

Mg/Ca 浸渍改性生物炭去除废水中磷的研究

黄峰明^{1,2}, 潘小芳¹, 李 兵³, WEI Yu⁴, 叶志隆¹

(1. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 福建厦门 361021;
2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 101408; 3. 清华大学深圳国际研究生院, 广东深圳 518055;
4. 奥克兰大学化学与材料工程系, 新西兰奥克兰 1010)

[摘要] 以农林废弃物水稻秸秆作为生物炭原料, 在 400、550 °C 的热解温度下制备生物炭, 探究 CaCl₂、MgCl₂ 改性生物炭 (CBC-400、CBC-550、MBC-400、MBC-550) 对磷的吸附性能。研究结果显示, MBC 和 CBC 对磷的吸附特点不同: MBC 对磷的吸附速率慢但吸附量大, 而 CBC 的吸附速率快但吸附量小。等温吸附实验结果显示, MBC-400 和 MBC-550 的饱和吸附量分别为 67.08、60.17 mg/g, 高于 CBC-400 和 CBC-550 (5.97、18.51 mg/g)。根据吸附动力学结果可知, CBC 的吸附过程符合准一级吸附动力学, MBC 对磷的吸附分为表面扩散和吸附两个阶段进行。在初始 pH 为 3~11 范围内, 由于 CaHPO₄ 和 Ca(H₂PO₄)₂ 的表面沉淀作用受 pH 的影响, CBC 吸磷量随 pH 的升高而略微上升, 而 MBC 在静电吸附作用下吸磷量随着 pH 的升高而下降。采用 XPS、SEM、BET、FTIR、XRD 对生物炭的吸附作用进行分析, 结果表明 CBC 吸附磷主要是依靠表面吸附以及 CaO 颗粒与磷之间的表面沉淀作用来实现, 而 MBC 主要依靠 MgO 与磷酸盐之间的化学反应。

[关键词] 除磷; 生物炭; 改性; 吸附

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0052-11

Study on phosphorus removal from wastewater by Mg/Ca impregnated modified biochar

HUANG Fengming^{1,2}, PAN Xiaofang¹, LI Bing³, WEI Yu⁴, YE Zhilong¹

(1. CAS Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 3. Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 4. Department of Chemical & Materials Engineering, University of Auckland, Auckland 1010, New Zealand)

Abstract: The biochar was prepared by using rice straw as raw material at the pyrolysis temperatures of 400 and 550 °C. The adsorption performance of CaCl₂ and MgCl₂ modified biochar (CBC-400, CBC-550, MBC-400, MBC-550) on phosphorus was investigated. The results showed that the phosphorus adsorption characteristics of MBC and CBC were different. MBC had a slower adsorption rate but higher adsorption amount, while CBC had a faster adsorption rate but lower adsorption amount. The results of isothermal adsorption showed that the saturated adsorption amounts of MBC-400 and MBC-550 were 67.08 mg/g and 60.17 mg/g, respectively, which were higher than those of CBC-400 and CBC-550 (5.97 mg/g and 18.51 mg/g). According to the adsorption kinetic results, the adsorption process of CBC was consistent with quasi-first-order adsorption kinetics, and the adsorption of phosphorus by MBC proceeds in two stages: surface diffusion and adsorption. In the initial pH range of 3-11, the phosphorus adsorption by CBC increased slightly with the increase of pH due to the surface precipitation of CaHPO₄ and Ca(H₂PO₄)₂ affected by pH, while the phosphorus adsorption by MBC decreased with the increase of pH under electrostatic adsorption. The adsorption of biochar was analyzed by XPS, SEM, BET, FTIR and XRD, and the results showed that the phosphorus adsorption by CBC mainly relied on surface adsorption and surface precipitation between CaO par-

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2019YFE0194000); 国家重点研发计划项目(2018YFC1903205); 福建省科技计划项目(2021L3026)

ticles and phosphorus, while MBC mainly relied on the chemical reaction between MgO and phosphate.

Key words: phosphorus removal; biochar; modification; adsorption

随着社会发展和生活水平的提高,大量含磷污水被排放到自然水体。污水中的磷即使较少(0.20 mg/L,以P计),仍会引发水体富营养化^[1],危害生态环境。当前废水除磷的方法主要有生物法、化学沉淀法、膜分离、吸附法和电渗析等。吸附法因去除效率高、成本低、操作简便,受到越来越多关注^[2]。常见的吸附剂有沸石、氧化铝、粉煤灰等。沸石储量丰富、价格低廉,但对于磷酸根的去除能力不足^[3]。氧化铝对磷的吸附能力较强,但难以再生利用。粉煤灰成本低、易获取,但存在向水中扩散有害离子的风险^[4]。寻找高效且低廉的环境友好型吸附剂十分必要。

生物炭是农林废弃生物质在限氧条件下经高温热解产生的富碳多孔物质^[5],来源广、成本低、官能团多样、多孔结构丰富^[6],具有去除水中污染物的巨大潜力^[7]。值得注意的是,生物炭本身就可作为土壤改良剂,且所吸附的磷不仅是污染物,更是养分。因此,可将吸附磷后的生物炭作为肥料应用到农业中,实现资源再利用^[8]。然而,由于生物炭存在易吸附阳离子的含氧官能团,表面呈电负性,对磷的吸附能力较差,甚至出现负吸附^[6,9]。有研究表明,通过Mg、Ca和Fe等金属离子改性,可提高生物炭对磷的去除能力^[10]。王润之等^[11]以水稻秸秆为原料,先酸洗预处理后分别采用氯化铁、硫酸铁、氯化钙改性,其中硫酸铁改性生物炭对磷的吸附量为23.35 mg/g,除磷率可达97.31%。然而现有研究主要针对制备后的生物炭进行改性,改性后仍需煅烧,能源浪费大。如在生物质制备生物炭前进行浸渍改性,再煅烧制备生物炭,或能提高生物炭制备的能源效率,并提升吸附性能。

基于此,笔者以水稻秸秆为原料,分别用CaCl₂和MgCl₂溶液浸渍,在不同热解温度(400、550℃)下制备生物炭,考察其对磷的吸附性能,并与未浸渍的生物炭进行对比。采用BET、FTIR、XRD、XPS等表征手段,分析Mg/Ca浸渍生物炭的理化性质及吸附磷的作用机制。

1 实验材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: SXL-1008 马弗炉, 上海精宏实验设备有

限公司; UV-9000IC 紫外可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司; GFL-125 鼓风干燥箱, 天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司; UB-7 pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司; 79-1 磁力搅拌器, 上海梅香仪器有限公司; SHZ-82A 水浴恒温振荡器, 常州市金坛科兴仪器厂; Vario Macro CHNS-O-CL 元素分析仪, 德国 Element 公司; Axios-MAX X 射线荧光光谱仪(XRF), 荷兰帕纳科公司; iS10 傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国热电公司; Axis Supra X 射线光电子能谱仪(XPS), 岛津株式会社。

