

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.03.016

# 树脂基水合氧化铈复合材料深度去除污水中磷酸盐

姜 其, 岑渝华, 朱 玥, 施如艳, 陆晨阳, 史新星, 杨文澜  
(扬州大学 环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

**摘 要:** 通过“前驱体导入-原位沉积”的工艺路线,将水合氧化铈(HCO)纳米颗粒负载入强碱阴离子交换树脂(SAE)孔道内,制得复合纳米吸附剂 HCO@SAE 并用于污水中磷酸盐的深度去除。试验结果表明:与其母体材料 SAE、粉末活性炭(PAC)和大孔吸附树脂 XAD-4 相比,HCO@SAE 具有最佳的磷酸盐吸附性能。溶液 pH 值对 HCO@SAE 吸附磷酸盐的性能有较大影响,且在中性条件下可获得最大的磷酸盐吸附量(30.96 mgP/g)。得益于负载 HCO 纳米颗粒对磷酸盐的专属内配位络合作用,HCO@SAE 能够在共存高浓度竞争离子的条件下实现对磷酸盐的选择性吸附。采用 NaOH-NaCl 混合溶液作为脱附剂可实现对吸附饱和 HCO@SAE 的高效再生,再生后吸附性能保持稳定,从而实现多批次循环吸附操作。

**关键词:** 纳米复合吸附剂; 水合氧化铈; 磷; 选择性去除

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)03-0099-05

## Deep Removal of Phosphate in Wastewater by Resin-based Hydrated Cerium Oxide Composite

JIANG Qi, CEN Yu-hua, ZHU Yue, SHI Ru-yan, LU Chen-yang,  
SHI Xin-xing, YANG Wen-lan

(College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

**Abstract:** Hydrated cerium oxide (HCO) nanoparticles were loaded into strong-base anion exchanger (SAE) through the process of “precursor lead-in and in-situ deposition”, and a composite nano adsorbent HCO@SAE was prepared and used for deep removal of phosphate in wastewater. HCO@SAE exhibited the best phosphate removal performance as compared to its host materials: SAE, powder activated carbon (PAC) and macroporous polystyrene resin (XAD-4). The pH value of the solution had a great influence on phosphate adsorption performance of HCO@SAE, and the maximum phosphate adsorption capacity (30.96 mgP/g) could be obtained at neutral pH. Benefiting from the inner-sphere complexation between phosphate and the loaded HCO nanoparticles, HCO@SAE was capable of selective adsorbing phosphate even coexisting with high levels of other competing anions. More attractively, the exhausted HCO@SAE could be effectively regenerated by using NaOH-NaCl binary solution as the desorbent. After regeneration, its adsorption performance remained stable, thus realizing multi-batch cyclic adsorption operation.

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(52070160); 江苏省产学研合作项目(BY2020454); 江苏省环境工程重点实验室开放基金资助项目(KF2018-004); 江苏省大学生实践创新训练计划(201911117112Y); 江苏省研究生实践创新计划项目(XSJCX19\_091)

**通信作者:** 杨文澜 E-mail: wlyang@yzu.edu.cn

**Key words:** nanocomposite adsorbent; hydrated cerium oxide; phosphate; selective removal

对于污水中磷的去除,常用的处理方法包括生物法、结晶法、化学沉淀法、吸附法等<sup>[1-2]</sup>,其中吸附法不仅可以深度除磷,还能够实现磷的回收,受到人们的广泛关注<sup>[3-4]</sup>。近些年来,相关学者已开发出各种不同类型的吸附材料用于磷的深度去除<sup>[5]</sup>,其中水合氧化铈(Hydrated Cerium Oxide, HCO)具备优良的抗酸碱溶出性能,且能够通过内配位络合作用实现磷的选择性吸附,在污水深度除磷领域具有极佳的应用前景<sup>[6-7]</sup>。然而 HCO 颗粒较细,直接应用于水处理系统将面临固液分离困难或水头损失过大等瓶颈,将 HCO 颗粒固载于多孔载体内是解决上述瓶颈的有效手段<sup>[8]</sup>。

