

李含,申萌萌,楼冉,等.聚苯乙烯基 Ce-La 双金属氧化物对磷的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):6201~6209.

Li H, Shen M M, Lou R, et al. Adsorption characteristics of polystyrene-based Ce-La bimetal oxides for phosphate [J]. China Environmental Science, 2024,44(11):6201~6209.

聚苯乙烯基 Ce-La 双金属氧化物对磷的吸附特性

李含^{1,2},申萌萌¹,楼冉¹,陈嘉超¹,陈志辉¹,朱雅娴¹,杨文澜^{1*} (1.扬州大学环境科学与工程学院,江苏 扬州 225127; 2.国能龙源催化剂江苏有限公司,江苏 宜兴 214174)

摘要: 采用铈/镧离子预负载—原位沉积的技术,将 Ce-La 双金属氧化物(CLBOs)纳米颗粒固载入聚苯乙烯阴离子交换树脂(PAE)孔道内,制备复合纳米吸附剂 CLBOs@PAE,并考察了其对酸性废水中磷的吸附特性与机制。实验结果表明,在 pH 值≥3 的条件下 CLBOs@PAE 具有优异的稳定性,且酸性环境有利于其对磷的吸附;在 pH 值=4、初始磷浓度为 30mg/L 的条件下,其最大磷吸附量可达 56.71mg/g。CLBOs@PAE 吸附除磷过程符合准二级动力学,且在 180min 内即可达到吸附平衡。由于负载的 CLBOs 纳米颗粒对磷酸盐具有特异性吸附能力(包括羟基配体交换和内配位络合等吸附机制),CLBOs@PAE 在高浓度离子(SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、Cl⁻)共存情况下表现出良好的选择性除磷性能。固定床吸附实验表明,在进水磷浓度为 5mg/L 的条件下,CLBOs@PAE 在达到穿透点(0.5mg/L)前有效处理能力可高达 5000BV。此外,CLBOs@PAE 具有良好的脱附再生性能,长期循环使用其吸附量保持相对稳定,在酸性废水除磷领域展现出较好的应用前景。

关键词: 阴离子交换树脂; Ce-La 双金属氧化物; 磷; 酸性废水; 高效去除

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2024)11-6201-09

Adsorption characteristics of polystyrene-based Ce-La bimetal oxides for phosphate. LI Han^{1,2}, SHEN Meng-meng¹, LOU Ran¹, CHEN Jia-chao¹, CHEN Zhi-hui¹, ZHU Ya-xian¹, YANG Wen-lan^{1*} (1.School of the Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2.China Energy Longyuan Catalyst Jiangsu Co., LTD., Yixing 214174, China). *China Environmental Science*, 2024,44(11): 6201~6209

Abstract: Ce-La bimetal oxides (CLBOs) nanoparticles were immobilized within the pores of a polystyrene anion exchanger (PAE) to fabricate a polystyrene-based nanocomposite CLBOs@PAE for efficient phosphate removal from acidic wastewater. Experimental results indicated that CLBOs@PAE exhibited excellent stability at pH≥3, and acidic conditions favor its adsorption of phosphate. At a pH of 4 and an initial phosphate concentration of 30mg/L, the maximum phosphate adsorption capacity reached 56.71mg/L. The phosphate adsorption process of CLBOs@PAE followed pseudo-second-order kinetics, achieving adsorption equilibrium within 180minutes. Benefiting from the preferential adsorption of embedded CLBOs nanoparticles towards phosphate (involving hydroxyl ligand exchange and inner-sphere complexation), CLBOs@PAE showed significant phosphate adsorption selectivity in the presence of high concentrations of coexisting anions (SO₄²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻ and Cl⁻). Fixed-bed adsorption experiments demonstrated that at an influent phosphate concentration of 5mg/L, CLBOs@PAE exhibited an effective treatment capacity of up to 5000BV before reaching the breakthrough point (0.5mg/L). Moreover, CLBOs@PAE displayed excellent desorption and regeneration properties, maintaining a relatively stable adsorption capacity over long-term cyclic use, highlighting its promising potential for phosphate removal in acidic wastewater treatment.

Key words: polystyrene anion exchanger; Ce-La bimetal oxides; phosphate; acidic wastewater; efficient removal

含磷污水的排放是水环境中磷的重要来源,其中电子电镀、农药化肥、半导体、纺织印染等行业生产过程产生大量酸性含磷废水,迫切需要开发稳定、高效的酸性废水除磷技术^[1-2]。吸附法操作简单、性能稳定,是常用的污水深度除磷技术之一^[3]。针对酸性含磷废水的水质特征,研发吸附容量高、稳定性强、选择性好的新型除磷吸附材料已成为污水处理的研究热点^[4]。

Ce、La 是地壳中丰度较高的两类稀土金属,它

们的氧化物具有良好的吸附除磷选择性,且比表面积大、反应活性强、化学性质稳定、抗酸碱溶出性能优异,是用于酸性废水除磷的理想吸附剂^[5-7]。研究

收稿日期: 2024-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52070160);江苏省重点研发计划社会发展项目(BE2023751);扬州大学高端人才支持计划项目;宜兴市“陶都英才”创新创业人才项目(CX202011C);宜兴市科技创新专项资金资助重点研发项目(Y2022002);江苏省大学生创新创业训练计划项目(X20220563)

* 责任作者, 教授, wlyang@yzu.edu.cn

表明,双金属氧化物中金属掺杂可以显著增加羟基含量,进而提升吸附性能^[8-9].本文前期通过共沉淀法制备的 Ce-La 双金属氧化物(CLBOs)具有优异的除磷性能^[10],但由于其纳米颗粒过小导致工程应用中存在固液分离困难、材料易流失等瓶颈.将 CLBOs 纳米颗粒负载于多孔载体材料孔道内,有望保留 CLBOs 高效除磷性能的同时提高材料的稳定性和操作性^[11].聚苯乙烯阴离子交换树脂(PAE)具有化学性质稳定、机械强度高、纳米孔道丰富、水力学性能优良等特点,同时表面修饰的正电性三甲胺基团能够基于 Donnan 膜效应实现溶液中阴离子污染物的预富集,用作纳米材料的载体不仅能解决纳米金属氧化物的工程应用问题,还能强化对废水中目标污染物的吸附性能^[12].

