



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202107137

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

王烽圣, 许晓毅, 时和敏, 等. Fe²⁺改性菖蒲生物炭制备及对水中磷的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3493-3503.
WANG Fengsheng, XU Xiaoyi, SHI Hemin, et al. Preparation of Fe²⁺ modified calamus biochar and its adsorption characteristics towards phosphorus from aqueous solutions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3493-3503.

Fe²⁺改性菖蒲生物炭制备及对水中磷的吸附特性

王烽圣¹, 许晓毅^{1,✉}, 时和敏¹, 温妍¹, 黄天寅¹, 丁飞²

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009

2. 昆山市污水处理有限公司, 昆山 215300

第一作者: 王烽圣(1997—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制与水环境修复。E-mail: wangfengshengcn@163.com

✉通信作者: 许晓毅(1974—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: xuxiaoyiskd@usts.edu.cn

摘要 为实现湿地植物(菖蒲)的资源化利用, 以NaOH进行预处理, 以FeSO₄为改性剂, 通过热解制备了改性菖蒲生物炭(MBC), 探究热解温度、改性剂浓度、添加量、溶液初始pH和共存离子对生物炭吸附磷的影响, 并通过SEM-EDS、FT-IR、XRD和元素组成等手段对生物炭进行表征。结果表明, 相较于未改性的菖蒲生物炭(BC), MBC对磷的吸附效果明显增强, 在热解温度为673 K、改性剂浓度为1.0 mol·L⁻¹时制得的MBC吸附除磷效果最好, 磷去除率和平衡吸附容量分别为98.48%、24.62 mg·g⁻¹。改性后, 生物炭材料的亲水性和极性得到提高, 总比表面积、微孔比表面积和微孔孔容大幅增加。材料表面成功负载了铁氧化物, 主要以Fe₃O₄和-Fe₂O₃晶体形式存在。MBC最佳投加量为0.2 g·L⁻¹, 其对磷酸盐的吸附行为良好符合准二级动力学模型, 且Langmuir等温吸附模型能更准确的描述MBC对磷酸盐的吸附特征。MBC对污水水质pH具有较宽的适应范围并对磷酸根离子具有较强的选择吸附性。

关键词 生物炭; Fe²⁺改性; 菖蒲; 磷; 吸附

磷是导致封闭或半封闭水体富营养化的关键营养盐和限制因子, 故水中低浓度磷, 尤其是人工湿地、反硝化滤池等尾水深度处理单元中磷的强化去除是目前的研究热点。在各种除磷方法中, 吸附法已被证明是一种高选择性和易于操作的途径^[1-2]。近年来, 生物炭以其较大的比表面积、多孔结构、丰富的表面官能团和较低的成本等优势受到人们的关注^[3-4]。由于多数生物炭表面呈电负性, 阴离子交换量不高且缺少功能性基团, 对磷酸根的吸附能力较弱甚至出现负吸附^[5-6]。然而, 通过金属改性方法可以提高生物炭对磷的吸附能力^[7]。金属原子易与磷酸盐离子形成配位络合物, 从而增强吸附剂对磷酸盐的吸附效果^[8]。金属磷酸盐的络合强度取决于其自由结合能, 并与金属性质有关^[9]。一般来说, 金属阳离子的价态越高, 离子半径越小, 改性生物炭越有利于与磷酸根离子结合。蒋旭涛等^[10]用小麦秸秆制备生物炭, 并用氯化铁溶液改性, 铁改性后生物炭的理论最大吸附量为改性前的19.4倍。LIU等^[11]利用蛋壳和稻草制备的氧化钙-生物炭复合材料, 在pH为5.0~11.0内表现出优异的磷酸盐吸附能力。因此, 对生物炭进行金属改性来提高生物炭吸附

收稿日期: 2021-07-26; 录用日期: 2021-10-24

基金项目: 苏州市科技计划项目(SS202002); 污水处理厂提标关键(总氮)对策与研究(ws 03 2020 fw 096); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07205002)

除磷能力是一种行之有效的方法^[12]。

丰富的水生植物生长对水质净化至关重要,但湿地植物必须通过及时、定期收割才能实现水中营养物去除的强化,湿地处理技术产生的大量植株残体的减量化、无害化处置和资源化利用已成为迫切需求^[13]。有研究^[14-15]表明,农业废弃物衍生的生物炭吸附剂可以有效地捕获磷酸盐。与传统吸附剂相比,这种新兴的生物基吸附剂具有成本低、可再生、化学稳定和环境友好等优点^[16]。本研究利用收割的湿地植物菖蒲制备生物炭,进行改性炭基质材料的优化制备,并探讨了制备材料的理化特征与吸附特性。

1 材料与方法

1.1 实验原料

菖蒲采自太湖流域某污水厂人工湿地,自来水洗净后再用去离子水冲洗,晾干表面水分后剪成1~2 cm小段,置于烘箱353~373 K烘干,经破碎机粉碎后过80目标准筛,制得菖蒲粉,密封保存备用。硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和氢氧化钠(NaOH)分别购自天津市大茂化学试剂厂和江苏强盛功能化学股份有限公司,均为分析纯。

1.2 生物炭制备

按固液比1:20(g:mL)将菖蒲粉浸渍到的 NaOH ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液中,搅拌均匀后置于 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温摇床中振荡3 h,静置后滤掉上清液后用去离子水洗涤,在373 K的烘箱中烘干。取适量烘干样加入到一定浓度的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液中(固液比为1:10),操作条件同前,进行振荡、浸渍、洗涤烘干,得到铁改性菖蒲生物炭前驱体。坩埚加盖密封,置于管式炉中,升温至相应温度(573、623、673、723和773 K,相应记为MBC573、MBC623、MBC673、MBC723、MBC773)热解2 h,冷却至室温后过100目标准筛备用,制得 NaOH 浸渍预处理铁改性菖蒲生物炭(MBC)。未改性制备菖蒲生物炭(BC)样品(无 NaOH 浸渍以及 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液处理)相应记为BC573、BC623、BC673、BC723、BC773。

