

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2025.10.013

黄正分, 赵莎莎, 陈玉成, 等. 载镧稻壳炭对废水中磷的吸附性能研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(10): 145-155.

载镧稻壳炭对废水中磷的吸附性能研究

黄正分¹, 赵莎莎¹, 陈玉成¹, 赵兴荣², 肖广全¹

1. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市万州区生态环境监测站, 重庆 万州 404100

摘要: 随着工业化进程的加速和水资源的日益紧张, 废水中磷的去除成为了环境保护领域的重要课题, 为解决这一问题, 以稻壳为原料制备生物炭(RCA), 并采用浸渍法将镧负载到生物炭上得到改性生物炭(La-RCA), 探究镧化镧改性生物炭对废水中磷的吸附性能和吸附机制。通过静态吸附试验对比考察了溶液初始 pH 值、吸附剂投加量等参数对 La-RCA 吸附磷的影响, 并对 La-RCA 吸附磷的内在机制进行了探讨。结果表明: La-RCA 对磷的吸附符合准二级动力学方程, 说明其吸附过程以化学吸附为主; 颗粒内扩散模型的拟合结果表明, 该生物炭对磷的吸附过程主要受到表面吸附和颗粒内扩散的共同控制; Langmuir 方程能很好拟合 La-RCA 对磷的吸附行为, 表明其对磷的吸附主要为单分子层吸附; La-RCA 吸附磷的最佳初始 pH 值为 3~8, 说明 La-RCA 具有较强的酸碱耐受度; 最佳吸附剂投加量为 0.4 g/L, 在此投加量下, 溶液中的磷酸盐基本去除; FT-IR、XRD 和 XPS 表征分析表明 La-RCA 对磷的吸附机制主要为静电吸引作用和配体交换作用。以上研究结果说明, 载镧稻壳炭的开发不仅为农业废弃物的资源化利用提供了新的途径, 也为废水中磷的去除提供了一种高效、经济的新方法。

关键词: 稻壳炭; 镧; 磷酸盐; 静态吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A

文章编号: 1673-9868(2025)10-0145-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on the Adsorption Performance of Lanthanum-Loaded Rice Husk Biochar for Phosphorus in Wastewater

HUANG Zhengfen¹, ZHAO Shasha¹, CHEN Yucheng¹,
ZHAO Xingrong², XIAO Guangquan¹

1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Wanzhou Ecological Environment Monitoring Station, Wanzhou Chongqing 404100, China

收稿日期: 2024-10-18

基金项目: 重庆市科学技术局项目(CSTB2024TIAD-GPX0047)。

作者简介: 黄正分, 硕士研究生, 主要从事水污染防治研究。

通信作者: 肖广全, 博士, 副教授。

Abstract: With the acceleration of industrialization and increasing water scarcity, phosphorus removal from wastewater has become a critical issue in environmental protection. To address this challenge, this study utilized rice husk to prepare biochar (RCA) and modified it by loading lanthanum via an impregnation method to yield modified biochar (La-RCA). The adsorption performance and mechanisms of lanthanum chloride-modified biochar for phosphorus in wastewater were systematically investigated. Static adsorption experiments were conducted to examine the effects of key parameters (e. g., initial solution pH, adsorbent dosage) on phosphorus adsorption by La-RCA, and the underlying mechanisms were explored. The results demonstrated that: phosphorus adsorption onto La-RCA followed the pseudo-second-order kinetic model, indicating a chemisorption-dominated process. Fitting with the intra-particle diffusion model revealed that the adsorption process was jointly controlled by surface adsorption and intra-particle diffusion. The Langmuir equation provided an excellent fit for the adsorption behavior, suggesting that monolayer adsorption was the primary mechanism. The optimal initial pH range for phosphorus adsorption was 3.0–8.0, demonstrating strong acid-base tolerance of La-RCA. The optimum adsorbent dosage was 0.4 g/L, achieving near-complete removal of phosphate from solution. Characterization analyses (FT-IR, XRD, XPS) confirmed that electrostatic attraction and ligand exchange were the dominant adsorption mechanisms. These findings indicate that the development of lanthanum-loaded rice husk biochar not only provides a novel approach for the resource utilization of agricultural waste but also offers an efficient and cost-effective solution for phosphorus removal from wastewater.

Key words: rice husk biochar; lanthanum; phosphate; static adsorption

随着全球农业和工业科技的发展,水体富营养化已经成为一个不容忽视的问题。而磷是大多数淡水体系水体富营养化的主控因素,因此磷的去除对控制水体富营养化具有重要意义^[1-2]。目前国内外常见的除磷方法主要有化学沉淀法、离子交换法、电渗析法、生物法和吸附法^[3],其中吸附法因其高效、操作简单、无二次污染且成本低廉等特点而备受关注^[4]。

吸附除磷的关键是开发吸附性能好、价格低廉、可循环利用的吸附材料^[5],而在众多吸附材料中,生物炭的制备原料来源丰富,制备工艺相对简单,且具有巨大的比表面积、丰富的孔隙结构以及较强的吸附能力^[6],这些特性使得生物炭可作为一种廉价高效的吸附剂。然而由于生物炭表面常带负电荷,对磷酸盐的吸附能力较差^[7],因此常用金属阳离子,如 Mg^{2+} ^[8-9]、 Al^{3+} ^[10]、 Fe^{3+} ^[11]、 Ca^{3+} ^[12]、 La^{3+} ^[13] 等对生物炭进行改性以提升其对磷酸盐的吸附性能,从而使改性生物炭能够广泛应用于磷污染治理。

我国是世界上最大的水稻种植国^[14]。根据国家统计局和国家粮油信息中心提供的数据,2023 年我国稻谷产量高达 20 660.3 万 t,因此产生的数量庞大的稻壳作为生物质资源,亟需探索一种有效的利用途径,使其在改善环境污染的同时发挥经济效益,促进农业的可持续发展^[15-16]。稻壳经过热解具有灰分低、芳香程度高以及官能团丰富等特点,因此以稻壳为原料制成的生物炭具有吸附能力强的特性,这使得稻壳炭的应用领域得以不断扩展。镧作为一种稀土元素,在环境保护领域展现出了独特的优势,特别是在处理含磷废水方面,其特殊的化学性质,如对磷酸盐的高亲和力和高吸附容量,使得镧在吸附除磷领域展现出了良好的应用前景。

