

纳米水合氧化铈的制备及其对酸性 废水中 Pb^{2+} 的吸附特性研究

陈嘉超¹, 陈志辉¹, 朱雅娴¹, 许海民², 杜玉洁¹, 徐浩元¹, 杨文澜^{1*}

(1.扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127;

2.江苏启创环境科技股份有限公司, 江苏 宜兴 214264)

摘要:采用液相沉淀法成功制备了具有高比表面积(243.5 m²/g)的水合氧化铈纳米吸附剂(HCO),研究了HCO对酸性废水中 Pb^{2+} 的去除特性。结果表明,HCO以纳米颗粒和纳米团簇(20~50 nm)的形态存在,且在3~7的pH区间内表现出优异的化学稳定性;HCO在pH为5~6的条件下对 Pb^{2+} 的去除性能最佳,通过静电吸引和内配位络合的综合作用,在高浓度的共存离子体系中实现 Pb^{2+} 的选择性吸附。HCO对 Pb^{2+} 的吸附动力学研究表明,该过程与准二级动力学模型相吻合,且在180 min内达到吸附平衡。酸性NaNO₃溶液能够有效再生吸附饱和的HCO,且再生后HCO的吸附效率未见明显衰减,具备长期循环利用的潜力,是酸性废水深度除铅的理想吸附材料。

关键词:纳米水合氧化铈;酸性废水;铅;选择性吸附

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0124-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.022

Preparation of nano hydrated cerium oxide and its adsorption properties for Pb^{2+} in acidic wastewater

CHEN Jia-chao¹, CHEN Zhi-hui¹, ZHU Ya-xian¹, XU Hai-min², DU Yu-jie¹,
XU Hao-yuan¹, YANG Wen-lan^{1*}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China;

2.Jiangsu Qichuang Environmental Science and Technology Corporation Co., Ltd., Yixing 214264, China)

Abstract:A hydrated cerium oxide (HCO) nano-adsorbent with a high specific surface area (243.5 m²·g⁻¹) is prepared through a liquid phase precipitation method, and its characteristics in removing Pb^{2+} from acidic wastewater is studied. Experimental results reveal that HCO primarily exists in the forms of nano-scale particles and clusters with size ranging from 20 nm to 50 nm, exhibiting excellent chemical stability within a pH range of 3-7. The optimal performance of HCO for removing Pb^{2+} is observed at pH=5-6, which can be attributed to a synergistic effect between electrostatic attraction and inner coordination complexation, achieving selective adsorption of Pb^{2+} even in the presence of coexisting ions with high concentration. The adsorption process follows a pseudo-second-order kinetic model, with an equilibrium time of 180 min. Efficient regeneration of saturated HCO adsorbent is achieved by using acidic NaNO₃ solution, without significant decline in adsorption performance after regeneration. The regenerated HCO exhibits a potential for long-term recycling and re-utilization, demonstrating a promising application prospect in the field of lead removal from acidic wastewater.

Key words: nano hydrated cerium oxide; acidic wastewater; lead; selective adsorption

冶金、电镀、有色金属等行业的生产废水中通常含有铅、镉等重金属污染物,其中铅不仅具有较强的毒性,还可以通过食物链在生物体内富集至背景浓度的百倍。人体通过食物等摄入的铅也会在体内累积,难以通过正常代谢途径排出,从而对人体健康产生长期危害^[1]。受工业生产中使用的原辅材料及工艺过程等影响,含铅废水通常表现出酸性特性^[2],因此稳定高效去除酸性废水中的 Pb^{2+} 的是水

生态保护的迫切需要。

目前常见的废水除 Pb^{2+} 技术主要有化学沉淀、吸附、离子交换和膜过滤等^[3-6]。其中,吸附法因其稳定、高效的处理性能而被广泛采用。近年来,相关学者研发出各种不同类型的吸附材料用于废水中 Pb^{2+} 的去除,如生物炭^[7]、离子交换树脂^[8]、零价铁^[9]和改性天然吸附剂^[10]等。尽管上述吸附剂在处理单一组分废水时表现出较好的吸附能力,但面

