



Ce-Zr 负载污泥基生物炭吸附水中 PO_4^{3-} 的性能与机制

郭志月¹, 王毅力^{1,✉}, 刘晨阳², 李小林³, 陶雪^{4,✉}

1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192; 3. 山西能源学院资源与环境工程系, 山西 030606; 4. 茅台学院资源环境系, 仁怀 564507

摘要 磷资源的短缺和含磷废水排放造成的水体富营养化是目前关注的热点问题。本研究采用溶剂热法制备出了以污泥基生物炭为载体、负载 Ce-Zr 双金属的吸附剂 SZCCO (Zr-Ce CO_3^{2-} sludge-based biochar)。通过 XRD、SEM、FTIR、XPS 等对 SZCCO 进行了表征, 探讨了 SZCCO 吸附 PO_4^{3-} -P 的等温线、动力学、影响因素, 解析了相应的吸附机制。结果表明, SZCCO 吸附 PO_4^{3-} -P 的等温线符合 Langmuir 的吸附等温线模型, 拟合的饱和吸附量可达 $93.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附动力学曲线符合准二级动力学模型, 表明该吸附过程主要为化学吸附。在 pH 为 2.0~10.0 时, SZCCO 对 PO_4^{3-} -P 的吸附量均保持在 $70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、溶解性有机物腐殖酸 (HA) 等的共存对 PO_4^{3-} -P 的吸附影响较小, 表明 SZCCO 对 PO_4^{3-} -P 具有良好的吸附选择性。经过 5 次吸附再生后, 对 PO_4^{3-} -P 的吸附量仍保持在初始吸附量的 95% 左右, 具有较强的重复利用性, 利用 XRD 对再生后的 SZCCO 进行表征, 结果表明再生产物为 $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 和 ZrO_2 。采用 SZCCO 为填料的吸附柱处理初始 PO_4^{3-} -P 质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二沉池出水的配水, 穿透体积可达 1 849 BV, 动态吸附量为 $44.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附前后 SZCCO 的 Zeta 电位、FTIR 和 XPS 图谱的变化分析结果表明 SZCCO 吸附 PO_4^{3-} -P 的主要机制为静电作用、表面—OH 和 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} -P 之间的配体交换, 配体交换产物为 CePO_4 和 $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ 。

关键词 污泥基生物炭; Ce-Zr 双金属负载; PO_4^{3-} -P; 静电作用; 配体交换

磷作为一种不可再生资源, 其单向循环更加剧了磷资源的短缺问题^[1], DANA 等^[2] 预测 2030 年将达到磷产量的高峰, 地球上的磷矿资源将在 50~60 a 内消耗殆尽。此外, 有研究^[3] 表明, 水体中磷质量浓度达到 $0.01\sim 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 即可发生水体富营养化^[4], 而城市生活污水处理厂磷排放是地表水体中磷污染的主要来源之一。因此, 污水中磷的去除和资源化回收已经成为资源与环境领域的研究热点。

目前, 较为常见的除磷技术有混凝技术、沉淀技术和吸附技术^[5]。其中, 吸附技术因能耗低、环境友好、经济高效、磷资源可回收而被广泛应用于磷资源的回收处理^[6-8]。在众多吸附材料中, La、Ce 等稀土金属元素因选择性高、吸附能力强、稳定性好、无毒害作用而成为除磷功能材料^[9], 其中 Ce 是储量最丰富的稀土元素, 不仅在强酸强碱环境下很有强的稳定性, 而且在水洗过程中不易洗脱^[10-11]。HE 等^[12] 研究发现, Ce(III) 溶于水会发生水解反应, 产生大量 OH^- , 从而增强与 PO_4^{3-} 的配体交换作用。此外, Ce 掺杂的二元金属材料也被用于 PO_4^{3-} -P 的吸附研究^[10, 13-14]。SU 等^[10] 通过调配 Ce/Zr 比, 制备了一系列 Ce-Zr 氧化物纳米吸附剂, 发现 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 对 PO_4^{3-} -P 的吸附量高达 $112.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且吸附后的 PO_4^{3-} 极易被 NaOH 脱附, 但纯金属氧化物合成的纳米材料在水中分离较困难。目前, Ce-Zr 双金属吸附剂的研究较少, 且大部分都集中于纯氧化物的合成, 相对而言以载体负载形式的 Ce 基吸附剂的合成很少。研究表明^[15], 载体的加入不仅可以减少金属氧化物的消耗, 也可以为 PO_4^{3-} -P 提供更多的活性位点, 增强吸附剂的吸附能力。因此, 有必要对负载载体的 Ce-Zr 双金属吸附剂进行除磷研究。

收稿日期: 2024-07-31 录用日期: 2024-11-25

基金项目: 北京市科技计划课题项目 (Z181100005518007); 国家重点研发计划项目 (2017YFC0505303); 贵州省科技计划资助项目 (黔科合基础-ZK[2021]—般 282)

第一作者: 郭志月 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为吸附除磷, m15531781905@163.com ✉通信作者: 王毅力 (1972—), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境污染控制与生态修复, wangyilimail@126.com; 陶雪 (1990—), 男, 博士, 副教授, 研究方向固废资源化利用, Taouxuegz@163.com

本研究采用溶剂热法,制备了 Ce-Zr 双金属负载污泥基生物炭材料 (SZCCO),研究了 SZCCO 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附等温线、吸附动力学、影响因素,探讨了吸附饱和后 SZCCO 的再生和重复利用性能以及动态吸附过程,并通过比较吸附前后 SZCCO 的形貌、晶相结构和元素形态的变化揭示了 SZCCO 吸附除磷的机制。

1 材料与方法

1.1 材料与水样

本研究所用污泥基生物炭是北京市某污水处理厂剩余污泥高温炭化制备而成的。 ZrCl_4 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 购于上海阿拉丁生化科技有限公司, CeCl_3 购于上海麦克林生化科技有限公司, PEG2000、无水 CH_3COONa 、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HCl 、 NaCl 、无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 KH_2PO_4 、 $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 KCl 、 KHCO_3 、 KNO_3 、 K_2SO_4 、HA 均购于国药集团化学试剂有限公司,所有试剂均为分析纯。

除动态实验外,其他实验均采用补充磷的去离子水进行。动态实验中所用的实际水样是以北京市某污水处理厂二沉池出水为基础按如下程序配制的:将二沉池出水采集后 1 h 内运至实验室(组成和性质如表 1 所示)后,通过定性滤纸进行过滤处理,然后添加 KH_2PO_4 使得 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并存放于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中备用。

