

负载稀土生物炭对水体磷酸盐的吸附效应

王 丽, 王 帅, 郭梦轩

辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺
Email: 573184370@qq.com

收稿日期: 2020年12月15日; 录用日期: 2021年1月13日; 发布日期: 2021年1月20日

摘 要

通过共沉淀方法制备稀土镧基生物炭(La-BC), 并对LA-BC对水体磷酸盐的吸附性能及吸附机制进行研究。结果表明, XRF证明了镧元素成功负载到La-BC上, LA-BC对磷酸盐吸附4 h达到平衡。Langmuir等温线及准二级方程对磷酸盐的吸附过程拟合性更好。负载镧玉米生物炭(La-CBC)、负载柳树生物炭(La-WBC)的饱和吸附量 Q_m 分别为15.86和13.31 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。pH对吸附过程影响显著, 高pH导致La-BC对磷的去除效能下降。实验结果证明了La-BC可以有效的去除水体磷酸盐, 本研究为废水中磷酸盐的去除提供一定的理论和技术参考。

关键词

镧, 镧基生物炭, 磷酸盐, 吸附

Adsorption Effect of Cerium-Based Hydrothermal Cellulose Microspheres on Phosphate in Water

Li Wang, Shuai Wang, Mengxuan Guo

Institute of Eco-Environmental Sciences, Liaoning Shihua University, Fushun Liaoning
Email: 573184370@qq.com

Received: Dec. 15th, 2020; accepted: Jan. 13th, 2021; published: Jan. 20th, 2021

Abstract

In the study, La-doped biochars (La-BC) were prepared by the coprecipitation method and the phosphate adsorption on La-BC in water was investigated. The experimental results showed that

La-BC had a good removal effect on phosphate in water. XRF results indicated that lanthanum was successfully loaded on the surface of La-BC. Batched experiments showed that phosphate adsorption on La-BC met the pseudo-second-order kinetics model. The Langmuir isotherm adsorption model could better describe the isothermal adsorption process of La-BC towards phosphate. The equilibrium adsorption capacity of La-CBC and La-WBC was $15.86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $13.31 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The lower pH contributed to the adsorption of phosphate on La-BC. The study suggested that La-BC was a suitable adsorbent to remove phosphate from water.

Keywords

Lanthanum, Biochar, Phosphate, Adsorption

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水体富营养化是我国自然水体常见的污染问题[1] [2]。磷是富营养化的制约因素，因此需要降低自然水体中磷的浓度。其中以吸附法的研究最为广泛[3] [4]。如何研制低成本，高效率的磷酸盐是现在的研究热点。

其中生物炭作为近年来热点的吸附材料，原料来源广、成本低，且具有多孔结构、官能团丰富等优点，在废水处理中得到了广泛的研究与应用[5] [6] [7]。但生物炭表面呈负电，对磷酸根等阴离子的吸附能力不佳，这需要对生物炭进行改性处理，以提高其对磷酸盐的吸附能力[8] [9]。

镧等稀土元素可以对水体阴离子污染物有较强的去除效果，可用来对阴离子的吸附[10]。但是，镧等物质在水中一般以粉末状存在，难以回收利用，并且镧的氧化物也容易堆积导致传质阻力[11]。针对上述问题，将生物炭上负载其他元素进行改性，将镧等轻稀土负载到生物炭上，用于去除水体磷酸盐，以提高生物炭效能以及降低环境风险。

因此本文的目的是：1) 采用共沉淀方法将生物炭材料、稀土元素镧结合起来，开发一种制备简易、低成本和高效能的载镧生物炭吸附剂(La-BC)。2) 分析 La-BC 的理化特性，并调节磷溶液的浓度、时间、pH，用来评价 La-BC 的吸附能力。3) 通过各种理化分析探索可能的吸附机制。

2. 材料与方法

2.1. 载镧生物炭的制备

农业废弃物玉米秸秆、以及柳树树枝于秋季采集自抚顺市望花区，经去离子多次水洗后风干，并用植物粉碎机将原材料粉碎后过 100 目筛，过筛原材料在氮气气氛条件下，在 500°C 条件下的炉中经 $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度提高至 500°C ，进行恒温热解 2 h，再将固体材料清洗后置 50°C 的烘箱内烘干即分别制得玉米生物炭(CBC)、柳树生物炭(WBC)。

