



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202106010

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

路一帆, 周浩, 黄梅. 纳米碳酸镧的合成及其对污染水体中磷的去除[J]. 环境工程学报, 2021, 15(10): 3204-3213.

LU Yifan, ZHOU Hao, HUANG Mei. Preparation of nano-scale lanthanum carbonate adsorbent and its phosphate removal from water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(10): 3204-3213.

## 纳米碳酸镧的合成及其对污染水体中磷的去除

路一帆<sup>1</sup>, 周浩<sup>1</sup>, 黄梅<sup>1,2,✉</sup>

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027

2. 浙江大学衢州研究院, 衢州 324000

第一作者: 路一帆(1992—), 女, 硕士研究生。研究方向: 污水处理。E-mail: 2281758611@qq.com

✉通信作者: 黄梅(1969—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 水处理技术。E-mail: huangm@zju.edu.cn

**摘要** 水体中微量磷元素的存在会引发水体富营养化等环境问题, 为此, 通过合成无定型的碳酸镧(LC)纳米吸附剂, 从而实现磷在中性或碱性溶液中的高效去除。分别使用X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电镜、热重和Zeta(ζ)电位等分析手段对吸附剂材料的结构和形貌进行了分析和表征。结果表明, 在溶液中加入晶型导向剂(Mg<sup>2+</sup>)和控制合成温度能影响产物纳米碳酸镧的微观结构和脱磷性能。当LaCl<sub>3</sub>浓度为0.04 mol·L<sup>-1</sup>、Mg<sup>2+</sup>和La<sup>3+</sup>摩尔比为1:1时, 85℃下制得的纳米碳酸镧LC<sub>(85)</sub>具有独特的无定形球状结构, 因而能在3.0~11.0的宽pH范围内均表现出良好的脱磷性能。对所制备LC<sub>(85)</sub>等的热力学和动力学研究表明, 吸附过程是Langmuir吸附并符合拟二级动力学模型, 表明LC<sub>(85)</sub>等对水中磷的吸附是通过单分子层方式, 利用化学吸附或化学键合来实现的, 其最大饱和吸附量可达112.8 mg·g<sup>-1</sup>。吸附饱和后的LC<sub>(85)</sub>经碱再生后可继续保持高脱磷能力, 4次循环操作后磷去除能力仍可达96.8%。以上研究结果对污染水体中低浓度磷元素的去除及工程应用具有参考价值。  
**关键词** 无定型碳酸镧; 纳米脱磷剂; 晶型导向剂; 脱磷; 水处理

磷(P)是自然生态系统中生物生长的关键营养素, 其过量存在会使水体出现富营养化, 从而引发藻类过度生长、水质恶化、鱼类和植物死亡等严重的环境问题<sup>[1-3]</sup>。近年来, 国家实施了严格的磷排放限值管理, 并结合“五水共治”、“水十条”等相关政策法规的制定, 目的是降低进入接收水体中的磷含量以减少其环境危害性<sup>[4-7]</sup>。

工业废水的排放和农业径流是水生生态系统中磷含量增加的主要原因, 因而针对它们的脱磷技术和工艺研究对磷污染控制具有关键作用。目前已被广泛采纳的磷去除方法包括生物法、化学法和物理法等。其中生物除磷方法<sup>[8-10]</sup>, 即常规的活性污泥法, 成本低廉、磷去除效果好。但由于微生物的磷酸盐代谢能力会随着水中磷浓度降低而显著下降, 因而对低磷水体的处理能力变弱, 无法实现达标排放; 化学法脱磷时<sup>[11-12]</sup>, 伴随着水中磷酸根的有效降解, 常会有大量污泥产生, 且目标排放浓度越低需要加入的药剂剂量就越大, 二次污染严重; 而以反渗透和电渗析为代表的物理方法<sup>[13-14]</sup>, 在实际应用中则存在着对进水水质要求高、处理费用昂贵和磷去除效率低等缺点。吸附法<sup>[15-17]</sup>与上述各类除磷方法相比, 具有操作简单、去除磷效率高、吸附速度快和环境污染小等特

收稿日期: 2021-06-01; 录用日期: 2021-08-24

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07208-009)

征, 因而在低磷废水处理中有重要作用。

对比常用的磷吸附剂如天然矿物、工业废渣、金属氧化物、生物质等, 镧基吸附剂是化学稳定性较高的稀土金属吸附剂<sup>[18]</sup>。镧基吸附剂不但除磷效率高、磷重新释放程度小, 而且还有磷亲和力强和饱和吸附量大的独特性质, 因此, 近年来在针对水和废水的磷去除材料研发中备受关注。典型的镧吸附剂包括镧化合物以及各种镧负载复合物等, 如氢氧化镧、氧化镧纳米棒、氢氧化镧改性水凝胶、镧改性介孔二氧化硅等<sup>[19-22]</sup>, 其在应用中保持了良好的磷脱除能力和稳定性。然而研究人员在研究中也发现, 上述这些镧基吸附剂在碱性条件下使用时, 磷去除率与酸性和近中性下的结果相比能力变差, 表现出在碱性条件下脱磷效率偏低的缺陷, 因而限制了其在中性和碱性水体处理领域中的广泛应用<sup>[23-24]</sup>。

基于上述研究结果, 本研究以碳酸镧作为吸附剂主体, 采用在合成反应中加入晶型导向剂和控制反应温度的方法, 获得了具有脱磷溶液 pH 适用范围宽、对水中磷组分平衡吸附量大、能被再生和重复进行脱磷的无定型纳米碳酸镧吸附剂, 并初步探讨了该吸附剂在脱磷过程中的热力学和动力学特征。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

