

刘小宁, 贾博宇, 申 锋, 等. 金属元素改性生物质炭应用于磷酸盐吸附的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2375–2386.

LIU Xiao-ning, JIA Bo-yu, SHEN Feng, et al. Research progress of metal-modified biochar for phosphate adsorption[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2375–2386.

金属元素改性生物质炭应用于磷酸盐吸附的研究进展

刘小宁¹, 贾博宇², 申 锋¹, 漆新华^{1*}

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘 要: 磷含量过高是造成农业面源污染以及水体富营养化的主要原因, 因此如何科学合理地控制农业径流以及河流湖泊中的磷酸盐浓度, 对农业面源污染及水体富营养化防控具有重要意义。在众多磷酸盐固持方法中, 生物质炭吸附法得到相关研究领域的广泛关注。未经改性的生物质炭对磷酸盐的吸附效率不佳, 而通过金属元素改性能显著提高该材料的磷酸盐吸附性能。本综述着重介绍不同金属元素(镁、钙、铁、铜及双金属)改性生物质炭应用于磷酸盐吸附领域中的主要制备方法和研究思路, 并总结出该类材料在磷酸盐吸附过程中的主要影响因素, 旨在为农业面源污染及水体富营养化防控提供科学依据和理论支撑。

关键词: 生物质炭; 金属改性; 磷; 污染防治; 吸附

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)11-2375-12 doi:10.11654/jaes.2018-1001

Research progress of metal-modified biochar for phosphate adsorption

LIU Xiao-ning¹, JIA Bo-yu², SHEN Feng¹, QI Xin-hua^{1*}

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: High phosphorus content is the main cause of agricultural non-point source pollution and eutrophication. Therefore, scientifically and rationally controlling the phosphate concentration in rivers, lakes, and agricultural runoff is of great significance to their prevention and control. Among the many phosphate retention methods, biochar adsorption has received extensive attention in related fields. However, unmodified biochar has poor adsorption efficiency for phosphates, and metal-element modification can significantly improve the phosphate adsorption performance of the materials. This review introduces the main preparation methods and research ideas of different metal element (i.e., magnesium, calcium, iron, strontium, and bimetal) modified biochars, applied in the field of phosphate adsorption. It summaries the main influences of these materials in the phosphate adsorption process. It aims to provide scientific bases and theoretical support for the prevention and control of agricultural non-point source pollution and water eutrophication.

Keywords: biochar; metal modification; phosphorus; pollution prevention; adsorption

清洁的水是地球上最珍贵的资源,任何生态系统或生物体的生存和繁衍都依赖于水。而人类能够直接利用的淡水资源仅占全球水资源的0.6%,大部分在湖泊、河流和地下水中^[1-3]。磷虽然是生物体生长发育过程中的必要元素,但过量的磷存在于农田径流或河流湖泊中会引起水体富营养化等环境问题,对水

生生态系统产生巨大的负面影响。因此,如何科学高效地去除并控制水体中的磷酸盐含量,维护且保持淡水资源的水体质量,是农业面源污染及水体富营养化防治过程中的重要课题。

在以往的研究中,不同的物理^[4]、生物^[5-6]和化学^[7]方法已经被开发并应用于富磷水体的控制和处理中。

收稿日期: 2018-08-03 录用日期: 2018-09-25

作者简介: 刘小宁(1992—),男,山东泰安人,博士研究生,从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail: liuxiaoning36@sina.com

*通信作者: 漆新华 E-mail: qixinhua@nankai.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0800103)

Project supported: National Key R&D Program of China(2017YFD0800103)

但物理法除磷成本过高、效率较差。生物法对外部环境依赖度极高,实用性不佳。化学法除磷虽然操作流程简单,吸附效率较高,但所需化学试剂量大,产生的化学沉淀可能会造成二次污染。且以上方法均无法对固持的磷进行回收利用,产业化应用的潜力有限。而吸附法^[8-10]除磷具有高选择性和循环性,能够一定程度上弥补上述方法中的不足,已被证明是一种高效可行的农业面源污染防治技术。其中生物质炭制作工艺简单、绿色环保,添加到土壤中能够增加土壤肥力,并改善土壤的理化性质^[11-12]。微观上生物质炭是由紧密且不规则堆积的芳香环片层组成,表面多孔特征显著,比表面能极高。将其作为一种磷酸盐吸附材料应用于土壤和水相中均有广泛的认可度,发展潜力巨大。但是,纯生物质炭作为吸附剂通常对金属阳离子和有机污染物具有较强的吸附能力,而对阴离子污染物(磷酸根)的吸附能力有限^[13]。这是因为生物质中金属阳离子含量较低,因此需要引入金属元素来改性生物质炭,从而提高材料对阴离子的吸附性能。

近几年来利用生物质炭去除水体磷酸盐的相关论文数量稳步增长,图1为近11年与生物质炭和生物质炭吸附磷酸盐相关的文献量变化趋势(来源于Web of science,检索日期:2018.07.28)。许多研究已经对金属元素改性生物质炭的工艺和表征进行了广泛的研究和探索。本文对金属元素改性生物质炭的方法进行了总结,并介绍了目前该改性方法的研究现状、面临的问题以及发展趋势等内容,以期对农业面源污染及水体富营养化防控等领域的后续研究提供借鉴和参考。

1 不同金属元素改性生物质炭的磷吸附性能

1.1 镁改性生物质炭

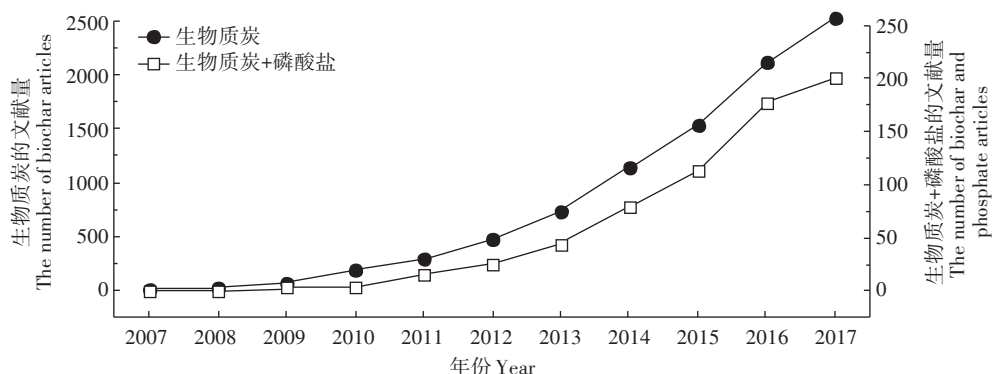


图1 近11年与生物质炭和生物质炭吸附磷酸盐相关的文献量

Figure 1 Literature number related to biochar and the adsorption of phosphate by biochar in the past 11 years

镁(Mg)是自然界中常见的金属元素,价格低廉,对生态环境安全,适宜作为改性金属元素负载于吸附剂中,且已被证实与磷酸盐有很强的亲和力。孟庆瑞等^[14]选用芦苇和互花米草为原材料,采用浸渍法,以 MgCl_2 为改性试剂,制备生物质炭磷酸盐吸附剂,结果表明镁改性后生物质炭的吸附性能显著提高,磷酸盐吸附量是未改性时的79倍。Li等^[15]研究了甘蔗渣生物质炭负载 MgO 后的磷酸盐吸附性能,结果表明该材料的吸附量高达 $398 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,此外研究还发现负载 MgO 后的生物质炭还具备吸附铵态氮和有机污染物的性能。Zhang等^[16]分别以甘蔗渣、甜茶渣、杨木、松木和花生壳为原材料,采用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,制备多孔 MgO -生物质炭复合材料。材料合成后,在扫描电镜图(SEM)中观察到明显的孔道结构和片状 MgO 结晶,如图2所示。该复合生物质炭的磷酸盐吸附量高达 $835 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,超过了绝大多数材料的磷酸盐吸附性能。