1.3 动力学吸附实验

分别取0.01 g MBC于150 mL锥形瓶中,依次加入50 mL初始质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液($\text{pH}=7$)。在288、298和308 K,转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的水浴摇床中恒温振荡。间隔一定时间分别取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜,测定滤液中的磷浓度。采用准一级动力学模型(式(1))、准二级动力学模型(式(2))和颗粒内扩散模型(式(3))对MBC的动力学数据进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad (3)$$

式中: t 为吸附时间, min; q_e 和 q_t 为平衡时和 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级反应速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_3 为颗粒内扩散反应速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$; C 为常数。

1.4 等温吸附实验

分别取0.01 g MBC于150 mL锥形瓶中,依次加入50 mL不同浓度梯度($0.5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的磷溶液($\text{pH}=7$),分别于288、298和308 K,在转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的水浴摇床中恒温振荡24 h。反应结束后取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜,测定滤液中的磷浓度。采用Langmuir模型(式(4))和Freundlich模型(式(5))对MBC吸附磷的数据进行拟合。

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: c_e 为平衡时吸附质的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为平衡吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_{\max} 为最大吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数; K_F 为 Freundlich 常数。

1.5 影响因素实验

热解温度。分别取不同温度下制备的 0.01 g BC 和 0.01 g MBC 于 150 mL 锥形瓶中, 依次加入 50 mL 质量浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液 ($\text{pH}=7$), 其他反应条件同 1.4 节。

改性剂浓度。分别取 0.01 g 改性剂浓度为 0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、2.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 制备的 MBC 于 150 mL 的锥形瓶中, 依次加入 50 mL 质量浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液 ($\text{pH}=7$), 其余反应条件同 1.4 节。

生物炭添加量。分别取 2.5、5、10、20、30、40、50 mg MBC 于 150 mL 的锥形瓶中, 依次加入 50 mL 质量浓度分别为 0.5、1、5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液 ($\text{pH}=7$), 其余反应条件同 1.4 节。

溶液初始 pH。调节磷溶液 pH 为 3~11 并添加 0.01 g MBC 于 150 mL 的锥形瓶中, 其余反应条件同 1.4 节。

共存离子。共存离子分别为 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- , 浓度梯度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MBC 添加量为 0.01 g, 其余反应条件同 1.4 节。

1.6 生物炭材料性能表征

采用元素分析仪 (vario PYRO cube 型, 德国 Elementar 公司) 测定生物炭改性前后化学元素的百分含量; 采用全自动比表面积测定仪 (Micromeritics 型, 美国麦克仪器) 测定生物炭的比表面积、孔径等参数; 采用扫描电子显微镜 (SEM-EDS, Quanta FEG 250, 美国 FEI 公司) 观察生物炭改性前、后的相貌特征与材料表面元素分布并测其含量; 采用 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku TTRAX III, 日本理学株式会社) 分析吸附磷前、后改性生物炭材料的晶型结构; 采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet iS50 型, 美国 ThermoFisher 公司) 测定改性生物炭材料改性前、后表面特征官能团; 采用 Zeta 电位仪 (Zetasizer Nano ZS 90 型, 英国 Malvern 公司) 对改性生物炭的表面电性进行测定。

1.7 数据处理

数据处理使用 Excel 2019, XRD 数据通过 jade 6.0 进行物相检索, 图形绘制与动力学模型、等温吸附模型拟合使用 Origin 2021。

2 结果与讨论

2.1 生物炭材料的优化制备

1) 热解温度对吸附除磷效果的影响。图 1 为不同热解温度下制备的生物炭材料吸附除磷性能。在 573 K 和 623 K 热解终温下制备的 BC 对磷均没有吸附去除能力, 甚至生物质体内的磷会释放到溶液中, 成为新的污染源; 随着热解温度的升高, 生物炭内部孔隙发育, 生物炭比表面积、碱性官能团不断增加, 从而暴露更多与磷的吸附结合点位。但由于炭表面金属含量^[17]、分布^[18]和晶相比例^[19]等状况限制, 磷吸附能力的提升有限, 本实验中, 在热解终温为 773 K 时磷去除率仅为 3.55%。MBC 随热解温度的升高, 吸附除磷效率先升高后降低, 673 K 时 MBC 对磷的吸附去除效率达到 79.18%。在已有金属改性生物炭的吸附研究中也发现类似规律, 热解温度过高和过低均不利于磷的吸附^[20]。热解温度过低会影响生物炭孔隙结构的形成与丰度, 导致生物炭比表面积较小^[21]; 热解温度过高会破坏生物炭孔隙结构, 同时会增加生物炭的黏性, 使生物炭吸附剂在溶液体系中分布不均, 影响其吸附除磷能力。在相同热解温度下, MBC 吸附除磷能力强于 BC。其原

因是：一方面可能是生物质经 NaOH 处理后内部孔道杂质被清除，增加了生物质的可负载面积；另一方面，经 NaOH 处理后，生物质表面及内部残留 OH 与 Fe^{2+} 改性剂生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 均匀地负载在生物质表面及内部。

生物质炭的产率是衡量生物炭吸附剂制备成本的一个重要指标，由图 1 可知，BC 和 MBC 的产率与热解温度成反比，两者产率分别为 31.3%~41.2% 和 44.5%~68.5%。综合考虑生物炭的产率和吸附效果，选择 673 K 热解温度下制备的 MBC 进行后续研究。

