



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204113 中图分类号 X703 文献标识码 A

张秋亚, 康旭栋, 彭明国, 等. 磁性污泥基生物炭的制备及其对水溶液中氮磷的同步回收[J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3558-3568.
[ZHANG Qiuya, KANG Xudong, PENG Mingguo, et al. Preparation of magnetic sludge-based biochar for the simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from aqueous solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(11): 3558-3568.]

磁性污泥基生物炭的制备及其对水溶液中氮磷的同步回收

张秋亚[✉], 康旭栋, 彭明国, 王利平, 许霞

常州大学城市建设学院, 常州 213164

摘要 以城市污泥为原料与 $MgCl_2$ 和 $FeSO_4$ 复合, 并热解碳化合成磁性污泥基生物炭 (MF-SBC), 用于水中氮磷的同步回收研究, 分别考察了 MF-SBC 投加量、初始 pH、接触时间和共存离子对氮磷回收性能的影响, 同时通过 SEM、XRD、BET、XPS 和 FTIR 表征了 MF-SBC 的组成、形貌和官能团等, 并对反应过程进行了动力学拟合。结果表明, 当 MF-SBC 投加量为 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液初始 pH 为 7、反应时间为 720 min 时, MF-SBC 对水溶液中氨氮和磷酸盐的回收效果最佳, 吸附量分别为 $103.12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $205.07\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且 MF-SBC 对水中氨氮和磷酸盐的回收过程均符合准二级动力学模型。 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 对 MF-SBC 回收磷酸盐几乎没有影响, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 对氨氮的回收有抑制作用。MF-SBC 对氮磷的回收机制包括表面吸附、离子交换和鸟粪石沉淀, 其中以鸟粪石沉淀为主。

关键词 污泥生物炭; 氮磷; 同步回收; 鸟粪石

氮、磷污染是造成水体富营养化的主要原因, 同时氮和磷也是一种重要资源, 是生产农肥和畜禽饲料的原料。全球磷资源十分有限, 且单向流动、难以再生。在现有技术、经济水平条件下, 全球探明可供开采的磷矿资源不足 $100\text{ a}^{[1]}$ 。富含氮磷元素废水的排放不仅会造成氮磷的流失, 还会造成地表水体富营养化。因此, 高效回收废水中的氮磷资源, 已成为相关领域的研究热点之一。

目前的氮磷共存水体主要是养殖废水、食品废水和市政污水。其中山东某食品公司产生的废水氨氮和总磷含量高达 $160\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 经过初沉池、UASB 池、A/O 池和二沉池处理后氨氮含量显著降低, 但总磷含量依然高达 $77\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1[2]}$ 。此外, 在甘肃某养牛场养殖废水中氨氮和磷酸盐质量浓度也高达 $1304\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $146\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1[3]}$ 。目前, 最常用的脱氮除磷工艺为氧化沟工艺、 A^2O 工艺和 SBR 工艺。但上述工艺对污水水质的稳定性要求较高, 水质的大幅度变化会影响微生物脱氮除磷效果。此外, 污水经二级处理后增加深度处理方能较好净化水质, 但随之而来的是高昂的化学添加剂成本以及基建和电力费用。因此, 寻找一种廉价的清洁材料用于同步、高效去除氮磷对于治理氮磷废水至关重要。

目前, 磷酸铵镁 (magnesium ammonium phosphate, MAP) 结晶法往往具备同步实现对氮、磷的高效脱除和有效回收, 广泛用于尿液、垃圾渗滤液、焦化废水的处理^[4-6]。MAP 英文俗名为

收稿日期: 2022-04-18; 录用日期: 2022-09-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21607017)

第一作者: 张秋亚 (1988—), 女, 博士, 讲师, qiuya@cczu.edu.cn; ✉通信作者

struvite, 中文俗称鸟粪石, 化学成分为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 是一种较难溶于水的无色、白色(脱水后)、黄色、棕色或浅灰色的晶体, 且含有氮、磷植物营养元素, 是一种很好的缓释化肥^[7-8]。其基本原理是在沼液中投加 Mg^{2+} , 在碱性条件下使沼液中的 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 及 NH_4^+ 与 Mg^{2+} 反应生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvite, 即鸟粪石), 从而回收水体的氮磷^[9]。传统的 MAP 结晶法回收率较低, 如磷结晶率达 90% 以上时, 氨氮结晶率仅为 13% 左右, 难以达到两者同步高效结晶^[10]。鸟粪石的形成需要在较高的溶液 pH 条件下, 需投加含 Mg^{2+} 沉淀剂和碱溶液, 原材料成本过高限制该方法的使用, 且反应过后的材料回收困难^[11]。HUANG 等^[12] 利用镁盐改性天然沸石同步去除废水中的氮磷获得良好的去除效果。针对以上问题, 选择一种自身碱性高、成本低和易回收的材料尤为重要。

常见镁来源有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgSO_4 、 MgCl_2 等。其中, MgO 由于其安全稳定且自身碱性高等优点, 受到广泛应用^[10, 12-13]。生物炭比表面积大、离子交换能力强, 可以去除水中的污染物^[13-14]。并且生物炭表面呈负电荷, 可以吸附水中的氨氮, 但通常不能吸附磷酸盐。利用金属氧化物进行生物炭进行改性, 可以有效改善其对磷的吸附性能^[14]。生物质原料包括农业和森林残余物及其副产品(水稻秸秆^[15]、小麦秸秆^[16]、玉米芯^[17]和菜叶^[18]等)、动物粪便、造纸厂废料、城市固体废物和污泥^[19-20]。选择市政污泥作为原料制备污泥基生物炭, 具有来源稳定、成本低等优点, 同时也为污泥的资源化利用提供了一种途径, 具有良好社会意义。

因此, 本研究开发了一种以镁离子为靶向供给、碱性调控能力强、成本低廉且易于回收的新型磁性污泥基生物炭复合材料(Mg/Fe sludge biochar, MF-SBC), 用于废水中氮磷的同步回收。考察了初始 pH、接触时间、共存离子、投加量对氮磷回收效果的影响, 采用动力学模型等分析了回收特征, 并结合 XRD、XPS、SEM 等多种表征手段探讨了新型磁性污泥基生物炭对水溶液中氮磷同步回收的作用机制, 为其实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用试剂包括七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、氯化铵(NH_4Cl)和磷酸二氢钾(KH_2PO_4), 以上试剂均为化学纯或分析纯。使用去离子水制备所有溶液。本实验原料取自中国江苏省武进区武南污水厂的脱水污泥, 将脱水污泥在 105 °C 条件下烘至恒重, 研磨过 200 目筛, 置于干燥器中备用。通过 X 射线荧光光谱仪检测到污泥粉末中主要的无机化学成分有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 和 P_2O_5 。

