



镁铁改性水葫芦炭去除水体氮磷的效能与作用机理

庄海峰¹, 张靖婕¹, 陈青昀¹, 李嘉琦¹, 林洲洋¹, 傅建舟^{2,✉}

1. 浙江科技大学环境与资源学院, 杭州 310023; 2. 舟山市农业科学研究院, 舟山 316004

摘要 农业种养过程产生大量氮磷流失, 严重加剧水体富营养化程度。为缓解氮磷污染对水环境和人类健康的危害, 本研究使用可修复水体中重金属的废弃物水葫芦作为原料, 经热解炭化、水热负载优化制备高吸附容量的镁铁改性水葫芦炭 (KBC@Mg-Fe), 通过批量实验考察了投加量、pH、氮磷初始质量浓度、共存离子等因素对吸附性能的影响。结果表明, KBC@Mg-Fe 对氮磷的吸附能力远高于原始炭, 镁铁改性使水葫芦生物炭的比表面积提高了 70.41%, 孔体积和孔径均明显增加, 并在改性后表面有效附着镁铁氧化物。随着 KBC@Mg-Fe 投加量的增加, 氮磷的去除率先增加后平衡, 在 pH=9~12 内均有优异的氮磷吸附性能, 废水中共存离子及有机物对氮磷去除的影响不明显。KBC@Mg-Fe 通过鸟粪石沉淀、表面官能团作用、静电吸引及离子交换去除水中氮磷, 符合拟二级吸附动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型, 表明该吸附以单层化学吸附为主, 最大吸附量分别为 124.07 和 160.51 mg·g⁻¹, 具有良好的吸附性能, 因此, 以上研究结果表明, KBC@Mg-Fe 可显著提高氮磷的吸附能力, 可实现水体修复后废弃水葫芦的资源化利用。

关键词 水葫芦生物炭; 铁镁共改性; 氮磷共吸附; 机理

农田生产和畜禽养殖过程中氮、磷等大量营养物质流失到水生生态系统, 是我国农业面源污染的主要原因之一。根据《第二次全国污染源普查公报》的公告: 农业面源排放量总氮 141.49×10⁴ t, 总磷 21.20×10⁴ t, 分别占总排放量的 46.52% 和 67.22%。来自农田退水中的氮、磷营养元素超负荷摄入是水体大面积富营养化的主要原因, 具有随机性强、污染排放不固定、污染负荷变化大等特点, 严重影响了水资源的有效利用, 控制水体富营养化的关键是有有效去除水体中的氮和磷^[1], 即主要存在形式为 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 PO₄³⁻^[2]。

目前, 常用的水体脱氮除磷方法包括生物法、化学法、吸附法, 其中吸附法因经济、高效和易于操作等优点而被广泛应用^[3]。常用的吸附剂有生物炭、活性炭、沸石、膨润土和氧化铝等。近年来, 关于生物炭对水体氮磷防控的研究成为面源污染防治的热点。生物炭比表面积大, 结构多孔, 芳香度高, 表面官能团丰富, 能有效吸附水中的氮磷, 减少环境污染^[4-5]。生物炭的特性受原料和热解温度的影响较大, 在制备原材料相同的情况下, 热解温度升高使生物炭表面更粗糙, 介孔结构更加突出, 为氮磷吸附创造了更多可用的结合位点^[6]。大量研究发现原始生物炭对氮磷的吸附效果有限, 而改性生物炭具有良好的吸附性能, 其中金属负载是最常用的改性方法之一, 可以通过改善生物炭的介孔结构、增大比表面积、表面附着金属阳离子等途径显著提升生物炭的吸附能力^[7-8]。但目前研究中生物炭改性往往局限于负载单一的金属, 改性水平有限, 而双金属改性生物炭在废水处理中具有更大的应用潜力。Fe 与生物炭中的羧基 (—COOH)、酚羟基 (—OH) 等官能团形成配位化合物, 这种配位作用可以增加生物炭的表面活性位点, 增强对氮、磷的吸附能力^[9]。Mg 同样会与生物炭中的官能团相互作用, 通过离子交换来增强生物炭的吸附性能。Mg 也能与氮、磷结合形成络合物, 通过弱化学键沉积到生物炭表面, 从而提高其在生物炭上的吸附能力^[10]。

水葫芦繁殖速度快, 对污染水体的耐受性强, 可以大量吸附氮磷污染物以及重金属, 但其过度繁殖会对当地水质和生物多样性造成严重破坏^[11-12]。有研究发现, 水葫芦富含木质纤维素以及蛋白质, 根部对铁表现

收稿日期: 2024-05-15 录用日期: 2024-11-04

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2022YFE0196000)

第一作者: 庄海峰 (1984—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为废水处理和废弃物资源化研究, zhuanghaifeng1984@163.com ✉通信作者: 傅建舟 (1978—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向主要从事废弃物利用与水体污染修复, fujz306@139.com

出更强的富集能力,热解炭化后得到的载铁磁性水葫芦炭具有更高的热值、孔径和比表面积,这有利于生物炭的分离和再生。因此,将用于水体重金属修复的水葫芦作为改性生物炭的原料,既能实现金属离子固定,又能将废弃物用于氮磷污染物的吸附,实现以废治废的绿色循环途径。有研究发现,多金属改性生物炭对污染物的吸附去除性能明显优于单金属改性生物炭,这是因为多种金属之间可以产生协同效应,增强金属之间的电子转移和循环,形成比单金属负载更稳定的金属化合物,显著减少金属的溶解和浸出,倍增吸附效果,提高生物炭基材料的稳定性,降低环境污染的潜在风险^[13-14]。而双金属负载可以增加生物炭的比表面积及表面官能团的种类和数量,促进静电作用和离子交换,强化吸附能力。且镁对磷酸盐有良好的去除能力,鲜有关于通过氯化镁水热负载改性载铁水葫芦炭,并将其用于去除水体氮磷的研究。

综上所述,本研究拟以富铁水葫芦根为原料、 MgCl_2 和 KOH 为改性剂,优化制备镁铁改性水葫芦炭,采用多种表征方法考察镁铁改性对水葫芦生物炭表面形貌和微观结构,分析不同投加量、pH、温度、反应时间及共存离子等因素对吸附效果的影响,通过吸附动力学和吸附等温线对其吸附 NH_4^+-N 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的过程进行拟合,阐明其吸附机理与吸附模型,为镁铁改性水葫芦炭吸附去除水中氮磷的实际利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:六水合氯化镁,氢氧化钠,无水碳酸钠,氢氧化钾,氯化铵,磷酸二氢钾。

仪器:Merck millipore 超纯水机;BSA223S 电子分析天平;UV-1800 型紫外可见分光光度计;DKG-9076A 烘箱;KQ-100DX 型全自动摇床;PW177 型粉碎机;100 目 20 cm 试验筛;GSL-1100X-S 管式炉;SH05-3 恒温磁力搅拌仪;LD-5 高速离心机;GY100L 高压灭菌锅;KH-100 型高压反应釜;FE28-Standard 型 pH 计;Thermofisher Nicolet Is50 型傅里叶变换红外光谱仪;Regulus8100 型扫描电子显微镜;ASAP 2020 PLUS HD88 型全自动比表面及孔隙度分析仪。

1.2 生物炭制备

1) 水葫芦生物炭制备。水葫芦生长于浙江省某湖泊环境中,采集完成后用去离子水进行清洗,自然风干后将水葫芦根部剪成 2~3 cm 长的小段,在烘箱中于 80 °C 干燥 15 h,粉碎机粉碎并过 100 目筛,得到水葫芦根粉末。将制得的水葫芦根粉末放入管式石英炉中 500 °C 热解 2 h,升温速率 10 °C·min⁻¹,通氮气炭化,冷却至室温取出,去离子水洗涤数次,80 °C 烘干至恒质量,得到水葫芦生物炭(BC)。

2) 响应面法优化镁铁改性水葫芦炭制备。将 MgCl_2 和 BC 按一定比例加入去离子水中搅拌均匀得到混合液,称取一定量的 NaOH 和 Na_2CO_3 溶于去离子水中,将其缓慢滴入混合液中并超声 2 h 后转移至高压反应釜中 120 °C 水热 4 h,冷却后取出过滤洗涤干燥得到负载镁铁水葫芦炭。与 3 mol·L⁻¹ KOH 以 1:15 的固液比混合搅拌,浸渍 18 h。纯水洗涤、过滤、干燥,管式炉热解,得到镁铁改性水葫芦炭(KBC@Mg-Fe)。

采用 Design-experts 软件和 Box-Behnken 中心组合法进行响应曲面实验方案设计,考察了热解温度(A)、热解时间(B)和镁炭比(C)等自变量对 KBC@Mg-Fe 吸附氮磷混合液的影响,实验自变量因素及水平设计结果见表 1。

