

## La改性羊粪生物炭吸附水体磷酸盐特性研究

冯弋洋, 罗元, 何秋平, 谢坤, 张克强, 沈仕洲, 王凤

引用本文:

冯弋洋, 罗元, 何秋平, 等. La改性羊粪生物炭吸附水体磷酸盐特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2380–2386.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0417>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 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

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1828–1836 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0167>

### 金属元素改性生物质炭应用于磷酸盐吸附的研究进展

刘小宁, 贾博宇, 申锋, 漆新华

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2375–2386 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1001>

### 载镧生物质炭吸附水体中As(V)的过程与机制

冯彦房, 薛利红, 杨棋, 刘杨, 段婧婧, 何世颖, 杨林章

农业环境科学学报. 2015, 34(11): 2190–2197 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.11.022>

### 改性烟末生物质吸附剂对水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>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>

### 不同热解温度生物炭对Pb(II)的吸附研究

刘杰, 施胜利, 贾月慧, 高凡, 梁琼, 苏世鸣, 杨建军, 曾希柏, 王滔

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2586–2593 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0900>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

冯弋洋, 罗元, 何秋平, 等. La改性羊粪生物炭吸附水体磷酸盐特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2380–2386.

FENG Yi-yang, LUO Yuan, HE Qiu-ping, et al. Adsorption of phosphate from water by La-modified sheep manure biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2380–2386.



开放科学 OSID

# La改性羊粪生物炭吸附水体磷酸盐特性研究

冯弋洋<sup>1,2,3</sup>, 罗元<sup>2,3</sup>, 何秋平<sup>2,3</sup>, 谢坤<sup>2,3</sup>, 张克强<sup>2,3</sup>, 沈仕洲<sup>2,3</sup>, 王凤<sup>2,3\*</sup>

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 农业农村部大理农业环境科学观测实验站, 云南 大理 671004)

**摘要:**为研发原料来源广泛和吸附性能高的磷酸盐吸附剂,在400、500、600℃和700℃高温热解法制备羊粪生物炭基础上,采用浸载法进行La改性,得到高效脱磷的La改性新材料。结果表明,500℃热解温度的La改性羊粪生物炭吸附性能最佳,Langmuir方程拟合的最大吸附量为 $56.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,达到或优于农林秸秆生物炭吸附水平。通过等温吸附方程和动力学方程推测吸附行为是单分子层的化学吸附。新材料在磷酸盐初始浓度小于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随浓度增加吸附量快速增大。即便溶液pH值在3~11较大范围内变动,新材料对磷酸盐去除能力仍然很高。通过表征分析表明材料吸附磷酸盐的机理主要为配体交换。本研究为羊粪的资源化利用提供了一种新方法,该方法制备工艺简单,获得的材料吸附量高达 $58.33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,为同类生物炭材料的制备提供一定的参考。

**关键词:**La改性;生物炭;吸附;脱磷

中图分类号:X52;TQ424 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)10-2380-07 doi:10.11654/jaes.2020-0417

## Adsorption of phosphate from water by La-modified sheep manure biochar

FENG Yi-yang<sup>1,2,3</sup>, LUO Yuan<sup>2,3</sup>, HE Qiu-ping<sup>2,3</sup>, XIE Kun<sup>2,3</sup>, ZHANG Ke-qiang<sup>1,3</sup>, SHEN Shi-zhou<sup>1,3</sup>, WANG Feng<sup>2,3\*</sup>

(1. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Dali Agro-Environmental Science Station, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Dali 671004, China)

**Abstract:** In order to develop a phosphate adsorbent with a wide range of raw materials and a high adsorption performance, a new La-modified material with a high dephosphorization efficiency was obtained on the basis of the preparation of fecal biochar by pyrolysis at 400, 500, 600 °C, and 700 °C. The results showed that the adsorption capacity of La-modified sheep manure biochar was  $56.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , which reached or was greater than those of agricultural and forestry straw biochar. An isotherm adsorption equation and kinetic equation were used to infer that the adsorption behavior was the chemisorption of a single molecular layer. When the initial concentration of phosphate was less than  $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , the adsorption capacity of the new material increased rapidly with the increase in concentration. Even if the pH value of the solution changed in a large range from 3 to 11, the phosphate removal ability of the new material was still very high. The results showed that the mechanism of phosphate adsorption was mainly ligand exchange. This study provides a new method for the resource utilization of sheep manure. The preparation process of this method is simple and the adsorption capacity of the material is as high as  $58.33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , which can provide a reference for the preparation of fecal biochar materials.