此外,植物营养学方面的最新研究发现,在植物生长过程中,采用生物富集法,通过对植物预处理可以直接得到富Mg的植物生物质^[17]。对这些富Mg的

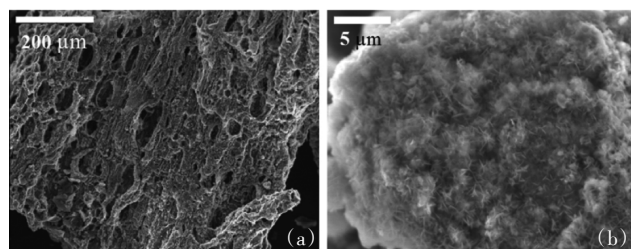


图2 MgO -生物质炭复合材料的孔道结构(a)和表面结晶电镜图(b)^[16]

Figure 2 Porous structure(a) and surface crystallization electron micrograph(b) of MgO -biochar composite^[16]

植物生物质进行开发利用可以直接得到富Mg生物质炭,从而避免后续的Mg负载工序。这为富Mg生物质炭的制备和研发提供了新的思路 and 方向。Yao等^[18]通过生物富集法培养富Mg的番茄秸秆,并通过在N₂环境中缓慢热解制备生物质炭。SEM-EDX、XRD和XPS分析表明纳米级Mg(OH)₂和MgO薄片存在于Mg-生物质炭复合材料中。目前,该方法在农业面源污染及水体富营养化防控中的应用还不多,新的相关研究可以着重于此类方法的探索与研发。

1.2 钙改性生物质炭

含钙(Ca)试剂Ca(OH)₂和CaO已被公认为是去除水体中磷酸盐的有效试剂,由于其价格低廉,制备工艺简单,对生态环境无毒害作用,通常被用作改性吸附材料来提高对磷酸盐的吸附性能。Mitrogiannins等^[19]在研究中发现用0.25 mol·L⁻¹的Ca(OH)₂预处理天然沸石(斜方沸石)后,该吸附材料在磷酸盐初始浓度为10 mg·L⁻¹时,其去除率能够从1.7%增加到97.6%,且该材料在中低浓度的磷酸盐环境中吸附性能更优。Kong等^[20]利用Ca改性污泥吸附水体中的磷酸盐,吸附量高达116.82 mg·g⁻¹。目前,研究人员也开始利用金属Ca对生物质炭进行改性,并应用于磷酸盐吸附领域。Wang等^[21]以Ca(OH)₂和淀粉为原材料,充氮条件下800℃等温热解2h制备富Ca淀粉生物质炭,当Ca(OH)₂和淀粉质量比为2:1时,该生物质炭的磷酸盐吸附量达到最高,为314.22 mg·g⁻¹。

控制生物质炭吸附剂的成本是影响吸附材料能否产业化应用的重要因素,以生活中常见的富Ca生物质废弃物(如贝壳、蛋壳、虾蟹壳等)研发磷酸盐吸附材料,已逐渐得到国内外学者的关注。Panagiotou等^[22]研究发现,高温煅烧后鸡蛋蛋壳能够用于水体中

磷酸盐的吸附,当煅烧温度达到900℃时,蛋壳生物质炭的磷酸盐吸附量为31.74 mg·g⁻¹。并且蛋壳生物质炭吸磷后能够转化为钙磷石,可以将其作为缓释肥料施加土壤中。刘亮^[23]研究发现,经过750、800、850℃改性1h的贻贝壳对水体中的磷酸盐均有良好的吸附效果,在30 mg·L⁻¹ KH₂PO₄溶液中去除率维持在99%以上。Dai等^[24]将热解后的蟹壳生物质炭用于磷酸盐吸附,发现该材料的吸附性能远大于CaCO₃,可以与Ca(OH)₂的吸附性能持平。利用富Ca废弃物生物质炭吸磷能够为农业面源污染及水体富营养化防治提供新的思路和方法,并且该方法更加节能环保。因为富Ca废弃物生物质炭的应用,可以避免Ca化学改性生物质炭的前期改性工序。并且这些生物质炭废弃物来源广泛,价格低廉,能够极大地削减材料的制备成本。此外,该类生物质炭磷吸附后能够转化为附加值更高的缓释肥料,同时具备改善土壤物理性质和提高土壤肥力的多重效应。将该方法应用到农业面源污染及水体富营养化防治中,能够实现生物质废弃物的资源化利用并促进磷元素在生态系统中的循环,具体思路如图3所示。

1.3 铁改性生物质炭

大量的相关研究已证明铁(Fe)与磷酸盐之间存在较强的亲和力。并且铁氧化物具有磁性,将其负载于生物质炭骨架中,更有利于吸附剂的收集和循环利用^[25]。因此目前Fe改性生物质炭的相关研究主要聚焦在磁性生物质炭的制备和研发上。Zhang等^[26-27]以水葫芦为底物,采用Fe²⁺/Fe³⁺共沉淀法制备的磁性生物质炭,对磷酸盐具有良好的吸附能力,并显著提高了生物质炭的回收率。砷和磷具有相似的四面体结构,每个原子通过单键与其他三个原子键合。另外,

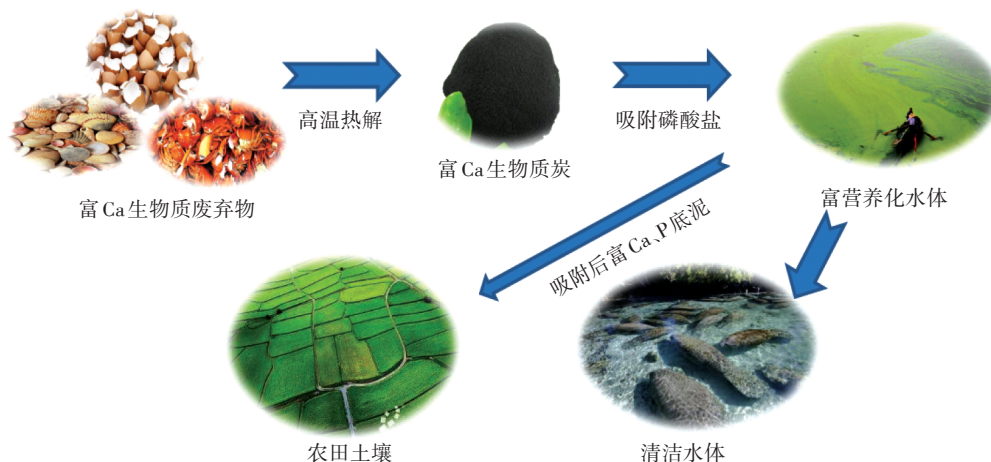


图3 富Ca废弃物制备生物质炭应用于水体富营养化防治的思路

Figure 3 The idea of using calcium-containing waste to prepare biochar to prevent eutrophication

由于磷和砷在元素周期表中处于同一族,因此砷显示出与磷相似的电负性和电离能。由于砷酸盐和磷酸盐是化学类似物,因此可以推测该方法制备的生物物质炭在磷酸盐吸附中也可能具有良好的吸附性能。