试剂: 六水合氯化镁、氯化钙、硫酸、过硫酸钾、抗坏血酸、钼酸铵、磷酸二氢钾、酒石酸锑钾, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。水稻秸秆, 取自江苏连云港市东海县。

1.2 制备过程

生物炭制备: 将水稻秸秆过 1.65 mm(10 目)筛, 80℃下烘干, 然后放入密闭容器, 在马弗炉中 400、550℃下高温热解 2 h; 冷却后用去离子水漂洗, 干燥并研磨过 0.15 mm(100 目)筛, 分别命名为 BC-400、BC-550。

镁浸渍改性生物炭(MBC): 参考文献[12]~[13], 取烘干后的生物质原料, 按 1:10 的比例[生物炭质量(g)与改性剂溶液体积(mL)之比]浸渍在 1 mol/L MgCl₂·6H₂O 溶液中, 混合震荡 24 h。过滤, 所得固体混合物在 80℃下烘干, 其他制备方式同上, 所得生物炭命名为 MBC-400、MBC-550。

钙浸渍改性生物炭(CBC): 取烘干后的原料, 按 1:10 的比例[生物炭质量(g)与改性剂溶液体积(mL)之比]浸渍在 1 mol/L CaCl₂ 溶液中, 混合震荡 24 h, 过滤, 所得固体混合物在 80℃下烘干, 其他制备方式相同, 所得生物炭命名为 CBC-400、CBC-550。

1.3 实验过程

1.3.1 不同生物炭的磷吸附特征

分别取 0.5 g BC-400、BC-550、MBC-400、MBC-550、CBC-400、CBC-550, 投加到 250 mL 初始质量浓度为 10 mg/L 的磷酸盐溶液中, 用 5 mol/L NaOH 和 HCl 溶液调节 pH 为 7, 每个样品都设 3 个平行样, 置于摇床中, 在 25℃、200 r/min 下持续震荡。结束后取水样, 用 0.22 μm 水系滤头过滤并测定。

1.3.2 pH的影响实验

分别取 0.5 g MBC-400、MBC-550、CBC-400、CBC-550,投加到 250 mL 初始质量浓度为 80 mg/L 的磷酸盐溶液中,初始 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9、10、11,用 5 mol/L NaOH 和 HCl 溶液调节溶液 pH。置于摇床中,CBC 和 MBC 在 25 ℃、200 r/min 条件下分别持续震荡 24、96 h。结束后取水样,用 0.22 μm 水系滤头过滤并测定。

1.3.3 吸附动力学

取 0.5 g MBC-400、MBC-550、CBC-400 和 CBC-550,分别投加到 250 mL 质量浓度为 80 mg/L 的磷酸盐溶液中,调节 pH 为 7,在 25 ℃、200 r/min 条件下搅拌。钙改性生物炭的取样时刻为 0、10、30、60、90、120、180、240、360、720、1 440 min,镁改性生物炭为 0、30、60、120、240、360、480、600、720、960、1 200、1 440、2 160、2 880、4 320、5 760、7 200 min。取样后用 0.22 μm 水系滤头过滤并测定,计算生物炭对磷的吸附量,并用准一级动力学模型、准二级动力学模型进行拟合。

1.3.4 吸附等温线

分别取 0.5 g MBC-400、MBC-550、CBC-400、CBC-550,投加到 250 mL 初始质量浓度为 1、5、10、30、60、100、150、200、300 mg/L 的磷酸盐溶液中,调节 pH 为 7,每个样品设 3 个平行样,置于摇床中,CBC 和 MBC 在 25 ℃、200 r/min 条件下分别持续震荡 24、96 h。结束后取水样,用 0.22 μm 水系滤头过滤并测定,用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行拟合。

1.4 分析方法

1.4.1 生物炭的表征

采用元素分析仪测定 C、H、O、N 含量;采用 X 射线荧光光谱仪测定 Mg、Ca 元素含量及生物炭的物质组成;采用全自动比表面积、微孔孔隙和化学吸附仪测定比表面积和平均孔径;采用傅里叶红外光谱仪分析生物炭表面官能团;采用 X 射线光电子能谱仪分析生物炭表面的元素组成。

1.4.2 磷含量测定

根据 GB 11893—1989《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》测定磷含量。

2 结果与讨论

2.1 改性生物炭理化性质分析

2.1.1 扫描电镜

生物炭的 SEM 照片(放大倍数为 1 000 倍)如

图 1 所示。

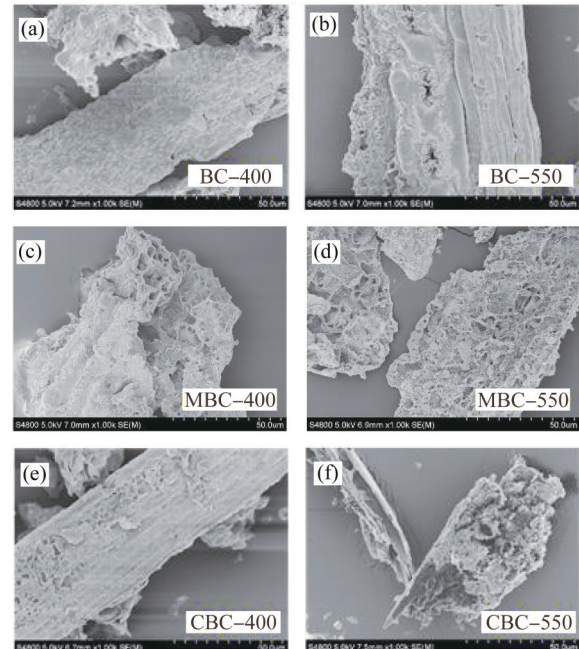


图 1 不同生物炭材料的扫描电镜

Fig. 1 SEM images of different biochar materials

由图 1 可见,未改性生物炭 BC-400 和 BC-550 的表面较为平整光滑,而改性生物炭 MBC 和 CBC 的表面较为粗糙。对于更高温度(550 ℃)下制备的改性生物炭,表面更为疏松多孔,呈蜂窝状,比表面积更大;而 400 ℃下制备的改性生物炭则表面孔隙较少,比表面积较小。

