

膨胀珍珠岩负载纳米零价铁高效除磷的研究

范晨, 孟家琪, 郭波*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

摘要:采用液相化学还原法制备纳米零价铁,并负载于膨胀珍珠岩上制备 nFe@EP 材料,用于去除水体中的磷酸盐。考察了溶液初始 pH、温度、nFe@EP 投加质量浓度和初始磷酸盐质量浓度的影响。结果表明,nFe@EP 对水中磷酸盐有良好的吸附性,在温度 298 K、pH 5.0、初始磷酸盐质量浓度为 100 mg/L、nFe@EP 质量浓度为 3.0 g/L 时,磷酸盐的去除率可达 95.7%,吸附量达到 31.9 mg/g。吸附动力学研究表明,伪二级吸附动力学模型能够更好地拟合 nFe@EP 吸附磷酸盐的行为,说明吸附过程是以化学吸附为主。热力学分析结果表明,吸附是自发放热的过程。

关键词:纳米零价铁;膨胀珍珠岩;磷酸盐;吸附

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)02-0117-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.023

Expanded perlite-loaded nano-Fe⁰ for efficiently removing phosphates in wastewater

FAN Chen, MENG Jia-qi, GUO Bo*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Nano-zero valent iron is prepared by using liquid-phase chemical reduction method and loaded on expanded perlite to prepare nFe@EP material for removing phosphates in water. The effects of initial pH, temperature, the dosage of nFe@EP and the initial concentration of phosphates are investigated respectively. Results show that nFe@EP has a good adsorption to phosphates in water. The removal rate and adsorption capacity of phosphates can achieve 95.7% and 31.9 mg·g⁻¹, respectively when the temperature is at 298 K, pH = 5.0, the initial concentration of phosphates is 100 mg·L⁻¹, and the dosage of nFe@EP is 3.0 g·L⁻¹. It is found from adsorption kinetic studies that the pseudo-second-order adsorption kinetic model can better fit the adsorption of phosphates by nFe@EP, indicating that the adsorption process is dominated by chemical adsorption. Thermodynamic analysis results show that the adsorption is a spontaneous and exothermic process.

Key words: nano zero valent iron; expanded perlite; phosphates; adsorption

磷是生命活动中必不可少的元素,通常以磷酸盐的形式存在于水体中^[1],在肥料和食品添加剂中具有重要作用。然而,水环境中过量的磷酸盐会造成水体富营养化,导致水质恶化进而对水环境造成严重的威胁^[2]。

目前,常用的除磷的方法中化学沉淀和生物处理是最有效的^[3-4]。但是,污水处理广泛使用的生物脱氮除磷工艺流程长、抗冲击负荷能力弱,虽经济可行,但经传统生物处理工艺后的出水中磷的浓度往往难以达标;化学沉淀法需要的药剂投加量较大,未完全反应的沉淀剂易造成二次污染,且沉淀剂大多不再回收利用。因此,寻找一种高效、低成本的除磷方法势在必行。而吸附法具有成本低、操作简单、污染小、吸附性能稳定的特点^[5],在水处理中有很大的应用空间。

纳米零价铁(nZVI)因其巨大的比表面能和强

大的还原能力被广泛应用于水处理中。研究表明,400 mg/L 纳米铁可以在 30 min 去除 96%~100% 的磷(1、5、10 mg/L),比相同质量浓度的微米铁高出 13.9 倍^[6]。但 nZVI 也存在明显的缺点,纳米铁颗粒极易发生聚集而使颗粒增大,反应活性大大降低;其次,nZVI 缺乏耐久性,机械强度低^[7],很大程度限制了 nZVI 在水处理中的应用。针对这一问题,负载型纳米零价铁引起人们的关注。常见的负载物包括传统活性炭^[8]、生物炭^[9]、硅藻土^[10]、蒙脱石^[11]、沸石^[12]、硅藻石^[13]、石墨烯^[14]、树脂^[15]和碳酸钙^[16]。这些负载材料均能够起到分散纳米颗粒、提高 nZVI 吸附性能的作用。前期研究中,膨胀珍珠岩(EP)负载纳米铁降解偶氮染料显示了良好的吸附和反应性能^[17]。EP 是一种轻质非金属矿物材料,主要含有二氧化硅和氧化铝,具有孔隙率高、吸附力强、价格低廉且化学性质稳定的特点,在水处理中具有很大

收稿日期:2022-02-28;修回日期:2022-11-06

基金项目:山西省应用基础研究计划项目(201901D111070);国家自然科学基金(U1610105);山西省重点研发计划项目(201803D31040)

