

李广鹏,袁宇栋,陈茨,等. 镧改性硅藻土对水体中磷的吸附[J]. 净水技术, 2025, 44(1): 155-162.

LI G P, YUAN Y D, CHEN Y, et al. Adsorption of phosphorus in water body by lanthanum-modified diatomite [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(1): 155-162.

镧改性硅藻土对水体中磷的吸附

李广鹏¹,袁宇栋¹,陈茨¹,王婧炯¹,庞治¹,仇健^{1,2,*}

(1. 江苏双良环境科技有限公司,江苏无锡 214444;2. 南京工业大学化工学院,江苏南京 211816)

摘要 【目的】磷是引起大多数水体富营养化的主要因素,因而高效除磷是治理水体富营养化的关键。【方法】通过化学沉淀法,以氯化镧为改性剂,硅藻土为载体制备了高效吸附剂(La-D)。利用扫描电镜(SEM)、X射线能谱仪(EDS)、比表面积分析仪(BET)、X射线衍射仪(XRD)等对改性前、后的硅藻土进行了表征。通过静态吸附试验,比较了镧改性前、后硅藻土的除磷效果,探究了La-D吸附磷的动力学、等温线以及La-D吸附除磷pH和背景离子的影响,测试了La-D回收-再生后的除磷效果和对实际水体的除磷效果。【结果】经镧改性后,硅藻土比表面积较改性前增加了54.18%。EDS分析显示La-D中镧原子的摩尔分数为2.74%。XRD分析显示镧主要以La(OH)₃的形式负载在硅藻土表面。La-D质量浓度为100 mg/L,总磷(TP)初始质量浓度为1.0 mg/L时,去除率为98.76%,剩余质量浓度为0.012 mg/L;吸附容量较改性前提高了20.23倍。La-D吸附TP的动力学与准二级动力学模型较为吻合,等温线与Langmuir模型相符。根据Langmuir模型计算,La-D吸附TP的最大吸附容量为21.72 mg/g。在强酸、强碱及有大量碳酸根(CO₃²⁻)、碳酸氢根(HCO₃⁻)存在条件下,会抑制La-D对TP吸附。在环境水体除磷试验中,TP去除率为86.56%。La-D回收利用5次后,去除率保持在85%以上。【结论】La-D对地表水TP的去除效果较好,是控制水体富营养化的理想材料。

关键词 镧改性硅藻土 总磷 吸附容量 去除率 水体

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)01-0155-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.01.019

Adsorption of Phosphorus in Water Body by Lanthanum-Modified Diatomite

LI Guangpeng¹, YUAN Yudong¹, CHEN Ying¹, WANG Jingjiong¹, PANG Zhi¹, QIU Jian^{1,2,*}

(1. Jiangsu Shuangliang Environmental Technology Co., Ltd., Wuxi 214444, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract [Objective] Phosphorus is the main factor for eutrophication in most water bodies, therefore, efficient phosphorus removal is the key to treating eutrophication in water bodies. [Methods] A highly efficient adsorbent (La-D) was prepared by chemical precipitation method with lanthanum chloride as modifier and diatomite as carrier. The diatomite before and after modification was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectrometer (EDS), specific surface area analyzer (BET) and X-ray diffractometer (XRD). Through static adsorption experiments, the phosphorus removal effect of diatomite before and after lanthanum modification was compared. The kinetics and isotherms of phosphorus adsorption by La-D were investigated. The effects of pH and background ions on phosphorus removal by La-D adsorption were investigated. The phosphorus removal effect after La-D recovery-regeneration and the phosphorus removal effect on the actual water body were tested. [Results] Compare with pristine one, La-D exhibited a 54.18% increase in BET value. The molar fraction of lanthanum atoms in La-D by EDS test was 2.74%. XRD analysis showed that lanthanum was mainly loaded on diatomite surface with the form of La(OH)₃. Under the condition of La-D sample mass concentration 100 mg/L and TP initial mass concentration 1.0 mg/L, the removal rate is as high as 98.76%, and the residual mass concentration of TP was 0.012 mg/L. The adsorption capacity was 20.23 times higher than that before modification.

[收稿日期] 2023-05-09

[基金项目] 上海市科委科研计划:基于市政自来水直饮目标的水源地光催化水质净化技术研究(19DZ1204405)

[作者简介] 李广鹏(1991—),男,硕士,研究方向为水体中氮磷污染物的去除,E-mail:1907839527@qq.com。

[通信作者] 仇健(1983—),男,高级工程师,研究方向为环境保护新材料和新产品的开发与应用,E-mail:njqiu@163.com。

The kinetics of La-D adsorption of TP was in good agreement with the pseudo-second-order kinetic model, and the isotherm was consistent with the Langmuir model. According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacity of TP adsorbed by La-D was 21.72 mg/g. Under the condition of strong acid, strong alkali and the presence of a large amount of carbonate ion (CO_3^{2-}) and bicarbonate ion (HCO_3^-), it would inhibit the adsorption of La-D to TP. In the experiment of phosphorus removal in environmental water, the removal rate of TP was 86.56%. After La-D was recycled for 5 times, the removal rate remained above 85%. [Conclusion] La-D had a good removal effect on TP in surface water, and was an ideal material for controlling eutrophication of water bodies.