2) 改性剂浓度对吸附除磷效果的影响。不同浓度 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液浸渍制备的 MBC 对磷的吸附去除效果如图 2 所示。在 Fe^{2+} 改性剂浓度由 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中，磷去除率的增幅较为明显，吸附容量最高达到 $21.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ；当 Fe^{2+} 改性剂浓度增加至 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，对磷的去除效果最优，去除率达到 98.48%，此时对磷的吸附容量为 $24.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其原因可能是：生物质表面可供负载面积一定， Fe^{2+} 改性剂浓度增加，生物质表面金属离子负载量趋于饱和，并在 Fe^{2+} 改性剂浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大；随后，生物质表面负载的金属离子开始堆积，堵塞生物炭的孔隙，使其比表面积减小。因此，后续实验选择 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 改性剂制备 MBC。

2.2 改性前后生物炭材料的表征结果

1) SEM-EDS 分析。图 3(a)、图 3(b) 分别为 BC 和 MBC 的 SEM 表征结果。可以看出，BC 表面存在条状褶皱纹路，附着有一些颗粒；而 MBC 表面更为粗糙，覆盖着一层片状和颗粒状晶体，且存在众多微孔结构 (<2 nm)。图 4 为生物炭材料的 EDS 图。对改性前后生物炭表面的元素分析可以发现，BC 中 C、O、Fe 的质量分数为 62.8%、22.4% 和 0.5%，MBC 中 C、O、Fe 的质量分数为 31.0%、

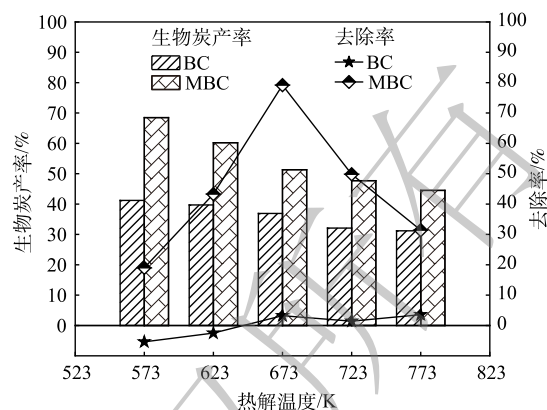


图 1 热解温度对生物炭材料吸附除磷性能的影响

Fig. 1 Effect of pyrolysis temperature on the phosphorus adsorption and removal performance by biochar

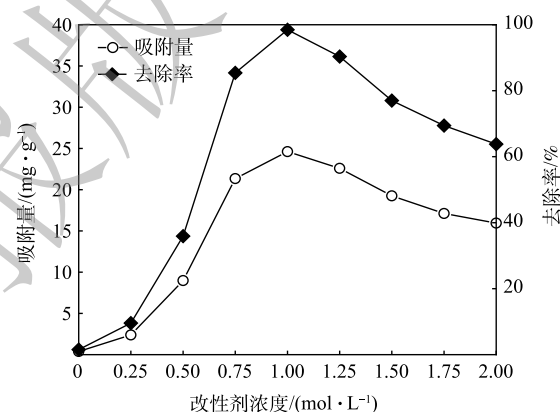
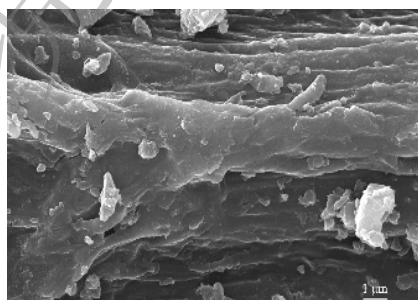
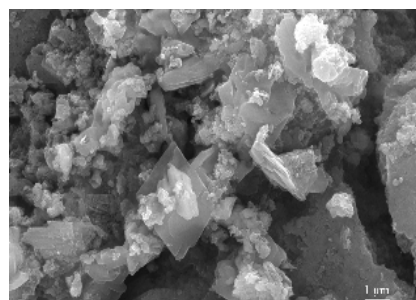


图 2 改性剂浓度对 MBC 吸附除磷效果的影响

Fig. 2 Effect of modifier concentration on phosphorus adsorption and removal by MBC



(a) BC的SEM图



(b) MBC的SEM图

图 3 生物炭材料的 SEM 图 (25 000 倍)

Fig. 3 SEM image of biochar material(25 000 倍)

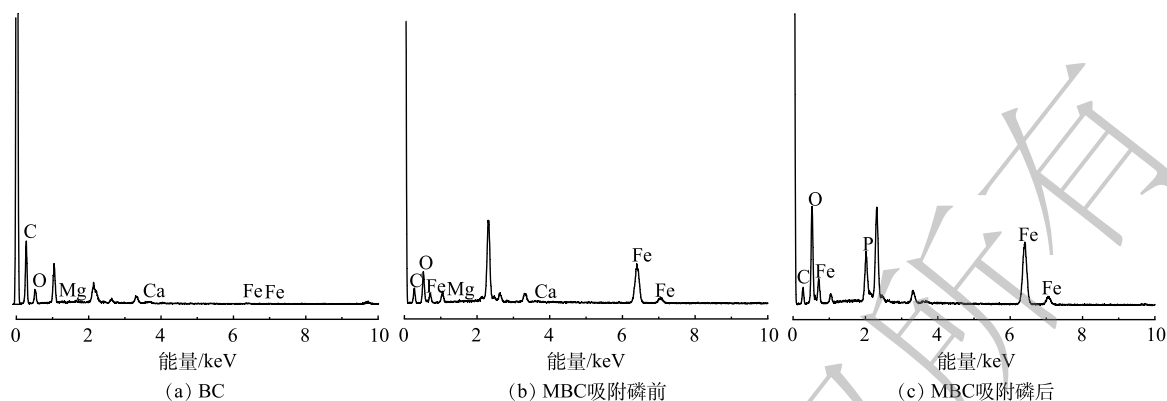


图 4 生物炭材料的 EDS 图

Fig. 4 EDS spectra of biochar material

21.9% 和 26.9%，表明铁元素被成功负载到 BC 表面上。吸附反应后，MBC 中上述元素的质量分数分别为 20.0%、34.4% 和 27.5%。对比吸附前、后 MBC 质量分数可知，铁元素含量几乎不变，说明负载的铁氧化物不易脱落、稳定性较好。

