



铈改性净水污泥除磷效能与机理分析

程文雨¹, 马潇莹¹, 陈浩宇¹, 陈荣升¹, 王东田^{1,2,✉}

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215000; 2. 苏州科技大学化学与生命科学学院, 苏州 215000

摘要 磷酸盐含量是控制水环境质量的重要标准之一, 吸附是一种高效、清洁和经济的除磷技术。采用铈改性净水污泥吸附去除磷酸盐, 考察了铈负载量、投加量、pH、共存离子等因素对吸附磷酸盐的影响, 探讨了可能的吸附机理及吸附材料循环再生能力。结果表明, 铈改性净水污泥吸附磷酸盐过程符合拟二级动力学和 Freundlich 吸附等温线, 最大吸附量为 $69.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附速率受内扩散、边界层效应等多重因素的限制。在 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等共存离子干扰下, 铈改性净水污泥具备选择性吸附磷酸盐的能力。在进行 5 次吸附-解吸循环后, 吸附材料对磷酸盐的去除率下降了 25.4%。吸附机制主要为磷酸盐与羟基以及含铈基团的静电吸引和配体交换。

关键词 除磷; 净水污泥; 铈基吸附剂; 配体交换

含磷废水排入收纳水体, 易导致水中磷元素含量超标造成水体富营养化现象^[1]。吸附法因其高效、清洁和可回收等众多优点在除磷技术中占据重要地位。相关研究^[2]表明, 稀土元素能够在低浓度下与磷生成不易溶解的络合物, 具备超高的亲磷能力。镧基吸附剂已在许多研究中展现出优异的除磷能力^[3], 而铈基吸附剂的报道相对较少。事实上, 铈 (Ce) 是储量最丰、价格最便宜的稀土元素, 对于阴离子展现出良好的吸附性能, 具有强大的除磷潜力^[4], 但单一采用 Ce 及其氧化物会面临一系列的问题, 如吸附时易团聚、价格昂贵、吸附后回收困难及吸附点位不均等^[5]。因此, 寻找一种合适的载体可以弥补铈作为除磷吸附剂的不足。

在自来水厂的水质净化过程中, 不可避免地会产生净水污泥 (drinking water treatment residues, DWTR)。DWTR 含水率高, 表面附着羟基, 具有大量 Si、Al、O、Fe 元素以及一定的孔道结构与层状结构。过往对于 DWTR 的处理方式主要为焚烧、填埋和弃海, 这些处理方法回收效率低、回收成本高^[6]。为响应可持续发展战略, 利用 DWTR 的特性制备除磷吸附剂可以进一步推进其资源化再利用。近几十年, 研究者们采用热处理、酸碱盐改性以及亲和元素负载等方式改性 DWTR, 用以吸附废水中的无机物、有机物和毒害物质^[7-9]。

本研究采用煅烧-碱浸-铈负载联合改性 DWTR 的方式制备了一种新型除磷吸附剂, 弥补了 DWTR 孔道结构连通性差、Si 元素占据点位、亲和基团不足以及稀土元素易团聚等缺点。考察了 Ce/泥负载质量比、投加量、pH 以及共存离子对材料吸附除磷效能的影响, 采用 SEM、XRD、BET、XPS、FT-IR 探究了材料的吸附特征, 对磷酸盐吸附过程动力学、吸附等温线及颗粒扩散模型的拟合, 探究了材料的循环再生能力, 且根据上述所得结果推测了可能的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究中所使用的化学药剂均为分析级。主要试剂磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 购于天津科密欧化学试剂有限公司, 氯化铈 (CeCl_3)、氢氧化钠 (NaOH) 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。净水污泥取自中国苏州某自来水厂。

1.2 吸附剂制备

取浓缩池沉淀净水污泥脱水烘干, 粉碎后过 150 目筛, 得到原净水污泥 (DWTR)。将 DWTR 置于马弗

收稿日期: 2023-08-08; 录用日期: 2023-09-27

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (51778392)

第一作者: 程文雨 (1999—), 女, 硕士研究生, wycheng@163.com; 通信作者: 王东田 (1965—), 男, 博士, 教授, dongtianw@163.com

炉中 700 °C 下煅烧 4 h, 制得热处理后的净水污泥 (RDWTR)。将 RDWTR 于 1.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液浸泡 6 h, 过滤洗涤烘干后研磨过筛, 得热碱改性的净水污泥 (RJDWTR)。

在碱性条件下 (pH>10) 通过共浸渍法将质量分数为 10%~60% 的 Ce 负载于净水污泥上, 搅拌 2 h 后, 过滤洗涤烘干后研磨过筛, 得不同负载比下热碱铈顺次改性的净水污泥 (RJDWTR@10%~60%Ce)。

1.3 材料表征

材料表面性质由扫描电子显微镜和能谱仪 (SEM-EDS, 日立 S-4800, 日本岛津公司)、X 射线衍射仪 (XRD, 布鲁克 D2 PHASER, 德国)、傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Thermo Scientific Nicolet 6700, 美国)、x 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 以及全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET, 麦克 TriStar II 3020, 美国) 进行观察分析。溶液中金属离子浓度由电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Thermo Fisher iCAP PRO, 美国) 确定。

1.4 吸附实验

实验所需磷酸盐溶液均由磷酸二氢钾与去离子水配置而成, 采用 1 mol·L⁻¹ HCl 和 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH, 吸附实验在 250 mL 带塞锥形瓶中完成。吸附结束后, 溶液通过 0.45 μm 微孔膜过滤, 滤液采用钼酸铵分光光度法测定残留磷酸盐质量浓度 (以 P 计)。实验结果取 3 组平行实验均值, 吸附量和去除率根据式 (1) 和式 (2) 计算。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: q_e 为吸附量, mg·g⁻¹; C_0 为初始磷的质量浓度, mg·L⁻¹; C_e 为吸附后磷的质量浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g; R 为去除率, %。

1) 吸附效果影响因素实验。设定初始磷酸盐质量浓度为 10 mg·L⁻¹, 在 25 °C、150 r·min⁻¹、0.6 g·L⁻¹ 投加量和 240 min 的条件下, 考察 Ce/泥质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、50% 和 60% 的 RJDWTR@Ce 对磷的吸附效果, 比选出最优吸附材料进行后续实验。初始 pH 影响实验条件同负载量实验, 将溶液初始 pH 分别调至 2、3、4、5、6、7、8、9、10 和 11, 检测不同初始 pH 对 RJDWTR 和 RJDWTR@Ce 吸附磷酸盐的影响。投加量实验在最适初始 pH 条件下进行, 设计投加量分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8 g·L⁻¹。在最适初始 pH 和投加量的条件下, 调节溶液体积为 100 mL, 分别于 5、10、20、30、40、60、90、120、240、480、720、1 440、2 160 和 2 880 min 时取样, 检测接触时间对 2 种材料吸附效果的影响。在最适 pH、投加量和接触时间条件下, 将 CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、F⁻ 及 HA 分别以 0、50、100 和 150 mg·L⁻¹ 的质量浓度加入到溶液中, 探究共存离子及 HA 对 2 种材料吸附磷酸盐的影响。在最佳条件下, 控制温度恒定, 分别调节 C_0 为 10、30、50、100、150 和 200 mg·L⁻¹, 探究初始浓度对磷酸盐去除的影响。

