

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.265



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



## 稻秆生物炭负载 Fe/Ca 对化粪池中磷的吸附特性

王润之<sup>1</sup>, 何强<sup>1</sup>, 郭程晨<sup>1</sup>, 鲍奕铭<sup>1</sup>, 何璇<sup>1</sup>, 曹钰<sup>1</sup>, 李鹏<sup>2</sup>, 皇甫小留<sup>1</sup>

(1. 重庆大学环境与生态学院; 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;

2. ENFI 北京恩菲环保股份有限公司, 北京 100038)

**摘要:** 实现磷资源的高效回收和农业废弃物的资源化利用具有重要意义。采用氯化铁、硫酸铁、氯化钙对水稻秸秆生物炭(RSB)进行改性, 得到 3 种改性稻秆生物炭 (PRSB-Fe、PRSB-FS 和 PRSB-Ca), 采用 SEM、XPS、FTIR 和 BET 对其进行表征, 并通过批量实验探究其对模拟废水和化粪池粪污分离液中磷酸盐的吸附特性。模拟废水实验结果表明: 伪二级动力学方程能更好地描述改性生物炭对磷的吸附过程 ( $R^2 > 0.99$ ), 吸附机制以化学吸附为主, 吸附等温线均更符合 Freundlich 方程 (20 °C), 表明多层吸附可能起主导作用。共存的  $Cl^-$  基本不会影响 3 种改性生物炭对磷的吸附效果; 对于初始磷浓度为  $(12.94 \pm 1.51)$  mg/g、pH 值为  $7.4 \pm 0.2$  的化粪池粪污分离液, PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5 和 PRSB-Ca-5 对磷的吸附量分别是 10.77、23.35、0.85 mg/g, 其中 PRSB-FS-5 对磷的吸附效果最好, 去除率高达 97.31%, 剩余磷浓度仅有 0.37 mg/L, 达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 一级 A 标准。

**关键词:** 水稻秸秆; 生物炭; 化粪池; 磷吸附; 资源化利用

中图分类号: X703.5 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2023)03-0205-10

## Adsorption capacity of phosphorus in septic tank by rice straw biochar loaded with Fe/Ca

WANG Runzhi<sup>1</sup>, HE Qiang<sup>1</sup>, GUO Chengchen<sup>1</sup>, BAO Yiming<sup>1</sup>, HE Xuan<sup>1</sup>,  
CAO Yu<sup>1</sup>, LI Peng<sup>2</sup>, HUANGFU Xiaoliu<sup>1</sup>

(1. College of Environment and Ecology; Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Beijing ENFI Environmental Protection Co., Ltd., Beijing 100038, P. R. China)

**Abstract:** It is significant to realize the efficient recovery of phosphorus resource and resource utilization of agricultural wastes. Three kinds of modified rice straw biochar (PRSB-Fe, PRSB-FS and PRSB-Ca) were prepared by modifying rice straw biochar (RSB) with  $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  and  $CaCl_2$ , respectively. SEM, XPS,

收稿日期: 2021-10-29

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1903203); 重庆市技术创新与应用发展专项 (cstc2019jcsx-tjsbX0002)

作者简介: 王润之 (2000-), 男, 主要从事污水处理与资源化研究, E-mail: runzhiwang2021@163.com。

皇甫小留 (通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: huangfuxiaoliu@126.com。

Received: 2021-10-29

**Foundation items:** National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFC1903203); Chongqing Technology Innovation and Application Development Special Project (No. cstc2019jcsx-tjsbX0002)

**Author brief:** WANG Runzhi (2000-), main research interest: wastewater treatment and recycling, E-mail: runzhiwang2021@163.com. HUANGFU Xiaoliu (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: huangfuxiaoliu@126.com.

FTIR and BET characterized the modified biochar. Its adsorption capacity for phosphate in simulated wastewater and feces and wastewater separation solution of septic tank was explored by batch experiments. The results of simulated wastewater test showed that the adsorption of phosphorous by three modified biochar was well fitted to the pseudo-second-order kinetic model ( $R^2 > 0.99$ ), which indicating chemical adsorption was the major. The adsorption isotherms were more consistent with Freundlich equation at 20 °C, indicating that multilayer adsorption was dominant. In addition, the coexistence of  $\text{Cl}^-$  had little effect on the adsorption capacity of modified biochar. For the feces and wastewater separation solution of septic tank with initial phosphorus concentration of  $(12.94 \pm 1.51)$  mg/g, pH value of  $7.4 \pm 0.2$ , the adsorption capacity of PRSB-Fe-5, PRSB-FS-5 and PRSB-Ca-5 for phosphorus was 10.77, 23.35 and 0.85 mg/g, respectively. PRSB-FS-5 had the best adsorption of phosphorus, with the removal rate as high as 97.31%, and the residual phosphorus concentration was only 0.37 mg/L, reaching the first level A standard of *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002).

