



金属改性生物炭及其去除水中氮、磷的研究进展

苏浩杰^{1,2}, 吴俊峰², 王召东², 成先雄¹

(1. 江西理工大学土木与测绘工程学院, 江西赣州 341000;

2. 河南城建学院河南省水体污染防治与修复重点实验室, 河南平顶山 467036)

[摘要] 由氮和磷引起的水体富营养化问题日益加重, 急需解决。生物炭是一种廉价易得的吸附材料, 可用于对水中污染物的吸附去除。但原始生物炭对水中氮和磷的去除效果不尽人意, 往往使用在生物炭上负载金属阳离子的改性方法以提高生物炭对氮、磷的去除效果。简述了金属改性生物炭的制备方法, 包括溶液浸渍法、共沉淀法、电化学复合改性法、造粒法等。总结了金属改性生物炭对水中氮和磷的去除机理, 分析了金属改性生物炭比表面积、水溶液 pH、吸附剂投加量、共存离子、吸附时间等因素对氮、磷去除效果的影响, 并指出了各机理和影响因素研究的不足之处。除此之外, 归纳了现阶段对吸附氮、磷污染物后的金属改性生物炭的洗脱和直接利用方法等的研究成果, 并在这些研究的基础上提出了该领域目前面临的问题和未来的发展方向。

[关键词] 生物炭; 吸附机理; 影响因素; 洗脱

[中图分类号] X703; TQ424 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0046-10

Research progress of metal-modified biochar and its removal of nitrogen and phosphorus in water

SU Haojie^{1,2}, WU Junfeng², WANG Zhaodong², CHENG Xianxiong¹

(1. School of Architectural and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Henan Key Laboratory of Water Pollution Control and Rehabilitation Technology, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

Abstract: Water eutrophication caused by nitrogen and phosphorus is becoming more and more serious, which needs to be solved urgently. Biochar is a cheap and easily available adsorption material, which can be used for the removal of pollutants in water by adsorption. But the removal effect of raw biochar on nitrogen and phosphorus in water is not satisfactory, and the modification method of metal cation loaded on biochar is often used to improve the removal effect of nitrogen and phosphorus. In this paper, the preparation method of metal-modified biochar, including solution-impregnation, co-precipitation, electrochemical composite modification and granulation, were briefly described. The removal mechanisms of metal-modified biochar on nitrogen and phosphorus were summarized. The effects of specific surface area of biochar, pH of aqueous solution, dosage of adsorbent, coexisting ions and adsorption time on the removal of nitrogen and phosphorus were analyzed, and the shortcomings of the researches on mechanism and influencing factors were pointed out. In addition, the research results on the elution and direct utilization of metal-modified biochar after adsorption of nitrogen and phosphorus pollutants were summarized. Based on these, the present problems and future development prospects of the field were put forward.

Key words: biochar; adsorption mechanism; influence factor; elution

近年来,随着我国经济的快速发展,由农业上施加的农药和化肥、畜禽养殖以及农村生活垃圾所引起的面源污染问题愈发严重^[1]。过量的氮和磷进入

河流,导致水体中藻类大量繁殖,阻碍水体的复氧作用,从而引发水体富营养化,严重危害生态环境和人类健康^[2]。目前常用的脱氮除磷方法有生物法和物

[基金项目] 河南省高等学校重点科研项目(19A210008, 21B610002); 河南省科技攻关项目(212102310277)

理-化学法等。其中生物法多采用 AAO、氧化沟及 SBR 等较为成熟的工艺,在利用活性污泥去除水中氮的同时去除部分磷^[3-5]。物理-化学法以吸附法最为常见。吸附法是通过向废水中投加一定量的吸附剂来吸附去除水中氮和磷的一种方法^[6]。与活性污泥法相比,吸附法具有更多的适用场合、更加灵活的使用方式和更好的污染物去除效果^[7-8]。

生物炭是指以农田废弃物、动物粪便、农作物内核外壳以及废弃污泥等作为原材料,在无氧或者极少氧的条件下将其热解生成的富含碳的固体物质^[9]。由于生物质廉价易得且易于加工,所以生物炭成本较低,这是其越来越受到重视的原因之一。与此同时,生物炭还拥有稳定的结构、较大的比表面积及孔隙率和较多的表面官能团,正是这些特征使其成为了一种优良的吸附剂^[10]。除此之外,生物炭还具有高度可修饰性的特点,为进一步提高生物炭的吸附性能,研究人员针对特定污染物的去除对其进行了相应改性^[11-14],使其相较于原生物炭具有更大的比表面积和更多的表面官能团等^[15]。基于近

几年对改性生物炭去除水中氮和磷的研究现状,笔者对金属改性生物炭的制备方法及其去除氮和磷的机理进行了阐述,并对改性生物炭去除氮和磷的影响因素进行了综述,以期能为运用生物炭深度脱氮除磷以及污水中营养物质的资源化回收利用提供参考。

1 金属改性生物炭的制备

使用金属来改性生物炭会使原始生物炭在增加比表面积和表面官能团的同时,表面附着金属阳离子,增强与水中氮和磷的物理和化学反应,从而增强对氮、磷的去除性能^[16]。常用的改性方法包括溶液浸渍法和金属共沉淀法。如图 1 所示,溶液浸渍法是指生物质在金属离子溶液中充分浸渍之后经高温热解形成生物炭的一种方法,因为只需一次热解就可以得到改性后的生物炭,所以其又被称为一步热解法或一锅法。而金属共沉淀法相对来讲较为复杂,首先要先将生物质制成生物炭,之后将一定量的生物炭置入金属离子溶液中,滴加化学试剂使金属离子沉淀至生物炭上。