此外,这种方法提供了一种农业面源污染及水体富营养化防治的新策略。水葫芦被认为是具有快速增长率的侵入性水草,水葫芦等水生植物在富磷水体中爆发性的生长,会对水生生态系统产生严重的影响,因此将水葫芦等水生植物作为原料制备生物物质炭,具有一定的生态意义。Cai等^[28]研究经450℃热解的Fe改性水葫芦生物物质炭的磷酸盐吸附性能,该吸附材料表现出5.07 mg·g⁻¹的磷酸盐吸附量,通过生物物质炭的SEM图像发现了材料表面铁氧化物晶体的存在。Chen等^[29]测试了三种不同煅烧温度下的Fe改性果皮生物物质炭,结果表明该生物物质炭与未改性果皮生物物质炭相比具有更高的磷酸盐吸附效率,这证实了氧化铁对于磷酸盐吸附具有促进作用。因此,在农业面源污染及水体富营养化防治过程中涉及到吸附剂回收的问题时,Fe改性生物物质炭可以提供解决问题的思路和方法。

1.4 镧改性生物物质炭

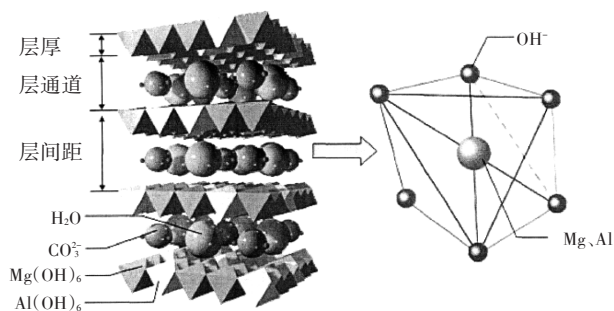
稀土元素镧(La)在诸多研究中也已被证实对磷酸盐存在亲和作用,La改性吸附材料应用于磷吸附领域现已得到广泛关注。将La添加到常规吸附剂如沸石^[30]、高岭土^[31]、活性炭纤维^[32]等均可以增加它们的磷酸盐吸附性能,其中,La改性生物物质炭也具有较好的吸附效果。戴敏等^[33]对La改性玉米秸秆炭进行磷酸盐吸附实验,结果发现该材料磷酸盐吸附量为78.36 mg·g⁻¹,且具有较广的pH应用范围、较强的抗干扰能力和较快的吸附速率。Wang等^[34]采用化学沉淀法合成La改性生物物质炭(La-BC),并使用不同的表征技术将改性生物物质炭与纯生物物质炭(CK-BC)进行比较,结果表明La增加了生物物质炭的表面正电荷并降低了其表面电荷表面积。采用SEM对表面形貌进行表征,发现La-BC的表面有许多展开的片状物碎片,而CK-BC的表面相对均匀。吸附能力方面,La-BC的吸附容量显著提高,最大磷酸盐吸附量为46.4 mg·g⁻¹。Dai等^[35]研发的La预处理秸秆水热炭也具有较好的磷酸盐吸附效果,该材料的吸附效果超过了化学试剂La(OH)₃。此外在pH 2.5~10.5范围内以及多离子干扰下均表现出高效的磷吸附性能,最大磷酸盐吸附容量为61.57 mg·g⁻¹。虽然La改性生物炭的磷酸盐吸附效果较好,但目前的相关研究尚存在一些不足。

例如La属于稀土元素,价格相对较贵,使用该元素改性吸附材料的研究尚处于实验阶段,无法大规模应用。此外,La³⁺在氧化还原或酸性条件下会释放到水体中,并会对水环境和水生生物产生一定的毒害作用^[36]。因此如何将La改性生物物质炭进行大规模应用,尚需后续相关研究继续探索。

1.5 双金属复合改性生物物质炭

除了利用单个金属元素改性生物物质炭外,相关研究人员还对多个金属组合改性或含多金属材料改性生物物质炭的磷酸盐吸附性能进行了探索。通常双金属改性生物物质炭会选择Fe与其他金属元素的组合(如Fe-Mg^[37]、Fe-Ca^[38]、Fe-La^[32]等),因为经这样改性的生物物质炭不仅具有吸磷活性点位,且具备磁性,更有利于吸附剂的回收利用。此外多个金属离子间的协同作用更有利于提高生物物质炭的吸附性能。张玲等^[32]采用液相沉积法制备Fe-La复合除磷吸附剂的结果表明,制备该吸附剂的最佳铁镧摩尔比为3:7,材料中镧铁之间的协同作用增加了其吸附性能,最大磷吸附量可达29.44 mg·g⁻¹。张洁卉^[39]制备的铁镧复合氧化物除磷剂也得出类似的结论。

与此同时,利用含双金属材料——双金属氢氧化物来改性生物物质炭逐渐得到广泛关注。双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs),又称为类水滑石化合物,是一种由二价和三价金属离子构成的具有水滑石层状晶体结构的混合金属氢氧化物^[40]。LDHs的化学通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [A_{x/m}^{m-}n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$,其中M²⁺是二价阳离子(Mg²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺或Mn²⁺),M³⁺是三价阳离子(例如,Al³⁺、Fe³⁺或Cr³⁺),A^{m-}是中间层阴离子(例如CO₃²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、OH⁻),典型的LDHs结构如图4所示。经研究表明LDHs具有良好的磷酸盐吸附性能且具有较好的循环性,Lazaridis^[41]对Mg-Al双金属氢氧化物及其500℃的煅烧产物进行了磷吸附实验,结果表明煅烧后的LDHs具有更高的磷吸附容量,达250 mg·g⁻¹。Kuzawa等^[42]则对人工合成LDHs材料的磷吸附性能和回收利用性进行了初步探索,结果表明该材料的磷酸盐吸附容量为47.3 mg·g⁻¹。磷吸附后,可以利用碱性NaCl和25%(W/V) MgCl₂对材料进行解吸从而实现吸附剂的再生,解吸后剩余的溶液可以通过添加CaCl₂溶液来实现磷的回收。在LDHs的磷吸附性能得到广泛认可后,相关研究者开始尝试将LDHs引入生物物质炭来改性其吸附性能。Zhang等^[43]采用液相沉积法制备出生物物质炭(MgAl-LDHs)超细复合材料,并对该材料的形态学特征磷吸

图4 典型 Mg-Al 双氢氧化物的结构示意图^[45]Figure 4 Structure diagram of typical Mg-Al layered double hydroxides^[45]

附能力进行测试,结果表明该生物质炭复合材料的XRD分析与典型水滑石的XRD特征相似,傅里叶变换红外光谱(FIR)分析则证实了LDHs在该生物质炭复合材料中的存在。该生物质炭复合材料的磷吸附性能优异,对磷酸盐溶液的最大吸收容量高达 $410 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,该材料能够快速达到吸附平衡,相比其他生物质炭材料在水相中吸附磷酸盐速率快得多。黄柱坚等^[44]以皇竹草秸秆为原料制备生物质-LDHs复合材料,并利用该材料处理猪场尾水,结果表明该复合材料对磷酸盐具有很好的吸附性能。当 $\text{pH}=8.45$,Mg与Fe物质的量比为2.8:1时,该材料的吸附效果最佳。

综上所述,LDHs对水中磷酸盐具有很高的吸附容量,将该材料作为活性物质来改性生物质炭,能够在农业面源污染防治和磷资源回收方面展现出巨大潜力。但目前关于LDHs生物质炭复合材料吸磷机理的研究尚不深入,还需要在进一步探索该材料磷吸附机理的同时,研发出更优的合成工艺,从而实现对农田径流及富营养化水体中磷的有效去除和回收。

2 金属改性生物质炭吸附磷酸盐的主要机理

2.1 镁改性生物质炭的主要吸磷机理

研究表明,Mg改性生物质炭吸附磷酸盐的主要有效成分为存在于材料表面或内部的片状MgO结晶^[14,46-48]。MgO能够与水溶液中 $-\text{OH}$ 产生羧基化反应,在不同 pH 环境下呈现出不同的电荷特性。当 $\text{pH}<12$ 时,MgO显正电荷(零点电荷为12),能够与显负电荷的阴离子吸附质(磷酸盐)产生静电作用并形成单核或多核的复合物,如式(1)~式(3)所示^[49]:

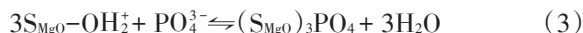
单核($0.12 < \text{pH} < 9.21$)



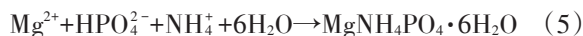
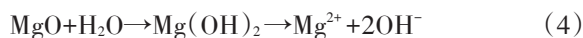
双核($5.21 < \text{pH} < 10.67$)



三核($10.67 < \text{pH} < 12$)



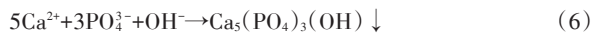
Mg改性生物质炭含有MgO的同时还富含C、H、O等元素,因此各Mg改性生物质炭的零点电荷也不尽相同。但当溶液 pH 小于材料的零点电荷时,Mg改性生物质炭就能够与磷酸盐产生静电吸附引力。此外,溶液中同时存在铵根离子和磷酸根离子时,能够与改性生物质炭表面和孔道中的 Mg^{2+} 结合生成鸟粪石沉淀,具体反应如公式(4)和公式(5)所示:



有研究表明该反应在 $\text{pH} 8\sim 10$ 时更容易发生。从以上反应可以发现Mg改性生物质炭是一种可以同时吸附铵根离子和磷酸根离子的双功能吸附剂^[50-51]。此外反应生成的鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)沉淀常可以用作缓释肥料,从而实现铵根离子和磷酸根离子的回收利用^[51]。因此,Mg改性生物质炭材料作为一种优良吸附剂应用于农业面源污染防治具有巨大潜力。

2.2 钙改性生物质炭的主要吸磷机理

Ca改性生物质炭或富Ca天然矿物的磷酸盐吸附机制已经得到相关研究人员的广泛研究, Ca^{2+} 、 OH^- 与磷酸根结合生成钙磷石沉淀被认定为是主要吸附机制,主要的反应化学式如下^[20,53-55]:



但研究人员发现,该化学反应并不是简单的化合反应,中间可能掺杂着更加复杂的反应过程^[56-57]。受Ca/P和 pH 的影响,反应物可能先生成前驱物TCP、OCP、ACP,而后再生成HAP^[58]。表1为不同Ca/P摩尔比下的反应产物,可知溶液中磷酸盐浓度过高,Ca/P摩尔比低于1.67时,反应过程中会优先产生其他反应前驱物(TCP、OCP、ACP)。但当初始磷酸盐浓度较低(一般在 $0\sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内时), Ca^{2+} 、 OH^- 与磷酸根可直接生成HAP沉淀。无论是直接生成HAP,还是由这些前驱物结晶再生成HAP,均需要 OH^- 参与反应。因此 OH^- 是除 Ca^{2+} 外,Ca改性生物质炭吸附磷过程中另一个重要元素,将反应体系保持在碱性条件下是确保该类材料高效吸附磷酸盐的关键^[59-60]。

2.3 铁改性生物质炭的主要吸磷机理

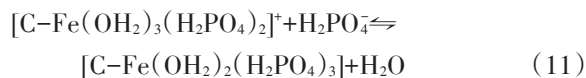
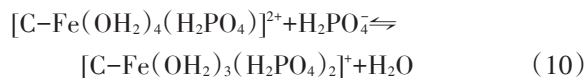
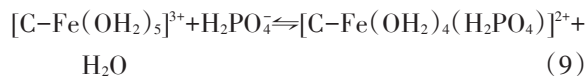
Fe氧化物和Fe的氢氧化物被一致认为是Fe改性生物质炭吸附磷酸盐的有效成分^[61-65]。在吸附过

表1 不同Ca/P下的钙磷石形态^[52]

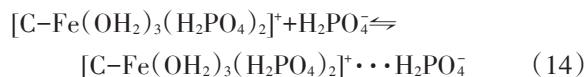
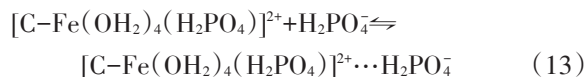
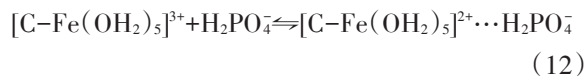
Table 1 Calcium to phosphate(Ca/P) molar ratio of different calcium phosphates^[52]

名称 Name	化学式 Formula	钙磷摩尔比 Ca/P molar ratio
羧磷灰石(HAP)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	1.67
磷酸八钙(OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$	1.33
磷酸三钙(TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
磷酸二钙(DCP)	CaHPO_4	1
无定形磷酸钙(ACP)	$\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_2$	<1.5

程中,根据Fe改性生物质炭和磷酸盐结合方式的不同,可以将吸附后的产物分为内层配合物和外层配合物,整个Fe改性生物质炭吸附磷酸盐的机理如图5所示。在pH 3.5~7.5范围内时,内层配合物的形成不受离子强度的影响,吸附有效成分和磷酸盐以化学键的形式结合,该过程属于化学吸附过程^[66-67],主要分为两步:首先,液体中游离态的磷酸根扩散到改性生物质炭表面;其次,磷酸根通过化学键结合或离子交换的方式固持在生物质炭的活性位点上。在水溶液中,Fe³⁺通常会与-OH形成八面体复合物,因此水溶液中Fe改性生物质炭也容易形成类似的结构,如图6^[62]。Fe改性生物质炭的化学式可以用[C-Fe(OH₂)₅]³⁺来表示,H₂PO₄⁻是溶液pH在3.5~7.5范围内的主要磷酸盐形态,该反应的过程如公式(9)~公式(11)所示^[62,68]:



而外层配合物是由生物质炭与磷酸根之间的静电作用产生的,受离子强度的影响较大,整个过程主要为物理吸附过程^[68-69]。该过程如公式(12)~公式(14)所示^[62,68]:



2.4 镧改性生物质炭的主要吸磷机理

与Fe改性生物质炭的磷酸盐吸附机理相似,通常认为La改性生物质炭的磷吸附性能是静电力和

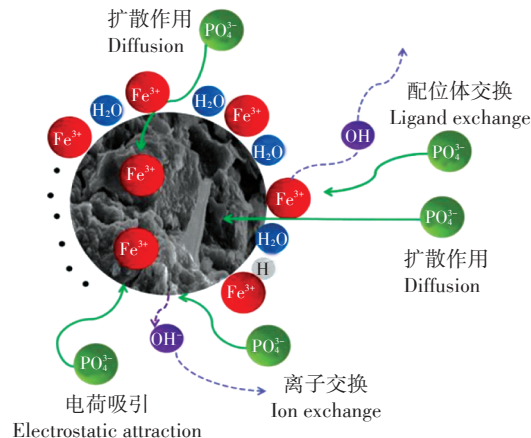


图5 铁改性生物质炭的吸磷机理^[71]

Figure 5 Mechanism diagram for phosphorus adsorption on iron modified biochar^[71]

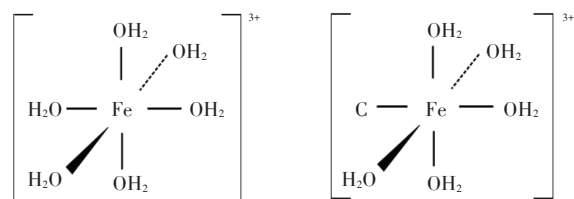
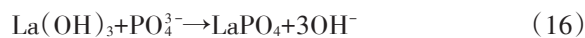


图6 水溶液中Fe³⁺离子(左)和改性生物质炭(右)表面复合物^[62]

