

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.23.014

铁盐活化污泥生物炭对水中磷的吸附效能与机理

丁建¹, 谢敏^{1,2}, 张子怡¹, 彭世龙¹, 余志¹, 万俊力^{1,3}

(1. 长沙理工大学 水利与环境工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 洞庭湖水环境治理与生态修复湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114; 3. 湖南省环境保护河湖污染控制工程技术中心, 湖南 长沙 410114)

摘要: 污泥热解生物炭是市政污泥资源化利用的方式之一,其在污水处理中的应用备受关注。碱性条件下,采用亚铁离子和铁离子对预处理后污泥在N₂氛围下热解炭化,制备出磁性污泥生物炭(MSB),探讨MSB样品吸附水中磷的效能与机理。结果表明,热解温度为MSB磷吸附效能的关键控制因素,250℃下制备MSB样品(MSB250)的磷吸附效果最佳,平衡吸附量为4.6 mg/g。偏酸性条件有利于MSB250的磷吸附,pH低于3会导致样品的铁泄漏,最佳吸附反应条件是pH为4、温度为25℃。MSB250的吸附等温线符合Freundlich方程,吸附热力学分析表明,磷在MSB250上的吸附过程是自发、吸热的,MSB250的表面活性官能团与磷酸根基于路易斯酸碱作用生成络合物,可推断MSB250去除磷的主要机理为静电吸引。

关键词: 污泥生物炭; 热解; 铁盐活化; 磷; 吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)23-0099-08

Adsorption Efficiency and Mechanisms of Phosphorus Removal from Water Using Iron Salt-activated Sludge Biochar

DING Jian¹, XIE Min^{1,2}, ZHANG Zi-yi¹, PENG Shi-long¹, YU Zhi¹, WAN Jun-li^{1,3}

(1. School of Hydraulic and Environmental Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha 410114, China; 3. Engineering and Technical Center of Hunan Provincial Environmental Protection for River-Lake Dredging Pollution Control, Changsha 410114, China)

Abstract: Sludge pyrolysis biochar represents a significant method for the resource utilization of municipal sludge, and its application in wastewater treatment has garnered considerable attention. Magnetic sludge biochar (MSB) was synthesized through the pyrolysis and carbonization of pretreated sludge with ferrous and ferric ions in a nitrogen atmosphere under alkaline conditions. The adsorption efficiency and mechanisms of MSB samples for phosphorus removal from water were systematically investigated. The pyrolysis temperature was a critical parameter influencing the phosphorus adsorption efficiency of MSB. Among the samples, MSB prepared at 250℃ (MSB250) exhibited the highest phosphorus adsorption performance, with an equilibrium adsorption capacity of 4.6 mg/g. Acidic

基金项目: 湖南省自然科学基金资助面上项目(2020JJ4613、2020JJ4617); 湖南省研究生科研创新项目(CX20200856); 湖南省自然科学基金资助青年项目(2019JJ50672)

通信作者: 谢敏 E-mail: 921388372@qq.com

conditions were conducive to the adsorption of phosphorus by MSB250, with a pH below 3 resulting in iron leaching from the sample. The optimal conditions for the adsorption were a pH of 4 and a temperature of 25 °C. The adsorption isotherm of MSB250 aligned with the Freundlich equation. Thermodynamic analysis of the adsorption process indicated that phosphorus adsorption onto MSB250 was both spontaneous and endothermic. Furthermore, the surface-active functional groups on MSB250 interacted with phosphoric acid to form a complex through Lewis acid-base interactions. It was concluded that the predominant mechanism for phosphorus removal by MSB250 involved electrostatic attraction.

Key words: sludge-derived biochar; pyrolysis; iron salt activation; phosphorus; adsorption

随着中国城镇化的发展,污水处理厂的数量持续增长,其副产品污泥量相应增加,污泥处理与处置新方法的研发成为了环境领域的研究热点。污泥热解处理具有快速、无害化等特点,同时可进行能源回收并具有可作为催化剂、吸附剂和土壤修复剂使用的优势^[1]。

磷作为生命中必不可少的元素,经农业和工业利用后大量不同形态的磷被排放到水环境中并产生了负面影响^[2]。研究人员对磷去除和回收的方法展开了广泛研究,涉及生物处理、膜分离、化学沉淀、电解和吸附等方面^[3-4]。其中采用生物炭吸附回收磷由于具有成本低、选择性高、生态友好和易于操作等优点,被认为是一种最有前途的方法^[5]。研究表明^[5],在400 °C下热解的污泥生物炭对磷酸根的吸附量约为0.5 mg/g,将污水污泥高温热解转化为活性炭后其对磷的吸附量则高达110 mg/g^[6]。上述污泥生物炭对磷酸根的吸附以化学吸附为主^[5-6],pH是制约吸附能力的重要影响因素。污泥通过金属活化后制备的生物炭具备较好的磷吸附效果,Wang等^[7]将富含Fe(II)与Fe(III)的污泥热解成炭后对磷的吸附量达到1.843 mg/g,且具有成为磷肥的潜力。此外,铁元素与生物炭结合后不仅会改善吸附效果,磁性铁氧化物的负载还能保证污泥生物炭的外磁场分离与回收^[8]。