表 1 二沉池出水组成和性质

Table 1 Chemical composition and characteristics of the secondary effluent

COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	温度/ $^\circ\text{C}$	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	PO_4^{3-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_3^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TP/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3\text{-N}$ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
5.4±1.3	7.32±0.26	15.1±2.9	895±315	0.04±0.005	16.3±3.9	0.1±0.05	0.01±0.004
Cl^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na^+ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	K^+ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TN/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
87.2±15.0	68.4±16.2	32.4±4.7	99.5±45.2	17.68±5.7	100.8±24	7.5±3.2	

1.2 SZCCO 的制备

SZCCO 的制备流程如下:称取一定量的无水 CeCl_3 和 ZrCl_4 ,加入 60 mL $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 中进行超声溶解,然后往该溶液中依次加入 3.6 g 无水 CH_3COONa (整合剂)、0.5 g $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (沉淀剂)、1 g PEG2 000 (分散剂)、0.5 g 污泥基生物炭 (载体),将搅拌均匀的混合液密封于 100 mL 反应釜中,于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h,冷却至室温,开盖取出水热合成的产物,除去表层未负载到污泥基生物炭上的金属及其氧化物,剩余产物使用纯水和乙醇洗涤五次后进行冷冻干燥,将干燥后的产物研磨至粉末备用。

1.3 静态吸附

静态吸附实验中, SZCCO 的投加量均为 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;除 pH 影响实验外,含 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 水样的初始 pH 均采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 或 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调至 7.0 ± 0.1 ;除动力学实验外的其他吸附实验时间均为 24 h。所有吸附后的水样测定前均经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,然后存放于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下待测。

吸附等温线实验是将 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SZCCO 分别投加到 50 mL 初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度范围为 $0\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列溶液中进行吸附;吸附动力学实验是将 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SZCCO 投加到 1 L 初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中,固定时间间隔采集上清液进行测定;在 pH 影响实验中,采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 或 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液分别调节 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 水样的初始 pH 2~11,吸附平衡后分别测定上清液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的浓度和 pH;共存物质影响是将 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、溶解性有机物腐殖酸 (HA) 的浓度均设定 10、50 和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 3 个浓度梯度, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的质量浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附平衡后,测定上清液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的浓度;SZCCO 的循环吸附程序如下,将 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SZCCO 投加到 1 L 二沉池出水配水中,吸附 12 h 后,将吸附饱和的 SZCCO 离心分离、水洗烘干,然后通过分别比较 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 混合物作为再生液的脱附率,采用最适合的再生液进对吸附饱和的 SZCCO 进行脱附再生,再生 12 h 后将 SZCCO 分离取出、水洗干燥进行下一次吸附/脱附实验,整个过程循环 5 次。

1.4 动态吸附

往直径 15 mm、高 150 mm 的磨砂玻璃吸附柱中填充 0.6 g (2.92 cm^3) SZCCO 建立除磷动态吸附柱,上

端进水、下端出水,流速为 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,空床接触时间 (Empty Bed Contact Time, EBCT) 为 3.65 min,穿透值设定为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。穿透实验结束后,将吸附柱中的 SZCCO 取出,进行脱附再生,完成后重新填充吸附柱进行动态吸附。

1.5 重复实验与数据处理

本实验均重复 3 次。所有数据均通过 OriginPro 2018C 计算平均值和标准偏差。单位质量 SZCCO 对 PO_4^{3-} -P 的吸附量根据式 (1) 进行计算。

$$q = (C_0 - C) \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: q 为磷吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 和 C 为初始磷和最终磷的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为吸附液体积, L; m 为 SZCCO 的质量, g。

采用 Langmuir(式 (2)) 和 Freundlich(式 (3)) 模型进行吸附等温线的拟合。采用准一级(式 (4))、准二级(式 (5)) 动力学模型和 Weber-Morris 颗粒内扩散模型(式 (6)) 进行吸附动力学的模拟。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中: q_e 为达到吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型的吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 模型的吸附常数, $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$; C_e 为平衡是水样中磷的浓度, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; n 为 Freundlich 吸附模型的指数。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (6)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附过程的时间, min; k_1 为准一级动力学方程的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学方程的速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$; k_d 为 Weber-Morris 颗粒内扩散模型的速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5}$; $t^{0.5}$ 为时间的 0.5 次幂, $\text{min}^{0.5}$; C 为与吸附边界层厚度有关的常数。

1.6 表征及分析

利用钼酸铵分光光度法对水样中的磷含量进行测定;使用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 ADVANCE, 美国) 表征 SZCCO 吸附前后及再生材料物相组成和结构;通过场发射扫描电子显微镜 (SEM-EDS, SU8 010, 日本) 观察吸附剂和污泥基生物炭表面形貌结构;采用 Zeta 电位测量仪 (Nano Z, 英国) 对材料进行 Zeta 电位分析;通过激光粒度仪 (Mastersizer 3 000, Malvern, 英国) 测定 SZCCO 和污泥基生物炭的粒径;利用全自动比表面积及孔隙度分析仪 (BET, Micromeritics ASAP 2 460, 美国) 测定吸附剂和污泥基生物炭的比表面积和孔径;通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Vertex 70, Bruker) 表征 SZCCO 吸附前后的官能团和键态结构变化;通过 X 光电子能谱仪 (XPS, Thermo Fisher Scientific Nexsa G2, 美国) 对 SZCCO 吸附前后元素组成、含量以及形态的变化进行表征。

2 结果与讨论

2.1 Zr/Ce 比对 SZCCO 吸附 PO_4^{3-} -P 的影响

ZHANG 等^[6]研究表明,双金属吸附剂中金属氧化物负载量对吸附 PO_4^{3-} -P 起到关键作用。Ce 和 Zr 可以形成二元氧化物 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, 其中 Ce 含量的变化会导致其产物结构、表面积和稳定性的差异^[10]。因此,在制备 SZCCO 的过程中,固定制备体系中 ZrCl_4 的量为 5 mmol, 改变 CeCl_3 的量,使 Zr 与 Ce 的摩尔比依次为 1: 1、1: 2、1: 3、1: 4、1: 5, 2 种金属在制备体系中总摩尔浓度依次为 0.1、0.15、0.2、0.25、0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 1 为制备溶液中不同 Zr/Ce 比下 SZCCO 对 PO_4^{3-} -P 吸附量的变化。当 Zr 与 Ce 的比值从 1: 1 增加到 1: 2, 吸附量大幅提高,随着 Zr/Ce 比进一步增加到 1: 4, PO_4^{3-} -P 吸附量略有提高,但变化

不显著,但 Zr/Ce 比增加到 1:5 时, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量呈现明显下降的趋势。LI 等^[17] 的研究表明,镧氢氧化物 ($\text{La}(\text{OH})_3$) 在纤维素水凝胶表面的分散性对纤维素阳离子水凝胶 (CCH@La) 的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附容量影响很大,高分散导致吸附活性位点的增加,分散性低会引起功能金属化合物在载体表面的聚集,降低吸附活性位点。因此, SZCCO 制备体系中 Ce 质量的持续增加会导致生物炭单位表面上 Ce 化合物负载量的增加,到一定程度后 (Zr/Ce 比=1:5) 会产生聚集现象,降低吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的活性位点。因此,后续实验选择 Zr 与 Ce 含量分别为 5 mmol 和 10 mmol (1:2) 的制备体系下生成的 SZCCO,其 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附量可达 $93.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 SZCCO 的表征