收稿日期:2024-05-08;修回日期:2025-02-02

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52070160);江苏省重点研发计划社会发展项目(BE2023751);扬州大学高端人才支持计划;宜兴市“陶都英才”创新创业人才项目(CX202011C);宜兴市科技创新专项资金重点研发项目(Y2022002)

作者简介:陈嘉超(1998-),男,硕士生,主要研究方向为环境功能材料及其在重金属废水处理中的应用,601942162@qq.com;杨文澜(1981-),男,博士,教授,主要从事新型环境功能材料的研制与污水深度处理等方面的工作,通讯联系人,wlyang@yzu.edu.cn。

对实际废水仍存在一定局限性。如生物炭和离子交换树脂主要依赖其较大的比表面积以及丰富的表面官能团,通过非特异性的范德华力和静电引力来捕获重金属离子^[11-12]。在竞争离子(如Ca²⁺、Mg²⁺等)共存的复杂水环境中,上述吸附剂对Pb²⁺的吸附亲和力将受到显著影响;同时,酸性废水中的H⁺也会与Pb²⁺发生竞争,导致实际吸附容量大幅降低。因此,开发具有高选择性和吸附容量的吸附材料,提高酸性废水中Pb²⁺的去除效率、降低运营成本是当前重点的研究方向。

水合氧化铁(HFO)^[13]、水合氧化锰(HMO)^[14]、水合氧化锆(HZO)^[15]等水合金属氧化物(HMOs)具有比表面积高、反应活性强等特性,且能够通过内配位络合作用对重金属离子产生极强的吸附亲和力^[16-17]。铈是地壳中分布最广、产量最高的稀土元素之一,其水合氧化物—HCO含有丰富的羟基。从化学结构分析,HCO与HFO、HZO等材料类似,均含有M—O键(M为金属原子)^[18],因此推测HCO也能够通过内配位络合作用实现Pb²⁺的选择性吸附。同时,HCO作为两性金属氧化物其表面电荷可以通过调节溶液pH而改变,特定条件下其等电点(pH_{zpc})可低至2.2~2.5^[19],可以通过提高溶液pH使HCO带负电,增强对Pb²⁺的静电吸引力,还可以通过降低pH促使HCO质子化实现材料的脱附再生^[20]。

笔者采用液相沉淀法制备HCO纳米吸附剂,在表征HCO理化特性的基础上,通过实验考察溶液pH、吸附速率、共存离子以及循环吸附-脱附等关键控制指标,评估HCO在酸性废水中的稳定性和吸附Pb²⁺性能,分析并揭示其潜在吸附机制。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用试剂均为分析纯,其中四水合硫酸铵[Ce(SO₄)₂·4H₂O]购自Sigma-Aldrich公司,其余试剂购自国药集团有限公司。采用Pb(NO₃)₂配制2 000 mg/L的铅储备液,分别用NaNO₃、KNO₃、Ca(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂配制Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺竞争离子溶液,实验用水为去离子水。离子交换树脂是重金属废水深度处理常用的吸附材料,因此选择阳离子交换树脂D001(浙江争光实业股份有限公司生产)进行对照实验。

1.2 材料制备

称取20.2 g Ce(SO₄)₂·4H₂O置于100 mL去离

子水中,在超声环境下完全溶解后,缓慢滴入1 mol/L的NaOH溶液至pH为8左右,室温环境下持续搅拌1 h后,置于80℃的水浴中静置陈化12 h。沉淀产物经过滤分离后用去离子水洗涤至中性,移至333 K的恒温烘箱内干燥12 h,烘干产物研磨后制得纳米吸附剂HCO。

1.3 实验方法

吸附实验均在装有100 mL铅溶液的锥形瓶中开展,吸附剂质量浓度为0.5 g/L,溶液初始Pb²⁺质量浓度为250 mg/L,pH为(5.0±0.1),实验温度为298 K,吸附时间为12 h,采用浓度为1 mol/L的HNO₃或NaOH溶液调节pH。动力学实验中,将0.25 g HCO置于含500 mL铅溶液的三颈烧瓶中,定时抽取1 mL溶液测定Pb²⁺浓度;使用5%的硝酸钠溶液(pH调至3)对吸附饱和的HCO进行脱附,考察其再生效率和循环利用性能;对吸附前后的HCO样品进行傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和X射线光电子能谱(XPS)分析,以探究其吸附Pb²⁺的机制。

