陈安童,张 鹏,夏江楠,等.镧改性碳纤维对水体中磷的吸附性能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3742-3752.
Chen A T, Zhang P, Xia J N, et al. Lanthanum-modified carbon fibers for enhanced phosphorus adsorption [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3742-3752.

镧改性碳纤维对水体中磷的吸附性能

陈安童[1],张 鹏[1,2],夏江楠[1],杨瑾晟[2,3],赵 浩[1],赵贤广[1*] (1.南京工业大学环境科学与工程学院,江苏 南京 210000；2.中国科学院南京地理与湖泊研究所,湖泊与环境国家重点实验室,江苏 南京 210008；3.中国科学院大学,北京 100049)

摘要：利用镧浸渍法处理活性碳纤维制备出了新型高效磷酸根吸附剂(CF-La).并进行了吸附等温线、吸附动力学、单因素实验、实际水样试验.吸附等温线实验表明其吸附过程更符合 Langmuir 模型,吸附属于单层吸附,在 333K 时吸附容量最大为 5.78mg/g,20℃吸附容量为 5.31mg/g;动力学实验表明 CF-La 吸附过程符合二级动力学模型,包含物理、化学吸附;pH 和竞争离子实验表明,CF-La 在中性环境下吸附效果最佳且不受干扰离子影响,5 种阴离子对 CF-La 的影响顺序为:S^{2-}>SO_4^{2-}>CO_3^{2-}>Cl^-≈NO_3^-;通过 5 次吸附-解吸循环实验进行可回收性评价,结果表明 CF-La 对磷酸根的吸附率和脱附率均保持在 80%以上;通过 SEM、BET 对改性前后材料进行表征,表明镧已成功负载在材料表面;XPS、FTIR 对吸附前后材料进行吸附机理分析,表明合成材料具有介孔结构且表面存在两种不同价态的镧有利于提高吸附效果.通过实际水样试验,验证了 CF-La 对安徽巢湖水体中无机磷、有机磷均体现出优异的吸附性能,吸附 10h 后夏季和冬季的巢湖水样均可降低至蓝藻水华发生阈值内.

关键词：富营养化；碳纤维；镧改性；磷离子
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3742-11

Lanthanum-modified carbon fibers for enhanced phosphorus adsorption. CHEN An-tong[1], ZHANG Peng[1,2], XIA Jiang-nan[1], YANG Jin-sheng[2,3], ZHAO Hao[1], ZHAO Xian-guang[1*] (1.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210000, China；2.State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China；3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3742~3752

Abstract：A novel efficient phosphate adsorbent (CF-La) was synthesized by treating activated carbon fibers using lanthanum with impregnation method. The adsorption isotherms, adsorption kinetics, one-way experiments, and actual water sample tests were carried out. The adsorption isotherm studies demonstrated that the adsorption process conforms to the Langmuir model, indicating monolayer adsorption, with the maximum adsorption capacity of 5.78mg/g at 333K. Kinetic analyses revealed that the adsorption process follows the pseudo-second-order kinetic model, involving both physical and chemical adsorption mechanisms. The pH and competitive ions experiments indicated that the best adsorption effect was achieved under neutral environment, and the best adsorption result was achieved under neutral condition. The effects of five anions on CF-La were in the following order: S^{2-}> SO_4^{2-}>CO_3^{2-}> Cl^-≈NO_3^-. The recyclability assessment through five adsorption-desorption cycles showed that CF-La retained >80% adsorption and desorption efficiency. By conducting characterization with SEM and BET on the modified material before and after, it is confirmed that lanthanum has been successfully loaded onto the surface. Analysis of the materials before and after adsorption using XPS and FTIR indicates that the synthesized material features a mesoporous structure, and the presence of lanthanum in two different oxidation states on the surface is beneficial for enhancing the adsorption efficiency. The experiment on sample water verified that CF-La showed excellent adsorption performance on inorganic phosphorus and organic phosphorus in Chaohu Lake, Anhui Province, and the water samples from Chaohu Lake in summer and winter could be reduced to within the threshold of cyanobacterial bloom after adsorption for 10h.

Key words：eutrophication；carbon fibers；lanthanum modification；phosphate ions

目前巢湖、太湖、滇池等湖泊仍处于富营养化状态,且主要污染物为总磷,因此对地表水中磷的去除仍是当前生态环境治理的重点.对地表水除磷方法可分为生物除磷法[1-2]、生态除磷法[3-4]、化学除磷法[5-6]、离子交换[7]、吸附法[8-9].吸附法操作简便,成本低廉,是较为理想的除磷手段.常见的磷吸附材料有沸石[10]、方解石[11]、膨润土[12]、生物炭[13]、碳纤维[14]等.其中碳纤维以腈纶和粘胶纤维做原料,通

收稿日期：2024-11-25
基金项目：中国石化集团南京化学工业有限公司技术研发项目(11700000-24-FW2099-0058);北京绿色未来环境基金会 2024 绿苗计划项目
* 责任作者, 教授, zxg174@163.com

过高温碳化制作而成,虽然其本身吸附磷的效果较差,但其具有较多的吸附位点,经过化学改性[15],能够使其拥有稳定的化学性质,并能够高效地、特异性地吸附磷元素.

铁、铝等金属元素对磷酸盐具有较好的亲和力,常用于磷吸附剂的改性,但存在吸附率低、重金属溢出二次污染等问题.而镧可与磷酸盐稳定结合[16],具有吸附效果好、金属浸出量低[17]等优点,使其成为一种新型的改性元素,例如 Wang 等[18]的镧改性沸石、Waajen 等[19]的镧改性膨润土以及镧铝改性凹凸棒粘土[20]都证明了镧能有效负载磷且对环境无害.但大多数材料主要用于磷的原位钝化,并未从水体(及其沉积物中)有效去除,在风浪、pH 值等环境变化下仍有磷释放的风险;此外,制作成本也阻碍了这些材料的大规模运用[21].

碳纤维作为一种价廉易得、强度高[22]、耐腐蚀的材料,与镧结合不仅能更好地吸附磷,而且易于分离.目前关于碳纤维吸附磷的研究大多集中于生活污水中的磷(TP>1.0mg/L),如 Mg−Al 复合氧化物/椰壳碳纤维[23]对生活污水中磷的去除,而对于河流、湖泊等低浓度水体研究较少.因此,本研究采用采用镧改性碳纤维材料进行固相吸附−脱附,研究从低浓度溶液(TP<0.2mg/L)中去除磷的高效低耗方法,使碳纤维材料更适合河流、湖泊等富营养化水体的外源磷污染削减,避免磷在自然水体(湖泊)中沉积形成内源污染.

1　材料和方法

1.1　仪器与试剂

实验试剂:磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、硝酸镧六水合物($La(NO_3)_3·6H_2O$)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH).所有化学品均为试剂级,所有溶液均使用去离子(DI)水制备.

实验仪器:N4S 型紫外可见分光光度计、SHA−CA 数显水浴恒温振荡器、麦克 ASAP2460 型全自动比表面积及孔隙度分析仪、赛默飞 NI10 型傅里叶变换红外光谱仪.