**Keywords:** rice straw; biochar; septic tank; adsorption of phosphorus; resource utilization

磷资源短缺正在成为21世纪面临的主要挑战之一,但同时,作为一种环境污染物,磷的过量排放会引起水体富营养化等严重的环境问题<sup>[1-3]</sup>。乡村振兴战略使得“厕所革命”成为近年来学者们研究的热点之一<sup>[4]</sup>,厕所革命推行的化粪池(Septic Tank)含有的高浓度磷资源具有较大的应用潜力,有望成为未来粪污资源化利用的重要发展方向<sup>[5-6]</sup>。因此,同时实现粪污中磷的高效去除和资源化利用具有十分重要的意义。

吸附法是去除水中污染物最有效的技术之一,具有成本低、效率高、操作简便等优点<sup>[7-9]</sup>。近年来,可作为吸附剂的生物炭受到了学者们的广泛关注<sup>[10-13]</sup>。生物炭是一种由生物质热解形成的富含碳的固体,能够将碳以一种更持久的形式封存在植物生物量中,其在土壤中的固存具有减缓气候变化的重大潜力<sup>[14-16]</sup>。据王琳<sup>[17]</sup>估算,若将农业秸秆、林业废弃物等5大类生物质制备成生物炭,中国可实现每年约10亿t的 $\text{CO}_2$ 减排。此外,生物炭富含的表面官能团及多孔结构可以高效吸附各种污染物。目前,作为一种来源广泛、成本低廉、绿色环保的吸附剂,生物炭已经在全球范围内被广泛研究和应用<sup>[18]</sup>。

水稻是中国的三大粮食作物之一,每年产量高达2亿t<sup>[19]</sup>。生产粮食的同时也会产生大量秸秆废弃物,秸秆焚烧不但会直接污染环境,同时也会向大气中释放大量温室气体,导致全球变暖,因此,对水稻秸秆的绿色低碳处理至关重要。将农业废弃物制备成生物炭并用于环境治理,能充分挖掘其减排潜力和环境价值。目前,已有学者将小麦秸秆<sup>[20]</sup>、玉米秸秆<sup>[21]</sup>、活性污泥<sup>[22]</sup>等制成的生物炭用于水中

磷酸盐的去除,但将负载Fe/Ca的稻秆生物炭用于水中磷的吸附去除的研究仍鲜有报道。

笔者将水稻秸秆生物炭作为原始材料,首先进行酸洗预处理,然后分别采用氯化铁、硫酸铁、氯化钙进行金属负载,从而得到3种改性生物炭磷吸附剂,在模拟废水中通过批量实验探究其吸附性能,并最终实现对实际化粪池粪污分离液中磷的吸附与回收。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与试剂

主要仪器:THZ-82型恒温振荡器、KMS-501型多联磁力搅拌器、PB0型pH计、FA224型电子天平、XMTA-5000型恒温干燥箱、GM-0.33A型隔膜真空泵、紫外可见分光光度计(DR5000,美国哈希公司)等。

主要试剂:磷酸二氢钾、钼酸铵、酒石酸锶钾、抗坏血酸、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 等;所有实验试剂均为分析纯(AR),实验中所有用水均为超纯水。

### 1.2 改性生物炭的制备

水稻秸秆生物炭(RSB)的制备温度为500 °C,粒径为20目(购自南京智融联科技有限公司)。取100 g的RSB置于1 000 mL 1 mol/L的 $\text{HCl}$ 溶液中浸泡1 h,抽滤后用超纯水反复洗涤数遍,放入90 °C烘箱中烘干至恒重,得到酸洗生物炭(PRSB)。

分别取PRSB各10 g置于100 mL 0.5 mol/L(以金属离子浓度计)的 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 溶液中,室温下磁力搅拌1 h后静置24 h,放入90 °C烘箱中烘干至恒重,分别得到3种改性生物炭PRSB-Fe-

5、PRSB-FS-5、PRSB-Ca-5(数字表示设计的金属负载量,mmol/g)。同理,制备得到PRSB-Fe-2.5、PRSB-FS-2.5、PRSB-Ca-2.5、PRSB-Fe-7.5、PRSB-FS-7.5和PRSB-Ca-7.5。

### 1.3 生物炭表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM, Thermo Apreo S HiVac FEI, 美国)观察生物炭改性前后、吸附磷前后的微观形貌;通过X射线光电子谱仪(XPS, Thermo Kalpha, 美国)对生物炭含有的元素进行表征;通过傅立叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet 670, 美国),在400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 波数范围内分析生物炭的官能团和表面性质变化;使用全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET, 麦克2460, 美国)测定生物炭的比表面积及孔径大小。

### 1.4 分析及计算方法

在达到指定时间后,统一采用针筒吸取上清液,经0.45  $\mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤后,根据GB 11893—1989中钼酸铵分光光度法<sup>[23]</sup>测定水样中磷的浓度。生物炭对磷的吸附量及去除率的计算方法为<sup>[24]</sup>

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m_0 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m_0 \quad (2)$$

$$\eta = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中: $q_t$ 和 $q_e$ 分别为在反应进行 $t$ 时刻和吸附平衡时生物炭对磷的吸附量,mg/g; $\eta$ 为生物炭对磷的去除率,%; $C_t$ 和 $C_e$ 分别为 $t$ 时刻和平衡时溶液中的磷浓度,mg/L; $C_0$ 为初始溶液的磷浓度,mg/L; $V$ 为溶液的体积,L; $m_0$ 为生物炭的质量,g。

### 1.5 模拟废水吸附实验

吸附动力学实验。分别取0.10 g改性生物炭(PRSB-Fe-2.5、PRSB-Fe-5、PRSB-Fe-7.5、PRSB-FS-2.5、PRSB-FS-5、PRSB-FS-7.5、PRSB-Ca-2.5、PRSB-Ca-5和PRSB-Ca-7.5)于100 mL 30 mg/L的磷溶液中,在400 r/min的条件下进行磁力搅拌,分别于0、0.5、1、3、5、10、15、25、35、45 min取样。

等温吸附实验。分别取0.05 g PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5和PRSB-Ca-5于25 mL磷溶液中(2、6、10、20、60、100、120、200 mg/L),在20  $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min的条件下恒温振荡反应2 h。

生物炭投加量的影响。分别取0.05、0.10、0.20 g PRSB-FS-5于100 mL 30 mg/L的磷溶液中,在400 r/min的条件下磁力搅拌反应45 min。

