

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.045



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



铁酸锰改性生物炭对磷酸盐的吸附性能及机理

项韩蕊, 刘静贤, 张文豪, 欧阳二明, 杨宏伟, 赵瑞

(南昌大学资源与环境学院; 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031)

摘要: 磷的过量排放是导致水体富营养化的主要因素之一, 开发高效、经济的含磷废水处理技术对水环境保护具有重要意义。以毛竹为原料, 通过热解法制备竹制生物炭(Bamboo Biochar, BC), 进一步用水热法合成铁酸锰改性生物炭($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Biochar}$, MB), 用于吸附废水中的磷酸盐($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$), 探究 pH 值、吸附时间、初始浓度等因素对吸附性能的影响。结果表明, MB 对磷酸盐的吸附容量随着 pH 值的增大而减小, 在 pH 值为 4.0 时达到最大吸附容量(4.59 mg/g), 吸附过程符合 Freundlich 等温线模型和准二级动力学模型; MB 的高饱和磁化值(48.28 emu/g)显示了 MB 的易分离性。表征结果表明, 吸附机理主要是 Mn-OH 中的羟基与磷酸根交换形成内层表面络合物。此外, 由于实际水体中存在多种共存离子和有机物, 它们与磷酸盐相互作用, 并为 MB 提供了更多的吸附位点, 使 MB 在实际水体中除磷效果较为理想。MB 作为一种高效、易分离的吸附材料, 在含磷废水处理领域具有巨大潜力。

关键词: 毛竹生物炭; 铁酸锰; 磷酸盐; 吸附除磷; 吸附性能; 吸附机理

中图分类号: X703.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(XXXX)XX-0001-11

Adsorption performance and mechanism of manganese ferrite modified biochar for phosphate

XIANG Hanrui, LIU Jingxian, ZHANG Wenhao, OUYANG Erming,
YANG Hongwei, ZHAO Rui

(School of Resources and Environment; Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization,
Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China)

Abstract: Excessive phosphorus discharge is one of the primary factors contributing to water eutrophication, making the development of efficient and cost-effective technologies for phosphorus-containing wastewater treatment crucial for water environment protection. In this study, bamboo biochar (BC) was prepared through pyrolysis using moso bamboo as the raw material, and manganese ferrite-modified biochar ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Biochar}$, MB) was synthesized via a hydrothermal method for the removal of phosphate ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$) from wastewater. The effects of factors such as pH, adsorption time, and initial concentration on the adsorption performance were investigated. The results indicated that the adsorption capacity of MB for phosphate decreased with increasing pH, reaching a maximum capacity of 4.59 mg/g at pH=4.0. The adsorption process followed the Freundlich

收稿日期: 2025-02-11

基金项目: 江西省自然科学基金(20232BAB214088)

作者简介: 项韩蕊(1998-), 女, 主要从事水处理吸附剂研究, E-mail: 1029003932@qq.com。

赵瑞(通信作者), 女, 博士, E-mail: zr6512@ncu.edu.cn。

Received: 2025-02-11

Foundation items: Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 20232BAB214088)

Author brief: XIANG Hanrui (1998-), main research interest: water treatment adsorbents, E-mail: 1029003932@qq.com.

ZHAO Rui (corresponding author), PhD, E-mail: zr6512@ncu.edu.cn.

isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model. The high saturation magnetization value of MB (48.28 emu/g) demonstrated its ease of separation. Characterization results revealed that the adsorption mechanism primarily involved the exchange of hydroxyl groups in Mn-OH with phosphate to form inner-sphere complexes. Furthermore, in actual water bodies, the presence of coexisting ions and organic matter interacted with phosphate, providing additional adsorption sites for MB and resulting in favorable phosphate removal performance. The findings of this study suggest that MB, as an efficient and easily separable adsorbent, holds significant potential for application in the treatment of phosphorus-containing wastewater.

Keywords: bamboo biochar; manganese ferrite; phosphate; adsorption phosphorus removal; adsorption performance; adsorption mechanism

磷是限制湖泊、池塘和水库等淡水水体中藻类生长的主要营养元素^[1],也是存在于生物体内的一种重要化学物质^[2]。它参与人类的新陈代谢,缺乏磷酸盐(H_2PO_4^- , P(V))会影响农作物的生长。人类处理过的磷酸盐资源大多以磷酸盐废水的形式回归自然,含有磷酸盐的废水会流入自然水体中,导致废水富营养化^[2]。因此,在废水排入受纳水体之前,有效去除废水中的磷酸盐对控制水体富营养化至关重要^[3]。目前已经开发并使用了多种不同的磷酸盐去除技术,如化学沉淀法^[4]、生物法^[5]和吸附除磷^[6]。与其他技术相比,吸附工艺因成本效益高、操作简单、无二次污染而具有巨大潜力^[7]。目前常用的吸附材料有壳聚糖、树脂、氧化石墨烯和活性炭等。然而,传统吸附材料存在原材料成本高、吸附效率和吸附容量低、再生能力差、性能稳定性差等缺点^[8]。因此,研究高效能低成本可回收的新型吸附剂至关重要。而生物炭是一种可持续碳质材料^[9],由生物质(包括农业和林业废弃物、市政污泥、粪便和其他富含C的材料)经热分解形成^[10]。近年来,生物炭因具有较大的比表面积、丰富的空隙结构和官能团,作为吸附剂或者纳米材料的载体受到了广泛关注^[11-12]。

但由于生物炭表面带负电荷,这限制了其与磷酸根离子的结合亲和力,并且粉末状的吸附剂在水中难以分离回收。针对这些问题,可利用 Fe_3O_4 等磁性材料赋予吸附剂磁性,不但能使粉末吸附剂在吸附后易从溶液中分离回收,还能改善原始吸附剂的孔隙结构和活性位点^[13]。锰铁氧体因其优异的磁性、高吸附容量和易于合成等特点,在吸附废水中金属、有机污染物和无机阴离子污染物等方面得到广泛的研究。尽管 MnFe_2O_4 能去除部分磷,但人们发现纳米颗粒在水中容易聚集,会导致二次污染^[14]。而将 MnFe_2O_4 负载在具有多孔结构的生物炭上可以有效解决这一问题。毛竹作为一种生物质资源,将其加工过程中产生的废料制成生物炭可以实现毛竹废弃物的资源化利用,并且竹材本身的纤维结

构可能赋予生物炭高孔隙率和比表面积,有利于活性位点暴露^[15]。Chen等^[16]用不同的热解方法制备竹制生物炭,证明了生成的两种材料具有良好的比表面积和孔隙特性。

笔者采用毛竹热解制造生物炭,通过水热法将铁锰氧化物负载到毛竹生物炭上得到MB,研究其对水中磷酸盐的吸附性能和吸附机理,并通过扫描电子显微镜-能谱仪、X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和X射线光电子能谱等技术对MB进行表征,研究初始pH值、共存阴离子、共存有机物对吸附过程的影响,同时,还通过吸附再生循环实验来评估MB的循环适用性,并测试了MB在实际水样中的除磷效果。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