作者简介:范晨(1997-),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制与水质保障,690717731@qq.com;郭波(1968-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制与水质保障及污染物的纳米催化工艺,通讯联系人,guobo@tyut.ed.cn。

的应用前景。

笔者选用膨胀珍珠岩(EP)为负载体,采用硼氢化钠液相还原法制备得到膨胀珍珠岩负载纳米零价铁(nFe@EP)用于水中除磷。考察了 nFe@EP 投加质量浓度、初始 pH、温度和初始磷酸盐质量浓度对除磷的影响,采用伪一级、伪二级吸附模型以及粒子内扩散模型对 nFe@EP 除磷进行动力学研究,探究 nFe@EP 除磷的机理,为其进一步的应用提供理论依据。

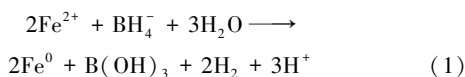
1 材料及方法

1.1 试验材料及仪器

膨胀珍珠岩原料(EP),信阳中原珍珠岩厂生产;氯化亚铁、无水乙醇、硼氢化钠、磷酸二氢钾、钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸、盐酸、硫酸和氢氧化钠,均为分析纯;实验所用水均为去离子水。pH-3C 计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;紫外分光光度计(722G),上海生产;数显磁力搅拌器(HJ-4A),环宇科学仪器厂生产;真空干燥箱(DZF-6021),一恒科技有限公司生产。

1.2 吸附剂的制备

取一定量经烘干、研磨、过筛(200目)的 EP 倒入铁盐乙醇水溶液($V_{\text{乙醇}}/V_{\text{水}}=4$)中, $m(\text{EP})/m(\text{Fe})=2$,在常温下搅拌浸渍 12 h,将 NaBH_4 乙醇水溶液($V_{\text{乙醇}}/V_{\text{水}}=1$)逐滴加入至无气泡产生后反应 5 min。具体反应方程如下:



除去上清液,将沉淀用无水乙醇和超纯水交替清洗,最后用真空干燥箱烘干备用。

1.3 实验方法

采用 KH_2PO_4 配置 100 mg/L 磷酸盐溶液,取 0.1 mol/L 的 HCl 溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 到指定值。取 250 mL 烧杯,每个杯中加入一定浓度的磷酸盐溶液和一定量的材料,置于磁力搅拌器上进行吸附反应,反应一定时间后及时用 0.45 μm 的滤膜过滤,用钼酸盐分光光度法测上清液中磷酸盐浓度。每个实验重复 3 次,以确保实验的准确性。去除率和吸附量的计算式分别为:

$$\text{去除率 } \eta(\%) = [(c_0 - c_e)/c_0] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{吸附量 } q_t = [(c_0 - c_t) \times v]/m \quad (3)$$

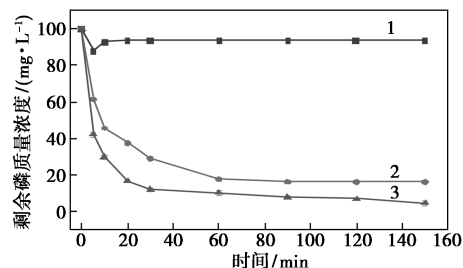
式中: c_0 为溶液液中磷酸盐的初始质量浓度,mg/L; c_e 为吸附平衡时溶液中磷酸盐的质量浓度,mg/L; c_t 为 t 时刻溶液中磷酸盐的质量浓度,mg/L; q_t 为 t 时

刻 nFe@EP 对磷酸盐的吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 不同材料对比实验

初始 pH=5、反应温度为 298 K 时,在 100 mg/L 磷酸盐浓度溶液中分别加入 2.0 g/L 的 EP、1.0 g/L 的 nZVI 和 3.0 g/L 的 nFe@EP,考察 3 种材料对磷酸盐的去除效果,结果如图 1 所示。



1— $\rho(\text{EP})=2.0 \text{ g/L}$; $\rho(\text{nZVI})=1.0 \text{ g/L}$; $\rho(\text{nFe@EP})=3.0 \text{ g/L}$

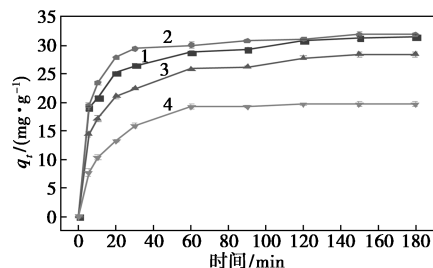
图 1 不同材料对磷酸盐吸附的影响

由图 1 可知,EP 对磷酸盐的去除率很低,只有 6.1%,说明 nFe@EP 对磷酸盐的吸附中 nZVI 起主要作用。负载在 EP 上后 nZVI 更好地发挥了作用,这是因 EP 的层状结构阻止了 nZVI 相互之间的吸引使得 nZVI 更为分散,形成更大的比表面积,使得 nZVI 的活性位点可以更大程度地露出。比表面积越大,nZVI 上的活性位点与磷酸盐的接触概率越大,对于 nZVI 吸附磷酸盐更有利。

