for Distinguished Young Scientists of Guangdong Province (2016A030306034).

** 通讯联系人, Tel: 020-85290341, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

Corresponding author, Tel: 020-85290341, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

($352.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.535 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively) than the raw diatomite (Dt), and the modified diatomite was loaded with Al_2O_3 (DA). In addition, the maximum phosphate adsorption capacity of Dt-Al-Mn was $67.9 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ and its adsorption isotherm fitted well with the Langmuir isotherm model. In summary, Dt-Al-Mn has the potential to be used for the removal of phosphate in water.

Keywords: diatomite, metal oxide, phosphate, adsorption.

近年来,大量的氮、磷等营养物质排入江河、湖泊等缓流水体,导致藻类大量繁殖,造成严重的水体富营养化^[1-2].因此,如何脱除水体磷,抑制水体富营养化现象,成为目前亟待解决的环境问题^[3].除磷方法主要分为化学法、生物法和吸附法.化学法常存在处理费用高,产生的污泥多且难处理,易造成二次污染等问题;生物法虽被广泛使用,但由于运行条件较严格,出水效果不稳定,水体磷含量难以达到城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918—2002)一级A标准($\leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和地表水环境质量标准(GB3838—2002)IV类标准($\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[4].与其相比,吸附法是目前研究较多且较实用的方法,采用该方法除磷的关键在于研发具有优良吸附性能的吸附材料.

硅藻土是由硅藻生物的遗骸(即硅藻壳体)沉积形成的天然矿产资源,其主要成分为无定形二氧化硅,具有蛋白石-A结构,即由含水的二氧化硅小球最紧密堆积而成^[5-6].硅藻土单体为硅藻土壳体颗粒(直径约为3—40 μm),其含有丰富的大孔(孔径约为0.04—0.8 μm)和表面羟基等活性基团.由于硅藻土的多孔性和表面活性,加之其资源丰富,廉价易得,其被作为吸附材料用于污染物修复等领域的研究和实践日益增多^[7-9].然而必须指出的是,硅藻土只对阳离子有较好吸附,而对阴离子吸附能力较低,这主要是由于其表面带有负电荷,对阴离子的亲和性较差;其次,硅藻土较小的比表面积限制了其吸附能力^[10-11].因此,有必要通过调控和改善硅藻土表面的荷电性和比表面积提高对磷酸根离子的吸附能力.

近年来,已有不少研究通过对硅藻土表面负载纳米金属氧化物来调控材料表面的荷电性和改善比表面积^[11-13].这样不仅可以解决纳米颗粒严重团聚的问题,并且可以利用纳米金属氧化物较大的比表面积、较多的羟基基团和较高的吸附选择性来提高其对磷酸根离子的吸附能力.如,Xiong等^[14]将水铁矿负载于硅藻土表面,使其比表面积增加到 $211.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,约为硅藻土原土($24.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的8.5倍;并且通过硅藻土改性使其表面呈现正电荷,使其对磷酸根离子的吸附量由 $10.2 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $37.3 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH}=4.0$),使得该材料对磷酸根离子表现出较好的吸附能力.Xie等^[15]通过在硅藻土表面负载氧化镁使其表面带有正电荷,并且将比表面提高至 $72.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对磷酸根离子的最大吸附量提升至 $45.7 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH}=5.0$),同时对湖水中磷酸根离子的去除率达到90%.但是目前仍存在诸多问题:目前多采用水热法合成氧化物纳米颗粒,如氧化铝,其多为结晶态,不能较好地负载在硅藻土表面.其次,负载材料在硅藻土表面负载不均匀;负载量过少,导致其对污染物的吸附量降低;而负载量过多,导致其堵塞了硅藻土的大孔结构,水体不能从硅藻土复合材料滤过.

本研究提出在硅藻土表面引入双金属(铝-锰)氧化物纳米颗粒,实现其在硅藻土孔结构和表面的均匀负载,减少纳米颗粒负载对硅藻土大孔的堵塞,使硅藻土大孔结构得以保留.通过X射线荧光(XRF)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱(EDS)、透射电子显微镜(TEM)和 N_2 等温吸脱附等方法对材料的物相、形貌和孔结构等进行分析.最后通过等温吸附实验探究该材料对磷酸根离子的吸附性能,探讨其吸附机理.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验试剂与材料

硅藻土原矿采自吉林省长白县.市售活性氧化铝(AA)购买自巩义腾龙水处理材料有限公司,呈粒状颗粒,研磨过筛后备用.硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和氢氧化钠(NaOH)购买于天津市科密欧化学试剂有限公司,高锰酸钾(KMnO_4)和盐酸(HCl)购买于广州化学试剂厂,磷酸二氢钾(KH_2PO_4)购买于国药集团化学试剂有限公司.本实验所用试剂均为分析纯,所有试剂未经任何其它处理,直接使用.

