Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法

杨子谦，刘怀庆，吕恒，李云梅，朱利，周亚明，李玲玲，毕顺

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2021年5月
第42卷 第5期
Vol.42 No.5

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 42 卷　第 5 期
2021 年 5 月 15 日

目　次

北京冬季 $PM_{2.5}$ 中有机气溶胶的化学特征和来源解析 …… 徐楠, 王甜甜, 李晓, 唐荣志, 郭松, 胡敏 (2101)
北京地区 2019 年 2~3 月供暖结束前后两次污染过程特征分析 …… 尹晓梅, 蒲维维, 王继康, 刘湘雪, 乔林 (2110)
北京 2019 年冬季一次典型霾污染特征与成因分析 …… 廉涵阳, 杨欣, 张普, 陈义珍, 杨小阳, 赵好希, 何友江, 赵丹婷 (2121)
青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比 …… 孙悦, 朱玉姣, 孟赫, 刘兵, 刘玉虹, 董灿, 姚小红, 王文兴, 薛丽坤 (2133)
太原市城乡居民区采暖季室内灰尘中重金属的污染特征及其生态风险评价 …… 黄浩, 徐子琪, 严俊霞, 赵秀阁, 王丹璐 (2143)
西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评价 …… 范洁, 樊灏, 沈振兴, 党文鹏, 郑伟, 王志华, 付毅 (2153)
超低排放典型燃烧源颗粒物及水溶性离子排放水平与特征 …… 胡月琪, 王铮, 郭建辉, 冯亚君, 丁萌萌, 颜旭 (2159)
合肥市夏季大气颗粒物中微生物群落的高通量测序分析 …… 姜少毅, 孙博文, 代海涛, 王润芳, 马大卫, 朱仁斌 (2169)
郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响 …… 董喆, 袁明浩, 苏方成, 张剑飞, 孙佳滨, 张瑞芹 (2179)
2016~2019 年江西省臭氧污染特征与气象因子影响分析 …… 钱悦, 许彬, 夏玲君, 陈燕玲, 邓力琛, 王欢, 张根 (2190)
天山北坡城市群气溶胶光学特性时空分布特征 …… 张喆, 丁建丽, 王瑾杰, 陈香月, 刘兴涛, 阿提于·吾斯曼 (2202)
基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法 …… 杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺 (2213)
太湖水体 Chl-a 预测模型 ARIMA 的构建及应用优化 …… 李娜, 李勇, 冯家成, 单雅洁, 钱佳宁 (2223)
松花湖水质空间差异及富营养化空间自相关分析 …… 丁洋, 赵进勇, 张晶, 付意成, 彭文启, 陈渠昌, 李艳艳 (2232)
会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价 …… 朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利 (2240)
京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素 …… 程中华, 邓义祥, 卓小可, 代丹, 于涛 (2251)
次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响 …… 罗义峰, 陈方鑫, 周豪, 龙翼, 严冬春, 谭文浩, 李丹丹, 陈晓燕 (2260)
碳氮氧同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋 …… 任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁 (2268)
冰封状态下达里湖冰-水中浮游细菌群落结构差异 …… 李文宝, 杨旭, 田雅楠, 杜蕾 (2276)
城市再生水河道沉积物细菌群落空间变化分析:以京津冀北运河为例 …… 邱莹, 靳燕, 苏振华, 邸琰茗, 赵栋梁, 郭逍宇 (2287)
太湖春夏两季反硝化与厌氧氨氧化速率的空间差异及其影响因素 …… 赵锋, 许海, 詹旭, 朱广伟, 郭宇龙, 康丽娟, 朱梦圆 (2296)
三峡库区典型支流水库浮游动植物群落结构特征及其与环境因子的关系 …… 陈莎, 谢青, 付梅, 江韬, 王永敏, 王定勇 (2303)
铁硫改性生物炭去除水中的磷 …… 桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 周强, 蔡雨麒, 邓颖, 田文清, 陈永志, 马娟 (2313)
钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析 …… 罗晓, 张峻搏, 何磊, 杨雪晶, 吕鹏翼 (2324)
BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附 …… 王新欣, 孟昭福, 刘欣, 王腾, 胡啸龙, 孙秀贤 (2334)
Ag_3PO_4/g-C_3N_4 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能 …… 高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 郝双玲, 薛婷婷, 陈国栋, Joseph Acquah (2343)
可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A …… 张怡晨, 白雪, 石娟, 金鹏康 (2353)
铁钛共掺杂氧化铝诱发表面双反应中心催化臭氧化去除水中污染物 …… 张帆, 宋阳, 胡春, 吕来 (2360)
硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制 …… 屈敏, 王源, 陈辉霞, 王兴润, 徐红彬 (2370)
电催化-生物电化学耦合系统处理青霉素废水的机制 …… 曲有鹏, 吕江维, 董跃, 冯玉杰, 张杰 (2378)
缺氧/好氧交替连续流的生活污水好氧颗粒污泥运行及污染物去除机制 …… 李冬, 杨敬畏, 李悦, 李帅, 张诗睿, 王文强, 张杰 (2385)
反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响 …… 吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 王旭东, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (2396)
基于臭氧旁路处理的污泥原位减量技术工艺 …… 薛冰, 刘宾寒, 韦婷婷, 王先恺, 陈思思, 董滨 (2402)
活性炭对城市有机固废厌氧消化过程抗生素抗性基因行为特征的影响 …… 马佳莹, 王盼亮, 汪冰寒, 苏应龙, 谢冰 (2413)
6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制 …… 凌宇, 闫国凯, 王海燕, 董伟羊, 王欢, 常洋, 李丛宇 (2422)
中国典型农田土壤有机碳密度的空间分异及影响因素 …… 李成, 王让会, 李兆哲, 徐扬 (2432)
不同水分条件和微生物生物量水平下水稻土有机碳矿化及其影响因子特征 …… 刘琪, 李宇虹, 李哲, 魏晓梦,祝贞科, 吴金水, 葛体达 (2440)
青藏高原林地土壤的氮转化特征及其影响因素分析:以祁连山和藏东南地区为例 …… 何芳, 张丽梅, 申聪聪, 陈金全, 刘四义 (2449)
基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价 …… 胡梦珺, 李春艳, 李娜娜, 吉天琪, 郑登友 (2457)
长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响 …… 夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 张文学, 蓝贤瑾, 刘秀梅, 刘佳, 刘光荣, 李祖章, 王萍 (2469)
川南山区土壤与农作物重金属特征及成因 …… 韩伟, 王成文, 彭敏, 王乔林, 杨帆, 徐仁廷 (2480)
宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评价 …… 杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 王幼奇, 白一茹 (2490)
重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性 …… 庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 曾宪, 王晓宇, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉 (2502)
典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响 …… 张雨婷, 田应兵, 黄道友, 张泉, 许超, 朱捍华, 朱奇宏 (2512)
油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响 …… 蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 铁柏清, 杨宇 (2522)
土地利用变化对松花江下游湿地土壤真菌群落结构及功能的影响 …… 徐飞, 张拓, 怀宝东, 隋文志, 杨雪 (2531)
渔业复垦塌陷地抗生素抗性基因与微生物群落 …… 程森, 路平, 冯启言 (2541)
3 种常用除草剂对细菌抗生素耐药性的影响 …… 李曦, 廖汉鹏, 崔鹏, 白玉丹, 刘晨, 文畅, 周顺桂 (2550)
污水再生利用微生物控制标准及其制定方法探讨 …… 陈卓, 崔琦, 曹可凡, 陆韻, 巫寅虎, 胡洪营 (2558)
《环境科学》征订启事(2439)　《环境科学》征稿简则(2479)　信息(2152, 2231, 2286)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第42卷第5期 2021年5月
Vol.42,No.5 May,2021

铁硫改性生物炭去除水中的磷

桑倩倩[1], 王芳君[1], 赵元添[1,2], 周强[3], 蔡雨麒[1], 邓颖[1], 田文清[1], 陈永志[1], 马娟[1,4*]
(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 3. 江苏省建筑设计研究院有限公司, 南京 210000; 4. 甘肃省污水深度处理行业技术中心, 兰州 730070)

摘要: 磷元素向天然水体中的过度排放引发了严重环境问题. 以吸附剂为技术核心的吸附法作为一种有效的除磷方法而受到研究人员的关注. 本研究中,以壳聚糖、硫酸亚铁和硫化钠为改性剂研发的污泥生物炭对水中磷的去除效果良好. 批次实验表明在最佳原料配比下,298 K 时材料可吸附 49.32 $mg \cdot g^{-1}$ 的磷. 此外,实验模拟表明材料对磷的吸附符合伪二级动力学和 Langmuir 模型; 吸附速率主要受到孔隙内部三维扩散影响; 吸附方式认定为物理化学吸附; 吸附机制可概括为静电吸引、孔隙填充、表面化学沉淀、氢键结合和配位体效应. 本研究证明了合成的材料是一种新型的高效除磷吸附剂,为吸附剂设计以及吸附机制的探讨提供借鉴.

关键词:生物炭; 磷; 吸附; 改性; 扩散
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2021)05-2313-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202008302

Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water

SANG Qian-qian[1], WANG Fang-jun[1], ZHAO Yuan-tian[1,2], ZHOU Qiang[3], CAI Yu-qi[1], DENG Ying[1], TIAN Wen-qing[1], CHEN Yong-zhi[1], MA Juan[1,4*]
(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Jiangsu Provincial Architectural Design & Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210000, China; 4. Gansu Province Wastewater Treatment Industry Technology Center, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The excessive discharge of phosphate into natural water has caused serious environmental problems. Adsorption is an efficient technology for phosphorus removal from water. In this study, a novel biochar modified by chitosan, ferrous sulfate, and sodium sulfide was synthesized and performed well in phosphorus adsorption. The results of batch experiments showed that the optimum synthesized composite could adsorb 49.32 $mg \cdot g^{-1}$ of phosphate at 298 K. Meanwhile, the simulation results showed better fitting with the pseudo-second-order model and Langmuir model. The adsorption rate was dominated by three-dimensional diffusion within the inner pores. The adsorption process was defined as physic/chemisorption, while the adsorption mechanism was concluded to be electrostatic adsorption, porous filling, surface chemical precipitation, hydrogen binding, and the ligand effect. This study showed that the composite is effective in phosphorus removal from water, and we anticipate that our research will offer guidelines for adsorbent design and reveal the adsorption mechanism.

