



铁、锆改性生物炭对水中磷的吸附特性及机理研究

刘艳芳^{1,2}, 高 玮^{2,3}, 尹思婕^{1,2}, 刘晓帅^{1,2}, 张妙雨^{1,2}, 姜晓月⁴, 李再兴^{1,2}

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北省污染防治生物技术实验室, 河北石家庄 050018; 3. 河北科技大学建筑工程学院, 河北石家庄 050018;
4. 天津市瑞德赛恩水业有限公司, 天津 300270)

[摘要] 针对水体富营养化现象,以青霉素菌渣为原料制备生物炭,通过共沉淀法在所制备生物炭上负载铁、锆离子,得到了一种新型除磷吸附剂 ZrFe-HBC,研究了其对水中磷酸盐的吸附特性及吸附机理。结果表明,ZrFe-HBC 具备多层级孔隙结构,铁、锆离子以氧化物形式结合于生物炭之上。ZrFe-HBC 吸附磷酸盐的过程符合准二级动力学和 Freundlich 模型,为多分子层的化学吸附,在 25 °C 时饱和吸附量为 18.26 mg/g。ZrFe-HBC 对磷酸盐的吸附量随 pH 降低而增加,适合在酸性条件下对磷酸盐进行吸附处理。共存阴离子可与磷酸盐竞争吸附位点,其中 CO_3^{2-} 对磷酸盐吸附产生严重干扰。选择 1 mol/L NaOH 溶液对吸附后的 ZrFe-HBC 进行解吸,经过 5 次吸附-脱附循环,ZrFe-HBC 仍保持 78% 的吸附容量。综合吸附实验与表征结果分析 ZrFe-HBC 对磷酸盐的吸附机理,结果表明,ZrFe-HBC 主要通过静电吸附、配体交换和表面沉淀作用对磷酸盐进行吸附。

[关键词] 生物炭;吸附;改性;磷酸盐;抗生素菌渣

[中图分类号] X703.1;O647.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0153-09

Adsorption characteristics and mechanism of phosphate in wastewater by iron-zirconium modified biochar

LIU Yanfang^{1,2}, GAO Wei^{2,3}, YIN Sijie^{1,2}, LIU Xiaoshuai^{1,2}, ZHANG Miaoyu^{1,2}, LOU Xiaoyue⁴, LI Zaixing^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang 050018, China;
3. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;
4. Tianjin Redsun Water Industry Co., Ltd., Tianjin 300270, China)

Abstract: Aimed to control the eutrophication of water at present, a new phosphate removal adsorbent ZrFe-HBC was prepared by using *Penicillin* microbial residue as raw material to prepare biochar, then loading iron and zirconium ions on the prepared biochar by co-precipitation method. The characteristics and mechanism of phosphate adsorption in water were studied. The results showed that ZrFe-HBC had a multi-level pore structure, and iron and zirconium ions were bound to biochar in the form of oxides. The adsorption process of phosphate by ZrFe-HBC met pseudo-second-order kinetics and Freundlich model, so the adsorption process was chemical adsorption of multi-molecular layers. The adsorption capacity was 18.26 mg/g at 25 °C. The adsorption capacity of ZrFe-HBC increased with the decrease of pH, which was suitable for phosphate adsorption under acidic conditions. The coexisting anions would compete with phosphate for adsorption sites, and CO_3^{2-} would seriously interfere with phosphate adsorption. 1 mol/L NaOH solution was selected by experiment for desorption, and after five adsorption-desorption cycles, the adsorbent still maintain 78% adsorption capacity. The adsorption mechanism of phosphate on ZrFe-HBC was analyzed based on the adsorption experiment and characterization results. The results showed that ZrFe-HBC mainly adsorbed phosphate through electrostatic adsorption, ligand exchange and surface precipitation.

Key words: biochar; adsorption; modification; phosphate; antibiotic microbial residue

[基金项目] 河北省自然科学基金面上项目(E2020208054);石家庄市科学技术研究与发展计划项目(201240163A);天津市科技计划项目(18ZXSZSF00170)

磷是水体环境中不可或缺的常量营养素,但全球每年经污水排放的高达 13 万 t 的磷又造成了水体的富营养化,加剧了生态系统退化^[1]。我国污水处理厂的处理能力和水平不一,部分地区存在磷超标排放问题,且对某些地区来说,即便外排水达到污水排放一级 A 标准($TP \leq 0.5 \text{ mg/L}$),仍存在水体污染的潜在风险^[2]。

吸附法除磷是一种环境友好、经济高效的技术,其可利用具有较高比表面积和丰富孔隙结构的固体材料通过物理吸附或化学吸附对水体中的磷酸盐进行去除^[3-4]。生物炭是一种富碳材料,可通过在厌氧或缺氧条件下对不同类型的生物质进行热处理而产生^[5-6],具有高比表面积、高孔隙率、稳定的碳结构、丰富的含氧官能团等特点^[7]。近年来,通过热解方式制备生物炭成为菌渣处置的热点^[8-9]。青霉素菌渣是青霉菌在生物发酵过程中产生的残余物,含有大量粗蛋白、粗纤维及粗脂肪等有机物质。以青霉素菌渣为原料制备的生物炭具有高比表面积、丰富的官能团,并且无抗生素残留,对有机污染物与重金属离子等表现出优良的吸附效果^[10]。但生物炭表面通常呈负电性,活性位点有限,因此对磷酸盐等阴离子吸附性能较差,通过改性可以改善其对磷酸盐的吸附表现^[11]。Fe、Al、Ca、Mg 是常用的生物炭改性剂,但近年来研究者发现氧化锆可通过配体交换机制有效去除磷酸盐^[12],这成为目前磷吸附剂研究的热点之一^[13]。相关研究表明,较之单一金属元素改性,铁、锆共改性下的生物炭对磷酸盐的吸附效果更佳,其既避免了氧化锆的团聚,提供了更多吸附位点,也降低了单一锆改性成本,并保持了改性生物炭的磷酸盐吸附性能与结构稳定性^[14-16]。