本研究选择强碱阴离子交换树脂(Strong-base Anion Exchanger, SAE)为载体,通过“前驱体导入-原位沉积”的工艺路线,将 HCO 纳米颗粒嵌入 SAE 孔道内制备 HCO@SAE 复合吸附剂。通过 pH 值影响试验、动力学吸附试验、竞争离子试验、循环吸附-脱附试验等,系统考察 HCO@SAE 对水中磷酸盐的去除性能,分析其选择性吸附磷酸盐的机理,以期为污水中磷酸盐的深度去除提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验试剂与材料

试验所用化学试剂均为分析纯,购于国药化学试剂有限公司。同时,为比较不同材料对磷酸盐的去除性能,选择了2种商业化吸附材料开展对比试验研究,包括粉末活性炭 PAC(宜兴市海活性炭有限公司,比表面积为 1 120 m<sup>2</sup>/g)和聚合物吸附剂 XAD-4(Aldrich Sigma,比表面积为 760 m<sup>2</sup>/g)。

### 1.2 试验方法

#### ① HCO@SAE 的制备

将 20 g Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶于 200 mL 含 10% 乙醇的水溶液中,调节 pH 值 < 2,确保铈以 Ce<sup>4+</sup> 前驱体的形式存在;将 10 g 强碱阴离子交换树脂 SAE 加入上述溶液中,控制反应温度为 50 ~ 60 °C 均匀搅拌 12 h,使溶液充分浓缩;将浸润浓缩的 SAE 滤出并缓慢加入至浓度为 10% 的 NaOH 溶液中,60 °C 水浴条件下持续搅拌 24 h,使前驱体 Ce<sup>4+</sup> 在载体孔道内原位沉积形成晶态的 HCO 纳米颗粒。将得到的材料滤出后,分别用 NaCl 溶液和去离子水漂洗,用乙醇浸润后置于 50 °C 烘箱内烘干 12 h,即制得复合吸附材

料 HCO@SAE。

#### ② 吸附试验

称取 0.05 g 复合吸附剂 HCO@SAE 或其他吸附材料,分别置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 30 mgP/L 的磷酸盐溶液,用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节溶液的 pH 值。将锥形瓶于 298 K、150 r/min 条件下,恒温振荡 12 h(动力学试验表明,磷酸盐能够在 12 h 内达到吸附平衡)。动力学试验中,取 0.25 g 复合吸附剂 HCO@SAE 或其他吸附材料分别加入到 500 mL 浓度为 30 mgP/L 的磷酸盐溶液中,于 298 K、150 r/min 条件下恒温搅拌,每隔一段时间取 1 mL 溶液测定磷酸盐浓度。竞争离子试验中,在溶液中分别加入不同浓度的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaCl。吸附平衡后测定溶液中剩余的磷酸盐浓度,采用下式计算 HCO@SAE 对磷酸盐的吸附量:

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

式中:Q 为吸附量,mgP/g;C<sub>0</sub> 为初始质量浓度,mgP/L;C<sub>e</sub> 为平衡质量浓度,mgP/L;V 为溶液体积,L;W 为投加的吸附剂质量,g。

### 1.3 分析方法

材料的比表面积和孔径分布采用 BET 分析仪测定(ASiQ,美国康塔);材料的表面形貌采用扫描电镜测试(S-4800 II,日本日立),负载的 HCO 纳米颗粒形貌采用透射电镜测定(Tecna G2,美国 FEI);磷酸盐浓度采用钼酸铵分光光度法测定(UV-1600,中国美谱达);溶液 pH 值采用台式酸度计测定(FE20,瑞士梅特勒);采用 HNO<sub>3</sub>-HCl 对 HCO@SAE 进行高温消解,通过等离子体发射光谱仪(Elan,美国 PerkinElmer)测定溶液中 Ce 浓度,并测算材料的载铈量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HCO@SAE 的结构特性