本研究以稻壳为原料制备生物炭,并将稀土金属镧负载到稻壳炭上获得镧改性稻壳炭(La-RCA),同时对 La-RCA 静态吸附磷酸盐的各项指标进行表征,研究 La-RCA 的除磷效果以及吸附机制,以期为后续

La-RCA 的实际应用起到引导性作用。

1 材料与方 法

1.1 吸附剂的制备

1.1.1 稻壳炭的制备与活化

将稻壳用去离子水清洗 3 次, 在 100 °C 烘箱中烘干 2 h, 研磨过 100 目筛, 再将稻壳粉末放入氮气气氛炉中, 在 500 °C 条件下热解 2 h, 最终得到预热解稻壳炭。称取一定量的预热解稻壳炭与 1 mol/L 的 KOH 溶液混合, 将其放在水浴磁力搅拌器中搅拌 1 h, 温度设为 80 °C, 常温放置 11 h。将经过氢氧化钾浸渍 11 h 的预热解稻壳炭置于 105 °C 烘箱中烘干, 并将烘干后的稻壳炭放入氮气气氛炉中活化 2 h, 再用去离子水反复清洗, 再次放入 105 °C 烘箱中干燥 12 h, 最终即得到活化稻壳炭(RCA)。

1.1.2 活化稻壳炭的改性

称取 5 g 活化稻壳炭, 并将其加入 100 mL 的 La(Cl)₃ 溶液中搅拌 18 h, 加入 NH₃ · H₂O 或 HCl 溶液调节 pH 值, 再搅拌 6 h, 搅拌完成后静置 24 h。用 0.45 μm 滤膜将溶液过滤, 再用去离子水将 RCA 洗涤至中性, 最后放入烘箱在 105 °C 条件下烘干 12 h, 即得到镧改性稻壳炭(La-RCA)。

1.2 试验方法

1.2.1 溶液初始 pH 值对 LA-RCA 磷吸附效果的影响

向 150 mL 容量瓶中加入 0.01 g La-RCA, 再加入 25 mL 浓度为 20 mg/L 的磷溶液, 设置初始 pH 值梯度为 2~11, 在 25 °C 条件下 200 r/min 恒温振荡 24 h 后取出容量瓶, 经 0.45 μm 滤膜过滤后取样, 测定溶液中磷浓度和 La³⁺ 浓度。

1.2.2 吸附剂投加量对 La-RCA 磷吸附效果的影响

向 150 mL 容量瓶中加入 25 mL 浓度为 20 mg/L 的磷溶液, 加入不同质量(5、7.5、10、15、20、25、50、100 mg)的 La-RCA, 调节 pH 值至中性, 在 25 °C、200 r/min 下恒温振荡 24 h, 经 0.45 μm 滤膜过滤后取样并测定磷浓度。

1.2.3 La-RCA 对磷的吸附动力学试验

分别称取 0.1 g La-RCA 于一系列 500 mL 容量瓶中, 往瓶中加入 250 mL 浓度分别为 10、20、30 mg/L 的磷溶液, 调节 pH 值至中性, 在 25 °C 200 r/min 条件下恒温振荡, 分别于一定时间(10~1 440 min)时取出容量瓶, 经 0.45 μm 滤膜过滤后取样测定磷浓度。

1.2.4 La-RCA 对磷的等温吸附试验

分别称取 0.1 g La-RCA 于一系列 150 mL 容量瓶中, 再加入不同浓度(5、10、20、30、40、50、80、100、200 mg/L)的磷溶液 25 mL, 在 25 °C、35 °C、45 °C 条件下以 200 r/min 恒温振荡 24 h, 经 0.45 μm 滤膜过滤后取样并测定磷浓度。

1.3 分析与计算方法

1.3.1 溶液中磷浓度计算方法

La-RCA 对磷的吸附量和去除率分别按用式(1)和式(2)计算。

$$q_e = \frac{(c_e - c_0) \times v}{m} \quad (1)$$

$$\text{去除率}(\%) = 1 - \frac{c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, q_e 为平衡磷吸附量(mg/g); c_e 为吸附平衡磷浓度(mg/L); c_0 为初始溶液磷浓度(mg/L); v 为溶液

体积(L); m 为生物炭质量(g)。

1.3.2 动力学模型

吸附动力学试验数据采用准一级(3)、准二级(4)和颗粒内扩散方程(5)进行拟合。

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (4)$$

$$Q_t = K_i t^{0.5} + C_i \quad (5)$$

其中, Q_t 为吸附剂在 t 时的吸附量(mg/g); Q_e 为吸附剂平衡吸附容量(mg/g); t 为时间(min); K_1 为准一级动力学反应速率常数(min^{-1}); K_2 为准二级动力学反应速率常数(g/mg/min); $K_i t$ 为颗粒内扩散常数(mg/g/ $\text{min}^{0.5}$); C_i 为边界层厚度相关系数。

1.3.3 等温吸附模型

为研究生物炭对磷的平衡吸附行为,本研究采用 Langmuir 方程(6)和 Freundlich 方程(7)拟合数据。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{K_l \times Q_m} \quad (6)$$

$$Q_e = K_f \times c_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

其中, Q_e 代表平衡吸附量(mg/g); Q_m 代表饱和吸附量(mg/g); C_e 代表溶液平衡浓度(mg/L); K_l 代表吸附平衡常数; K_f 代表吸附速率常数; n 代表 Freundlich 模型常数。

