



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209013 中图分类号 X705 文献标识码 A

吴嘉煦, 李凯, 孙鑫, 等. 载镧酒糟污泥生物炭对磷的吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3884-3894. [WU Jiayu, LI Kai, SUN Xin, et al. Fabrication of La-LBC_z composites for phosphate removal: Adsorption performance and mechanism[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 3884-3894.]

载镧酒糟污泥生物炭对磷的吸附性能及机理

吴嘉煦¹, 李凯², 孙鑫², 王盛¹, 何莉莉¹, 高红^{1,✉}

1. 昆明理工大学建筑工程学院, 昆明 650504; 2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650504

摘要 为实现市政污泥的无害化和资源化利用, 以酒糟和市政污泥为原料热解制备酒糟污泥生物炭(LBC_z), 采用共沉淀法将镧(La)负载到LBC_z表面制得La改性酒糟污泥生物炭(La-LBC_z), 探究了改性剂浓度、La-LBC_z投加量、溶液初始pH和共存离子对La-LBC_z吸附磷的影响, 使用SEM-EDS、BET、XRD、FTIR和XPS等表征手段分析了吸附机理。结果表明: 改性剂浓度为0.1 mol·L⁻¹时La-LBC_z对磷的吸附效果最好(吸附量为68.32 mg·g⁻¹), 为改性前的6倍; 吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir模型, 为单分子层表面的化学吸附。此外, 生物炭孔隙结构不发达, La以氢氧化物形态负载到生物炭表面, 络合反应是其主要的吸附机理。在吸附-脱附实验中, La-LBC_z经过5次循环后吸附量为61.2 mg·g⁻¹, 吸附率为87.79%, 脱附量为52.65 mg·g⁻¹, 脱附率为75.52%, 说明其具有良好的循环性能和磷回收性能。

关键词 生物炭; 镧改性; 市政污泥; 磷; 吸附; 解吸

磷在生态系统中起着重要作用, 是生物生长的重要元素之一^[1], 但也是水体污染的主要控制指标之一, 其被认为是导致湖泊和水库富营养化的关键因素^[2]。水体中高浓度的磷含量会导致水生植物疯长, 从而消耗水体中的溶解氧, 导致水质恶化, 水生生物死亡。从废水中吸附和回收磷是解决磷污染和磷短缺的重要思路。在众多除磷方法中, 吸附法由于其高效、环保、方便、价格低廉等优势而受到广泛关注。生物炭具有丰富的孔隙率和高比表面积, 并且表面含有丰富的官能团^[3], 将其作为吸附剂吸附污水中的磷成为当下的研究热点。

随着我国城市化进程的推进, 污水处理厂市政污泥产量急剧上升^[4]。市政污泥作为污水处理过程中产生的一种半固体副产物^[5], 存在土地占用、二恶英和温室气体排放等问题^[6], 制约着我国生态环境建设。污泥资源化成为当下亟待解决的问题, 污泥热解制备生物炭成为实现污泥资源化的一个突破口。然而, 由于污泥中碳(C)含量较低, 与纤维素或木质素为原料的生物炭相比, 污泥生物炭存在比表面积低、孔隙结构差以及重金属含量高等问题, 这都会限制污泥生物炭的实际应用^[7]。酒糟作为酿酒过程中的固体废物, 产量大, 有机质含量高, 处理成本高, 如果没能得到适当的处理, 很容易腐烂^[8], 造成资源浪费。所以酒糟作为碳源与污泥共热解制备生物炭不仅提高了生物炭的比表面积和孔隙结构, 还能固定污泥中重金属, 降低重金属释放风险。

镧(La)基化合物与磷酸盐具有高度亲和力^[9], 在磷吸附方面引起越来越多的关注。目前的

收稿日期: 2022-09-02; 录用日期: 2022-11-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1900305)

第一作者: 吴嘉煦(1998—), 男, 硕士研究生, wujiayu1998@163.com; ✉通信作者: 高红(1967—), 男, 博士, 讲师, gaohong208@163.com

La 载体有生物炭^[10]、多孔沸石^[11]、碳纳米管^[12]等材料。但生物炭表面通常带有负电荷，导致其对阴离子的吸附能力较差^[13]，通过负载 La 到生物炭表面以减少表面负电荷，降低生物炭与磷酸盐之间的排斥力，提高生物炭对磷的吸附效果。LIAO^[14]等制备了 La(OH)₃ 改性菠萝生物炭，磷吸附量达到 101.16 mg·g⁻¹，相比于未负载 La 的生物炭提升近 27 倍。WANG 等将 La 负载到橡木锯末生物炭上，负载 La 前后磷吸附量由 10.33 mg·g⁻¹ 提高到 46.52 mg·g⁻¹，提高近 4.5 倍。因此，本研究通过共沉淀法，以酒糟污泥生物炭为载体，将对磷具有高亲和度的 La 负载到生物炭表面，实现高磷酸盐吸附能力和高回收率，并探究镧改性酒糟污泥生物炭的吸附过程和吸附机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用市政污泥取自昆明主城污泥处理处置厂(含水率约为 80%)，置于烘箱 110 °C 烘干；玉米酒糟取自昆明市某酿酒厂，超纯水洗净后在室外风干 7 d，置于烘箱 110 °C 烘干。均研磨后过 100 目筛网，保存在密封袋中。

实验用磷酸二氢钾 (KH₂PO₄)、氯化锌 (ZnCl₂)、氢氧化钠 (NaOH) 和盐酸 (HCl) 购自天津福晨化学试剂有限公司，LaCl₃·7H₂O 购自上海麦克林生化科技有限公司。所有试剂纯度均为分析纯，实验用水为超纯水。