1.3 生物炭表征分析

采用配有 X 射线能谱仪的扫描电子显微镜(SEM-EDS)表征改性前后样品的表面形貌、元素组成及含量;采用比表面积分析仪(BET)分析改性前后样品的比表面积及孔径、孔容;采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)测定改性前后样品的表面官能团组成;采用 X 射线衍射仪(XRD)测定改性前后样品的物相结构;采用 X 射线光谱仪(XPS)测定样品表面元素组成和化学状态。

1.4 批量吸附实验

在 100 mL 锥形瓶中,于室温 25 °C、180 r·min⁻¹ 振荡 24 h 进行批量吸附实验。采用抗坏血酸法测定磷酸盐质量浓度,采用纳氏试剂法测定铵离子质量浓度,分别在紫外可见分光光度计 700 nm 和 420 nm 处测定

表 1 实验自变量因素及水平

Table 1 Factors and levels of the independent variables

水平	因素		
	热解温度/°C	热解时间/h	镁炭比
-1	300	1	0.1
0	500	2	0.4
1	700	3	0.7

吸光度。

1) 吸附等温实验：称取一定量 KBC@Mg-Fe 加入到 50 mL 初始质量浓度为 10、20、50、100、200、300、400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氮磷的混合溶液，测试吸附等温线。

2) 吸附动力学实验：称取一定量 KBC@Mg-Fe 加入到 50 mL 含 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氮磷混合液中，在 5、10、20、40、60、120、240、360、720 及 1440 min 分析氨氮和磷酸盐的吸附动力学。

影响因素实验如下：①为选择吸附剂的最佳用量，分别将质量为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.08、0.1 g KBC@Mg-Fe 加入氮磷混合溶液 (100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 中，根据氮磷的去除效率确定 KBC@Mg-Fe 的最佳投加量；②选择 KBC@Mg-Fe 用量为 0.03 g，用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 将 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氮磷混合溶液的初始 pH 调整为 2~12，分析 pH 对 KBC@Mg-Fe 吸附氮磷的影响；③通过添加不同质量浓度的盐溶液离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-}) 和有机物 (腐殖酸、富里酸、柠檬酸、四环素) 进行共存离子及共存有机物影响实验。

1.5 实验数据分析

为了研究其吸附行为和机理，采用拟一级动力学模型 (式 (1))、拟二级动力学模型 (式 (2))、颗粒内扩散模型 (式 (3))、Langmuir (式 (4)) 和 Freundlich 等温模型 (式 (5)) 来拟合实验值。

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

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

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C_i \quad (3)$$

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

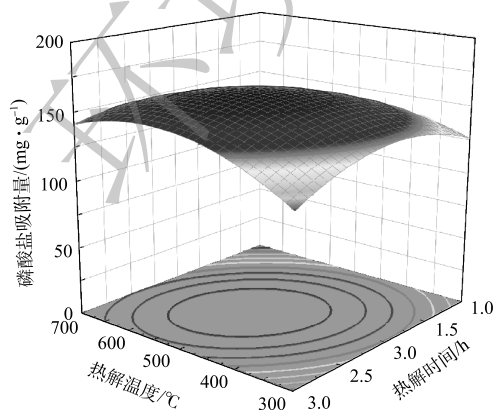
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

式中： t 为时间，min； q_t 为 t 时刻的吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； q_e 为平衡吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； k_1 为拟一级速率常数， min^{-1} ； k_2 为拟二级速率常数， $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ； k_{di} 为颗粒内扩散模型速率常数， $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})$ ； C_i 是常数， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； C_e 为平衡浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； q_e 为平衡吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； $q_{\max}$ 为饱和吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_L 为 Langmuir 常数， $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ； K_F 为 Freundlich 常数， $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ； n 为吸附强度参数。

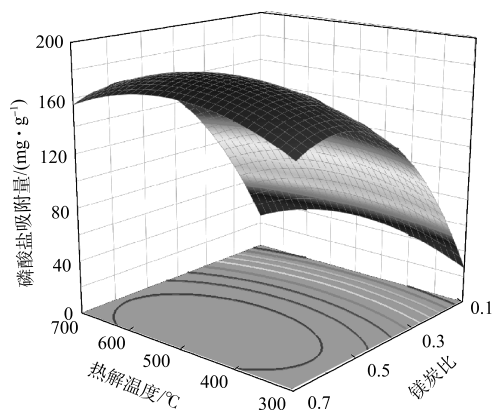
2 结果与讨论

2.1 响应面参数优化实验结果

图 1 分别为热解温度与热解时间、热解温度与镁炭比、热解时间与镁炭比对 KBC@Mg-Fe 氮磷吸附性能的三维响应面。如图 2 所示，实际值与预测值拟合良好。总磷 (TP) 的 RSM 模型中 $R^2_{\text{Adj}} = 0.9917$ ， $F =$



(a) 热解温度与时间对磷酸盐吸附量的影响



(b) 热解温度与镁炭比对磷酸盐吸附量的影响

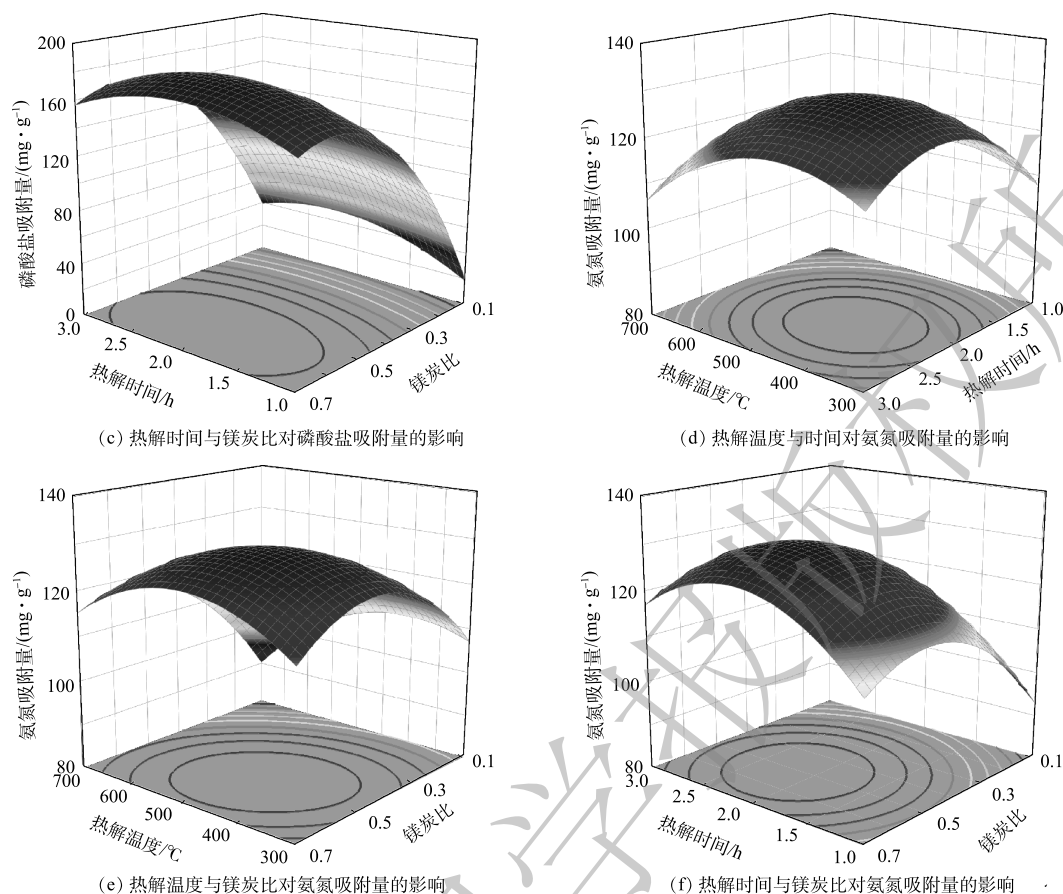


图1 热解温度、时间及镁炭比交互影响氮磷吸附量的响应面图

Fig. 1 Response surface plot of interactive effects of pyrolysis temperature, time, and magnesium-to-carbon ratio on nitrogen and phosphorus adsorption capacity