六水氯化镧 ( $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 购自阿拉丁生化科技股份有限公司; 碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ )、七水合硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、乙醇 ( $\text{EtOH}$ )、钼酸铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ )、酒石酸锶钾、抗坏血酸、磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、盐酸 ( $\text{HCl}$ )、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 等均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 分析方法

X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO, 荷兰帕纳科公司) 分析得到样品的晶体衍射谱图; 透射电镜 (TEM, JEM-2100, 日本电子株式会社) 和冷场发射扫描电镜 (SEM, SU8010, 日本日立公司) 表征分析样品的形貌; 动态光散射仪 (DLS, Zen-3600, 英国 Malvern 公司) 测定纳米复合物的 Zeta 电位; 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, iCAP6300, 美国赛默飞世尔公司) 分析金属离子含量。

### 1.3 碳酸镧的制备

将 160 mL 的  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化镧溶液在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  或  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  下磁力搅拌 5 min, 加入镁盐使  $c(\text{Mg}^{2+}):c(\text{La}^{3+})=1:1$ , 继续搅拌 10 min, 按照  $1 \text{ 滴} \cdot \text{s}^{-1}$  的速度将 40 mL 的  $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的碳酸氢钠溶液滴加到上述溶液中, 继续搅拌 30 min 后, 陈化 30 min。待冷却后, 抽滤并用蒸馏水清洗 3 次,  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥 12 h。将  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  下制备的碳酸镧分别标记为  $\text{LC}_{(25)}$  和  $\text{LC}_{(85)}$ 。

在相同合成条件下, 没有镁盐存在时制备的碳酸镧分别标记为  $\text{LC}_{0(25)}$  和  $\text{LC}_{0(85)}$ 。

### 1.4 水中磷的吸附实验

称取一定质量的碳酸镧吸附剂置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 不同质量浓度的磷溶液, 在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温振荡器中振荡 24 h 后, 取上清液经  $0.45 \text{ } \mu\text{m}$  滤膜过滤, 用钼酸铵比色法直接测定滤液中磷酸盐的质量浓度。吸附剂的平衡吸附量 ( $q_e$ ) 和磷去除率 ( $\eta$ ) 按照式 (1) 和式 (2) 进行计算。

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

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

式中:  $C_0$  为磷溶液初始质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 P 计);  $q_e$  为平衡时的磷吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (以 P 计);  $C_e$  为平衡时磷溶液质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 P 计);  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g。

1) pH 的影响。将  $0.02 \text{ g}$  的吸附剂加入到 100 mL、磷溶液质量浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液中, 用

0.5、1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠和盐酸调节溶液 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、7.0、9.0、11.0。在 25 °C 下，250 r·min<sup>-1</sup> 的摇床中反应 24 h，用 0.45 μm 滤膜过滤，测定溶液吸光度，计算去除率。

2) 反应动力学。将 0.04 g 的 LC<sub>(85)</sub> 和 LC<sub>(25)</sub> 吸附剂分别加入到体积 200 mL、质量浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup> 的磷溶液中，在 25 °C、250 r·min<sup>-1</sup> 的摇床中反应，间隔指定的时间后取样，用 0.45 μm 滤膜过滤。分别用准一级动力学方程 (式 (3))、准二级动力学方程 (式 (4)) 拟合实验结果。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

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

式中： $q_t$  为  $t$  时间的吸附量，mg·g<sup>-1</sup>； $q_e$  为平衡时的磷吸附量，mg·g<sup>-1</sup>； $t$  为吸附时间，h； $k_1$  为拟一级动力学吸附速率常数，h<sup>-1</sup>； $k_2$  为拟二级动力学吸附速率常数，g·(mg·h)<sup>-1</sup>。

3) 等温吸附。将 0.15 g 吸附剂，加入到 100 mL、质量浓度分别为 15、18、20、25 和 30 mg·L<sup>-1</sup> 的磷溶液中，在 25 °C 下，250 r·min<sup>-1</sup> 的摇床中反应 24 h，用 0.45 μm 滤膜过滤。分别用 Langmuir (式 (5)) 和 Freundlich (式 (6)) 模型拟合实验数据。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\lg q_e = 1/n \lg C_e + \lg K_F \quad (6)$$

式中： $q_e$  为平衡时吸附量，mg·g<sup>-1</sup>； $q_m$  为理论最大吸附量，mg·g<sup>-1</sup>； $C_e$  是反应平衡时的磷溶液质量浓度，mg·L<sup>-1</sup>； $K_L$  为 Langmuir 常数，L·mg<sup>-1</sup>； $K_F$  为 Freundlich 常数，mg·g<sup>-1</sup>； $n$  是 Freundlich 模型中评价吸附强度的常数。

4) 吸附剂加入量。在 100 mL 质量浓度为 2 mg·L<sup>-1</sup> 和 20 mg·L<sup>-1</sup> 磷溶液中分别加入一定量的吸附剂，使吸附剂的质量浓度分别为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 和 0.40 g·L<sup>-1</sup>，在 25 °C，250 r·min<sup>-1</sup> 的摇床中反应 24 h。

5) 再生和循环吸附。称取 0.1 g 吸附饱和的 LC<sub>(85)</sub>，加入到浓度 3 mol·L<sup>-1</sup> 的 50 mL 氢氧化钠溶液中，在 100 °C 油浴中回流反应 5 h。反应结束后，抽滤、用蒸馏水清洗至中性，45 °C 干燥 12 h。取再生后的 LC<sub>(85)</sub> 吸附剂 0.02 g，置于体积 100 mL、质量浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup> 的磷溶液中，25 °C 下反应 24 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳酸镧的结构和形貌表征