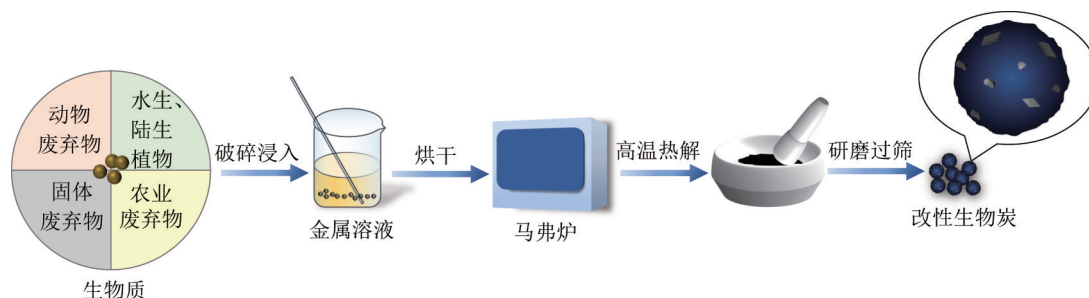


图 1 溶液浸渍法制备金属改性生物炭

Fig. 1 Preparation of metal-modified biochar by solution impregnation

除去这 2 种方法外,还有学者探索出了较为新颖的制备方法。K. JUNG 等^[17]使用一种被称为电化学复合改性(CEM)的新型方法制备了改性海藻生物炭,具体操作是将干燥的海藻浸泡在氯化镁溶液中,然后施加 20 V 电压 10 min 后对其进行热解,形态和化学分析结果表明,具有高度结晶结构的纳米氧化镁颗粒在聚乙烯-氧化镁/生物炭表面分散富集使其具有较好的磷吸附性能(最大吸附量可达 620 mg/g)。造粒是另一种常见的生物炭改性方式。如图 2 所示,将造粒与金属负载相结合可对生物炭进行改性以增强其吸附氮、磷的能力。Jing REN 等^[18]探索了颗粒化生物炭负载氧化铁的方法,其先将粉末状的

生物炭用聚四氟乙烯黏合成颗粒状,再使用化学沉淀的方法将氧化铁负载到生物炭颗粒上,所得产品能够较好地去除水中的磷酸盐。未来应在这些方法的基础上开发更为经济有效的金属改性生物炭制备方法。

在热解过程中,热解温度对生物炭的形成起着重要作用,其不仅影响改性生物炭表面性质,还影响其产率。在初始升温过程中,原料中的不饱和 C—C 键、内酯等结构被破坏,挥发性物质(H_2O 、 CO_2 、 CO 等)随即释放出来,生物炭的产率往往随着温度的升高而降低;但随着温度进一步升高,富碳化合物的释放减少,而碳含量较少的化合物持续释放,生物炭的

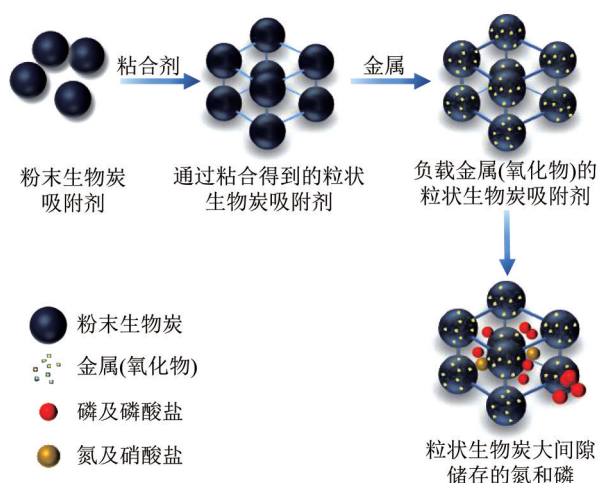


图2 生物炭造粒后负载金属吸附氮和磷

Fig. 2 Adsorption of nitrogen and phosphorus by biochar loaded metal after biochar granulation

固定碳含量增加^[12]。不同的热解温度对生物炭的结构组成有很大影响,从而可能影响生物炭的物理和化学性质。朱世殊等^[19]研究发现,400~600℃热解温度下制得的生物炭以无定形碳为主,表面含C—O与C—OOH结构,而当热解温度达700~900℃时,生物炭的比表面积大幅下降(由181.2 m²/g降到95.2 m²/g),其主体以无定形碳-芳香团簇的过渡态碳层为主,其中C=C和C=O含量较高。

2 金属改性生物炭对水中氮、磷的去除机理

目前在以炭材料去除氮和磷的研究中,大多水样中同时存在氮和磷。其中氮通常以NH₄⁺和NO₃⁻等形式存在,磷通常以PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻等形式存在。各离子所带电荷不同,故去除机理也不一样。一般来说,金属改性后的生物炭对氮的去除机

理有位点吸附、离子交换反应等,对磷的去除机理除位点吸附外,还有化学沉淀、静电引力、配体交换等^[20]。表1给出了相关机理研究的部分代表性成果,图3对各机理进行了示意。