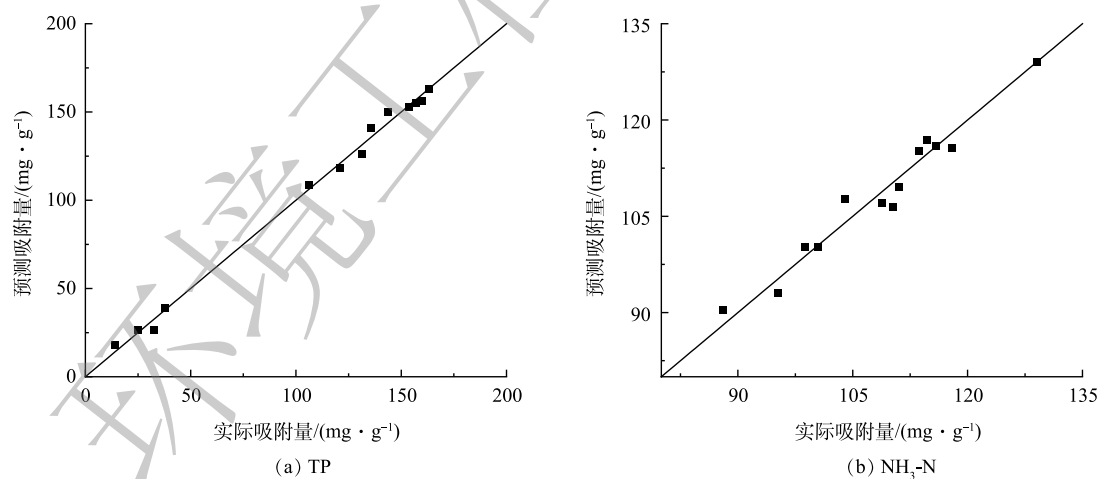


图2 用回归模型预测表面响应与实际实验值的相关性

Fig. 2 Correlation of predicted surface response using regression model with actual experimental values

213.64, $P < 0.0001$; 氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 的 RSM 模型中 $R^2_{\text{Adj}} = 0.9506$, $F = 35.22$, $P < 0.0001$, 均具有良好的显著水平, 符合模型有效性。通过模型, 结合 TP 吸附量 (Q_1) 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吸附量 (Q_2) 可得生物炭制备的最优方案: 热解温度 400°C , 热解时间 2 h , 镁炭比为 0.4 , 预测得到的最大吸附量 Q_1 和 Q_2 分别为 $163.24\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $129.54\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。为验证响应面分析的可靠性, 采用上述优化条件制备镁铁改性水葫芦炭, 重复

3 次, 实际测得 Q_1 和 Q_2 分别为 $(161.05 \pm 3.49) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(123.10 \pm 3.59) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与预测值基本一致。因此, 采用 RSM 优化制备 KBC@Mg-Fe 具有可行性。

2.2 改性水葫芦炭对氮磷的吸附等温线特征

Langmuir 模型适用于均质吸附剂的单层吸附, 而 Freundlich 模型是假设非均质表面多层吸附的经验模型。从吸附等温结果 (图 3) 来看, 吸附容量随着初始氮磷质量浓度的增加而增大, 最终达到吸附平衡状态。表 2 中 Langmuir 模型的 R^2 值高于 Freundlich 模型, 说明 Langmuir 模型能更好的模拟吸附过程。氮磷吸附以单分子层吸附为主^[15], 表面点位均匀分布, Fe、Mg 主要被固定在生物炭的表面并与铵根、磷酸根相互作用从而从溶液中吸附去除氮磷。分离因子 R_L 介于 0~1, 说明 KBC@Mg-Fe 易于吸附氮磷。

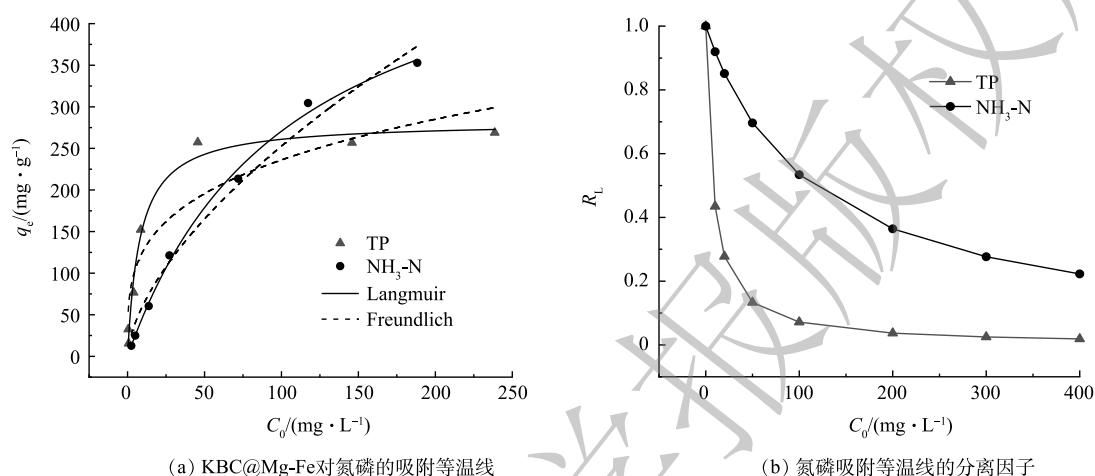


图 3 KBC@Mg-Fe 对氮磷的吸附等温线特征

Fig. 3 Adsorption isotherms of nitrogen and phosphorus on KBC@Mg-Fe

2.3 改性水葫芦炭对氮磷的吸附动力学特征

为了分析吸附过程, 测定了 KBC@Mg-Fe 在不同时间和平衡状态下的吸附能力, 吸附动力学曲线如图 4 所示。由于 KBC@Mg-Fe 表面存在足够的吸附位点, 对氮磷的吸附在前 60 min 内急剧增加。然后, 随着时间的增加, 吸附速度逐渐降低。当到达吸附平衡时, 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量分别为 $123.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $160.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。表 3 中拟二级动力学模型 ($R^2 = 0.99$) 比拟一级动力学模型更能描述 KBC@Mg-Fe 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附过程, 且经此模型计算的理论吸附量与实验得到的饱和吸附量基本一致, 进一步证实拟二阶模型具有最佳拟合性。可以得出氮磷在 KBC@Mg-Fe 表面的吸附受化学机理的控制^[16], 表明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 与 KBC@Mg-Fe 表面活性位点的连接主要是通过静电吸引和化学键作用实现。为了进一步解释扩散行为, 采用颗粒内扩散模型拟合吸附过程。如图 4(b) 所示, 吸附过程分为表面吸附阶段、颗粒内扩散阶段和吸附平衡阶段 3 个线性段, 且吸附速率逐步降低 ($k_{d1} > k_{d2} > k_{d3}$)。第一部分代表快速吸附过程, 因为 KBC@Mg-Fe 的多孔结构使其更容易将污染物转移和扩散到吸附剂上。上述 3 个线性段没有穿过原点, 这说明颗粒内扩散并不是限制吸附过程速度的唯一原因, 氮磷在生物炭上的吸附过程中可能有多个步骤参与。

2.4 不同因素对改性水葫芦炭吸附氮磷的影响

1) 吸附剂投加量对氮磷吸附的影响。吸附剂投加量对氮磷吸附量和去除率的影响如图 5 所示。当吸附剂投加量由 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TP 去除率由 35.1% 升至 95.82%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率由 63.31% 升至 78.79%。当吸附剂投加量大于 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率基本不再增加, 这与 KARTHIKEYAN 等^[17] 研究结果一致。这是因为吸附剂投加量较小时, 吸附位点较少且溶液中氨氮、磷酸盐较多, 因此, 去除率较小; 随着投

表 2 KBC@Mg-Fe 对氮磷的吸附等温拟合参数

Table 2 Fitting parameters of nitrogen and phosphorus adsorption isotherms on KBC@Mg-Fe

吸附质	温度/ ($T \cdot \text{K}^{-1}$)	Langmuir模型			Freundlich模型		
		$q_{\text{max}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	$1/n$	$K_F/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2
TP	298	276.24	0.130	0.998	0.425	36.55	0.828
$\text{NH}_3\text{-N}$	298	515.46	0.009	0.988	0.780	6.35	0.980