图 2 为 SZCCO 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 前后及再生的 XRD 图。其中,图 2(a)~(c) 分别为原始 SZCCO、吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 后 SZCCO 和再生后 SZCCO 的 XRD 图谱。如图 2(a) 所示,在以 20° 、 30° 、 40° 和 50° 为中心出现的宽峰为 ZrO_2 ,表明 SZCCO 中存在大量 ZrO_2 成分;在衍射峰为 17° 、 24° 、 29° 、 34° 、 41° 出现的尖峰与标准的立方晶型 $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 相匹配,这也与 WANG 等^[18] 的研究结果一致。以上结果表明, SZCCO 为 $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2\text{-ZrO}_2$ 双金属负载污泥基生物炭材料。

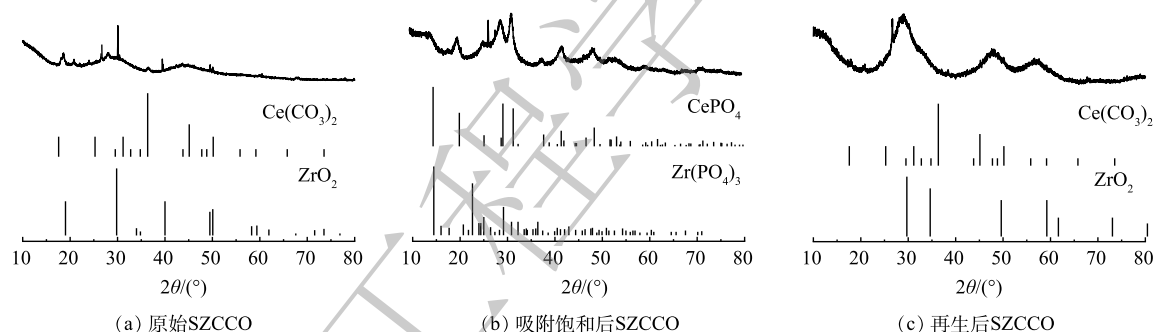


图 2 原始 SZCCO、吸附饱和后 SZCCO 及解吸后 SZCCO 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of fresh SZCCO, saturated phosphate absorbed SZCCO and SZCCO after desorption

材料的基本性质如表 2 所示, SZCCO 的比表面积、孔径和孔体积较污泥基生物炭提升较大,这也与文献中结果一致^[17, 19],结合污泥基生物炭和 SZCCO 的 SEM 图谱 (图 3(a)~(c)) 可以看出,污泥基生物炭表面较平整、无裂痕,但 SZCCO 表面形成了明显的片状结构,这使得 SZCCO 的比表面积增加,提供的活性位点数量也随之增加^[20]。此外,由 SZCCO 的 EDS 能谱 (图 3(d)~(g)) 可以看出, Zr、Ce 在污泥基生物炭表面成功负载且均匀分布。

表 2 污泥基生物炭和 SZCCO 的基本性质

Table 2 Basic properties of sludge-based biochar and SZCCO

吸附剂	形貌	外观	BET比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/nm	孔体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	粒径/ μm	金属含量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
污泥基生物炭	粉末	黑色	69.07	10.66	0.24	91.56	—
SZCCO	粉末	灰色	96.06	12.48	0.30	39.37	212.0 (Ce) 105.0 (Zr)

污泥基生物炭和 SZCCO 的 Zeta 电位图如图 4 所示。SZCCO 的等电点 (pH_{pzc}) 为 7.5,表明 $\text{pH}<7.5$ 时, SZCCO 表面带正电荷,可以以静电作用吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$,当 $\text{pH}>7.5$ 时, SZCCO 表面带负电荷,

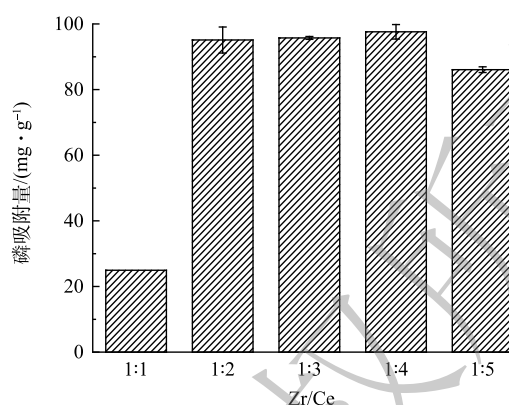


图 1 不同 Zr/Ce 比对 SZCCO 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的影响

Fig. 1 Effect of different Zr/Ce ratio on $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ adsorption by SZCCO

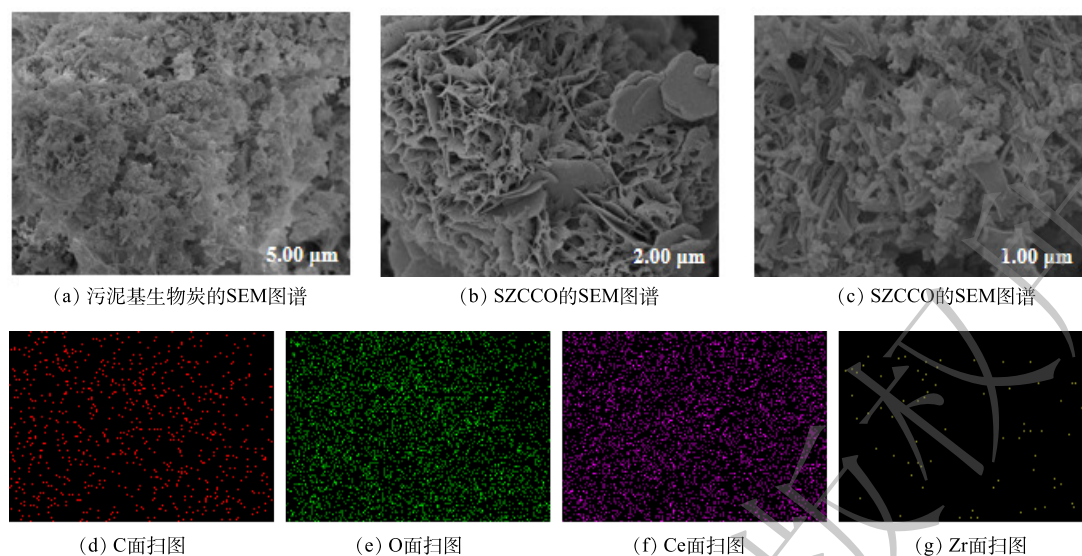


图 3 污泥基生物炭的 SEM 图谱和 SZCCO 的 SEM 及 EDS 面扫图

Fig. 3 SEM images of sludge-based biochar and SZCCO, EDS mapping spectra of SZCCO