初始pH值的影响。采用1 mol/L HCl溶液或1 mol/L NaOH溶液将反应体系的初始pH值调节

为4~12,然后分别加入0.05 g PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5和PRSB-Ca-5于25 mL 20 mg/L的磷溶液中,在20  $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min的条件下恒温振荡反应2 h。

共存离子的影响。向25 mL 60 mg/L磷溶液中分别加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和NaCl(阴离子浓度均为3个梯度:50、200、500 mg/L),然后加入0.05 g PRSB-Fe-5,在20  $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min的条件下恒温振荡反应2 h。同理,采用PRSB-FS-5和PRSB-Ca-5进行相应的实验。

### 1.6 化粪池粪污分离液的磷吸附实验

分别取0.1 g的PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5和PRSB-Ca-5加入200 mL经预处理的化粪池粪污分离液中,在400 r/min的条件下进行磁力搅拌,分别于0、0.5、1、3、5、10、15、25、35、45 min取样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性生物炭的表征

2.1.1 改性生物炭的形貌分析 图1是生物炭改性前后及吸附磷前后的微观形貌。图1(e)表明,盐酸预处理去除了RSB含有的部分杂质和灰分,使得PRSB产生了大量孔道,大幅提高了生物炭的比表面积;由图1(b)可以观察到PRSB-Fe-5表面形貌,经过氯化铁改性的生物炭表面受到侵蚀<sup>[25]</sup>,出现了大量的致密孔隙,由此增加的大量活性位点有利于对磷酸盐进行吸附;由图1(c)、(d)可以看出,经过硫酸铁和氯化钙的分别改性,生物炭表面结构都发生了一定变化,PRSB-FS-5和PRSB-Ca-5呈现出复杂多孔的三维结构,拥有更大的比表面积,增加了生物炭与污染物接触的机会,更加有利于对磷的吸附。PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5、PRSB-Ca-5吸附磷后分别呈现出如图1(f)~(h)的形貌特征,可以看出,在其孔道和表面都负载了大量的磷酸盐和化合物,初步证明3种改性生物炭均实现了对磷的有效吸附。

2.1.2 改性生物炭的元素及官能团分析 图2是改性前后生物炭的XPS全谱图。4种生物炭在284.88、531.34、400.55 eV处均出现了尖峰,表明材料中C、O、N元素的存在<sup>[26]</sup>。相比于RSB,3种改性生物炭在O 1s处的峰值明显增强,说明通过改性提高了其中金属(氢)氧化物或含氧官能团的含量。PRSB-Fe-5和PRSB-FS-5在711.58 eV附近出现的新的尖峰代表Fe的2p轨道,同时,由于改性剂所含阴离子的不同,改性生物炭表面分别新增了Cl元素(199.25 eV)和S元素(169.76 eV)。而PRSB-

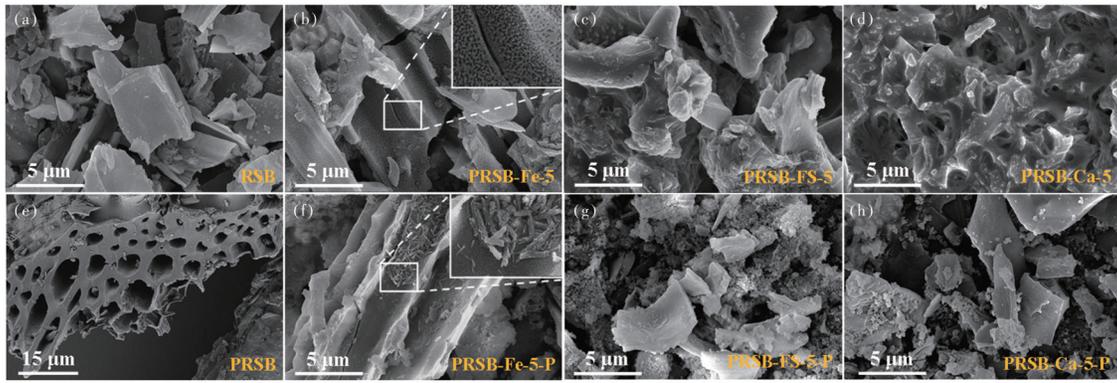


图 1 生物炭改性前后、吸附磷前后的 SEM 图

Fig. 1 The SEM images of biochar before and after modification and phosphorus adsorption

Ca-5在结合能为 348.38 eV 位置处出现的新的峰位是对 Ca 2p 的响应<sup>[27]</sup>。由此证明,稻秆生物炭上分别负载了相应金属元素,成功制备了 3 种改性生物炭。

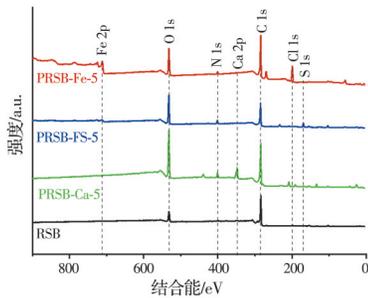


图 2 X 射线光电子能谱图

Fig. 2 X-ray photoelectron spectra

图 3 所示的 FTIR 光谱显示,改性、吸附前后的生物炭材料在 3 400  $\text{cm}^{-1}$  处都具有强而宽的吸收峰,证明了羟基的存在<sup>[28]</sup>,并且 1 620  $\text{cm}^{-1}$  附近峰的出现与羧基的存在有关<sup>[29]</sup>。在 RSB 上还存在脂肪族饱和 C-H 基团 (2 925  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[30]</sup>, PRSB-FS-5 在 595  $\text{cm}^{-1}$  处存在 Fe-O 的拉伸振动<sup>[29]</sup>。值得注意的是,RSB 在以磷酸盐为特征的 1 084  $\text{cm}^{-1}$  区域中出现了峰值<sup>[31]</sup>,说明稻秆生物炭本身含有一定量的磷酸盐。经过改性后这个区域的波峰基本消失,但在吸附磷后又出现了明显的波峰,而且比 RSB 在此处的强度更大,说明生物炭经过改性后不仅减少了本身含有的磷酸盐,而且能够从水中吸附更多的磷酸盐,这与在扫描电镜下观察到的现象一致。