2.1.2 元素组成分析

不同生物炭的元素分析如表 1 所示。

表 1 不同生物炭的元素组成

Table 1 Compositional elements of different biochars

元素	BC-400	BC-550	CBC-400	CBC-550	MBC-400	MBC-550
$\omega(\text{C})/\%$	52.54	62.48	48.83	51.20	40.94	39.00
$\omega(\text{H})/\%$	3.08	2.53	2.89	2.58	3.65	2.46
$\omega(\text{O})/\%$	17.91	12.19	21.77	13.41	21.30	14.86
$\omega(\text{N})/\%$	2.34	2.17	1.85	1.48	1.57	1.02
$\omega(\text{Ca})/\%$	3.30	2.71	8.44	9.04	0.39	0.38
$\omega(\text{Mg})/\%$	0.13	0.12	0.06	0.07	2.11	2.69
H/C	0.06	0.04	0.06	0.05	0.09	0.06
O/C	0.34	0.20	0.45	0.26	0.52	0.38

由表 1 可见,随着热解温度的升高,生物炭含碳量也随之增加,这主要是因为温度升高有利于有机物分解或以焦油形式挥发。而镁改性生物炭的含碳量随温度的升高下降,是因为六水氯化镁的结晶水与碳发生反应,导致碳元素部分损失^[14]。MBC 和

CBC的氧含量、镁含量、钙含量都比同一温度下BC的高,说明镁改性和钙改性可能使生物炭负载了镁的氧化物和钙的氧化物。

表1中,生物炭的热解温度越高,H/C越低,是因为随着温度升高,纤维素和木质素逐渐分解,氢含量降低,碳含量升高。H/C可以表征生物炭的芳香性,表明高温热解得到的生物炭具有更丰富的芳香结构^[15]。此外,与BC相比,MBC和CBC具有更高的O/C,说明改性生物炭具有更多含氧官能团^[16],提示镁改性和钙改性提高了水稻秸秆生物炭的极性和亲水性。

2.1.3 BET分析

通过全自动比表面积仪测定生物炭的比表面积和平均孔径,结果如表2所示。

表2 不同生物炭的比表面积与平均孔径

Table 2 Specific surface area and average pore size of different biochars

吸附材料	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
BC-400	7.34	21.92
BC-550	21.29	11.72
MBC-400	72.78	15.40
MBC-550	171.32	12.89
CBC-400	68.19	18.19
CBC-550	233.28	15.18

由表2可知,更高温度下制备的生物炭的比表面积更大,而改性生物炭可提高生物炭的比表面积,其中MBC-550和CBC-550的比表面积分别为171.32、233.28 m^2/g 。结合平均孔径可知,提高热解温度和改性使得生物炭拥有更多微孔,孔径结构得以改善,比表面积提高。

2.2 改性生物炭的除磷性能

2.2.1 不同生物炭的磷吸附能力比较

不同生物炭样品对磷的去除效果如表3所示。

表3 不同生物炭对磷的吸附能力比较

Table 3 Comparison of phosphorus adsorption capacity of different biochars

吸附材料	去除率/%	平均孔径/nm
BC-400	-38.80	1.94
BC-550	-13.40	0.67
MBC-400	47.87	2.39
MBC-550	47.27	2.36
CBC-400	8.62	0.41
CBC-550	96.20	4.55

由表3可知,原始生物炭与改性生物炭在吸附能力上有显著差异,说明改性可以提高生物炭对磷的吸附能力。BC-400和BC-550对磷去除率甚至出

现负值,表明原始生物炭对磷没有吸附能力,反而向溶液中释放磷。这是因为表面带负电的原始生物炭与磷离子相互排斥,与此前研究一致^[12,17]。在磷初始质量浓度为10 mg/L 的条件下,CBC-550对磷的去除率最高(96.20%),明显优于CBC-400。而不同温度下制备的MBC对磷的吸附效果比较接近,表明热解温度对CBC性能的影响大于MBC。

2.2.2 初始pH对生物炭除磷性能的影响

不同初始pH下生物炭材料的除磷性能如图2所示。

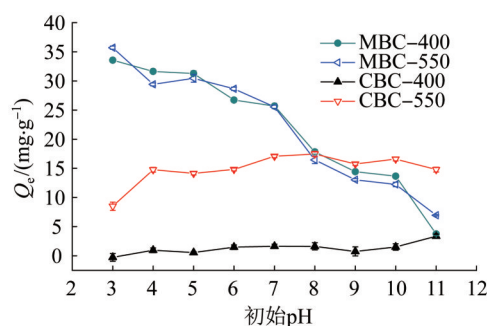


图2 初始pH对生物炭吸附磷性能的影响

Fig. 2 The effect of different initial pH on the adsorption performance of biochar

由图2可见,MBC-400、MBC-550对磷的吸附量随初始pH的升高而降低。当初始pH为3时,MBC-400、MBC-550对磷的吸附量最大,分别为33.56、35.70 mg/g ,相比pH为11时的吸附量分别提高8.93、5.13倍。这是由于 PO_4^{3-} 和 OH^- 对Mg位点存在竞争,以及受不同pH下占主导地位的磷酸种类的影响^[18]。CBC-400和CBC-550对磷的吸附量在较宽的pH范围内保持稳定,甚至随初始pH的升高呈现上升趋势。

2.2.3 吸附动力学

不同温度下改性生物炭材料对磷的吸附动力学曲线如图3所示,拟合参数见表4。

图3中,MBC吸附磷的过程分为两个阶段。第一阶段持续时间 <10 h,为磷在MBC表面的扩散过程,由于生物炭表面吸附位点足够,且与溶液中的磷存在浓度差,因而吸附速率相对较快;随着吸附位点的减少及溶液中磷浓度的降低,在10 h达到第一阶段的吸附平衡。在此阶段,MBC-400和MBC-550符合准二级动力学模型,吸附过程与磷浓度和生物炭的吸附位点有关^[12]。第二阶段为吸附过程,MBC-550和MBC-400分别从6、10 h开始快速吸附磷,72 h

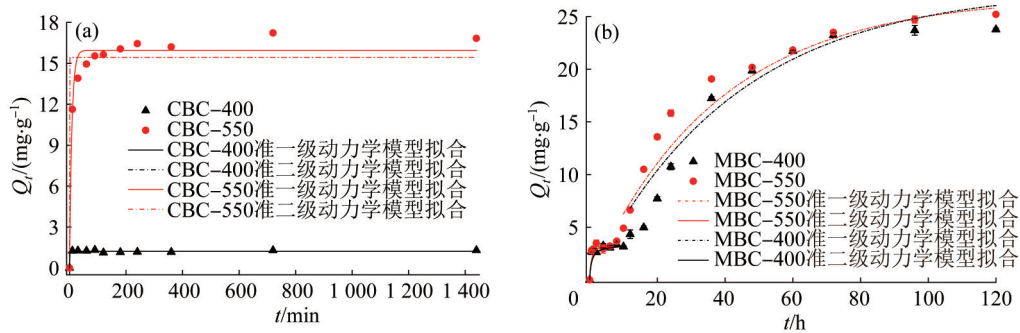


图3 CBC(a)和MBC(b)吸附磷的动力学模型拟合

Fig. 3 Fitting of phosphorus adsorption kinetic model by CBC (a) and MBC (b)