药剂:三氯化铁、氢氧化钠、钼酸铵、过二硫酸钾、磷酸二氢钾和无水乙酸钠均购自西陇科学股份有限公司;氯化锰、L-抗坏血酸、酒石酸锑钾、聚乙二醇、腐殖酸(CAS:1415-93-6)均购自上海麦克林生化科技有限公司;盐酸购自阿拉丁。采用去离子水作为实验溶剂。

1.2 铁酸锰改性生物炭的制备

毛竹生物炭(BC):用去离子水清洗原材料毛竹粉末,再将经过除杂洗净烘干的毛竹粉末用200目的筛网进行筛选备用。取筛选后的毛竹粉末置于坩埚,放入马弗炉中,在600℃的热解温度下制备生物炭:以5℃/min的速率进行升温,升至600℃停留2h,自然冷却至室温后取出。得到的生物炭用去离子水进行彻底清洗并烘干备用,所得样品记作BC。

铁酸锰改性生物炭(MB):称取 MnCl_2 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比为1:2),将其加入到乙二醇溶液中,在30℃下用磁力搅拌器以300 r/min转速持续搅拌直至溶液呈均一透明棕黄色;接着加入聚乙二醇和乙酸钠,连续搅拌至聚乙二醇和乙酸钠溶解;最后加入0.75 g生物炭,继续以300 r/min转速持续搅拌

30 min 以确保生物炭在溶液中分散均匀,将混合物转移到 100 mL 的反应釜内衬中,于烘箱中加热反应 12 h,之后让其自然冷却至室温。最后,借助磁铁收集材料,并用去离子水和乙醇反复清洗材料后,将所得样品置于 105 °C 烘箱中烘干,置于玻璃干燥皿中保存,所得样品记作 MB。

1.3 磷酸盐的测定方法

完成吸附实验后,用 5 mL 注射器吸取一定体积溶液,经 0.45 μm 滤头过滤,采用钼锑抗分光光度法测定溶液中的磷酸盐浓度。测量波长为 700 nm,建立吸光度与浓度关系的标准曲线,根据样品的吸光度值计算出磷酸盐的浓度。

1.4 批次吸附试验

使用 KH_2PO_4 配制 1 000 mg/L 的磷酸盐原液作为储备溶液。通过稀释 1 000 mg/L 的磷酸盐,获得一系列不同浓度的磷标准溶液。吸附实验均在一系列 20 mL 玻璃样品瓶中进行,将 0.005 g 吸附剂与一定浓度的磷溶液加入 20 mL 规格的样品瓶中(即吸附剂投加量均为 0.25 g/L),实验各设一组平行样与空白样。

初始 pH 值的影响:将 MB 样品加入不同 pH 值(4.0 ~ 11.0)的 10 mg/L 磷酸盐溶液中,通过 1.0 M 的 NaOH 和 1.0 mol/L 的 HCl 调节溶液的初始 pH 值。在 25 °C、200 r/min 条件下进行吸附实验,反应时间为 24 h。

为探究共存阴离子对实验的影响,分别配制含 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 的溶液。将 4 种阴离子溶液分别与磷酸盐溶液均匀混合,使 4 种共存阴离子和磷酸盐溶液浓度都为 10 mg/L。在 25 °C、pH 值为 7.0 ± 0.2、200 r/min 条件下进行吸附实验,反应时间为 24 h。

配制不同浓度的腐殖酸(HA)和磷的共存溶液,HA 的浓度设置为 0、1、5、10、15、20 mg/L,磷酸盐浓度保持为 10 mg/L,模拟严重污染废水中溶解性有机质和磷酸盐浓度水平,探究不同浓度下 HA 与磷酸盐的竞争吸附^[17]。将不同浓度的腐殖酸的共存溶液置于 20 mL 的样品瓶中,吸附剂的投加量为 0.25 g/L。在 25 °C、pH 值为 7.0 ± 0.2、200 r/min 条件下进行吸附实验,反应时间为 24 h。

除去离子水外,将实际水样(自来水、赣江水、润溪湖水和北湖水)过滤置于棕色瓶中 4 °C 保存。用去离子水和实际水样分别配制 1、2、5 mg/L 的磷溶液,吸附剂的投加量为 0.25 g/L,在 25 °C、pH 值为 7.0 ± 0.2、200 r/min 条件下进行吸附实验,反应时间为 24 h。

1.5 吸附动力学

电热恒温水浴锅中保持恒温 25 °C,将装着 200 mL 磷溶液的烧杯置于其中,采用机械搅拌器对溶液进行均匀搅拌。磷酸盐初始浓度设置为 2、5、10 mg/L,通过低、中、高 3 组浓度梯度,可系统评估 MB 在不同初始浓度下对磷酸盐的吸附速率差异和去除效果。投加吸附剂 0.05 g,在指定的时间间隔(0、1、3、5、10、15、20、30、45、60、75、90、105、120、150、180、240、300、360、420、480 min)内用注射器取样过滤,测量对应的磷浓度,计算吸附容量以确定吸附平衡时间。采用式(1)~式(3)所示的 3 种模型对数据进行拟合。

$$\text{准一级动力学模型: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$\text{准二级动力学模型: } q_t = \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t}\right) \quad (2)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } q_t = k_3 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

式中: q_t 为任意时间 t 的吸附容量,mg/g; q_e 为平衡吸附容量,mg/g; k_1 为准一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_3 为颗粒内扩散模型的速率常数; C 为与边界层厚度相关的常数。

1.6 吸附等温线

实验设置吸附剂投加量为 0.25 g/L,吸附时间为 24 h,样品在恒温培养摇床中以 200 r/min 的振荡速度进行反应。初始溶液 pH 值调节至 7.0 ± 0.2,磷酸盐浓度梯度设置为 1 ~ 20 mg/L(1、2、3、4、5、8、10、12、15、18、20 mg/L),通过宽浓度梯度(从低到高)验证等温模型吸附机制,确保能达到吸附饱和。为深入分析 MB 的吸附行为,分别在 15、25、35、45 °C 条件下进行实验,并采用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型对吸附数据进行拟合。

$$\text{Langmuir 等温模型: } q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 等温模型: } q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$\text{吸附容量: } q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m} \quad (6)$$

$$\text{去除率: } \eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中: C_0 为溶液中磷的初始浓度,mg/L; C_e 为溶液中磷的平衡浓度,mg/L; q_e 为吸附剂的平衡吸附容量,mg/g; q_m 为吸附剂最大饱和单层吸附容量,mg/g; K_L 为吸附相关常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 常数,mg/g; n 为 Freundlich 强度参数; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂投加量,g。