**Keywords:** lanthanum modified; biochar; adsorption; phosphorus removal

收稿日期:2020-04-14 录用日期:2020-07-14

作者简介:冯弋洋(1999—),女,四川成都人,硕士研究生,从事农业面源污染防治研究。E-mail:f654321123@vip.qq.com

\*通信作者:王凤 E-mail:wangfeng\_530@163.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0800403);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(C2112060302008086)

Project supported: National Key R&D Program of China(2017YFD0800403); Special Project for Basic Scientific Research Business Expenses of Central Public Welfare Research Institutes(C2112060302008086)

La是一种对磷酸盐亲和力强、化学性质稳定、在自然界中储量丰富的稀土元素<sup>[1-4]</sup>。20世纪90年代以来,La吸附磷酸盐已经在全球200多个水体中取得实际应用<sup>[5-6]</sup>。然而,直接应用La脱除磷也存在利用率低、回收困难等问题<sup>[7-8]</sup>。生物炭是生物质在缺氧条件下通过热化学转化得到的固态产物,具有制备简单、成本低廉等特性,可用于土壤改良。生物炭能分散体系,避免形成金属团聚体<sup>[9-10]</sup>,同时相比人工合成材料在生产成本和最终处理方面更有优势,极适合作为La材料吸附载体<sup>[11]</sup>。近年来也已报道了一些关于La改性生物炭吸附水体磷酸盐的研究,如蔗糖生物炭<sup>[10]</sup>、菠萝皮生物炭<sup>[12]</sup>、橡木生物炭<sup>[13]</sup>、竹子生物炭<sup>[14]</sup>、稻草生物炭<sup>[15]</sup>、稻壳生物炭<sup>[16]</sup>等。这些研究中La改性生物炭对磷的吸附表现出较优异的性能及较广的pH适应范围。但现有研究大都存在制备工艺复杂、材料本身磷含量高、La的游离量未探究、吸附机理未进一步明确等问题。

有研究发现羊粪中N和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量均显著低于其他畜禽粪便<sup>[17]</sup>,因此用作吸附剂不易对环境产生二次N、P污染。且对羊粪生物炭理化性质的探究也发现,羊粪生物炭热解产率高,比表面积、孔容和孔径大,且高温热解时具有很强的碱性<sup>[18-19]</sup>,有利于金属大量负载。同时,我国畜禽粪便年产量约为40亿t,其中羊粪约2.5亿t<sup>[20]</sup>,大量粪便成为农业面源污染的重要来源,将粪便制成生物炭等专用材料能为粪便资源化利用提供突破方向。

本文拟以La为改性剂,以羊粪生物炭为载体,优化羊粪生物炭制备条件,并通过热力学试验和动力学试验等分析其吸附性能,通过表征手段探究其形貌、La游离量及吸附机理,为La改性羊粪生物炭脱除水体磷酸盐应用提供理论依据,也为畜禽粪便资源化利用提供新方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

主要设备:箱式马弗炉(SXZF-2.5-10,杭州蓝天仪器有限公司)、双光束紫外可见分光光度计(TU-1901,北京谱析通用仪器有限公司)。

主要试剂:七水合氯化镧(上海麦克林生化科技有限公司)、磷酸二氢钾(天津市福晨化学试剂厂)、盐酸(重庆川东有限公司)、氢氧化钠(重庆川东有限公司),以上试剂均为分析纯。用去离子水配制溶液,电阻率为18.2 MΩ·cm。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 La改性羊粪生物炭的制备

试验在农业农村部大理农业科学实验站开展,供试羊粪收集自云南省大理州,山羊品种为纯黑短毛山羊,将羊粪晒干后研磨,过20目筛备用。La改性生物炭制备工艺如下:(1)热解。将过筛后的羊粪置于坩埚中铺满,分别设定400、500、600℃和700℃热解2 h,制成羊粪生物炭。(2)清洗。将制成的羊粪生物炭研磨过60目筛,称取10.0 g放入1 L烧杯中,加入1 mol·L<sup>-1</sup>盐酸500 mL搅拌均匀后静置30 min,过0.45 μm微孔滤膜抽滤,酸洗重复3次。加入1 L去离子水搅拌均匀后静置30 min,过0.45 μm微孔滤膜抽滤,水洗重复3次,清洗后的羊粪生物炭在105℃下烘干至恒质量。(3)浸载。称量羊粪生物炭10.0 g放入500 mL烧杯中,加入0.5 mol·L<sup>-1</sup>氯化镧溶液500 mL,搅拌均匀后静置30 min,过0.45 μm微孔滤膜抽滤,浸载重复3次。调节pH=10,在105℃温度下烘干至恒质量。获得400、500、600℃和700℃La改性羊粪生物炭,命名为BC-La400、BC-La500、BC-La600和BC-La700。

#### 1.2.2 吸附热力学试验

分别称量0.1 g BC-La400、BC-La500、BC-La600和BC-La700各8份于100 mL锥形瓶中,依次加入10、25、50、75、100、150、200、250 mg·L<sup>-1</sup>的KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液50 mL(pH=7)。将锥形瓶放入转速为180 r·min<sup>-1</sup>恒温振荡培养箱中振荡24 h,温度设置为25±0.5℃。振荡结束后取上清液过0.45 μm微孔滤膜,测定溶液中磷浓度。不同浓度KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液分别设置3次重复。