1) XRD 和选区电子衍射分析。在晶型诱导剂 Mg<sup>2+</sup> 存在条件下，25 °C 和 85 °C 下制备的碳酸镧 LC<sub>(25)</sub> 和 LC<sub>(85)</sub> 的 XRD 图谱如图 1(a) 所示。已知 10.27° 处的尖锐强衍射峰是 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (PDF #25-1400) (002) 晶面的特征衍射峰，18.51°、20.79°、21.24°、27.08° 和 29.06° 处的衍射峰则分别对应 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O 的 (020)、(004)、(022)、(220) 和 (222) 晶面。比较晶型诱导剂 Mg<sup>2+</sup> 存在条件下制备的 LC<sub>(85)</sub> 和 LC<sub>(25)</sub> 图谱，发现合成温度的改变会影响产物的特征结晶峰大小，当制备温度由 25 °C 升高到 85 °C 时，碳酸镧 (002) 特征结晶峰明显变小到近乎消失，表明二者结晶状态发生了变化，即由晶体态的 LC<sub>(25)</sub> 转变到无定型的 LC<sub>(85)</sub>。对比图 1 中同时给出的不使用晶型诱导剂 Mg<sup>2+</sup> 时，碳酸镧产物 LC<sub>0(25)</sub> 和 LC<sub>0(85)</sub> 的 XRD 图谱，发现他们也存在着 (002) 特征结晶衍射峰，由此可知，仅 LC<sub>(85)</sub> 具有独特的非晶态特征。另一方面，从 LC<sub>(85)</sub> 的选区电子衍射图 (图 1(b)) 中可知，其衍射图是多个弥散的衍射环，因而得出的结论也是 LC<sub>(85)</sub> 具有非结晶状态的特征。已知吸附剂的非晶态相比晶态相更有利于脱磷<sup>[25]</sup>，因此，LC<sub>(85)</sub> 的制备为获得高效脱磷剂提供了可能。

2) SEM 和 TEM 分析。加入晶型诱导剂 Mg<sup>2+</sup> 前后，不同温度下制备的碳酸镧 SEM 和 TEM 表征



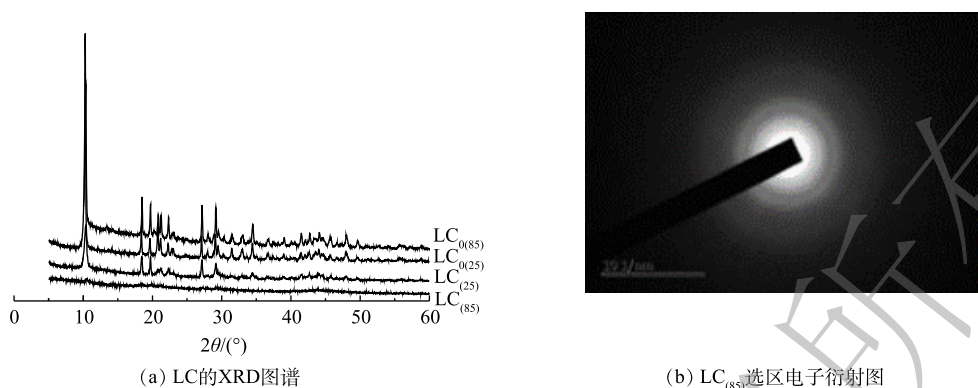


图 1 LC 的 XRD 图谱和选区电子衍射图

Fig. 1 XRD pattern and SAED images of LC

结果如图 2 所示。可以看出，随着合成温度的升高，碳酸镧颗粒变小且形貌发生显著变化。如碳酸镧在 25 °C 合成时，无晶型诱导剂  $Mg^{2+}$  存在下制备的  $LC_{0(25)}$  (图 2(a)) 为规则的六边形片状结构，大小介于几百纳米至几个微米之间；升高温度到 85 °C 时， $LC_{0(85)}$  (图 2(b)) 转变成不规整的片状结构，粒径变小。而在晶型诱导剂  $Mg^{2+}$  存在时，25 °C 合成的  $LC_{(25)}$  (图 2(d)) 尽管保持了不规则片状多边形结构，但粒径与  $LC_{0(25)}$  相比显著变小，多介于 300 到 500 nm 之间；而当制备温度升高至 85 °C 时， $LC_{(85)}$  (图 2(e)) 突变为粒径小于 50 nm 的均匀球形纳米颗粒，微观形貌与  $LC_{0(85)}$ 、 $LC_{0(25)}$  和  $LC_{(25)}$  的片状结构均不相同。

另一方面，从  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的 TEM 分析结果可以看出， $LC_{(85)}$  (图 2(f)) 为球形，粒径约为 50 nm；而  $LC_{(25)}$  (图 2(c)) 的 TEM 图谱则为多边形的片状形貌，径向尺寸大于 100 nm。显然， $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的 TEM 表征结果与上述的 SEM 结论相吻合，即  $LC_{(85)}$  与其他 LC 样品相比具有更小的粒径和特征的球形微观结构。