Key words:biochar; phosphate; adsorption; modification; diffusion

磷(phosphate)在自然水体中的大量排放会造成水体富营养化,严重威胁水体生态环境. 高浓度的磷会刺激水体中水藻等的疯狂生长,过度消耗水中溶解氧,致使鱼虾绝迹,水质恶化[1,2]. 并且其自然代谢的归宿通常是沉积在底泥中,而后会通过各种作用再次释放回水中,所以自然代谢不能解决磷的过度排放问题. 也因此磷的过度排放对水体的污染目前已成为世界性的环境治理难题.

目前处理磷污染的方法主要有化学法、生物法和物理法[1,3~5]. 物化方法中,目前使用较多的方法是吸附法,其高效环保,且吸附剂可循环利用,是处理磷的一种有效的方法. 吸附法的核心是吸附剂,吸附剂的品质好坏直接关系到吸附效果. 但目前对于除磷吸附剂的开发却研究较少. 剩余污泥(wasted sludge)的处理一直以来是污水与固废处理的一个重要议题. 由于污泥中的重金属以及致病菌的存在,直接回田施肥可能会污染其上作物进而影响人体健康[6~8]. 而直接填埋则有毒有害物质可能会渗出污染地下水和土地. 厌氧发酵以产沼气的措施可以环保高效地处理剩余污泥,但是其对污泥日产量要求较高,一般只适用于大型污水处理厂. 污泥碳化技术是目前新兴的一种污泥处理技术[9,10]. 有研究发现碳化过程中污泥中的有机质会碳化、造孔和结构蓬

收稿日期: 2020-08-30; **修订日期**: 2020-10-25
基金项目: 国家自然科学基金项目(52060013); 兰州市人才创新创业项目(2019-RC-109); 兰州交通大学大学生科技创新创业项目(DXS-KJCX-2019-20)
作者简介: 桑倩倩(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为污水脱氮除磷, E-mail: 1296200462@qq.com
* 通信作者,E-mail:meggyma@163.com

松,成为一种类似于活性炭的材料,且其中的重金属会在碳化过程中钝化,毒性降低[8]. 当前污泥碳化技术制备生物炭的研究已有较多报道,例如阳昕[3,8]利用剩余污泥碳化制备生物炭吸附水中重金属和四环素均取得了一定的效果. 但是由于污泥中有机质含量相对较少,所得生物炭孔隙不甚发达,且表面活性位点也相对较少,所以对污泥生物炭的改性十分必要. 铁系材料由于价格低廉、来源广泛和无毒无害等特点已开始用于生物炭改性中,并且已有研究报道了改性后对于水中磷的去除,Yang 等[1]以 $FeCl_3$ 作为改性材料改性剩余污泥,在最佳配比下其对水中磷的去除可达 110.0 mg·g^{-1}. 常见的铁系材料包括磁性氧化铁、纳米零价铁和铁硫化合物[11~14]. 其中对磁性氧化铁和纳米零价铁的研究已有大量报道,其去除的污染物种类包括重金属和有机物等. 对磷的去除也有报道. 铁硫化合物目前应用得较多的是对重金属的去除[11~14],而对磷的去除却鲜见报道. 另外,铁硫两种元素因其独特的络合能力和氢键结合能力对磷的吸附在理论上是有一定效果的. N、O、P 和 S 等元素因为电负性较强,在吸附过程中,往往会以氢键的形式结合,氢键结合的作用属于弱作用力至强作用力之间的过渡的一种作用力,当前众多吸附的研究中均报道了关于氢键结合的作用,可见氢键结合在设计吸附剂是可以作为一个关键的参考因素. 结合 N、O、P 和 S 等元素的氢键结合能力,引入这些元素进入吸附剂在吸附过程中可能会强化吸附效果,提升吸附剂活性.

本研究中,将以剩余污泥为基质材料制备生物炭,并用铁硫化合物对其改性制备除磷吸附剂. 本研究的主要目的为以下 3 点:①制备一种新型的除磷吸附剂;②通过批次实验以及数学模型分析对吸附性能以及过程行为解释;③通过各类表征手段解释吸附机制. 本研究证明了合成的材料是一种新型的高效除磷吸附剂,以期为吸附剂设计以及吸附机制的探讨提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验中戊二醛、壳聚糖、乙酸、$Na_2S·9H_2O$、$FeSO_4·7H_2O$、NaOH、HCl 和 $ZnCl_2$ 购自天津富晨化学药品有限公司. KH_2PO_4 购自国药集团试剂有限公司. 所有化学试剂纯度均为分析纯. 市政污泥取自兰州市七里河污水处理厂压缩污泥,含水率约为 75%~80%. 湿污泥在室外自然干燥一周随后在 120℃鼓风干燥箱(DHG-9920B,福絮,上海)内再次干燥 24 h 至含水率降至 5% 以下.

1.2 生物炭(biochar)的制备

生物炭的制备参考文献[1]和课题组已有的研究. 由于单纯的碳化污泥不能取得孔隙发达的生物炭,因此碳化时加入 $ZnCl_2$ 活化剂. 前期小试已选出了最佳控制因素(以磷吸附量为基准),具体细节在下文中将不再详述. 完全干燥的块状污泥经由粉碎机粉碎,选择颗粒尺寸在 60~80 目的颗粒. 将粒径均匀的颗粒置于 100 mL 2 mol·L^{-1} 的 $ZnCl_2$ 溶液(由体积分数为 5% 的 HCl 溶液配制而成)中搅拌一夜. 固液分离后 60℃下真空干燥(DZF-6050,善至,上海). 干燥后的前体物倒入刚玉舟中压实放于管式炉中(BXG-4-12,邦世达,宜兴). 升温速度 10℃·min^{-1};终温 500℃;终温滞留时间 2 h. 自然冷却至室温,以 0.1 mol·L^{-1} HCl 和去离子水洗涤数遍直至上清液 pH 值不再变化. 固液分离后再次 60℃下真空干燥.

1.3 铁硫改性生物炭(BCFe/S)的制备

为探究原料的不同投加比例对吸附的影响,本实验一共研制了 7 组复合材料以及 3 组单一材料. 以编号为 1 的材料为例介绍合成方法:将 1 g 壳聚糖溶解于 100 mL 5% 的乙酸溶液中(体积比),再将 1 g 生物炭投入,超声分散直至完全混合. 恒压漏斗滴加 50 mL $FeSO_4$ 溶液(含 1 g $FeSO_4·7H_2O$),搅拌、过夜. 第二日,配制 50 mL Na_2S 溶液(含 3 g $Na_2S·9H_2O$)并以恒压漏斗滴加,滴加过程中以纯度为 99.9% 的 N_2 制造无氧氛围. 完全滴加后,60℃油浴(602B,成辉,常州)老化 2 h. 老化完成后加入 5 mL 50% 戊二醛溶液(体积比),再次老化一夜,使戊二醛与壳聚糖完全交联. 第 3 d,以 0.1 mol·L^{-1} NaOH 将 pH 调整为 10~11,60℃油浴 3 h(pH 全程控制)后即成. 本实验中,3 种原材料的投加总质量控制为 3 g,分别调节生物炭、壳聚糖和 $FeSO_4·7H_2O$ 质量比为以下 7 组:1∶1∶1、1∶3∶5、5∶3∶1、3∶1∶5、3∶5∶1、5∶1∶3 和 1∶5∶3. 它们分别被标记为 BCFe/S/1、BCFe/S/2、BCFe/S/3、BCFe/S/4、BCFe/S/5、BCFe/S/6 和 BCFe/S/7. 同时也单独探究了生物炭、壳聚糖和硫化亚铁的吸附性能. 其余材料投加量在本实验中均相同,小试已证明其余材料的投加量均已过量,可满足要求.

1.4 批次实验

批次实验中,将一定量的磷溶于 1 L 容量瓶配成1 000 mg·L^{-1}的磷酸储备液(以磷元素计). 取 50 mL 溶液和 25 mg 样品加入 100 mL 锥形瓶中,加塞,于 298 K 的恒温水浴振荡器(SHA-BA,中贝,常州)中振荡. 转速定为 200 r·min^{-1}. 溶液中磷的含量以钼锑抗分光光度计法在 700 nm 下测试. 配比优化实

验中选择初始浓度(c_0)为 100 mg·L^{-1}的磷溶液,吸附时间为 24 h. pH 影响实验中选择初始浓度为 100 mg·L^{-1}的磷溶液,以 0.1 mol·L^{-1} NaOH 和 HCl 分别调节 pH 值至 2 ~ 12,精度控制在 ±0.1,吸附时间为 24 h. 实验动力学实验中,选择初始浓度为 100 mg·L^{-1}的磷溶液进行实验,分别对 298、308 和 318 K 这 3 个温度下的动力学拟合结果. 热力学实验中,分别选择初始浓度为 10、50、100、300、500、700 和1 000 mg·L^{-1}的磷溶液、固定溶液体积和吸附剂质量,在 298、308 和 318 K 这 3 个温度下测试. 共存离子干扰实验中选择初始浓度为 100 mg·L^{-1}的磷溶液进行实验,吸附时间为 24 h. 材料的性能以磷的吸附量为指标,吸附量的计算如式(1)所示:

$$q_e = (c_0 - c_t)V/m \quad (1)$$

式中,q_e 为吸附量,mg·g^{-1}; c_0 和 c_t 分别为磷溶液的初始浓度和指定时刻磷浓度,mg·L^{-1}; V 是溶液体积,L; m 为吸附剂的质量,g.