1.4 分析方法

利用火焰原子吸收仪(TAS-990,北京普析)测量Pb²⁺浓度;利用ICPMS(ICP-Optima 7 300 DV, PerkinElmer, USA)测定Ce浓度;通过Nova-3000氮气吸附仪(Quantachrome, USA)测定HCO的比表面积;通过扫描电镜SEM(S-4800 II, 17 Hitachi, Japan)和透射电子显微镜TEM(Tecna 12, Philips, Netherlands)对HCO颗粒形貌特征进行表征;通过多晶X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker-AXS, Germany)表征HCO的晶体结构;通过FT-IR红外光谱仪(Cary 5000, Varia, USA)和X射线光电子能谱(ESCALAB250Xi, ThermoFisher, USA)分析HCO吸附前后的吸收光谱和能谱变化。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

HCO纳米颗粒的分析与表征结果如图1所示。从图1(a)中可以看出,通过液相沉淀法制备的HCO纳米颗粒的比表面积为243.5 m²/g,其孔径在微孔和介孔区域呈现多峰分布,但在孔径<10 nm的范围内分布较为集中,这有利于HCO通过微孔填充作用实现对目标污染物的吸附。从图1(b)中可以看出,HCO纳米颗粒呈现不规则多边形纳米片的形貌;从图1(c)中可以看出,HCO纳米颗粒的粒径主要分布于20~50 nm,且部分形成纳米团簇;从图1

(d)可知,HCO 展现出清晰丰富的晶格衍射条纹,反映了其晶体特性。从图 1(e)可知,HCO 样品 Cd 3d 轨道的 XPS 高分辨能谱可分解为 10 个特征峰,其中 6 个为 Ce(IV)特征峰,4 个为 Ce(III)特征峰,说明液相沉积法制备的 HCO 中同时含有 Ce(IV)和 Ce(III) 2 种价态的铈氧化物,与 HCO 颗粒形成过程中产生了部分氧空位有关^[21]。从图 1(f)中可以看出,HCO 具有典型的 CeO₂ 立方体萤石结构(JCPDS#750120)^[22]。