1.2 酒糟污泥生物炭的制备

由于污泥单独热解无法获得丰富的孔隙结构，因此，在污泥中加入一定比例的酒糟作为生物质，采用 ZnCl₂ 作为活化剂进行活化。将污泥与酒糟按照质量比 7:3 混合后作为原材料，原材料与 ZnCl₂(2 mol·L⁻¹) 按固液比 1:3(g:mL) 混合搅拌 24 h，搅拌结束后置于烘箱中以 110 °C 烘 12 h。将一定量烘干材料放入坩埚加盖密封，于马弗炉内升温至 450 °C(升温速率为 15 °C·min⁻¹) 保温 1.5 h，自然冷却至室温后取出，用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液浸泡 0.5 h，然后用超纯水洗至 pH 接近中性，烘干研磨制得酒糟污泥生物炭 (LBC_Z)。

1.3 镧改性酒糟污泥生物炭的制备

将 1 g LBC_Z 加入 50 mL 改性剂 (La(OH)₃·7H₂O 浓度为 0.1 mol·L⁻¹) 中，在 40 °C 下搅拌 30 min 后滴加 15 mL NaOH(1 mol·L⁻¹) 溶液，继续搅拌 1 h，搅拌结束后置于 60 °C 烘箱中老化 24 h。老化完成后用超纯水洗至 pH 接近中性，烘干制得镧改性酒糟污泥生物炭 (La-LBC_Z)。

1.4 实验方法

1) 影响因素实验。通过控制改性剂浓度、La-LBC_Z 投加量、溶液初始 pH 和共存离子探讨各因素对 La-LBC_Z 吸附磷的影响效果。溶液的初始 pH 用 HCl(0.1 mol·L⁻¹) 和 NaOH(0.1 mol·L⁻¹) 溶液控制。

2) 吸附动力学。分别投加 50 mg La-LBC_Z 于 250 mL 锥形瓶中，依次加入 100 mL 初始浓度为 10、30、50 mg·L⁻¹ 的磷溶液 (pH=6)，室温下转速为 180 r·min⁻¹，在不同时间 (5~800 min) 取上清液过 0.45 μm 滤膜测定滤液磷浓度。采用一级动力学方程 (式 (1))、二级动力学方程 (式 (2))、颗粒内扩散方程 (式 (3)) 对吸附结果进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (3)$$

式中： t 为吸附时间，min； q_e 为平衡吸附量，mg·g⁻¹； q_t 为 t 时刻吸附量，mg·g⁻¹； k_1 、 k_2 、 k_p 分别为准一级动力学、准二级动力学、颗粒内扩散模型速率常数； C 是常数。

3) 吸附热力学。分别投加 50 mg La-LBC_Z 于 250 mL 锥形瓶中, 依次加入 100 mL 不同浓度梯度 (10~500 mg·L⁻¹) 的磷溶液 (pH=6), 设置实验温度为 15、30、45 °C, 转速为 180 r·min⁻¹, 振荡 12 h 后取上清液过 0.45 μm 滤膜测定滤液磷浓度。采用 Langmuir 方程 (式 (4)) 和 Freundlich 方程 (式 (5)) 对吸附结果进行拟合, 并通过计算热力参数 (式 (6))~(式 (8)) 了解吸附过程。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_F \quad (5)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (8)$$

式中: c_e 为吸附平衡时的磷浓度, mg·L⁻¹; q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; q_m 为饱和吸附量, mg·g⁻¹; K_L 为常数; K_F 为 Freundlich 方程速率常数; n 为吸附有关的常数; ΔG 为吉布斯自能变, kJ·mol⁻¹; ΔH 为焓变, kJ·mol⁻¹; ΔS 为熵变, J·(mol·K)⁻¹; R 为气体常数, 取值为 8.314 J·(mol·K)⁻¹; T 为开氏温度, K; $\ln K$ 为热力学平衡常数, K 为 $\ln(q_e/c_e)$ 与 q_e 线性关系的截距。

1.5 吸附-脱附实验

投加 50 mg La-LBC_Z 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 初始浓度为 50 mg·L⁻¹ 的磷溶液 (pH=6), 室温下转速为 180 r·min⁻¹, 振荡 12 h 后取上清液过 0.45 μm 滤膜测定滤液磷浓度。收集饱和吸附剂置于 100 mL NaOH (3 mol·L⁻¹) 溶液中, 65 °C 下恒温搅拌 2 h, 测定上清液磷浓度后烘干吸附剂, 用于下一循环实验。吸附-脱附实验共进行 5 次。

1.6 分析方法

1) 表征方法。采用扫描电子显微镜 (SEM-EDS, ZEISS Sigma 500, 英国) 观察生物炭的表面形貌结构; 采用 Zeta 电位分析仪 (Zeta, NanoBrook 90plus PALS, 美国) 测定生物炭表面电荷; 采用全自动比表面积和孔隙度测定仪 (BET, TriStar II 3020, 美国) 测定生物炭的比表面积大小和孔径分布; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean, 荷兰) 分析晶体类型; 采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Bruker Tensor 27, 德国) 分析生物炭的表面官能团; 采用 x 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 对表面元素定性和定量分析。

2) 吸附实验分析方法。采用钼酸铵分光光度法测定溶液中磷的浓度。根据 (式 (9)) 计算平衡吸附量 q_e (mg·g⁻¹, 以 P 计)。

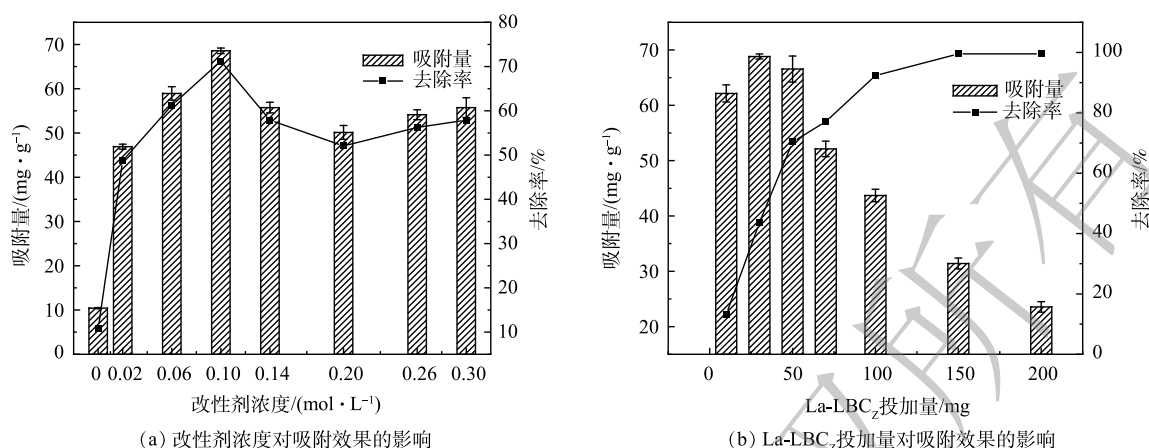
$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (9)$$