2 结果与分析

2.1 溶液初始 pH 值对 La-RCA 磷吸附效果的影响

由图 1 可知,当 pH 值为 2 时,La-RCA 对磷的吸附量较低,这可能是由于此时镧的大量析出导致磷的吸附位点减少,再加上此时水中磷酸盐主要以 H_3PO_4 形式存在,因此 La-RCA 对磷的吸附量较低;当 pH 值为 3 时,La-RCA 对磷的吸附量迅速增加。当 pH 值在 3~8 范围内,吸附量较高且趋于平稳,可能的原因是 La 离子析出减少,且随着 pH 值的增加,水中的磷酸盐向 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 形态转化^[17],同时 La-RCA 表面的官能团逐渐去质子化,产生静电吸引促进 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 与其发生反应,增加了吸附量^[18],并且磷酸根与 La-RCA 之间也存在配体交换,进一步促进其对磷的吸附。当 pH 值 > 8 时,磷吸附量并未随着 pH 值的上升单调增加,这说明 La-RCA 在吸附磷的过程中可能存在静电吸引以外的吸附机制。尤其当 pH 值 > 10 时,磷吸附量快速下降,推测可能是由于随着溶液碱性增强, OH^- 含量增加,活性位点被 OH^- 占据,且生物炭表面静电斥力增强,导致磷吸附量减少。

2.2 吸附剂投加量对 La-RCA 磷吸附效果的影响

试验结果可以看出,随着 La-RCA 投加量的增加,对磷的吸附量逐渐减少,磷的去除率逐渐增大。当投加量在 5~10 mg 时,磷去除率快速增加,从 59% 提升到 95%,这说明增大吸附剂的投加量的确可以为磷酸盐提供更多的活性位点,从而增大去除率;但当投加量增加到 15 mg 后,溶液中磷的去除率均在 99% 左右且趋于平稳,说明此时溶液中的磷已被完全去除,因此磷去除率无明显变化趋势;而吸附量在随着投加量的增加而逐渐减少是因为随着 La-RCA 投加量的增加,La-RCA 部分吸附位点处于未饱和的状态,使得单位质量 La-RCA 的磷吸附量降低。综合磷去除率和吸附效果来看,确定 La-RCA 吸附磷的最佳投加量为 10 mg,即 0.4 g/L(图 2)。

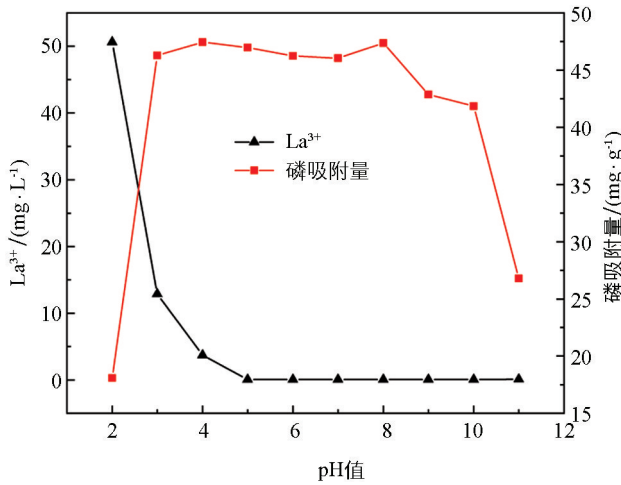


图 1 溶液初始 pH 值对 La-RCA 吸附磷及其对铜析出量的影响

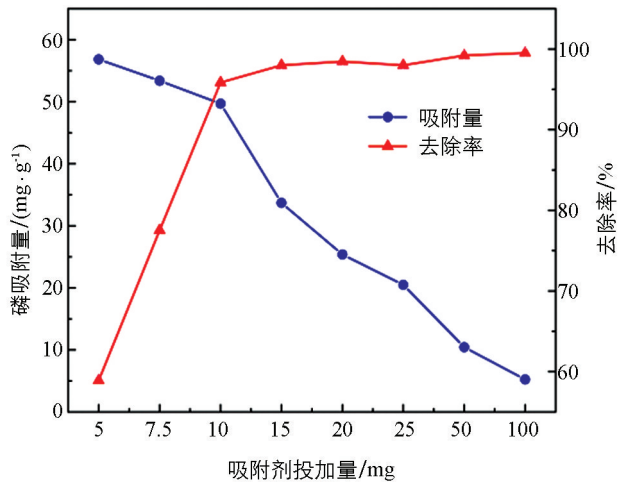


图 2 吸附剂投加量对 La-RCA 吸附磷的影响

2.3 吸附动力学

试验结果看出,在吸附初期,由于溶液与生物炭表面磷浓度差较大,传质动力较大,故 La-RCA 和 RCA 对磷的吸附量均快速上升,即便在磷浓度较低(10 mg/L)的情况下,也有明显的增长趋势;而随着吸附过程的进行,生物炭表面的大部分吸附位点被占据,传质动力降低,因此在 180 min 后,所有材料对磷的吸附均达到最大值且达到吸附平衡。同时,对比 La-RCA 和 RCA 对磷的吸附效果,La-RCA 和 RCA 在初始磷浓度均为 30 mg/L 的条件下,La-RCA 的平衡吸附量达到 47.958 mg/L,约为 RCA 平衡吸附量(13.030 mg/L)的 3.7 倍,表明 La-RCA 的吸附性能远优于 RCA(图 3a、3b)。