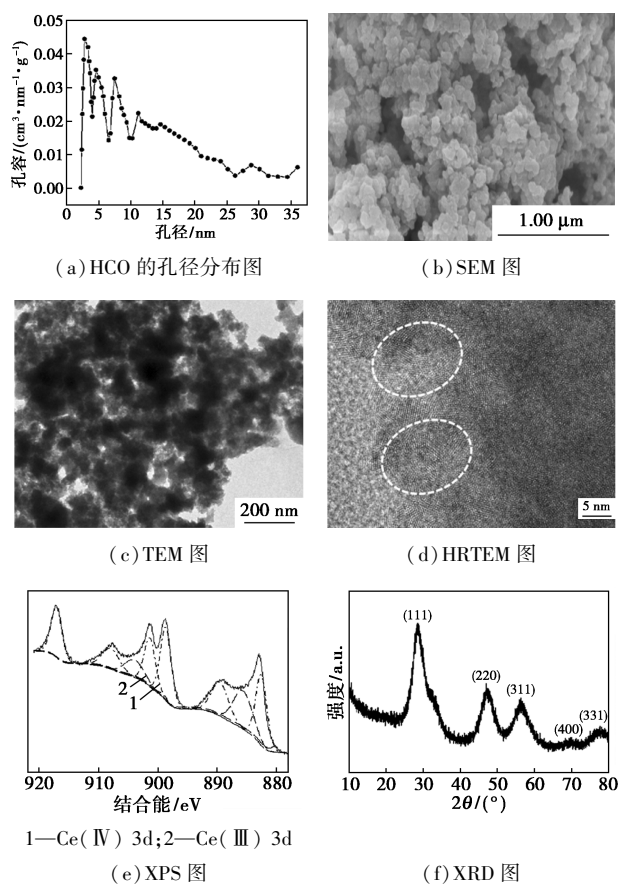


图 1 HCO 纳米颗粒的分析与表征

为进一步评估 HCO 在酸性废水中长期使用的抗溶出性能,对比研究了 HCO 和水合氧化铁(HFO)在 pH 为 1~7 的酸性溶液中的 Ce/Fe 溶出率,如图 2 所示。由图 2 可知,在溶液 pH ≥ 5.0 的条件下 HCO 和 HFO 均未出现溶出;进一步降低溶液 pH,HCO 与 HFO 开始出现不同程度的溶出现象,当 pH = 4 时,HFO 开始有轻微的 Fe 溶出(1.02%),而 HCO 仍保持稳定;当 pH 降至 3.0 时,HFO 的溶出率急剧上升至 61.1%,此时 HCO 的溶出率仅为 1.08%;随着 pH 进一步降低至 1.0,HCO 的溶出率上升到 12.46%,而 HFO 在此 pH 条件下几乎完全溶解。实验表明 HCO 在 pH ≥ 4 的范围内

具有优异的稳定性,适用于酸性含铅废水的处理。

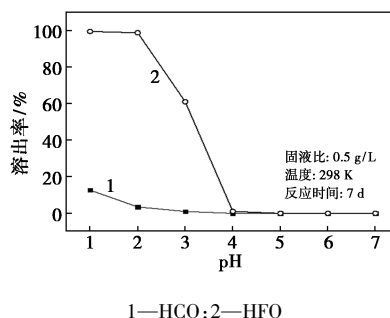


图 2 HCO 在不同 pH 条件下 Ce 的溶出率

2.2 pH 影响实验

pH 对 HCO 吸附 Pb²⁺ 的影响如图 3 所示。由图 3 可知,随着 pH 的升高,HCO 对 Pb²⁺ 的吸附量逐渐增加,当 pH 升至 6.0 时达到最大值(426.8 mg/g);继续升高 pH 将会使 Pb²⁺ 发生水解沉淀,因此 HCO 对 Pb²⁺ 的最佳吸附 pH 为 5~6。吸附量的变化与 HCO 在不同 pH 条件下的荷电状态有关:酸性溶液中 HCO 由于质子化而带正电,对 Pb²⁺ 产生较强的排斥作用;同时溶液中高浓度的 H⁺ 也会与 Pb²⁺ 竞争 HCO 表面的吸附位点,不利于 HCO 对正电性 Pb²⁺ 的吸附。当溶液 pH 升高至 3 以上时,HCO 对 Pb²⁺ 的吸附性能快速增加,这一方面是因为随着溶液中 H⁺ 浓度下降,HCO 发生去质子化而带负电,对 Pb²⁺ 的作用力由静电排斥变为静电吸引^[23];同时随着 pH 升高,溶液中 OH⁻ 浓度增加导致 Pb²⁺ 的水合倾向增强,形成水合能较低的阳离子 Pb(OH)⁺,而 Pb(OH)⁺ 在离子交换过程中具有更高的交换势,从而促进了 Pb²⁺ 吸附量的增加^[24]。此外,当溶液 pH 低于 2 时存在高浓度的竞争性 H⁺,且 HCO 由于质子化带正电对 Pb²⁺ 产生静电排斥,此时 HCO 仍表现出较高的 Pb²⁺ 吸附容量(272.2 mg/g),说明除静电作用外,HCO 与 Pb²⁺ 之间还存在较强的内配位络合作用^[25]。考虑到 HCO 的吸附性能以及 Pb²⁺ 的水解沉淀趋势,后续实验选择在 pH 为 5.0 的溶液中进行。