本研究以青霉素菌渣作为原料制备生物炭,首先通过碳酸钾溶液浸渍青霉素菌渣进行预活化,经限氧热解、盐酸酸洗制备高孔隙活性生物炭,然后以共沉淀法在活性生物炭上负载铁、锆金属得到改性生物炭,最后通过一系列表征手段研究该改性生物炭的结构特性及铁、锆离子负载情况,并通过吸附实验测试该改性生物炭的磷酸盐吸附性能,分析探讨该改性生物炭对磷酸盐的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 实验原料

磷酸二氢钾、无水碳酸钾、三氯化铁、氯化氧化锆、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯,购自天津永大化学试剂有限公司。化学品溶液均用去离子水配制。

用磷酸二氢钾配制 PO_4^{3-} -P 质量浓度为 100 mg/L 的磷酸盐溶液,再按具体实验需求稀释至不同浓度。

青霉素菌渣取自石家庄市华北制药集团,其呈深黄色,含有大量的粗蛋白、粗纤维及粗脂肪等有机物质,含水率 80% 左右。其被取回后经 80 °C 鼓风干燥箱烘干至恒重,随后粉碎过 60 目(0.25 mm)筛,在干燥器中保存备用。

1.2 改性生物炭的制备

1.2.1 高孔隙菌渣生物炭的制备

将青霉素菌渣和碳酸钾活化剂以质量比 1:1 添加至烧杯,加入去离子水,放于磁力搅拌器上搅拌 2 h,搅拌结束后放于离心机去除液体,将所得固体置于 110 °C 烘箱中烘干,得到预活化的菌渣。将预活化的菌渣置于石英舟中,放置在管式炉内,在氮气氛围下以 10 °C/min 升温至 600 °C,并在此温度下保持 2 h,待反应结束产物冷却至室温后,用 3 mol/L 盐酸浸泡,离心分离,所得固体用去离子水清洗至中性并烘干,得到高孔隙菌渣生物炭 HBC。

1.2.2 铁、锆改性生物炭的制备

将氯化氧化锆和三氯化铁以锆、铁离子物质的量比 7:3、总浓度为 0.1 mol/L,加入到 200 mL 去离子水中,充分混合后,再加入 2 g HBC,在磁力搅拌器上搅拌 1 h,然后逐滴加入 1 mol/L NaOH 溶液调整 pH 至 10,继续搅拌 1 h,停止搅拌后静置 30 min,过滤后用去离子水反复洗涤所得固体至上清液为中性,将清洗后固体放于 110 °C 烘箱中烘干,得到铁、锆改性生物炭 ZrFe-HBC。

1.3 吸附实验

1.3.1 初始 pH 对 ZrFe-HBC 吸附磷酸盐的影响

称取 0.05 g ZrFe-HBC 于锥形瓶中,加入 20 mL PO_4^{3-} -P 初始质量浓度为 100 mg/L 的磷酸盐溶液,调节初始 pH 为 2~12,在 25 °C、200 r/min 条件下恒温振荡 24 h,过 0.45 μm 滤膜,测定滤液中的 PO_4^{3-} -P。

1.3.2 吸附动力学

称取 0.1 g ZrFe-HBC 于锥形瓶中,加入 30 mL PO_4^{3-} -P 初始质量浓度为 100 mg/L 的磷酸盐溶液(pH=7),在 25 °C、200 r/min 条件下恒温振荡至预定时间点,过 0.45 μm 滤膜,测定滤液中的 PO_4^{3-} -P。

1.3.3 吸附等温线与吸附热力学

称取 0.1 g ZrFe-HBC 于锥形瓶中,加入 30 mL 一系列不同初始质量浓度(1~100 mg/L,以 P 计)的磷酸盐溶液(pH=7),分别在 25、35、45 °C 温度条件下,以 200 r/min 恒温振荡 24 h,过 0.45 μm 滤膜,测定各滤液中的 PO_4^{3-} -P。

1.3.4 共存阴离子对吸附磷酸盐的影响

取4组锥形瓶,每组各3个,各称取0.05 g ZrFe-HBC于锥形瓶中,加入20 mL $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 初始质量浓度为100 mg/L的磷酸盐溶液($\text{pH}=7$)。向4组锥形瓶分别添加 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 ,每组各锥形瓶中溶液的 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的质量浓度分别为0、10、100 mg/L,在25℃、200 r/min条件下恒温振荡24 h,过0.45 μm 滤膜,测定滤液中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 。

1.3.5 循环再生实验

称取0.1 g吸附饱和的ZrFe-HBC,置于50 mL浓度分别为0.1、0.5、1 mol/L的 NaOH 、 NaCl 、 HCl 溶液中,在25℃、200 r/min条件下恒温振荡24 h,过0.45 μm 滤膜,测定滤液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 并计算脱附量。

之后称取0.1 g解吸后的ZrFe-HBC于锥形瓶中,在相同条件下进行吸附-脱附循环实验。

2 结果与讨论

2.1 改性生物炭的磷酸盐吸附量与表征

经实验测定,改性前的HBC对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的饱和吸附容量为2.83 mg/g,改性后的ZrFe-HBC饱和吸附容量达到18.26 mg/g,磷酸盐吸附量增大了6倍以上,这得益于铁、锆离子对磷酸盐的亲合力与HBC的高孔隙结构特征。表1列出了已报道的部分改性生物炭对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附效果,可以看出,不同生物炭原料与改性方法会导致吸附容量的差异,相对来讲,ZrFe-HBC的磷酸盐吸附性能较优。

表1 不同改性生物炭对磷酸盐的吸附效果
Table 1 Adsorption effect of phosphate on different modified biochar