1.2 磁性污泥基生物炭的制备

MF-SBC 的制备具体步骤如下: 准确称取 2.5 g 干燥的污泥粉末加入到 50 mL 0.2 mmol·L⁻¹ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸泡并振荡 6 h; 将污泥/ FeSO_4 混合溶液放入烘箱中经 80 °C 烘干并研磨过 200 目筛, 之后将其加入 50 mL 1.25 mmol·L⁻¹ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 并进行磁力搅拌 30 min; 随后, 向上一步得到的混合溶液中缓慢加入 50 mL 2.5 mmol·L⁻¹ NaOH 溶液并磁力搅拌 12 h, 紧接着陈化 24 h; 过滤以上溶液后所得沉淀物用去离子水反复清洗至中性, 再经 80 °C 烘干; 将得到的干燥沉淀物放置管式炉中以 5 °C·min⁻¹ 慢速升温至 450 °C, 并在该温度下持续煅烧 2 h, 得到磁性 MF-SBC。

1.3 序批式实验

分别使用 KH_2PO_4 和 NH_4Cl 配置磷酸盐和氨氮储备溶液, 并稀释至实验所需浓度。对于每批次实验, 将一定量的 MF-SBC 材料加入到 100 mL 含有磷酸盐和氨氮的锥形瓶中, 并用 0.1 mmol·L⁻¹ HCl 和 NaOH 调节溶液至所需 pH, 之后将密封的锥形瓶置于恒温振荡器中振荡。反应结束后, 取上层清液, 用 0.45 μm 滤膜过滤后用 UV-vis 分光光度计(pharo300, merck, 德国)检测。分别考察了

初始 pH、氨氮和磷酸盐的质量浓度、MF-SBC 投加量和反应时间对 MF-SBC 同步吸附氨氮和磷酸盐的影响, 各批次实验的详细实验条件见表 1。

表 1 MF-SBC 同步吸附氨氮和磷酸盐的详细实验条件

Table 1 Experimental conditions for the simultaneous adsorption of nitrogen and phosphate by MF-SBC

影响因素	时间/min	氨氮质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	P质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	pH	共存离子	MF-SBC质量 浓度/(g·L ⁻¹)
pH	720	160	80	3~11	—	0.3
MF-SBC投加量	720	160	80	9	—	0.1~0.5
共存离子	720	160	80	9	Ca ²⁺ 、Na ⁺ 、SO ₄ ²⁻	0.3
反应时间	1~720	160	80	9	—	0.3

1.4 分析方法

1) 生物炭表征。采用阶级开门扫描方式进行分析, 扫描角 2θ 范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 工作电压和电流分别为 60 kV 和 300 mA; 分别利用扫描电子显微镜 (SEM, SUPRA5, 德国) 和快速全自动比表面和孔径分析仪 (BET, Autosorb-iQ2-MP, 美国) 来观察和测定微观形貌和比表面积; 使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, EscaLab 250Xi, 美国) 和能量色散 X 射线光谱 (EDX) 分析样品结构表面处的局部元素组成。在 $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 内通过傅里叶光谱仪 (FTIR, Nicolet IS5 美国) 记录红外光谱, 鉴定所制备样品官能团。

2) 溶液中污染物浓度的测定。采用国标钼酸铵分光光度法 (GB11893-89) 和纳氏试剂分光光度法 (GB11893-89) 测定溶液中磷和氨氮含量, 每组 3 个平行样, 到达反应平衡时, 利用式 (1) 计算 MF-SBC 的去除量。

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

式中: Q_e 为吸附剂的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 为溶液的初始质量浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为吸附后的溶液质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, L; M 为吸附剂质量, g。

1.5 动力学模型

为分析 MF-SBC 对磷酸盐和氨氮的吸附动力学情况, 采用准一级动力学方程 (式 (2))、准二级动力学方程 (式 (3)) 和颗粒内扩散方程 (式 (4)) 对其进行拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (3)$$

$$Q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: t 表示吸附时间, min; Q_t 表示 t 时吸附剂的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_e 表示吸附平衡的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; k_p 表示颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; C 是常数, 为颗粒内扩散方程的截距。

1.6 MF-SBC 循环实验

吸附实验结束后, 过滤收集 MF-SBC, 用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液超声 30 min 并静置浸渍 1 h, 再用去离子水冲洗至 pH 为中性后烘干, 干燥保存并用于下一次的循环使用。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的表征

为了确定 MF-SBC 的磁性, 在室温下通过振动样品磁强计 (VSM) 来测量材料的磁性, 得到磁

滞回线(图 1(a))。由图 1(a)可以看出, MF-SBC 的曲线显示出正常的 S 形窄磁滞回线, 饱和磁化强度为 $52.48 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。曲线的剩磁和矫顽力几乎为零, 表明 MF-SBC 具有超顺磁特性。MF-SBC 的超顺磁行为有利于同步吸附水溶液中的磷酸盐和氨氮, 并且外部磁场可以从处理溶液中将材料分离出来。如图 1(b)所示, 可使用磁铁能够将吸附后的 MF-SBC 从溶液中分离出来, 这便于材料的回收。

