

秸秆炭强化镁镧氧化物对沼液磷的回收效果

马艳茹^{1,2}, 孟海波², 沈玉君², 丁京涛², 周海宾²,
张朋月², 朱 明^{1*}, 牛智有¹, 艾 平¹

(1. 华中农业大学工学院, 农业农村部长江中下游农业装备重点实验室, 武汉 430070; 2. 农业农村部规划设计研究院, 农业农村部资源循环利用技术与模式重点实验室, 北京 100125)

摘 要: 为回收沼液中的磷元素, 前期研究采用了由镁镧金属离子调控合成的层状双金属氢氧化物(Mg/La_{0.1}-LDO)材料, 发现其具有丰富的层间离子和纳米粒子, 在磷吸附方面体现了优异性能, 但材料回收的分散性及原料成本高等因素降低了其应用价值。该研究利用农作物(水稻、玉米)秸秆固定强化 Mg/La_{0.1}-LDO, 通过共热解法制备了不同温度(400、500 和 600 °C)的秸秆炭强化镁镧双金属氧化物纳米复合材料(BC-LDO), 考察不同条件下制备的 BC-LDO 对沼液磷的回收能力和机理。结果表明, 高温(600 °C)热解更有助于纳米粒子固定在秸秆炭上, 秸秆炭强化镁镧氧化物复合材料(6YBC-LDO)含有丰富的介孔和微孔, 更易与磷酸盐结合形成 LaPO₄ 沉淀和配体交换形成 Mg₃(PO₄)₂ 内球络合物, 6YBC-LDO 对磷酸盐具有高度选择吸附性并可多次重复利用, 能在 30 min 内回收沼液中 90%的磷, 饱和吸附量达 366.39 mg/g。将该材料应用于沼气工程沼液磷回收处理中, 投加 2 g/L 吸附剂可去除沼液中 90%以上的磷酸盐, 表明采用 6YBC-LDO 处理沼液具有良好应用前景。

关键词: 沼液; 秸秆; 炭; 镁镧氧化物; 磷; 回收

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.05.023

中图分类号: S216

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-05-0194-10

马艳茹, 孟海波, 沈玉君, 等. 秸秆炭强化镁镧氧化物对沼液磷的回收效果[J]. 农业工程学报, 2022, 38(5): 194-203.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.05.023 http://www.tcsae.org

Ma Yanru, Meng Haibo, Shen Yujun, et al. Enhanced phosphorus recovery from biogas slurry by biochar of straw with Mg/La oxide[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(5): 194-203. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.05.023 http://www.tcsae.org

0 引 言

沼液作为可回收利用的农业废弃物资源, 其中含有丰富的磷营养元素。磷是一种不可再生资源, 目前全球储量可能在 50~100 a 内消耗殆尽, 从沼液中回收磷素可实现养分的管理利用, 解决中国沼液中磷素合理分配与利用问题, 因此, 将沼液作为资源回收并综合利用回收产物, 是实现循环农业绿色可持续发展的新途径^[1-2]。

吸附法是当前养分回收中的主要技术之一^[3], 研究表明层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)对磷的选择性吸附效果显著^[4-6], 具有比表面积大、层间阴离子可交换等性质。水滑石类插层材料(Layered Double Hydroxides, LDHs)经高温焙烧得到双金属复合氧化物(Layered Double Oxide, LDO), LDO 具有“结构记忆效应”, 即在水环境中吸收阴离子, 补足由于高温活化脱除的层间 OH⁻和 CO₃²⁻等阴离子产生的空缺, 重新恢复 LDO 的能力^[7]。与其他 LDO 相比, 镁基(Mg)-LDO

具有更多的羟基和晶体区缺陷, 晶体结构中的羟基和其他金属离子位点更容易暴露^[8], 从而更容易与吸附质接触, 促进吸附。但是 LDO 材料在吸附磷过程中结晶度易破坏、重复使用性差、回收率低且成本较高^[9]。因此近年来, 大量研究在开发以碳基纳米材料为基础的衍生物作为高性能吸附剂, 增强对磷的吸附, 其中, 碳基材料与 LDO 耦合是一种很有前景的方法^[10-11]。一方面, 投入碳材料可降低成本、提高材料回收率^[12]; 另一方面, 引入具有独特孔道和丰富表面官能团的碳基材料, 有助于改善复合材料的孔隙结构和表面官能团密度^[13], 使离子能高效的强富集在回收材料上。目前, 碳基主要包括石墨烯、碳化硅、纳米碳管、活性炭、多孔碳和其他碳素材料等, 而生物炭生产原料来源广泛, 其中农作物秸秆产量大、C 元素质量分数高^[14], 具有制备碳基复合材料的优势。Yang 等^[15]研究将玉米秸秆生物炭(BC)与不同种 LDH (Zn/Al、Mg/Al 和 Ni/Fe) 组装在一起, 其组装后的复合材料 BC/Zn/Al-LDH 具有优越的磷吸附能力(152 mg/g)和快速的吸附效果(5925 mg/(g·h))。

碳基-LDO 复合材料的制备方法主要有共沉淀法、水热法和共热解法^[16]。研究表明, 共热解合成的碳基-LDO 复合材料可增强对磷酸盐的吸附^[15], 而温度是影响碳基-LDO 吸附能力的主要因素^[17], 一方面由于温度升高 LDO 脱水 and 脱除层间离子, 并伴随着结构的坍塌, 形成吸附

收稿日期: 2021-10-13 修订日期: 2022-01-11

基金项目: 农业农村部规划设计研究院自主研发项目“畜禽养殖粪水酸化贮存保氮减排关键技术装备熟化与转化(SH202105)”

作者简介: 马艳茹, 博士生, 研究方向为农业废弃物资源化利用技术研发。

Email: mayanru168@163.com

*通信作者: 朱明, 研究员, 研究方向为农业工程科研与管理和发展战略等。

Email: 13801392760@163.com

位点更多和热稳定性更好的混合金属氧化物，另一方面温度升高生物炭比表面积增大^[18]，有利于改善表面活性位点，从而提高吸附性能。因此，本研究采用共热解法，在秸秆粉末上利用原位预装金属前体（Mg/La）进行预处理，合成 LDO 后进行热解形成秸秆炭镁镧双金属氧化物复合材料（BC-LDO），研究 BC-LDO 的磷吸附效果及吸附机制，以期为回收沼液氮磷养分的应用奠定基础，探索沼液资源化利用和秸秆生物质转化利用途径，促进农村能源可持续发展。

1 材料和方法

1.1 吸附剂制备方法

在本研究之前发现，Mg:La_{0.1}-LDO（物质的量比 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{La}^{3+})$ 为 10:1）对磷吸附效果和应用性更强^[19]，本研究选择该配比进行制备。试验沼液采自北京周边某 CSTR 工艺的沼气工程，发酵原料为牛粪和秸秆，沼液取回过滤，去除大颗粒杂质。密封沉淀 7 d，使沼液性质稳定并用滤纸过滤掉沉降的杂质和悬浮颗粒物以降低对试验的干扰。本试验采用的秸秆（水稻秸秆、玉米秸秆）经过粉碎、清洗、风干，过 0.15 mm 筛后储存备用，具体制备步骤如下：

1) 按照物质的量比 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{La}^{3+})$ 为 10:1 在常温下制备 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液，配置 3.5 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.94 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液，以 Mg/La 盐总质量的 5% 称取秸秆，秸秆以 0.2 g/mL 的量分散于去离子水中超声 30 min，之后将秸秆倒入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中，加热至 90 °C，剧烈搅拌 10 min 后，常温搅拌 2 h。2) 将 Na_2CO_3 和 NaOH 混合溶液逐滴加入到上述秸秆 Mg/La 混合溶液中，将其加热到 (65 ± 5) °C 后继续搅拌 16 h 以上，后反复离心并清洗干净、烘干，研磨至均匀颗粒状并过 0.15 mm 的分子筛，得到秸秆-Mg/La_{0.1}-LDO 复合物。3) 将秸秆-Mg/La_{0.1}-LDO 复合物分别在不同温度（400、500、600 °C）下于管式炉中通 N₂ 条件下热解炭化 2 h，降温干燥后即得秸秆炭-Mg/La_{0.1}-LDO 复合材料，记作 BC-LDO，各复合材料情况如表 1 所示。此外，在相同条件下，制备 500 °C 的玉米秸秆炭（YBC）和水稻秸秆炭（SBC）做为对照。