2) FT-IR 图谱分析。BC 和 MBC 的 FT-IR 的表征结果如图 5 所示。BC 和 MBC 在 1622 cm^{-1} 附近均存在吸收峰，可能为 C=C 或酮、羧酸 C=O 的伸缩振动峰。BC 在 3418 、 1531 、 1423 和 875 cm^{-1} 附近出现吸收峰，可能是酚或羟基 (—OH)、C=C、芳香环的 C—C 伸缩及芳环的 C—H 振动引起的^[22-23]。MBC 在 1147 cm^{-1} 附近出现吸收峰，可能是由于 C—OH 和 C—O 的伸缩振动引起的。这说明 MBC 中脂肪族组分较多^[24-25]。此外，MBC 在 $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 内出现强度不同的吸收峰，说明在此范围有羧基、羰基、酚羟基等官能团存在。对改性前后生物炭的 FT-IR 图进行对比分析后发现，改性后芳香氢、芳烃等官能团消失，甲醇类、酸、脂肪族化合物等出现，说明较稳定的芳香骨架和羟基依然存在。

3) X-射线衍射分析。图 6 为 MBC 吸附磷前、后的 XRD 表征图谱。可以看出，在 2θ 为 24.28° 、 43.18° 处出现的衍射峰^[26]，表明 Fe 元素已被成功负载在生物炭表面，主要以 Fe_3O_4 (标准卡号 01-072-2303) 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (标准卡号 00-024-0073) 的矿物晶体组成，生物炭材料并未对 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型产生较大影响。MBC 在吸附磷后， Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的峰强度均出现降低，但衍射峰位置并未发生明显偏移。结合改性生物炭前后 FT-IR 分析结果，可能是 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和水配位形成羟基化表面，磷酸根离子与羟基发生配位交换作用，另外生物炭表面的铁和磷酸盐复合形成沉淀，促使磷酸盐的去除。

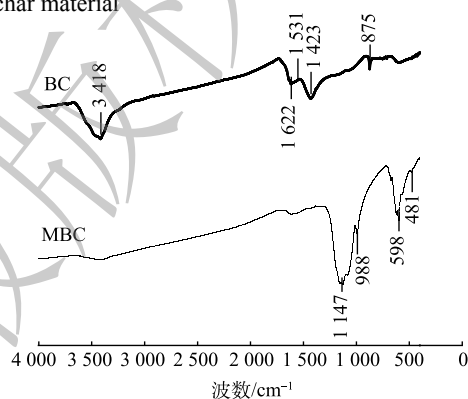


图 5 生物炭改性前后的 FT-IR 图谱

Fig. 5 FT-IR spectra of biochar before and after modification

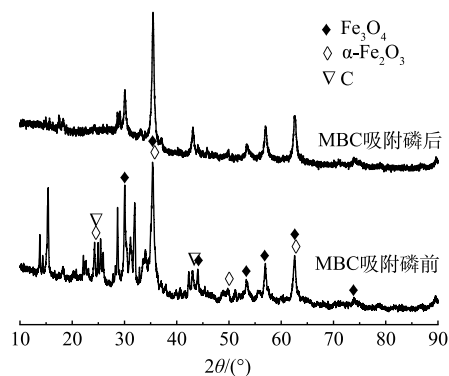


图 6 MBC 吸附磷前、后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of MBC before and after phosphorus adsorption

4) 元素组成分析。改性前后生物炭材料元素组成分析见表1(ω 为百分含量)。MBC与BC相比, $\omega(\text{N})$ 、 $\omega(\text{C})$ 和 $\omega(\text{H})$ 减少, $\omega(\text{O})$ 和 $\omega(\text{Fe})$ 增加, 可能是高温裂解条件下形成了铁的氧化物。MBC的 $\omega(\text{H})/\omega(\text{C})$ 比值较低, 说明其碳化程度较高, 而高度碳化有助于芳香结构的形成^[27]; $\omega(\text{O})/\omega(\text{C})$ 比值较高, 说明其亲水性较强。 $(\omega(\text{N})+\omega(\text{O}))/\omega(\text{C})$ 比值越大, 表示材料极性官能团越多, 生物炭的极性也越大。因此, 经NaOH预处理后铁改性菖蒲生物炭显著提高了材料的亲水性和极性, 有利于生物炭材料对磷的吸附。

表1 BC和MBC元素组成分析
Table 1 Element composition analysis of BC and MBC

样品	$\omega/\%$						$\omega(\text{H})/\omega(\text{C})$	$\omega(\text{O})/\omega(\text{C})$	$(\omega(\text{N})+\omega(\text{O}))/\omega(\text{C})$
	N	C	H	O	S	Fe及其他组分			
BC	1.76	65.91	2.77	20.22	0.87	8.47	0.042	0.307	0.333
MBC	0.29	9.89	0.36	32.57	18.66	38.23	0.036	3.293	3.323