1.2　材料的制备

配置一定浓度的硝酸镧溶液,置于磁力搅拌器内,向溶液中加入 0.1mol/L NaOH 溶液,生成白色悬浊液后调节 pH 值至 10,随后停止搅拌.将溶液放置于超声波装置,在 100Hz、25℃条件下超声 15min,将溶液中的悬浮物质分散.随后取适量的碳纤维材料,剪碎,放入悬浊液中,在相同的条件下继续超声 15min,用去离子水将材料洗净并放入恒温干燥箱于 100℃下烘干 6h,并在马弗炉 400℃下煅烧 2h,最终冷却煅烧产物得到镧改性活性炭纤维(CF−La).

1.3　吸附剂的表征

用扫描电子显微镜(SEM)研究 CF、CF−La 的形态和尺寸;利用 X 射线光电子能谱(XPS),测量 CF、CF−La 吸附前后表面元素组成、化学状态和分子结构;采用麦克 ASAP2460 型全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET)对 CF、CF−La 进行比表面积和孔结构进行测定;采用傅立叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)对峰值进行测定.

1.4　吸附实验

1.4.1　吸附动力学实验　向锥形瓶中分别装入 100mgCF、CF−La 和 100mL 初始浓度(5mg/L)的磷溶液.将其置于恒温振荡器中,298K 恒温振荡,每隔 10min 取上清液测定磷的浓度.实验中,使用 NaOH 和 HCl 维持 pH 值(7.0±0.2).

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合.

1.4.2　吸附等温线实验　向锥形瓶中装入 100mgCF 和 100mL 初始浓度(0.5~4.5mg/L)、100mgCF−La 和 100mL 初始浓度(1~7mg/L)的磷溶液.在不同温度(298、313、333K)下振荡 24h.吸附完成后取上清液测定磷溶液的平衡浓度,计算出磷的吸附量,绘制磷平衡浓度与吸附量的关系曲线.

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对吸附等温线进行研究.

1.4.3　pH 对 CF−La 吸附性能的影响　向锥形瓶中装入 25mgCF−La 和 100mL 0.2mg/L 磷溶液,用 NaOH 和 HCl 调节溶液 pH 值(6、7、8、9),298K 水浴恒温振荡 24h.吸附完成后取上清液测定磷平衡浓度,计算吸附效率.

1.4.4　干扰离子对 CF−La 吸附性能的影响　分别向 25 个装有 25mg CF−La 和 100mL 0.2mg/L 磷溶液的锥形瓶中加入不同浓度的干扰离子(Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、CO_3^{2-}、S^{2-}),298K 水浴恒温振荡 24h.吸附完成后取上清液测定平衡浓度,计算吸附效率.

1.4.5　吸/脱附循环实验　在锥形瓶中装入

25mgCF−La 和 100mL 初始浓度(1mg/L)磷溶液,在298K 下恒温振荡 24h,吸附完成后测定磷浓度.干燥CF−La 后将其加入脱附溶液中,298K 恒温振荡 24h.脱附完成后清洗并干燥材料,加入 100mL1mg/L 磷溶液进行吸附实验.分别计算吸/脱附效率,将上述过程重复 5 次.

1.5 实际吸附实验

为研究 CF−La 去除实际富营养化水体中总磷的效果,利用安徽巢湖水样进行实际吸附实验.

湖泊的流动特点是一般流动性较差,其浑浊度较低,透明度较高,但水流不易混合,会出现水质分布不均匀现象.为了更好的模拟 CF−La 在水体中的流动情况,搭建模拟流动装置(图 1),装置水力停留时间为 120min.

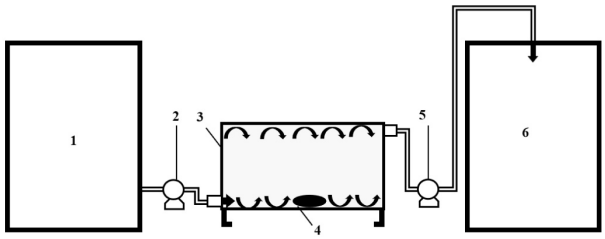


图 1 模拟流动装置示意

Fig.1 Simulated flow device diagram

1−进水槽,2−蠕动泵,3−反应槽,4−转子,5−蠕动泵,6−出水槽

分别于冬季(2024 年 1 月)、夏季(2024 年 7 月)对安徽巢湖取样,采用图 1 的实验装置,实验水样为7L,水力停留时间 2h,每隔 2h 进行取样测定.

上述吸附实验通过 GB11893−1989 钼酸铵分光光度法测定总磷吸光度,并通过式(1)、式(2)计算吸附剂对磷离子的吸附容量 Q_e 和吸附去除率 E.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \tag{1}$$

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中:Q_e 为平衡吸附量,mg/g;C_0 为磷的初始浓度,mg/L;C_e为磷的平衡浓度,mg/L;V为溶液体积,L;m为吸附剂的质量,g;E 为去除效率,%.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 与 BET 分析 由放大 1000 倍的 CF、CF−La 的电镜图像(图 2)可以看出未经改性的 CF 整体较为光滑图 2(a),光滑的面积占比有利于镧的负载.改性后的 CF−La 图 2(b)形貌发生了极大的变化,呈现出集中的块状结构.经过再度放大图 2(c)、图 2(d),可更直观地发现块状结构出现在材料表面,表明镧已成功负载在 CF 表面和孔隙中,这种分布有利于 CF−La 对磷酸根的吸附.