然后通过共沉淀方法制备镧磁性生物炭(La-BC)，首先将 1 g LaCl_3 放到 250 ml 的水中充分混匀后，再加入 50 ml 乙醇形成混合溶液。称取 10 g 的 La-BC 放入混合溶液中，然后以 $30 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度搅拌 30 min。向搅拌的液体中放入 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH，至 pH > 11 时停止，静置一段时间后，在 90°C 条件下进行恒温烘干。得到载 La 玉米生物炭(La-CBC)、载 La 柳树生物炭(La-WBC)。

2.2. 吸附实验

2.2.1. 吸附动力学

配 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液, 量 25 mL 装进分别有 0.1 g 的 La-CBC 和 La-WBC 的管中。于 25°C , $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下震荡。在 2、4、6、12、24、48 h 取出过滤后测定浓度。

2.2.2. 吸附等温线

配 5、10、20、30、40、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液, 准确量取 25 mL 不同浓度溶液至分别装有 0.1 g 的 La-CBC 和 La-WBC 离心管中。于 25°C , $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件震荡 48 h。取出过滤后测定磷酸盐浓度。

2.2.3. 溶液 pH 的影响

配 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液, 取 25.0 mL 装进分别有 0.1 g 的 La-CBC 和 La-WBC 的管中, 调节溶液 pH, 使溶液 pH 范围在 2~10 间。于 25°C , $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下震荡 48 h。取出过滤后测定磷酸盐浓度。

2.2.4. 分析

采用钼锶抗分光光度法分析磷酸盐的浓度。通过分析 SEM 确定 La-BC 表面形态及结构(JSM-6360LA, JEOL Corporation)。进行 X 射线荧光(XRF)分析以鉴定 La-BC 的化学成分(S8 Tiger, Bruker Corporation)。进行 X 射线衍射(XRD)分析以鉴定 La-BC 中的晶体结构(D8 Advance, Bruker Corporation)。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)光谱用于鉴定 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ (IS50 FT-IR, Thermo Corporation)波数范围内 La-BC 的官能团。

2.2.5. 数据分析

用 SPSS 19.0 软件处理数据, 制图采用 Origin 8.0 软件。

3. 结果与讨论

3.1. La-BC 的表征

XRF 实验表明, 除了 C、O、N、H 外, La-BC 表面镧氧化物所占比最高, 为 48.45%~54.5% (图 1)。证明稀土生物炭成功负载了较多量镧元素, 制备材料过程中镧氧化物被结合进 La-BC 中。

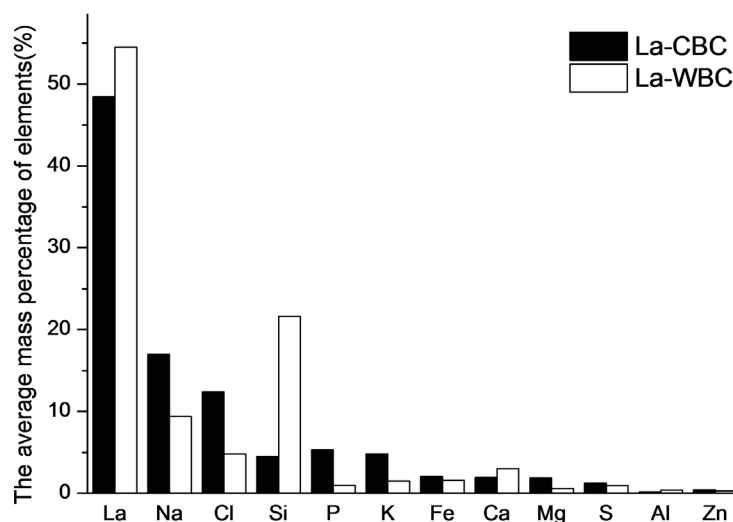


Figure 1. XRF of La-BC

图 1. La-BC 的 XRF

由图 2 的 XRD 谱图可知, LA-BC 在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 有一个较宽的衍射峰, 这是因为生物质热解后的芳构化和有机物质的石墨化。另外值得注意的是, 通过 XRF 分析 LA-BC 存在大量 La, 图 2 并未发现相应衍射峰。这可能与 La 是无定型形态有关。