2) 吸附动力学实验。采用拟一级动力学 (式 (3))、拟二级动力学 (式 (4)) 及颗粒扩散模型 (式 (5)) 对实验数据进行拟合。采用 Langmuir 吸附等温线模型 (式 (6)) 和 Freundlich 吸附等温线模型 (式 (7)) 对数据进行吸附等温线拟合。

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

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

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附量, mg·g⁻¹; q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; k_1 为拟一级动力学反应速率常数, min⁻¹; k_2 为拟二级动力学反应速率常数, g·(mg·min)⁻¹; k_d 为粒子内扩散速率常数, mg·g⁻¹·min^{1/2}; C 为与边界层厚度密切相关的常数, mg·g⁻¹。

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中： Q_m 为最大时刻吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； Q_e 为平衡吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； C_e 为平衡时磷质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； K_L 为 Langmuir 模型， $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ 、 K_F 为 Freundlich 模型常数， $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ ； n 为 Freundlich 等温方程数。

4) 循环再生实验。首次吸附后采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液为解吸剂，以固液比 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 将材料脱吸附 240 min，解吸完成后使用去离子水将材料冲洗至中性，烘干过筛后进行下一次吸附。以上步骤分别进行 5 个解吸-吸附循环。

2 结果与讨论

2.1 理化特性分析

DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的表面形貌如图 1(a)~(c) 所示。可见，经煅烧和碱改性后，材料表面变得粗糙，由原先致密的结构变得松散层状化，这是由于高温煅烧致使 DWTR 内部的水分蒸发，同时部分孔道结构坍塌；随后采用强碱浸泡，导致 DWTR 内部分元素的晶体形态遭到破坏^[10]，洗脱的 Si、Al 元素为材料表面带来更大的孔隙结构。Ce 负载后可以观察到材料表面出现更多松散状颗粒物。经微波消解测量后，RJDWTR@40%Ce 上实际 Ce 含量为 12.1%。

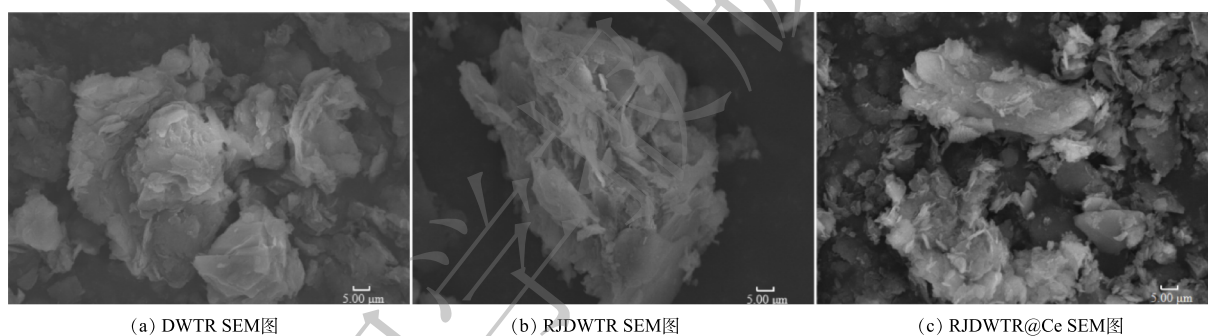


图 1 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of DWTR、RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

通过 N_2 吸附-脱附实验确定了 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@10%~60%Ce 的吸附物理特性。如表 1 所示，经煅烧和碱处理后，材料的吸附物理特性大幅度上升，但随着铈负载浓度的上升，材料的比表面积和孔隙体积呈现下降的趋势。这是由于铈的氧/氢氧化物在 RJDWTR 的孔道结构中沉淀，堵塞了孔隙空间，负载的 Ce 含量与吸附物理特性间存在协同效应，适当的亲和点位和比表面积能够保障吸附性能的有效性。改性后，孔体积与平均孔径的比值降低，这证实在改性过程中 DWTR 的微孔发生了坍塌^[11]。由图 2 可知，DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的等温线均属于 IV 型等温线，RJDWTR@40%Ce 的滞回环明显减小，表明其内部有利于磷酸盐吸附的中孔得到改善。

DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的 XRD 图谱见图 3(a)。改性后，DWTR 上的 Si、Al 元素在强碱的作用下由晶体结构转化为非晶相结构，以离

表 1 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@10%~60%Ce 的吸附物理特性

Table 1 Physical properties of DWTR, RJDWTR and RJDWTR@10%~60%Ce for adsorption

| 吸附剂 | 比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | 孔径/ nm | 孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) |
|--------------|---|-----------|---|
| DWTR | 35.411 | 10.934 | 0.098 |
| RJDWTR | 52.141 | 14.417 | 0.165 |
| RJDWTR@10%Ce | 44.615 | 11.736 | 0.126 |
| RJDWTR@20%Ce | 38.811 | 11.155 | 0.102 |
| RJDWTR@30%Ce | 30.013 | 10.706 | 0.09 |
| RJDWTR@40%Ce | 28.645 | 10.156 | 0.073 |
| RJDWTR@50%Ce | 26.4 | 9.499 | 0.058 |
| RJDWTR@60%Ce | 22.196 | 8.046 | 0.045 |

子的形式 (SiO_2^- 、 AlO_2^-) 从 RJDWTR 上脱附^[12], RJDWTR@40%Ce 出现了 Ce 相关氧化物的晶体衍射强度^[13]。在图 3(b) 中, 470~530、800 和 $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ 的峰分别为 Al—O、O—Si—O 和 Al—OH 的吸收峰^[14], 经改性后, 这 3 个吸收峰均有所减弱, 推测是由于高温煅烧破坏羟基的结构影响了与之相连的离子, 另一方面强碱参与了元素的洗脱。 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 及 $3\ 440\sim 3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 的宽峰为—OH 吸收峰^[15], 由于材料表面的水分因改性流失, —OH 的吸收峰减弱。利用 XPS 分析改性前后材料元素的组成和价态 (图 3(c))。改性后, 材料表面 Si、Al 元素有所降低, 同时出现了 Ce3d 的收缩峰强。将 Ce3d 进行分峰拟合 (图 3(d)), 处于 $885.2\ \text{eV}/903.9\ \text{eV}$ 的峰是 Ce(III) 化学态, $882.4\ \text{eV}/901.0\ \text{eV}$ 、 $889.6\ \text{eV}/908.5\ \text{eV}$ 和 $898.4\ \text{eV}/916.8\ \text{eV}$ 的峰属于 Ce(IV) 化学态^[16], 证实了 Ce 的加载。

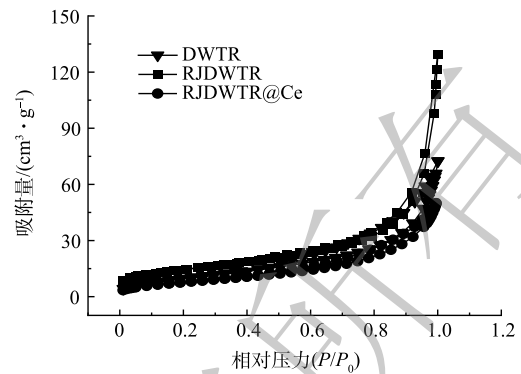


图2 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of DWTR, RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