Figure 6 Surface complexes of Fe³⁺ ion(left) and modified biochar(right) in a water solution^[62]

化学力协同作用的结果^[32,34,72]。在改性生物质炭表面,活性组分La³⁺或者La(OH)₃与磷酸根结合形成LaPO₄为主要吸附机理^[73-76]。由于生成的产物溶解度极低,La改性生物质炭可以成功地固持磷酸盐^[76-77]。当水溶液中pH<7时,La改性生物质炭表面带正电,在静电力作用下生物质炭更易与PO₄³⁻产生静电吸附作用;另外水合镧化合物表面羟基与PO₄³⁻发生配位交换作用,与部分PO₄³⁻结合形成比较稳定的配合物,即属于离子交换或配位络合的化学专性吸附^[78-79]。在离子交换(或配位络合)和静电吸附的双重作用下,La改性生物质炭的除磷能力会大幅度提高。具体反应式如公式(15)和公式(16)所示^[74]:



2.5 双金属改性生物质炭的主要机理

双金属组合(如Fe-Mg、Fe-Ca、Fe-La等)改性生物质炭与单个金属改性生物质炭的磷吸附机理大致相似,只是双金属之间的协同作用通常高于单个金属的改性能。而层状双金属氢氧化物(LDHs)改性生物质炭的磷酸盐吸附机理则大不相同,在此主要介绍

LDHs改性生物质炭的磷酸盐吸附机理。

LDHs是由双金属阳离子层和层间阴离子组成,LDHs的层间阴离子具有可交换性,交换容量可达 $2\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,层间阴离子的交换能力由大到小排列为 $\text{CO}_3^{2-}>\text{SO}_4^{2-}>\text{HPO}_4^{2-}>\text{F}^->\text{Cl}^->\text{Br}^->\text{Cl}^->\text{NO}_3^->\text{I}^-$ ^[80-82]。可以发现低价阴离子容易在LDHs层间被高价阴离子置换出来,利用这一特性可以置换溶液中游离的磷酸根并固定在LDHs层间,从而实现磷的固持。此外,LDHs还具有结构记忆特性,一定温度范围内(一般不超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$),LDHs经煅烧后呈现出多金属氧化物的形态,层间阴离子会在煅烧过程中流失。但当煅烧后的LDHs材料与含有阴离子的溶液接触时,阴离子可以重新回到LDHs的金属片层间,原结构形态仍能够复原^[83-86]。利用该特性可以将一定温度煅烧后的LDHs-生物质炭复合材料放入富磷水体中,磷酸根能够进入LDHs的层间,从而实现磷酸盐的固持。并且利用该方法,可以高效地回收利用吸附剂。

3 金属改性生物质炭吸附磷酸盐的主要影响因素

3.1 pH

反应体系中的pH是影响生物质炭材料吸附磷酸盐的主要因素,pH不仅会对水体中磷酸盐电离形态、吸附剂表面的活性组分产生影响,还会影响吸附材料的表面电荷^[87-88]。因此,在大多数金属改性生物质炭的磷吸附研究中,均将pH视为最主要的影响因素进行探索研究。在不同pH环境下,磷酸会呈现出不同的电离形态^[89],如图7所示。当pH在2.13~7.20范围内时,溶液中主要的磷酸盐形态为 H_2PO_4^- 。当pH在7.20~12.33范围内时,溶液中主要的磷酸盐形态为 HPO_4^{2-} 。当 $\text{pH}>12.33$ 时,溶液中主要的磷酸盐形态为 PO_4^{3-} 。不同改性生物质炭在不同磷酸盐形态之间存在不同的吸附效果。Dai等^[35]在La改性水热秸秆生物质炭的研究中发现,该材料对 H_2PO_4^- 的吸附效果更优。在初始pH为4时,该材料能够表现出最优的吸附性能,且随着pH的继续增加,材料的吸附性能会逐渐下降。Wang等^[21]和Kong等^[20]在Ca改性生物质炭的磷酸吸附实验中得到了与Dai等不同的结果,他们研发的Ca改性淀粉生物质炭和Ca改性污泥均呈现出与 PO_4^{3-} 的亲合作用更佳。在碱性条件下,Ca改性生物质炭的磷酸盐吸附效果更佳。当pH减小时,该改性生物质炭的磷酸盐吸附性能呈现出降低趋势。林丽敏等^[90]以水稻秸秆为原料, CaCl_2 为活性剂制备

改性生物质炭,结果表明当初始pH为7.01时,该材料的磷酸盐去除率达到最高。

综上所述,pH对金属改性生物质炭的影响存在差异性。这说明金属改性生物质炭吸附磷酸盐的过程是复杂的,在不同有效成分的作用下,pH对材料的影响也呈现出一定的差异性,无法得出统一的结论。因此,在农业面源污染和水体富营养防治过程中使用吸附材料时,应该对该吸附材料的最优pH范围进行研究,吸附过程将pH尽量保持在最优范围内,才能确保吸附剂的高效利用。

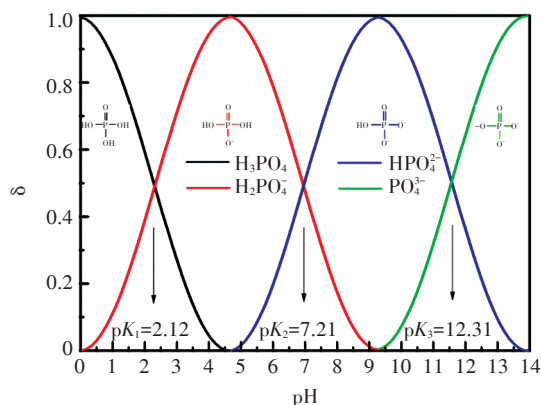


图7 不同pH下磷酸盐形态的分布^[91]

Figure 7 Distribution of phosphate species at different pH^[91]

3.2 温度

温度能够影响离子扩散,并控制吸附过程中的反应速率,在吸附实验中也是重要的影响因素。通常温度对吸附过程的影响主要决定于吸附剂在吸附过程中是吸热还是放热。由于金属改性的生物质炭具备显著的孔道结构且富含吸附磷酸盐的有效金属元素,因此,改性生物质炭的磷酸盐吸附过程通常掺杂着物理吸附和化学吸附等多个过程,无法单纯地判断该吸附过程是吸热还是放热反应。目前,在探索温度对金属改性生物质炭的相关研究中也无法得到统一的结论。Mezenner等^[92]在研究中发现,Fe改性蛋壳生物质炭在反应温度从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 时,磷酸盐的去除效率也随之提升。Mitrogiannins等^[19]研发的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理吸附材料,在温度从 288 K 增加到 308 K 时磷酸盐吸附量从 $7.78\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $8.79\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Choi等^[93]研发的磁性生物质炭材料同样呈现出磷酸盐吸附容量随温度增加而增加的趋势。而在相关研究中也存在一些相反的结论。徐春梅等^[94]则发现改性小麦秸秆生物质炭的磷酸盐吸附量随着温度的升高而呈现出下降趋势,当反应温度从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时,该

材料的磷酸盐吸附量由 $59.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $56.23\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。韩培^[95]在研究铝钙铁复合氧化物除磷过程中发现,该材料在磷酸盐吸附过程中存在物理吸附,温度的升高不利于材料吸附磷酸盐。可以发现,研究吸附材料固持磷酸盐时温度的影响,必须深入了解材料吸附磷过程中的反应机理,这能够为后续的相关课题提供一定的研究思路。