应用Langmuir和Freundlich等温吸附方程对试验数据进行拟合。

$$\text{Langmuir等温吸附方程: } q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$\text{Freundlich等温吸附方程: } q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

式中: $q_e$ 为单位质量的吸附剂在达到吸附平衡时的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $q_{\max}$ 为最大吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $C_e$ 为平衡时磷的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $K_L$ 、 $K_F$ 和 $n$ 均为常数。

#### 1.2.3 吸附动力学试验

分别称取0.1 g BC-La400、BC-La500、BC-La600和BC-La700各9份于100 mL锥形瓶中,依次加入50 mg·L<sup>-1</sup>的KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液50 mL(pH=7),将锥形瓶放入转速为180 r·min<sup>-1</sup>恒温振荡培养箱振荡,温度设置为25±0.5℃。9份锥形瓶分别在振荡10、30、60、120、180、240、480、720、1 440 min时取上清液过0.45 μm

微孔滤膜,测定溶液中的磷浓度。不同取样时间分别设置3次重复。

应用准一级动力学方程和准二级动力学方程对试验数据进行拟合。

准一级动力学方程: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$

准二级动力学方程: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

式中: $q_t$ 为 $t$ 时间内的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_e$ 为单位质量的吸附剂在达到吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$ 为吸附时间,min; $k_1$ 和 $k_2$ 均为常数。

#### 1.2.4 磷酸盐溶液pH值对吸附量的影响

称取0.1 g BC-La500材料9份于100 mL锥形瓶中,分别加入pH值为3、4、5、6、7、8、9、10、11的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液50 mL。将锥形瓶放入转速为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡培养箱中振荡24 h,温度设置为 $25 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。振荡结束后取上清液过 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 微孔滤膜,测定溶液中的磷浓度。不同pH梯度分别设置3次重复。

溶液中的磷浓度测定采用钼锑抗分光光度法,样液经过硫酸钾消解,显色后在700 nm波长下测定磷含量,仪器检出限为 $0.02 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,标准偏差近似为0。

#### 1.2.5 生物炭表征

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Sigma 500, Zeiss, Germany)在低电压状态下使用二次电子和背散射电子观察吸附剂形貌,通过等离子光谱仪(ICP-OES, 安捷伦 730, USA)浓硝酸消解后测定La含量,通过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Fisher Nicolet Is10, USA)在波数为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 记录吸附剂红外光谱图,通过X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE, Germany)在 $5^\circ \sim 85^\circ$ 广角衍射分析衍射图谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭形貌及La负载率分析

图1为BC-La500负载La前后形貌场发射扫描电镜图,从图中可以看出,负载La之前的生物炭呈疏松多孔结构,负载La之后生物炭表面孔道几乎完全被La填补,且有部分La以颗粒状均匀负载于生物炭表面。根据ICP-OES测试结果,吸附前生物炭上La的负载量为 $770.932 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,负载率为77.09%,吸附后La在溶液中的游离量为 $32.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,游离率仅为0.21%,说明该材料制备过程中能在一定程度上提高La的利用率,避免浪费,且La在吸附过程中能稳定地

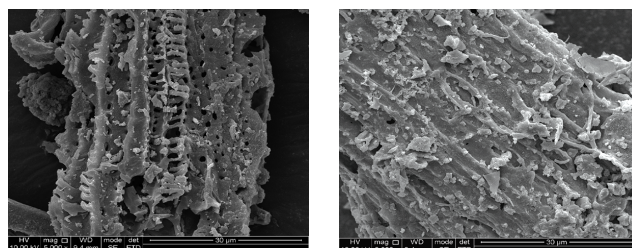


图1 BC-La500负载La前后形貌场发射扫描电镜图

Figure 1 Field emission scanning electron microscopy of the morphology of BC-La500 before and after La loading