表4 CBC和MBC吸附磷的动力学模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of phosphorus adsorption kinetic model by CBC and MBC

项目	实际最大吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学			准二级动力学		
		$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_2	R^2
CBC-400	1.32 ± 0.50	1.23 ± 0.02	56.17 ± 0.00	0.964 5	1.23	—	0.964 5
CBC-550	16.83 ± 0.32	15.95 ± 0.30	0.12 ± 0.02	0.968 7	15.44 ± 0.73	—	0.888 1
MBC-400	23.78 ± 0.14	3.04 ± 0.11	3.87 ± 1.21	0.947 3	3.17 ± 0.11	2.57 ± 1.21	0.965 7
		27.66 ± 2.61	0.02 ± 0.00	0.931 1	15.73 ± 3.90	2.37 ± 7.23	-0.125 0
MBC-550	25.22 ± 0.09	3.28 ± 0.13	3.31 ± 0.94	0.950 2	3.40 ± 0.17	2.29 ± 1.33	0.956 3
		25.86 ± 0.98	0.03 ± 0.00	0.968 6	16.91 ± 2.29	-9.92 ± 5.33	-0.111 1

后达到吸附平衡。第二阶段达到平衡所需要的时间比第一阶段的要长。拟合结果表明, MBC-400和MBC-550的第二阶段的吸附过程更适合采用准一级动力学模型^[12, 20]。由表4可知, 相比CBC, MBC尤其是MBC-550对磷的吸附能力更强, 饱和吸附量是吸附能力最差CBC-400的13.75~21.02倍。不同改性生物炭在除磷性能上存在差异。

CBC-400对磷的吸附能力较低, 10 min就达到平衡。由表4可知, 对于CBC-400, 采用准一级和准二级动力学模型拟合磷的吸附过程均适合, 表明该

吸附过程由扩散和化学吸附决定。而CBC-550在前90 min对磷的吸附速率较快, 90 min后减缓, 240 min达到吸附平衡。前期其对磷的吸附速率较快, 主要是因为带负电荷的磷对带正电荷的生物炭表面具有静电吸附作用, 此后吸附位点逐渐被占据, 吸附速率逐渐趋于平缓^[19]。准一级动力学模型能更好地描述CBC-550的吸附过程。

2.2.4 吸附等温线

不同生物炭材料对磷的吸附等温曲线如图4所示, Langmuir模型拟合结果见表5。

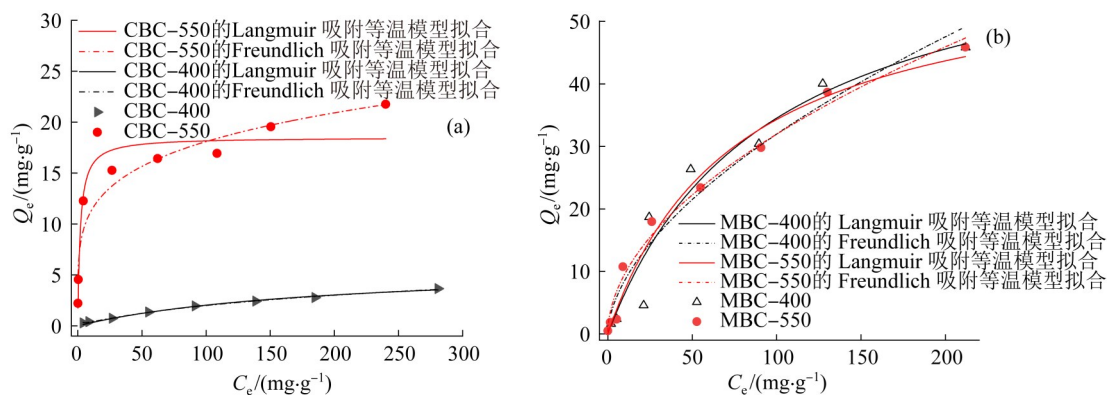


图4 CBC(a)和MBC(b)吸附磷的等温模型拟合

Fig. 4 Fitting of phosphorus adsorption isotherm model by CBC (a) and MBC (b)

表5 CBC和MBC吸附磷的等温线模型拟合结果

Table 5 Fitting parameters of phosphorus adsorption isotherm model by CBC and MBC

项目	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$k_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	$1/n$	R^2
CBC-400	5.97	0.01	0.990 1	0.11	0.62	0.996 1
CBC-550	18.51	0.52	0.916 5	6.91	0.21	0.925 5
MBC-400	67.08	0.01	0.942 2	2.29	0.57	0.913 0
MBC-550	60.17	0.01	0.977 1	2.87	0.52	0.981 1

由表5可见,与CBC相比,MBC的吸附容量更高。MBC-400和MBC-550对磷的理论最大吸附量分别为67.08、60.17 mg/g,而CBC-400和CBC-550的吸附量分别为5.97、18.51 mg/g。采用Freundlich模型对CBC和MBC进行拟合,结果表明 R^2 都较高,提示其对磷的吸附过程既有单层吸附,也有多层吸附^[21]。测定吸附后溶液的pH可知,MBC吸附后溶

液pH基本保持在10左右,表明MBC的缓冲能力很强。而CBC吸附后pH随磷初始浓度的提高而下降,这是由于CBC对磷的吸附容量有限,磷浓度越高时,吸附后的pH越接近初始pH。