复合吸附材料的形貌及电镜表征见图 1。由图 1(a)、(b) 可见,复合吸附剂 HCO@SAE 保留了其载体 SAE 的球形外观,粒径在 0.5 ~ 0.8 mm 之间,但颜色由载体的白色变为浅黄色;HCO 的负载量为 11.4% (以 Ce 计)。BET 测定结果表明,HCO@SAE 的比表面积由 SAE 的 11.3 m<sup>2</sup>/g 增加至 19.8 m<sup>2</sup>/g;同时由于 HCO 纳米颗粒的孔道堵塞作用,平均孔径

由 12.1 nm 降至 6.87 nm。图 1(c)表明,Ce 主要负载于载体 SAE 的外球区域,这能减少磷酸盐吸附过程中的传质时间,强化对磷酸盐的吸附<sup>[9]</sup>。由图 1(d)可知,负载的 HCO 主要以纳米颗粒或纳米簇的形态固定于载体 SAE 的孔道内,且分散较均匀,HCO 纳米颗粒的尺寸在 10~40 nm 之间。

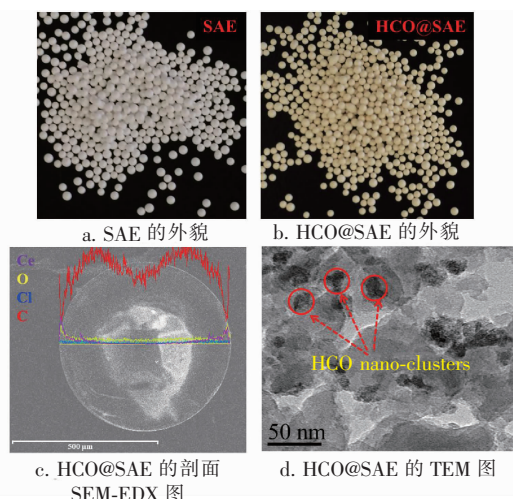


图 1 复合吸附材料的形貌及电镜表征

Fig. 1 Morphology and electron microscopy characterization of the composite adsorbent

## 2.2 pH 值对 HCO@SAE 吸附磷酸盐的影响

溶液 pH 值是影响吸附材料性能的重要因素之一。试验研究了溶液平衡 pH 值对 HCO@SAE 吸附磷酸盐的影响,结果如图 2 所示。在酸性范围内 (pH 值 < 7),随着溶液 pH 值的升高 HCO@SAE 对磷酸盐的吸附量也逐步提升,当 pH 值升高至中性范围 (6.5~7.5) 时,HCO@SAE 对磷酸盐的吸附量达到最大值 (30.96 mgP/g)。从吸附机理分析,HCO@SAE 对磷酸盐存在两类不同的活性吸附位点:载体 SAE 上键连的三甲胺基和 SAE 孔道内负载的 HCO 纳米颗粒,它们分别能通过静电吸引作用和内配位络合作用实现磷酸盐的吸附去除。随着 pH 值进入碱性范围,溶液中高浓度的 OH<sup>-</sup> 将与磷酸盐竞争复合材料表面的活性吸附位点,使得 HCO@SAE 对磷酸盐的吸附量开始大幅下降。上述研究结果表明,酸性或碱性条件均不利于 HCO@SAE 对磷酸盐的吸附,且由于 OH<sup>-</sup> 的竞争作用,碱性条件对磷酸盐的吸附有更强的抑制作用。综合考虑 HCO@SAE 的吸附性能和实际应用条件,后续试验中均将溶液 pH 值控制在 7.0 ± 0.2 范围内。