Keywords lanthanum-modified diatomite total phosphorus (TP) adsorption capacity removal rate water body

根据《2020年中国生态环境统计年报》统计,全国废水中总磷(TP)排放量为33.7万t。河流、湖泊作为主要接收体,易出现富营养化,导致藻类暴发。通常认为,水华暴发的边界条件是TP质量浓度超过0.02 mg/L^[1]。Downing等^[2]研究表明,温带湖泊中蓝藻暴发与TP浓度有关,当TP质量浓度小于0.03 mg/L时,暴发概率小于10%;质量浓度达到0.03 mg/L时,暴发概率提升至40%;当TP质量浓度接近0.1 mg/L时,概率达到80%。王金航等^[3]研究表明,在磷的质量浓度为0~0.1 mg/L时,亚热带季风气候地区的湖泊水质更容易受磷浓度的影响,蓝藻水华暴发的风险相对较高。

为有效控制水华的暴发,控制TP浓度是地表水治理的重要手段。常见的除磷方法分为物化法和生物法。其中,吸附法是重要的物化除磷技术,具有操作简单、成本低廉、效果高等特点。常见的除磷吸附剂材料有活性炭^[4]、生物质^[5]、金属氧化物^[6]、黏土矿物^[7]和硅藻土^[8-10]等。硅藻土主要由硅藻壁壳组成,外围分布着大量有序排列的微孔,具有孔隙率高、比表面积大、比重小、耐磨、耐酸等特性。天然硅藻土表面和孔内表面带有负电,对水中 PO_4^{3-} 的吸附能力有限,因而改性后的硅藻土吸附磷的效果较好^[11]。磷酸镧(LaPO_4)的溶度积常数为26.16,因而镧改性的硅藻土对磷有很强的吸附能力^[12]。Wu等^[9]利用镧改性硅藻土对2 mg/L PO_4^{3-} 的去除率达到96%;Xie等^[13]利用地表水进行加标试验,质量浓度为100 mg/L的镧改性硅藻土对5 mg/L TP的去除率为91%,说明镧改性硅藻土有较好的效果。另外,镧改性硅藻土覆盖在底泥表面能够有效地抑制底泥中磷的释放,澳洲的Phoslock锁磷剂原理与镧改性硅藻土原理相似。

我国是硅藻土资源大国,产品丰富,具有生产成本优势。然而硅藻土表面带有大量负电的硅羟基,

限制了其吸附TP的能力。金属镧改性硅藻土不仅能改善硅藻土表面电荷状态,而且镧与 PO_4^{3-} 的作用力较强,进一步提高了硅藻土的除磷能力。汪勇强等^[14]和Jia等^[15]均通过高温煅烧法合成了镧改性硅藻土,均取得了较好的除磷效果,但其合成过程较为复杂、能耗较高。本文通过简便的化学沉淀法制备了镧改性硅藻土,探究了其吸附TP的性能,并对影响其吸附性能的因素进行了探究。最后,研究了镧改性硅藻土回收再利用的性能和在环境水体中的除磷效果,为降低环境水体中的TP提供了技术参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

试剂: KH_2PO_4 、NaOH、盐酸、过硫酸钾、钼酸铵、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、抗坏血酸、酒石酸锶钾、NaCl、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 均为分析纯;硅藻土(AR, 麦克林);TP溶液用 KH_2PO_4 配制成相应浓度。

设备:台式扫描电镜(日本日立,S-4800)、X射线能谱仪(Horiba, EMAX)、X射线衍射仪(日本岛津, XRD-6100)、BET比表面积仪(美国Micromeritics, ASAP2460)、烘箱(上海精宏, DHG-9240A)、水浴磁力搅拌器(上海越众, DF-101S)、灭菌锅(浙江新丰医疗器械, XFS-280)、紫外-可见分光光度计(上海元析, UV-5200)、离心机(湘仪, H1650)、磁力搅拌器(苏州九联, NB-9)。

1.2 镧改性硅藻土的合成

2.0 g 硅藻土加入到100 mL 6.0 mol/L NaOH溶液中,85 °C水浴搅拌2 h后,室温搅拌下加入10 mL 0.2 mol/L LaCl_3 ,继续搅拌24 h,然后室温老化24 h;沉淀物用纯水离心(6 000 r/min, 10 min)洗涤至中性,60 °C烘干12 h;玛瑙研钵研磨,过200目筛,即得到镧改性硅藻土,记为La-D。不加 LaCl_3 的记为NaOH-D,原始硅藻土记为Raw-D。

1.3 镧改性硅藻土的表征

利用 X 射线衍射 (XRD) 对 Raw-D 和 La-D 分析, 测试条件为: Cu-K α , 40 kV, 30 mA, 扫描值为 10°~80°, 步长为 0.02°。采用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 测定 Raw-D 和 La-D 的形貌和元素分布, 利用比表面积分析仪 (BET) 比表面积仪进行比表面积、孔径分析。

1.4 吸附能力试验

分别取 20.0 mg Raw-D、NaOH-D 和 La-D 于 200 mL 1.0 mg/L TP 溶液中, 在 500 r/min、室温 [(25±1) °C] 下搅拌 4 h, 用 0.45 μ m 滤膜过滤, 按照钼酸铵显色法测定 TP 浓度, 每组设置 3 个平行样 (下同)。