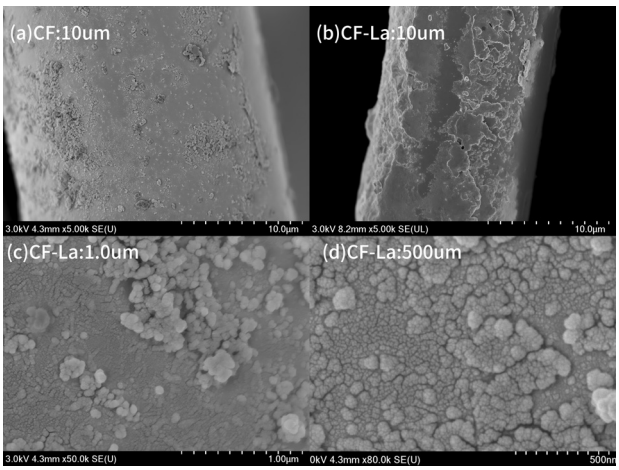


图 2 CF/CF−La 的 SEM 图像

Fig.2 SEM image of CF/CF−La

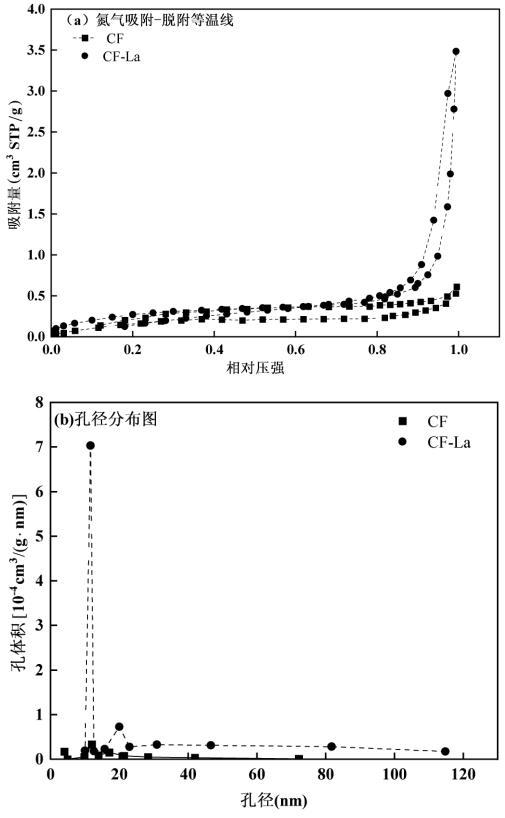


图 3 BET 测试谱图

Fig.3 BET test spectrum

结合 N_2 吸附和解吸等温线(图 3)及由比表面积和孔结构参数(表 1).根据国际纯粹与应用化学所定义的气体吸附曲线类型进行分类,CF 的氮气吸附曲线为第四型,表明 CF 结构中存在较多的介孔结构,与测得的平均孔径(3.6nm)相符合;CF−La 的曲线属于第四型等温线,且存在 H3 型磁滞回线,为具有不规则孔结构的介孔材料,且大孔结构回滞环的存在导致脱附孔径分布存在假峰.CF−La 比表面积提高 1.38 倍,孔径扩大 5.5 倍,这说明 La 的掺杂会产生孔道[24],其产生的原因是 La 在负载过程中存在块状聚集,这与 SEM 拍摄图像得以互相验证,这些丰富的孔隙更有利于磷的吸附和扩散;且更大的孔隙率能实现快速吸附,这与吸附动力学的研究结果一致.

表 1　CF 和 CF−La 的比表面积和孔结构参数

Table 1　Specific surface area and pore structure parameters of CF and CF−La

材料	S_{BET}(m^2/g)	孔隙率(cm^3/g)	平均孔径(nm)
CF	0.7605	0.000218	3.6
CF−La	1.0593	0.0052	19.8

2.1.2　XPS 分析　观察图 4(b)、图 5(a),CF−La 出现了明显的 La3d 峰,说明 La 的成功负载.负载在碳纤维上的镧存在两种价态:La_2O_3 和 $La(OH)_3$.分析 XPS 光谱[25]可知,$La3d_{5/2}$ 的结合能为 835.5 和 834.7eV,对应 La_2O_3 和 $La(OH)_3$ 的存在形态;$La3d_{3/2}$ 则来源于 $La(OH)_3$.这两种价态的存在暗示在吸附剂制备和干燥过程中可能发生了氧化还原反应,从而增加了吸附位点.吸附后, 图 4(b)、图 5(b),CF−La−P 出现了 P2p 元素信号证实了磷元素的成功负载.且 $P2p_{1/2}$ 和 $P2p_{3/2}$ 的含量分别为 0.05%和 13.12%.

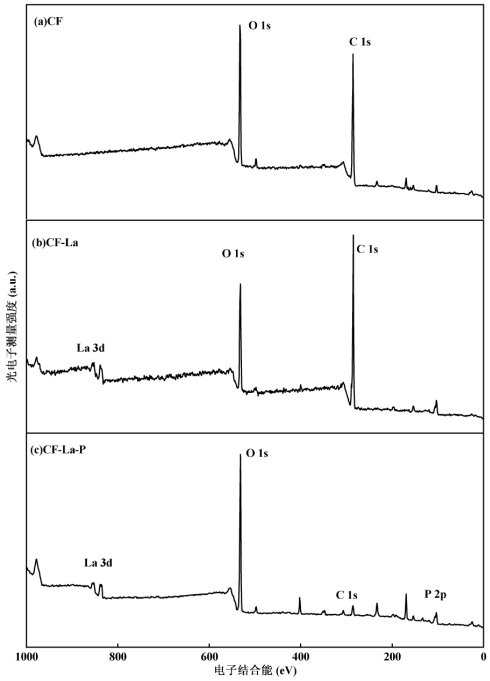


图 4　XPS 谱图

Fig.4　XPS spectrum

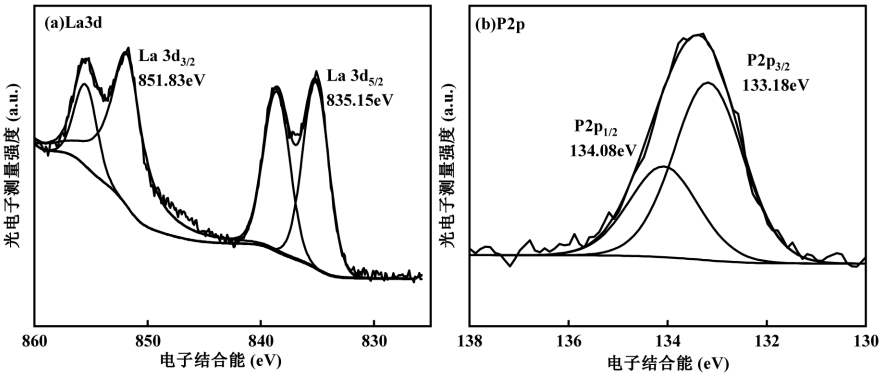


图 5　La3d、P2p 分峰谱图

Fig.5　La3d and P2p peak spectra

2.1.3　FTIR 分析　除了物理性质如比表面积之外,材料表面官能团结构组成也可以决定吸附物质与吸附剂之间的相互作用力.在 CF 红外光谱图谱图 6(a)中,观察到 1256.8cm^{-1} 附近的特征峰,属于醚键 C−O 的伸缩振动峰,表明 CF 表面存在大量的含氧官能团,其结构组成较为单一(以醚键为主)[26].CF−La 红外光谱图谱图 6(b)中,1256.8cm^{-1} 的峰消失,取而代之的为 870cm^{-1} 附近出现的 862.1cm^{-1} 的特征峰,其为 La−OH 中−OH 振动峰;在 700cm^{-1} 附近的峰值来源于金属−配位键的伸缩振动,如$[La(OH)_6]^{3+}$中的

OH 基团的弯曲振动.此外,氧化镧(450~600cm^{-1})的峰位于 592.5,544.9,481.5cm^{-1} 等多个峰值,说明 CF−La 中镧主要以氧化镧形式存在,这与 XPS 的结果一致.吸附磷后的 CF−La−P 红外光谱图谱图 6(c)在 620~640cm^{-1} 范围内出现 616.4cm^{-1} 的峰值,对应 P=O 的弯曲振动,这表明存在磷酸根或磷酸盐中的 P=O 键;同时,新的峰值 879.8cm^{-1} 反映金属−磷键振动,暗示镧与磷之间通过约 800~900cm^{-1} 范围内的新振动峰实现了金属与磷的直接配位,说明 CF−La 对磷的成功吸附.

