



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202002147

中图分类号 X712

文献标识码 A

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.
ZHOU Keren, ZHANG Shirong, PENG Yaxi, et al. Lanthanum and zirconium modified rape stalk and water chestnut shell removing phosphorus from swine wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 20-29.

镧、锆改性油菜秆和菱角壳去除养猪废水中的磷

周可人¹, 张世熔^{1,*}, 彭雅茜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

第一作者: 周可人(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水体氮磷污染修复。E-mail: rkz0823@163.com

*通信作者: 张世熔(1963—), 男, 博士, 教授。研究方向: 土壤污染修复。E-mail: rsz01@163.com

摘要 磷是引起地表水富营养化的重要因素之一, 选择高效低成本的吸附材料是去除废水中磷的关键所在。基于此, 采用共沉淀法制得镧、锆改性的油菜秆(La-BC、Zr-BC)和菱角壳(La-TN、Zr-TN), 探究了其对模拟废水中磷的吸附去除; 分别考察了在改性材料不同投加量、溶液 pH、磷的初始浓度、反应时间等条件下对磷吸附特征的影响。FT-IR 和 SEM-EDS 表征结果表明, 镧和锆均已成功负载于油菜秆和菱角壳的表面上。La-TN、La-BC、Zr-TN 和 Zr-BC 对磷的吸附量随改性材料投加量的增加呈指数下降, 最大吸附量分别为 12.49、11.41、6.85、6.83 mg·g⁻¹。随 pH 的上升, 镧改性材料对磷的吸附量呈先上升后下降的趋势, 而锆改性材料呈幂函数式下降。4 种改性材料的吸附动力学使用叶诺维奇模型描述更为合适, 且吸附等温线使用 Freundlich 模型拟合更佳。La-BC、Zr-BC、La-TN、Zr-TN 在养猪废水中吸附量分别为 14.82、10.36、15.41 和 8.91 mg·g⁻¹, 较改性前分别提升了 34、20、53、37 倍, 这表明 4 种改性材料可作为养猪废水中除磷的潜在材料。以上研究结果可为废水中磷的去除及农业废弃物的资源化利用提供一定的参考。

关键词 磷; 油菜秆; 菱角壳; 农业废弃物; 改性

磷是生物体必需的营养元素之一, 同时也是限制大多数水生生态系统营养的关键因素^[1]。水体中磷浓度过高将会引起富营养化^[2], 危及水生生态系统。因此, 高效去除水中过量磷是一个亟待解决的问题^[3]。

目前, 已得到广泛应用的水中除磷方法有生物法(微生物除磷工艺)、化学沉淀法、离子交换法等, 但生物法将产生大量剩余污泥^[4], 化学沉淀法中投加的药剂容易对水体造成二次污染^[5], 离子交换法易受共存离子的干扰^[6]。相比而言, 操作简单^[7]、效果稳定^[8]的吸附法逐渐受到关注。

性能优良的吸附剂是吸附法成功的关键。水中除磷常用的吸附剂主要有黏土矿物^[9]、活性炭^[10]、树脂^[3]、生物质材料^[8]等。其中, 生物质材料价格低廉^[8]、来源广泛, 是其作为吸附剂的重要优势。但未经处理的生物质对磷的吸附效率有限, 有研究通过在生物质表面负载金属的方式提高其吸附能力, 如铝改性小麦秸秆^[11], 铁改性花生壳^[12]等。因此, 利用高价态金属改性生物质材料去除水中磷具有一定的应用潜力。近年来, 镧和锆 2 种金属元素因化学性质稳定, 且对磷有较强的选择性而成为水中除磷的研究热点^[13-14], 但是金属氧化物或氢氧化物粉末易随水流失, 难于从

收稿日期: 2020-02-26; 录用日期: 2020-05-16

基金项目: 四川省重点研发项目(2019YFN0020); 国家级大学生创新训练计划项目(202010626036)

水中分离^[9], 这就限制了他们在吸附磷方面的工程化应用。若将其负载到生物质材料上以制成颗粒状除磷吸附剂, 不仅可以提高吸附剂的机械强度, 还能降低其使用成本。目前, 利用镧和锆改性生物质材料去除水中磷的有关研究还较少, 镧和锆改性材料吸附特征的对比探究也鲜见报道。

油菜和菱角作为 2 种经济作物, 我国每年产量巨大, 在其生产加工过程中所产生的废弃物亟待处理。同时, 油菜秆和菱角壳中含有丰富的纤维素和木质素, 含有大量羟基和羧基结构, 是 2 种潜在载体材料。选择油菜秸秆和菱角壳作为载体, 负载以镧或锆 2 种金属, 制成新型吸附剂, 既有望解决水体中磷含量过高而导致的富营养化的问题, 又可为其本身的资源化处置开辟新途径。此外, 用于吸附过后的材料可作为含磷丰富的还田物质, 无须进行后处理。

本研究采用共沉淀法制得镧改性油菜秆 (La-BC)、锆改性油菜秆 (Zr-BC)、镧改性菱角壳 (La-TN)、锆改性菱角壳 (Zr-TN) 4 种材料, 分别探究了其投加量、溶液的 pH、磷的初始浓度、吸附时间等影响因素对 4 种改性材料吸附水中磷的影响规律, 并在实际养猪废水中进行验证, 旨在今后的磷去除和农业废弃物的资源化利用上提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究采用油菜秆 (BC) 和菱角壳 (TN) 2 种原始材料, 其中, 油菜秆来源于四川农业大学崇州基地; 菱角为市购。将油菜秸秆和菱角壳先用自来水洗净, 去除表面污垢, 再用去离子水润洗 3 次, 置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h, 粉碎后过 60 目筛, 装入自封袋中备用。