2.1.3 改性生物炭的比表面积分析 表 1 是稻秆生物炭改性前后比表面积的变化。可以看出,原始稻秆生物炭 RSB 的比表面积仅有 4.95  $\text{m}^2/\text{g}$ ,经过盐酸预处理后,由于表面大量介孔的产生及部分杂

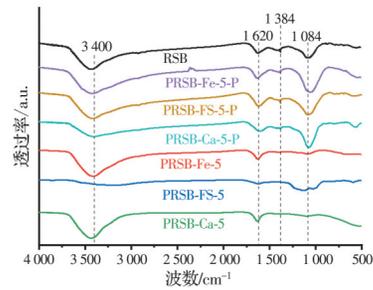


图 3 FTIR 光谱图

Fig. 3 FTIR spectra

质的去除, PRSB 的比表面积增大至 34.57  $\text{m}^2/\text{g}$ 。而经过金属负载后, PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5 和 PRSB-Ca-5 的比表面积分别降低为 11.73、8.92、5.47  $\text{m}^2/\text{g}$ ,这是由于生成的金属化合物负载于生物炭表面和部分孔道内,导致了比表面积的减小。

表 1 生物炭的孔结构参数

Table 1 The pore structure parameters of biochar

材料	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
RSB	4.95	5.01	0.006 2
PRSB	34.57	3.16	0.027 2
PRSB-Fe-5	11.73	12.03	0.035 3
PRSB-FS-5	8.92	9.06	0.020 2
PRSB-Ca-5	5.47	15.53	0.021 2

## 2.2 吸附动力学

图 4(a)~(c) 分别是 PRSB-Fe、PRSB-FS 和 PRSB-Ca 对模拟废水中磷吸附的动力学研究,可以看出,改性后的 3 种生物炭均能实现对模拟废水中磷的有效吸附。在反应开始的 5 min 内,改性生物炭对磷快速吸附,此后磷吸附量的增长明显变缓,这是由于随着反应的进行,生物炭表面可供吸附的化学位点越来越少,磷酸盐难以进入剩余的位点,

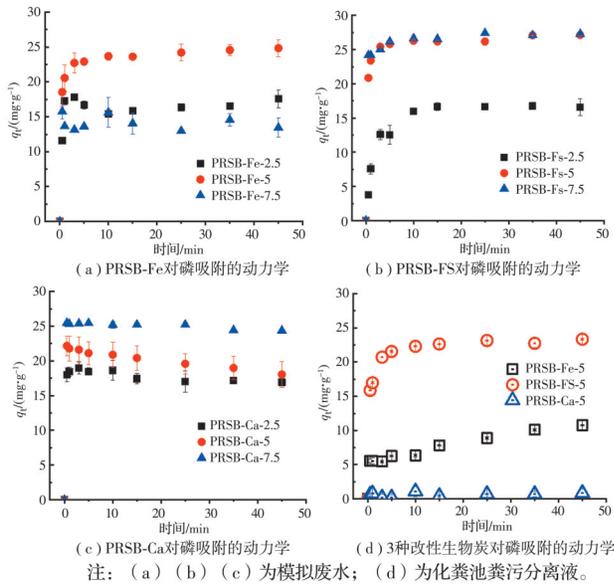


图 4 吸附动力学研究

Fig. 4 Study of adsorption kinetics

导致吸附速率的大幅降低。由图 4(a)可知,氯化铁改性的生物炭中,PRSB-Fe-5 对磷吸附效果最好,在反应 45 min 时,可以稳定达到 24.85 mg/g 的吸附量,去除率为 85.70 %;由图 4(b)可知,对于硫酸铁改性的生物炭,PRSB-FS-5 和 PRSB-FS-7.5 吸附效果最佳,其中,PRSB-FS-5 对模拟废水中磷的吸附量为 27.13 mg/g,去除率可达到 97.13 %,是 3 种改性生物炭中吸附效果最好的;由图 4(c)可知,氯化钙改性的生物炭都能在 1 min 内快速达到吸附平衡,其中 PRSB-Ca-7.5 吸附效果最好,PRSB-Ca-5 次之,PRSB-Ca-2.5 吸附效果相对较差,但仍有 16 mg/g 的吸附量。上述实验结果说明,与 RSB 相比,盐酸预处理和金属负载改性大幅提高了生物炭对

磷的吸附性能。综合考虑吸附效果和经济成本,分别选取 PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5、PRSB-Ca-5 作为最佳吸附剂开展后续实验。

为了更好地研究改性生物炭对磷的吸附行为,采用 Langergren 伪一级和伪二级反应方程对模拟废水中发生的吸附过程进行拟合,如式(4)、式(5)所示<sup>[32]</sup>。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$