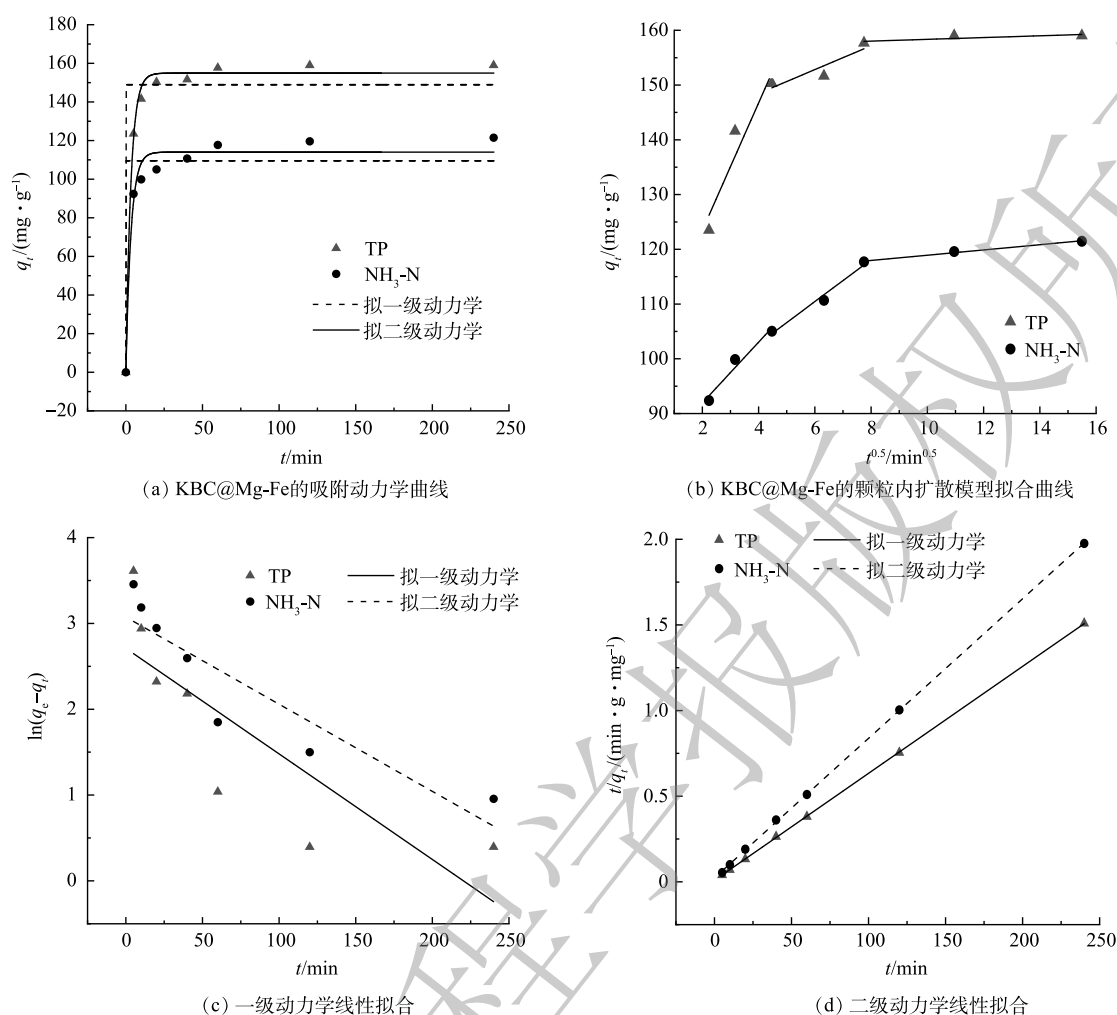


图4 KBC@Mg-Fe 对氮磷的吸附动力学

Fig. 4 Adsorption kinetics of nitrogen and phosphorus on KBC@Mg-Fe

表3 KBC@Mg-Fe 对氮磷的吸附动力学拟合参数

Table 3 Fitting parameters of nitrogen and phosphorus adsorption kinetics on KBC@Mg-Fe

吸附质	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
TP	15.03	0.012	0.615	160.00	0.004	0.999
NH ₃ -N	21.62	0.010	0.806	124.70	0.003	0.999

吸附质	颗粒内扩散模型								
	$k_{d1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C_1	R^2	$k_{d2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C_2	R^2	$k_{d3}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C_3	R^2
TP	11.63	100.20	0.914	2.18	139.77	0.828	0.162	156.74	0.660
NH ₃ -N	5.55	80.83	0.979	3.83	87.47	0.990	0.480	114.12	0.995

加量的增加,更多的 KBC@Mg-Fe 与氮磷溶液相互接触,增大了吸附剂与吸附质的接触面积,吸附位点也随之增多,从而提高了对溶液中氨氮和磷酸盐的去除率。但持续增加吸附剂量,导致吸附剂之间重叠,吸附位点不能被充分利用而无法达到饱和吸附状态,吸附效率降低^[18]。综合考虑,最终选择吸附剂投加量为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行后续实验。

2) 初始 pH 对氮磷吸附的影响。pH 可通过改变生物炭的表面电荷或影响吸附质的存在形式和电离程度

从而影响吸附效果^[19]。由图 6 可知,随着溶液初始 pH 的增加, KBC@Mg-Fe 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量总体呈先增大后趋于平衡的趋势。酸性条件下铵主要以 NH_4^+ 的形式存在,碱性条件下铵主要以弱电解质 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在,铵的不同存在形态会影响吸附效果。当 pH 小于 7 时,生物炭的表面官能团(如 $\text{C}=\text{O}$)会发生质子化,形成正电荷,与 NH_4^+ 发生静电排斥作用,降低了对 NH_4^+ 的吸附能力。而且 H^+ 与 NH_4^+ 具有相同的吸附位点,酸性条件下溶液中较多的 H^+ 也会和 NH_4^+ 形成竞争性吸附。在弱碱性条件下,其表面带正电荷,与带正电荷的 NH_4^+ 之间存在静电排斥。而 $\text{C}=\text{O}$ 官能团中的氧原子可以与铵离子中的氮原子形成配位键,因此与铵之间形成配位作用^[20]。同时,继续增大 pH 至 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$,此时 KBC@Mg-Fe 表面负电荷也会增多, H^+ 和铵对吸附位点的竞争减少,两者之间静电吸引增强,吸附量随之增大。

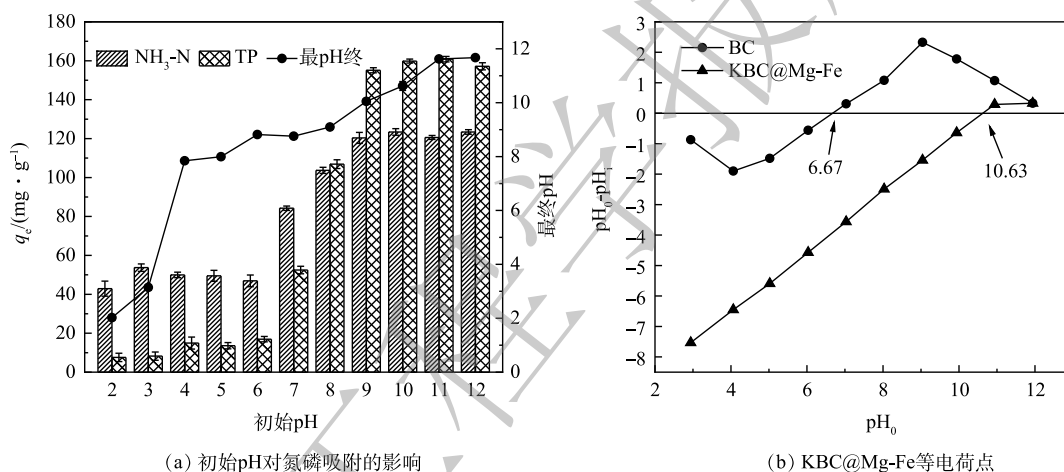


图 6 初始 pH 对氮磷吸附的影响及 KBC@Mg-Fe 等电荷点

Fig. 6 Effect of initial pH on nitrogen and phosphorus adsorption and isoelectric point of KBC@Mg-Fe

pH 对 KBC@Mg-Fe 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 也有一定的影响。Mg/Fe 双金属的加入提高了 BC 的 pH_{pzc} ,结合 KBC@Mg/Fe 的零电荷点 ($\text{pH}_{\text{pzc}}=10.63$) 可知,带正电的 KBC@Mg-Fe 可能与模拟废水中的磷酸盐存在静电作用^[21]。当 pH 为 10 时,对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量基本达到最大,分别为 $123.42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $160.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这可能是此时鸟粪石沉淀反应完全,加之金属键 (Mg-O、Fe-O 键) 的存在加速了该条件下对氨氮和磷酸盐的回收^[22]。

3) 共存离子对氮磷吸附的影响。将吸附剂应用于实际氮磷废水处理时,各种底物如阳离子、阴离子会同时存在。因此,研究了阳、阴离子共存对 KBC@Mg-Fe 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的影响。如图 7 所示, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的存在对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附均有不同程度的抑制。当 Na^+ 和 Ca^{2+} 质量浓度由 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其对 KBC@Mg-Fe 吸附去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的效果影响较小。当 K^+ 质量浓度由 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮吸附量略有上升。这可能是因为 K^+ 与氨氮和磷酸盐结合,生成了形态和结构类似于鸟粪石的磷酸钾镁晶体 (MKP)^[23]。而 Fe^{3+} 的存在首先抑制了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附,这可能是由于 Fe^{3+} 竞争吸附位点。而当 Fe^{3+} 质量浓度由 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量开始增加,这可能与混凝反应增强有关^[24]。