表 1 吸附剂原料及热解温度

Table 1 Absorbent materials and pyrolysis temperature

吸附剂原料 Sorbents material	热解温度 Pyrolysis temperature/°C	标记 Mark
玉米秸秆、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH 和 Na_2CO_3	400	4YBC-LDO
	500	5YBC-LDO
	600	6YBC-LDO
水稻秸秆、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH 和 Na_2CO_3	400	4SBC-LDO
	500	5SBC-LDO
	600	6SBC-LDO

1.2 材料表征与分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES,

Shimadzu, Japan）检测吸附溶液的磷元素（P）、镁离子（ Mg^{2+} ）和镧离子（ La^{3+} ）浓度。N₂ 吸附/脱附（BET, ASAP 2020, MICROMETER, USA）测试吸附剂比表面积和平均孔径，元素分析仪（PE2400, USA）测定材料的元素质量分数，场发射扫描电子显微镜（SEM, SU8010, HITACHI, Japan）和透射电子显微镜（TEM, H7650, HITACHI, Japan）观察吸附剂样品表面形貌，能谱仪（EDS, EDAX Octane Plus, AMETEK, USA）检测材料表面元素分布，通过 Image J 软件计算材料的粒径分布；使用 X 射线衍射仪（XRD, X-Pert3 Powder, PANalytical, Netherlands）进行数据采集，并用 MDI jade6.0 软件分析材料的晶型结构，傅里叶红外光谱仪（FTIR, Spotlight200, USA）表征样品表面的特征官能团。每个样本重复 3 次，取试验结果的平均值。试验数据采用 Microsoft Excel 2016 进行统计计算，使用 SPSS 20.0（SPSS Inc., Chicago, USA）进行分析，显著性差异设置为 $P < 0.05$ 。所有图表使用 Origin 9.0（Origin Lab, Northampton, MA, USA）绘制。

1.3 吸附性能评价

模拟沼液吸附均采用单因素试验，测定吸附溶液中磷的初始浓度和平衡浓度。将 0.02 g 吸附剂放入 50 mL 的聚乙烯管中，分散于 40 mL 的 KH_2PO_4 （100 mg/L）溶液中，180 r/min 恒温（25 °C）振荡 24 h。吸附平衡后，通过 0.45 μm 膜过滤得到上清液，用于检测。

1.3.1 动力学吸附试验

向装有 0.02 g 6YBC-LDO 的 50 mL 聚乙烯离心管中加入 40 mL 浓度为 100 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液，吸附时间分别为 0、5、10、30、60、120、240、360、720 和 1 440 min，定时采样以确定磷酸盐在所选吸附材料上的吸附动力学。动力学吸附同时采用准一级动力学模型（式（1））、准二级动力学模型（式（2））对试验数据进行拟合。

准一级动力学模型

$$\ln(Q_e - q_t) = \ln Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

准二级动力学模型

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

式中 Q_e 表示平衡吸附量试验值，mg/g； q_t 表示 t 时刻的吸附量试验值，mg/g； k_1 为准一级动力学吸附速率常数， min^{-1} ； k_2 为准二级吸附速率常数， $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

1.3.2 吸附等温试验

向装有 0.02 g 6YBC-LDO 的 50 mL 聚乙烯离心管中加入 40 mL 不同初始磷浓度（0~350 mg/L）的 KH_2PO_4 溶液。等温吸附同时采用式（3）~（5）三个吸附等温方程对试验数据进行模型拟合。

Langmuir 方程

$$Q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Freundlich 方程

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Redlich Peterson 方程

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (5)$$

式中 $q_{\max}$ 表示吸附剂的最大吸附量, mg/g; K_L 、 K_F 为与吸附性能有关的常数, K_R 和 a_R 为 Redlich Peterson 平衡吸附常数, C_e 表示吸附溶液的初始磷浓度, mg/L; g 是在 0 和 1 之间的指数。

1.3.3 吸附剂溶出试验

在 25 °C 下分别向 pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 的 50 mL 的 100 mg/L 磷酸盐溶液反应体系加入制备的吸附剂 0.02 g, 吸附 24 h 待反应达到平衡, 采用 ICP-OES 测定各反应体系中吸附剂的 Mg^{2+} 和 La^{3+} 含量。

1.3.4 吸附剂再生试验

0.06 g 吸附剂吸附 60 mL 的 KH_2PO_4 (100 mg/L) 溶液反应至达到平衡 (12 h), 收集吸附剂, 用纯水清洗几次, 在 60 °C 烘箱中干燥, 保持相对湿度为 3%~5%, 密封保存。配置浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液, 取 0.1 g 饱和吸附剂分散于 NaOH 溶液中, 分别在 25、45 和 65 °C 条件下, 以 180 r/min 转速振荡脱附 2 h, 脱附后用纯水洗涤多次, 烘干, 进行下一次吸附试验, 连续进行 3 次吸附-脱附循环。

脱附完成后, 计算脱附量 Q_t 、脱附率 η_t , 见式 (6) 和式 (7)。用 ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱仪, 测试脱附液各离子浓度的变化。

$$Q_t = C_p \frac{V}{m} \quad (6)$$

$$\eta_t = \frac{Q_t}{Q} \times 100\% \quad (7)$$

式中 Q_t 表示单位质量吸附剂中解吸磷的量, mg/g; C_p 为脱附后溶液中含磷浓度, mg/L; V 为脱附液体积, L; m 为吸附了磷的吸附剂干质量, g; η_t 为脱附率; Q 为吸附剂对磷的初始吸附量, mg/g; 计算公式如式 (8), C_0 为吸附前溶液中磷的浓度, mg/L; C_i 为吸附后溶液中磷的浓度, mg/L。

$$Q = \frac{V(C_0 - C_i)}{m} \times 100\% \quad (8)$$

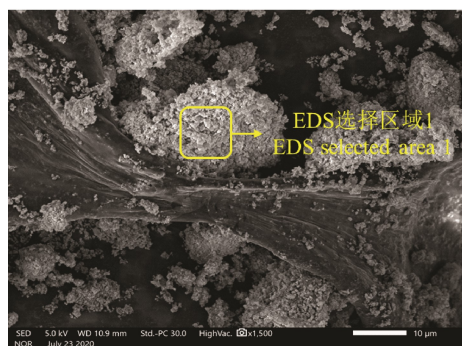
1.3.5 实际沼液吸附研究

吸附剂按照 0.5~10.0 g/L 的投加量吸附沼液 24 h, 吸附后沼液静置沉淀, 测定吸附前后沼液上清液相关指标: 总含固率 (Total Solid, TS) 2.3%, 化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 2 590 mg/L, 氨氮 (Ammonium Nitrogen, NH_4^+-N) 1 207 mg/L; 总磷 (Total Phosphorus, TP) 147.66 mg/L, pH 值 6.9。