1.2 样品制备

1.2.1 硅藻土的预处理

取硅藻土原土 100 g, 在烧杯中与 1 L 水混合, 搅拌均匀后转移到量筒中, 搅拌、静置一定时间, 用虹吸管吸出上层液体, 将得到的样品用超纯水洗涤, 烘干, 过 100 目筛后将其放入烧杯中, 加入 30% (wt%) 硫酸溶液, 经加热搅拌、冷却、离心洗涤和烘干后, 在 450 °C 煅烧得到实验用的硅藻土 (Dt)。

1.2.2 DA 材料的制备

分别称取 0.5 g 的 Dt 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 放入 100 mL 乙醇溶液中, 于 65 °C 水浴条件下搅拌 24 h, 升温至 80 °C 使酒精蒸发, 得到白色粉末, 将粉末在 650 °C 条件下煅烧 2 h, 研磨过筛备用。

1.2.3 Dt-Al-Mn 材料的制备

分别将 60 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 加入 0.32 g Dt 后搅拌 3 h, 后将溶液放入 200 mL 水热釜内, 在 160 °C 条件下反应 24 h, 待反应后将溶液离心分离, 用超纯水洗 3 次, 在 60 °C 烘箱内烘干, 研磨过筛备用。

1.2.4 吸附实验

取 50 mg 的吸附剂放入 50 mL 离心管中, 分别加入 20 mL 不同浓度 $\text{pH} = 5.0$ 的 KH_2PO_4 溶液 ($5\text{—}150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 用 HCl 和 NaOH 溶液调节磷溶液的 pH 值, 将离心管放入摇床中, 在 25 °C, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h 后, 离心, 采用钼锑抗分光光度法分析上清液中磷酸根离子的浓度。

选取 KH_2PO_4 溶液的浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 取 20 mL 溶液放入 50 mL 离心管中, 分别称取吸附材料 5、6、7 mg 和 10、12、14 mg, 用 HCl 和 NaOH 溶液调节磷溶液的 pH 值, 将离心管放入摇床中, 在 25 °C, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h 后, 离心, 采用钼锑抗分光光度法分析上清液中磷酸根离子的浓度。

等温吸附结果用 Langmuir 等温吸附模型来拟合, Langmuir 方程为:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

其中 q_e 为吸附平衡时每克吸附剂吸附磷的量 ($\text{mg P} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为磷的吸附平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_L 和 a_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, K_L 与吸附自由能相关, 代表吸附质与吸附剂之间的亲和力, K_L/a_L 为理论单层饱和吸附量。

1.3 样品表征

XRF 利用 Rigaku RIX 2000 X 射线荧光光谱仪进行主量元素分析, 采用 4 kW 超薄端窗型 ($30 \mu\text{m}$), 铑靶 X 射线管, 分析精度优于 1%—5%; 碳含量在 Elementar Vario EL III Universal CHNOS 元素分析仪上完成。XRD 在 Bruker D8 Advance 衍射仪上进行, 带有 Ni 过滤器和 Cu $K\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 加速电压为 40 kV, 加速电流为 40 mA, 扫描速度为 $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.01° , 在相应的扫描范围内摄图。SEM 和 EDS 在 Hitachi SU8010 冷场发射扫描电子显微镜上完成, 加速电压为 1.5 kV。TEM 在 FEI Talos F200s 透射电子显微镜上完成, 加速电压为 200 kV。 N_2 吸脱附等温线分析的仪器为 Micromeritics ASAP 2020, 测试环境为液氮温度 (77 K) 下。样品测试之前在 250 °C 真空条件下脱气 12 h。样品的比表面积 (S_{BET}) 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算得出。微孔孔容 ($V_{\text{micropore}}$) 通过 Horvath-Kawazoe 方法得到。微孔和介孔的孔径分布是通过 nonlocal density functional theory (NLDFT) 模型得到。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 表征分析

2.1.1 物相分析

图 1 为 Dt、DA 和 Dt-Al-Mn 的 XRD 图谱。图 1 表明, Dt (图 1a) 在 22.0° 左右处呈现一个较宽的衍射峰, 对应于无定形 SiO_2 , 在 26.6° 处出现尖锐的衍射峰, 对应于提纯硅藻土中少量的石英杂质。

DA (图 1b) 在 22.0° 位置处出现衍射峰, 表明硅藻土负载氧化铝并煅烧后依然保留了其结构。另外, 在 37.5° 、 46° 和 67° 位置处出现 3 个主要的衍射峰, 分别归属于氧化铝的 (311)、(400) 和 (440) 晶面衍射 (PDF.10-0425), 表明样品中已存在氧化铝颗粒。然而氧化铝的特征峰非常微弱, 表明氧化铝负载量

较低.