实验试剂包括氯化镧 (LaCl₃·7H₂O)、氧氯化锆 (ZrOCl₂·8H₂O)、氢氧化钠、磷酸二氢钾、钼酸铵、酒石酸锑氧钾、抗坏血酸等, 均为分析纯, 购自四川西陇科学有限公司。实验用水为去离子水。

实验所用模拟废水采用磷酸二氢钾配制。实验所用养猪废水采自四川省某养殖基地, 其磷浓度约为 28 mg·L⁻¹、pH=8.23。

1.2 改性材料的制备

分别称取 40 g 油菜秆和菱角壳于 1 000 mL 聚四氟乙烯瓶中, 以固液比 1:25 向瓶中加入质量分数为 5% 的 NaOH 溶液, 密封后放入恒温振荡培养箱, 以 200 r·min⁻¹, 在 30 °C 振荡 2 h。用蒸馏水将多余 NaOH 洗净直至材料呈中性, 放入 60 °C 烘箱中干燥 24 h, 取出冷却备用。分别准确称取 15 g NaOH 预处理后的 2 种材料于 500 mL 聚四氟乙烯瓶中, 以固液比 1:25 向瓶中加入质量分数为 2% 的 LaCl₃ 或 ZrOCl₂ 溶液; 密封后放入恒温水浴搅拌锅, 25 °C 恒温搅拌 3 h; 用 20 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调至 pH 为 10, 继续搅拌 12 h; 静置后倒出上浑浊液, 再用蒸馏水冲洗材料, 直至向最后一次洗液中加入 0.1 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 不产生白色悬浊物为止。将洗净后的材料放于 60 °C 烘箱中干燥 24 h, 研磨粉碎后过 60 目筛备用。

1.3 材料的表征

2 种原材料改性前后的表面形貌用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Sigma 300, 英国) 观察; X 射线能谱分析采用布鲁克电制冷 X 射线能谱仪 (EDS, Xflash6, 德国) 分析; 特征官能团采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet S10, Thermo Scientific, 美国) 测定。

1.4 对模拟废水中磷的吸附去除

称取一定质量的吸附剂于 100 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 一定质量浓度的磷, 以模拟废液, 封口后放进温度为 25 °C、转速为 150 r·min⁻¹ 的恒温振荡箱中振荡 2 h, 过滤分离, 将滤液稀释一定倍数后, 以钼锑抗分光光度法测定其中的磷含量。吸附量根据式 (1) 进行计算。

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

式中： C_0 为初始废液浓度 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； C_e 为吸附后废液浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； V 是废液体积，L； m 为吸附剂用量，g。

1) 吸附剂投加量实验。向 50 mL 质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液中分别投加 0.025、0.05、0.1、0.15、0.2 g 吸附剂，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下，以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡 120 min，模拟磷废液的 $\text{pH}=5$ 。

2) 溶液初始 pH 影响实验。以适当浓度的 NaOH 和 H_2SO_4 将模拟废液 pH 分别调至 3、4、5、6、7、8。向 50 mL 模拟废液中投加 0.05 g 吸附剂，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下，以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 2 h，废液浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) 吸附动力学实验。向 50 mL 质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废液中投加 0.05 g 吸附剂，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下，以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 分别振荡 30、60、120、240、480、720 min，模拟磷废液 $\text{pH}=5$ 。分别用准一级动力学方程(式(2))、准二级动力学方程(式(3))、叶诺维奇方程(式(4))拟合实验结果。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta_s}\right) \ln(1 + \alpha_s \beta_s t) \quad (4)$$

式中： q_t 为 t 时刻 4 种吸附剂对磷的吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； k_1 为准一级吸附速率常数， $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ； k_2 为准二级吸附速率常数， $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ； q_e 为平衡时吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； β_s 为任意一次实验的解吸常数， $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ； α_s 为初始吸附速率， $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

4) 等温吸附实验。废液浓度为 10、20、50、80、120 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。向 50 mL 模拟废液中加入 0.05 g 吸附剂，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下，以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 2 h，废液 pH 为 5。分别用 Langmuir(式(5))和 Freundlich(式(6))模型拟合实验数据。

$$q_e = \frac{q_m k_a c_e}{1 + k_a c_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_f c_e^{1/n} \quad (6)$$

式中： q_e 为平衡时吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； 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 为吸附平衡时浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； k_f 为 Freundlich 方程常数； n 为常数，表示吸附强度大小。

1.5 养猪废水中磷的吸附去除

将养猪废水调至 $\text{pH}=5$ ，取 50 mL 废水向其中加入 0.05 g 吸附剂，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下，以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 2 h，过滤分离，将滤液稀释一定倍数后，测定其中的磷含量。