水中 COD 对磷吸附的影响则通过投加不同来源的 COD 以及不同初始浓度的 COD 进行测试,其余磷酸盐投加量、温度和溶液体积等条件不变. 此外水中 COD 剩余浓度也将进行测试(哈希 COD 消解仪,DRB200,美国),判断 COD 与磷之间是否存在竞争吸附.

2　结果与讨论

2.1　不同比例(生物炭: 壳聚糖: 硫酸亚铁)对吸附的影响

这 10 种材料对磷的吸附量如图 1 所示. 从中可知,单独的壳聚糖对磷的吸附效果最差,吸附量仅可达到 5.82 mg·g^{-1},而单独的生物炭和硫酸亚铁对磷的吸附量相对较高,分别达到 16.90 mg·g^{-1}和 28.16 mg·g^{-1}. 这说明在合成的材料中起主要作用的可能是生物炭和硫酸亚铁并非壳聚糖. 这一点通过比较不同配比材料对磷的吸附量也可以看出. 相较于 BCFe/S/4(3∶1∶5)和 BCFe/S/6(5∶1∶3),将壳聚糖的添加量提升至 BCFe/S/5(3∶5∶1)的水平时,吸附量下降迅猛,从 34.06 mg·g^{-1}和 28.81 mg·g^{-1}降至 16.52 mg·g^{-1}. 因此,壳聚糖在材料中可能主要起分散剂的作用. 对比 BCFe/S/1(1∶1∶1)、BCFe/S/2(1∶3∶5)、BCFe/S/3(5∶3∶1)发现,提升硫酸亚铁的比例明显比提升生物炭的比例更能促进磷的吸附,说明硫酸亚铁的作用要强于生物炭的作用. 这可能是由于微米/纳米级的 FeS 颗粒的表面效应在其中起作用. 从单独的硫酸亚铁的吸附量明显优于单独生物炭的吸附量也可以佐证这一观点. 本实验中由于 BCFe/S/4 对磷的吸附量最高,因此以 BCFe/S/4 为接下来的研究对象.

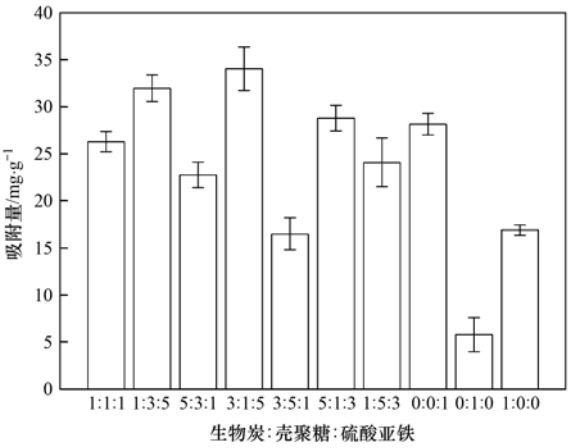


图 1　生物炭、壳聚糖与硫酸亚铁投加比例不同对磷吸附的影响

Fig. 1　Effects of the proportions of biochar, chitosan, and $FeSO_4$ on phosphate uptake

2.2　溶液的 pH 值对磷吸附的影响

为了探究溶液 pH 对吸附的影响,分别用 0.1 mol·L^{-1}的 NaOH 和 HCl 将 100 mg·L^{-1}的含磷溶液的 pH 调节至 2 ~ 12,其吸附量的变化如图 2 所示. 从中可知 BCFe/S/4 对磷的吸附是一个有赖于溶液 pH 的过程. 对磷的吸附量在 pH 从 2 上升到 3 时逐渐增大,从 3 ~ 12 时逐渐减小,在 pH 等于 3 时达到最大吸附量. 为了进一步弄清 pH 对吸附量的影响,研究中对 BCFe/S/4 的零点电位(point of zero charge, pH_{pzc})进行了测量(测定方法:将磷酸盐溶液替换成同体积的初始 pH 为 2 ~ 12 的去离子水,25℃振荡 48 h 后,再次测定去离子水的 pH,pH 的差值为 0 的点即为零点电位),其值为 5.16. 这说明当溶液 pH 值小于 5.16 时,BCFe/S/4 表面带正电荷,且随着 pH 上升带电量减小; 当溶液 pH 大于 5.16 时,BCFe/S/4 表面带负电,且随着溶液 pH 上升带电量增大. 此外,溶液中的磷也会因溶液 pH 的变化而以不同的形式存在. 当溶液 pH 小于 2.15

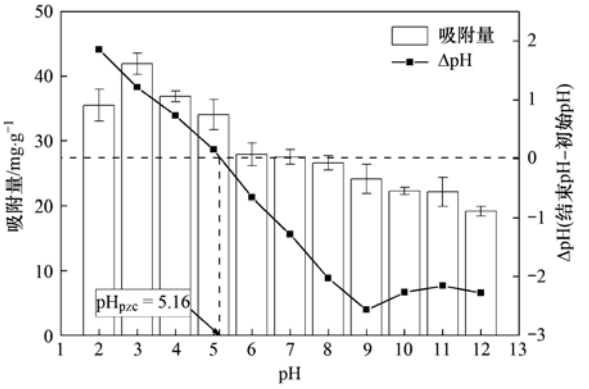


图 2　溶液 pH 变化对磷吸附的影响以及零点电位

Fig. 2　Effects of solution pH on the phosphate removal and point of zero charge

时,此时会以不带电的 H_3PO_4 形式存在;溶液 pH 在 2.15 ~ 7.20 之间则是以带负电的 $H_2PO_4^-$ 的形式存在;在 7.20 ~ 12.33 之间则会以 HPO_4^{2-} 的形式存在[1,3]. 因此当溶液 pH 小于 5.16 时,不带电的 H_3PO_4 和带负电的 $H_2PO_4^-$ 会与带正电的 BCFe/S/4 之间产生静电吸引,这将有利于磷吸附到 BCFe/S/4 表面. 而当溶液 pH 大于 5.16 时,带负电的 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 会与带负电的 BCFe/S/4 之间产生静电排斥,磷的吸附受到了抑制. 这也解释了为什么在 pH 从 2 上升到 3 时,吸附量有一个小的突跃,正是由于不带电的 H_3PO_4 逐渐转变为带负电的 $H_2PO_4^-$,吸引力增强. 而当 pH 从 5 上升 6 时则产生了一个陡降,这主要是 BCFe/S/4 表面由正电转变为负电,此前的静电引力突然转变为静电斥力.

2.3 吸附动力学

吸附动力学是吸附过程中重要的研究内容,其可以计算出吸附速率,并且对污染物的扩散机制加以描述. 本研究分别用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对数据进行拟合,此外以颗粒内扩散模型和膜扩散模型来解释扩散机制,其公式如下.

伪一级动力学:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

伪二级动力学:

$$q_t = (k_2 q_e^{\ 2} t)/(1 + k_2 q_e t) \quad (3)$$

颗粒内扩散:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + c_i \quad (4)$$

膜扩散:

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} \cdot t \quad (5)$$

$$F = q_t/q_e \quad (6)$$

式中,q_t 是 t 时刻下 BCFe/S/4 对磷的吸附量,$mg \cdot g^{-1}$;q_e 是吸附平衡时磷的吸附量,$mg \cdot g^{-1}$;k_1 是伪一级动力学的速率常数,min^{-1};k_2 是伪二级动力学的速率常数,$g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$;$k_{id}$ [$mg \cdot (g \cdot min^{0.5})^{-1}$] 和 c_i ($mg \cdot g^{-1}$) 分别为颗粒内扩散模型常数;k_{fd} 为膜扩散模型常数. 动力学模拟曲线如图 3 所示,扩散模拟曲线如图 4 所示,数据总结在表 1 中.

由图 3 可知整个吸附过程大致可以分为两个阶段:快速吸附阶段和吸附平衡阶段. 快速吸附阶段约为吸附前 480 min,这一阶段的吸附量约占总吸附量的 90% 以上. 吸附平衡阶段的吸附量约占吸附总量的 10%,此时,吸附已经达到平衡. 对比伪一级动力学和伪二级动力学的相关系数(R^2),可以发现不论温度如何伪二级动力学的 R^2(0.976 0 ~ 0.995 5)均大于伪一级动力学的 R^2(0.939 2 ~ 0.977 6). 且伪二级动力学计算得到的 q_e(35.40 ~ 63.62 $mg \cdot g^{-1}$)比伪一级动力学的 q_e(31.22 ~ 58.32 $mg \cdot g^{-1}$)更接近实测值 q_e(33.20 ~ 62.76 $mg \cdot g^{-1}$),说明伪二级动力学更适合描述磷在 BCFe/S/4 上的吸附. 有研究报道伪二级动力学模型的拟合度高可归因于化学吸附,因此可以初步判断 BCFe/S/4 吸附磷的形式属于化学吸附[1,11].

