

La和Fe改性木芙蓉和龙牙花树枝粉对畜禽废水中磷的吸附

曾湊瑶, 张世熔, 王新月, 冯灿, 王亚婷

引用本文:

曾湊瑶, 张世熔, 王新月, 等. La和Fe改性木芙蓉和龙牙花树枝粉对畜禽废水中磷的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8): 1828-1836.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0167>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改性小麦壳对水溶液中Cd²⁺的吸附研究

梁东旭, 罗春燕, 周鑫, 陈红春, 程雨薇, 邓仕槐

农业环境科学学报. 2015(12): 2364-2371 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.12.016>

改性秸秆-Fe₃O₄复合材料对染料废水中亚甲基蓝的去除研究

李林璇, 廖云开, 范世锁

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1130-1141 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0993>

改性烟末生物质吸附剂对水中NO₃⁻的吸附特性与机理

康四军, 杨金辉, 杨斌, 谢水波, 王劲松, 黎传书

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 2014-2020 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0035>

玉米生物炭和改性炭对土壤无机氮磷淋失影响的研究

王静, 付伟章, 葛晓红, 郑书联, 薄录吉

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2810-2820 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0030>

Ce负载粉煤灰复合材料的制备、表征及其吸附应用

尹海洋, 李北罡

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 2005-2013 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1763>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

曾湊瑶, 张世熔, 王新月, 等. La和Fe改性木芙蓉和龙牙花树枝粉对畜禽废水中磷的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8): 1828–1836.

ZENG Qin-yao, ZHANG Shi-rong, WANG Xin-yue, et al. Adsorption of phosphorus in livestock wastewater by *Hibiscus mutabilis* L. and *Erythrina corallodendron* L. modified with La and Fe[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(8): 1828–1836.



开放科学 OSID

La和Fe改性木芙蓉和龙牙花树枝粉对 畜禽废水中磷的吸附

曾湊瑶¹, 张世熔^{1*}, 王新月¹, 冯灿¹, 王亚婷²

(1. 四川农业大学环境学院, 成都 611130; 2. 成都市环境保护科学研究院, 成都 610072)

摘要: 畜禽养殖废水中过量的磷排放易导致水体富营养化。为有效去除畜禽废水中的磷和对园林废弃物进行资源化利用, 本研究探讨La和Fe分别改性木芙蓉树枝粉(HM)和龙牙花树枝粉(EC)得到的4种材料(La-HM、La-EC、Fe-HM和Fe-EC)在不同投加量、溶液pH、吸附时间和初始磷浓度等条件下对模拟废水中磷吸附的影响。结果表明, 4种改性材料对模拟废水中磷的单位吸附量随投加量的增加呈指数或幂函数下降($P<0.05$); 随溶液pH的升高, La改性的两种材料对磷的吸附量呈先上升后下降趋势, Fe改性的两种材料则相应呈幂函数下降($P<0.05$)。它们的吸附动力学过程符合准二级动力学模型, 吸附等温线更适合用Freundlich模型拟合。4种改性材料对模拟废水中磷的理论最大吸附量分别为15.00、12.02、7.18 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和8.43 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对实际养猪废水中磷的吸附量为11.63~21.71 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 是未改性前的1.58~3.23倍。因此, La和Fe改性木芙蓉和龙牙花树枝粉是吸附畜禽废水中磷的潜在材料。

关键词: 树枝; 镧改性; 铁改性; 磷吸附; 废水处理

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)08-1828-09 doi:10.11654/jaes.2020-0167

Adsorption of phosphorus in livestock wastewater by *Hibiscus mutabilis* L. and *Erythrina corallodendron* L. modified with La and Fe

ZENG Qin-yao¹, ZHANG Shi-rong^{1*}, WANG Xin-yue¹, FENG Can¹, WANG Ya-ting²

(1. College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2. Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China)

Abstract: Excessive phosphorus discharge from livestock wastewater can easily lead to the eutrophication of waterbodies. In order to effectively remove phosphorus from livestock wastewater and recycle landscaping waste, powders of *Hibiscus mutabilis* L. and *Erythrina corallodendron* L. modified by lanthanum (La) and iron (Fe) (La-HM, La-EC, Fe-HM, and Fe-EC) were used to absorb phosphorus in a simulated wastewater under different dosages, solution pH, adsorption times, and initial phosphorus concentrations. The phosphorus adsorption capacities of the four modified materials in simulated wastewater decreased either in an exponential or power function with increasing dosages ($P<0.05$). The phosphorus adsorption capacities first increased and then decreased for the La-HM and La-EC materials, whereas they decreased in a power function for the Fe-HM and Fe-EC materials with increasing solution pH ($P<0.05$). The corresponding adsorption kinetic processes were in accordance with the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherms were more suited to the Freundlich model. The phosphorus theoretical maximum adsorption capacities of the La-HM, La-EC, Fe-HM, and Fe-EC in the simulated wastewater were 15.00, 12.02, 7.18 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, and 8.43 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The phosphorus adsorption capacities of lanthanum and iron modified materials in swine wastewater ranged from 11.63 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ to 21.71 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (i.e., 1.58~3.23 times those of the unmodified materials).

Keywords: branch powders; lanthanum-modified; iron-modified; phosphorus adsorption; wastewater treatment

收稿日期: 2020-02-19 录用日期: 2020-04-03

作者简介: 曾湊瑶(1999—), 女, 福建莆田人, 硕士研究生, 主要从事水体磷污染去除研究。E-mail: zengqy113@163.com

*通信作者: 张世熔 E-mail: rsz01@163.com

基金项目: 四川省重点研发项目(2019YFN0020)

Project supported: The Key Research and Development Program of Sichuan Province, China (2019YFN0020)

畜禽养殖废水是目前影响我国水环境安全的主要原因之一,废水中过量的磷易导致水体富营养化,造成水体缺氧和生物死亡^[1]。所以,去除废水中过量的磷有利于保护区域水环境的安全。同时,磷也是地球上生物的必需营养元素和有限的不可再生资源^[2]。因此,探讨畜禽养殖废水中磷的高效回收技术具有重要的实用价值。