样品	生物炭原料	改性方法	吸附容量(以P计)/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
HBC	青霉素菌渣	—	2.83	—
ZrFe-HBC	青霉素菌渣	Zr、Fe共沉淀	18.26	—
Zr-BC	玉米秸秆	Zr浸渍-热解	12.17	[17]
MBC	菖蒲	FeSO_4 浸渍-热解	24.62	[18]
污泥生物炭	污水污泥、粉煤灰	ZnCl_2 浸渍-热解	9.62	[19]
Mg-BC	玉米芯	Mg浸渍-热解	17.10	[20]
BMC600	花生壳	共沉淀负载 Fe_3O_4	2.91	[21]

通过 N_2 吸附-脱附实验对改性前后的生物炭进行表征,结果见表2。

表2 改性前后生物炭的孔隙结构
Table 2 Biochar pore structure before and after modification

样品	总比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
HBC	991.39	901.45	0.435	1.757
ZrFe-HBC	695.89	507.48	0.335	1.928

如表2所示,制备所得HBC具有较高比表面积,高于一般生物质活性炭^[22]的值。其平均孔径为1.757 nm,微孔比表面积占据HBC总比表面积的90.2%,属于微孔生物炭,是良好的吸附剂载体。通过共沉淀法对HBC进行金属负载改性后,ZrFe-HBC总比表面积与孔容均有所减少,微孔比表面积减少量较大,平均孔径增加至1.928 nm,这是由于金属氧化物的负载使得生物炭的孔隙结构发生了改变,部分微孔堵塞,导致微孔数量减少,介孔与大孔的比表面积相对增加,因此平均孔径有所增加,但改性生物炭仍属于微孔生物炭。此结果说明铁、锆氧化物已成功负载于生物炭的表面与孔隙之上,但因氧化物会堵塞部分微孔,使得微孔比表面积大幅度减

少,一定程度上减少了吸附质可接触到的吸附位点。对吸附前后的ZrFe-HBC进行SEM和EDS表征,结果分别见图1、图2。通过图1所示的扫描电镜进行观察,吸附前ZrFe-HBC具有发达孔隙结构,表面粗糙,附着有大量颗粒状物质。结合图2能谱分析,有质量分数为9.1%的Zr与8.3%的Fe在物质表面,因此该颗粒状物质可能为负载于生物炭表面之上的铁锆氧化物。该形态结构使得ZrFe-HBC具有较高的比表面积,同时为吸附提供了大量的位点。当吸附结束后,通过扫描电镜看到ZrFe-HBC表面粗糙程度下降,变得光滑,说明其吸附位点被磷酸盐占据,孔道内发生表面沉淀现象。能谱分析显示,ZrFe-HBC表面检测出了