基于此,本研究选择 PAE 作为复合材料的载体,采用“Ce/La 离子预负载—原位沉积”的技术方法,将 CLBOs 纳米颗粒固载于 PAE 孔道内制备复合纳米吸附剂 CLBOs@PAE.在表征 CLBOs@PAE 理化特性的基础上,通过 pH 值影响、吸附动力学、共存离子影响、循环吸附-脱附等实验,考察复合材料在酸性废水中的稳定性和吸附除磷性能,分析其潜在吸附机制,为酸性含磷废水的处理提供一种稳定高效的解决方案.

1 材料与方法

1.1 CLBOs@PAE 的制备

实验所用试剂均为分析纯,购自国药化学试剂有限公司.将预处理后的 PAE(西安蓝晓科技)置于浓度为 0.3mol/L 的 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中,于 60℃水浴条件下搅拌反应 12h 使溶液逐渐浓缩.将预负载有 $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ 的 PAE 滤出,转移至浓度为 15% 的 NaOH 溶液中于 25℃条件下搅拌反应 8h,则 $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ 与 OH^- 反应在 PAE 孔道内沉积为 CLBOs 纳米颗粒.将反应后的 PAE 滤出,先用 5% 的 NaCl 溶液漂洗转型后再用去离子冲洗至中性,于烘箱内 60℃条件下干燥 12h 即制备成功复合纳米吸附剂 CLBOs@PAE.采用共沉淀法制备 CLBOs 纳米吸附剂用以对比研究^[10].

1.2 实验方法

批次实验中,取一定量 CLBOs@PAE 置于含 100mL 磷酸盐溶液的锥形瓶中,吸附剂用量为

0.5g/L,磷初始浓度为 30mg/L,用 0.1mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值至设定值,于 25℃的水浴恒温振荡器中开展吸附实验.动力学实验中,每隔一段时间取 1mL 溶液测定磷酸盐浓度直至吸附平衡.等温吸附实验中,分别在 10℃,25℃,40℃温度下,考察复合材料对不同初始浓度磷酸盐的吸附性能.共存离子影响实验中,在上述溶液中分别加入预定浓度的 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 和 Cl^- .

固定床吸附实验中,分别将湿体积为 5mL 的 PAE 和 CLBOs@PAE 填充于直径 1.4cm 的玻璃吸附柱中,采用蠕动泵将酸性含磷废水以 6BV(床体积)/h(空塔停留时间为 10min)的流速泵入吸附柱,每隔一定时间测定吸附出水的磷浓度;待出水磷浓度达穿透点后,采用浓度为 5wt% 的 NaOH-NaCl 混合溶液对 CLBOs@PAE 进行脱附再生,脱附流速控制为 1BV/h.

1.3 分析方法

磷酸盐浓度采用钼酸铵分光光度法(UV-1600,中国美谱达)测定,溶液 pH 值由台式酸度计(FE20,瑞士梅特勒)测定.采用 BET 分析仪(ASiQ,美国康塔)测定 CLBOs@PAE 的比表面积和孔径分布,扫描电镜(S-4800 II,日本日立)表征材料的表面形貌,透射电镜(Tecnai G2,美国 FEI)分析负载 CLBOs 纳米颗粒的形貌,等离子体发射光谱(Elan,美国 PerkinElmer)测定溶液中 Ce、La 浓度,并据此计算材料的 Ce、La 溶出率.

CLBOs@PAE 的磷吸附量由公式(1)计算;吸附动力学数据采用准一级动力学、准二级动力学以及 Weber-Morris 颗粒内扩散模型进行拟合;等温吸附数据采用 Freundlich 和 Langmuir 模型进行拟合^[13].

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (1)$$

式中:Q 为磷吸附量,mg/g; C_0 为磷初始浓度,mg/L; C_e 为磷平衡浓度,mg/L;V 为溶液体积,L;W 为 CLBOs@PAE 的质量,g.

2 结果与讨论

2.1 CLBOs@PAE 的结构特性

由材料的外貌图可知(图 1(a)),负载 CLBOs 后复合材料 CLBOs@PAE 的颜色由载体 PAE 的白色变为橙黄色,但保留了 PAE 球形颗粒的形貌(直径为

0.4~0.8mm).由于CLBOs的负载,CLBOs@PAE的平均孔径由PAE的18.02nm降至5.99nm,比表面积由 $21.84\text{m}^2/\text{g}$ 增至 $56.9\text{m}^2/\text{g}$.这主要是由于载体PAE纳米孔道的空间限域效应使得CLBOs纳米颗粒固载后比表面积较高,同时负载后PAE孔道被CLBOs占据,使其原有的部分大孔和中孔转变为微孔^[11].CLBOs@PAE中Ce和La的负载量分别为13.72%和12.15%(以Ce或La的质量百分比计),表明负载的Ce/La物质的量比约为1:1.