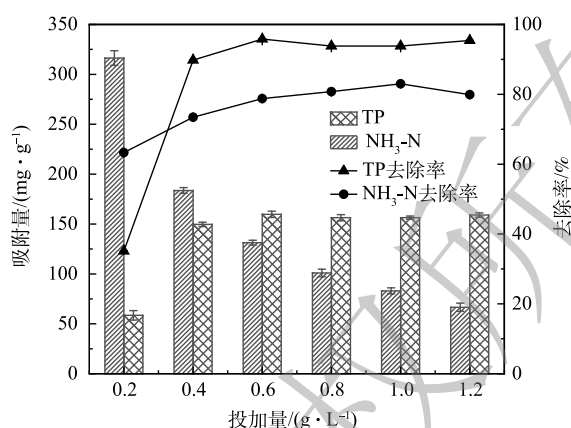


图 5 投加量对氮磷吸附的影响

Fig. 5 The effect of dosing amount on nitrogen and phosphorus adsorption

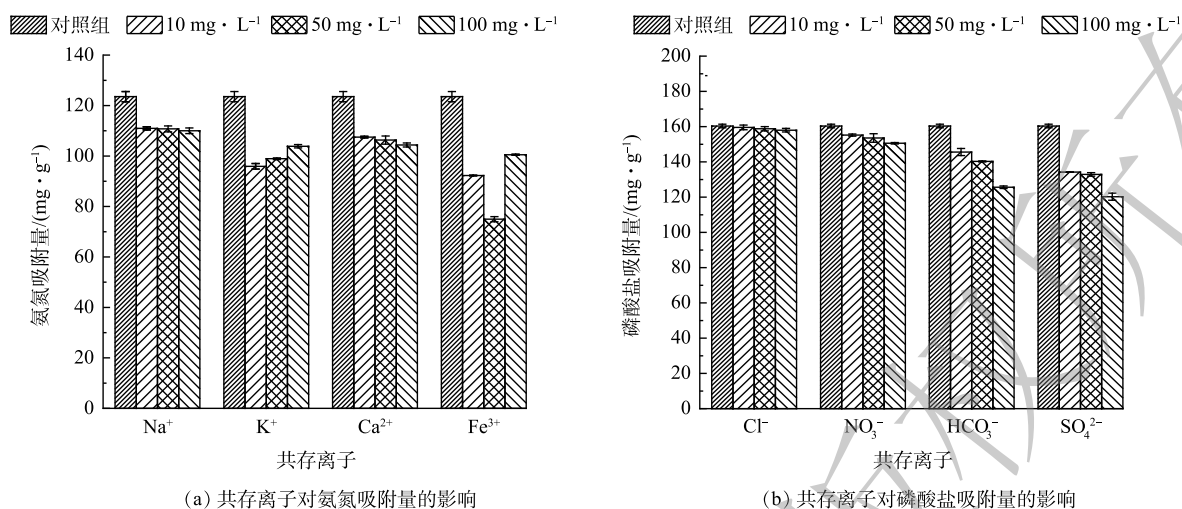


图7 共存离子对氮磷吸附的影响

Fig. 7 Effect of co-existing ions on the adsorption of nitrogen and phosphorus

Cl⁻和NO₃⁻对KBC@Mg-Fe吸附PO₄³⁻-P的影响可以忽略不计,HCO₃⁻和SO₄²⁻的影响较大。这是因为磷酸盐易与金属氧化物形成内球配合物,Cl⁻通常与金属氧化物结合形成外球配合物导致无效竞争,而NO₃⁻离子半径较小,无法有效占据活性位点;HCO₃⁻通过配体交换与磷酸根竞争活性位点,高价态SO₄²⁻由于负电荷较多,导致与磷酸盐的竞争吸附增强,从而降低了除磷效果^[25-26]。当共存离子质量浓度为100 mg·L⁻¹时,HCO₃⁻和SO₄²⁻使磷酸盐的吸附量分别降至125.62和120.23 mg·g⁻¹,降低幅度分别达到21.65%和25.02%。由此可以看出,4种共存阴离子对KBC@Mg-Fe吸附除磷效果的影响程度为SO₄²⁻>HCO₃⁻>NO₃⁻>Cl⁻。

与其他材料相比,大多数生物炭复合材料在吸附铵盐和磷酸盐时会受到其他常见阴阳离子的影响^[27],而本实验中的KBC@Mg-Fe受共存离子的影响较小,抗无机盐性能较好,这表明它可以作为一种有效的吸附剂,对氨氮和磷酸盐有着很强的吸附选择性。

4) 共存有机物对氮磷吸附的影响。水体中普遍存在的除上述共存阳、阴离子外,共存有机物也可能影响吸附剂对氨氮和磷酸盐的吸附性能。因此,本研究以腐殖酸(HA)、富里酸(FA)、柠檬酸(CA)和四环素(TC)作为水体中常见的有机物代表,探究不同质量浓度的4种有机物对KBC@Mg-Fe吸附NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的影响。

如图8所示,HA、FA、CA和TC的存在对NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的吸附有明显的不良影响,且吸附

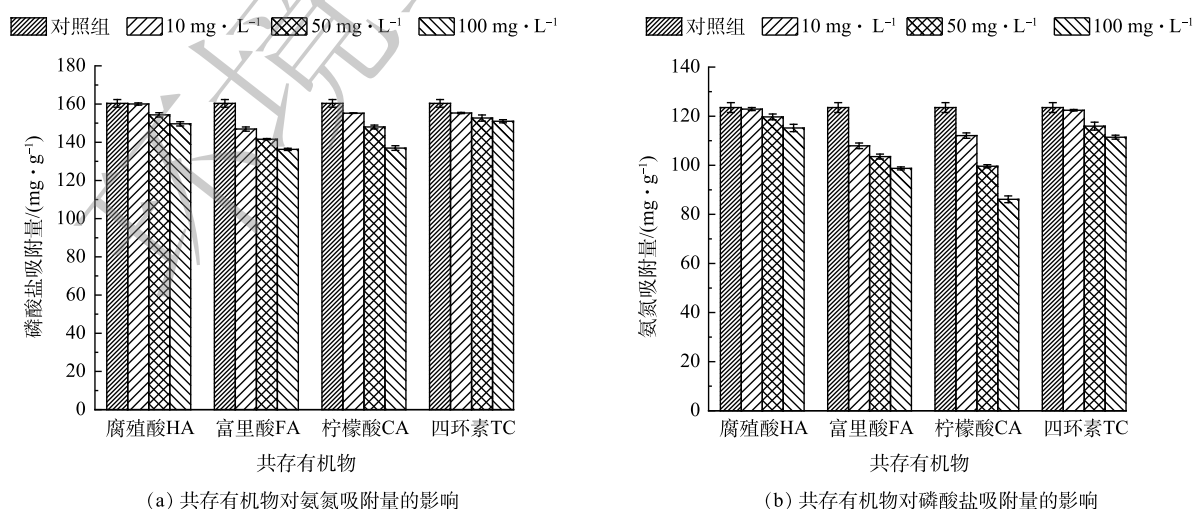


图8 共存有机物对氮磷吸附的影响

Fig. 8 Effect of co-existing organic matter on the adsorption of nitrogen and phosphorus

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的能力随有机物含量的增加而降低。尤其是高质量浓度的 CA 对氨氮的吸附抑制效果最为显著, 当 CA 的质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附量下降到 $86.15\text{ mg}\cdot\text{N/g}$, 降低了约 30.26%。此外, FA 分子质量较小, 易进入生物炭孔隙中, 阻碍磷酸根与吸附剂表面及内部吸附位点的结合, 同时富含酸性官能团 ($-\text{COOH}$), 易对 KBC@Mg-Fe 除磷效能有显著影响, 从而降低其对磷酸根的吸附能力。HA 也能够抑制 KBC@Mg-Fe 对磷酸盐的吸附, 这是由于生物炭上负载的 Fe_2O_3 会吸附水中的 HA 从而占据吸附位点, 降低了 KBC@Mg-Fe 对磷酸盐的吸附作用。TC 对吸附的抑制作用相对较小, 这可能是由于 KBC@Mg-Fe 与铵根和磷酸根离子之间的强静电相互作用, 使许多 TC 不易吸附在 KBC@Mg-Fe 上, 因此活性位点基本无法被 TC 占据, 对吸附效果影响不大。

2.5 改性水葫芦炭的表征及对氮磷的吸附机理

1) SEM 及 EDS 表征。BC 和 KBC@Mg-Fe 的 SEM 见图 9, BC 呈现出较好的管状结构, 无明显孔隙结构, 改性处理后的 KBC@Mg-Fe 表面褶皱多孔, 呈大小均匀且形状规则的球形结构。这可能是由于在热解过程中去除了挥发性物质以及 KOH 二次活化的作用, 促进了孔结构的形成与发展, 大量的孔隙结构能够为吸附反应提供更多吸附位点, 促进离子吸附作用^[28]。吸附氮磷后, KBC@Mg-Fe 表面颗粒为棒状晶体结构或块状结构。结合 XRD 分析结果, 吸附饱和后表面颗粒为磷酸铵镁 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