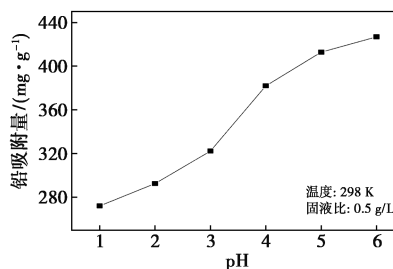


图 3 pH 对 HCO 吸附 Pb²⁺ 的影响

2.3 竞争离子实验

工业废水组成较为复杂,常见的共存阳离子会与重金属离子竞争吸附位点,抑制材料的吸附性能^[26]。选取废水中普遍存在的Na⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺为竞争离子,考察竞争离子共存时HCO吸附Pb²⁺性能的变化,如表1所示。从表1中可以看出,随着竞争离子的增加,D001对Pb²⁺的吸附容量快速下降,这是由于D001吸附Pb²⁺主要依赖于静电吸引和离子交换,该类作用在高浓度的共存离子背景下会被强烈抑制。相比而言,HCO对Pb²⁺仍保持有较高的吸附容量,其中Na⁺、K⁺共存条件下,HCO对Pb²⁺的吸附没有受到明显抑制,吸附量保持稳定;而在Mg²⁺、Ca²⁺共存条件下,HCO的吸附容量仅在初始阶段出现一定程度的降低,但随着共存离子浓度的上升,其吸附容量并没有出现进一步下降的趋势。这一方面是由于Pb²⁺能够通过提供共有电子对与HCO形成较强的内配位络合物,实现Pb²⁺的选择性吸附^[27];另一方面,NO₃⁻的引入也会与HCO表面的羟基发生离子交换,导致溶液中OH⁻浓度增加并与Pb²⁺形成水合能较低的水合阳离子Pb(OH)⁺,从而促进HCO对Pb²⁺的吸附^[28]。此外,4种共存离子对吸附过程的影响程度有一定的差异,对Pb²⁺吸附的抑制由强到弱依次为Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺>Na⁺,表明二价阳离子具有比一价阳离子更强的吸附竞争性。其中Ca²⁺相较于Mg²⁺具有更低的吉布斯水合自由能,表现出更低的交换势,因此更容易通过离子交换过程被吸附剂捕获^[29]。

表1 竞争离子对HCO和D001吸附Pb²⁺的影响

竞争吸附离子	材料	不同m(M)/m(Pb ²⁺)条件下的吸附容量/(mg·g ⁻¹)						
		0	10	20	40	80	120	160
Na ⁺	D001	355.44	278.48	223.59	182.49	169.46	155.92	148.50
	HCO	381.08	362.72	374.08	368.40	362.72	357.04	357.04
K ⁺	D001	355.44	227.73	192.84	162.57	138.28	118.20	102.38
	HCO	374.08	379.68	357.04	368.40	368.40	345.68	345.68
Mg ²⁺	D001	355.44	158.28	103.84	81.34	53.56	34.67	28.85
	HCO	378.08	277.60	271.92	277.60	266.24	266.24	271.92
Ca ²⁺	D001	355.44	103.48	75.96	61.16	42.12	20.43	18.45
	HCO	371.48	262.34	259.70	262.34	251.28	251.28	257.70

2.4 吸附动力学实验

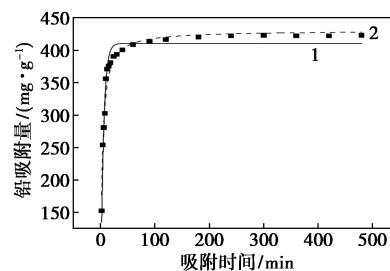
吸附动力学实验是评估材料吸附速率的重要依据。HCO对Pb²⁺的吸附动力学曲线如图4所示,HCO对Pb²⁺的吸附动力学参数如表2所示。由

图4、表2可知,HCO整体表现出较快的Pb²⁺吸附速率,且在最初的20 min内吸附量呈线性增长的趋势。这主要得益于HCO较大的比表面积能够在溶液中形成大量的吸附位点,从而快速吸附溶液中的Pb²⁺。吸附过程进行至20 min后逐渐趋于平缓,并在180 min时达到吸附平衡。这是由于HCO表面的活性位点在吸附初期被游离态的Pb²⁺迅速占据后,剩余的Pb²⁺只能通过扩散进入HCO内部才能完成吸附。为了深入理解HCO对Pb²⁺的吸附过程,分别采用准一级动力学模型[式(1)]和准二级动力学模型[式(2)]对吸附数据进行拟合分析。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = (q_e^2 k_2 t) / (1 + q_e k_2 t) \quad (2)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为在 t 时刻和吸附平衡状态下HCO对Pb²⁺的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学模型的反应常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学模型的反应速率常数,g/(mg·min)。