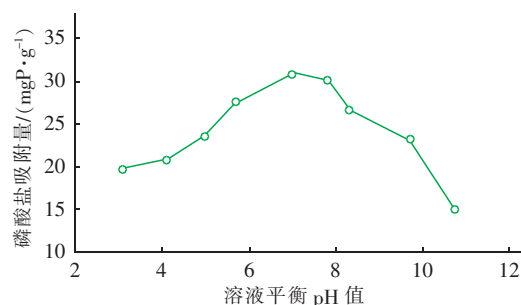


图 2 溶液 pH 值对 HCO@SAE 吸附磷酸盐的影响

Fig. 2 Influence of pH on phosphate removal by HCO@SAE

## 2.3 不同吸附材料对磷酸盐的去除性能

不同吸附剂对磷酸盐的吸附性能见图 3。可见,无论是在纯磷酸盐溶液还是“磷酸盐 + 硫酸盐”混合溶液中,HCO@SAE 均表现出最佳的磷酸盐吸附性能。PAC 和 XAD-4 比表面积远高于 HCO@SAE 和 SAE,但由于它们表面没有修饰化学官能团,导致对阴离子型污染物磷酸盐的吸附性能不佳,特别是在高浓度硫酸盐竞争背景下,它们完全丧失了磷酸盐吸附能力。与母体材料 SAE 相比,HCO@SAE 在高浓度硫酸盐共存的环境中,表现出对磷酸盐极强的选择性,相同条件下对磷酸盐的吸附量约为 SAE 的 4 倍。如前所述,HCO@SAE 对磷酸盐存在两类不同的活性吸附位点,其中 SAE 载体孔道内负载的 HCO 纳米颗粒能够通过内配位络合作用实现磷酸盐的选择性吸附<sup>[10]</sup>,从而在高浓度竞争离子背景下吸附性能远优于 SAE。

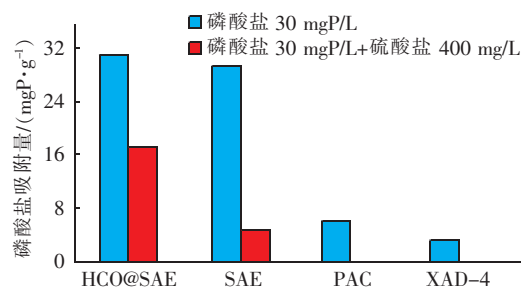


图 3 不同吸附剂对磷酸盐的吸附性能

Fig. 3 Adsorption properties of different adsorbents for phosphate

## 2.4 吸附动力学

研究考察了 HCO@SAE 对磷酸盐的吸附动力学,结果见图 4。由吸附动力学曲线可知,HCO@SAE 在初始阶段对磷酸盐具有较快的吸附速率,前 60 min 可达总吸附量的 83.2%;随后,随着 HCO@



SAE 吸附量逐渐趋近饱和,其吸附速率逐渐减缓;反应 240 min 以后,吸附动力学曲线趋于平稳,总吸附平衡时间大约为 300 min。采用拟一级动力学和拟二级动力学方程对试验数据进行拟合,结果见图 4 和表 1,拟二级动力学拟合相关系数  $R^2$  为 0.976 9,且拟合得到的磷酸盐吸附量(31.22 mgP/g)与试验结果(30.98 mgP/g)较接近,表明 HCO@SAE 对磷酸盐的吸附更符合拟二级动力学过程。

