

磁性镧基吸附剂的制备及其除磷效能研究

吴梦雪, 张欣桐*, 隋晓萌, 吕建波

烟台大学土木工程学院, 山东 烟台

收稿日期: 2024年2月29日; 录用日期: 2024年3月24日; 发布日期: 2024年4月9日

摘要

输配水过程中, 微生物的再生长往往会使水质恶化。相对于易产生有毒有害副产物的消毒法, 本研究采用了更为绿色安全的营养源控制法, 通过控制水中的磷源来达到实现水质生物稳定性的目的。首先, 采用简单的浸渍-共沉淀法制备得到了磁性镧基吸附剂LFP, 并探究了其除磷效果、影响因素及除磷机制, 该吸附剂具有较高磷吸附容量($41.61 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$)的同时, 还具有较高的磷选择性和pH适应性, 在pH 3~12均具有较高的磷吸附容量($22.88 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上)。吸附过程符合Langmuir等温吸附模型及准二级动力学模型, 吸附机制包含静电吸引及配体交换作用, 此外, 吸附剂具有较强的磁性($16.28 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$), 易实现磁分离, 使其向实际应用更进一步。

关键词

生物稳定性, 除磷, 磁性吸附剂, 吸附

Fabrication of Magnetic Lanthanum-Based Adsorbent and Its Phosphate Removal Performance

Mengxue Wu, Xintong Zhang*, Xiaomeng Sui, Jianbo Lyu

School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai Shandong

Received: Feb. 29th, 2024; accepted: Mar. 24th, 2024; published: Apr. 9th, 2024

Abstract

The re-growth of microorganisms during water transmission and distribution often deteriorates water quality. Compared with the disinfection method, which is prone to produce toxic and harm-

*通讯作者。

ful by-products, this study adopted a greener and safer nutrient source control method to achieve water quality biostability by controlling the phosphorus source in water. Firstly, the magnetic lanthanide-based adsorbent LFP was prepared by a simple impregnation-co-precipitation method, and its phosphorus removal effect, influencing factors and phosphorus removal mechanism were investigated. The adsorbent had a high phosphorus adsorption capacity ($41.61 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$) and also a high phosphorus selectivity and pH adaptability, and it had high phosphorus adsorption capacity ($22.88 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$) in the range of pH 3~12. The adsorption process was consistent with the Langmuir isothermal adsorption model and the quasi-secondary kinetic model, and the adsorption mechanism included electrostatic attraction and ligand exchange. In addition, the adsorbent possessed strong magnetism ($16.28 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$), which was easy to realize the magnetic separation, and thus it was a step forward to the practical application.

Keywords

Bio-Stability, Phosphate Removal, Magnetic Adsorbent, Adsorption

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

如何控制饮用水管网中的水质生物稳定性在排水领域一直是一个热点问题。尽管自来水厂出水水质达标,但仍存在大量微生物可利用的营养物质,从而导致微生物在管网中的二次生长,不仅会恶化水质,还可能爆发水介疾病[1][2]。我国目前采取的措施是投加消毒剂,为了维持良好的消毒效果应保证一定的消毒剂余量,但在此过程中产生的消毒副产物对人体有害。营养源控制法是通过降低水中营养物质的浓度来限制微生物生长的一种方法,相对于消毒法更为安全可靠。碳、氮、磷均为参与微生物的生长和代谢过程中所必需的重要元素,但它们对微生物生长的限制程度有所不同。目前,提高水质生物稳定性的方法主要是通过降低水中可生物同化有机碳(AOC)的浓度:在不加氯时,自来水出水 AOC 含量需低于 $10 \mu\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$ [3];若有余氯,应将出厂水 AOC 控制在小于 $50\sim 100 \mu\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内[4][5]。常规工艺对 AOC 的处理效果不佳,很难将其降至 $100 \mu\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下[6]。氮的去除一直是饮用水处理的难点问题,作为保障水质生物稳定性的控制指标同样不理想。而磷相对容易去除,并且根据周艳彦等对细菌再生长潜力(BRP)的研究可知,相对于碳和氮,微生物对磷更为敏感,也就是说通过降低水中磷含量来提高水质生物稳定性可能更加简单[7]。Miettinen 等认为,在水中磷含量低于 $10 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下,其降低会限制微生物的生长繁殖[8]。Sathasivan 等认为,饮用水中 $1\sim 3 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷含量即可对微生物的生长繁殖的过程产生显著影响[9]。桑军强等建议将总磷作为饮用水的日常水质监测指标,因为当水厂出水中总磷含量小于 $5 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可以保障饮用水的生物稳定性,且在此条件下不需关注水中 AOC 含量[10]。