2.2 单因素分析

2.2.1 初始 pH 的影响

在磷酸盐质量浓度为 100 mg/L、nFe@EP 投加质量浓度为 3.0 g/L、初始温度为 298 K 的条件下,考察 pH 在 3.0~9.0 时 nFe@EP 对磷酸盐的吸附情况,结果如图 2 所示。

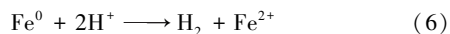
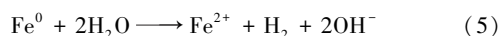
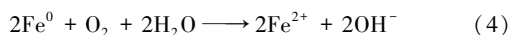


1—pH=3.0; 2—pH=5.0; 3—pH=7.0; 4—pH=9.0

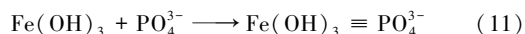
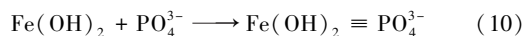
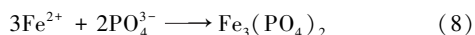
图 2 初始 pH 对磷酸盐吸附的影响

由图 2 中可以看出,pH=3.0 和 pH=5.0 时,对磷酸盐的吸附可以达到 31.43 mg/g 和 31.90 mg/g。随着 pH 升高,去除效果明显下降。这主要是由于

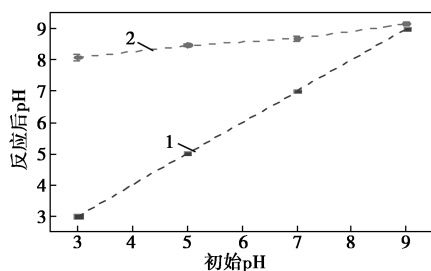
磷酸盐在水溶液中的形态与 pH 有关^[18], $3.0 < \text{pH} < 7.0$ 时, 磷酸盐的主要存在形式为 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} , 此时材料表面 H^+ 带正电荷, 可以和带负电荷的磷酸根离子之间相互吸引。随着 pH 增加, 磷酸盐的主要存在形式为 HPO_4^{2-} , 材料表面 OH^- 增加, 大量的 OH^- 会和磷酸根离子发生竞争, 导致 nFe@EP 对 P 的捕获能力下降。此外, 铁的腐蚀与所处溶液的 pH 有关, 当铁在酸性溶液中时, 铁的腐蚀速度相对其中性和碱性溶液中快^[19]。铁的氧化可以用以下式子表示:



说明磷酸盐的去除是通过铁氧化成铁离子, 铁离子与磷酸盐结合, 通过共沉淀的作用将磷酸盐去除^[20]。综上所述, nFe@EP 对磷酸盐的去除可以用以下反应式表示:



不同初始 pH 溶液反应后的 pH 如图 3 所示。



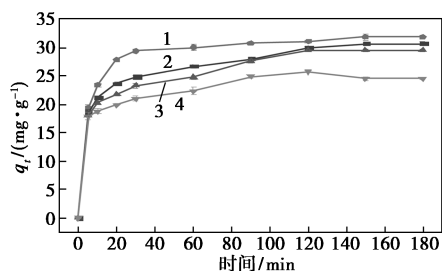
1—初始 pH; 2—反应后 pH

图 3 不同初始 pH 反应后的 pH

从图 3 中可以看出, 反应结束后, pH 介于 8.0~9.2, 这是由于纳米铁在降解磷酸根过程中需要不断消耗溶液中的 H^+ , 使得溶液的 pH 会上升。当溶液达到碱性条件时, 零价铁很难被腐蚀, 离子交换减少, 难以形成氢氧化铁沉淀和铁与磷酸根离子的复合物, 反应终止。进一步说明 nFe@EP 对磷酸根离子的吸附是离子交换和共沉淀的共同作用。

2.2.2 温度的影响

在磷酸盐质量浓度为 100 mg/L、 nFe@EP 投加质量浓度为 3.0 g/L、初始 pH=5.0 的条件下, 考察温度对磷酸盐吸附的影响, 结果如图 4 所示。