1.7 吸附-解吸循环实验

用 1.5 mol/L 的 NaOH 和 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3 混合溶液作为解吸液,对吸附剂进行了 3 次吸附-解吸循环,以评估 MB 的循环利用性。

在吸附剂投加量为 0.25 g/L,温度 25 °C,溶液初始 pH 值为 7.0 ± 0.2 的条件下,用机械搅拌器连续搅拌 12 h 以获得饱和吸附剂。将反应后的磷溶液通过 0.45 μm 孔径注射器过滤器过滤后测量溶液中剩余的磷浓度,计算磷去除率。再用真空泵抽滤过滤废液并用去离子水反复洗涤吸附剂。解吸实验解吸液与吸附液体积比为 1:25,将达到吸附饱和的吸附剂浸入到 20 mL 解吸液中,在 25 °C 下反应 12 h 后,用去离子水彻底洗涤吸附剂,直到上清液达到中性 pH,将吸附剂在 110 °C 的烘箱中干燥后,进行下一个循环。

1.8 材料表征

SEM-EDS(扫描电子显微镜-能谱仪,蔡司 Sigma 300):采用 SEM-EDS 观察 BC、MB 材料的表面形貌和微观结构,观察改性和吸附前后材料的表面形态变化情况,得到关于材料形貌、元素分布等信息。

XRD(X 射线衍射仪,马尔文睿影):采用 XRD 确定 MB 材料的晶体结构和物相。

XPS(X 射线光电子能谱仪,岛津 Kratos Axis

Supra TM):采用 XPS 分析 MB 材料吸附前后材料表面的元素结合能变化。通过分析光电子能谱,可以确定元素的化学状态、化学键和表面组成。

FTIR(傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞 FEI Talos F200X):FTIR 通过测量 BC 和 MB 材料对红外辐射的吸收和散射来获得光谱图,以此确定材料的化学成分和结构。

BET(比表面积及孔隙度分析仪,麦克 ASAP2460):BET 用于测量 BC、MB 材料的比表面积,通过吸附气体(N_2)在材料表面的物理吸附过程,可以得出材料的比表面积和孔隙体积分布。

VSM(振动样品磁强计,Quantum Design DynaCool):采用 VSM 测量 MB 材料的磁性特性,如磁化强度、磁滞回线和矫顽力等。

Zeta 电位(Zeta 电位仪,马尔文 S90):采用 Zeta 电位仪测定 BC 和 MB 的 zeta 电位电势值。

2 结果与讨论

2.1 铁酸锰改性生物炭的表征

MB 的 XRD、VSM 表征结果见图 1(a)、(b)。如图 1(a)所示,MB 在 2θ 为 29.59° 和 52.60° 处有衍射峰,峰值与 MnFe_2O_4 标准卡片(JCPDS PDF No. 38-0430)相对应,分别对应于锰铁尖晶石在 (202) 和 (422) 晶面的衍射峰,证明生物炭上成功负

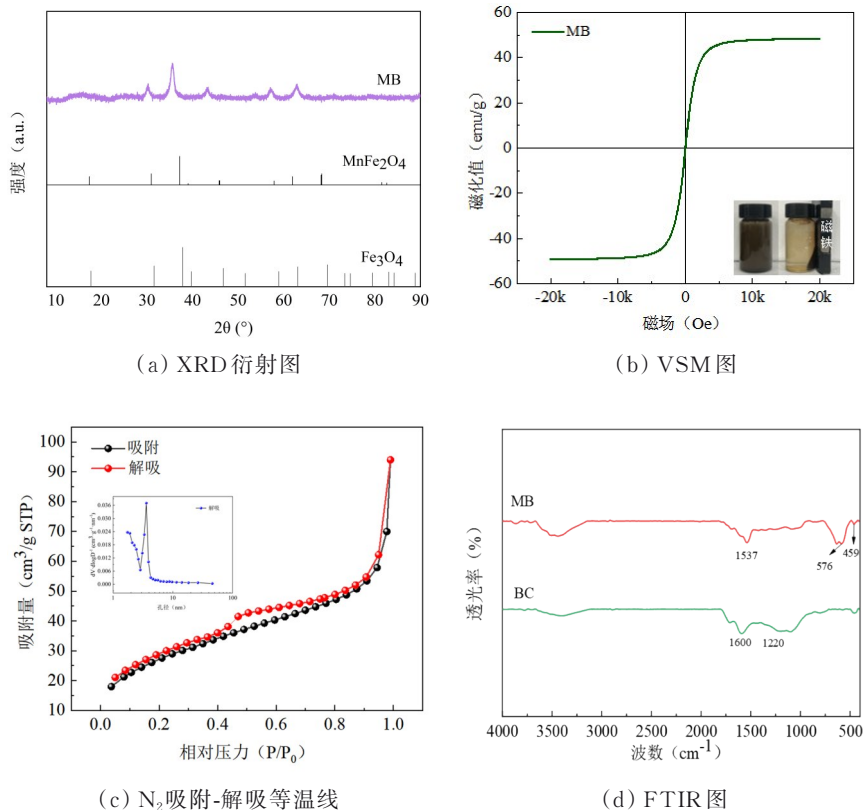


图 1 MB 的表征结果

Fig. 1 Characterization results of MB

载了 MnFe_2O_4 。 MnFe_2O_4 的引入赋予了生物炭优异的磁性特性,有助于吸附剂的分离和回收。

利用 VSM 分析法测定了 MB 的磁性特性。如图 1(b) 所示,MB 的磁化磁滞回线呈 S 形,饱和磁化值为 48.28 emu/g ,这说明其具有极佳的磁性。MB 的饱和磁化值较纯 Fe_3O_4 纳米颗粒低 (62.1 emu/g),但超过了大多数磁性复合材料,如磁性复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CSH}$ (15.20 emu/g)^[18] 和 NCF (11.25 emu/g)^[19]。此外,当磁铁靠近样品瓶时,原本悬浮在水中的 MB 会迅速向磁铁聚拢,这表明 MB 具有高效的回收潜力。

采用 BET 分析法对 BC、MB 样品的比表面积进行研究。由表 1 和图 1(c) 可知,BC 的孔径和孔体积分别为 3.27 nm 和 $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$,而在负载铁锰氧化物后,吸附剂的孔径扩大至 6.46 nm ,孔体积增加至 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$,这个结果表明, MnFe_2O_4 的存在扩大了生物炭的孔径和孔体积,可能有利于磷酸盐的吸附。