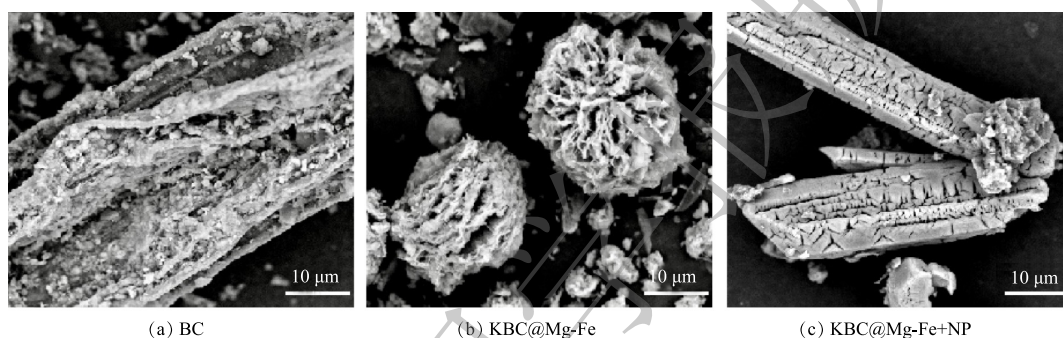


图 9 BC、KBC@Mg-Fe 及吸附氮磷后 KBC@Mg-Fe 的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of BC, KBC@Mg-Fe and KBC@Mg-Fe after adsorption of nitrogen and phosphorus

BC 和 KBC@Mg-Fe 的物理参数如表 4 所示, BC 经改性处理后, 比表面积、孔体积和孔径均有不同程度的增大, 其中, 比表面积为 $151.8126\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 约为 BC 的 2 倍。孔体积从 $0.062625\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $0.304863\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 增加了将近 4 倍。平均孔径为 12.5334 nm , 表明 KBC@Mg-Fe 为介孔材料, 以中孔为主。一般而言, 比表面积大和孔结构发达能提供更多的吸附位点, 促进了溶液中高质量浓度氮磷向生物炭内部的扩散, 可增强孔隙填充作用, 显著提高生物炭的吸附能力^[29]。

利用 EDS 对改性前后炭材料所含元素进行分析, 结果如图 10 所示。结果表明, BC 的 Fe 含量为 5.93%, 这是由于生长过程中水葫芦原位富集铁元素。经改性处理后, O 和 Mg 的含量分别由改性前的 32.79% 和 0.63% 增至改性后的 43.28% 和 20.41%, 表明改性过程中有镁的氧化物生成, 即 KBC@Mg-Fe 表面有良好的 Mg/Fe 氧化物沉积。

2) FTIR 表征。BC 和 KBC@Mg-Fe 吸附前后样品 FTIR 分析结果如图 11 所示, 生物炭改性前后的峰位置基本重合, 说明改性前后炭材料的表面官能团组成基本没有改变。吸附氮磷后 3430 、 1578 、 782 、 576 、 454 cm^{-1} 几处峰发生变化, 并且在 1393 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 处出现新的特征峰, 分别归属于 N-H 键和 P-O 键的伸缩振动, 说明 KBC@Mg-Fe 成功吸附了氮磷^[30]。 1578 cm^{-1} 峰为 C=C 的伸缩振动, 吸附氮磷后受电负性的影响, 通过静电吸引作用引起电子分布的改变, 使得 C=C 吸收峰向更高波数偏移^[31]。 576 cm^{-1} 吸收峰是由 Fe-O 的晶格振动引起, 通过铁富集植物水葫芦根部引入 Fe 元素, 热解生成的 Fe-O 官

表 4 BC 和 KBC@Mg-Fe 的比表面积和孔结构数据

Table 4 Specific surface area and pore structure data of BC and KBC@Mg-Fe

样品	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	孔径/nm
BC	89.086 1	0.062 625	9.013 3
KBC@Mg-Fe	151.812 6	0.304 863	12.533 4

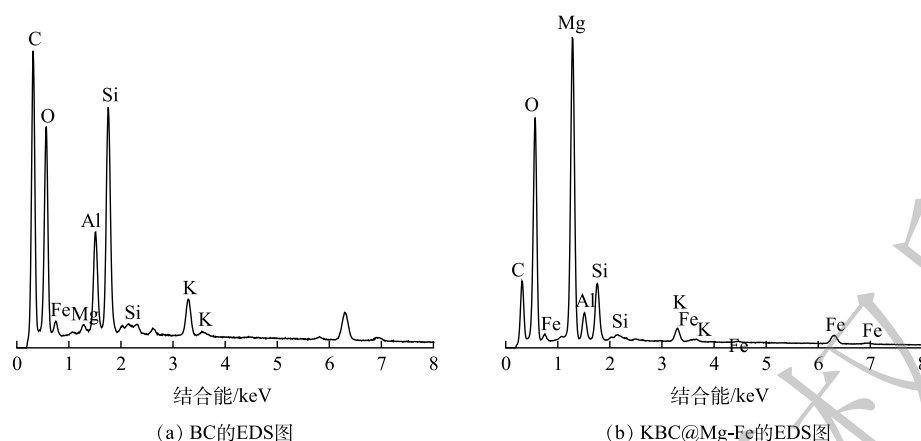


图10 BC和KBC@Mg-Fe的EDS图

Fig. 10 EDS of BC and KBC@Mg-Fe

能团易与阴离子污染物相结合, 形成 Fe-O-A^- 等络合物, 可以增强 KBC@Mg-Fe 对磷酸盐的吸附能力^[32-33]。此外, 454 cm^{-1} 处的特征峰与 Mg-O 官能团相关, 其在改性处理后峰强明显增大, 这可能是镁改性引入的镁化合物所造成的^[34]。KBC@Mg-Fe 在吸附氮磷后, 其 454 cm^{-1} 处的 Mg-O 键几乎消失, 576 cm^{-1} 处的 Fe-O 键彻底消失, 说明其参与了生物炭吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 反应。

3) XRD 表征。XRD 是判断晶体结构定性的有效方法, 图 12 对应于 (111)、(200)、(220) 和 (222) 晶面的 2θ 值 36.943° 、 42.920° 、 62.315° 、 78.643° 处出现了明显的 MgO 特征峰^[35], 表明 MgO 成功负载到原始生物炭上, 且其晶型和结晶度均较为完整; KBC@Mg-Fe 在 18.285° (111)、 30.076° (220) 和 34.366° (113) 处出现的衍射峰对应 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 晶相^[36-37]。综合 FTIR 和 XRD 的表征结果, 证明双金属改性生物炭成功制备, KBC@Mg-Fe 表面的金属氧化物层是其氮磷吸附增强的主要原因。吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 后 KBC@Mg-Fe 出现了新的衍射峰, 通过 Jade 比对确定为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 说明 KBC@Mg-Fe 吸附氮磷后主要以 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 卡片号 15-0762) 形式存在, 即生成了鸟粪石结

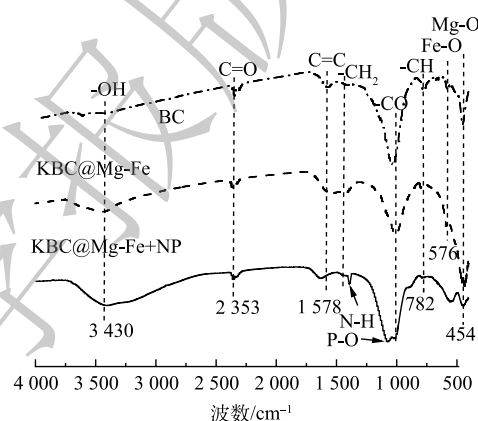


图11 BC和KBC@Mg-Fe吸附前后的FTIR图

Fig. 11 FTIR of BC and KBC@Mg-Fe before and after adsorption

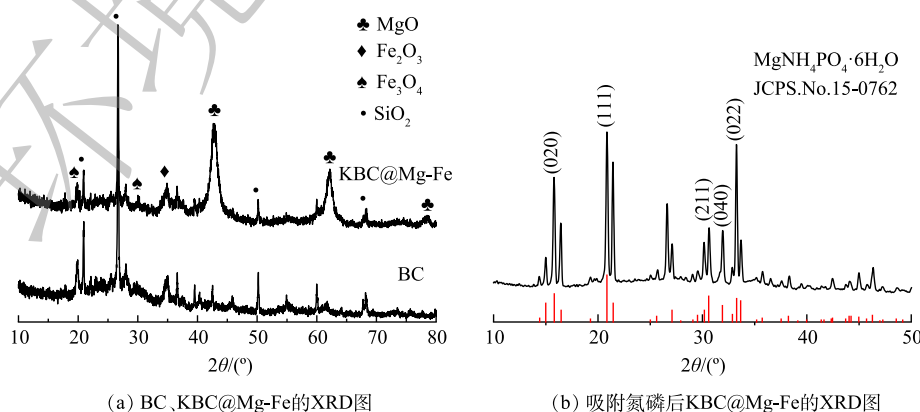


图12 BC、KBC@Mg-Fe及吸附氮磷后KBC@Mg-Fe的XRD图

Fig. 12 XRD of BC, KBC@Mg-Fe, and KBC@Mg-Fe after adsorption of nitrogen and phosphorus

