

# La/FeOOH@PAC 对反渗透浓缩液中有机膦酸盐 阻垢剂 HEDP 的吸附性能研究

李创<sup>1,2</sup>, 杨庆峰<sup>1</sup>, 陆盛森<sup>1</sup>, 刘阳桥<sup>3</sup>

(1. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 在反渗透脱盐过程中, 为了避免矿物质结垢广泛使用膦酸盐阻垢剂, 但这会对环境和浓缩液脱硬度产生不利影响, 需要在反渗透浓缩液处理前去除膦酸盐阻垢剂。本工作以活性炭(PAC)为载体, 采用共沉淀法制备了含有氢氧化镧与羟基氧化铁的复合材料(La/FeOOH@PAC), 利用 La/Fe 的协同作用提高吸附剂的吸附性能。采用不同手段对复合材料的结构和表面性质进行了表征, 并研究了其对模拟反渗透浓缩液中膦酸盐阻垢剂 HEDP 的吸附行为和性能, 考察了镧铁摩尔比、吸附时间、HEDP 浓度和温度对其吸附性能的影响。实验结果表明: 制备的复合材料在 298 K、pH=8.0 和吸附剂用量为 0.4 g/L 的条件下, 其吸附等温线符合 Langmuir 模型, 理论最大吸附量为 65.359 mg·g<sup>-1</sup>, 吸附动力学可用拟二级动力学方程来描述, 同时吸附过程为自发放热过程。XPS 分析表明吸附剂的主要吸附机理为与镧/铁连接的羟基基团和 HEDP 之间的配体交换作用。

**关键词:** 羟基氧化铁; 氢氧化镧; 粉末活性炭; HEDP; 阻垢剂

中图分类号: O647 文献标志码: A

## Adsorption of Phosphonate Antiscalant HEDP from Reverse Osmosis Concentrates by La/FeOOH@PAC

LI Chuang<sup>1,2</sup>, YANG Qingfeng<sup>1</sup>, LU Shengsen<sup>1</sup>, LIU Yangqiao<sup>3</sup>

(1 Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Phosphonate antiscalants are commonly used in reverse osmosis (RO) membrane desalination to prevent fouling by mineral scale. However, due to its adverse effects on the ecosystem and the removal of hardness from RO concentrates, it is necessary to remove phosphonate antiscalants before RO concentrates disposal. In this work, using powder activated carbon (PAC) as carrier, La/FeOOH@PAC composite material was prepared via co-precipitation of lanthanum hydroxide and iron oxyhydroxide. The synergistic effect of La/Fe enhanced the adsorption capability of the composite material. Morphology and structure of the adsorbents were characterized by different methods. Adsorption behavior and properties of this composites for phosphonate antiscalant 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) in simulated reverse osmosis concentrates were also

收稿日期: 2020-09-02; 收到修改稿日期: 2020-11-23; 网络出版日期: 2021-01-25

基金项目: 国家自然科学基金(51878647, 61574148) National Natural Science Foundation of China (51878647, 61574148)

作者简介: 李创(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: lichuang740@163.com

LI Chuang(1991-), male, PhD candidate. E-mail: lichuang740@163.com

通信作者: 杨庆峰, 研究员. E-mail: yangqf@sari.ac.cn; 刘阳桥, 研究员. E-mail: yqliu@mail.sic.ac.cn

YANG Qingfeng, professor. E-mail: yangqf@sari.ac.cn; LIU Yangqiao, professor. E-mail: yqliu@mail.sic.ac.cn

investigated. The effect of molar ratio of La to Fe, adsorption time, initial concentration of HEDP and temperature on the adsorption performance were investigated in details. The results showed that La/FeOOH@PAC composites was successfully synthesized by co-precipitation method. Under the adsorption conditions of 298 K, pH=8.0 and dosage of  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , the adsorption isothermal was in accordance with the Langmuir model, and the theoretical maximum adsorption capacity was  $65.359 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Its adsorption kinetics could be fitted well with the pseudo-second-order kinetics equation, and adsorption behavior was an exothermic and spontaneous process. XPS analysis showed that the main adsorption mechanism of the adsorbent was the ligand exchange between hydroxyl groups linked with La/Fe and HEDP.