2.3 表征结果

2.3.1 FTIR 分析

改性生物炭吸附磷前后的FTIR谱图如图5所示。

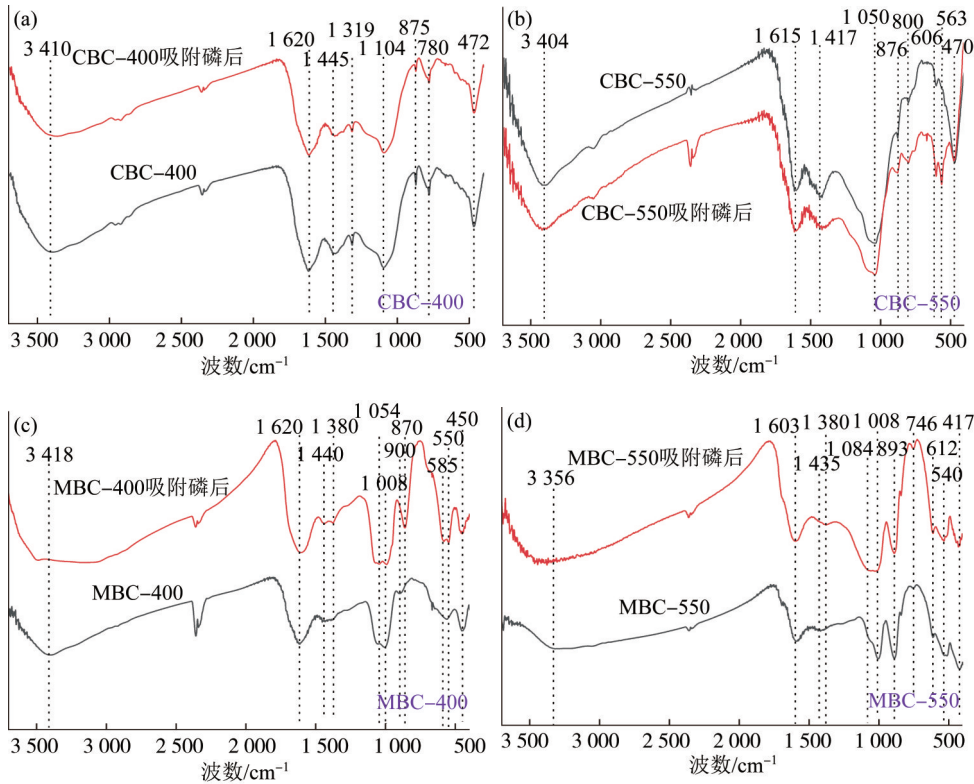


图5 吸附磷前后的改性生物炭的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR patterns of different modifiedbiochars before and after adsorption of phosphorus

由图5可知,所有生物炭在3418~3356 cm⁻¹处均存在明显的较宽的羟基吸收峰,说明存在羟基^[22],且在1620~1615、1603、1417~1380、1319~1008、876~746 cm⁻¹处附近都存在明显的C=C、C=O、CH₂、C—O、C—H吸收峰^[17,23-25]。在指纹区,MBC在550~450、417 cm⁻¹处出现Mg—O、Si—O—Mg等的吸收峰,表明

镁改性使生物炭带有含镁官能团^[26]。吸附后CBC-550、MBC-400、MBC-550在563~585和1054~1084 cm⁻¹处都出现PO₄³⁻吸收峰^[27]。

2.3.2 XRD 分析

不同改性生物炭的XRD衍射谱图如图6所示。

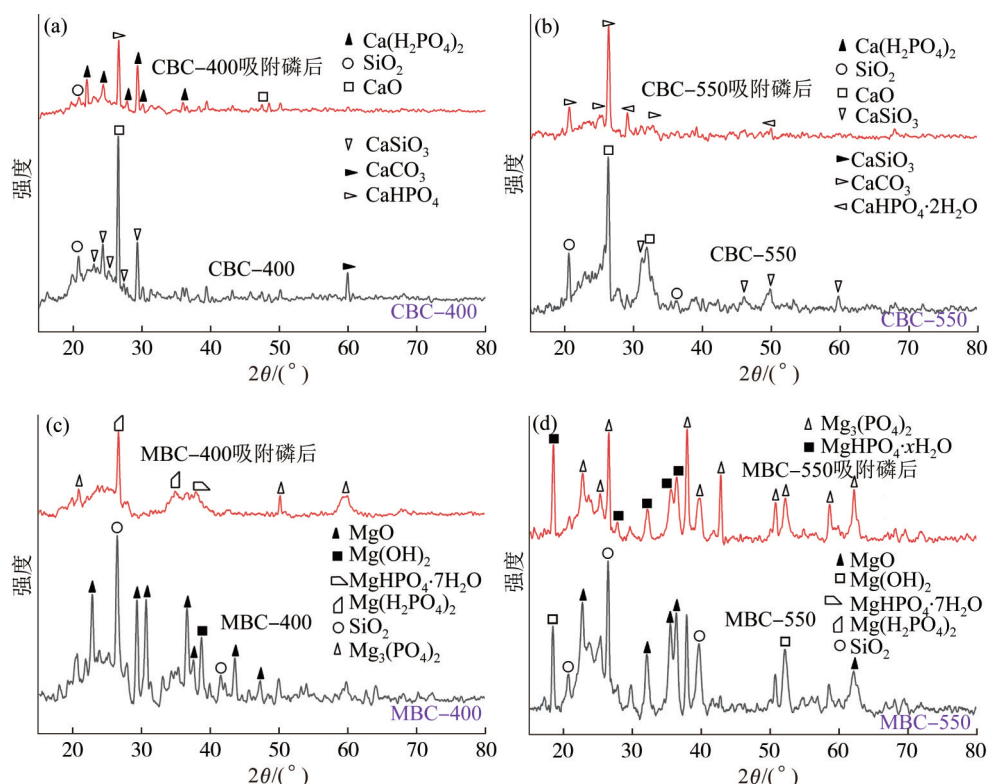


图6 改性生物炭吸附磷前后的XRD谱图

Fig. 6 XRD patterns of different modified biochars before and after adsorption of phosphorus

由图6可见,CBC在 26.52° 、 26.38° 、 32.02° 处都出现了CaO晶体的衍射峰(标准卡片00-028-0775和00-048-1467);MBC在 18.41° 、 20.67° 、 22.85° 、 29.40° 、 30.75° 、 35.52° 、 36.63° 、 37.63° 、 38.79° 处出现MgO和MgCl₂晶体衍射峰(标准卡片027-0759、030-0794、070-2746)。CaO和MgO颗粒的形成归因于生物炭表面的钙离子和镁离子在高温环境下被分解。结合SEM分析结果,改性生物炭表面覆盖的一层颗粒物为CaO、MgO、MgCl₂,表明改性后生物炭成功负载上Ca和Mg。

分析CBC吸附磷后的XRD谱图,可知CaO衍射峰强度减弱,在 20.72° 、 21.97° 、 24.42° 、 26.63° 、 29.35° 出现CaHPO₄和Ca(H₂PO₄)₂晶体的衍射峰(标准卡片01-071-1759、00-009-0390和01-070-1425),表明CaO与PO₄³⁻发生沉淀反应,生成这两种沉淀物。即CBC通过磷与CaO颗粒之间的相互作用来吸附磷^[28]。对比MBC吸附前后的XRD谱图,发现MgO和MgCl₂衍射峰消失,同时在 18.56° 、 20.95° 、 22.76° 、 26.61° 、 26.75° 、 36.58° 、 37.95° 、 42.81° 出现MgHPO₄·xH₂O、Mg(H₂PO₄)₂和Mg₃(PO₄)₂新衍射峰(标准卡片00-046-