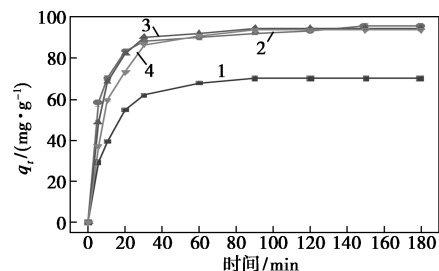
1—298 K; 2—303 K; 3—308 K; 4—313 K

图 4 初始温度对磷酸盐吸附的影响

从图 4 中可以看出, 随着温度的升高, 磷酸盐的吸附量降低, 说明 nFe@EP 对磷酸盐的吸附是一个放热过程。且在温度升高到 313 K 时发生了吸附磷的释放, 说明高温会导致磷酸盐的解析, 低温更有利于 nFe@EP 对磷酸盐的吸附。

2.2.3 nFe@EP 投加质量浓度的影响

在磷酸盐质量浓度为 100 mg/L、初始 pH=5.0、温度为 298 K 的条件下, 考察 nFe@EP 投加质量浓度对磷酸盐吸附的影响, 结果如图 5 所示。



1—1.5 g/L; 2—3.0 g/L; 3—4.5 g/L; 4—6.0 g/L

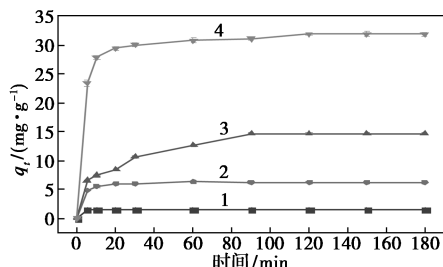
图 5 nFe@EP 投加质量浓度对磷酸盐吸附的影响

由图 5 可知, 投加不同质量浓度的 nFe@EP 吸附磷酸盐, 在反应 90 min 时材料对磷酸盐的吸附基本达到平衡。投加 1.5 g/L nFe@EP 时, 对磷酸盐的去除率为 70.25%, 吸附量可以达到 48.33 mg/g, 远远超过其他材料对磷酸盐的吸附量。 nFe@EP 投加质量浓度为 3 g/L 时, 去除率达到 95.71%, 当投加质量浓度继续增加时, 去除率下降, 因此, 最佳投加质量浓度为 3.0 g/L。

2.2.4 初始磷酸盐质量浓度的影响

nFe@EP 投加质量浓度为 3.0 g/L、初始 pH=5.0、温度为 298 K 的条件下, 考察 nFe@EP 对不同质量浓度磷酸盐的吸附过程, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 对于低质量浓度磷酸盐, 在 10 min 以内便可以达到吸附平衡。对于高质量浓度的磷酸盐, 在初始阶段, 吸附速度很快, 大部分的吸附也是

在初始阶段完成,随着时间的推移,nFe@EP 对磷酸盐的吸附逐渐变慢直至达到吸附平衡。磷酸盐质量浓度的增加有利于磷酸盐从溶液到 nFe@EP 活性位点扩散,因此,随着初始磷酸盐质量浓度的增加,吸附能力会增加。



1—5 mg/L;2—20 mg/L;3—50 mg/L;4—100 mg/L

图 6 初始磷酸盐质量浓度对磷酸盐吸附的影响

2.3 动力学分析

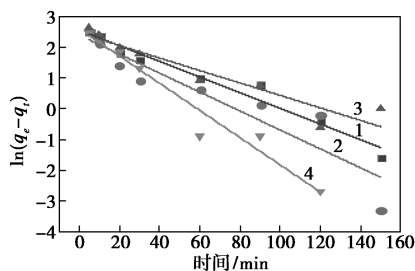
采用伪一级和伪二级动力学模型模拟 nFe@EP 对磷酸盐的吸附。伪一级和伪二级动力学模型分别为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (13)$$

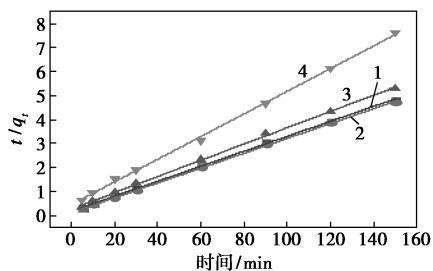
式中: q_e (mg/g) 为反应达到平衡时的吸附量; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 分别为伪一级和伪二级吸附动力学常数。