常用去除或回收废水中磷的方法包括化学沉淀法、膜工艺法和吸附法等。化学沉淀法效率较高但易发生二次污染^[3];膜工艺法处理效率稳定但造价及运行成本较高且易产生膜污染^[4];吸附法凭借其处理工艺简单、成本较低、处理效率较高等优点被广泛应用于工程中^[5-6]。然而,该技术实施的关键是筛选出合适、经济且来源广泛的吸附材料。尽管已经开发出层状双氢氧化物^[7]、改性壳聚糖^[8]、活性炭^[9]等吸附效率较高的吸附材料,但由于成本较高,限制了它们在废水处理上的应用^[10]。因此,筛选来源广泛和成本低廉的生物质吸附材料受到研究者的高度关注^[11]。

农林和园林废弃生物质材料具有来源广泛、成本低廉、可再生等特点^[12],用于吸附废水中的磷后,可以作为肥料施用^[2,13]。由于其同时含有磷和有机碳,不仅可以补充土壤中的磷,还能补充土壤碳源。已有研究采用木屑、秸秆、玉米芯等农林废弃生物质作为吸附材料^[14]。然而,此类材料仅带有少量正电荷官能团(例如—NH₂),直接用于吸附磷的效率较低^[2,13]。有研究将生物质改性为阴离子交换剂以提高吸附能力,通过酸碱改性或高温煅烧增加生物质的表面积和孔隙率以增加吸附位点。例如Liu等^[15]通过接枝共聚法将富含纤维的生物质改性为高吸收树脂,Yirong等^[16]通过煅烧咸鸭蛋壳提高磷去除率。一些研究将La³⁺、Fe³⁺、Zn⁴⁺和Zr⁴⁺等阳离子通过改性引入吸附剂,以提高其对磷酸盐的吸附能力^[17]。其中,镧(La)和铁(Fe)对环境负效应小,价格相对便宜且有良好的化学及热稳定性,与磷酸盐之间具有较强的亲和力和高选择性,可以提供大量的配位点^[18]。例如:La改性沸石^[19]、海藻酸钠水凝胶微珠^[20]和Fe改性活性炭^[9]可以增强对磷酸盐的吸附性能。因此,采用La和Fe改性农林和园林废弃生物质材料可能成为潜在的磷吸附材料。

木芙蓉和龙牙花是我国南方地区常见的两种园林观赏植物,每年修剪产生的废弃枝条均需要处理。其枝条粉直接用于吸附废水中的磷效率较低。然而,采用La和Fe将其改性用于吸附废水中的磷还鲜见报道。本研究拟采用La和Fe改性木芙蓉和龙牙花两种

树枝粉作为吸附材料,通过SEM、XRD和FT-IR等表征手段观察其表面特征及官能团变化,评估改性材料在模拟磷废水中不同投加量、溶液pH、吸附时间和初始磷浓度对除磷能力的影响,研究其吸附动力学特征和吸附等温线以了解吸附过程。此外,通过验证其对畜禽废水中磷的吸附效果,为畜禽养殖废水中磷的去除和园林废弃物资源化利用提供依据。

1 材料和方法

1.1 材料准备

木芙蓉(*Hibiscus mutabilis* L., HM)和龙牙花(*Erythrina corallodendron* L., EC)树枝采自四川农业大学成都校区附近。经蒸馏水洗涤后于60℃环境下干燥,粉碎研磨后过60目筛备用。

畜禽废水取自四川省某养殖场的养猪废水,磷浓度为35.56 mg·L⁻¹, pH为8.19。

1.2 改性材料制备

改性吸附材料的制备分为预处理和改性两部分。

材料预处理:称取50 g木芙蓉(HM)和龙牙花(EC)树枝粉于锥形瓶中,与0.2 mol·L⁻¹ NaOH溶液混合,固液比为1:20,用牛皮纸密封并置于灭菌锅中,在121℃、0.1 MPa的环境下灭菌1 h,用去离子水冲洗至滤液为中性后于60℃烘箱中烘干。

材料改性:取15 g经预处理并干燥后的木芙蓉(HM)和龙牙花(EC)树枝粉于锥形瓶中进行改性,两种材料分别与0.2 mol·L⁻¹ LaCl₃和0.2 mol·L⁻¹ FeCl₃溶液按固液比1:20混合后置于振荡箱中,以160 r·min⁻¹的转速于25℃下连续振荡9 h,调节pH至9后继续振荡3 h,用去离子水冲洗直至滤液为中性后在60℃环境下烘干,粉碎,过60目筛,得到改性后的吸附材料La-HM、Fe-HM、La-EC和Fe-EC。

4种改性材料经强酸(HNO₃、HClO₄和HF)消解至澄清,上清液用0.45 μm微孔滤膜过滤后稀释一定倍数,采用ICP发射光谱仪(ICP,美国PerkinElmer公司)测定其La和Fe负载量。经测定,La-HM、Fe-HM、La-EC和Fe-EC中La和Fe的负载量分别为1.98%、1.41%、1.82%和1.33%。

1.3 材料表征

树枝粉改性前后采用扫描电子显微镜(SEM,日本Hitachi公司)测定表面形貌,采用X射线衍射仪(XRD,荷兰帕纳科公司)分析物质结构,采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国PerkinElmer公司)测定特征官能团。

1.4 模拟废水磷吸附的影响因素研究

称取定量的 La-HM、Fe-HM、La-EC 和 Fe-EC 于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 一定浓度的由 KH_2PO_4 配制的模拟废液,在 25 ℃ 环境下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速置于振荡箱中振荡一定时间,过滤后稀释一定倍数,并用钼锑抗分光光度法测定上清液中的磷浓度。试验重复 3 次,并取平均值。

(1)投加量对吸附效果的影响。La-HM、Fe-HM、La-EC 和 Fe-EC 的投加量分别为 0.025、0.05、0.075、0.10、0.15 g 和 0.20 g,磷浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 调节至 4,在 25 ℃、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下振荡 120 min。