负载于生物炭表面,避免了La游离在水溶液中造成回收困难及产生二次污染等问题<sup>[7-8]</sup>。

### 2.2 FTIR及XRD分析

图2为BC-La500负载La前、负载La后及吸附磷酸盐后的FTIR图,所有样品在 $3\,400$ 、 $2\,927$ 、 $1\,590$ 、 $787 \text{ cm}^{-1}$ 出现共同特征吸收峰,分别属于 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{CH}$ 伸缩振动<sup>[4,12,21-23]</sup>。 $1\,049 \text{ cm}^{-1}$ 归属于 $\text{PO}_4^{3-}$ 基团的 $\text{P}-\text{O}$ 不对称拉伸振动, $610 \text{ cm}^{-1}$ 和 $535 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰值归属于 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 的弯曲振动<sup>[23]</sup>,这在磷酸盐吸附前后都有观察到,区别在于,磷酸盐吸附后峰值强度增加,表明磷酸盐已成功吸附到材料上。另外, $690 \text{ cm}^{-1}$ 和 $467 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来源于 $\text{La}-\text{O}$ 的伸缩振动<sup>[10]</sup>。吸附后 $3\,400 \text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{La}-\text{OH}$ 的 $-\text{OH}$ 振动峰值减弱但并未消失,可能是由于 $-\text{OH}$ 与部分磷酸盐交换<sup>[23-24]</sup>。以上结果分析表明,吸附过程中 $-\text{OH}$ 确实与 $\text{PO}_4^{3-}$ 发生了配体交换,但 $\text{PO}_4^{3-}$ 仅部分取代了 $-\text{OH}$ 。图3为BC-La500吸附磷酸盐前后的XRD图,通过jade 6.5进行物相检索,表明吸附前La在生物炭表面主要以 $\text{LaO}$ (PDF卡片号04-007-4019)形式存在,吸附后La在生物炭表面主要以 $\text{LaPO}_4$ (PDF卡片号01-073-0188)形式存在。XRD结果也

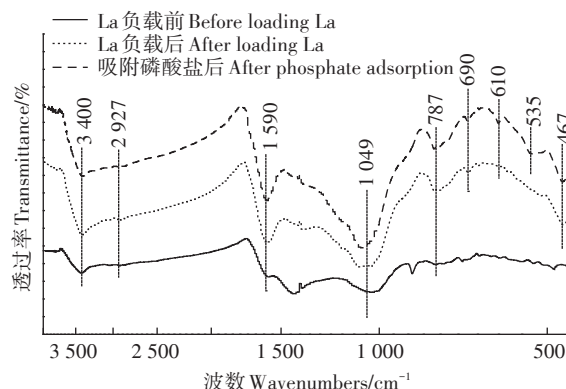


图2 BC-La500 FTIR图

Figure 2 FTIR diagram of BC-La500

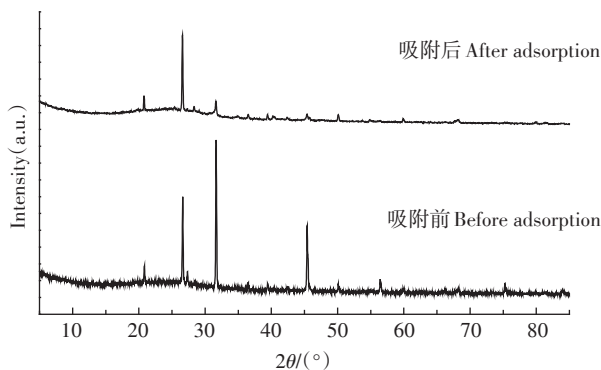


图3 BC-La500 XRD图

Figure 3 XRD diagram of BC-La500

证明吸附过程中—OH确实与 $\text{PO}_4^{3-}$ 发生了配体交换。

### 2.3 制备工艺对磷酸盐吸附量的影响

La改性羊粪生物炭热解温度对磷酸盐吸附量的影响见图4。随磷酸盐初始浓度升高,La改性羊粪生物炭吸附量提高,并且在较低浓度范围升高磷酸盐浓度导致吸附量提高更多,如BC-La500在 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐浓度条件下吸附量比 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加99.12%,而BC-La500在 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐浓度条件下吸附量仅比 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加17.36%。表明在磷酸盐浓度低时,材料能将溶液中的磷完全吸附,随着浓度升高,吸附逐渐饱和。相同磷酸盐初始浓度下,吸附量依次为 $\text{BC-La500} > \text{BC-La600} > \text{BC-La400} > \text{BC-La700}$ ,表明 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下热解制备的羊粪生物炭吸附性能最佳。 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围制备的小麦秸秆生物炭<sup>[25]</sup>和 $300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围制备的La改性橡树锯末生物炭<sup>[13]</sup>也都证实过高或过低的热解温度都不利于 $\text{PO}_4^{3-}$ 吸附,适宜的温度使生物炭比表面积增大,能够为

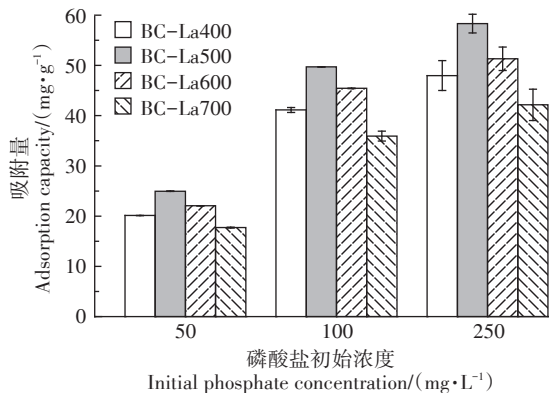


图4 不同热解温度的La改性羊粪生物炭吸附磷酸盐容量

Figure 4 Adsorption of phosphate on La-modified sheep manure biochar at different pyrolysis temperatures

