



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201912048

中图分类号 X703

文献标识码 A

魏婷, 牛丽君, 张光明, 等. 三元复合吸附剂 Ce-Zr-Zn 对水中低浓度磷的吸附性能及其机理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 2938-2945.

WEI Ting, NIU Lijun, ZHANG Guangming, et al. Performance and mechanism of adsorption of low concentration phosphate in water by Ce-Zr-Zn ternary composite adsorbent[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 2938-2945.

## 三元复合吸附剂 Ce-Zr-Zn 对水中低浓度磷的吸附性能及其机理

魏婷<sup>1</sup>, 牛丽君<sup>1</sup>, 张光明<sup>2,\*</sup>, 张涛<sup>1</sup>, 张毅<sup>3</sup>, 邹志国<sup>3</sup>

1. 中国人民大学环境学院, 北京 100872

2. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300130

3. 山东公用同太环保科技有限公司, 济宁 277200

第一作者: 魏婷(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 深度除磷。E-mail: 2018101881@ruc.edu.cn

\*通信作者: 张光明(1973—), 女, 博士, 教授。研究方向: 高级氧化技术等。E-mail: zgm@ruc.edu.cn

**摘要** 为缓解水体富营养化问题, 通过沉淀法合成了新型的三元复合吸附剂 Ce-Zr-Zn, 且将其用于除磷研究。结合 XRD、SEM、BET、XPS 和 FT-IR 表征分析, 研究了其对水中低浓度磷的吸附性能及可能的吸附机理。结果表明: Ce-Zr-Zn 具有优异的除磷特性, 磷的去除率可高达 96%, 出水磷浓度低于  $0.045 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 其对磷酸盐的最大吸附容量为  $66.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 磷酸盐吸附过程符合拟二级动力学模型和 Freundlich 模型。此外, 吸附剂具有较宽的 pH 适用范围(3~9)和良好的磷酸盐选择性。机理分析结果表明, 配位体交换和静电吸附是该吸附剂除磷的主要原因。以上结果可为该材料用于水体深度除磷提供参考。

**关键词** 除磷; Ce-Zr-Zn; 吸附性能; 机理

水体富营养化是严重的水质污染问题, 磷是导致水体富营养化的主要营养元素<sup>[1]</sup>。为抑制藻类生长, 水体中磷浓度应控制在一个较低的范围( $<0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>。但 A/A/O 等污水处理工艺对磷的去除效果并不理想, 出水磷浓度一般在  $0.5 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[3-4]</sup>。因此, 需要深度除磷, 以进一步降低水中的磷浓度。

吸附法是一种常用的水处理方法, 与其他深度除磷方法(如纳滤/反渗透<sup>[5]</sup>、离子交换<sup>[6]</sup>和人工湿地<sup>[7]</sup>等)相比, 具有操作简便、出水水质优和运行稳定等优势<sup>[8-10]</sup>。在除磷吸附剂中, 金属复合吸附剂有较强的磷酸盐吸附特性<sup>[11-13]</sup>, 其可融合单金属的优势, 且能够展现出不同于单金属的物理化学特性, 如较大的比表面积和零电位点( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )等, 在一定程度上提高了对磷酸盐的吸附性能<sup>[14-15]</sup>。LYU 等<sup>[12]</sup>合成了 Fe-Al-Mn 复合吸附剂, 他们在 Fe-Mn 的基础上引进了氧化铝, 提高了吸附剂的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  和除磷性能。HAO 等<sup>[13]</sup>合成了 La-Fe 复合吸附剂, 发现 Fe 的掺杂提高了吸附剂的除磷性能及其分离能力。

铈和铅基吸附剂具有环境友好、抗酸碱能力强、稳定性高等优势, 其对磷酸盐具有优良的去

收稿日期: 2019-12-08; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110); 山东省重点研发计划(2018CXGC1007)

除能力和较高的选择性<sup>[16-18]</sup>。SU等<sup>[18]</sup>制备的Ce-Zr复合吸附剂具有较佳的磷吸附容量和选择性,但其 $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 仅为3.9,当pH接近中性时,磷的去除率急剧下降,最低降至55%,而水的pH通常为中性,影响其实际应用。ZnO是常用的金属氧化物,除磷性能良好,且具有高的零电位点( $\text{pH}_{\text{pzc}}=9.5$ )<sup>[19]</sup>。将ZnO掺杂至Ce-Zr中,可望有效改善吸附剂 $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ,提高pH使用范围和除磷能力。因此,本研究制备了一种新型的Ce-Zr-Zn复合吸附剂,结合XRD、SEM、BET、XPS和FT-IR等分析表征手段,研究了其深度除磷的吸附性能和相关机理,旨在寻找一种理想的除磷吸附剂,并为该材料用于水体深度除磷提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、六水合硝酸铈( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、八水合氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )和碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )等均为分析纯或优级纯,溶液配置均使用去离子水。