笔者以污水厂污泥为原材料,采用铁盐活化预处理后在热解条件下制备磁性污泥生物炭(MSB),考察MSB对KH₂PO₄模拟废水的处理效果,并结合吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学和表征分析探讨MSB对水中磷的吸附机理。

1 材料与方 法

1.1 试验用试剂及生物炭的制备

试验用水为超纯水,试验用试剂等级均为分析

纯。原始污泥为长沙市某污水处理厂脱水车间的普通剩余污泥,在60 °C条件下烘至恒质量,研磨后过300目筛,得到干污泥(RS),置于干燥器中备用。采用浸渍法对RS进行预处理:将1 g的RS浸泡在Fe³⁺:Fe²⁺:OH=1.5:1:6.5(物质的量之比)的混合溶液中,混合后摇晃10 min,将混合物离心所得固体烘至恒质量,得到改性干污泥(MS)。将MS置于管式炉中,在N₂氛围下以5 °C/min分别升温至150、250和350 °C,保持2 h以后冷却至室温,得到MSB,分别命名为MSB150、MSB250和MSB350,在250 °C热解条件下以RS为原材料制备污泥生物炭(RB)样品,命名为RB250。

1.2 表征方法

使用比表面积及孔径分析仪测定MSB150、MSB250和MSB350的孔径分布情况,并利用BET法估算其比表面积。通过扫描电子显微镜(SEM)和X射线能谱仪(EDS)分析材料的表面形貌特征;通过X射线衍射仪(XRD)分析材料的物相组成和结构;使用X射线光电子能谱仪(XPS)分析元素结合能,使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析材料的表面官能团。

1.3 生物炭吸附试验

称取4.3903 g烘干的KH₂PO₄,配制磷浓度为1 g/L的贮备液,其他浓度的磷溶液均由此贮备液稀释而成。磷浓度采用钼酸盐分光光度法测定。

吸附动力学试验:将250 mL浓度为1 mg/L的磷酸盐溶液置于锥形瓶中,分别投加0.1250 g的RS、RB250、MS、MSB150、MSB250和MSB350。将锥形瓶放入恒温水浴摇床中,设定条件为150 r/min、(25±2) °C,分别在0.083 3、0.166 7、0.5、1、2、4、8、12、24 h取样,采用0.45 μm滤膜过滤后测定水中磷浓度,同时测定24 h后水中的总铁浓度。通过拟一

级吸附动力学^[9]、拟二级吸附动力学^[10]和颗粒内扩散动力学^[11]方程对MS、MSB150和MSB250的磷吸附特性进行分析。

吸附等温试验:取100 mL初始磷浓度分别为0.5、1、1.5、2、3、4和5 mg/L的磷酸盐溶液置于锥形瓶中,吸附材料的投加量为50 mg/L,其他条件与吸附动力学试验一致。将温度分别设定为15、25、35 °C进行热力学分析。

影响因素分析试验:将100 mL浓度为1 mg/L的磷酸盐溶液置于锥形瓶中,吸附材料的投加量为50 mg/L。采用1 mmol/L的HCl和NaOH调节溶液初始pH为2~9,其他条件同吸附动力学试验,反应24 h后测定磷浓度,考察pH的影响。在吸附材料投加量分别为20、50、100、200、500 mg/L条件下,考察投加量的影响,其他试验条件同pH影响试验。

2 结果与讨论

2.1 MSB的比表面积和孔隙结构

表1为MSB的比表面积、平均孔容和平均孔径。可知,相对于RB250,3种MSB均具有更大的比表面积和孔容,具备作为吸附剂的潜力。此外,随着热解温度的升高,MSB比表面积增大的同时,孔容和孔径呈现先增大后减小的趋势,原因在于温度升高时污泥炭化程度增加^[12],在此温度区间,MS的半纤维素发生了分解,增大了MSB的比表面积^[13],孔容与孔径的变化则可能是由于温度升高导致改性干污泥中的纤维素分解^[13],同时铁氧化物晶化程度增加^[14],大孔坍塌为介孔和微孔的同时铁氧化物颗粒堵塞了材料表面的孔隙结构。