$\text{La}^{3+}$ 提供更大的负载面积。

### 2.4 磷吸附等温曲线

La改性羊粪生物炭对磷酸盐的吸附等温曲线见图5。各温度热解的La改性羊粪生物炭对水中磷的吸附量与平衡时磷的浓度均呈正相关。Langmuir方程对La改性羊粪生物炭吸附磷具有更好的拟合度(表1),拟合系数 $R^2$ 均大于0.92, Freundlich方程拟合系数 $R^2$ 在0.70~0.90,表明La改性羊粪生物炭对磷的吸附行为是单分子层的化学吸附<sup>[26-27]</sup>。

此外, Langmuir方程发现BC-La500对磷酸盐吸附量最大,最大吸附量达 $56.35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与实测最大吸附量 $58.33\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 接近,表2列举了其他文献中La改性农林废弃物生物炭的最大吸附量值。从表中可以看出,本研究吸附量达到甚至超过了已有的La改性蔗糖及秸秆类生物炭材料,且已接近吸附量较高的竹子生物炭。Freundlich方程中斜率 $1/n$ 为反映吸附难易程度的指标,当 $1/n$ 为0.1~0.5表明易吸附,当 $1/n > 2$ 时表明难吸附<sup>[28]</sup>,本试验制备的La改性羊粪生物炭 $0.1 < 1/n < 0.25$ ,表明其对磷的吸附属于易吸附过程。

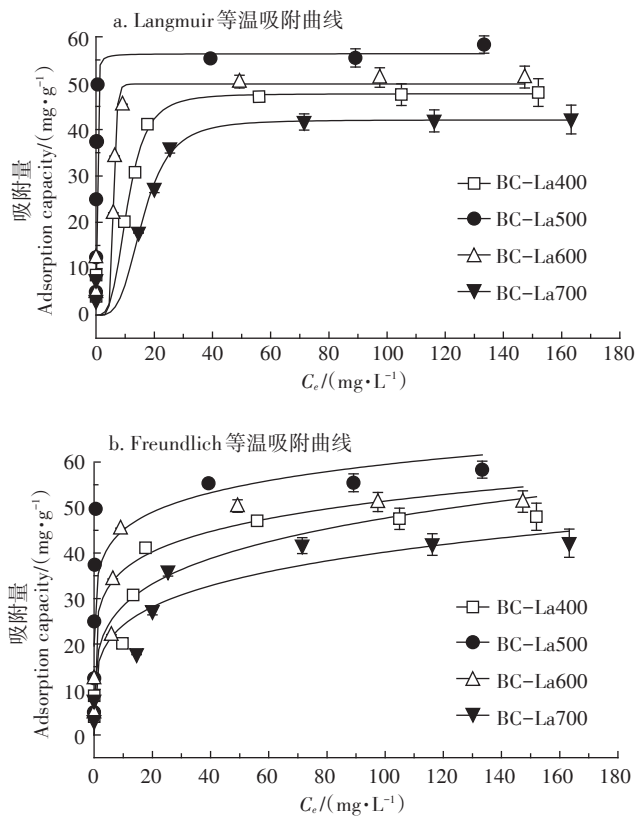


图5 等温吸附方程拟合曲线

Figure 5 Isothermal adsorption equation fitting curves

表1 La改性羊粪生物炭对磷的吸附等温式的拟合参数  
Table 1 Fitting parameters of adsorption isotherm for phosphorus by La-modified sheep manure biochar

| 温度<br>Temperature/<br>℃ | Langmuir 方程<br>Langmuir equation         |       |         | Freundlich 方程<br>Freundlich equation |       |         |
|-------------------------|------------------------------------------|-------|---------|--------------------------------------|-------|---------|
|                         | $q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $K_L$ | $R^2$   | $K_F$                                | $1/n$ | $R^2$   |
| 400                     | 47.71                                    | 6.66  | 0.942 7 | 16.93                                | 0.22  | 0.894 8 |
| 500                     | 56.35                                    | 8.76  | 0.988 7 | 34.12                                | 0.12  | 0.707 2 |
| 600                     | 49.82                                    | 7.76  | 0.951 2 | 25.53                                | 0.15  | 0.793 0 |
| 700                     | 42.07                                    | 6.23  | 0.920 5 | 14.49                                | 0.22  | 0.900 0 |

表2 La改性农林废弃物生物炭材料吸附量对比  
Table 2 Comparison of adsorption capacity of La-modified agricultural and forestry wastes biochar materials

| 原料<br>Materials | 反应温度<br>Temperature/℃ | 最大吸附量<br>$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | 参考文献<br>References |
|-----------------|-----------------------|----------------------------------------------|--------------------|
| 蔗糖              | 25                    | 13.3                                         | [10]               |
| 稻壳              | 25                    | 45.62                                        | [16]               |
| 稻草              | 25                    | 55.389                                       | [15]               |
| 羊粪              | 25                    | 58.33                                        | 本研究                |
| 竹子              | 25                    | 60.24                                        | [14]               |