与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 之间发生静电排斥, 不利于吸附。对比污泥基生物炭的 Zeta 电位图可以看出, Zr 和 Ce 的加入使得材料表面正电荷增多, 吸附性能增强, 这也与其他污泥基生物炭改性前后的结果一致^[21]。

2.3 SZCCO 吸附性能

1) 吸附等温线。图 5 为 SZCCO 的吸附等温线。如图 5 所示, 随着磷平衡浓度的增加, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量迅速提升, 当磷平衡质量浓度超过 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SZCCO 的吸附量逐渐趋于平缓。采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对吸附等温线数据进行拟合, 相关拟合结果如表 3 所示, Langmuir 的拟合系数 ($R^2=0.90$) 大于 Freundlich 的拟合系数 ($R^2=0.77$), 表明 Langmuir 吸附等温模型更适合 SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附过程, 因此, 该过程可用单层均相吸附模型模拟^[22], 其饱和吸附量为 $93.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) 吸附动力学。图 6 为 SZCCO 的吸附动力学曲线。如图 6(a) 所示, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量在 4 h 内急剧增加, 其中, 在吸附时间为 50、100、150 和 200 min 时, 其吸附量分别可达到饱和吸附量的 60.22%、73.12%、84.41% 和 90.65%。当吸附 10 h 后, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量变化趋势逐渐平缓。采用准一级模型、准二级模型和 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对 SZCCO 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的动力学进行拟合, 拟合结果如表 4 所示。准二级动力学模型 ($R^2=0.99$) 比准

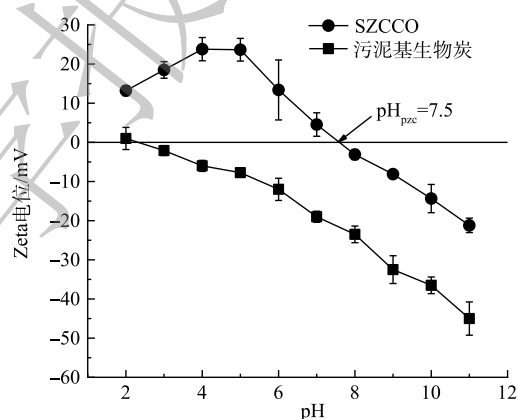


图 4 不同 pH 下 SZCCO 的 Zeta 电位

Fig. 4 Zeta potential of SZCCO at different pH

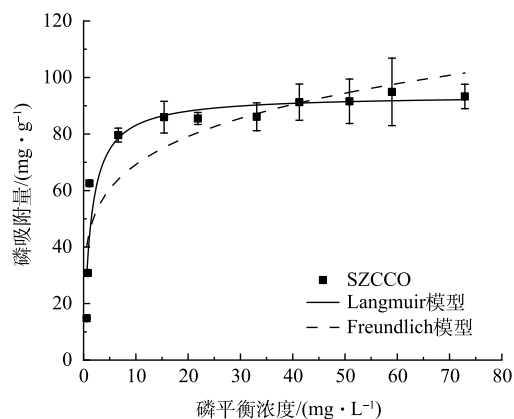


图 5 SZCCO 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of SZCCO

一级动力学模型 ($R^2=0.97$) 更符合实际的动力学过程, 说明吸附过程以化学吸附为主。Weber-Morris 颗粒内扩散模型的拟合结果进一步解释了吸附的速率控制因素。如图 6(b) 所示, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附过程可分为 3 个阶段: 第 1 阶段 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 通过边界层扩散到 SZCCO 表面, 这一

表 3 SZCCO 吸附等温线拟合参数
Table 3 Fitting parameters of SZCCO adsorption isotherm

Langmuir			Freundlich		
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R_L^2	$K_F/((\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-n})$	$1/n$	R_F^2
93.78	0.78	0.90	172.83	0.19	0.77

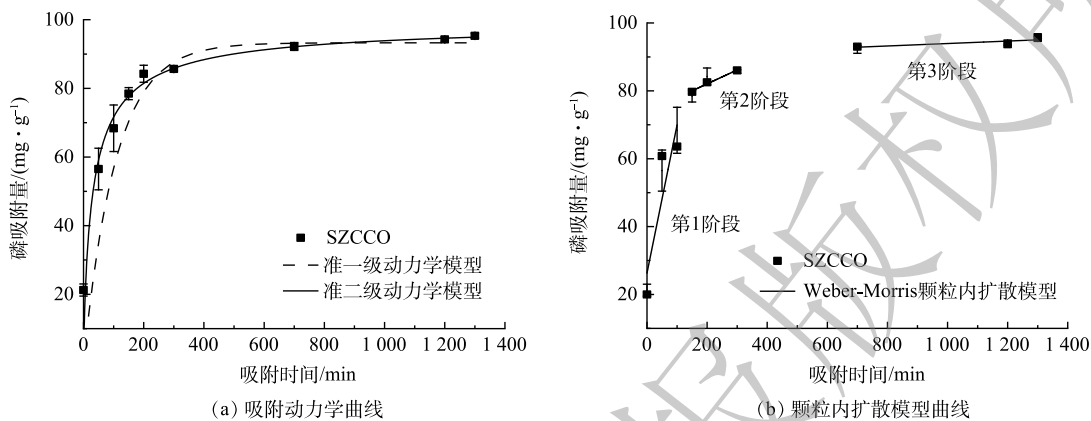


图 6 SZCCO 的吸附动力学曲线和颗粒内扩散模型曲线
Fig. 6 Adsorption kinetics curve and Weber-Morris model of SZCCO

表 4 SZCCO 吸附动力学拟合参数
Table 4 Fitting parameters of SZCCO adsorption kinetics

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1})$	R^2
93.86	6.18	0.97	99.50	0.50	0.99

Weber-Morris 粒子内扩散模型								
$k_{p1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5})$	R_1^2	C_1	$k_{p2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5})$	R_2^2	C_2	$k_{p3}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5})$	R_3^2	C_3
0.44	0.80	26.33	0.41	0.98	73.85	0.003 6	0.64	90.33

阶段吸附速率最快; 第 2 阶段 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 进入 SZCCO 内部被吸附, 这一阶段的吸附速率小于第 1 阶段, 主要是由于表面吸附位点减少以及静电斥力和内部传质阻力的增大; 第 3 阶段 SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附速率最慢, 这是由于吸附位点逐渐达到饱和。3 个阶段直线的截距均不为 0, 表明该吸附过程为颗粒内扩散和液膜扩散共同主导。