0375、00-039-0132、00-033-0876、01-084-1147),表明MgO与PO₄³⁻发生反应。由于金属氧化物的存在使得生物炭呈偏碱性,导致磷主要以HPO₄²⁻和PO₄³⁻形态存在,吸附后的磷以MgHPO₄和Mg₃(PO₄)₂为主^[29]。

2.3.3 XPS分析

改性生物炭吸附磷前后的XPS谱图如图7所示,原子占比情况见表6。

如图7所示,吸附前,在约345.90、347.40 eV处检测到Ca 2p,表明CBC表面负载CaO,与XRD结果一致。吸附后检测到P 2p峰,提示磷吸附与Ca的改性密切相关。此外,吸附后Ca的占比下降,结合XRD认为可能是CaO与PO₄³⁻发生沉淀反应所致。类似情况在MBC中同样存在,形成的MgO基团有助于提高磷的吸附效率。

为进一步分析CBC和MBC对磷的吸附过程与作用,对改性生物炭吸附磷后的P 2p进行分析拟合(见图8)。CBC的P 2p区域被拟合成两个峰,即CaHPO₄和PO₄³⁻。由表征结果可知,在CBC吸附磷的过程中,生物炭表面的CaO会与磷酸根发生反应

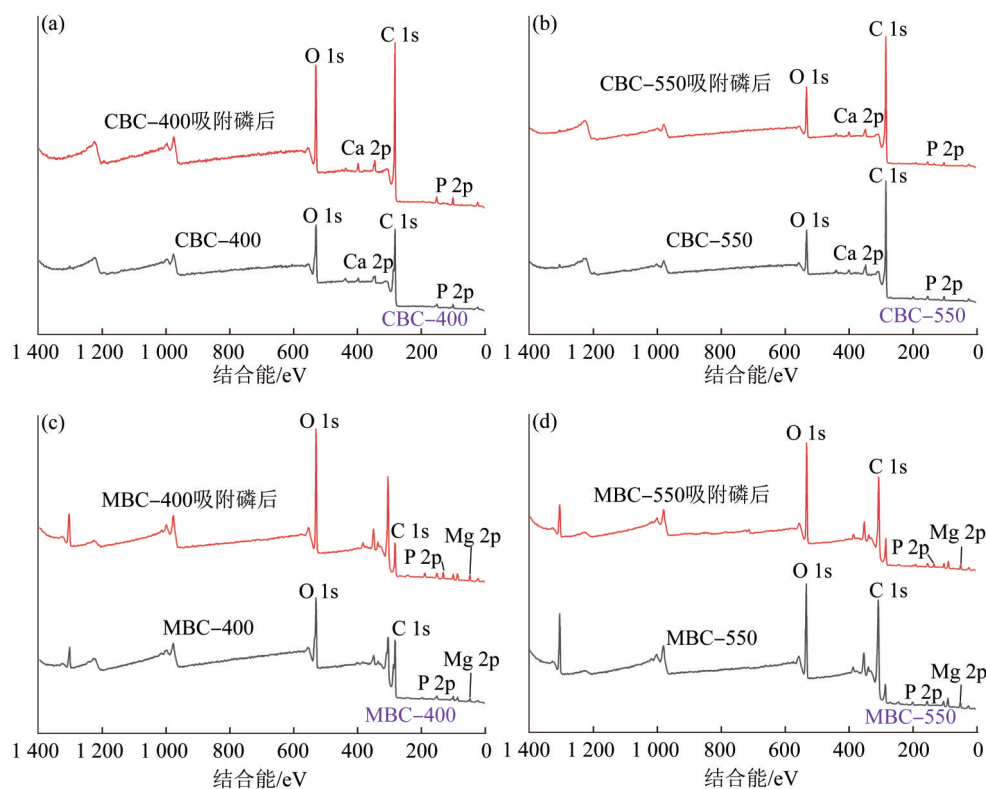


图7 改性生物炭吸附磷前后XPS谱图

Fig. 7 XPS images of modified biochars before and after phosphorus adsorption

表6 改性生物炭吸附磷前后XPS全谱图原子占比

Table 6 Atomic proportions of XPS full spectrum before and after phosphorus adsorption by modified biochars

生物炭		原子分数/%				
		C 1s	O 1s	P 2p	Mg 2p	Ca 2p
CBC-400	吸附前	73.92	24.21	0.12	—	1.74
	吸附后	74.41	24.00	0.29	—	1.29
CBC-550	吸附前	80.91	16.92	0.14	—	2.02
	吸附后	82.22	15.49	0.88	—	1.40
MBC-400	吸附前	62.75	31.70	0.10	5.44	—
	吸附后	34.14	51.26	4.16	10.45	—
MBC-550	吸附前	28.93	55.87	0.09	15.11	—
	吸附后	35.01	49.85	2.59	12.56	—

生成 CaHPO_4 , 以及磷通过静电吸附在生物炭表面以 PO_4^{3-} 形式存在。MBC 的 P 2p 区域可拟合成两个峰—— $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 HPO_4^{2-} , 表明 MBC 通过 MgO 与 P 发生沉淀反应形成 Mg-P 沉淀物^[30-31]。

综上, MBC 和 CBC 吸附磷的过程有不同特点: MBC 吸附速率慢但对磷的吸附量大, CBC 对磷的吸附速率快但吸附量小, 并经历两个阶段。根据吸附动力学和吸附等温线模型结果, 可知 CBC 对磷的吸附过程主要为非均相多层物理吸附作用, 这与磷酸

根在 CBC 孔道中扩散有关; 结合 XRD 和 XPS 结果可知, CBC 对磷的吸附依靠 CaO 颗粒与磷发生沉淀, 生成 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。由 SEM 和 BET 结果可知, 相比 CBC-400, CBC-550 具有更高的比表面积和更多的微孔结构, 对磷的吸附性能更强。

MBC 对磷的吸附过程分为两个阶段: 第一阶段主要为表面扩散过程, 吸附速率较快但吸附量小, 准一级和准二级动力学模型都很好地拟合了这一阶段的吸附过程, 表明该吸附过程是由扩散和化学吸附决定; 第二阶段的吸附速率较慢但吸附量大, MBC 对磷的吸附过程既有单层吸附, 也有多层吸附, 原因在于外部吸附位点逐渐达到吸附饱和, 进入孔穴内部扩散和吸附反应阶段, 根据 XRD 和 XPS 表征结果, 该阶段主要发生沉淀反应, 生成 MgHPO_4 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