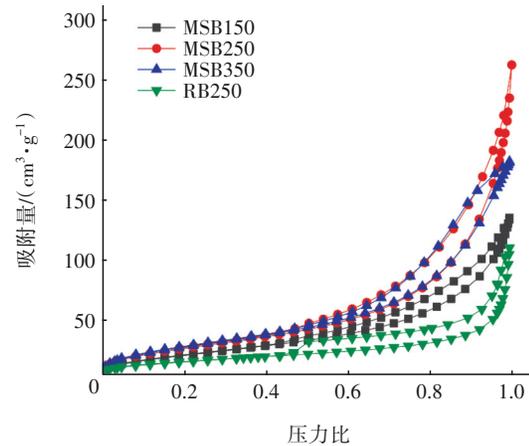
表1 MSB的比表面积、平均孔容和平均孔径

Tab.1 Specific surface area, average pore volume and average pore size of MSB

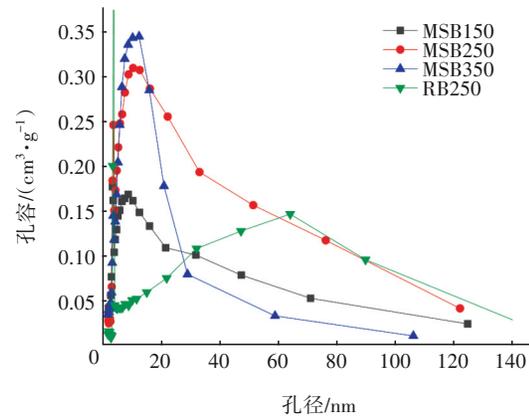
| 项目 | 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | BET比表 面积/($\text{m}^2 \cdot$ g^{-1}) | 平均孔 容/($\text{cm}^3 \cdot$ g^{-1}) | 平均孔径/ nm |
|--------|---|---|---|-------------|
| MSB150 | 75.359 | 77.772 | 0.197 | 10.156 |
| MSB250 | 95.530 | 98.906 | 0.336 | 13.570 |
| MSB350 | 99.773 | 103.646 | 0.275 | 10.612 |
| RB250 | 54.193 | 55.341 | 0.139 | 10.072 |

MSB的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图1所示。由图1(a)可知, RB250和3种MSB样品均属于IV型吸附等温线^[15],在压力比为0.05~0.10的范围内出现第一个陡峭处,说明样品表面发生多层吸

附过程。等温线的特征形状在低压力比下显示出较低的吸附体积,而在高压力下则吸收急剧增加,这说明该污泥生物炭具有介孔结构^[16]。由图1(b)可知, RB250的孔径主要为20~120 nm大介孔,3种MSB样品均在3 nm附近出现尖锐的峰,在10~100 nm孔径范围内峰宽较大,说明随着温度的升高,MSB的孔径分布以大于10 nm的介孔为主,同时存在一定数量且不均的小孔和微孔结构。



a. N_2 吸附-脱附等温线



b. 孔径分布

图1 MSB的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of MSB

2.2 吸附动力学分析

RS、RB250、MS、MSB150、MSB250和MSB350样品的磷吸附动力学结果如图2所示。可以看出,RS与RB250在水中主要表现为磷释放,由于RS的磷含量较高,24 h释放的总磷量为3.1 mg/g,未经改性的RB250在水中24 h释放的总磷量为1.3 mg/g。MSB350的24 h磷吸附量为0.3 mg/g,而在0~2 h的反应过程中均表现为磷释放,一方面说明未经铁盐

预处理或热解炭化的RS和RB250不具备磷吸附能力,另一方面说明热解温度对污泥性能的影响较大,过高温下制备的MSB不利于吸附水中的磷。MS、MSB150和MSB250的24 h磷吸附量分别为3.3、4.3和4.1 mg/g,3种样品的磷吸附量随吸附时间的增加而上升,存在吸附量降低或持平的趋势,反应12 h后趋于吸附平衡。铁盐活化预处理和低温热解炭化是MSB样品具备磷吸附性能的关键因素,MS、MSB150和MSB250在反应初期对磷吸附量的变化则可能是自身磷释放与水中磷吸附过程并存,即在样品表面发生了磷迁移。综上所述,仅对MS、MSB150和MSB250进行吸附动力学分析。

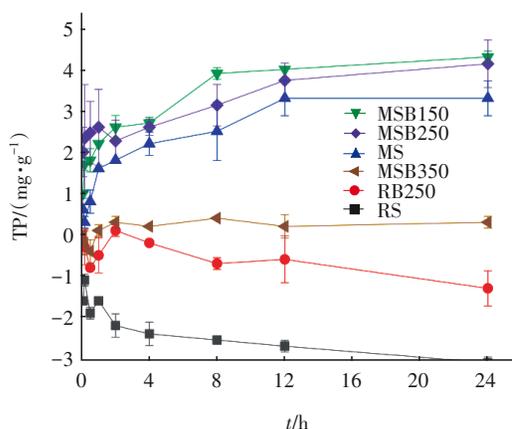


图2 不同样品的磷吸附动力学结果

Fig.2 Kinetic results of phosphorus adsorption on different samples

表2为MS、MSB150和MSB250的磷吸附动力学拟合结果(k 为吸附速率常数)。3种样品的拟二级动力学相关系数 $R^2 \geq 0.985$,计算所得平衡吸附量 Q_e 也与其24 h吸附量更为接近,说明3种材料的磷吸附过程主要为化学吸附^[17]。