(2)模拟废水初始 pH 对吸附磷的影响。La-HM、Fe-HM、La-EC 和 Fe-EC 的投加量均为 0.05 g,磷浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 将 pH 调节为 3、4、5、6、7 和 8,在 25 ℃、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下振荡 120 min。

(3)吸附动力学研究。La-HM、Fe-HM、La-EC 和 Fe-EC 投加量均为 0.05 g,磷浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 调节至 4,在 25 ℃、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下振荡,振荡时间分别为 30、60、90、120、180、240、360、480、600 min 和 720 min。

(4)吸附等温线研究。La-HM、Fe-HM、La-EC 和 Fe-EC 投加量均为 0.05 g,磷浓度分别稀释为 10、20、40、60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 调节至 4,在 25 ℃、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下振荡 120 min。

1.5 养猪废水磷吸附验证

养猪废水预处理。将养猪废水过滤,用 H_2SO_4 和 NaOH 将 pH 调至 4,磷浓度为 $35.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

吸附试验:准确称量 0.05 g 的 La-HM、Fe-HM、La-EC 和 Fe-EC 于 100 mL 锥形瓶中,加入预处理后的养猪废水 50 mL,在 25 ℃、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下连续振荡 4 h 后过滤,上清液中的磷浓度采用钼锑抗分光光度法测定。

1.6 数据处理

本试验按照公式(1)和公式(2)计算平衡后磷的吸附量和去除率。

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

$$R = 1 - \frac{C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为溶液初始磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为加入模拟废水的体积, L; m 为吸附材料投加量, g; R 为去除率, %。

吸附动力研究所获数据用准一级动力学模型[公式(3)]、准二级动力学模型[公式(4)]和叶维诺奇模型[公式(5)]拟合,探究吸附动力学过程。

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

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

$$Q_t = a + b \ln t \quad (5)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_t 为任意时刻 t 改性吸附材料对磷的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; a 和 b 分别为叶维诺奇模型常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

吸附等温线研究所获数据用 Langmuir[公式(6)]和 Freundlich[公式(7)]模型拟合吸附等温线。

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

$$Q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_m 为理论最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_a 为 Langmuir 模型常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k_f 为 Freundlich 模型常数; n 表示吸附强度。

全文试验数据均采用 SPSS 19.0 统计软件进行统计分析,并采用 Origin 8.0 进行绘图。采用单因素方差分析(One-way ANOVA)分析改性吸附材料在不同投加量和溶液初始 pH 下对磷吸附量的差异性,采用 LSD 法比较均值,当 $P < 0.05$ 时认为具有显著差异。

2 结果与分析

2.1 材料表征

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

木芙蓉树枝粉(HM)和龙牙花树枝粉(EC)经 La 和 Fe 改性后,微观表面变得断裂粗糙且不规则,表明改性破坏了内部结构(图1)。未改性前, HM 为平整的片状结构,表面均匀地分布着多孔洞。改性后, La-HM 部分孔洞消失。这可能是在改性过程中, La 形成沉淀负载在 HM 表面,能够增强与磷酸根的结合能力^[2]。Fe-HM 片状结构断裂,由未改性前的孔洞变为狭长的孔道。未改性前, EC 整体表面较为光滑。改性后, La-EC 整体结构坍塌,并形成孔洞。Fe-EC 呈粗糙的层状结构,表面构造较为紧致,褶皱区域增加。这可能扩大了接触面积,提高磷酸盐附着的可能性^[6]。

2.1.2 X 射线衍射仪(XRD)分析

根据改性前后的XRD图谱(图2),木芙蓉树枝粉(HM)、龙牙花树枝粉(EC)、La-HM、La-EC、Fe-HM和Fe-EC均在 2θ 为 15° 、 22° 和 34° 处出现衍射峰,是典型的纤维素I型晶型结构^[21]。相较于Fe-HM和

Fe-EC的XRD图谱,La-HM和La-EC的XRD图谱出现了更为明显的变化,且结晶度变高,这可能是因为La比Fe更容易负载。改性后,La和Fe主要以氧化物的形式存在于树枝粉表面。La-HM和La-EC主要在