除磷方法主要有吸附法、化学沉淀法、膜技术法、微生物法和电解法等[11][12][13]。吸附法因其处理量大、能耗低、速度快、效率高等优点而被广泛研究与应用[14][15]。其中镧基吸附剂因其对磷的强结合作用而备受关注[16],由澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)研发的 Phoslock 锁磷剂已被用于近 200 个水体富营养化的治理[17]。曹宏凯等制备的 LaCO_3OH 改性蒙脱石除磷吸附剂,其最大吸附量高达 $95.25 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$,但考虑到该吸附剂为粉末,较难从水中回收[18]。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 La_2O_3 的大鼠急性经口毒性(半数致死量, LD50)分别为 $4500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 体重和大于 $10000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 体重[19],大鼠的口服生物利用率仅

为 0.0007% [20], 并且碳酸镧已被用作磷结合剂, 治疗高磷血症[21], 因此镧的毒性较低, 具有一定的生物安全性, 可用作给水处理材料。

为了提高吸附容量, 通常将吸附剂制备成具有大比表面积的纳米材料, 但这会造成吸附材料不易与水分分离回收, 随水流进入管网等问题。而对镧基纳米吸附剂赋磁是实现吸附剂与水分分离的有效手段。Ahmed 等通过低温沉淀法, 制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{La}(\text{OH})_3$ 磁性镧基除磷吸附剂, 其磁性强度为 $17.5 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 饱和吸附量为 $11.77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [22]。Zhang 等人制备了具有 Fe_3O_4 内核和均相介孔二氧化硅外壳的镧改性壳核磁性纳米复合材料($\text{La-SBA-15}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-x}$), 其磁性强度为 $12.8 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 饱和吸附量为 $12.33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [23]。综上可知, 镧基吸附剂赋磁后吸附容量较未赋磁的镧基吸附剂大幅减少, 磁性 Fe_3O_4 负载镧后磁性均较负载前有所降低, 但仍能较好地在水中实现磁分离效果。因此, 本研究拟通过简单的制备方法, 在保证吸附剂磁分离效果的前提下提高其磷吸附容量, 为其在提高饮用水生物稳定性方面的工程应用夯实基础。

2. 试验

2.1. 试验药品

试验所需的主要化学药品有氯化镧、三氯化铁、四水合氯化亚铁、柠檬酸三钠、氯化钠、硝酸钠、碳酸钠、硫酸钠、氢氧化钠、抗坏血酸、酒石酸锶钾、磷酸二氢钾, 均为分析纯, 购自国药、阿拉丁、天津北化化工有限公司。

2.2. 试验仪器及设备

试验所需的主要仪器设备有紫外分光光度计(Aqua Mate 8000, Thermo Fisher Scientific)、电动机械搅拌器(R-30, 巩义予华)、恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, 巩义予华)、振动样品磁力计(7404, Lakeshore)、扫描电子显微镜(Gemini1530, Zeiss)、Zeta 电位分析仪(malvern)、傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet is 10, Thermo Fisher Scientific)、超纯水仪(Milli-Q, Merck Millipore)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 7800, Agilent)、气浴振荡器(SHZ-82A, 上海尚普仪器设备有限公司)。

2.3. 磁性 Fe_3O_4 (FP)的制备方法及其实施步骤

将 0.2 M FeCl_3 与 $0.2 \text{ M FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 ml 去离子水中, 升温至 60°C , 使用机械搅拌器, 约 300 rpm 搅拌 30 min , 缓慢滴加 NaOH 溶液并调节 pH 至 11 。随后加入 0.25 g 柠檬酸三钠, 调节温度至 80°C , 使用机械搅拌器, 约 300 rpm 搅拌 1 h 后, 冷却至室温。借助磁铁磁吸倾析上清液, 并用去离子水洗涤数次, 以除去颗粒表面未反应的杂质离子。

2.4. 磁性镧基吸附剂 LFP 的制备方法及其实施步骤

将 0.2 M LaCl_3 与 $0.2 \text{ g Fe}_3\text{O}_4$ (FP)溶于 30 ml 去离子水中, 搅拌并超声至均匀。边搅拌边缓慢滴加 NaOH 溶液调节 pH 至 9 后, 使用机械搅拌器, 约 300 rpm 搅拌 1 h 。借助磁铁磁吸倾析上清液, 并用去离子水洗涤 $3\sim 5$ 次, 获得的磁性粉末(LFP) 50°C 烘干待用。

2.5. 磷酸盐吸附试验方法及实施步骤

试验中均使用 KH_2PO_4 配制磷酸盐溶液。试验中所有溶液样品均通过 $0.22 \mu\text{m}$ 的注射器薄膜过滤器过滤后, 使用紫外可见分光光度计以钼锑抗法分析滤液中的磷浓度。当初始磷酸盐浓度低于 $1 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 则采用 ICP-MS 测定磷浓度。