2.5 磷吸附动力学曲线

La改性羊粪生物炭对磷酸盐吸附动力学曲线见图6。各材料随吸附时间增加吸附量快速增加随后趋于稳定,在180 min以内吸附速率较快,180 min以后随时间增加吸附速率较慢或趋于稳定。准二级动力学方程拟合系数均优于准一级动力学方程拟合系数(表3),与La改性磁性菠萝生物炭<sup>[12]</sup>和La改性橡树锯末生物炭<sup>[13]</sup>结果类似。由准二级动力学方程拟合得到平衡吸附量 $q_e=26.55\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与试验相同条件下的吸附量 $24.96\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 接近,准二级动力学吸附模型更适合描述La改性羊粪生物炭对磷的动力学吸附过程,表明La改性羊粪生物炭对磷的吸附反应过程为化学吸附,印证了热力学试验结论。

2.6 磷酸盐溶液pH值对吸附量的影响

溶液pH对BC-La500吸附磷酸盐的影响见图7。当pH 3~7时,吸附量缓慢升高,pH 7时达到最大,

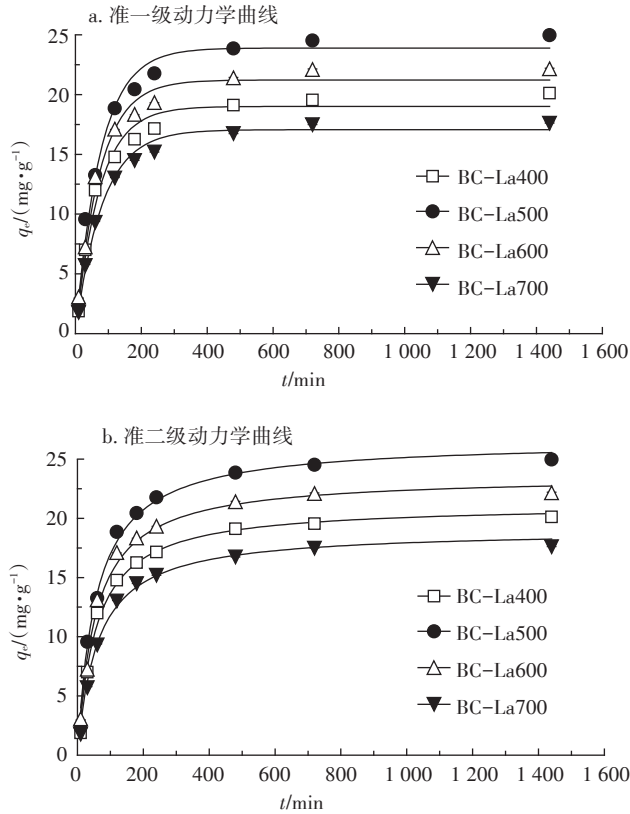


图6 磷吸附动力学曲线

Figure 6 Adsorption kinetic curves of phosphorus

pH 7~11 吸附量缓慢降低。但总体上随pH值变化BC-La500具有较高的吸附量,范围在50.97~58.33  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表明La改性羊粪生物炭在不同pH条件下吸附稳定,本研究与Liao等<sup>[12]</sup>在La改性磁性菠萝生物炭、Paulmanickam等<sup>[10]</sup>在La改性蔗糖多孔碳和Xie等<sup>[29]</sup>在La(OH)<sub>3</sub>去除磷酸盐试验结果一致。La改性生物炭吸附磷酸盐机理主要包括表面沉淀、配体交换、表面络合和静电吸引<sup>[10-16]</sup>。pH值过低可能导致负载的La从生物炭表面被释放到溶液中<sup>[28-30]</sup>,pH过高会导致—OH与PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>竞争吸附材料表面的活性位点<sup>[31]</sup>,表面络合和表面沉淀作用减弱而引起磷吸附量下降;同时静电引力将变为静电斥力,配体交换作用也将受到抑制<sup>[28]</sup>,也可能导致磷吸附量下降。

表3 La改性羊粪生物炭对磷的吸附动力学拟合参数  
Table 3 Kinetic parameters of phosphorus adsorption by La-modified sheep manure biochar

| 温度<br>Temperature/℃ | 准一级动力学方程 Quasi-first order kinetic equation |       |         | 准二级动力学方程 Pseudo-second order kinetics equation |       |         |
|---------------------|---------------------------------------------|-------|---------|------------------------------------------------|-------|---------|
|                     | $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$         | $K_1$ | $R^2$   | $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$            | $K_2$ | $R^2$   |
| 400                 | 19.01                                       | 0.01  | 0.974 6 | 21.18                                          | 8.57  | 0.988 4 |
| 500                 | 23.89                                       | 0.01  | 0.981 7 | 26.55                                          | 6.68  | 0.990 4 |
| 600                 | 21.22                                       | 0.01  | 0.983 2 | 23.59                                          | 7.73  | 0.989 3 |
| 700                 | 17.06                                       | 0.01  | 0.980 0 | 19.03                                          | 8.58  | 0.992 8 |