**Key words:** iron oxyhydroxide; lanthanum; powder activated carbon; HEDP; antiscalant

为了防止反渗透脱盐过程中出现结垢,通常会添加适量的阻垢剂进行预防。阻垢剂可分为含磷的膦酸盐阻垢剂和不含磷阻垢剂,其中膦酸盐阻垢剂因其阻垢效果好而被广泛应用。但正是由于有阻垢剂,使反渗透浓缩液中的钙镁等离子在过饱和的情况下也不易从浓缩液中沉淀出来,影响了反渗透浓缩液的脱硬后处理<sup>[1]</sup>。此外,膦酸盐阻垢剂会使水体中总磷含量增加,造成水体富营养化<sup>[2]</sup>,急需有效的治理办法。目前含磷废水的主要处理工艺包括:微生物法<sup>[2]</sup>、吸附法<sup>[3]</sup>、沉淀法<sup>[4]</sup>、膜分离法<sup>[5]</sup>、臭氧氧化法<sup>[6]</sup>和离子交换法<sup>[7]</sup>等,在以上处理方法中,吸附法由于具有成本低、快速安全和选择性好等优点而得到广泛关注<sup>[8]</sup>。

目前对磷化物中有机磷(膦酸盐)吸附材料的研究远少于无机磷(磷酸盐),而且已报道的吸附膦酸盐的工作中仍存在吸附时间长和吸附性能差等问题<sup>[9-10]</sup>。为了提高吸附效率,有必要开发新型膦酸盐吸附剂。铁元素在自然界中的含量极高,同时铁氧化物及其无定型氢氧化物尺寸一般在纳米级,因此它们具有较大的比表面积,利于吸附。Nowack<sup>[11]</sup>和 Zenobi<sup>[12]</sup>等证明羟基氧化铁对磷化物的吸附作用很强,但是它在水溶液中易发生团聚而失去活性,不易进行固液分离,易造成二次污染,故考虑将其负载于具有多孔结构且化学性质稳定的活性炭上以提高分离效果。为了提高羟基氧化铁的吸附性能,将其与金属复合,利用复合材料的协同作用。镧对含磷污染物具有优异的吸附效果和友好性,在废水处理领域得到广泛关注<sup>[13]</sup>。本工作以反渗透脱盐系统中被大量使用的膦酸盐阻垢剂羟基乙叉二膦酸(HEDP)为吸附污染物,以活性炭为载体,采用共沉淀法制备含有氢氧化镧和羟基氧化铁的复合吸附剂 La/FeOOH@PAC,系统研究了 La/FeOOH@PAC 吸附剂吸附 HEDP 的性能和行为。

## 1 实验方法

### 1.1 材料与试剂

羟基乙叉二膦酸(HEDP, 60wt%)和六水合硝酸镧( $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9wt%), 购于阿达玛斯试剂有限公司; 无水氯化钙( $\text{CaCl}_2$ , 95.0wt%)、碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ , 99.0 wt%)、硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ , 99.0wt%)和碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ , 99.5wt%), 购于泰坦科技股份有限公司; 粉末活性炭、盐酸( $\text{HCl}$ , (36~38)wt%)、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ , 96.0wt%)、六水合氯化铁( $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.0wt%)、九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98.5wt%)和硫氰化钾( $\text{KSCN}$ , 98.5wt%), 购于国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为实验室自制去离子水。

### 1.2 La/FeOOH@PAC 吸附剂的制备

准确称取 1 g 活性炭粉末, 加入到至 100 mL 的去离子水中, 置于超声波发生器中超声 10 min 后, 转移到 250 mL 的锥形瓶中, 后加入 2.7 g  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和一定量的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 在 293 K 的恒温浴中搅拌反应 30 min; 随后缓慢滴加 2 mol/L 的  $\text{NaOH}$  溶液直至溶液 pH=11, 再将上述溶液放在室温下静置 48 h 后进行真空抽滤, 并用去离子水洗至中性, 将其置于 378 K 的烘箱中干燥 4 h, 并将干燥的产物研磨成粉末状以备后用。