式中: c_0 为磷酸盐初始浓度, mg·L⁻¹; c_e 为吸附平衡时的磷浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为生物炭投加量, g。

2 结果与讨论

2.1 不同因素对吸附性能的影响

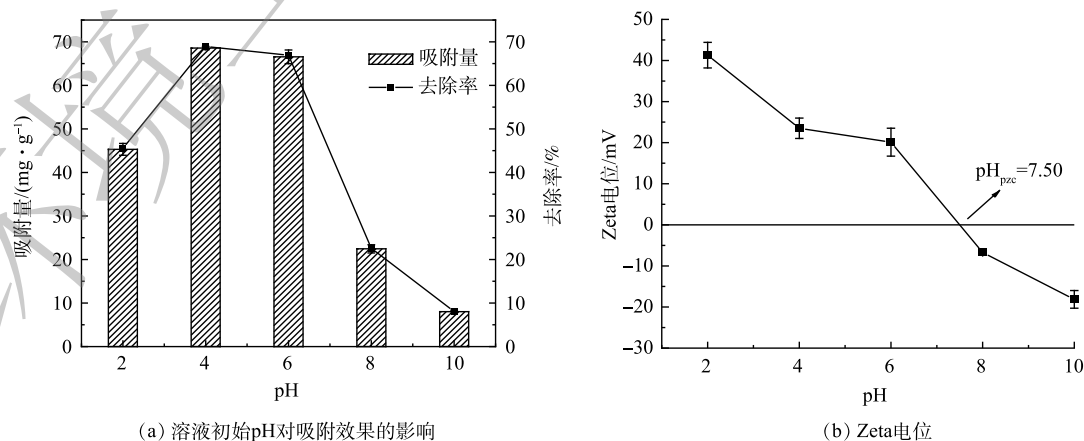
1) 改性剂浓度对吸附效果的影响。为探究改性剂浓度对 La-LBC_Z 吸附效果的影响, 其他制备条件不变, 设置 La-LBC_Z 投加量为 1 g, 改性剂浓度为 (0~0.3 mol·L⁻¹), 室温下转速为 180 r·min⁻¹, 振荡 12 h 后取上清液过 0.45 μm 滤膜测定滤液磷浓度。由图 1(a) 可以看出, 随着改性剂浓度的增加, La-LBC_Z 吸附量先增大后减小最后趋于稳定。这是因为在相同改性时间下, 随着改性剂浓度增

图 1 改性剂浓度和 La-LBC_z 投加量对吸附效果的影响Fig. 1 Effects of modifier concentration and La-LBC_z dosage on phosphorus adsorption by La-LBC_z

加, 生物炭表面位点被 La(OH)₃ 占据, 当改性剂浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 时已经达到最大吸附吸附量 (68.56 mg·g⁻¹), 为改性前的 6 倍, 继续加大改性剂浓度不能提升吸附效果。

2) La-LBC_z 投加量对吸附的影响。分别投加不同质量 La-LBC_z (10~200 mg) 到 250 mL 锥形瓶中, 依次加入 100 mL 初始浓度为 50 mg·L⁻¹ 的磷溶液 (pH=6), 室温下转速为 180 r·min⁻¹, 振荡 12 h 后取上清液过 0.45 μm 滤膜测定滤液磷浓度。由图 1(b) 可见, 随着 La-LBC_z 投加量的增大, 吸附量先增大后减小, 磷去除率不断增大。这是因为 La-LBC_z 的投加为磷提供了更多的吸附位点。当投加量超过 150 mg, 去除率达到 99% 以上, 表示 La-LBC_z 对处理高浓度含磷废水效果优异。

3) 溶液初始 pH 对吸附效果的影响。溶液初始 pH 对生物炭的影响较大, 为了探究其影响, 分别投加 50 mg La-LBC_z 到 250 mL 锥形瓶中, 依次加入 100 mL 初始浓度为 50 mg·L⁻¹ 的磷溶液, 调溶液初始 pH 为 (2~10), 室温下转速为 180 r·min⁻¹, 振荡 12 h 后取上清液过 0.45 μm 滤膜测定滤液磷浓度。由图 2 可以看出, 随着溶液初始 pH 的增加, La-LBC_z 对磷的吸附量先增加后减小。当 pH=2 时, La-LBC_z 结构被破坏, La 失去活性点位, 对磷酸根的固定作用减弱, 吸附效果较差。在 pH=3~7 内吸附效果最好, 吸附量最高为 68.56 mg·g⁻¹ (pH=4)。通过对磷酸盐的存在形式进行分析, 当 pH 偏酸性时, 溶液中磷酸根主要以 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 的形式存在^[15], 与 La-LBC_z 表面产生静电吸附, 吸附效果较好; 当 pH 偏碱性时, 溶液中磷酸根主要以 HPO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 的形式存在, 溶液中的

图 2 溶液 pH 对 La-LBC_z 吸附效果和 Zeta 电位的影响Fig. 2 Effect of solution pH on phosphorus adsorption by La-LBC_z and zeta potential