2.1 吸附位点吸附

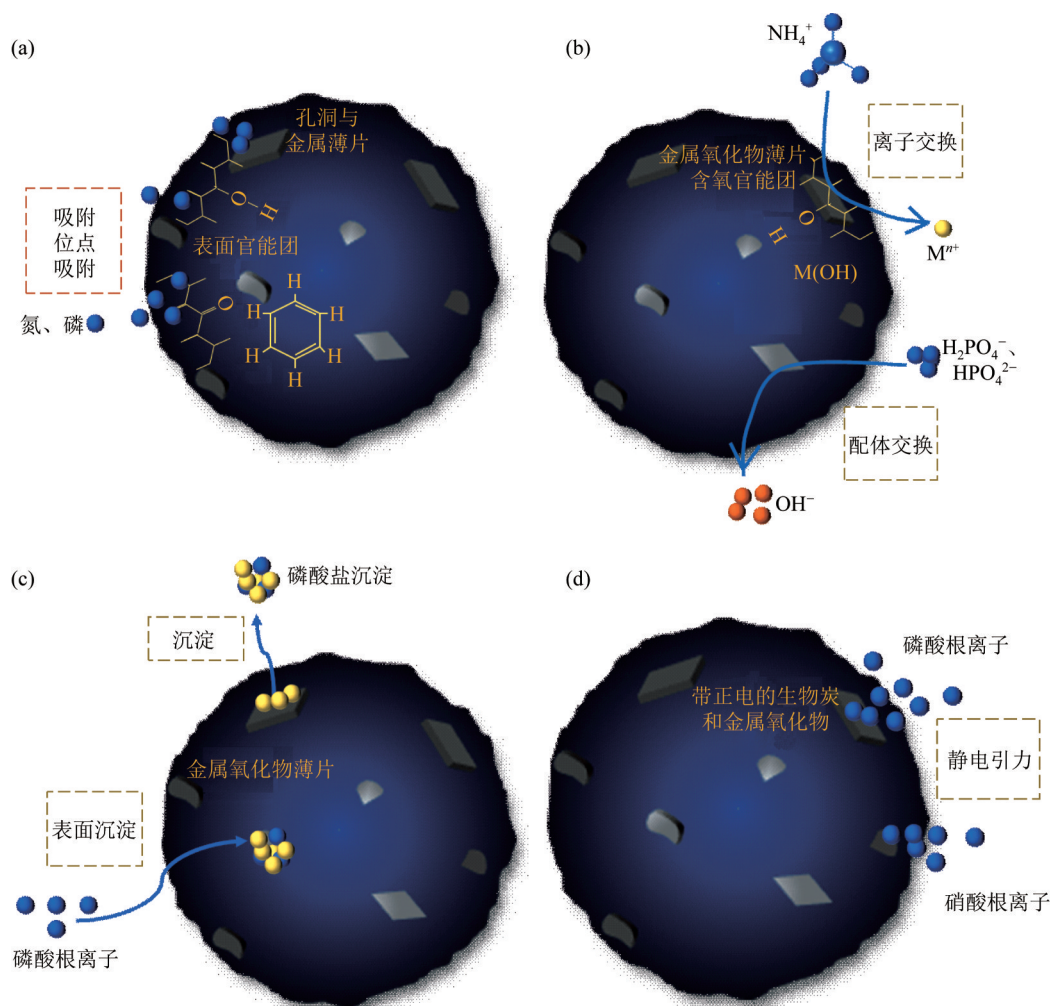
吸附位点包括生物炭的孔隙和表面官能团等,金属离子改性会使生物炭产生较大的比表面积、较高的孔隙率及大量的表面官能团,大多数情况下还会在生物炭上形成诸多的金属薄片以及发达的碳骨架和蜂窝结构等,使生物炭对水中氮和磷的吸附位点大大增加^[31][见图3(a)]。Ming ZHANG等^[32]以MgCl₂改性生物炭制备得到氧化镁-生物炭纳米复合材料,氧化镁颗粒在生物炭上以纳米薄片的形式存在,改性后的生物炭中孔占比极大提高,比表面积为253.4~346.5 m²/g,大大提高了其对氮和磷的吸附能力。Qianqian YIN等^[29]发现作为氧化镁和氧化铝前体的氯化镁和氯化铝水合物在生物质热解过程中可充当活化剂,在高温热解时水从水合物中释放出来,同时水合物还会释放出其他化合物(如氯化氢),这些物质的释放有利于改性生物炭高度发达的多孔结构的形成,所以镁铝改性后的生物炭比表面积和孔隙率显著提高,对铵、硝酸盐和磷酸盐的吸附量也大大增加。Zhanghong WANG等^[6]发现使用镧改性生物炭可显著提高其对水中NH₄⁺、NO₃⁻和PO₄³⁻的吸附能力。对NH₄⁺吸附性能的改善可能与镧改性后生物炭的酸性官能团(酚羟基和羧基)大量增加有关,而生物炭上增加的碱性官能团有利于提高其对NO₃⁻和PO₄³⁻的吸附。

虽然依靠吸附位点去除氮、磷速度较快,但吸附位点却极易饱和,不能获得较大的氮和磷去除量。

表1 金属改性生物炭去除水中氮和磷的相关机理研究成果

Table 1 Mechanism research achievements on nitrogen and phosphorus removal in water by metal-modified biochar

原料	改性材料	热解温度/℃	改性方法	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	去除机理	参考文献
甘蔗渣	Mg	550	浸渍法	NH ₄ ⁺ 22; 腐殖酸盐 247; PO ₄ ³⁻ 398	鸟粪石结晶作用、静电吸引、 π - π 键作用力	[21]
柏树锯末	Mg	600	浸渍法	磷酸盐 66.7	静电吸引、位点吸附	[22]
芦苇秸秆	Mg	600	浸渍法	NH ₄ ⁺ 30; PO ₄ ³⁻ 100	离子交换、静电吸引	[23]
杨树碎木片	Al	550	浸渍法	NO ₃ ⁻ 89.58; PO ₄ ³⁻ 57.49	PO ₄ ³⁻ 与金属氧化物之间通过弱化学键形成配合物、沉淀反应	[24]
木屑	Mg	600	浸渍法	氮 35.28; 磷 110.29	静电吸引、离子交换	[25]
蒲草植物	La	600	浸渍法	磷酸盐 36.06	配体交换、静电吸引、络合机制	[26]
玉米秸秆	Fe	550	浸渍法	氮 14; 磷 90	表面络合、共沉淀、静电吸引、离子交换	[27]
稻壳	La	800	共沉淀法	磷酸盐 45.62	静电吸引、离子交换	[28]
大豆秸秆	Mg和Al	500	浸渍法	NH ₄ ⁺ 0.70; NO ₃ ⁻ 40.63; PO ₄ ³⁻ 74.47	静电吸引、位点吸附	[29]
污泥	Fe	550	浸渍法	磷酸盐 111.0	静电吸引、配体交换	[30]



(a) 吸附位点吸附水中氮、磷;(b) 金属离子与氨氮之间的离子交换,与磷酸根离子之间的配体交换;
(c) 金属离子与磷酸根离子之间的沉淀反应;(d) 静电引力吸附水中氮、磷