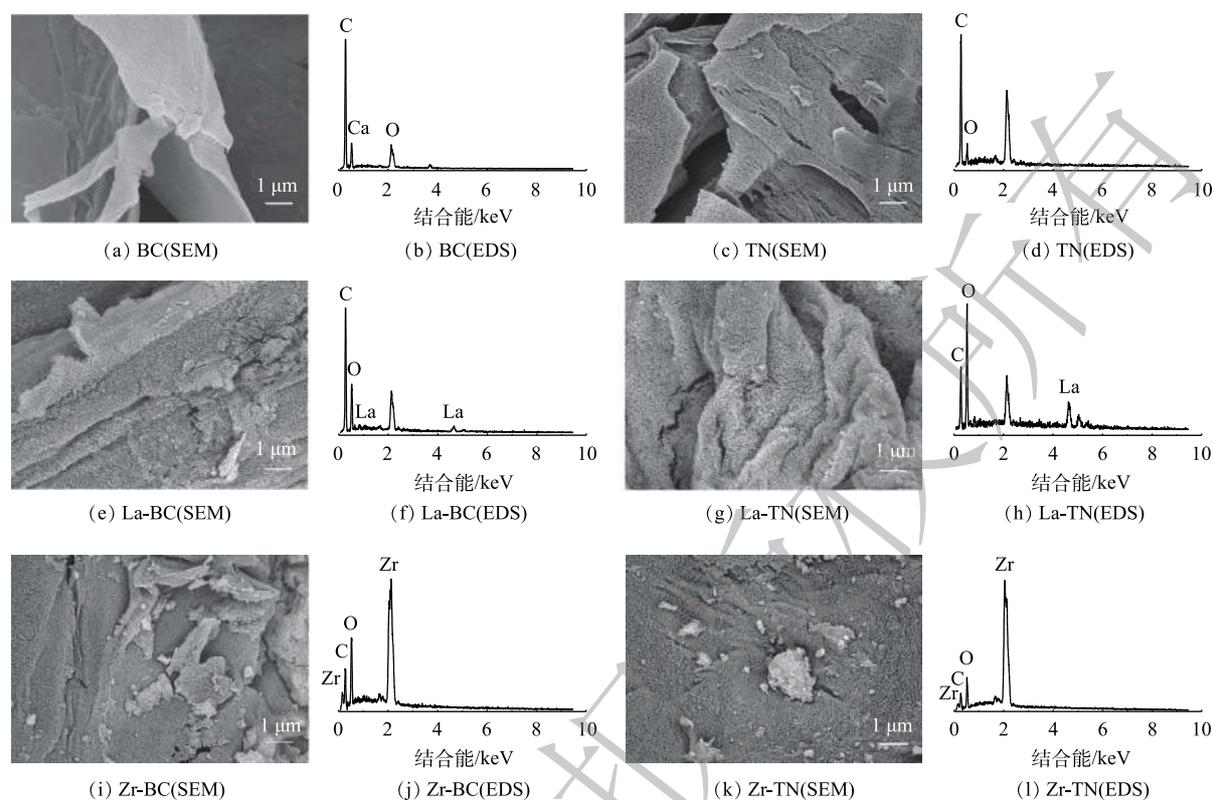
1.6 数据处理

使用 SPSS 19.0 统计软件对实验数据进行分析。对同一材料在不同 pH、浓度、吸附时间、投加量条件下吸附量的差异及同一反应条件下不同材料间吸附量的差异采用单因素方差分析(One-Way ANOVON)，平均值差异采用 L-S-D 法检验，当 $P<0.05$ 时，认为差异显著。对吸附剂投加量实验结果及溶液 pH 影响结果采用相关分析及回归分析，最后使用 Origin 8.5 作图。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

1) 表面微观形态和 X 射线能谱分析。改性前油菜秆和菱角壳表面较为光滑平整(图 1)。经镧改性后，2 种材料表面被大量絮绒状金属化合物包裹并出现明显的褶皱和凸起；而锆改性材料上附着有团块状或颗粒状金属化合物，表面由光滑变为粗糙。这可能是因为 NaOH 在分解过程中破坏了



注：BC 和 TN 表示未经处理的油菜秆和菱角壳；La-BC、Zr-BC、La-TN、Zr-TN 分别表示镧改性油菜秆、锆改性油菜秆、镧改性菱角壳、锆改性菱角壳。