### 1.2 吸附剂的制备

将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以1:1:1的摩尔比溶解在200 mL去离子水中,混合均匀,使用氢氧化钠,缓慢调节溶液pH至10.8,再分别搅拌3 h和陈化24 h。多次水洗沉淀,收集沉淀,烘箱干燥12 h,随后在400 °C焙烧2 h,研磨获得吸附剂。单一金属氧化物的制备方法和步骤与上述方法相同。

### 1.3 实验步骤

在进行吸附实验时,将磷溶液置于烧杯中,加入吸附剂并搅拌,间隔一定时间,采用钼酸铵分光光度法测定水中磷酸盐的浓度。除在pH对除磷效果影响的实验中调节了溶液pH外,其他实验均未对溶液的pH进行调节。实验均重复3次。

在进行除磷效果实验时,设置初始磷浓度分别为0.5、1和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应时间为6 h;在进行不同金属氧化物除磷效果实验时,调整初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应时间为6 h;在进行吸附动力学实验时,调整初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,测定不同时间间隔下的磷浓度;在进行等温线实验时,调整吸附剂投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,测定不同初始磷浓度( $0.5 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )下的平衡磷浓度,并计算磷吸附量;在进行pH影响实验时,采用 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{NaOH}$ 调节溶液pH为3~11,初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应时间为6 h;在进行离子影响实验时,选择4种典型离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ ),每一种离子浓度分别0.1、1、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应时间为6 h。

### 1.4 分析方法

使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6301F, 日本)分析吸附剂形貌;使用比表面积及孔径分析仪(ASAP 2460 analyzer, Mike, 美国)分析测定吸附剂比表面积;使用纳米粒度及Zeta电位仪(ZS90, 中国)分析吸附剂的粒径;使用X射线衍射仪(XRD, D/max-2500/PC, 日本)分析吸附剂的晶体结构;使用傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR, X70, 德国)表征吸附剂表面的官能团;使用X射线光电子光谱(XPS, ESCALAB 250Xi, 美国)定性分析吸附剂中元素;吸附剂零电位点的测定参照文献中的方法<sup>[20]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ce-Zr-Zn 吸附剂的表征

图1(a)是Ce-Zr-Zn的XRD图谱,在衍射角 $2\theta$ 分别为 $31.73^\circ$ 、 $34.4^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.5^\circ$ 、 $62.8^\circ$ 、 $66.3^\circ$ 、 $67.9^\circ$ 和 $69.0^\circ$ 出现吸附剂的特征衍射峰,与标准卡JCPDS NO. 80-0075的衍射峰一致,这说明

在吸附剂中存在氧化锌。在XRD图谱中没有明显的铈和锆的衍射峰,这可能是由于含有铈和锆的化合物在吸附剂上是均匀分散或非晶体结构所致<sup>[8]</sup>。吸附剂表面粗糙不规则(图1(c)和图1(d)),其比表面积、孔容和孔径分别为 $65.769\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.065\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.833\text{ nm}$ (图1(b))。吸附剂的比表面积均高于 $\text{ZnO}$  ( $25\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[21]</sup>和 $\text{ZrO}_2$  ( $8.83\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[22]</sup>,这有利于吸附剂对磷酸盐的吸附。