由CLBOs@PAE的TEM图可知(图1(b)),PAE

孔道内固载的CLBOs主要为粒径10~40nm的纳米颗粒或纳米团簇,HRTEM图(图1(c))中清晰的晶格衍射条纹表明负载的CLBOs具有微晶特性.CLBOs@PAE的横截面SEM-EDS图表明(图1(d)),载体PAE的整个横截面上均负载有Ce、La元素,且横截面外部区域的含量高于中心区域,并呈现均匀的环形分布.这是由于PAE骨架上键连的三甲胺基团($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)具有较强的正电性,因静电斥力抑制预负载的Ce⁴⁺、La³⁺前驱体向PAE中心区域扩散所致^[12].

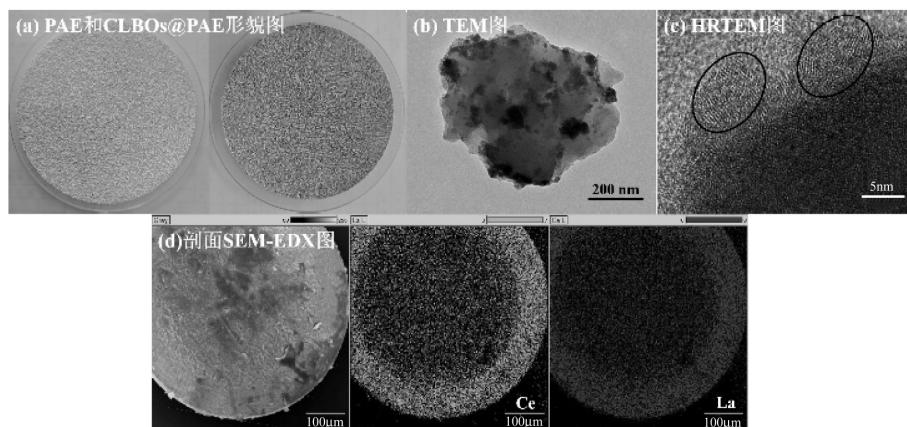


图1 CLBOs@PAE的结构表征
Fig.1 Morphology image of CLBOs@PAE

2.2 CLBOs@PAE的稳定性

为验证CLBOs@PAE在酸性废水处理中的稳定性,本研究对比了不同溶液pH值环境下复合材料CLBOs@PAE与CLBOs粉末的Ce、La溶出情况.由图2可知,在溶液pH ≥ 4.0 的环境下,CLBOs@PAE与CLBOs两种材料均较为稳定,未检测到Ce、La的溶出.

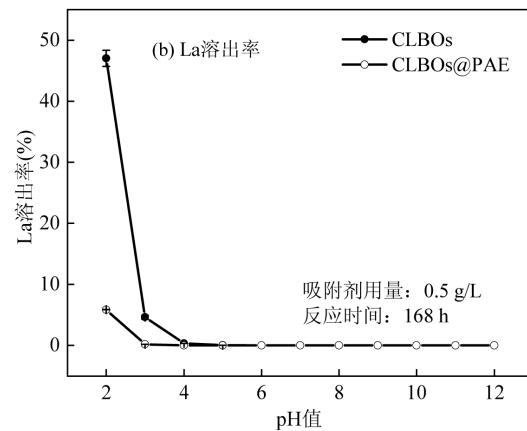
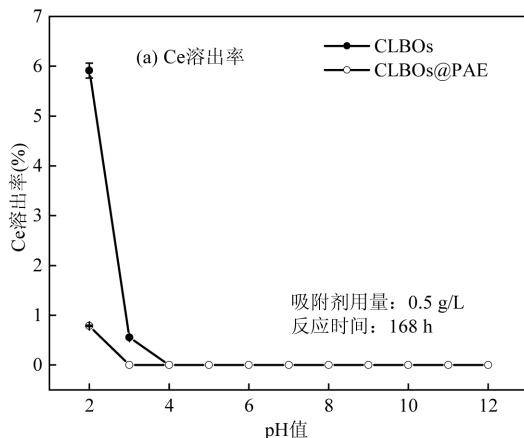


图2 不同pH值下CLBOs和CLBOs@PAE的Ce、La溶出率
Fig.2 The leaching rates of Ce and La from CLBOs and CLBOs@PAE at different pH

降低溶液pH值至3.0时,CLBOs粉末出现了一定程度的Ce、La溶出,而CLBOs@PAE仍较为稳定;进一步降低溶液pH值至2.0,CLBOs@PAE开始出现Ce、La溶出,但溶出率显著低于CLBOs粉末.上述结果表明,得益于PAE上三甲胺基团和交联纳米

孔道对溶液中 H^+ 的静电排斥和屏蔽作用^[12,14],载体 PAE 对负载的 CLBOs 具有较好的保护作用,使得 CLBOs@PAE 可长期稳定用于酸性含磷废水($pH \geq 3.0$)的处理。

2.3 pH 值影响

溶液酸碱性对吸附剂的荷电状态以及磷酸盐的存在形式具有重要影响,进而影响吸附剂对磷的去除效能。由图 3 可知,在实验 pH 值范围内,CLBOs@PAE 对磷酸盐的吸附量随着 pH 值的增加呈现先升高后下降的趋势。在 pH 值=4 时,材料对磷的吸附量达到最大值(56.71mg/g)。这一现象可以解释为在酸性条件下负载的 CLBOs 因质子化作用带正电,有利于通过静电吸引、配体交换和内配位络合等作用实现对磷酸盐的吸附(见式(2)~(5))^[10,12,15]。当 pH 值低于 4 时,溶液中磷酸盐主要以 H_3PO_4 分子的形式存在,会抑制复合材料通过静电吸引或离子交换作用对磷的吸附,导致吸附量下降。随着溶液 pH 值的升高,溶液中 OH^- 浓度增加导致负载的 CLBOs 发生去质子化,减弱了其对磷酸盐的静电吸引作用;同时,溶液中增加的 OH^- 会与磷酸盐竞争 CLBOs@PAE 的吸附位点,也会抑制 CLBOs 与磷酸盐的配体交换反应,表现为材料的除磷性能随 pH 值升高呈现下降趋势。整个实验 pH 值范围内,CLBOs@PAE 的除磷吸附量均显著高于其母体 PAE,这是因为 PAE 仅能通过三甲胺基团的静电吸引或离子交换作用吸附磷酸盐(式(5))^[12],而 CLBOs@PAE 能够综合利用载体三甲胺基团以及负载 CLBOs 的离子交换、静电吸引、配体交换和内配位络合等作用实现磷酸盐的高效吸附。鉴于 CLBOs@PAE 在 pH=4 条件下良好的稳定性和优异的除磷性能,后续实验均在该 pH 值条件下开展。

