

稀土氧化物及黏土负载 La_2O_3 除磷性能的实验研究

柴锡炯^{1,2}, 尹琳¹, 陆现彩¹

(1. 表生地球化学教育部重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210000; 2. 浙江长安仁恒科技有限公司, 浙江湖州 313100)

摘要: 地表水体富营养化现象与磷的积累有密切关系, 去除水体中溶解态磷是降低富营养化风险的技术关键。十余年来, 稀土元素被用于污水除磷剂的开发, 并获得了良好的应用成效。本文实验比较了8种结晶态稀土氧化物(Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3) 的除磷性能, 结果表明 La_2O_3 的除磷性能最好, Pr_6O_{11} 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Nd_2O_3 次之, Sm_2O_3 和 Dy_2O_3 效果微弱, CeO_2 完全没有除磷能力; 研究表明稀土氧化物表面磷吸附的动力学行为更符合准一级反应模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型。实验表征了除磷后的稀土氧化物和除磷过程中溶液 pH 值的变化, 认为稀土氧化物除磷是一个表面吸附占主导, 氧化物溶解出来的离子辅助沉淀的吸附过程。为了避免稀土氧化物颗粒在水体中发生团聚并降低表面吸附能力, 将稀土氧化物 La_2O_3 微纳米颗粒负载在不同黏土矿物上, 发现负载于黏土矿物表面的稀土氧化物除磷能力有较好提升, 磷吸附量均提高 25% 左右。负载等量 La_2O_3 的3种黏土矿物的除磷性能差异不显著, 黏土矿物提高稀土氧化物颗粒分散度可能是后者除磷能力提升的主要原因。

关键词: 黏土矿物; 稀土氧化物; 水体富营养化; 除磷

中图分类号: X703; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0799-08

An experimental study of phosphorus removal performance of rare earth oxides and La_2O_3 supported on clay minerals

CHAI Xi-jiong^{1,2}, YIN Lin¹ and LU Xian-cai¹

(1. Key Laboratory of Surficial Geochemistry, Ministry of Education, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210000, China; 2. Zhejiang Changan Renheng Technology Co., Ltd., Huzhou 313100, China)

Abstract: The eutrophication is closely related to the accumulation of phosphorus in surface water. Therefore, the removal of dissolved phosphorus in water is the key to reducing the risk of eutrophication. In the past 10 years, the utilization of rare earth elements as an agent for sewage dephosphorization has achieved good results. In this study, the capability of eight crystalline rare earth oxides (Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 and Dy_2O_3) for removing phosphorus was detected. The results show that La_2O_3 has the best phosphorus removal performance, followed by Pr_6O_{11} , Y_2O_3 , Eu_2O_3 , Nd_2O_3 . Sm_2O_3 and Dy_2O_3 have weak effects. CeO_2 has no phosphorus removal capability at all. The kinetic behavior of phosphorus adsorption on the surface of rare earth oxides is more in line with the quasi-first-order reaction model. The adsorption isotherm is consistent with the Langmuir model. The experiment reflects the alteration of rare earth oxides after phosphorus removal and the variance of pH value in the liquid during the process of phosphorus removal. It is believed that the dephosphorization of using the rare earth oxide to remove phosphorus is mainly by adsorption. The precipitation induced by the dissolution of oxides also plays a role. In order to avoid the declining of the surface adsorption capacity caused by agglomerate of the rare

收稿日期: 2019-05-05; 接受日期: 2019-10-08; 编辑: 尹淑苹

作者简介: 柴锡炯(1993-), 男, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 从事黏土矿物综合利用研究, E-mail: xjchai@smail.nju.edu.cn.

earth oxides in the water, the authors loaded the micro-nano particles of the La_2O_3 on the surface of different clay minerals. This design has significantly improved the phosphorus removal capability of the rare earth oxides. The amount of absorbed phosphorus was increased by approximately 25%. The phosphorus removal performance of the three clay minerals with the same amount of La_2O_3 was not significant. The improvement of rare earth oxide particle dispersion by clay minerals might be the main reason for increasing the phosphorus removal capability.