图 1 材料改性前后 SEM 图谱及 EDS 能谱

Fig. 1 SEM images and EDS of materials before and after modification

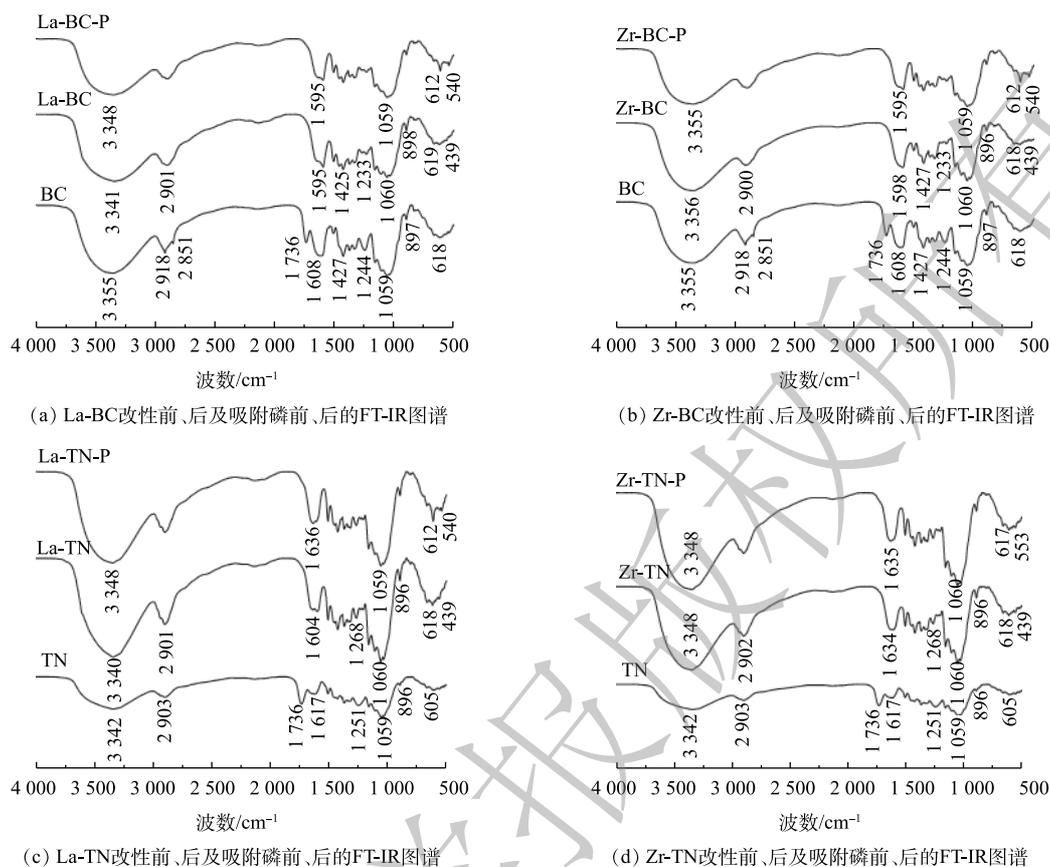
材料结构，为金属离子提供了更多的附着点。因此，经镧和锆改性后材料的比表面积和吸附位点有所增加，这有利于吸附的进行。对比 6 种材料的表面能谱分析结果(表 1)可看出，经改性后材料表面的碳含量减少，而氧含量有所增加，这可能是金属负载物呈氢氧化物或氧化物存在并覆盖材料表面所致。4 种改性材料表面均出现了 La 或 Zr 的谱峰，这表明 2 种金属已成功负载到 2 种原材料的表面上。

2) 傅里叶变换红外光谱分析。改性前油菜秆和菱角壳的特征吸收峰大致相似(图 2)。其中， $3\ 342\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 355\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为二者表面羟基的伸缩振动所致^[7]； $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应 C—H 的拉伸振动^[6]； $1\ 736\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰来自酯基的—C=O； $1\ 251\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 244\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 C—O； $1\ 059\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—OH 的伸缩振动吸收峰。

2 种原材料经镧或锆改性后， $1\ 736\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 251\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰减弱或几乎消失。这是 NaOH 水解原材料中的酯键所致。改性后的菱角壳在 $3\ 342\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 059\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰均增强，这表明酯键在水解后增加了羟基的数量。这 2 种原材料经镧和锆改性后均在 $439\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 La—O^[15] 或 Zr—O—Zr^[16] 的特征吸收峰，这表明镧和锆已负载到 2 种原料载体上。在吸附磷后，

表 1 6 种吸附材料表面元素质量分数

吸附剂	C	O	La	Zr	Ca	%
BC	65.56	27.91	0	0	6.53	
La-BC	44.52	26.00	29.47	0	0	
Zr-BC	16.93	21.65	0	61.42	0	
TN	77.76	22.24	0	0	0	
La-TN	10.90	22.40	66.70	0	0	
Zr-TN	10.14	11.49	0	78.37	0	



注: BC 和 TN 表示未经处理的油菜籽和菱角壳; La-BC、Zr-BC、La-TN、Zr-TN 分别表示镧改性油菜籽、锆改性油菜籽、镧改性菱角壳、锆改性菱角壳; La-BC-P 表示吸附磷后的镧改性油菜籽, Zr-BC-P、La-TN-P、Zr-TN-P 以此类推。

图 2 材料改性前后及吸附磷前后的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of materials before and after modification and before and after phosphorus adsorption

4 种改性材料在 3341 cm^{-1} 附近的吸收峰均存在不同程度的降低, 这可能是—OH 与磷酸根发生配位交换所致^[6]。同时, 4 种改性材料在 540 cm^{-1} 附近均出现新的特征吸收峰, 其可归属于 O—P—O^[17], 这表明磷已被吸附在改性材料的表面。

2.2 改性材料在模拟废水中的吸附实验

1) 吸附剂投加量对磷吸附效果的影响。吸附剂投加量及溶液初始 pH 对吸附效率的影响效果如图 3 所示。4 种改性材料对磷的吸附量随其投加量的增加均呈指数下降(图 3(a)), 而吸附率相应上升(图 3(b))。该变化趋势与锆交联壳聚糖颗粒对磷的吸附相似^[16]。这是由于溶液中磷含量一定, 随着投加量的增加, 吸附剂表面的活性位点逐渐趋于不饱和, 因此, 单位吸附量减少; 但总吸附量有所增加, 所以吸附率逐渐上升。其吸附量均在投加量为 0.025 g 处达到最大, La-TN 和 La-BC 吸附量分别为 $12.49\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $11.41\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 显著大于 Zr-TN($6.85\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 Zr-BC($6.83\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)($P<0.05$)。