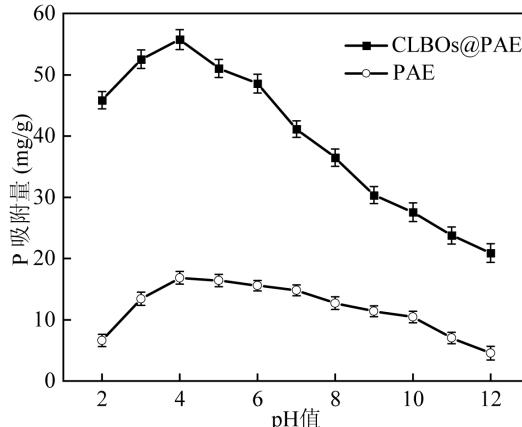
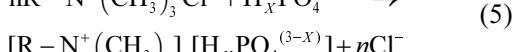
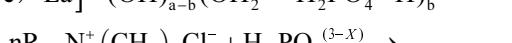
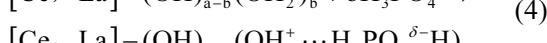
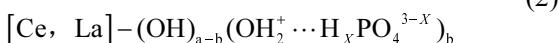
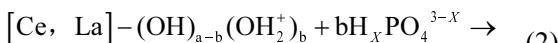


图 3 溶液 pH 值对 CLBOs@PAE 和 PAE 吸附磷酸盐的影响
Fig.3 Effect of pH on phosphate uptake onto CLBOs@PAE and PAE

2.4 吸附动力学

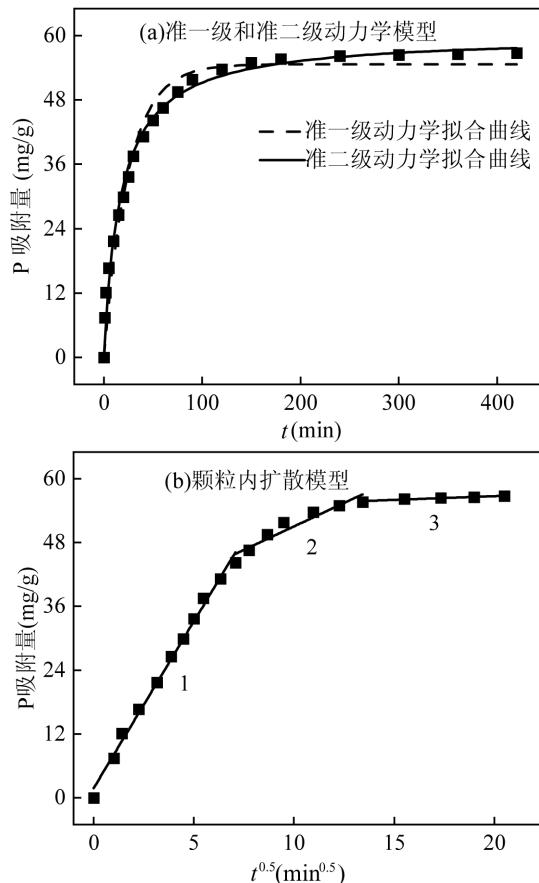


图 4 CLBOs@PAE 对磷的吸附动力学
Fig.4 Adsorption kinetics of phosphate onto CLBOs@PAE

动力学实验有助于确定吸附工艺适宜的反应时间。如图 4(a)所示,CLBOs@PAE 在初始吸附阶段的除磷吸附量随反应时间快速增长,50min 时吸附量已接近平衡状态的 80%,随后吸附速率逐渐减缓,

直至180min时达到吸附平衡。采用准一级和准二级动力学模型对吸附动力学数据进行拟合(图4(a)和表1),结果表明准二级动力学模型更好的拟合了CLBOs@PAE吸附除磷过程($R^2=0.9842$),说明CLBOs@PAE具有两类结合位点(PAE的三甲胺基和CLBOs纳米颗粒),吸附过程主要受化学作用控制^[16]。

采用颗粒内扩散模型对吸附动力学数据进行拟合,如图4(b)所示,CLBOs@PAE对磷的吸附可分为3个阶段,其中第1阶段的扩散速率较快,主要是磷酸盐通过载体PAE孔道进入吸附材料的外扩散阶段;第2阶段扩散速率显著低于外扩散阶段,主要是磷酸盐进入CLBOs纳米颗粒微孔的内扩散阶段;第3阶段为吸附平衡阶段,此时CLBOs@PAE对磷的吸附处于动态平衡状态。第1阶段拟合所得直线的截距不为零,表明CLBOs@PAE对磷的吸附受外扩散和内扩散共同控制^[17]。

表1 CLBOs@PAE吸附除磷的动力学拟合参数

Table 1 Adsorption kinetics parameters for phosphate uptake onto CLBOs@PAE

拟一级动力学			拟二级动力学			实验结果
$K_1(\text{h}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{h}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$q_m(\text{mg/g})$
0.0401	54.64	0.9677	9.68×10^{-4}	60.07	0.9859	56.71