为了探究吸附过程中的控制步骤以及最主要的扩散方式,颗粒内扩散和膜扩散模型被引入用来研究. 由表 1 可知,相较而言颗粒内扩散的 R^2 要大于膜扩散的 R^2 值,说明整个过程中的决定性控制步骤是颗粒内扩散. 然而颗粒内扩散拟合直线均不过原点,且温度升高截距越大,说明颗粒内扩散并非唯一的扩散机制,膜扩散在其中是起作用的. 一般而言扩散分为 3 步,如图 4 所示分为 3 个阶段,即:①吸附质受浓度梯度差的影响由溶液扩散至颗粒外表面,这一过程称为膜扩散或外部扩散;②吸附质从颗粒外表面向颗粒内部孔道扩散,这一过程包括吸附质在内部孔隙空间的三维扩散和沿内部孔壁的二维扩散,而后者的吸附速率通常比前者的吸附速率大 2 ~ 4 个数量级,因此这一过程速率的控制步骤为吸附质在内部孔隙空间的三维扩散;③吸附质与位点

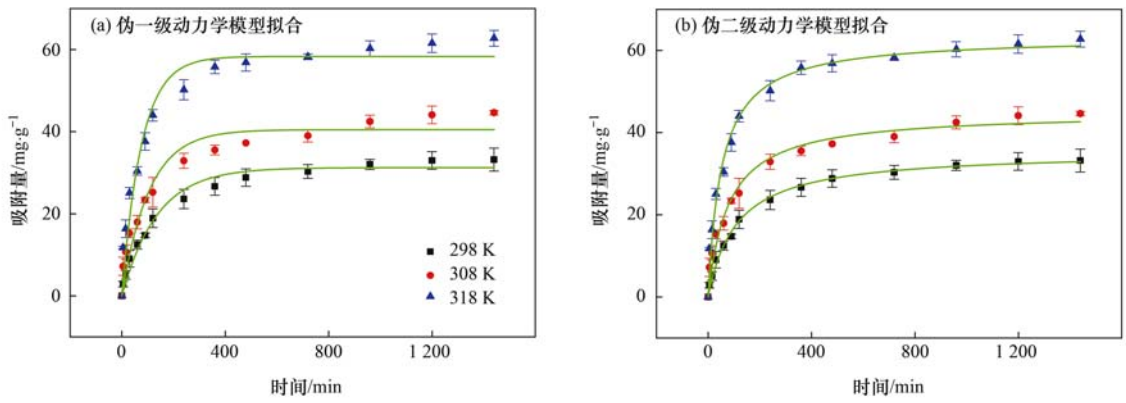


图 3 BCFe/S/4 吸附 磷的动力学拟合曲线

Fig. 3 Kinetic plots of phosphate adsorption by BCFe/S/4

结合，这一过程十分迅速，因此通常不认为是速率的限制步骤[15~20]. 3 个过程中后面 2 种扩散统称为颗粒内扩散. 从上述分析可以得知吸附过程的主要控制步骤为颗粒内扩散，而其中磷在内部孔隙空间三维扩散是最主要的步骤. 同时温度升高，分子的布朗运动加强，此时磷在内部孔隙空间三维扩散愈发难以趋于稳定，因此对整体速率控制的影响会增大. 此外，升高温度，会削减固/液界面层阻力[21]，磷在膜界面上扩散更快，此时膜扩散的速率加大，越来越不能成为影响整个吸附过程的速率控制步骤，其 R^2 由 298 K 下的0. 916 2降至 318 K 时的0. 890 8也印证了这一观点.

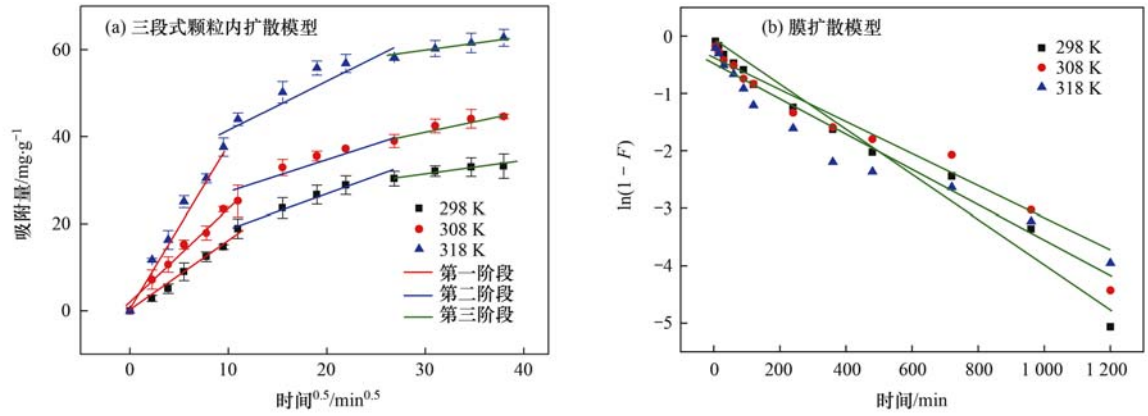


图 4　扩散模型拟合

Fig. 4　Diffusion model fitting

表 1　BCFe/S/4 在不同温度下吸附 磷的吸附动力学模型的吸附参数

Table 1　Kinetic parameters of phosphate removal by BCFe/S/4 under different temperatures

项目	参数	温度/K		
		298	308	318
伪一级动力学	q_e 1)/mg·g^{-1}	33. 20	44. 64	62. 76
	k_1/min^{-1}	7. 32 × 10^{-3}	9. 50 × 10^{-3}	1. 31 × 10^{-2}
	q_e 2)/mg·g^{-1}	31. 22	40. 47	58. 32
	R^2	0. 977 6	0. 939 2	0. 957 2
伪二级动力学	k_2/g·(mg·min)$^{-1}$	2. 57 × 10^{-4}	2. 81 × 10^{-4}	2. 97 × 10^{-4}
	q_e 2)/mg·g^{-1}	35. 40	44. 94	63. 32
	R^2	0. 995 5	0. 976 0	0. 986 1
颗粒内扩散	k_{1d}/mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$	1. 943 3	2. 276 1	3. 823 8
	c_1/mg·g^{-1}	0. 414 4	2. 578 0	0. 339 6
	R^2	0. 981 0	0. 994 7	0. 989 2
	k_{2d}/mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$	0. 763 8	0. 697 1	1. 332 2
	c_2/mg·g^{-1}	10. 983 2	22. 165 0	34. 730 0
	R^2	0. 947 3	0. 921 2	0. 898 7
	k_{3d}/mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$	0. 453 1	0. 428 8	0. 573 5
	c_3/mg·g^{-1}	25. 098 0	30. 280 1	51. 743 9
	R^2	0. 936 5	0. 920 8	0. 944 6
膜扩散	k_{fd}	0. 004 2	0. 003 7	0. 003 3
	R^2	0. 916 2	0. 899 1	0. 890 8

1)实际值；2）理论计算值

为了进一步探究 BCFe/S/4 吸附磷的活化能，将 3 个温度下的吸附速率代入 Arrhenius 方程中，其式如下：

$$\ln k = -E_a/(RT) + \ln A \qquad (7)$$

式中，k 为吸附速率[min^{-1}或 g·(mg·min)$^{-1}$]；E_a 为吸附活化能，kJ·mol^{-1}；A 为指前因子(无量纲). 由于伪二级动力学在拟合过程中表现更好，因此选择伪二级动力学的速率常数代入计算，计算结果为 E_a = 5. 710 9 kJ·mol^{-1}，大于 4. 2 kJ·mol^{-1}，说明吸附过程开始由纯物理吸附转变为化学吸附控制的过程[22].

2. 4　吸附等温线

本研究中，以常见的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线对数据进行模拟.

Langmuir：

$$q_e = q_m K_L c_e/(1 + K_L c_e) \qquad (8)$$

Freundlich：

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (9)$$

式中，q_m 为最大吸附量，mg·g^{-1}；c_e 为吸附平衡时溶液中磷的剩余浓度，mg·L^{-1}；q_e 为吸附平衡时磷的吸附量，mg·g^{-1}；K_L 是 Langmuir 的参数，L·mg^{-1}；K_F（mg·g^{-1}）·（L·mg^{-1}）$^{1/n}$和 n 是 Freundlich 的参数. 图 5 为等温线拟合结果，表 2 对各参数进行了总结.

由图 5 可知，随着温度的升高，吸附量大幅度提升，说明吸附过程是吸热的过程，升高温度有利于吸附的进行. 此外对比 Langmuir 和 Freundlich 模型，可以发现 Langmuir 模型比 Freundlich 模型能更好地描述磷在 BCFe/S/4 上的吸附，这是由于 Langmuir 的 R^2（0.982 7 ~ 0.997 9）明显高于 Freundlich 的 R^2（0.934 9 ~ 0.939 9），这表明 BCFe/S/4 的表面吸附位点的分布趋于均匀[1,3,23]. 为了判断磷在 BCFe/S/4 上的吸附是否是有利的自发的，R_L 的值可以作为一个很好的参考，其式表达如下：

$$R_L = 1/(1 + K_L c_0) \quad (10)$$

其中，当 $R_L = 0$ 时此过程不可逆；$0 < R_L < 1$ 时，此过程是有利的自发的；当 $R_L = 1$ 时，吸附是线性的过程；当 $R_L > 1$ 时，吸附过程是无法自发进行的. 由表 2 可知，R_L 的值全部落于 0 ~ 1 之间，说明磷在 BCFe/S/4 的吸附是有利的[3, 24]. 且数据发现，随着 c_0 的增大，R_L 值不断减小，说明污染物浓度越高吸附越有利. Langmuir 模型是从单分子层吸附的原理出发，其模型非常适用于表面的化学吸附. 而 Freundlich 模型则是一个经验公式，它重点考虑了吸附剂表面吸附位点的不均匀. 由上述可知，磷在 BCFe/S/4 上的吸附更倾向于单分子层吸附，化学吸附起到了主要作用.