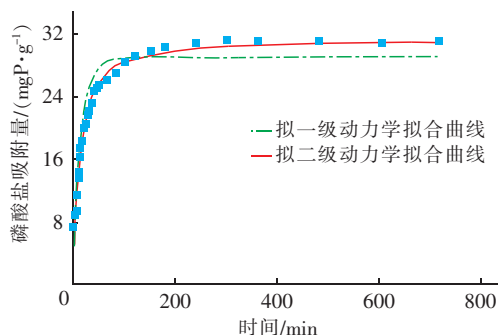


图 4 HCO@SAE 对磷酸盐的吸附动力学

Fig. 4 Adsorption kinetics of phosphate on HCO@SAE

表 1 HCO@SAE 吸附磷酸盐的动力学拟合参数

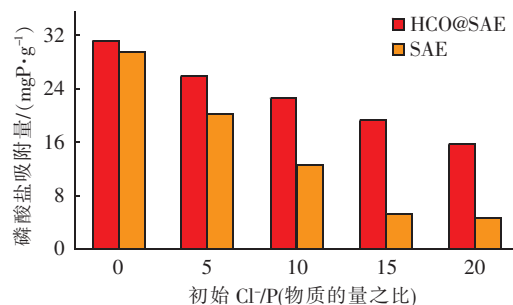
Tab. 1 Adsorption kinetics parameters for adsorption of phosphate on HCO@SAE

拟二级动力学			拟一级动力学			试验结果 $q_m/(\text{mgP} \cdot \text{g}^{-1})$
$K_1$	$q_e/(\text{mgP} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_2$	$q_e/(\text{mgP} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	
0.002 95	31.22	0.976 9	0.061 99	28.89	0.900 7	30.98

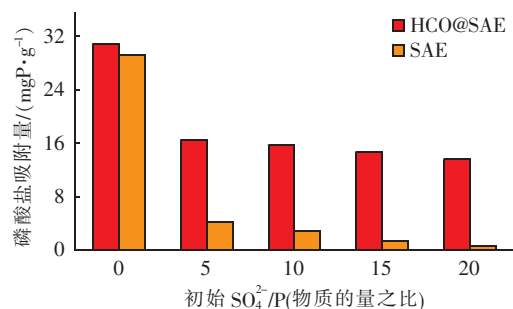
## 2.5 共存离子的影响

真实污水体系中,往往会共存其他各种竞争性离子,并对磷酸盐的吸附产生抑制作用。因此,本研究选择  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  作为代表性竞争离子,考察它们对 HCO@SAE 吸附磷酸盐的影响,并同时选择其载体 SAE 进行对比研究,结果见图 5。可见,逐渐提高竞争离子的浓度(与磷酸盐的物质的量之比由 0 提高至 20),HCO@SAE 和 SAE 对磷酸盐的吸附性能都有不同程度的下降,但相比 SAE,HCO@SAE 在高浓度竞争离子背景下具有更强的选择性吸附磷酸盐的能力,即使在硫酸根离子浓度高达 20 倍(物质的量之比)的条件下,HCO@SAE 仍保持了约 50% 的吸附量。这是因为 HCO@SAE 能够通过两类不同的活性位点实现磷酸盐的吸附。其中,SAE 氨基官能团对磷酸盐的静电引力作用在高浓度竞争离子共存的条件下,会被强烈抑制,导致 SAE 对磷酸盐的

吸附量大幅下降。而 HCO 纳米颗粒对磷酸盐的内配位络合作用具有较强的专属性和选择性,受共存竞争离子的影响较小,从而使得 HCO@SAE 表现出对磷酸盐较强的抗竞争吸附的性能<sup>[11]</sup>。