表 2 XPS 元素含量

Table 2 XPS element content table

材料	特征元素含量(%)			特征元素分峰计算结果	
	C1s	La3d	P2p		
CF	100				
CF−La	98.83	1.17		0.08% $La3d_{3/2}$	0.17% $La3d_{5/2}$
CF−La−P	85.71	0.98	13.31	0.05% $P2p_{1/2}$	13.12% $P2p_{3/2}$

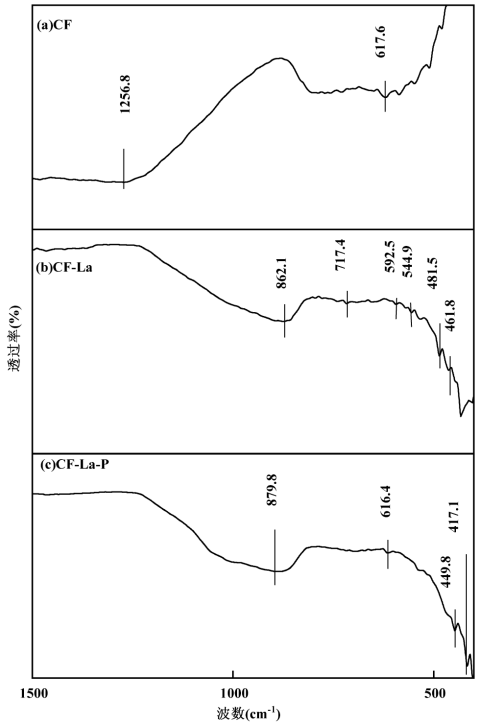


图 6 FTIR 图谱

Fig.6 FTIR spectrum

2.2 CF/La 质量比磷酸盐吸附效果的影响

图 7 展示了不同 CF/La 质量比吸附磷酸盐性能的影响.未掺杂镧的 CF 对磷的吸附能力较低;提高 CF/La 质量比后,对磷的吸附能力显著增加,并随着 CF/La 质量比的增加而增加,逐渐增加至最高值 5.31mg/g,这与 La 含量的增加密切相关,表明 La 是磷结合的主要活性位点.然而,随着 CF/La 质量比进一步增加,吸附量呈现下降趋势.说明当 CF/La 质量比超过 1:0.84 时,吸附剂表面可利用的 La 活性吸附点位并未显著增加,导致磷的吸附量趋于饱和.其他 La 改性实验如镧改性酒糟污泥生物炭[27],镧改性低温虾壳制备生物炭[28],镧改性木槿皮吸附剂[29]对磷吸附量也证明随着 La 含量的增加,吸附量呈现先上升后下降的趋势.

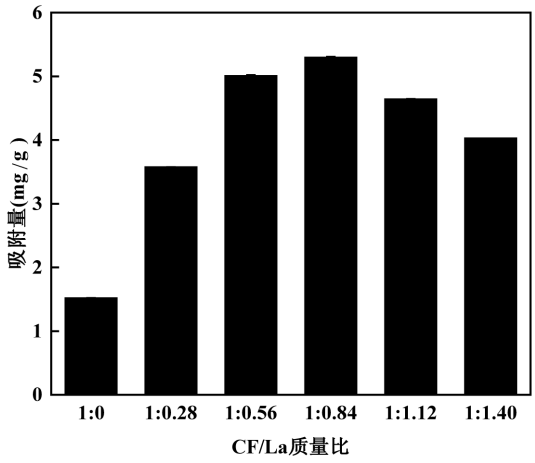


图 7 CF/La 质量比与吸附量的关系

Fig.7 Relationship between CF/La mass ratio and adsorption capacity

2.3 吸附性能研究

2.3.1 吸附动力学研究 观察吸附动力学模型(图 8),在 CF、CF−La 吸附的初期,CF、CF−La 快速吸附水中的磷酸盐,此阶段的斜率十分陡峭,但当 CF 吸附到 10min、CF−La 吸附到 8min 时,CF 的吸附平衡量接近最大吸附平衡(大约 90%)、CF−La 吸附平衡量接近 78%,吸附速率逐渐下降,最终趋于平衡.CF 吸附平衡时间为 50min;CF−La 吸附平衡时间为 60min.

由表 3 可知,CF 的拟一、二级动力学模型的相关系数 R^2 分别为 0.92、0.96,拟合的 q_e 为 0.38mg/g,与测得的实验值(0.37mg/g)基本相当;CF−La 的拟一、二级动力学模型的相关系数 R^2 为 0.98、0.99,拟合的 q_e 为 4.22mg/g,与测得的实验值(4.2mg/g)基

本相同.以上结果表明 CF 和 CF−La 的吸附过程更符合二级动力学模型.

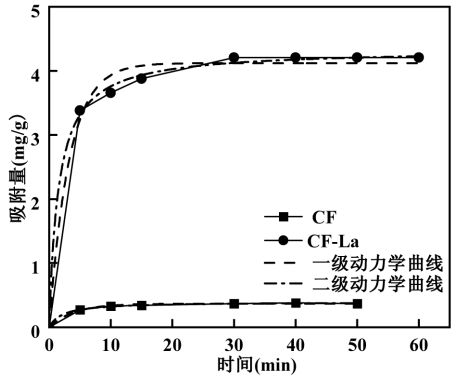


图 8　CF、CF−La 吸附动力学模型

Fig.8　CF and CF−La adsorption kinetics models

表 3　动力学模型数据

Table 3　Dynamics model data

材料	Q_e	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	(mg/g)	$k_1(h^{-1})$	R^2	q_{e1}	$k_1(h^{-1})$	R^2	q_{e2}
CF	0.37	0.36	0.92	0.36	1.13	0.99	0.38
CF−La	4.2	0.31	0.98	4.12	0.41	0.99	4.22

通过颗粒内扩散模型(表 4 和图 9)可知,CF 和 CF−La 均可符合 3 段吸附模型.在吸附过程中,两种材料在表面吸附阶段表现出吸附速率较快,拟合度较高,这是因为吸附剂与被吸附物质之间存在显著的浓度梯度.进入第 2 阶段,即孔内扩散阶段,磷离子向颗粒内部扩散,导致吸附速率下降明显,拟合度较低.第 3 阶段是微孔扩散阶段,此时吸附速率逐渐趋于平衡,缓慢达到平衡状态.综上所述,颗粒内扩散模型将吸附过程分为 3 个阶段,表明 CF 和 CF−La 对磷的吸附过程较为复杂,吸附速率受外表面扩散和颗粒内扩散的双重影响.

表 4　颗粒内扩散模型拟合参数

Table 4　Fitting parameters of intraparticle diffusion model

材料	k_i			R^2			C		
	k_{i1}	k_{i2}	k_{i3}	R_1^2	R_2^2	R_2^3	C_1	C_2	C_3
CF	0.12	0.04	0.01	0.99	0.81	0.59	0.01	0.17	0.30
CFLa	0.55	0.092	−0.01	0.99	0.98	0.99	0.01	1.03	1.53

2.3.2　吸附等温线　观察 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合图 10,在一定温度下,CF、CF−La 对磷酸盐的吸附容量呈现出不同的变化趋势.CF 随着磷浓度的增加,吸附逐渐趋于平衡,在 298K 时对磷的吸附性能最强,其 Q_{max} 为 1.52mg/g,说明其吸附过程为放热反应,其结论与吸附热力学参数一致;CF−La 则在 333K 时对磷的吸附性能最强,其 Q_{max} 为 5.78mg/g,随着温度的上升,最大吸附容量增加,这一特征表明其吸附行为为吸热反应.