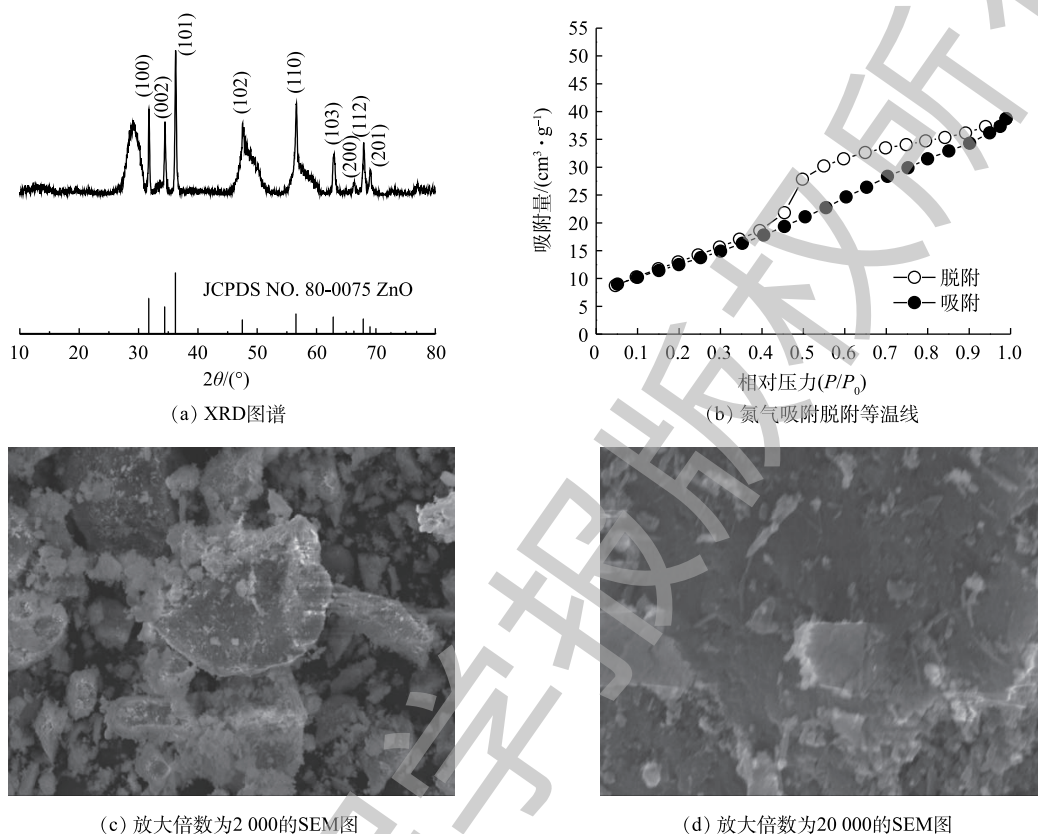


图1 Ce-Zr-Zn 吸附剂 XRD 图、氮气吸附脱附等温线及 SEM 图

Fig. 1 XRD pattern,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm and SEM images of the Ce-Zr-Zn ternary composite adsorbent

## 2.2 Ce-Zr-Zn 吸附特性

图2反映了Ce-Zr-Zn和不同金属氧化物的除磷效果。图2(a)为Ce-Zr-Zn的除磷效果。由图2(a)可知,当进水磷浓度低于 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率高达96%,出水磷残余量小于 $0.045\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。但随着

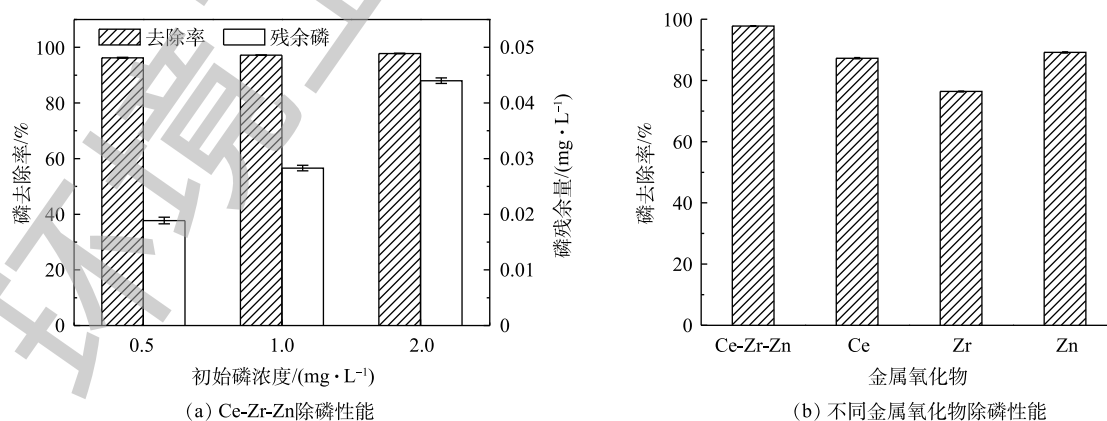


图2 Ce-Zr-Zn 和不同金属氧化物的除磷性能

Fig. 2 Phosphate removal performance of Ce-Zr-Zn and different metal oxides

初始磷浓度的增加，出水磷浓度也会相应上升。SHI 等<sup>[8]</sup>和 SU 等<sup>[18]</sup>也报道了类似的结果。图 2(b) 为不同金属氧化物的除磷性能，Ce-Zr-Zn 的除磷性能优于单一的金属氧化物，其除磷性能由大到小为 Ce-Zr-Zn>Zn>Ce>Zr。这表明金属复合物更利于提高吸附剂的除磷性能。