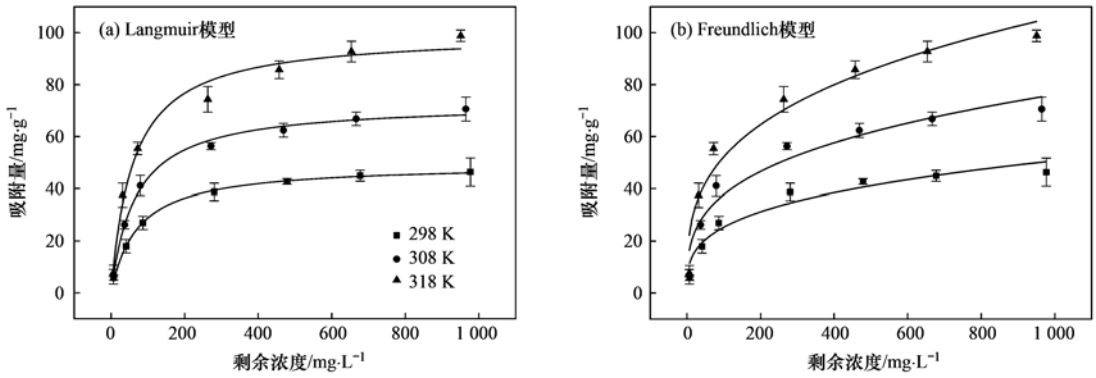


图 5 BCFe/S/4 吸附 磷的等温拟合曲线

Fig. 5 Isotherm of phosphate adsorption by BCFe/S/4

表 2 BCFe/S/4 吸附 磷等温线模型的吸附参数

Table 2 Parameters of isotherms for phosphate removal by BCFe/S/4

模型	项目	温度/K		
		298	308	318
Langmuir	q_m/mg·g^{-1}	49.32	72.97	99.73
	K_L/L·mg^{-1}	0.014 0	0.015 1	0.016 6
	R_L	0.066 7 ~ 0.877 2	0.062 1 ~ 0.868 8	0.056 8 ~ 0.857 6
	R^2	0.997 9	0.994 4	0.982 7
Freundlich	n	3.317 2	3.282 9	3.253 4
	K_F/（mg·g^{-1}）·（L·mg^{-1}）$^{1/n}$	6.314 9	9.283 1	12.674 4
	R^2	0.934 9	0.935 5	0.939 9

2.5 吸附热力学

热力学的研究可以帮助研究人员直观地判断吸附过程中的物化作用. 其主要由吉布斯自由能变化（ΔG^θ）、熵变（ΔS^θ）和焓变（ΔH^θ）的数值来表现，如公式（11）和（12）所示：

$$\ln K_0 = (\Delta S^\theta/R) - (\Delta H^\theta/RT) \quad (11)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_0 \quad (12)$$

式中，K_0 为 $\ln(q_e/c_e)$ 与吸附量之间的线性关系的截距. 其余符号含义如上文所述. 拟合结果见图 6 和表 3. 表 3 中的 ΔG^θ 值均小于 0，说明吸附过程是一个自发的过程，而且温度越高 ΔG^θ 值越小，说明温度越高越有利于吸附的进行. ΔH^θ 值均大于 0 说明吸附是一个吸热的过程，升温会有利于吸附的进行，因此温度越高吸附量越大. 通常，ΔH^θ 的值在 0 ~ 20 kJ·mol^{-1}之间，则吸附过程为物理吸附占据主导地位. 当 ΔH^θ 的大于 20 kJ·mol^{-1}时，吸附开始变为物理化学吸附. 由表 3 可知 ΔH^θ 值为 20.890 1 kJ·mol^{-1}，因此吸附过程是一个物理化学吸附的过程. ΔS^θ 值为73.325 1 J·（mol·K）$^{-1}$为正值，说明吸附过程是一个趋于混乱的过程[24,25]. 一般而言，液

相吸附中，水分子会由于浸润作用先于其他物质进入吸附剂内部占据吸附位点，此时系统内部趋于稳定，熵变会呈现负值. 当吸附质进入孔道内部，水分子会被迫脱附留出吸附点给吸附质，由于水分子尺寸一般小于吸附质，因此吸附一个分子的吸附质需要脱附数个分子的水分子，这会导致体系稳定性的破坏，混乱程度增加，熵变为正值. 且吸附剂与吸附质之间的亲和性越强，这种现象越明显. 因此 ΔS^{θ} 值为73. 325 1 J·(mol·K)$^{-1}$说明磷分子与 BCFe/S/4 之间有一定的亲和力[25].

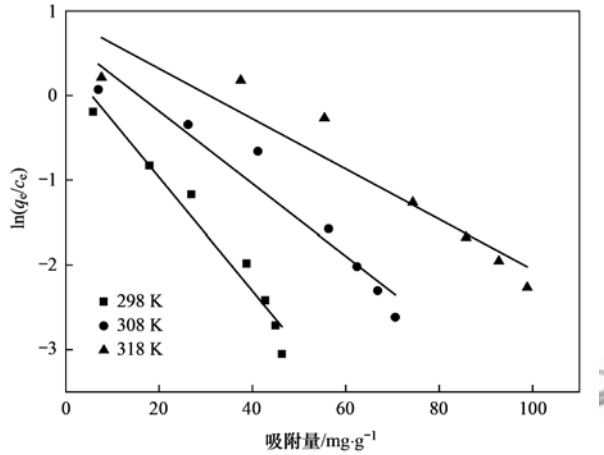


图 6　热力学模型

Fig. 6　Thermodynamic model

表 3　BCFe/S/4 吸附磷的热力学参数

Table 3　Parameters of thermodynamics for phosphate removal by BCFe/S/4

温度/K	$\ln K_0$	ΔG^{θ} /kJ·mol^{-1}	ΔH^{θ} /kJ·mol^{-1}	ΔS^{θ} /J·(mol·K)$^{-1}$
298	0. 327 8	-0. 948 4	20. 890 1	73. 325 1
308	0. 671 9	-1. 720 4	20. 890 1	73. 325 1
318	0. 912 8	-2. 413 2	20. 890 1	73. 325 1

2. 6　共存离子的影响

天然水体中除了污染物之外还存在大量的阴阳离子，它们的存在必然会对水体中磷的吸附产生影响. 由于磷源为磷酸氢二钾，因此磷在水中是以阴离子的形式存在，为此选择常见的阴离子 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 作为研究对象，探究阴离子对磷吸附的影响. 结果如图 7 所示.

随着阴离子浓度的增加，它们对磷吸附的影响表现却不同. 可以看出 Cl^-、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 这 3 种离子随着投加量的增加对磷的吸附会产生一定的抑制作用，但这种抑制作用不明显，且此时3种离子的含量已经相对较高，明显高于天然水体中的含量，说明 BCFe/S/4即使运用于天然水体中也不会受到以上 3 种离子的干扰. 与以上 3 种离子不同，HCO_3^- 对磷的吸附抑制效果明显，其抑制效果会随投加量的增大而增大. 这可能是由于 HCO_3^- 和 $H_2PO_4^-$ 的结构相似，均为四面体结构，因此二者之间会由于结构类似而对某些特异性吸附位点进行争夺，所以吸附量会下降. 相似的报道也可见阳昕[3]的研究.

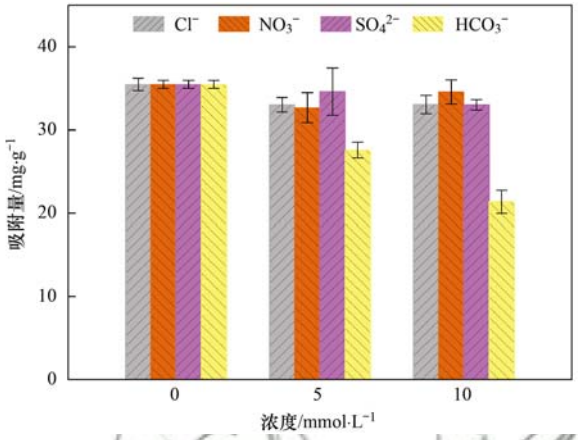


图 7　共存离子对磷吸附的影响

Fig. 7　Effects of co-existing ions on phosphate adsorption

2. 7　水中 COD 的影响

污水中的 COD 通常是主要污染物，其含量大必然会对吸附剂吸附造成一定影响. 为了探究水中 COD 对磷吸附的影响，实验中以生活污水以及多种 COD 配水共同探究了水中 COD 对 P 吸附的影响. 其中生活污水取自北京航空航天大学污水管道(主要指标参考表 4). 在人工配水中以乙酸钠作为 COD 来源分别配制了 50、100、300 和 500 mg·L^{-1}的溶液(以 COD 计). 此外为了探究底物不同对吸附的影响，本实验中还研究了乙酸钠、丁酸钠和葡萄糖作为 COD 来源对吸附的影响(浓度为 100 mg·L^{-1}，以 COD 计)，磷浓度仍为 100 mg·L^{-1}. 为防止不同基质和生活污水 pH 不同而造成影响，所有溶液的初始 pH 均调整为 7. 图 8 为 COD 对磷吸附的影响，从中可以看出，COD 确实会抑制磷的吸附，并且随着 COD 浓度的增加抑制作用更明显. 这主要是 COD 也会被材料所吸附，从图 8 中可以看出，COD 浓度增大其吸附量也随之增大，因此二者会存在竞争吸附关系. 此外，通过改变基质，磷的吸附和 COD 的吸附也产生了一定的变化，当乙酸钠被换成丁酸钠时，磷的吸附量减小了；当进一步换成葡萄糖时，吸附

表 4　生活污水相关指标

Table 4　Characteristics of the sewage

项目	COD/mg·L^{-1}	BOD_5/mg·L^{-1}	BOD_5/COD	TN/mg·L^{-1}	TP/mg·L^{-1}	pH
参数	227. 45	106. 62	0. 47	75. 27	6. 42	7. 64

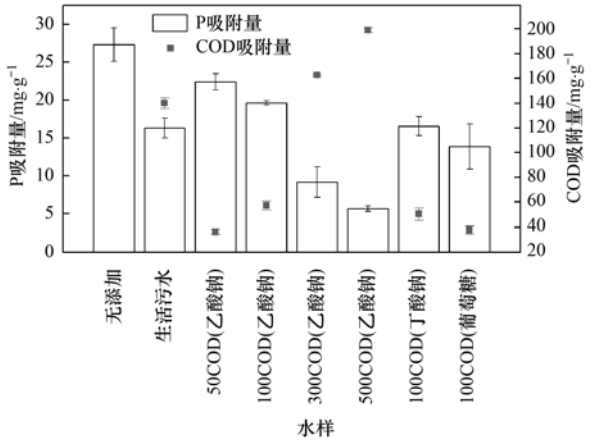


图 8 COD 对磷吸附的影响

Fig. 8 Effect of COD on phosphorus adsorption

量更进一步减小. 说明 COD 基质的分子量越大对磷吸附的抑制作用也越强; 而且从 COD 吸附量来看, 分子量越大 COD 吸附量也越小.