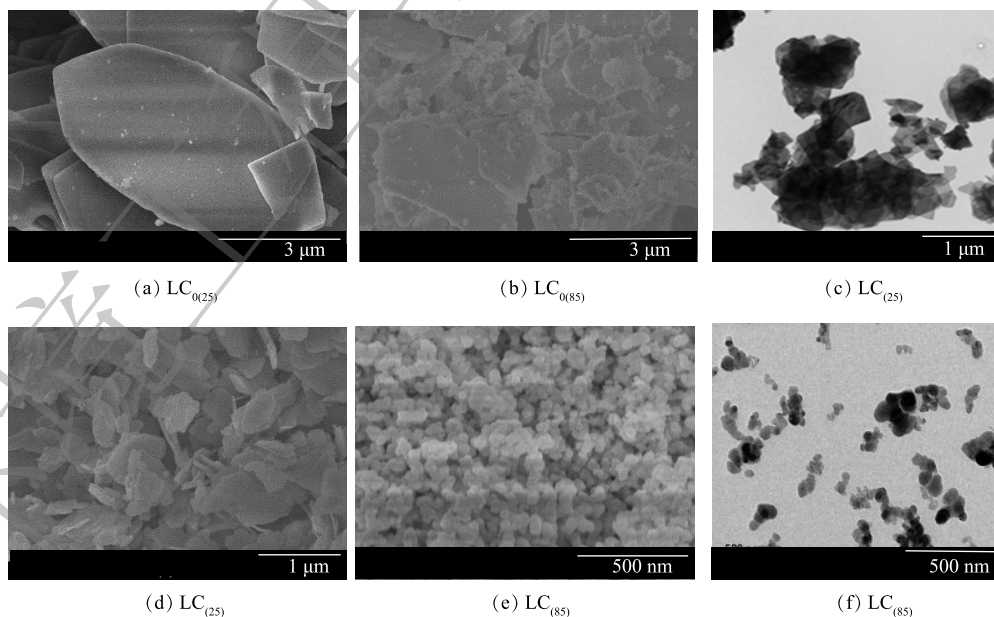


图 2 LC 的 SEM 和 TEM 图谱

Fig. 2 SEM and TEM images of LC

3) TGA 和 ICP 分析。图 3 是不同温度下制备的  $LC_{(85)}$  (图 3(a)) 和  $LC_{(25)}$  (图 3(b)) 的 TG 图谱。可以看出, 二者的热重曲线均可分为 3 个阶段: 第 1 阶段在 350 °C 之前 (质量损失 21.0%~21.4%); 第 2 阶段在 350~600 °C (质量损失 14.1%); 第 3 阶段在 600~800 °C (质量损失 7.0%~7.1%), 总质量损失为 42.1%~42.5%。由于  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  在每个阶段失重百分比差别较小, 因而可以认为, 制备温度的改变对碳酸镧所含结晶水的数量影响小,  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  均是含有 8 个结晶水的碳酸镧。

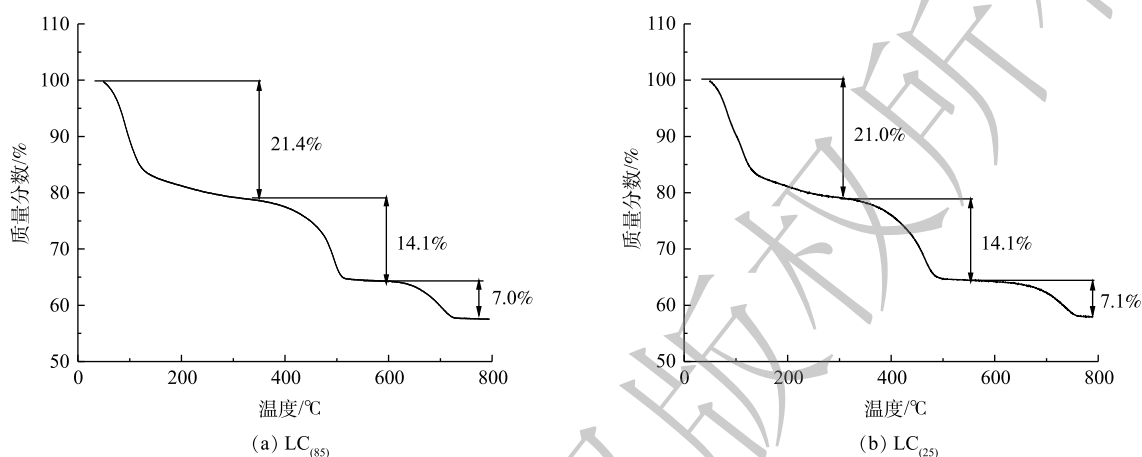


图 3  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的 TG 图谱

Fig. 3 TG images of  $LC_{(85)}$  and  $LC_{(25)}$

取  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  样品用  $16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓硝酸溶解, 然后定容稀释至指定浓度, 经滤膜过滤后, 用电感耦合等离子体质谱仪进行检测。得到的 ICP 分析结果是, 纳米吸附剂  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  中镧含量分别为 45.82% 和 45.28%, 镁含量分别为 0.09% 和 0.02%。已知  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的理论镧含量是 46.16%, 2 个样品的 ICP 的表征结果与其相差很小, 同时考虑到  $\text{Mg}^{2+}$  在  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  中含量很低, 因此, 有理由认为  $\text{Mg}^{2+}$  在碳酸镧的合成过程中, 没有随着反应的进行以碳酸镁或氢氧化镁的形式转变为产物而共存于  $LC_{(85)}$  中, 而仅作为晶型控制剂存在于反应液中, 且本身质量在反应中几乎无损耗。本研究中  $\text{Mg}^{2+}$  在晶体制备中的这种作用, 与马俊等<sup>[26]</sup> 得出的  $\text{Mg}^{2+}$  能作为晶型控制剂对碳酸钙进行晶型调控的结论相符。

4) Zeta( $\zeta$ ) 电位的变化。由  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的 Zeta 电位图 (图 4) 可知,  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的等电点  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  分别为 8.9 和 8.7, 与不加入诱导剂  $\text{Mg}^{2+}$  制备的  $LC_{(025)}$  的 Zeta 电位相比 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}=7.4$ ), 不但在任一特定 pH 条件下  $LC_{(85)}$  的 Zeta 电位高于  $LC_{(25)}$ , 且其对应的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  也均大于  $LC_{(025)}$ 。由于当溶液的 pH 低于  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , 碳酸镧纳米吸附剂会发生质子化和正电荷化, 因而能强化同带负电荷磷酸根离子间的静电相互作用, 导致碳酸镧吸附磷酸根的能力增强; 而当溶液的 pH 高于  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  时, 碳酸镧表面脱质子化而显示出负电性, 造成纳米吸附剂与磷酸根之间的静电斥力, 不利于磷酸根在碳酸镧表面的吸附。晶型诱导剂  $\text{Mg}^{2+}$  加入后,  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  均变大, 因而为增强碳酸镧吸附磷酸根的效果提供了较好的界面性质。