Dt-Al-Mn(图 1c) 在 22.0° (2θ) 位置处的宽衍射峰同样对应于无定形结构,说明硅藻骨架在负载铝-锰双金属氧化物后总体结构未受到影响.较之 DA, 37° 和 66.3° 处衍射峰显著增强,这表明铝的负载量显著增加.但是氧化锰的最强特征峰(001)晶面,峰位 12.5° (PDF: 80-1098) 消失,原因可能是加入氧化铝后,氧化锰的结晶态减弱或氧化锰晶体数量极少.而结合 XRF 结果可知,氧化锰的含量较高,因此可能未形成良好的晶型,以无定形或者微晶形态存在.

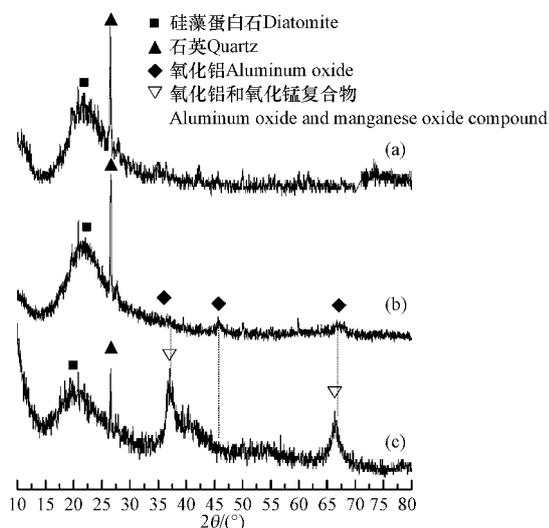


图 1 Dt (a)、DA (b) 和 Dt-Al-Mn (c) 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Dt (a), DA (b) and Dt-Al-Mn (c)

2.1.2 元素分析

表 1 为 Dt、DA 和 Dt-Al-Mn 的 XRF 结果.由表 1 可知, Dt 的 SiO_2 含量高达 89.52%, 达到硅藻土的一级标准要求, 表明提纯过程中已去除硅藻土中的大部分黏土矿物和有机物杂质.硅藻土中 Si:Al 约为 36:1, 说明硅藻土中也含有少量的 Al. DA 由于负载氧化铝后, 导致 SiO_2 的含量降低到 80.90%, 其中 Si:Al 约为 6:1, 该材料的硅铝比降低了约 6 倍, 表明在硅藻土表面已负载氧化铝颗粒. Dt-Al-Mn 中出现氧化锰(29.06%), 其 Si:Mn 约为 1:1, 说明已有大量的氧化锰负载于硅藻土表面.同时由于氧化锰和氧化铝的加入, 导致 SiO_2 的含量降低至 33.09%, 但是 Si:Al 降低至 3:1, 比 DA 降低约 2 倍, 表明同时负载铝-锰双金属氧化物使硅藻土表面负载更多的氧化铝颗粒.

表 1 Dt、DA 和 Dt-Al-Mn 的 XRF 结果 (wt%)

Table 1 The XRF results of Dt, DA and Dt-Al-Mn (wt%)

样品 Samples	SiO_2	Al_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	烧失量 Loss weight
Dt	89.52	2.49	—	0.24	0.68	0.48	0.18	0.12	5.91
DA	80.90	14.68	—	0.21	0.58	0.47	0.25	0.12	2.41
Dt-Al-Mn	33.09	13.59	29.06	0.07	0.17	0.10	0.07	0.03	23.66

2.1.3 表面形貌分析

图 2 为 Dt、DA 和 Dt-Al-Mn 的 SEM 和 TEM 图.硅藻土壳体(图 2a)呈圆盘状,直径约为 $30\ \mu\text{m}$, 其丰富的大孔结构清晰可见,孔径大小约为 300 nm.其孔间及孔内基本无杂质,表明酸洗对于黏土矿物等杂质去除效果较好.