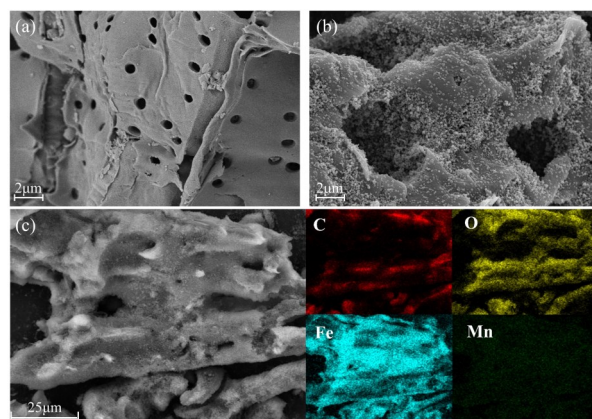
表 1 BC 和 MB 材料的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of BC and MB materials

样品	比表面积/(m^2/g)	平均孔径/ nm	孔隙体积/(cm^3/g)
BC	493.16	3.27	0.12
MB	98.28	6.46	0.13

采用 FTIR 评估在合成 MB 过程中材料表面化学基团的变化。如图 1(d) 所示,与未负载 MnFe_2O_4 的 BC 相比,MB 主要特征吸收峰的位置和峰值都发生了一些变化: 1600 cm^{-1} 处由于吸附水分子变形振动引起的 O-H 拉伸键的峰转移到了 1537 cm^{-1} 处^[20]; 1220 cm^{-1} 处的峰明显变平,可能是由 MnFe_2O_4 与 BC 中原有基团间的相互作用所致,涉及化学键的形成或原有键的断裂,从而影响该处的峰形;在 576 cm^{-1} 和 459 cm^{-1} 处出现了特征峰,可能是由 Fe-O 和 Mn-O 的伸缩振动所致^[2]。这些结果都表明了 MnFe_2O_4 成功负载在生物炭上。

BC 和 MB 的 SEM-EDS 表征结果如图 2 所示。BC 材料呈现出清晰的片状结构,具有丰富的孔隙,表面相对光滑;MB 材料的表面有大量颗粒状的 MnFe_2O_4 附着在生物炭表面,使 MB 表面变得粗糙,提高了其吸附能力。EDS 图谱显示,C、O、Fe 和 Mn 是 MB 的主要组成元素,其中 C 和 O 来源于生物炭基底,而 Fe 和 Mn 则来源于负载在生物炭上的 MnFe_2O_4 。这一结果不仅表明了 MnFe_2O_4 在生物炭上的成功负载,也证明了 MnFe_2O_4 与生物炭之间的紧密结合。



注:(a)、(b)分别为 BC、MB 的 SEM 图;(c)为 MB 的 EDS 图。

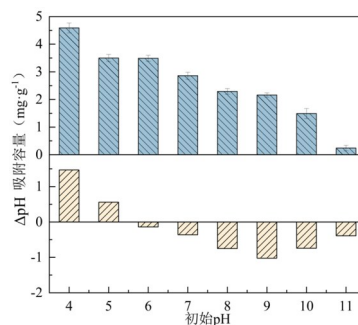
图 2 SEM-EDS 表征结果

Fig. 2 SEM-EDS characterization

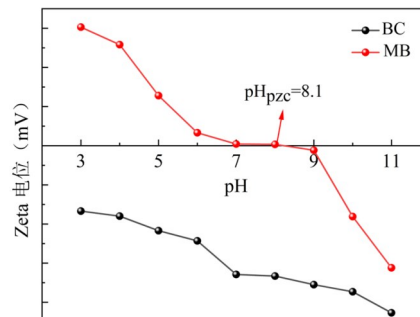
2.2 批次吸附试验

2.2.1 初始 pH 值的影响

MB 的平衡吸附容量和吸附前后 pH 变化和 BC 和 MB 的 zeta 电位见图 3。如图 3(a) 所示,pH 值的范围在 $4.0 \sim 11.0$ 时,随着 pH 值的升高 MB 对磷酸盐的吸附能力逐渐降低,吸附容量从 4.59 mg/g 下降到 0.24 mg/g 。磷酸盐在溶液中的存在形式与溶液的 pH 值有关。当 pH 值为 4.0 时,溶液中主要存在 H_2PO_4^- , H_2PO_4^- 通过静电吸引力被吸附到 MB 表面,证明了该吸附主要是物理吸附。当 pH 值大于



(a) 平衡吸附容量和 pH 变化



(b) BC 和 MB 的 zeta 电位

图 3 MB 的平衡吸附容量与吸附过程 pH 变化及其与 BC 的 Zeta 电位对比

Fig. 3 Equilibrium adsorption capacity, pH variation, and Zeta potential comparison of MB and BC

4.0 时,由于溶液中 H_2PO_4^- 逐渐转化为大量的 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ,同时 MB 表面正电荷减少,MB 对 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的静电吸引力减小,并且 MB 表面负电荷的增加会对磷酸根离子产生较大的静电排斥力。此外,随着 pH 值的上升,氢氧根离子开始与磷酸根离子抢占 MB 的吸附活性位点,因此 MB 对磷的吸附容量逐渐降低,当 pH 值为 11.0 时,吸附容量出现“断崖式”下跌,只有 0.24 mg/g。

如图 3(b)所示,BC 本身带负电荷,对同样带负电的磷酸根离子有很强的静电排斥力。在引入 Mn 和 Fe 后,吸附剂带正电荷, pH_{pzc} 为 8.1,即在溶液 pH 值低于 8.1 时,MB 表面带正电荷,反之带负电荷。在酸性条件下,磷主要以 H_2PO_4^- 形式存在,通过静电吸引被吸附在带正电荷的 MB 表面。在较高的 pH 范围内(5.0~8.1), H_2PO_4^- 被脱质子化,以 HPO_4^{2-} 存在,同时 MB 表面正电荷减弱,因此两者之间的静电吸引力相对较弱。在 pH 值大于 8.1 时,MB 的表面电荷由正转负,进一步降低了其对磷的吸附能力,氢氧根离子与磷竞争吸附位点,限制了 MB 对磷的吸附能力。MB 对磷酸盐吸附能力的趋势与之前对锰铁基吸附材料研究中的趋势一致^[21]。

2.2.2 共存阴离子的影响

实际废水中通常存在各种阴离子,这些共存离子可能会影响吸附剂对磷酸盐的吸附性能。选择 4 种典型的共存阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-}),来探究它们在中性条件下对 MB 吸附磷酸盐的影响,结果见图 4。