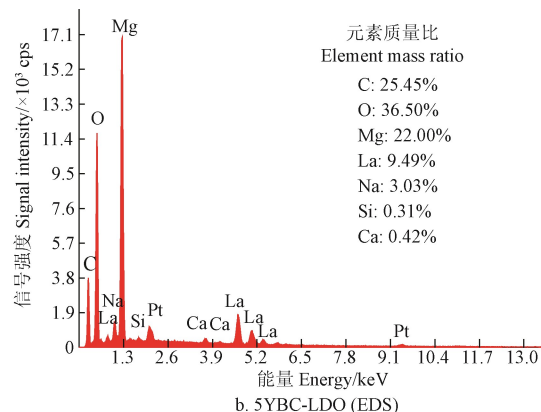
2 结果与分析

2.1 吸附剂的理化特性

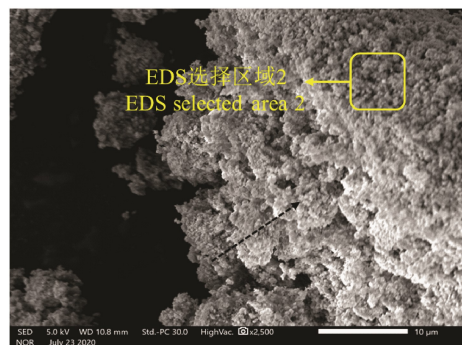
采用扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 和能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 对不同温度条件下 BC-LDO 复合材料的表面形貌和元素分布进行了表征。由图 1a 和 1c 观察发现, 添加了秸秆炭后, Mg/La_{0.1}-LDO 均匀分布在秸秆炭上, 且 Mg/La_{0.1}-LDO 仍保持着层状结构。



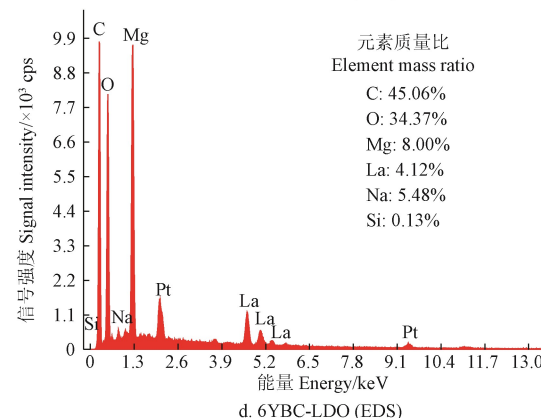
a. 5YBC-LDO (SEM)



b. 5YBC-LDO (EDS)



c. 6YBC-LDO (SEM)



d. 6YBC-LDO (EDS)

图 1 不同温度 YBC-LDO 复合材料的扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS)

Fig.1 Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS) of YBC-LDO at different temperatures

如图 1a、1b 所示，通过 EDS 面扫检测出复合材料的主要元素成分是 C、O、Mg、La、Na、Ca 和 Si，5 YBC-LDO 和 6YBC-LDO 的主要元素在复合材料上质量比 C 为 25.45% 和 45.06%、Mg 为 22.0%和 8%、La 为 9.49%和 4.12%，发现高温热解（600℃）后，复合材料 Mg、La 元素质量分数降低，O/C 比降低，同时，元素分析结果发现（表 2），随着热解温度的升高，玉米秸秆炭材料中有机组分发生裂

解，H 和 O 等被大量消耗，该过程易提高秸秆炭的芳香化程度^[17]，可增大吸附亲和力^[18]，说明 600℃的 6YBC-LDO 吸附力更强。热解温度可控制材料的特性及结构，4YBC-LDO、5YBC-LDO 和 6YBC-LDO 的产率随温度的升高依次降低，分别为 49.50%、42.91%和 40.48%。6YBC-LDO 的比表面积（123.65 m²/g）相比 500℃的 5YBC-LDO（50.78 m²/g）和 400℃的 4YBC-LDO（36.56 m²/g）的变大。

表 2 材料的比表面积、产率和元素分析
Table 2 Specific surface area, production rate and elemental analysis of the material

吸附剂 Adsorbents	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	孔隙度 Average pore diameter/nm	产率 Production rate/%	元素组成 Chemical compositions							
				Mg/%	La/%	P/%	C/%	H/%	N/%	S/%	H:C
YBC	/	/	31.33	0.42	0.002	0.186	35.73	4.11	2.10	0.71	0.12
SBC	/	/	/	3.58	0.001	0.778	32.92	4.11	2.88	1.03	0.12
4YBC-LDO	36.56	12.63	49.50	17.03	10.88	0.130	6.39	0.58	1.59	0.22	0.09
5YBC-LDO	50.78	9.51	42.91	16.85	10.70	0.049	5.44	0.14	0.10	0.23	0.03
6YBC-LDO	123.65	7.70	40.48	15.49	10.08	0.139	5.02	0.28	1.51	0.33	0.06
4SBC-LDO	/	/	/	15.59	12.44	0.225	5.49	0.08	2.51	0.31	0.01
5SBC-LDO	/	/	/	18.55	11.51	0.240	4.46	0.07	4.53	0.10	0.02
6SBC-LDO	/	/	/	14.99	10.36	0.153	3.89	0.13	7.30	0.07	0.03

2.2 秸秆炭复合强化镁镧双金属氧化物回收磷的吸附性能评价

2.2.1 不同热解温度吸附剂的吸附效果对比

在 100 mg/L 的磷酸盐溶液中，投加 0.5 g/L 的秸秆炭镁镧复合材料可回收 95%以上的磷元素，明显高于玉米秸秆炭（16.02%）和水稻秸秆炭（10.33%）吸附效果，如图 2 所示。与 Feng 等^[20]研究一致，秸秆炭通常不是吸附阴离子磷酸根的有效吸附剂，因为生物炭表面具有较高负电位^[21]。本研究在相同条件下 600℃热解的 6YBC-LDO 和 6SBC-LDO 显示更好的吸附性能，P 回收率分别为 98.72%和 98.69%。此外，由于水稻秸秆炭的比表面积和孔隙度相对较小，影响对磷的吸附效果，因此玉米秸秆炭复合材料相比水稻秸秆炭具有明显的磷吸附优势。

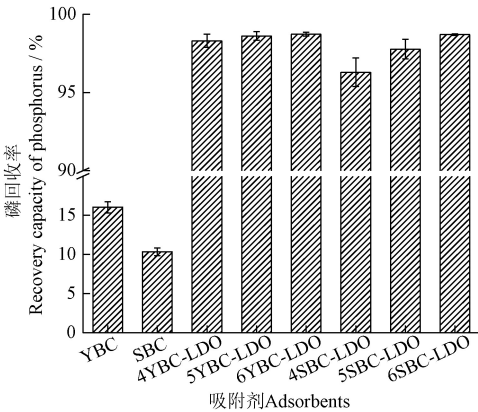
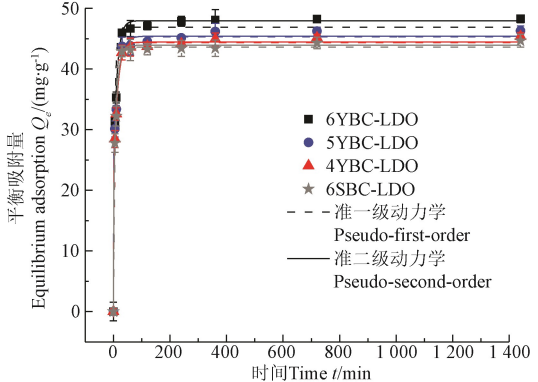


图 2 不同热解温度吸附剂的磷吸附效果对比
Fig.2 Comparison of phosphorus adsorption by adsorbents with different pyrolysis temperatures

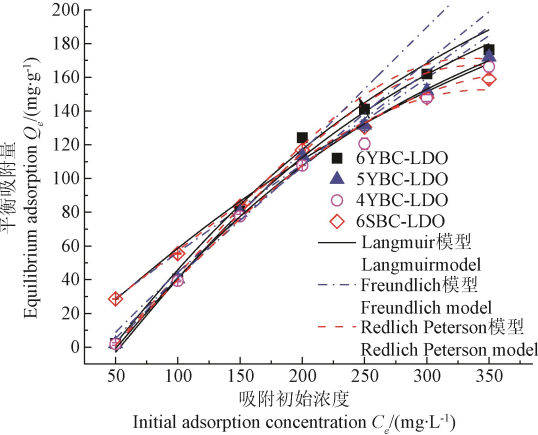
2.2.2 吸附特性分析

准一级和准二级动力学模型分别用于描述固液体系中吸附剂和吸附物之间的可逆反应和化学吸附过程，被用来评估吸附剂的吸附效率，如图 3a 所示，整个吸附过程分为 3 个阶段，0~30 min 为快速吸附阶段，该过程主要为外表面吸附^[12]，结果显示，在吸附前 30 min 内 P 吸附率均达到了 90%以上。之后 30~120 min 为慢

