

混价铁氢氧化物对无机磷的吸附/沉淀^①

阚 丹^{1,2}, 孙静娴^{1,2}, 张 雯^{1,2}, 李清曼^{1*}

(1 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

Adsorption and Precipitation of Orthophosphate on the Surface of Mixed-valent Iron Hydroxides

KAN Dan^{1,2}, SUN Jing-xian^{1,2}, ZHANG Wen^{1,2}, LI Qing-man¹

(1 Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China;

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

摘要: 应用电化学方法研究了混价铁氢氧化物对磷的吸附/沉淀及主要环境因素的影响。结果表明, 混价铁氢氧化物通过吸附/沉淀可将水溶性磷维持在较低水平, 该吸附较好地符合 Langmuir 方程 ($R^2=0.9742$), 混价铁氢氧化物对磷的最大吸附容量为 56.8 mg/g; 亚铁比例越高, 单位铁的磷吸附/沉淀容量越高; 混价铁氢氧化物氧化导致磷吸附容量降低; pH 为中性时, 混价铁氢氧化物的磷吸附容量最大, 弱酸、弱碱性则不利于磷的吸附; 钙离子可增加混价铁氢氧化物的磷吸附容量; 硫离子则相反, 原因是硫离子促进了三价铁还原及硫化亚铁的形成; 尽管铵离子对混价铁氢氧化物的磷吸附容量有影响, 但增幅不大。

关键词: 混价铁氢氧化物; 水溶性磷; 磷吸附容量; 电化学方法; pH; 吸附

中图分类号: X131.3

铁氧化物多以 +2、+3 两种价态共存于自然界^[1-2], 其含量及活性影响营养物质、重金属、有机污染物等的地球化学过程^[3-4]。磷, 作为生命活动的必需元素, 其环境效应备受关注^[5-6]。沉积物及淹水土壤中存在大量胶状、水合和无定形的混价铁氢氧化物, 它们与磷作用, 影响其地球化学过程^[7-9]。

磷的有效性随三价铁氧化物的还原而升高^[10-12]。也有学者认为, 三价铁氧化物及其水合物被还原后, 表面吸附位点增加, 利于磷的吸附^[13-14]。还有研究发现, 三价铁还原对磷的有效性没有影响^[15]。可见, 还原条件下铁氧化物及其水合物的磷吸附机理目前仍不十分清楚。了解混价铁氢氧化物的磷吸附对有效控制湖泊内源污染、利用铁氢氧化物处理含磷废水等方面具有重要指导意义。

本文利用电化学方法研究了混价铁氢氧化物对磷的吸附, 同时考察了环境因素的影响。

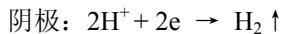
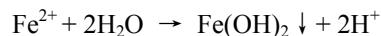
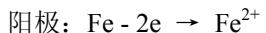
1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

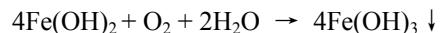
纯铁丝(Fluka); 纯铂丝(Sigma); 1.5 V 低压电源; 真空泵; 高纯氮(纯度>99.999%); 恒温磁力加热搅拌器(江苏省金坛市宏华仪器厂); 电子恒温不锈钢水浴锅(上海光地仪器设备有限公司); 752 型紫外-可见分光光度计(上海奥普勒仪器有限公司)。

1.2 混价铁氢氧化物的制备原理

实验分别以纯铁丝和纯铂丝为电解反应的正负极, 10.0 mmol/L KNO₃ 为支持电解质, 利用 1.5 V 直流电压溶解铁丝制备混价铁氢氧化物。电极反应如下:



有氧参与条件下, Fe(OH)₂ 被氧化为 Fe(OH)₃, 反应如下:



1.3 实验设计

1.3.1 混价铁氢氧化物对磷的吸附 加支持电解质和 1.0 mg/L 磷酸溶液于 500 ml 电解瓶中, 利用 10% 的 KOH 调节 pH 至 7.0。密封, 抽真空和充氮

^①基金项目: 国家自然科学基金项目(40730528 和 40873061)资助。

* 通讯作者 (qmli@ihb.ac.cn)