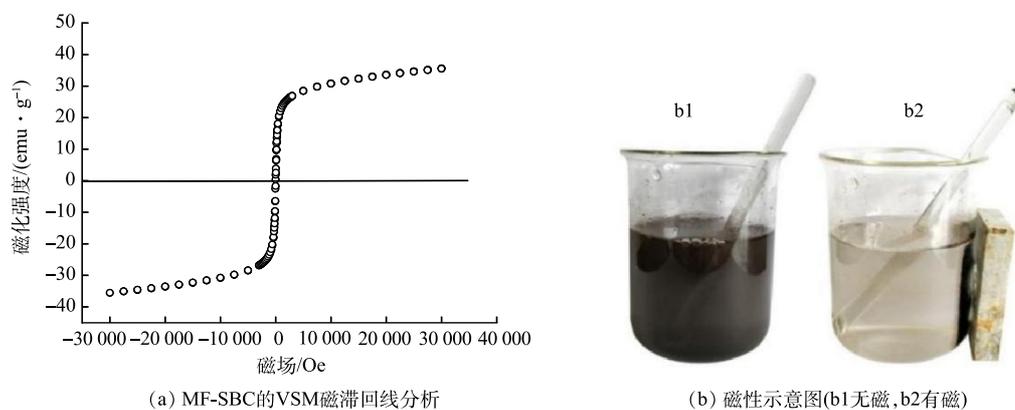


图 1 MF-SBC 的 VSM 磁滞回线分析与磁性示意图

Fig. 1 VSM analysis of MF-SBC and the magnetic diagram

由图 2 可以看出, 在 $2\theta=35.66^\circ$ 处有一个对应于 Fe_3O_4 的衍射峰。这表明 MF-SBC 中含有 Fe_3O_4 , 解释了 MF-SBC 具有磁性的原因。在 2θ 为 20.98° 和 26.66° 处可以观察到 SiO_2 的衍射峰, 这是污泥中自带的杂质成分。此外, 在 2θ 为 42.94° 、 62.30° 、 74.67° 和 78.64° 处均有衍射峰, 与 MgO 标准卡片 (PDF#45-0946) 高度吻合, 可判定生物炭中含有 MgO, 表明 MF-SBC 是富含 MgO 颗粒的磁性污泥生物炭。

吸附剂的表面形貌和微观结构特征与材料的吸附性能有着密切联系, 是材料表征的一个重要参数。图 3 为 MF-SBC 在不同放大倍数下的 SEM 表征结果。可见, 随着放大倍数的增加, MF-SBC 表面呈不规则形态, 具有稠密生长的团聚颗粒。这可能是嵌入到生物炭表面的 MgO 颗粒, 致使 MF-SBC 比表面积大, 反应位点多, 镁离子可以在溶液中不断释放, 因此有利于对氨氮和磷酸盐同步回收。

MF-SBC 吸附氨氮和磷酸盐前后的 N_2 吸附脱附曲线见图 4。由图 4 可以看出, 吸附前后 MF-SBC 对氮气的吸附脱附属于 IV 型吸附等温线, 在相对压力为 0.4~1.0 时有明显的滞回环, 且吸附后的滞回环大于吸附前。这表明吸附后 MF-SBC 上部分介孔变成了微孔^[20-21]。此外, 从孔径分布图看出, 吸附后 MF-SBC 表面孔径有所变小。

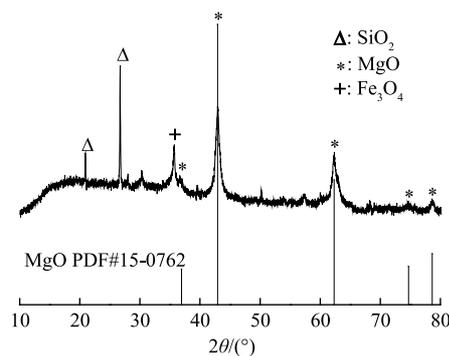


图 2 MF-SBC 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of MF-SBC

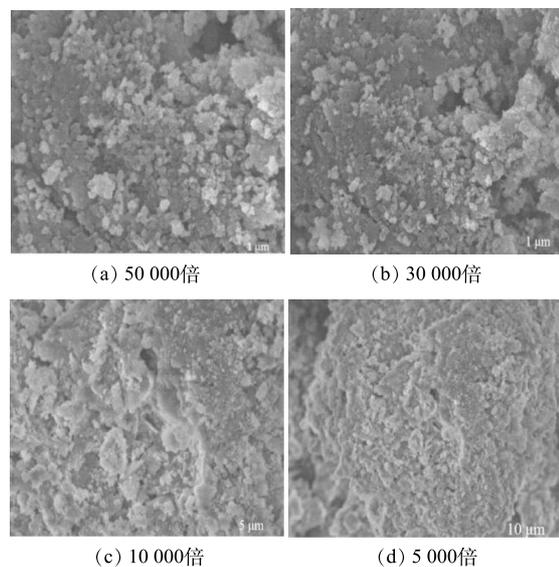


图 3 MF-SBC 在不同倍数下的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of MF-SBC at different magnifications

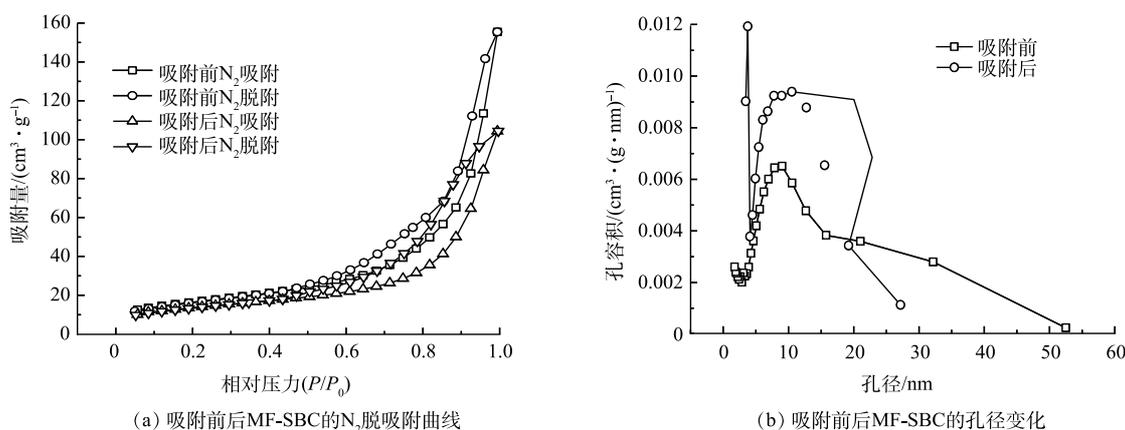


图4 吸附前后MF-SBC脱吸附曲线和孔径变化

Fig. 4 N_2 adsorption and desorption curves and change in pore diameter of MF-SBC before and after adsorption

