

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

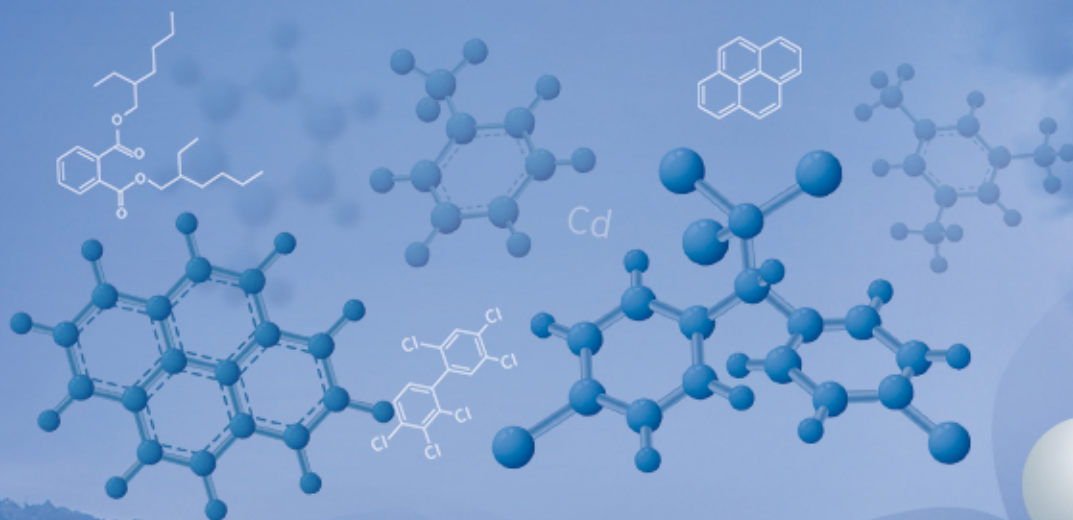
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年10月

第42卷 第10期
Vol.42 No.10

目次

PM _{2.5} 化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用	蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)
汾渭平原 PM _{2.5} 空间分布的地形效应	黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)
华中地区冬季灰霾天气下 PM _{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例	李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)
华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性	黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)
成都市春季 O ₃ 污染特征及关键前体物识别	韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)
基于边界观测的长三角某工业区 O ₃ 来源特征	黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)
廊坊开发区 8~9 月 O ₃ 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析	张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)
广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响	曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)
厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应	徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)
北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖若, 朱晓娟 (4660)
两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响	朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)
燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律	杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)
长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响	王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)
土地利用对太湖入湖河道营养盐的影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)
基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征	梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡恒, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)
三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价	任丙南, 耿静 (4717)
升金湖水体优先污染物筛选与风险评价	龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)
天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素	杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)
华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素	张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)
快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)
盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析	王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)
基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度	周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)
硼酸和磷酸对 PMS/Co ²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制	万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 文刚 (4789)
磁性生物炭负载 α-MnO ₂ 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚	李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)
紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制	张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)
铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性	王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)
低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制	李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)
我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价	耿源濂, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝晓, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)
不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较	杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)
部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳	秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)
同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能	周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)
多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用	赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)
柴达木盆地表土重金属污染与来源分析	陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)
快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险	李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)
广西都安县典型水田土壤地球化学特征及影响因素	刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)
炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害	邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)
海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险	杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)
环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索	苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)
银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估	张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)
施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响	李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)
我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析	吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)
青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)
松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构	王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)
不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征	南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)
稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应	罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)
铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析	曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)
有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响	周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)
水稻产量、稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对长期大气 CO ₂ 浓度升高的响应	于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)
原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响	闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)
中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因素	李宇, 周德成, 闫章美 (5037)
室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展	张万众, 张彭义 (5046)
《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)	

铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性

王光泽, 曾薇*, 李帅帅

(北京工业大学城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 北京 100124)