表2 MS、MSB150和MSB250的吸附动力学拟合参数

Tab.2 Adsorption kinetic fitting parameters of MS, MSB150 and MSB250

| 项目 | 拟一级动力学 | | | 拟二级动力学 | | |
|--------|-------------------------|--------------|-------|-------------------------|--------------------------------------|-------|
| | $Q_e/(mg \cdot g^{-1})$ | k_1/h^{-1} | R^2 | $Q_e/(mg \cdot g^{-1})$ | $k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$ | R^2 |
| MS | 2.460 | 0.106 | 0.838 | 3.498 | 0.176 | 0.989 |
| MSB150 | 2.620 | 0.145 | 0.962 | 4.411 | 0.224 | 0.993 |
| MSB250 | 2.570 | 0.059 | 0.959 | 4.153 | 0.234 | 0.985 |

表3为MS、MSB150和MSB250的颗粒内扩散拟合结果。可以看出,3种样品的磷吸附行为分为两个阶段,第一阶段为磷酸根扩散到吸附剂表面,第

二阶段为磷酸盐与吸附剂内部化学结合位点相结合。MSB250颗粒内扩散速率常数 $k_{d1} > k_{d2}$,边界层厚度 $C_1 > C_2$,因此在吸附过程中第一阶段起主导作用,吸附剂表面存在相对较多的活性吸附位点,符合生物炭吸附污染物的一般规律^[18]。MS与MSB150的 R^2 均低于MSB250的,进一步证明热解温度为污泥生物炭磷吸附效能的关键控制因素。

表3 MS、MSB150和MSB250的颗粒内扩散拟合结果

Tab.3 Intraparticle diffusion fitting results of MS, MSB150 and MSB250

| 项目 | 颗粒内扩散阶段1 | | | 颗粒内扩散阶段2 | | |
|--------|---|-------|-------|---|-------|-------|
| | $k_{d1}/(mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2})$ | C_1 | R^2 | $k_{d2}/(mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2})$ | C_2 | R^2 |
| MS | 1.566 | 0.243 | 0.807 | 0.456 | 1.287 | 0.855 |
| MSB150 | 1.405 | 0.831 | 0.806 | 1.909 | 0.522 | 0.865 |
| MSB250 | 0.868 | 1.797 | 0.910 | 0.599 | 1.428 | 0.962 |

RS、RB250、MS、MSB150、MSB250和MSB350样品在中性pH条件下进行磷吸附反应24 h的铁泄漏情况如图3所示。可知,RS和MS的铁释放量高于0.25 mg/g,3种MSB样品铁释放量均低于0.05 mg/g,说明污泥的热解炭化温度决定了MSB中铁元素及其氧化物的稳定性。综合比较发现,所制备的最优污泥生物炭样品为MSB250,后续以MSB250为吸附剂,系统分析其磷吸附机理。

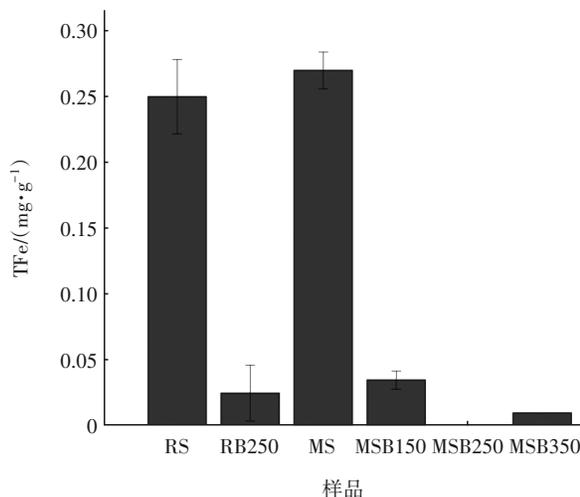


图3 不同样品24 h的铁泄漏量

Fig.3 Iron leakage of different samples after 24 h

2.3 吸附等温线与吸附热力学分析

表4为MSB250的磷吸附等温线^[19]拟合结果。可知,水温对MSB250的磷酸盐吸附性能影响较大,MSB250对磷吸附量 Q_m 大小按水温排序为25℃>

35 °C > 15 °C, 可见 25 °C 为最佳吸附反应温度。在水温为 25 和 35 °C 时, MSB250 的磷吸附量随着初始磷浓度的增加而增加, 说明基于自身复杂孔隙结构可以提供较多的吸附位点, 此时 MSB250 的磷吸附量与 Freundlich 方程拟合度更高 ($R^2 > 0.90$)。15 °C 时 MSB250 对磷的吸附过程更符合 Langmuir 吸附等温方程 ($R^2 > 0.97$), 说明 MSB250 在水溶液中与磷酸根同时发生了单分子层及多分子层的吸附, 且主要为多分子层吸附。当水温为 15 °C 时, MSB250 的吸附常数 (K_F) 低于 25 °C 和 35 °C 的, 说明 MSB250 吸附磷的过程为吸热反应。