2.8 吸附机制

吸附磷前后, BCFe/S/4 表面必然会产生明显的物理化学变化, 对于这些变化的解释将有助于研究人员更好地理解吸附机制. 为了探究这些变化, 本文中将对吸附前后材料的比表面积(BET, ASAP, Micromeritics, USA)、表面结构(SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)、晶体类型(XRD, 7000LX, Shimadzu, Japan)以及表面官能团(FTIR, iS20, Thermo Fisher, USA)进行测试.

图 9 为 BET 测试结果. 由图 9(a)可知, 无论吸附前后, N_2-吸附/脱附等温线均为Ⅳ型. Ⅳ型等温线的存在说明材料键存在介孔分布. 而H3型回滞环的存在说明介孔孔径不均匀. 而吸附体积的相对较小, 说明内部孔隙结构并非十分发达. 从表 5 亦可看出, BCFe/S/4 的比表面积仅为 69.84 $m^2 \cdot g^{-1}$, 与活性炭等材料相比其比表面积仍然较小. 从图 10 也可以看出材料虽然有一定的孔隙结构, 但远未达到发达水平. 而其对磷的吸附效果十分优异则说明改性剂在吸附过程中起到重要作用. 图 9(b)可知, 吸附后孔径分布明显向大尺寸方向偏移, 这可能是由于尺寸较小的介孔与小孔在被磷填充之后, 仅留有部分未被填充的大孔和尺寸较大的介孔, 因此大孔此时所占的比例会上升, 同时平均孔径也会因此而增大. 此现象与表 5 中平均孔径由吸附前的 5.49 nm 上升至吸附后的 8.17 nm 现象相吻合. 此外, 总容积由吸附前的 0.42 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 降为吸附后的 0.40 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 说明磷占据了内部孔隙结构, 因此孔隙填充是磷吸附的一个重要机制[26]. 同样, 对于生物炭吸附前后, 也发生了相似的变化, 具体表现为总比表面积从 112.52 $m^2 \cdot g^{-1}$ 减少到 109.33 $m^2 \cdot g^{-1}$, 总容积由 0.75 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 减少到 0.74 $cm^3 \cdot g^{-1}$. 另外一个现象是, 在负载 Fe/S 颗粒之后, 比表面积和总容积均呈现出减小的趋势, 然而由图 1 可知, BCFe/S/4 的吸附量是明显大于生物炭的, 因此单纯的较小比表面积和孔隙容积虽然会使孔隙填充的作用减弱, 但是 Fe/S 的吸附作用是更强的, 并且足以抵消因比表面积和孔隙容积减小带来的作用. 这也从侧面说明了 Fe/S 改性对吸附性能有极大地提升.

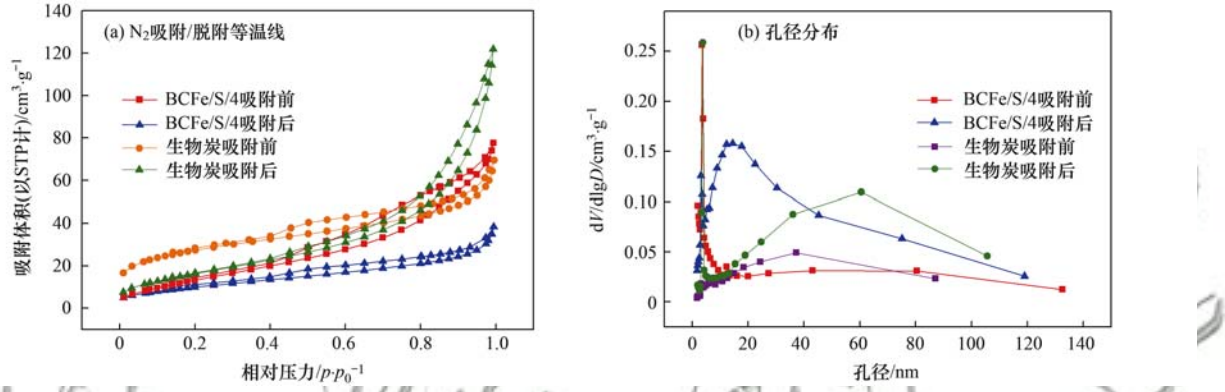


图 9 BET 分析

Fig. 9 BET analysis

表 5 BCFe/S/4 吸附磷的 BET 分析

Table 5 BET analysis of phosphate adsorption by BCFe/S/4

样品	总比表面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	介孔面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	总容积 /$cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔径 /nm
BCFe/S/4 吸附前	69.84	66.77	0.42	5.49
BCFe/S/4 吸附后	62.15	61.36	0.40	8.17
生物炭吸附前	112.52	98.73	0.75	4.72
生物炭吸附后	109.33	98.26	0.74	5.01

图 11 为吸附前后 BCFe/S/4 的 X 射线衍射图谱. 从中可知, 吸附后衍射峰在 2θ 为 26.4°和 28.2°两处明显增强; 而在 $2\theta = 57.5°$ 则出现了一个尖锐的新峰. 这几处峰主要为 Fe 与磷之间形成的一些晶体造成[3]. 阳昕[3]的研究认为这是磷酸铁盐[$Fe_5(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$]的典型衍射峰, 其生成的路径如式(13)和式(14)所示:

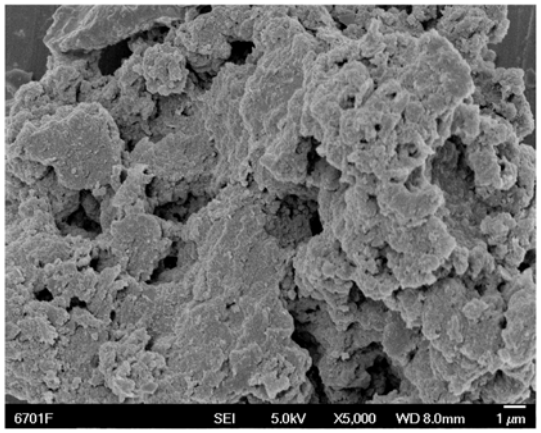


图 10　BCFe/S/4 扫描电镜

Fig. 10　Scanning electron microscopy of BCFe/S/4

$$2Fe + H_2PO_4^- \longrightarrow (Fe)_2HPO_4 \quad (13)$$

$$Fe + HPO_4^{2-} \longrightarrow FePO_4 \quad (14)$$

前者一般是在酸性条件(pH 为 4.0 ~ 7.2)下产生,后者一般在中性碱性条件(pH 为 7.2 ~ 10.0)下产生. 二者主要为白色粉末晶体的形式存在. 因此表面化学沉淀为吸附的一个重要机制. 相比于 BCFe/S 与磷之间产生的一系列反应,生物炭与磷之间的反应十分微弱. 由 XRD 图谱可知,生物炭在吸附磷之后,其谱图未有变化,这表明磷的吸附不会改变生物炭的晶体结构,也不会在表面以沉淀结晶的形式存在.

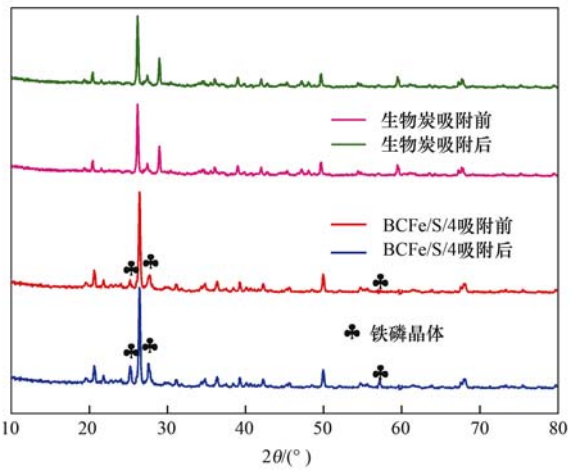


图 11　X 射线衍射图谱

Fig. 11　Spectra of X-ray diffraction

除了 BCFe/S/4 中的某些晶体在吸附后发生的改变外,官能团的变化也十分明显. 图 12 为吸附前后吸附剂的傅里叶变换红外光谱图. 从中可知,吸附后在 687 cm^{-1}和1 030 cm^{-1}处产生了 2 个新的峰,它们分别是 S—H 键和 P—O 的非对称伸缩振动. 说明磷有效地吸附在 BCFe/S/4 上,并且会和 S 元素产生反应. 通常 N、O、S 和 P 这 4 种原子因电负性较高,会与 H 原子形成氢键,由于 P 的电负性大于 S,因此二者之间会形成偏向于 P 的 S—H—P 这一类型的氢键[1,3,27]. 氢键结合的形式在其他波数处也可观察到,例如在1 550 ~ 1 750 cm^{-1}和3 410 ~ 3 510 cm^{-1}这 2 个宽峰带处,二者分别为—OH 的弯曲振动和伸缩振动[3],它们在磷吸附后强度均有一定的减弱,说明 O—H—P 这一类型的氢键的形成,由于 O 的电负性高于 P,因此,这个 H 会偏向于 O 原子. 此外在 650 ~ 750 cm^{-1}的宽峰带在吸附后也发生了明显的变化,这一处主要为 Fe—O 和 Fe—S 等键的变化,说明 Fe 可能与磷发生了配位体效应. 磷酸根的络合是通过磷酸根上的 O 对金属离子配位,尤其适合与高价(+3 价以上)金属离子的配位,磷酸根对 Fe^{2+}的配位效果一般不好. 因此实验中能与磷酸根配位的应是 Fe^{3+},说明实验过程中 Fe^{2+}有部分氧化,并未完全与 S 形成 FeS 沉淀. 与 BCFe/s/4 相比,生物炭在吸附磷后官能团会发生明显改变,但在3 410 cm^{-1}处仍有一定的减弱,说明氢键结合是生物炭吸附磷的一个重要机制.