OH^- 与之产生位点竞争, 吸附效果较差。通过对表面电荷进行分析, 等电位点 $\text{pH}_{\text{pzc}}=7.50$, 当 pH 小于该值时, La-LBC_z 表面带有正电荷, 更容易与磷酸根产生静电吸附; 当 pH 大于该值时, La-LBC_z 表面带有负电荷, 磷酸根与 La-LBC_z 表面产生静电斥力, 吸附受到抑制。

2.2 吸附动力学

生物炭的吸附动力学拟合模型和参数见图3(a)和表1。由图3(a)可以看出, 随着吸附时间的增加, 吸附逐渐趋于稳定, 当初始磷浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 可在 100 min 内快速达到吸附平衡。表中数据表示准一级动力学方程和准二级动力学方程均能对 La-LBC_z 吸附磷的过程进行高度拟合 ($R^2>0.90$)。但准二级动力学方程能更好的描述吸附过程 ($R^2>0.97$), 并且准二级动力学方程得到的 q_e 更接近实测值, 拟合结果表示 La-LBC_z 对 P 的吸附过程为化学吸附^[6]。图3(b)、表2为 La-LBC_z 内扩散模型拟合结果。将吸附过程分为3个阶段: 第1阶段为膜扩散, 吸附过程较快, 斜率最大; 第2阶段磷酸盐向孔隙内部扩散, 斜率变缓; 第3阶段溶液中离子浓度趋于平衡, 斜率最小。

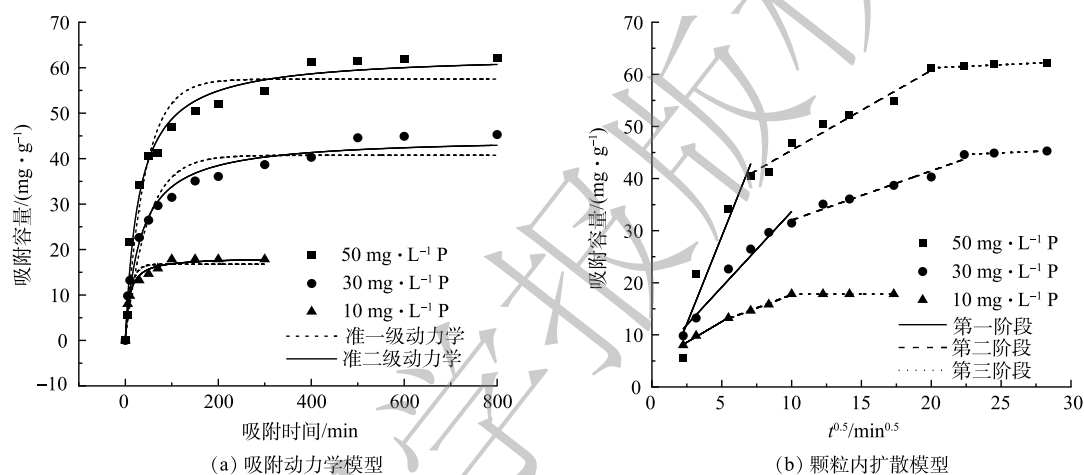


图3 La-LBC_z 对磷的吸附动力学模型和颗粒内扩散模型拟合

Fig. 3 Kinetic model of phosphate adsorption on La-LBC_z and the fitting by the intra-particle diffusion model

表1 La-LBC_z 吸附磷的动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of phosphorus adsorption kinetics model on La-LBC_z

初始溶液磷 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学		
	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
50	0.023	57.94	0.941	0.001	63.61	0.981
30	0.022	40.25	0.921	0.001	44.04	0.974
10	0.089	16.76	0.939	0.007	18.27	0.981

表2 La-LBC_z 吸附磷的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of intraparticle diffusion model for phosphorus adsorption on La-LBC_z

初始溶液磷 质量浓度 $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	第1阶段			第2阶段			第3阶段		
	$k_{d1}/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1})$	C_1	R^2	$k_{d2}/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1})$	C_2	R^2	$k_{d3}/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1})$	C_3	R^2
50	6.706	-4.63	0.878	1.534	30.09	0.960	0.122	58.78	0.886
30	2.899	4.67	0.957	3.449	22.55	0.958	0.002	42.03	0.983
10	1.582	4.62	0.991	1.013	7.56	0.989	0.001	17.84	0.906

2.3 吸附等温线

La-LBC_Z对磷的吸附等温线如图4所示，随着温度的升高，吸附量也随之变大，这是因为吸附是一个吸热过程，升高温度有利于吸附的进行。等温线模型拟合参数如表3所示，Langmuir模型($R^2=0.954\sim 0.975$)相比于Freundlich模型($R^2=0.912\sim 0.939$)能更好的拟合La-LBC_Z的吸附过程，表示La-LBC_Z对P的吸附过程属于单分子层吸附^[17]。在Freundlich模型中， K_F 代表了生物炭与污染物的结合能力^[18]，随着温度的升高， K_F 和 q_m 均变大，说明温度的升高能提高La-LBC_Z对P的吸附效果。并且 $1/n(0.159\sim 0.222)$ 在0.1~0.5，说明吸附是容易进行的^[19]。

2.4 热力学分析

表4为La-LBC_Z吸附磷时的热力学参数，随着温度的增加， ΔG 的值减小， $\Delta G < 0$ ，这表示吸附是一个自发过程^[20]，温度的升高对吸附是有利的。 $\Delta H > 0$ ，表示吸附是一个吸热过程，并且当 $\Delta H > 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时，吸附过程为化学吸附，这与动力学拟合结果一致。 $\Delta S > 0$ 表示吸附过程是一个熵增的过程，磷酸盐与La-LBC_Z的亲密度较好。

2.5 共存离子的影响

为探究共存离子对吸附效果的影响，选取常见阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 HCO_3^- 作为共存离子。结果如图5(a)所示， Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对吸附效果的影响不大， HCO_3^- 对吸附效果的影响最大，这是因为 HCO_3^- 和 H_2PO_4^- 均通过与La-LBC_Z形成内层络合物，相互竞争活性位点，从而导致吸附量降低。并且， HCO_3^- 水解