表4 MSB250的吸附等温线拟合结果

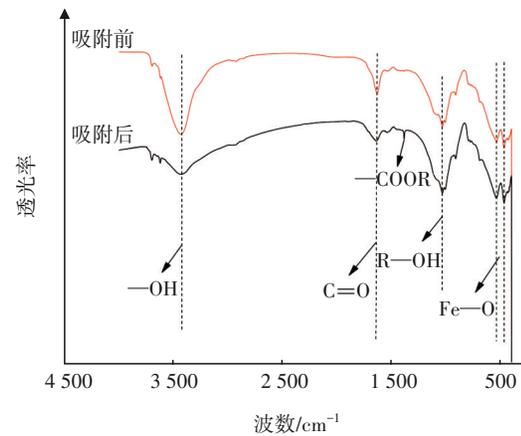
Tab.4 Adsorption isotherm fitting results of MSB250

| 温度/ °C | Langmuir 方程 | | | Freundlich 方程 | | |
|-----------|--|--|-------|--|-------|-------|
| | $Q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | $K_L /$ ($\text{L} \cdot$ mg^{-1}) | R^2 | $K_F /$ ($\text{mg} \cdot$ $\text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$) | n | R^2 |
| 15 | 4.326 | 4.425 | 0.976 | 3.476 | 0.140 | 0.942 |
| 25 | 6.996 | 1.982 | 0.743 | 4.363 | 0.294 | 0.927 |
| 35 | 4.956 | 3.971 | 0.811 | 3.749 | 0.190 | 0.902 |

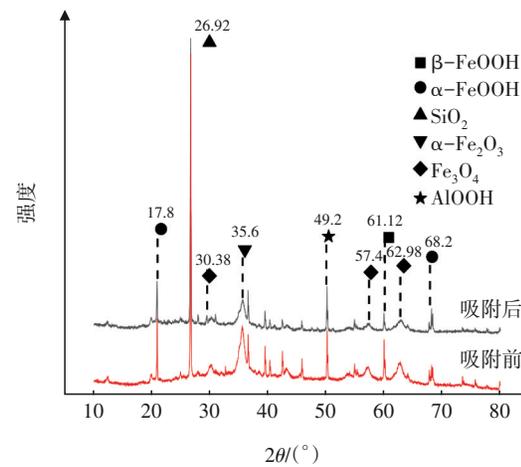
2.4 吸附机理

图4为MSB250磷吸附反应前后的FTIR和XRD图谱。从图4(a)可以看出, 在3427 cm^{-1} 出现的吸收峰为—OH^[6], 主要表现为物理吸附水; 在1632 cm^{-1} 出现的吸收峰为C=O^[20], 主要归类为酮、醛或羧酸类, 说明污泥热解过程中所含有有机物组分发生了脱氢与芳构化反应。在1035 cm^{-1} 处出现的吸收峰为R—OH, 考虑到MSB250制备预处理采用铁盐活化, 可推测为C—OH的拉伸组振动或Fe—OH的特征峰^[21]。在470 cm^{-1} 左右出现的吸收峰为Fe₃O₄颗粒中Fe—O键的振动峰^[22]。通过磷吸附反应前后MSB250表面官能团的对比发现, 反应后在1300~1400 cm^{-1} 处出现了一个新峰, 属于—COOR^[20]的伸缩振动^[20]。说明磷酸根被吸附在MSB250上, 振动强度发生变化的聚羟基和R—OH说明此类活性官能团与磷酸根发生作用。从图4(b)可知, MSB250的2 θ 衍射峰归属为SiO₂和Fe₃O₄, 衍射峰对应的FeOOH与 α -Fe₂O₃是由铁盐活化后的污泥在热解过程中发生的氧化和脱水反应产生^[23]。MSB250磷吸附前后的SiO₂和Fe₃O₄等晶面衍射峰未发生明显变化, 仅 β -FeOOH衍射峰强度变弱, 说明吸附过程中磷酸根对Fe—OH的影响较大, 而未对其他氧