### 1.3 模拟反渗透浓缩液的配制

在室温下, 向去离子水中加入 HEDP、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$  和  $\text{NaHCO}_3$ , 配制成一定浓度的模拟反渗透浓缩液, 成分见表 1。该溶液稳定, 在静置 24 h (实验时长)期间, 其 pH、电导率和钙离子浓度保持不变。

### 1.4 样品表征

分别采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S4800, Hitach, Japan)、X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, Japan)和 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB

表 1 模拟反渗透浓缩液组成

Table 1 Simulation solution of RO concentrates

HEDP	Concentration/(mg·L <sup>-1</sup> )						T/K	Initial pH
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sup>-</sup>		
18.00	298	8.00	204.54	397.86	407.62	542.46	298	8.00

250Xi, Thermo-Fisher Scientific, USA)对样品进行结构和形貌分析。

### 1.5 La/FeOOH@PAC 吸附 HEDP 实验

量取 100 mL 模拟液, 加入一定质量的 La/FeOOH@PAC 吸附剂, 在不同的温度条件下, 于恒温振荡器中进行稳定的吸附实验。待实验完成后, 用 0.45 μm 的滤膜对吸附液进行过滤。往滤液中加入盐酸调节 pH, 直到 pH 小于 2 后添加显色剂硫氰酸钾和硝酸铁作为显色剂, 采用上海上分仪器有限公司 752N 型紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)在 470 nm 处测定其吸光度, (标准曲线线性相关系数 R<sup>2</sup> = 0.999), 计算吸附后溶液中 HEDP 的浓度<sup>[14]</sup>。复合材料对 HEDP 的吸附量 Q<sub>e</sub>(mg·g<sup>-1</sup>)和吸附率 R(%) 分别依照下式(1)和式(2)计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, V 为待吸附溶液的体积(L), m 为吸附剂的质量(g), C<sub>0</sub> 和 C 为膦酸盐阻垢剂 HEDP 吸附前后的浓度(mg·L<sup>-1</sup>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳镧铁摩尔比

通过改变吸附剂中镧铁的摩尔比, 优化吸附剂对 HEDP 的吸附性能。从图 1 中可以看出, 当吸附剂用量为 0.4 g·L<sup>-1</sup>, 吸附时间为 12 h 时, 随着吸附剂中镧含量的增加, 吸附剂对模拟液中 HEDP 的吸附性能逐渐增强, 表明加入镧促进了复合吸附剂对 HEDP 的吸附。当镧铁摩尔比为 1:3 时, 吸附剂对 HEDP 的去除率接近 90%, 吸附量可达到 39.52 mg·g<sup>-1</sup>, 相对于载体 PAC, 其吸附量提高了约 4.5 倍。因此, 本研究的最佳镧铁摩尔比为 1:3(以下实验与表征镧铁摩尔比均取 1:3)。

### 2.2 吸附剂的表征

图 2 分别为 PAC 和 La/FeOOH@PAC 复合吸附剂的 XRD 图谱, PAC 活性炭的 XRD 图谱中在 2θ=23.04°处出现了活性炭(002)晶面的特征衍射峰;

La/FeOOH@PAC 复合材料的 XRD 图谱中存在活性炭的特征衍射峰, 并在 2θ=35.66°、62.58°出现了 FeOOH 的特征衍射峰(JCPDS 13-0087)<sup>[15]</sup>, 在 2θ=27.30°处出现了 La(OH)<sub>3</sub> 的特征峰(JCPDS 36-1481)<sup>[16]</sup>, 由此可以说明铁与镧分别以 FeOOH 和 La(OH)<sub>3</sub> 的形式负载于 PAC 载体上。图 3 为 La/FeOOH@PAC