硅藻土表面负载氧化铝后(DA, 图 2b), 壳体表面零星分散着一些氧化铝颗粒的团聚体,负载量少而且负载不均匀,部分团聚体已经堵塞了硅藻土的大孔结构(图 2b, 小图).可见在硅藻土表面直接负载氧化铝,会导致其负载量较少且负载不均匀.

经氧化铝和氧化锰负载后(Dt-Al-Mn, 图 2c), 整个硅藻土壳体表面及边缘分布有均匀膜状纳米颗

粒.由 EDS 结果可得,硅藻土表面附着物为铝-锰双金属氧化物颗粒,其 Mn:Al 约为 1:3, Si:Al 约为 4:1,说明氧化锰和氧化铝纳米颗粒成功负载于硅藻土表面.上述结果也进一步证明氧化锰的引入不仅可增加氧化铝的负载量,还可避免氧化铝纳米颗粒间的团聚,使其均匀负载于硅藻土表面.经氧化铝和氧化锰负载后,硅藻土的大孔结构依然清晰可见(图 2c,小图),并未被氧化物堵塞.孔边缘依然有氧化物负载,导致孔径有一定程度的降低(<300 nm),但仍完整地保留了硅藻土的大孔结构.Dt-Al-Mn 的电子衍射花样可知(图 2d,小图),负载于硅藻土表面的铝-锰双金属氧化物均为无定形,与之前的 XRD 结果相符.

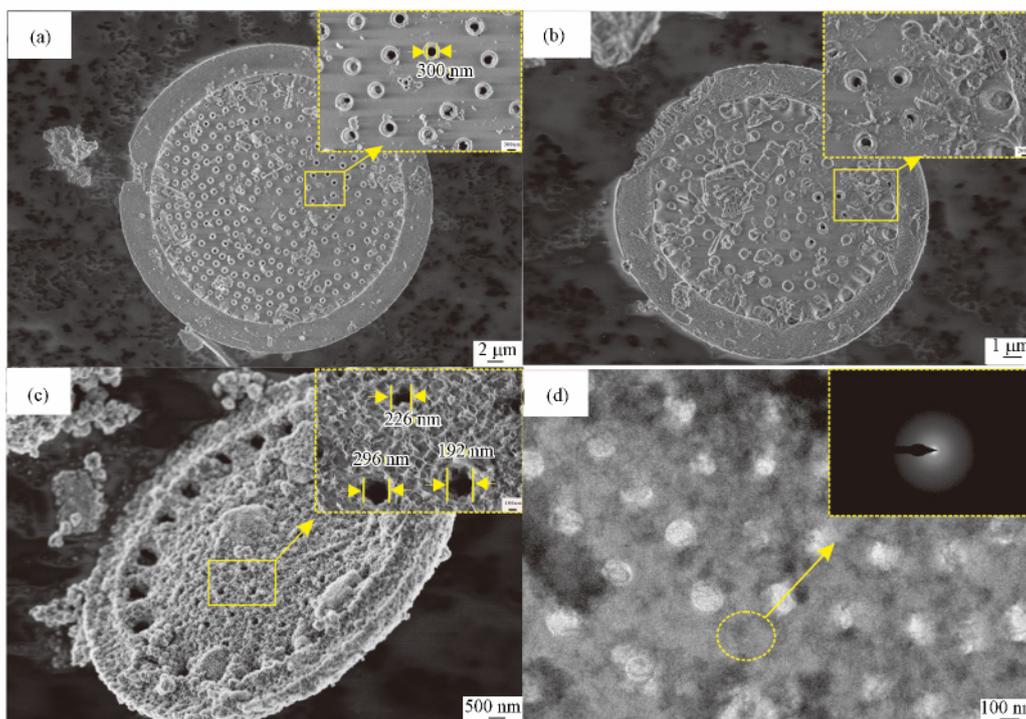


图 2 Dt (a)、DA (b) 和 Dt-Al-Mn (c—d) 的扫描电镜和透射电镜图

Fig.2 SEM and TEM images of Dt (a), DA (b) and Dt-Al-Mn (c—d)

2.1.4 孔结构和比表面积分析

图 3 和表 2 为 Dt、DA 和 Dt-Al-Mn 等 3 种材料的 N_2 吸附脱附等温线及比表面积和孔容结果.由图 3 可知,按照 IUPAC 的分类^[16],Dt 的吸附等温线(图 3,小图)呈现 II 型等温线特点,具有较小的 H3 型回滞环,表明硅藻土存在少量的介孔结构;在相对压力较低区域($P/P_0 < 0.1$)并未显示出较高的氮气吸附量,表明其微孔数量少;等温线在相对压力较高区域($P/P_0 > 0.9$)吸附量急速上升,表明硅藻土含有大孔结构.