2) 溶液 pH 对磷吸附量的影响。随溶液 pH 升高, 改性前 2 种材料对磷的吸附量较低且无明显变化(图 3(c))。镧改性的 2 种材料对磷的吸附量先增加后减少, 原因在于初期 pH 升高使得溶液中 H_3PO_4 ($\text{pH}<2.13$) 向利于吸附的 H_2PO_4^- ($2.13<\text{pH}<7.20$) 转变^[18], 因此, 通过配体交换作用使得吸附的磷有所增加; 但当 pH 继续上升后, 磷的主要存在形态变为 HPO_4^{2-} ($7.20<\text{pH}<12.33$), 其相对 H_2PO_4^- 不易被吸附^[9]; 同时, 吸附剂表面去质子化作用有所增强^[7]。因此, 通过配位作用和静电作用吸附的磷均有所减少。此外, 高浓度的 OH⁻ 将会与磷酸根竞争吸附位点^[2]。这 3 种作用带来的正负综合效应表现为磷的吸附量先增加后减少。该变化趋势与镧改性活性炭纤维受 pH 影响的变化趋势相似^[2]。

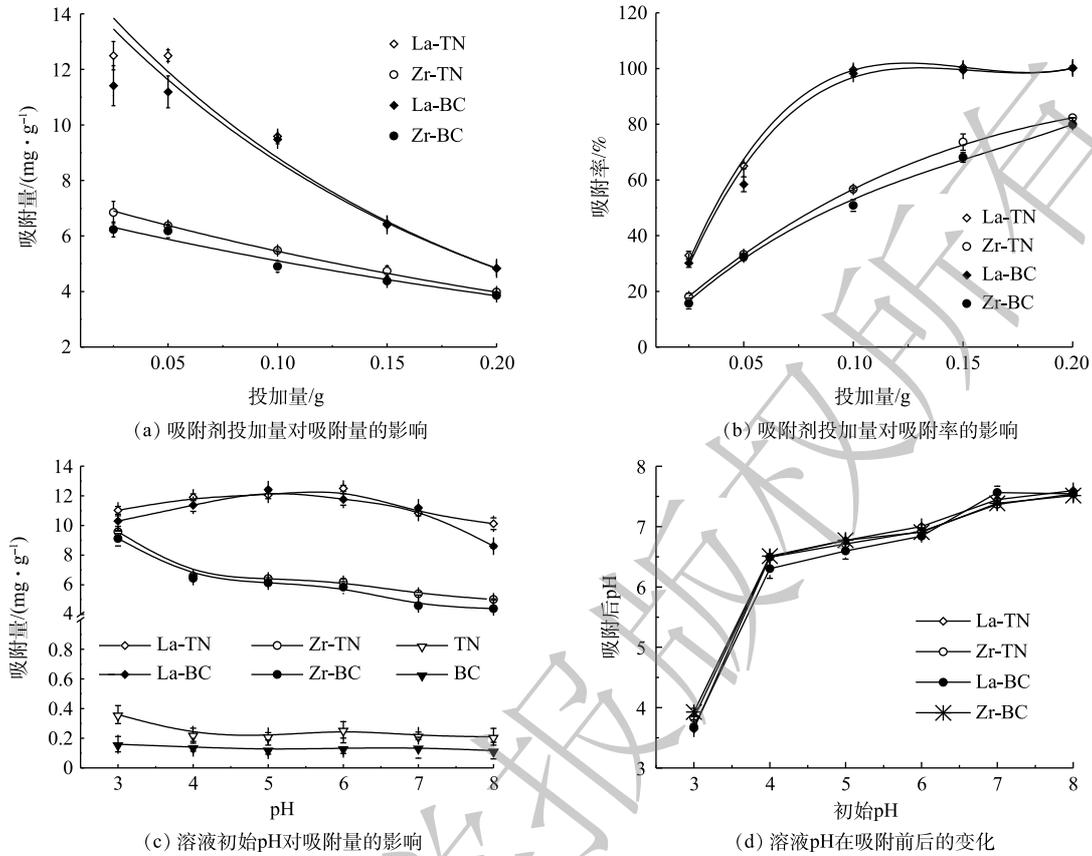


图 3 吸附剂投加量及初始 pH 对吸附效率的影响

Fig. 3 Effects of adsorbent dosage and initial pH on adsorption efficiency

锆改性的 2 种材料对磷的吸附量随 pH 的增加而呈幂函数式减少，与先前报道中锆改性豆渣的变化趋势相似^[8]。这可能是因为在酸性环境下的锆改性材料质子化程度较高，静电吸附作用较明显。因此，吸附量随 pH 升高而持续下降。

4 种改性材料吸附后 pH 的变化趋势相似 (图 3(d))，当 pH 从 3 上升到 7 时，吸附后溶液 pH 较初始 pH 均有所上升，说明有 OH^- 从吸附剂表面释放，这表明配位体交换是 4 种改性材料的吸附机理之一^[19]。当初始 pH 为 8 时，吸附剂表面与金属离子配合的 $-\text{OH}$ 可能存在脱 H^+ 现象^[18]。因此，吸附后的 pH 较初始 pH 有所降低。综合溶液 pH 对实验结果的影响，4 种材料的吸附机制主要为静电吸附和配位交换作用。