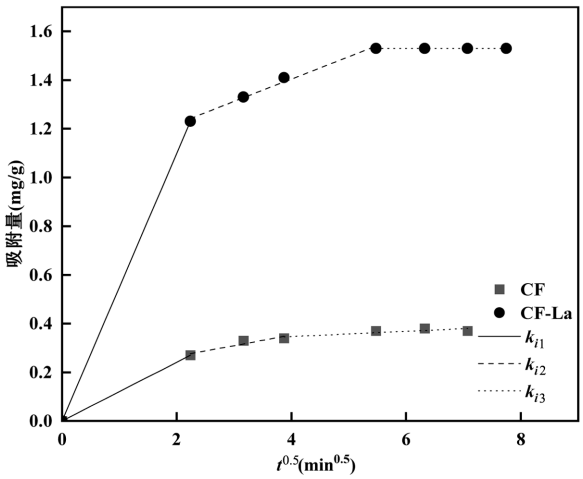


图 9　颗粒内扩散模型图

Fig.9　Particle internal diffusion model diagram

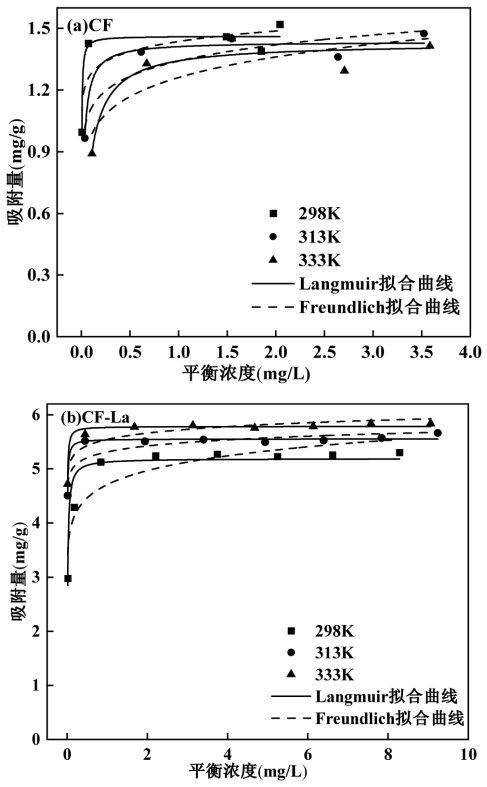


图 10　CF、CF−La 吸附等温线

Fig.10　CF、CF−La adsorption isotherm

根据 CF、CF−La 的 Langmuir 和 Freundlich 吸

附等温线参数(表 5),CF、CF−La 均更符合 Langmuir 模型,说明 CF、CF−La 吸附磷酸根更趋向于单分子均匀吸附,且 Freundlich 模型拟合参数结果显示,1/n 值处于 0~0.5 范围内,说明 CF、CF−La 对磷的吸附强度随着浓度的增加而增加,吸附速率随着时间逐渐减慢且吸附过程较快.

表 5 吸附等温线数据

Table 5 Adsorption isotherm parameters

材料	温度	Q_e	Langmuir		Freundlich		
	(K)	(mg/g)	K_L(h^{-1})	R^2	K_f	1/n	R^2
CF	298	1.52	0.0011	0.95	1.44	0.05	0.71
	313	1.47	0.0008	0.96	1.34	0.09	0.86
	333	1.41	0.0323	0.91	1.25	0.12	0.73
CF−La	298	5.31	0.0022	0.92	4.70	0.09	0.87
	313	5.55	0.0079	0.98	5.31	0.03	0.82
	333	5.78	0.0006	0.98	5.54	0.03	0.88

2.3.3 吸附热力学 根据吸附热力学参数(表 6)显示 CF、CF−La 吉布斯自由能的变化 ΔG°均小于零,这表明 CF、CF−La 对磷酸盐的吸附过程是自发进行的.CF 的 ΔG°值随温度升高逐渐增大,表明吸附过程为放热反应, 同时吸附量随着温度的升高而降低,因为高温会使分子运动加剧,不利于被吸附物质在 CF 孔隙中停留.而对于 CF−La 而言,ΔG°值却随着温度增加逐渐减小,说明温度越高,自发程度越高[30]; CF−La 对磷吸附的过程是一个熵增过程,温度增加,该吸附体系的混乱度也会相应增加,吸附量也随之上升.

表 6 吸附热力学参数

Table 6 Adsorption thermodynamic parameters

样品	T(K)	ΔG°(kJ/mol)	ΔH°(kJ/mol)	ΔS°[J/(mol·K)]
CF	298	−0.523	−2.88	−7.98
	313	−0.471		
	333	−0.157		
CF−La	298	−0.850	−0.57	0.91
	313	−0.869		
	333	−0.892		

2.4 不同因素对 CF−La 吸附性能的影响

2.4.1 pH 值的影响 图 11 显示在 pH 为 7 时,观察到 CF−La 吸附效率达到最大值,偏酸或偏碱的情况下吸附量有所降低,且偏碱的情况下对吸附效率的影响大于偏酸.其可由吸附剂与吸附物之间的相互静电作用[31]来解释.在 pH 小于 7,溶液偏酸时,吸附剂表面正电荷的存在较多,而溶液中磷酸盐的种类主要是 H_3PO_4 和 $H_2PO_4^-$,正电荷与 $H_2PO_4^-$之间存在着静电吸引的作用,可以吸收溶液中的无机磷; pH 大于 7 之后,溶液中会存在 OH^-,不仅会使吸附剂表面正电荷减少而负电荷增加,减弱了静电引力,而且存在的 OH^-离子[32]还会占据吸附剂表面的吸附位点,在一定程度上减弱了吸附剂对磷酸盐的吸附能力.

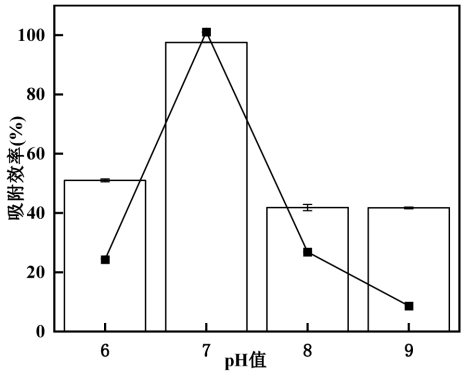


图 11 pH 对吸附性能的影响

Fig.11 The effect of pH on adsorption performance

2.4.2 其他阴离子存在下的吸附选择性 吸附剂的抗干扰能力对其实际应用价值具有重要意义.在自然环境下,湖泊水体存在许多与磷离子产生竞争的阴离子,如 Cl^-,SO_4^{2-},NO_3^-,CO_3^{2-},S^{2-}等,这些离子均可能影响吸附除磷效果[33].

由图 12(a)看出,不同浓度的 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、CO_3^{2-}存在的情况下,CF−La 对磷的去除效率均大于 90%,其中对 Cl^-、NO_3^-的抗干扰能力大于 SO_4^{2-}、CO_3^{2-}.这表明 CF−La 具有较好的抗干扰离子的能力.这是因为镧有较好的选择吸附性[34].在其他实验中,镧改性材料如 La−BC[35]、LFB 复合材料[36]、AM−La[37]等,都展现出对 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、CO_3^{2-}这 4 种共存阴离子都具有较强的抗干扰能力.