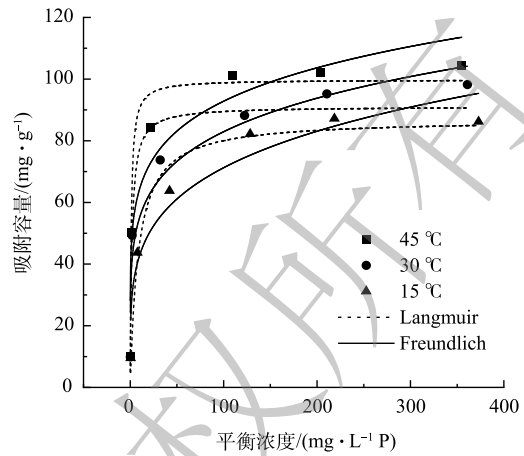


图4 La-LBC_Z对磷的吸附等温线模型

Fig. 4 Adsorption isotherm model of phosphate adsorption on La-LBC_Z

表3 La-LBC_Z的吸附等温模型拟合参数

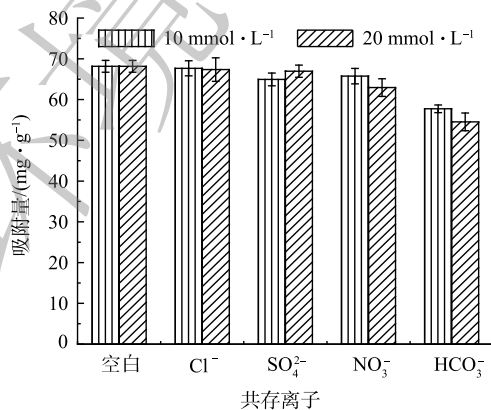
Table 3 Fitting parameters of adsorption isotherm model on La-LBC_Z

温度/ °C	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	$1/n$	R^2
15	86.95	0.116	0.975	25.676	0.222	0.930
30	91.09	0.554	0.954	36.570	0.178	0.939
45	99.81	0.972	0.975	44.581	0.159	0.912

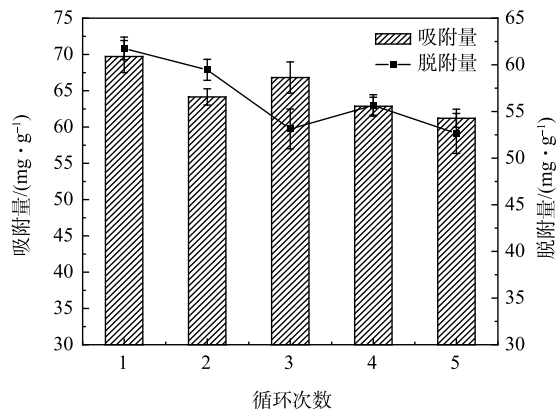
表4 La-LBC_Z的吸附热力学参数

Table 4 Adsorption thermodynamic parameters of La-LBC_Z

温度/°C	$\ln K$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$
15	1.31	-3.25		
30	1.74	-4.53	22.21	85.43
45	2.13	-5.81		



(a) 共存离子实验



(b) 吸附-脱附实验

图5 La-LBC_Z的共存离子实验和吸附-脱附实验

Fig. 5 Effects of coexisting ions on phosphate adsorption by La-LBC_Z and the absorption-desorption experiment

使溶液呈碱性^[21], -OH与磷酸根竞争吸附位点, 也不利于吸附。

2.6 吸附-脱附实验

为探究 La-LBC_Z 的再生性能及磷回收性能, 实验采取 3 mol·L⁻¹ NaOH 溶液作为脱附剂, 循环 5 次后结果如图 5(b) 所示, La-LBC_Z 的吸附量和脱附量随着循环次数的增加均降低, 5 次循环后吸附量为 61.2 mg·g⁻¹, 吸附率为 87.79%, 脱附量为 52.65 mg·g⁻¹, 脱附率为 75.52%, 表明该吸附剂具有优异的循环性能和磷回收性能。

2.7 吸附机理分析

图 6 为改性前后生物炭的 BET 分析结果。N₂ 吸附/脱附等温线均为 IV 型等温线, 结合图 6(b) 可知, 生物炭的孔径分布大多位于 2~20 nm, 表明生物炭以介孔 (2~50 nm) 为主。H3 和 H4 型回滞环表示生物炭的介孔孔径分布不均匀。由表 5 可见, 改性前后生物炭总比表面积由 257.88 m²·g⁻¹ 降至