1.5 吸附动力学与等温线试验

吸附动力学测试: 取 100.0 mg La-D 于 1 000 mL 1.0 mg/L TP 溶液中, 500 r/min 室温搅拌, 在不同时刻取样, 过 0.45 μ m 滤膜后测定 TP 浓度, 计算吸附容量, 如式 (1)。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

其中: q_t ——吸附容量, mg/g;

c_0 ——TP 初始质量浓度, mg/L;

c_t —— t 时刻的 TP 质量浓度, mg/L;

t ——时间, min;

V ——溶液体积, L;

m ——吸附剂质量, g。

吸附等温线测试: 取 20.0 mg La-D 于 1、2、3、4、5、6、8、10 mg/L 和 12 mg/L 的 TP 溶液中, 在 500 r/min、室温下搅拌 4 h 后测定平衡浓度并计算吸附容量。

1.6 pH 与背景离子的影响

pH 的影响: 用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节 200 mL 1.0 mg/L TP 溶液至 pH 值为 3、5、6、7、8、9、11, 分别称取 20.0 mg La-D 于上述溶液中, 500 r/min 室温搅拌 4 h 后测定平衡浓度并计算吸附容量。

背景离子的影响: 分别配制含有 10 mg/L 和 100 mg/L Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 的 TP 溶液, TP 溶液初始质量浓度为 1.0 mg/L。取 500 mL 溶液加入 20.0 mg La-D, 在 500 r/min、室温下搅拌 4 h 后测定平衡浓度并计算吸附容量。

1.7 重复利用与实际水体试验

吸附剂回收利用: 将吸附完后的溶液, 6 000 r/min 离心 5 min 收集材料, 用 1.0 mol/L NaOH 溶液搅拌 24 h 进行脱附, 用蒸馏水离心洗涤至中性, 60 °C 烘干研磨, 即得到回收的 La-D。取 20.0 mg 回收的 La-D, 在 200 mL 1.0 mg/L 的 TP 溶液中进行吸附试验。材料经过 5 次吸附-脱附循环试验。

环境水体除磷试验: 取江阴市某公园湖水 (120°4'46"E, 31°54'59"N) 进行试验。由于藻类暴发, 水样用 0.45 μ m 滤膜过滤后试验。试验共设置 3 组: 第一组, 200 mL 过滤水样, 记为 Filtered 组; 第二组, 向 200 mL 过滤水样加入 0.8 mL 50 mg/L 的 TP 溶液, 记为 Filtered+0.2 组; 第三组, 向 200 mL 过滤水样加入 1.6 mL 50 mg/L 的 TP 溶液, 记为 Filtered+0.4 组; 每组调节 pH 值为 6, 加入 40 mg La-D, 在室温下以 500 r/min 速度搅拌 4 h 后测定 TP。