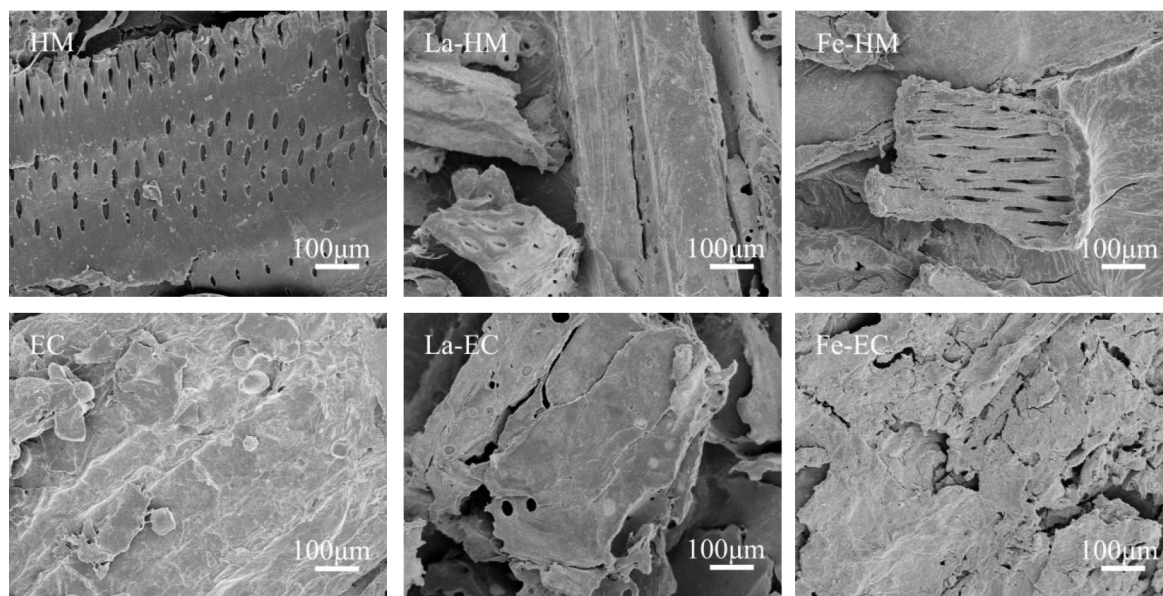


图1 HM和EC改性前后SEM图

Figure 1 SEM images of HM and EC before and after modification

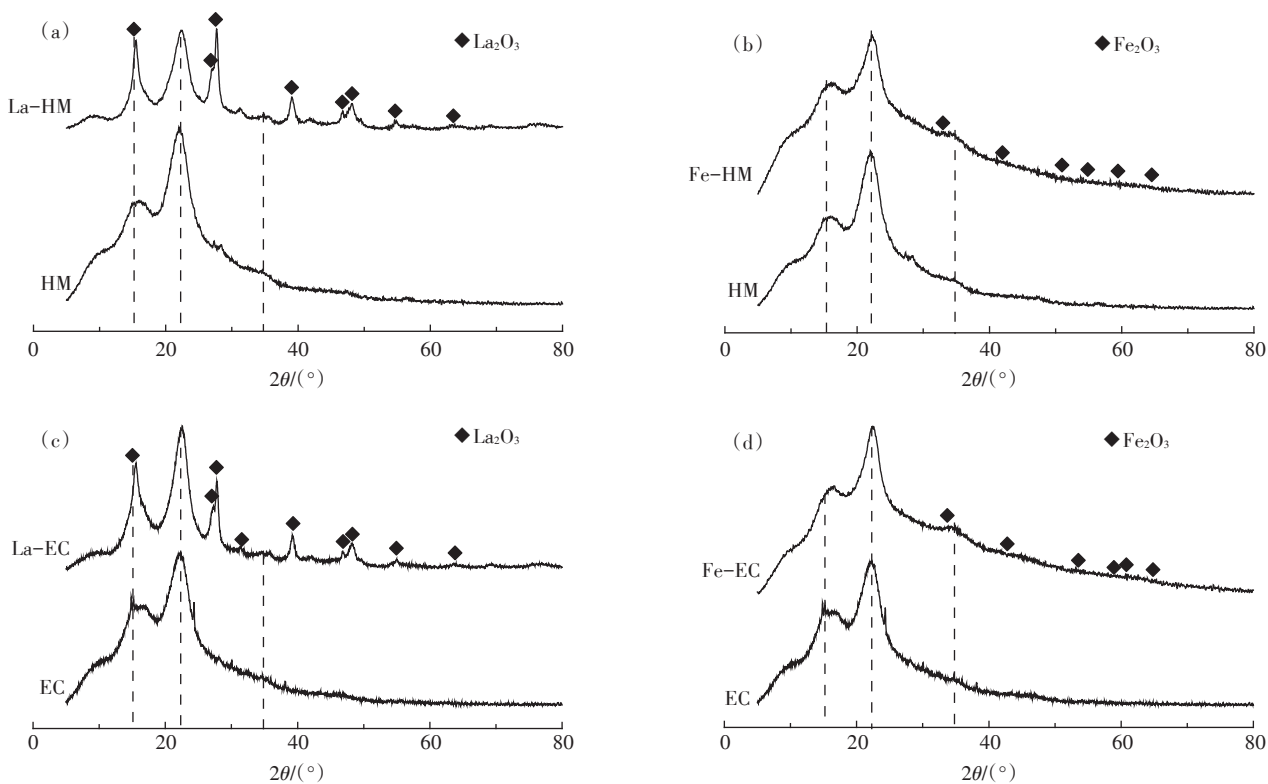


图2 HM和EC改性前后XRD图谱

Figure 2 XRD patterns of HM and EC before and after modification

15.52°、27.10°、27.79°、31.52°和48.44°出现La₂O₃的衍射峰,Fe-HM和Fe-EC主要在41.10°、54.17°、56.29°和62.50°出现Fe₂O₃的衍射峰,表明La和Fe已经成功负载于树枝粉表面。

2.1.3 傅里叶变换红外仪(FT-IR)分析

改性前后的6种吸附材料,特征吸收峰大致相似(图3)。在3 400 cm⁻¹处附近主要是由O—H伸缩振动产生的较宽谱峰^[22];在2 842~2 300 cm⁻¹处左右的吸收峰为甲基或亚甲基中的C—H拉伸振动而产生^[22];在1 738 cm⁻¹处左右的吸收峰由C=O振动引起;在1 640、1 510 cm⁻¹和1 410 cm⁻¹处附近为木质素中芳香族振动产生的特征吸收峰^[17];在1 250 cm⁻¹和1 059 cm⁻¹处左右可归属于C—OH伸缩振动产生的吸收峰^[23]。

对比改性前后的图谱,4种改性材料O—H、C—OH伸缩振动产生的吸收峰峰形均相应地变弱或变窄。3 400 cm⁻¹处羟基的特征吸收峰减弱的原因可能是La和Fe覆盖部分表面羟基基团,从而导致羟基总量下降;在1 250 cm⁻¹处附近,C—OH吸收峰减弱可能是La和Fe改性使其生成了C—La键和C—Fe键。然而,在1 059 cm⁻¹处,吸收峰的削弱可归因于La和Fe的负载形成了C—O—La配位键和C—O—Fe配位键^[23]。此外,改性后材料在1 738 cm⁻¹处的特征峰均消失,可能是由于La和Fe负载在木芙蓉树枝粉(HM)和龙牙花粉树枝粉(EC)上,与羧基配位形成螯合物。这一现象与氧化锆负载生产生物丁醇的工业残渣改性结果相似^[17]。La-HM、La-EC、Fe-HM和Fe-EC分别在436、439、478 cm⁻¹和521 cm⁻¹处产生新的特征吸收峰,推测可能是La—O键和Fe—O键的形成所导致

的^[20,24]。这表明La和Fe经过改性处理,已成功负载在树枝粉的表面。同时,La-HM和La-EC比Fe-HM和Fe-EC的特征吸收峰变化更为明显,可能是La比Fe更容易负载,这也与XRD分析结果一致(图2)。