2.5 等温吸附

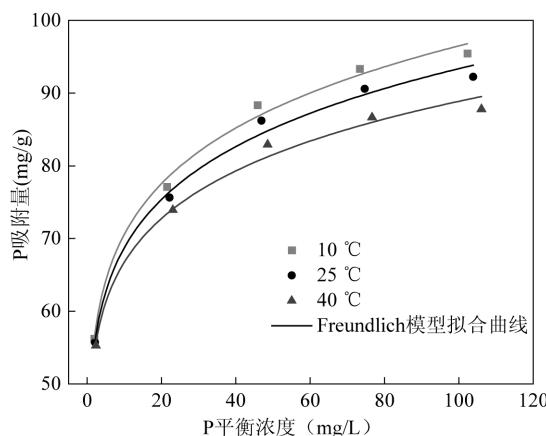


图5 CLBOs@PAE对磷酸盐的等温吸附曲线

Fig.5 Adsorption isotherm of phosphate onto CLBOs@PAE

由图5和表2可知,Freundlich模型对CLBOs@PAE的吸附除磷过程拟合度更高,表明CLBOs@PAE对磷酸盐的吸附不是单分子层吸

附^[18],这主要是由于复合材料具有两种不同的吸附位点:母体PAE的三甲胺基团及其孔道内负载的CLBOs纳米颗粒。此外,低温更有利于磷的吸附,表明吸附过程是放热反应。

表2 CLBOs@PAE吸附除磷的等温吸附拟合参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters for phosphate uptake onto CLBOs@PAE

温度 (°C)	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_f	n	R^2	$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R^2
10	51.614	0.1359	0.992	91.478	0.7905	0.8372
25	50.596	0.133	0.9897	89.119	0.7277	0.8553
40	50.124	0.1244	0.9878	85.533	0.7257	0.8792

2.6 共存离子的影响

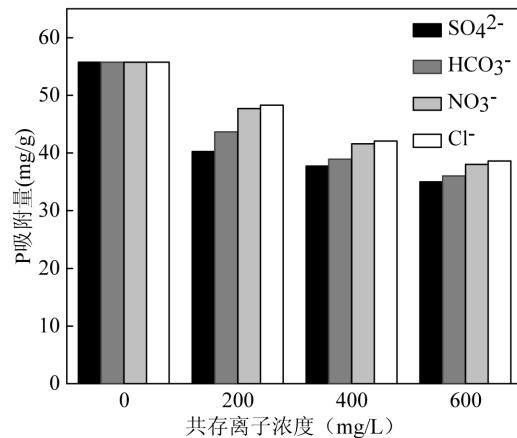


图6 共存离子对CLBOs@PAE吸附除磷的影响

Fig.6 Effect of the coexisting anions on phosphate uptake onto CLBOs@PAE

实际废水中常见的共存阴离子(如: SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 等)对磷酸盐的吸附有显著的抑制效应,由图6可知,随着共存离子浓度由0增加至200mg/L,CLBOs@PAE的除磷吸附量普遍呈现不同程度的下降;尤其在 SO_4^{2-} 共存体系中,吸附量的下降幅度明显高于其它离子共存体系,表明 SO_4^{2-} 对磷酸盐的吸附抑制效果更为显著。进一步增加共存离子的浓度至600mg/L时,材料的除磷吸附量基本保持稳定,表明CLBOs@PAE具有较强的磷酸盐吸附选择性。这一优异性能可归因于CLBOs@PAE独特的双吸附位点结构,包括载体PAE键连的三甲胺基团以及负载的CLBOs纳米颗粒。其中,三甲胺基团主要通过静电吸引和离子交换作用吸附磷酸盐,容易受

到共存阴离子的竞争性抑制;而 CLBOs 纳米颗粒则通过羟基配体交换和内配位络合作用实现磷酸盐的特异性吸附^[10,12,15],使得 CLBOs@PAE 在高浓度阴离子共存时依然能够维持良好的除磷性能.

2.7 循环吸附-再生实验

实验表明,pH 值对 CLBOs@PAE 的除磷性能具有显著影响,特别在碱性高浓度 OH⁻的竞争条件下,CLBOs@PAE 的除磷性能受到了显著抑制.因此,本研究选择 NaOH-NaCl 混合溶液(质量浓度均为 5%)作为脱附剂,开展了连续 6 批次的循环吸附-再生实验.实验结果表明(图 7),与首批次相比 CLBOs@PAE 第 2 和第 3 批次的除磷吸附量分别下降了 9.91% 和 17.35%,然而在后续的吸附-再生实验中磷酸盐吸附量保持相对稳定,没有出现明显下降趋势.这一现象主要是由于在初始吸附阶段,CLBOs@PAE 的部分吸附位点被磷酸盐永久占据,导致 NaOH-NaCl 混合溶液无法有效再生这部分位点,导致第 2 和第 3 批次的吸附量下降.而后续吸附批次中剩余的吸附位点可以被 NaOH-NaCl 高效再生,表现出较为稳定的除磷吸附性能.上述实验结果表明,CLBOs@PAE 具有良好的脱附再生性能,在处理酸性含磷废水中具有较好的应用前景.