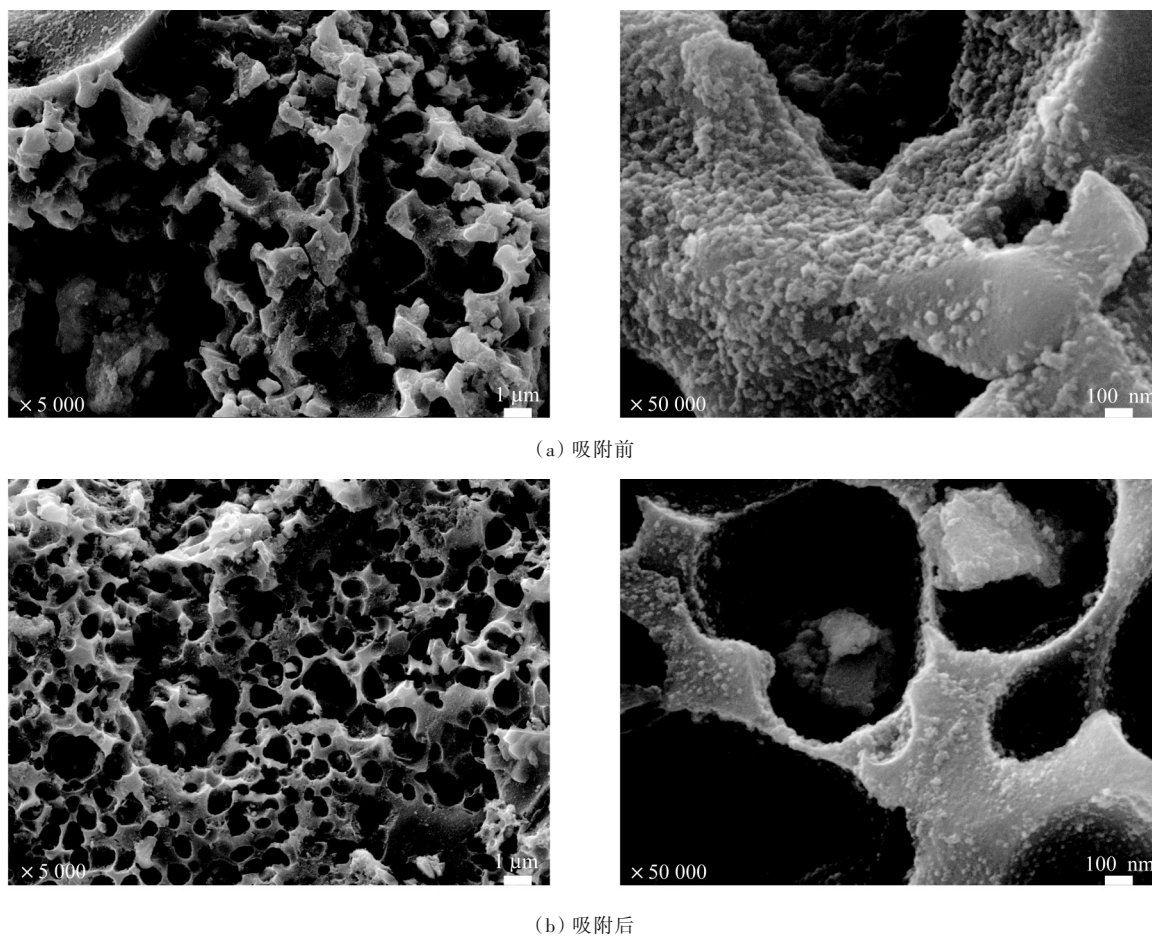


图1 吸附前后ZrFe-HBC的SEM

Fig. 1 SEM of ZrFe-HBC before and after adsorption

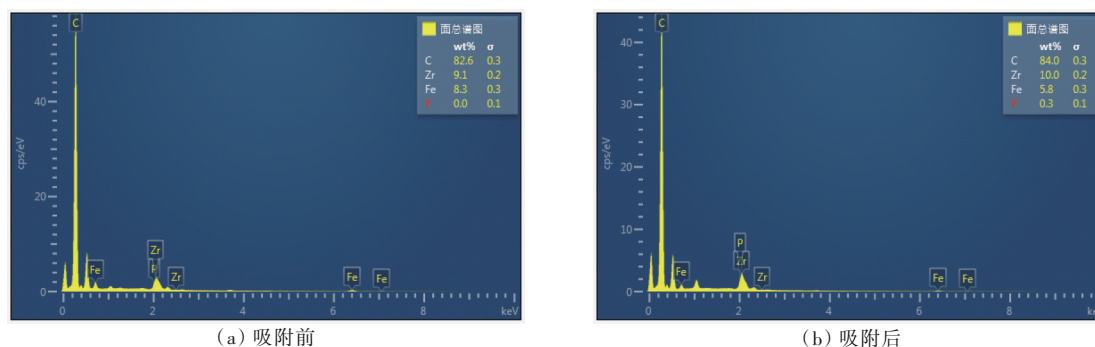


图2 吸附前后ZrFe-HBC的EDS

Fig. 2 EDS spectra of ZrFe-HBC before and after adsorption

P元素,这表明磷酸盐被成功地吸附在生物炭上。

通过FTIR分析吸附前后ZrFe-HBC官能团的变化,结果见图3。

由图3可知,ZrFe-HBC的FTIR谱图在3 366、1 600、1 322、468 cm^{-1} 处有明显的吸收峰。其中3 366、1 600 cm^{-1} 附近吸收峰分别对应—OH吸收峰、芳香环

中C=O吸收峰^[23],1 322 cm^{-1} 处为Zr—OH吸收峰^[24],468 cm^{-1} 处则与Fe—O和Zr—O有关^[25-26],说明ZrFe-HBC具有丰富的含氧官能团,并且Zr与Fe通过化学键以氧化物形式成功负载于HBC之上。当吸附结束后,3 366 cm^{-1} 与1 322 cm^{-1} 处吸收峰减弱并且有所偏移,说明以上含氧官能团发生了配体交换反应^[27]。468 cm^{-1}

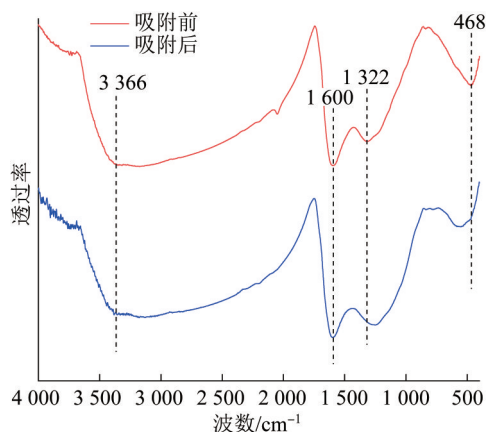


图3 吸附前后 ZrFe-HBC 的 FTIR

Fig. 3 FTIR spectra of ZrFe-HBC before and after adsorption

处吸收峰偏移至 561 cm^{-1} 处,出现了 O—P—O 的特征峰,说明 Zr—O、Fe—O 与磷酸盐发生化学反应,磷酸盐通过化学键被固定于 ZrFe-HBC 上^[28]。

2.2 改性生物炭吸附磷酸盐的影响因素

2.2.1 初始 pH

溶液 pH 一方面会改变磷酸盐在水溶液中的存在形式,另一方面决定了生物炭所带的表面电荷^[29]。不同初始 pH 对 ZrFe-HBC 吸附磷酸盐的影响见图 4。

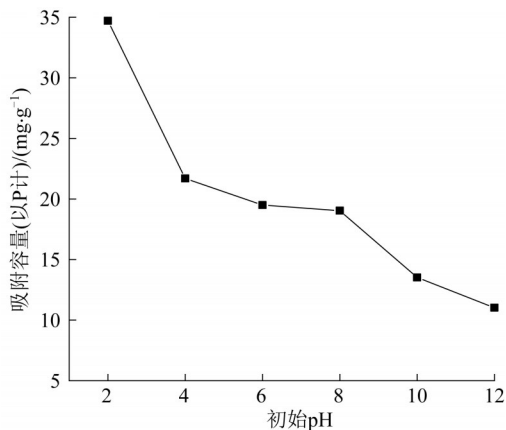


图4 初始 pH 对 ZrFe-HBC 吸附磷酸盐的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on phosphate adsorption by ZrFe-HBC

由图 4 可知,随着 pH 的增加,改性生物炭对磷酸盐的吸附量不断减小。根据文献[16]所描述的方法测量得到 ZrFe-HBC 的 pH_{pzc} 为 6.2。因此当 $\text{pH} < 6.2$ 时,ZrFe-HBC 表面质子化,带有大量正电荷,存在较强的静电吸附作用使得磷酸盐吸附量增大。当 $\text{pH} > 6.2$ 时,ZrFe-HBC 表面带负电荷则对磷酸盐产生静电排斥作用,使得磷酸盐的吸附量逐渐减小。另一方面,当 pH 在 4~8 时,吸附量较为稳定,说明 ZrFe-