Key words: clay mineral; rare earth oxide; water eutrophication; phosphorus removal

受人类活动的影响,大量氮、磷等营养元素被排放进入湖泊、水库、江河等地表淡水体系,导致水体富营养化现象广泛存在。由之引起的水体生态系统结构破坏,已经成为全球性环境问题。依照我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002),我国37个主要湖泊中,中营养型和中-富营养型占55.8%,富营养型占14.7%,重富营养型占8.8%(Le *et al.*, 2010; 许其功等,2016; 戴秀丽等,2016; 余佑金等,2017)。磷的低浓度富集是最为普遍的现象,也是导致水体富营养化的关键因素。因此,低磷浓度水体的除磷技术有着广泛的市场需求。常用的除磷技术包括生物除磷、化学除磷、电解、离子交换、结晶和吸附等(万里华,2012; 郝艳玲等,2016),其中直接用于低浓度磷化学去除的锁磷剂成为目前应用广泛的高附加值产品。锁磷剂(Phoslock)是澳大利亚科学家Douglas等于1999年提出的专利产品(US Patent 6350383)(Douglas *et al.*, 1999; Douglas, 2002)。该专利采用具阳离子交换能力的膨胀性黏土(例如膨润土、蛭石等)作为载体,使用稀土氯化盐或者硝酸盐交换层间阳离子(Na^+ , Ca^{2+} 等)制得锁磷剂,在应用中显示出有效去除水中磷酸盐的性能。另有学者根据类似的原理把镧负载到沸石(宁平等,2005)、多孔陶瓷(Zuo *et al.*, 2016)、活性炭纤维上后经煅烧(万里华,2012),获得的材料均可有效去除水体中的磷酸盐。还有学者用Al和La盐柱撑膨润土制得去磷剂去除水中的磷酸盐(Tian *et al.*, 2009),亦取得良好效果。

目前对于稀土元素镧的除磷机理有两种观点:一种认为除磷的机理是化学沉淀(Haghseresht *et al.*, 2009; Copetti *et al.*, 2015),可用方程式 $\text{La}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{LaPO}_4$ 表示。由于磷酸镧在水溶液中的溶度积(K_{sp})非常低,在湖水中为 $10^{-24.76}$,在海水中更是低至 $10^{-27.92}$,因此镧离子能够固定水中的磷酸根并形成非常稳定的磷酸镧沉淀,实现除磷目的;第二种观点为表面吸附除磷,认为水体中磷酸根被吸附到除磷剂表面的活性位点上,并引起溶液pH值略微

升高,进一步增加磷酸根与表面结合的稳定性(Chitrakar *et al.*, 2006; Blaney *et al.*, 2007; 万里华,2012; Meng *et al.*, 2013; 陆岩等,2014; 崔有为等,2016; Liu *et al.*, 2016; Zuo *et al.*, 2016),进而达到除磷的目的。

我国是稀土资源最为丰富的国家(程建忠等,2010)。我国南方离子吸附型稀土矿开发一般采用草酸沉淀法和碳酸铵沉淀法提取获得稀土氧化物(贺伦燕等,1989)。由于稀土元素化学性质的相似性,稀土提纯的初级产品往往多种稀土氧化物共存(赵靖等,2001)。深入探讨不同稀土氧化物除磷效果,可为稀土资源在环境保护行业的开发应用提供新的机遇。本文实验比较了 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 等8种稀土氧化物的去除磷能力,并对其中典型的几种氧化物的除磷过程进行了动力学评估,研究了氧化镧负载于黏土矿物前后除磷能力的差异,以期开拓稀土氧化物用于水体除磷的环境应用。

1 实验材料与方法

1.1 材料和测试

实验材料为分析纯 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 稀土氧化物。实验前需制备磷酸盐溶液,首先将分析纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4)于 110°C 干燥2h,在干燥箱中自然冷却;称取磷酸二氢钾0.2197g溶于水,移入1000mL容量瓶中,加入适量KOH调节pH值,得到50mg/L、pH值为 7.5 ± 0.1 的磷酸盐溶液。由于pH值的变化对稀土氧化物除磷影响较大,实验模拟天然湖泊水体pH值,溶液pH值定为7.5。实验所用试剂购自上海阿拉丁有限公司。

磷浓度测定采用钼锑抗分光光度法(GB11893-89),测试仪器为UV1800紫外可见分光光度计。通过实测建立吸光度和磷酸根浓度的标准曲线方程, $R^2=0.9997$ 。扫描电镜观察采用Zeiss Supra 55场

发射扫描电镜(FE-SEM)(Carl Zeiss, Oberkochen, Germany)和能谱分析(EDS, 牛津仪器公司, Inca X-Max 150 mm²)观察和鉴定, 加速电压设置为5 kV和15 kV, 测试前样品表面需喷铂增加其导电性。

1.2 稀土氧化物吸附磷酸根的动力学实验

室温20℃条件下, 在烧杯中加入体积(V , L)为1.0 L、pH值为 7.5 ± 0.1 、初始浓度(C_0 , mg/L)为5 mg/L的磷酸二氢钾溶液, 分别按1:1、5:1和9:1的稀土氧化物与磷的摩尔比加入稀土氧化物粉末, 稀土氧化物选择了 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 共8种。反应过程中使用磁力搅拌器按500 r/min不间断搅拌, 在反应2、12、24、48、72、96、120 h后分别取水样, 经0.45 μm膜过滤测定磷酸根浓度(C_t , mg/L), 求出去除量 Q (mg) [$Q = (C_0 - C_t)V$], 并计算除磷率 E (%) [$E = 100(C_0 - C_t)/C_0$]。实验设有两组平行, 并测定了 La_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 组在反应2、24、48、72、120 h后的溶液pH值。