3.3 水体中的共存离子

通常采用吸附法去除农业径流或富磷水体的磷酸盐时,水体中的共存离子会对吸附剂的吸附性能产生影响^[96]。 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 是水环境中常见的阴离子,它们的存在能够增加库仑力或与磷酸根竞争吸附剂表面的有效活性点位,从而一定程度上降低吸附剂的吸附性能。相关研究已证实, NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 均能够对金属改性生物质炭的磷酸盐吸附能力产生影响。其中, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的影响较小,即使在离子浓度较高的情况下,金属改性生物质炭材料对磷酸盐的吸附量仍保持在较高的水平^[97-98]。 HCO_3^- 则影响显著,这可能是因为 HCO_3^- 与金属改性生物质炭表面的活性组分结合形成不溶或难溶性物质,降低生物质炭表面的活性点位^[54,99-100]。此外,水体中离子浓度过高时,还可能对磷酸根离子产生一定的静电作用,从而影响磷酸根的吸附过程^[101]。因此,将金属改性生物质炭应用于富营养化水体的磷去除时,如果能优先去除其他干扰离子,则可以在一定程度上提高吸附剂的磷酸盐去除效率。

3.4 其他影响因素

生物质炭原材料的选择、农田径流或富营养化水体中的磷酸盐浓度及生物质炭吸附剂的投加量均是该类材料磷酸盐吸附过程中的影响因素。为探寻最优的磷吸附生物质炭材料,相关研究人员不断对不同原材料生物质炭的吸附性能进行测试。如表2所示,不同原材料制备的生物质炭在磷酸盐吸附性能方面存在显著差异。因此,在制备金属改性生物质炭吸附材料时应注意原材料的选择。

此外,生物质炭吸附材料的磷酸盐去除率随着农田径流或富营养化水体中磷酸盐浓度的增高而呈下降趋势,而磷酸盐吸附量则随着磷浓度的增加而增加。Xu等^[103]研究改性小麦生物质炭对磷酸盐的吸附容量,发现该材料在磷酸盐初始浓度为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的吸附容量高于初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,表明初始浓度梯度变化有利于磷酸根的吸附。Kumar等^[104]发现金属改性椰壳生物质炭对磷的螯合

表2 不同原材料生物质炭的磷酸盐吸附量^[102]

Table 2 The phosphate adsorption of biochar from different material^[102]

不同原材料生物质炭 Biochar from different materials	磷酸盐吸附量 Phosphate adsorption/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
松树锯末	47.64
柑橘皮	13.94
椰子壳	4.35
棕榈表面纤维	8.5
小麦秸秆	51.54
芦竹	19.89

力随着磷酸盐初始浓度的增加而增大,在吸附平衡时该材料的磷酸盐吸附量达到最大。

金属改性生物质炭的添加量也会对磷酸盐的去除率产生重大影响。磷的去除率先是随着生物质炭吸附剂添加量的增加而增加,增加到某一值后去除率呈现稳定趋势。Dai等^[35]的研究结果表明,当La改性秸秆生物质炭的添加量从 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磷去除率从 35.65% 增加到 100%。其他相关研究也得到相同的结论,吴文清等^[105]的研究结果表明,当改性秸秆投加量由 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磷去除率由 14.1% 急剧上升到 96.3%,继续增大投加量到 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,磷去除率呈现平缓稳定趋势。

4 金属改性生物质炭吸附材料的经济学效益

改性生物质炭吸附材料的制备成本是影响其产业化应用的重要因素。目前关于金属改性生物质炭的经济学效益,特别是制备和运营成本尚未得到充分研究。其中当地生物质原材料的适用性、金属改性前驱物的价格、生物质炭热解条件、加工设备的实用性、生物质炭改性工艺的难易程度以及生物质炭材料的再循环和寿命问题均是影响生物质炭吸附剂成本的重要因素^[106]。此外生物质炭的成本还取决于制备的生物质炭是否是主要目标产品或简单的副产品。据Manganaro等^[75]研究发现,生物质成本(包括运输)随着生物质原材料价格和热解温度的增加而增加,原材料价格和热解温度也是生物质炭最终价格的最大组成部分。他们估计,生物质成本每增加 $10\text{ 美元}\cdot\text{t}^{-1}$,生物油的销售价格可能会增加 $0.20\text{ 美元}\cdot\text{加仑}^{-1}$,从而直接提高生物质炭的价格。因此,改进收集和运输生物质原材料的方法是节省生物质炭成本的主要途径。

将金属改性生物质炭应用到土壤中或富磷水体

中所涉及的成本也是影响其经济学效益的一个重要因素。Williams等^[107]将生物质炭应用于土壤,并对在不同的添加量下每种生物质炭的施用方法进行成本估算,结果表明挖沟填埋生物质炭的成本取决于以下几个因素:生物质炭添加量、沟槽深度以及操作效率。然而,目前关于金属改性生物质炭实际应用于农业面源污染防治或富磷水体中的经济学研究相对较少,值得进一步挖掘。

5 结论与展望

综上所述,金属改性生物质炭制备工艺简单,成本低廉,磷酸盐吸附性能优良且具有循环利用的性能,可以将其作为吸附剂用来控制农业径流以及河流湖泊中的磷酸盐浓度。尽管金属改性生物质炭具有诸多优点,但由于各方面因素,该方法在实际中的应用仍然有限。如何将金属改性生物质炭吸附材料实现产业化应用,需要解决以下几个重要问题:(1)针对金属改性生物质炭的生产条件和元素组成,建立特定程序和参数,实现生物质炭原材料筛选和优化。(2)对金属改性生物质炭磷酸盐吸附过程中的相关机理进行准确深入的研究,并优化其在实际应用中的效率。(3)对金属改性生物质炭应用于农业面源污染防治的经济学效益进行深入研究。

参考文献:

- [1] Frumin G T, Gildeeva I M. Eutrophication of water bodies: A global environmental problem[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, 84 (13): 2483-2488.
- [2] 陈永焦. 浅谈我国水污染现状及治理对策[J]. 科技信息, 2010, 1 (11): 381-382.
CHEN Yong-jiao. Investigation of our country's current water pollution situation and the countermeasures[J]. *Science & Technology Information*, 2010, 1 (11): 381-382.
- [3] 关亮炯. 我国水污染现状及治理对策[J]. 科技情报开发与经济, 2004, 14(6): 80-81.
GUAN Liang-jiong. Present situation and control measures for the water pollution of China[J]. *Sci/Tech Information Development & Economy*, 2004, 14(6): 80-81.
- [4] 茹改霞. 富营养化水体除磷技术的研究进展[J]. 广东化工, 2017, 44 (23): 100-114.
RU Gai-xia. Research progresses of phosphorus removal technologies of eutrophic water[J]. *Guangdong Chemical Journal*, 2017, 44 (23): 100-114.
- [5] Piekema P, Giesen A. Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments[J]. *Environmental Technology*, 2001, 21 (7): 35-45.
- [6] Montastruc L, Azzaro-Pantel C, Biscans B, et al. A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 94(1): 41-50.
- [7] 张忠祥, 钱易. 废水生物处理新技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004: 19-21.
ZHANG Zhong-xiang, QIAN Yi. New biotechnology of waste water treatment[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2004: 19-21.
- [8] 丁磊, 王萍, 牛晓君. 金属多孔吸附剂除磷效果研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(4): 213-214.
DING Lei, WANG Ping, NIU Xiao-jun. Effect of phosphorous removal with metal porous absorbent[J]. *Technology of Water Treatment*, 2003, 29(4): 213-214.
- [9] 王芳, 娄金生, 韩庆昌, 等. 污水吸附法除磷技术研究现状[J]. 中国科技信息, 2006, 35(2): 39-40.
WANG Fang, LOU Jin-sheng, HAN Qin-chang, et al. Recent advances in removing phosphorus from wastewater by adsorbents[J]. *China Science and Technology Information*, 2006, 35(2): 39-40.
- [10] 彭会清, 安显威. 吸附法在废水除磷中的应用[J]. 辽宁化工, 2006, 35(9): 531-533.
PENG Hui-qing, AN Xian-wei. Study on application of phosphorus removal from wastewater by adsorbents[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2006, 35(9): 531-533.
- [11] Rajapaksha A U, Chen S S, Tsang D C, et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification[J]. *Chemosphere*, 2016, 14(8): 276-291.
- [12] Jeong C Y, Wang J J, Dodla S K, et al. Effect of biochar amendment on tylosin adsorption-desorption and transport in two different soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1185-1192.
- [13] Li R, Wang J J, Zhou B, 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(1): 209-214.
- [14] 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 Qing-rui, CUI Xin-hong, ZHU Yi, 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.
- [15] 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(1): 96-107.
- [16] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210(1): 26-32.
- [17] Karley A J, White P J. Moving cationic minerals to edible tissues: Potassium, magnesium, calcium[J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2009, 12(3): 291-298.
- [18] Yao Y, Gao B, Chen J, et al. Engineered carbon(biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138(1): 8-13.
- [19] Mitrogiannis D, Psychoyou M, Baziotis I, et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural cl-

- inoptilolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320(1): 510–522.
- [20] Kong L, Han M, Shih K, et al. Nano-rod Ca-decorated sludge derived carbon for removal of phosphorus[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233(1): 698–705.
- [21] Wang S, Kong L, Long J, et al. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies[J]. *Chemosphere*, 2018, 195(1): 666–672.
- [22] Panagiotou E, Kafa N, Koutsokeras L, et al. Turning calcined waste egg shells and wastewater to brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178(1): 419–428.
- [23] 刘 亮. 生物改性材料去磷对富营养化水体生态系统变化过程的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- LIU Liang. Research of removal of phosphorus with biological modified materials change entropic water ecosystem state[D]. Shanghai: East China Normal University, 2016.
- [24] Dai L, Tan F, Li H, et al. Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 198(1): 70–74.
- [25] Yoon K, Cho D-W, Tsang D C, et al. Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246(1): 69–75.
- [26] Zhang F, Wang X, Ji X, et al. Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216(1): 575–583.
- [27] Zhang H Z, Chen C R, Gray E M, et al. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus[J]. *Geoderma*, 2016, 276(1): 1–6.
- [28] Cai R, Wang X, Ji X, et al. Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 187(1): 212–219.
- [29] Chen B, Chen Z, Lv S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 716–723.
- [30] 李 佳, 詹艳慧, 林建伟, 等. 镧改性沸石对太湖底泥-水系统中磷的固定作用[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(1): 161–169.
- LI Jia, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, et al. Immobilization of phosphorus in Taihu Lake sediment-water systems by lanthanum-modified zeolite[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(1): 161–169.
- [31] 章 慧, 丁 彤, 马 智, 等. 煤系高岭土合成 Al-MCM-41 及镧改性后有效脱除磷[J]. *化学工业与工程*, 2014, 31(6): 18–23.
- ZHANG Hui, DING Tong, MA Zhi, et al. Al-MCM-41 materials synthesized by kaolin for efficient removal of phosphate after modifying by lanthanum[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2014, 31(6): 18–23.
- [32] 张 玲, 李梦雪, 周 奇. 镧铁复合吸附剂的制备及除磷性能[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2013, 19(4): 331–335.
- ZHANG Ling, LI Meng-xue, ZHOU Qi. Preparation and phosphorus removal of complex phosphate adsorbent from lanthanum and iron[J]. *Journal of Shanghai University(Natural Science)*, 2013, 19(4): 331–335.
- [33] 戴 敏, 王建国, 巢军委, 等. 镧生物质炭对磷酸根离子的吸附特性[J]. *生态与农村环境学报*, 2015, 31(3): 372–379.
- DAI Min, WANG Jian-guo, CHAO Jun-wei, et al. Phosphate adsorption characteristics of La-containing biochar[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(3): 372–379.
- [34] Wang Z, Shen D, Shen F, et al. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar[J]. *Chemosphere*, 2016, 150(1): 1–7.
- [35] Dai L, Wu B, Tan F, et al. Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161(1): 327–332.
- [36] Massari S, Ruberti M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies[J]. *Resources Policy*, 2013, 38(1): 36–43.
- [37] 陈 靖. Fe/Mg 改性生物炭去除水中氮磷的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- CHEN Jing. The study on removing ammonia nitrogen and phosphorus in water by Fe/Mg-modified bamboo charcoal[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [38] 孙德臣, 谢经良, 李云峰. 铁、钙复合处理印染废水中低浓度磷的试验研究[J]. *青岛理工大学学报*, 2010, 31(5): 55–63.
- SUN De-chen, XIE Jing-liang, LI Yun-feng. Research for treating low-phosphorus containing waste water by calcium salt and ferric salt[J]. *Journal of Qingdao Technological University*, 2010, 31(5): 55–63.
- [39] 张洁卉. 提高镧铁复合氧化物除磷剂再生效率及其机理探索研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- ZHANG Jie-hui. Improve the efficiency of La-Fe composite oxide and exploration the regeneration mechanism[D]. Kunming: Kunming Science and Technology University, 2016.
- [40] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. *Cheminform*, 1992, 23(12): 256–259.
- [41] Lazaridis N K. Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2003, 146(1/2/3/4): 127–139.
- [42] Kuzawa K, Jung Y J, Kiso Y, et al. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(1): 45–52.
- [43] Zhang M, Gao B. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226(24): 286–292.
- [44] 黄柱坚, 黄芷嫣, 崔理华, 等. 生物炭-类水滑石强化混凝处理猪场尾水及其机理分析[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(1): 236–241.
- HUANG Zhu-jian, HUANG Zhi-yan, CUI Li-hua, et al. Advanced treatment of pig-feeding leftover sewage through enhanced coagulation with biochar-MgFe layered double hydroxides via probe into its mechanism[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(1): 236–241.
- [45] 马丽瑶. 层状双金属氢氧化物的制备及其吸附性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
- MA Li-yao. Preparation of layered double hydroxide material and research adsorption capacity[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2011.
- [46] Yao Y, Gao B, Inyang M, et al. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal po-