3) pH 的影响。pH 对水—固界面的物理化学相互作用有重要影响^[23]。图 7 为不同 pH 对 SZCCO 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的影响及磷酸根的分布图。如图 7(a) 所示, 在 $\text{pH}=3.0$ 时, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量达到最大值, 为 $109.91\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当 pH 进一步增加到 7.0 时, SZCCO 的吸附量下降至 $87.00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着 pH 增加至碱性 ($8.0\sim 11.0$), SZCCO 的吸附量呈近似线性下降趋势, 最终降至 $46.29\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种变化趋势与 SZCCO 的 Zeta 电位变化趋势一致 (图 4)。

如图 7(b) 所示, $\text{pH}=2.0$ 时, H_3PO_4 是磷酸盐存在的主要形态, 尽管此时 SZCCO 上的 -OH 基团被质子化, 但与 H_3PO_4 无法发生静电吸附, 而且 SZCCO 上功能金属的溶解释放会降低其吸附量, 因此, 吸附量处于较低水平。随着 pH 由 2.0 增加到 3.0, 磷酸根以 H_2PO_4^- 为主, 在 SZCCO 质子化基团与 H_2PO_4^- 的静电吸引作用以及表 -OH 与 H_2PO_4^- 配体下, 磷吸附量提升至最高, 此时, 溶液 pH 提高也表明 SZCCO 表面 -OH 与 H_2PO_4^- 配体交换后释放到水溶液中^[24]。在 $\text{pH}=4.0\sim 7.0$ 内, HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 共存, SZCCO 表面的 CO_3^{2-} 与溶液中 H^+ 结合, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附由静电作用和配体交换两种作用主导, 但 Zeta 电位的下降导致这一阶段吸附量有所下降, 这一阶段 pH 的升高一方面是由于 -OH 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 配体交换释放到水溶液中, 另一方面

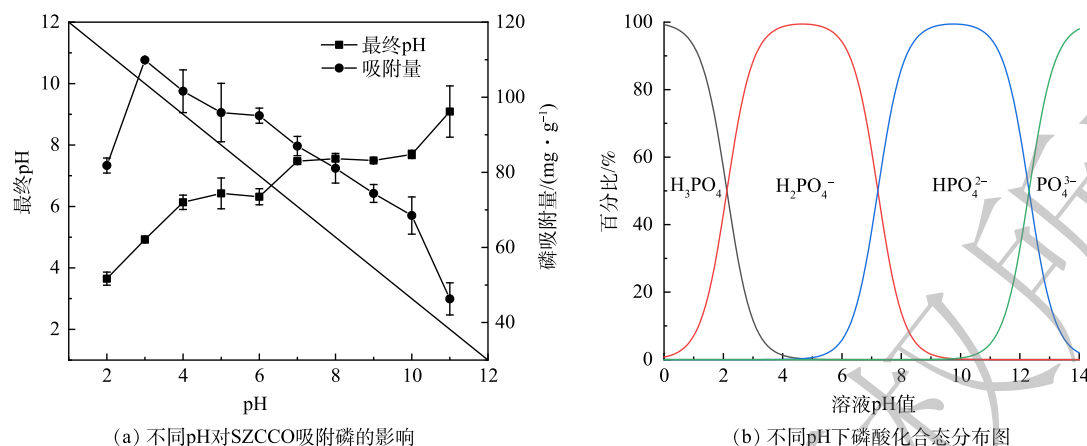


图 7 不同 pH 对 SZCCO 吸附磷的影响及磷酸化合态分布图

Fig. 7 Influence of pHs on phosphorus adsorption by SZCCO and phosphorus species distribution at different pHs

是由于配体交换产生的 CO_3^{2-} 与溶液中的 H^+ 结合生成 HCO_3^- , 导致了 H^+ 减少。随着 pH 进一步升高, 溶液变为碱性, SZCCO 表面呈现负电性 (图 4), 此时 OH^- 与 PO_4^{3-} 所占比例逐渐增加, 由于静电排斥和 OH^- 的竞争, 磷吸附量进一步下降, 当 pH 升高至 11.0 时, 静电排斥以及 OH^- 的竞争十分显著, 磷吸附量急剧下降。但此时 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 之间仍可以进行配体交换, 同时, SZCCO 表面 Ce、Zr 与 PO_4^{3-} -P 之间的 lewis 酸碱作用也可以部分抵消其吸附量的下降^[25]。这一阶段溶液中 pH 降低的主要原因是 OH^- 与 PO_4^{3-} 竞争吸附位点, 导致 OH^- 减少^[26]。

4) 共存物质的影响。共存物质对 SZCCO 吸附 PO_4^{3-} -P 影响的结果如图 8 所示。可见, 高浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、HA 和三种浓度的 SO_4^{2-} 均会对 SZCCO 吸附 PO_4^{3-} -P 产生抑制作用。其中, Cl^- 和 NO_3^- 在静电作用下会与材料表面基团形成外表面络合物^[27], 与 PO_4^{3-} -P 竞争吸附位点, 导致吸附量下降。 HCO_3^- 会水解产生 OH^- , 不仅与 PO_4^{3-} -P 竞争吸附位点, 也会使溶液 pH 升高, 不利于 PO_4^{3-} -P 的吸附, 此外, HCO_3^- 的存在也会改变 SZCCO 表面 CO_3^{2-} 的解离平衡, 进而影响其与 PO_4^{3-} -P 的配体交换作用^[19]。 SO_4^{2-} 带 2 个负电荷, 相较于带 1 个负电荷的 H_2PO_4^- , 与 SZCCO 之间的静电作用更为显著; 另一方面, SO_4^{2-} 的离子半径 (0.230 nm) 与 H_2PO_4^- 的离子半径 (0.238 nm) 接近, 更容易与 H_2PO_4^- 竞争活性位点^[28]。HA 是芳香族化合物, 表面有很多带负电的官能团, 会与 PO_4^{3-} -P 竞争吸附位点^[29], 同时 HA 也会与金属形成络合物降低 PO_4^{3-} -P 的吸附^[30]。

5) 再生与重复利用。再生能力是评价吸附剂质量的重要因素, 因此, 本实验采用 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 分别和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 组合成混合液作为再生液对吸附饱和的 SZCCO 进行脱附再生, 其中使用 NaOH+NaCl、NaOH+ Na_2CO_3 和 NaOH+ NaHCO_3 作为再生液的脱附率分别为 88.33%、90.47% 和 96.50%。可见, 采用 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 再生液