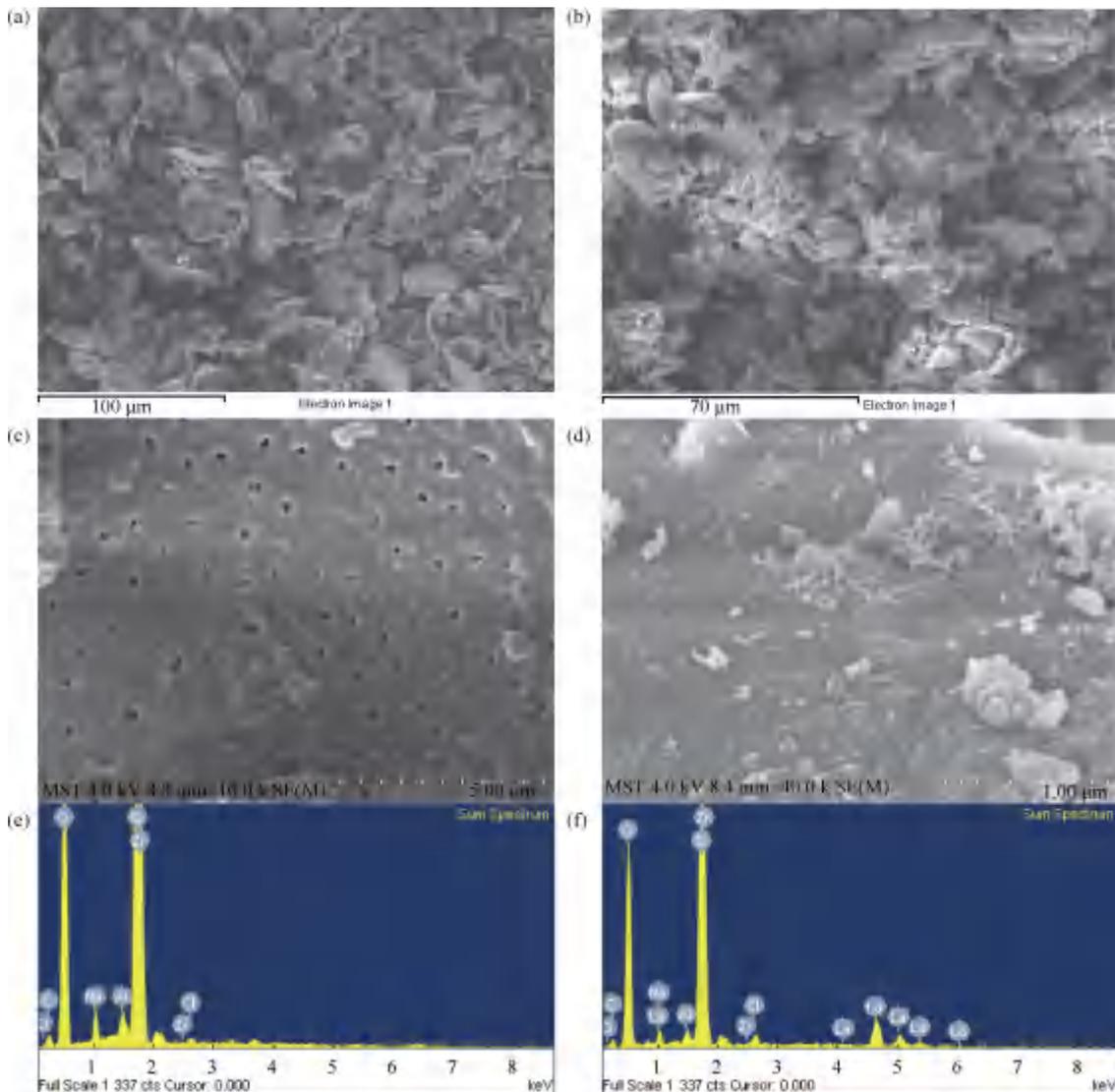
2 结果与讨论

2.1 改性硅藻土表征结果

图 1 为 Raw-D 和 La-D 的扫描电镜图。Raw-D 大部分呈圆盘状, 而 La-D 多呈不规则状, 这是由于 Raw-D 的主要成分二氧化硅 (SiO₂) 与 NaOH 反应导致表面粗糙, 呈不规则状; 不规则状为吸附 TP 提供了更多的吸附位点, 有助于吸附能力的提高。利用 EDS 进行表面元素分析, 结果如表 1 所示, Raw-D 的主要化学成分为 SiO₂, 质量分数为 80.42%, 其他金属氧化物含量较低; La-D 中 La₂O₃ 的质量分数为 19.89%, SiO₂ 的质量分数为 63.56%, 镧原子的摩尔分数为 2.74%。

Raw-D 和 La-D 的 XRD 图谱如图 2 所示, 2 θ = 21.8°、28.1°、31.4°、36.1°和 56.7°为典型的方晶石特征峰, 对应的晶面为 (101)、(111)、(102)、(200) 和 (301)^[16]。通过衍射峰强度可得知, 硅藻土主要成分是 SiO₂, 与 EDS 能谱分析结果相同。2 θ = 15.9°、30.0°、39.5°和 55.3°为 La(OH)₃ 特征衍射峰, 对应的晶面为 (100)、(101)、(201) 和 (112)^[16-17], 说明金属镧已从前驱体 LaCl₃ 转变成 La(OH)₃, 并成功负载到硅藻土中。

对 Raw-D 和 La-D 进行 N₂ 吸附-脱附等温线分析, 结果如图 3 所示, 根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类, Raw-D 和 La-D 属于 IV 型等温线^[10], 这表明 Raw-D 和 La-D 是一种介孔材料。介



注:图 1(a)~图 1(d)为 Raw-D 和 La-D SEM 图;图 1(e)~图 1(f)为 Raw-D 和 La-DEDS 图。

图 1 Raw-D、La-D 的 SEM 和 EDS 图

Fig. 1 SEM and EDS Images of Raw-D and La-D

孔回滞环类型为 H3 型回滞环,表明材料由片状松散颗粒堆积而成^[18],这与 SEM 观察结果相符。La-D 比表面积增加 54.18%,为 48.848 m²/g,平均孔径为 3.828 nm,孔结构参数如表 2 所示。孔径参数变大是硅藻土空隙表面与 NaOH 反应导致的^[19]。比表面积的增大有助于 La-D 对 TP 的吸附。

2.2 吸附能力试验

图 4 为 Raw-D、NaOH-D、La-D 材料吸附 TP 的比较,La-D 的吸附容量是 Raw-D 的 20.23 倍,是 NaOH-D 的 15.39 倍,达到 9.86 mg/g。质量浓度为 100 mg/L 的 La-D 去除 1.0 mg/L 的 TP 去除率为 98.76%,剩余 TP 质量浓度仅为 0.012 mg/L;说明

表 1 Raw-D 和 La-D EDS 元素分析

Tab. 1 EDS Element Analysis of Raw-D and La-D

元素	Raw-D		La-D	
	质量分数	原子分数	质量分数	原子分数
C	8.43%	13.33%	6.78%	12.66%
O	49.59%	58.89%	41.10%	57.64%
Na	1.50%	1.24%	1.32%	1.28%
Al	0.79%	0.55%	0.84%	0.70%
Si	37.53%	25.39%	29.66%	23.69%
Cl	0.46%	0.25%	1.17%	0.74%
Zr	1.71%	0.36%	2.17%	0.53%
La	0	0	16.96%	2.74%