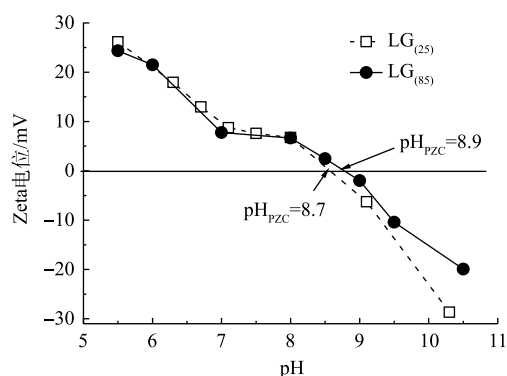


图 4  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的 Zeta 电位与 pH 的关系

Fig. 4 Zeta potential of  $LC_{(85)}$  and  $LC_{(25)}$  as a function of pH

## 2.2 吸附性能分析

1) pH 对吸附效果的影响。溶液 pH 会影响吸附剂的表面电位以及磷酸根在溶液中的价态和电离度，因而是评价脱磷剂性能的重要因素之一。为了考察 pH 对  $LC_{(85)}$  吸附磷能力的影响，将溶液的 pH 调节在 3.0~11.0，研究其对初始质量浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷溶液的脱磷效果。由图 5 可以看出， $LC_{(85)}$  不但脱磷能力强而且在宽 pH 条件内保持了高脱磷稳定性，即随着溶液 pH 由 3.0 增大到 11.0，磷去除率一直保持在 95% 以上。已知在酸性条件下，由于溶液中磷酸根主要以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  形式存在<sup>[27]</sup>，有利于与表面带正电荷的吸附剂相互作用，因此，很多含镧吸附剂在酸性条件下均表现出良好的脱磷能力<sup>[28]</sup>。但随着 pH 的升高，溶液中  $\text{OH}^-$  浓度越来越高， $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  的相互竞争导致吸附剂对磷酸根的吸附能力下降、脱磷率降低，导致含镧吸附剂通常不能在碱性条件下有效去除磷<sup>[23-24]</sup>。而  $LC_{(85)}$  在本研究中表现出的在中性和碱性溶液中的高脱磷能力，使其成为一种可在宽 pH 范围下脱磷的新型吸附剂。其原因是，在晶型诱导剂  $\text{Mg}^{2+}$  加入后，不但  $LC_{(85)}$  的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  相比于其他碳酸镧，如  $LC_{(0(25))}$  和  $LC_{(25)}$  等均变大，使  $LC_{(85)}$  在碱性条件下有更宽 pH 范围的界面正电性吸附磷酸根，而且  $LC_{(85)}$  在微观形貌上也转变为有利于吸附磷的无定型结构，因而能克服其他磷吸附剂在中性和碱性条件下磷组分和吸附剂界面之间因相互排斥、吸附活性位点少等造成的不利影响，使  $LC_{(85)}$  去除磷酸根的能力显著增强，从而成为一种性能优良的新型磷吸附材料。

2) 吸附动力学。在脱磷过程中  $LC_{(85)}$  的吸附量随时间变化曲线如图 6(a) 所示。可以看出，该吸附剂对磷酸根的去除过程可分为 2 个阶段：第 1 阶段为快速吸附过程， $LC_{(85)}$  的磷吸附量在 1 h 内迅速达到  $97.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ；第 2 阶段为缓慢增加直至达到平衡值，即继续延长吸附时间到 12 h， $LC_{(85)}$  对磷的吸附量仅增大为  $100.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在相同条件下，对比  $LC_{(25)}$  吸附磷酸根的动力学曲线，发现  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的磷平衡吸附量尽管近似相等，但由于  $LC_{(85)}$  的快速吸附过程仅需 1 h，而  $LC_{(25)}$  的快速吸附过程则延长到 4 h，因此， $LC_{(85)}$  在第 1 阶段的吸附过程中具备了更快的脱磷能力。

对  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  吸附数据进行拟一级和拟二级动力学模型的拟合(图 6(b) 和图 6(c))。由表 1 所示的拟合结果可知， $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  吸附曲线经动力学拟合后得到的磷平衡吸附量均接近实测值。但由于  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  的拟二级动力学 ( $R^2$  分别为 0.999 9 和 0.999 9) 比拟一级动力学 ( $R^2$  分别为 0.364 1

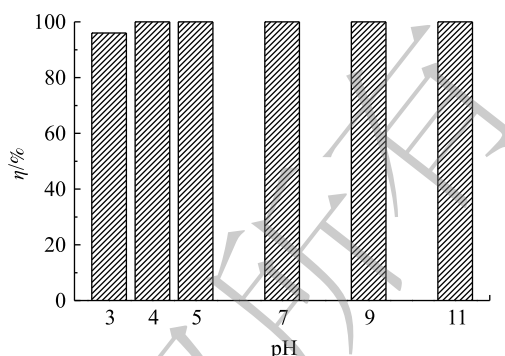


图 5 溶液 pH 对  $LC_{(85)}$  吸附除磷效果的影响

Fig. 5 Adsorption of phosphate onto  $LC_{(85)}$  as a function of initial solution pH