- tential[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10):6273–6278.
- [47] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Synthesis of porous MgO–biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210(4):26–32.
- [48] Li R, Wang J J, Zhou B, 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(1):96–107.
- [49] Yao Y, Gao B, Inyang M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3):501–507.
- [50] Zhang J, Wang Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia–nitrogen capture[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112(1):3927–3934.
- [51] Münch E V, Barr K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. *Water Research*, 2001, 35(1):151–159.
- [52] Valsami J E. Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters[J]. *Mineralogical Magazine*, 2001, 65(5):611–620.
- [53] Yin H, Yan X, Gu X. Evaluation of thermally–modified calcium–rich attapulgite as a low–cost substrate for rapid phosphorus removal in constructed wetlands[J]. *Water Research*, 2017, 115(1):329–338.
- [54] Yin H, Kong M, Fan C. Batch investigations on P immobilization from wastewaters and sediment using natural calcium rich sepiolite as a reactive material[J]. *Water Research*, 2013, 47(13):4247–4258.
- [55] Rietra P J, Hiemstra T, Riemsdijk W H, et al. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(16):3369–3374.
- [56] Ma J, Qi J, Yao C, et al. A novel bentonite–based adsorbent for anionic pollutant removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200(1):97–103.
- [57] Valsami J. Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters[J]. *Mineralogical Magazine*, 2001, 65(5):611–620.
- [58] Barca C, Gérente C, Meyer D, et al. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe[J]. *Water Research*, 2012, 46(7):2376–2384.
- [59] Arias C A, Del B M, Brix H, et al. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds[J]. *Water Research*, 2001, 35(5):1159–1168.
- [60] Johansson L, Gustafsson J P. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka–mechanisms[J]. *Water Research*, 2000, 34(1):259–265.
- [61] Streat M, Hellgardt K, Newton N R, et al. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment: Part 1. Preparation and physical characterization[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2008, 86(1):1–9.
- [62] 李际会. 小麦秸秆炭改性活化及其氮磷吸附效应研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- LI Ji–hui. Modification and activation of wheat straw charcoal and its adsorption capacity for nitrogen and phosphorus[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation, 2015.
- [63] 张祖德. 无机化学[M]. 修订版. 北京: 中国科学技术大学出版社, 2010:56–59.
- ZHANG Zu–de. Inorganic chemistry[M]. Revised Edition. Beijing: University of Science and Technology of China Press, 2010:56–59.
- [64] Hug S J, Canonica L, Wegelin M, et al. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing eaters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(10):2114–2121.
- [65] Shang J, Pi J, Zong M, et al. Chromium removal using magnetic biochar derived from herb–residue[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 68(1):289–294.
- [66] Huang X, Liao X P, Shi B. Adsorption removal of phosphate in industrial wastewater by using metal–loaded skin split waste[J]. *Journal of Hazard Material*, 2009, 166(2):1261–1265.
- [67] Zeng L, Li X, Liu J, et al. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings[J]. *Water Research*, 2004, 38(5):1318–1326.
- [68] Yoon K, Cho D, W Tsang, et al. Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246(1):156–163.
- [69] Ren J, Li N, Li L, et al. Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water[J]. *Bioresour Technology*, 2015, 178(1):119–125.
- [70] Wang W, Zhang H, Zhang L, et al. Adsorptive removal of phosphate by magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C@ZrO}_2$ [J]. *Colloids & Surfaces: A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 469(1):100–106.
- [71] Yang Q, Wang X, Luo W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron–modified biochars derived from waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247(1):537–544.
- [72] 杨永珠, 江映翔, 赵李丽, 等. 铁–铜系合金氧化物污水除磷及再生[J]. 环境工程学报, 2014, 8(1):236–241.
- YANG Yong–zhu, JIANG Ying–xiang, ZHAO Li–li, et al. Phosphorous removal from wastewater by iron–lanthanum based alloy oxides and their regeneration[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(1):236–241.
- [73] Xie J, Wang Z, Lu S, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254(7):163–170.
- [74] Dong S X, Wang Y L, Zhao Y W, et al. $\text{La}^{3+}/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study[J]. *Water Research*, 2017, 126(1):433–441.
- [75] Manganaro J L, Lawal A. Economics of thermochemical conversion of crop residue to liquid transportation fuel[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(4):2442–2453.
- [76] Ding W, Dong X, Ime I, et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars[J]. *Chemosphere*, 2014, 105(4):68–74.
- [77] Inyang M, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110(1):50–56.
- [78] Yang J, Zhou L, Zhao L, et al. A designed nanoporous material for phosphate removal with high efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(8):2489–2494.
- [79] Wu R S, Lam K H, Lee J M, et al. Removal of phosphate from water by a highly selective $\text{La}(\text{III})$ –chelex resin[J]. *Chemosphere*, 2007, 69

- (2):289-294.
- [80] Besse J P. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 13(10):3507-3515.
- [81] Newman S P, Jones W. Layered double hydroxides as templates for the formation of supramolecular structures[J]. *Cheminform*, 2002, 33(47):224-224.
- [82] Rocha J, Arco M D, Rives V A, et al. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: A powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(10):2499-2503.
- [83] He J, Wei M, Li B, et al. Preparation of layered double hydroxides[J]. *Cheminform*, 2004, 1(10):345-373.
- [84] Kanazaki E. Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 106(3/4):279-284.
- [85] Yang W, Kim Y, Liu P K, et al. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al- CO_3^{2-} layered double hydroxide[J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(15):2945-2953.
- [86] Xu Z P, Lu G Q. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al_2O_3 : LDH formation mechanism[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(5):1055-1062.
- [87] Zhang Q R, Zhang Z X, Teng J, et al. Highly efficient phosphate sequestration in aqueous solutions using nanomagnesium hydroxide modified polystyrene materials[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(11):2940-2949.
- [88] Liu J, Zhou Q, Chen J, et al. Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215(1):859-867.
- [89] Perassi I, Borgnino L. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO_3 -montmorillonite: Effect of pH, ionic strength and competition with humic acid[J]. *Geoderma*, 2014, 232(1):600-608.
- [90] 林丽敏, 梁新强, 周柯锦, 等. 氯化钙活化稻草秸秆生物质炭的制备工艺及其吸磷性能研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4):1176-1182.
- LIN Li-min, LIANG Xin-qiang, ZHOU Ke-jin, et al. Preparation of rice straw-derived biochar(RB) activated by CaCl_2 and its adsorption on phosphorus[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4):1176-1182.
- [91] Wang N, Feng J, Chen J, et al. Adsorption mechanism of phosphate by polyaniline/ TiO_2 composite from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316(1):33-40.
- [92] Mezenner N Y, Bensmaili A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 147(2/3):87-96.
- [93] Choi J, Chung J, Lee W, et al. Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 34(1):198-203.
- [94] 徐春梅. 小麦秸秆吸附剂的制备及其对溶液中磷酸根的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2012.
- XU Chun-mei. Preparation of the absorbent by wheat straw and the study of its absorption properties for phosphate in aqueous solution [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2012.
- [95] 韩培. 铝钙铁复合氧化物除磷吸附剂的制备及其性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- HAN Pei. The preparation of Al/Ca/Fe composite oxides absorbents and its characteristics for phosphate removal[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- [96] Huang W, Chen J, He F, et al. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: Insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 104(1):252-260.
- [97] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Removal and recovery of phosphate from water using sorption[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2014, 44(8):847-907.
- [98] 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(1):1353-1360.
- [99] Han C, Wang Z, Yang W, et al. Effects of pH on phosphorus removal capacities of basic oxygen furnace slag[J]. *Ecology Engineer*, 2016, 89(1):1-6.
- [100] Yin H, Kong M. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent[J]. *Desalination*, 2014, 351(3):128-137.
- [101] Hu Y, Tan G, Ye X, et al. Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228(28):392-397.
- [102] 刘玲花, 吴雷祥, 刘来胜. 农业废弃物去除水体中磷的研究综述[J]. *水利水电技术*, 2016, 47(5):84-88.
- LIU Ling-hua, WU Lei-xiang, LIU Lai-sheng. Review on research of phosphorus removal from water body with agricultural residues[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2016, 47(5):84-88.
- [103] Xu X, Gao Y, Gao B Y, et al. Characteristics of diethylenetriamine-cross linked cotton stalk/wheat stalk and their biosorption capacities for phosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3):1690-1696.
- [104] Kumar P, Sudha S, Chand S, et al. Phosphate removal from aqueous solution using coir-pith activated carbon[J]. *Separation Science and Technology*, 2010, 45(10):1463-1470.
- [105] 吴文清, 少斌, 张瑞峰, 等. 改性秸秆纤维素在水处理中除磷的研究[J]. *造纸科学与技术*, 2012, 31(5):80-85.
- WU Wen-qing, SHAO Bin, ZHANG Rui-feng, et al. Study on phosphorus removal by modified straw cellulose in water treatment[J]. *Paper Science and Technology*, 2012, 31(5):80-85.
- [106] Mohan D, Sarswat A, Yong S O, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160(5):191-192.
- [107] Williams M M, Arnott J C. A comparison of variable economic costs associated with two proposed biochar application methods[J]. *Annals of Environmental Science*, 2010, 54(4):23-30.