化物的晶形结构造成影响, 分析结果进一步证明了R—OH与磷酸根的反应活性。



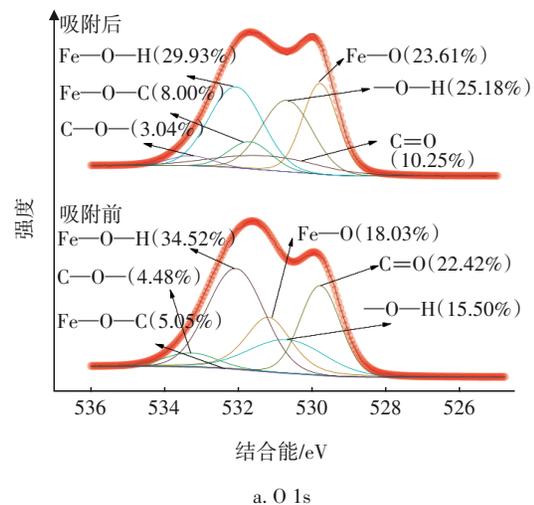
a. FTIR 图谱



b. XRD 图谱

图4 MSB250磷吸附反应前后的FTIR和XRD图谱
Fig.4 Spectra of FTIR and XRD of MSB250 before and after phosphorus adsorption

图5为MSB250吸附磷前后XPS的分峰谱图。



a. O 1s

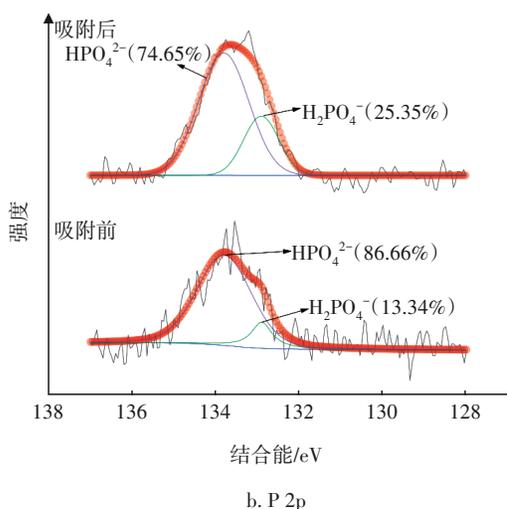


图 5 MSB250 吸附磷前后 XPS 的分峰图谱

Fig.5 XPS spectra of MSB250 before and after phosphorus adsorption

由图 5 可知,MSB250 表面存在 C—O—(533.3 eV)、C=O(531.2 eV)、Fe—O—H(532.08 eV)、Fe—O—C(531.7 eV)、Fe—O(529.8 eV)、—O—H(530.7 eV)^[6]特征峰。O 1s 分峰显示,MSB250 吸附磷后 Fe—O—H、C—O—和 C=O 等含氧活性官能团的结合能峰面积占比降低;P 2p 分峰结果显示,MSB250 同时吸附了 H₂PO₄⁻和 HPO₄²⁻,吸附反应过程中存在磷酸根价态转化,H₂PO₄⁻的占比由 13.34% 提升至 25.35%,说明 HPO₄²⁻与 MSB250 表面活性官能团通过脱质子作用生成 H₂PO₄⁻。

表 5 为磷吸附反应前后 MSB250 样品表面元素的 EDS 和 XPS 原子占比分析结果。

表 5 磷吸附反应前后 MSB250 表面元素的原子占比

Tab.5 Atomic ratio of elements on surface of MSB250 before and after phosphorus adsorption %

| 项目 | 吸附前元素占比 | | 吸附后元素占比 | |
|----|---------|-------|---------|-------|
| | EDS | XPS | EDS | XPS |
| Fe | 20.67 | 16.74 | 19.23 | 13.39 |
| P | 0.37 | 1.28 | 1.17 | 2.17 |
| O | 65.81 | 53.75 | 63.35 | 57.81 |
| C | 13.17 | 28.23 | 16.25 | 26.64 |

从表 5 可知,C、O 元素占比的变化幅度大于 P 元素,Fe 元素的 EDS 占比相对稳定,P 元素的 EDS 和 XPS 占比分别增加 0.80% 和 0.89%,由于 EDS 和 XPS 主要测量样品表面的元素组成,说明磷主要被吸附于 MSB250 表面。结合 FTIR 和 XPS 的分析结果,可推测磷的吸附过程是基于磷酸根的未配位氧

原子与 MSB250 表面活性官能团(—OH、Fe—OH 和 —COOH 等)发生的络合反应。MSB250 表面活性官能团通过路易斯酸碱作用^[24]与水中磷酸根形成单齿单核配位络合物,一部分单齿单核配位络合物继续与相邻的表面活性官能团同步反应生成双齿双核配位络合物。此过程对 MSB250 的磷吸附热力学是有利的,进一步解释了高温条件下 MSB250 的磷吸附效能优于低温条件下的原因。

2.5 影响因素分析

图 6 为吸附剂投加量对 MSB250 磷吸附量的影响。可知,当投加量为 20、50 mg/L 时,MSB250 对磷的吸附量随投加量的增加而升高,最大磷吸附量为 4.6 mg/g。当投加量大于 50 mg/L 后,MSB250 对磷的吸附量随投加量增加而下降并趋于稳定,由于水溶液中磷酸根的初始浓度不变,说明增加 MSB250 投加量仅可在有限范围内提升磷吸附量。