作者简介: 阚丹(1986—), 女, 安徽宿州人, 硕士研究生, 主要从事沉积物物理化学相关的研究。E-mail: ahwhkd@163.com

气除氧后, 置于 25℃ 恒温水浴槽。接通电源, 电解。一段时间间隔匀速搅拌, 采集悬浮液, 分析相关指标, 观测混价铁氢氧化物的形成过程及水溶性磷的变化。

1.3.2 氧化对混价铁氢氧化物的磷吸附影响 取 500 ml 富磷的混价铁氢氧化物悬浮液于广口瓶中, 匀速搅拌, 在恒温条件下 (25℃), 缓慢通入纯氧, 同时加入适量的酸碱维持体系 pH。一段时间间隔采集悬浮液, 分析相关指标, 了解氧化过程与磷吸附的关系。

1.3.3 pH 对吸附的影响 取一系列富磷混价铁氢氧化物悬浮液约 45 ml 于不同的 50 ml 离心管中, 加入抗坏血酸溶液 (1%) 2 ml。调节溶液的 pH 分别为 10.0、8.5、7.0、6.5、5.5 和 5.0, 定容至 50 ml, 振荡 30 min 后离心, 测定上清液中磷浓度。

1.3.4 常见离子的影响 (1) Ca^{2+} : 在待电解的磷酸溶液中加入硝酸钙, 使 Ca^{2+} 浓度为 0.42 mmol/L 和 0.85 mmol/L, 接通电源电解, 电解条件同上; 监测指标: 总铁、亚铁、水溶性磷和交换态磷。

(2) NH_4^+ : 在待电解的磷酸溶液中加入乙酸铵, 浓度分别为 0、0.1、0.2、0.4 mmol/L, 实验条件同上, 一段时间间隔采样分析相关指标。

(3) S^{2-} : 电解磷酸溶液得到混价铁氢氧化物悬浮液 500 ml 转移至广口瓶中, 迅速加入硫化钠 (S^{2-} 浓度为 0.42 mmol/L), 匀速搅拌并通入氧气氧化, 加入酸碱稳定 pH, 定时测定亚铁、总铁和水溶性磷。

以上实验, 均经过电解电路串联设置重复实验 3 组。

1.4 测定方法

水溶性磷的测定: 悬浮液过滤 (0.45 μm 膜) 后, 钼蓝法显色, 于 883 nm 波长下测定, 标准曲线法计算磷浓度。

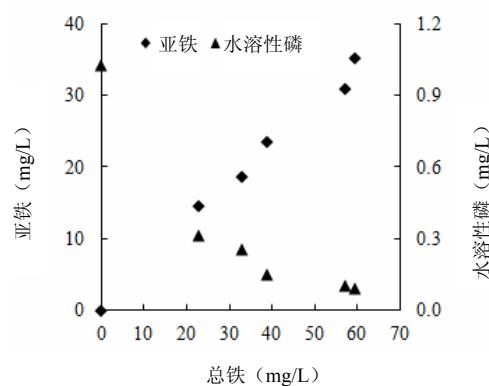
交换态磷的测定: 取悬浮液至盛有 40 ml 1.0 mol/L KCl 溶液的 50 ml 比色管中, 定容。摇匀后震荡 30 min, 过滤, 显色后测定, 该测定值与水溶性磷之差即为交换性磷。

亚铁、总铁的测定: 搅拌条件下移取一定量悬浮液加入盛有 10.0 ml 0.5 mol/L 盐酸的比色管中, 摆匀后静置提取 1 h, 加入 2% NH_4F 溶液 2.0 ml、0.2% 联吡啶溶液 2.0 ml 及 2.0 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 5.0 ml, 定容至 50 ml, 显色充分后于 520 nm 波长下测定。总铁测定时需另加入 1.0 ml 10% 的抗坏血酸溶液。