作用，溶液中部分游离的磷酸根离子进入介孔孔道被内部有效位点捕获。2 h 后，吸附剂有效的吸附位点被占据，整个吸附过程基本达到平衡状态。动力学模型拟合结果见表 3，对实测数据均具有较高的拟合相关性（R²>0.99），吸附剂的磷吸附速率依次为 6YBC-LDO>5YBC-LDO>4YBC-LDO，吸附平衡时对应的吸附量分别为 46.90、45.30 和 44.36 mg/g。



a. 吸附动力学曲线
a. Adsorption kinetic curves



b. 等温吸附曲线
b. Adsorption isotherm curves

图 3 不同热解温度的 BC-LDO 对磷的吸附动力学和等温吸附曲线

Fig.3 Adsorption kinetic and isotherm curves of phosphorus on BC-LDO with different pyrolysis temperatures

结果表明, 由于 6YBC-LDO 的颗粒尺寸处于介孔范围, 在溶液中分散更加均匀, 与磷酸盐有丰富的接触位点, 同时, 炭基是磷酸盐向吸附位点传递的桥梁, 6YBC-LDO 材料表面可能缩短了磷酸盐与吸附位点之间的距离, 因此表现了更高的吸附能力。

采用 Langmuir、Freundlich 和 Redlich Peterson 方程对吸附等温数据进行非线性回归分析, 如图 3b, 吸附参数和决定系数 (R^2) 见表 4。可以发现, 随着材料热解温度升高吸附量逐渐增大。这是由于热解温度的升高, 材料比表面积增大, 更多 Mg/La_{0.1}-LDO 暴露在材料表面及孔道内, 促进磷的吸附。从决定系数 R^2 来看, Langmuir 方程均大于 Freundlich 方程, 说明 BC-LDO 复合材料的有效吸附表面是单层均质的。3 种模型均较好地拟合

4YBC-LDO、5YBC-LDO、6YBC-LDO 和 6SBC-LDO 吸附磷的试验数据, 对应的饱和吸附容量分别为 249.93、293.62、366.39 和 244.89 mg/g。

表 3 吸附动力学常数

Table 3 Kinetic parameters calculated for phosphorus adsorption

拟合模型 Fitting models	吸附剂 Sorbents	$Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
准一级动力学 Pseudo-first-order	6YBC-LDO	46.90	$k_1=0.208$	0.965
	5YBC-LDO	45.30	$k_1=0.147$	0.997
	4YBC-LDO	44.36	$k_1=0.156$	0.996
	6SBC-LDO	43.62	$k_1=0.171$	0.997
准二级动力学 Pseudo-second-order	6YBC-LDO	47.97	$k_2=0.299$	0.997
	5YBC-LDO	45.43	$k_2=0.302$	0.999
	4YBC-LDO	44.45	$k_2=0.316$	0.998
	6SBC-LDO	43.92	$k_2=0.307$	0.999

表 4 等温吸附相关拟合参数

Table 4 Adsorption isotherm curve fitting parameters for phosphorus adsorption

吸附剂 Sorbents	Langmuir 模型 Langmuir model	Freundlich 模型 Freundlich model	Redlich Peterson 模型 Redlich Peterson model
6YBC-LDO	$q_{\max}=366.39$; $K_L=7.91\times 10^{-4}$; $R^2=0.996$	$K_F=0.702$; $1/n=0.951$; $R^2=0.993$	$g=0.574$; $K_R=3.136\times 10^{-12}$; $R^2=0.997$
5YBC-LDO	$q_{\max}=293.62$; $K_L=8.86\times 10^{-4}$; $R^2=0.995$	$K_F=0.730$; $1/n=0.937$; $R^2=0.988$	$g=0.570$; $K_R=3.780\times 10^{-12}$; $R^2=0.997$
4YBC-LDO	$q_{\max}=249.93$; $K_L=5.34\times 10^{-4}$; $R^2=0.999$	$K_F=0.673$; $1/n=0.958$; $R^2=0.992$	$g=0.555$; $K_R=6.130\times 10^{-12}$; $R^2=0.999$
6SBC-LDO	$q_{\max}=244.89$; $K_L=8.04\times 10^{-4}$; $R^2=0.999$	$K_F=1.025$; $1/n=0.868$; $R^2=0.991$	$g=0.556$; $K_R=6.724\times 10^{-8}$; $R^2=0.999$

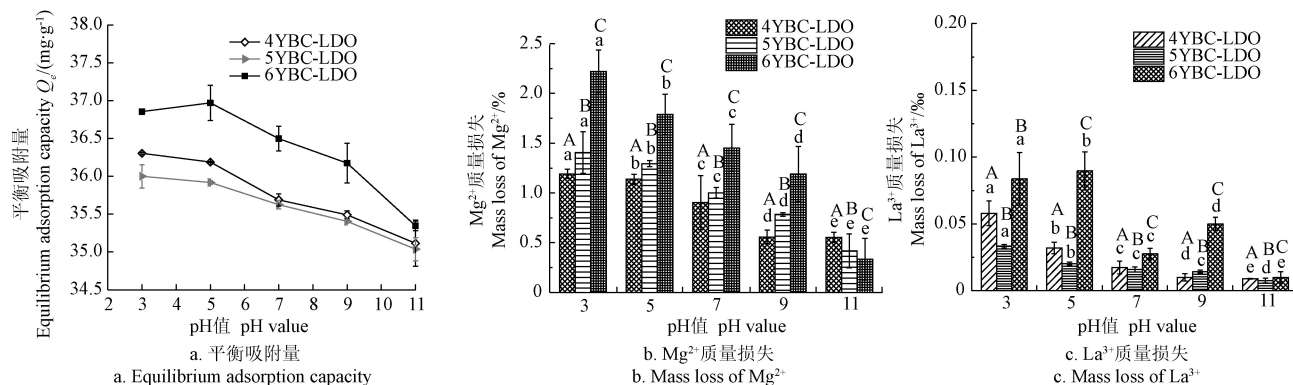
注: $q_{\max}$ 是 Langmuir 模型的最大吸附量, ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); $1/n$ 为 Freundlich 模型中经验常数; K_L 、 K_F 分别为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型与吸附性能有关的常数, K_R 和 α_R 为 Redlich Peterson 平衡吸附常数, g 是在 0 和 1 之间的指数。

Note: $q_{\max}$ is the maximum adsorption capacity of the Langmuir model, ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); and the $1/n$ is an empirical constant in the Freundlich model. K_L and K_F are the constants related to the adsorption performance of the Langmuir model and the Freundlich model, respectively. K_R and α_R are the equilibrium adsorption constants in the Redlich Peterson model, and g value is an exponent between 0 and 1.