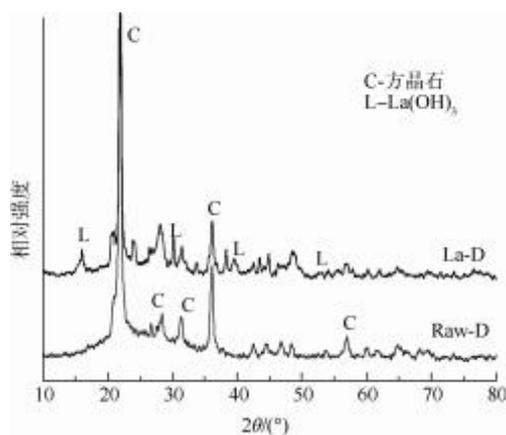


图2 Raw-D 和 La-D XRD 衍射图

Fig. 2 XRD Diffraction Pattern of Raw-D and La-D

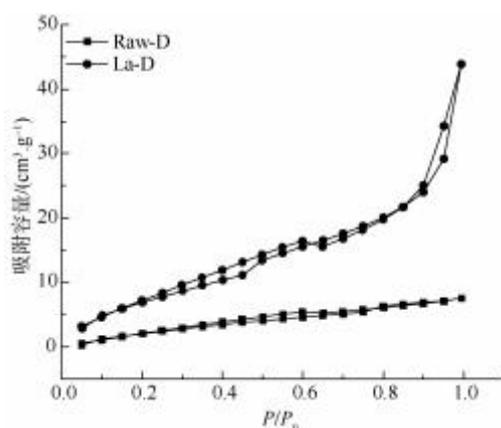


图3 Raw-D 和 La-D N₂ 吸附脱附等温线

Fig. 3 N₂ Adsorption-Desorption Isotherm of Raw-D and La-D

表2 Raw-D 和 La-D 孔结构参数

Tab. 2 Pore Structure Parameters of Raw-D and La-D

材料	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
Raw-D	31.682	0.010	3.062
La-D	48.848	0.065	3.828

La-D 处理较低浓度 TP 具有较好的去除效果,且剩余浓度较低。Wu 等^[9]和 Xie 等^[13]分别合成了 La-D,对 PO₄³⁻ 的去除率分别为 96%和 91%,且剩余质量浓度高于 0.012 mg/L。La-D 处理效果较好,是市面上类似锁磷剂售价的 45%左右。

2.3 吸附动力学与等温线

吸附动力学采用准一级动力学和准二级动力学模型进行模拟,拟合方程如式(2)~式(3)。前者适用由扩散机制控制的动力学过程,可以描述吸附量与吸附时间的关系;后者常用于研究固体吸附剂的

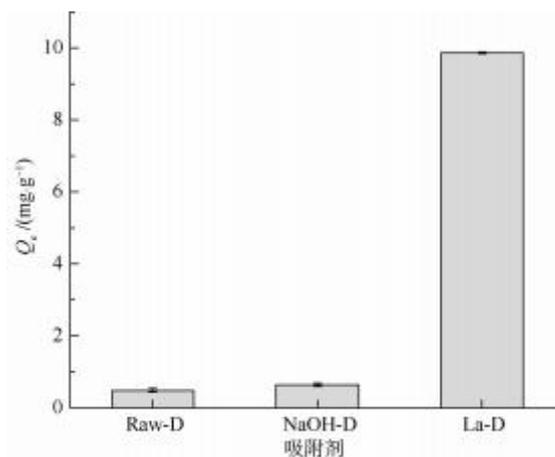


图4 La-D 吸附能力试验

Fig. 4 Test of La-D Adsorption Capacity

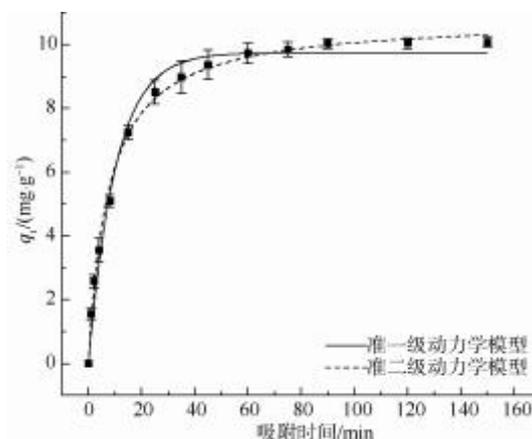


图5 La-D 吸附动力学试验

Fig. 5 Adsorption Kinetics Tests of La-D

吸附动力学特征。试验结果如图 5 所示,对于低浓度的 TP 溶液,吸附平衡时间约为 1.5 h。拟合常数如表 3 所示,吸附过程与准二级动力学模型较为吻合,说明该吸附过程主要是化学吸附^[9,20]。

$$q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (3)$$

其中: Q_e ——平衡时的吸附容量,mg/g;

k_1 ——准一级动力学吸附速率常数, min⁻¹;

k_2 ——准二级动力学吸附速率常数, mg/(g·min)。

吸附等温线描述的是一定温度下平衡吸附量与平衡浓度之间的关系,吸附等温线采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,前者主要用于描述表面均