1—准一级动力学;2—准二级动力学

图4 HCO对Pb²⁺的吸附动力学

表2 HCO对Pb²⁺的吸附动力学参数

重金属	准一级动力学			准二级动力学			实验结果 $q_m /$ (mg·g ⁻¹)
	k_1	q_t	R^2	K_2	q_t	R^2	
Pb	0.1993	410.7	0.9610	8.1×10^{-4}	430.5	0.9754	426.8

由表2可知,准二级动力学模型对HCO吸附Pb²⁺过程的拟合度更精准,且拟合预测吸附量也与实验结果更加接近。

2.5 “吸附-再生”循环实验

实际废水处理中,吸附剂的脱附再生性能是评估其应用价值的重要标准。根据pH影响实验结果可知,低pH条件下HCO对Pb²⁺的吸附能力显著降低,同时当pH低于3时HCO会发生一定程度的溶解。基于此,用HNO₃溶液将5%硝酸钠溶液的pH调整至3用作HCO的脱附剂,并通过去离子水对脱附后的HCO进行漂洗,以避免脱附后残留的H⁺对

下一轮次吸附产生影响。HCO 循环-再生次数对 Pb^{2+} 去除效果的影响如表 3 所示。从表 3 中可以看出,经过 5 次的吸附-再生循环后,HCO 的吸附能力维持在初始容量的 90%,显示出其优异的脱附再生性能,具备实际应用于酸性含铅废水处理的潜力。

表 3 HCO 循环-再生次数对 Pb^{2+} 去除效果的影响

循环次数	1	2	3	4	5
铅吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	418.8	398.2	389.2	382.4	380.2

2.6 吸附机理

HCO 吸附 Pb^{2+} 前后的 XPS 图谱如图 5 所示。

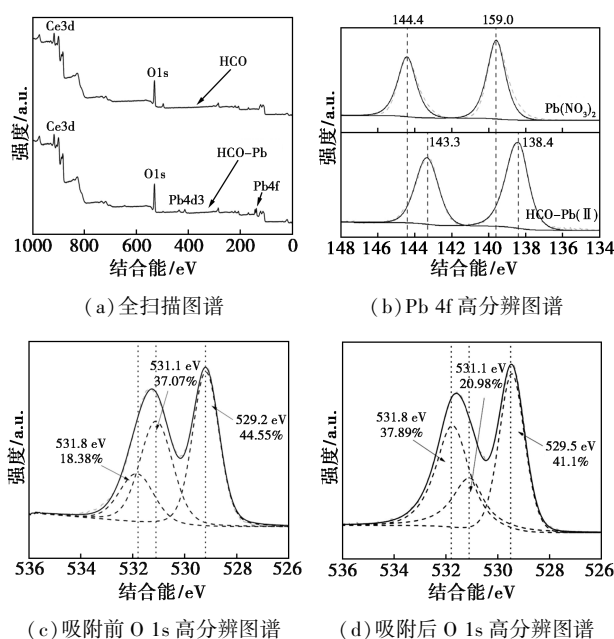


图 5 HCO 吸附 Pb^{2+} 前后的 XPS 图谱

由图 5 (a) 可知,HCO 吸附 Pb^{2+} 后在结合能 143.3 eV (Pb 4f 5/2) 和 138.4 eV (Pb 4f 7/2) 处出现新的谱峰,表明 Pb^{2+} 已被 HCO 成功吸附。由图 5 (b) 中可以看出,与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准 Pb 4f 5/2 峰 (144.5 eV) 和 Pb 4f 7/2 峰 (139.6 eV) 相比,吸附后 Pb 4f 的 2 个峰分别向低结合能方向偏移了 1.2 eV,表明 HCO 与 Pb^{2+} 之间存在较强的结合力,Pb 外层电子偏向 Ce-OH 导致内层电子结合能下降^[30]。此外,偏移至 138.4 eV 处的新峰与 Pb—O 的特征峰一致^[31],进一步证实 HCO 主要是通过内配位络合作用实现 Pb^{2+} 的吸附,具有较强的选择性。

从图 5 (c) 中可以看出,HCO 吸附前的 O 1s 高分辨率扫描图由 3 个特征峰组成,分别对应 531.80 eV 的结合水羟基 (H—OH)、531.10 eV 的金属羟基 (M—OH) 以及 529.20 eV 的金属氧化物 (M—O)^[32-33]。从图 5 (d) 中可以看出,M—O 的峰位向