吸附等温线试验。向 50 mL 浓度为 $10\sim 100 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液中加入 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ LFP, 在 25°C 、 125 rpm 的条件下振荡 48 h 。吸附等温线的拟合分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型[24]:

$$\text{Langmuir模型: } \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich模型: } \ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (2)$$

其中:

C_e ——平衡时磷酸盐溶液的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

Q_e ——平衡吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

Q_m ——饱和吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

K_L ——Langmuir 常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$;

K_F ——Freundlich 常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

n ——Freundlich 指数。

吸附动力学试验。将 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LFP 加入到 $50 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐溶液中, 在 25°C 下以 125 rpm 的转速振荡 48 h 。在规定的的时间间隔(0 min 、 5 min 、 10 min 、 20 min 、 30 min 、 60 min 、 90 min 、 120 min 、 240 min 、 360 min 、 480 min 、 720 min 、 1440 min)内取样。动力学的拟合分别采用准一级动力学和准二级动力学模型[24]:

$$\text{准一级动力学模型: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\text{准二级动力学模型: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

其中:

q_t ——任意时间 t 下的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

q_e ——平衡时吸附的磷酸盐量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

K_1 ——准一级动力学平衡常数, min^{-1} ;

K_2 ——准二级动力学平衡常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

2.6. 主要影响因素分析

pH 对磷去除的影响。配置 $50 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐溶液, 磷酸盐溶液初始 pH 值调至 $2.0\sim 12.0$ 后, 加入 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吸附剂, 25°C 、 125 rpm 振荡 24 h 后取样检测溶液中的磷含量, 计算磷吸附容量, 并记录吸附后的 pH 值。

共存阴离子对磷吸附容量的影响。先向 $50 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液中分别加入四种阴离子(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 CO_3^{2-}), 使加入的阴离子与磷的摩尔比为 $1:1$, 然后向溶液中加入 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的用量加入吸附剂 LFP。 25°C 、 125 rpm 振荡 24 h 后, 测得溶液中的磷含量, 计算磷吸附容量, 并记录吸附前后的 pH 值。

低浓度磷的吸附试验在 $100 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液中进行, LFP 的投量分别为 10 、 50 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 25°C 、 125 rpm 振荡, 溶液分别在 10 min 、 30 min 、 60 min 、 120 min 、 240 min 、 360 min 和 480 min 取样。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附剂的表征

首先通过共沉淀的方法制备磁性 Fe_3O_4 (FP), 其微观形貌如图 1(a)所示, 为不规则块状结构。再通过浸渍沉淀法在 FP 上负载镧得到镧基磁性吸附剂 LFP, 其微观形貌仍为不规则块状, 但相较于 FP, LFP 的表面更加粗糙(图 1(b))。由 LFP 的表面元素分布(图 2)可知, La、Fe、O 呈均匀分布, 表明镧被有效负

载于磁性粒子 FP 上。

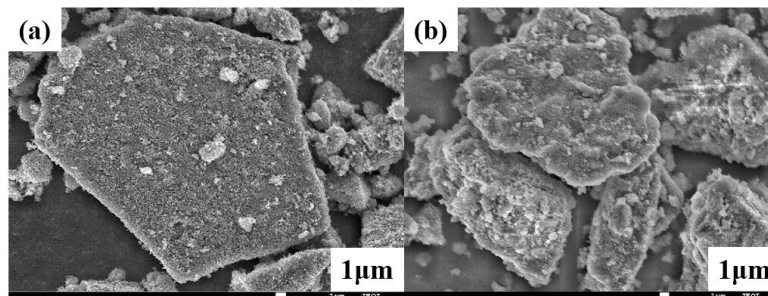


Figure 1. SEM of FP (a) and LFP (b)
图 1. FP (a)和 LFP (b)的扫描电镜图像

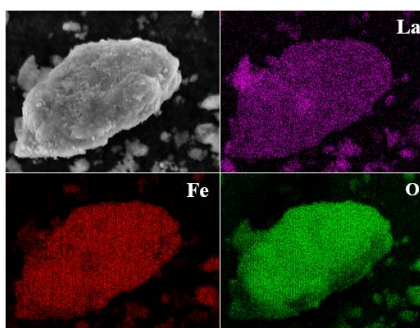


Figure 2. Elemental distribution of LFP (La, Fe, O)
图 2. LFP 的元素分布图像(La、Fe、O)

由 FP 和 LFP 的磁滞回线可知(图 3), 两种材料的磁滞回线均呈 S 型, 通过原点, 磁性 Fe_3O_4 的饱和磁强度为 $48.44 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 而负载镧后的吸附剂 LFP 的饱和磁强度为有所降低, 为 $16.28 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。尽管如此, LFP 仍具有较强的磁性, 可有效实现磁分离。