线性拟合图及相关动力学参数分别如图 7~图 14 和表 1~表 4 所示。



1—pH=3.0;2—pH=5.0;3—pH=7.0;4—pH=9.0

图 7 不同 pH 下的伪一级拟合曲线

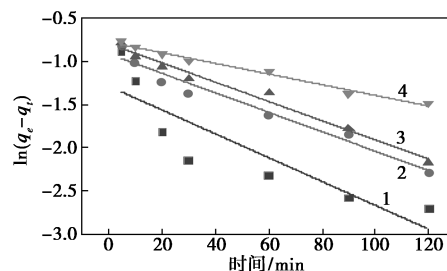


1—pH=3.0;2—pH=5.0;3—pH=7.0;4—pH=9.0

图 8 不同 pH 下的伪二级拟合曲线

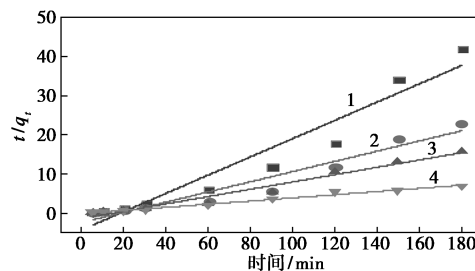
表 1 不同 pH 下的吸附动力学参数

pH	伪一级动力学			伪二级动力学		
	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	$k_1/$ (min^{-1})	R_1^2	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot$ min^{-1})	R_2^2
3.0	12.94	0.025	0.9596	32.02	0.1791	0.9989
5.0	11.02	0.031	0.8391	32.31	0.2749	0.9997
7.0	11.82	0.020	0.8809	29.49	0.1281	0.9986
9.0	13.60	0.044	0.9499	21.14	0.1056	0.9986



1— $T=298$ K;2— $T=303$ K;3— $T=308$ K;4— $T=313$ K

图 9 不同温度下的伪一级拟合曲线

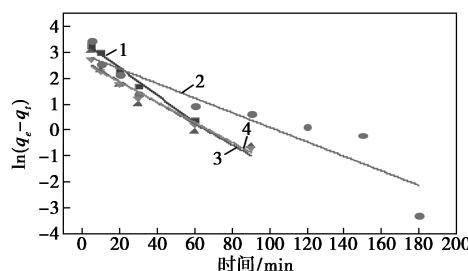


1— $T=298$ K;2— $T=303$ K;3— $T=308$ K;4— $T=313$ K

图 10 不同温度下的伪二级拟合曲线

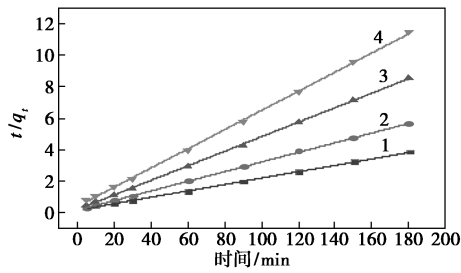
表 2 不同温度下的吸附动力学参数

温度/ K	伪一级动力学			伪二级动力学		
	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	$k_1/$ (min^{-1})	R_1^2	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot$ min^{-1})	R_2^2
298	3.61	0.014	0.7327	4.29	0.0535	0.9299
303	2.48	0.011	0.9582	7.69	0.0528	0.9366
308	2.21	0.011	0.9791	10.70	0.0640	0.9658
313	2.17	0.006	0.9813	24.77	1.7784	0.9839



1—1.5 g/L;2—3.0 g/L;3—4.5 g/L;4—6.0 g/L

图 11 不同投加质量浓度下的伪一级拟合曲线

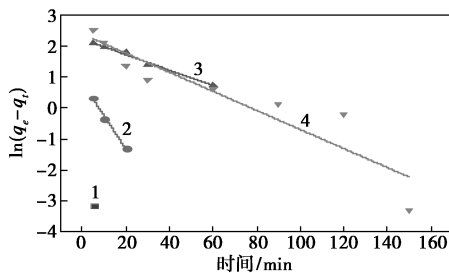


1—1.5 g/L;2—3.0 g/L;3—4.5 g/L;4—6.0 g/L

图 12 不同投加量下的伪二级拟合曲线

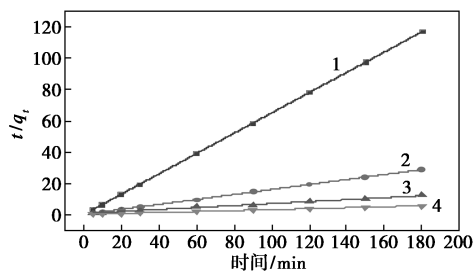
表 3 不同投加量下的吸附动力学参数

投加质量浓度/ (g·L ⁻¹)	伪一级动力学			伪二级动力学		
	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$k_1/$ (min ⁻¹)	R_1^2	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$k_2/$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R_2^2
1.5	32.33	0.053	0.9831	49.02	0.1530	0.9993
3.0	18.87	0.028	0.8496	32.26	0.2634	0.9998
4.5	14.95	0.041	0.8998	21.52	0.2869	0.9998
6.0	14.07	0.039	0.9705	16.32	0.1706	0.9993