图 3 反映了 Ce-Zr-Zn 吸附磷酸盐的拟合结果。使用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型<sup>[8]</sup>对吸附过程进行了拟合，得到图 3(a) 所示的拟合曲线。吸附剂吸磷初期速率快，随后进行吸附缓慢，直至 6 h 后达到平衡。动力学参数见表 1，基于拟合的相关参数 ( $R^2$ )，可判断该过程更符合拟二级动力学模型，速率常数为  $0.003 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ，以化学吸附为主<sup>[23]</sup>。这与 LYU 等<sup>[12]</sup>的研究结果相似，Fe-Al-Mn 的速率常数为  $0.004 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

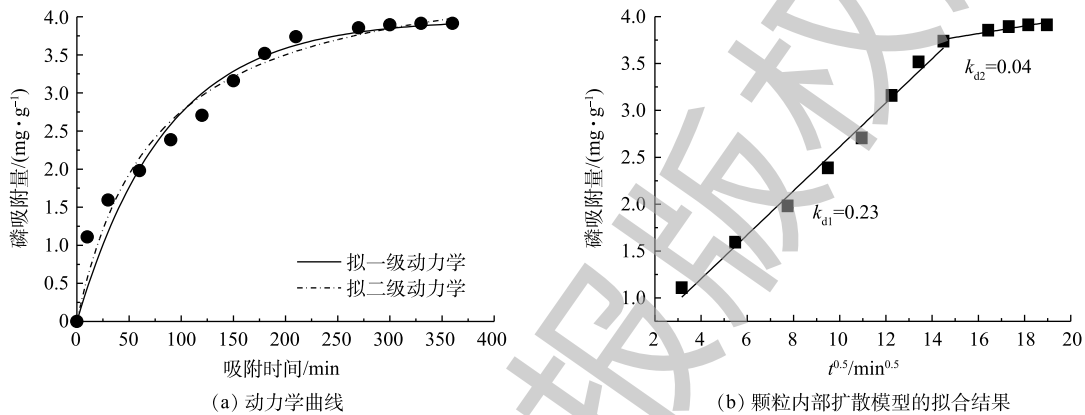


图 3 Ce-Zr-Zn 吸附磷酸盐的动力学曲线和颗粒内部扩散模型的拟合结果

Fig. 3 Phosphate adsorption kinetic curves by Ce-Zr-Zn and the intra-particle diffusion model fitting results

影响吸附速率的因素有很多，如吸附剂的比表面积、表面基团、表面电荷和孔结构等<sup>[8-10, 14]</sup>。为进一步研究吸附剂对磷吸附的机理，需要分析吸附过程的限速因素。采用颗粒内部扩散模型<sup>[8]</sup>对实验数据进行拟合，结果如图 3(b) 所示。发现吸附过程可分 2 个阶段：在第 1 阶段，Ce-Zr-Zn 表层的吸附位点被迅速占用，此限速步骤为膜扩散<sup>[24]</sup>；在第 2 阶段，随着 Ce-Zr-Zn 表层吸附位点达到饱和，磷酸根离子缓慢扩散至吸附剂内部位点完成吸附过程，吸附速率变得缓慢，此限速步骤为孔隙扩散<sup>[25]</sup>，这与实验拟合结果是一致的 ( $k_{d1} > k_{d2}$ )。

图 4 为 Langmuir 和 Freundlich 模型<sup>[8]</sup>拟合的结果，相关参数见表 2。由表 2 中的  $R^2$  可知，此过程更符合 Freundlich 模型，这表明吸附磷酸盐为多层吸附过程<sup>[17]</sup>。吸附剂饱和吸附容量为  $66.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，相比其他的吸附剂<sup>[12, 25-26]</sup>，Ce-Zr-Zn 具有更大的磷酸盐吸附量。