图 12(b)显示,当 S^{2-}的浓度在水中超过 1mg/L 时,CF−La 吸附磷的吸附效果将受到影响.当 S^{2-}的浓度超过 1.5mg/L 时,磷的吸附效率降低至 70%.这种影响是由于硫离子除了会和磷酸根离子竞争吸附位点外,还能够与磷发生络合反应形成硫磷络合离子,影响磷的吸附.但根据《地表水环境质量标准》[38],自然水体中的硫含量通常不超过 1mg/L

(Ⅴ类水限值),故 CF−La 能够适用于自然水体中的磷吸附.

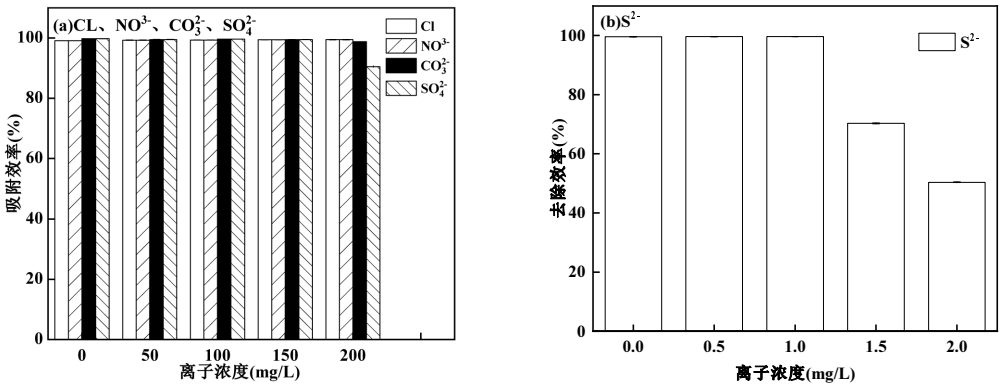


图 12　离子种类和离子浓度对吸附效果的影响

Fig. 12　The influence of ion types and ion concentrations on adsorption efficiency

2.5　CF−La 的回收及 P 元素的回收

CF−La 的稳定性和可重复使用性是评估其应用潜力的重要因素.图 13 显示,在经历了 5 次不同浓度 NaOH 脱/吸附循环后,CF−La 的吸附效率均可以稳定在 80%~90%之间,脱附效率在 NaOH 浓度 0.75mol/L 和 1.0mol/L 时最好,可达 60%以上.考虑到脱附成本,选择 0.75mol/L 的 NaOH 作为解析剂更合适.

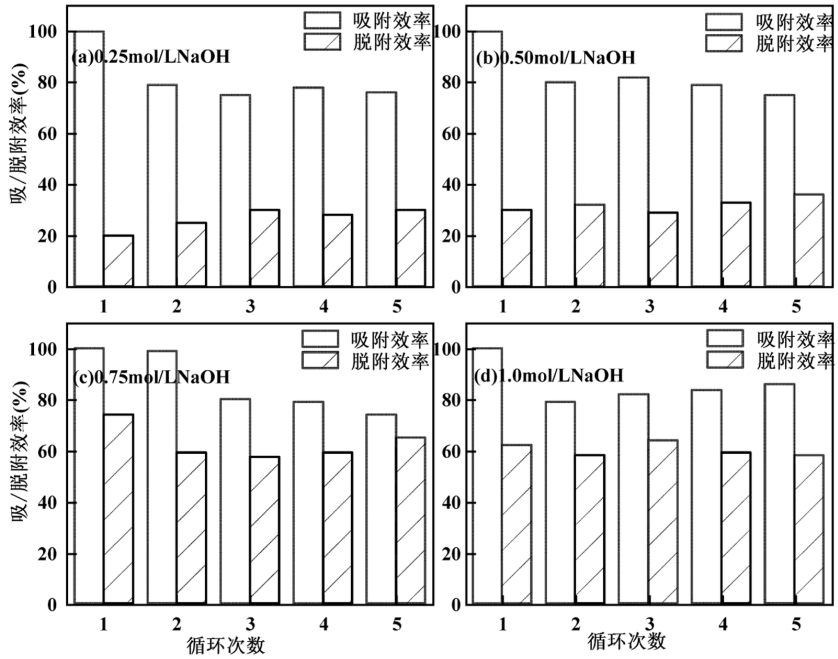


图 13　不同浓度 NaOH 吸/脱附循环实验

Fig.13　Adsorption/desorption cycle experiment of NaOH with different concentrations

本研究中,继续将 CF−La 在 0.75mol/LNaOH、0.1mol/L$NaHCO_3$ 混合溶液液中进行 5 次脱/吸附循环,对磷吸附率可达到 80%以上,脱附率可稳定在 80%以上(图 14),展现了较好的循环利用和磷回收效果.

2.6　富营养化水体中磷的去除

图 15(a)显示冬季水样吸附 10h 后无机磷和总磷均可以降低至 0.001mg/L,对照《地表水环境质量标准》[38](GB3838−2002)中湖泊、水库的总磷标准,达到Ⅰ类水限值要求.

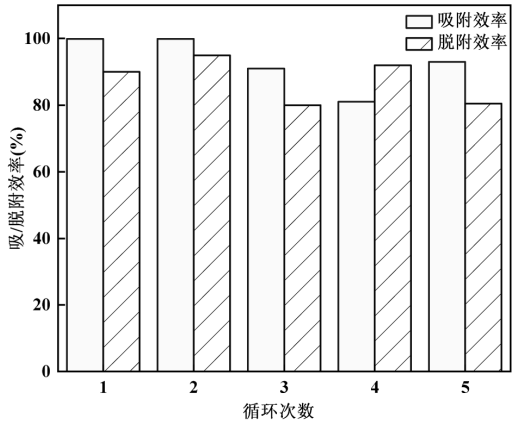


图 14 吸/脱附循环实验

Fig.14 Absorption/desorption cycle experiment

而图 15(b)中的夏季水样吸附 10h 后总磷浓度无法完全降低,其原因可能是夏季藻类生长造成 CF−La 吸附表面堵塞、浮游生物活动活跃[39]释放总磷,导致吸附效果不佳.但无机磷和总磷仍可降下 0.018mg/L 及 0.02mg/L 以内,可达到Ⅱ类水限值要求,且控制在蓝藻水华发生阈值[40](TP<0.02mg/L)内.

因此,CF−La 对于实际湖泊富营养化水体的富营养化治理与蓝藻水华防控具有较好的应用意义.

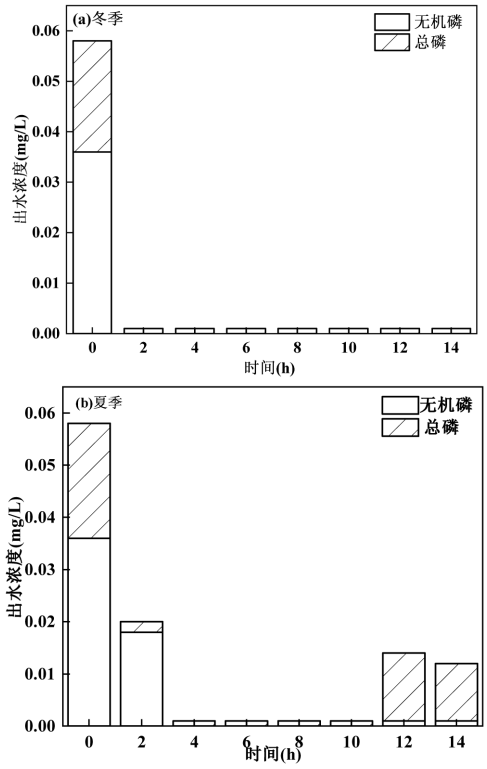


图 15 冬/夏湖泊水样吸附情况

Fig.15 Adsorption status of lake water samples in winter/summer

2.7 相关材料对比

改性碳材料的吸附量大多维持在 1~5mg/L(表 7),本研究所制备的 CF−La 吸附效果与之相当,但更适用于河流、湖泊等自然水体,即可通过水体自由流动过程完成吸附;此外,与粉煤灰、沸石、生物炭等材料相比,CF−La 类网状的结构在吸附完成后更便于材料的回收并从中有效回收磷,实现磷资源回收和吸附材料的循环利用,从而具有较好的运用价值.