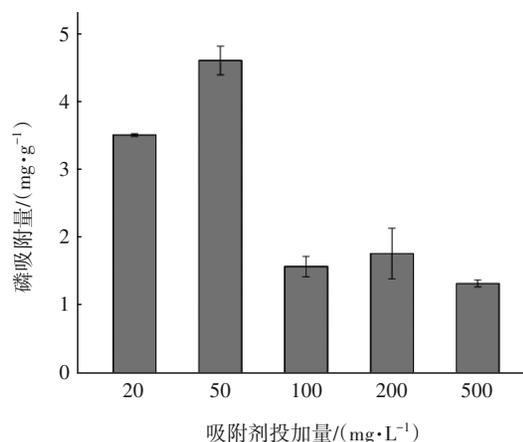


图 6 吸附剂投加量对 MSB250 磷吸附量的影响

Fig.6 Effect of adsorbent dosage on phosphorus adsorption capacity of MSB250

图 7 为 pH 对磷吸附量和 Zeta 电位的影响。可以看出,当 pH 为 2~4 时,MSB250 对磷的吸附量随 pH 的升高而增加;当 pH 达到 4 以上时,随着 pH 的升高,MSB250 对磷的吸附量急剧下降,可见 pH 对 MSB250 吸附磷酸根的影响较大,酸性条件有利于 MSB250 对磷的吸附。从图 7 还可以发现,MSB250 的等电荷点(pH_{PZC})为 2.56,当 pH 低于 pH_{PZC} 时,MSB250 表面带正电,反之则表现为负电性。因此,当水溶液 pH>4 时,由于 MSB250 样品表面的羟基、羧基等官能团去质子化趋势增强,表现为负值更低的表面 Zeta 电位,与水中同样带负电性的 HPO₄²⁻产生静电斥力,导致磷吸附量降低,这进一步证明

MSB250去除水中磷酸根的主要机理为静电吸引作用^[25]。当pH<3时,由水溶液中总铁浓度(最高值为1.48 mg/L)可知,该条件下MSB250表面的铁氧化物溶解并释放至溶液中,表面的活性吸附位点减少而导致对磷的吸附效果下降。

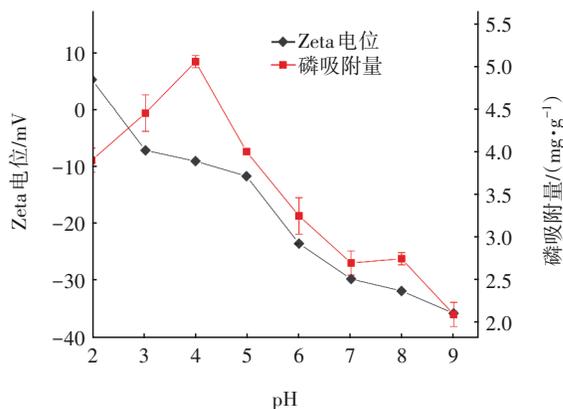


图7 pH对磷吸附量和Zeta电位的影响

Fig.7 Effect of pH on phosphate adsorption capacity and Zeta potential

3 结论

① RS经铁盐预处理后的MS在N₂氛围下成功制备出含多种铁氧化物的磁性MSB。其表面形态和吸附动力学分析结果表明,热解温度决定了MSB中铁及铁氧化物的稳定性,也是MSB吸附磷效能的关键控制因素,MSB的最佳制备温度为250℃。

② 当MSB250投加量为50 mg/L、pH为4时,对磷酸盐的吸附效果最佳,平衡吸附量为4.6 mg/g。Freundlich方程能更好地拟合吸附过程,MSB250对磷的吸附是自发、吸热的化学反应过程,采用准二级动力学方程拟合吸附动力学的结果更好。偏酸性条件有利于MSB250吸附磷,但pH低于3会导致MSB250样品的铁泄漏。

③ 吸附机理分析证明,MSB250的表面活性官能团(-OH、Fe-OH和-COOH等)与磷去除过程相关,主要是基于路易斯酸碱作用生成络合物,属于静电吸引。将来可以基于该吸附机理优化污泥生物炭的制备方法以提高磷吸附容量。

参考文献:

[1] LI J, YU G W, XIE S Y, *et al.* Immobilization of heavy metals in ceramsite produced from sewage sludge biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 131-140.