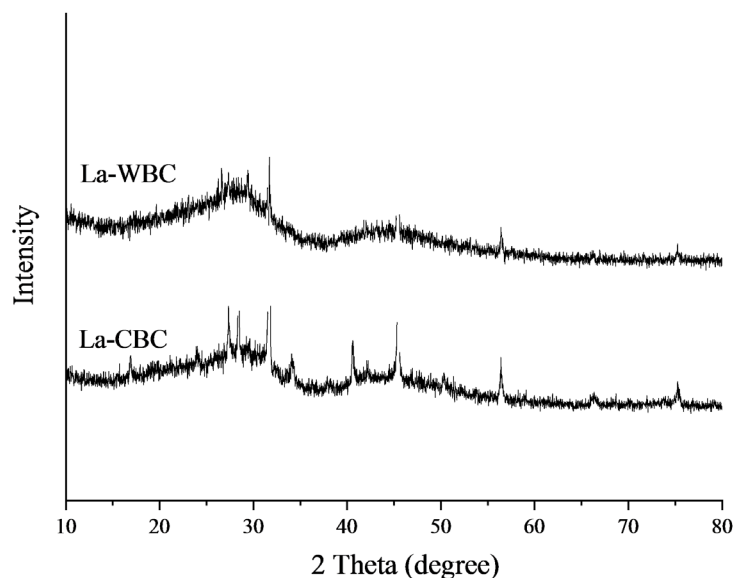


Figure 2. XRD of La-BC

图 2. La-BC 的 XRD

通过图 3 的红外分析可知, La-BC 位于 3400 cm^{-1} 有吸收峰, 系由 La-BC 上羟基中 O-H 键的特征峰。 1640 cm^{-1} 处主要是由于羟基(-OH)和酯内物质中酯基(C=O)的弹性波动引起。 1435 cm^{-1} 为羧基(-COOH)的振动, 580 cm^{-1} 与碳氢间(-CH)的伸缩振动有关。波长 1121 cm^{-1} 附近的吸光率带显示的是碳氧键(C-O)的波动, 而 781 cm^{-1} 可能是由于材料中的芳香类物质的存在造成的。

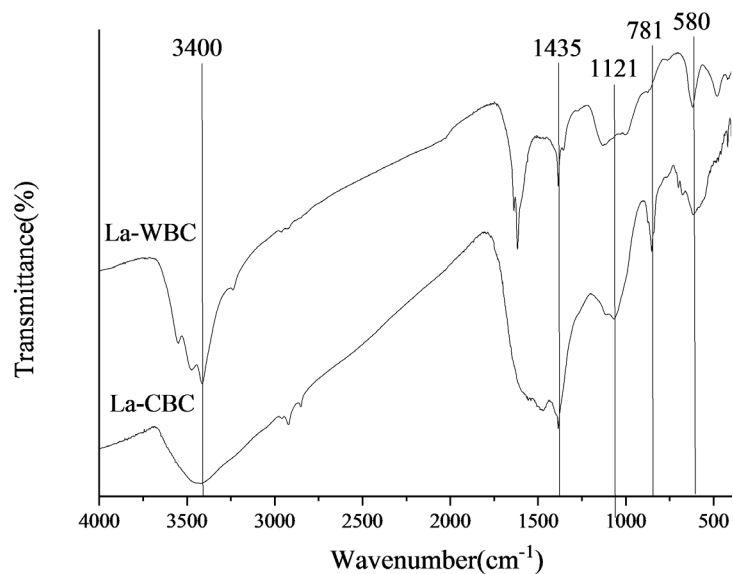


Figure 3. FTIR of La-BC

图 3. La-BC 的红外光谱

3.2. 吸附动力学

对吸附动力学进行深入研究, 可充分对吸附机理进行理解, 吸附动力学涉及吸附剂对溶质吸附速率 [12]。为了解吸附过程, 使用准一阶方程和准二阶方程进行拟合研究。

$$\text{准一阶方程: } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}); \quad (1)$$