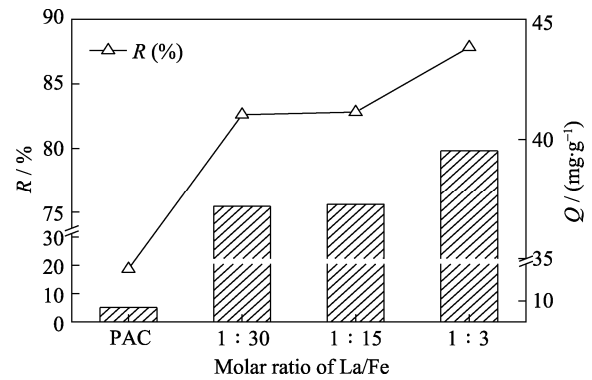


图 1 不同摩尔比掺杂的 La/FeOOH@PAC 吸附剂对阻垢剂 HEDP 的吸附性能

Fig. 1 Variation of HEDP adsorption capacity on La/FeOOH@PAC with different molar ratios of the La/Fe Absorbent dosage: 0.4 g/L, Absorption time: 12 h

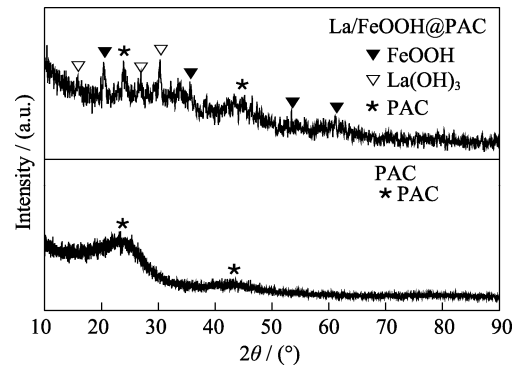


图 2 PAC 和 La/FeOOH@PAC 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PAC and La/FeOOH@PAC

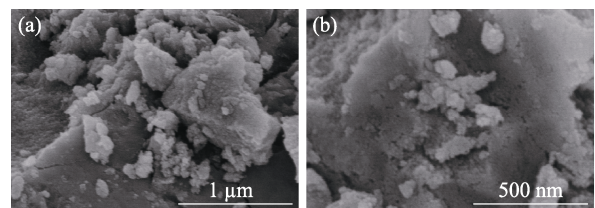


图 3 不同放大倍率 La/FeOOH@PAC 粉末的 FE-SEM 照片  
Fig. 3 Different magnification FE-SEM images of La/FeOOH@PAC composite

粉末的 FE-SEM 照片, 从图中可以看出在 PAC 表面均匀分散着纳米尺寸大小的颗粒, 表 2 为 EDS 对复合物粉末的分析结果, 可以看出复合物粉末主要含有: C、O、Fe 和 La 四种元素, 由此可以证明实验成功制备了复合材料, 这与 XRD 的分析结果一致。

### 2.3 吸附动力学

在 100 mL 模拟反渗透浓缩液中加入 0.4 g/L La/FeOOH@PAC 吸附剂, 于温度为 25 °C 的条件下, 吸附 0~600 min。吸附剂的吸附性能变化如图 4 所示, 在 480 min 吸附时间内, 吸附材料对 HEDP 的吸附量和去除率随着吸附时间的延长而增大; 当吸附时间达到 480 min 后, 吸附速率趋于平衡, 表明吸附材料已达到吸附-脱附平衡。

为进一步分析 HEDP 在 La/FeOOH@PAC 吸附剂上的吸附过程, 分别采用拟一级(式 3)和拟二级(式 4)动力学方程对图 4 的实验结果进行拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

其中,  $k_1$  和  $k_2$  分别为拟一级( $\text{min}^{-1}$ )和拟二级( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )动力学速率常数,  $Q_t$  和  $Q_e$  分别表示  $t$  时刻(min)和平衡时刻的吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。根据上述