1—5 mg/L;2—20 mg/L;3—50 mg/L;4—100 mg/L

图 13 不同初始质量浓度下的伪一级拟合曲线



1—5 mg/L;2—20 mg/L;3—50 mg/L;4—100 mg/L

图 14 不同初始质量浓度下的伪二级拟合曲线

表 4 不同初始质量浓度下的吸附动力学参数

初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	伪一级动力学			伪二级动力学		
	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$k_1/$ (min ⁻¹)	R_1^2	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$k_2/$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R_2^2
5	—	—	—	1.54	26.7297	1
20	2.25	0.1072	0.9853	6.27	0.9708	0.9999
50	9.39	0.0252	0.9793	15.87	0.0819	0.9963
100	11.02	0.0309	0.8391	32.45	0.2619	0.9998

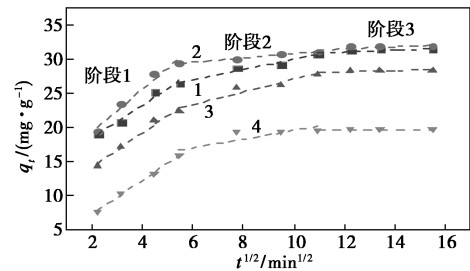
从表 1~表 4 中可知,不同单因素条件下的伪二级均大于伪一级动力学模型的相关系数。此外,伪二级吸附模型计算出的理论平衡吸附量更符合相应的实验值(如在 pH 为 3.0、5.0、7.0 和 9.0 时,平衡吸附量的理论值为 32.02、32.31、29.49 mg/g 和 21.14 mg/g,实验值为 31.43、31.90、28.37 mg/g 和 19.68 mg/g)。说明 nFe@EP 对磷酸盐的吸附以化学吸附为主,在吸附的过程中存在离子交换^[21]。

通过拟合不同 pH 条件下 nFe@EP 对磷酸盐吸附反应的粒子内扩散模型,进一步考察磷酸根离子的扩散机理。粒子内扩散模型如下:

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C \quad (14)$$

式中: K_{id} 为粒子内扩散速率常数,mg/(g·min^{0.5}); C 为常数,与吸附剂边界层厚度有关,mg/g。

不同 pH 下的粒子内扩散模型如图 15 所示。



1—pH=3.0;2—pH=5.0;3—pH=7.0;4—pH=9.0

图 15 不同 pH 下的粒子内扩散模型

由图 15 可知,磷酸盐的粒子内扩散模型可以分成 3 个过程:外表面吸附、内部扩散和吸附平衡^[22]。 K_{id} 即直线斜率,在第 1 阶段, K_{id} 较高,这是由于刚开始利用吸附剂表面足够多的活性位点可以快速吸附磷酸盐,归功于 nFe@EP 中纳米铁分布分散。到第 2 阶段时,吸附剂表面的活性位点减少,磷酸盐逐渐往吸附剂内部扩散,开始与内部活性点结合,导致扩散时间延长,限制磷酸盐的吸附速率。最后,由于所有结合位点完全被占据,达到了平衡状态。随着吸附的进行, K_{id} 的值逐渐降低。 K_{id} 值越大,表明粒子内扩散起主导作用。此外,直线没有通过原点,截距远大于零,说明粒子内扩散不是控制吸附的关键因素,还存在其他的吸附机制,如初始外部传质也可能影响磷酸盐的吸附^[23]。

2.4 热力学分析

为了确定温度对 nFe@EP 吸附磷酸盐的影响,在 298、303、308 K 和 313 K 进行了吸附实验。热力学参数计算式为:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (15)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (16)$$

式中: K_d 为吸附量的分布系数; R 为理想气体常数; T 为开氏温度, K。

nFe@EP 吸附磷酸盐的热力学参数如表 5 所示。

表 5 nFe@EP 吸附磷酸盐的热力学参数

温度/ K	$\ln K_d$	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/(J·$ mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)
298	8.91	-22.09		
303	8.26	-20.81		
308	7.86	-20.12	-12.40	-32.62
313	6.83	-17.77		

由表 5 中可以看出, 计算得到的热力学参数 ΔG^0 、 ΔS^0 和 ΔH^0 均为负值。 ΔH^0 为负值说明 nFe@EP 对磷酸盐的吸附过程是放热的, 静电作用力在吸附过程中也发挥着重要作用。 ΔG^0 为负值, 说明吸附是自发进行的。且 ΔG^0 的绝对值随着温度的升高而减小, 说明在温度较高的情况下, nFe@EP 对 P 的吸附作用会变弱。而 ΔS^0 为负值, 则说明随着吸附过程的进行, 固液界面上分子运动的随机性逐渐降低, 这主要是由于 nFe@EP 和吸附质发生了结构变化。