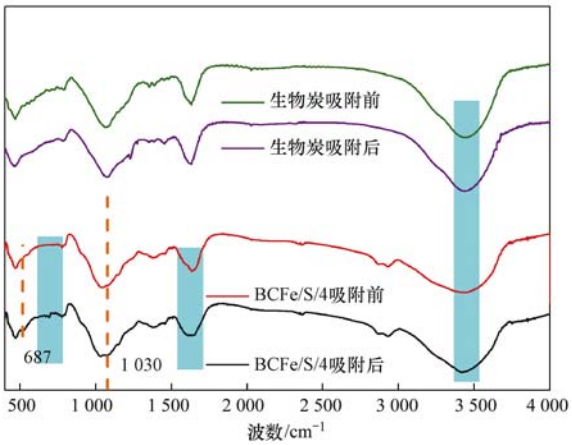
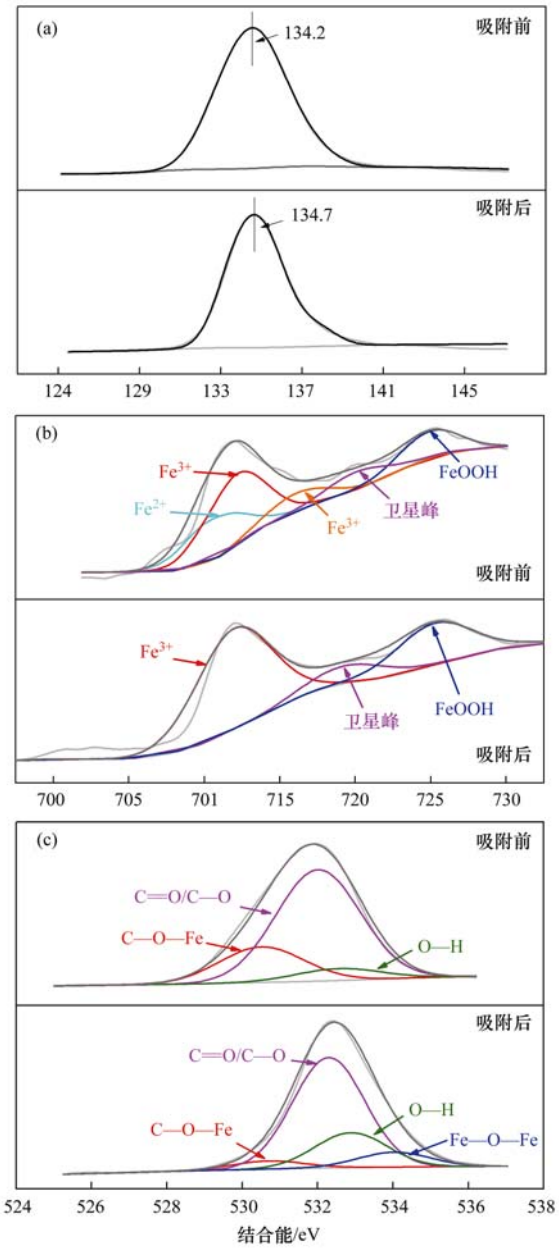


图 12　傅里叶变换红外光谱图

Fig. 12　Fourier transform infrared spectra

图 13 为 BCFe/s/4 吸附磷前后的 P 和 Fe 的 XPS 分峰谱,从中可以看出,吸附前 BCFe/s/4 中就已经含有一定量的 PO_4^{3-},并且在吸附后,其位置由 134.2 eV 偏移到 134.7 eV,这说明磷的吸附可能存在一些化学键之间的反应进而影响了振动峰的位置[28]. 除此之外,Fe 和 O 的 XPS 变化也充分说明了这一现象,从图 13 可以看出,Fe—O 等官能团发生了明显的变化[3, 28],这可能主要是氢键的生成而导致的,这与 FTIR 的结果相一致. 而 Fe 在吸附磷之后 Fe^{2+}的消失表明期间可能存在氧化还原反应,这也解释了为何 FTIR 图谱中会产生 Fe^{3+}与磷的配位体效应.

结合 2.2 节的分析,BCF/S/4 对磷的吸附机制可以归因为:静电吸引、孔隙填充、表面化学沉淀、氢键结合和配位体效应.



(a)P 的 XPS 谱图;(b)Fe 的 XPS 谱图;(c)O 的 XPS 谱图

图 13 BCF/S/4 对磷的吸附前后 XPS

Fig. 13 XPS spectra of BCF/S/4 with and without phosphate adsorption

3 结论

(1)以壳聚糖和硫酸亚铁共同改性的污泥生物炭对水中磷的去除效果优异,在生物炭:壳聚糖:硫酸亚铁质量比为5:1:3下合成的材料对磷的吸附量最大,在 298 K 下吸附量可达 49.32 mg·g^{-1}.

(2)动力学分析结果表明材料对磷的吸附符合伪二级动力学,且主要速率控制步骤为孔隙内部空间的三维扩散.热力学结果表明,其对磷的吸附为物理化学吸附,吸附符合 Langmuir 模型.

(3)离子干扰实验表明,BCFe/S/4 吸附磷时不受水中 Cl^-、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 干扰,而 HCO_3^- 对其影响较大.

(4)BCFe/S/4 对磷的吸附机制为:静电吸引、孔隙填充、表面化学沉淀、氢键结合和配位体效应.

参考文献:

[1] 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.

[2] 易蔓, 李婷婷, 李海红, 等. Ca/Mg 负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1318-1327.
Yi M, Li T T, Li H H, *et al*. Characteristics of phosphorus adsorption in aqueous solution by Ca/Mg-loaded biogas residue biochar[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1318-1327.

[3] 阳昕. 铁活化污泥基吸附剂的制备及对水中污染物去除效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016. 62-74.
Yang X. Preparation of ferric-activated sluge-based adsorbent and its efficiency on the removal of contaminants from wastewaters [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016. 62-74.

[4] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, *et al*. Removal and recovery of phosphate from water using sorption[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, **44**(8): 847-907.

[5] 吴露, 刘锋, 龙睿, 等. 3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 677-684.
Wu L, Liu F, Long R, *et al*. Removal performance and mechanism for treating phosphorus in agricultural wastewater by three adsorbents[J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 677-684.

[6] Pala-Ozkok I, Ubay-Cokgor E, Jonas D, *et al*. Kinetic and microbial response of activated sludge community to acute and chronic exposure to tetracycline [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **367**: 418-426.

[7] Yin Z H, Liu Y G, Liu S B, *et al*. Activated magnetic biochar by one-step synthesis: enhanced adsorption and coadsorption for 17β-estradiol and copper[J]. Science of the Total Environment, 2018, **639**: 1530-1542.

[8] 阳昕. 铁活化污泥基吸附剂的制备及对水中污染物去除效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016. 1-2.
Yang X. Preparation of ferric-activated sluge-based adsorbent and its efficiency on the removal of contaminants from wastewaters [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016. 1-2.

[9] 赵朔, 裴勇. 氯化锌活化法制备笋壳基活性炭的工艺研究[J]. 材料导报, 2012, **26**(4): 87-90.
Zhao S, Pei Y. Study of preparation technology of bamboo shoot shell based activated carbon by $ZnCl_2$ activation[J]. Materials Review, 2012, **26**(4): 87-90.

[10] 邵瑞华. 泥质活性炭的制备及污泥热解动力学研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011. 1-3.
Shao R H. Sewage sludge-based activated carbon preparation and pyrolysis kinetics of sewage sludge from wastewater treatment plant [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011. 1-3.

[11] Guo Y G, Huang W L, Chen B, *et al*. Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite a loaded nano zero valent iron: synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **339**: 22-32.

[12] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, *et al*. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. Water

Research, 2012, **46**(3): 854-862.

[13] Rattanachueskul N, Saning A, Kaowphong S, *et al*. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process[J]. Bioresource Technology, 2017, **226**: 164-172.

[14] Jang H M, Kan E. Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water[J]. Bioresource Technology, 2019, **284**: 437-447.

[15] Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal M S, *et al*. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, **2**(1): 398-414.

[16] Tien C. Introduction to adsorption[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019.

[17] Yang G X, Jiang H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater[J]. Water Research, 2014, **48**: 396-405.

[18] Luo J W, Li X, Ge C J, *et al*. Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems[J]. Bioresource Technology, 2018, **263**: 385-392.

[19] Carter M C, Kilduff J E, Weber W J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents[J]. Environmental Science & Technology, 1995, **29**(7): 1773-1780.

[20] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2783-2792.
Shi Y Y, Shan R, Yuan H R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2783-2792.

[21] He J, Guo J S, Zhou Q H, *et al*. Adsorption characteristics of nitrite on natural filter medium: kinetic, equilibrium, and site energy distribution studies[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **169**: 435-441.

[22] Zhou Y Y, He Y Z, He Y Z, *et al*. Analyses of tetracycline adsorption on alkali-acid modified magnetic biochar: site energy distribution consideration[J]. Science of the Total Environment, 2019, **650**: 2260-2266.

[23] Jung K W, Hwang M J, Jeong T U, *et al*. A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation[J]. Bioresource Technology, 2015, **191**: 342-345.

[24] Yang X, Xu G R, Yu H R, *et al*. Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal[J]. Bioresource Technology, 2016, **211**: 566-573.