图 5(a) 为初始 pH 对磷去除效果的影响。在 pH 为 3~9 时，磷去除率基本不变，在 96% 以上；当 pH 为 10 和 11 时，磷的去除率有所下降，总体在 80% 以上。上述结果表明，Ce-Zr-Zn 吸附剂有较宽的 pH 适用范围。据报道，在

表 1 磷吸附动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for phosphate adsorption

拟一级动力学			拟二级动力学		
$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
0.012	3.96	0.956	0.003	4.79	0.968

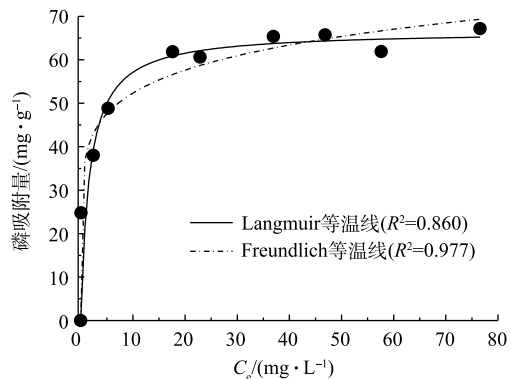


图 4 Ce-Zr-Zn 的磷酸盐吸附等温线

Fig. 4 Phosphate adsorption isotherm by Ce-Zr-Zn

碱性条件下,许多吸附剂对磷的去除率会出现显著下降。SU等<sup>[18]</sup>合成的 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 吸附剂,当溶液pH接近7时,磷去除率下降至50%左右;pH为10时,磷去除率仅有20%左右。HE等<sup>[24]</sup>合成了La-沸石吸附剂,当溶液pH一接近7时,磷去除率出现下降现象;pH为10时,磷去除率仅有20%左右。图5(b)为不同pH条件下的磷酸盐分布及比例。当pH为3~11时,磷酸盐在水中主要以 $H_2PO_4^-$ 和 $HPO_4^{2-}$ 为主。且 $H_2PO_4^-$ 比 $HPO_4^{2-}$ 有更低的吸附自由能,因此,在水中 $H_2PO_4^-$ 更容易被吸附剂吸附<sup>[8]</sup>。图5(c)为共存离子对磷去除效果的影响。当 $Cl^-$ 和 $NO_3^-$ 存在时,磷去除率在97%以上, $Cl^-$ 和 $NO_3^-$ 对磷去除的影响可忽略不计;而当 $SO_4^{2-}$ 和 $HCO_3^-$ 存在时,磷酸盐去除率有所下降,这可能是由于离子会竞争磷酸根离子的吸附位点<sup>[8]</sup>。综上所述,当 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 和 $HCO_3^-$ 存在时,磷的去除率保持在85%以上,以上结果表明吸附剂具有较好的磷酸盐选择性。

此外,考察了吸附剂循环再生能力,吸附剂用NaOH溶液( $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )再生,磷酸盐的脱附率可以达到90%,表现出好的脱附性能,可以循环再生。

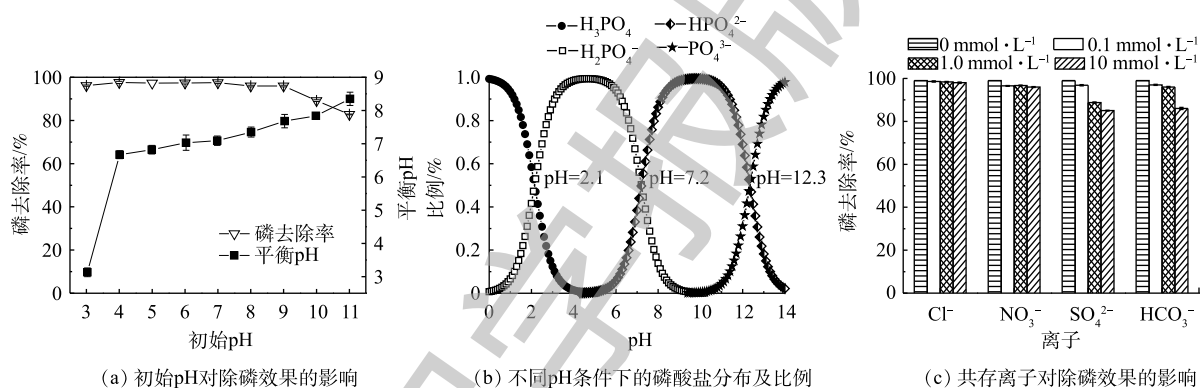


图5 初始pH对除磷效果的影响、不同pH条件下的磷酸盐的分布及比例和共存离子对除磷效果的影响

Fig. 5 Effects of initial pH on the phosphate removal performance, the distribution and ratio of phosphate species at different pH and effects of coexisting anions on the phosphate removal performance