5) 比表面积与孔隙结构。改性前、后菖蒲生物炭的比表面积、孔径等参数的表征结果如表2所示。改性后生物炭比表面积增加了8.5倍, 总孔容增加了5.8倍; 改性前、后微孔比表面积所占总比表面积的比例由44.9%增至69.4%, 微孔孔容占比由5.7%增加至12.2%; BC和MBC的平均孔径均小于20 nm, 说明BC和MBC孔隙以微孔(<2 nm)和中孔(2~50 nm)为主。MBC比表面积增加的原因可能是NaOH浸渍疏通了生物质孔隙结构, 同时兼具造孔功能^[28], 起到了良好扩展微孔作用; 另外, 生物炭表面和孔隙内部负载了金属氧化物, 填充了微孔和介孔孔隙结构, 使总比表面积、微孔比表面积和微孔孔容大幅增加, 可在吸附磷的过程中提供更多吸附点位, 增强磷的去除效果。

表2 BC和MBC的比表面积、孔容和孔径
Table 2 Specific surface area, pore volume and pore diameter of BC and MBC

生物炭	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
BC	3.825	1.718	0.017 4	0.001 0	18.17
MBC	36.327	25.204	0.117 8	0.014 4	12.97

2.3 改性生物炭吸附除磷特性

1) 生物炭添加量对吸附除磷效果的影响。当MBC投加量为 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除率分别为97.60%、82.70%和29.48%, 吸附容量分别为 9.76 、 16.54 和 $29.48\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 当MBC投加量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除率增加至98.80%、97.1%和96.0%, 而吸附容量降为 2.46 、 4.86 和 $24.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 当MBC投加量继续增加时, MBC对磷的去除率基本保持不变, 而吸附容量持续下降。其原因是: 由于当MBC投加量逐渐增加时, MBC对磷的吸附位点随之增加, 并且MBC与水体的接触面积也相应增大, 磷酸盐更易与吸附位点结合, 从而MBC对磷的去除率逐渐提高。然而, 当MBC投加量持续增多, 对磷的吸附效果趋于稳定, 吸附剂提供的吸附位点过剩时, 吸附位点与磷发生竞争吸附; 另外, MBC粉末投加过量易发生团聚, 导致可供吸附的有效位点减少, 不利于磷的去除。考虑经济因素与吸附去除效率, 本研究后续实验选用 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的添加量。生物炭已被证实能够改善土壤结构, 加强土壤对养分的吸持能力, 促进作物根系的生长与延伸, 提高土壤养分的有效性^[29]。同时, 磷酸盐是植物3种主要养分之一, 且是主要肥效成份, 故利用磷吸附生物炭能够对土壤中氮、磷迁移特征进行调控, 降低淋溶流失, 增加土壤中的养分。因此, 吸附后的MBC具有农肥资源化利用的潜力, 对改善土壤理化性质、促进作物生长具有一定的实际意义。

2) 吸附动力学。在不同温度下对优选制备工艺下制得的 MBC 进行磷酸盐吸附实验, 并对实验结果进行吸附动力学模型拟合(图 7)。由图 7(a)可以看出, MBC 在前 60 min 对磷的吸附速率最快, 在反应温度为 288、298 和 308 K 时, 磷的吸附去除率分别达到 61%、73.32% 和 83.4%, 吸附容量分别达到平衡吸附容量的 74.35%、77.97% 和 83.57%。在反应 60 min 后吸附速率减缓, 480 min 时吸附反应基本达到平衡, 吸附容量分别达到平衡吸附容量的 96.78%、98.46% 和 99.28%。经分析可知: 前 60 min 生物炭吸附位点充足且溶液中磷的浓度较高, MBC 表面与溶液中的磷酸盐浓度相差较大, 使得吸附推动力也大, 因而吸附速率较高; 在 60~480 min, MBC 表面多数活性吸附位点被占据, 溶液中剩余磷酸盐的吸附推动力减弱, 吸附速率逐渐趋于平缓, 吸附容量在 480 min 时增加至接近吸附平衡容量^[30-31]。

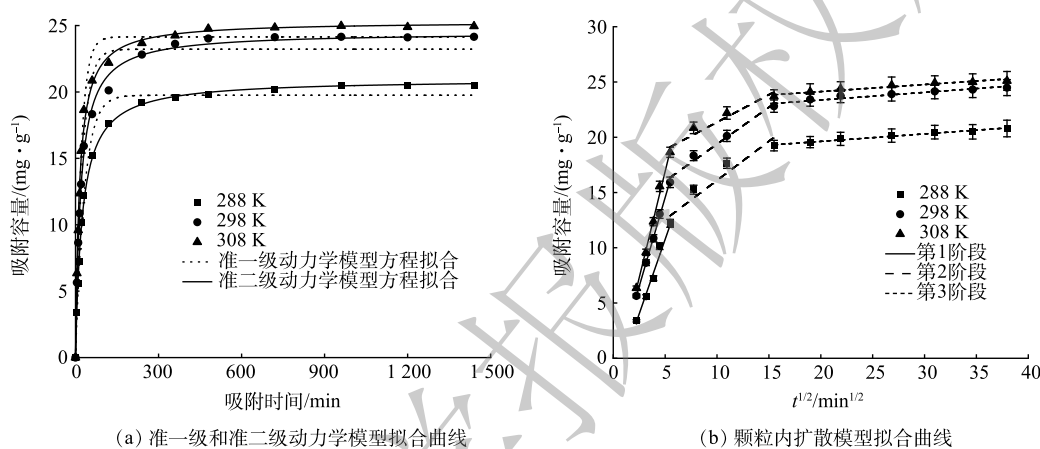


图 7 MBC 对磷酸盐吸附动力学模型和颗粒内扩散模型拟合

Fig. 7 Kinetic model of phosphate adsorption by MBC and the fitting of intra-particle diffusion model