利用 BET 法可以计算同步吸附氨氮和磷酸盐前后 MF-SBC 的总孔体积、平均孔径和比表面积。可以看出, MF-SBC 的总孔体积、平均孔径和比表面积分别为 $0.16 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 10.99 nm 和 $58.99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 $2 \sim 50 \text{ nm}$, 属于介孔结构。在 MF-SBC 同步吸附氨氮和磷酸盐后, 总孔体积、平均孔径和比表面积均有所下降, 分别为 $0.12 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 10.24 nm 和 $48.69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与 N_2 吸附脱附曲线的分析相一致, 表明同步吸附氨氮和磷酸盐后, MF-SBC 表面孔隙发生堵塞, 这可能由于 MF-SBC 将磷酸盐和氨氮吸附到其表面并占据了部分吸附位点。

2.2 初始 pH 对吸附性能的影响

如图 5(a) 所示, 当 pH 为 $3.0 \sim 11.0$, MF-SBC 对氨氮的吸附量大于对磷酸盐的吸附量, 氨氮和磷酸盐的吸附量都是随着 pH 的升高而变大。在 pH 为 $9.0 \sim 11.0$ 时, 氨氮和磷酸盐的吸附量随着 pH 的升高而降低, 在 pH 为 9 时, 氨氮和磷酸盐最大吸附量分别为 $85.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $209.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 ΔpH 为吸附后溶液的 pH 减去溶液初始 pH。如图 5(b) 所示, 在初始溶液 pH 为 8.8 时, ΔpH 为 0, 表明 MF-SBC 的 pH_{pzc} 在 8.8 左右。另外, MF-SBC 的 Zeta 电位值变化也证实了这一点。因此, 当溶液 pH 小于 8.8 时, MF-SBC 表面带正电荷, 且 pH 越低, MF-SBC 所带的正电荷越强越易吸引带有负电荷的磷酸盐而排斥带有正电荷的铵根离子。反之, 当溶液 pH 大于 8.8 时, MF-SBC 表面则呈负电荷。在溶液 pH 为 11 时, 氨氮表现出极低的吸附量, 这可能是高 pH 溶液会使大量的 NH_4^+ 水解并挥发成 NH_3 , 进而降低氨氮吸附量。

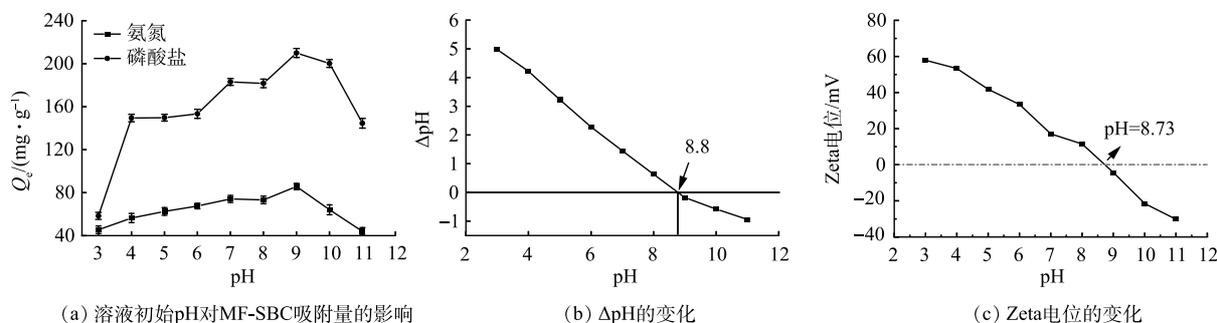


图5 溶液初始 pH 对 MF-SBC 同步吸附氨磷的影响和 MF-SBC 的 Zeta 电位

Fig. 5 Effect of initial pH on the adsorption capacity and zeta potential of MF-SBC

2.3 MF-SBC 投加量对吸附性能的影响

由图 6 可以看出, MF-SBC 的投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 加至 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氨氮的吸附量有明显的增

加, 而继续增加投加量后, 氨氮的吸附量开始减小。对于磷酸盐的吸附, 从 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 加至 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷酸盐的吸附量缓慢减小, 几乎无变化; 继续增加投加量后, 磷酸盐吸附量有大幅度的减小。因此, 当 MF-SBC 的投加量为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 同步吸附溶液中氨氮和磷酸盐的效果最佳。造成这种现象的原因可能是, MF-SBC 投加量的增大降低了磷酸盐和氨氮与单位质量 MF-SBC 比值, 此时, 吸附位点仍然保持不饱和状态^[22]。

2.4 反应时间对吸附性能的影响及吸附动力学

图 7 反映了在初始 pH 为 9 的情况下, 接触时间对 MF-SBC 同步吸附溶液中氮磷的影响。可见, 在 0~60 min 内, MF-SBC 对氨氮和磷酸盐的吸附量急剧上升, 再缓慢增加到 120 min 后达到吸附平衡状态, 此时氨氮和磷酸盐的吸附量分别达到了 $103.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $205.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 MF-SBC 同步吸附溶液中氨氮和磷酸盐的初期, MF-SBC 表面含有大量的吸附位点和镁离子, 反应容易进行, 但随着反应的进行, MF-SBC 表面吸附位点被逐渐占据, 且镁离子浓度也随之减低, 不利于反应的进行。

为进一步分析 MF-SBC 对氨氮和磷酸盐的吸附过程, 采用准一级动力学和准二级动力学模型对吸附数据进行拟合, 结果见图 8 和表 2。对于氨氮和磷酸盐, 准二级动力学模型的拟合系数均高于准一级动力学模型, Q_e 的计算值与实际值更相近, 表明吸附过程更符合准二级动力学, 这说明吸附过程是以化学吸附为主, 其中可能包括阳离子交换、络合和沉淀^[23]。另外我们还拟合了吸附数据的颗粒内扩散模型(图 8(c) 和表 3), 其中 S1 阶段表示离子的表面扩散阶段, S2 表示离子的颗粒内扩散阶段, S3 表示离子的吸附平衡阶段^[24]。结果表明, S1 阶段所占时间最长, 因此吸附