晶^[38]。这表明 KBC@Mg-Fe 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的主要机理为鸟粪石结晶沉淀。进一步解释了吸附氮磷后的镁铁改性水葫芦炭 (KBC@Mg-Fe+NP) 的 SEM 图中出现的棒状晶体结构为鸟粪石 (图 9 c), 验证了其吸附机理。

4)XPS 表征。图 13 为 KBC@Mg-Fe 吸附氮磷前后材料的 XPS 全谱图。可知其主要成分为 Mg、Fe、O 和 C, Mg1s、Fe2p、O1s 和 C1s 的结合能分别为 1 304.5、710.5、531.6 和 284.1 eV^[39]。在 Fe2p 光谱中, 710.5 eV 和 724.0 eV 处的 2 个峰归属于 Fe(III) 的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$, 而 714.1 eV 和 728.1 eV 的 2 个卫星峰归属于 Fe(II) 的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ ^[40], XPS 表征结果清楚地证明了改性生物炭表面存在不同价态的 Fe, 与 XRD 结果一致。

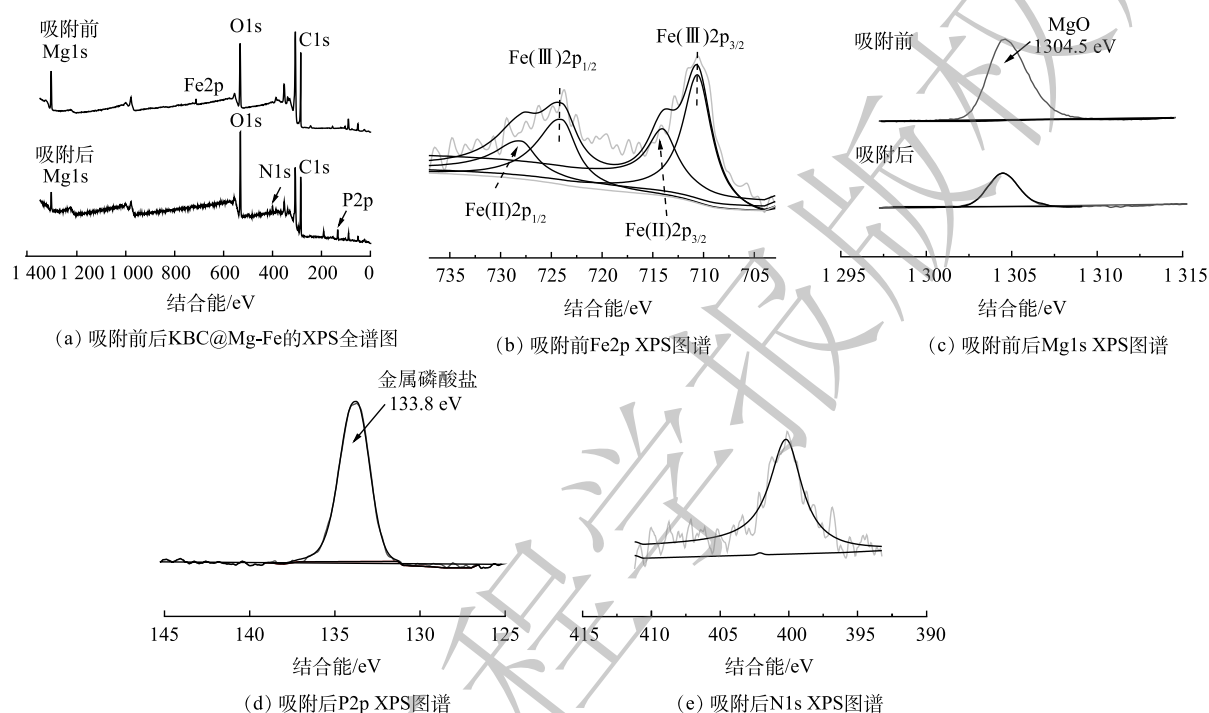


图 13 KBC@Mg-Fe 吸附氮磷前后的 XPS 图

Fig. 13 XPS spectra of KBC@Mg-Fe before and after adsorption of nitrogen and phosphorus

吸附氨氮和磷酸盐后, Mg1s 光谱结合能降低, 710.5 eV 处 Fe2p 峰消失, 在结合能为 133.8 eV 和 400.1 eV 处明显观察到 P2p 和 N1s 峰, 说明 Mg/Fe 参与了吸附反应, 氨氮和磷酸盐能与金属结合, 进一步证实了氨氮和磷酸盐的成功吸附。

2.6 与其他吸附剂材料对比

如表 5 所示, 与其他材料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附研究相比, KBC@Mg-Fe 对氮磷的吸附效果具有一定的优势。在此基础上研究 KBC@Mg-Fe 的磁分离性能, 结果如图 14 所示。KBC@Mg-Fe 的饱和磁化强度为 $15.88 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 具有较大的矫顽力 (165.04 Oe), 表现出较强的铁磁性, 能够快速磁化和去磁化, 确保分离过程的高效性。此外, 原材料水葫芦价格低廉、繁殖速度快, 炭化处理转化为生物炭吸附水中营养元素后可经磁分离

表 5 KBC@Mg-Fe 与其他改性生物炭对比

Table 5 Comparison of KBC@Mg-Fe with other modified biochars

污染物	生物炭原料	改性剂	吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	数据来源
氨氮	烟草秸秆	Na_2SiO_3 和 MgCl_2	4.26	[41]
	松木	MgCl_2	24.70	[42]
	城市污泥	FeSO_4 和 MgCl_2	103.12	[43]
	玉米芯	CaCl_2	28.39	[44]
磷酸盐	水葫芦	MgCl_2	124.07	本研究
	烟草秸秆	Na_2SiO_3 和 MgCl_2	37.93	[41]
	松木	MgCl_2	97.52	[42]
	城市污泥	FeSO_4 和 MgCl_2	205.07	[43]
	玉米芯	CaCl_2	9.74	[44]
	水葫芦	MgCl_2	160.51	本研究

后直接用作土壤改良剂或者富含氮磷的缓释肥料,具有一定的环境效益。因此, KBC@Mg-Fe 在水体脱氮除磷方面具有很好的应用潜力。

3 结论

1) KBC@Mg-Fe 最佳制备工艺为热解温度 400 °C, 热解时间 2 h, 镁炭比为 0.4。镁铁改性可显著增强改性水葫芦炭的吸附能力, 在不同影响因素(炭投加量、溶液 pH、溶液温度、反应时间、氮磷初始质量浓度及共存离子和有机物)的实验中均表现出良好的氮磷吸附性能。

2) KBC@Mg-Fe 对氮磷的吸附以单层化学吸附为主, 符合拟二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型, 其氮磷最大平衡吸附量分别 124.07 mg·g⁻¹ 和 160.51 mg·g⁻¹。

3) KBC@Mg-Fe 吸附水中氮磷的机理主要为鸟粪石沉淀、表面官能团作用、静电吸引及离子交换。本研究制备的改性水葫芦炭可作为经济高效去除水中氮磷的吸附剂, 同时能有效实现水葫芦的资源化利用。