同时, 分别使用准一级、准二级、准三级模型对吸附动力学数据进行拟合, 计算公式参考文献 Tian等(2009)。

1.3 稀土氧化物的磷酸根吸附等温线测定

选择其中5种典型稀土氧化物进行磷酸根吸附等温线测定。在5只烧杯中分别加入1.0 L浓度为1、3、5、8和10 mg/L、pH值为 7.5 ± 0.1 的磷酸二氢钾溶液, 之后分别加入 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 各50 mg, 作用120 h后测定磷酸盐浓度, 此浓度为平衡浓度, 记为(C_e , mg/L)。在此基础上绘制吸附等温线, 并使用Langmuir模型和Freundlich模型进行拟合, 两者的表达式参考文献 Freundlich(1906)和Langmuir(1918)。

1.4 稀土氧化物吸附磷酸根影响因素的实验研究

因稀土氧化物颗粒加入水中后会快速沉降, 可能抑制稀土氧化物的吸附效率, 本文评估了搅拌的影响, 设置了静置组和搅拌组, 向100 mL浓度为5 mg/L、pH值为 7.5 ± 0.1 的磷酸盐溶液按稀土氧化物/磷酸根摩尔比5:1分别投入 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 等5种稀土氧化物, 作用120 h后测定水中磷浓度。搅拌组采用磁力搅拌器500 r/min不间断搅拌, 静置组全程无搅拌。

由于在稀土氧化物吸附磷酸根的体系中, 稀土氧化物也可能发生溶解并结合磷酸根生成沉淀。为了评估稀土氧化物溶解的影响, 本文测定了室温

20℃条件下氧化镧溶解平衡的饱和浓度为 59.5×10^{-9} 。

1.5 氧化镧负载黏土的除磷实验

考虑到稀土氧化物粉末在水相体系中的分散性较差, 本文将除磷性能最好的氧化镧负载于黏土矿物, 并测定了负载氧化镧黏土后的磷吸附行为。设定2组实验: 第1组分析黏土矿物吸附磷酸根的能力, 称取研磨至200目以下膨润土、凹凸棒石、高岭土各0.5 g加入到150 mL磷浓度为 10×10^{-6} 的溶液中; 第2组称取膨润土、凹凸棒石、高岭土各4.75 g与0.25 g氧化镧混合均匀, 研磨至200目以下, 然后称取0.5 g负载氧化镧的黏土加入至400 mL磷浓度为 10×10^{-6} 、pH值为7.5的磷酸二氢钾溶液, 作用72 h后分析溶液中的磷酸根含量, 并计算除磷率。

2 实验结果与讨论

2.1 稀土氧化物除磷动力学特征

由图1可知, 稀土氧化物除磷效率总体上随时间增加而增加。稀土氧化物/磷酸盐摩尔比值(R)越低的体系达到平衡的时间越短, R 为1.0时, 大约需要20 h达到平衡, 除磷率一般较低; 比值为5.0时上升至72 h; 比值为9.0时则长达100 h。所有体系均显示 La_2O_3 的除磷效果最好, 当 R 为5:1时, La_2O_3 作用72 h后除磷率达到了90%以上(图1b); 其次是 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 , 除磷率分别为54.8%、52%、45.8%、43.2%, Dy_2O_3 和 Sm_2O_3 去除效果较差, 实验表明 CeO_2 没有除磷效果。

由图2可知, 总体上看, 磷酸盐的去除会引起溶液pH值的上升。在作用的初始阶段, 除磷率随时间增加而快速增加, 溶液的pH值也相应地快速上升; 在作用72 h后, 溶液pH值略降低。初始阶段的pH值上升是磷酸根吸附至稀土氧化物表面活性位点, 置换了部分稀土氧化物表面的羟基, 使溶液pH值上升。在实验后期, pH值的降低可能与磷酸二氢根离子的解离并发生中和作用有关, 同时稀土氧化物表面活性中心的结合水分子可能发生脱质子, 类似现象在镧交换树脂除磷(Wu *et al.*, 2007)、氢氧化铝除磷(Chitrakar *et al.*, 2006)和水合氧化铁吸附除磷(Blaney *et al.*, 2007)体系亦有发生。