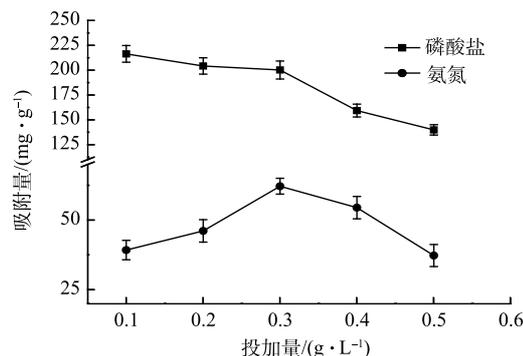


图 6 投加量对 MF-SBC 同步吸附氮磷的影响

Fig. 6 Effect of dosage on the simultaneous adsorption of nitrogen and phosphorus by MF-SBC

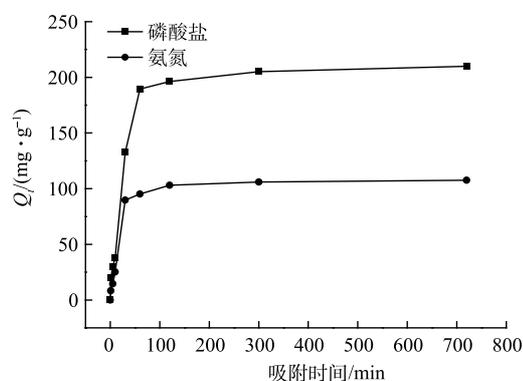
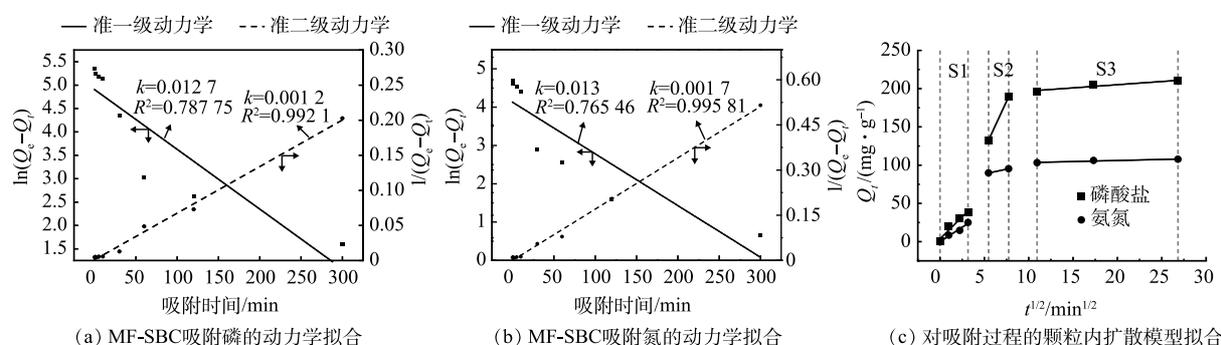


图 7 接触时间对 MF-SBC 同步吸附氮磷的影响

Fig. 7 Effect of the contact time on the simultaneous adsorption of nitrogen and phosphorus by MF-SBC



(a) MF-SBC 吸附磷的动力学拟合

(b) MF-SBC 吸附氮的动力学拟合

(c) 对吸附过程的颗粒内扩散模型拟合

注: S1 阶段表示离子的表面扩散阶段, S2 表示离子的颗粒内扩散阶段, S3 表示离子的吸附平衡阶段。

图 8 MF-SBC 同步吸附氮磷的动力学拟合

Fig. 8 Kinetic fitting of the simultaneous adsorption of nitrogen and phosphorus by MF-SBC

过程是以 S1 阶段的表面扩散为主。此外, S1 阶段的拟合直线斜率不为 0, 这表明吸附过程不仅仅只有表面扩散阶段, 还包含颗粒内扩散阶段^[21,25]。

2.5 共存离子对吸附的影响

在实际废水中往往存在很多共存离子, 由于这些离子由于本身都带有电荷, 可能会与水中的氨氮和磷酸盐形成竞争吸附关系。Ca²⁺、Na⁺、SO₄²⁻ 3 种离子对 MF-SBC 同步吸附氨氮和磷酸盐的影响, 结果见图 9。由图 9 可以看出, Ca²⁺对 MF-SBC 吸附磷酸盐基本无影响, 对氨氮的吸附有抑制作用, 且 Ca²⁺的浓度越高, 抑制效果越明显, 当 Ca²⁺的浓度为 100 mg·L⁻¹ 时, MF-SBC 对氨氮的吸附量仅为 56.33 mg·g⁻¹。这可能是由于 Ca²⁺会与磷酸盐发生反应生成羟基磷灰石 (Ca(PO₄)₆(OH)₂)^[25], 不利于鸟粪石沉淀的生成。此外, Ca²⁺在溶液中易水解释放 H⁺, 降低溶液 pH, 从而抑制氨氮的去除。Na⁺、SO₄²⁻对 MF-SBC 吸附氨氮和磷酸盐几乎没有影响。

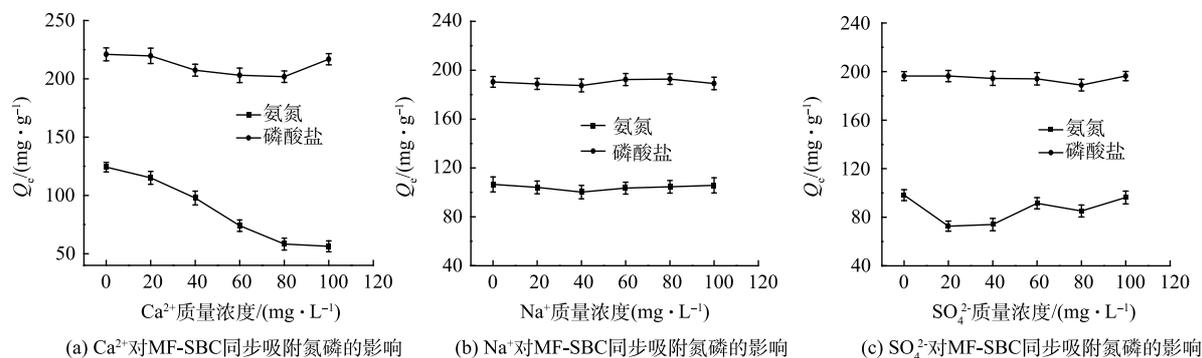


图 9 共存离子对 MF-SBC 同步吸附氮磷的影响

Fig. 9 Effects of coexisting ions on the simultaneous adsorption of nitrogen and phosphorus by MF-SBC