表 2 吸附剂主要的元素含量

Table 2 Elemental composition of the adsorbent

Element	C	O	Fe	La
wt%	86.27	12.04	1.05	0.64

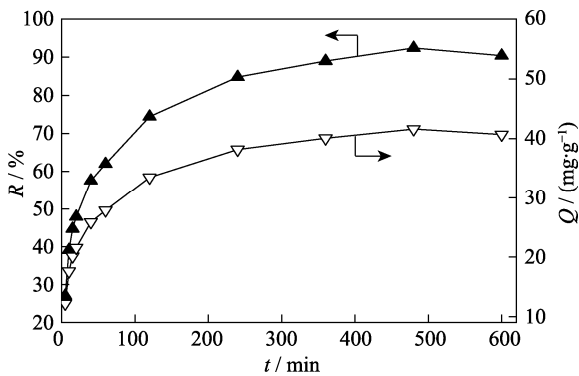


图 4 吸附材料对 HEDP 的吸附动力学

Fig. 4 Adsorption kinetics of HEDP onto the adsorbent

两式所拟合得到的结果见表 3, 从表中可以看出 La/FeOOH@PAC 吸附剂对 HEDP 的吸附过程更符合拟二级动力学过程: 拟二级相较于拟一级动力学方程, 其线性相关系数更高; 同时根据拟二级动力学方程拟合结果所得的理论吸附量( $42.553 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )比拟一级动力学方程的( $24.143 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )更接近于实验结果( $41.600 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

### 2.4 吸附等温线

图 5 为在不同温度(298、318 和 318 K)和不同 HEDP 初始浓度( $12 \sim 36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的模拟反渗透浓缩液(100 mL)中加入 0.4 g/L 吸附剂, 吸附 8 h 后的等温吸附曲线。如图 5 所示, 随着 HEDP 浓度的增加, 吸附剂对 HEDP 的吸附量随之增大; 其次, 吸附剂对 HEDP 的吸附量随着温度的升高而逐渐降低。这是由于吸附温度越高, HEDP 在模拟溶液中的扩散速率越大, 同时吸附剂吸附和脱附速率也越大。此外, 吸附量随温度升高而降低表明 HEDP 在吸附剂上的吸附过程为放热反应<sup>[17]</sup>。

此外, 分别采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型对图 5 中的实验数据进行分析拟合, 拟合所得的相关参数详见表 4。Freundlich(式 5)和方程 Langmuir(式 6)方程如下所示为:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

其中,  $K_F$  和  $K_L$  分别为 Freundlich 和 Langmuir 吸附常数,  $n$  为无量纲系数,  $C_e$  为平衡浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $Q_e$  和  $Q_m$  分别为平衡吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )和理论最大吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。如表 4 所示, 在不同的温度条件下 Langmuir 相较于 Freundlich 等温吸附模型, 其拟合线性相关系数( $R^2$ )均更高。因此, 可通过 Langmuir 等温吸附模型对 HEDP 在 La/FeOOH@PAC 吸附材料上的吸附过程进行描述, 同时也可证明该吸附过程为单分子层吸附。从表 4 中还可知该吸附材料在 298 K 时对 HEDP 的理论最大吸附量为  $65.359 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 2.5 吸附热力学

HEDP 在 La/FeOOH@PAC 吸附剂上的吸附热力学参数( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  和  $\Delta G^\circ$ )可根据等温吸附的实验

表 3 La/FeOOH@PAC 复合材料的吸附动力学参数

Table 3 Parameters of kinetic models for HEDP adsorption onto the La/FeOOH@PAC composite

T/K	$Q_{e, \text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order equation			Pseudo-second-order equation		
		$k_1/\text{h}^{-1}$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
298	41.600	0.476	24.143	0.983	0.0659	42.553	0.999

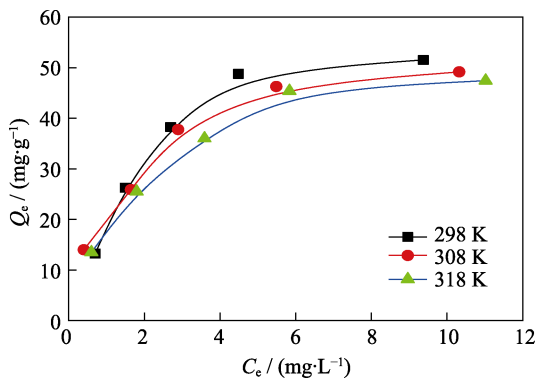


图 5 HEDP 在吸附剂上的吸附等温线  
Fig. 5 Adsorption isotherm of HEDP onto the adsorbent

表 4 吸附剂对 HEDP 的等温吸附拟合参数  
Table 4 Parameters of isotherm models for HEDP adsorption onto the adsorbent