由于 MBC 和 CBC 在吸附磷过程中呈现出不同特点, 导致其对于不同初始浓度的磷表现出不同的吸附性能: CBC 更适于吸附中低浓度的磷溶液, 而 MBC 在中高浓度的磷溶液中吸附能力更强。

初始 pH 对 MBC 和 CBC 吸附效果的影响也不相同。MBC 对磷的吸附量随着 pH 的升高而降低。这

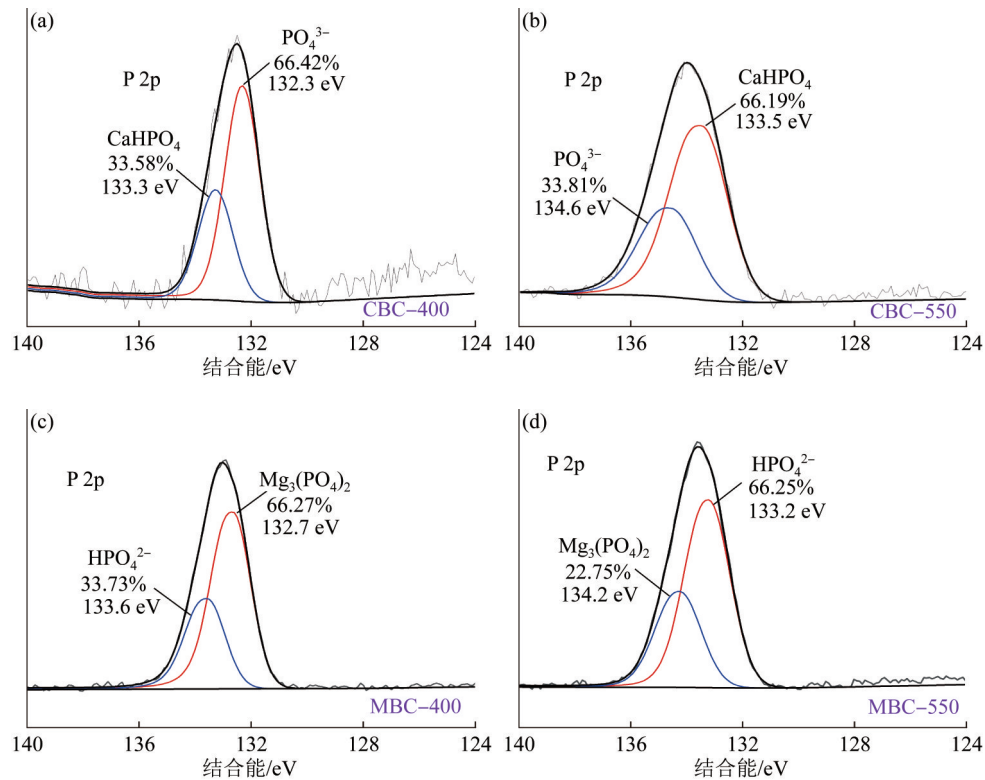


图8 改性生物炭吸附磷后的P 2p XPS谱图

Fig. 8 XPS spectra of P 2p after adsorption of phosphorus on modified biochars

是由于pH提高会增加氢氧根的浓度,加剧与磷酸根离子对吸附位点的竞争。此外,作为三元酸,磷酸在酸性环境($\text{p}K_{\text{a}1}$ 为2.10)中, H_3PO_4 解离形成 H_2PO_4^- ;在中性及弱碱性条件下($\text{p}K_{\text{a}2}$ 为7.20), H_2PO_4^- 解离成 HPO_4^{2-} [13];强碱性($\text{p}K_{\text{a}3}$ 为12.30)时, HPO_4^{2-} 进一步解离成 PO_4^{3-} 。随着pH的升高,磷酸种类逐渐转变。由于 H_2PO_4^- 的扩散系数要大于 HPO_4^{2-} ,同时 H_2PO_4^- 的水合半径小于 HPO_4^{2-} [17],因此,相比 HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- 更利于被生物炭吸附[12]。

pH为3时CBC对磷的吸附效果反而最差,随着pH的升高而略微提高。这主要是因为CaO与磷酸根生成的 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 沉淀在较低pH下易溶解,导致除磷性能下降。根据达到吸附平衡后的pH可知,不同初始pH条件下,MBC体系的最终pH都稳定在9~10,具有较强的缓冲能力,因此较低初始pH条件更有利于MBC的静电吸附。CBC吸附平衡后的pH随初始pH的增加而升高,对磷酸盐沉淀的生成也有利。

2.4 与其他吸附剂的比较

表7总结了不同吸附剂的理论最大吸附量。

表7 CBC、MBC与其他吸附剂的比较

Table 7 Comparison of CBC, MBC with other adsorbents

吸附剂	理论最大吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	文献
磁性氧化铁纳米颗粒	5.03	[32]
锆改性高岭石	9.58	[33]
水稻秸秆生物炭	9.78	[4]
铁改性小麦秸秆	10.10	[34]
锆/镁改性膨润土	13.00	[35]
松木屑生物炭	15.11	[36]
氢氧化铜改性活性炭纤维	15.30	[37]
镁改性花生壳	18.96	[12]
氢氧化铜-天然沸石复合材料	44	[3]
钙改性苧麻生物炭	105.41	[28]
CBC-400	5.97	本研究
CBC-550	18.51	本研究
MBC-400	67.08	本研究
MBC-550	60.17	本研究

由表7可见,制备的改性生物炭中,MBC-400和MBC-550吸附性能较好,优于大多数吸附剂。同时,制备MBC和CBC所用的改性剂成本也较低,分别为6.10、5.77元/kg。鉴于我国拥有丰富的水稻秸秆资源[11],所制备的MBC和CBC作为吸附剂时有效且成本较低。

3 结论

(1)由表征结果可知,更高温度下制备的生物炭孔隙率高,比表面积大。钙、镁改性可使生物炭成功负载CaO和MgO,其比表面积、亲水性和含氧官能团显著提高,能明显改善生物炭结构,有助于对磷的吸附。

(2)MBC和CBC对磷的吸附呈现不同的特点:MBC吸附速率慢但对磷吸附量大,CBC吸附速率快但吸附量小。吸附动力学实验结果表明,CBC适于准一级动力学模型;MBC吸附磷的过程分两个阶段进行,第一阶段为表面扩散,第二阶段为吸附。根据Langmuir模型的拟合结果,MBC对磷的吸附能力更强,MBC-400和MBC-550对磷的理论最大吸附量分别为67.08、60.17 mg/g。CBC的除磷性能随初始pH的增大而略微上升,MBC则随pH增加而下降。

(3)CBC对磷的吸附作用包括非均相多层物理吸附,同时存在CaO与磷发生沉淀生成的 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。MBC除磷机理为MgO与磷酸盐发生反应,生成 MgHPO_4 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒。