HBC 对磷酸盐的吸附除静电吸附作用外,还存在着其他吸附机制。考虑到实际污水 pH 一般处于 5~8 范围内,因此该吸附剂对实际污水有较好的适应性。

2.2.2 共存阴离子

在实际污水中,存在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等阴离子,可能会与磷酸盐竞争吸附位点。因此本实验向污水中加入一定浓度的常见阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} ,探究共存阴离子对 ZrFe-HBC 吸附磷酸盐的影响,结果见图 5。

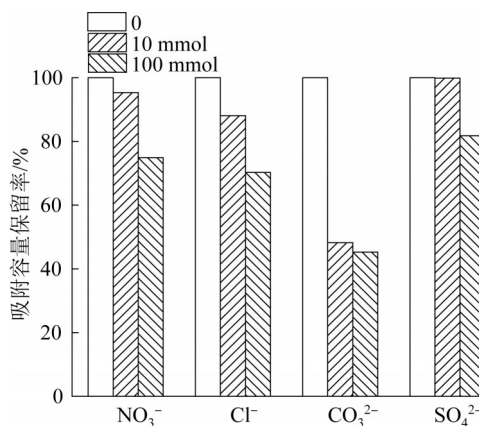


图5 共存阴离子对 ZrFe-HBC 吸附磷酸盐的影响

Fig. 5 Effect of coexist anions on phosphate adsorption by ZrFe-HBC

由图 5 可知, NO_3^- 、 Cl^- 与 SO_4^{2-} 会对 ZrFe-HBC 吸附磷酸盐产生一定影响,但在低浓度情况下其抑制作用不明显,这与桑倩倩等^[30]的报道相似;而 CO_3^{2-} 会对 ZrFe-HBC 的磷酸盐吸附产生严重抑制作用,这一方面可能是由于 CO_3^{2-} 的加入使得溶液 pH 增高,ZrFe-HBC 的静电排斥作用增强^[31],另一方面在于, CO_3^{2-} 与吸附剂表面的金属氧化物或氢氧化物通过配体交换形成了内球络合物,可与磷酸盐竞争 ZrFe-HBC 活性吸附位点^[32]。

2.3 吸附动力学研究

测定 ZrFe-HBC 对磷酸盐吸附量随时间的变化,并采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对其吸附行为进行拟合,研究 ZrFe-HBC 对磷酸盐的吸附动力学,拟合结果见图 6,拟合参数见表 3。

由图 6 可以看出,ZrFe-HBC 在前 120 min 内对磷酸盐进行快速吸附,吸附量达到了平衡吸附容量的 91%,随后吸附曲线变化趋之平缓,逐渐达到吸附平衡。这是因为在反应初期,较大的磷酸盐浓度差使得液-固传质推动力较大,磷酸盐被 ZrFe-HBC 上吸附位点快

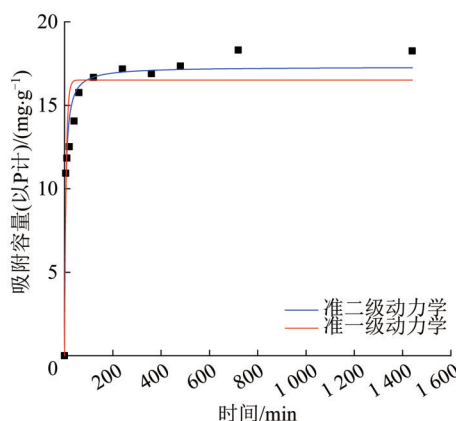


图6 ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附动力学拟合曲线

Fig. 6 Fitting curve of adsorption kinetics of phosphate on ZrFe-HBC

表3 ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附动力学参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters of phosphate on ZrFe-HBC

动力学模型	k	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
准一级动力学	0.1472 min^{-1}	16.512 3	0.886 0
准二级动力学	$0.0131 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	17.300 9	0.959 5

速吸附,随着时间的进行,溶液浓度逐渐减小,传质推动力也逐渐减小,ZrFe-HBC表面吸附位点也趋于饱和,吸附速率下降,最终达到吸附平衡。

由图6和表3可知,对于ZrFe-HBC的吸附行为,其准二级动力学模型的相关系数($R^2=0.9595$)大于准一级动力学模型的相关系数($R^2=0.8860$),准二级动力学模型能更好地描述ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附,说明ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附以化学吸附为主^[33]。

2.4 吸附等温线

吸附等温线用于描述吸附平衡时溶液浓度与吸附量的关系^[34]。为研究ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附等温线,采用Langmuir模型和Freundlich模型对数据进行拟合。拟合结果见图7,拟合参数见表4。

由图7可以看到,随着磷酸盐浓度的增加,ZrFe-HBC吸附位点与磷酸盐的接触概率增加,ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附量也随之增大^[35];随着温度的升高,ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附量逐渐增加,说明该吸附过程为吸热反应,温度升高有利于吸附反应的进行。从等温线模型拟合的结果看,各个温度下Freundlich模型的 R^2 均大于Langmuir模型的 R^2 ,Freundlich模型可以更好地描述ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附过程,说明ZrFe-HBC对磷的吸附倾向于多分子层吸附^[36]。同时Freundlich模型的 n 值反映了吸附进行的难易程

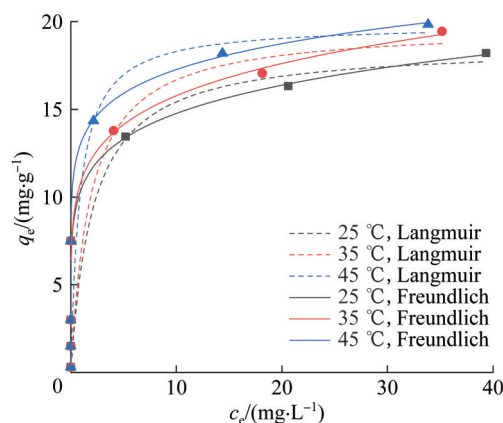


图7 等温吸附拟合曲线

Fig. 7 Isotherm adsorption fitting curve

表4 吸附等温线拟合参数

Table 4 Fitting parameters of adsorption isotherm

温度/ °C	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
25	18.652 4	0.478 8	0.889 0	0.149 3	10.469 9	0.995 4
35	19.729 3	0.546 5	0.843 6	0.158 9	10.942 0	0.984 2
45	19.858 5	1.175 9	0.931 8	0.118 2	13.156 0	0.994 7