### 2.3 Ce-Zr-Zn的吸附机理

图6为Ce-Zr-Zn吸附磷酸盐前后的FT-IR谱图。 $1641\text{ cm}^{-1}$ 和 $1637\text{ cm}^{-1}$ 为水分子中H—O—H的弯曲振动峰<sup>[8]</sup>。在吸附磷酸盐后,在 $1085\text{ cm}^{-1}$ 和 $557\text{ cm}^{-1}$ 处出现新峰,分别对应P—O的伸缩振动吸收峰和P—O—P的弯曲振动的吸收峰,表明磷酸盐被吸附在Ce-Zr-Zn表面;且相比 $KH_2PO_4$ 标准的P—O的伸缩振动吸收峰( $1101\text{ cm}^{-1}$ 处)和P—O—P的弯曲振动的吸收峰( $534\text{ cm}^{-1}$ 处),吸收峰频率发生了变化。分析原因是由于磷酸根离子在金属活性位点发生配位<sup>[8,14]</sup>、表面羟基与磷酸盐发生配位体交换<sup>[16,20,24]</sup>所致。

为进一步研究Ce-Zr-Zn复合吸附剂除磷机理,考察了吸附磷前后XPS能谱图。所有的峰基于 $C1s$ ( $284.6\text{ eV}$ 处)进行校正,结果如图7所示。由图7(a)可以看出,吸附剂包括 $Ce3d$ 、 $Zr3d$ 、

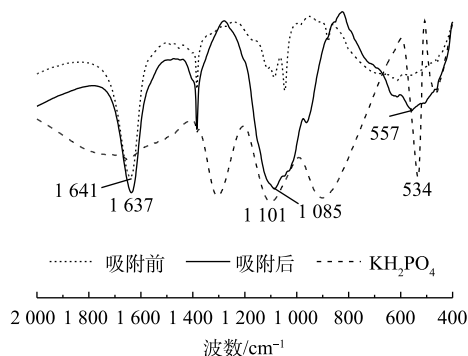


图6 Ce-Zr-Zn吸附磷酸盐前后的FT-IR图谱

Fig. 6 FT-IR spectras of Ce-Zr-Zn before and after phosphate adsorption

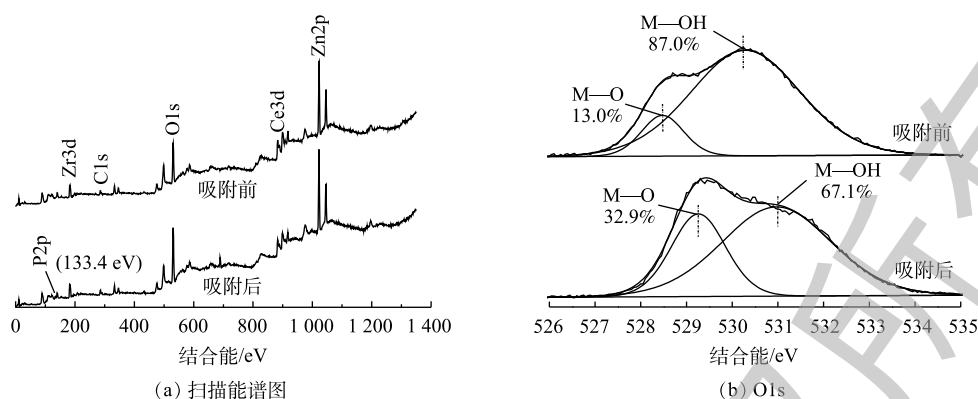


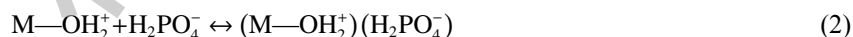
图 7 Ce-Zr-Zn 吸附磷酸盐前后的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of Ce-Zr-Zn before and after phosphate adsorption