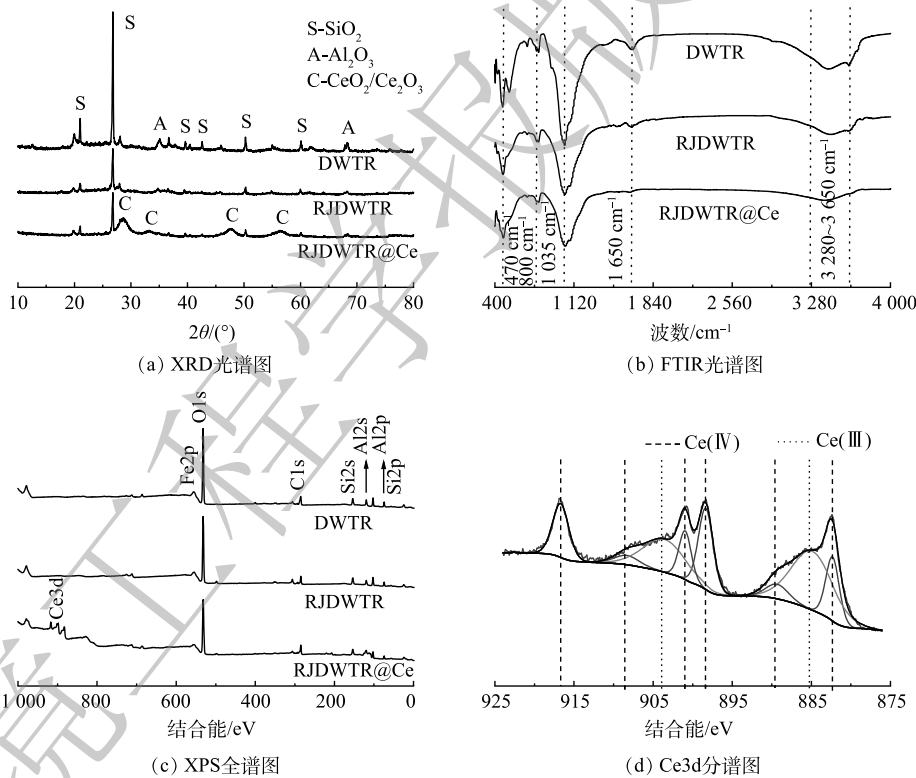


图3 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的 XRD、FTIR 以及 XPS 光谱图

Fig. 3 XRD, FTIR and XPS spectra of DWTR, RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

2.2 吸附性能的影响因素分析

1) Ce/泥质量分数对吸附性能的影响。通过调整 Ce/泥质量分数, 探究 Ce 负载量对 RJDWTR@Ce 吸附磷酸盐的影响。如图 4(a) 所示, 随着 Ce 负载量的提升, 材料对磷的吸附效果逐渐提升, 当 Ce/泥质量分数为 40% 时, RJDWTR@Ce 对磷酸盐的吸附量最大, 为 $14.3\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 随后负载量继续增加, 吸附量开始下降。由表 1 推测, 低负载量时 Ce 含量的提升可为 RJDWTR@Ce 提供更多的活性点位, 但随着负载量持续提升, 过量 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和 CeO_2 堵塞孔道结构, 吸附活性位点减少^[17]。故后续吸附实验采用 RJDWTR@40%Ce 作为吸附剂。

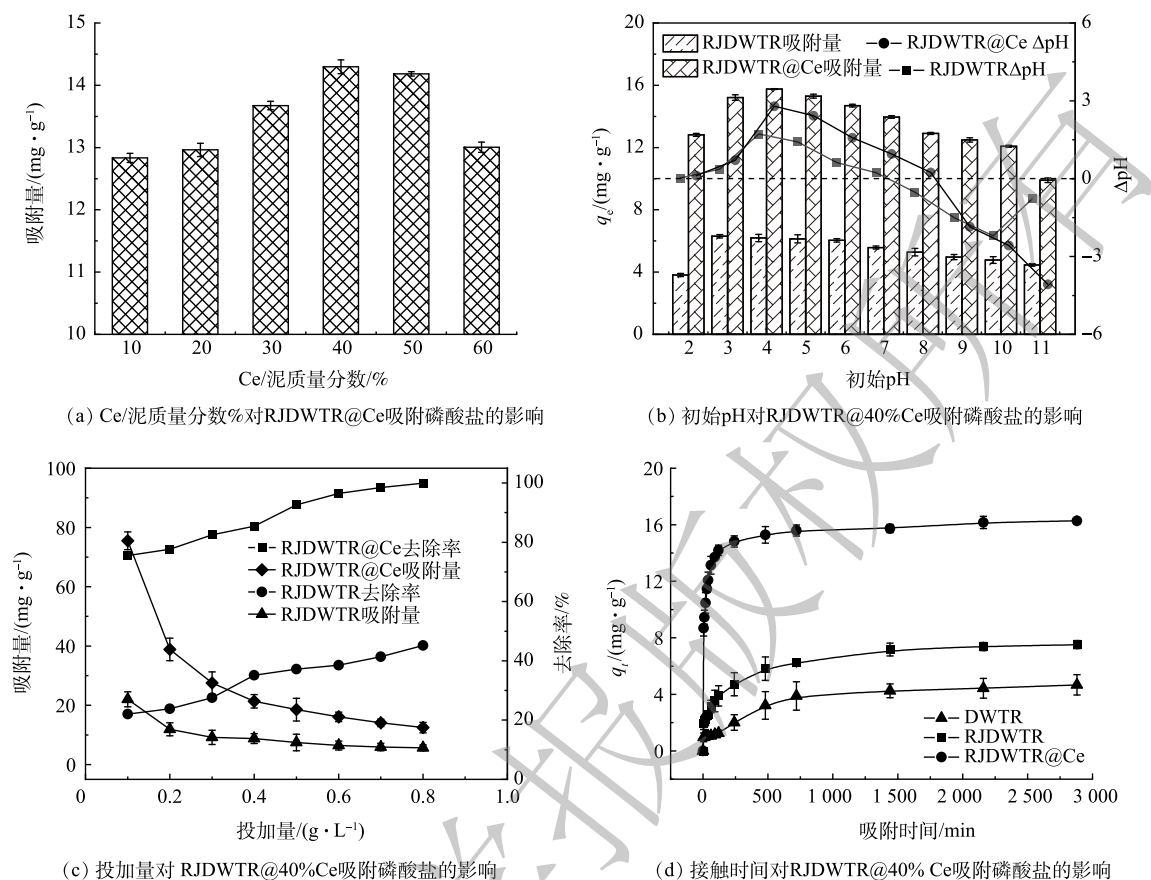


图 4 不同因素对 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 吸附磷酸盐的影响

Fig. 4 Effect of different factors on phosphate adsorption by DWTR、RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