表 7 不同材料对磷的最高吸附量

Table 7 The maximum adsorption capacity of phosphorus by different materials

吸附剂	温度(℃)	pH 值	吸附量(mg/g)	备注
微孔碳@粉煤灰[41]	20	7	4.99	天然水体
Fe−Nx−C[42]	30	5	3.08	−
La 改性沸石[43]	20	7	2.47	−
LMZ[44]	20	9	2.31	−
镧掺杂火山石灰[45]		7	1.32	滇池河流污水
CF(本研究)	20	7	1.52	−
CF−La(本研究)	20	7	5.31	安徽巢湖

3 结论

3.1 吸附动力学研究表明 CF−La 能够在短时间(60~120min)内达到吸附平衡,吸附过程中存在物理吸附和化学吸附,符合二级动力学模型;吸附等温线和热力学研究表明,CF−La 为吸热反应,在温度为 333 K 时最大吸附量为 5.78mg/g.

3.2 pH 影响的实验结果表明,当 pH 为 7 时,CF−La 的去除效率都最高,偏酸或偏碱的情况下吸附效率有所降低,且偏碱的情况下对吸附效率的影响大于偏酸.共存离子影响的实验结果表明,5 种阴离子对 CF−La 的影响顺序为:$S^{2-}>SO_4^{2-}>CO_3^{2-}>Cl^-\approx NO_3^-$,硫离子对其影响最大.

3.3 连续的吸附−脱附实验表明,CF−La 材料具有良好的吸/脱附特性,重复进行 5 次吸附−脱附后,吸附效率和脱附率均保持在 80%以上.

3.4 该复合材料适用于相对较低浓度的自然水体,在对巢湖水体的净化处理中,总磷(TP)浓度可控制在 0.02mg/L 以下,这对富营养化控制及蓝藻水华的防控具有重要意义.

参考文献：

[1] Aghilinasrollahabadi K, Kjellerup B V, Nguyen C, et al. Impact of carbon sources application in enhanced biological phosphorous removal (EBPR) improvement: A review [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2024,235(8):1-27.

[2] Li Z, Li X, Wang H, et al. Achieving synchronous and highly efficient removal of nitrogen and phosphorus by rapid enrichment and cultivation denitrifying phosphorus accumulating organisms in anaerobic-oxic-anoxic operation model [J]. Bioresource Technology, 2024,396:130426.

[3] Yang J, Cheng S, Liu L, et al. Research on the performance and kinetics of nitrogen and phosphorus removal in composite ecological floating beds [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(1):111843.

[4] Zhang Y, Guo Z, Liu P, et al. Hydrogen-bond dominated phosphorus uptake by chitosan-calcium alginate coated melamine foam in ecological floating beds [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,494: 153303.

[5] Hernandez R O, Thompson A. The different approaches to chemical phosphorus removal across the UK wastewater industry [J]. Water and Environment Journal, 2024,38(2):301-307.

[6] Chen Q, Deng J, Luo G. Process intensification of chemical phosphorus removal in a microreaction system [J]. Separation and Purification Technology, 2024,330:125544.

[7] Yang B, Zhang X, Shrimant B, et al. Selective phosphate removal with manganese oxide composite anion exchange membranes in membrane capacitive deionization [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,495: 153468.

[8] Fan X, Wu Y, He Y, et al. Efficient removal of phosphorus by adsorption [J]. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2023,198(5):375-384.

[9] Du M, Zhang Y, Wang Z, et al. Insight into the synthesis and adsorption mechanism of adsorbents for efficient phosphate removal: Exploration from synthesis to modification [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,442:136147.

[10] Liu Z, Liang Z, Wu S. Novel lanthanum and waste lye modified fly ash zeolite for nitrogen and phosphorus removal: mechanisms and application in the constructed wetland [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024,208:559-571.

[11] Bankowska-Sobczak A. Calcite as a candidate for non-invasive phosphorus removal from lakes [J]. Ecohydrology & Hydrobiology, 2021,21(4):683-699.

[12] Fu C, Li Y, Zuo Y, et al. Fabrication of lanthanum/chitosan co-modified bentonite and phosphorus removal mechanism from low-concentration landscape water [J]. Water Science & Technology, 2022,86(5):1017-1033.

[13] Shang Z, Wang Y, Wang S, et al. Enhanced phosphorus removal of constructed wetland modified with novel Lanthanum-ammonia-modified hydrothermal biochar: Performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,449:137818.

[14] Chen J, Ghosh T, Ayranci C, et al. Bio‐cleaned lignin‐based carbon fiber and its application in adsorptive water treatment [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022,139(18):52054.

[15] Peng X, Wu Y, Wei Z. Research progress on the surface modification of carbon fiber [J]. RSC advances, 2024,14(6):4043-4064.

[16] Blondel C. Comment on “Measurement of the electron affinity of the lanthanum atom” [J]. Physical Review A, 2020,101(1):016501.

[17] Biswas B, Naidu R. Highly stable and nontoxic lanthanum-treated activated palygorskite for the removal of lake water phosphorus [J]. Processes, 2021,9(11):1960.

[18] Wang Z, Lu S, Wu D, et al. Control of internal phosphorus loading in eutrophic lakes using lanthanum-modified zeolite [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,327:505-513.

[19] Waajen G, Van O F, Lurling M. Bio-accumulation of lanthanum from lanthanum modified bentonite treatments in lake restoration [J]. Environmental Pollution, 2017,230:911-918.

[20] 汪逸云,尹洪斌,孔　明,等.镧铝改性凹凸棒粘土对富营养化湖泊有机磷控制效果 [J]. 中国环境科学, 2020,40(9):3801-3809.
Wang Y Y, Yin H B, Kong M, et al. The control effect of lanthanum aluminum modified concave convex rod clay on organic phosphorus in eutrophic lakes [J]. Chinese Environmental Science, 2020,40(9):3801-3809.

[21] 宋冰洁,赵　英,迟玉杰.磁性载镧鸡蛋壳对水中磷酸盐的吸附性能 [J]. 精细化工, 2020,37(9):1918-1925.
Song B J, Zhao Y, Chi Y et al. Adsorption performance of magnetic lanthanum loaded eggshell for phosphate in water [J]. Fine Chemicals, 2020,37(9):1918-1925.