Zn2p、Cl1s 和 O1s, 在吸附磷酸盐后, 在谱图 133.4 eV 处出现新峰, 该峰属于 P2p, 这表明磷酸盐被吸附在吸附剂表面。相比  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的标准 P2p 峰 (134.0 eV 处), 结合能迁移了 0.6 eV, 说明磷酸盐向更低的能量转换, 这表明磷酸盐在吸附剂表面形成了复合物<sup>[8,24]</sup>。

图 7(b) 为吸附剂吸附磷酸盐前后的 O1s 谱图。吸附前, O1s 谱图可以分为金属氧化物 (M—O) 和金属表面羟基 (M—OH) 2 个峰, 结合能分别在 529 eV 和 530.8 eV 处<sup>[10]</sup>, 所占比例分别为 13% 和 87%; 吸附磷酸盐后, 氧的峰面积比例发生变化, M—OH 所占比例从 87% 下降至 67.1%, M—O 从 13% 上升至 32.9%。M—OH 比例下降, 表明 M—OH 参与了吸附过程<sup>[8]</sup>。

FT-IR 和 XPS 分析结果表明, Ce-Zr-Zn 表面羟基参与了吸附磷酸盐吸附过程。推测其潜在机理方程如式 (1)~式 (3) 所示。一般来说, 当 pH 在 3~11 时, 磷酸盐存在形式主要以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  为主, 而水中的 pH 一般为 6~9, 磷酸盐主要以负电的形式存在。本研究中吸附剂  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  为 8.3, 当水中  $\text{pH} < 8.3$ , Ce-Zr-Zn 表面羟基质子化呈正电 (式 (1)), 通过静电作用吸附磷酸盐 (式 (2)), 表面羟基也可以与磷酸盐发生配位体交换置换至水中 (式 (3)), 溶液 pH 上升 (见图 5(a)); 当  $\text{pH} > 8.3$ , 吸附剂表面呈负电性, 不利于吸附磷酸盐, 且由于溶液中  $\text{OH}^-$  会磷酸盐竞争吸附位点, 磷去除率有所下降, 这与图 5(a) 得到的结果类似。其他研究也报道了类似的吸附机理<sup>[8,14,24]</sup>。



### 3 结论

1) 通过共沉淀法制备了一种新型的 Ce-Zr-Zn 复合吸附剂, 且将其用于除磷 ( $\leq 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 该吸附剂表现出优异的除磷效果 (磷去除率  $> 96\%$ ), 出水磷酸盐残余量低于  $0.045 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂投加量  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应时间 6 h, 不调 pH。

2) 吸附过程符合拟二级动力学模型, 以化学吸附为主, 膜扩散和孔隙扩散为主要的限速步骤。配位体交换和静电吸附是吸附剂去除磷酸盐的主要机理。

3) 该吸附剂具有吸附容量大 ( $66.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )、pH 适用范围宽 (3~9) 和磷酸盐选择性好等优势。Ce-Zr-Zn 复合吸附剂有着良好的应用前景。

### 参考文献

[1] ZAMPARAS M, ZACHARIAS I. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads: A review[J].