2) 初始 pH 对吸附性能的影响。在初始 pH 2~11 内的 RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 吸附磷酸盐的结果见图 4(b)。RJDWTR 在初始 pH 为 3 时对磷酸盐的吸附量最大 ($6.31 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)，RJDWTR@40%Ce 在较为宽泛的 pH(2~10) 范围内均能稳定吸附磷酸盐 ($13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上)，在初始 pH 为 4 时达到峰值 ($15.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。一般来说，水溶液中磷的存在形式、污染物表面电荷以及金属基吸附剂脱质子作用都与溶液 pH 密切相关。当 pH 小于等电点时，材料表面呈现质子化，带有负电荷的磷酸盐会在静电引力的作用下被带有正电荷的吸附剂捕获^[18]，由 ΔpH 推测，RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的等电点分别为 8.11 和 7.32。当初始 pH=4 时，溶液中磷酸盐主要以 H_2PO_4^- 的形态存在，此形态下的磷酸盐易于与材料结合；当 $\text{pH}>7.32$ 时，磷酸盐以 HPO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} 为主，材料表面脱质子化，带有更高负电荷的磷酸盐会与材料表面产生更强的静电斥力，抑制吸附进程，同时碱性条件下高浓度共存的 OH^- 也会与磷酸盐竞争吸附点位，因此，碱性条件下材料对磷酸盐的吸附能力大大降低。此外，由于吸附与解吸的过程相逆，再生实验中可以考虑采用强碱溶液作为再生液。

3) 投加量对吸附性能的影响。如图 4(c) 所示，当吸附剂投加量由 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，RJDWTR@40%Ce 对磷酸盐的去除率稳步提升，由 75.54% 增至 82.53%；当吸附剂投加量达到 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，磷酸盐去除率达到 96.47%，此时溶液中所含磷酸盐残留小于 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，达到国家一级排放 A 标准；继续增大吸附剂投加量后，材料对磷酸盐的去除率及吸附量的变化减缓，说明溶液中已存在足够丰富的磷酸盐吸附位点。RJDWTR 在 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加量时，对磷酸盐的吸附量为 $6.42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，去除率为 38.51%。综合考虑各因素，后续实验中选取 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最适吸附剂投加量。

4) 接触时间对吸附性能的影响。为进一步考察改性对材料吸附性能的影响，考察了不同接触时间下 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 对磷酸盐吸附的影响。如图 4(d) 所示，在前 120 min 内 3 种吸附剂对磷酸盐为快速吸附，自 240 min 时吸附开始减缓，此时 3 种材料的吸附量分别为 2.01 、 4.71 和 14.82

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, RJDWTR@40%Ce 已吸附 90.25% 的磷酸盐。随后, 时间持续增加, 吸附速率进一步减缓, 吸附量逐渐达到饱和, 至 2 880 min 时, 吸附已达平衡, DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的平衡吸附量分别为 4.67、7.52 和 16.27 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, RJDWTR@40%Ce 的平衡吸附量约为 DWTR 的 3.5 倍。

5) 吸附动力学。对 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 吸附磷酸盐的过程进行动力学拟合, 拟合结果如图 5 及表 2 所示。由表 2 可以看出, 3 种材料的拟二级动力学拟合系数均高于拟一级动力学, 计算所得 q_e 基本与实验数据吻合, 说明拟合结果可靠, 吸附过程可能以化学吸附为主, 磷酸盐在吸附剂上形成了化学键^[19]。通过对比不同吸附材料的 R^2 与 $k_{1/2}$ 发现, RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的化学吸附占比高于 DWTR, 吸附速率更快。由图 6 和表 3 的颗粒扩散模型拟合结果可见, 吸附过程分为 3 个阶段, k 值越小,

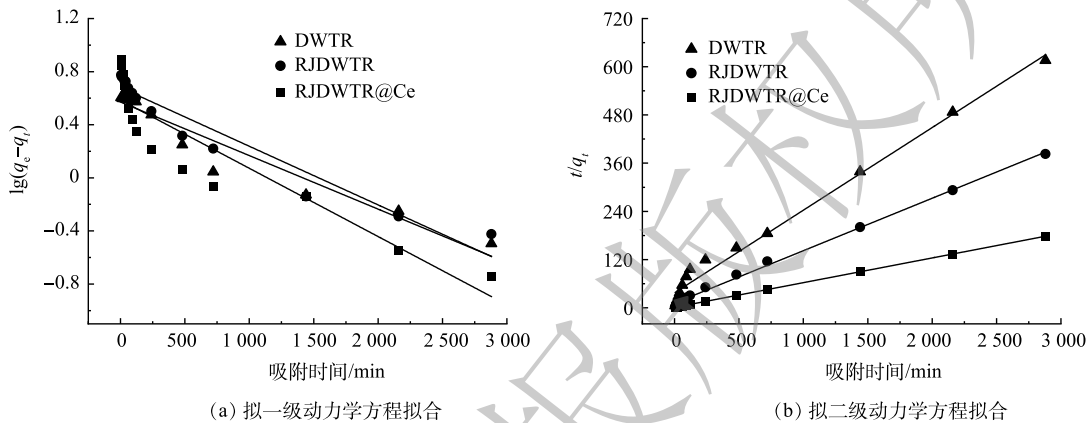


图 5 磷酸盐在 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 上的吸附动力学

Fig. 5 Adsorption kinetic of phosphate on DWTR, RJDWTR and RJDWTR@40% Ce

表 2 磷酸盐在 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 上的吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters of phosphate on DWTR, RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

| 吸附剂 | $q_{e,exp}$ $/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | 拟一级动力学 | | | 拟二级动力学 | | |
|--------------|---|-------------------------|---|-------|--|---|-------|
| | | $k_1/(\text{min}^{-1})$ | $q_{e,1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | R^2 | $k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$ | $q_{e,2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | R^2 |
| DWTR | 4.995 | 0.000 9 | 1.77 | 0.941 | 0.001 1 | 4.862 | 0.987 |
| RJDWTR | 7.895 | 0.001 0 | 1.973 | 0.937 | 0.001 5 | 7.659 | 0.997 |
| RJDWTR@40%Ce | 16.45 | 0.001 2 | 1.797 | 0.851 | 0.003 5 | 16.263 | 0.999 |

空间位阻效应越大, DWTR 的快速吸附位于第 2 阶段, RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 的快速吸附位于第 1 阶段, 这表明改性后的材料拥有了短时间内快速吸附的能力; 同时, 各段 C 值均不为 0, 代表可能还有边界层效应的参加, 内扩散并不是唯一的限速步骤^[20]。

6) 吸附等温线。由图 7 和表 4 可见, Freundlich 等温线模型 ($R^2=0.979\sim 0.992$) 可以更好地描述 RJDWTR 和 RJDWTR@40%Ce 对磷酸盐的吸附过程。这说明在吸附过程中, 材料表面的官能团不均一, 磷酸盐以多层的形式被吸附^[12]。此外, RJDWTR@40%Ce 的吸附强度值 $1/n$ 为 0~1, 表明吸附条件良好, 并且可能存在协同吸附^[21], 代表对吸附有利的 K_F 值随着温度的升高而减小, 说明升温可能不利于反应的进行。25 $^{\circ}\text{C}$ 下, Langmuir

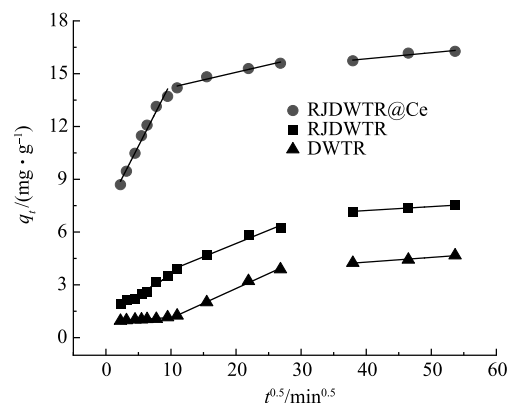


图 6 磷酸盐在 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 上的颗粒内扩散模型

Fig. 6 Intra-particle diffusion modeling of phosphate adsorption on DWTR, RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