2.2.3 吸附剂的溶出特性

为综合评价秸秆炭强化 Mg/La_{0.1}-LDO 的稳定性能, 在 pH 值 3.0~11.0 的条件下对材料进行了抗酸碱性能试验, 如图 4a。为评估材料的浸出情况, 吸附后分别测定了溶液中 Mg^{2+} 和 La^{3+} 离子含量, 如图 4b 和 4c 所示。图 4c 显示随 pH 值的升高磷吸附量呈下降趋势, 其中 6YBC-LDO 在 pH 值 >5.0 后下降趋势显著, 研究发现随着 pH 值的升高, 溶液中 OH^- 增多, 使材料表面的基团主要以带负电荷的 La-OH 和 La-O⁻ 形式存在, 导致与 PO_4^{3-} 的静电排斥力增强^[22], 从而抑制对磷的吸附。程福龙等^[11] 研究了 pH 值对生物炭 Mg/Al-LDHs 复合材料吸附磷酸盐

的影响, 结果显示, pH>5.39 时, 吸附剂表面带负电, 与磷酸根之间的静电斥力增强, 导致吸附量下降, 与本文研究结果一致。另一方面, 溶液 Mg^{2+} 和 La^{3+} 含量随 pH 值的升高显著减少 ($P<0.05$), 如图 4a 和 4b 所示, 其中 6YBC-LDO 在 pH 值 3.0 时材料的 Mg^{2+} 损失量最大 (2.22%), 表明在酸性条件下稳定性较差, 对材料有腐蚀性, 同时也表明在酸性条件下更多的 Mg^{2+} 与磷酸盐间通过离子交换形成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, 吸性附更好。研究表明在 pH 值较高时, 多孔吸附材料对磷酸盐的吸附能力下降, 主要原因是表面去质子化与高电荷磷酸盐阴离子间产生静电斥力^[23], 说明酸性条件有利于吸附磷酸盐。



注: 不同小写字母表示同一种吸附剂不同 pH 值下差异显著 ($P<0.05$), 不同大写字母表示相同 pH 值下不同种吸附剂间差异显著 ($P<0.05$)。Note: Different lowercase letters of the same adsorbent under different pH value indicate significant difference at 0.05 level, different capital letters of different adsorbents under the same pH value indicate significant difference at 0.05 level.

图 4 pH 值对不同温度 BC-LDO 材料吸附磷稳定性的影响

Fig.4 Effect of pH value on the adsorption stability of phosphorus by BC-LDO with different temperatures

2.2.4 吸附剂的再生循环利用

为综合评价秸秆炭强化 $\text{Mg/La}_{0.1}$ -LDO 的循环利用性能, 分别在 25、45 和 65 °C 条件下进行了吸附-脱附研究, 如图 5 所示。结果表明, 600 °C 热解的复合材料 6YBC-LDO 解吸后对磷的吸附效果显著高于 5YBC-LDO 和 4YBC-LDO。常温 (25 °C) 时, 复合材料对磷的解吸后吸附效果显著高于 45 和 65 °C。6YBC-LDO 在 25 °C 时第一次的磷吸附量达到 32.05 mg/g, 被 0.1 mol/L 的 NaOH 解吸后第二次磷吸附量达到原来的 74.45% (23.86 mg/g), 材料吸附性降低的主要原因一方面是 NaOH 解吸液浓度低, 若提高解吸液的浓度, 可增大吸附剂解吸磷效果^[24]; 另一方面是在解吸过程中碱解液难以充分进入到微孔表面吸附位, 一部分被吸附在微孔内的磷难以解吸出来^[25], 说明复合材料的磷回收包括一部分不可逆的化学吸附过程。

2.3 秸秆炭镁镧复合材料的磷回收机制

2.3.1 材料形貌与物相分析

图 6 为不同热解温度的 YBC-LDO 吸附磷前的 SEM 图和吸附磷前后的 TEM 图, SEM 观察到热解温度越高表面颗粒粘连性越强, 孔隙度更紧密。通过 Image J 软件分析出各温度 YBC-LDO 材料的粒径分布, 如图 7 所示, 结果显示, 随着热解温度升高材料粒径逐渐减小, 其中

6YBC-LDO 的粒径尺寸最小, 主要集中在介孔范围 ($<14\text{ nm}$), 部分颗粒尺寸在微孔范围内, 而纳米粒度越小, 基质孔隙度越小^[26], 吸附性越好^[27]。从图 6d~6f 可以观察到吸附磷前的材料随着热解温度的升高, 表面颗粒逐渐变小, 与图 6a~6c 观察的现象相似。从图 6g~6i 可以发现, 吸附磷后的材料表面生长出较多不规则多边形貌的结晶体, 而吸附前并未出现过该种物质, 且热解温度越高的材料, 吸附后形成的多边形结晶体数量越多。经 XRD 分析结果证实, 吸附后生成的新物质可能是 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 或 LaPO_4 。

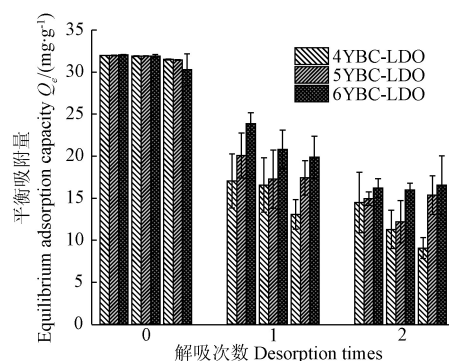


图 5 吸附剂解吸后磷吸附性能的恢复情况

Fig.5 Recovery of phosphorus adsorption capacity of adsorbent after desorption

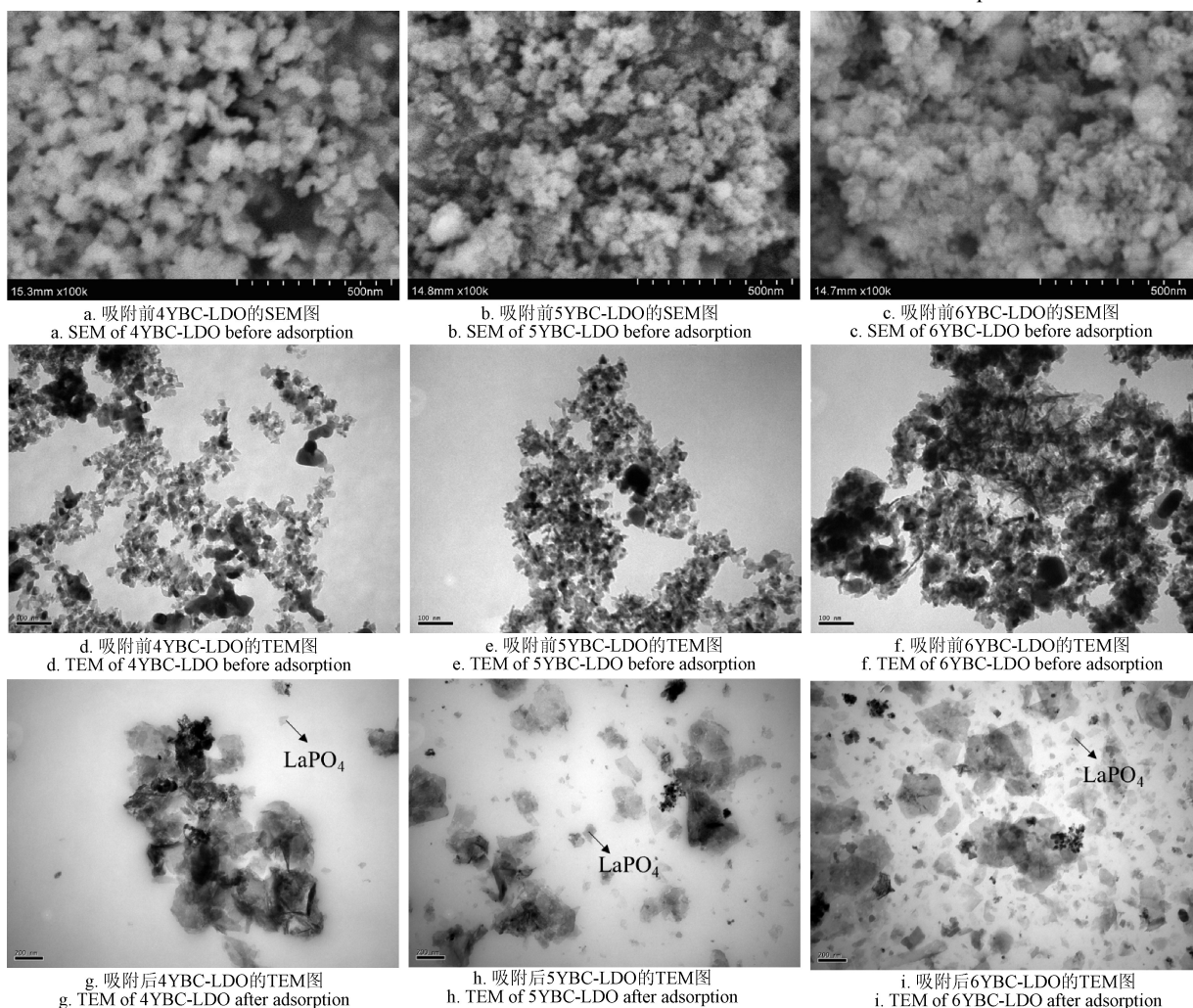


图 6 4YBC-LDO、5YBC-LDO 和 6YBC-LDO 吸附磷前的 SEM 图和吸附磷前后的 TEM 图

Fig.6 SEM micrographs of 4YBC-LDO, 5YBC-LDO, and 6YBC-LDO before phosphorus adsorption, TEM micrographs before and after phosphorus adsorption