a.  $\text{Cl}^-$  对 HCO@SAE 除磷的影响



b.  $\text{SO}_4^{2-}$  对 HCO@SAE 除磷的影响

图 5 共存离子对 HCO@SAE 吸附磷酸盐的影响

Fig. 5 Effect of coexisting ions on phosphate adsorption by HCO@SAE

## 2.6 循环吸附-再生试验

吸附材料的循环利用性能是评价其能否投入实际应用的重要指标。由 pH 值影响试验可知(见图 2),碱性条件对 HCO@SAE 吸附去除磷酸盐有较强的抑制作用,因此理论上可以采用碱液对吸附饱和的 HCO@SAE 进行脱附再生。基于上述分析,选择 5% 的 NaOH - NaCl 混合溶液作为脱附剂,对 HCO@SAE 开展了 6 批次的序批式循环“吸附-再生”试验;每批次“吸附-再生”操作后,依次使用 5% 的 NaCl 溶液和去离子水对 HCO@SAE 进行漂洗直至出水为中性,以避免 HCO@SAE 中残留的  $\text{OH}^-$  对下一批次磷酸盐的吸附产生不利影响。结果见图 6。可见,在 1~3 批次的循环试验中,HCO@SAE 对磷酸盐的吸附量有小幅下降,这主要是 HCO@SAE 上部分不可逆的吸附位点所导致的;而在 3~6 批次的循环试验中,HCO@SAE 对磷酸盐的吸附量没有明显下降,能够保持对磷酸盐的稳定吸附。可见,HCO@SAE 具备优良的脱附再生和循环利用性能,在实

际污水的深度除磷中具有良好的应用潜力。

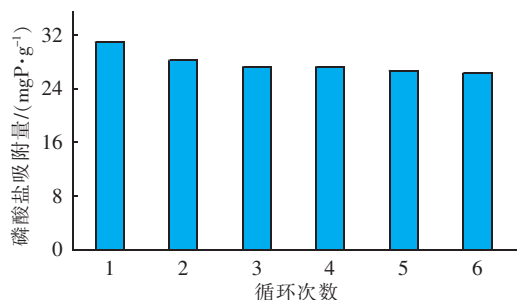


图6 HCO@SAE对磷酸盐的循环“吸附-再生”试验

Fig.6 Cyclic adsorption-regeneration test of phosphate removal by HCO@SAE

### 3 结论

① 通过“前驱体导入-原位沉积”的工艺路线,将HCO纳米颗粒嵌入SAE孔道内制备成HCO@SAE复合吸附剂。与其载体SAE、粉末活性炭PAC和聚合物吸附剂XAD-4相比,HCO@SAE具有最佳的磷酸盐吸附性能。

② 在高浓度竞争离子共存的条件下,HCO@SAE对磷酸盐表现出良好的吸附选择性,这得益于其负载的HCO纳米颗粒对磷酸盐的专属内配位络合作用。

③ 吸附饱和的HCO@SAE可通过NaOH-NaCl混合溶液进行脱附再生,再生后HCO@SAE的吸附性能没有明显下降,在实际污水的深度除磷中具有良好的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] GUO W Q, LUO H C, YANG S S, *et al.* Emerging technologies for phosphorus removal and recovery: a review [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 507:702-706.
- [2] HASHIM K S, KHADDAR R Al, JASIM N, *et al.* Electrocoagulation as a green technology for phosphate removal from river water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210:135-144.
- [3] 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.
- [4] AWUAL M R. Efficient phosphate removal from water for controlling eutrophication using novel composite adsorbent [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228:1311-1319.
- [5] HUANG W Y, ZHANG Y M, LI D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 193:470-482.
- [6] YUAN L, QIU Z F, YANG J, *et al.* Adsorption performance and mechanism for phosphate removal by cerium hydroxide loaded on molecular sieve [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93: 450-460.
- [7] FENG Y F, LU H Y, LIU Y, *et al.* Nano-cerium oxide functionalized biochar for phosphate retention: preparation, optimization and rice paddy application [J]. *Chemosphere*, 2017, 185:816-825.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] LIU X H, HE X, ZHANG J T, *et al.* Cerium oxide nanoparticle functionalized lignin as a nano-biosorbent for efficient phosphate removal [J]. *RSC Advances*, 2020, 10:1249-1260.
- [11] WANG L, WANG J Y, HE C, *et al.* Development of rare earth element doped magnetic biochars with enhanced phosphate adsorption performance [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 561:236-243.

作者简介:姜其(2000-),女,湖北荆州人,本科在读,主要研究方向为污水深度除磷技术。

E-mail:3281154320@qq.com

收稿日期:2020-04-25

修回日期:2020-06-05

(编辑:孔红春)