表 3 磷酸盐在 DWTR、RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 上的颗粒内扩散模型参数

Table 3 Intra-particle diffusion modeling parameters of phosphate adsorption on DWTR, RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

| 吸附剂 | 第1阶段 | | | 第2阶段 | | | 第3阶段 | | |
|--------------|---|--|-----------------|---|--|-----------------|---|--|-----------------|
| | k_{d1} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$) | C_{d1} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | R_{d1}^2 — | k_{d2} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$) | C_{d2} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | R_{d2}^2 — | k_{d3} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$) | C_{d3} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | R_{d3}^2 — |
| DWTR | 0.024 | 0.908 | 0.932 | 0.169 | 0.583 | 0.996 | 0.027 | 3.216 | 0.984 |
| RJDWTR | 0.222 | 1.337 | 0.960 | 0.151 | 2.333 | 0.981 | 0.022 | 6.333 | 0.994 |
| RJDWTR@40%Ce | 0.724 | 7.266 | 0.980 | 0.086 | 13.363 | 0.968 | 0.035 | 14.454 | 0.917 |

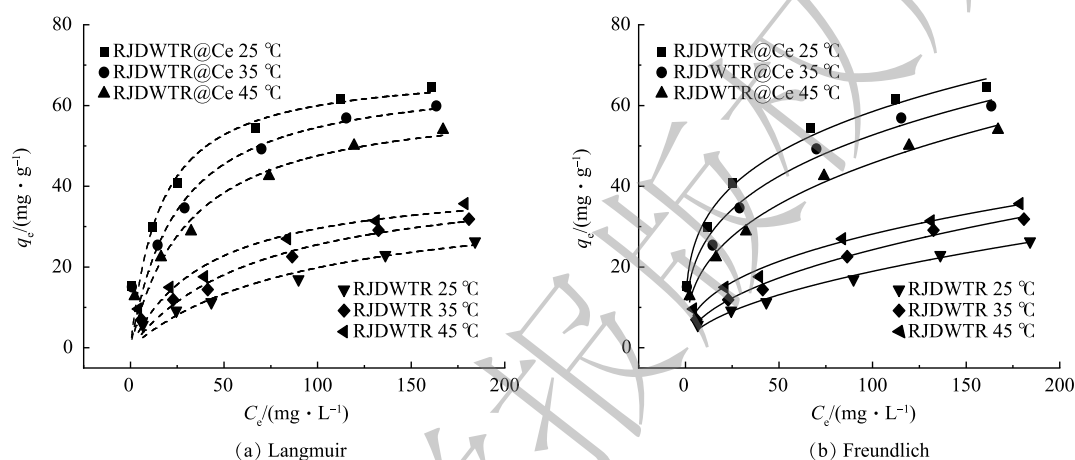


图 7 磷酸盐在 RJDWTR 和 RJDWTR@40%Ce 上的吸附等温线

Fig. 7 Phosphate adsorption isotherm on RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

表 4 磷酸盐在 RJDWTR 和 RJDWTR@40%Ce 上的吸附等温线参数

Table 4 Phosphate adsorption isotherm parameters on RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

| 吸附剂 | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | Langmuir模型 | | | Freundlich模型 | | |
|--------------|------------------------|---|---|-------|--|---------|-------|
| | | Q_m /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | K_L /($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) | R^2 | K_F /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})^{1/n}$) | $1/n$ | R^2 |
| RJDWTR | 25 | 38.364 | 0.010 7 | 0.909 | 1.649 | 0.53 | 0.989 |
| | 35 | 40.539 | 0.014 2 | 0.894 | 2.550 | 0.489 4 | 0.991 |
| | 45 | 41.945 | 0.023 8 | 0.933 | 4.531 | 0.396 8 | 0.987 |
| RJDWTR@40%Ce | 25 | 69.425 | 0.063 3 | 0.950 | 16.587 | 0.273 7 | 0.990 |
| | 35 | 68.270 | 0.039 9 | 0.953 | 12.623 | 0.310 3 | 0.979 |
| | 45 | 62.464 | 0.032 0 | 0.912 | 8.533 | 0.364 6 | 0.992 |

等温线模型 R^2 为 0.950，拟合具备一定的参考性，方程拟合最大吸附量为 $69.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。相较于 RJDWTR，负载 Ce 后的材料具有更大的 Q_m 、 K_F 和 n ，说明负载总体上提升了材料的吸附性能。由表 5 可见，与不同方式制备的除磷吸附剂相比，RJDWTR@40%Ce 表现出优异的除磷效果。

7) 共存离子对吸附性能的影响。实际水体往往组分复杂多变，优异的吸附剂需要具备良好的抗干扰性。初始 $\text{pH}=4$ 时，溶液中磷酸盐存在形式以 H_2PO_4^- 为主。由图 8 可见，当共存离子质量浓度由 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， Cl^- 与 NO_3^- 的加入并没有对 RJDWTR 和 RJDWTR@40%Ce 捕获 H_2PO_4^- 产生明显的影响，这是由于 Cl^- 与 NO_3^- 所带电荷量相对较低，同时与吸附剂多形成外球表面配合物^[31]，对以内球络合机制为主的磷酸盐吸附没有较大影响。当溶液中存在 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 及 HA 时，2 种材料对磷酸盐的吸附量呈现不同程

度地减少, CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 与磷酸盐在结构上具有相似性, 同时带有更高的负电荷量, 能够与 H_2PO_4^- 竞争质子化吸附剂上的吸附点位; 而 HA 是一种天然有机高分子化合物, 表面带有负电荷, 与吸附剂结合后将会降低其所带的正电荷量, 还能够通过空间位阻效应影响吸附剂与磷酸盐的结合^[32]。在 F^- 的共存下, RJDWTR 对 H_2PO_4^- 的吸附量显著降低, 但对 RJDWTR@40%Ce 吸附 H_2PO_4^- 起到促进作用, 并随着 F^- 质量浓度的提升, 促进效果有所增强。众所周知, F^- 具有很强的电负性, 易于与质子化的吸附剂结合, 并且吸附点位与磷酸盐类似, 总体上会抑制吸附剂对磷酸盐的吸附。对于 RJDWTR@40%Ce 展现出的不同结果, 可能有以下 2 点原因: Ce 对于 P 具有强亲和力, 当 RJDWTR 负载 Ce 后, Ce-OH 能够抵抗 F^- 的影响优先与 H_2PO_4^- 结合^[33]; F^- 质量浓度的增加可提高溶液中的离子强度, 促进离子的热运动过程, 使溶液中的 H_2PO_4^- 更易移动至吸附剂表面。总得来说, RJDWTR@40%Ce 对于磷酸盐的吸附具有良好的抗干扰性, 在干扰离子质量浓度远大于磷酸根质量

表 5 除磷吸附剂对比

Table 5 Comparison of phosphorus removal by adsorbents

| 吸附剂 | 最大吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 初始P质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 参考文献 |
|--|---|---|------|
| 粒状羟基铁 | 8.99 | 5 | [22] |
| 改性钢渣与水泥 | 21.70 | 1~50 | [23] |
| La改性粉煤灰 | 24.90 | 10~200 | [24] |
| 磁性Fe-Zr 二元氧化物 | 13.65 | 0~100 | [25] |
| La-Zr双金属改性磁吸附剂 | 49.07 | 50 | [26] |
| 茶渣载纳米银 活性炭 | 13.62 | 10~100 | [27] |
| $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 改性 微纤维 | 34.2 | 10~200 | [28] |
| 钼改性锂硅粉 | 10.89 | — | [29] |
| 氢氧化铈纳米 复合材料 | 36.45 | 30 | [30] |
| RJDWTR | 41.95 | 10~200 | 本研究 |
| RJDWTR@40%Ce | 69.43 | 10~200 | 本研究 |