对稀土氧化物去除磷酸根的动力学过程分别使用准一级、准二级、准三级模型进行数据拟合, 结果(表1)表明稀土氧化物的除磷过程更符合准一级反

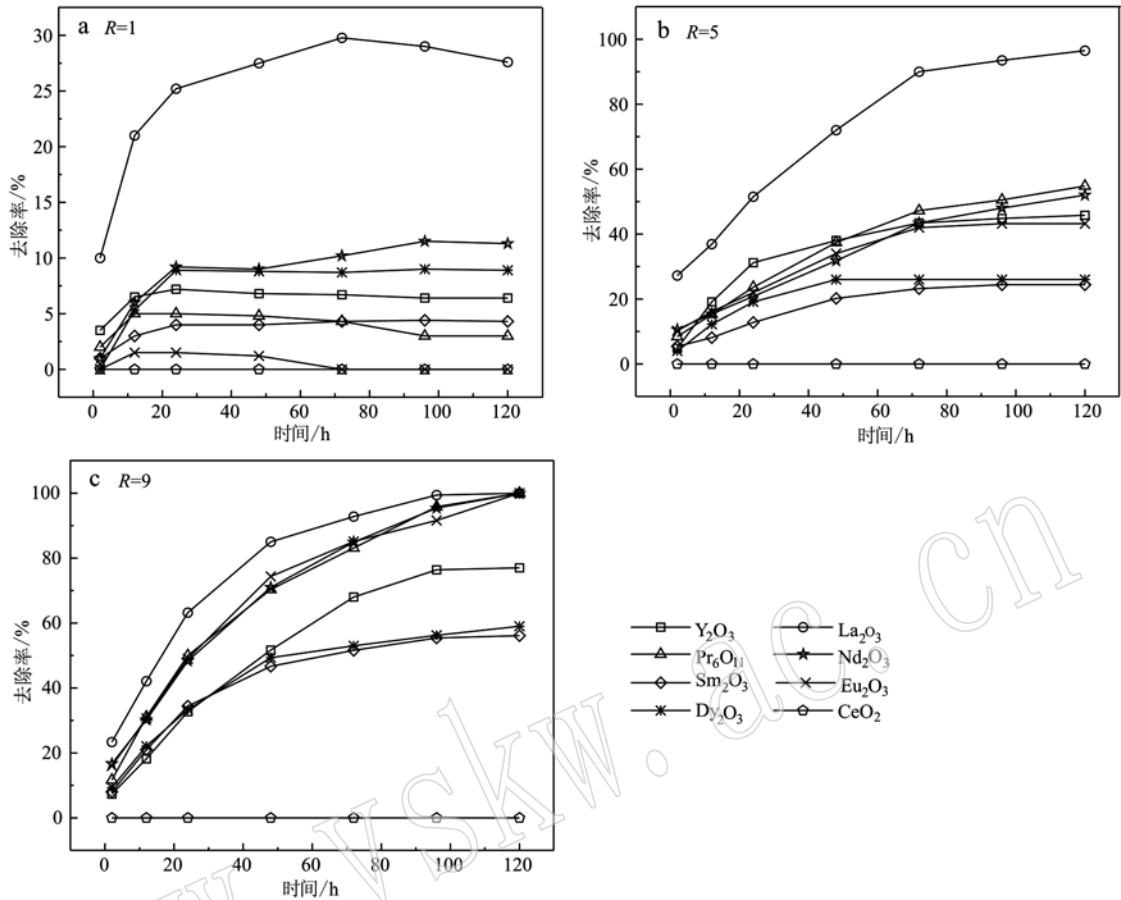


图1 不同稀土氧化物/磷酸盐摩尔比条件下磷去除率随时间的变化

Fig. 1 Phosphorus removal changes with time in the systems with different REE oxides/phosphate ratios

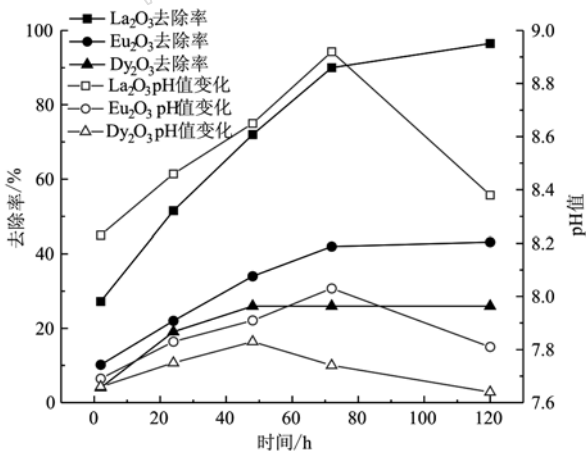


图2 R为5:1 稀土氧化物体系除磷率和 pH 值随时间的变化

Fig. 2 Changes in phosphorus removal rate and solution pH with time in the REE oxides system with R as 5: 1