高结合能方向偏移,M—OH 的峰面积也由吸附前的 37.07% 降低至 20.98%,表明 M—OH 基团和 M—O 基团在吸附过程中参与了 Pb^{2+} 的结合,部分转变为了 M—O—Pb^[34-35]。此外,吸附后 H—OH 的相对质量分数有所增加,这是由于 Pb^{2+} 水解形成的水合离子 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 在吸附过程中解离生成的 OH^- 分布在 HCO 表面,并与 H^+ 生成了结合水^[36]。

3 结论

通过液相沉淀法合成了高比表面积 (243.5 m^2/g) 的纳米吸附剂 HCO,其主要以 20~50 nm 粒径的纳米颗粒和纳米团簇的形态存在。

(1) 实验结果表明,HCO 在酸性环境下保持良好的化学稳定性。溶液 pH 对 HCO 的吸附性能会产生一定影响,在 pH = 6.0、 Pb^{2+} 初始质量浓度为 250 mg/L 的条件下,HCO 最大 Pb^{2+} 吸附量可达 426.5 mg/L。

(2) HCO 对 Pb^{2+} 的吸附作用涉及静电吸引和内配位络合等多种机制,特别是内配位络合作用对 Pb^{2+} 有较强的特异性,有助于 HCO 在高浓度竞争离子的干扰下实现 Pb^{2+} 的选择性去除。

(3) 采用 pH = 3、质量分数为 5% 的硝酸钠溶液作为脱附剂,可有效再生吸附饱和的 HCO,且再生后的 HCO 吸附性能未见明显降低,表现出良好的长期循环使用的潜力。

参考文献

- [1] Butt A, Qurat A Ul, Rehman K, et al. Bioaccumulation of cadmium, lead, and zinc in agriculture-based insect food chains [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, 190(12): 698.
- [2] Chai W S, Cheun J Y, Kumar P S, et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 296: 126589.
- [3] Xu Z, Gu S, Rana D, et al. Chemical precipitation enabled UF and MF filtration for lead removal [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 41: 101987.
- [4] Liu Y L, Sun M. Ion exchange removal and resin regeneration to treat per- and polyfluoroalkyl ether acids and other emerging PFAS in drinking water [J]. Water Research, 2021, 207: 117781.
- [5] Zhou Y, Lu J, Zhou Y, et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review [J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 352-365.
- [6] Xiang H, Min X, Tang C J, et al. Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 103023.
- [7] Duan C, Ma T, Wang J, et al. Removal of heavy metals from aqueous