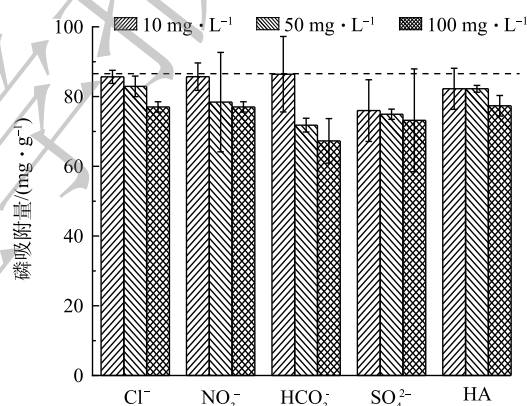
注: 虚线为没有共存物质时SZCCO对 PO_4^{3-} -P的最大吸附量。

图 8 共存物质对 SZCCO 吸附磷的影响

Fig. 8 Influence of co-existing substances on phosphorus adsorption by SZCCO

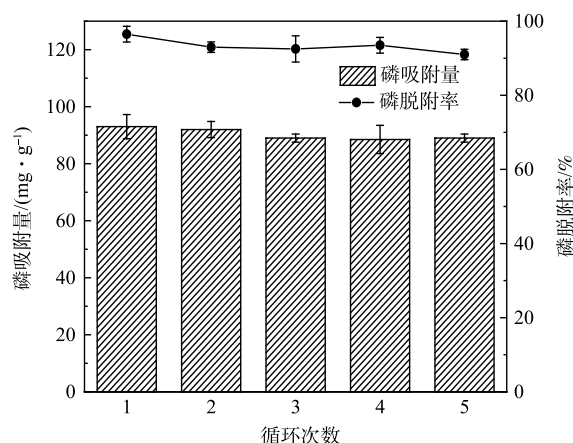


图 9 SZCCO 的再生和重复利用性能

Fig. 9 Regeneration and recycle behaviors of SZCCO

的脱附效果最好。

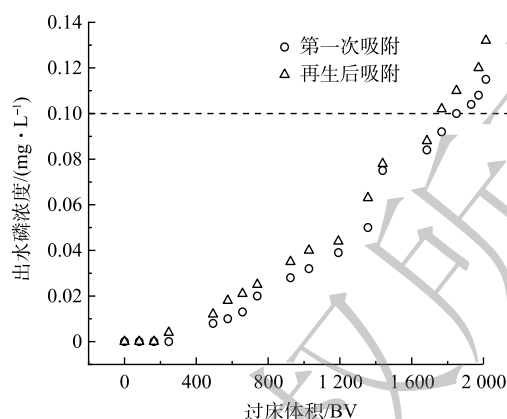
图 9 为 SZCCO 对低浓度磷废水 ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的多次吸附/再生效果图。如图 9 所示, 在 5 次吸附/再生循环中, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量和使用 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 再生液进行解吸的脱附率分别为 93.48、91.84、89.73、88.50、89.42 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 96.50%、93.00%、92.42%、93.14%、91.22%。结果表明, SZCCO 经过 5 次再生与重复利用, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量略有下降, 但依然保持在初始吸附量的 95% 左右, 表现出良好的吸附再生性能, 证明了 SZCCO 在工程应用上具有很好的实用性。

6) SZCCO 吸附柱的动态运行。在含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、HA 等竞争离子的 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液中进行动态吸附柱实验。SZCCO 的吸附穿透曲线如图 10 所示, SZCCO 第 1 次吸附的穿透体积为 1 849 BV, 动态吸附量为 $44.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附后的 SZCCO 在再生液中脱附 12 h 后, 再次进行穿透实验, 其穿透体积较第一次吸附略有下降, 但仍稳定在 1 767 BV ($43.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。因此, SZCCO 是一种有效且稳定的除磷吸附剂, 具有潜在的实际应用价值。

2.4 SZCCO 吸附机理

由吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 后 SZCCO 的 XRD 图谱 (图 2(b)) 分析可知, 其衍射峰在 20° 、 30° 、 40° 、 50° 出现的尖峰与 CePO_4 和 $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ 的标准图谱相匹配, 表明 PO_4^{3-} 成功吸附到 SZCCO 表面。此外, 原始 SZCCO 的等电点 (pH_{pzc}) 为 7.5, 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 后 SZCCO 在 $\text{pH}=7.5$ 时的 Zeta 电位为 -10.68 mV , 该 Zeta 电位的下降应该是 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附到 SZCCO 表面导致的。

此外, 由 SZCCO 的 FTIR 光谱 (图 11(a)) 所示, 吸附前, 在 1550 cm^{-1} 、 1411 cm^{-1} 出现的吸附峰分别



注: 虚线为出水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度达到 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (地表水二类标准(GB3838-2002))。

图 10 SZCCO 吸附穿透曲线

Fig. 10 The breakthrough curve of SZCCO

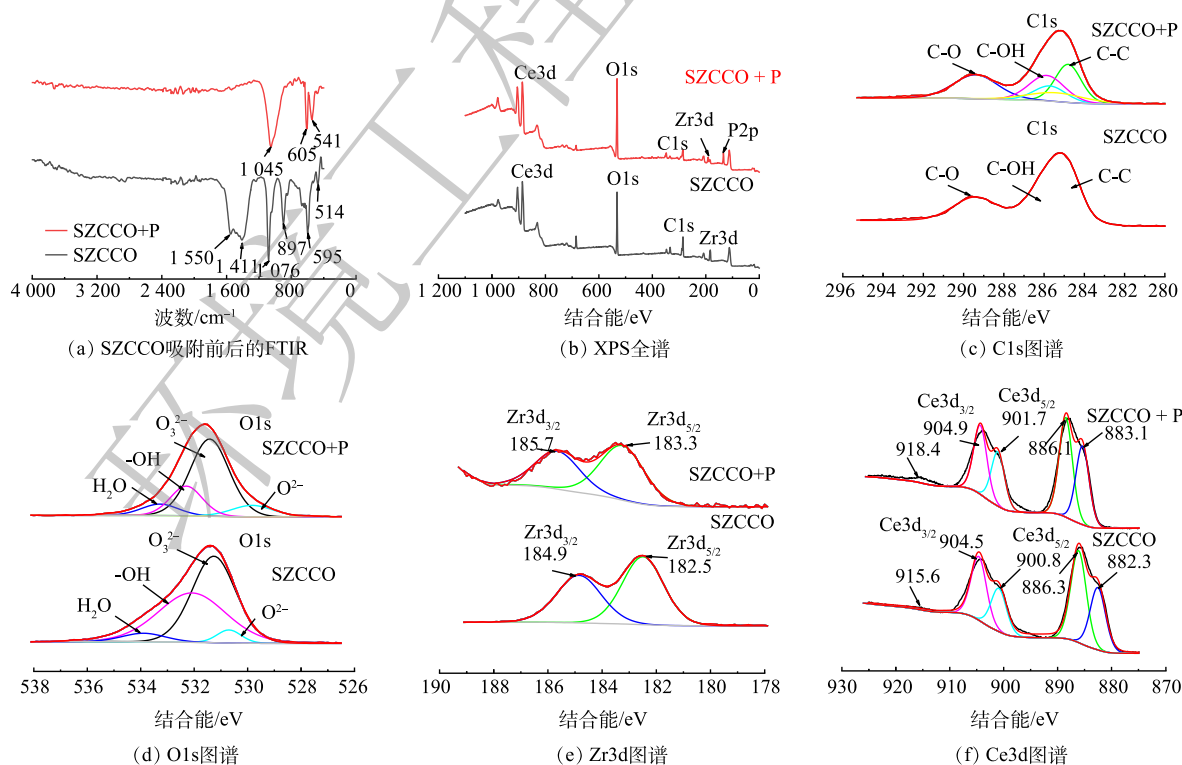


图 11 SZCCO 吸附前后的 FTIR 和 XPS 全谱、C1s、O1s、Zr3d 和 Ce3d 的分峰图谱

Fig. 11 FTIR spectra and XPS full spectra, C1s, O1s, Zr3d and Ce3d before and after $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ absorbed SZCCO