$$\text{准二阶方程: } q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}; \quad (2)$$

q_t 和 q_e 分别为 t 时和吸附平衡的吸附量, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 是吸附时间, 单位为 min ; k_1 和 k_2 是准一阶方程和准二阶方程常数, 单位分别为 min^{-1} 和 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

La-CBC 和 La-WBC 均对磷有明显的吸附性, 但是 LA-BC 吸附性能更显著。La-BC 在试验前期(前 2 h)对磷酸盐吸附速率高, 并在 4 h 趋向稳定(图 4)。

这是因为实验前期, La-BC 与磷酸盐的交界面, 磷的浓度大, 这样将会有大的吸附动力产生, 磷酸盐被 La-BC 表面吸附位吸附, 当磷进入 La-BC 大孔径内部后, 经过中孔并进入小孔, 在此过程中磷酸盐浓度降低, 吸附动力也随之降低, 速率逐渐减慢至稳定。

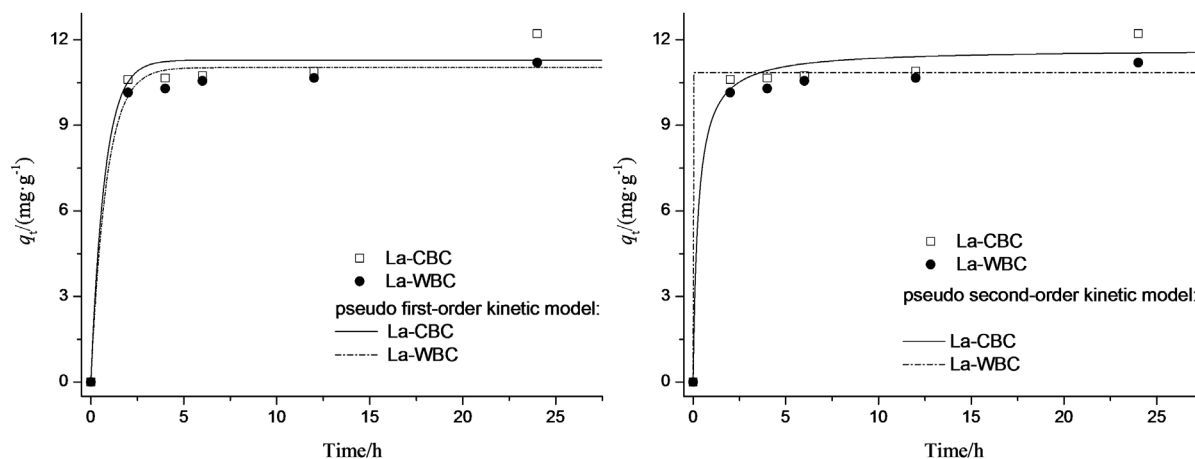


Figure 4. Adsorption kinetics

图 4. La-CBC 和 La-WBC 对磷酸盐的吸附动力学拟合曲线

通过拟合结果可看出, 准二级动力学方程能很好拟合 LA-BC 对磷酸盐的吸附行为, 拟合相关系数(R^2)更接近 1, 理论平衡吸附量也与实验平衡吸附量接近, 能更好描述 LA-BC 对磷酸盐的吸附行为(表 1)。

Table 1. Adsorption kinetic parameters

表 1. La-CBC 和 La-WBC 对磷酸盐的吸附动力学参数

动力学模型	参数	LA-CBC	LA-WBC
pseudo-first-order	k_1/min^{-1}	1.3435	1.1967
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	11.2879	11.0299
	R^2	0.9791	0.9746
pseudo-second-order	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.3135	0.968
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	11.6702	5.5798
	R^2	0.9876	0.9993