吸附动力学模型的拟合结果见表 3, 准二级动力学模型拟合的 R^2 更接近于 1, 因此, 准二级动力学模型能更好的描述 MBC 对磷酸盐的吸附行为机理。由此说明 MBC 对磷的吸附主要由化学吸附控制^[3,32]。对比相关文献中制备生物炭材料的吸附容量, 负载氧化铁的棉秆生物炭 ($0.963 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[33]、铈改性水葫芦生物炭 ($35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[4] 和白果壳遗态 Fe/C 复合材料 ($1.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[27] 等, 本研究中的铁改性生物炭吸附性能较优。

表 3 MBC 对磷的吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of phosphorus adsorption kinetics model on MBC

温度/K	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	R^2
288	19.75	0.031 0	0.987 5	20.97	0.041 8	0.997 1
298	23.21	0.039 6	0.970 9	24.50	0.055 2	0.996 9
308	24.14	0.049 2	0.985 4	25.31	0.071 2	0.994 8

由图 7(b) 和表 4 可以看出, 吸附过程分为 3 个阶段。在颗粒内扩散模型方程中, 吸附平衡量 q_t 与吸附时间 $t^{1/2}$ 呈线性关系, 且没有经过坐标原点, 说明颗粒内部扩散是 MBC 吸附磷酸盐的吸附速率控制步骤, 但并不是唯一的吸附机制, 还可能涉及边界层和薄膜扩散^[34]。

3) 吸附等温线。采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 MBC 吸附磷的数据进行拟合(图 8), 拟合参数结果见表 5。Langmuir 等温吸附模型拟合的 R^2 更接近 1, 因此, 使用 Langmuir 等温吸附模型

表4 MBC吸附磷的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of intraparticle diffusion model for phosphorus adsorption on MBC

温度/K	第1阶段			第2阶段			第3阶段		
	$k_{d1}/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1})$	C_1	R^2	$k_{d2}/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1})$	C_2	R^2	$k_{d3}/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1})$	C_3	R^2
288	2.696 4	-2.721 7	0.981 8	0.708 7	9.010 3	0.883 2	0.067 8	18.266 0	0.972 3
298	3.214 7	-1.530 2	0.999 2	0.666 7	12.709 8	0.967 3	0.069 1	21.987 5	0.897 2
308	3.846 4	-2.322 4	0.994 9	0.497 8	16.381 2	0.902 8	0.063 5	22.861 2	0.927 2

描述 MBC 对磷酸盐的吸附特征更准确, 表明 MBC 对磷酸盐的吸附过程主要为单层吸附^[35]。从不同温度下对磷酸盐的吸附量来看, 在 288、298 和 308 K 时最大吸附量分别为 51.82、56.69、76.34 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。平衡吸附量随初始磷质量浓度的升高呈现出先增大后趋于平稳的规律, 这与 MBC 表面可吸附位点数量有关, 当溶液中磷酸盐质量浓度较高时, 吸附竞争激烈, 吸附位点逐渐被占据并趋于饱和。同时, 磷的最大吸附容量随反应温度的升高而增大, 表明吸附过程为吸热反应过程^[36]。

4) 溶液 pH 对吸附除磷效果的影响。溶液 pH 对生物炭材料吸附除磷效果的影响如图 9 所示。溶液 pH 不仅影响污染物在溶液中的存在形式, 而且决定着吸附材料表面的电荷分布。调节溶液初始 pH 为 3~11, 当 pH 由 3 增加至 7 时, 磷去除率由 63.7% 增加至 98.68%, 此时, MBC 对磷去除率达到峰值; pH 继续增加后, MBC 对磷的去除率有所降低, 当 pH=11 时, 磷的去除率达到最低, 仅为 55.7%。磷的去除率随 pH 得变化呈现先升高后降低的趋势, 这与施川等^[37]的研究结果相似。计算所得 MBC 的等电位点 (pH_{PZC}) 为 7.74, 当 $\text{pH}>7.74$ 时, MBC 表面带有负电荷, 高 pH 条件下磷酸盐在溶液中的存在形式为 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} , 其与吸附剂表面电荷排斥, 且溶液中大量 OH^- 占据 MBC 上的吸附活性位点, 其与 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 产生竞争吸附, 抑制了 PO_4^{3-} 的吸附去除^[38-39]; 当 $\text{pH}<7.74$ 时, MBC 表面带有正电荷, 在偏弱酸条件下磷酸盐的主要存在形式为 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- , 其与吸附剂表面产生静电吸附作用, 可促进对磷酸盐的吸附过程。若强酸条件下, MBC 表面的铁氧化物会部分发生溶解, 且磷酸盐的主要存在形式为 H_3PO_4 , 因而不宜与 MBC 吸附位点结合, 导致吸附效率降低。因此, 在弱酸/弱碱及中性条件下 MBC 对磷都表现出较好吸附去除效果, 对污水水质 pH 具有较宽的适应范围。

5) 共存离子对吸附除磷效果的影响。不同浓度梯度共存离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^-) 对 MBC 吸附除磷的影响结果如图 10 所示。当共存离子浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其对 MBC 吸附能力

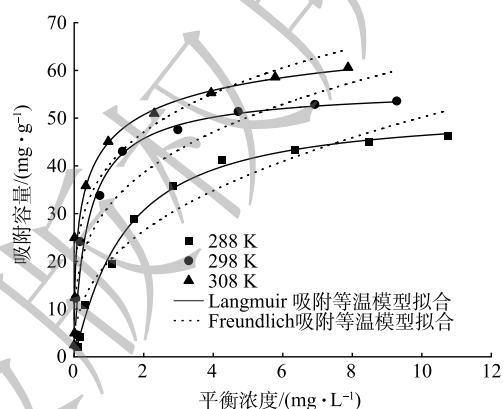


图8 改性生物炭 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合

Fig. 8 Fitting of Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models for modified biochar

表5 MBC吸附等温模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of adsorption isotherm model on MBC