度^[37],从表4中可以看到,随着温度的升高, $1/n$ 值不断减小,ZrFe-HBC的吸附性能逐渐增强。

2.5 吸附热力学研究

吸附热力学研究可以直观地判断吸附过程中的物化作用,其主要通过吉布斯自由能变化 ΔG° 、焓变 ΔH° 与熵变 ΔS° 体现。以 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 做图并进行线性拟合,结果见图8。

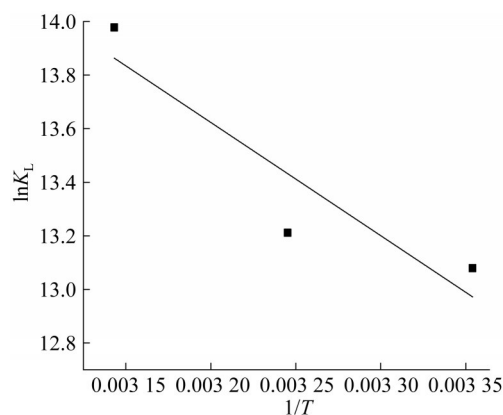


图8 热力学拟合曲线

Fig. 8 Thermodynamic fitting curve

由图8可知, $\ln K_L$ 对 $1/T$ 线性关系较好,根据直线斜率和截距计算出 $\Delta H^\circ=35.1466 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ=225.7334 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。由此得到各热力学参数,见表5。

表5 热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters			
T/K	$\Delta G^\theta/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\theta/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	-32.420 6		
308	-33.846 8	35.146 6	225.733 4
318	-36.972 0		

由表5可知,3个温度下 ΔG^θ 均小于0,说明ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附是自发进行的,且随着温度的升高 ΔG^θ 减小,反应愈发自发进行,吸附量越大,这与吸附等温实验的结果一致。 ΔH^θ 为35.146 6 kJ/mol,说明ZrFe-HBC吸附过程为吸热过程,温度升高有利于吸附的进行; $H^\theta > 20$ kJ/mol,说明吸附过程主要为化学吸附,这与动力学研究的结果一致。 $\Delta S^\theta > 0$,说明ZrFe-HBC对磷的吸附过程是熵增加过程^[38],磷酸盐与ZrFe-HBC有较强亲和力。

2.6 吸附机理

为了阐明ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附机理,对表征结果和吸附实验进行了综合分析。 N_2 吸附-脱附实验结果显示,ZrFe-HBC具有均匀的微孔结构,该结构使得水中磷酸盐迅速扩散到吸附剂的吸附位点,同时ZrFe-HBC附着的铁、锆氧化物可以通过静电吸附捕获磷酸盐。通过SEM-EDS观察吸附前后ZrFe-HBC表面结构发生的变化,可知ZrFe-HBC的表面由附着颗粒状物质的粗糙表面变为光滑的表面,同时也检测出磷元素的出现,说明ZrFe-HBC在吸附过程中发生了表面沉淀现象。FTIR分析显示,当吸附结束后ZrFe-HBC的含氧官能团的峰值发生偏移与减弱,同时Zr—O和Fe—O相关的峰值也出现了偏移,新的O—P—O官能团出现,说明部分磷酸盐与ZrFe-HBC发生了化学反应,主要为配体交换反应^[27-28]。结合吸附动力学和吸附热力学的分析结果可得,ZrFe-HBC对磷酸盐的吸附是以化学吸附为主导的非均匀表面上的多分子层吸附,因此配体交换作用可能是吸附过程的主要吸附机制。而初始pH对磷酸盐吸附量的影响表明,当 $\text{pH} < 5$ 时,磷酸盐吸附量迅速增大,静电吸附可能成为主要吸附机制。综合以上分析,ZrFe-HBC的吸附机理可以总结为由静电吸附、配体交换和表面沉淀共同作用下的多分子层吸附。

2.7 解吸与再生循环研究

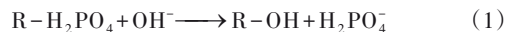
分别以不同浓度的NaOH、NaCl、HCl溶液为解吸液对吸附饱和的ZrFe-HBC进行解吸,结果见表6。

由表6可知,NaOH对ZrFe-HBC的解吸效果随

表6 不同浓度解吸液下 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的解吸量

Table 6 Desorption capacity of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in different concentrations of desorption solutions			
解吸液	解吸量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	1 mol/L	0.5 mol/L	0.1 mol/L
NaOH	16.84	10.59	10.17
NaCl	0.28	0.33	0.61
HCl	0.33	0.14	0.09

其浓度的增大而变好,而NaCl与HCl几乎无解吸效果。这可能与ZrFe-HBC对磷酸盐的静电吸附与配体交换作用有关,当大量 OH^- 存在时,溶液pH为碱性,ZrFe-HBC表面去质子化呈负电性,其与磷酸盐发生静电排斥作用,使得部分磷酸盐脱附^[14]。同时 OH^- 与ZrFe-HBC可再次发生配体交换反应将磷酸盐置换至溶液中^[16],其可能发生的反应方程式见式(1)。