3) 吸附动力学。吸附时间是影响吸附效率的重要因素之一。在本研究中，4 种改性材料初期吸附速率较快 (图 4)，但随吸附时间的增加，吸附速率逐渐减小。其原因可能有 2 方面：在吸附初期，吸附剂表面与溶液中磷浓度差较大，因此，吸附推动力较大；初期吸附剂表面活性位点较多，与磷的接触概率较高，因此，吸附速率较快。随吸附时间的延长，La-TN、Zr-TN、La-BC 和 Zr-BC 可达到的最高吸附量分别为 13.61 、 7.84 、 12.38 和 $7.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中，La-TN 显著高于其他 3 种材料 ($P < 0.05$)。

为研究改性材料的总体吸附机制，分别采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和叶诺维奇模型对 4 种材料对磷的吸附量随时间的变化曲线进行了拟合 (图 4)。与准一级动力学和准二级动力学模型相比，叶诺维奇模型的可决系数更高 ($R^2 > 0.95$) (表 2)，叶诺维奇模型能更好地描述 4 种改性材料对于磷的吸附过程。这表明 4 种材料对溶液中磷的吸附为非均相界面的化学过程，活性位

点位于不均一的材料表面，且该吸附过程伴随反应活化能的改变^[20]。这可能与油菜秆和菱角壳内含有纤维素、木质素、单宁酸及酚类化合物等多种物质有关^[20]。4种材料的 α_s 值均大于 β_s 值，表明吸附反应为正向进行^[21]。其中，La-TN和La-BC的初始吸附速率均大于Zr-TN和Zr-BC，这表明镧改性的2种材料相较于锆改性的2种材料对磷更具亲和力。

4) 等温吸附。吸附等温线的研究有助于了解吸附过程中固液界面反应和探究吸附剂的吸附能力^[22]。在本研究中，随着磷浓度的增加，4种改性材料对磷的单位吸附量先增加后逐渐趋于稳定(图5)。在低浓度的磷溶液中，同一原材料经镧改性后对磷的吸附量显著高于经锆改性的材料

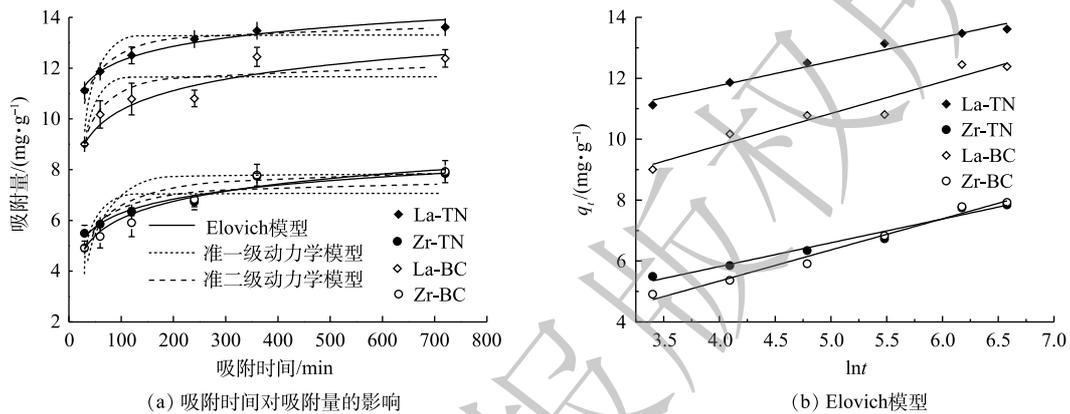


图4 4种改性材料对模拟废水中磷的吸附动力学

Fig. 4 Kinetic models of phosphorus adsorption in simulated wastewater by four modified materials

表2 4种改性材料对模拟废水中磷吸附的准一级动力学模型、准二级动力学模型及叶诺维奇模型相关参数
Table 2 Parameters of pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models of phosphorus adsorption in simulated wastewater by four modified materials

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型			叶诺维奇模型		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	α_s	β_s	R^2
La-TN	0.04	13.31	0.630	0.008	13.74	0.964	25404	1.24	0.967
Zr-TN	0.02	7.82	0.921	0.005	8.09	0.977	20.87	1.25	0.982
La-BC	0.05	11.66	0.875	0.008	12.16	0.930	125.04	0.90	0.959
Zr-BC	0.04	7.06	0.808	0.008	7.60	0.915	4.69	1.02	0.978

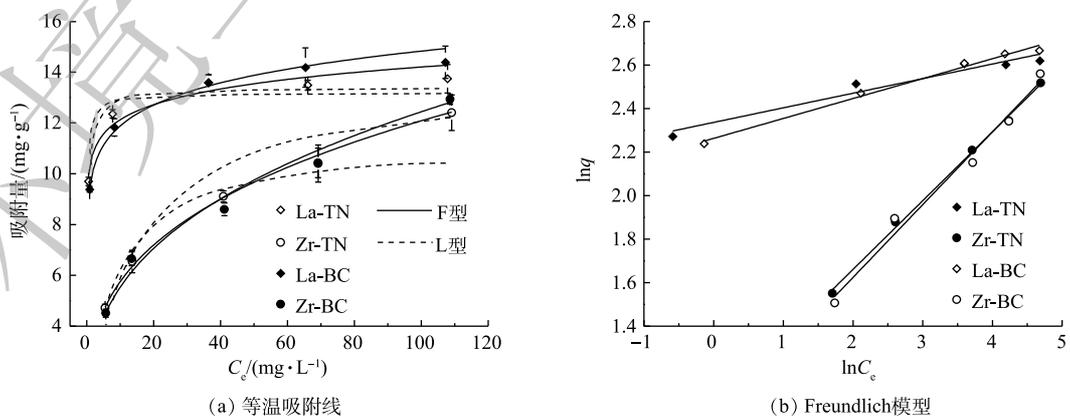


图5 4种改性材料对模拟废水中磷的吸附等温模型

Fig. 5 Isothermal adsorption model of four modified materials toward phosphorus in simulated wastewater