与 Dt 相似,DA 呈现 II 型等温线的特点,具有更为明显的 H3 型回滞环,在较高的相对压力点氮气吸附量也迅速升高,表明该材料主要保留了硅藻土的大孔结构,并出现一定量的介孔,可能由于氧化铝在硅藻土壳体表面负载不均匀或者团聚严重,导致颗粒间堆积产生介孔.

Dt-Al-Mn 同样呈现 II 型等温线特点,并具有 H3 型回滞环.与上述两种材料不同的是,吸附等温线在相对压力较低时($P/P_0 < 0.1$)出现急速上升的趋势,表明该材料存在一定量的微孔,微孔孔径主要分布在 0.63 nm 和 0.88 nm 处(图 3,小图),该微孔应来源于较多数量的铝-锰氧化物纳米颗粒间的相互堆积;等温线表现出明显的回滞环,表明该材料含有较多的介孔结构,孔径主要分布在 3—20 nm,主要归属于氧化锰纳米片本身的介孔结构^[17];另外等温线在相对压力较高区域($P/P_0 > 0.9$)出现明显的上升趋势,表明该材料具有的大孔结构,这与 SEM 结果一致.因此,Dt-Al-Mn 不仅保留了硅藻土的大孔结构,并且出现了大量的介孔结构和微孔结构.

由表 1 可知,相比于 Dt,DA 材料的比表面积(S_{BET})、微孔孔容($V_{micropore}$)和总孔容(V_{pore})都无明显增

加,可能是由于 DA 表面氧化铝负载量较低或者负载不均匀导致.而 Dt-Al-Mn 的总孔容(V_{pore})和微孔孔容($V_{\text{micropore}}$)分别为 $0.535 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.102 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,远高于 Dt 和 DA,主要是由于在硅藻土表面负载铝-锰双金属氧化物纳米颗粒后引入了大量的微孔和介孔.并且 Dt-Al-Mn 比表面积(S_{BET})为 $352.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,约为 Dt 和 DA 的 14 倍.结合扫描电镜结果表明氧化铝和氧化锰纳米颗粒在硅藻土表面分散均匀,显著提高了材料的比表面积.

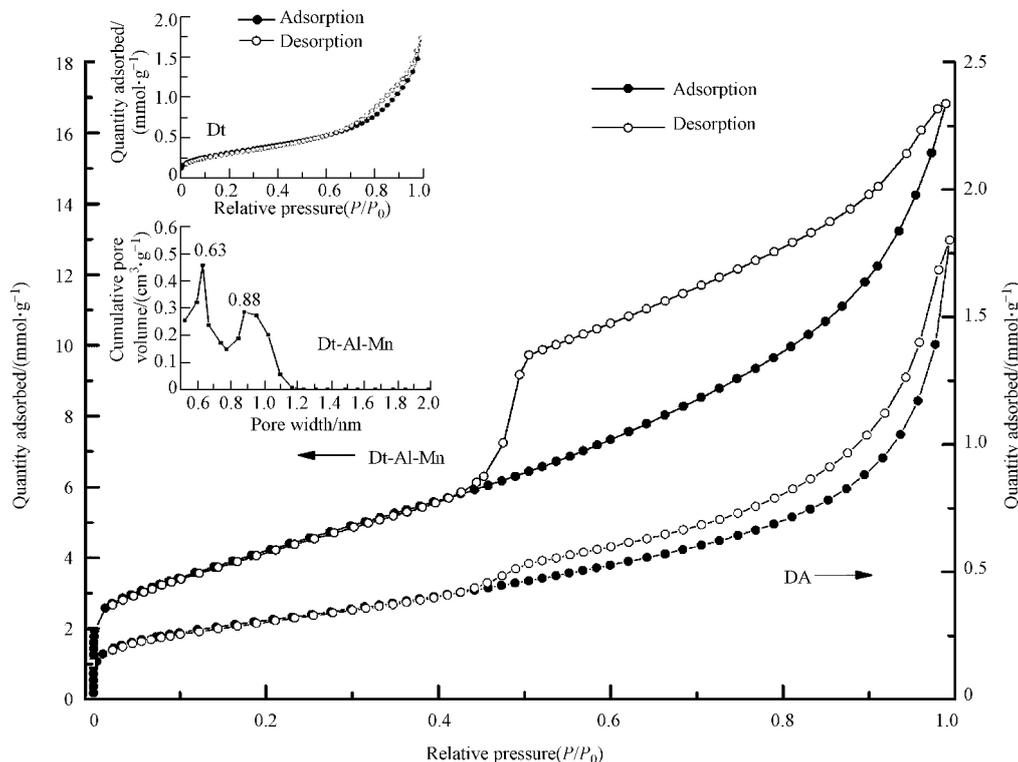


图3 Dt、DA 和 Dt-Al-Mn 的 N_2 吸脱附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorptions and desorption isotherms of Dt, DA and Dt-Al-Mn