图3 金属改性生物炭去除水中氮、磷的机理

Fig. 3 Mechanism of nitrogen and phosphorus removal in water by metal-modified biochar

想要进一步提高生物炭对氮、磷的吸附性能还要依赖经阳离子改性后生物炭所增加的静电引力和化学沉淀等作用。

2.2 离子交换及配体交换反应

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 是水中氮的主要存在形式之一。如图3(b)所示,金属离子和 NH_4^+ 在含氧官能团(如羧基和羟基)上的离子交换是金属改性生物炭去除水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的主要机制之一^[33]。Z. M. M. THANT等^[34]使用镁改性磨碎的咖啡豆(GCB)和棕榈树树干(PTT)生物炭得到了GCB-镁生物炭和PTT-镁生物炭,其分别可回收38.6%和54.8%的 NH_4^+ 。在此过程中,阳离子交换被认为是去除氨氮的主要机制之一。金属阳离子与 NH_4^+ 之间存在离子交换,交换后

进入水溶液中的金属离子又往往和磷酸盐形成沉淀,进一步促进吸附剂对水中氮和磷的去除。离子交换和化学沉淀的奇妙组合为改性生物炭去除水中氮和磷的研究提供了新思路。因离子交换效率很大程度上取决于污染物离子的大小和吸附剂的表面官能团,当离子交换是主要吸附机制时,阳离子交换容量就成为了影响吸附容量的重要因素。

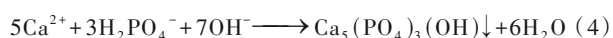
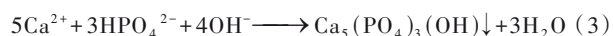
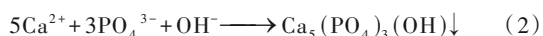
金属改性生物炭去除水中氮、磷过程中的交换反应除离子交换外,还包括配体交换等。带负电的 H_2PO_4^- 可与金属氢氧化物中的氢氧根离子发生配体交换反应[见图3(b)]^[33]。Qinyuan XU等^[26]在研究负载有镧的木质纤维素生物炭对于磷酸盐的吸附机理时,发现溶液中氢氧化物的含量在溶液初始pH接

近3时迅速增加,吸附完成后溶液pH较初始pH升高,这是由于镧/生物炭吸附剂上负载的羟基和磷酸盐之间发生配体交换,释放出了氢氧化物。因此,配体交换是影响镧/生物炭去除磷性能的主要因素之一。而Qi YANG等^[30]采用式(1)阐明了铁改性污泥生物炭表面羟基和未被活化的 H_2PO_4^- 之间的配体交换,并指出配体交换是去除水中磷的主要机理之一。

$$\text{MB}_3\text{-Fe-OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{MB}_3\text{-Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

2.3 化学沉淀

化学沉淀涉及固体产物的形成,往往发生在溶液中或者改性生物炭表面上[见图3(c)]。通过化学沉淀去除水中带负电的磷酸盐是可行的。溶液中部分金属阳离子会从生物炭中释放出来与磷酸根离子通过强化学键形成不溶性盐沉淀,如 MgHPO_4 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等^[35],从而去除磷酸盐。有研究证实,经镁改性的胡萝卜残渣生物炭对废水中磷的吸附率较高,最高吸附量达到138 mg/g,实验过程中, Mg^{2+} 与 H_2PO_4^- 发生化学反应生成了 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ^[36]。与此同时,在反应过程中,生物炭表面的金属氧化物会和水中的磷酸盐产生表面沉淀,这种表面化学沉淀同样被认为是去除水中磷的关键机制之一^[37]。Xiaoning LIU等^[38]使用蛋壳混合稻草秸秆制成了CaO-生物炭,掺入钙离子后的生物炭对水中磷酸盐的去除能力大大提升,最高吸附量达到231 mg/g,并且吸附磷酸盐后的生物炭可以用作缓释磷肥料,促进植物生长,其对磷酸盐的主要吸附机理是 Ca^{2+} 、 OH^- 与磷酸盐结合形成了羟基磷灰石(HAP)沉淀[式(2)~(4)]。K. HADDAD等^[22]通过实验得到了镁改性的柏树木屑生物炭,其在对水中磷的去除过程中形成了不溶性盐沉淀,吸附行为符合Langmuir模型,最大吸附量为66.7 mg/g。诸多实验报道证明了附着在生物炭上的金属离子会与水磷酸盐发生沉淀反应,极大地增强了吸附剂对水中磷的去除性能。作为去除磷的主要机制之一,沉淀通常与其他机制,如离子交换、静电引力和表面络合等协同作用,但是从动力学角度来讲,沉淀过程较其他作用机理进行得更快。



2.4 静电引力

水中氮的存在形式除了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 外,硝酸盐氮

($\text{NO}_3^-\text{-N}$)也不容忽视,而水溶液中的磷(PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-)大都是以阴离子的形式存在的,但是原始生物炭的表面一般带负电荷,不能与上述阴离子产生静电吸引作用,甚至有可能产生静电斥力,极大地影响了原始生物炭的吸附效果^[39]。如图3(d)所示,使用金属阳离子材料对生物炭进行改性,则可以显著提升其对氮、磷污染物的吸附能力。这是因为改性后生物炭表面含有的金属氢氧化物在低pH条件下很容易被质子化,导致生物炭带正电,之后与水中带负电的氮、磷产生静电引力作用,从而能将他们快速地吸附到生物炭表面,并储存在生物炭大量的孔隙之中^[40]。例如,Shaobo LIU等^[41]研究了经氯化钙预处理的苎麻茎和苎麻皮制备的含钙生物炭对磷的去除效率和机理,发现在较低的pH下,静电引力是吸附磷酸盐的主要机制,而在较高的pH下,沉淀和表面沉积作用主导磷的去除。Ronghua LI等^[42]使用镁和铁改性甘蔗渣生物炭得到了镁-磁性生物炭,该生物炭对磷酸盐具有较好的吸附效果,最大吸附量为121.25 mg/g,经XRD、FTIR等分析后发现,改性生物炭对磷静电引力的增强是其吸附性能提高的重要机理之一。如图4所示,改性过程中原始生物炭结构上的碳原子一般以2种方式被取代,分别是扶手形边缘取代和锯齿形边缘取代^[43]。Qianqian YIN等^[44]采用含色散校正的密度泛函理论方法(DFT-D3)研究了Mg/Ca离子改性生物炭对于 H_2PO_4^- 的吸附,实验发现改性后Mg/Ca离子取代了原始生物炭结构上的碳原子,表现出更好的 H_2PO_4^- 吸附性能。同时,金属吸附的吸附能高于边缘吸附的吸附能(金属吸附依靠静电作用,边缘吸附依靠共价键作用),可见,生物炭改性后存在的静电引力在整个吸附过程中起到了重要的作用,所以这种为生物炭引入阳离子的改性方式在对废水中氮、磷的去除方面显示出了良好的应用前景。