[22] 李巧歌,梁增友,王春光,等.碳纤维复合靶板抗破片冲击性能研究 [J]. 高压物理学报, 2024,38(4):90-99.
Li Q G, Liang Z G, Wang C G, et al. Research on the anti fragmentation impact performance of carbon fiber composite target plate [J]. Journal of High Voltage Physics, 2024,38(4):90-99.

[23] Yuan J, Zhu Y, Wang J, et al. Preparation and application of Mg‐Al composite oxide/coconut shell carbon fiber for effective removal of phosphorus from domestic sewage [J]. Food and Bioproducts Processing, 2021,126:293-304.

[24] Huang W, Zhang Y, Li D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2017,193:470-482.

[25] 王金淑,周美玲,张久兴,等.碳化 La_2O_3-Mo 阴极材料的高温 XPS 研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2000,29(4):225-227.
Wang J S, Zhou M L, Zhang J X, et al. High temperature XPS study of carbonized La_2O_3 Mo cathode material [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000,29(4):225-227.

[26] 胡怡玲,毛敬侨,阳玉球.改性聚丙烯与上浆处理对碳纤维表面性能的影响 [J]. 纺织科学与工程学报, 2024,41(4):73-78,121.
Hu Y L, Mao J Q, Yang Y Q. The influence of modified polypropylene and sizing treatment on the surface properties of carbon fiber [J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2024,41(4):73-78121.

[27] 梁傲岚,吴嘉煦,白　平,等.镧改性酒糟污泥生物炭的制备及对水中磷的吸附性能研究 [J]. 水处理技术, 2024,50(4):54-60.
Liang A L, Wu J X, Bai P, et al. Preparation of lanthanum modified wine lees sludge biochar and its adsorption performance for phosphorus in water [J]. Water Treatment Technology, 2024,50(4): 54-60.

[28] 韩孟飞,徐　栋,武俊梅,等.镧改性虾壳低温热解制备的生物炭对池

塘养殖废水磷吸附的研究 [J]. 水生生物学报, 2024,48(2):253−263.
Han M F, Xu D, Wu J M, etc .Study on the adsorption of phosphorus in pond aquaculture wastewater by biochar prepared by low−temperature pyrolysis of lanthanum modified shrimp shells [J]. Chinese Journal of Hydrobiology, 2024,48(2):253−263.

[29] 倪琳洁,邱 欢,刘晓玲,等.镧改性木槿皮吸附剂制备及对废水中磷的吸附 [J]. 生态与农村环境学报, 2021,37(2):234−241.
Ni L J, Qiu H, Liu X L, et al. Preparation of lanthanum modified hibiscus peel adsorbent and its adsorption of phosphorus in wastewater [J] Journal of Ecology and Rural Environment, 2021,37(2):234−241.

[30] 孙晓菲,陈桂芳,安东海,等.粉末活性焦对水中磷酸盐的吸附性能 [J]. 中国环境科学, 2019,39(9):3797−3806.
Sun X F, Chen G F, An D H, et al. Adsorption performance of powdered activated coke for phosphate in water [J]. Chinese Environmental Science, 2019,39(9):3797−3806.

[31] 蒋晓清.钼酸镧复合 Fe_3O_4 制备及其对污水中磷酸盐选择性去除研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2019.
Jiang X Q. Preparation of lanthanum molybdate composite Fe_3O_4 and its selective removal of phosphate from wastewater [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.

[32] 梁旭华,石家豪,韩 非.粉煤灰镧改性吸附水中磷的性能研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2024,38(1):13−17.
Liang X H, Shi J H, Han F. Study on the performance of fly ash lanthanum modified adsorption of phosphorus in water [J]. Comprehensive Utilization of Fly Ash, 2024,38(1):13−17.

[33] 霍 莉,尹洪斌,张恩楼.干法镧改性凹凸棒对水体磷吸附特性及固磷容量扩增机理研究 [J]. 环境科学学报, 2024,44(10):248−256.
Huo L, Yin H B, Zhang E L. Study on the phosphorus adsorption characteristics and phosphorus fixation capacity expansion mechanism of dry lanthanum modified concave convex rods in water [J]. Journal of Environmental Science, 2024,44(10):248−256.

[34] 罗 元,谢 坤,张克强,等.镧(La)改性吸附材料脱除水体磷酸盐研究进展 [J]. 化工进展, 2019,38(11):5005−5014.
Luo Y, Xie K, Zhang K Q, et al. Research progress on lanthanum (La) modified adsorbent materials for removing phosphate from water [J]. Chemical Progress, 2019,38(11):5005−5014.

[35] Fu C, Li Y, Zuo Y, et al. Fabrication of lanthanum/chitosan co−modified bentonite and phosphorus removal mechanism from low−concentration landscape water [J]. Water Science & Technology, 2022, 86(5):1017−1033.

[36] Wang B, Zhang H, Hu X, et al. Efficient phosphate elimination from aqueous media by La/Fe bimetallic modified bentonite: Adsorption behavior and inner mechanism [J]. Chemosphere, 2023,312:137149.

[37] Song W, Zhang L, Guo B, et al. Quaternized straw supported by La $(OH)_3$ nanoparticles for highly−selective removal of phosphate in presence of coexisting anions: Synergistic effect and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2023,324:124500.

[38] GB3838−2002 地表水环境质量标准 [S].
GB3838−2002 Inspection and quarantine surface water environmental quality standards [S].

[39] 朱 超,孙 逊,杨晓冉,等.巢湖浮游植物群落季节动态变化特征及其影响因素 [J]. 中国环境监测, 2024,40(4):129−142.
Zhu C, Sun X, Yang X R, et al. Seasonal dynamic changes and influencing factors of phytoplankton community in Chaohu Lake [J]. China Environmental Monitoring, 2024,40(4):129−142.

[40] 史小丽,杨瑾晟,陈开宁,等.湖泊蓝藻水华防控方法综述 [J]. 湖泊科学, 2022,34(2):349−375.
Shi X L, Yang J S, Chen K, et al. Review on the control and mitigation strategies of lake cyanobacterial blooms [J]. Lake Science, 2022,34(2): 349−375.

[41] 张 晓,陈 晨,程 婷,等.微孔碳@粉煤灰颗粒复合材料合成及其吸附磷应用 [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020,10(9):134−144.
Zhang X, Chen C, Cheng T, et al. Synthesis of micro porous carbon @Fly ash particle composite materials and their application in phosphorus adsorption [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020,10 (9):134−144.

[42] 耿店山,冯丽娟,穆 军.一种铁−氮−碳材料的制备及其对磷的吸附效能研究 [J]. 浙江海洋大学学报(自然科学版), 2021,40(4):342−349.
Geng D S, Feng L, Mu J. Preparation of an iron−nitrogen−carbon material and its adsorption efficiency for phosphorus [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science Edition), 2021,40(4): 342−349.

[43] Shaheen U, Ye Z L, Abass O K, et al. Evaluation of potential adsorbents for simultaneous adsorption of phosphate and ammonium at low concentrations [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024,379:113301.

[44] Wang Z, Li W, Zhu J, et al. Simultaneous adsorption of phosphate and zinc by lanthanum modified zeolite [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021,24:101906.

[45] Li H, Ru J, Yin W, et al. Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,168(1):326−330.

作者简介：陈安童(2000−),女,浙江杭州人,南京工业大学硕士研究生,主要从事生态环境污染控制.发表论文 1 篇.971772145@qq.com.