($P < 0.05$), 而随着磷浓度的逐渐增加, 两者差距逐渐减小。这表明与低浓度的含磷废水比较, 锆改性的 2 种材料在高浓度含磷废水的吸附应用中更具潜力。

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 4 种材料的吸附等温线进行拟合, 拟合后的部分参数如表 3 所示。由相关系数来看, Freundlich 模型拟合优度较高, 这表明 4 种改性材料对于磷的吸附属于非均质界面的多层吸附^[7], 这与用叶诺维奇模型拟合的吸附动力学所得结果相符。4 种改性材料的 n 值均大于 2, 故其对磷的吸附均属于容易吸附^[12]。由 Langmuir 模型可得 La-TN 和 La-BC 的最大吸附量分别为 $13.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $13.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 均高于镧改性凹凸棒土 ($12.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[23]; Zr-TN 和 Zr-BC 最大吸附量分别为 $11.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $13.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 均高于锆改性沸石 ($1.546 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[9]。因此, 4 种改性材料均具有较好的吸附性能。

2.3 改性材料在养猪废水中的吸附效率

本研究采用养猪废水对菱角壳和油菜秆改性前后的磷吸附效果进行验证 (图 6)。未改性菱角壳和油菜秆对养猪废水中磷的吸附量分别为 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而改性后 La-TN、Zr-TN、La-BC 和 Zr-BC 对养猪废水中磷的实际吸附量分别为 15.41 、 8.91 、 14.82 和 $10.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 较改性前分别提升了 34、20、53 和 37 倍。因此, 4 种改性材料对养猪废水中的磷具有良好的吸附潜力。其中, 镧改性材料显著高于锆改性材料 ($P < 0.05$), La-TN 对磷的吸附量显著高于其他 3 种改性材料 ($P < 0.05$), Zr-TN 显著低于其他 3 种改性材料 ($P < 0.05$)。

3 结论

1) FT-IR 和 SEM-EDS 的表征结果表明, 镧和锆均已成功负载于油菜秆和菱角壳的表面上。

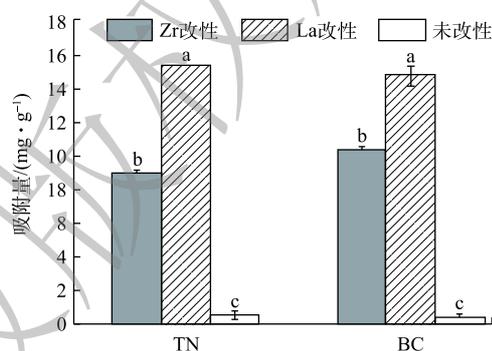
2) 随 4 种改性材料投加量的增加, 其对磷的吸附量呈指数下降。在投加量为 0.1 g 时, La-TN 和 La-BC 对模拟废水中磷的去除率可达 98% 以上; 在投加量为 0.2 g 时, Zr-TN 和 Zr-BC 的吸附率分别可达 82.29% 和 79.87%。随 pH 的增加, La-BC 和 La-TN 对磷的吸附量呈先增大后减小的趋势, 其分别在 $\text{pH}=5$ 和 $\text{pH}=6$ 处达到最大; 锆改性油菜秆和菱角壳吸附量呈幂函数减小趋势, 均在 $\text{pH}=3$ 处有最大吸附量。

3) 叶诺维奇模型 ($R^2 > 0.95$) 能够更好地描述 4 种改性材料的吸附动力学。改性后材料表面活性位点不均一, 吸附过程伴随活化能的改变, 吸附机制为静电吸附和配位交换作用。相较于 Langmuir 模型, 4 种改性材料的吸附等温线采用 Freundlich 模型拟合度更优, 这表明吸附过程为不规则的多分子层吸附。

4) La-TN、Zr-TN、La-BC 和 Zr-BC 对养猪废水中磷的吸附量较改性前均有较大的提升, 其分别为改性前的 34、20、53 和 37 倍。

表 3 4 种改性材料对模拟废水中磷的等温吸附模型
Table 3 Isothermal adsorption models parameters of four modified materials toward phosphorus in simulated wastewater

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_a	R^2	K_f	n	R^2
La-TN	13.18	4.90	0.932	10.36	14.59	0.936
Zr-TN	11.16	0.07	0.961	2.74	3.10	0.998
La-BC	13.40	2.66	0.932	9.52	10.40	0.994
Zr-BC	13.76	0.13	0.920	2.46	2.84	0.990



注: 不同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 ($P < 0.05$)。

图 6 材料改性前后对养猪废水中磷的吸附效率
Fig. 6 Adsorption efficiency of phosphorus in swine wastewater by unmodified and modified materials.