表 3 La-D 吸附动力学拟合常数

Tab. 3 Fitting Constant of Adsorption Kinetics by La-D

准一级动力学			准二级动力学		
$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ (min^{-1})	R^2	$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/$ [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$]	R^2
9.752	0.097 6	0.987	10.818	0.0132	0.996

一的吸附剂发生单分子层吸附,并且被吸附分子间不相互影响;后者能有效描述非均匀质吸附。Langmuir 等温线如式(4)。Freundlich 等温线如式(5)。

$$Q_e = \frac{Q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

其中: Q_{\max} ——最大吸附容量,mg/g;
 k_L ——Langmuir 常数,L/mg;
 k_F ——Freundlich 常数,mg/g;
 n ——吸附强度;
 C_e ——平衡质量浓度,mg/L。

等温线试验结果如图 6 所示,等温线拟合常数如表 4 所示,Langmuir 模型拟合相关系数 R^2 高于 Freundlich 模型,表明该吸附过程更适合 Langmuir 模型,说明是单层吸附,与化学吸附的特性相同。根据 Langmuir 模型计算 La-D 吸附 TP 的最大吸附容量 21.72 mg/g。文献报道利用镧改性沸石^[21]、活性炭纤维^[22]、木质纤维素^[23]、多孔碳复合材料^[24],对 TP 的吸附容量分别为 0.9、5.58、10.88、13.30 mg/g,说明本法制备的 La-D 材料有较好的除磷效果。

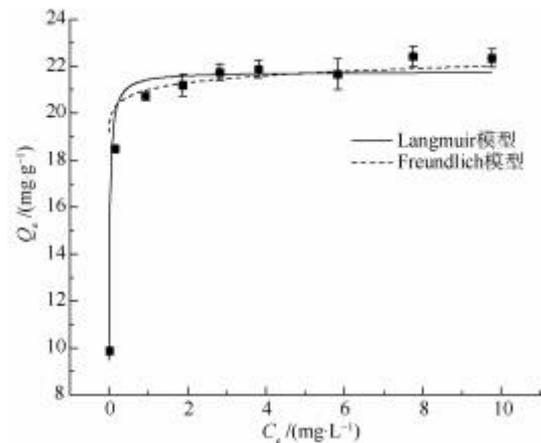


图 6 La-D 吸附等温线试验

Fig. 6 Adsorption Isotherm Tests of La-D

表 4 La-D 吸附等温线拟合常数

Tab. 4 Fitting Constant of Adsorption Isotherm by La-D

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$Q_{\max}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	n	$K_F/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
21.72	62.16	0.976	48.47	20.95	0.462

2.4 pH 与背景离子的影响

pH 既能影响磷酸根的存在形式,又能改变 La-D 材料表面的电荷,是影响吸附能力的重要因素,pH 对 La-D 吸附 TP 的影响如图 7(a)所示。在强酸性条件下,TP 以 H_3PO_4 为主, H_3PO_4 与 La-D 的结合能力较弱;在弱酸性条件下,TP 以 H_2PO_4^- 为主, H_2PO_4^- 与 La^{3+} 由于静电吸引使得 La-D 对 TP 的吸附能力较强;在碱性条件下,TP 以 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 为主,由于 OH^- 改变了 La-D 表面电荷,使得材料表面

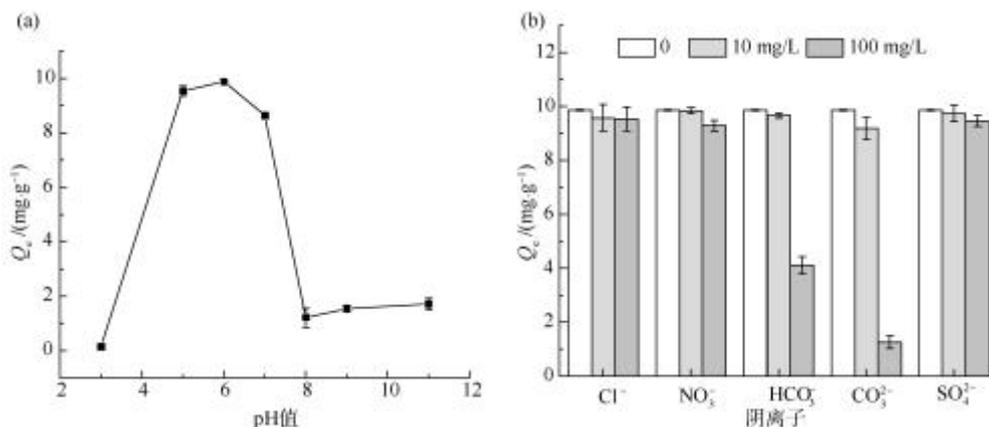


图 7 pH 值和背景离子对 La-D 吸附 TP 的影响

Fig. 7 Effect of pH Value and Background Ions on TP Adsorption by La-D

呈负电荷状态,产生静电排斥,导致吸附能力降低。Wu 等^[9]合成的镧改性硅藻土等电点在 pH 值为 6.8 处,在弱酸性下吸附效果最好,与 Xie 等^[13]、Li 等^[16]、Li 等^[25]结果相似。