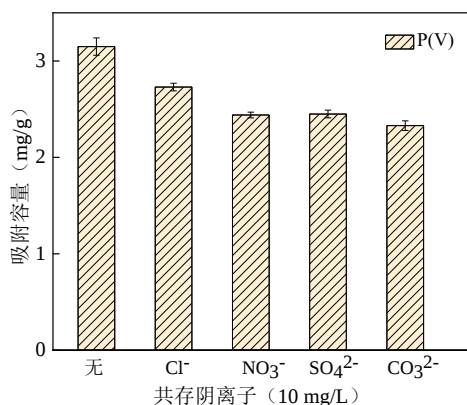


图 4 共存阴离子对 MB 吸附磷酸盐的影响

Fig. 4 Effect of co-existing anions on phosphate adsorption by MB

如图 4 所示,不同共存阴离子对 MB 吸附磷酸盐的影响程度依次为 $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{CO}_3^{2-}$,其中 CO_3^{2-} 影响最大,这可能是因为 CO_3^{2-} 与磷酸根具有相似的化学结构,在吸附过程中产生了竞争吸附,从而抢占吸附位点^[21]。而 Cl^- 对 MB 吸附磷酸盐的影响最小,这是由于 MB 表面带正电荷, Cl^- 与磷

酸根离子相比离子价态低,因此 MB 与 Cl^- 之间静电作用相对较小^[22]。但即使是在存在 CO_3^{2-} 的条件下,MB 对磷酸盐的吸附容量也仅是从 3.15 mg/L 下降到 2.33 mg/L,下降程度相对较小,表明 MB 对磷酸盐的吸附受典型共存阴离子的影响不大。

2.2.3 腐殖酸的影响

腐殖酸(HA)是一种普遍存在的天然有机质,来源于动植物的残体和微生物代谢产物,具有丰富的含氧官能团,可与金属氧化物和重金属形成络合物,因此水中 HA 的存在会增加磷酸盐去除的不确定性^[23]。不同浓度 HA 对 MB 吸附磷酸盐的影响如图 5 所示。

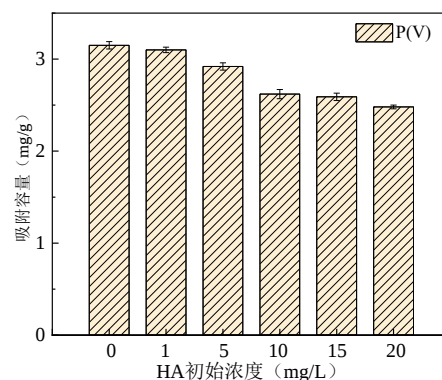


图 5 不同浓度的 HA 对 MB 吸附磷酸的影响

Fig. 5 Influence of different concentrations of HA on phosphate adsorption by MB

当 HA 浓度为 1 mg/L 时,MB 对磷酸盐的吸附容量为 3.1 mg/L,HA 对磷酸盐吸附的影响微弱。随着 HA 浓度的上升,MB 对磷酸盐的吸附容量逐渐下降。在 HA 浓度为 20 mg/L 的条件下,MB 对磷酸盐的吸附容量下降至 2.48 mg/g。这是由 HA 与磷酸根在吸附剂上的活性位点发生竞争吸附所致,主要表现为 HA 表面羧基、酚羟基等官能团通过静电作用或配体交换占据 MB 的吸附位点^[24]。在 HA 浓度较低为 1 mg/L 时,HA 可能仅部分覆盖活性位点,对磷酸盐吸附的抑制较弱;随着 HA 浓度增加,其覆盖位点的比例上升,导致磷酸盐吸附容量下降。此外,过量的 HA 分子可能会堵塞吸附剂中的孔隙,从而阻碍磷酸根进入 MB 的内部孔径^[25]。

2.3 吸附动力学分析

MB 吸附磷酸盐的动力学拟合结果见图 6 和表 2。由图 6(a)和表 2 可知,当初始 P(V)浓度分别为 2、5、10 mg/L 时,MB 对磷的平衡吸附容量分别为 1.59、1.91、3.23 mg/g,准二级动力学的 R^2 分别为 0.987 0、0.978 7、0.994 3, R^2 均在 0.97 以上,并且明显大于准一级,说明吸附过程符合准二级动力学模型,涉及化学吸附^[21]。这些数据也显示 MB 对磷

酸盐具有一定的吸附能力,并明确表明了其在不同初始浓度下对磷的去除效果。吸附过程与 Freundlich 等温模型和准二级动力学模型均吻合,表明该过程包含多种吸附机制,同时涉及物理吸附和化学吸附作用。

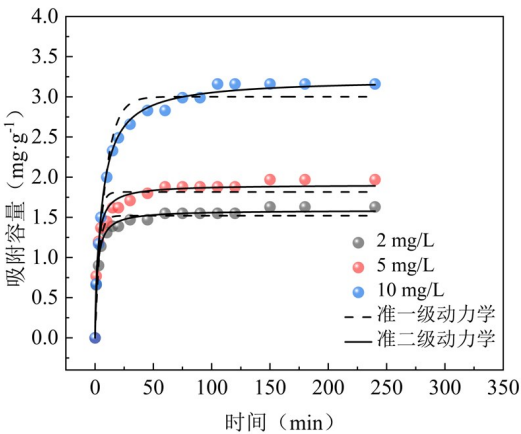
由图 6(b)可知,该吸附过程主要分为 3 个阶段。在吸附反应初期,MB 表面拥有大量的活性位点能与磷酸盐分子发生相互作用,使 MB 快速吸附磷酸盐。随着吸附过程的进行,磷酸盐分子占据了 MB 表面的活性位点,MB 表面可供吸附的活性位点数量减少,吸附速率开始逐渐放缓。当大多数活性位点都被磷酸盐占据后,在 225 min 后基本达到平衡。由拟合的线性部分可知,初始磷酸盐浓度越高,初始吸附速率越快。

2.4 吸附等温线分析

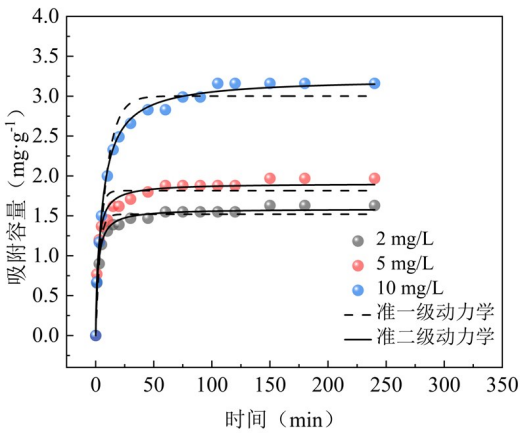
采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对实验数据进行拟合,拟合结果见图 7,相关参数见表 3。从图 7 可以看出,MB 的平衡吸附容量随初始磷酸盐浓度的增加而显著提高,表明其对磷酸盐具有良好的吸附性能。此外,随着温度升高,MB 的吸附容量进一步增加,说明该吸附过程为吸热反应。在 25 °C 条件下,基于 Langmuir 等温模型拟合计算得出 MB 对磷酸盐的最大吸附容量为 7.47 mg/g。根据表 3 的拟合结果,Freundlich 等温模型的回归系数 R^2 普遍高于 Langmuir 模型,表明 Freundlich 模型更适合描述该吸附过程,同时也证明 MB 对磷酸盐的吸附主要发生在异质表面,属于多层吸附而非单层吸附^[26]。