分别采用准一级方程、准二级方程以及颗粒内扩散模型对 La-RCA 和 RCA 的磷吸附曲线(图 3)进行拟合,拟合参数见表 1。准一级方程描述物理吸附主导的速率过程,准二级方程反映化学吸附的键合机制,颗粒内扩散模型揭示吸附过程受表面扩散与内部传质的协同控制。拟合结果表明,准二级动力学方程能够更好地拟合 La-RCA 对磷的吸附过程,相关性系数 R^2 最高,这说明 La-RCA 吸附磷的过程主要以化学吸附为主。RCA 对准一级动力学方程的拟合效果更好,说明 RCA 对磷的吸附过程由物理吸附主导。由颗粒内扩散模型拟合图可知 La-RCA 和 RCA 对磷的吸附主要分为两个阶段进行^[7]:第一阶段薄膜扩散,通过静电吸引力将磷酸根阴离子从溶液迅速扩散到吸附剂外表面并迅速占据吸附位点,此时斜率最大,吸附速率较快;第二阶段属于颗粒内扩散阶段^[18],磷酸根阴离子缓慢扩散到内部位点,此时 La-RCA 的 La^{3+} 与磷酸根离子发生配体交换,随后表面吸附达到饱和,这个阶段斜率较小,吸附速率较慢。由表 1 数据可知,La-RCA 和 RCA 的 $K_{p1} > K_{p2}$, $C_1 < C_2$,表明吸附初期吸附剂表面存在大量吸附位点,吸附速率较快;但随着吸附过程进入后期,表面吸附达到饱和,吸附速率降低,此时吸附速率主要受颗粒内扩散控制。同时,由于 C_1 、 C_2 均不为 0,拟合直线的反向延长线均不过原点,表明在磷吸附过程中,颗粒内扩散不是唯一的控速步骤^[19],La-RCA 和 RCA 对磷的吸附过程可能受到表面吸附和颗粒内扩散的同时控制。

准二级动力学模型的高拟合度证实化学吸附(配体交换)为速率控制步骤,而颗粒内扩散模型的分段特征反映了吸附过程中表面扩散与内部反应的协同作用,两者共同说明 La-RCA 对磷的吸附是由快速表面预富集与缓速化学键合串联驱动的复杂过程。与此同时,准一级动力学方程($R^2 > 0.94$)表明吸附整体速率受物理扩散作用主导,而颗粒内扩散模型的分段拟合进一步细化该过程,两者共同揭示 RCA 对磷的吸附是

由物理作用驱动的扩散路径控制机制,且表面富集与内部迁移串联完成吸附平衡。

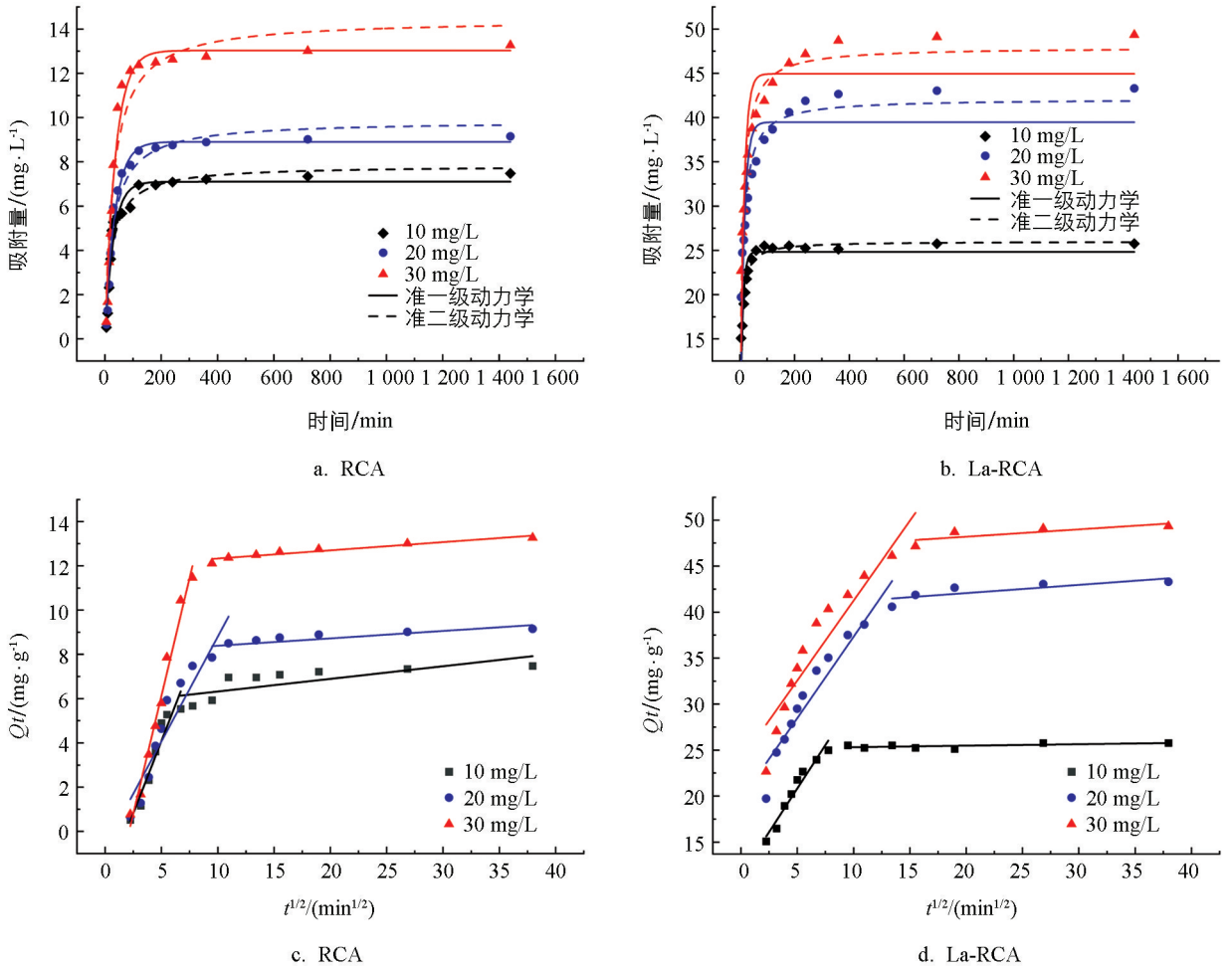


图 3 La-RCA 和 RCA 对磷的吸附动力学拟合曲线和颗粒内扩散情况

表 1 La-RCA 和 RCA 吸附磷的动力学模型参数

浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散模型						
	$K_1/(\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2	K_{p1}	C_1	R_{12}	K_{p2}	C_2	R_{22}	
La-RCA	10	0.112	24.837	0.801	0.008 2	26.018	0.953	1.209	14.342	0.829	0.020	25.029	0.439
	20	0.072	39.483	0.736	0.002 7	42.129	0.936	1.771	19.624	0.915	0.089	40.282	0.672
	30	0.072	44.945	0.756	0.002 4	47.958	0.944	1.737	23.891	0.883	0.115	45.512	0.685
RCA	10	0.033	7.100	0.944	0.005	7.838	0.931	1.309	-2.455	0.904	0.057	5.751	0.539
	20	0.028	8.905	0.977	0.004	9.854	0.947	0.947	-0.661	0.877	0.033	8.053	0.563
	30	0.027	13.030	0.970	0.002	14.449	0.925	2.131	-4.522	0.978	0.037	11.959	0.967