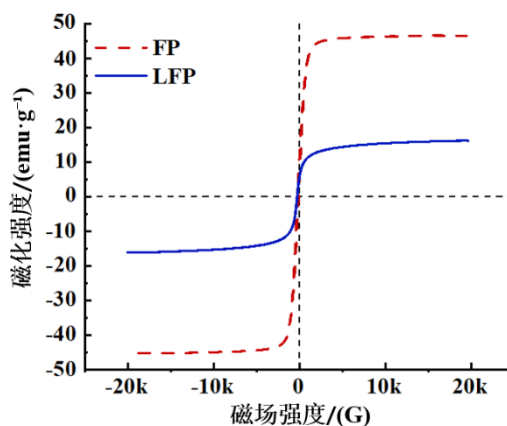


Figure 3. Hysteresis loops of FP and LFP
图 3. FP 和 LFP 的磁滞回线

3.2. 吸附等温线和吸附动力学

通过对比 48 h 的磷吸附容量发现(表 1), FP 对磷的吸附能力较差, 仅为 $6.61 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$, 而负载镧后,

磷吸附容量有明显提高($41.72 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$), 表明负载的镧为吸附磷的有效组分。

为了确定 LFP 的吸附等温线, 试验在 25°C 和 125 rpm 的条件下进行。分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型, 对在 25°C 、 125 rpm 条件下得到的试验数据进行拟合, 拟合曲线如图 4(a)所示, 所得相关参数见表 1。通过对比 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合得到的 R^2 可知, 二者均对 LFP 的除磷数据均能较好拟合。通过 Langmuir 模型计算得到了 LFP 的磷饱和和吸附量, 约为 $41.61 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而根据 Freundlich 模型得到的特征值 $1/n < 1$, 表明 LFP 易于吸附水中的磷[25]。LFP 的磷吸附容量高于大多数赋磁后的镧基吸附剂 [22] [23]。

分别采用准一级动力学和准二级动力学模型对 25°C 、 125 rpm 条件下的试验数据进行拟合, 拟合曲线见图 4(b), 相关参数见表 2。准二级模型的 R^2 大于准一级模型的 R^2 , 因此准二级动力学相对来说更能准确描述 LFP 对磷的吸附, 表明 LFP 除磷包含化学吸附过程[26]。

与吸附前相比(图 1(b)), LFP 吸附磷后的材料表面呈结块状(图 5(a)), 且吸附磷后的红外光谱分别在 1056 cm^{-1} 、 615 cm^{-1} 和 542 cm^{-1} 等处出现了特征峰, 其中 615 cm^{-1} 和 542 cm^{-1} 附近出现的峰是 O-P-O 的弯曲振动峰[27] [28], 1058 cm^{-1} 处的峰是典型的 P-O 不对称伸缩振动峰[29]。以上均表明磷被吸附在了 LFP 上。

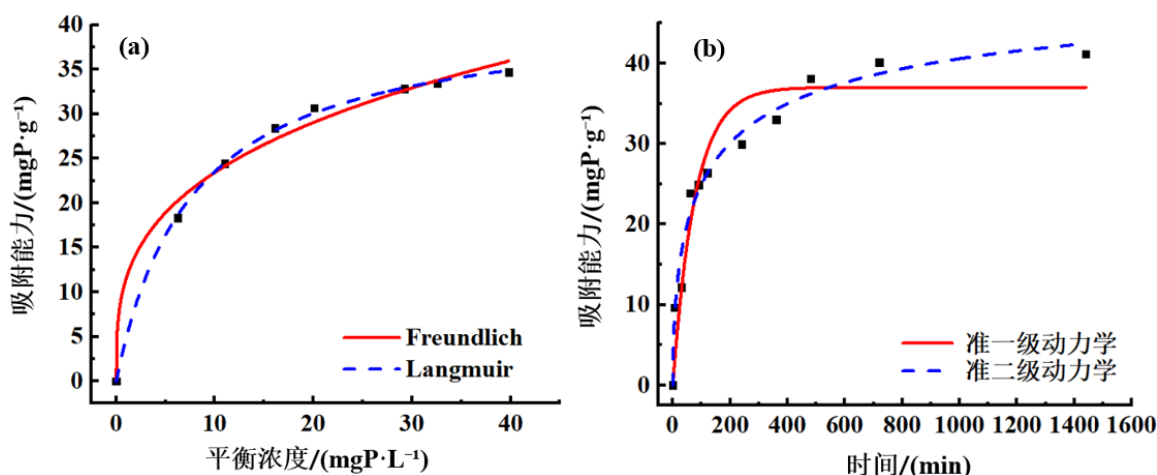


Figure 4. Adsorption isotherms (a) and Adsorption kinetics (b) for LFP

图 4. LFP 的吸附等温线(a)和吸附动力学(b)