3.3. 吸附等温线

根据 La-CBC 和 La-WBC 设置梯度浓度，并对磷的去除绘制等温吸附线，如图 5 所示，La-CBC 和 La-WBC 对磷吸附量随浓度变化而变化，当浓度增大，吸附量也随之变大，并当浓度达到一定值后，趋于稳定。

并采用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合[13]:

$$\text{Langmuir Equation: } q_e = \frac{bQ_m c_e}{1 + bc_e}; \tag{3}$$

$$\text{Freundlich Equation: } q_e = K_f c_e^{1/n}; \tag{4}$$

其中 q_e 是平衡吸附容量，单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； c_e 是平衡浓度，单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； b 是 Langmuir 平衡常数，单位为 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ； Q_m 是最大理论吸附容量，单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_f 是 Freundlich 常数，单位为 $\text{mg}^{-1/n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1/n}$ ； $1/n$ 是 Freundlich 指数。

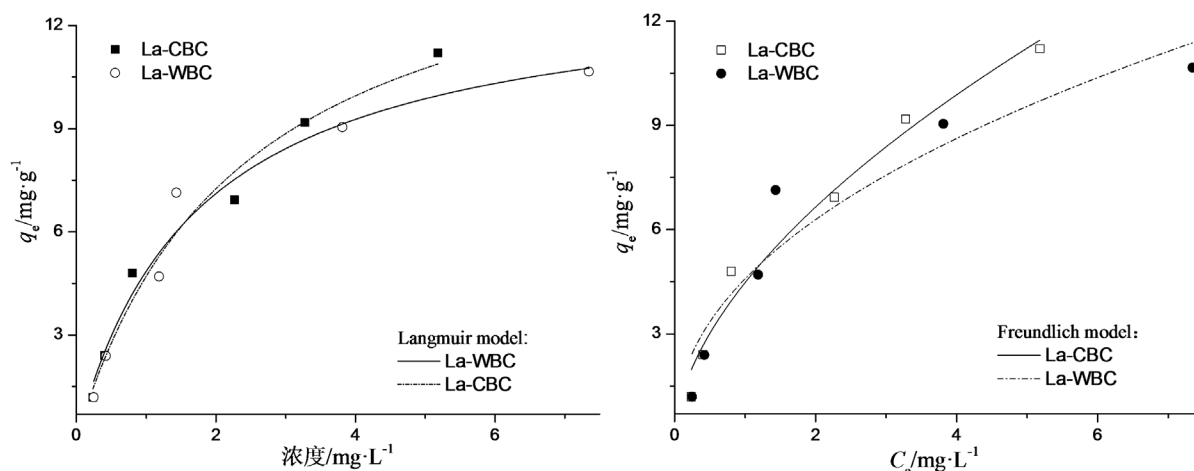


Figure 5. Adsorption isotherm
图 5. La-CBC 和 La-WBC 对磷酸盐的吸附等温线

La-BC 对磷的去除率随浓度增加而变大，表明高浓度梯度是吸附发生的推动力。由图 6 还可看出，随浓度增大，La-BC 对磷酸盐的去除率迅速增高，并在高浓度条件下趋于饱和。这是因为 La-BC 提供的吸附面积是一定的，低浓度条件下较多吸附位空余，磷酸盐接触吸附位后可以被吸附。随浓度增加，空置位已被利用，吸附达到饱和[14] [15]。

两种等温线均可以较好拟合 La-CBC 和 La-WBC 的吸附过程。其中 Langmuir 等温线拟合度更高，表明吸附过程是单分子吸附的过程[16]。

La-CBC 和 La-WBC 的饱和吸附量 Q_m 分别为 15.86 和 $13.31 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 2)。

Table 2. Adsorption isotherm parameters
表 2. La-CBC 和 La-WBC 对磷酸盐的吸附等温线参数

Biochars	Langmuir model			Freundlich model		
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_f/\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1/n}$	n	R^2
La-CBC	15.8571	0.4221	0.9758	4.4769	1.7511	0.9731
La-WBC	13.3122	0.5741	0.9637	4.5878	2.1956	0.8929