3 影响金属改性生物炭氮、磷去除效果的因素

研究金属改性生物炭去除污水中污染物的影响因素,可以获取生物炭吸附去除污染物的最佳条件。大量研究表明,影响改性生物炭对水中氮和磷吸附性能的因素主要有生物炭比表面积、溶液pH、吸附剂投加量、水溶液中其他共存离子、吸附时间等。

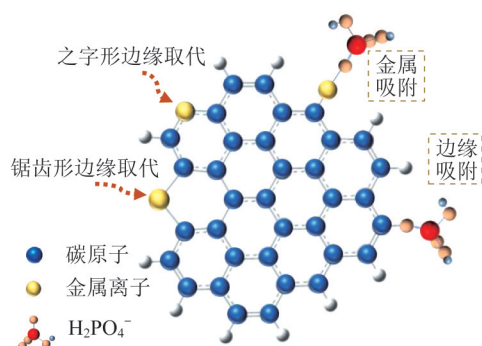


图4 金属离子取代生物炭结构上的碳原子后形成的金属吸附和边缘吸附

Fig. 4 Metal adsorption and edge adsorption formed after metal ions replaced carbon atoms on the structure of biochar

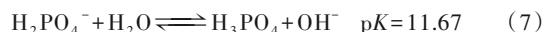
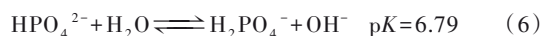
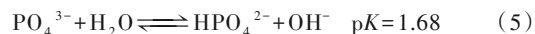
3.1 生物炭比表面积

生物炭的多孔结构和高比表面积有利于把氮和磷从水溶液吸附到生物炭表面^[45]。A. SALIMOVA等^[46]发现废弃海洋大型藻类生物炭对氮和磷的吸附能力与生物炭比表面积呈正相关。热解温度是影响生物炭比表面积的主要因素之一。在生物质热解生成生物炭的过程中,热解温度越高,产生的挥发性物质越多。这些挥发性物质通过生物质表面释放,使最终生成的生物炭产生大量的孔隙,显著增加生物炭的比表面积^[47]。另外,即使在同一温度下,不同的生物质前驱体制得的生物炭比表面积也不相同。这是因为生物质的固有组成,例如纤维素、半纤维素、木质素和无机物的含量等都对生物炭的性质有很大的影响^[12]。S. KIZITO等^[48]研究发现在相同的温度下制得的木源生物炭的比表面积远高于稻壳生物炭的,因为木材含有更多的纤维素和半纤维素,在高温热解(>500 °C)期间这些成分被还原为碳,所以木材生物炭中的固定碳含量更高,灰分更少,形成的炭比表面积更大。同时S. KIZITO等的研究还发现木质生物炭对 NH_4^+ 的吸附率达到73%,而同样条件下稻壳生物炭对 NH_4^+ 的吸附率仅为60%。除此之外,使用金属改性的生物炭通常比原始生物炭具有更大的比表面积和孔体积,提供了更多的吸附位点,从而促进了吸附材料对氮和磷的去除^[49]。

3.2 溶液pH

溶液pH是影响吸附剂在溶液中吸附能力的关键因素。溶液pH对水中磷的存在形式影响较大,随着pH的变化,磷酸盐通过式(5)~式(7)进行水解和电离,因此磷酸盐在不同的pH下会以不同的离子形

式存在: H_3PO_4 (pH<2.16)、 H_2PO_4^- (pH=2.16~7.21)、 HPO_4^{2-} (pH=7.21~12.31)和 PO_4^{3-} (pH>12.32)^[50]。在上述磷酸盐中, H_2PO_4^- 的吸附自由能较低,更容易被吸附在改性生物炭上,所以在溶液pH控制在2.16~7.21时更有利于磷的吸附^[51]。



溶液pH对水中的生物炭也有一定的影响,当溶液pH低于改性生物炭的零点电荷pH(pH_{pzc})时,生物炭表面被质子化,带有正电荷,与水中的硝酸盐和磷酸盐的静电引力增强,从而提高了生物炭吸附剂对硝酸盐和磷酸盐的吸附效果;而当水溶液pH高于改性生物炭的 pH_{pzc} 时,生物炭表面发生去质子化,往往带负电荷,这不利于吸附剂对水中氮和磷的吸附^[52]。此外,在碱性条件下,溶液中 OH^- 的量会随着溶液pH的增加而显著增加,大量的 OH^- 会与 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 产生吸附竞争,抢占生物炭吸附位点,从而降低生物炭对 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的吸附性能^[24]。