式中: $q_t$  为  $t$  时刻生物炭对磷的吸附量,mg/g;  $q_e$  为吸附平衡时生物炭对磷的吸附量,mg/g;  $t$  为吸附反应进行的时间,min;  $k_1$  为伪一级动力学的速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为伪二级动力学的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由表 2 所示的拟合结果可知,伪一级动力学、伪二级动力学模型均能对磷酸盐在 PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5 和 PRSB-Ca-5 中的吸附过程进行较好的拟合,相关系数均大于 0.98。同时,代表两种动力学模型预测最大吸附量的  $q_{e1}$  和  $q_{e2}$  也与动力学实验中测得的最大吸附量  $q_{e(\text{exp})}$  较为接近。从  $R^2$  来看,吸附过程更符合伪二级反应方程( $R^2 > 0.99$ ),表明在吸附磷酸盐的过程中化学吸附占据主导地位,由此推测,吸附机制可能是改性生物炭与磷酸盐之间发生了电子的交换或共享<sup>[33]</sup>。吸附反应发生的快慢通常可以由反应速率常数  $k$  来判断,由表 2 可知,PRSB-Ca-5 的  $k_1$  和  $k_2$  值均大于 PRSB-Fe-5 和 PRSB-FS-5,表明 PRSB-Ca-5 在这 3 种改性生物炭中对磷的吸附速率最大,这与吸附动力学观察到的现象一致:在 3 种改性生物炭中,PRSB-Ca-5 在反应开始后的 30 s 左右最先达到吸附平衡。

表 2 动力学模型参数

Table 2 Parameters of dynamic kinetic models

改性生物炭	$q_{e(\text{exp})}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
		$q_{e1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_{e2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
PRSB-Fe-5	24.85	23.67	2.768 1	0.985 8	24.24	0.250 2	0.997 3
PRSB-FS-5	27.13	26.18	2.955 9	0.991 9	26.73	0.262 3	0.998 8
PRSB-Ca-5	18.04	18.29	6.206 6	0.997 0	18.39	2.057 6	0.997 7

### 2.3 吸附等温线

为了更好地探究改性生物炭对磷的吸附机理,用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对实验数据进行拟合,如式(6)、式(7)所示<sup>[34]</sup>。

$$C_e/q_e = C_e/Q_m + 1/(Q_m K_L) \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \times \ln C_e \quad (7)$$

式中: $C_e$  为到达吸附平衡时溶液中的磷浓度,mg/L;  $q_e$  为到达吸附平衡时生物炭对磷的吸附量,mg/g;  $Q_m$  为生物炭的理论最大吸附量,mg/g;  $K_L$  和  $K_F$  分别为 Langmuir 方程和 Freundlich 方程中吸附能力相关参数,L/mg;  $n$  为吸附相关的系数。

由表 3 所示的拟合结果可知,PRSB-Fe-5、

PRSB-FS-5 和 PRSB-Ca-5 的吸附行为都更符合 Freundlich 方程,其中,  $K_F$  代表吸附剂与污染物之间的相互作用,  $K_F$  值越大则吸附效果越好<sup>[35]</sup>。由表 3 可知, PRSB-Ca-5 对应的  $K_F$  值最大,而吸附动力实验中钙改性生物炭在极短时间内完成磷吸附也证实了 PRSB-Ca-5 与磷酸盐之间存在很强的相互作用。

对于两种铁改性生物炭 PRSB-Fe-5 和 PRSB-FS-5, Langmuir 模型预测得到的理论最大吸附量与动力学实验测得的实际吸附量相差较大,而由 Freundlich 拟合得到的相关系数更高,说明在 3 种改性生物炭对磷的吸附中多层吸附均占主导地位。

表 3 吸附等温模型参数

Table 3 Parameters of adsorption isothermal models

改性生物炭	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$
PRSB-Fe-5	4.814 6	0.039 8	0.912 6	0.061 6	0.505 2	0.925 5
PRSB-FS-5	8.591 1	0.033 7	0.844 0	0.301 4	0.724 3	0.907 1
PRSB-Ca-5	18.863 4	0.161 9	0.826 2	3.688 9	1.319 8	0.939 0

## 2.4 初始 pH 值对吸附磷的影响

不同生物炭对磷的吸附量随 pH 值的变化如图 5 所示,在 pH 值为 4~12 的范围内, PRSB-Fe-5 和 PRSB-FS-5 对磷的吸附量随 pH 值的增大而逐渐减小,这个现象可以由络合反应和静电作用来解释。生物炭上负载的铁(氢)氧化物会与磷酸盐发生络合反应,当 pH 值处于弱酸范围时,二者之间容易反应生成双齿络合物,当 pH 值升高时,会逐渐转化为相对较不稳定的单齿络合物,不利于对磷酸盐的有效吸附<sup>[36]</sup>;另一方面,当 pH 值大于 7.20 时,磷酸盐和  $OH^-$  之间会发生强烈的静电排斥作用,也会导致磷吸附量的减少<sup>[37]</sup>。

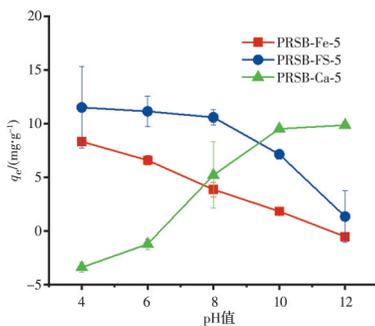


图 5 pH 值对生物炭吸附磷的影响

Fig. 5 Effect of pH value on phosphorus adsorption by biochar

从图 5 可以看出, PRSB-Ca-5 在碱性条件下具有优异的吸附性,这是因为在大量  $OH^-$  存在的情况下,  $Ca^{2+}$  会和磷酸盐反应生成羟基磷酸钙沉淀,从而实现磷酸盐的去除(如式(8)~式(10)所示)。溶液的 pH 值越大,水中含有的  $OH^-$  越多,越有利于沉

淀的生成<sup>[38]</sup>。图 6 是不同形态的磷酸根在溶液中的分布曲线,磷酸作为三元酸,酸度系数分别为 2.15、7.20 和 12.30<sup>[39]</sup>,当 pH 值大于 7.2 时,磷酸盐在水中的形态为以二价阴离子  $HPO_4^{2-}$  为主,其含有更多的负电荷,更有利于磷酸盐与  $Ca^{2+}$  反应的进行,使得 PRSB-Ca-5 的磷吸附量随着 pH 值的升高而升高。