- [Science of the Total Environment](#), 2014, 496: 551-562.
- [2] GENZ A, KORNMÜLLER A, JEKEL M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide[J]. [Water Research](#), 2004, 38: 3523-3530.
- [3] MULKERRINS D, DOBSON A D W, COLLERAN E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters[J]. [Environment International](#), 2004, 30: 249-259.
- [4] IFTEKHAR S, KÜÇÜK M E, SRIVASTAVA V, et al. Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic[J]. [Chemosphere](#), 2018, 209: 470-479.
- [5] DOLAR D, KOŠUTIĆ K, VUČIĆ B. RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory: Removal of fluoride and phosphate[J]. [Desalination](#), 2011, 265: 237-241.
- [6] KIM H C. High-rate MIEX filtration for simultaneous removal of phosphorus and membrane foulants from secondary effluent[J]. [Water Research](#), 2015, 69: 40-50.
- [7] PARK J H, WANG J J, KIM S H, et al. Phosphate removal in constructed wetland with rapid cooled basic oxygen furnace slag[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2017, 327: 713-724.
- [8] SHI W, FU Y, JIANG W, et al. Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg-Al-La ternary (hydr)oxides from aqueous solutions: Performance and mechanism[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2019, 357: 33-44.
- [9] CHEN L, LI Y, SUN Y, et al. La(OH)<sub>3</sub> loaded magnetic mesoporous nanospheres with highly efficient phosphate removal properties and superior pH stability[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2019, 360: 342-348.
- [10] GU W, XIE Q, QI C, et al. Phosphate removal using zinc ferrite synthesized through a facile solvothermal technique[J]. [Powder Technology](#), 2016, 301: 723-729.
- [11] 雷行, 杨雪, 刘婷, 等. 锆改性铝氧化物对水中磷的吸附特性[J]. [环境工程学报](#), 2018, 12(5): 1389-1396.
- [12] LYU J, LIU H, LIU R, et al. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent[J]. [Powder Technology](#), 2013, 233: 146-154.
- [13] HAO H, WANG Y, SHI B. NaLa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hybridized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for efficient phosphate removal: Synthesis and adsorption mechanistic study[J]. [Water Research](#), 2019, 155: 1-11.
- [14] LIU R, SUI W Y, WANG Y, et al. Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2018, 6: 5269-5286.
- [15] REN Z, SHAO L, ZHANG G. Adsorption of phosphate from aqueous solution using an iron-zirconium binary oxide sorbent[J]. [Water, Air and Soil Pollution](#), 2012, 223: 4221-4231.
- [16] LIU T, ZHENG S, YANG L. Magnetic zirconium-based metal-organic frameworks for selective phosphate adsorption from water[J]. [Journal of Colloid Interface Science](#), 2019, 552: 134-141.
- [17] WANG L, WANG J, HE C, et al. Development of rare earth element doped magnetic biochars with enhanced phosphate adsorption performance[J]. [Colloids and Surfaces A](#), 2019, 561: 236-243.
- [18] SU Y, YANG W, SUN W, et al. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2015, 268: 270-279.
- [19] DEGEN A, KOSEC M. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide[J]. [Journal of the European Ceramic](#)

- Society*, 2000, 20: 667-673.
- [20] MITROGIANNIS D, PSYCHOYOU M, BAZIOTIS I, et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)<sub>2</sub> treated natural clinoptilolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 510-522.
- [21] LIU X, HU Q, WU Q, et al. Aligned ZnO nanorods: A useful film to fabricate amperometric glucose biosensor[J]. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 74: 154-158.
- [22] LIU H, SUN X, YIN C, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 616-622.
- [23] FU H, YANG Y, ZHU R, et al. Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2018, 530: 704-713.
- [24] HE Y, LIN H, DONG Y, et al. Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 995-1004.
- [25] KUROKI V, BOSCO G E, FADINI P S, et al. Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 124-131.
- [26] FANG L, LIU R, LI J, et al. Magnetite/lanthanum hydroxide for phosphate sequestration and recovery from lake and the attenuation effects of sediment particles[J]. *Water Research*, 2018, 130: 243-254.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Performance and mechanism of adsorption of low concentration phosphate in water by Ce-Zr-Zn ternary composite adsorbent

WEI Ting<sup>1</sup>, NIU Lijun<sup>1</sup>, ZHANG Guangming<sup>2\*</sup>, ZHANG Tao<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>3</sup>, ZOU Zhiguo<sup>3</sup>

1. School of Environment & Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China

2. School of Energy & Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

3. Shandong Public Holdings Tongtai Environment Co. Ltd., Jining 277200, China

\*Corresponding author, E-mail: zgm@ruc.edu.cn

**Abstract** In order to alleviate the eutrophication problem, a novel Ce-Zr-Zn ternary composite adsorbent was synthesized by co-precipitation method for phosphate removal. The adsorption performance and proposed mechanisms of low concentration phosphate were investigated through the combination of XRD, SEM, BET, XPS and FT-IR characterization analysis. The results showed that the adsorbent had an excellent performance on phosphate removal with the removal rate above 96%, and the residual phosphate concentrations in the effluent were below 0.045 mg·L<sup>-1</sup>. The maximum phosphorus adsorption capacity was 66.61 mg·g<sup>-1</sup>. The phosphate adsorption process conforms to the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich model. In addition, the adsorbent exhibited a wide pH range of 3~9 and a good selectivity toward phosphate. The mechanism analysis showed that ligand exchange and electrostatic interaction are the main phosphorus removal contributors. The above results can provide references for the application of this Ce-Zr-Zn ternary composite adsorbent to perform advanced phosphate removal in water.

**Keywords** phosphate removal; Ce-Zr-Zn; adsorption performance; mechanisms