因此推荐采用浓度为1 mol/L的NaOH溶液作为ZrFe-HBC的解吸液。

随后对ZrFe-HBC进行了5次循环再生实验,结果见图9。

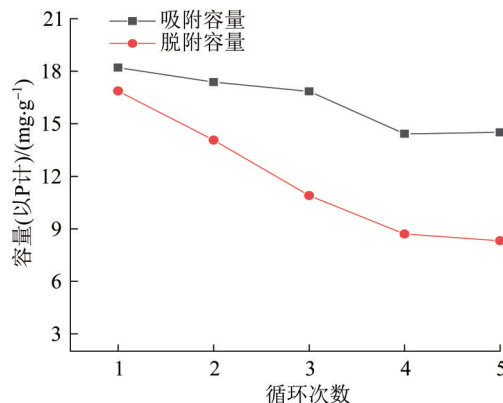


图9 循环再生对磷酸盐的吸附与解吸影响

Fig. 9 Effect of recycling on phosphate adsorption and desorption

由图9可知,ZrFe-HBC在第5次的循环再生实验中,吸附量仍保持原有吸附量的78%,并未出现明显损耗,表现出优秀的再生性能。但随着循环次数的增加,ZrFe-HBC的磷酸盐解吸量逐渐减少,直至第5次吸附后解吸量降至第1次解吸量的50%,因此推测,ZrFe-HBC在循环使用5次后吸附性能将急剧衰退,建议将循环次数控制在5次以内。

3 结论

经过 K_2CO_3 预活化、盐酸酸洗制备得到青霉菌渣生物炭,之后采用共沉淀法在其表面负载铁、锆离子制备得到新型除磷吸附剂ZrFe-HBC,对其吸

附特性及吸附机理进行研究,得到如下结论:

(1) ZrFe-HBC 对磷酸盐的吸附过程受 pH 影响,在 pH 为 4~8 时吸附量保持稳定;高浓度阴离子会与溶液中磷酸盐竞争 ZrFe-HBC 的吸附位点而影响 ZrFe-HBC 对磷酸盐的吸附,其中 CO_3^{2-} 的影响较大。

(2) ZrFe-HBC 对磷酸盐的吸附过程符合准二级动力学与 Freundlich 模型,吸附过程为多分子层的化学吸附。结合表征与吸附实验结果分析 ZrFe-HBC 对磷酸盐的吸附机理,得到其主要的吸附机理包括静电吸附、配体交换和表面沉淀作用。

(3) 浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液适用于对 ZrFe-HBC 的解吸。经过 5 次吸附-脱附循环, ZrFe-HBC 仍保持原有吸附容量的 78%。

参考文献

- [1] WILFERT P, KUMAR P S, KORVING L, et al. The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(16): 9400-9414.
- [2] 谢禹, 陈仁杰, 陶正凯, 等. 生活污水强化除磷技术研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(3): 821-824.
XIE Yu, CHEN Renjie, TAO Zhengkai, et al. Progress in enhanced phosphorus removal from sanitary sewage [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(3): 821-824.
- [3] 唐朝春, 刘名, 陈惠民, 等. 吸附除磷技术的研究进展[J]. *水处理技术*, 2014, 40(9): 1-7.
TANG Chaochun, LIU Ming, CHEN Huimin, et al. Research progress of phosphorus removal from wastewater by adsorption technology [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(9): 1-7.
- [4] 徐丽, 徐子祥. 沸石的改性工艺及其吸附除磷特性研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(9): 135-139.
XU Li, XU Zixiang. Modification process of zeolite and its phosphorus adsorption characteristics [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(9): 135-139.
- [5] 吕淑清, 田双超, 李鹤超, 等. 固体废弃物吸附除磷研究现状[J]. *工业水处理*, 2020, 40(5): 1-7.
LÜ Shuqing, TIAN Shuangchao, LI Hechao, et al. Research status of phosphorus removal by solid waste adsorption [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(5): 1-7.
- [6] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [7] TAN Xiaofei, LIU Shaobo, LIU Yunguo, et al. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage [J]. *Biore-source Technology*, 2017, 227: 359-372.
- [8] 钟为章, 杨珂, 洪晨, 等. 沉淀法分离青霉素菌渣中蛋白质工艺的优化[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 2027-2036.
ZHONG Weizhang, YANG Ke, HONG Chen, et al. Proteins from penicillin residue were isolated by trichloroacetic acid precipitation method [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(6): 2027-2036.
- [9] 陈黎, 孔祥生, 刘秋新, 等. 抗生素菌渣生物炭的制备及特性[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(6): 128-133.
CHEN Li, KONG Xiangsheng, LIU Qiuxin, et al. Preparation and characteristics of biochars produced from antibiotic bacterial residues [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(6): 128-133.
- [10] 王秋菊. 抗生素菌渣与污泥热解资源化利用效能与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
WANG Qiuju. Research on the efficiencies and mechanisms of antibiotic residues and sludge pyrolysis for resource utilization [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [11] 翟祖峰, 邓建绵, 李国亭. 吸附除磷技术研究进展[J]. *科技创新与应用*, 2019(5): 117-119.
ZHAI Zufeng, DENG Jianmian, LI Guoting. Research progress of adsorption phosphorus removal technology [J]. *Technology Innovation and Application*, 2019(5): 117-119.
- [12] WANG Zhe, XING Mingchao, FANG Wenkan, et al. One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 67-77.
- [13] WANG Wenjuan, ZHANG Haipeng, ZHANG Ling, et al. Adsorptive removal of phosphate by magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{ZrO}_2$ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 469: 100-106.
- [14] XIONG Weiping, TONG Jing, YANG Zhaohui, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 493: 17-23.
- [15] 童婧, 杨朝晖, 曾光明, 等. 钴、铁氧化物改性活性炭纤维的制备及其除磷性能[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 2881-2888.
TONG Jing, YANG Zhaohui, ZENG Guangming, et al. Preparation of hydroxyl-iron-zirconium modified activated carbon fiber and its phosphate removal performance [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(6): 2881-2888.
- [16] 郑宁捷. 钴铁改性芦苇生物炭吸附水体中磷的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018.
ZHENG Ningjie. The study on removing phosphorus in water by Fe/Zr-modified reed biochar [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2018.
- [17] 敖涵婷, 曹威, 阚晋, 等. 载钴玉米秸秆生物炭的结构表征及磷吸附效果[J]. *华侨大学学报: 自然科学版*, 2018, 39(6): 851-858.
AO Hanting, CAO Wei, KAN Jin, et al. Structural characterization and phosphorus adsorption of zirconium-loaded corn stalk biochar [J]. *Journal of Huaqiao University: Natural Science*, 2018, 39(6): 851-858.
- [18] 王烽圣, 许晓毅, 时和敏, 等. Fe^{2+} 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 Fe^{2+} modified calamus biochar and its adsorption characteristics