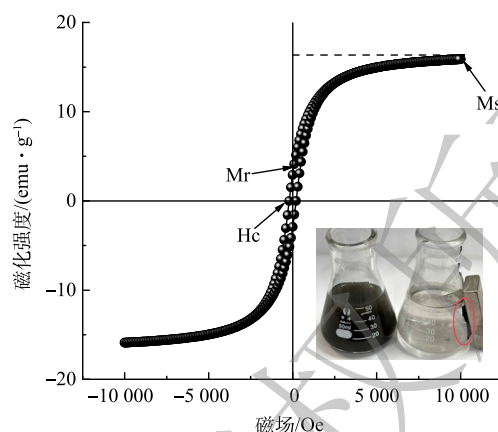


图14 KBC@Mg-Fe 的 VSM 磁化曲线

Fig. 14 VSM curve of KBC@Mg-Fe

参考文献

- 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.
- YIN Q, WANG R, ZHAO Z. Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 176: 230-240.
- YIN Q, ZHANG B, WANG R, et al. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(34): 26297-26309.
- WU X, QUAN W, CHEN Q, et al. Efficient adsorption of nitrogen and phosphorus in wastewater by biochar[J]. *Molecules*, 2024, 29(5): 1005.
- HE Q, LI X, REN Y. Analysis of the simultaneous adsorption mechanism of ammonium and phosphate on magnesium-modified biochar and the slow release effect of fertiliser[J]. *Biochar*, 2022, 4(1): 25.
- MU Y, HE W, MA H. Enhanced adsorption of tetracycline by the modified tea-based biochar with the developed mesoporous and surface alkalinity[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 342: 126001.
- 苏浩杰, 吴俊峰, 王召东, 等. 金属改性生物炭及其去除水中氮、磷的研究进展[J]. *工业水处理*, 2022, 42(11): 46-55.
- 王硕, 汪雅茹, 尹通, 等. 改性生物炭对水体中氮和磷共去除: 改性方法和吸附机制[J]. *化学试剂*, 2023, 45(7): 119-127.
- 胡春燕, 赢登宇, 牛慧斌, 等. 原位富集铁元素增强生物炭的吸附性能[J]. *环境化学*, 2022, 41(12): 3981-3990.
- CAI L, CUI L, LIN B, et al. Advanced treatment of piggery tail water by dual coagulation with Na⁺ zeolite and Mg/Fe chloride and resource utilization of the coagulation sludge for efficient decontamination of Cd²⁺ [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 202: 759-769.
- LIU C, Ye J, LIN Y, et al. Removal of Cadmium (II) using water hyacinth (Eichhornia crassipes) biochar alginate beads in aqueous solutions[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114785.
- MISHRA S, MAITI A. The efficiency of Eichhornia crassipes in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(9): 7921-7937.
- WANG C, HUANG R, SUN R, et al. A review on persulfates activation by functional biochar for organic contaminants removal: Synthesis, characterizations, radical determination, and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106267.
- 齐亚兵. 活化过硫酸盐氧化法降解酚类污染物的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(11): 6068-6079.
- ZHAO Z, WANG B, FENG Q, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus in wastewater by red mud-modified biochar and its potential application[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 860: 160289.
- 程福龙, 张祚, 胡雯雯, 等. 铜改性生物炭高效去除水中磷酸盐特征与机理分析[J]. *农业工程学报*, 2024, 40(4): 235-244.
- KARTHIKEYAN P, MEENAKSHI S. Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168: 750-759.
- WANG B, MA Y, LEE X, et al. Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143664.
- SILBER A, LEVKOVITCH I, GRABER E R. pH-Dependent Mineral Release and Surface Properties of Cornstew Biochar: Agronomic Implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(24): 9318-9323.
- CANTRELL K B, HUNT P G, UCHIMIYA M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107: 419-428.
- DAI Y, WANG W, LU L, et al. Utilization of biochar for the removal of nitrogen and phosphorus[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120573.

- [22] 程福龙, 聂凡贵, 赵婉欣, 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.
- [23] MERINO-JIMENEZ I, CELORRIO V, FERMIN D J, et al. Enhanced MFC power production and struvite recovery by the addition of sea salts to urine[J]. *Water Research*, 2017, 109: 46-53.
- [24] LI X, SHI J. Simultaneous adsorption of tetracycline, ammonium and phosphate from wastewater by iron and nitrogen modified biochar: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133574.
- [25] GAO P, ZHANG Y, WANG S. Increasing the hydrophyte removal rate of dissolved inorganic phosphorus using a novel Fe-Mg-loaded activated carbon hydroponic substrate with adsorption-release dual functions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 114998.
- [26] CAO H, WU X, SYED-HASSAN S S A, et al. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124063.
- [27] LI R, WANG J 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.
- [28] FENG Q, CHEN M, WU P, et al. Simultaneous reclaiming phosphate and ammonium from aqueous solutions by calcium alginate-biochar composite: Sorption performance and governing mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132166.
- [29] WANG M, HU S, WANG Q, et al. Enhanced nitrogen and phosphorus adsorption performance and stabilization by novel panda manure biochar modified by CMC stabilized nZnV composite in aqueous solution: Mechanisms and application potential[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 291: 125221.
- [30] 李安玉, 李双莉, 余碧戈, 等. 镁浸渍生物炭吸附氨氮和磷: 制备优化和吸附机理[J]. *化工学报*, 2020, 71(4): 1683-1695.
- [31] 梁帆帆, 苏倩, 马荣, 等. 结构生物炭的制备及对水体氮磷的吸附性能[J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2022, 27(5): 136-146.
- [32] 何琨, 姜应和, 周龙, 等. 铁改性生物炭吸附初雨中氮磷的试验研究[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(7): 78-86.
- [33] TUNA A Ö A, ÖZDEMİR E, ŞİMŞEK E B, et al. Removal of As(V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 116-128.
- [34] 倪杰. 载镁壳聚糖炭微球制备及其对废水中氮磷回收利用研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2023.
- [35] ZHANG M, GAO B, YAO Y, et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 26-32.
- [36] CHENG S, MENG W, XING B, et al. Efficient removal of heavy metals from aqueous solutions by Mg/Fe bimetallic oxide-modified biochar: Experiments and DFT investigations[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 403: 136821.
- [37] LIANG F, LIU Z, JIANG X, et al. NaOH-modified biochar supported Fe/Mn bimetallic composites as efficient peroxymonosulfate activator for enhance tetracycline removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 139949.
- [38] HA T-H, MAHASTI N N N, LIN C-S, et al. Enhanced struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) granulation and separation from synthetic wastewater using fluidized-bed crystallization (FBC) technology[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103855.
- [39] SUN H, HE J, LIU Y, et al. Removal performance and mechanism of emerging pollutant chloroquine phosphate from water by iron and magnesium Co-modified rape straw biochar[J]. *Molecules*, 2023, 28(8): 3290.
- [40] YIN G, SONG X, TAO L, et al. Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cd(II) from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124465.
- [41] 胡泽森, 岳建芝, 王慷, 等. 镁硅改性烟秆炭吸附特性和能力研究[J]. *河南农业大学学报*, 2024, 58(3): 467-476.
- [42] 唐鑫磊, 邢涛, 夏金雨, 等. 镁改性生物炭吸附水和畜禽养殖废水中氮磷的研究[J]. *工业水处理*, 2023, 43(9): 144-152.
- [43] 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.
- [44] 常思露, 高茜, 魏佳宇, 等. 钙改性玉米芯生物炭对水中氮磷吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2024, 18(2): 481-491.

(责任编辑: 曲娜)

Efficacy and mechanisms of nitrogen and phosphorus removal from water bodies by magnesium-iron modified water hyacinth biochar

ZHUANG Haifeng¹, ZHANG Jingjie¹, CHEN Qingyun¹, LI Jiaqi¹, LIN Zhouyang¹, Fu Jianzhou^{2,*}

1. School of Environmental and Natural Resources, Zhejiang University of Science & Technology, Hangzhou 310023, China;

2. Zhoushan Agricultural Science Research Institute, Zhoushan 316004, China

*Corresponding author, E-mail: fujz306@139.com

Abstract The substantial loss of nitrogen and phosphorus during agricultural activities, such as fertilization and the cultivation of livestock, poultry, and aquaculture, has led to an exacerbation of severe eutrophication of water bodies. To mitigate the risks to environmental and health posed by nitrogen and phosphorus, the water hyacinth waste was used as raw material to remediate heavy metals in water bodies, a type of magnesium-iron-modified water hyacinth biochar (KBC@Mg-Fe) with high adsorption capacity was prepared through pyrolysis carbonization and hydrothermal load optimization. The effects of dosage, pH, initial mass concentration of nitrogen and phosphorus, and co-existing ions on the adsorption performance were investigated through batch experiments. The results indicate that KBC@Mg-Fe had a significantly higher adsorption capacity for nitrogen and phosphorus than the original biochar. The modification with magnesium and iron increased the surface area of the water hyacinth biochar by 70.41%, the pore volume and diameter, and magnesium and iron oxides were effectively attached on the modified surface. With the increase of KBC@Mg-Fe dosage, the removal of nitrogen and phosphorus firstly increased and then approached to equilibrium, and an excellent adsorption performance occurred within the pH range of 9 to 12. Co-existing ions and organic matter in wastewater had negligible effects on nitrogen and phosphorus removal. The nitrogen and phosphorus removal by KBC@Mg-Fe was achieved through struvite precipitation, interaction with surface functional groups, electrostatic attraction, and ion exchange, which was well fitted with the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir adsorption isotherm, indicating that the adsorption was dominated by a monolayer chemical adsorption, and the maximum adsorption capacities were $124.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $160.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, demonstrating a good adsorption performance for KBC@Mg-Fe. Therefore, the above research results indicate that KBC@Mg-Fe can significantly enhance nitrogen and phosphorus adsorption capacity, enabling the resource utilization of discarded water hyacinth after water body remediation.

Keywords water hyacinth biochar; Fe and Mg co-modification; nitrogen and phosphorus co-sorption; mechanism