来自污泥基生物炭中醛基 ($-\text{COH}$) 或酮基 ($-\text{COR}$) 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动^[31], $1\,076\text{ cm}^{-1}$ 和 897 cm^{-1} 处的对称收缩峰是污泥基生物炭中 CO_3^{2-} ($\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$) 的弯曲振动峰^[32], 595 cm^{-1} 和 514 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\text{Ce}-\text{O}$ 键和 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的特征峰^[33-34], 表明生物炭表面负载了 Ce、Zr 金属氧化物形态或碳酸形态化合物。吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 后, $1\,550$ 、 $1\,411$ 、 $1\,076$ 和 897 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 特征峰和 595 cm^{-1} 和 514 cm^{-1} 处的 $\text{Ce}-\text{O}$ 、 $\text{Zr}-\text{O}$ 特征峰均彻底消失, 新出现的 $1\,045$ 、 541 和 605 cm^{-1} 处的吸收峰均对应于 $\text{P}-\text{O}$ 的拉伸振动^[32, 35], 表明 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 与 SZCCO 表面的 Ce、Zr 的氧化物形态或 CO_3^{2-} 形态发生了配体交换^[36]。

为了进一步研究 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 与 SZCCO 之间的相互作用, 对 SZCCO 的 XPS 光谱进行了分析, 吸附前后的全谱、 $\text{Cl}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{Zr}3\text{d}$ 和 $\text{Ce}3\text{d}$ 的精细谱图如图 11(b)~(f) 所示。其中, 结合能在 886 、 533 、 285 和 183 eV 处的峰分别为 $\text{Ce}3\text{d}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{Cl}1\text{s}$ 和 $\text{Zr}3\text{d}$; 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 后的 SZCCO, 在 134.7 eV 处检测到 $\text{P}2\text{p}$ 的特征峰, 证实了 SZCCO 表面成功捕获了 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 。由图 11(c) 所示, 284.8 eV 出现的最强峰代表 $\text{C}=\text{C}$, 表明 SZCCO 具有丰富的石墨化结构^[26], 位于 285.9 、 288.5 eV 处的峰代表了 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{COO}$ 的峰, 表明 C 与 O 的不同结合形式, 这也与图 11(d) 基本一致。图 11(d) 中, 吸附后, $-\text{OH}$ 和 CO_3^{2-} 所占比例有所下降, 这一现象也说明 SZCCO 表面 $-\text{OH}$ 和 CO_3^{2-} 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 发生了配体交换作用。SZCCO 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 后, Ce 和 Zr 的结合能向更高的位置偏移 (图 e~f), 表明 Zr、Ce 均参与了吸附过程^[37]。

再生后 SZCCO 的 XRD 图谱如图 2(c) 所示, 其中 CePO_4 和 $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ 的晶相消失, 出现了 $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 和 ZrO_2 的晶相, 这表明 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在 SZCCO 材料表面解吸。但再生后 SZCCO 的 XRD 图谱中 ZrO_2 、 $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 的特征峰比原始 SZCCO 的宽, 相应的 $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 和 ZrO_2 的晶相趋向无定形结构; 同时, 再生后 SZCCO 在 $\text{pH}_{\text{pzc}}=7.5$ 时 Zeta 电位为 0.158 mV , 稍高于原始 SZCCO 等电点下的 Zeta 电位。

3 结论

1) 成功制备了 Ce-Zr 双金属负载污泥基生物炭 SZCCO, 其对水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的饱和吸附量为 $93.78\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吸附动力学符合准二级动力学模型, SZCCO 在较宽的 pH 范围内呈现出良好的吸附性能, 且常见的共存物质对其吸附均无较大影响。

2) 经 5 次吸附-再生循环, SZCCO 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量仍保持在初始吸附量的 95% 左右, 表现出良好的吸附特性。

3) SZCCO 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的主要机制是库伦吸引、材料表面 $-\text{OH}$ 和 CO_3^{2-} 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的配体交换。