2.2 影响改性树枝粉吸附磷的因素

2.2.1 投加量

吸附材料的投加量会影响吸附效果^[25]。随着投加量的增加,La-HM和La-EC对磷的单位吸附量呈指数下降(图4a, $P<0.05$),Fe-HM和Fe-EC对磷的单位吸附量则呈幂函数下降(图4a, $P<0.05$)。La-HM和La-EC对磷的去除率呈对数上升(图4b, $P<0.05$),Fe-HM和Fe-EC对磷的去除率呈线性上升(图4b, $P<0.05$)。这与聚乙烯醇/海藻酸钠水凝胶微珠负载氢氧化镧去除磷的变化趋势相似^[20]。其原因可能是随着投加量的增大,吸附位点增多,因而吸附率不断增长。当投加量增大到一定程度时,磷不足而无法占据吸附位点^[20],吸附率趋于平缓。当投加量为0.025 g时,4种改性材料吸附量均为最高,La-HM、La-EC、Fe-HM和Fe-EC对磷的吸附量分别为17.34、15.61、8.00 mg·g⁻¹和7.91 mg·g⁻¹。当吸附材料投加量增加至0.2 g时,La-HM和La-EC对磷的去除率均达到98%以上。

2.2.2 溶液pH

溶液pH影响着溶液中磷的存在形态和吸附材料表面的带电情况^[20]。当模拟废水的初始pH范围为3~8时,随着pH的不断升高,4种改性材料对磷的吸附呈不同的变化趋势(图5)。其中,La-HM和La-EC对磷的吸附量随pH的升高呈先上升后下降的趋势。这是因为当pH较低时,带负电荷的磷酸盐离子和带正电荷的La³⁺之间产生静电力^[5],从而提高吸附量。同时,

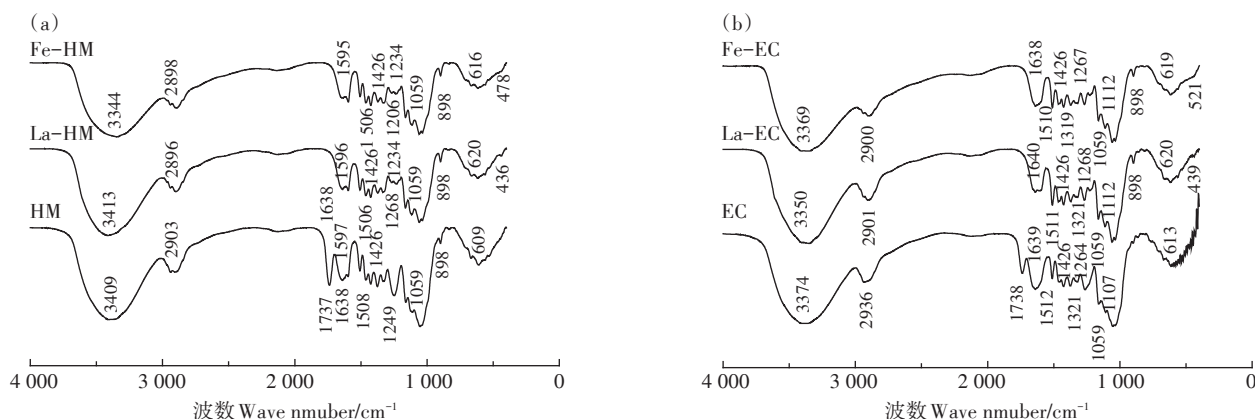


图3 HM和EC改性前后FT-IR图谱

Figure 3 FT-IR spectra of HM and EC before and after modification

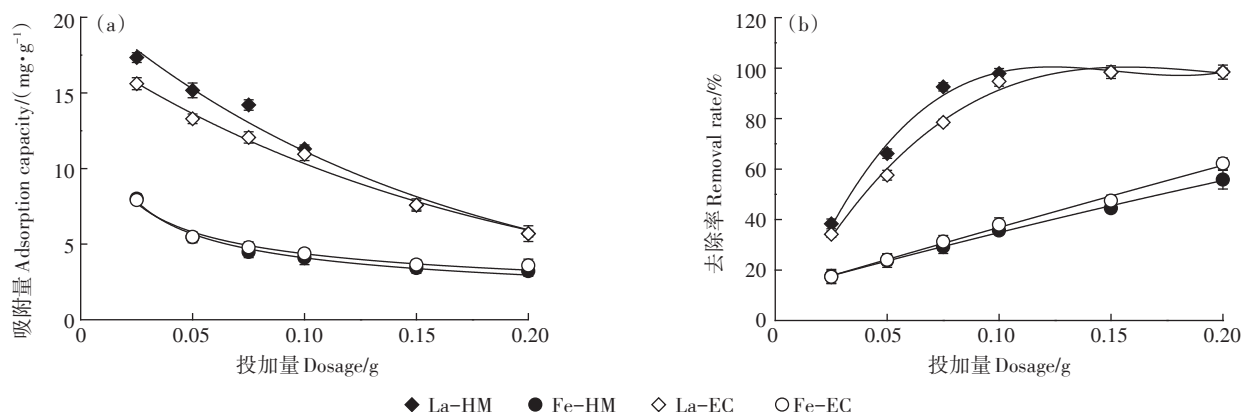
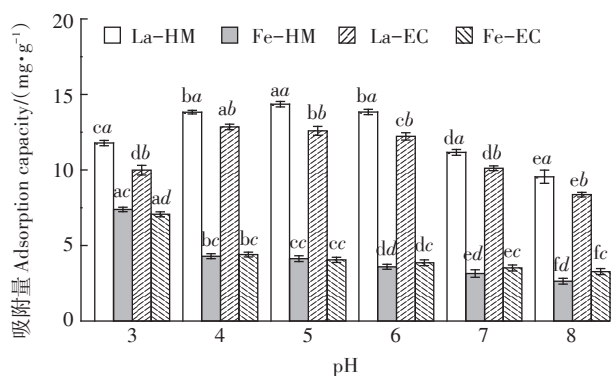