表2 Dt、DA 和 Dt-Al-Mn 的比表面积及孔容

Table 2 Specific surface area and pore volume parameters of Dt, DA and Dt-Al-Mn

样品 Samples	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micropore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Dt	26.2	0.007	0.051
DA	25.2	0.008	0.048
Dt-Al-Mn	352.4	0.102	0.535

2.2 吸附实验

图4和表3为Dt-Al-Mn、AA和DA等3种材料的等温吸附线及Langmuir等温吸附模型拟合曲线及参数.由于Dt对磷酸根无吸附效果,因此图上并未给出.由表3可知,Dt-Al-Mn、AA和DA等3种材料的等温吸附曲线可以较好地符合于Langmuir等温模型,其拟合系数 R^2 分别为0.937、0.973和0.981.由表3可知,Dt-Al-Mn和AA材料的吸附参数 K_L 值远远大于DA材料,约为其20倍.而吸附参数 K_L 代表吸附质与吸附剂之间的亲和力,表明Dt-Al-Mn和AA作为吸附剂对磷酸根吸附质具有极好的亲和力和较高的选择吸附性,使得吸附过程更易发生.Dt-Al-Mn经标化后的最大吸附量为 $67.9 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$,约为DA ($10.9 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$)和AA ($17.9 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$)的4—6倍,并且明显高于其它一些已报道过的吸附材料(表4).

其较高的吸附量主要表现在以下3个方面:(1)通过在硅藻土表面负载铝-锰双金属氧化物纳米颗粒,改变了硅藻土表面的荷电性(由负电荷变为正电荷),使磷酸根离子通过静电引力作用(物理吸附)更易在其表面吸附;(2)负载金属氧化物后,增加了材料表面的金属羟基基团($\text{M}-\text{OH}$),使更多的磷酸根离子与材料表面的羟基基团发生配位反应(化学吸附),显著提高了材料的吸附能力;(3)该复合材料

大大提高了纳米颗粒的分散程度,比表面积显著提高,可提供更多的表面活性吸附位,增加了纳米颗粒与水中磷酸根离子的接触面积和接触机会,使该材料表现出优异的磷酸根吸附性能。

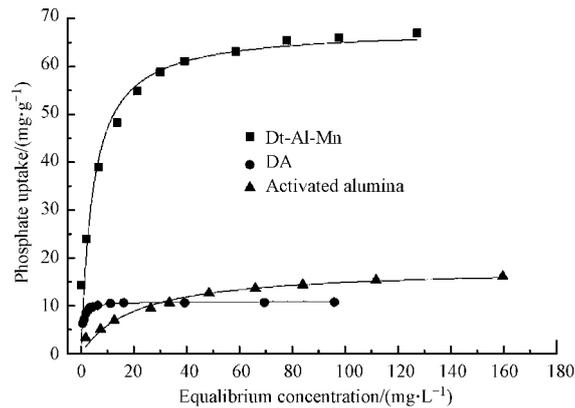


图 4 DA、AA 和 Dt-Al-Mn 的等温吸附曲线

Fig.4 Adsorption isotherms of phosphate by DA, AA and Dt-Al-Mn

表 3 DA、AA 和 Dt-Al-Mn 的 Langmuir 等温模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir isotherm model for the adsorption of phosphate by DA, AA and Dt-Al-Mn

吸附剂 Adsorbents	等温模型 Langmuir model		
	$Q_m / (\text{mg P} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
Dt-Al-Mn	67.9	15.322	0.937
AA	17.9	20.391	0.973
DA	10.9	0.874	0.981