3 结论

(1) 在磷酸盐溶液质量浓度为 100 mg/L、初始 pH = 5.0、温度为 298 K、nFe@EP 质量浓度为 3.0 g/L 的条件下, 达到平衡时吸附量达 31.9 mg/g, 去除率达 95.7%。表明 nFe@EP 可以有效除磷。

(2) pH 对 nFe@EP 吸附磷酸盐的影响表明, 磷酸盐吸附主要是离子交换和共沉淀的作用。低温更有利于 nFe@EP 对磷酸盐的吸附。nFe@EP 对不同质量浓度的磷酸盐 (5~100 mg/L) 都可以达到很好地去除效果 (88.15%~95.71%)。

(3) 伪二级 ($R_2^2 = 0.9299 \sim 1$) 比伪一级 ($R_1^2 = 0.7327 \sim 0.9853$) 动力学模型可以更好地描述 nFe@EP 吸附磷酸盐的过程, 说明化学吸附在吸附过程中起着主要作用。通过粒子内扩散模型进一步拟合发现, 控制吸附的因素不只有粒子内扩散, 其他因素如外部传质也是重要因素。

(4) 热力学分析结果表明, nFe@EP 对磷酸盐是自发放热的吸附过程。静电作用力在吸附过程中也发挥着重要作用。

参考文献

[1] Zhang X, Zhao Y, Cao L, et al. Fabrication of degradable lemon-like

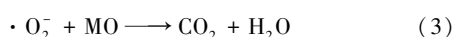
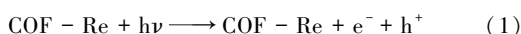
porous silica nanospheres for pH/redox-responsive drug release[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 257: 105-115.

- [2] Yang J, Zeng Q, Peng L, et al. La-EDTA coated Fe₃O₄ nanomaterial: Preparation and application in removal of phosphate from water[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(2): 413-418.
- [3] Sun S N, Chen X, Tao Y H, et al. Pretreatment of Eucalyptus urophylla in γ -valerolactone/dilute acid system for removal of non-cellulosic components and acceleration of enzymatic hydrolysis[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 132: 21-28.
- [4] Bertanza G, Menoni L, Capoferri G U, et al. Promoting biological phosphorus removal in a full scale pre-denitrification wastewater treatment plant[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 254: 109803.
- [5] Zhang B, Chen N, Feng C, et al. Adsorption for phosphate by crosslinked/non-crosslinked-chitosan-Fe(III) complex sorbents: Characteristic and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 361-372.
- [6] Almeelbi T, Bezbaruah A. Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14(7): 900.
- [7] Cumbal L, Greenleaf J, Leun D, et al. Polymer supported inorganic nanoparticles: Characterization and environmental applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2003, 54(1-3): 167-180.
- [8] Khalil A M E, Eljamal O, Amen T W M, et al. Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 349-365.
- [9] Pang H, Diao Z, Wang X, et al. Adsorptive and reductive removal of U(VI) by Dictyophora indusiata-derived biochar supported sulfide NZVI from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 368-377.
- [10] Sun Z, Zheng S, Ayoko G A, et al. Degradation of simazine from aqueous solutions by diatomite-supported nanosized zero-valent iron composite materials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 768-777.
- [11] Bhowmick S, Chakraborty S, Mondal P, et al. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 14-23.
- [12] Zeng Y, Walker H, Zhu Q. Reduction of nitrate by NaY zeolite supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 605-616.
- [13] Fu R, Yang Y, Xu Z, et al. The removal of chromium(VI) and lead(II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI)[J]. Chemosphere, 2015, 138: 726-734.
- [14] Ma Y, Wang Y, Lv X, et al. Insight into the mode of action of Pd-doped zero-valent iron nanoparticles@ graphene (Pd/FePs@G) toward carbon tetrachloride dechlorination reaction in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 560: 84-93.