2.6 MF-SBC 的回收与循环实验

MF-SBC 的回收率以及用于循环实验后对离子的去除率是影响材料后续应用成本的重要指标。MF-SBC 经过 Fe 改性, 4 次循环实验后, 回收率依然高达 62.99%(图 10)。结果表明, 在循环实验中, MF-SBC 对氨氮的吸附容量由 103.11 mg·g⁻¹ 降至 75.63 mg·g⁻¹, 对磷酸盐的吸附容量由 204.97 mg·g⁻¹ 降至 173.22 mg·g⁻¹。这可能是由于在去除氨氮和磷酸盐的过程中 Mg²⁺的消耗所导致的, 但总的来说, MF-SBC 对氨氮和磷酸盐吸附容量分别仅下降了 26.65% 和 15.49%, 仍具有较高的去除率。

2.7 吸附机理

在溶液初始 pH 为 9 时, 磁性污泥生物炭 MF-SBC 对氨氮和磷酸盐的吸附机理主要有以下几种。表面吸附机理: MF-SBC 作为负载 MgO 颗粒的污泥基生物炭材料自身具有较大的比表面积和孔体积, 能够将氨氮和磷酸盐吸附到其表面。离子交换机理: MF-SBC 材料中除 Mg²⁺外, 还包含一些来自污泥的碱金属, 如 Na⁺、Ca²⁺和 K⁺等。这些金属离子附着在生物炭表面会与溶液中的

表 2 MF-SBC 同步吸附氮磷的动力学拟合参数

Table 2 Kinetic parameters for the simultaneous adsorption of nitrogen and phosphorus by MF-SBC

污染物	准一级动力学			准二级动力学		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	R^2
磷	168.44	0.0127	0.79	203.65	0.0012	0.99
氨氮	83.86	0.013	0.77	101.34	0.0017	0.99

表 3 MF-SBC 同步吸附氮磷的颗粒内扩散模型参数

Table 3 Intra particle diffusion model parameters for the simultaneous adsorption of nitrogen and phosphorus by MF-SBC

污染物	S1		S2		S3	
	K	R^2	K	R^2	K	R^2
磷	11.57	0.95	25.07	-	0.83	0.92
氨氮	7.56	0.98	2.43	-	0.28	0.92

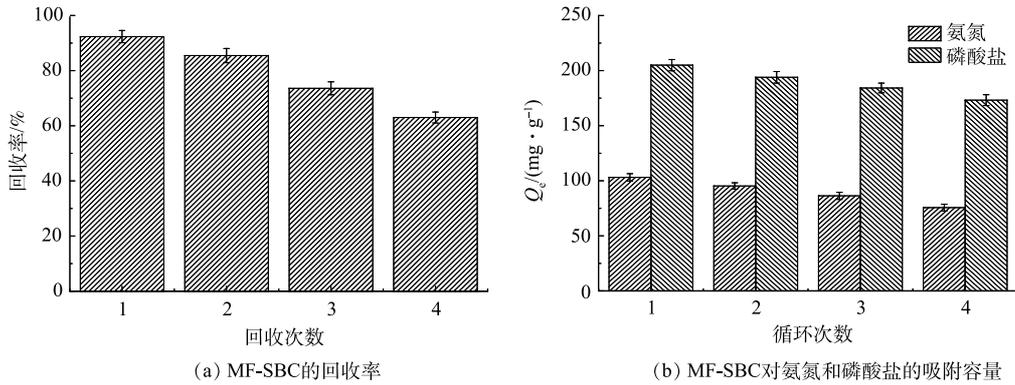


图 10 MF-SBC 在循环实验中的回收率以及对氨氮和磷酸盐的吸附容量

Fig. 10 Recovery rate and adsorption capacity to ammonia nitrogen and phosphate by MF-SBC in cycle experiment

NH₄⁺发生离子交换反应，如反应式 (5) 和式 (6) 所示。此外，MF-SBC 中的羟基也会与磷酸盐离子发生离子交换反应，如反应式 (7) 所示。为了判断离子交换去除氮磷的可能性，对 MF-SBC 在 pH 为 9 的条件下进行了浸渍 (图 11)。结果表明，只有微量 Ca²⁺存在溶液中，有部分氨氮是通过离子交换固定在 MF-SBC 表面。但 Ca²⁺数量极少，以 Ca²⁺为主的离子交换并不是主要的去除机理。此外，由 Mg1s 的 XPS 图谱中可以看到，吸附后 Mg1s 的峰面积相比于吸附前降低了 26.14%，这也是在吸附过程中 Mg 以离子交换形式去除氨氮和磷酸盐的直接证据 [26-28]。

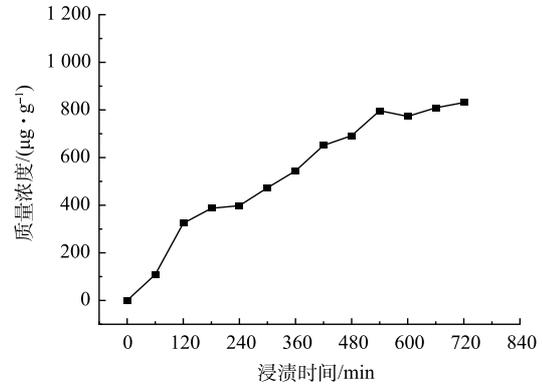
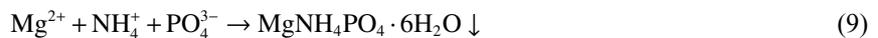
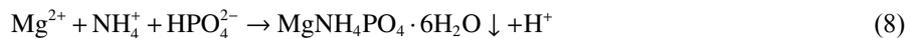
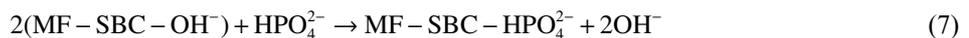
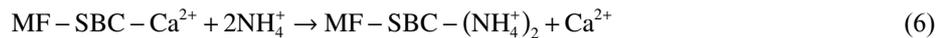
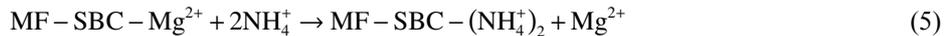