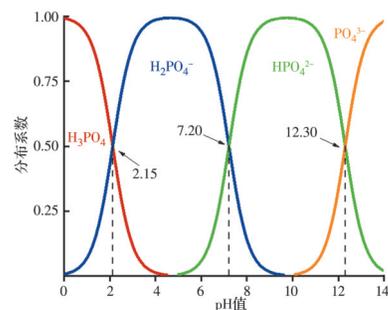
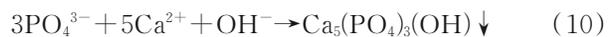
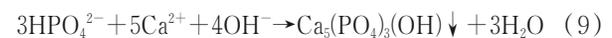
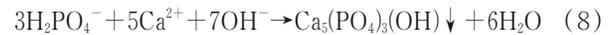


图 6 磷酸根的分布曲线图

Fig. 6 The distribution curves of phosphate groups

## 2.5 生物炭投加量对吸附磷的影响

图 7 是生物炭投加量对磷酸盐去除率和吸附量的影响。当生物炭投加量为 0.5 g/L 时, PRSB-FS-5 对磷酸盐的吸附量最大(36.72 mg/g),但此时去除率仅有 61.20%。当生物炭投加量从最初的 0.5 g/L 逐渐增加时,磷酸盐的去除率先升高后降低,当投加量为 1 g/L 时,去除率最高(98.37%),几乎实现了溶液中磷酸盐的全部去除;在这个过程中,磷酸盐的吸附量呈不断减小的趋势,这是由于生物炭提供的活性吸附位点多于溶液中磷酸盐的数量,部

分生物炭未能得到充分利用,导致磷吸附量下降。综合去除率和经济成本考虑,1 g/L是比较理想的生物炭投加量。

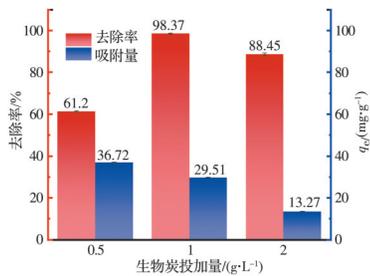


图7 生物炭投加量对吸附量和去除率的影响

Fig. 7 Effect of biochar dosage on adsorption capacity and removal rate

## 2.6 共存离子对吸附磷的影响

实际水体中存在的阴离子可能会干扰改性生物炭对磷的吸附效果,因此,有必要对潜在的竞争离子进行研究,图8展现了 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 这3种共存离子对改性生物炭磷吸附量的影响。

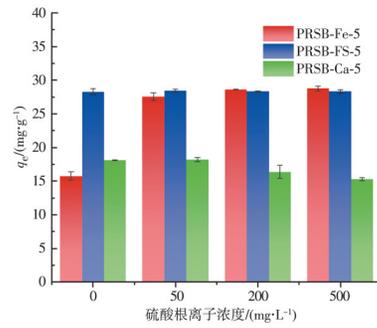
图8(a)表明,共存的 $\text{SO}_4^{2-}$ 对于PRSB-FS-5和PRSB-Ca-5的磷吸附量不会产生明显影响,但PRSB-Fe-5对磷的吸附量随 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的增加而明显上升,说明 $\text{SO}_4^{2-}$ 的存在可能促进了PRSB-Fe-5对磷的吸附。当 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度大于200 mg/L时,PRSB-Fe-5对磷的吸附量趋于稳定,不再受 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的影响,这可能是由于反应体系中几乎所有磷酸盐已经被生物炭吸附。

$\text{CO}_3^{2-}$ 的存在会影响反应体系的pH值,从而影响改性生物炭的磷吸附性能。由图8(b)可以看出,随着 $\text{CO}_3^{2-}$ 浓度的增大,PRSB-Fe-5和PRSB-FS-5的磷吸附量呈整体下降趋势,而PRSB-Ca-5的磷吸附量逐渐上升,然后趋于稳定。在pH值实验中也表现出相似的变化趋势。

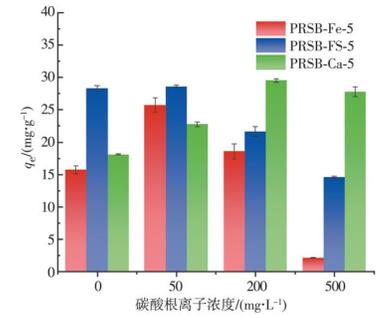
图8(c)表明,反应体系中 $\text{Cl}^-$ 的存在对3种改性生物炭的磷吸附量均无明显影响。

## 2.7 粪污分离液的磷吸附动力学

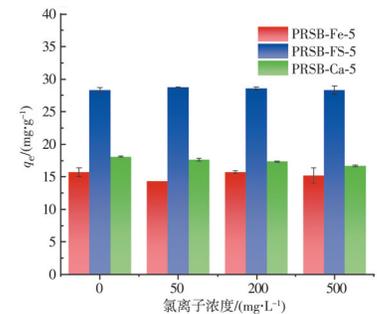
对于取自重庆市某化粪池的粪污分离液(初始磷浓度为 $(12.94 \pm 1.51)$  mg/g, pH值为 $7.4 \pm 0.2$ ),由图4(d)的动力学过程可以看出,3种改性生物炭都能在短时间内达到磷的吸附平衡,其中PRSB-FS-5对磷的吸附效果最好,吸附量最高可达23.35 mg/g,PRSB-Fe-5次之(10.77 mg/g),但PRSB-Ca-5对粪污分离液中的磷基本没有吸附效果(吸附量仅有0.85 mg/g),这可能是由于实际水