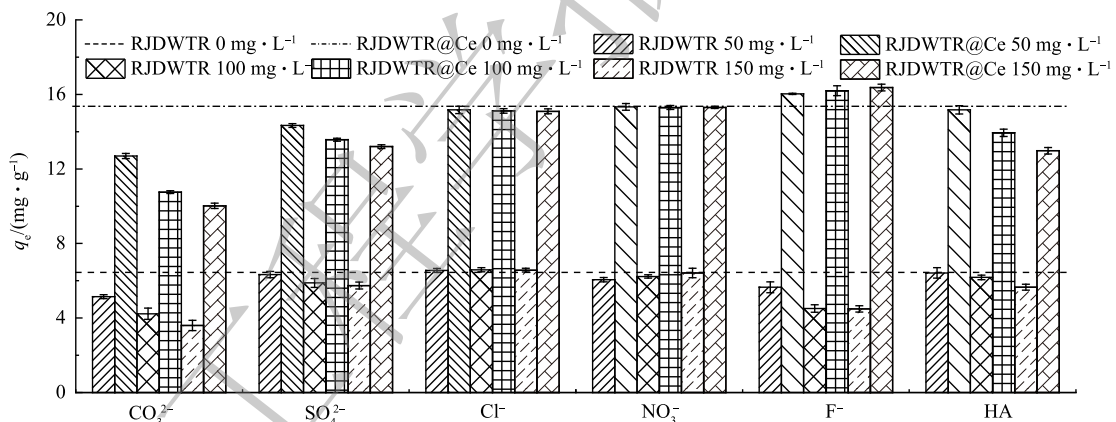


图 8 共存离子及天然物对 RJDWTR 与 RJDWTR@40%Ce 吸附磷酸盐的影响

Fig. 8 Effect of coexisting ions and natural substances on phosphate adsorption by RJDWTR and RJDWTR@40%Ce

浓度的情况下, 仍然展现出较好的效果。

8) RJDWTR@40%Ce 的再生性能。能够在实际中应用的吸附剂除具有高效性外, 还应具备稳定性和安全性。有研究^[34]表明, 强碱溶液富集的 OH^- 能够取代材料中的磷酸盐, 并将其洗脱到再生液中。结合碱性条件下 RJDWTR@40%Ce 对于磷酸盐的结合显著减弱, 本研究采用强碱溶液再生 RJDWTR@40%Ce。由图 9(a) 可见, 首次吸附后 RJDWTR@40%Ce 对磷酸盐的去除率为 90.99%, 经 5 次解吸-吸附循环后, 磷酸盐去除率为 65.59%, 这表明 RJDWTR@40%Ce 具备一定的再生性与稳定性, 但在解吸过程中存在部分吸附位点的损失, 导致解吸后吸附容量未能完全恢复。另外, 对吸附后滤液的残留金属进行了采集 (图 9(b)), 残留 Ce 含量为 $0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其余各重金属含量均低于国家污水综合排放标准。上述结果证明 RJDWTR@40%Ce 的使用安全可靠, 不会为处理水带来二次污染, RJDWTR@40%Ce 作为一种高效、经济和清洁的除磷吸附剂具备广泛应用的潜力。

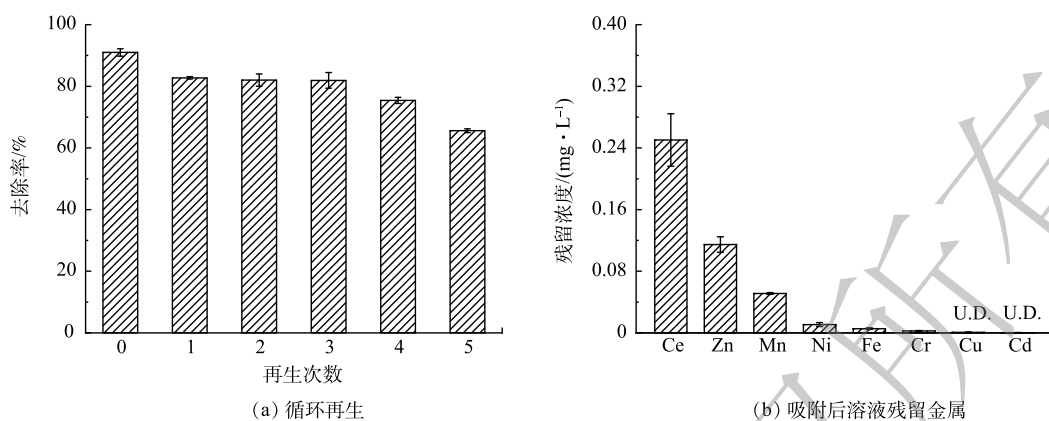


图 9 RJDWTR@40%Ce 的循环再生与吸附后溶液残留金属

Fig. 9 Cyclic regeneration and residual metals in solution after adsorption by RJDWTR@40%Ce

2.3 吸附机理

根据 2.2 初始 pH 的探究，得到了 RJDWTR@40%Ce 的等电位点以及碱性条件下吸附量降低的结论，可以推测磷酸盐在材料表面的吸附机制包含静电引力的作用：带有正电荷的材料吸引溶液中带有负电荷的磷酸盐，通过静电作用将一部分磷酸盐固定在吸附剂表面。但在强碱条件下，RJDWTR@40%Ce 的吸附能力仍显著高于 RJDWTR，这说明吸附过程中还存在其他机制，且这种机制与 Ce 有关。

为进一步分析材料对磷酸盐的吸附机理，对吸附磷酸盐后的 RJDWTR@40%Ce-P 进行了 XPS 图谱采集，结果如图 10(a) 所示。吸附后，XPS 图谱中出现了 P2p 的衍射峰，表明磷酸盐已被成功吸附至材料表面，将 P2p 轨道进行分峰拟合 (图 10(b))，被捕获的磷酸盐峰值为 133.18 eV，与 KH₂PO₄ 的标准峰值