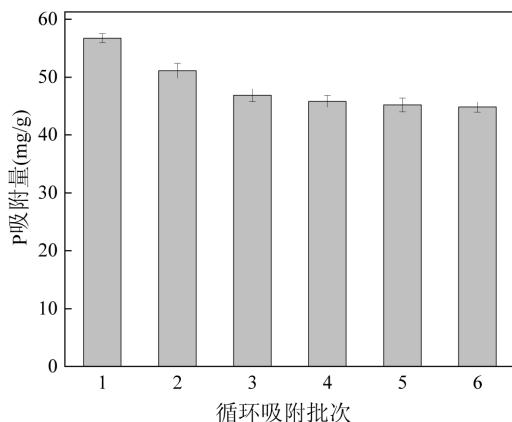


图 7 CLBOs@PAE 对磷的循环吸附-再生实验

Fig.7 Sequential adsorption-regeneration test of CLBOs@PAE for phosphate removal

2.8 固定床吸附-再生实验

固定床吸附工艺因其高效性和稳定性被广泛应用于污水吸附处理领域.本研究以含有 5mg/L 磷酸盐和其它不同浓度共存离子的模拟酸性废水为处理对象,对比考察了 CLBOs@PAE 及其载体 PAE 的柱吸附

除磷性能.依据《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)^[18-19]中一级 A 的排水标准,将吸附操作的穿透点设定为出水磷浓度为 0.5mg/L.由图 8(a)可知,CLBOs@PAE 在达到穿透点前可获得高达 5000BV 的有效除磷能力,显著优于相同条件下其载体 PAE 的 43BV 处理能力,表明负载的 CLBOs 纳米颗粒显著增强了 CLBOs@PAE 的吸附除磷性能.在达到出水穿透点后,采用 5wt% 的 NaOH-NaCl 混合溶液对 CLBOs@PAE 进行原位脱附再生.由图 8(b)可知,通过 12BV 混合脱附剂的再生处理可实现 CLBOs@PAE 高达 96 % 的脱附率,且整个吸附、脱附过程中均未检测到 Ce、La 的溶出.上述实验结果进一步证实 CLBOs@PAE 兼具高效的固定床除磷效率、优异的再生性能和良好的材料稳定性,使其在酸性废水除磷领域展现出良好的工程应用前景.

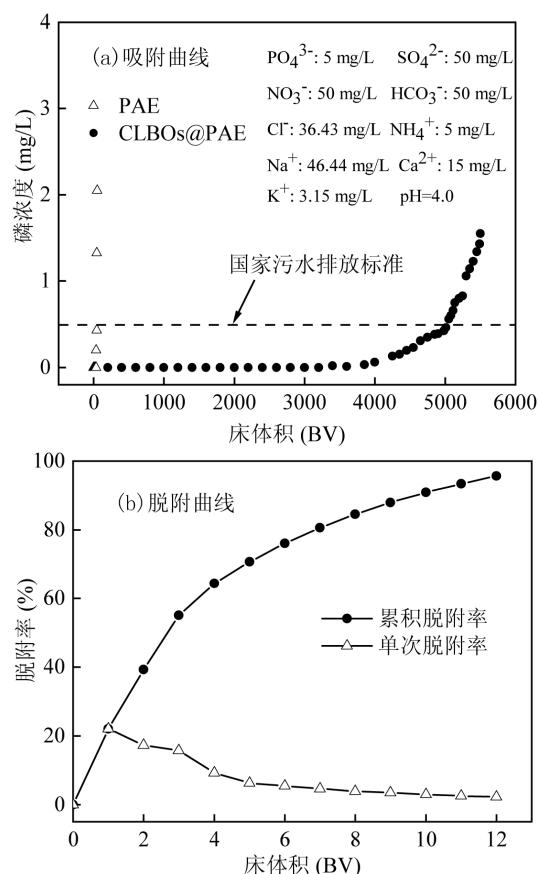


图 8 CLBOs@PAE 的固定床吸附除磷实验

Fig.8 Phosphate adsorption by CLBOs@PAE using the fixed-bed columns

2.9 吸附机理

如图 9 所示,吸附前 CLBOs@PAE 在 1527cm⁻¹

处呈现出金属氧化物表面羟基(M-OH)的弯曲振动吸收峰,吸附后该峰发生红移至 1560cm^{-1} 处且强度明显减弱,这表明CLBOs的表面羟基与磷酸盐发生了配体交换,从而导致表面羟基减少^[18-19];吸附后在 1066cm^{-1} 处观察到新的吸收峰,对应磷酸盐(P-O)的伸缩振动^[20-21],进一步证实磷酸盐已成功被CLBOs@PAE吸附。此外, 610cm^{-1} 处的特征峰对应金属氧化物(M-O或O-M-O)的伸缩振动^[22-23],吸附后其强度显著下降并发生偏移至 620cm^{-1} 处,同时在 550cm^{-1} 处观察到新的吸收峰,可能与CLBOs@PAE吸附磷酸盐后形成了M-O-P内配位络合物有关^[24-27]。