T/K	Langmuir model parameters			Freundlich model parameters		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
298	65.359	0.455	0.974	1.880	19.249	0.864
308	56.818	0.674	0.992	2.446	21.509	0.949
318	56.689	0.512	0.993	2.211	18.571	0.940

结果进行分析, 通过下列公式(7~9)求得<sup>[18]</sup>:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_0 = -RT \ln(K_d)c_{e \rightarrow 0} \quad (7)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right) = -\Delta S^{\circ} \quad (8)$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \quad (9)$$

其中,  $K_0$  和  $K_d$  分别为吸附平衡常数和分配系数 ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $T$  为热力学温度(K),  $R$  为理想气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。根据图 6(a)可确定不同温度条件下的  $\ln K_0$ , 再根据式(7~9)可以分别计算出相应的  $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  和  $\Delta S^{\circ}$ (图 6(b)), 以上的计算结果详见表 5。 $\Delta G^{\circ} < 0$ , 说明吸附剂对 HEDP 的吸附为自发进行;  $\Delta H^{\circ} < 0$ , 可说明吸附剂对 HEDP 的吸附过程是放热过程, 这与吸附等温线(图 5)的分析结果一致。

### 2.6 吸附机理

为探究吸附剂对 HEDP 的吸附机理, 对吸附前后的吸附材料进行了 XPS 分析。从图 7(a)中可看出吸附剂吸附 HEDP 后, 结合能在 133.9 eV 处出现了新的 P2p 峰, 从图 7(b)中可看出吸附剂在吸附前的 P2p 峰为无序的杂峰, 由此可证明吸附剂吸附了 HEDP 被吸附剂成功地吸附。根据吸附材料中 O1s 的不同结合能, 可将其主要分为两类峰: M-O(氧与金属键合)和 M-OH(羟基与金属键合)<sup>[19]</sup>。从图 7(c)中可看出, 吸附材料的 M-O(529.9 eV)和 M-OH(531.5 eV)

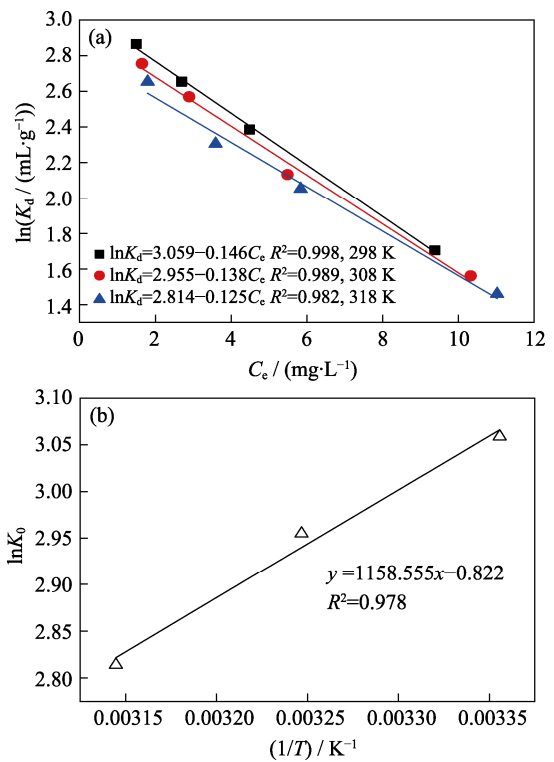


图 6 不同温度下吸附剂对 HEDP 吸附的  $\ln K_d$  与  $C_e$  的线性拟合曲线(a)和  $\ln K_0$  与  $1/T$  的线性曲线(b)

Fig. 6 Linear plots fit of  $\ln K_d$  versus  $C_e$  for the adsorption HEDP onto the adsorbent at different temperatures (a); linear plots of  $\ln K_0$  versus  $1/T$  for the adsorption of HEDP onto the adsorbent (b)

表 5 吸附剂对 HEDP 吸附的热力学参数  
Table 5 Thermodynamic parameters for HEDP adsorption onto the adsorbent