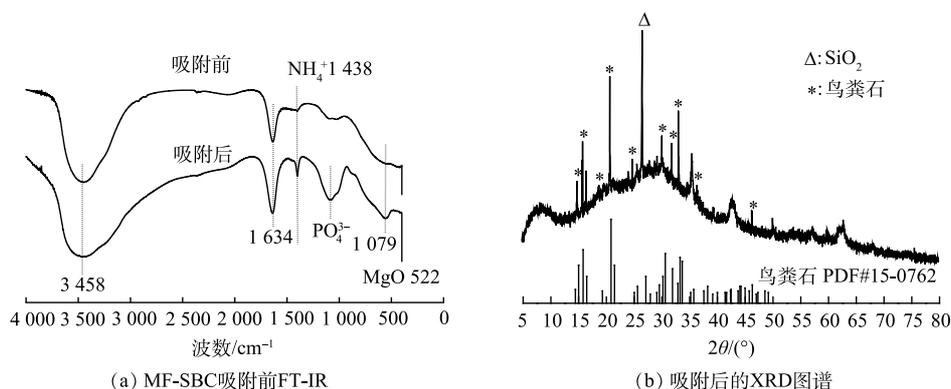
图 11 Ca²⁺浸出浓度的变化

Fig. 11 Changes of Ca²⁺ leaching concentration

鸟粪石沉淀机理。在初始 pH=9 的条件下，表面吸附和离子交换对氨氮和磷酸盐的回收能力有限，并不能做到生物炭对氨氮和磷酸盐的高效同步回收，其主要回收方式是鸟粪石沉淀法。当初始溶液 pH=9 时，磷酸盐的主要存在形态为 HPO₄²⁻和 PO₄³⁻，氨氮在溶液中的存在形态是 NH₄⁺。此时，当 MF-SBC 中的镁离子释放到溶液中，会与磷酸盐离子和 NH₄⁺反应形成鸟粪石沉淀 (式 (8) 和式 (9))。可见，在形成鸟粪石过程中会有一定量的 H⁺释放到溶液中，解释了反应后溶液 pH 变低的现象，同时 H⁺的增加，也促进了 MF-SBC 表面 MgO 的水解，进一步促进了鸟粪石沉淀反应的发生。



通过红外和 XRD 分析可以鸟粪石沉淀的生成。由图 12(a) 可以看出，对于吸附前后的 MF-SBC，在 3 458 cm⁻¹ 的宽吸收带和 1 634 cm⁻¹ 的峰归因于 H—O—H 水分子的伸缩峰与弯曲振动峰。吸附后的谱图在 1 438 cm⁻¹ 和 1 079 cm⁻¹ 处生成了 2 个明显的特征吸收峰，分别对应于 NH₄⁺和



(a) MF-SBC吸附前FT-IR

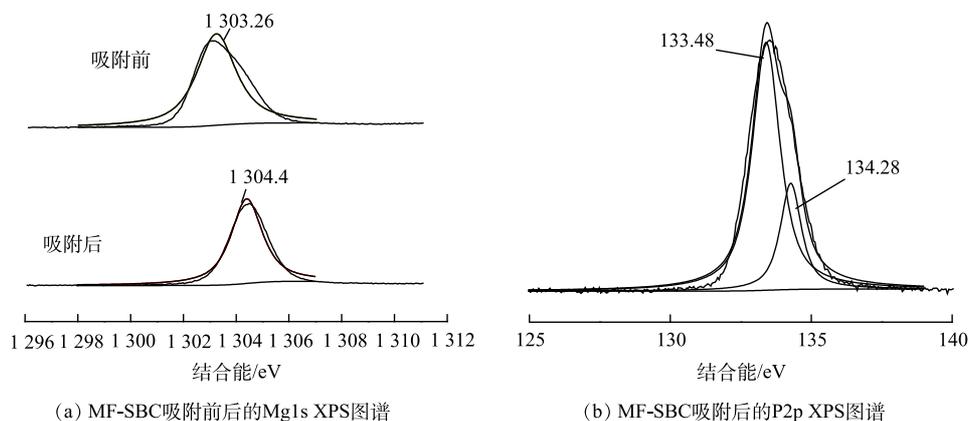
(b) 吸附后的XRD图谱

图 12 MF-SBC 吸附前后的 FT-IR 和吸附后的 XRD 图谱

Fig. 12 FT-IR spectra and XRD pattern before and after MF-SBC adsorption

PO_4^{3-} , 这表明 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 都存在于回收的 MF-SBC 中。图 12(b) 是回收产物的 XRD 谱图。可以看出在 2θ 为 14.98° 、 15.92° 、 20.87° 、 30.24° 、 31.90° 、 33.17° 和 46.36° 处有明显的高强度衍射峰, 与鸟粪石的标准卡片 (PDF#15-0762) 基本吻合。表明回收产物中含有大量的鸟粪石晶体, 进一步证实了鸟粪石沉淀是 MF-SBC 同步吸附溶液中氮磷的主要作用机制。

由图 13(a) 可以看出, 吸附前后 MF-SBC 中 Mg 元素的特征峰分别在 $1\ 303.26\ \text{eV}$ 和 $1\ 304.42\ \text{eV}$ 处, 归属于不同的 Mg 形态。吸附前位于 $1\ 303.26\ \text{eV}$ 处的特征峰表明 Mg 以金属氧键的方式, 即氧化镁的形式存在; 而反应之后在 $1\ 304.42\ \text{eV}$ 处的特征峰则归属于 Mg 的非金属形态, 表明镁离子参与反应生成了鸟粪石沉淀。由图 13(b) 可见, 不同形态的磷所处的结合能不同, 吸附后 MF-SBC 的 P2p 峰可分为 $133.48\ \text{eV}$ 和 $134.28\ \text{eV}$ 2 个单峰, 分别是鸟粪石沉淀表面的 P=O 和 P—OH 官能团。



(a) MF-SBC吸附前后的Mg1s XPS图谱

(b) MF-SBC吸附后的P2p XPS图谱

图 13 MF-SBC 的 XPS 谱图

Fig. 13 XPS analysis of MF-SBC

3 结论

1) 通过煅烧法, 成功合成了磁性污泥基生物炭 MF-SBC, 其表面含有大量的氧化镁颗粒, 比表面积为 $58.99\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 饱和磁化强度为 $52.48\ \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) 在 MF-SBC 投加量为 $0.3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 为 9 时, MF-SBC 同步吸附氨氮和磷酸盐的吸附量最大, 分别为 $103.12\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $205.07\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 且吸附过程符合准二级动力学方程。 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 3 种离子对磷酸盐的吸附无影响, 而 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 对氨氮的吸附有抑制作用。