3.4. pH 的影响及吸附机制

许多研究表明, 水体 pH 是吸附剂对磷去除效果的最活跃因素[17] [18]。它不仅影响吸附剂表面性质, 还决定磷酸盐在水体存在形态。本文开展不同 pH 下 LA-BC 对磷去除效率的影响实验(图 6)。结果发现与 pH 值相关性显著, 磷酸盐在 LA-BC 上吸附负荷随 pH 增加而降低, 在 pH = 2, La-BC 对磷的去除率达到最大, 且随 pH 增大, 去除率减小。

这是因为 pH 值不仅会影响磷的形态, 而且会改变 La-BC 表面官能团, 进而改变溶液磷和 La-BC 表面的反应[19] [20]。当 pH 值 3 到 8, La-BC 中镧表面的基团主要以 La-OH_2^+ 和 La-OH 形式存在, 总体上 La-BC 表面带正电荷。当 pH 由 3 增加到 8, 首先表现为 H_3PO_4 含量下降而 H_2PO_4^- 含量增加, 随后表现为 H_2PO_4^- 含量下降而 HPO_4^{2-} 含量逐渐增加。 H_3PO_4 不利于与 La-BC 表面发生静电吸引作用[21]。 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 则有利于与 La-BC 发生静电吸引作用。与 H_2PO_4^- 比, HPO_4^{2-} 负电荷量更大, 促进带正电荷的 La-BC 所吸附。因此当 pH 由 3 到 8, 磷形态越易被 La-BC 吸附, 使 La-BC 对溶液磷去除性能增强。当 pH 值 8~12 时, La-BC 中氢氧化镧表面的基团以 La-OH_2^+ 和 La-O^- 存在, 总体上 La-BC 表面呈负电, 因此当 pH 在 8~12 时, La-BC 表面和磷酸盐间静电斥力增大, 进而使磷酸盐的吸附下降。此外高 pH 使溶液 OH^- 与磷存在竞争效应, 使 La-BC 对磷的去除率降低。

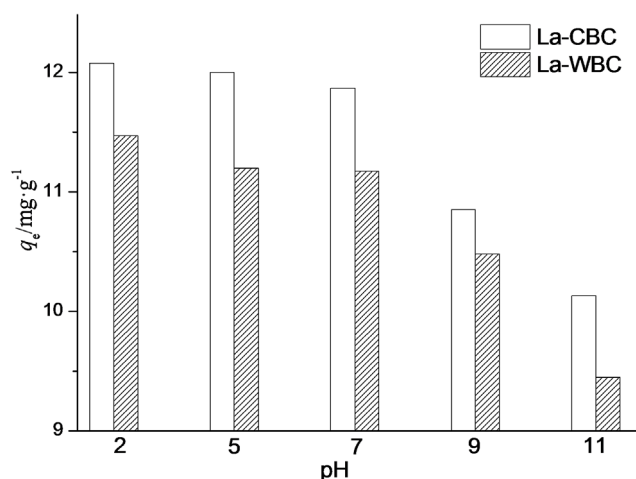


Figure 6. Effect of pH
图 6. pH 对吸附作用的影响

4. 结论

- 1) 通过共沉淀方法可制备负载镧的镧基生物炭(La-BC)。
- 2) La-BC 对磷酸盐的吸附是先快速增加并趋于稳定的过程, 并在 4 h 达到平衡。
- 3) 准二级方程及 Langmuir 等温线可符合 La-BC 对磷的吸附。负载镧玉米生物炭(La-CBC)、负载柳树生物炭(La-WBC)的最大吸附量 Q_m 分别为 15.86 和 13.31 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。
- 4) pH 对 La-BC 对磷酸盐的吸附影响显著, 高 pH 不利于 La-BC 对磷酸盐的吸附。

参考文献

- [1] 李安定, 张义, 周北海, 等. 富营养化湖泊沉积物磷原位控制技术[J]. 水生生物学报, 2014(2): 370-374.
- [2] Zhang, M. and Gao, B. (2013) Removal of Arsenic, Methylene Blue, and Phosphate by Biochar/AlOOH Nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, **226**, 286-292. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.077>