温度/K	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
288	51.82	0.677 4	0.991 4	20.018 5	0.399 2	0.921 5
298	56.69	2.243 6	0.950 6	31.597 5	0.287 7	0.873 7
308	76.34	1.437 3	0.925 3	40.143 2	0.229 3	0.909 0

影响较小;增大共存离子浓度至 0.1 mol·L⁻¹时, MBC 对磷的吸附能力出现不同程度的下降。Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻对吸附除磷过程具有一定抑制作用,但磷的总体去除率仍保持在 94.18% 以上;CO₃²⁻、HCO₃⁻对磷的吸附影响较大,使得 MBC 对磷的吸附容量分别下降了 4.33 mg·g⁻¹ 和 4.78 mg·g⁻¹。上述结果表明,低浓度共存离子对磷的吸附去除影响较小,较高浓度共存离子的存在会增加与磷酸根离子的竞争,同时阴离子会增加静电斥力,进而导致磷吸附容量下降。然而, MBC 表面负载的铁氧化物对磷的吸附起主要作用,可与磷酸根离子通过官能团配位和静电作用形成络合物,其受共存离子影响较小^[40]。因此,共存离子对 MBC 吸附磷酸盐的过程影响有限,且 MBC 对磷酸根离子具有较强的选择吸附性。

3 结论

1) 采用 NaOH 浸渍预处理铁改性制备碳基吸附磷材料,当 Fe²⁺改性剂浓度为 1.0 mol·L⁻¹,热解温度为 673 K 时,制得的 MBC 吸附除磷效果最好。MBC 对磷的吸附容量和吸附速率与反应温度成正比,且在保证磷去除率 and 经济效益的基础上, MBC 最佳投加量为 0.2 g·L⁻¹。吸附磷后的生物炭可进一步作为肥效基质进行资源化利用。

2) 吸附动力学模型和颗粒内扩散模型的拟合结果表明,准二级动力学模型能更好的描述 MBC 对磷酸盐的吸附行为机理,吸附机制包括表面吸附、外部膜扩散和颗粒内扩散。等温吸附模型拟合结果表明,Langmuir 等温吸附模型对 MBC 对磷酸盐的吸附特征描述较符合, MBC 对磷酸盐的吸附过程主要为单层吸附机制。

3) 改性后生物炭材料的亲水性和极性得到提高,总比表面积、微孔比表面积和微孔孔容大幅增加;改性后生物炭材料表面负载了 Fe₃O₄ 和 α-Fe₂O₃ 晶体且存在大量羟基等官能团,可促进磷的去除。MBC 受溶液 pH 和共存离子的影响较小,对污水水质、pH 具有较宽的适应范围,对磷酸根离子具有较强的选择吸附性。

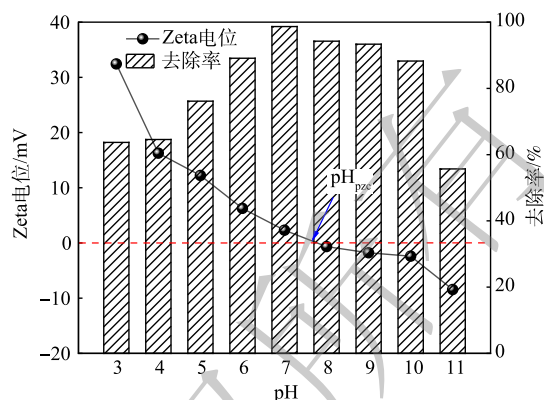


图 9 溶液 pH 对 MBC 吸附除磷效果的影响

Fig. 9 Effect of solution pH on the adsorption and removal of phosphorus by MBC

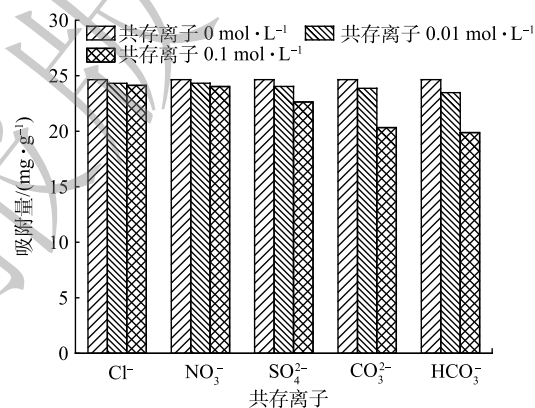


图 10 共存离子对 MBC 吸附除磷效果的影响

Fig. 10 Effect of coexisting ions on the adsorption and removal of phosphorus by MBC