2.5 吸附-解吸循环实验

为了评估 MB 的循环利用性,进行了吸附-解吸循环再生实验,选择吸附液的磷浓度为 5 mg/L,将吸附后的 MB 浸入到解吸液中,均匀搅拌 12 h 以使



(a) 准一级和准二级动力学



(b) 颗粒内扩散

图 6 吸附动力学;
Fig. 6 Adsorption kinetics

其充分解吸。3 次吸附-脱附循环使用效果见图 8。经过 3 个循环后,MB 对磷酸盐的去除率从 15.56% 下降至 7.72%,说明 MB 的吸附效能虽然有所下降,但对磷酸盐仍有一定的去除能力。循环 5 次后,

表 2 准一级动力学模型和准二级动力学模型参数

Table 2 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model parameters							
吸附质	磷浓度/(mg/L)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		q_e /(mg/g)	K_1	R^2	q_e /(mg/g)	K_2	R^2
P(V)	2	1.519 9	0.316 4	0.941 7	1.588 6	0.324 2	0.987 0
	5	1.816 1	0.336 9	0.915 4	1.906 7	0.269 6	0.978 7
	10	3.001 7	0.117 8	0.962 1	3.225 4	0.054 8	0.994 3

表 3 MB 吸附磷酸盐的 Langmuir 和 Freundlich 参数

Table 3 Langmuir and Freundlich parameters of phosphate adsorption by MB							
吸附质	温度/°C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		q_e /(mg/g)	K_L /(L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
P(V)	15	7.470 1	0.048 3	0.938 4	0.555 5	1.577 6	0.968 3
	25	7.472 4	0.097 2	0.980 1	1.034 9	1.877 4	0.989 9
	35	7.647 3	0.136 5	0.972 0	1.434 2	2.135 8	0.993 3
	45	10.563 7	0.091 7	0.962 2	1.404 7	1.855 7	0.987 9

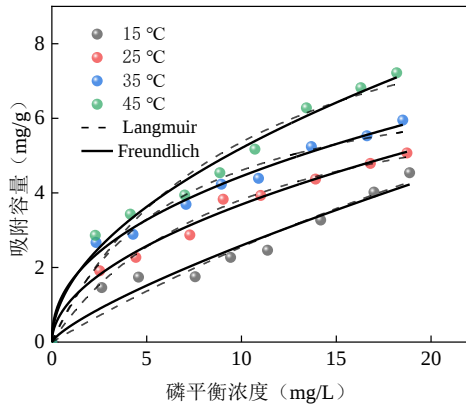


图7 MB的吸附等温线

Fig. 7 adsorption isotherm of MB

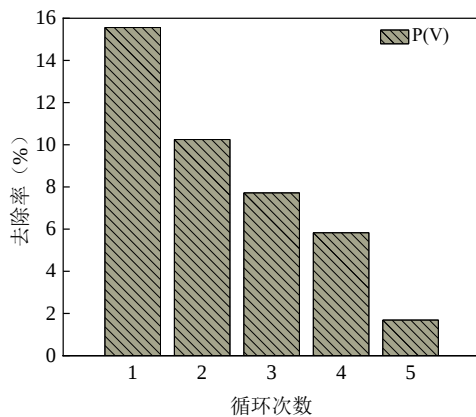


图8 循环再生实验中MB对磷酸盐的去除率

Fig. 8 Removal rate of phosphate by MB in cyclic regeneration experiments

磷去除率降低很多与解吸液的选择有关,解吸液的种类和浓度可能会直接影响到磷酸盐在MB上解吸的效率和彻底性。如果解吸液不能有效地解吸MB吸附的磷酸盐,那么随着循环次数的累加,MB上的吸附位点会逐渐被占满,导致其吸附效能下降。MB的循环稳定性不足还可能与其金属氧化物晶形塌陷有关,强碱性环境会导致 MnFe_2O_4 的羟基化和局部晶型转变, Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的部分溶解释放引发材料表面重构,形成非晶态氢氧化物层^[27]。在高温和

强碱性的条件下进行再生,有利于吸附剂解吸, Yang等^[28]在100℃的高温下,将吸附剂在3 mol/L的NaOH和1.5 mol/L的 NaHCO_3 的混合溶液中进行解吸,3个循环后回收率仍达70%以上。因此,为了提升MB的可重复使用性,未来需要在解吸液的选择上进行更深入的研究,通过探索不同类型的解吸液以及优化其浓度和使用条件,找到一种能够更有效地解吸磷酸盐的方法,从而提高MB的循环使用性能,降低除磷成本。

2.6 实际水体中的除磷效果

在评估MB在实际水体中的处理能力时,考虑到实际应用中水样来自各种复杂的自然环境,水质参数各异,因此选取南昌市具有代表性的自来水、润溪湖、北湖和赣江等实际水样作为研究对象。实验室使用去离子水配制磷酸盐溶液作为参照。图9显示了MB对实际水体的除磷效果,表4列出了北湖、赣江和润溪湖的水质参数。

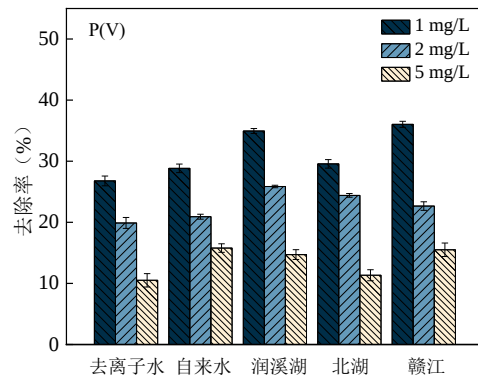


图9 MB对实际水体的除磷效果

Fig. 9 Phosphorus removal effect of MB on actual water body

由表4可知,在实际水样中,水质更为复杂多样,存在多种共存离子。配制实际水样中的磷浓度分别为1、2、5 mg/L,并调节pH值为 7.0 ± 0.2 ,以模拟不同污染程度的水体环境。以这5个水样为研究对象进行吸附实验,进一步研究MB对实际废水中不同浓度磷的去除效果。

表4 北湖、赣江和润溪湖的水质参数

Table 4 Water quality parameters of North Lake, Ganjiang River, and Runxi Lake

水源地	pH值	浊度/ NTU	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	Cl ⁻ / (mg/L)	NO ₃ ⁻ / (mg/L)	SO ₄ ²⁻ / (mg/L)	Na ⁺ / (mg/L)	K ⁺ / (mg/L)	Ca ²⁺ / (mg/L)	Mg ²⁺ / (mg/L)
北湖	8.54	11.46	0.08	36.14	1.04	10.82	19.60	9.54	31.92	3.52
赣江	7.64	6.77	0.05	8.81	1.52	8.72	7.67	4.46	16.92	2.87
润溪湖	7.72	4.55	0.05	14.01	0.57	6.46	8.26	5.18	18.93	2.65