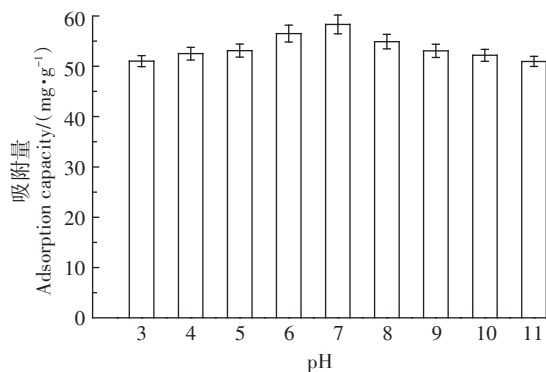


图7 pH对吸附量的影响

Figure 7 Effect of pH on adsorption capacity

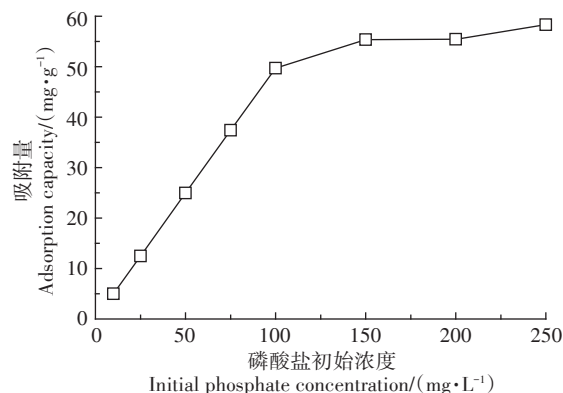


图8 磷酸盐初始浓度对吸附量的影响

Figure 8 Effect of initial phosphate concentration on adsorption capacity

## 2.7 磷酸盐溶液初始浓度对吸附量的影响

磷酸盐初始浓度对BC-La500吸附量的影响见图8,随磷酸盐溶液初始浓度增加吸附量升高。初始浓度 $<100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时随磷酸盐浓度升高吸附量快速增大,初始浓度 $>100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时随磷酸盐浓度升高吸附量缓慢增加。La改性竹子生物炭<sup>[14]</sup>和La改性蔗糖生物炭<sup>[9]</sup>也印证了类似的试验结果。主要因为生物炭表面负载的 $\text{La}^{3+}$ 与 $\text{PO}_4^{3-}$ 形成稳定的 $\text{LaPO}_4$ 而在生物炭表面沉淀,磷酸盐初始浓度升高 $\text{LaPO}_4$ 占据越来越多的生物炭表面,生物炭表面的 $\text{La}^{3+}$ 和吸附位点逐渐被占据,材料吸附量上升趋势逐渐变缓<sup>[31-32]</sup>。

## 3 结论

(1)通过高温热解-浸载法制备了La改性羊粪生物炭,热解温度为 $500^\circ\text{C}$ 时吸附磷酸盐性能最佳,吸附量高达 $58.33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2)Langmuir等温吸附曲线及准二级动力学模型能较好地拟合La改性羊粪生物炭对磷酸盐的吸附过程,吸附行为是单分子层的化学吸附。

(3)该材料在初始磷溶液pH值3~11范围内磷吸附量均高于 $50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。磷酸盐初始浓度在 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 吸附量快速增大。

(4)La改性羊粪生物炭材料是一种优异的磷酸盐吸附材料,但本研究中尚未将其应用于土壤改良,其适用的土壤改良条件以及作物类型或生长阶段,在未来的研究中应予以探讨。

### 参考文献:

[1] Qiu H, Liang C, Yu J, et al. Preferable phosphate sequestration by nano-La(III)(hydr) oxides modified wheat straw with excellent properties in regeneration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 345-

354.

- [2] Fang L, Shi Q, Nguyen J, et al. Removal mechanisms of phosphate by lanthanum hydroxide nanorods: Investigations using EXAFS, ATR-FT-IR, DFT, and surface complexation modeling approaches[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12377-12384.
- [3] Li S, Huang X, Liu J, et al. PVA/PEI crosslinked electrospun nanofibers with embedded  $\text{La}(\text{OH})_3$  nanorod for selective adsorption of high flux low concentration phosphorus[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121457.
- [4] Kong L, Tian Y, Li N, et al. Highly-effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nano-porous palygorskite matrix with embedded Lanthanum hydroxide[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 162: 507-517.
- [5] Copetti D, Finsterle K, Marziali L, et al. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review[J]. *Water Research*, 2016, 97: 162-174.
- [6] d'Haese P C, Douglas G, Verhulst A, et al. Human health risk associated with the management of phosphorus in freshwaters using lanthanum and aluminium[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 286-299.
- [7] 罗元, 谢坤, 张克强, 等. 镧(La)改性吸附材料脱除水体磷酸盐研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(11): 5005-5014.
- LUO Yuan, XIE Kun, ZHANG Ke-qiang, et al. Research progress on removal phosphate in aqueous solution by lanthanum modified adsorption materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(11): 5005-5014.
- [8] Shi W, Fu Y, Jiang W, et al. Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg-Al-La ternary (hydr) oxides from aqueous solutions: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 33-44.
- [9] Yin Q, Zhang B, Wang R, et al. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(34): 26297-26309.
- [10] Paulmanickam K, Keiko S. Selective removal of phosphate using lanporous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 1059-1068.