T/K	$\Delta G^{\circ} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^{\circ} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^{\circ} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	-7.579		
308	-7.567	-9.632	-6.834
318	-7.440		

的百分含量分别为 14.77%和 85.23%。然而吸附后的 O1s 峰却有所不同, 从图 7(d)中可看出 M-O 的含量由 14.77%提高到 23.79%, M-OH 的含量却由 85.23%下降至 76.21%, 这可能是由于 HEDP 中的 P 与 O-La 或 Fe-O 键合, 随后形成 La-O-P 或 Fe-O-P 键, 由此可看出吸附剂是通过配体交换作用对 HEDP 进行吸附<sup>[20-21]</sup>。

### 3 结论

本研究以活性炭为载体通过共沉淀法制备了 La/FeOOH@PAC 吸附剂, 该材料对反渗透模拟液中的膦酸盐阻垢剂 HEDP 具有良好的去除效果。经过吸附动力学和热力学研究, 发现拟二级动力学方

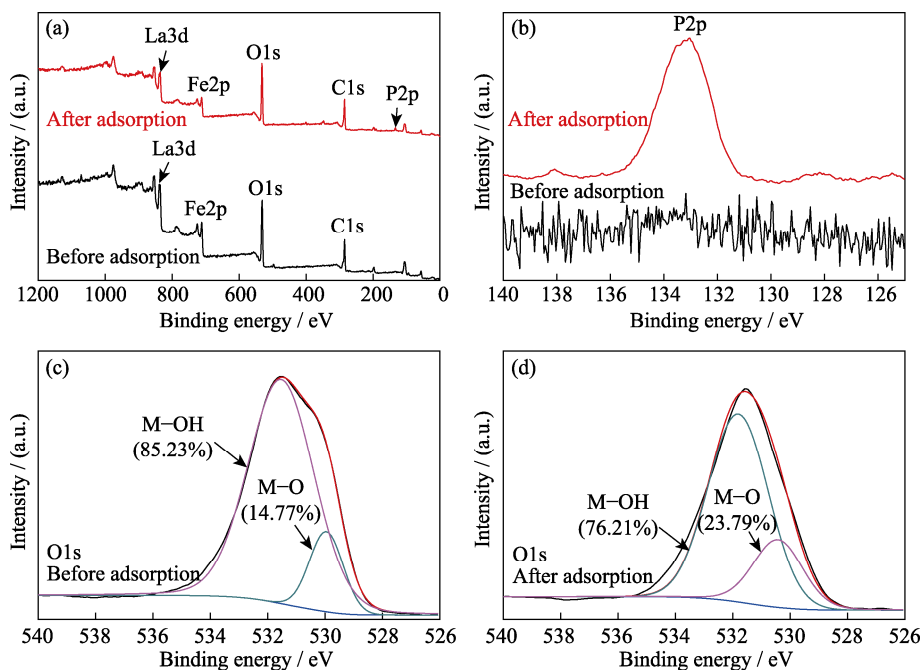


图 7 吸附前后 XPS 谱图的全谱(a)、P2p(b)和 O1s(c, d)分谱图

Fig. 7 Wide scan (a), P2p (b) and O1s (c, d) XPS spectra of the adsorbent before and after adsorption

程和 Langmuir 模型可对该吸附过程进行较好的描述,同时吸附剂对 HEDP 的吸附过程为单分子层吸附,且为放热自发过程。结合吸附材料吸附前后 XPS 谱图的变化可发现吸附剂对 HEDP 的吸附机理主要为配体交换作用。本研究为理解有机膦酸盐阻垢剂 HEDP 在反渗透浓缩液中的吸附行为提供了数据支撑,同时也对稀土元素在水处理方向的应用提供了新思路。