3.3 吸附剂投加量

在使用改性生物炭作为吸附剂去除水中氮、磷污染物的过程中,吸附剂投加量是影响吸附效果的重要因素之一。理论上,随着吸附剂投加量的增加,吸附位点也会增多,吸附效果会相应提高。但实际效果并非如此,研究表明,当生物炭的投加量达到阈值后,其吸附量随着投加量的增加而有极其微小的上升或者保持不变^[53]。M. K. SELIEM等^[54]使用MCM-41改性稻壳生物炭作为吸附剂,以25 mL的1 mmol/L Na_2HPO_4 溶液作为处理对象,通过将吸附剂投加质量从50 mg增加到250 mg来研究改性吸附剂的投加量对磷酸盐吸附效果的影响。结果发现,在吸附剂投加质量小于200 mg时,随着投加质量的增加吸附效果提升明显,但是当投加质量从200 mg继续增加到250 mg时,生物炭投加量增加对磷酸盐的去除量提高效果极小。大多数实验报道了相似的实验结果,但对具体原因并没进行深入研究,需要进一步的研究来解释产生这一结果的原因。

3.4 共存离子

水中存在多种多样的与氮和磷共存的阳离子和阴离子,如 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 等。一些共存离子尤其是阴离子会对氮和磷的吸附产生较大的影

响,例如碳酸盐的存在严重降低了改性后的生物炭对硝酸盐的吸附量,这是因为碳酸盐是电荷密度较高的阴离子,与改性生物炭的静电引力比硝酸盐强得多,从而更容易被吸附^[55]。Xiaoning LIU 等^[56]研究发现同样的竞争也发生在对磷酸盐的吸附过程中,当溶液中碳酸氢盐的浓度逐渐增加时,改性生物炭对磷酸盐的吸附性能呈明显下降趋势,这是因为溶液中碳酸氢盐电离产生的 CO_3^{2-} 与磷酸盐竞争吸附剂表面的活性位点而被优先吸附,使得磷酸盐的吸附量大大减少。还有报道称,以 K^+ 、 Ca^{2+} 等为代表的阳离子会促进改性生物炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附,但是需要注意的是,这些阳离子的存在会使得 NH_4^+ 的吸附被抑制^[57]。目前大多数实验只停留在对水中几种常见的共存阴离子的研究,极少数报道会把阳离子和少见的阴离子考虑在内,这对研究共存离子的影响来说是远远不够的。为了能够使改性后的生物炭大规模应用于去除水中氮、磷,还需加大对这方面的研究。

3.5 吸附时间

去除氮和磷的过程中,吸附时间对吸附速率以及吸附容量均有较大影响。当反应进行到一定时间后可能会导致污染物脱附,所以,通常会使用吸附动力学来研究吸附时间对吸附容量的影响以及达到吸附平衡的时间。一般来说,改性生物炭对氮和磷的去除量在最初的一段时间内迅速增加,之后去除速率逐渐减慢,直至达到平衡状态。各动力学模型已被应用于拟合反应过程,比如准一级、准二级动力学模型等。Yanhong JIANG 等^[37]研究发现改性生物炭在吸附的初始阶段(0~5 min)对 NH_4^+ -N 和 TP 吸附量快速地增加,之后的 5~240 min 内吸附速率急剧地减慢,在 240 min 后,吸附容量较之前没有显著变化。Qi YANG 等^[30]制备了铁改性污泥生物炭用于去除水中的磷。当初始磷酸盐质量浓度为 20 mg/L 时,前 60 min 出现了快速吸附现象,溶液中的磷在静电引力作用下被吸附在生物炭表面;60 min 后吸附速率减慢,此时离子交换作用占据主导。Qianqian YIN 等^[29]在研究中发现 NH_4^+ 的去除过程与颗粒内扩散模型非常吻合, NO_3^- 的去除则适用准二级模型,而准一级和准二级模型都可以有效地描述生物炭对 PO_4^{3-} 的吸附。此外,根据吸附时间和动力学信息也可以推测吸附装置的规模,这对研制出的吸附剂进行大规模工业化应用来说是至关重要的^[8]。

4 改性生物炭的洗脱与直接利用

4.1 洗脱

洗脱是研究最多的回收吸附物和再生吸附剂的方法。吸附剂在多个吸附-解吸过程中的稳定性和回收性对于降低氮、磷去除成本和提高吸附氮、磷后吸附材料的脱附效率至关重要。氢氧化钠对磷酸盐的解吸效率相较于氯化物和硫酸盐的解吸效率要高^[58]。K. W. JUNG 等^[51]观察到碱性条件有利于磷酸盐从铁酸镁/生物炭吸附剂中解吸,可用氢氧化钠溶液作为洗脱剂实现吸附剂的重复利用。在 100 mg/L 的初始磷酸盐质量浓度下,经 10 个循环后吸附材料仍可以保持对磷酸盐一定的去除水平(吸附量约 48.0 mg/g,去除率为 25%),同时铁酸镁/生物炭可以通过磁场被有效分离。由于吸附材料对氨氮的吸附几乎不涉及到化学反应,所以使用简便的方式即可洗脱被吸附的氨氮。例如 Lu ZHANG 等^[59]使用 Fe 改性的污泥残渣生物炭吸附水中 NH_4^+ ,使用无氨水对生物炭简单洗脱,经 3 次循环后改性生物炭对 NH_4^+ 的去除率仅降低了 16.3%。

4.2 直接利用

生物炭作为一种土壤改良剂,可增加土壤碳储量和改善土壤质量,已经被广泛应用于提高农作物生产力^[60]。改性生物炭不仅有较高的稳定性和氮、磷可回收性,而且由于其吸附磷酸盐和铵后富含养分而成为了一种潜在的农业肥料。Z. M. M. THANT 等^[34]的研究表明,使用镁浸渍生物炭去除氮和磷后,生物炭中重金属含量显著降低,得到的镁-生物炭-鸟粪石复合残料符合肥料指南并可用于商业用途。Ronghua LI 等^[42]制备的新型 MgO 改性磁性生物炭具有强磁分离能力,方便生物炭从水中分离,并且吸附磷后的生物炭显著地促进了植物生长,可作为磷基肥料的潜在替代品。生物炭保留的氮可被植物吸收,并有助于提高植物生物量,同时,接近中性 pH 的生物炭可减少氨挥发并促进土壤-植物系统中的植物生长^[61]。然而,对于吸附氮、磷后富氮、富磷材料的某些工业应用,例如制备医用羟基磷灰石,可能对回收产品纯度具有较高要求,这种情况下,就必须仔细选择磷源和回收产物的额外纯化步骤,因此会增加回收磷的成本。未来还需进一步开发对吸附氮、磷的生物炭的直接利用方式,尽可能地提高其利用率和适用范围,并保障其应用安全性。