参考文献

- [1] LI R, WANG J, ZHOU B, et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 559: 121-129.
- [2] TONG D, ZHUANG J, LEE J, et al. Concurrent transport and removal of nitrate, phosphate and pesticides in low-cost metal- and carbon-based materials[J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 84-91.
- [3] SHEPHERD J, JOSEPH S, SOHI S, et al. Biochar and enhanced phosphate capture: Mapping mechanisms to functional properties[J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 57-74.
- [4] 王光泽, 曾薇, 李帅帅. 钕改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性[J]. *环境科学*, 2021, 42(10): 4815-4825.
- [5] 刘凌言, 陈双荣, 宋雪燕, 等. 生物炭吸附水中磷酸盐的研究进展[J]. *环境工程*, 2020, 38(11): 91-97.
- [6] YAO Y, GAO B, CHEN J, et al. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8700-8708.
- [7] GODWIN P M, PAN Y, XIAO H, et al. Progress in preparation and application of modified biochar for improving heavy metal ion removal from wastewater[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2019, 4(1): 31-42.
- [8] LIU R, CHI L, WANG X, et al. Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 5269-5286.
- [9] LIU H, SHAN J, CHEN Z, et al. Efficient recovery of phosphate from simulated urine by Mg/Fe bimetallic oxide modified biochar as a potential resource[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 784: 147546.
- [10] 蒋旭涛, 迟杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(9): 1817-1822.
- [11] LIU X, SHEN F, QI X. Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 666: 694-702.
- [12] 郑宁捷, 唐登勇, 胡洁丽, 等. 混合改性芦苇生物炭对水中磷酸盐的吸附特性研究[J]. *中国农村水利水电*, 2018(6): 97-101.
- [13] 侯志勇, 谢永宏, 赵启鸿, 等. 洞庭湖湿地植物资源现状及保护与可持续利用对策[J]. *农业现代化研究*, 2013, 34(2): 181-185.
- [14] WANG H, XU X, REN Z, et al. Removal of phosphate and chromium(VI) from liquids by an amine-crosslinked nano-Fe₃O₄ biosorbent derived from corn straw[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 47237-47248.
- [15] QIU H, YE M, ZENG Q, et al. Fabrication of agricultural waste supported UiO-66 nanoparticles with high utilization in phosphate removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 621-630.
- [16] NGUYEN T, NGO H, GUO W, et al. Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 750-762.
- [17] 朱艳, 肖清波, 奚永兰, 等. 改性生物炭制备条件对磷吸附性能的影响[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(9): 1897-1903.
- [18] 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.
- [19] 孟庆瑞, 崔心红, 朱义, 等. 载氧化镁水生植物生物炭的特性表征及对水中磷的吸附[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(8): 2960-2967.
- [20] 罗元, 谢坤, 冯弋洋, 等. 镧改性核桃壳生物炭制备及吸附水体磷酸盐性能[J]. *化工进展*, 2021, 40(2): 1121-1129.
- [21] 简敏菲, 高凯芳, 余厚平. 不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(5): 1757-1765.
- [22] 李可. 湿地植再力花生物炭对磷酸盐的吸附研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2020.
- [23] 张伟明. 生物炭的理化性质及其在作物生产上的应用[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.
- [24] 刘朝霞, 牛文娟, 楚合营, 等. 秸秆热解工艺优化与生物炭理化特性分析[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(5): 196-203.
- [25] 李瑞洁. 湿地挺水植物生物炭的特性表征及对水中亚甲基蓝的吸附研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [26] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的XRD光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10): 3355-3359.
- [27] 刘杰, 朱宗强, 朱义年, 等. 白果壳遗态Fe/C复合材料对水中磷的吸附特征[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(7): 1239-1249.
- [28] KAMEYAMA K, MIYAMOTO T, SHIONO T, et al. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1131.
- [29] 褚军, 薛建辉, 金梅娟, 等. 生物炭对农业面源污染氮、磷流失的影响研究进展[J]. *生态与农村环境学报*, 2014, 30(4): 409-415.
- [30] HUANG W, LI D, LIU Z, et al. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)₃-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 191-201.
- [31] ZHOU J, YANG S, YU J, et al. Novel hollow microspheres of hierarchical zinc-aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1114-1121.
- [32] GU W, LI X, XING M, et al. Removal of phosphate from water by amine-functionalized copper ferrite chelated with La(III)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619-620: 42-48.
- [33] REN J, LI N, LI L, et al. Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water[J].

- Bioresource Technology, 2015, 178: 119-125.
- [34] 易蔓, 李婷婷, 李海红, 等. Ca/Mg负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性[J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1318-1327.
- [35] LIAO T, LI T, SU X, et al. La(OH)₃-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 207-213.
- [36] JUNG K, HWANG M, AHN K, et al. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(10): 3363-3372.
- [37] 施川, 张盼月, 郭建斌, 等. 污泥生物炭的磷吸附特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7202-7208.
- [38] 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.
- [39] ZHONG Z, YU G, MO W, et al. Enhanced phosphate sequestration by Fe(III) modified biochar derived from coconut shell[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(18): 10425-10436.
- [40] 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.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of Fe²⁺ modified calamus biochar and its adsorption characteristics towards phosphorus from aqueous solutions

WANG Fengsheng¹, XU Xiaoyi^{1,*}, SHI Hemin¹, WEN Yan¹, HUANG Tianyin¹, DING Fei²

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

2. Kunshan Sewage Treatment Co. Ltd., Kunshan 215300, China

*Corresponding author, E-mail: xuxiaoyiskd@usts.edu.cn

Abstract In order to realize the resource utilization of the wetland plant(calamus), calamus biochar (MBC) was prepared with FeSO₄ modifier by pyrolysis of NaOH pretreated calamus. The effects of pyrolysis temperature, modifier concentration, additive amount, initial solution pH and coexisting ions on phosphorus adsorption by biochar were investigated. Biochar was characterized by SEM-EDS, FT-IR, XRD and elemental composition analysis. The results showed that, compared with unmodified calamus biochar (BC), the adsorption effect of phosphorus on MBC was significantly enhanced. the MBC prepared at pyrolysis temperature of 673 K and 1.0 mol·L⁻¹ modifier concentration had the best phosphorus removal effect, the removal rate and equilibrium adsorption capacity were 98.48% and 24.62 mg·g⁻¹, respectively. After modification, the hydrophilicity and polarity of biochar materials increased, and the total specific surface area, specific surface area and micropore volume increased significantly. Iron oxides were successfully loaded on the surface of the material, which mainly existed in the form of Fe₃O₄ and -Fe₂O₃ crystals. The optimal dosage of MBC was 0.2 g·L⁻¹, and the adsorption behavior of MBC was in good agreement with the pseudo-second order model. Langmuir isothermal adsorption model could more accurately describe the phosphate adsorption characteristics on MBC. MBC had a wide range of pH adaptability and strong selective adsorption to phosphate anions.

Keywords biochar; Fe²⁺ modification; calamus; phosphorus; adsorption