### 参考文献:

- [1] HUANG N, WANG W L, XU Z B, *et al.* UV/chlorine oxidation of the phosphonate antiscalant 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) used for reverse osmosis processes: organic phosphorus removal and scale inhibition properties changes. *Journal of Environmental Management*, 2019, **237**: 180–186.
- [2] BENAMMARA L, MENASRIAB T, AYACHIC A, *et al.* Phosphate removal using aerobic bacterial consortium and pure cultures isolated from activated sludge. *Process Safety & Environmental Protection*, 2015, **95**: 237–246.
- [3] SHEN C, ZHAO Y Q, LIU R B, *et al.* Adsorption of phosphorus with calcium alginate beads containing drinking water treatment residual. *Water Science and Technology*, 2018, **78(9)**: 1980–1989.
- [4] ROTT E, MINKE R, STEINMETZ H. Removal of phosphorus from phosphonate-loaded industrial wastewaters via precipitation/flocculation. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, **17**: 188–196.
- [5] ISTIROKHATUN T, DEWI M N, ILMA H I, *et al.* Separation of antiscalants from reverse osmosis concentrates using nanofiltration. *Desalination*, 2018, **429**: 105–110.
- [6] XU Z B, WANG W L, HUANG N, *et al.* 2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTCA) degradation by ozonation: kinetics, phosphorus transformation, anti-precipitation property changes and phosphorus removal. *Water Research*, 2019, **148**: 334–343.
- [7] CHEN D, JIA J, LIAO X, *et al.* Phosphate removal by polystyrene anion exchanger (PsAX)-supporting Fe-loaded nanocomposites: effects of PsAX functional groups and ferric (hydroxide) crystallinity. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **387**: 124193–1–9.
- [8] LI JING, LIU XIAOYUE, QIU QIANFENG, *et al.* Phosphorus sorption characteristics on aluminum oxides with different structures. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(9)**: 1005–1010.
- [9] REINHARDT T, ELORDI M. G, MINKE R, *et al.* Batch studies of phosphonate adsorption on granular ferric hydroxides. *Water Science and Technology*, 2020, **81**: 10–20.
- [10] CHEN Y, BAYGENTS J C, FARRELL J. Removing phosphonate antiscalants from membrane concentrate solutions using granular ferric hydroxide. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, **19**: 18–25.
- [11] NOWACK B, STONE A T. Adsorption of phosphonates onto the goethite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **214(1)**: 20–30.
- [12] ZENOBI M C, HEIN L, RUEDA E. The effects of 1-hydroxyethane-(1,1-diphosphonic acid) on the adsorptive partitioning of metal ions onto gamma-AlOOH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **284(2)**: 447–454.
- [13] WANG Z H, SHEN D K, SHEN F, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar. *Chemosphere*, 2016, **150**: 1–7.
- [14] 李茂东, 曾彬, 杨麟, 等. 工业锅炉炉水中 HEDP 的测定. *工业水处理*, 2013, **33(1)**: 75–77.
- [15] NUR A, CHAE A, JO S, *et al.* Synthesis of  $\beta$ -FeOOH/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid photocatalyst using catechol-quaternized poly(*N*-vinyl pyrrolidone) as a double-sided molecular tape. *Journal of Materials Science*, 2017, **52(14)**: 8493–8501.
- [16] MI X, WANG M J, ZHOU F Y, *et al.* Preparation of La-modified magnetic composite for enhanced adsorptive removal of tetracycline. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24(20)**: 17127–17135.
- [17] ZHANG T, XU H Y, LI H H, *et al.* Microwave digestion-assisted HFO/biochar adsorption to recover phosphorus from swine manure. *Science of the Total Environment*, 2018, **621**: 1512–1526.
- [18] FAN Q H, SHAO D D, HU J, *et al.* Comparison of Ni<sup>2+</sup> sorption to bare and ACT-graft attapulgites: effect of pH, temperature and foreign ions. *Surface Science*, 2008, **602(3)**: 778–785.
- [19] YU J, XIANG C, ZHANG G, *et al.* Activation of lattice oxygen in lafe (oxy)hydroxides for efficient phosphorus removal. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**: 9073–9080.
- [20] FANG L P, HUANG L Z, HOLM P E, *et al.* Facile upscaled synthesis of layered iron oxide nanosheets and their application in phosphate removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**: 7505–7512.
- [21] FANG L P, LIU R, LI J, *et al.* Magnetite/lanthanum hydroxide for phosphate sequestration and recovery from lake and the attenuation effects of sediment particles. *Water Research*, 2018, **130**: 243–254.