(a) 硫酸根离子



(b) 碳酸根离子



(c) 氯离子

图8 共存离子对改性生物炭磷吸附量的影响  
Fig. 8 Effect of coexisting ions on phosphorus adsorption capacity of modified biochar

样中含有的其他物质影响了PRSB-Ca-5对磷的吸附行为。

## 2.8 与其他磷吸附剂的对比

为了方便与其他已报道的磷吸附剂进行对比,表4总结了一些用于从水中去除磷酸盐的其他吸附剂的参数。制备的3种改性生物炭中PRSB-FS-5(硫酸铁改性稻秆生物炭)效果最好,最大磷吸附量可达24.85 mg/g,高于先前报道的大部分磷吸附剂,也有学者<sup>[21]</sup>选用成本较高的稀土元素进行改性,取得了更好的磷吸附效果(77.52 mg/g)。此外,水稻是中国的三大作物之一,水稻秸秆具有年产量高、来源广泛、成本低廉的优势,使得硫酸铁改性稻秆生物炭作为磷吸附剂在经济上具有较强的可行

性与竞争力。

表4 本研究与其他已报道的磷吸附剂的比较

Table 4 Comparison of phosphorus adsorbents in this study with other reports

原始材料	改性剂	最大吸附量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	参考文献
芦苇	氯化镁	8.52	[39]
香蒲	氯化镧	36.01	[40]
污泥	氢氧化钾	14.20	[41]
松木	氯化铁	3.20	[42]
花生壳	氯化镁	18.96	[43]
玉米秸秆	氯化铈	77.52	[21]
小麦秸秆	氯化铁	10.10	[20]
水稻秸秆	氯化铁	24.85	本研究
水稻秸秆	硫酸铁	27.13	本研究
水稻秸秆	氯化钙	18.04	本研究

### 3 结论

1) 采用氯化铁、硫酸铁、氯化钙对水稻秸秆生物炭进行改性, 制备了3种高效环保的磷吸附剂, 并实现了对化粪池粪污分离液中磷的吸附和回收(初始磷浓度为 $(12.94 \pm 1.51) \text{ mg/L}$ , pH值为7.4±0.2)。实验结果表明, 硫酸铁改性得到的PRSB-FS-5效果最好, 最大磷吸附量可以达到 $23.35 \text{ g/mg}$ , 处理后的溶液中剩余磷浓度仅有 $0.37 \text{ mg/L}$ , 达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准的要求( $0.5 \text{ mg/L}$ )。

2) 动力学实验结果表明, 磷酸盐在PRSB-Fe-5、PRSB-FS-5和PRSB-Ca-5上的吸附过程都更加符合Langergren伪二级动力学方程, 表明其反应过程以化学吸附为主。吸附等温线的拟合结果表明, 3种改性生物炭在模拟废水中对磷的吸附都更符合Freundlich方程, 说明在这个过程中可能是多层吸附起主导作用。

3) 采用PRSB-Fe-5和PRSB-FS-5处理模拟废水时, 吸附剂对磷的吸附量随pH值的升高而减小; 而PRSB-Ca-5对磷的吸附量随pH值的上升而增大。此外, 共存离子影响实验结果表明, 外加氯离子基本不会影响3种改性生物炭的吸附效果; 而硫酸根离子能显著提升PRSB-Fe-5对磷的吸附效果; 碳酸根离子可以引发溶液pH值发生变化, 从而在不同程度上影响改性生物炭对磷的吸附效果。

### 参考文献

- [1] CORDELL D, NESET T S S. Phosphorus vulnerability: A qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multi-dimensional stressors of phosphorus scarcity [J]. *Global Environmental Change*, 2014, 24: 108-122.
- [2] NAKARMI A, BOURDO S E, RUHL L, et al. Benign zinc oxide betaine-modified biochar nanocomposites for phosphate removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 272: 111048.
- [3] 何强, 何璇, 洪毅怡晖, 等. 铁盐辅助生物除磷工艺研究进展[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2022, 44(1): 160-167.  
HE Q, HE X, HONG Y Y H, et al. A review of ferric salt dependent phosphorus removal in wastewater [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2022, 44(1): 160-167. (in Chinese)
- [4] 王晓. 我国农村厕所革命研究文献综述[J]. *农业与技术*, 2021, 41(15): 174-177.  
WANG X. Literature review on the study of toilet revolution in China rural areas [J]. *Agriculture and Technology*, 2021, 41(15): 174-177. (in Chinese)
- [5] 汪浩, 王俊能, 陈尧, 等. 我国农村化粪池污染物去除效果及影响因素分析[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2): 727-736.  
WANG H, WANG J N, CHEN Y, et al. Pollutant-removal performance of rural septic tank and its influencing factors [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(2): 727-736. (in Chinese)
- [6] 赖竹林, 于振江, 周雪飞, 等. 我国农村化粪池技术发展现状及趋势[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(19): 69-72.  
LAI Z L, YU Z J, ZHOU X F, et al. The development status and trend of septic tank technology in Chinese rural areas [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2020, 48(19): 69-72. (in Chinese)
- [7] ROSALES E, MEIJIDE J, PAZOS M, et al. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuous-flow systems [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 176-192.
- [8] CHENG N, WANG B, WU P, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116448.
- [9] WANG R Z, LI H J, GE G X, et al. Montmorillonite-based two-dimensional nanocomposites: Preparation and applications [J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2521.