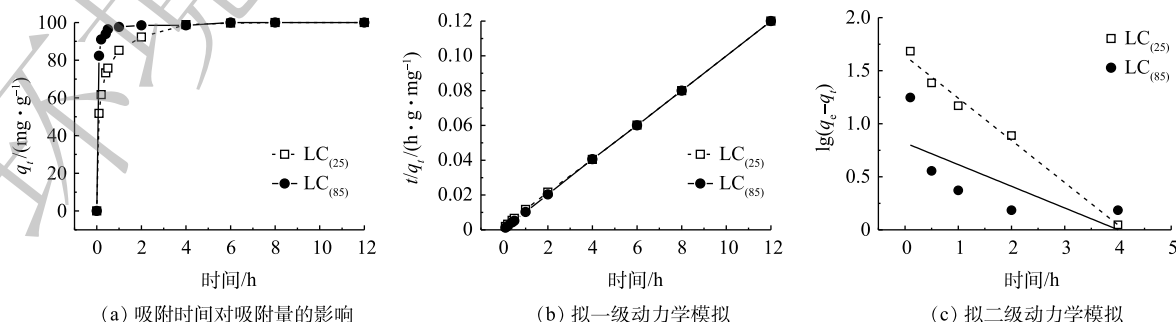


图 6 磷在  $LC_{(85)}$  和  $LC_{(25)}$  上随时间变化的吸附曲线

Fig. 6 Adsorption curve of phosphate on  $LC_{(85)}$  and  $LC_{(25)}$  over time

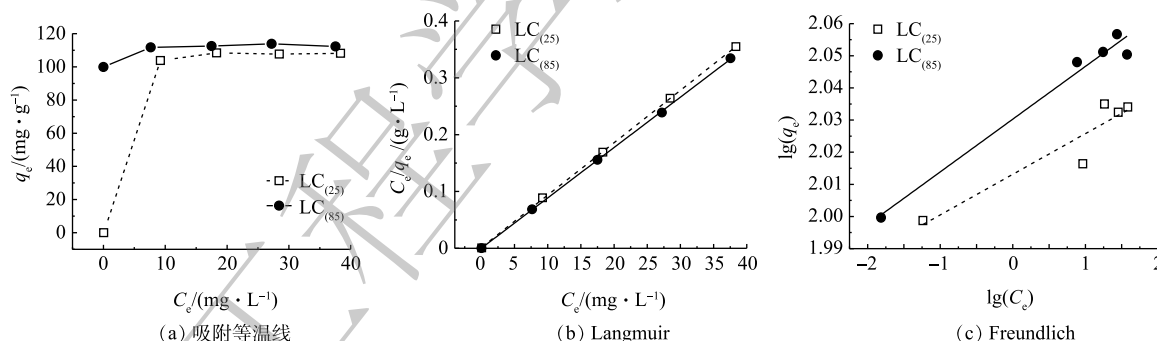
表1 拟一级和拟二级动力学参数

吸附剂	$q_{e, \text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$k_1/\text{h}^{-1}$	$q_d/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1})$	$q_d/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
LC <sub>(25)</sub>	100.2	0.917 2	43.64	0.985 2	0.078 8	100.7	0.999 9
LC <sub>(85)</sub>	100.5	0.470 8	6.60	0.364 1	0.345 6	100.1	0.999 9

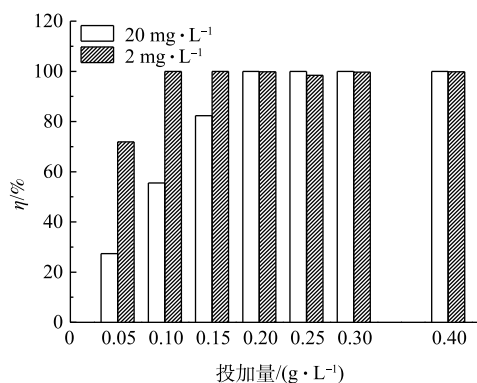
和 0.985 2) 更好地模拟了磷酸根在 LC 上的吸附过程, 所以溶液中磷的去除过程主要应是通过碳酸镧进行化学吸附或化学键合来实现的。此外, 对比表 1 中给出的二级动力学常数  $k_2$ , 发现当制备纳米碳酸镧的反应温度从 25 °C 升高到 85 °C 时, 对应的  $k_2$  也从 LC<sub>(25)</sub> 的 0.078 8 增大到了 LC<sub>(85)</sub> 的 0.345 6, 因而证明了 LC<sub>(85)</sub> 相比于 LC<sub>(25)</sub> 具有更快脱磷反应速度。显然, LC<sub>(85)</sub> 所特有的球状微观结构和较小的颗粒尺度, 使其在脱磷过程中能表现出较佳的动力学特征。

3) 吸附等温线。吸附等温线体现了材料吸附能力的强弱, 是反应体系中平衡浓度与表面吸附量之间的关系。Langmuir 吸附等温式基于吸附剂表面是均质的以及吸附质分子间无相互作用两个基本假设, 其主要用于单分子层吸附的拟合; Freundlich 吸附等温式则适用于非均质或多层吸附的拟合。将 LC<sub>(85)</sub> 和 LC<sub>(25)</sub> 在室温下的吸附等温线数据 (图 7(a)) 分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合 (图 7(b) 和图 7(c)), 拟合结果见表 2。由于 LC<sub>(85)</sub> 和 LC<sub>(25)</sub> 的 Langmuir 吸附等温式  $R^2$  分别为 0.999 8 和 0.999 8, 均高于 Freundlich 吸附等温式  $R^2$  的 0.967 9 和 0.840 4, 表明其吸附过程更符合 Langmuir 模型, 因而可以认为溶液中的磷酸根是以单分子层方式分别吸附在 LC<sub>(85)</sub> 和 LC<sub>(25)</sub> 上。再根据 Langmuir 模型计算出 LC<sub>(85)</sub> 和 LC<sub>(25)</sub> 最大饱和吸附量, 可知分别为  $112.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $108.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4) 吸附剂加入量的影响。图 8 是在磷溶液质量浓度分别为  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 水样的磷