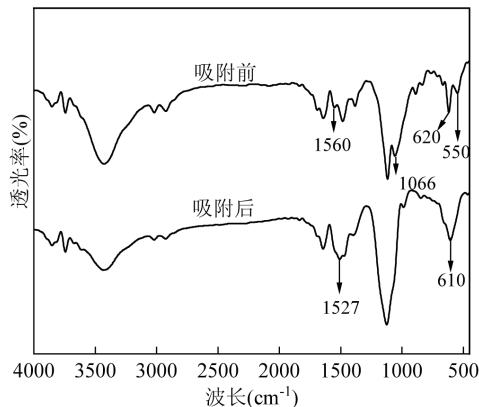


图9 CLBOs@PAE吸附前后的FTIR光谱

Fig.9 FTIR spectrum of CLBOs@PAE before and after phosphate adsorption

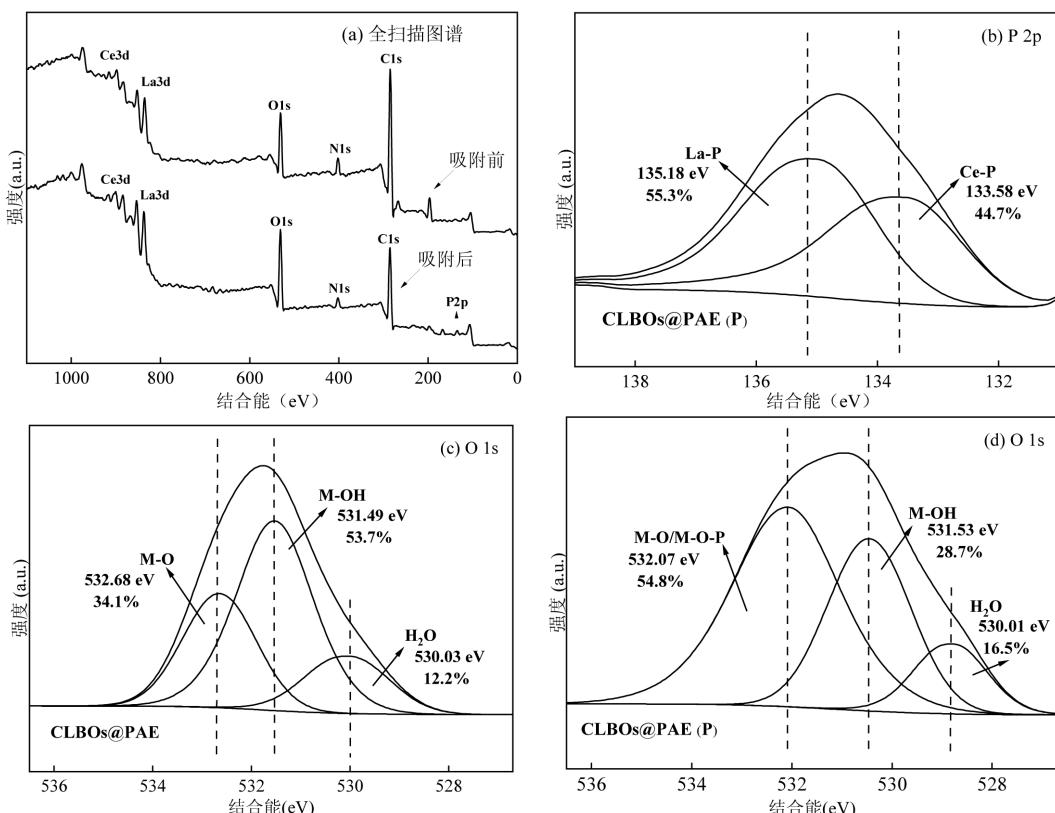


图10 CLBOs@PAE吸附磷酸盐前后的XPS能谱

Fig.10 XPS spectrum of CLBOs@PAE before and after phosphate adsorption

由图10(a)可知吸附后在 134.63eV 处出现了新的P 2p谱峰,与标准 NaH_2PO_4 的P 2p结合能 133.8eV 相比,CLBOs@PAE吸附后的P 2p特征峰向高结合能方向发生了偏移,这得益于载体PAE孔道的空间限域效应,使得负载的CLBOs纳米颗粒相比粉末状态拥有更大的比表面积和表面活性,从而对磷酸盐产生更强的结合力所致^[28]。图10(b)中对P 2p进行分

峰拟合可在 135.18 和 133.58eV 处得到两个分别对应La-P和Ce-P的特征峰^[21],其中La-P峰面积占比为55.3%、Ce-P峰面积占比为44.7%,表明负载的CLBOs纳米颗粒中La对磷酸盐的吸附亲和力略强于Ce。图10(c)、(d)中对O 1s进行分峰拟合可得到3个分别对应吸附水(H_2O)、羟基氧(M-OH)和晶格氧(M-O)的特征峰^[29-30],吸附后M-OH峰面积占比由

53.7%下降至28.7%,M-O峰面积占比由34.1%升高至54.8%,H₂O峰面积占比由12.2%升高至16.5%.M-OH峰面积的减少进一步证实CLBOs@PAE吸附过程中磷酸盐与CLBOs羟基发生了配体交换作用^[31-32];此外,M-O峰面积增加伴随其结合能由532.68eV偏移至532.07eV,这与CLBOs@PAE吸附磷酸盐后形成M-O-P配合物有关^[33],上述能谱变化与FTIR的分析结果一致.

3 结论

3.1 本研究以聚苯乙烯阴离子交换树脂(PAE)作为载体,将CLBOs纳米颗粒固载于PAE孔道内,成功制备出复合纳米吸附剂CLBOs@PAE,并将其应用于酸性废水中磷的去除.

3.2 CLBOs@PAE具有优异的抗酸溶出特性,在pH值为4.0、初始磷浓度为30mg/L的条件下,其最大磷吸附量可达56.71mg/g.

3.3 pH值影响实验以及FTIR和XPS表征分析表明,得益于负载CLBOs纳米颗粒的羟基配体交换和内配位络合等作用,CLBOs@PAE能够在共存高浓度阴离子的环境中实现磷酸盐的高效选择性吸附.

3.4 固定床吸附实验表明,在进水磷浓度为5mg/L的条件下,CLBOs@PAE具有高达5000BV的有效处理能力(吸附穿透点为0.5mg/L),显著高于其载体PAE的43BV,且脱附再生性能良好,可长期重复使用.