- [10] 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.
- [11] OGinni O, YAKABOYLU G A, SINGH K, et al. Phosphorus adsorption behaviors of MgO modified biochars derived from waste woody biomass resources [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103723.
- [12] DENG Y, LI M, ZHANG Z, et al. Comparative study on characteristics and mechanism of phosphate adsorption on Mg/Al modified biochar [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105079.
- [13] ALMANASSRA I W, MCKAY G, KOCHKODAN V, et al. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128211.
- [14] LEHMANN J. A handful of carbon [J]. *Nature*, 2007, 447(7141): 143-144.
- [15] WOOLF D, AMONETTE J E, STREET PERROTT F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change [J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 56.
- [16] SOHI S P. Agriculture. Carbon storage with benefits [J]. *Science*, 2012, 338(6110): 1034-1035.
- [17] 王琳. 农田土壤-生物炭固碳减排的影响因素及潜力估算[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- WANG L. Influencing factors and potential estimation of the carbon sequestration and emission reduction from farmland soil with biochar amendment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021. (in Chinese)
- [18] LIU N, CHARRUA A B, WENG C H, et al. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 55-62.
- [19] 柴如山, 黄晶, 罗来超, 等. 我国水稻秸秆磷分布及其还田对土壤磷输入的贡献[J]. *中国生态农业学报(中英文)*, 2021, 29(6): 1095-1104.
- CHAI R S, HUANG J, LUO L C, et al. Distribution of rice straw phosphorus resources in China and its utilization potential under straw return [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2021, 29(6): 1095-1104. (in Chinese)
- [20] 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 X T, CHI J. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9): 1817-1822. (in Chinese)
- [21] FENG Y F, LU H Y, LIU Y, et al. Nano-cerium oxide functionalized biochar for phosphate retention: Preparation, optimization and rice paddy application [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 816-825.
- [22] YANG Q, WANG X L, LUO W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 537-544.
- [23] 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法:GB 11893—1989 [S]. 北京:中国标准出版社, 1989.
- Water quality-Determination of total phosphorus-Ammonium molybdate spectrophotometric method: GB 11893—1989 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1989. (in Chinese)
- [24] 曲今垚, 林艳, 孙强, 等. 壳聚糖聚多巴胺改性水凝胶对双氯芬酸钠的吸附实验研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2022, 44(1): 177-187.
- QU J Y, LIN Y, SUN Q, et al. Experimental study on adsorption of diclofenac sodium by polydopamine modified chitosan hydrogel [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2022, 44(1): 177-187. (in Chinese)
- [25] TAN G C, SUN W L, XU Y R, et al. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 727-735.
- [26] BORUAH P K, DARABDHARA G, DAS M R. Polydopamine functionalized graphene sheets decorated with magnetic metal oxide nanoparticles as efficient nanozyme for the detection and degradation of harmful triazine pesticides [J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 129328.
- [27] ZHAO R, WANG Y X, AN Y Y, et al. Chitin-biocalcium as a novel superior composite for ciprofloxacin removal: Synergism of adsorption and flocculation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 126917.
- [28] HUANG Y Y, HU C, AN Y Y, et al. Magnetic phosphorylated chitosan composite as a novel adsorbent for highly effective and selective capture of lead from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124195.
- [29] WANG X D, LIU H Y, CHEN D, et al. Multifunctional  $\text{Fe}_3\text{O}_4@P(\text{St}/\text{MAA})@chitosan@Au$  core/shell nanoparticles for dual imaging and photothermal therapy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 4966-4971.
- [30] LI R H, WANG J J, ZHOU B Y, 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.
- [31] 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.
- [32] XUE J B, WANG H X, LI P, et al. Efficient reclaiming phosphate from aqueous solution using waste limestone modified sludge biochar: Mechanism and application as soil amendments [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 799: 149454.
- [33] XIAO J, HU R, CHEN G C, et al. Facile synthesis of multifunctional bone biochar composites decorated with Fe/Mn oxide micro-nanoparticles: Physicochemical properties, heavy metals sorption behavior and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123067.
- [34] WANG H B, LIU Y, IFTHIKAR J, et al. Towards a better understanding on mercury adsorption by magnetic bio-adsorbents with  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from pinewood sawdust derived hydrochar: Influence of atmosphere in heat treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 269-276.
- [35] 马烁, 熊双莲, 熊力, 等. 铁改性海泡石吸附镉和砷效果及其影响因素[J]. *水处理技术*, 2019, 45(10): 73-77.
- MA S, XIONG S L, XIONG L, et al. Adsorption efficiency of cadmium and arsenic by iron-modified sepiolite and its influencing factors [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(10): 73-77. (in Chinese)
- [36] ELZINGA E J, SPARKS D L. Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(1): 53-70.
- [37] AJMAL Z, MUHMOOD A, USMAN M, et al. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 145-155.
- [38] WANG S D, KONG L J, LONG J Y, et al. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 666-672.
- [39] 孟庆瑞, 崔心红, 朱义, 等. 载氧化镁水生植物生物炭的特性表征及对水中磷的吸附[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(8): 2960-2967.
- MENG Q R, CUI X H, ZHU Y, et al. Characterization of MgO-loaded aquatic plants biochar and its adsorption capacity of phosphorus in aqueous solution [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(8): 2960-2967. (in Chinese)
- [40] XU Q Y, CHEN Z B, WU Z S, et al. Novel lanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121600.
- [41] SPATARU A, JAIN R, CHUNG J W, et al. Enhanced adsorption of orthophosphate and copper onto hydrochar derived from sewage sludge by KOH activation [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(104): 101827-101834.
- [42] QIU B B, DUAN F. Synthesis of industrial solid wastes/biochar composites and their use for adsorption of phosphate: From surface properties to sorption mechanism [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 571: 86-93.
- [43] WU L P, WEI C B, ZHANG S R, et al. MgO-modified biochar increases phosphate retention and rice yields in saline-alkaline soil [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 235: 901-909.

(编辑 黄廷)