参考文献

- [1] HAO H T, WANG Y L, SHI B Y. NaLa(CO₃)₂ hybridized with Fe₃O₄ for efficient phosphate removal: Synthesis and adsorption mechanistic study[J]. *Water Research*, 2019, 155: 1-11.
- [2] LIU J Y, WAN L H, ZHANG L, et al. Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 364(2): 490-496.
- [3] BUI T H, HONG S P, YOON J. Development of nanoscale zirconium molybdate embedded anion exchange resin for selective removal of phosphate[J]. *Water Research*, 2018, 134: 22-31.
- [4] YAN P, GUO J S, WANG J, et al. Enhanced nitrogen and phosphorus removal by an advanced simultaneous sludge reduction, inorganic solids separation, phosphorus recovery, and enhanced nutrient removal wastewater treatment process[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 183: 181-187.
- [5] REN J, LI N, WEI H, et al. Efficient removal of phosphorus from turbid water using chemical sedimentation by FeCl₃ in conjunction with a starch-based flocculant[J]. *Water Research*, 2020, 170: 115361.
- [6] YU Y, CHEN J P. Key factors for optimum performance in phosphate removal from contaminated water by a Fe-Mg-La tri-metal composite sorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 445: 303-311.
- [7] LIU Q, HU P, WANG J, et al. Phosphate adsorption from aqueous solutions by zirconium (IV) loaded cross-linked chitosan particles[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 59: 311-319.
- [8] NGUYEN T A H, NGO H H, GUO W S, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 523: 40-49.
- [9] 梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4565-4575.
- [10] MANJUNATH S V, KUMAR M. Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from *Prosopis juliflora*[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 525-534.
- [11] 吴文清, 黄少斌, 张瑞峰, 等. 改性秸秆纤维素在水处理中除磷的研究[J]. *造纸科学与技术*, 2012, 31(5): 80-86.
- [12] 孙霄, 盛梅, 沈晓强, 等. 载纳米铁花生壳的制备及其吸附除磷性能[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 386-392.
- [13] SU Y, CUI H, LI Q, et al. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. *Water Research*, 2013, 47: 5018-5026.
- [14] XIE J, LIN Y, LI C J, et al. Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide[J]. *Powder Technology*, 2015, 269: 351-357.
- [15] MUTHU PRABHU S, PANDI K, ELANCHEZHIAN S S, et al. Ethylene glycol-induced metal alkoxides via phase-transfer catalyst as multi-talented adsorbents for boosted adsorption performance of toxic anions/oxyanions from waters[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116247.
- [16] MULLICK A, NEOGI S. Ultrasound assisted synthesis of Mg-Mn-Zr impregnated activated carbon for effective fluoride adsorption from water[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 50: 126-137.
- [17] NOVAIS S V, ZENERO M D O, TRONTO J, et al. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl₂ for phosphorus adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 214: 36-44.

- [18] ZHOU Q, WANG X, LIU J Y, et al. Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by sol-gel method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200-202: 619-626.
- [19] 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.
- [20] ÖZACAR M, ŞENGİL İ A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(2): 565-572.
- [21] AHAMAD K U, SINGH R, BARUAH I, et al. Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018, 7: 452-458.
- [22] KAJJUMBA G W, YILDIRIM E, AYDIN S, et al. A facile polymerisation of magnetic coal to enhanced phosphate removal from solution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 247: 356-362.
- [23] 苗琛琛, 毛林强, 陶德晶, 等. 镧改性凹凸棒土的制备及其对水中磷酸盐的吸附[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 7069-7074.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Lanthanum and zirconium modified rape stalk and water chestnut shell removing phosphorus from swine wastewater

ZHOU Keren¹, ZHANG Shirong^{1,*}, PENG Yaxi¹, FENG Can¹, WANG Yating²

1. College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China

2. Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China

*Corresponding author, E-mail: rsz01@163.com

Abstract Phosphorus is one of the important factors causing eutrophication of surface water, and the key to remove phosphorus from wastewater is to select high-efficiency and low-cost adsorption materials. Based on this, lanthanum and zirconium modified rape stalks (La-BC, Zr-BC) and water chestnut shells (La-TN, Zr-TN) were prepared by coprecipitation method, and their adsorption and removal of phosphorus in the simulated wastewater were investigated. The effects of different dosages of modified materials, pH of solution, initial concentration of phosphorus and reaction time on phosphorus adsorption characteristics were investigated, respectively. FT-IR and SEM-EDS characterization results showed that lanthanum and zirconium were successfully loaded on the surfaces of rape stalks and water chestnut shells. The adsorption capacity of La-TN, La-BC, Zr-TN and Zr-BC to phosphorus decreased exponentially with the increase of the dosage of modified materials, and their maximum adsorption capacities were 12.49, 11.41, 6.85 and 6.83 mg·g⁻¹, respectively. With the increase of pH, the adsorption capacity of lanthanum modified materials to phosphorus increased first and then decreased, while the adsorption capacity of zirconium modified materials decreased in power function. It was more suitable to describe the adsorption kinetics of the four modified materials using the Elovich model, and the Freundlich model was better to fit the adsorption isotherms. The adsorption capacities of La-BC, Zr-BC, La-TN, Zr-TN in swine wastewater were 14.82, 10.36, 15.41 and 8.91 mg·g⁻¹, respectively, which increased by 34, 20, 53 and 37 times of the pristine materials, indicating that the four modified materials had potential for phosphorus removal in swine wastewater. The results of this study can provide some references for the removal of phosphorus from wastewater and the recycling of agricultural wastes.

Keywords phosphorus; rape stalk; water chestnut shell; agricultural wastes; modify