2.4 吸附等温线

La-RCA 和 RCA 吸附磷的吸附等温拟合曲线见图 4, 由图 4 可知, 随着初始磷浓度的增加, La-RCA 对磷的吸附量先上升后趋于稳定。在 25 °C 时, La-RCA 和 RCA 对磷的最大吸附量分别为 65.90 mg/g 和 6.99 mg/g。随着反应温度升高到 45 °C, La-RCA 和 RCA 对磷的最大吸附量提高至 74.43 mg/g 和 12.01 mg/g, 这可能是由于温度有利于磷酸盐的扩散。结合能耗评估, 仍选择 25 °C 为宜。表 2 为 Lang-

muir 和 Freundlich 等温吸附模型的相关参数, 由表 2 可知, Langmuir 模型对 La-RCA 和 RCA 吸附过程都具有更高的拟合度, 表明 La-RCA 和 RCA 对磷的吸附主要为单分子层吸附, 每个吸附点位仅与一个磷原子结合, 且被吸附的相邻磷原子之间互不影响^[20], 这与大多数磷吸附等温线的研究结论相符^[21-22]。此外, Freundlich 模型的线性常数 $n > 1$, 表明吸附过程容易发生, 与上述分析一致。

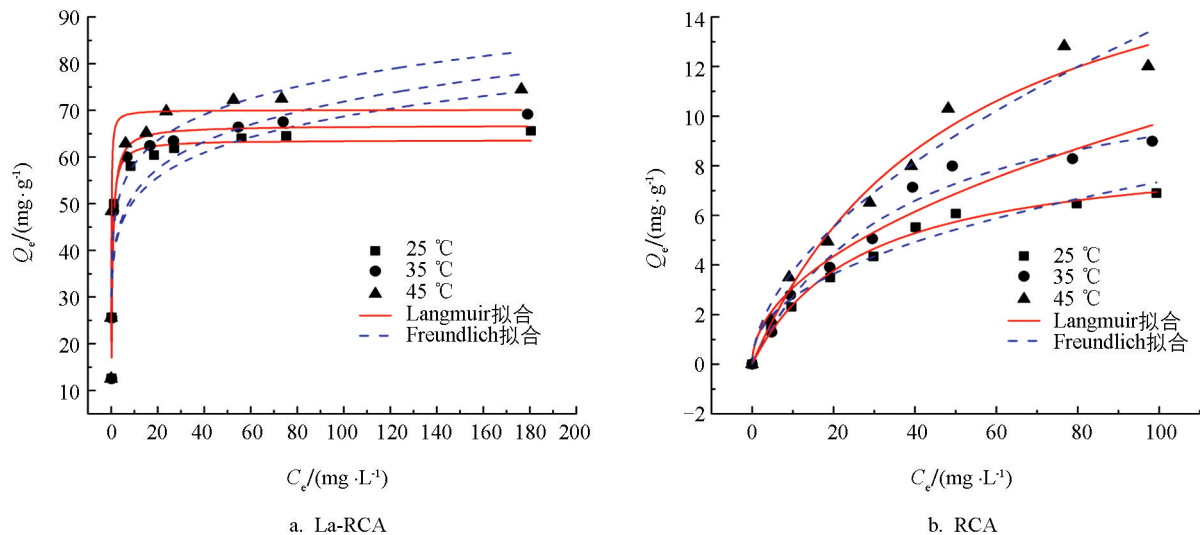


图 4 La-RCA 和 RCA 吸附磷等温拟合曲线

由表 2 Langmuir 模型拟合参数可知 La-RCA 的 Q_m 值差异不大, 这表明 La-RCA 表面活性位点总量未因温度升高有非常显著的改变。吸附容量由固定数量的 La^{3+} 位点决定, 与孔隙结构稳定性一致, 但 K_l 值在温度升高后呈现先降后升的非单调变化趋势, 这说明 La-RCA 对磷的吸附过程在 25~35 °C 阶段是放热反应, 而当温度继续升高至 45 °C 时, 吸附变为吸热反应; 这种情况表明可能存在两种不同的吸附机制, 即在低温下磷酸盐通过静电吸引或弱配位键结合, 升温导致部分吸附质脱附, 因此 K_l 值降低; 而随着温度升高, 吸热驱动磷酸盐通过配位键或沉淀反应形成稳定化学键, 此时熵增显著推动吸附导致 K_l 值骤增。通过 RCA 的 Langmuir 方程拟合参数可知, 随着温度上升, RCA 的 Q_m 有较为明显的增大趋势, 这说明温度升高可能使 RCA 的孔隙进一步开放, 暴露出更多天然活性位点从而提升 RCA 的吸附容量。此外, K_l 值随温度升高呈单调下降, 这表明 RCA 对磷的吸附过程为放热反应, 升温反而会降低吸附剂对磷酸盐的亲合力。

表 2 La-RCA 和 RCA 吸附磷的等温线模型参数

温度/ °C	Langmuir 模型			Freundlich 模型			
	$Q_m / (mg \cdot g^{-1})$	$K_l / (L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_f / (mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{n-1}$	n	R^2	
La-RCA	25	63.649	2.507	0.962	37.587	7.639	0.780
	35	66.740	1.915	0.981	37.874	7.190	0.789
	45	70.074	10.110	0.953	44.335	8.320	0.840
RCA	25	8.813	0.037	0.991	0.984	2.290	0.969
	35	12.557	0.028	0.978	0.973	2.001	0.948
	45	19.581	0.020	0.976	1.037	1.790	0.962