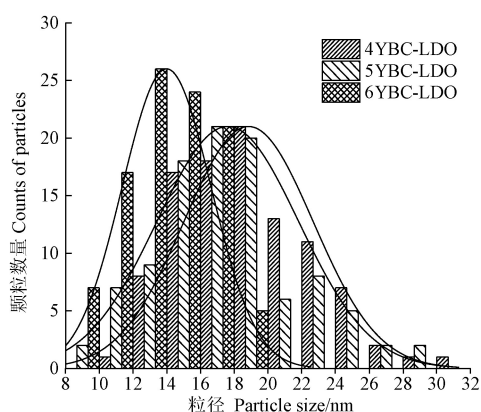


图7 不同热解温度 YBC-LDO 的粒径尺寸正态分布

Fig.7 The normal distribution of particle size of straw biochar composites at different pyrolysis temperatures

2.3.2 吸附前后的吸附剂表面官能团分析

FTIR 表征了不同温度的 YBC-LDO 吸附磷前后的官能团变化,如图 8 所示,吸附前的样品在位于大约 3400 和 1500 cm^{-1} 处观察到两个较大的振动谱带,前一个峰属于吸附材料表面羟基 ($-\text{OH}$) 的振动谱带^[26],而后一个峰属于 H-O-H 的弯曲振动谱带,对应于 La-OH 基团的弯曲振动。另外,吸附前 BC-LDO 复合材料样品 FTIR 谱上位于 800 cm^{-1} 处的强峰归因于 Mg-O 和 La-O 或通过缩合反应产生的 Mg-O-La 基团。磷吸附后 BC-LDO 复合材料位于 1500 和 800 cm^{-1} 处以下的振动谱带强度均减弱,表明可能由于磷酸根占据上述相关的金属氧位点后形成 M-O-P , 因此相应的振动峰强度减弱。此外,磷吸附后 BC-LDO 复合材料均在 1050 cm^{-1} 处出现振动峰,属于磷酸根特征峰^[27],表明磷酸盐被成功吸附。

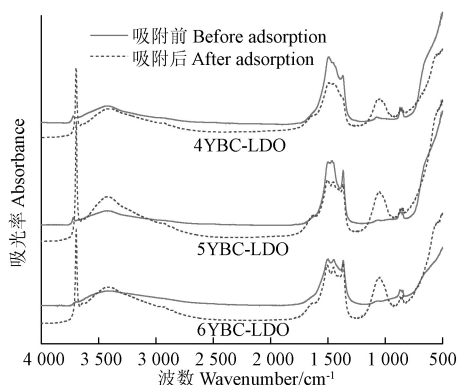


图8 4YBC-LDO、5YBC-LDO 和 6YBC-LDO 的磷吸附前后 FTIR 数据谱图

Fig.8 FTIR data for 4YBC-LDO, 5YBC-LDO, and 6YBC-LDO before and after phosphorus adsorption

2.3.3 吸附前后的吸附剂表面晶体结构

采用 X 射线衍射 (XRD) 分析了吸附磷前后的 6YBC-LDO 物质组成,如图 9 所示。吸附前 6YBC-LDO 主要由碳酸镁氢氧化物 $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和碳酸镧氢氧化物 LaCO_3OH 组成,并且存在 Mg 、 La 氧化物和氢氧化物。通过半定量分析发现,6YBC-LDO 的衍射峰索引与 LaCO_3OH 的模型晶体卡片 (PDF: 49-0981) 吻合,

衍射角 2θ 为 44.656° 和 57.013° 时,分别对应 LaCO_3OH 的 $[110]$ 、 $[102]$ 晶面,这与 Wang 等^[28]研究发现的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 经煅烧后得到 LaCO_3OH 的结论相一致; $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 (PDF: 08-0179) 晶体卡片吻合,分别在 2θ 为 30.486° 和 41.422° 时出现峰位,对应于 $[-601]$ 、 $[630]$ 晶面;吸附后的 6YBC-LDO 在 2θ 为 25.969° 时出现了微弱峰,对应为 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶相,当 2θ 为 40.143° 时,出现了 LaPO_4 的对应峰位。这些结果表明,6YBC-LDO 与前驱物 $\text{Mg/La}_{0.1}$ -LDO 特征峰有很强的相似性^[19],复合材料重组后在吸附过程中具有 LDO 的结构记忆效应,说明合成工艺并未破坏 LDO 本身的结构。相关研究分析得出水滑石类材料的结构记忆性有助于磷酸根离子被强烈吸附并插入到水滑石层间^[29-30]。同时,吸附后镁镧氧化物的减少与镁镧磷酸盐化合物的形成相对应,磷酸盐分别与 Mg^{2+} 及 La^{3+} 结合生成络合物,通过配体交换作用在材料表面形成内球型或外球型磷酸根表面配位物种。因此,磷酸盐主要通过络合沉淀作用机制得到高效吸附。

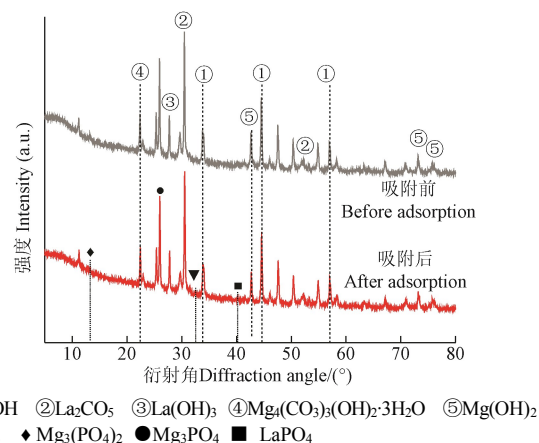


图9 6YBC-LDO 磷吸附前后 X 射线衍射

Fig.9 XRD (X-ray diffraction) of 6YBC-LDO before and after phosphorus adsorption

2.4 吸附剂投加量对沼液磷的回收应用效果

沼液初始磷浓度 147.66 mg/L , 吸附剂投加量范围是 $0.5\sim 10.0\text{ g/L}$, 吸附后的沼液无需离心, 静置沉淀 12 h 后即呈现如图 10a 右图的沉淀现象。当吸附剂投加量超过 2 g/L 时, 可去除沼液中 90% 以上的磷酸盐, 如图 10b。由图 10a 观察发现, 吸附后沼液变得澄清, 色度被去除, 悬浮物显著减少, 测定沉淀后上清液得到磷的浓度低于 8.25 mg/L , 表明吸附剂有效回收了沼液磷素, 同时达到净化沼液的作用。