表 4 不同吸附剂对磷酸根离子的吸附量

Table 4 The phosphate adsorption capacity of different adsorbents

吸附剂 Adsorbents	吸附量 Adsorption capacity $Q_m / (\text{mg P} \cdot \text{g}^{-1})$	条件 Reaction condition	参考文献 Reference
坡缕石	10.9	pH=4.46, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=20.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[18]
热处理坡缕石	42.0	pH=4.46, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=20.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[18]
沸石负载锆氧化物	8.3	pH=7.0, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=1.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[19]
硅藻土负载水铁矿	13.6	pH=8.5, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=0.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[14]
热处理海泡石	37.7	pH=7.0, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=20.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[20]
热处理高岭土	3.6	pH=7.0, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=10.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[21]
铝改性蒙脱石	27.0	pH=4.4, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=2.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[22]
高岭土悬浮液	20.4	pH=5.0, $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=2.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	[23]
纳米氧化铝/氧化锰- 硅藻土复合物	67.9	pH=6.7, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{adsorbent}}=4.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	本研究

图 5 为 Dt-Al-Mn 材料对低浓度磷酸根离子的吸附结果。由于生物法二次处理的出水浓度维持在 $0.1\text{—}1.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 若将该材料作为低浓度磷酸根离子的深度处理材料, 选取的溶液浓度分别为 $0.5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由图 5 可知, 此实验分别选取不同的固液比对低浓度磷酸根离子进行吸附。当磷酸根离子的浓度为 $0.5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 固液比分别选取 $0.35\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.7\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其对应的去除率可达到 99.56% 和 99.78%。当选取最低的固液比 ($0.25\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 对应的磷酸根离子平衡浓度分别为 $0.09\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.19\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均可以达到地表水环境质量标准 (GB3838—2002) IV 类标准 ($\leq 0.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

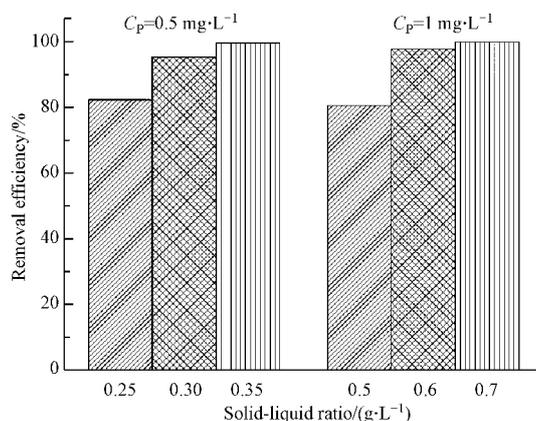


图5 Dt-Al-Mn 对低浓度磷酸根离子的吸附

Fig.5 Adsorption of low concentration phosphate by Dt-Al-Mn

3 结论 (Conclusion)

本研究利用多孔硅藻土优良的负载特性,采用原位合成/负载法在其表面均匀负载了一层铝-锰双金属氧化物颗粒薄膜,制备了纳米氧化铝/氧化锰-硅藻土复合材料.该制备方法周期较短,条件温和,无需加入诱导剂.

该复合材料表面负载的铝-锰双金属氧化物颗粒薄膜呈现无定形态.其比表面积为 $352.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总孔容和微孔孔容分别为 $0.535 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.102 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,远高于 Dt 和 DA; 不仅保留了硅藻土的大孔结构,并且引入了大量的介孔和微孔结构,使得该复合材料呈现多级孔结构.

该复合材料对磷酸根离子的最大吸附量为 $67.9 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$,高于 AA ($17.9 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 DA ($10.9 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$),并对低浓度的磷酸根离子去除率可达到 99% 以上.这主要归因于,一方面通过硅藻土表面改性,调控和增加了其表面的电荷(由负电荷变为正电荷)和金属羟基基团($\text{M}-\text{OH}$),使磷酸根离子更易通过静电引力和配位交换反应吸附在其表面;另一方面,该材料提高了纳米颗粒的分散程度,其比表面积显著提高,可提供更多的表面活性吸附位.以上结果说明,通过铝-锰双金属纳米颗粒的负载,可使硅藻土吸附磷酸根阴离子的能力得到调控和改善,所述复合物在吸附处理磷污染领域具有良好的应用前景.