5 结论与展望

改性生物炭在去除水中氮和磷方面有极大的优势和潜力。为生物炭引入阳离子促使其表面电荷发生改变,以增强对水中氮和磷的静电引力,从实际应用而言是一种极为有效的改性方法;在金属改性生物炭的制备过程中生物炭的比表面积会增大,从而增加吸附位点;同时负载在生物炭上的金属离子会与氮和磷发生沉淀和交换反应,进一步提升对氮、磷的去除效果。无论是金属离子的引入还是比表面积和官能团的增加,无论是物理吸附还是化学反应,本质上还是利用了氮和磷在水溶液中的存在形态。因此,探究水溶液pH的意义在于,它不仅极大的影响了氮和磷的存在形态,还会影响生物炭表面电荷的正负性,控制好溶液pH可以使吸附事半功倍。

目前,对金属改性生物炭去除水中氮、磷的研究仍然处在起步阶段,还存在诸多不足,如:(1)绝大多数的改性材料集中在镁、铁、铝和镧等金属方面,易引起二次污染,成本较高;(2)对吸附过程中共存离子的干扰研究不够广泛,大多只研究两三种常见阴离子,缺乏对共存阳离子干扰的探讨,以及在实际废水处理中的应用研究;(3)虽然多数报道对改性生物炭的最佳投加量做出研究,但并未对其机制进行详细阐述等。

针对金属改性生物炭去除水中氮、磷的研究,未来需在以下方面努力:(1)如何针对不同氮、磷污染程度的废水调节生物炭改性材料的投加量,去控制成本和节约资源;(2)探索废水中常见离子在吸附氮、磷的过程中起正或负影响的机理;(3)怎样有效地回收和利用生物炭上吸附的氮和磷,实现废物再利用;(4)对金属改性生物炭的毒性机理研究也应是今后去除水中氮和磷的重要研究方向之一。

参考文献

- [1] ZOU Lilin, LIU Yansui, WANG Yongsheng, et al. Assessment and analysis of agricultural non-point source pollution loads in China: 1978–2017[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 263: 110400.
- [2] 季鹏飞, 许海, 詹旭, 等. 长江中下游湖泊水体氮、磷比时空变化特征及其影响因素[J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4030–4041.
JI Pengfei, XU Hai, ZHAN Xu, et al. Spatial-temporal variations and driving of nitrogen and phosphorus ratios in lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9): 4030–4041.
- [3] XIE Beizhen, LIU Bojie, YI Yue, et al. Microbiological mechanism of the improved nitrogen and phosphorus removal by embedding microbial fuel cell in Anaerobic–Anoxic–Oxic wastewater treatment process[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 207: 109–117.
- [4] PENG Yongzhen, HOU Hongxun, WANG Shuying, et al. Nitrogen and phosphorus removal in pilot-scale anaerobic–anoxic oxidation ditch system[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4): 398–403.
- [5] WANG Fen, LU Shan, WEI Yanjie, et al. Characteristics of aerobic granule and nitrogen and phosphorus removal in a SBR[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 1223–1227.
- [6] WANG Zhanghong, GUO Haiyan, SHEN Fei, et al. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-})[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 646–653.
- [7] VIKRANT K, KIM K H, OK Y S, et al. Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 1242–1260.
- [8] YU Shujun, WANG Xiangxue, PANG Hongwei, et al. Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 343–360.
- [9] PAN Xuqin, GU Zhepei, CHEN Weiming, et al. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142104.
- [10] JEON C, SOLIS K L, AN H R, et al. Sustainable removal of $\text{Hg}(\text{II})$ by sulfur-modified pine-needle biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 122048.
- [11] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 836–851.
- [12] LIU Wujun, JIANG Hong, YU Hanqing. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12251–12285.
- [13] 鲁小娟, 田小平, 王磊. 不同原料生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附性能的差异性及其成因分析[J]. *化工环保*, 2019, 39(2): 196–201.
LU Xiaojuan, TIAN Xiaoping, WANG Lei. Different absorption abilities of biochars from different raw materials to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and their mechanisms[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2019, 39(2): 196–201.
- [14] 李佳霜, 冒国龙, 赵松炎, 等. 改性生物炭对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的吸附行为及机理[J]. *化工环保*, 2018, 38(5): 546–551.
LI Jiashuang, MAO Guolong, ZHAO Songyan, et al. Adsorption behavior and mechanism of modified biochar to $\text{Sb}(\text{III})$ [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2018, 38(5): 546–551.
- [15] SIZMUR T, FRESNO T, AKGÜL G, et al. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 34–47.
- [16] SHANG Hongru, LI Yinxue, LIU Jingyi, et al. Preparation of nitro-