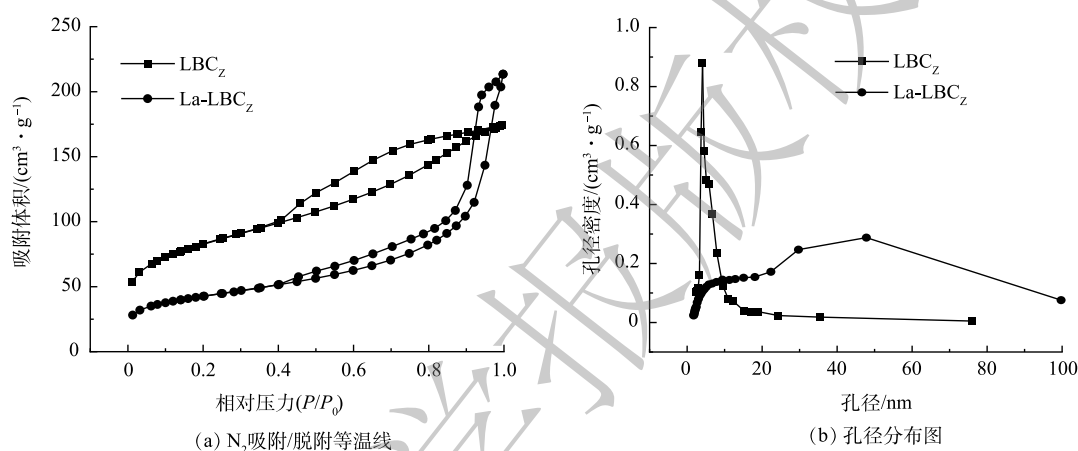


图 6 La-LBC_Z 的 N₂ 吸附/脱附等温线和孔径分布图

Fig. 6 N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of La-LBC_Z

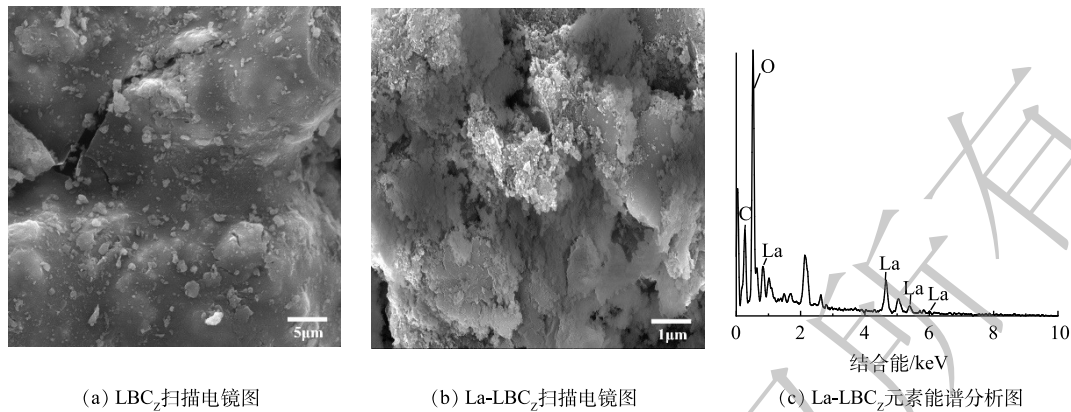
148.32 m²·g⁻¹, 平均孔径从 4.84 nm 升至 11.1 nm, 表明 La 被成功负载到生物炭表面, 并且 La-LBC_Z 的比表面积和孔隙空间百分比比较小。吸附后的生物炭总比表面积和总孔容相比于吸附前略微降低, 这是因为磷酸盐与 La(OH)₃ 发生化学沉淀形成 LaPO₄ 占据了生物炭的内部孔隙, 这与平均孔径的变化情况一致。图 7(a) 和图 7(b) 分别为生物炭改性前后 SEM 图。可以看出生物炭改性前表面结构较为光滑, 生物炭改性后表面被颗粒物覆盖, 十分粗糙。结合图 7(c) 可知, 生物炭中除了含有 C 和 O 外还含有大量的 La, 表明 La 被成功负载到生物炭表面^[22]。

从图 8(a) 的 XRD 谱图可以看出, LBC_Z 吸附磷前后谱图变化较小, 有很少的新晶体结构产生。反观改性后的 La-LBC_Z 出现许多较强的衍射峰, 对比标准衍射图谱 JCPDS:36-1481, 该晶体为 La(OH)₃, 表示 La 被成功以 La(OH)₃ 的形态负载到生物炭表面。La-LBC_Z 吸附磷后的谱图中, La(OH)₃ 的衍射峰明显减弱, 在 2θ 为 21.1、26.8 和 36.6° 时峰值明显增强, 对比标准衍射图谱 JCPDS:28-0515, 该峰为 LaPO₄ 的衍射峰, 该结果表明, 在磷的吸附过程中, 生物炭表面 -OH 与磷酸根通过配体交换, La(OH)₃ 转换为 LaPO₄。

表 5 La-LBC_Z 的 BET 分析

Table 5 BET analysis of La-LBC_Z

样品	总比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	介孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
LBC _Z	287.88	0.25	0.22	4.84
LBC _Z -P	270.65	0.22	0.21	4.77
La-LBC _Z	148.32	0.31	0.28	11.10
La-LBC _Z -P	116.32	0.24	0.22	9.67



(a) LBC_z扫描电镜图

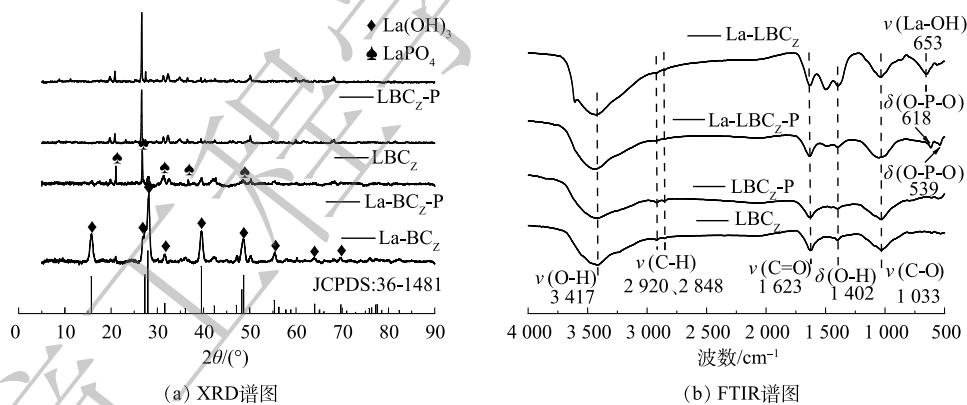
(b) La-LBC_z扫描电镜图

(c) La-LBC_z元素能谱分析图

图 7 LBC_z、La-LBC_z的 SEM-EDS 图

Fig. 7 SEM-EDS images of LBC_z and La-LBC_z

图 8(b)为 LBC_z和 La-LBC_z吸附前后的 FTIR 谱图。可见，在 3 417 cm⁻¹处的吸收峰来自于 O—H 键的伸缩振动，1 402 cm⁻¹的位置对应 O—H 键的弯曲振动，这些峰的出现表明生物炭样品中含有丰富的羧基。在 2 848 cm⁻¹和 2 920 cm⁻¹附近较弱的吸收峰可归因为 C—H 的伸缩振动^[23]，而 C=O 的伸缩振动特征峰出现在 1 623 cm⁻¹，峰型尖锐，面积较大。1 033 cm⁻¹处较强的吸收峰来自 C—O 键的伸缩振动。La-LBC_z在 653 cm⁻¹出现 1 个新的吸收峰，这是典型的 La-OH 键的振动^[24]，吸附磷后该峰消失，在 618 cm⁻¹和 539 cm⁻¹处出现了新的吸收峰，这与 O—P—O 的弯曲振动有关。这些结果表明 La 与磷之间通过配位体交换形成 La—O—P 内层络合物^[25]，同时也证明 La-LBC_z在碱性条件下具有良好的磷回收性能和再生性能。