应动力学模型。

2.2 稀土氧化物的磷酸根吸附等温线

利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对稀土氧

化物吸附磷酸根的吸附等温线进行拟合,结果表明稀土氧化物除磷更符合 Langmuir 模型(图3,图中 C_e 是平衡浓度, mg/L; Q_e 为吸附剂吸附平衡的能力, mg/g),说明吸附更接近化学吸附过程。根据此模型可求得 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 的最大吸磷容量每毫克分别为 0.026、0.055、0.051、0.016 和 0.014。

为了进一步确定表面单层吸附的机制,本文还采用稀土氧化物与 500×10^{-6} 高浓度磷酸盐溶液作用 72 h 后再与磷酸盐溶液作用,测定磷酸盐去除率,显示被高浓度磷酸盐处理过的稀土氧化物不再有去磷能力,进一步证明稀土氧化物吸附磷酸盐为表面单层吸附。

2.3 搅拌对实验结果的影响

实验发现,搅拌能够提升稀土氧化物的除磷效率,但对不同稀土氧化物的影响有所不同。去除率提升最多的体系是 Eu_2O_3 , 提高了 11%, Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Dy_2O_3 等体系分别提高 3.7%、7.1%、

表 1 稀土氧化物除磷过程的动力学拟合结果

Table 1 Chemical kinetic fitting of the phosphorus removal by using REE oxides

	参数	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
准一级模型	k ₁	-0.044 0	-0.034 5	-0.025 8	-0.023 8	-0.035 6	-0.035 5	-0.057 9
	R ²	0.994 2	0.897 3	0.977 7	0.938 8	0.957 0	0.939 4	0.989 2
准二级模型	k ₂	0.087 4	0.072 6	0.048 8	0.045 3	0.072 1	0.073 5	0.120 8
	R ²	0.950 9	0.864 9	0.907 0	0.870 5	0.877 1	0.870 2	0.912 9
准三级模型	k ₃	0.174 7	0.158 1	0.091 1	0.085 3	0.151 2	0.156 8	0.255 5
	R ²	0.841 9	0.785 0	0.807 2	0.778 4	0.770 5	0.770 9	0.785 3

注：温度 20℃，其中 k₁、k₂、k₃ 分别是准一次动力学、准二次动力学、准三次动力学模型的降解速率参数，R 为拟合度。

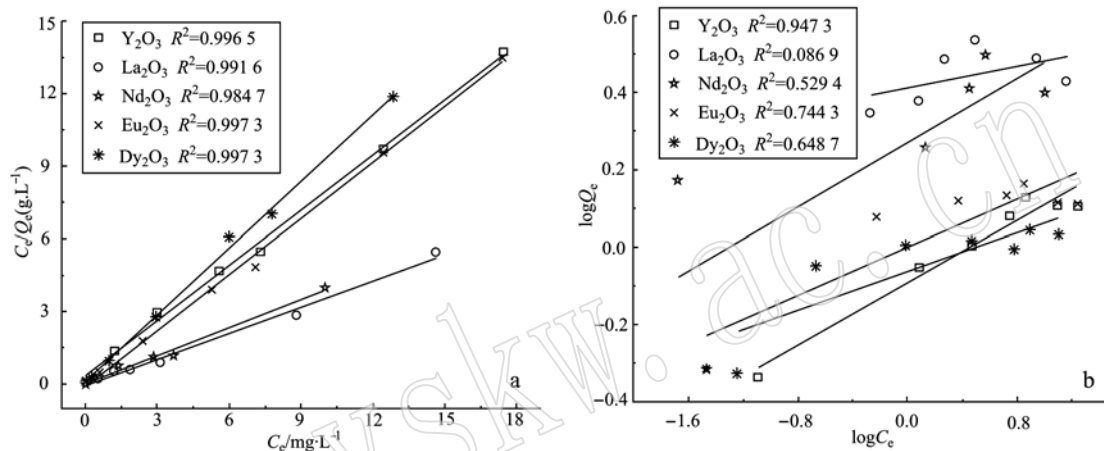


图 3 稀土氧化物的磷酸根吸附等温线的 Langmuir 模型(a)和 Freundlich 模型(b)拟合结果

Fig. 3 Fitting results of phosphate ions adsorption isotherm on REE oxides by using Langmuir model (a) and Freundlich model (b)

6.8% 和 5% (表 2)。这说明在实际应用中可以不考虑水体的水动力条件。

表 2 搅拌对稀土氧化物去除磷酸盐的影响

Table 2 Effects on phosphorus removal of stirring in REE oxide systems

	静置体系	搅拌体系	去除率提高率/%
Y ₂ O ₃	42.1	45.8	3.7
La ₂ O ₃	89.4	96.5	7.1
Nd ₂ O ₃	45.2	52.0	6.8
Eu ₂ O ₃	32.0	43.2	11.2
Dy ₂ O ₃	21.0	26.0	5.0