由于自然水体中存在大量其他阴离子,如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ,而这些离子可能会影响 La-D 对 TP 的吸附效果。背景离子的影响结果如图 7(b)所示,即使较高浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 La-D 吸附 TP 几乎无影响,而较高浓度的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 会抑制 La-D 对 TP 的吸附。这是由于 $K_{sp}[\text{La}_2(\text{CO}_3)_3]$ 为 3.98×10^{-34} ,小于 $K_{sp}(\text{LaPO}_4)$ 为 6.92×10^{-27} , HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 比 H_2PO_4^- 更容易与 La^{3+} 相结合。

2.5 重复利用与环境水体除磷试验

在实际应用中,吸附剂的可重复使用性是一个重要的性能指标。La-D 吸附 TP 后,经脱附再循环利用结果如图 8 所示,La-D 重复利用 5 次后吸附效率依然保持在 85% 以上。重复利用效率的降低可能是回收时浓 NaOH 与硅藻土表面反应,导致部分 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的脱落。当 La-D 使用超过一定限度后,吸附能力显著降低后,可重新负载金属镧,可重新恢复其除磷能力。

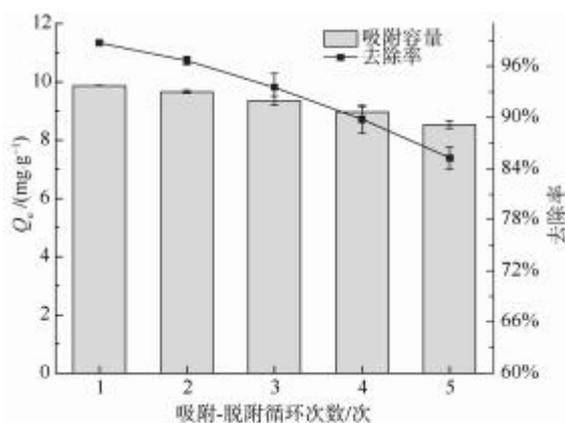


图 8 La-D 吸附除磷的重复利用性

Fig. 8 Reusability of La-D for Phosphorus Removal by Adsorption

环境水体除磷试验:0.45 μm 滤膜过滤后 TP 质量浓度为 0.491 mg/L, Filtered+0.2 和 Filtered+0.4 试验组的 TP 初始质量浓度分别为 0.690 mg/L 和 0.882 mg/L。La-D 处理后的试验结果如图 9 所示,3 组试验的去除率分别为 86.56%、90.34% 和 92.29%,说明 La-D 能够有效的去除天然水体中的

TP;剩余 TP 质量浓度分别为 0.066、0.067 mg/L 和 0.068 mg/L。3 组试验比较,剩余 TP 浓度相当,说明加标的正磷酸盐均能被 La-D 吸附,而剩余 TP 可能是有机磷或其他不易被 La-D 吸附的磷。

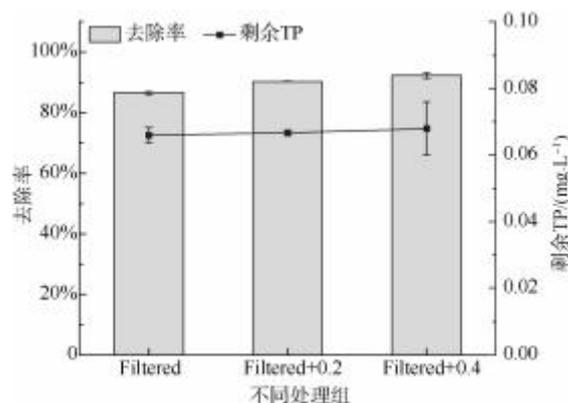


图 9 La-D 去除地表水中的磷

Fig. 9 Phosphorus Removal in Surface Water by La-D

3 结论

本文利用化学沉淀法制备了 La-D,La-D 吸附能力是 Raw-D、NaOH-D 的 20.23、15.39 倍。20.0 mg La-D 处理 200 mL 1.0 mg/L 的 TP 溶液,去除率达到 98.76%,剩余 TP 质量浓度为 0.012 mg/L,能够显著降低水体富营养化程度。动力学和等温线模型显示,吸附以单层化学吸附为主,根据 Langmuir 模型计算最大吸附容量为 21.72 mg/g。在 pH 值为 6 时,La-D 有较好的吸附效果,而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 会抑制 La-D 对 TP 的吸附。La-D 的重复利用性和环境水体除磷的效果均较好,该材料将为控制水体富营养化提供一种较好的技术解决方案。

参考文献

[1] 孔繁翔,宋立荣.蓝藻水华形成过程及其环境特征研究[M].北京:科学出版社,2011.
KONG F X, SONG L R. Study on the formation process and environmental characteristics of blue-green algae blooms [M] Beijing: China Science Publishing, 2011.

[2] DOWNING J A, WATSON S B, MCCAULEY E. Predicting cyanobacteria dominance in lakes [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2001, 58(10): 1905-1908.