2 结果与讨论

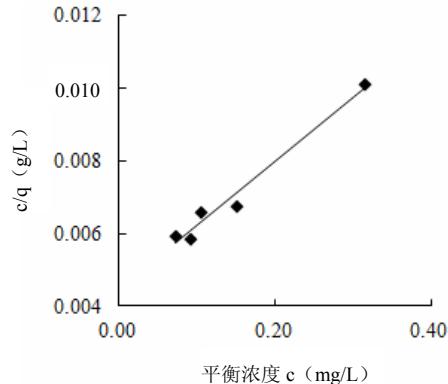
2.1 混价铁氢氧化物对磷的吸附/沉淀

混价铁氢氧化物可与磷反应, 影响磷的生物有效性。由图 1 可知, 水溶性磷随总铁的增加而下降。单位铁的磷吸附容量在反应开始时较高, 但随着总铁的增加, 逐渐降低。据计算, 当总铁为 22.7 mg/L 时, 铁的磷吸附容量为 31.2 mg/g; 而当总铁为 113.6 mg/L 时, 则为 8.8 mg/g。得到混价铁氢氧化物对磷吸附的 Langmuir 方程为: $c/q = 0.0176 c + 0.0045$, $R^2 = 0.9742$ (其中, c 为磷平衡浓度, q 为吸附容量, 如图 2), 表明混价铁氢氧化物对磷的最大吸附量为 56.8 mg/g。众所周知, 高价铁氢氧化物对磷的吸附容量以无定形者最高。邵兴华等^[16]在对不同种高价铁氢氧化物的吸磷能力研究中发现, 无定形铁对磷的最大吸附量为 45.0 mg/g。很明显, 是亚铁的存在使得混价铁氢氧化物有更高的磷吸附容量。当总铁量达到 59.4 mg/L 时, 水溶性磷不足 0.1 mg/L。可见, 混价铁氢氧化物可以维持水溶性磷在一个较低的水平。



(电解开始时磷酸溶液 pH = 7.0, 体系中总磷为 1.0 mg/L)

图 1 混价铁氢氧化物与水溶性磷的关系

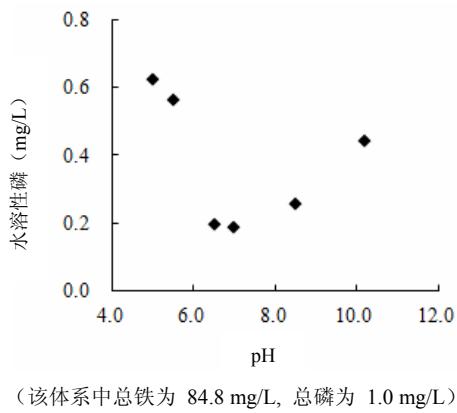


(电解开始时磷酸溶液 pH = 7.0, 体系中总磷为 1.0 mg/L)

图 2 混价铁氢氧化物的磷吸附 Langmuir 方程

2.2 pH 对磷吸附的影响

pH 与混价铁氢氧化物的磷吸附关系如图 3。酸性条件下, 水溶性磷较高, 随 pH 升高, 水溶性磷先减少后增加, pH 为 7.0 时, 水溶性磷降至最低, 表明中性时混价铁氢氧化物的磷吸附容量最大。弱酸性环境中混价铁氢氧化物的磷吸附容量要低于弱碱性者, 原因是不同价态铁氢氧化物与无机磷反应的机理不同^[16-17]。高价铁氢氧化物对磷的吸附与其所带电荷的性质、数量有关。pH 值低, 高价铁氢氧化物所带正电荷数量多, 对磷的吸附容量大^[18-19]。亚铁则相反, 低 pH 会增加亚铁的水溶性, 相应对磷的吸附容量降低。碱性条件下, 高价铁氢氧化物表面正电荷数量减少, 负电荷数量增加, 对磷的吸附容量降低^[20]。但就亚铁而言, 弱的碱性环境则利于其对磷的吸附/沉淀。可见, 水溶性磷的变化是不同价态的铁氢氧化物与无机磷反应的综合结果。

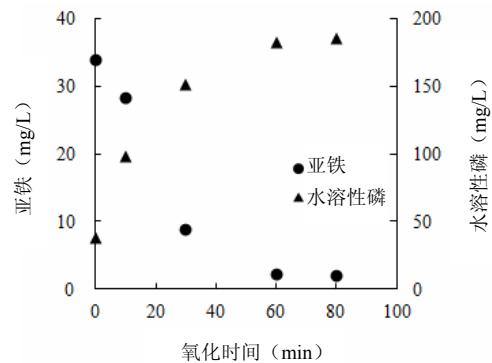


(该体系中总铁为 84.8 mg/L, 总磷为 1.0 mg/L)