Table 1. Equilibrium isotherm model parameters of phosphate adsorption by LFP at 25°C

表 1. 25°C 时 LFP 吸附磷酸盐的吸附等温线模型参数

Langmuir				Freundlich	
$Q_m \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	$K_f \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
41.61	0.1302	0.999	0.31	11.487	0.987

Table 2. Kinetics parameters of phosphate adsorption by LFP at 25°C

表 2. 25°C 时 LFP 吸附磷酸盐的吸附动力学模型参数

准一级动力学			准二级动力学		
$k_1 \text{ (1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e \text{ (cal) (mgP}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 \text{ (g}\cdot\text{(mg}\cdot\text{min}^{-1})^{-1})$	$q_e \text{ (cal) (mgP}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
0.0129	37.0334	0.907	0.001	53.286	0.971

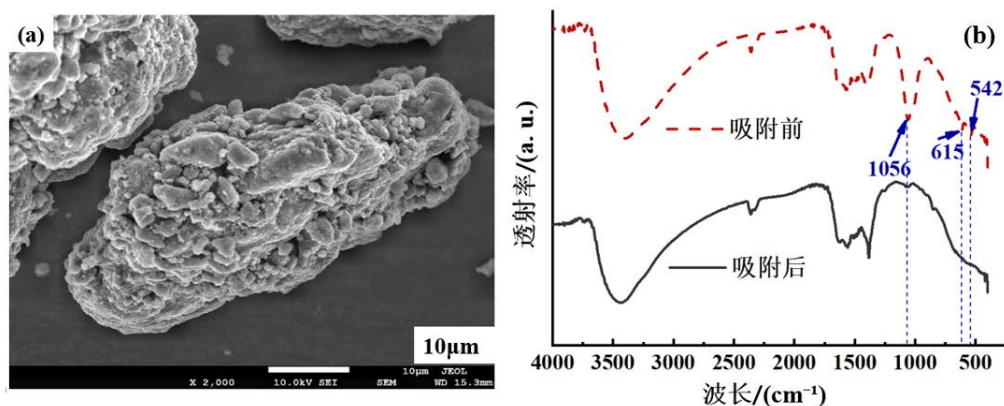


Figure 5. (a) Scanning electron microscopy after phosphate adsorption by LFP and (b) Infrared spectra before and after phosphate adsorption by LFP

图 5. (a) LFP 吸附磷后的扫描电镜和(b) LFP 吸附磷前后的红外光谱

3.3. pH 及共存阴离子的影响

溶液的 pH 值会影响吸附过程，一方面，pH 会影响磷酸盐的形态，另一方面，pH 会影响材料的表面带电特性[30]。当 $pK_a \leq 2.13$ 时，磷酸盐在水中的主要存在形式为 H_3PO_4 ；当 $2.13 < pK_a \leq 7.20$ 时，磷酸盐在水中的主要存在形式为 $H_2PO_4^-$ ；当 $7.20 < pK_a \leq 12.33$ 时， HPO_4^{2-} 则成为了磷酸盐的主要存在形式[31]。由不同 pH 条件下的 LFP 的 zeta 电位(图 6(a))可知，LFP 的等电点为 7.29。当 $pH < 7.29$ 时，LFP 带正电；当 $pH > 7.29$ 时，LFP 带负电。

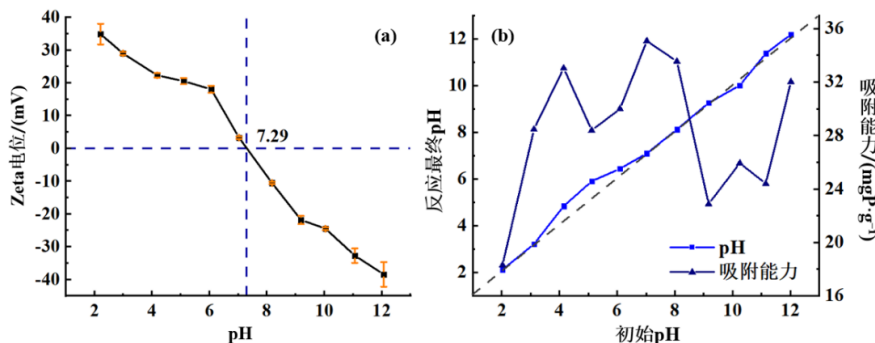


Figure 6. (a) Zeta potential of adsorbent and (b) Effect of initial pH on phosphate removal by adsorbent