2.5 讨论

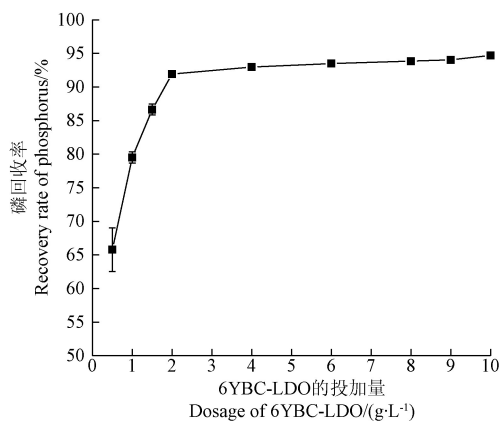
载磷剂的解吸环节对于吸附剂的重复利用具有重要影响。目前, LDO 常用的解吸方法是直接溶剂法, 解吸效果受解吸液类型、解吸浓度、解吸温度和时间的解吸时间的影响。本研究采用了 0.1 mol/L 的 NaOH 溶剂对饱和吸附磷的 6YBC-LDO 复合材料进行了初步的解吸研究, 证明了溶剂法可用于 6YBC-LDO 复合材料的解吸, 但由于本研究中解吸剂浓度较低, 载磷剂与解吸溶液的固液比较大, 且未严格控制解吸条件, 存在解吸效果差的现象,

这对于 6YBC-LDO 的解析效能及再生性有一定影响。在相关解吸-再生的研究中,也发现直接溶剂法存在解吸效果差的问题,因此,一些研究采用其他方法结合溶剂法进而提高载磷剂的再生性能,其中包括微波法、高温焙烧、超声法和微生物法等。如王丽沙等^[31]通过微波辅助溶剂法对载磷 Mg/Al/Fe-LDO 进行解吸,缩短了解吸时间,解吸率显著提高,相比直接溶剂法解吸后再生性提高了 90%。王卫东等^[32]发现解吸-焙烧两步再生法更适合作为饱和载磷的 Mg/Al-LDO 再生方法,经 5 次再生后,再生率仍可达到 67%,但也存在着再生率下降的问题,主要是由于吸附剂上磷酸根解吸不彻底占据着吸附位点,且焙烧后部分 LDO 转化为尖晶石,失去再生能力等。本研究 6YBC-LDO 在低浓度解吸剂洗脱后具备再生的优势,同时 6YBC-LDO 在吸附-解吸过程中有一定的循环稳定性,若采用合理的解吸-再生途径可以提升复合材料的再生率,增大吸附剂的使用价值。



a. 沼液吸附前后效果

a. Effect of biogas slurry before and after adsorption



b. 不同投加量吸附剂对沼液磷的吸附效果

b. Adsorption effect of phosphorus with different dosage of adsorbent on biogas slurry

图 10 吸附剂对沼液的吸附情况

Fig.10 Adsorption property of adsorbent on biogas slurry

3 结 论

本研究首次采用共热解法将秸秆生物质作为碳基对 Mg/La_{0.1}-LDO 材料进行结构改良,通过性能分析和吸附试验比较研究了不同热解温度的秸秆炭镁镧双金属氧化物纳米复合材料对沼液磷的回收性能和机理,研究得到如下结论:

1) 复合材料 4YBC-LDO (400 °C)、5YBC-LDO (500 °C) 和 6YBC-LDO (600 °C),随着温度的升高材料粒径逐渐减小,比表面积逐渐增大,孔隙度逐渐降低,其中 6YBC-LDO 含有丰富的介孔及微孔颗粒 (<14 nm),为磷的回收提供了丰富的表面结合位点,对磷酸盐的吸附起促进作用。

2) 秸秆炭强化 Mg/La_{0.1}-LDO 复合材料对磷的吸附容量随着材料热解温度的升高而增大,4YBC-LDO、5YBC-LDO 和 6YBC-LDO 的饱和吸附量分别为 249.93、293.62 和 366.39 mg/g。3 种材料吸附动力学均符合准一级和准二级动力学模型,对磷酸盐均有快速的吸附能力,30 min 内磷酸盐的回收率超过 90%。6YBC-LDO 复合材料显示出对磷酸盐更好的吸附性能,更易与磷酸盐结合形成 LaPO₄ 沉淀和配体交换形成 Mg₃(PO₄)₂ 内络合物,且酸性条件更易于吸附磷酸盐。

3) 沼液吸附试验结果表明,当 6YBC-LDO 的吸附投加量大于 2 g/L 时,对磷的回收率可达到 90%以上,可将沼液磷浓度降低至 8.25 mg/L 以下,且对沼液的色度和悬浮物均有去除效果,同时复合材料具有循环利用的潜力。

[参 考 文 献]

- [1] 肖华, 徐杏, 周昕, 等. 膜技术在沼气工程沼液减量化处理中的应用[J]. 农业工程学报, 2020, 36(14): 226-236.
Xiao Hua, Xu Xing, Zhou Xin, et al. Application of membrane technology for volume reduction of biogas slurry[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(14): 226-236. (in Chinese with English abstract)
- [2] Jiang D, Chu B, Amano Y, et al. Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: Batch and column studies[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 558: 429-437.
- [3] 马艳茹, 丁京涛, 赵立欣, 等. 沼液中氮的回收利用技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(3): 339-344.
Ma Yanru, Ding Jingtao, Zhao Lixin, et al. Advances in recycling reuse of nitrogen from biogas slurry[J]. Environmental Pollution and Control, 2018, 40(3): 339-344. (in Chinese with English abstract)
- [4] Everaert M, Slenders K, Dox K, et al. The isotopic exchangeability of phosphate in Mg-Al layered double hydroxides[J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 520: 25-32.
- [5] Kong L, 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.
- [6] Dox K, Everaert M, Merckx R, et al. Optimization of phosphate recovery from urine by layered double hydroxides[J]. Sci Total Environ, 2019, 682: 437-446.
- [7] Zhang S, Jiao Q, Wang C, et al. In situ synthesis of Mg/Fe LDO/carbon nanohelix composites as absorbing materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 505-512.
- [8] Daud M, Hai A, Banat F, et al. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)-Containing hybrids as promising