表 3 稀土氧化物负载黏土矿物的磷吸附量

Table 3 Phosphate adsorption on La₂O₃ particles supported on clay minerals

磷吸附量	黏土原样/ mg · g ⁻¹	负载 La ₂ O ₃ 黏土/mg · g ⁻¹	La ₂ O ₃ 的磷酸根 吸附量/mg · mg ⁻¹
高岭土	0.326	3.764	0.069
膨润土	0.163	3.575	0.068
凹凸棒石	0.217	3.628	0.068

2.4 黏土负载氧化镧的除磷效果

稀土氧化物负载于黏土矿物后，除磷效果有显著提升(表 3)。实验表明膨润土、高岭土和凹凸棒石的除磷能力均较低，在实验条件下，高岭土的磷吸附量最大，为 0.326 mg/g，仅为 La₂O₃ 吸附容量的 0.6%；凹凸棒石的磷吸附量为 0.217 mg/g，膨润土的吸附量最小，仅为 0.163 mg/g，这可能与 PO₄³⁻ 和

黏土表面均具负电荷有关。负载 La₂O₃ 后，高岭土的磷吸附量为 3.764 mg/g、膨润土的磷吸附量为 3.575 mg/g、凹凸棒石的磷吸附量为 3.628 mg/g，吸附量均大幅度提升，磷吸附量均比原土提高 3.40 mg/g 左右，说明黏土矿物的磷吸附和 La₂O₃ 的磷吸附是相对独立的；根据黏土样品中 La₂O₃ 的质量分数 5% 计算，发现每毫克 La₂O₃ 的磷吸附可以达到 0.069 mg，高于每毫克 La₂O₃ 的最大吸磷容量 0.055 mg，说明研磨负载处理有利于提升稀土氧化物 La₂O₃ 的除磷能力。

利用扫描电镜背散射和能谱装置(其中背散射

观察微形貌,能谱确定氧化镧成分)对比观察黏土原样和负载后的样品,整体上看, La_2O_3 颗粒的负载没有改变黏土矿物的分散状况和表面形貌,说明负载主要为机械分散。同时发现 La_2O_3 颗粒能够均匀分

布于黏土矿物表面,并倾向于吸附于黏土矿物颗粒的边缘位置(图4),这种分散状态可能有利于提升 La_2O_3 颗粒与溶液的接触面积,进而对稀土氧化物除磷有较好促进作用。

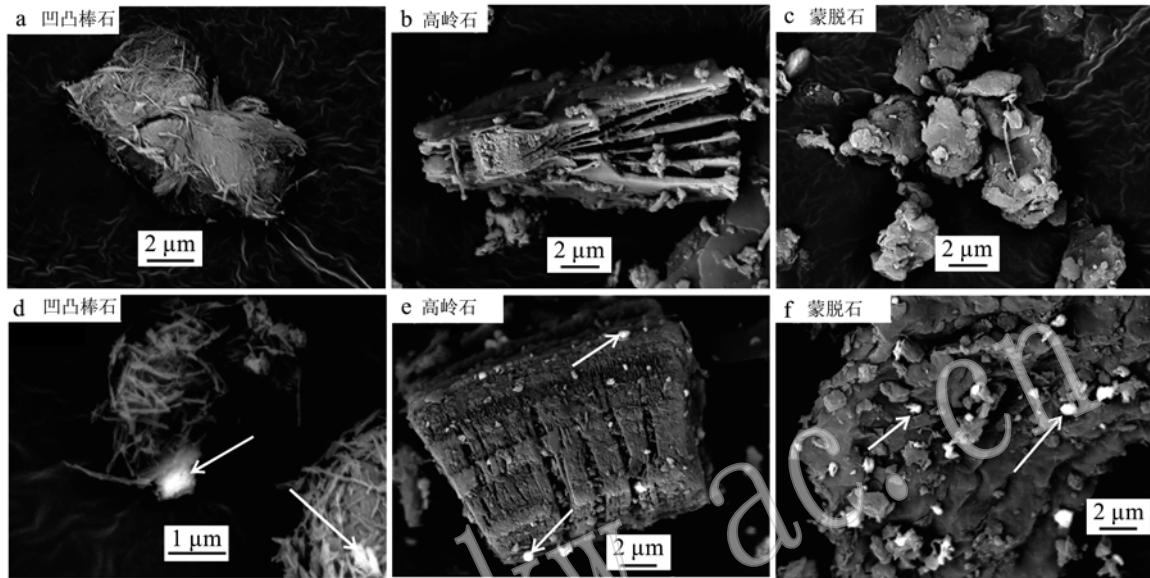


图4 黏土矿物与 La_2O_3 负载后黏土矿物的扫描电镜照片(EBS)