图 6. (a) 吸附剂的 zeta 电位和(b) 初始 pH 值对吸附剂去除磷酸盐的影响

由图 6(b)可知，当 $pH \sim 2$ 时，LFP 带正电，此时，溶液中磷酸盐的存在形式主要为 H_3PO_4 ，二者之间结合力较弱。在 pH 值为 3~7 的范围内，LFP 对磷酸盐的吸附能力较强。因为，此范围内磷酸盐以 $H_2PO_4^-$ 形式存在，LFP 的表面基团带正电，与 $H_2PO_4^-$ 之间存在静电引力，同时通过吸附后溶液 pH 略有升高可知，此 pH 范围内，磷酸根与氢氧根之间还存在配体交换。当 pH 为 8 时，磷酸盐以 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 形式存在，尽管 LFP 带负电，但 zeta 电位绝对值较小，与磷酸盐的排斥势能较小，因此磷吸附容量并未受到较大影响。当 $pH > 8$ 时，溶液中的磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 形式存在，此时带负电的 LFP 的 zeta 电位绝对值随溶液 pH 的升高而增大，与溶液中 HPO_4^{2-} 产生的静电斥力也会随之增大，从而限制吸附。同时，由吸附前后 pH 值变化不大可知，在此 pH 范围内并未产生配体交换，并且溶液中大量存在的 OH^- 还会与磷酸根竞争吸附位点，进一步导致磷吸附容量的下降。也就是说，当 $pH > 8$ 时，LFP 既不能靠静电引力，

也不能靠配体交换吸附水中的磷酸盐, 所以此 pH 范围内 LFP 的除磷能力变差, 对磷酸盐的吸附容量下降, 但仍能保证不低于 $22.88 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ 的吸附容量, 表明 LFP 对 pH 的适应性较强, 在 pH 3~12 范围内对磷酸盐均具有较高的吸附容量。

Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 是水中常见的阴离子, 它们的存在可能会对磷酸盐的吸附产生一定的影响 [32]。为此, 本研究以共存离子与磷酸盐摩尔比 1:1 为试验条件, 探讨了水中常见阴离子对 LFP 吸附除磷效果的影响。从图 7 可以看出, 四种阴离子均对 LFP 的吸附效果产生了一定的影响, 其中 CO_3^{2-} 的影响最大, 可能是因为碳酸根与磷酸根之间对吸附点位产生的竞争作用最强。外层络合物的形成通常依赖于静电作用, 对电解质的类型很敏感, 从而容易受到阴离子影响; 内层络合物则是磷酸根离子与 LFP 的表面基团由于配位作用而形成的, 因而受到共存阴离子的影响非常小 [33]。通过上述 pH 影响的分析可知, LFP 对磷的吸附既有静电作用, 也有配位作用, 所以共存阴离子会对 LFP 吸附磷产生影响, 但总体上 LFP 仍保有较高的磷吸附容量, 因此相对于其他阴离子, LFP 对磷酸盐具有较强的选择性。

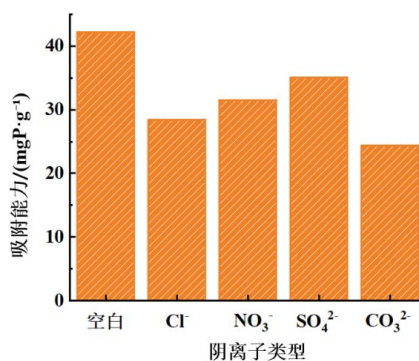


Figure 7. Effect of coexisting anions on the phosphate adsorption capacity of LFP
图 7. 共存阴离子对 LFP 吸附磷酸盐能力的影响

3.4. LFP 对低浓度磷的去除

饮用水中的磷含量较低, 在 $\mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 级, 由于驱动力低, 初始浓度低的吸附效果往往会较浓度高时差, 但是为了实现饮用水的水质生物稳定性、保障饮用水安全, 出厂水出水中的磷需控制在 $3 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。为了验证磁性镧基吸附剂 LFP 能否应用于提高饮用水的水质生物稳定性, 本研究采用不同投量的吸附剂 ($0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 对初始浓度为 $100 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液进行了吸附试验, 结果如图 8 所示。

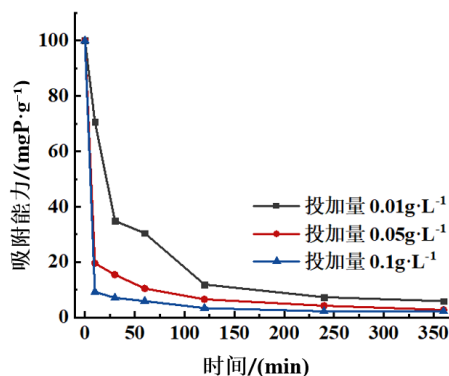


Figure 8. Removal of low concentration of phosphate by LFP
图 8. LFP 对低浓度磷的去除

从图中可以看出, 吸附剂用量越大, 接触时间越长, 水中残留的磷就越少。当吸附剂用量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 五分钟内磷含量即可降至 $10 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下; 而要达到 $3 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 则需更长的时间(2 h 以上)。因此, LFP 有望应用于营养源控制法提高水质生物稳定性。