- [2] NARAYANASAMYDAMODARAN S, ZUO J E, REN H, *et al.* Scrap iron filings assisted nitrate and phosphate removal in low C/N waters using mixed microbial culture [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 15(4): 66.
- [3] JACK J, HUGGINS T M, HUANG Y P, *et al.* Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 224: 100-106.
- [4] PAN M, LIN X M, XIE J J, *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nanocomposites [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(8): 4492-4500.
- [5] YUE C Y, LI L Y, JOHNSTON C. Exploratory study on modification of sludge-based activated carbon for nutrient removal from stormwater runoff [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 226: 37-45.
- [6] ALAGHA O, MANZAR M S, ZUBAIR M, *et al.* Magnetic Mg-Fe/LDH intercalated activated carbon composites for nitrate and phosphate removal from wastewater: insight into behavior and mechanisms [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(7): 1361.
- [7] WANG H, XIAO K K, YANG J K, *et al.* Phosphorus recovery from the liquid phase of anaerobic digestate using biochar derived from iron-rich sludge: a potential phosphorus fertilizer [J]. *Water Research*, 2020, 174: 115629.
- [8] LI R N, WANG Z W, ZHAO X T, *et al.* Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(31): 31136-31148.
- [9] HUANG W Y, ZHONG D, YUAN Y X, *et al.* Adsorption process of tetrachloroethylene (PCE) on network growth ring [J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(5/8): 797-807.
- [10] 钱程,刘兴勇,袁基刚,等. La(OH)₃改性膨润土制备及其对磷吸附性能研究[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(7): 100-104.
- QIAN Cheng, LIU Xingyong, YUAN Jigang, *et al.* Adsorption properties of phosphate by lanthanum modified bentonite [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(7): 100-104(in Chinese).
- [11] HU H, ZHANG X, WANG T, *et al.* Bamboo (*Acidosasa longiligula*) shoot shell biochar: its potential

- application to isolation of uranium (VI) from aqueous solution [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 316(1): 349-362.
- [12] JIN J W, LI Y N, ZHANG J Y, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 417-426.
- [13] KAMBO H S, DUTTA A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 359-378.
- [14] 郭琪琪, 费敬银, 张嫚, 等. Fei氏方波对Ni-P合金镀层组成及其非晶化程度的调控作用[J]. *材料工程*, 2020, 48(6): 163-169.
- GUO Qiqi, FEI Jingyin, ZHANG Man, *et al.* Fei's square wave regulation on composition and amorphization of Ni-P alloy coating [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48 (6) : 163-169 (in Chinese).
- [15] MUTTAKIN M, MITRA S, THU K, *et al.* Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 122: 795-805.
- [16] KUMAR P S, PROT T, KORVING L, *et al.* Effect of pore size distribution on iron oxide coated granular activated carbons for phosphate adsorption: importance of mesopores [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 231-239.
- [17] 王鹏飞, 鄧蒙蒙, 储昭升, 等. 生物质粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响[J]. *环境科学*, 2020, 41 (12): 5480-5487.
- WANG Pengfei, ZHI Mengmeng, CHU Zhaosheng, *et al.* Effect of biomass particle size on the adsorption of phosphorus from aqueous solution by MgO-loaded biochar [J]. *Environmental Science*, 2020, 41 (12) : 5480-5487(in Chinese).
- [18] ZHENG Y L, ZIMMERMAN A R, GAO B. Comparative investigation of characteristics and phosphate removal by engineered biochars with different loadings of magnesium, aluminum, or iron [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 747: 141277.
- [19] 张允宝, 李怡冰, 刘朝晖, 等. 磁性锆铁改性沸石吸附疏浚余水中磷酸盐的特性[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(9): 69-74.
- ZHANG Yunbao, LI Yibing, LIU Zhaohui, *et al.* Adsorption characteristics of phosphate in residual dredging water by zeolite modified with magnetic zirconium/iron [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(9): 69-74.
- [20] KARIM A A, KUMAR M, MOHAPATRA S, *et al.* Nutrient rich biomass and effluent sludge wastes co-utilization for production of biochar fertilizer through different thermal treatments [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228: 570-579.
- [21] LI J, LI B, HUANG H M, *et al.* Investigation into lanthanum-coated biochar obtained from urban dewatered sewage sludge for enhanced phosphate adsorption [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136839.
- [22] ARYEE A A, MPATANI F M, ZHANG X T, *et al.* Iron (III) and iminodiacetic acid functionalized magnetic peanut husk for the removal of phosphate from solution: characterization, kinetic and equilibrium studies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 268: 122191.
- [23] FANG H W, CUI Z H, HE G J, *et al.* Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology [J]. *Science of the Total Environment*, 2017 (605/606) : 357-367.
- [24] ACELAS N Y, MARTIN B D, LÓPEZ D, *et al.* Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1353-1360.
- [25] LI Z W, LIU X J, WANG Y. Modification of sludge-based biochar and its application to phosphorus adsorption from aqueous solution [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 22 (1) : 123-132.

作者简介: 丁建(1996-), 男, 湖南常德人, 硕士, 主要研究方向为水处理原理与技术。

E-mail: 18173653399@163.com

收稿日期: 2023-02-08

修回日期: 2023-03-17

(编辑: 任莹莹)