2.5 La-RCA 的吸附机制探究

图 5 为 La-RCA 在吸附磷前后的 FTIR 图谱, 由图可知在 La-RCA 吸附磷后, 580~780 cm 处 La-O 出

现吸收峰,而在 1 170 cm^{-1} 处 La-OH 基团特征峰消失,在 538.96 cm^{-1} 、613.57 cm^{-1} 和 668.53 cm^{-1} 处均出现明显特征峰,此处特征峰为 P-O-P 弯曲振动。在 1 053.81 cm^{-1} 处特征峰强度增强,这可能与 P-O(H) 收缩振动有关^[18]。以上变化表明在吸附过程中 La-RCA 表面官能团与磷酸盐发生了络合作用,形成了颗粒内复合物^[23],进一步说明络合作用是 La-RCA 磷的吸附机制之一。

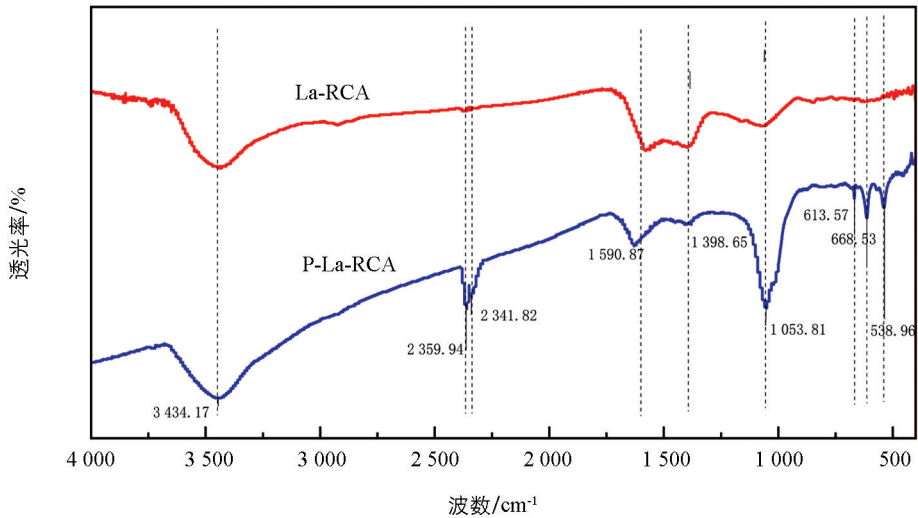


图 5 FTIR 图谱分析

由 XRD 图谱可知(图 6), La-RCA 吸附磷后, $\text{La}(\text{OH})_3$ 的特征峰消失,出现了 LaPO_4 的特征峰,表明 La-RCA 上负载的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 与磷酸盐产生化学反应,生成 LaPO_4 。这说明在吸附过程中发生了配体交换, PO_4^- 与 La-RCA 表面的 La^{3+} 形成共价键,将 OH^- 释放出来,使得 PO_4^- 在 La-RCA 表面形成了内球络合物 LaPO_4 。

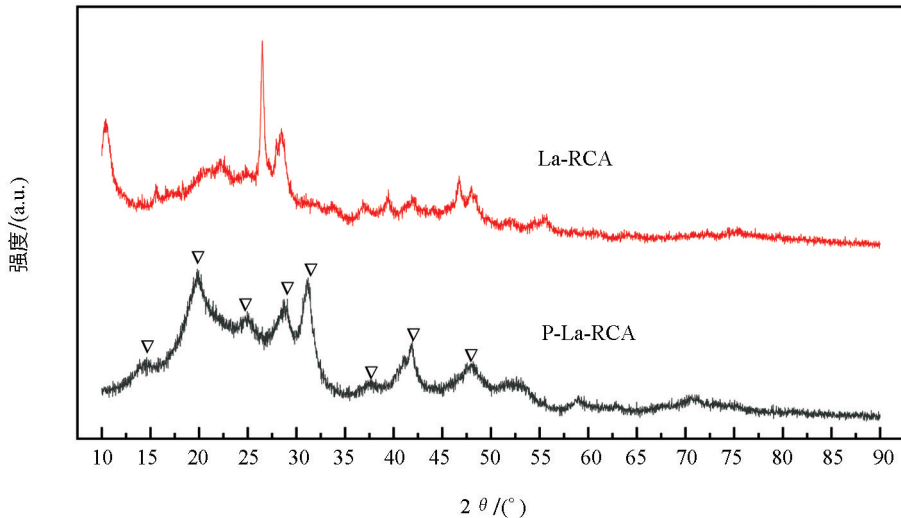


图 6 XRD 图谱分析

图 7 为 La-RCA 吸附磷前后的 XPS 谱图,在 La-RCA 的全光谱中观察到了元素 C、O、La 和 P(图 7a),吸附后在 134.3 eV 处出现了新的 P 2P 峰,表明 La-RCA 和磷酸盐之间已经形成了内球络合物^[24](图 7e),而这与 XRD 图谱分析的结论一致。由 La-RCA 吸附磷后的 C 1s 图谱可知(图 7b), La-RCA 原有 4 个峰: 284.9 eV 处的 C=C、286.6 eV 处的 C-OH、289.1 eV 处的 O-C=O 以及 290.0 eV 处的无机碳酸盐。但在 La-RCA 吸附磷后,无机碳酸盐峰消失,表明 CO_3^{2-} 被 PO_4^{3-} 取代^[25]。C-OH 和 O-C=O 向更高的结合能