[25] Li Y M, Wang S Y, Zhang Y, *et al*. Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(Ⅲ) incorporation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, **247**: 171-181.

[26] Zeng Z T, Ye S J, Wu H P, *et al*. Research on the sustainable efficacy of g-MoS_2 decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution[J]. Science of the Total Environment, 2019, **648**: 206-217.

[27] Lyu H, Tang J C, Huang Y, *et al*. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **322**: 516-524.

[28] 蒋艳红, 李安玉, 邓华, 等. 载镁香蕉秆基生物炭对养猪废水中磷的吸附性能[J]. 水处理技术, 2020, **46**(6): 33-38, 44.
Jiang Y H, Li A Y, Deng H, *et al*. Adsorption property of phosphorus by magnesium-loaded banana stem biochar from swine wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2020, **46**(6): 33-38, 44.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 42 No. 5

May 15, 2021

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Atmospheric $PM_{2.5}$ in Winter in Beijing ····· XU Nan, WANG Tian-tian, LI Xiao, *et al.* (2101)

Characteristics of Two Pollution Episodes Before and After City Heating in Beijing from February to March of 2019 ····· YIN Xiao-mei, PU Wei-wei, WANG Ji-kang, *et al.* (2110)

Analysis of Characteristics and Causes of a Typical Haze Pollution in Beijing in the Winter of 2019 ····· LIAN Han-yang, YANG Xin, ZHANG Pu, *et al.* (2121)

New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China ····· SUN Yue, ZHU Yu-jiao, MENG He, *et al.* (2133)

Characteristics of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Evaluation of Indoor Dust from Urban and Rural Areas in Taiyuan City During the Heating Season ····· HUANG Hao, XU Zi-qi, YAN Jun-xia, *et al.* (2143)

Concentration Analysis and Health Risk Assessment of Air Pollutants in Newly Decorated Public Places in Xi'an ····· FAN Jie, FAN Hao, SHEN Zhen-xing, *et al.* (2153)

Emission Concentration and Characteristics of Particulate Matter and Water-Soluble Ions in Exhaust Gas of Typical Combustion Sources with Ultra-Low Emission ····· HU Yue-qi, WANG Zheng, GUO Jian-hui, *et al.* (2159)

High-Throughput Sequencing Analysis of Microbial Communities in Summertime Atmospheric Particulate Matter in Hefei City ····· JIANG Shao-yi, SUN Bo-wen, DAI Hai-tao, *et al.* (2169)

Spatiotemporal Variations in Fine Particulate Matter and the Impact of Air Quality Control in Zhengzhou ····· DONG Zhe, YUAN Ming-hao, SU Fang-cheng, *et al.* (2179)

Characteristics of Ozone Pollution and Relationships with Meteorological Factors in Jiangxi Province ····· QIAN Yue, XU Bin, XIA Ling-jun, *et al.* (2190)

Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Aerosol Optical Properties in Urban Agglomerations on the North Slope of the Tianshan Mountains ····· ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie, *et al.* (2202)

Comprehensive Classification Method of Urban Water by Remote Sensing Based on High-Resolution Images ····· YANG Zi-qian, LIU Huai-qing, LÜ Heng, *et al.* (2213)

Construction and Application Optimization of the Chl-a Forecast Model ARIMA for Lake Taihu ····· LI Na, LI Yong, FENG Jia-cheng, *et al.* (2223)

Spatial Differences in Water Quality and Spatial Autocorrelation Analysis of Eutrophication in Songhua Lake ····· DING Yang, ZHAO Jin-yong, ZHANG Jing, *et al.* (2232)

Pollution and Irrigation Applicability of Surface Water from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China ····· ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, *et al.* (2240)

Changes in Water Chemistry and Driving Factors in the Middle and Lower Reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal ····· CHENG Zhong-hua, DENG Yi-xiang, ZHUO Xiao-ke, *et al.* (2251)

Effects of Different Land Use Practices on Nitrogen Loss from Runoff During Rainfall Events ····· LUO Yi-feng, CHEN Fang-xin, ZHOU Hao, *et al.* (2260)

Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes ····· REN Kun, PAN Xiao-dong, LIANG Jia-peng, *et al.* (2268)

Changes in the Bacterioplankton Community Between "Ice" and "Water" in the Frozen Dali Lake ····· LI Wen-bao, YANG Xu, TIAN Ya-nan, *et al.* (2276)

Analysis of the Spatial Changes in Bacterial Communities in Urban Reclaimed Water Channel Sediments: A Case Study of the North Canal River ····· QIU Ying, JIN Yan, SU Zhen-hua, *et al.* (2287)

Spatial Differences and Influencing Factors of Denitrification and ANAMMOX Rates in Spring and Summer in Lake Taihu ····· ZHAO Feng, XU Hai, ZHAN Xu, *et al.* (2296)

Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Typical Tributary Reservoir in the Three Gorges Reservoir Region ····· CHEN Sha, XIE Qing, FU Mei, *et al.* (2303)

Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water ····· SANG Qian-qian, WANG Fang-jun, ZHAO Yuan-tian, *et al.* (2313)

Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag ····· LUO Xiao, ZHANG Jun-bo, HE Lei, *et al.* (2324)

Adsorption of BS-18 Amphoterically Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants ····· WANG Xin-xin, MENG Zhao-fu, LIU Xin, *et al.* (2334)

Preparation of Ag_3PO_4/g-C_3N_4 Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance ····· GAO Chuang-chuang, LIU Hai-cheng, MENG Wu-shuang, *et al.* (2343)

Activation of Permonosulfate by Rhodamine B for BPA Degradation Under Visible Light Irradiation ····· ZHANG Yi-chen, BAI Xue, SHI Juan, *et al.* (2353)

Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water ····· ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, *et al.* (2360)

Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Composited Material and Its Mechanism for Chromium Removal ····· QU Min, WANG Yuan, CHEN Hui-xia, *et al.* (2370)

Mechanisms of Penicillin Wastewater Treatment by Coupled Electrocatalytic and Bioelectrochemical Systems ····· QU You-peng, LÜ Jiang-wei, DONG Yue, *et al.* (2378)

Aerobic Granular Sludge Operation and Nutrient Removal Mechanism from Domestic Sewage in an Anaerobic/Aerobic Alternating Continuous Flow System ····· LI Dong, YANG Jing-wei, LI Yue, *et al.* (2385)

In-situ Phosphorus Removal Activity and Impact of the Organic Matter Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal in Sludge Aggregates ····· LÜ Yong-tao, JIANG Xiao-tong, TU Yan, *et al.* (2396)

In-situ Sludge Reduction Technology Based on Ozonation ····· XUE Bing, LIU Bin-han, WEI Ting-ting, *et al.* (2402)

Effects of Activated Carbon on the Fate of Antibiotic Resistance Genes During Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste ····· MA Jia-ying, WANG Pan-liang, WANG Bing-han, *et al.* (2413)

Release Mechanisms of Carbon Source and Dissolved Organic Matter of Six Agricultural Wastes in the Initial Stage ····· LING Yu, YAN Guo-kai, WANG Hai-yan, *et al.* (2422)

Spatial Differentiation of Soil Organic Carbon Density and Influencing Factors in Typical Croplands of China ····· LI Cheng, WANG Rang-hui, LI Zhao-zhe, *et al.* (2432)

Characteristics of Paddy Soil Organic Carbon Mineralization and Influencing Factors Under Different Water Conditions and Microbial Biomass Levels ····· LIU Qi, LI Yu-hong, LI Zhe, *et al.* (2440)

Analysis of Nitrogen Transformation Characteristics and Influencing Factors of Forestland Soil in the Qinghai-Tibet Plateau: A Case Study of the Qilian Mountains and Southeast Tibet ····· HE Fang, ZHANG Li-mei, SHEN Cong-cong, *et al.* (2449)

Using the Matter-Element Extension Model to Assess Heavy Metal Pollution in Topsoil in Parks in the Main District Park of Lanzhou City ····· HU Meng-jun, LI Chun-yan, LI Na-na, *et al.* (2457)

Effects of Long-Term Application of Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Heavy Metals and Their Availability in Reddish Paddy Soil ····· XIA Wen-jian, ZHANG Li-fang, LIU Zeng-bing, *et al.* (2469)

Characteristics and Origins of Heavy Metals in Soil and Crops in Mountain Area of Southern Sichuan ····· HAN Wei, WANG Cheng-wen, PNEG Min, *et al.* (2480)

Spatial Distribution Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Topsoil PAHs in the Core Area of the Ningdong Energy and Chemical Industry Base ····· YANG Fan, LUO Hong-xue, ZHONG Yan-xia, *et al.* (2490)

Functional Stability and Applicability of Heavy Metal Passivators in Reducing Cd Uptake by Lettuce ····· PANG Fa-hu, WU Xue-jiao, KONG Xue-fei, *et al.* (2502)

Effects of Water Management on Cadmium Accumulation by Rice (*Oryza sativa* L.) Growing in Typical Paddy Soil ····· ZHANG Yu-ting, TIAN Ying-bing, HUANG Dao-you, *et al.* (2512)

Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology ····· CAI Tong, DU Hui-hui, LIU Xiao-li, *et al.* (2522)

Effects of Land Use Changes on Soil Fungal Community Structure and Function in the Riparian Wetland Along the Downstream of the Songhua River ····· XU Fei, ZHANG Tuo, HUAI Bao-dong, *et al.* (2531)

Distribution of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in a Fishery Reclamation Mining Subsidence Area ····· CHENG Sen, LU Ping, FENG Qi-yan (2541)

Effects of Three Commonly Used Herbicides on Bacterial Antibiotic Resistance ····· LI Xi, LIAO Han-peng, CUI Peng, *et al.* (2550)

Discussion of Microbial Control Standards of Water Reclamation and Formulation Methods ····· CHEN Zhuo, CUI Qi, CAO Ke-fan, *et al.* (2558)