图 3 pH 与混价铁氢氧化物对磷吸附的关系

2.3 氧化对磷吸附的影响

氧化明显地影响混价铁氢氧化物的磷吸附能力(图 4)。当体系中亚铁含量约为 34.0 mg/L 时, 水溶性磷浓度仅为 38.4 μg/L。随着氧化时间的增加, 体系中亚铁含量降低, 水溶性磷增加。当亚铁降低至 2.0 mg/L 时, 水溶性磷升至 190.7 μg/L。据统计分析, 水溶性磷与亚铁之间的关系可表示为: $y = -0.0046x + 0.1929$ ($R^2 = 0.9996$), 即 1.0 mg/L 亚铁氧化可导致水溶性磷升高 4.6 μg/L。亚铁氧化消耗羟基, 体系 pH 下降^[21]。根据高价铁氢氧化物的磷吸附机理判断, 亚铁氧化成三价铁后, 三价铁氢氧化物的磷吸附容量升高。本研究的结果则相反, 可能的解释是亚铁的磷吸附容量较三价铁高。亚铁氧化后, 部分磷被三价铁氢氧化物吸附, 另一部分则被释放到溶液中。



(该体系中总磷为 1.0 mg/L, 总铁为 114 mg/L)

图 4 氧化对混价铁氢氧化物磷吸附的影响

2.4 常见离子对混价铁氢氧化物的磷吸附的影响

2.4.1 Ca^{2+} 由表 1 可以看出, 体系中无 Ca^{2+} 时, 交换态磷少, 水溶性磷高。随亚铁的减少, 水溶性磷增加。该结果进一步证明, 亚铁的磷吸附容量较三价铁者高。同时可以看出, 亚铁氧化过程中, 交换态磷随亚铁的氧化先升高后下降。可能的原因是, 三价铁与磷的反应有一个慢反应, 随反应时间的增加, 更多的磷被内层吸附。

Ca^{2+} 可增加混价铁氢氧化物的磷吸附容量。随着 Ca^{2+} 的增加, 水溶性磷下降明显。原因是 Ca^{2+} 可与磷反应生成磷酸钙沉淀, 并遵循溶度积原理。由表 1 还可以看出, 混价铁氢氧化物氧化时, Ca^{2+} 的存在可以缓冲水溶性磷的变化。这种缓冲作用与 Ca^{2+} 浓度及亚铁的含量有关。以 0.42 mmol/L Ca^{2+} 的体系为例, 前 40 min 氧化引起水溶性磷仅从 0.54 mg/L 升高到 0.83 mg/L, 增幅为 0.29 mg/L。而在亚铁较少时, 水溶性磷从 0.83 mg/L 上升到 1.41 mg/L, 增幅达 0.58 mg/L。可见, Ca^{2+} 在还原条件下对水溶性磷有更好的缓冲能力。

Ca^{2+} 也可明显提高混价铁氢氧化物表面的交换态磷。 Ca^{2+} 对交换态磷的影响与 Ca^{2+} 浓度及亚铁的量有关。当体系中存在大量亚铁且 Ca^{2+} 较低时, 交换态磷高; 亚铁低, Ca^{2+} 浓度高时, 交换态磷也高。可见, Ca^{2+} 对混价铁氢氧化物的磷吸附的影响是极其复杂的, 需进一步深入研究。

2.4.2 S^{2-} 图 5 可知, 当体系中加入 S^{2-} 后, 水溶性磷由 1.7 mg/L 迅速升高至 8.2 mg/L。可见, S^{2-} 能明显降低混价铁氢氧化物对磷的吸附容量。随着 S^{2-} 的氧化, 三价铁生成, 混价铁氢氧化物对磷的吸附能力增强。但水溶性磷浓度很难回到起始水平, 主要原因可能是 S^{2-} 氧化不完全, 剩余的 S^{2-} 仍与部分亚铁作用, 抑制其与磷的反应; 另一方面则是 S^{2-} 氧化生成的