图7 LC<sub>(85)</sub> 和 LC<sub>(25)</sub> 的吸附等温线Fig. 7 Adsorption isotherm of phosphate on LC<sub>(85)</sub> and LC<sub>(25)</sub>表2 LC<sub>(25)</sub> 和 LC<sub>(85)</sub> 吸附磷酸根的等温方程参数Table 2 Isotherm parameters of phosphate adsorption by LC<sub>(25)</sub> and LC<sub>(85)</sub>

吸附剂	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$1/n$	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
LC <sub>(25)</sub>	108.5	6.73	0.999 8	79.11	103.07	0.840 4
LC <sub>(85)</sub>	112.8	195.53	0.999 8	60.94	107.22	0.967 9

图8 LC<sub>(85)</sub> 投加量对磷去除效果的影响Fig. 8 Effect of LC<sub>(85)</sub> dosage on phosphate removal



去除率随  $LC_{(85)}$  投加量改变的情况。可以看出, 随着  $LC_{(85)}$  投加量的增加, 水样中的磷去除率上升。如当  $LC_{(85)}$  的投加量由  $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  水样的磷去除率分别由 71.9% 和 27.4% 增大到接近 100%。再继续增加  $LC_{(85)}$  到  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 两模拟水样的磷去除率接近饱和, 所以选择  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $LC_{(85)}$  投加量作为磷溶液质量浓度为  $2\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  水样的最佳加入量。

5) 循环吸附性能。将吸附脱磷后的  $LC_{(85)}$  样品进行再生, 考察  $LC_{(85)}$  作为脱磷剂使用时的稳定性和可重复性。经 4 次再生/吸附后的脱磷效果如图 9 所示。由此可知,  $LC_{(85)}$  在连续 5 个脱磷周期内均保持了良好的磷酸根去除能力, 对于磷溶液质量浓度为  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水样, 脱磷率由 99.8% 下降到 96.8%, 表明  $LC_{(85)}$  经多次吸附再生后仍能保持良好的脱磷性能, 因而在工业化方面具备较好的应用前景。

比较  $LC_{(85)}$  经碱再生前后的 SEM 图谱 (图 9(b) 和图 9(c)), 可以看出  $LC_{(85)}$  吸附水中的磷酸根之后, 其颗粒表面变粗糙且有黏连; 而经碱再生的  $LC_{(85)}$ , 虽然粒子间出现了少量团聚, 但大部分颗粒能独立存在且表面光滑, 基本保持了吸附前  $LC_{(85)}$  的纳米尺度和微观形貌, 因而为  $LC_{(85)}$  在多次循环脱磷过程中保持高脱磷性提供了结构上的保证。

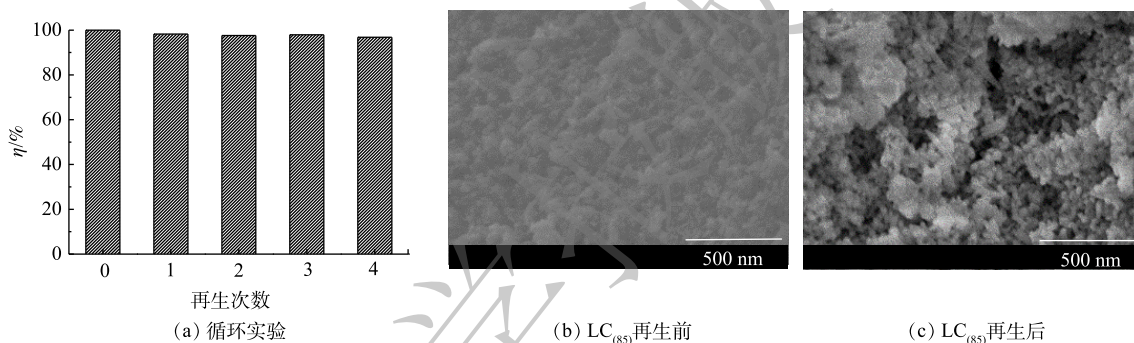


图 9  $LC_{(85)}$  除磷的循环实验

Fig. 9 Cyclic experiment of phosphate removal by  $LC_{(85)}$

### 3 结论

1) 在晶型诱导剂  $Mg^{2+}$  存在条件下,  $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时制备的碳酸镧  $LC_{(85)}$  具有无定型球状纳米结构。烧瓶实验结果表明, 该吸附剂在 pH 为 3.0~11.0 范围内均表现出良好的除磷性能。

2) Langmuir 吸附比 Freundlich 吸附更好地模拟了脱磷过程, 表明溶液中磷酸根的吸附过程主要通过单分子层吸附方式进行, 其最大饱和吸附量可达  $112.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 另一方面,  $LC_{(85)}$  的拟二级模型的系数 ( $R^2=0.9999$ ) 比拟一级模型的系数 ( $R^2=0.3641$ ) 高, 说明  $LC$  的脱磷主要是通过化学吸附或化学键合来实现的。

3) 当模拟水样的磷质量浓度为  $20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 脱磷后产生的  $LC_{(85)}$  经碱再生后可继续保持高脱磷能力, 4 次再生操作后磷去除能力仍可达 96.8%。

### 参考文献

- [1] YANG B, LIN H, BARTLETT S L, et al. Partitioning and transformation of organic and inorganic phosphorus among dissolved, colloidal and particulate phases in a hypereutrophic freshwater estuary[J]. *Water Research*, 2021, 196: 117025.
- [2] KING K W, WILLIAMS M R, MACRAE M L, et al. Phosphorus transport in agricultural subsurface drainage: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2015, 44(2): 467-485.
- [3] FRUMIN G T, GILDEEVA I M. Eutrophication of water bodies: A global environmental problem[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, 84(13): 2483-2488.