- [3] 刘耀兴, 郭会超, 欧阳通, 等. 水合氧化铈负载沸石对含磷废水的深度处理[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2009, 14(2): 131-136.
- [4] Lalley, J., Han, C., Li, X., *et al.* (2016) Phosphate Adsorption Using Modified Iron Oxide-Based Sorbents in Lake Water: Kinetics, Equilibrium, and Column Tests. *Chemical Engineering Journal*, **284**, 1386-1396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.114>
- [5] 丁文川, 田秀美, 王定勇, 等. 腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI)的影响机制研究[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3847-3853.
- [6] 吴黛灵, 张记市, 刘文静, 等. 玉米皮渣制备生物炭吸附含 Cr(IV)废水研究[J]. 齐鲁工业大学学报, 2016, 30(4): 34-40.
- [7] Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., *et al.* (2011) Modeling and Evaluation of Chromium Remediation from Water Using Low Cost Bio-Char, a Green Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 319-333. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.127>
- [8] Zuo, W., Shi, B., Chen, S., *et al.* (2018) Low-Cost and Efficient Adsorbent Derived from Pyrolysis of *Jatropha curcas* Seeds for the Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solutions. *Chemistry and Ecology*, **34**, 655-674. <https://doi.org/10.1080/02757540.2018.1472246>
- [9] Wan, S., Wu, J., Zhou, S., *et al.* (2018) Enhanced Lead and Cadmium Removal Using Biochar-Supported Hydrated Manganese Oxide (HMO) Nanoparticles: Behavior and Mechanism. *Science of the Total Environment*, **616**, 1298-1306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.188>
- [10] Liao, T., Li, T., Su, X., *et al.* (2018) La(OH)₃-Modified Magnetic Pineapple Biochar as Novel Adsorbents for Efficient Phosphate Removal. *Bioresource Technology*, **263**, 207-213. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.108>
- [11] Wang, S., Gao, B., Li, Y., *et al.* (2015) Sorption of Arsenate onto Magnetic Iron-Manganese (Fe-Mn) Biochar Composites. *RSC Advances*, **5**, 67971-67978. <https://doi.org/10.1039/C5RA12137J>
- [12] 姜德彬, 余静, 叶芝祥, 等. 磁性纳米复合物对水中亚甲基蓝的吸附及其机理[J]. 中国环境科学, 2016, 36(6): 1763-1772.
- [13] 张兰河, 苑亚会, 颜增光, 等. 纳米伊/蒙黏土对水体中重金属的吸附去除效果[J]. 环境科学研究, 2016, 29(1): 115-123.
- [14] 王云燕, 姚文斌, 王庆伟, 等. 包埋磷酸盐小球的合成及其对溶液中铅镉的吸附与固定[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2016, 26(8): 2230-2237.
- [15] Xie, J., Wang, Z., Lu, S., *et al.* (2014) Removal and Recovery of Phosphate from Water by Lanthanum Hydroxide Materials. *Chemical Engineering Journal*, **254**, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.113>
- [16] 苏峰, 罗胜联, 曾光明, 等. 海带对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 857-860.
- [17] 丁文明, 黄霞. 铁-铈复合除磷剂的合成及高效吸附机理[J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 5-8.
- [18] 杨耐德, 赵娟, 魏远征, 等. 蛋壳粉对富营养化水中磷吸附特性的研究[J]. 安徽农业科学, 2015(24): 101-103.
- [19] Xu, R., Shi, C.H., Tang, Q., *et al.* (2019) Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide. *Environmental Science*, **40**, 1834-1841.
- [20] Wang, L., Wang, J., He, C., *et al.* (2019) Development of Rare Earth Element Doped Magnetic Biochars with Enhanced Phosphate Adsorption Performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **561**, 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.082>
- [21] Koilraj, P. and Sasaki, K. (2017) Selective Removal of Phosphate Using La-Porous Carbon Composites from Aqueous Solutions: Batch and Column Studies. *Chemical Engineering Journal*, **317**, 1059-1068. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.075>