表1 Ca^{2+} 对混价铁氢氧化物氧化过程中水溶性磷、交换性磷的影响

硝酸钙 (mmol/L)	测定指标 (mg/L)	氧化时间 (min)							
		0	20	30	40	60	120	250	1d
0	水溶性磷	3.62	4.34	4.44	4.47	4.52	4.58	4.59	4.65
	交换性磷	0.72	0.53	0.78	1.11	1.23	1.35	1.36	0.27
	亚铁	24.8	13.7	7.22	2.88	0.62	0.22	0.14	tr
0.42	水溶性磷	0.54	0.71	0.76	0.83	0.84	1.01	1.26	1.41
	交换性磷	1.26	1.59	1.83	2.02	2.18	2.42	2.45	2.80
	亚铁	27.1	17.68	13.7	5.92	0.93	0.38	0.35	tr
0.85	水溶性磷	0.26	0.31	0.33	0.40	0.39	0.39	0.39	0.69
	交换性磷	1.19	1.22	1.40	2.46	3.46	3.89	3.96	3.80
	亚铁	38.4	21.2	15.3	6.96	1.05	0.52	0.40	tr

注: 各组实验中总磷均为 6.3 mg/L; tr 表示未检测到。

SO_4^{2-} 及 SO_3^{2-} 可与磷酸根竞争三价铁氢氧化物表面的吸附位点, 影响磷的吸附。

2.4.3 NH_4^+ NH_4^+ 就其电荷性质而言不会对磷的吸附造成影响, 但可能通过影响混价铁氢氧化物的形态而影响其对磷的吸附。由图 6a 可知, 随着 NH_4^+ 浓度的增加, 吸附铁磷比呈稍微下降趋势。相同铁浓度时, 铁磷比 (Fe/P) 下降, 说明单位铁的磷吸附量增加, 即 NH_4^+ 存在时, 铁氢氧化物对磷的吸附有所提高。图 6b 更直观地反映了 NH_4^+ 对混价铁氢氧化物吸磷能力的影响。总体来说, 增加 NH_4^+ 有利于混价铁氢氧化物对磷的吸附, 但效果不明显。

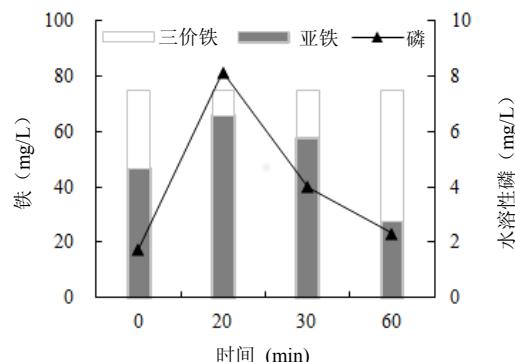
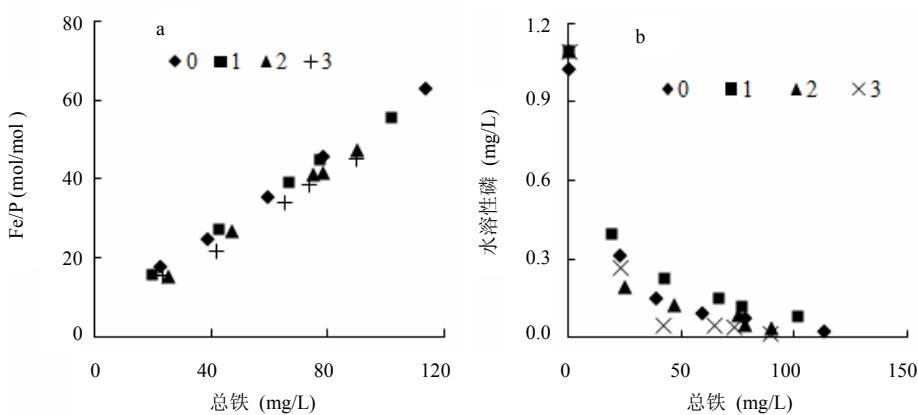


图 5 S^{2-} 对亚铁、三价铁及水溶性磷的影响



(图中 0、1、2、3 分别表示 NH_4^+ 浓度为 0、0.1、0.2、0.4 mmol/L)

图 6 NH_4^+ 对混价铁氢氧化物的磷吸附影响

3 结论

(1) 混价铁氢氧化物对磷有很强的吸附能力, 且符合 Langmuir 等温吸附方程。

(2) 混价铁氢氧化物对磷的吸附能力在中性时最强, 碱性条件次之, 弱酸性条件最弱。

(3) 各种环境因子对混价铁氢氧化物吸磷能力的影响各有不同: Ca^{2+} 的存在可增大混价铁氢氧化物对磷的吸附容量, 而 S^{2-} 则因硫化亚铁的生成降低了混价铁氢氧化物对磷的吸附能力, NH_4^+ 对混价铁氢氧化物吸附磷的能力影响较小。