参考文献

- [1] 李小林, 王毅力. 载铜磁性水凝胶吸附剂对水中磷酸根的吸附性能研究, 2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集 (第二卷)[C]. 中国环境科学学会, 西安, 2019.
- [2] CORDELL D, DRANGERT J, WHITE S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought[J]. *Global Environmental Change*, 2009, 19(2): 292-305.
- [3] 蒋松竹, 郭黎卿, 尹训飞, 等. 美国污水处理厂深度除磷技术分析[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(3): 102-106, 110.
- [4] LI Y, MA J, YU M, et al. Carbon felt (CF) acted as an "ionic capacitor" to enhance flow electrode capacitive deionization (FCDI) desalination performance[J]. *Desalination*, 2024, 575: 117341.
- [5] DI CAPUA F, DE SARIO S, FERRARO A, et al. Phosphorous removal and recovery from urban wastewater: Current practices and new directions[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 823: 153750.
- [6] LOGANATHAN P, VIGNESWARAN S, KANDASAMY J, et al. Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(8): 847-907.
- [7] 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*, (Lausanne, Switzerland : 1996). 2021, 413: 127530.
- [8] LIU H, SHAN J, CHEN Z, et al. Efficient recovery of phosphate from simulated urine by Mg/Fe bimetallic oxide modified biochar as a potential resource[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 784: 147546.
- [9] SHENG X, CHEN S, ZHAO Z, et al. Metal element-based adsorbents for phosphorus capture: Chaperone effect, performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2024, 352: 141350.
- [10] SU Y, YANG W, SUN W, et al. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nano adsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 270-279.
- [11] 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* (Lausanne, Switzerland : 1996), 2021, 405: 126649.
- [12] 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 \(Oxford\)](#), 2020, 256: 127056.
- [13] KAJJUMBA G W, FISCHER D, RISSO L, et al. Application of cerium and lanthanum coagulants in wastewater treatment—A comparative assessment to magnesium, aluminum, and iron coagulants[J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 2021, 426: 131268.
- [14] 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 (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 2021, 425: 128894.
- [15] TANG Q, SHI C, SHI W, et al. Preferable phosphate removal by nano-La(III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: Role of the host pore structure and point of zero charge[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 511-520.
- [16] ZHANG C, LI Y, WANG F, et al. Performance of magnetic zirconium-iron oxide nanoparticle in the removal of phosphate from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1783-1792.
- [17] LI X, WANG Y, DONG S, et al. Tuning the lanthanum hydrolysis induced assembly process using long linear chains with $-N^+(CH_3)_3$ groups for efficient phosphate removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138713.
- [18] WANG Z, XING M, FANG W, et al. One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 67-77.
- [19] 刘晨阳, 王毅力, 李小林, 等. Fe_3O_4 负载非晶态(碳酸)氧化锆复合材料对磷的吸附性能及机理[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(4): 1133-1144.
- [20] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 磁性生物炭对水体中对硝基苯酚的吸附特性[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 170-178.
- [21] 张妍. 镁改性污泥炭对水体中氮磷吸附性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2023.
- [22] 李秀玲, 宾冰, 龚盈盈, 等. 铁锰改性桑枝生物炭的构筑及对水体磷的吸附[J]. *工业水处理*, 2024.
- [23] DRENKOVA-TUHTAN A, SCHNEIDER M, FRANZREB M, et al. Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe_3O_4/SiO_2 particles with magnetic harvesting[J]. *Water Research (Oxford)*, 2017, 109: 77-87.
- [24] HUANG W, LI D, LIU Z, et al. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $La(OH)_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 2014, 236: 191-201.
- [25] DONG S, WANG Y, ZHAO Y, et al. $La^{3+}/La(OH)_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study[J]. *Water Research*, 2017, 126: 433-441.
- [26] 马锋锋, 郑旭东, 张建, 等. 污泥生物炭对水体中磷的吸附[J]. *中国环境科学*, 2024, 44(3): 1347-1356.
- [27] LI X, WANG Y, LI J, et al. Rapid and selective harvest of low-concentration phosphate by $La(OH)_3$ loaded magnetic cationic hydrogel from aqueous solution: Surface migration of phosphate from $-N^+(CH_3)_3$ to $La(OH)_3$ [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 800: 149418.
- [28] LI R, WANG J J, ZHOU B, et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios[J]. *Science of the total environment*, 2016, 559: 121-129.
- [29] KOILRAJ P, SASAKI K. Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies[J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 2017, 317: 1059-1068.
- [30] LÜRLING M, WAAJEN G, VAN OOSTERHOUT F. Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication[J]. *Water Research*, 2014, 54: 78-88.
- [31] QI Z, JOSHI T P, LIU R, et al. Synthesis of Ce(III)-doped Fe_3O_4 magnetic particles for efficient removal of antimony from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 193-204.
- [32] QU J, AKINDOLIE M S, FENG Y, et al. One-pot hydrothermal synthesis of $NaLa(CO_3)_2$ decorated magnetic biochar for efficient phosphate removal from water: Kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and reusability exploration[J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 2020, 394: 124915.
- [33] BANI-SALAMEH A A, AHMAD A A, ALSAAD A M, et al. Synthesis, Optical, Chemical and Thermal Characterizations of PMMA-PS/ CeO_2 Nanoparticles Thin Film[J]. *Polymers*, 2021, 13(7): 1158.
- [34] SHANG Y, XU X, QI S, et al. Preferable uptake of phosphate by hydrous zirconium oxide nanoparticles embedded in quaternary-ammonium Chinese reed[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 496: 118-129.
- [35] ZHANG X, SUN F, HE J, et al. Robust phosphate capture over inorganic adsorbents derived from lanthanum metal organic frameworks[J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 2017, 326: 1086-1094.
- [36] XIE J, WANG Z, LU S, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 2014, 254: 163-170.
- [37] FANG L, WU B, LO I M C. Fabrication of silica-free superparamagnetic $ZrO_2@Fe_3O_4$ with enhanced phosphate recovery from sewage: Performance and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 2017, 319: 258-267.

(责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism of PO_4^{3-} -P adsorption in water on Ce-Zr loaded sludge-based biochar

GUO Zhiyue¹, WANG Yili^{1,*}, LIU Chenyang², LI Xiaolin³, TAO Xue^{4,*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, Tianjin 300192, China; 3. Department of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University of Energy, Shanxi 030606, China; 4. Department of Resources and Environment, Moutai Institute 564507, China

*Corresponding author, E-mail: wangyilimail@126.com

Abstract The shortage of phosphorus resources and the eutrophication caused by the discharge of wastewater containing phosphorus are the hot issues at present. In this study, a type of SZCCO adsorbent (Zr-Ce CO_3^{2-} sludge-based biochar) was synthesized with sludge-based biochar as the carrier and Ce-Zr bimetallic loading by a solvothermal method. XRD(X-ray diffraction), SEM(Scanning Electron Microscope), FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) and other advanced instruments were used to characterize the SZCCO. The isotherm, kinetics and influencing factors of PO_4^{3-} -P adsorption on the SZCCO were studied, and the corresponding adsorption mechanism was analyzed. The results indicate that the isotherm models of SZCCO adsorption to PO_4^{3-} -P conforms to Langmuir model, and the fitted maximum adsorption capacity can reach $93.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption kinetics curve conforms to the pseudo-second-order models, suggesting that PO_4^{3-} -P adsorption on the SZCCO could be controlled by the chemical adsorption. Within the pH range of 2.0~10.0, the adsorption capacity remained above $70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The coexistence of Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- and humic acid (HA) has slight effect on the adsorption of PO_4^{3-} -P, indicating that SZCCO has a good adsorption selectivity towards PO_4^{3-} -P. After 5 cycles of adsorption regeneration, its adsorption capacity still remained around 95% of the initial adsorption capacity, indicating the strong reusability of SZCCO; the regenerated SZCCO was characterized by XRD, $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ and ZrO_2 occurred on it. The adsorption column with SZCCO as the packing material was used to treat the effluent of the secondary settling tank with the initial PO_4^{3-} -P mass concentration of $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the penetration volume could reach~1849 BV, and the dynamic adsorption capacity was~ $44.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Compared with the Zeta potential, FTIR, and XPS spectra of SZCCO before and after adsorption, the main adsorption mechanism to PO_4^{3-} -P is electrostatic interaction and ligand exchange between surface $-\text{OH}$ and PO_4^{3-} -P or surface CO_3^{2-} and PO_4^{3-} -P, and the ligand exchange products are CePO_4 and $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$.

Keywords sludge-based biochar; Ce Zr bimetallic loading; PO_4^{3-} -P; electrostatic interaction; ligand exchange