4. 结论

1) 本研究采用简单的浸渍 - 沉淀法制备得到了镧基磁性吸附剂 LFP 用于去除饮用水中的磷从而提高水质生物稳定性。负载镧后的吸附剂磁饱和强度较磁性 Fe_3O_4 有所降低, 但仍具有较强的磁分离能力(LFP 磁饱和强度为 $16.28 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$), 与文献报道数据一致。

2) LFP 对磷的吸附主要来自于镧的强结合作用, 根据 Langmuir 模型计算得到的 LFP 的磷饱和吸附量约为 $41.61 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于大多数磁性镧基吸附剂。因此, LFP 兼具了良好磁分离能力和高吸附量, 使 LFP 有望应用于实际水体的营养源控制法提高水质生物稳定性。

3) LFP 吸附除磷的最佳 pH 范围较宽, 在 pH 3~12 均具有较高的磷吸附容量($22.88 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上), 且相对于其他阴离子, LFP 对磷展现出较高的选择性。

4) $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LFP 可在 5 min 内将 $100 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷降至 $10 \mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 为了实现水质生物稳定, 则需延长至 2 h。

参考文献

- [1] Vttal, M., Hammes, F. and Egli, T. (2012) Competition of *Escherichia coli* O157 with a Drinking Water Bacterial Community at Low Nutrient Concentrations. *Water Research*, **46**, 6279-6290. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.043>
- [2] Wang, H., Edwards, M.A., Falkinhan, J.O., *et al.* (2012) Probiotic Approach to Pathogen Control in Premise Plumbing Systems? A Review. *Water Research*, **47**, 10117-10128. <https://doi.org/10.1021/es402455r>
- [3] Kooij, D.V.D. (1992) Assimilable Organic Carbon as an Indicator of Bacterial Regrowth. *Journal American Water Works Association*, **84**, 57-65. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1992.tb07305.x>
- [4] Lechevallier, M.W., Schulz, W. and Lee, R.G. (1991) Bacterial Nutrients in Drinking Water. *Applied and Environmental Microbiology*, **57**, 857-862. <https://doi.org/10.1128/aem.57.3.857-862.1991>
- [5] Lechevallier, M.W., Welch, N.J. and Smith, D.B. (1996) Full-Scale Studies of Factors Related to Coliform Regrowth in Drinking Water. *Applied and Environmental Microbiology*, **62**, 2201-2211. <https://doi.org/10.1128/aem.62.7.2201-2211.1996>
- [6] Chen, Z., Yu, T., *et al.* (2018) Assimilable Organic Carbon (AOC) Variation in Reclaimed Water: Insight on Biological Stability Evaluation and Control for Sustainable Water Reuse. *Bioresour. Technol.*, **254**, 290-299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.111>
- [7] 周艳彦, 李伟英, 张骏鹏, 等. 给水管网细菌再生长限制性营养元素研究[J]. 给水排水, 2016(9): 119-124.
- [8] Miettinen, I.T., Vartiainen, T. and Martikainen, P.J. (1997) Phosphorus and Bacterial Growth in Drinking Water. *Applied and Environmental Microbiology*, **63**, 3242-3245. <https://doi.org/10.1128/aem.63.8.3242-3245.1997>
- [9] Sathasivan, A. and Ohgaki, S. (1999) Application of New Bacterial Regrowth Potential Method for Water Distribution System—A Clear Evidence of Phosphorus Limitation. *Water Research*, **33**, 137-144. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00158-4)
- [10] 桑军强, 张锡辉, 周浩晖, 等. 总磷作为饮用水生物稳定性控制指标的研究[J]. 水科学进展, 2003, 14(6): 720-724.
- [11] Zhang, L.F., Huang, X.D., Fu, G.K., *et al.* (2023) Aerobic Electrotrophic Denitrification Coupled with Biologically Induced Phosphate Precipitation for Nitrogen and Phosphorus Removal from High-Salinity Wastewater: Performance, Mechanism, and Microbial Community. *Bioresour. Technol.*, **372**, Article 128696. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128696>
- [12] Daniela, R., Liad, W., Kara, K., *et al.* (2023) Adsorption/Precipitation Prototype Agent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Organic Micropollutants from Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article 110117. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110117>
- [13] Pan, W.L., Xie, H.M., Zhou, Y., *et al.* (2023) Simultaneous Adsorption Removal of Organic and Inorganic Phosphorus