参考文献:

- [1] 李芳柏, 王旭刚, 周顺桂, 刘承帅. 红壤胶体铁氧化物界面有机氯的非生物转化研究进展. 生态环境, 2006, 15(5): 1 343–1 351
- [2] 谢晶晶, 庆承松, 陈天虎, 郭燕, 潘敏. 几种铁(氢)氧化物对溶液中磷的吸附作用对比研究. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(6): 535–538
- [3] Huang PM, Wang MK. Formation chemistry and selected surface properties of iron oxides. *Adv. GeoEcol.*, 1997, 30: 241–270
- [4] Borch T, Masue Y, Kukkadapu RK, Fendorf S. Phosphate imposed limitations on biological reduction and alteration of Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (1): 166–172
- [5] 朱广伟, 秦伯强, 高光. 浅水湖泊沉积物磷释放的重要因子—铁和水动力. 农业环境科学学报, 2003, 22(6): 762–764
- [6] 韩莎莎, 温琰茂. 富营养化水体沉积物中磷的释放及其影响因素. 生态学杂志, 2004, 23(2): 98–101
- [7] Fox LE. A model for inorganic control of phosphate concentrations in river waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 417–428
- [8] Rose J, Manceau A, Bottero JY, Masion A, Arcia F. Nucleation and growth mechanism of Fe oxyhydroxide in the presence of PO_4 ions. I. Fe K-edge EXAFS study. *Langmuir*, 1996, 12(26): 6 701–6 707
- [9] Thibault PJ, Rancourt DG, Evans RJ, Dutrizac JE. Mineralogical confirmation of a near-P:Fe = 1:2 limiting stoichiometric ratio in colloidal P-bearing ferrihydrite-like hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(2): 364–376
- [10] Sallade YE, Sims JT. Phosphorus transformations in the sediments of Delaware's agricultural drain age ways: II. Effect of reducing conditions on phosphorus release. *Environ. Qual.*, 1997, 26: 1 579–1 588
- [11] Young EO, Ross DS. Phosphate release from seasonally flooded soils: A laboratory microcosm study. *Environ. Qual.*, 2001, 30(1): 91–101
- [12] Chacon N, Silver WL, Dubinsky EA, Cusack DF. Iron reduction and soil phosphorus solubilization in humid tropical forests soils: The roles of labile carbon pools and an electron shuttle compound. *Biogeochemistry*, 2006, 78(1): 67–84
- [13] Khalid RA, Patrick WH, Delaune RD. Phosphorus sorption characteristics of flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, 41(2): 305–310
- [14] Patrick WH, Khalid RA. Phosphate release and sorption by soils and sediments: effect of aerobic and anaerobic conditions. *Science*, 1974, 186(4158): 53–55
- [15] Liptzin D, Silver WL. Effects of carbon additions on iron reduction and phosphorus availability in a humid tropical forest soil. *Soil Biol. Biochem.*, 2009, 41(8): 1 696–1 702
- [16] 邵兴华, 章永松, 林咸永, 都韶婷, 于承艳. 三种铁氧化物的磷吸附解吸特性以及与磷吸附饱和度的关系. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(2): 208–212
- [17] 刘凡, 介晓磊, 贺纪正, 周代华, 徐凤琳, 李学垣. 不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点. 土壤学报, 1997, 34(4): 367–373
- [18] 韩巍, 梁成华, 杜立宇, 刘丽, 吴玉梅, 安宁. 不同 pH 值条件下人工合成铁氧化物对磷的吸附特性. 浙江农业学报, 2010, 22(1): 77–80
- [19] Cornell RM, Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. New York: Wiley-VCH, 1996
- [20] Zeng L, Li XM, Liu JD. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Res.*, 2004, 38(5): 1 318–1 326
- [21] 李艾芬, 范文俊, 陆建中, 张晓伟. 浙江省嘉兴市郊水稻土酸度比较研究. 土壤, 2010, 42(4): 644–647