- gen doped magnesium oxide modified biochar and its sorption efficiency of lead ions in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 314: 123708.
- [17] JUNG K W, AHN K H. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: Application of a novel combined electrochemical modification method[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 1029–1032.
- [18] REN Jing, LI Nan, LI Lei, 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.
- [19] 朱世殊. 改性芦苇生物炭对氧化还原反应去除水中污染物的强化机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- ZHU Shishu. The mechanisms of modified reed biochar-mediated redox reactions for water ecological remediation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [20] NOVAIS S V, ZENERO M D O, BARRETO M S C, et al. Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 825–835.
- [21] LI Ronghua, WANG J J, ZHOU Baoyue, et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 96–107.
- [22] HADDAD K, JELLALI S, JEGUIRIM M, et al. Investigations on phosphorus recovery from aqueous solutions by biochars derived from magnesium-pretreated cypress sawdust[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 216: 305–314.
- [23] GONG Yupeng, NI Zhiyi, XIONG Zhaozhao, et al. Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(9): 8326–8335.
- [24] 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.
- [25] 祝天宇, 卢泽玲, 刘月娥, 等. 镁改性生物炭制备条件对其氮、磷去除性能的影响[J]. *环境工程*, 2018, 36(1): 37–41.
- ZHU Tianyu, LU Zeling, LIU Yuee, et al. Effects of preparation conditions of Mg-modified biochar on the removal of ammonium and phosphate in wastewater[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(1): 37–41.
- [26] XU Qinyuan, CHEN Zhongbing, WU Zhengsong, et al. Novel lanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121600.
- [27] LI Min, ZHANG Zhongsheng, LI Zhe, et al. Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by FeCl_3 -impregnated biochar[J]. *Ecological Engineering*, 2020, 149: 105792.
- [28] 许润, 石程好, 唐倩, 等. 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1834–1841.
- XU Run, SHI Chenghao, TANG Qian, et al. Phosphate removal using rice husk biochars modified with lanthanum hydroxide[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4): 1834–1841.
- [29] YIN Qianqian, WANG Ruikun, ZHAO Zhenghui. 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.
- [30] YANG Qi, WANG Xiaolin, LUO Wei, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 537–544.
- [31] 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.
- [32] ZHANG Ming, GAO Bin, YAO Ying, 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.
- [33] YIN Qianqian, LIU Mengtian, REN Huaipu. Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109410.
- [34] THANT ZIN M M, KIM D J. Simultaneous recovery of phosphorus and nitrogen from sewage sludge ash and food wastewater as struvite by Mg-biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123704.
- [35] SHIN H, TIWARI D, KIM D J. Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101484.
- [36] DE CARVALHO EUFRÁSIO PINTO M, DAVID DA SILVA D, AMORIM GOMES A L, et al. Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 222: 36–46.
- [37] JIANG Yanhong, LI Anyu, DENG Hua, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 276: 183–189.
- [38] LIU Xiaoning, SHEN Feng, QI Xinhua. 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.
- [39] LI Ronghua, WANG J J, ZHOU Baoyue, 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.
- [40] LIAO Taiwan, LI Ting, SU Xiangde, et al. $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 207–213.
- [41] LIU Shaobo, TAN Xiaofei, LIU Yunguo, et al. Production of bio-

- chars from Ca impregnated ramie biomass [*Boehmeria nivea* (L.) *Gaud.*] and their phosphate removal potential[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(7): 5871-5880.
- [42] LI Ronghua, WANG J J, ZHOU Baoyue, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215: 209-214.
- [43] WANG Huazhe, GUO Wanqian, LIU Banghai, et al. Sludge-derived biochar as efficient persulfate activators: Sulfurization-induced electronic structure modulation and disparate nonradical mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279: 119361.
- [44] YIN Qianqian, LIU Mengtian, LI Yonghua, et al. Computational study of phosphate adsorption on Mg/Ca modified biochar structure in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 129374.
- [45] GHODSZAD L, REYHANITABAR A, MAGHSOODI M R, et al. Biochar affects the fate of phosphorus in soil and water: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131176.
- [46] SALIMOVA A, ZUO Jian'e, LIU Fenglin, et al. Ammonia and phosphorus removal from agricultural runoff using cash crop waste-derived biochars[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(3): 1-13.
- [47] NIDHEESH P V, GOPINATH A, RANJITH N, et al. Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126582.
- [48] KIZITO S, WU Shubiao, KIRUI W K, et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 102-112.
- [49] YUAN Jieming, WEN Yinghao, RUIZ G, et al. Enhanced phosphorus removal and recovery by metallic nanoparticles-modified biochar[J]. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2020, 5(3): 1-13.
- [50] WANG Zhijuan, MIAO Rongrong, NING Ping, et al. From wastes to functions: A paper mill sludge-based calcium-containing porous biochar adsorbent for phosphorus removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 593: 434-446.
- [51] JUNG K W, LEE S, LEE Y J. Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe_2O_4)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 751-759.
- [52] ZHENG Qin, YANG Lanfang, SONG Dali, et al. High adsorption capacity of Mg-Al-modified biochar for phosphate and its potential for phosphate interception in soil[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127469.
- [53] LUO Yuan, XIE Kun, FENG Yiyang, et al. Synthesis of a $\text{La}(\text{OH})_3$ nanorod/walnut shell biochar composite for reclaiming phosphate from aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125736.
- [54] SELEEM M K, KOMARNENI S, ABU KHADRA M R. Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 224: 51-57.
- [55] DIVBAND HAFSHEJANI L, HOOSHMAND A, NASERI A A, et al. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 95: 101-111.
- [56] LIU Xiaoning, SHEN Feng, SMITH Jr R L, et al. Black liquor-derived calcium-activated biochar for recovery of phosphate from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294: 122198.
- [57] XIA Peng, WANG Xuejing, WANG Xin, et al. Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO loaded diatomite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506: 220-227.
- [58] BACELO H, PINTOR A M A, SANTOS S C R, et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122566.
- [59] ZHANG Lu, DENG Feng, LIU Zhongkai, et al. Removal of ammonia nitrogen and phosphorus by biochar prepared from sludge residue after rusty scrap iron and reduced iron powder enhanced fermentation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 282: 111970.
- [60] DONG Yubing, WU Zhen, ZHANG Xi, et al. Dynamic responses of ammonia volatilization to different rates of fresh and field-aged biochar in a rice-wheat rotation system[J]. *Field Crops Research*, 2019, 241: 107568.
- [61] MANDAL S, DONNER E, SMITH E, et al. Biochar with near-neutral pH reduces ammonia volatilization and improves plant growth in a soil-plant system: A closed chamber experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134114.
- [作者简介] 苏浩杰(1997—), 硕士研究生。E-mail: 875605015@qq.com。通讯作者: 成先雄, 副教授。E-mail: 2233950601@qq.com。
- [收稿日期] 2022-06-28(修改稿)