综上所述,Mg/Ca浸渍改性生物炭可显著提高生物炭对磷的吸附能力,且成本低廉、环境友好,未来可作为缓释肥料应用到农业中,具有竞争力。

参考文献

- [1] WU P K, BIFFINGER J C, FITZGERALD L A, et al. A low power DC/DC booster circuit designed for microbial fuel cells [J]. *Process Biochemistry*, 2012, 47(11): 1620-1626.
- [2] TONG Dongli, ZHUANG Jie, LEE J, et al. Concurrent transport and removal of nitrate, phosphate and pesticides in low-cost metal- and carbon-based materials [J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 84-91.
- [3] 林建伟,王虹,詹艳慧,等. 氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用[J]. *环境科学*, 2016, 37(1): 208-219.
LIN Jianwei, WANG Hong, ZHAN Yanhui, et al. Adsorption of phosphate by lanthanum hydroxide/natural zeolite composites from low concentration phosphate solution [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(1): 208-219.
- [4] 连神海,张树楠,刘锋,等. 不同生物炭对磷的吸附特征及其影响因素[J]. *环境科学*, 2021, 1-10.
LIAN Shenhai, ZHANG Shunan, LIU Feng, et al. Phosphorus adsorption characteristics of different biochar and its influencing factors[J]. *Environmental Science*, 2021, 1-10.
- [5] XU Kangning, LIN Fangyu, DOU Xiaomin, et al. Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 205-214.
- [6] SHEPHERD J G, JOSEPH S, SOHI S P, et al. Biochar and enhanced phosphate capture: Mapping mechanisms to functional properties[J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 57-74.
- [7] JUNG K W, JEONG T U, HWANG M J, et al. Phosphate adsorption ability of biochar/Mg-Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with MgCl_2 as electrolyte[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 603-610.
- [8] VENI D K, KANNAN P, EDISON T N J I, et al. Biochar from green waste for phosphate removal with subsequent disposal [J]. *Waste Management*, 2017, 68: 752-759.
- [9] ZENG Zheng, ZHANG Songda, LI Tingqiang, et al. Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants [J]. *Journal of Zhejiang University Science B*, 2013, 14(12): 1152-1161.
- [10] NOVAIS S V, OLIVEIRA ZENERO M D, TRONTO J, et al. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl_2 for phosphorus adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 214: 36-44.
- [11] 王润之,何强,郭程晨,等. 稻秆生物炭负载Fe/Ca对化粪池中磷的吸附去除[J]. *土木与环境工程学报*, 2022. DOI:10.11835/j.issn.2096-6717.2021.265.
WANG Runzhi, HE Qiang, GUO Chengchen, et al. Adsorption of phosphorus in septic tank by rice straw biochar loaded with Fe/Ca [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2022. DOI:10.11835/j.issn.2096-6717.2021.265.
- [12] EUFRASIO PINTO M D C, DA SILVA D 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.
- [13] 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.
- [14] 龚宇鹏. 芦苇改性生物质炭制备及用于太湖水生态修复的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2017.
GONG Yupeng. Study on phragmites based biochar and its application in the ecological remediation of Tai lake [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [15] AL-WABEL M I, AL-OMRAN A, EL-NAGGAR A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131: 374-379.
- [16] WANG Zhenyu, ZHENG Hao, LUO Ye, et al. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174: 289-296.
- [17] CUI Xiaoqiang, DAI Xi, KHAN K Y, et al. Removal of phos-

- phate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata* [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 1123-1132.
- [18] RASHID M, PRICE N T, GRACIA PINILLA M A, et al. Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles [J]. *Water Research*, 2017, 123: 353-360.
- [19] LU Jianbo, LIU Huijuan, LIU Ruiping, et al. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent [J]. *Powder Technology*, 2013, 233: 146-154.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] ODEH A O. Qualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(2): 129-137.
- [24] AHMAD M, LEE S S, DOU X, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 536-544.
- [25] NARDIS B O, FRANCA J R, CARNEIRO J S D S, et al. Production of engineered-biochar under different pyrolysis conditions for phosphorus removal from aqueous solution [J]. *The Science of the total environment*, 2022, 816: 151559-151559.
- [26] KLOSS S, ZEHETNER F, DELLANTONIO A, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: Effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 990-1000.
- [27] BEKIARIS G, PELTRE C, JENSEN L S, et al. Using FTIR-photoacoustic spectroscopy for phosphorus speciation analysis of biochars [J]. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 168: 29-36.
- [28] LIU Shaobo, TAN Xiaofei, LIU Yunguo, et al. Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their phosphate removal potential [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(7): 5871-5880.
- [29] 杭嘉祥, 李法云, 梁晶, 等. 镁改性芦苇生物炭对水环境中磷酸盐的吸附特性 [J]. *生态环境学报*, 2020, 29(6): 1235-1244.
- HANG Jiaxiang, LI Fayun, LIANG Jing, et al. The characteristics of phosphate adsorption in water environment by magnesium modified biochar from wetland reed [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(6): 1235-1244.
- [30] BARBAUX Y, DEKIOUK M, LEMAGUER D, et al. Bulk and surface analysis of a Fe-P-O oxydehydrogenation catalyst [J]. *Applied Catalysis A-General*, 1992, 90(1): 51-60.
- [31] HANAWA T, OTA M. Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution [J]. *Biomaterials*, 1991, 12(8): 767-774.
- [32] YOON S Y, LEE C G, PARK J A, et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 341-347.
- [33] HUO Jingwan, MIN Xiaopeng, WANG Yin. Zirconium-modified natural clays for phosphate removal: Effect of clay minerals [J]. *Environmental Research*, 2021, 194: 110685.
- [34] 蒋旭涛, 迟杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(9): 1817-1822.
- JIANG Xutao, CHI Jie. Phosphorus Adsorption by and Forms in Fe-modified biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9): 1817-1822.
- [35] LIN Jianwei, HE Siqi, ZHAN Yanhui, et al. Evaluation of phosphate adsorption on zirconium/magnesium-modified bentonite [J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(5): 586-602.
- [36] PENG Feng, HE Piwen, LUO Yin, et al. Adsorption of phosphate by biomass char deriving from fast pyrolysis of biomass waste [J]. *Clean-Soil Air Water*, 2012, 40(5): 493-498.
- [37] ZHANG Ling, ZHOU Qi, LIU Jianyong, et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185: 160-167.
- [作者简介] 黄烽明(1995—), 硕士。E-mail: fmhuang@iue.ac.cn。
通讯作者: 叶志隆, 博士, 研究员。E-mail: zlye@iue.ac.cn。
[收稿日期] 2023-03-19(修改稿)