[3] 王金航,李京霖,江德霜,等.我国典型湖泊磷浓度对水体指标及蓝藻水华爆发趋势的潜在影响——基于 Meta 分析[J].北京化工大学学报(自然科学版),2021,48(2):59-67.
WANG J H, LI J L, JIANG D S, et al. The potential impact of phosphorus concentration in typical lakes in China on water body

- indicators and cyanobacteria bloom trends based on meta-analysis [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2021, 48(2): 59-67.
- [4] 秦玉莹,李豪飞,陈方方,等. 活性炭孔结构对吸附除磷的影响 [J]. *应用化工*, 2022, 51(6): 1624-1628.
QIN Y Y, LI H F, CHEN F F, et al. Effect of activated carbon pore structure on the adsorption of phosphorus [J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(6): 1624-1628.
- [5] 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(1): 16303. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116303.
- [6] LIU B, GAI S, LAN Y, et al. Metal-based adsorbents for water eutrophication remediation: A review of performances and mechanisms [J]. *Environmental Research*, 2022, 212(1): 13353. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113353.
- [7] 吴梦,张大超,徐师,等. 废水除磷工艺技术研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2019, 10(2): 97-103.
WU M, ZHANG D C, XU S, et al. Research progress of dephosphorization technology on wastewater [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2019, 10(2): 97-103.
- [8] ZHANG B Y, WANG X L, LI S M, et al. Preferable adsorption of nitrogen and phosphorus from agricultural wastewater using thermally modified zeolite-diatomite composite adsorbent [J]. *Water*, 2019, 11(10): 2053. DOI: 10.3390/w11102053.
- [9] WU Y, LI X M, YANG Q, et al. Hydrated lanthanum oxide-modified diatomite as highly efficient adsorbent for low-concentration phosphate removal from secondary effluents [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 370-379. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.059.
- [10] XIONG W H, PENG J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent [J]. *Water Research*, 2008, 42(19): 4869-4877.
- [11] 马啸,陶春洋,黄芳,等. 改性硅藻土吸附除磷的研究进展 [J]. *湖北理工学院学报*, 2022, 38(3): 7-11.
MA X, TAO C Y, HUANG F, et al. Research advancement on phosphorus absorption of modified diatomite [J]. *Journal of Hubei Polytechnic University*, 2022, 38(3): 7-11.
- [12] DONG S, WANG Y, ZHAO Y, et al. $\text{La}^{3+}/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study [J]. *Water Research*, 2017, 126: 433-441. DOI: 10.1016/j.watres.2017.09.050.
- [13] XIE F Z, DA C N, ZHANG F J, et al. Phosphorus removal from eutrophic waters with a novel lanthanum-modified diatomite [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(10): 5759-5761.
- [14] 汪勇强,张小平,魏燕富,等. 硅藻土负载镧对水体中磷酸根的吸附研究 [J]. *工业水处理*, 2019, 39(1): 41-44.
WANG Y Q, ZHANG X P, WEI Y F, et al. Research on the adsorption capability of diatomite-loaded lanthanum for phosphate radicals in water [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(1): 41-44.
- [15] JIA X N, HE X J, HAN K X, et al. La_2O_3 -modified MCM-41 for efficient phosphate removal synthesized using natural diatomite as precursor [J]. *Water Science & Technology*, 2019, 79(10): 1878-1886.
- [16] LI S S, ZENG W, REN Z Y, et al. Performance difference of hydrated phosphophilic metal oxides in modifying diatomite and recovering phosphorus from wastewater [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 623(1): 126763. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126763.
- [17] 李晶,张鹏,黄海明,等. 镧基改性 Fe_3O_4 吸附废水中磷酸盐研究 [J]. *燕山大学学报*, 2020, 44(1): 75-80.
LI J, ZHANG P, HUANG H M, et al. Investigation on phosphate adsorption in wastewater by lanthanum-modified Fe_3O_4 nanocomposite [J]. *Journal of Yanshan University*, 2020, 44(1): 75-80.
- [18] 郑洁. 新型除氟聚合铝基吸附剂特性及机理研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2020.
ZHENG J. Preparation of polyaluminum-based adsorbents and study on the adsorption properties and mechanism of fluorine removal [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2020.
- [19] XIE F Z, WU F C, LIU G J, et al. Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by in situ formation of magnesium hydroxide from diatomite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 582-590.
- [20] LI G T, FENG Y M, ZHU W Y, et al. Enhanced adsorptive performance of tetracycline antibiotics on lanthanum modified diatomite [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(10): 2109-2115.
- [21] 陈宪宏. 天然沸石改性及其去除氮磷性能研究 [D]. 广州: 广州大学, 2022.
CHEN X H. Study on modification of natural zeolite and its nitrogen and phosphorus removal performance [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2022.
- [22] ZHANG L, WAN L, CHANG N, et al. Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 848-855. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.021.
- [23] SHIN E W, KARTHIKEYAN K G, TSHABALALA M A. Orthophosphate sorption onto lanthanum-treated lignocellulosic sorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6273-6279.
- [24] KOILRAJ P, SASAKI K. Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317(1): 1059-1068.
- [25] LI J Q, CHANG H Z, LI Y H, et al. Synthesis and adsorption performance of $\text{La}@\text{ZIF}-8$ composite metal-organic frameworks [J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 3380-3390. DOI: 10.1039/C9RA10548D.