- towards phosphorus from aqueous solutions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3493-3503.
- [19] 梁宁,莫福金,周街荣,等. 污泥生物炭制备及其对磷的吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(6): 174-179.
- LIANG Ning, MO Fujin, ZHOU Jierong, et al. Study on preparation of sludge biochar and its adsorption performance for phosphorus[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(6): 174-179.
- [20] 邓玉,刘斌,晏琪涵,等. 一步法制备Mg改性玉米芯生物炭吸附磷酸盐研究[J]. 水处理技术, 2021, 47(4): 35-39.
- DENG Yu, LIU Bin, YAN Qihan, et al. Adsorption of phosphate on Mg modified corn cob biochar prepared by one-step method[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(4): 35-39.
- [21] 万霞,梅昌良,何俐臻,等. 磁性生物炭的制备、表征及对磷的吸附特性[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(3): 1069-1075.
- WAN Xia, MEI Changgen, HE Lizhen, et al. On the synthesis, characterization and phosphate removal of the biocharbased magnetic composites[J]. Journal of Safety and Environment, 2017, 17(3): 1069-1075.
- [22] 朱留凯,吕莹鸽,种元辉,等. 生物质活性炭的改性方法研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(7): 1900-1904.
- ZHU Liukai, CHANG Yingge, CHONG Yuanhui, et al. Research progress in modification methods of biochar[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(7): 1900-1904.
- [23] 邹意义,袁怡,沈涛,等. FeCl₃改性污泥生物炭对水中吡虫啉的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(9): 3478-3486.
- ZOU Yiyi, YUAN Yi, SHEN Tao, et al. Study on the adsorptive performance of imidacloprid from aqueous solution by FeCl₃ modified biochar derived from sludge[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(9): 3478-3486.
- [24] CUI H, LI Q, GAO S, et al. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(4): 1418-1427.
- [25] DA OUYANG, YAN Jingchun, QIAN Linbo, et al. Degradation of 1,4-dioxane by biochar supported nano magnetite particles activating persulfate[J]. Chemosphere, 2017, 184: 609-617.
- [26] 敖涵婷. 锆改性柚子皮生物炭吸附硫酸根的性能及机理研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
- AO Hanting. Performance and mechanism of sulfate adsorption by zirconium-modified pomelo peel biochar[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020.
- [27] 罗元,谢坤,张克强,等. 生物炭及其金属改性材料脱除水体磷酸盐研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2175-2186.
- LUO Yuan, XIE Kun, ZHANG Keqiang, et al. Research progress on removal of phosphate from aqueous solution by biochar and its metal modified materials[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(8): 2175-2186.
- [28] 曾凤美,孙丰文,孙恩惠,等. Fe₂O₃/PC功能化复合多孔炭材料的制备及除磷机理[J]. 环境科学学报, 2021, 41(9): 3487-3496.
- ZENG Fengmei, SUN Fengwen, SUN Enhui, et al. Fabrication of Fe₂O₃/PC functionalized biochar composites for phosphate removal from wastewater: Adsorption properties and mechanism[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(9): 3487-3496.
- [29] 宋小宝,何世颖,冯彦房,等. 载钨磁性水热生物炭的制备及其除磷性能[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 773-783.
- SONG Xiaobao, HE Shiying, FENG Yanfang, et al. Fabrication of La-MHTC composites for phosphate removal: Adsorption behavior and mechanism[J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 773-783.
- [30] 桑倩倩,王芳君,赵元添,等. 铁硫改性生物炭去除水中的磷[J]. 环境科学, 2021, 42(5): 2313-2323.
- SANG Qianqian, WANG Fangjun, ZHAO Yuantian, et al. Application of iron and sulfate-modified biochar in phosphorus removal from water[J]. Environmental Science, 2021, 42(5): 2313-2323.
- [31] 王光泽,曾薇,李帅帅. 钪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.
- WANG Guangze, ZENG Wei, LI Shuaishuai. Adsorption characteristics of phosphate on cerium modified water hyacinth biochar[J]. Environmental Science, 2021, 42(10): 4815-4825.
- [32] SAADAT S, RAEI E, TALEBBEYDOKHTI N. Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: Comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 225: 75-83.
- [33] YIN Qianqian, REN Huaipu, WANG Ruikun, et al. Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content[J]. Science of the Total Environment, 2018, 631/632: 895-903.
- [34] 王盛华,朱丹晨,邵敬爱,等. MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4987-4995.
- WANG Shenghua, ZHU Danchen, SHAO Jingai, et al. Preparation of MgO modified lotus shell biochar and its phosphorus adsorption characteristics[J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 4987-4995.
- [35] 孙婷婷,高菲,林莉,等. 复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 784-791.
- SUN Tingting, GAO Fei, LIN Li, et al. Adsorption of low-concentration phosphorus from water by composite metal modified biochar[J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 784-791.
- [36] 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.
- LI Anyu, LI Shuangli, YU Bige, et al. Adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus by magnesium impregnated biochar: Preparation optimization and adsorption mechanism[J]. CIESC Journal, 2020, 71(4): 1683-1695.
- [37] WAN S, WANG Shengsen, LI Yuncong, et al. Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 47: 246-253.
- [38] LI Yiming, WANG Shuangyan, ZHANG Yong, et al. Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 247: 171-181.
- [作者简介] 刘艳芳(1984—), 副教授, 博士. E-mail: lyftry@126.com. 通讯作者: 李再兴, 教授, 博士. E-mail: li_zaixing@163.com.
- [收稿日期] 2022-08-10(修改稿)