(a) XRD谱图

(b) FTIR谱图

图 8 BC_z、La-LBC_z吸附磷前后的 XRD 谱图和 FTIR 谱图

Fig. 8 XRD and FTIR spectra of BC_z, La-LBC_z before and after phosphorus adsorption

图 9为吸附前后 La-LBC_z的 XPS 谱图。由图 9(a)中可以看到 La3d、O1s、C1s 等峰的存在，在吸附后结合能为 134.51 eV 处出现新峰 P2p，表示 La 被成功负载到生物炭表面，并且对磷产生了吸附效果。由图 9(b)可知，O1s 被分为 O²⁻、-OH 和 H₂O，其中 -OH 的相对含量由 42.68% 降至 32.82%，表示磷酸盐与 La(OH)₃ 发生络合反应^[26]，导致 -OH 相对含量降低。在 La3d 的谱图中出现 La3d3/2 和 La3d5/2 典型峰，其结合能分别由 835.38 eV 和 851.78 eV 增加到 835.48 eV 和 851.88 eV，这是因为价带中的电子转移和内层络合物 La-O-P 的形成^[27]。

2.8 环境污染分析

市政污泥中含有重金属、合成有机物和致病微生物^[28]。污泥生物炭与原始市政污泥相比,前者重金属含量更高,导致污泥生物炭在吸附过程中重金属浸出含量超过相应标准,造成潜在环境污染风险^[29]。有研究发现,污泥与其他生物质共热解制备生物炭可以有效解决这一问题。YIN^[30]等将污泥和酒糟共热解制备生物炭,探究了其物理化学和营养特性,结果表明,添加酒糟后污泥生物炭的重金属总浓度和潜在生态风险指数分别降低了7.31%~54.0%和5.28%~60.5%。HUANG^[31]等的研究结果同样证实了这一观点,污泥生物炭中的3种金属(Cd、Ni和Pb)含量超过相应标准,但添加锯末/稻草后降低了生物炭中重金属含量,特别是Cu、Zn和Ni。以上研究结果表明酒糟和污泥共热解是可行的,不仅能显著提高污泥比表面积和孔隙结构,还能有效降低生物炭潜在环境污染风险。