参考文献:

- [1] 胡巧开,杜冬云,余中山.用鸡蛋壳和粉煤灰处理酸性含磷废水 [J].无机盐工业, 2005,(1):43-45.
Hu Q K, Du D Y, Yu Z S. Disposing of acidic P-contained waste water by eggshell and fly-ash [J]. Inorganic Chemical Industry, 2005, (1): 43-45.
- [2] 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.
He L W Z, Chen Y, Sun F, et al. Adsorption of phosphorus from lanthanum modified water sludge by hydrothermal carbon and fixation of phosphorus from sediment [J]. Environmental Science, 2023,44(6): 3288-3300.
- [3] 崔婉莹,艾恒雨,张世豪,等.改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2020,39(10):4210-4226.
Cui W Y, Ai H Y, Zhang S H, et al. Research status on application of modified adsorbents in phosphorus removal from wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020,39(10):4210-4226.
- [4] Bacelo H, Pintor A M A, Santos S C R, et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,381:122566.
- [5] Zhao Q, Liu C, Song H, et al. Mechanism of phosphate adsorption on superparamagnetic microparticles modified with transitional elements: Experimental observation and computational modelling [J]. Chemosphere, 2020,258(71):127327.
- [6] Kajjumba G W, Fischer D, Rizzo L A, et al. A review of the application of cerium and lanthanum in phosphorus removal during wastewater treatment: Characteristics, mechanism, and recovery [J]. Chemosphere, 2022,309:136462.
- [7] Dao N N, Dao H D, Duong T L, et al. Strong adsorption of arsenite and phosphate from aqueous solution using La₂O₃-CeO₂ composite [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020,29(4):1-14.
- [8] Zhang Y, Yang M, Dou X M, et al. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties [J]. Environ. Sci. Technol., 2005,39(18):7246-7253.
- [9] Tang D D, Zhang G K. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,283:721-729.
- [10] 李 含,赵 雨,陈嘉超,等.Ce-La 双金属氧化物同步去除酸性废水中磷酸盐和氟的性能与机理 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10): 5148-5156.
Li H, Zhao Y, Chen J C, et al. Simultaneous removal of phosphate and fluoride from acid wastewater by Ce-La bimetal oxides: Performance and mechanism [J]. China Environmental Science, 2023,43(10):5148-5156.
- [11] Qian J S, Gao X, Pan B C. Nanoconfinement-Mediated water treatment: from fundamental to application [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54:8509-8526.
- [12] 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, 2016,50:1447-1454.
- [13] 杨育红,寇丽栋,范庆峰,等.镁改性污泥基生物炭去除水中磷和抗生素 [J]. 中国环境科学, 2022,42(9):4137-4144.
Yang Y H, Kou L D, Fan Q F, et al. Removal of phosphate and antibiotics by magnesium modified sludge-derived biochar [J]. China Environmental Science, 2022,42(9):4137-4144.
- [14] Pan B C, Li Z G, Zhang Y Y, et al. Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,248:290-296.
- [15] Dong H, Tang H, Shi X X, et al. Enhanced fluoride removal from water by nanosized cerium oxides impregnated porous polystyrene anion exchanger [J]. Chemosphere, 2022,287:131932.
- [16] Chen L, Zhao X, Pan B C, et al. Preferable removal of phosphate from water using hydrous zirconium oxide-based nanocomposite of high stability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,284:35-42.
- [17] Yang W L, Wang J C, Shi X X, et al. Preferential nitrate removal from water using a new recyclable polystyrene adsorbent functionalized with triethylamine groups [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020,59:5194-5201.

- [18] Kong L C, Tian Y, Pang Z, et al. Synchronous phosphate and fluoride removal from water by 3D rice-like lanthanum-doped La@MgAl nanocomposites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 893–902.
- [19] Yang W L, Shi X 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.
- [20] Qiu H, Ye M, Zhang M D, et al. Nano-Hydroxyapatite encapsulated inside an anion exchanger for efficient defluoridation of neutral and weakly alkaline water [J]. *ACS ESAndT Engineering*, 2021, 1(1): 46–54.
- [21] Kong L C, Tian Y, Pang Z, et al. Needle-like Mg-La bimetal oxide nanocomposites derived from periclase and lanthanum for cost-effective phosphate and fluoride removal: Characterization, performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122963.
- [22] Thathsara T, Cooray P L A T, Mudiyanselage T K, et al. A novel Fe-La-Ce tri-metallic composite for the removal of fluoride ions from aqueous media [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 207: 387–395.
- [23] Feng Y, Lu H, Liu Y, et al. Nano-cerium oxide functionalized biochar for phosphate retention: preparation, optimization and rice paddy application [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 816–825.
- [24] He Y, Zhang L, An X, et al. Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 688: 184–198.
- [25] Zhang Y Y, Qian Y, Li W, et al. Fluoride uptake by three lanthanum based nanomaterials: behavior and mechanism dependent upon lanthanum species [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 683: 609–616.
- [26] Zhao X, Lv L, Pan B C, et al. Polymer supported nanocomposites for environmental application: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(2/3): 381–394.
- [27] Yang W L, Shi X X, Wang J C, et al. Fabrication of a novel bifunctional nanocomposite with improved selectivity for simultaneous nitrate and phosphate removal from water [J]. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2019, 11(38): 35277–35285.
- [28] Baer D R, Engelhard M H. XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces [J]. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, 2010, 178: 415–432.
- [29] Chigondo, Marko, Hugues K, et al. Hydrous CeO₂-Fe₂O₃ decorated polyaniline fibers nanocomposite for effective defluoridation of drinking water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 500–516.
- [30] Sikha S, Mandal B. Ultrasound-Assisted facile synthesis of Ce/Fe nanoparticles impregnated activated carbon for fluoride remediation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120785.
- [31] Cai J G, Zhang Y Y, Qian Y, et al. Enhanced defluoridation using novel millisphere nanocomposite of La-doped Li-Al layered double hydroxides supported by polymeric anion exchanger [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 11741.
- [32] Wu B L, Wan J, Zhang Y Y, et al. Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 50–66.
- [33] Shi W M, Fu Y W, 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*, 2018, 357: 33–44.

作者简介: 李 含(1998-),女,河南南阳人,扬州大学硕士研究生,助理工程师,主要从事含磷废水深度处理等方面的研究.发表论文 6 篇. 2731278155@qq.com.