移动, 峰面积减少, 这说明在羟基和羧基通过氢键或静电作用暂时吸附磷酸盐, 但未发生化学键断裂。La-RCA 的 O 1s 区域表明, C=O 处(535.5 eV)的峰以及 O-C=O 基团的特征峰在 La-RCA 吸附磷前后保持稳定, 表明含氧基团未直接参与化学键形成(图 7c)。O 1s 对于 La-O 和 La-PO₄ 的作用很小, 仅作为预吸附位点辅助磷酸盐向 La³⁺ 活性位点迁移。La 3d 的 XPS 光谱(图 7d)显示, 吸附后, La 3d_{5/2} 峰从 835.3 eV 移动至 839.0 eV, La 3d_{3/2} 峰从 851.9 eV 移动至 855.8 eV, 结合能的正向偏移表明 La³⁺ 的电子环境发生变化, 这可能是由 La 3d 的价电子转移以及配体交换后 La-O-P 内球形复合物的形成造成的^[26-27]。总体来看, La-RCA 对磷的吸附过程首先由含氧官能团(C-OH、O-C=O)通过弱相互作用(氢键/静电吸引)富集磷酸盐分子, 随后, La³⁺ 与磷酸根发生配体交换, 取代 La₂(CO₃)₃ 中的 CO₃²⁻, 形成 La-O-P 内球络合物, 使得吸附剂表面完成结构重组, 最终实现磷的吸附固定。

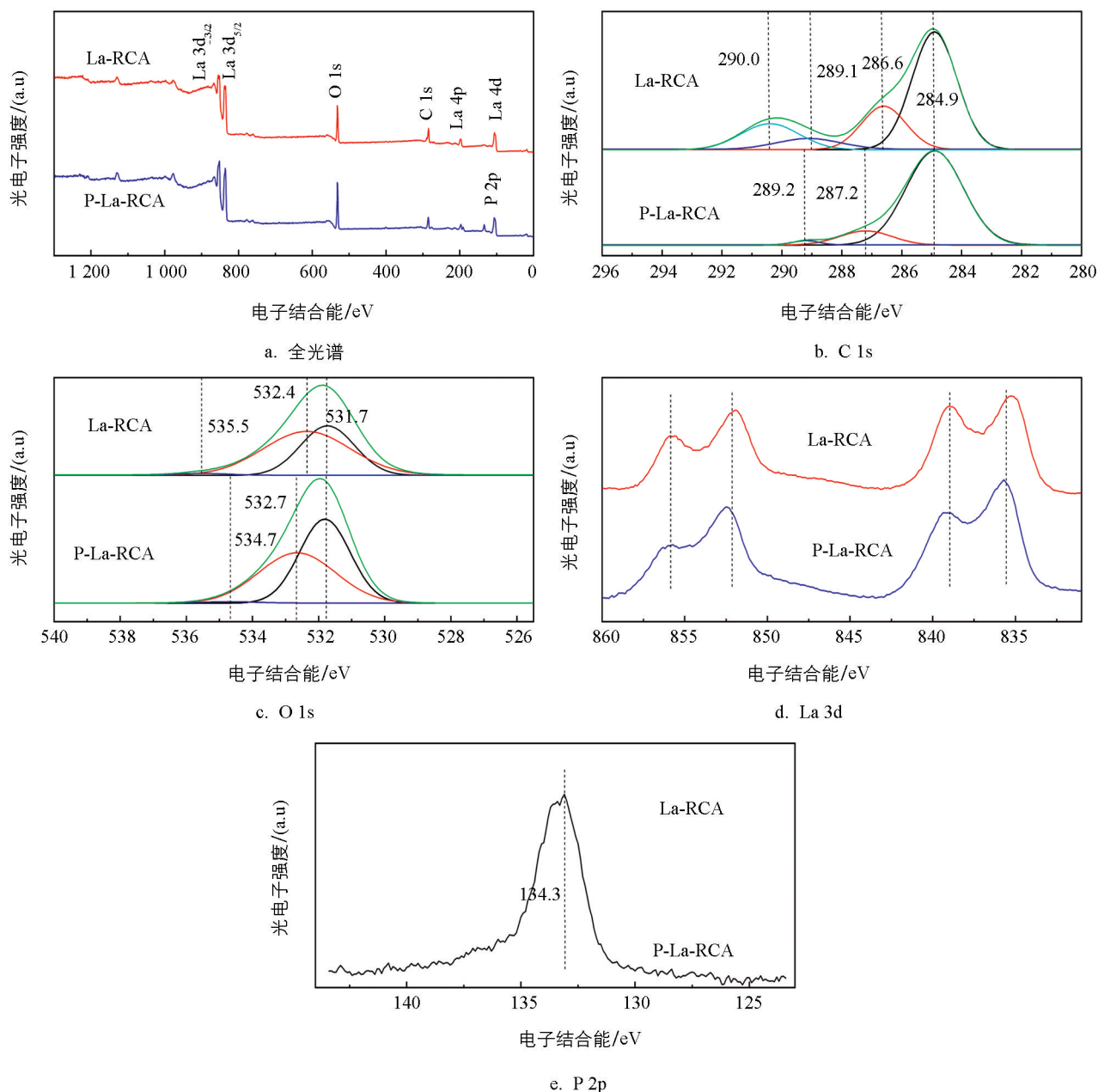


图 7 XPS 光谱分析

3 结论

1) La-RCA 在 pH 值 3~8 范围内对磷的吸附量达最大值, 最佳投加量(0.4 g/L)下磷去除率>99%, 表明其具备强环境适应性与高效除磷能力。

2) La-RCA 对磷的吸附在 180 min 后基本达到平衡, 吸附过程更符合准二级动力学模型, 表明吸附过程主要以化学吸附为主; RCA 对磷的吸附更符合准一级动力学方程, 主要以物理吸附为主; 颗粒内扩散模型拟合结果说明 La-RCA 和 RCA 对磷的吸附进程受到表面吸附和颗粒内扩散的共同控制。

3) La-RCA 和 RCA 都能用 Langmuir 模型拟合磷吸附过程, 表明磷在 La-RCA 和 RCA 表面均呈均匀单分子层吸附; 45 °C 条件下 La-RCA 的最大理论吸附量为 70.074 mg/g, RCA 的最大理论吸附量为 13.03 mg/g。