Fig. 4 Scanning electron microscopic images of clay minerals and La_2O_3 particles supported on clay minerals

3 除磷机理初探

基于上述实验结果,稀土氧化物的除磷机制以表面化学吸附为主导。在作用过程中,溶液中的大部分磷酸根结合到稀土氧化物颗粒表面的活性位点上,形成稳定的化学吸附;同时有稀土氧化物表面的部分羟基被置换进入溶液,并导致溶液 pH 值上升。在此过程中,稀土氧化物可能发生微弱溶解,由于稀土磷酸盐极低的溶解度(饱和浓度仅为 59.5×10^{-9}),可能会有极少量离子态稀土元素与磷酸根结合产生沉淀;但是,鉴于表面吸附磷酸根的稀土氧化物的溶解作用会被显著抑制,所以本文认为稀土氧化物溶解导致的除磷作用应该可以忽略。赵雷洪等(1996)对稀土氧化物表面性质进行了研究,发现稀土氧化物表面存在两个固体碱中心,一个为弱碱中心,一个为强碱中心,实验结果表明碱度顺序为 $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$,这和本次实验结果稀土氧化物除磷效果相类似。

由于不同稀土氧化物的表面活性存在差异,从

而导致其除磷能力不同,经对比显示氧化镧的除磷能力高于其他稀土氧化物,因此将氧化镧作为本次黏土改性剂。实验表明研磨机械分散到高岭土、膨润土、凹凸棒石的氧化镧比未负载的氧化镧除磷效果好,这是由于负载后稀土氧化物 La_2O_3 的颗粒团聚收到一定抑制,从而提高了与溶液反应的表面积,提升了除磷效率。

4 结论

比较了8种稀土氧化物(Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3)对水体中磷酸盐的去除能力,显示 La_2O_3 除磷效果最好,解决了稀土氧化物改性材料去除磷时的稀土元素选择问题。实验研究表明稀土氧化物除磷过程更符合准一级动力学模型和 Langmuir 模型,据此提出稀土氧化物吸附磷酸盐以表面吸附为主。将稀土氧化物 La_2O_3 负载于黏土矿物后能够提高除磷能力,提高的效率与黏土矿物的类型无关,这与稀土氧化物能够附着于黏土矿物表面进而避免团聚作用有关。

References

- Blaney L M, Cinar S and SenGupta A K. 2007. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater[J]. *Water Research*, 41(7): 1 603 ~ 1 613.
- Cheng Jianzhong and Che Liping. 2010. Current mining situation and potential development of rare earth in China[J]. *Chinese Rare Earths*, 31(2): 65 ~ 69(in Chinese with English abstract).
- Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* 2006. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2): 426 ~ 433.
- Copetti D, Finsterle K, Marziali L, *et al.* 2015. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review [J]. *Water Research*, 97: 162 ~ 174.
- Cui Youwei, Li Jie and Du Zhaofu. 2016. Comparative study of performance and mechanism of lanthanum and cerium modified zeolite on phosphorus removal in wastewater[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 34(4): 460 ~ 468(in Chinese with English abstract).
- Dai Xiuli, Qian Peiqi, Ye Liang, *et al.* 2016. Changes in nitrogen and phosphorus concentrations in Lake Taihu, 1985 ~ 2015[J]. *Journal of Lake Sciences*, 28(5): 935 ~ 943(in Chinese with English abstract).
- Douglas G B. 2002. Remediation Material and Remediation Process for Sediments[P]. US6350383.
- Douglas G B, Adeney J A and Robb M. 1999. A novel technique for reducing bioavailable phosphorus in water and sediments[J]. *Proceeding of the International Association Water Quality Conference on Diffuse Pollution*, 517 ~ 523.
- Freundlich H. 1906. Concerning adsorption in solutions[J]. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre*, 57: 385 ~ 470.
- Haghsersht F, Wang S and Do D D. 2009. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters[J]. *Applied Clay Science*, 46(4): 369 ~ 375.
- Hao Yanling, Zhang Yu and Qu Aoyun. 2016. Adsorption performance of Fe-Mn binary oxide loaded on palygorskite clay for phosphate[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(6): 1 085 ~ 1 090(in Chinese with English abstract).
- He Lunyan and Wang Sinan. 1989. Southern China ion-adsorbed rare earth ore[J]. *Chinese Rare Earths*, 16(1): 39 ~ 44 (in Chinese).
- Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of America Chemistry Society*, 40(9): 1 361 ~ 1 403.
- Le C, Zha Y, Li Y, *et al.* 2010. Eutrophication of lake waters in China: cost, causes, and control[J]. *Environmental Management*, 45(4): 662 ~ 668.
- Liu S J, Li J, Yang Y K, *et al.* 2016. Influence of environmental factors on the phosphorus adsorption of lanthanum-modified bentonite in eutrophic water and sediment[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 23(3): 2 487 ~ 2 494.
- Lu Yan, Liu Yanlei, Jiang Heng, *et al.* 2014. Adsorption and mechanism of lanthanum oxide for phosphate[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 22(1): 45 ~ 48(in Chinese with English abstract).
- Meng S, Li Y, Zhang T, *et al.* 2013. Influences of environmental factors on lanthanum/aluminum-modified zeolite adsorbent (La/Al-ZA) for phosphorus adsorption from wastewater[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 224(6): 1 ~ 8.
- Ning Ping, Li Bin, Yang Yuehong, *et al.* 2005. Rare earth sorbent for dynamic phosphate removal in slightly polluted water[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 23(s2): 121 ~ 124(in Chinese with English abstract).
- Tian S L, Jiang P X, Ning P, *et al.* 2009. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 151(1 ~ 3): 141 ~ 148.
- Wan Lihua. 2012. The Preparation of a Novel Phosphorus Adsorbent ACF-La and its Adsorption Property and Mechanism[D]. Shanghai University (in Chinese with English abstract).
- Wu R S S, LamK H, Lee J M N, *et al.* 2007. Removal of phosphate from water by a highly selective La(III)-chelex resin[J]. *Chemosphere*, 69(2): 289 ~ 294.
- Xu Qigong, Xi Beidou and Cao Jinling. 2016. Eutrophication of Lakes in China and its Regional Differences[M]. Beijing: Science Press(in Chinese with English abstract).
- Yu Youjin, Fang Xiangjing, Wang Shengrui, *et al.* 2017. Spatial and temporal distribution patterns of loadings of different phosphorous forms in Lake Dianchi[J]. *Journal of Lake Sciences*, 29(1): 59 ~ 68(in Chinese with English abstract).
- Zhao Jing, Tang Xunzhong and Wu Chao. 2001. Status quo of mining and recovering technologies for Ion- adsorbed rare earth deposits in China [J]. *Yunnan Metallurgy*, 30(1): 11 ~ 14(in Chinese with English abstract).