- from Discharged Circulating Cooling Water on Biochar Derived from Agricultural Waste. *Journal of Cleaner Production*, **383**, Article 135496. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135496>
- [14] Liu, W.F., Wang, Y.L., Liu, C.Y., *et al.* (2022) Dynamic Adsorption and Phosphorus Removal Characteristics of Lanthanum-Iron Loaded Feedwater Plant Sludge Composites in a Complete Mixed Reactor. *Journal of Environmental Engineering*, **16**, 1451-1458.
- [15] Song ,P.P., Yang, Z.H., Xu, H.Y., *et al.* (2014) Investigation of Influencing Factors and Mechanism of Antimony and Arsenic by Electrocoagulation Using Fe-Al Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 12911-12919. <https://doi.org/10.1021/ie501727a>
- [16] Razanajatovo, M.R., Gao, W.Y., Song, Y.R., *et al.* (2021) Selective Adsorption of Phosphate in Water Using Lanthanum-Based Nanomaterials: A Critical Review. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 2637-2647. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.01.046>
- [17] Copetti, D., Finsterle, K., Marzali, L., *et al.* (2016) Eutrophication Management in Surface Waters Using Lanthanum Modified Bentonite: A Review. *Water Research*, **97**, 162-174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.056>
- [18] 曹宏凯, 杨云云, 罗武辉. 超声对 LaCO₃OH 改性蒙脱石除磷特性的影响研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(9): 100-109.
- [19] Kerstin, R. (2006) Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry. Ludwig-Maximilians-Universität München, Munich.
- [20] Damment, S.J.P. and Pennick, M. (2007) Systemic Lanthanum is Excreted in the Bile of Rats. *Toxicology Letters*, **171**, 69-77. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.04.005>
- [21] Ma, Z.X., Yu, T.F., Wu, Y., *et al.* (2019) Nano-Lanthanum Hydroxide, a Novel Phosphate Binder, for Treating Hyperphosphatemia: A Preclinical Study. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, **111**, 909-916. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.107>
- [22] Ahmed, S., Zhang, Y.Y., Wu, B., *et al.* (2021) Scaled-Up Development of Magnetically Recyclable Fe₃O₄/La(OH)₃ Composite for River Water Phosphate Removal: From Bench-Scale to Pilot-Scale Study. *Science of the Total Environment*, **791**, Article 148281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148281>
- [23] Zhang, X., Chen, F., Li, Y.J., *et al.* (2022) Preparation of Functionalized Mesoporous La-SBA-15@Fe₃O₄ Shell/Core Nanocomposite for Adsorption of Phosphorus. *Journal of Porous Materials*, **29**, 1399-1410. <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01261-x>
- [24] He, J., Wang, W., Shi, W., *et al.* (2016) La₂O₃ Nanoparticle/Polyacrylonitrile Nanofibers for Bacterial Inactivation Based on Phosphate Control. *RSC Advances*, **6**, 99353-99360. <https://doi.org/10.1039/C6RA22374E>
- [25] Ismail, Z.Z. and Abdelkareem, H.N. (2015) Sustainable Approach for Recycling Waste Lamb and Chicken Bones for Fluoride Removal from Water Followed by Reusing Fluoride-Bearing Waste in Concrete. *Waste Management*, **45**, 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.039>
- [26] Yoon, S.Y., Lee, C.G., Park, G.A., *et al.* (2014) Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies for Phosphate Adsorption to Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, **236**, 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.053>
- [27] Yang, Y.G., Liu, B. *et al.* (2016) Fabrication and Luminescence of BiPO₄: Tb³⁺/Ce³⁺ Nanofibers by Electrospinning. *Superlattices and Microstructures*, **90**, 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.12.020>
- [28] Shi, W.M., Fu, Y.W., Jiang, W., *et al.* (2019) Enhanced Phosphate Removal by Zeolite Loaded with Mg-Al-La Ternary (Hydr) Oxides from Aqueous Solutions: Performance and Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **357**, 33-44. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.003>
- [29] Liu, J.Y., Zhou, Q., *et al.* (2013) Phosphate Adsorption on Hydroxyl-Iron-Lanthanum Doped Activated Carbon Fiber. *Chemical Engineering Journal*, **215-216**, 859-867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.067>
- [30] Song, X.B., He, S.Y., Feng, Y.F., *et al.* (2020) Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal: Adsorption Behavior and Mechanism. *Environmental Science*, **41**, 773-783.
- [31] Song, B.J., *et al.* (2020) Adsorption Performance of Magnetic Lanthanum-Loaded Eggshells on Phosphate in Water. *Fine Chemicals*, **37**, 1918-1925.
- [32] Wu, B.L., Wan, J., *et al.* (2020) Selective Phosphate Removal from Water and Wastewater Using Sorption: Process Fundamentals and Removal Rechanisms. *Environmental Science & Technology*, **54**, 50-66. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05569>
- [33] 李晶, 张鹏, 黄海明, 等. 镧基改性 Fe₃O₄ 吸附废水中磷酸盐研究[J]. 燕山大学学报, 2020, 44(1): 75-80.