4) 根据 FTIR、XRD 和 XPS 表征结果, 综合 pH 值对 La-RCA 吸附磷效果的影响及动力学和等温吸附过程表明 La-RCA 对磷酸盐的吸附机制主要包括: 表面静电吸引, 即 La^{3+} 表面正电荷在宽 pH 值范围内吸引磷酸根; 配体交换, 即 La^{3+} 与 PO_4^{3-} 形成 La-O-P 内球络合物, 取代 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 中的 CO_3^{2-} 。

参考文献:

- [1] YUAN H Z, TAI Z Q, LI Q, et al. Characterization and Source Identification of Organic Phosphorus in Sediments of a Hypereutrophic Lake [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113500.
- [2] JAISI D P, KUKKADAPU R K, STOUT L M, et al. Biotic and Abiotic Pathways of Phosphorus Cycling in Minerals and Sediments: Insights from Oxygen Isotope Ratios in Phosphate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6254-6261.
- [3] 张婷婷. 硝酸锌改性硅介孔材料对磷的吸附研究及其在 DGT 技术中的应用 [D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
- [4] 唐朝春, 吴庆庆, 段先月, 等. 利用吸附法处理废水中磷酸盐的研究进展 [J]. *长江科学院院报*, 2018, 35(4): 18-23.
- [5] 赵希强, 张健, 孙爽, 等. 生物炭改性微球去除化工废水中无机磷的性能研究 [J]. *化工学报*, 2022, 73(5): 2158-2173.
- [6] 黄坤, 许明, 吴秀娟, 等. 生物质活性炭的制备与微结构特性调控研究进展 [J]. *化工进展*, 2024, 43(5): 2475-2493.
- [7] 侯俊, 尹雪雪, 杨梓俊, 等. 改性生物质吸附剂对水中磷酸盐的去除和回收研究进展 [J]. *水资源保护*, 2023, 39(5): 186-194.
- [8] HE L T, WANG D H, WU Z Y, et al. Magnesium-Modified Biochar Was Used to Adsorb Phosphorus from Wastewater and Used as a Phosphorus Source to Be Recycled to Reduce the Ammonia Nitrogen of Piggery Digestive Wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 360: 132130.
- [9] WANG T T, FU X X, CHEN Y H, et al. Better Waste Utilization: Mg-Modified Biochar from Wetland Plant Waste for Phosphorus Removal and Carbon Sequestration [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6): 114264.
- [10] PAN F, WEI H, HUANG Y L, et al. Phosphorus Adsorption by Calcium Chloride-Modified Buckwheat Hulls Biochar and the Potential Application as a Fertilizer [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 444: 141233.
- [11] HU A Q, JIANG Y C, AN J Q, et al. Novel Fe/Ca Oxide Co-Embedded Coconut Shell Biochar for Phosphorus Recovery from Agricultural Return Flows [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(37): 27204-27214.
- [12] LIU Y, WANG S Y, HUO J B, et al. Adsorption Recovery of Phosphorus in Contaminated Water by Calcium Modified Biochar Derived from Spent Coffee Grounds [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 909: 168426.

- [13] CHENG F L, ZHANG Z, ZHAO C X, et al. Interception of Internal Phosphorus Release from Sediments by Lanthanum-Modified Shrimp Shell Biochar in Two Application Modes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 471: 143450.
- [14] 李苗苗, 李儒香, 秦鱼河, 等. 基于水稻矮秆长粒 CSSL-Z688 的 QTL 鉴定及 SSSLs 培育 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2023, 45(1): 33-44.
- [15] 李鸿, 史东梅, 盘礼东. 生物炭与化肥配施对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤水分及入渗特性的影响 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2024, 46(4): 121-132.
- [16] 马群, 刘铭, 周玉玲, 等. 生物炭与有机无机肥配施对土壤质量的影响 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2024, 46(7): 115-126.
- [17] 罗元, 谢坤, 张克强, 等. 生物炭及其金属改性材料脱除水体磷酸盐研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(8): 2175-2186.
- [18] XIE J, WANG Z, LU S Y, et al. Removal and Recovery of Phosphate from Water by Lanthanum Hydroxide Materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 163-170.
- [19] 易蔓. 沼渣基生物炭对规模化猪场沼液磷的回收利用研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2019.
- [20] GAUTAM S B, VAISHYA R C, DEVNANI G L, et al. Adsorption of As(III) from Aqueous Solutions by Iron-Impregnated Quartz, Lignite, and Silica Sand: Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(16-18): 3178-3190.
- [21] PARK J H, OK Y S, KIM S H, et al. Evaluation of Phosphorus Adsorption Capacity of Sesame Straw Biochar on Aqueous Solution: Influence of Activation Methods and Pyrolysis Temperatures [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, 37(6): 969-983.
- [22] 汪勇强, 张小平, 魏燕富, 等. 硅藻土负载铜对水体中磷酸根的吸附研究 [J]. *工业水处理*, 2019, 39(1): 41-44.
- [23] HE X M, ZHANG T, REN H Q, et al. Phosphorus Recovery from Biogas Slurry by Ultrasound/ H_2O_2 Digestion Coupled with HFO/Biochar Adsorption Process [J]. *Waste Management*, 2017, 60: 219-229.
- [24] KONG L C, TIAN Y, PANG Z, et al. Needle-Like Mg-La Bimetal Oxide Nanocomposites Derived from Periclase and Lanthanum for Cost-Effective Phosphate and Fluoride Removal: Characterization, Performance and Mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122963.
- [25] KOILRAJ P, SASAKI K. Selective Removal of Phosphate Using La-Porous Carbon Composites from Aqueous Solutions; Batch and Column Studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 1059-1068.
- [26] WU B L, FANG L P, FORTNER J D, et al. Highly Efficient and Selective Phosphate Removal from Wastewater by Magnetically Recoverable $La(OH)_3/Fe_3O_4$ Nanocomposites [J]. *Water Research*, 2017, 126: 179-188.
- [27] SHI W M, FU Y W, 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.