图4 4种改性材料不同投加量对吸附量及去除率的影响

Figure 4 Effects of different dosages of the four modified materials on adsorption capacities and removal rates

不同正体小写字母表明同一材料不同处理水平间吸附量具有显著差异 ($P < 0.05$), 不同斜体小写字母表示不同材料同一处理水平下吸附量具有显著差异 ($P < 0.05$)

The different roman lowercase letters indicate significant differences of adsorption capacities among treatments ($P < 0.05$), the different italic lowercase letters indicate significant differences among materials ($P < 0.05$)

图5 溶液pH值对4种改性材料在模拟废水中磷吸附量的影响

Figure 5 Effects of solution pH on phosphorus adsorption capacities of the four modified materials in simulated wastewater

磷酸盐离子与La基吸附剂之间存在的配体交换机制也可能增大吸附量。当溶液pH>6时,吸附材料对磷的吸附量下降。这可能是由于吸附材料表面的负电荷OH⁻增多,与磷酸盐竞争相同的吸附材料表面吸附活性中心,也可能与金属活性中心的脱质子化,导致对磷的吸附能力降低有关。这与掺杂纳米水合镧的磁性石墨烯随pH升高对磷的吸附量变化趋势相似^[5]。

Fe-HM和Fe-EC对磷的吸附量随初始pH的升高而呈幂函数显著下降 ($P < 0.05$)。其变化趋势与锆改性膨润土对磷吸附量随pH增加的变化趋势相似^[26]。溶液的初始pH值从3增加到8,溶液中H₂PO₄⁻的含量减少,HPO₄²⁻的含量增加,H₂PO₄⁻比HPO₄²⁻更有利于配体交换^[26]。同时,pH的升高使吸附材料表面

负电荷量逐渐增加,使磷酸盐离子与吸附材料表面产生静电斥力,进而导致磷的吸附量下降^[8]。因此,pH增加降低了改性材料对磷的吸附量。

2.3 吸附动力学特征

吸附平衡时间是评估吸附材料效率的重要指标之一^[17]。当吸附平衡时间从30 min增加至720 min时,4种改性材料对磷的吸附量均在短时间内趋于稳定并逐渐达到饱和(图6a)。其中,La-HM、La-EC、Fe-HM和Fe-EC分别在180、360、360 min和480 min达到吸附平衡时间。这可能是由于在吸附初期,改性材料提供了大量吸附位点,溶液中的磷酸根离子可以快速迁移至表面并附着。随着吸附位点的减少,反应速率逐渐减慢直至达到平衡。其中,La-HM相较于其他3种材料,处理磷的效果最为显著,且达到吸附饱和所需要的时间更短。La-EC对磷的影响在4种材料中仅次于La-HM,而Fe-HM和Fe-EC对磷的吸附量较低。这可能是因为相同的处理条件下,La比Fe更容易负载在树枝粉上,与XRD分析结果和FT-IR分析结果相符合(图2和图3)。

采用动力学模型拟合吸附动力学试验数据。准二级动力学模型(图6b)比准一级动力学模型和叶维诺奇模型能更好地描述4种改性材料对模拟废水中的磷吸附过程(R^2 均大于0.97,表1)。这表明该吸附过程以化学反应为主,与氢氧化镧-天然沸石复合材料吸附磷的动力学过程相似^[19]。同时,La-EC也可以用叶维诺奇模型较好地拟合,表明该材料具有能量分布不均匀的表面能^[27]。