3) 在初始溶液 pH=9 的条件下, MF-SBC 对水溶液中氨氮和磷酸盐同步吸附的作用机制包括表面吸附、离子交换和鸟粪石沉淀, 其中鸟粪石沉淀为主要作用。

参 考 文 献

- [1] 赵玉芬. 磷化学与化工进展[J]. 中国科学:化学, 2010, 40(7): 801.
- [2] 孙理密, 翟纪学, 张德清, 等. 高氮磷有机食品废水处理工程实例分析[J]. 工业水处理, 2022, 42(1): 171-174.
- [3] 聂坤, 杨成建, 李志华, 等. 鸟粪石结晶-絮凝沉淀同步法回收养殖场废水的氮磷[J]. 水处理技术, 2022, 48(7): 38-42.
- [4] XIE F, WU F, LIU G, et al. Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by in situ formation of magnesium hydroxide from diatomite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 582-590.
- [5] ZENG, F Z, ZHAO Q L, JIN W B, et al. Struvite precipitation from anaerobic sludge supernatant and mixed fresh/stale human urine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 254-261.
- [6] 李亮, 王德汉, 邹璇. 曝气在沉淀法回收沼气发酵液氮磷中的作用[J]. 农业工程学报, 2010, 26(1): 313-318.
- [7] 张琪, 赵首萍, 叶雪珠, 等. 鸟粪石结晶法回收氮磷的影响因素研究[J]. 科技通报, 2015, 31(7): 237-244.
- [8] 霍守亮, 席北斗, 刘鸿亮. 磷酸铵镁沉淀法去除与回收废水中氮磷的应用研究进展[J]. 化工进展, 2017, 26(3): 371-376.
- [9] 杨明珍, 包震宇, 师晓春, 等. 鸟粪石沉淀法处理沼液实验研究[J]. 工业安全与环保, 2016, 37(3): 31-32.
- [10] BARBOSA S G, PEIXOTO L, MEULMAN B, et al. A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298: 146-153.
- [11] 吴彦霖, 周荣敏. MAP法与沸石吸附组合工艺的脱氮除磷实验研究[J]. 中国环保产业, 2015(2): 45-48.
- [12] HUANG H, XIAO D, ZHANG Q, et al. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources[J]. *Journal of Environmental Management*, 145: 191-198.
- [13] 张记市, 王玉松. 鸟粪石结晶法回收垃圾渗滤液氨氮研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(11): 2017-2020.
- [14] ZHANG J S, WANG Q Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture[J]. *Journal of cleaner production*, 2016, 112: 3927-3934.
- [15] HALL K E, CALDERON M J, SPOKAS K A, et al. Phenolic acid sorption to biochars from mixtures of feedstock materials[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014, 225(7): 2031.
- [16] FENG Y, XU Y, YU Y, et al. Mechanisms of biochar decreasing methane emission from Chinese paddy soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2012, 46(1): 80-88.
- [17] 李时琛, 方海旭, 李俊青. 菜叶生物质炭的磷酸活化制备及其吸附性能研究[J]. 化工管理, 2018(1): 80-81.
- [18] BOESCH D F, BURRESON E, DENNISON W, et al. Factors in the decline of coastal ecosystems[J]. *Science*, 2001, 293(5535): 1589-1691.
- [19] ENDERS A, HANLEY K, WHITMAN T, et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance[J]. *Bioresource Technology*, 114: 644-653.
- [20] OZCAN A, OZCAN A S, TUNALI S, et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annum*[J]. 2005, 124: 200-208.
- [21] 杨奇亮, 吴平霄. 改性多孔生物炭的制备及其对水中四环素的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(12): 3973-3984.
- [22] LIU J W, JIANG J G, AIHEMAITI A, et al. Removal of phosphate from aqueous solution using MgO-modified magnetic biochar derived from anaerobic digestion residue[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 250: 109438.
- [23] CUI X, HAO H, ZHANG C, et al. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539: 566-575.
- [24] LYU H H, GAO B, HE F, et al. Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 54-63.
- [25] YAN H, SHIH K. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis[J]. *Water Research*, 2016, 95: 310-318.
- [26] CHENG S, ZHAO S, GUO H, et al. High-efficiency removal of lead/cadmium from wastewater by MgO modified biochar derived from crofton weed[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343: 126081.
- [27] LI A, XIE H, QIU Y, et al. Resource utilization of rice husk biomass: Preparation of MgO flake-modified biochar for simultaneous removal of heavy metals from aqueous solution and polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 310: 119869.
- [28] WU J W, WANG T, WANG J, et al. A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142150.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of magnetic sludge-based biochar for the simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from aqueous solution

ZHANG Qiuya*, KANG Xudong, PENG Mingguo, WANG Liping, XU Xia

School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

*Corresponding author, E-mail: qiuya@cczu.edu.cn

Abstract In this study, municipal sludge was taken as raw material combined with MgCl_2 and FeSO_4 , magnetic sludge-based biochar (MF-SBC) was synthesized by pyrolysis carbonization, which was used to simultaneously recover nitrogen and phosphorus in water. Meanwhile, the effects of dosage, initial pH, contact time and coexisting ions on the recovery performance were investigated. The composition, morphology and functional groups of MF-SBC before and after adsorption were characterized by SEM, XRD, BET, XPS and FTIR, and the reaction process was fitted by kinetic models. The results showed that MF-SBC had the best recovery effect of ammonia nitrogen and phosphate in aqueous solution, and the maximum adsorption capacities were $103.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $205.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, when MF-SBC dosage was $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the initial pH was 7, and the reaction time was 720 min, and the recovery process of ammonia nitrogen and phosphate in water by MF-SBC conformed to the pseudo-second-order kinetic model. Ca^{2+} , Na^+ and SO_4^{2-} had slight effect on phosphate recovery by MF-SBC, Ca^{2+} and SO_4^{2-} had an inhibitory effect on ammonia recovery. The recovery mechanism included surface adsorption, ion exchange and struvite precipitation, which was dominated by struvite precipitation.

Keywords sludge-based biochar; nitrogen and phosphorus; simultaneous recovery; struvite