(下转第 127 页)

从图 8 中可以看出,与空白组相比,加入猝灭剂后 MO 降解效率均有所变化。其中,加入 BQ 后,甲基橙降解率仅为 14.1%;加入 IPA 后,MO 降解效率略微下降(93.0%);加入 EDTA-2Na 后,MO 降解率从 96.0% 提升至 97.0%。这是由于 h^+ 被捕获后,减少了电子与空穴的无效复合,有更多的电子能够与溶解氧反应生成 $\cdot O_2^-$ 。说明光生电子与氧气反应生成的 $\cdot O_2^-$ 是降解 MO 的主要活性物种,而 h^+ 和 $\cdot OH$ 对 MO 降解无明显作用。

光催化 MO 的主要降解途径如下:



3 结论

(1) 利用 2,4,6-三(4-醛基苯基)-1,3,5-三嗪和 2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪的胺醛缩合反应,成功制备了亚胺类共价有机骨架材料 COF-Re。COF-Re 具有良好的结晶度、规整的骨架结构和较大的比表面积。

(2) 在模拟可见光照 120 min 时,COF-Re 投加质量浓度为 150 mg/L、初始 pH 为 4.5 时,MO 的降解率达到 98.1%。通过 3 次循环实验后,MO 降解率仍可达到 88.5%。

(3) COF-Re 光催化体系中,MO 降解主要通过 $\cdot O_2^-$ 的氧化作用。

参考文献

[1] Yaseen D A, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review [J]. International Journal of Environmental Science and Technology,

(上接第 122 页)

[15] Shi J, Yi S, He H, *et al.* Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb^{2+} and NO_3^- [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 166-171.

[16] Zhang X, Shi D, Li X, *et al.* Nanoscale dispersing of zero-valent iron on $CaCO_3$ and their significant synergistic effect in high performance removal of lead [J]. Chemosphere, 2019, 224: 390-397.

[17] 郭波,李赛,徐婷婷,等.膨胀珍珠岩负载纳米铁降解酸性大红与甲基橙的研究[J].现代化工,2020,40(8):107-112.

[18] Ajmal Z, Muhmood A, Usman M, *et al.* Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 528: 145-155.

[19] Ghauch A. Rapid removal of flutriafol in water by zero-valent iron

2019, 16: 1193-1226.

- [2] Robinson T, McMullan G, Marchant R, *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative [J]. Bioresource Technology, 2001, 77 (3): 247-255.
- [3] Zhou Y B, Lu J, Zhou Y, *et al.* Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review [J]. Environmental Pollution, 2019, 252(A): 352-365.
- [4] Solís M, Solís A, Inés Pérez H, *et al.* Microbial decolouration of azo dyes: A review [J]. Process Biochemistry, 2012, 47 (12): 1723-1748.
- [5] 皇甫志杰,张维,姚继明.电化学高级氧化工艺降解印染废水的研究进展[J].毛纺科技,2020,48(9):40-45.
- [6] 周瑶,孙皎霞,郑涵月等.复合絮凝剂在印染废水处理中的应用分析[J].广东化工,2021,48(15):177-178+180.
- [7] 张安睿,艾玥洁.共价有机框架(COFs)材料的结构控制及其在环境化学中的应用[J].化学进展,2020,32(10):1564-1581.
- [8] Sun C, Karuppasamy L, Gurusamy L, *et al.* Facile sonochemical synthesis of CdS/COF heterostructured nanocomposites and their enhanced photocatalytic degradation of Bisphenol-A [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 271: 118873.
- [9] Hao H M, Zhang F L, Dong X Y, *et al.* 2D sp^2 carbon-conjugated triazine covalent organic framework photocatalysis for blue light-induced selective oxidation of sulfides with O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 299: 120691.
- [10] Zhu S R, Qi Q, Fang Y, *et al.* Covalent triazine framework modified BiOBr nanoflake with enhanced photocatalytic activity for antibiotic removal [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(2): 883-891.
- [11] He S J, Yin B, Niu H Y, *et al.* Targeted synthesis of visible-light-driven covalent organic framework photocatalyst via molecular design and precise construction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 147-153.
- [12] 井博勋,莒菲.浅议绿色化工技术在化学工程工艺中的应用[J].天津化工,2015,29(3):10-11.
- [13] 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. ■
- [14] ... powder [J]. Chemosphere, 2008, 71(5): 816-826.
- [20] Liu H, Chen T, Zou X, *et al.* Removal of phosphorus using NZVI derived from reducing natural goethite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 80-87.
- [21] Liu R, Chi L, Wang X, *et al.* Effective and selective adsorption of phosphate from aqueous solution via trivalent-metals-based amino-MIL-101 MOFs [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 159-168.
- [22] Koh K Y, Zhang S, Chen J P. Hydrothermally synthesized lanthanum carbonate nanorod for adsorption of phosphorus: Material synthesis and optimization, and demonstration of excellent performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122153.
- [23] Liu W, Cai Z, Zhao X, *et al.* High-capacity and photoregenerable composite material for efficient adsorption and degradation of phenanthrene in water [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(20): 11174-11183. ■