2.4 吸附等温线

采用Langmuir模型和Freundlich模型探究4种改性树枝粉吸附磷的等温吸附特征^[17](图6c和图6d)。

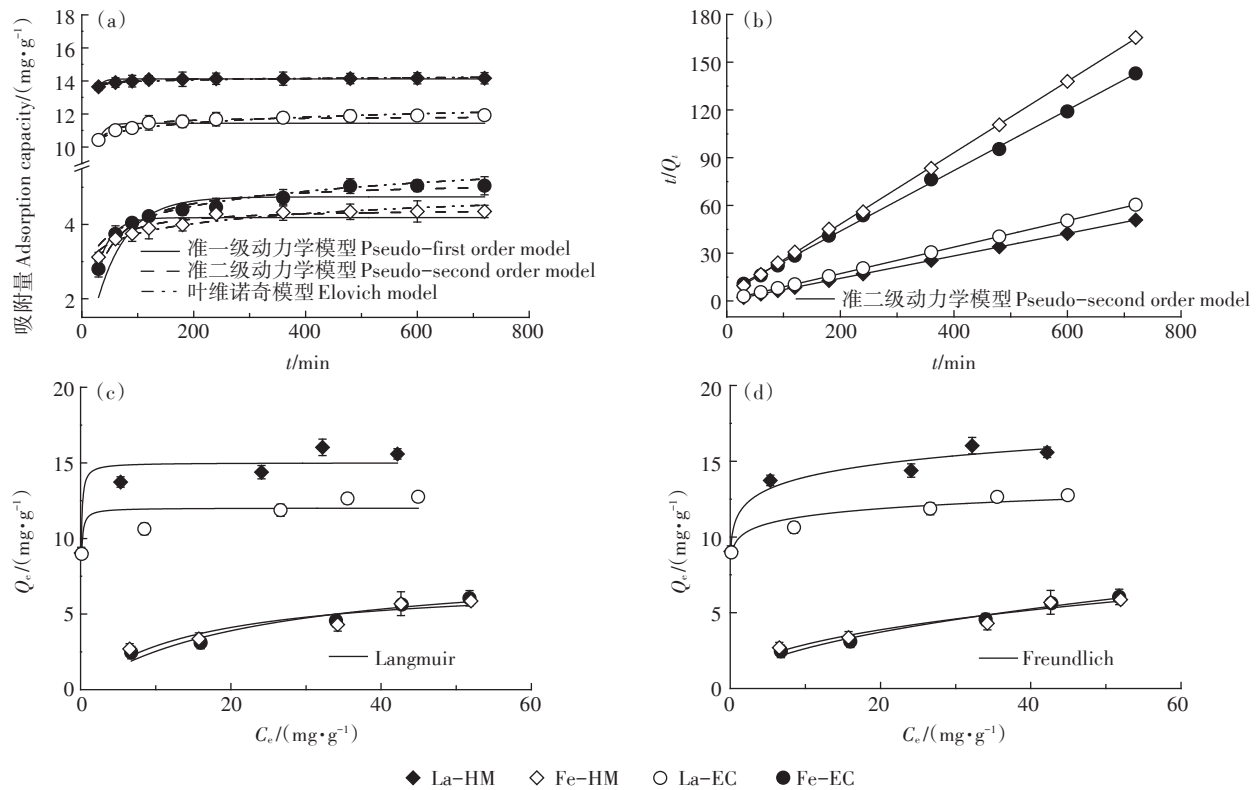


图6 4种改性材料吸附动力学模型和吸附等温线模型

Figure 6 Adsorption kinetic models and adsorption isothermal models of the four modified materials

表1 4种改性材料的吸附动力学模型部分拟合参数

Table 1 Adsorption kinetic models parameters of the four modified materials

改性材料 Modified materials	准一级动力学 Pseudo-first order model			准二级动力学 Pseudo-second order model			叶维诺奇模型 Elovich model		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	$a/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
La-HM	14.12	0.11	0.75	14.19	0.05	0.99	13.39	0.12	0.73
Fe-HM	4.18	0.04	0.74	4.43	0.02	0.97	1.97	0.39	0.92
La-EC	11.43	0.08	0.74	11.85	0.02	0.97	8.79	0.50	0.96
Fe-EC	4.74	0.02	0.70	5.18	0.01	0.97	1.50	0.56	0.92

表2给出了吸附等温线模型的部分参数。通过比较2种模型的可决系数 R^2 可知, Freundlich模型比Langmuir模型更适合拟合4种改性材料对磷的吸附过程。这表明在模拟废液初始磷浓度为10~60 $mg \cdot L^{-1}$ 时, La-HM、La-EC、Fe-HM和Fe-EC对磷存在多层吸附,并发生在非均匀表面上,这一现象与氧化锆负载生产物丁醇的工业残渣去除磷酸盐的等温吸附过程相似^[17]。此外,由Langmuir模型可知, La-HM、La-EC、Fe-HM和Fe-EC的理论最大吸附量分别为15.00、12.02、7.18 $mg \cdot g^{-1}$ 和8.43 $mg \cdot g^{-1}$,与La负载的多孔陶粒相比有较好的吸附效果^[28]。

2.5 改性树枝对养猪废水中磷的吸附潜力

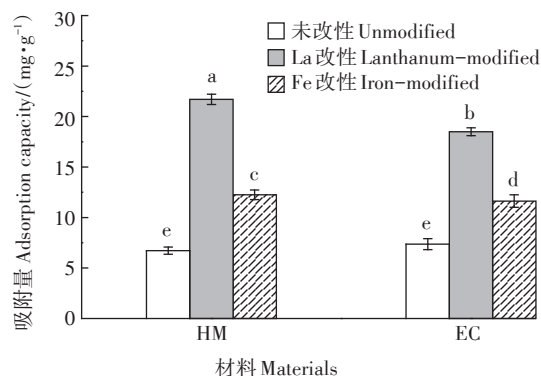
本研究对比了木芙蓉树枝粉(HM)和龙牙花树枝

表2 4种改性材料吸附等温线模型部分拟合参数

Table 2 Adsorption isothermal models parameters of the four modified materials

改性材料 Modified materials	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$k_a/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$1/n$	k_b	R^2
La-HM	15.00	16.65	0.87	0.08	11.40	0.95
Fe-HM	7.18	0.07	0.82	0.42	1.11	0.91
La-EC	12.02	19.01	0.64	0.06	9.83	0.91
Fe-EC	8.43	0.02	0.90	0.50	0.84	0.96

粉(EC)改性前后对实际养猪废水中磷去除的实际效果(图7),发现改性后的4种吸附材料对磷的去除率均显著增长($P<0.05$)。未改性时, HM和EC对养猪废



不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)

The different lowercase letters indicate significant differences among different treatments at $P < 0.05$

图7 改性前后的材料对畜禽废水中磷的吸附

Figure 7 Adsorption of phosphorus in livestock wastewater by unmodified and modified materials

水中磷的吸附量仅为 $6.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。改性后,La-HM、La-EC、Fe-HM 和 Fe-EC 对磷的吸附量分别为 21.71 、 18.50 、 $12.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $11.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是未改性前仅经水洗的清洁材料的 $1.58 \sim 3.23$ 倍。在投加量较低的情况下,明显高于同等废水浓度时改性赤泥对磷的吸附量及去除率^[29]。同时,在含有复杂组成成分的养猪废水中,La 改性比 Fe 改性后的树枝粉具有相对更强的抗干扰能力。因此,同为三价金属阳离子改性,La 改性的树枝粉在废水除磷方面的应用具有更大的潜力。此外,采用废弃的树枝作为吸附材料成本相对较低,经吸附后的材料是有机碳和磷化合物的载体,可用作土壤营养基质或磷肥,具有更高的经济价值。

3 结论

(1) 改性处理后木芙蓉和龙牙花树枝粉表面形貌发生变化,出现 La 和 Fe 相应的衍射峰和特征吸收峰,表明 La 和 Fe 已负载于木芙蓉和龙牙花树枝粉表面。

(2) 投加量和溶液 pH 对 4 种改性材料的吸附能力有较大的影响。当投加量为 0.2 g 时,La-HM 和 La-EC 对磷的去除率较好,均达到 98% 以上。改性树枝粉在酸性条件下对磷的吸附效果较好,在碱性条件下均有不同程度的减少。Fe-HM、Fe-EC、La-EC 和 La-HM 分别在 pH 为 3、3、4 和 5 时对磷的吸附量最大,分别为 7.39 、 7.06 、 $12.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $14.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 准二级动力学模型能更好地拟合 La 和 Fe 改性树枝粉对磷的吸附动力学过程,Freundlich 等温线模型能更好地拟合吸附等温过程。