- solution using carbon-based adsorbents: A review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101339.
- [8] Zheng Y, Xiong C, Yao C, *et al.* Adsorption performance and mechanism for removal of Cd (II) from aqueous solutions by D001 cation-exchange resin [J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69 (4) : 833–839.
- [9] Wu Y, Guan C Y, Griswold N, *et al.* Zero-valent iron-based technologies for removal of heavy metal (loid)s and organic pollutants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 123478.
- [10] Belattmania Z, Tahiri S, Bentiss F, *et al.* The residue of alginate extraction from *Sargassum muticum* (brown seaweed) as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from aqueous solutions [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 75: 107–114.
- [11] Ma H, Yang J, Gao X, *et al.* Removal of chromium (VI) from water by porous carbon derived from corn straw: Influencing factors, regeneration and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 550–560.
- [12] Chen Z H, Yu C, Dong H F, *et al.* Sorption-desorption characteristics and internal mechanism of lead ions on polycarboxylic ion exchange resin [J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29 (12) : 512.
- [13] Shen Y F, Tang J, Nie Z H, *et al.* Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 68 (3) : 312–319.
- [14] Goodwill J E, Mai X, Jiang Y, *et al.* Oxidation of manganese (II) with ferrate: Stoichiometry, kinetics, products and impact of organic carbon [J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 457–464.
- [15] Mal'tseva T V, Kolomiets E A, Vasilyuk S L. Hybrid adsorbents based on hydrated oxides of Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV), and Fe (III) for arsenic removal [J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2017, 39 (4) : 214–219.
- [16] Islam M A, Angove M J, Morton D W, *et al.* A mechanistic approach of chromium (VI) adsorption onto manganese oxides and boehmite [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8 (2) : 103515.
- [17] Zhang X, Huang P, Zhu S, *et al.* Nanoconfined hydrated zirconium oxide for selective removal of Cu (II)-carboxyl complexes from high-salinity water via ternary complex formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (9) : 5319–5327.
- [18] Prabaharan D M D M, Sadaiyandi K, Mahendran M, *et al.* Structural, optical, morphological and dielectric properties of cerium oxide nanoparticles [J]. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, 2016, 19 (2) : 478–482.
- [19] Lin Y H, Shen L, Chou T H, *et al.* Synthesis, stability, and cytotoxicity of novel cerium oxide nanoparticles for biomedical applications [J]. *Journal of Cluster Science*, 2021, 32 (2) : 405–413.
- [20] Mishra P K, Saxena A, Rawat A S, *et al.* Surfactant-free one-pot synthesis of low-density cerium oxide nanoparticles for adsorptive removal of arsenic species [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37 (1) : 221–231.
- [21] Wu X, Zhang Y, Dou X, *et al.* Fluoride adsorption on an Fe-Al-Ce trimetal hydrous oxide: Characterization of adsorption sites and adsorbed fluorine complex species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 364–370.
- [22] Yao H, Wang Y, Luo G A. Size-controllable precipitation method to prepare CeO₂ nanoparticles in a membrane dispersion microreactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56 (17) : 4993–4999.
- [23] Abbasi A, Amirshakeri S, Najafi M, *et al.* A Ce (III)-based coordination polymer as sorbent for the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions from water [J]. *Chemistryselect*, 2018, 3 (19) : 5480–5485.
- [24] Peña R, Guerrero A, Goñi S. Hydrothermal treatment of bottom ash from the incineration of municipal solid waste: Retention of Cs (I), Cd (II), Pb (II) and Cr (III) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 129 (1/3) : 151–157.
- [25] Elhoussein E A, Sahin S, Bayazit S S. Preparation of CeO₂ nanofibers derived from Ce-BTC metal-organic frameworks and its application on pesticide adsorption [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 255: 10–17.
- [26] Hua M, Zhang S, Pan B, *et al.* Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211: 317–331.
- [27] Recillas S, Garcia A, Gonzalez E, *et al.* Use of CeO₂, TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles for the removal of lead from water Toxicity of nanoparticles and derived compounds [J]. *Desalination*, 2011, 277 (1/3) : 213–220.
- [28] Rudolph W W, Irmer G. Hydration of the calcium (II) ion in an aqueous solution of common anions (ClO₄⁻, Cl⁻, Br⁻, and NO₃⁻) [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42 (11) : 3919–3935.
- [29] Indarawis K, Boyer T H. Alkaline earth metal cation exchange: Effect of mobile counterion and dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (8) : 4591–4598.
- [30] Hua M, Jiang Y, Wu B, *et al.* Fabrication of a new hydrous Zr (IV) oxide-based nanocomposite for enhanced Pb (II) and Cd (II) removal from waters [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5 (22) : 12135–12142.
- [31] Maliyekkal S M, Lisha K P, T Pradeep. A novel cellulose-manganese oxide hybrid material by *in situ* soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb (II) from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181 (1/3) : 986–995.
- [32] Kong L, Tian Y, Pang Z, *et al.* Needle-like Mg-La bimetal oxide nanocomposites derived from periclase and lanthanum for cost-effective phosphate and fluoride removal: Characterization, performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020: 382.
- [33] Sikha S, Mandal B. Ultrasound-Assisted facile synthesis of Ce/Fe nanoparticles impregnated activated carbon for fluoride remediation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120785.
- [34] Zhang C, Yu Z G, Zeng G M, *et al.* Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 247–259.
- [35] 卢予沈, 宗莉, 于惠等. 混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb (II) 的吸附性能 [J]. *环境科学*, 2021, 42: 5450–5459.
- [36] Wu N, Li Z. Synthesis and characterization of poly (HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215: 894–902. ■