- [4] DODDS W K, BOUSKA W W, EITZMANN J L, et al. Eutrophication of U. S. freshwaters: Analysis of potential economic damages[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(1): 12-19.
- [5] KOILRAJ P, SASAKI K. Selective removal of phosphate using Laporous carbon composites from aqueous solutions: batch and column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 1059-1068.
- [6] SHEPHERD J G, SOHI S P, HEAL K V. Optimising the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development[J]. *Water Research*, 2016, 94: 155-165.
- [7] VON HAXTHAUSEN K A, LU X Y, ZHANG Y F, et al. Novel method to immobilize phosphate in lakes using sediment microbial fuel cells[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117108.
- [8] MALLICK N. Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: A review[J]. *Biometals*, 2002, 15(4): 377-390.
- [9] DULEKGURGEN E, OVEZ S, ARTAN N, et al. Enhanced biological phosphate removal by granular sludge in a sequencing batch reactor[J]. *Biotechnology Letters*, 2003, 25: 687-693.
- [10] LIU R B, HAO X D, CHEN Q, et al. Research advances of Tetrasphaera in enhanced biological phosphorus removal: A review[J]. *Water Research*, 2021, 166: 115003.
- [11] HUTNIK N, KOZIK A, MAZIENCZUK A, et al. Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process[J]. *Water Research*, 2013, 47: 3635-3643.
- [12] PENG L, DAI H, WU Y, et al. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 768-781.
- [13] WANG X, WANG Y, ZHANG X, et al. Phosphate recovery from excess sludge by conventional electrodialysis (CED) and electrodialysis with bipolar membranes (EDBM)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(45): 15896-15904.
- [14] SEMINSKAYA O O, BALAKINA M N, KUCHERUK D D. Processing of retentates of reverse osmosis treatment of phosphate-containing wastewater[J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2017, 39(3): 308-317.
- [15] CHOUYYOK W, WIACEK R J, PATTAMAKOMSAN K, et al. Phosphate removal by anion binding on functionalized nanoporous sorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 3073-3078.
- [16] YANG J, ZHOU L, ZHAO L Z, et al. A designed nanoporous material for phosphate removal with high efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(8): 2489-2494.
- [17] ZHANG M, SONG G, GELARDI D L, et al. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water[J]. *Water Research*, 2020, 186: 116303.
- [18] ANEESH P K, PRATHISH K P, KALA R, et al. Lanthanum carbonate incorporated chitosan microparticles for phosphate collection[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2009, 69: 714-718.
- [19] LI H, RU J Y, YIN W, et al. Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 326-330.
- [20] TIAN S L, JIANG P X, NING P, et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1/2/3): 141-148.
- [21] XIE J, WANG Z, FANG D, et al. Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 423: 13-19.
- [22] XIE J, WANG Z, LU S Y, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 163-170.
- [23] LIU J Y, WAN L H, ZHANG L, et al. Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 364(2): 490-496.
- [24] ZHANG Y Y, PAN B C, SHAN C, et al. Enhanced phosphate removal by nanosized hydrated La(III) oxide confined in cross-linked polystyrene networks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(3): 1447-1454.
- [25] YANG Q, WANG X L, 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.
- [26] 马俊, 刘华彦, 陈银飞. 针状碳酸钙制备中氯化镁晶型导向剂的套用研究[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(11): 1199-1204.
- [27] O'NEIL J R, VENNEMANN T W, MCKENZIE W F. Effects of speciation on equilibrium fractionations and rates of oxygen isotope exchange between  $(\text{PO}_4)_{\text{aq}}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(17): 3135-3144.
- [28] QIU H, LIANG C, ZHANG X L, et al. Fabrication of a biomass-based hydrous zirconium oxide nanocomposite for preferable phosphate removal and recovery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(37): 20835-20844.

(责任编辑: 曲娜)

## Preparation of nano-scale lanthanum carbonate adsorbent and its phosphate removal from water

LU Yifan<sup>1</sup>, ZHOU Hao<sup>1</sup>, HUANG Mei<sup>1,2,\*</sup>

1. College of Chemical & Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. Institute of Zhejiang University - Quzhou, Quzhou 324000, China

\*Corresponding author, E-mail: huangm@zju.edu.cn

**Abstract** The presence of trace phosphate in water may cause major environmental problems such as eutrophication of water bodies. In this study, a type of nano-scale adsorbent of amorphous lanthanum carbonate (LC) was prepared to efficiently remove phosphate (P) from water and wastewater under neutral or alkaline conditions. The microstructure and morphology of LC were analyzed and characterized by XRD, SEM, TEM, TGA and Zeta potential. The results showed that addition of magnesium ions as a type of crystal orientation agent and adjustment of the reaction temperature could had effects on the morphology, microstructure and P removal efficiency of LC. When the  $\text{LaCl}_3$  concentration was  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the molar ratio of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{La}^{3+}$  was 1:1, nano-scale LC adsorbent prepared at  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{LC}_{(85)}$ ) had a unique amorphous spherical structure. Batch adsorption experiments revealed that  $\text{LC}_{(85)}$  had a strong performance on phosphate removal over a wide pH range (3.0 to 11.0). The equilibrium data were well fitted by the Langmuir model, and kinetic data followed a pseudo-second-order model, which suggests that a monolayer phosphate adsorption onto  $\text{LC}_{(85)}$  occurred with chemisorption or chemical bonding between adsorbent active sites and phosphate anions, and the maximum adsorption capacity could reach  $112.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . It was also found that the regenerated  $\text{LC}_{(85)}$  could maintain a high dephosphorization capacity. After 4 operating cycles, the phosphate removal capacity could still reach 96.8%. All these results suggested that LC can be used as a promising adsorbent for removing low-concentration of phosphate from water and wastewater.

**Keywords** amorphous lanthanum carbonate; nano-scale dephosphorization adsorbents; crystal orientation agent; phosphate removal; water treatment