(4) 经 La 和 Fe 改性后的吸附材料对实际养猪废水中磷的吸附量为 $11.63 \sim 21.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是未改性前的 $1.58 \sim 3.23$ 倍。

参考文献:

- [1] Sudiarto S I A, Renggaman A, Choi H L. Floating aquatic plants for total nitrogen and phosphorus removal from treated swine wastewater and their biomass characteristics[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 763–769.
- [2] Bacelo H, Pintor A M A, Santos S C R, et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122566.
- [3] Ren J, Li N, Wei H, et al. Efficient removal of phosphorus from turbid water using chemical sedimentation by FeCl_3 in conjunction with a starch-based flocculant[J]. *Water Research*, 2020, 170: 115361.
- [4] Yan T, Ye Y Y, Ma H M, et al. A critical review on membrane hybrid system for nutrient recovery from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 143–156.
- [5] Rashidi N H, Sereshti H, Zamiri A E, et al. Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene nanocomposite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 197: 265–274.
- [6] Zhang X N, Lin X Y, He Y, et al. Adsorption of phosphorus from slaughterhouse wastewater by carboxymethyl konjac glucomannan loaded with lanthanum[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119: 105–115.
- [7] Qiao W C, Bai H, Tang T H, et al. Recovery and utilization of phosphorus in wastewater by magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn-Al-Fe-La}$ layered double hydroxides (LDHs)[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 577: 118–128.
- [8] 付军, 范芳, 李海宁, 等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠: 一种环境友好型除磷吸附剂[J]. *环境科学*, 2016, 37(12): 4882–4890.
- FU Jun, FAN Fang, LI Hai-ning, et al. Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB): An environmental friendly sorbent for phosphate removal[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(12): 4882–4890.
- [9] Braun J C A, Borba C E, Godinho M, et al. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 751–763.
- [10] Jiang Y H, Li A Y, Deng H, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 276: 183–189.
- [11] Jia Z G, Li Z Y, Ni T, et al. Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass (*Cortaderia selloana* flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 229: 285–292.
- [12] Cao L C, Zhang C, Chen H H, et al. Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: State-of-the-art review and future prospects[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 1184–1193.
- [13] 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.
- [14] Dai Y J, Sun Q Y, Wang W S, et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review[J]. *Chemosphere*, 2018, 211:235-253.
- [15] Liu J, Su Y, Li Q, et al. Preparation of wheat straw based superabsorbent resins and their applications as adsorbents for ammonium and phosphate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143:32-39.
- [16] Yirong C, Vauris L. Wasted salted duck eggshells as an alternative adsorbent for phosphorus removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(6):103443.
- [17] Zong E M, Liu X H, Jiang J H, et al. Preparation and characterization of zirconia-loaded lignocellulosic butanol residue as a biosorbent for phosphate removal from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387:419-430.
- [18] 刘小宁, 贾博宇, 申锋, 等. 金属元素改性生物质炭应用于磷酸盐吸附的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11):2375-2386.
- LIU Xiao-ning, JIA Bo-yu, SHEN Feng, et al. Research progress of metal-modified biochar for phosphate adsorption[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11):2375-2386.
- [19] 林建伟, 王虹, 詹艳慧, 等. 氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用[J]. 环境科学, 2016, 37(1):208-219.
- LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui, et al. Adsorption of phosphate by lanthanum hydroxide/natural zeolite composites from low concentration phosphate solution[J]. *Environmental Science*, 2016, 37:208-219.
- [20] Zhou A J, Zhu C, Chen W W, et al. Phosphorus recovery from water by lanthanum hydroxide embedded interpenetrating network poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel beads[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 554:237-244.
- [21] Lethesh K C, Evjen S, Venkatraman V, et al. Highly efficient cellulose dissolution by alkaline ionic liquids[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229:115594.
- [22] 刘香玉, 孙娟, 赵朝成, 等. CTAB改性膨润土制备及其对海洋溢油的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1):68-78.
- LIU Xiang-yu, SUN Juan, ZHAO Chao-cheng, et al. Preparation of CTAB modified bentonites and its adsorption properties of marine oil spill[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(1):68-78.
- [23] 胡家朋, 吴代赦, 刘瑞来, 等. 羟基镧改性树脂的制备及其对氟离子的吸附[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(5):237-241.
- HU Jia-peng, WU Dai-she, LIU Rui-lai, et al. Hybrid adsorbent made from the modified D101 resin by lanthanum hydroxide and its adsorptive trend to the fluoride ions[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2016, 16(5):237-241.
- [24] 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(hydr)oxide crystallinity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387:124193.
- [25] 胡小莲, 唐婉莹, 何世颖, 等. 四氧化三铁/聚乙烯亚胺纳米颗粒的制备及除磷性能的研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(11):4129-4138.
- HU Xiao-lian, TANG Wan-ying, HE Shi-ying, et al. Preparation of Fe_3O_4 /polyethyleneimine and its application for phosphate adsorption[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(11):4129-4138.
- [26] Lin J W, Jiang B H, Zhan Y H. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217:183-195.
- [27] Rathod M, Mody K, Basha S. Efficient removal of phosphate from aqueous solutions by red seaweed, *Kappaphycus alvarezii*[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84:484-493.
- [28] 石稳民, 付有为, 许智, 等. 镧负载多孔陶粒用于低浓度含磷废水的处理[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(11):110-114.
- SHI Wen-min, FU You-wei, XU Zhi, et al. Treatment of wastewater containing low concentration of phosphate by lanthanum doped porous ceramics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41:110-114.
- [29] 刘逸洲, 刘方, 杨爱江, 等. 改性赤泥对养殖废水中氮磷和溶解性有机物的去除效果[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(2):13-16.
- LIU Yi-zhou, LIU Fang, YANG Ai-jiang, et al. Removing effects of the activated red mud on the N-& P-dissolved organic matters in the farming sewage[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 13(2):13-16.