3 结论

1) 通过共沉淀法将La以氢氧化物形态负载到LBC_z上使其具有优异的除磷能力,最大吸附量68.32 mg·g⁻¹,为改性前的6倍。

2) La-LBC_z在pH=3~7内吸附效果较好,并且废水中常见阴离子对吸附影响可忽略不计。

3) 吸附过程更符合准二级动力学方程和Langmuir模型,表明吸附过程主要为在单分子层上的化学吸附。

4) La-LBC_z在5次吸附-脱附循环后,仍具有87.79%的吸附率和75.52%的脱附率,有较好的循环性能和磷回收性能。

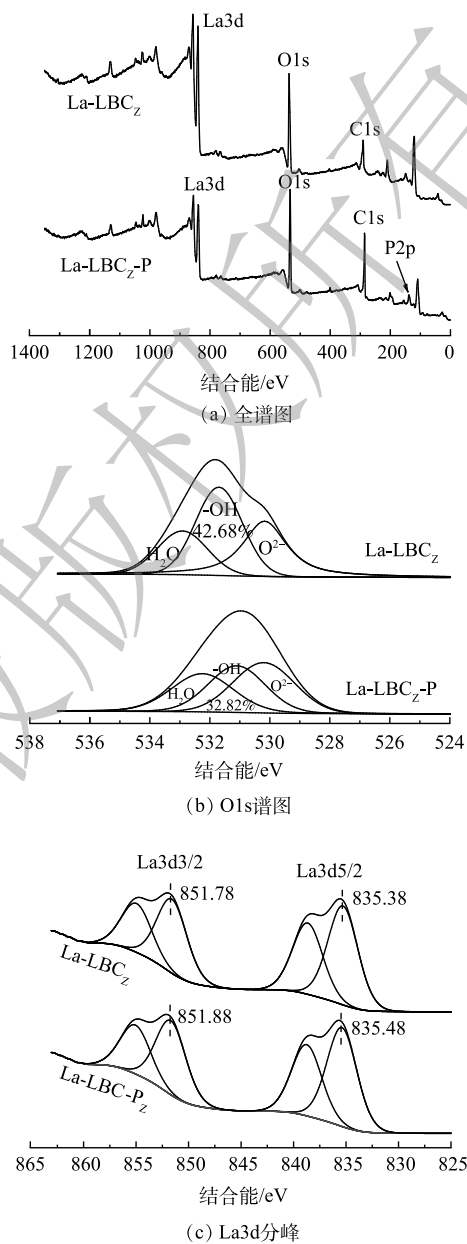


图9 La-LBC_z吸附磷前后的XPS分析

Fig. 9 XPS analysis of La-LBC_z before and after phosphorus adsorption

参 考 文 献

- [1] LIAO Y, CHEN S, ZHENG Q, et al. Removal and recovery of phosphorus from solution by bifunctional biochar[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 139: 1-11.
- [2] PAYEN S, COSME N, ELLIOTT A H. Freshwater eutrophication: Spatially explicit fate factors for nitrogen and phosphorus emissions at the global scale[J]. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2021, 26(2): 388-401.
- [3] DAI Y, WANG W, LU L, et al. Utilization of biochar for the removal of nitrogen and phosphorus[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 1-15.
- [4] WANG X, CHANG V W-C, LI Z, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and organic fractions of municipal solid waste: Synergistic effects on biochar properties and the environmental risk of heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 1-12.
- [5] ZHOU H, BROWN R C, WEN Z. Biochar as an additive in anaerobic digestion of municipal sludge: Biochar properties and their effects on the digestion performance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(16): 6391-6401.
- [6] LI Y H, CHANG F M, HUANG B, et al. Activated carbon preparation from pyrolysis char of sewage sludge and its adsorption performance for organic compounds in sewage[J]. *Fuel*, 2020, 266: 1-11.
- [7] WANG Z, XIE L, LIU K, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks[J]. *Waste Management*, 2019, 89: 430-438.
- [8] HSU D, LU C, PANG T, et al. Adsorption of ammonium nitrogen from aqueous solution on chemically activated biochar prepared from sorghum distillers grain[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2019, 9(23): 1-16.
- [9] ELKHLIFI Z, SELLAOUI L, ZHAO M, et al. Lanthanum hydroxide engineered sewage sludge biochar for efficient phosphate elimination: mechanism interpretation using physical modelling[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 803: 1-12.
- [10] TANG Q, SHI C, SHI W, et al. Preferable phosphate removal by nano-La(III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: Role of the host pore structure and point of zero charge[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 511-520.
- [11] HE Y, LIN H, DONG Y, et al. Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 995-1004.
- [12] ZONG E, LIU X, WANG J, et al. Facile preparation and characterization of lanthanum-loaded carboxylated multi-walled carbon nanotubes and their application for the adsorption of phosphate ions[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(12): 7294-7310.
- [13] HOLLISTER C C, BISOGNI J J, LEHMANN J. Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.) [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(1): 137-144.
- [14] LIAO T, LI T, SU X, et al. La(OH)₃-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 207-213.
- [15] NGUYEN T A H, NGO H H, GUO W S, et al. Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 750-762.
- [16] GUO Y, HUANG W, CHEN B, et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite A loaded nano zero valent iron: Synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 22-32.
- [17] 桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 等. 铁硫改性生物炭去除水中的磷[J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2313-2323.
- [18] ZHAO X, JIANG T, DU B. Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption-desorption on/from purple paddy soils[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 41-48.
- [19] LIU Y, HU X. Kinetics and thermodynamics of efficient phosphorus removal by a composite fiber[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2019, 9(11): 1-19.
- [20] LI Z, LIU X, WANG Y. Modification of sludge-based biochar and its application to phosphorus adsorption from aqueous solution[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 22(1): 123-132.
- [21] 许润, 石程好, 唐倩, 等. 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1834-1841.
- [22] 张海婷, 张永敏, 王天慧, 等. 镧改性介孔材料对砷、磷的吸附[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(8): 1791-1799.
- [23] 周可人, 张世熔, 彭雅茜, 等. 镧、锆改性油菜秆和菱角壳去除养猪废水中的磷[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(1): 20-29.
- [24] ZHANG L, ZHOU Q, LIU J, et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185: 160-167.
- [25] 孙晓菲, 陈桂芳, 安东海, 等. 粉末活性炭对水中磷酸盐的吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3797-3806.
- [26] 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 等. 载镧磁性水热生物炭的制备及其除磷性能[J]. *环境科学*, 2020, 41(2): 773-783.
- [27] QU J, AKINDOLIE M S, FENG Y, et al. One-pot hydrothermal synthesis of NaLa(CO₃)₂ decorated magnetic biochar for efficient phosphate removal from water: Kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and reusability exploration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 1-10.
- [28] HUANG H-J, YUAN X-Z. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 991-998.
- [29] AGRAFIOI E, BOURAS G, KALDERIS D, et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101: 72-78.

[30] YIN X, XI M, LI Y, et al. Improvements in physicochemical and nutrient properties of sewage sludge biochar by the co-pyrolysis with organic additives[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 779: 1-12.

(责任编辑: 曲娜)

[31] HUANG H J, YANG T, LAI F Y, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 125: 61-68.

Fabrication of La-LBC_Z composites for phosphate removal: Adsorption performance and mechanism

WU Jiayu¹, LI Kai², SUN Xin², WANG Sheng¹, HE Lili¹, GAO Hong^{1,*}

1. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China; 2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China

*Corresponding author, E-mail: gaohong208@163.com

Abstract In order to realize the harmless and resource utilization of municipal sludge, distiller's grains-sludge based biochar (LBC_Z) was prepared by pyrolysis of distiller's grains and municipal sludge. La-modified distiller's grains-sludge based biochar (La-LBC_Z) was prepared by coprecipitating lanthanum (La) onto the surface of LBC_Z. The effects of modifier concentration, La-LBC_Z dosage, initial solution pH, and coexisting ions on phosphorus adsorption by La-LBC_Z were investigated. The corresponding adsorption mechanism was exposed by SEM-EDS, BET, XRD, FTIR, and XPS. The results showed that the adsorption effect of La-LBC_Z to phosphorus significantly increased (68.32 mg·g⁻¹) at 0.1 mol·L⁻¹ modifier concentration, which was six times that of unmodified biochar. The adsorption behavior of La-LBC_Z was consistent with the pseudo-second-order model and the Langmuir model, which indicated that above adsorption was the chemisorption on the monolayer. In addition, the pore structure of biochar was undeveloped, La was loaded on the biochar surface as hydroxides, and complexation reaction was the primary adsorption mechanism. After five adsorption-desorption cycles, La-LBC_Z exhibited a good recycling and phosphorus recovery performance, the remained adsorption capacity was 61.2 mg·g⁻¹, the adsorption rate was 87.79%, the desorption capacity was 52.65 mg·g⁻¹, and the desorption rate was 75.52%.

Keywords biochar; lanthanum modified; municipal sludge; phosphorus; adsorption; desorption