- [11] Wang Z, Shen D, Shen F, et al. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar[J]. *Chemosphere*, 2016, 150:1-7.
- [12] Liao T W, Su X, Yu X, et al. La(OH)<sub>3</sub>-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal[J]. *Biore-source Technology*, 2018, 263:207-213.
- [13] Wang Z, Guo H, Shen F, et al. Biochar produced from oak sawdust by lanthanum(La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrate(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), and phosphate(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)[J]. *Chemosphere*, 2015, 119:646-653.
- [14] Liu X, Zong E, Hu W, et al. Lignin-derived porous carbon loaded with La(OH)<sub>3</sub> nanorods for highly efficient removal of phosphate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(1):758-768.
- [15] Dai L, Wu B, Tan F, et al. Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw[J]. *Biore-source Technology*, 2014, 161:327-332.
- [16] 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):316-323.  
XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, et al. Phosphate removal by rice husk biochars modified with lanthanum hydroxide[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4):316-323.
- [17] 李书田, 刘荣乐, 陕红. 我国主要畜禽粪便养分含量及变化分析[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1):179-184.  
LI Shu-tian, LIU Rong-le, SHAN Hong. Nutrient contents in main animal manures in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1):179-184.
- [18] 王默涵, 张昊, 杨红建, 等. 羊粪生物炭对废水中重金属的去除效果和作用机理[J/OL]. *环境工程*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20191221.1108.002.html>.  
WANG Mo-han, ZHANG Hao, YANG Hong-jian, et al. Removal of heavy metals from wastewater by biochars derived from sheep manure[J/OL]. *Environmental Engineering*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20191221.1108.002.html>.
- [19] 向江涛, 黄应平, 凌海波, 等. 羊粪生物炭对水体氨氮吸附特性研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(7):147-153.  
XIANG Jiang-tao, HUANG Ying-ping, LING Hai-bo, et al. Adsorption characteristics of ammonia nitrogen from water in sheep manure biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(7):147-153.
- [20] 张玉海, 涂岳, 陈苏, 等. 我国畜禽粪便肥料化利用现状与发展趋势[J]. *东北农业科学*, 2019, 44(5):53-57.  
ZHANG Yu-hai, TU Yue, CHEN Su, et al. Current and development trend of fertilizer utilization of livestock and poultry manure in China[J]. *Journal of Northeast Agricultural Science*, 2019, 44(5):53-57.
- [21] Mousavi-Kamazani M, Alizadeh S, Ansari F, et al. A controllable hydrothermal method to prepare La(OH)<sub>3</sub> nanorods using new precursors[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(4):425-431.
- [22] Li J, Li B, Huang H M, et al. Investigation into lanthanum-coated biochar obtained from urban dewatered sewage sludge for enhanced phosphate adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2020:714.
- [23] 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.
- [24] Xu Q, Chen Z, Wu Z, et al. Novel lanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration[J]. *Biore-source Technology*, 2019:121600.
- [25] Zhu N, Yan T, Qiao J, et al. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization[J]. *Chemosphere*, 2016, 164:32-40.
- [26] Huang W, Yu X, Tang J, et al. Enhanced adsorption of phosphate by flower-like mesoporous silica spheres loaded with lanthanum[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 217:225-232.
- [27] Vlught T J H, Krishna R, Smit B. Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(7):1102-1118.
- [28] Wu Y, Li X, Yang Q, et al. Hydrated lanthanum oxide-modified diatomite as highly efficient adsorbent for low-concentration phosphate removal from secondary effluents[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231:370-379.
- [29] Xie J, Wang Z, Lu S, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254:163-170.
- [30] Fu H, Yang Y, Zhu R, et al. Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530:704-713.
- [31] Fang L, Wu B, Chan J K M, et al. Lanthanum oxide nanorods for enhanced phosphate removal from sewage: A response surface methodology study[J]. *Chemosphere*, 2018, 192:209-216.
- [32] Kurzbaum E, Shalom O B. The potential of phosphate removal from dairy wastewater and municipal waste water effluents using a lanthanum-modified bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 123:182-186.