- adsorbents for dyes removal [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 288: 110989
- [9] Qiao W, Bai H, Tang T, 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.
- [10] Alagha O, Manzar M S, Zubair M, et al. Comparative adsorptive removal of phosphate and nitrate from wastewater using biochar-MgAl LDH nanocomposites: Coexisting anions effect and mechanistic studies[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 336-355.
- [11] 程福龙, 聂凡贵, 赵嫦欣, 等. 生物炭 Mg/Al-LDHs 复合材料对磷的吸附特性及机理[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(2): 226-234.
Cheng Fulong, Nie Fangui, Zhao Changxin, et al. Phosphorus adsorption characteristics and mechanism of biochar loaded Mg/Al-LDHs composites[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(2): 226-234. (in Chinese with English abstract)
- [12] Ahmaruzzaman M. Biochar based nanocomposites for photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from water and wastewater[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 140: 111262.
- [13] 董良杰, 李金铭, 赵博骏, 等. 硝酸改性秸秆水热炭的结构表征及铅吸附机制研究[J]. *农业机械学报*, 2021, 52(5): 267-278.
Dong Liangjie, Li Jinming, Zhao Bojun, et al. Structure characterization and Pb(II) adsorption mechanism of nitric acid modified hydrochars from straw[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2021, 52(5): 267-278. (in Chinese with English abstract)
- [14] 牛文娟, 黄金芝, 钟菲, 等. 不同水热条件对秸秆微波水热碳化产物组成和结构特性影响[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(10): 205-213.
Niu Wenjuan, Huang Jinzhi, Zhong Fei, et al. Effects of different hydrothermal conditions on compositions and structural characteristics of microwave-assisted hydrothermal carbonization products from crop residues[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(10): 205-213. (in Chinese with English abstract)
- [15] Yang F, Zhang S, Sun Y, et al. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 665-673.
- [16] Schneider M, Drenkova-Tuhtan A, Szczerba W, et al. Nanostructured ZnFeZr oxyhydroxide precipitate as efficient phosphate adsorber in waste water: Understanding the role of different material-building-blocks [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1): 180-190.
- [17] Hong S P, Yoon H, Lee J, et al. Selective phosphate removal using layered double hydroxide/reduced graphene oxide (LDH/rGO) composite electrode in capacitive deionization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564: 1-7.
- [18] 霍丽丽, 姚宗路, 赵立欣, 等. 典型农业生物炭理化特性及产品质量评价[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(16): 249-257.
- Huo Lili, Yao Zonglu, Zhao Lixin, et al. Physical and chemical properties and product quality evaluation of biochar from typical agricultural residues[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(16): 249-257. (in Chinese with English abstract)
- [19] Ma Y, Shen Y, Meng H, et al. Development of Mg/La-layered double hydroxide nanocomposites and application of recovered phosphorus from modelled biogas slurry[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2022, 24(2): 491-505.
- [20] Feng Y, Lu H, Liu Y, et al. Nano-cerium oxide functionalized biochar for phosphate retention: Preparation, optimization and rice paddy application[J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 816-825.
- [21] Hale S E, Alling V, Martinsen V, et al. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(11): 1612-1619.
- [22] Liao T, Li T, Su X, et al. $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 263: 207-213.
- [23] 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.
- [24] Cabral L L, Pereira I C, Perretto F, et al. Adsorption and desorption of phosphate onto chemically and thermochemically pre-activated red ceramic waste: Characteristics, batch studies, and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106695.
- [25] 闵彬彬, 朱宗强, 朱义年, 等. 桉树遗态 Fe/C 复合材料表面的磷动态解吸过程研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(2): 180-184.
Min Binbin, Zhu Zongqiang, Zhu Yinian, et al. The dynamic desorption process of phosphorus on the surface porous biomorph-genetic composite of Fe/C with Eucalyptus wood template[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, 41(2): 180-184. (in Chinese with English abstract)
- [26] She Y, Zhang C, Mahardika M A, et al. Pore-scale study of in-situ surfactant flooding with strong oil emulsification in sandstone based on X-ray microtomography[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 98: 247-261.
- [27] 牛聪, 陈浩天, 李鑫, 等. 基于磷去除效果的人工湿地中含活性氧化铝复合基质配比优化[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(17): 240-247.
Niu Cong, Chen Haotian, Li Xin, et al. Proportional optimization of composite substrates with activated alumina in constructed wetlands considering phosphorus removal of sewage[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(17): 240-247. (in Chinese with English abstract)
- [28] Wang F, Ta N, Li Y, et al. $\text{La}(\text{OH})_3$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ nanorod catalysts for Claisen - Schmidt condensation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(3): 437-443.
- [29] Kong L, Tian Y, Pang Z, et al. Synchronous phosphate and

- fluoride removal from water by 3D rice-like lanthanum-doped La@MgAl nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 893-902.
- [30] Zhang Z, Yan L, Yu H, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies [J]. Bioresour Technol, 2019, 284: 65-71.
- [31] 王丽沙, 郝瑞霞, 李嘉雯, 等. 载磷 Mg/Al/Fe-LDO 的微波辅助溶剂解吸方法特性[J]. 环境科学学报, 2019, 39(4): 1211-1219.
- Wang Lisha, Hao Ruixia, Li Jiawen, et al. Characteristics of microwave assisted solvent desorption for phosphorus-adsorbed Mg/Al/Fe-LDO[J]. Acta Science Circumstantiae, 2019, 39(4): 1211-1219. (in Chinese with English abstract)
- [32] 王卫东, 郝瑞霞, 朱晓霞, 等. 磷吸附剂 Mg/Al-LDO 的再生方法及机制[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6): 2092-2099.
- Wang Weidong, Hao Ruixia, Zhu Xiaoxia, et al. Regeneration method and mechanism of phosphorous adsorbent Mg/Al-LDO[J]. China Environmental Science, 2017, 37(6): 2092-2099. (in Chinese with English abstract)

Enhanced phosphorus recovery from biogas slurry by biochar of straw with Mg/La oxide

Ma Yanru^{1,2}, Meng Haibo², Shen Yujun², Ding Jingtao², Zhou Haibin²,
Zhang Pengyue², Zhu Ming^{1*}, Niu Zhiyou¹, Ai Ping¹

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, China; 2. Institute of Energy and Environmental Protection, Academy of Agricultural Planning and Engineering, Key Laboratory of Technologies and Models for Cyclic Utilization from Agricultural Resources, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: Phosphorus has been widely used as the essential component in the fertilizer and feed of agriculture, but it is a non-renewable resource. Biogas slurry rich in phosphorus can serve as a recyclable agricultural waste resource. Phosphorus recovery from the biogas slurry can be widely expected to realize nutrient management and utilization, particularly for the green and sustainable development of circular agriculture. Therefore, it is necessary to recover the phosphate from the biogas slurry for sustainable agriculture. Alternatively, adsorption is one of the main technologies in nutrient recovery. Different types of adsorbents have been developed to capture phosphate, including biochar, metal-based materials, minerals, functionalized silica, and various modified wastes. Among them, the layered double oxides (LDO) can often be coupled with the biochar-based materials, which are taken as an adsorbent and as a host substance, due to the multiple parent materials. The introduction of biochar materials can improve the recovery rate of phosphorus in a cost-saving way. More importantly, the biochar-based materials with unique pores and abundant surface functional groups can greatly contribute to the pore structure and surface functional group density of composites, where the ions can be highly concentrated in recycled materials. Herein, a new composite adsorbent of biochar-LDO was proposed to recover the nutrient elements from the biogas slurry using adsorption, in order to effectively recover the phosphorus for better resource utilization. The synthesis temperature of composite material was also evaluated to improve the adsorption performance of phosphorus. It was found that the layered bimetallic oxide (Mg/La_{0.1}-LDO) synthesized by the quantitative control of magnesium and lanthanum presented rich interlayer ions and nanoparticles in the early stage, indicating an excellent performance in the phosphorus adsorption. However, the dispersion of nanomaterials in the solution and the high cost of raw materials relatively reduced the value of material recycling and application. Therefore, the straw of crops (rice and corn) was added to fix and strengthen the Mg/La_{0.1}-LDO, where the biochar-magnesium/lanthanum bimetal oxide nanocomposite (BC-LDO) was prepared for the phosphorus recovery from biogas slurry using the co-pyrolysis at different temperatures (400 °C, 500 °C and 600 °C). The resulting BC-LDO was then characterized to determine the recovery capacity by the SEM-EDX/TEM/FTIR/XRD techniques. The results showed that the pyrolysis at a high temperature (600 °C) was more conducive to the fixation of nanoparticles on the straw biochar (6YBC-LDO), which was rich in meso- and micro-porous materials. The particle size of the nanocomposite decreased significantly (between 12 and 20 nm), with the increase in pyrolysis temperature. These nanocomposites were also easier to combine with the phosphate to form LaPO₄ precipitation and Mg₃(PO₄)₂ inner-sphere complexation. According to the Langmuir equation, the maximum phosphate uptake of 6YBC-LDO was estimated to be 366.39 mg/g, which was significantly higher than that of 5YBC-LDO and 4YBC-LDO. The kinetic investigation showed that the 6YBC-LDO effectively adsorbed the high phosphorus (69 mg/g) within 30 min, and strongly enriched the straw biochar, indicating an excellent phosphate adsorbent. The 6YBC-Mg/La_{0.1}-LDO presented a high selective adsorption capacity for the phosphate, which was reused many times after desorption. The 6YBC-LDO rapidly removed more than 90% phosphate in the biogas slurry, where the phosphate concentration was reduced to less than 8.25 mg/L within 1 h. Consequently, the 6YBC-LDO has an excellent application prospect in the nutrient recovery from the biogas slurry.

Keywords: biogas slurry; straw; biochar; magnesium lanthanum oxide; phosphorus; recovery