由图9可知,当磷酸盐浓度分别为1、2、5 mg/L时,MB处理实际水体中的磷酸盐的效果普遍优于处理实验室配制的磷酸盐溶液。这种现象主要归因于实际水体中存在的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子, Ca^{2+} /

Mg^{2+} 与MB表面负电荷位点结合,中和表面电荷并形成三元络合物(如 $\text{MB-Ca}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}$),从而促进了磷酸盐在MB表面的吸附^[29]。现有研究表明,同类铁基/锰基改性生物炭对磷酸盐吸附容量范围通常为

4.98 ~ 14.8 mg/g, 例如 Fe_3O_4 /生物炭在 10 mg/L 初始磷浓度的条件下吸附容量为 4.98 mg/g, 而 Fe/Al 氧化物负载生物炭对磷酸盐的吸附容量可达 14.8 mg/g^[30-31]。但这些高吸附容量材料在实际复杂水样中往往表现大幅下降, 而 MB 在实际水体中的吸附效果优于实验室纯水条件。值得注意的是, 尽管 MB 在实际水体中的除磷效果较为理想, 但其在高浓度磷废水的去除率仍有待提升。总体而言, MB 是通过废弃毛竹生物质热解后改性制成的磁性生物炭, 在实现废弃物二次利用的同时可以去除水中磷酸盐, 意味着使用 MB 去除水中的磷酸盐具有较低的经济成本。

2.7 吸附机理分析

MB 吸附磷酸盐前后的 FTIR 如图 10 所示, 主要特征吸收峰的位置和峰值都发生了变化: 原本位于 459 cm^{-1} 处的峰消失, 说明 Mn-O 键在吸附磷酸盐的过程中发挥了作用; 576 cm^{-1} 的峰转移到 571 cm^{-1} 处, 这与 Fe-O 键的伸缩振动有关^[32]; 与水分子的 H-O 键有关的 1537 cm^{-1} 处的峰, 在吸附后发生了轻微偏移至 1544 cm^{-1} 处; 约 3520 cm^{-1} 处是与水分子的弯曲振动有关的峰, 峰值明显变弱, 这可能是由于 Mn-OH 中的羟基与磷酸根发生交换, 形成内层表面络合物所致^[33]。

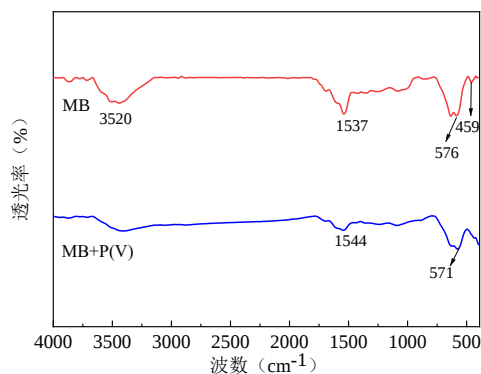


图 10 MB 吸附磷酸盐前后的 FTIR 图

Fig. 10 FTIR diagram before and after phosphate adsorption by MB

通过 XPS 分析 MB 吸附前后的元素组成, 进一步探究吸附机理。由图 11 可知, 在 O 1s 的高分辨率光谱图中, 依据金属(M)与不同种类氧的结合能可分为 3 个峰: 位于 530.30 eV 和 530.20 eV 处关于 M-O 的特征峰, 位于 531.30 eV 处关于 M-OH 的特征峰, 位于 532.60 eV 处的 H_2O 的特征峰^[34-35]。吸附磷酸盐后, 图中 M-OH 含量从原来的 18.50% 下降至 12.32%, 这进一步证明了 MB 表面的 M-OH 参与了磷酸盐的吸附过程, 磷酸根可能通过取代锰铁氧化物表面的羟基被吸附于 MB 上, 形成内层表面

络合物, 从而实现 MB 对水中磷酸盐的去除^[36]。结果表明 MB 吸附除磷主要通过磷酸根与 Mn-OH 中的羟基发生作用, 这与 FTIR 分析的结果相符。

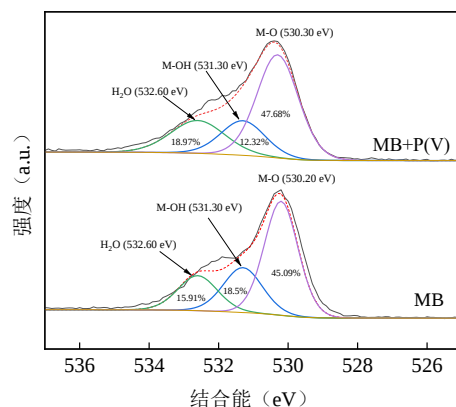


图 11 O 1s 的 XPS 光谱图

Fig. 11 XPS spectra of O 1s

如图 12 所示, 利用 EDS 技术对 MB 进行了元素图谱分析, 发现除了 MB 本身含有的 Fe、C、Mn 元素外, 还有少量的 P 元素, 这一结果直接证明了磷酸盐成功被 MB 吸附, 并且与 MB 表面发生了有效的相互作用。

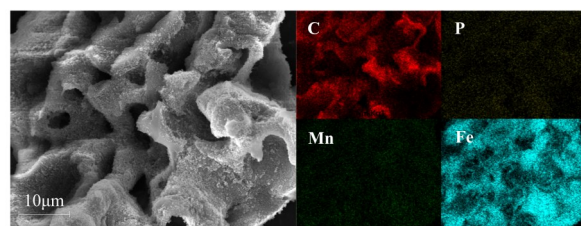


图 12 吸附后的 EDS 图

Fig. 12 EDS image after adsorption

3 结论

1) 铁锰氧化物改性赋予生物炭磁性, 利于后续吸附剂回收; 扩大了生物炭的孔径和孔体积, 有利于磷酸盐的吸附; 使 MB 表面变得粗糙, 增强了吸附能力。

2) MnFe_2O_4 改性生物炭 (MB) 对磷酸盐的吸附容量随着 pH 值的增大而减小, 当 pH 值为 4.0 时, MB 对磷酸盐的吸附容量最大, 为 4.59 mg/g; 共存阴离子和共存有机物对 MB 吸附过程的影响很小, MB 对磷酸盐的吸附具有选择性; MB 在实际水体有良好的除磷效果。

3) MB 对磷的吸附以表面含氧官能团 -OH 与磷酸根离子的化学络合反应为主导机制, 同时涉及物理吸附作用。准二级动力学模型的拟合结果、FTIR 及 XPS 的表征结果共同证实了吸附过程中化学吸附的主要作用。