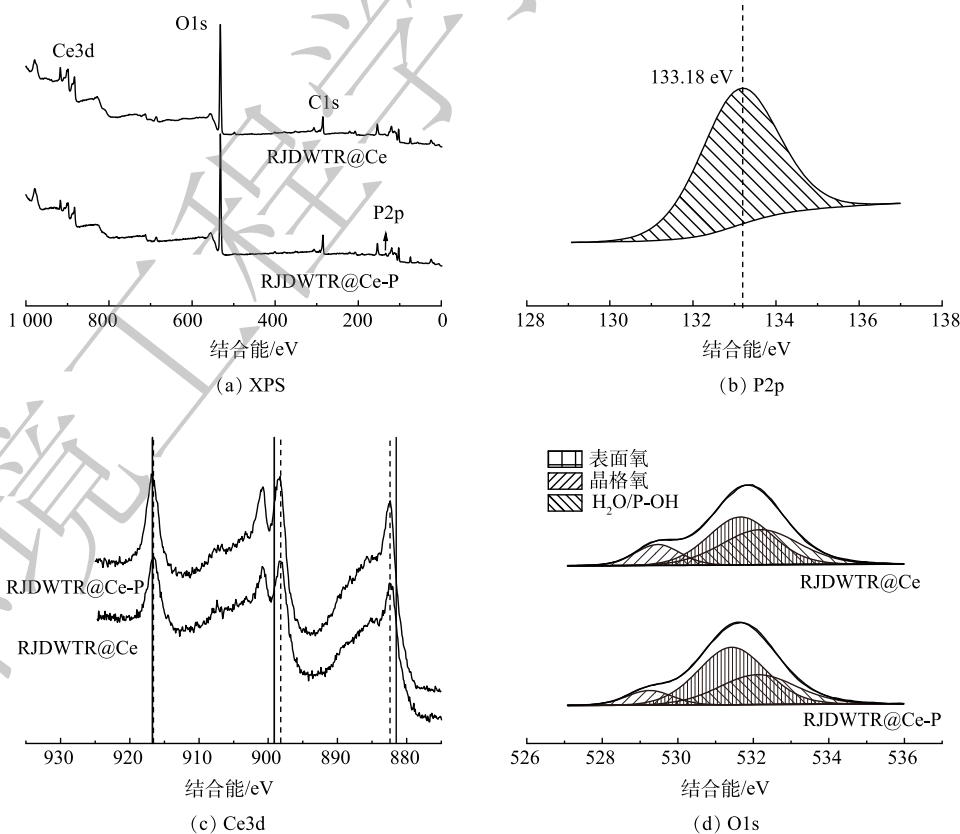
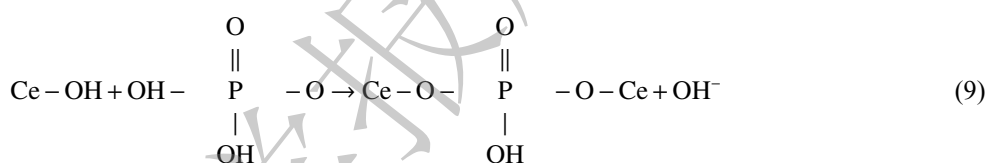
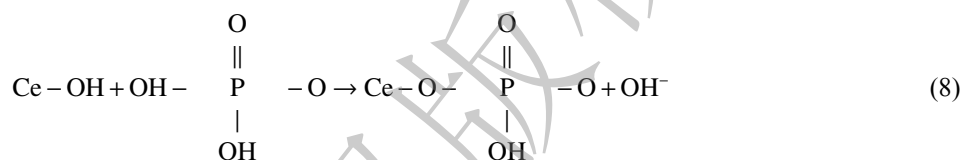


图 10 RJDWTR@40%Ce 与 RJDWTR@40%Ce-P 的表征结果

Fig. 10 Characterization results of RJDWTR@40%Ce and RJDWTR@40%Ce-P

(134.0 eV) 具有约 0.82 eV 的负位移差, 这代表在吸附的过程中磷酸盐与 RJDWTR@40%Ce 之间可能形成了化学键^[35]。对吸附前后的 Ce3d 衍射峰进行对比 (图 10(c)), 吸附后 Ce3d 的结合能略有提升 (约为 0.28 eV), 这说明 Ce3d 价带上发生了电子转移, Ce 与磷酸盐形成了某种络合物^[36]。吸附过程中, RJDWTR@40%Ce 表面存在不饱和 Ce(III) 的活性位点, 可以水解产生大量 Ce-OH, 由于 Ce 的高亲磷性, Ce-OH 与溶液中的磷酸盐通过配体交换的方式完成磷酸盐结合以及羟基释放。有研究^[19]表明, 稀土元素可以与磷酸盐形成多种内球配合物, 推测在 RJDWTR@40%Ce 吸附磷酸盐的过程中发生了如式 (8) 和式 (9) 的化学反应。RJDWTR@40%Ce 与 RJDWTR@40%Ce-P 的 O1s 分峰拟合图谱结果见图 10(d), 吸附前材料表面具有的氧形态为表面活性氧、晶格氧与部分 H₂O; 吸附后, 材料表面的晶格氧与 H₂O 有所降低, 表面活性氧的峰值攀升、含量增加, 这是由于 RJDWTR@40%Ce 与磷酸盐完成羟基置换后, 生成 Ce-O-P, P=O 和 P-OH (其中 O 均以表面活性氧形式存在)^[37]; 同时部分水分子也与磷酸根离子通过配体交换形成 P-OH, 造成 H₂O 峰值降低。

综上所述, 当 RJDWTR@40%Ce 投加进溶液后, 磷酸盐通过分子热运动和静电吸引的方式来到材料表面, 在静电引力和配体交换的机制下被 RJDWTR@40%Ce 吸附, 此过程主要涉及 -OH 与 Ce-OH 基团。



3 结论

1) RJDWTR@Ce 吸附磷酸盐最佳条件为: 制备 Ce/泥质量分数为 40%, 实际负载分数为 12.1%, 初始 pH 为 4, 投加量为 0.6 g·L⁻¹, 接触时间为 1 440 min。

2) 吸附动力学与吸附等温线模型拟合结果表明, RJDWTR@40%Ce 对磷酸盐的吸附以多分子层的化学吸附为主, 颗粒内扩散与边界层效应为主要限速因素, 最大吸附量为 69.43 mg·g⁻¹。

4) 共存阴离子 Cl⁻、NO₃⁻ 对 RJDWTR@40%Ce 吸附磷酸盐几乎没有影响, CO₃²⁻、SO₄²⁻ 和 HA 通过竞争吸附点位以及空间位阻作用对吸附有抑制作用, F⁻ 通过增强离子强度促进吸附的进行。RJDWTR@40%Ce 经 5 次循环再生后解吸率为 72.08%。

4) RJDWTR@40%Ce 去除磷酸盐的机理为静电引力与配体交换, 主要通过材料表面的 Ce-OH 与磷酸基团发生交换形成内球络合物。

参考文献

- [1] 黄镁宁, 宁寻安, 张建易, 等. 漫水河清远流域磷污染特征及富里酸对沉积物释磷的影响[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(5): 1549-1557.
- [2] CETINER Z S, WOOD S A, GAMMONS C H. The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150 °C[J]. *Chemical Geology*. 2005, 217(1/2): 147-169.
- [3] HE Q, ZHAO H, TENG Z, et al. Phosphate removal and recovery by lanthanum-based adsorbents: A review for current advances[J]. *Chemosphere*. 2022, 303: 134987.
- [4] SHAN S, ZHANG T, WANG W, et al. Magnetite/hydrated cerium (III) carbonate for efficient phosphate elimination from aqueous solutions and the mechanistic investigation[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 425: 128894.
- [5] YU Y, YU L, KOH K Y, et al. Rare-earth metal based adsorbents for effective removal of arsenic from water: A critical review[J]. *Critical reviews in environmental Science and Technology*. 2018, 48: 1127-1164.
- [6] 余杰, 鱼红霞, 杜义鹏, 等. 城市垃圾焚烧厂直接掺烧城市污泥处置技术及其污染控制[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(11): 3155-3161.
- [7] 何李文泽, 陈钰, 孙飞, 等. 镧改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定[J]. *环境科学*, 2023, 44(6): 3288-3300.
- [8] LIAN J, ZHOU F, CHEN B, et al. Enhanced adsorption of molybdenum (VI) onto drinking water treatment residues modified by thermal treatment and acid