- Zhao Leihong, Zheng Xiaoming and Fei Jinhua. 1996. Surface properties of rare earth oxide solid-base catalysts I. Characterization of surface active sites of rare earth oxide catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 17(3): 227~231(in Chinese with English abstract).
- Zuo Y, Fu X, Chen Y, *et al.* 2016. Phosphorus removal from wastewater using a lanthanum oxide-loaded ceramic adsorbent[J]. Adsorption-J. International Adsorption Society, 22(8): 1 091~1 098.
- 程建忠, 车丽萍. 2010. 中国稀土资源开采现状及发展趋势[J]. 稀土, 31(2): 65~69.
- 崔有为, 李杰, 杜兆富. 2016. 镧、铈改性沸石对污水除磷性能和机制的比较研究[J]. 中国稀土学报, 34(4): 460~468.
- 戴秀丽, 钱佩琪, 叶凉, 等. 2016. 太湖水体氮、磷浓度演变趋势(1985~2015年)[J]. 湖泊科学, 28(5): 935~943.
- 郝艳玲, 张羽, 屈奥运. 2016. 坡缕石黏土负载铁锰复合氧化物吸附磷的性能[J]. 岩石矿物学杂志, 35(6): 1 085~1 090.
- 贺伦燕, 王似男. 1989. 我国南方离子吸附型稀土矿[J]. 稀土, 16(1): 39~44.
- 陆岩, 刘艳磊, 姜恒, 等. 2014. 氧化镧对磷酸根的吸附及其机理研究[J]. 化工科技, 22(1): 45~48.
- 宁平, 李彬, 杨月红, 等. 2005. 微污染水稀土吸附剂动态除磷研究[J]. 中国稀土学报, 23(s2): 121~124.
- 万里华. 2012. 新型去除除磷剂 ACF-La 的制备、除磷性能及机理[D]. 上海大学.
- 许其功, 席北斗, 曹金玲. 2016. 中国湖泊富营养化及其区域差异[M]. 北京: 科学出版社.
- 余佑金, 方向京, 王圣瑞, 等. 2017. 滇池水体不同形态磷负荷时空分布特征[J]. 湖泊科学, 29(1): 59~68.
- 赵靖, 汤洵忠, 吴超. 2001. 我国离子吸附型稀土矿开采提取技术综述[J]. 云南冶金, 30(1): 11~14.
- 赵雷洪, 郑小明, 费金华. 1996. 稀土氧化物固体碱催化剂的表面性质[J]. 催化学报, 17(3): 227~231.

附中文参考文献