参考文献

- [1] ZHI Y, CALL D F, GRIEGER K D, et al. Influence of natural organic matter and pH on phosphate removal by and filterable lanthanum release from lanthanum-modified bentonite [J]. *Water Research*, 2021, 202: 117399.
- [2] XIA S M, XU X M, XU C S, et al. Preparation, characterization, and phosphate removal and recovery of magnetic MnFe_2O_4 nano-particles as adsorbents [J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(7): 795-804.
- [3] ZHOU K, WU B R, SU L H, et al. Enhanced phosphate removal using nanostructured hydrated ferric-zirconium binary oxide confined in a polymeric anion exchanger [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 640-647.
- [4] 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.
- [5] AHMED S, ASHIQ M N, LI D Q, et al. Recent progress on adsorption materials for phosphate removal [J]. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2019, 13(1): 3-16.
- [6] BRONTOWIYONO W, PATRA I, ABED HUSSEIN S, et al. Phosphate ion removal from synthetic and real wastewater using MnFe_2O_4 nanoparticles: A reusable adsorbent [J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2022, 69(3): 681-693.
- [7] QU J H, AKINDOLIE M S, FENG Y, et al. One-pot hydrothermal synthesis of $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$ decorated magnetic biochar for efficient phosphate removal from water: Kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and reusability exploration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124915.
- [8] LIU X, LI Y S, ZHOU H, et al. Phosphate removal by Ca-modified magnetic sludge biochar prepared by a one-step hydrothermal method [J]. *Catalysts*, 2023, 13(6): 927.
- [9] NOBAHARAN K, BAGHERI NOVAIR S, ASGARI LAJAYER B, et al. Phosphorus removal from wastewater: The potential use of biochar and the key controlling factors [J]. *Water*, 2021, 13(4): 517.
- [10] ZHANG M, SONG G, GELARDI D L, et al. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water [J]. *Water Research*, 2020, 186: 116303.
- [11] TAN X F, LIU Y G, GU Y L, et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212: 318-333.
- [12] LI H B, DONG X L, SILVA E BDA, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [13] HUANG C X, TANG C C, WU Q Q, et al. Magnetic $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe-LDH}$ for enhanced phosphate and Cr (VI) removal from water [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(39): 59224-59234.
- [14] LAN Y B, GAI S, CHENG K, et al. Lanthanum carbonate hydroxide/magnetite nanoparticles functionalized porous biochar for phosphate adsorption and recovery: Advanced capacity and mechanisms study [J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 113783.
- [15] LIU W J, JIANG H, YU H Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12251-12285.
- [16] CHEN W F, DING S Y, LIN Z R, et al. Different effects of N_2 -flow and air-limited pyrolysis on bamboo-derived biochars' nitrogen and phosphorus release and sorption characteristics [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 711: 134828.
- [17] TAN P, SUN J K, LI Y H, et al. Dual-active-sites oriented mesoporous zirconia nanofibers for enhanced removal of phosphate in the presence of humic acid [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 589: 153018.
- [18] 董怡然, 吕锡武, 彭丽红, 等. 磁性硅酸钙复合除磷材料的制备及吸附机理 [J]. *净水技术*, 2020, 39(3): 99-105.
- [18] DONG Y R, LÜ X W, PENG L H, et al. Preparation and adsorption mechanism of magnetic calcium silicate composite for phosphorus removal [J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(3): 99-105. (in Chinese)
- [19] ZHANG W Z, ZHAO R, BAO B, et al. Selective removal of phosphate by magnetic $\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites: Performance and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 325: 124741.
- [20] WANG J, JIANG Y C, XU M S, et al. Resin-based iron-manganese binary oxide for phosphate selective removal [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(2): 4642-4652.
- [21] LI P, LI J X, CHEN W R, et al. Removal and recovery of phosphate by modified oyster shell and its fertilizer application [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 908: 168432.
- [22] QIU S K, ZHAO D, FENG Y Y, et al. Adsorption performance and mechanism of Ca-Al-LDHs prepared by oyster shell and pop can for phosphate from aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 303: 114235.
- [23] DU Q, ZHANG S S, SONG J P, et al. Activation of porous magnetized biochar by artificial humic acid for

- effective removal of lead ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122115.
- [24] LIU B M, LIU Z X, WU H X, et al. Effective and simultaneous removal of organic/inorganic arsenic using polymer-based hydrated iron oxide adsorbent: Capacity evaluation and mechanism [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 742: 140508.
- [25] 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.
- [26] ZHAO Y L, ZHANG R Y, LIU H B, et al. Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122011.
- [27] SALEM F, ABDULLAH W, NOOR AZMAN N Z. Green synthesis of manganese ferrite nanoparticles: A sustainable pathway for wastewater treatment and beyond [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 71: 107329.
- [28] YANG Y, KOH K Y, HUANG H X, et al. Great enhancement in phosphate uptake onto lanthanum carbonate grafted microfibrinous composite under a low-voltage electrostatic field [J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128378.
- [29] LEI Y, HIDAYAT I, SAAKES M, et al. Fate of calcium, magnesium and inorganic carbon in electrochemical phosphorus recovery from domestic wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 453-459.
- [30] 胡小莲, 杨林章, 何世颖, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料的制备及其吸附除磷性能[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(1): 143-153.
- HU X L, YANG L Z, HE S Y, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ composite and its application for phosphate adsorptive removal [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(1): 143-153. (in Chinese)
- [31] PENG Y T, SUN Y Q, SUN R Z, et al. Optimizing the synthesis of Fe/Al (Hydr)oxides-Biochars to maximize phosphate removal *via* response surface model [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 237: 117770.
- [32] WEN Z P, ZHANG Y L, GUO S, et al. Facile template-free fabrication of iron manganese bimetal oxides nanospheres with excellent capability for heavy metals removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 486: 211-218.
- [33] WU Z J, LI X P, LI H S, et al. Facile synthesis of novel tremella-like $\text{MnO}@\text{Mn}_2\text{O}_3$ and its exceptional performance on removal of phosphate [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105635.
- [34] WANG H W, WANG Y N, SUN Y J, et al. Differences in Sb(V) and As(V) adsorption onto a poorly crystalline phyllosilicate ($\delta\text{-MnO}_2$): Adsorption kinetics, isotherms, and mechanisms [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113: 40-47.
- [35] ZHANG Y X, JIA Y. Fluoride adsorption on manganese carbonate: Ion-exchange based on the surface carbonate-like groups and hydroxyl groups [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 510: 407-417.
- [36] 刘晨阳, 单悦, 李久义, 等. 海藻酸钠基吸附材料制备及其脱氮除磷研究进展[J]. *现代化工*, 2024, 44(2): 25-31, 36.
- LIU C Y, SHAN Y, LI J Y, et al. Preparation of sodium alginate-based adsorbent and its application in denitrification and phosphorus removal [J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(2): 25-31, 36. (in Chinese)

(编辑 XXX)