- activation[J]. *Journal of Cleaner Production*. 2019, 244(1): 118719.
- [9] LI Y, ZHANG Y, SU F, et al. Adsorption behaviour of microplastics on the heavy metal Cr (VI) before and after ageing[J]. *Chemosphere*. 2022, 302: 134865.
- [10] 张玉妹, 韩乙萱, 魏杰, 等. 碱性净水污泥对水中氨氮的吸附效能研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(10): 2484-2490.
- [11] TANG Y, CHEN Z, WEN Q. Magnetic powdery acrylic polymer with ultrahigh adsorption capacity for atenolol removal: Preparation, characterization, and microscopic adsorption mechanism[J]. *Chemical engineering journal*. 2022, 446: 137175.
- [12] TANG L, YU J, PANG Y, et al. Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2018, 336: 160-169.
- [13] ALMÁSI M, ZELENÁK V, OPANASENKO M, et al. Ce (III) and Lu (III) metal-organic frameworks with Lewis acid metal sites: Preparation, sorption properties and catalytic activity in Knoevenagel condensation[J]. *Catalysis Today*. 2015, 243: 184-194.
- [14] YANG H, ZENG G, LIU Y, et al. Study on adsorption and recovery utilization of phosphorus using alkali melting-hydrothermal treated oil-based drilling cutting ash[J]. *Journal of Environmental Management*. 2023, 332: 117373.
- [15] 徐晋, 马一凡, 姚国庆, 等. KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除[J]. *环境科学*, 2022, 43(12): 5635-5646.
- [16] HE J, XU Y, SHAO P, et al. Modulation of coordinative unsaturation degree and valence state for cerium-based adsorbent to boost phosphate adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2020, 394: 124912.
- [17] WANG Y, XIE X, CHEN X, et al. Biochar-loaded Ce³⁺-enriched ultra-fine ceria nanoparticles for phosphate adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2020, 396(8): 122626.
- [18] LIU X, WANG Y, SMITH R L, et al. High-capacity structured MgO-Co adsorbent for removal of phosphorus from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 426(21): 131381.
- [19] 李迎春, 董良飞, 仝驰, 等. 稀土改性凹凸棒土对低浓度磷的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(10): 3214-3222.
- [20] GUPTA N, SAIFUDDIN M, KIM S, et al. Microscopic, spectroscopic, and experimental approach towards understanding the phosphate adsorption onto Zn-Fe layered double hydroxide[J]. *Journal of Molecular Liquids*. 2020, 297(1): 111935.
- [21] 宋志伟, 卿卓霖, 钱锋, 等. 海藻酸钠/钙@钙水凝胶的制备及其对磷的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(3): 151-161.
- [22] PAPPER R A, COUPERTHWAITTE S J, MILLAR G J. Re-use of waste red mud: Production of a functional iron oxide adsorbent for removal of phosphorous[J]. *Journal of Water Process Engineering*. 2018, 25: 138-148.
- [23] LI J, WU B, ZHOU T, et al. Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications[J]. *Environmental Technology & Innovation*. 2018, 10: 264-274.
- [24] ASAOKA S, KAWAKAMI K, SAITO H, et al. Adsorption of phosphate onto lanthanum-doped coal fly ash—Blast furnace cement composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2020, 406(2): 124780.
- [25] LONG F, GONG J L, ZENG G M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 171(2): 448-455.
- [26] LIN X, XIE Y, LU H, et al. Facile preparation of dual La-Zr modified magnetite adsorbents for efficient and selective phosphorus recovery[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 413: 127530.
- [27] TRINH V T, NGUYEN T M P, VAN H T, et al. Phosphate adsorption by silver nanoparticles-loaded activated carbon derived from tea residue[J]. *Scientific Reports*. 2020, 10: 3634.
- [28] YUAN J, ZHU Y, WANG J, et al. Preparation and application of Mg-Al composite oxide/coconut shell carbon fiber for effective removal of phosphorus from domestic sewage[J]. *Food and Bioprocess Processing*. 2021, 126(22): 293-304.
- [29] LIN W L, GU J C, WANG W Y, et al. Adsorption of phosphorus by Ce-modified Lithium Silica Fume[J]. *Applied Mechanics & Materials*. 2013, 368-370(III): 687-691.
- [30] YANG W, SHI X, DONG H, et al. Fabrication of a reusable polymer-based cerium hydroxide nanocomposite with high stability for preferable phosphate removal[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 405: 126649.
- [31] YANG Q, WANG X, LUO W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*. 2017, 247: 537-544.
- [32] WEI X, SUN Y, PAN D, et al. Adsorption properties of Na-palygorskite for Cs sequestration: Effect of pH, ionic strength, humic acid and temperature[J]. *Applied Clay Science*. 2019, 183: 105363.
- [33] HE J, XU Y, XIONG Z, et al. The enhanced removal of phosphate by structural defects and competitive fluoride adsorption on cerium-based adsorbent[J]. *Chemosphere*. 2020, 256(3): 127056.
- [34] LV N, LI X, et al. Phosphorus removal from wastewater using Ca-modified attapulgite: Fixed-bed column performance and breakthrough curves analysis[J]. *Journal of Environmental Management*. 2023, 328: 116905.
- [35] GU Y, XIE D, MA Y, et al. Size modulation of zirconium-based metal organic frameworks for highly efficient phosphate remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, 9(37): 32151-32160.
- [36] DU M, ZHANG Y, WANG Z. La-doped activated carbon as high-efficiency phosphorus adsorbent: DFT exploration of the adsorption mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*. 2022, 298: 121585.
- [37] MIN X, WU X, SHAO P, et al. Ultra-high capacity of lanthanum-doped UiO-66 for phosphate capture: Unusual doping of lanthanum by the reduction of coordination number[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 358: 321-330.

(责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism analysis of phosphorus removal by cerium-modified drinking water treatment residual

CHENG Wenyu¹, MA Xiaoying¹, CHEN Haoyu¹, CHEN Rongsheng¹, WANG Dongtian^{1,2,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China;

2. School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China

*Corresponding author, E-mail: dongtianw@163.com

Abstract Phosphate content is one of the important criteria for controlling the quality of the water environment, and adsorption is an efficient, clean, and economical technique for phosphate removal. In this study, cerium-modified drinking water treatment residual was used to remove phosphate by adsorption, and the effects of cerium loading, dosage, pH, and coexisting ions on phosphate adsorption were investigated to explore the adsorption mechanism and the cyclic regeneration capacity of adsorbent materials. The results showed that the phosphate adsorption process of cerium-modified drinking water treatment residual was consistent with the proposed secondary kinetics and Freundlich adsorption isotherm, and the maximum adsorption capacity was $69.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption rate was controlled by multiple factors, such as internal diffusion and the boundary layer effect. The cerium-modified drinking water treatment residual had the ability to selectively adsorb phosphate at the interference of co-existing ions such as Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc. After five adsorption-desorption cycles, the removal rate of phosphate by the adsorbent material decreased by 25.4%. The adsorption mechanism is mainly electrostatic attraction and ligand exchange between phosphates and hydroxyl groups as well as cerium-containing groups.

Keywords phosphate removal; drinking water treatment residues; cerium-based adsorbents; ligand exchange