参考文献 (Reference)

- [1] 赖立, 谢强, 方文侃, 等. 水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1444-1450.
LAI L, XIE Q, FANG W K, et al. Removal and recycle of phosphor from water using magnetic core/shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with hydrous aluminum oxide[J]. Environmental Science, 2016, 37(4): 1444-1450(in Chinese).
- [2] 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.
- [3] SARKAR A, BISWAS S K, PRAMANIK P. Design of a new nanostructure comprising mesoporous ZrO_2 shell and magnetite core ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mZrO}_2$) and study of its phosphate ion separation efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(21): 4417-4424.
- [4] 丁文明, 黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(10): 23-27.
DING W M, HUANG X. Progress of studies on phosphorus removal from wastewater by adsorbents[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(10): 23-27(in Chinese).
- [5] YU W B, YUAN P, LIU D, et al. Facile preparation of hierarchically porous diatomite/MFI-type zeolite composites and their performance of benzene adsorption: The effects of NaOH etching pretreatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 173-181.
- [6] LIU D, YU W B, DENG L L, et al. Possible mechanism of structural incorporation of Al into diatomite during the deposition process I. Via a condensation reaction of hydroxyl groups[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 461: 64-68.
- [7] YUAN P, LIU D, FAN M D, et al. Removal of hexavalent chromium $\text{Cr}(\text{VI})$ from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1-3): 614-621.

- [8] SALMAN T , TEMEL F A , TURAN N G , et al. Adsorption of lead (II) ions onto diatomite from aqueous solutions: Mechanism , isotherm and kinetic studies [J]. *Global Nest Journal* , 2016 , 18(1) : 1-10.
- [9] ZHANG Y X , HUANG M , LI F , et al. One-pot synthesis of hierarchical MnO₂-modified diatomites for electrochemical capacitor electrodes [J]. *Journal of Power Sources* , 2014 , 246: 449-456.
- [10] 李哲 , 汤化伟 , 王百年. 纳米 MnO₂ 负载硅藻土对苯酚废水的吸附性能研究 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)* , 2016 , 39(5) : 695-700.
LI Z , TANG H W , WANG B N. Study of adsorption property of nanosized MnO₂/diatomite to phenolic wastewater [J]. *Journal of Hefei University of Technology* , 2016 , 39(5) : 695-700(in Chinese) .
- [11] ZHANG Y Q , ZHANG C , ZHANG Y Y , et al. Development of Al₂O₃ film on diatomite for treating wastewater containing anionic polyacrylamide [J]. *Chemical Engineering & Technology* , 2011 , 34(12) : 2016-2021.
- [12] WANG Z , LIN Y , WU D Y , et al. Hydrous iron oxide modified diatomite as an active filtration medium for phosphate capture [J]. *Chemosphere* , 2016 , 144: 1290-1298.
- [13] WU J L , YANG Y S , LIN J H. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2005 , 127(1-3) : 196-203.
- [14] XIONG W H , PENG J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent [J]. *Water Research* , 2008 , 42(19) : 4869-4877.
- [15] XIE F Z , WU F C , LIU G J , et al. Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by *in situ* formation of magnesium hydroxide from diatomite [J]. *Environmental Science & Technology* , 2013 , 48(1) : 582-590.
- [16] THOMMES M , KANEKO K , NEIMARK A V , et al. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry* , 2015 , 87(9-10) : 1051-1069.
- [17] YU T T , LI K L , GUO X L , et al. Facile decolorization of methylene blue by morphology-dependence delta-MnO₂ nanosheets -modified diatomite [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , 2015 , 87: 196-202.
- [18] GAN F Q , ZHOU J M , WANG H Y , et al. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite [J]. *Water Research* , 2009 , 43(11) : 2907-2915.
- [19] YANG M J , LIN J W , ZHAN Y H , et al. Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode [J]. *Ecological Engineering* , 2014 , 71: 223-233.
- [20] 孔明 , 尹洪斌 , 吴雨琛 等. 热处理对天然富钙粘土矿物除磷能力的影响 [J]. *环境科学学报* , 2013 , 33(12) : 3211-3218.
KONG M , YIN H B , WU Y C , et al. Influence of thermal treatment on the phosphorus sorption capacity of natural calcium-rich clay minerals [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* , 2013 , 33(12) : 3211-3218(in Chinese) .
- [21] 翟由涛 , 杭小帅 , 干方群. 改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究 [J]. *土壤* , 2012 , 44(1) : 55-61.
ZHAI Y T , HANG X S , GAN F Q. Phosphorus adsorption capacities and mechanisms of different modified kaolin in wastewater [J]. *Soils* , 2012 , 44(1) : 55-61(in Chinese) .
- [22] KASAMA T , WATANABE Y , YAMADA H , et al. Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH [J]. *Applied Clay Science* , 2004 , 25(3-4) : 167-177.
- [23] GUPTA S S , BHATTACHARYYA K G. Using aqueous kaolinite suspension as a medium for removing phosphate from water [J]. *Adsorption Science & Technology* , 2012 , 30(6) : 533-547.