摘要: 本研究通过共浸渍-热解法开发了一种铈改性水葫芦生物炭吸附剂(Ce-BC), 用以去除实际废水中的磷酸盐, 考察了Ce-BC投加量、废水pH值、反应时间及其共存的竞争性离子对吸附过程的影响。结果表明, 当Ce-BC投加量为 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始磷酸盐溶液pH值介于3~10时, Ce-BC对磷酸盐的吸附性能最佳, 最大吸附量达到 $35.00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Ce-BC对磷酸盐的吸附过程符合准二级动力学模型, 并在1 h内达到98%的磷酸盐去除率, 吸附速率快。此外, Ce-BC具有较高的抗阴离子干扰能力, 且具有良好的再生性能, Ce-BC经过4次再生后仍能保持90%以上的初始吸附效率。场发射扫描电镜-能量色散光谱(FESEM-EDS)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射光谱(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)等表征结果表明, Ce-BC对磷酸盐的吸附机制主要包括配体交换和内球络合。本研究制备的Ce-BC吸附剂, 可以有效去除及回收实际生活污水中的磷酸盐, 在避免水体富营养化的同时实现磷资源的回收利用。

关键词: 水葫芦生物炭; 氧化铈; 磷回收; 固定床; 吸附再生

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4815-11 DOI: 10.13227/j.hjks.202102087

Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar

WANG Guang-ze, ZENG Wei*, LI Shuai-shuai

(National Engineering Laboratory for Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: A cerium-modified water hyacinth biochar adsorbent (Ce-BC) was developed through co-precipitation-pyrolysis to remove phosphate from wastewater. The study investigated the effects of Ce-BC dosing, wastewater pH, reaction time, and coexisting competing ions on the adsorption process. The results showed that the best adsorption performance was achieved with a maximum adsorption capacity of $35.00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at a Ce-BC dosage of $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and an initial pH range of 3-10 in the phosphate solution. The adsorption process of phosphate by the Ce-BC followed the quasi-second-order kinetic model, and a phosphate removal efficiency of 98% within 1 h was achieved. In addition, Ce-BC had a strong anti-competitive anion interference and a good regeneration ability; after four cycles of regeneration, the adsorption efficiency remained above 90%. Characterization using field emission scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry (FESEM-EDS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the adsorption mechanism of Ce-BC with respect to phosphate mainly involved ligand exchange and inner sphere complexation. The Ce-BC adsorbent prepared in this study effectively removed and recovered phosphates found in domestic sewage, thereby avoiding the eutrophication of water bodies as well as enabling the recovery and utilization of phosphorus resources.

Key words: water hyacinth biochar; cerium oxide; phosphorus recovery; fixed bed; adsorption regeneration

水体富营养化已成为日益严重的全球性水环境问题^[1]。磷作为一种限制性元素, 通常认为其浓度高于 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 便足以引起水体富营养化。传统的污水除磷技术, 如强化生物除磷(EBPR)和化学药剂除磷较难满足如此严格的污水磷排放标准^[2]。

吸附法具有能耗低、效率高和易操作, 且能去除低浓度磷的优点, 在污水除磷领域具有广阔的应用前景^[3]。近年来, 源自废弃生物质的热解生物炭作为一种廉价的碳基多孔材料, 被广泛应用于去除废水中的污染物。但由于生物炭表面存在大量的负电荷, 会导致其对磷酸盐(PO_4^{3-})的吸附能力较差($<5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[4]。已有研究证实稀土元素对磷酸盐有很高的亲和力, 利用稀土元素对生物炭进行改性可以解决生物炭对磷酸盐吸附量过低的问题^[5]。铈(Ce)是地壳中含量最丰富的稀土元素, 价格低廉, 化学性质稳定且对磷酸盐具有高亲和性。将水合氧化铈负载到多孔二氧化硅材料制备的吸附剂, 对磷酸盐的吸附能力高达 $27.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[6]。尽管已有铈改

性多孔材料吸附磷酸盐的研究, 但在降低吸附剂基体材料成本, 提高磷酸盐的选择性吸附量方面仍然值得进一步研究。水葫芦是我国南方水体中泛滥生长的浮游水生植物, 具有较高的生物质产量和极快的繁殖速度^[7]。利用水葫芦这种废弃的生物质制备生物炭, 价格低廉, 符合“以废治废”的可持续理念, 具有较高的经济及环境效益。目前, 已有利用水葫芦生物炭吸附废水中Pb和Cr等重金属的研究^[8~10], 但关于铈改性水葫芦生物炭吸附废水中磷酸盐的研究尚未见报道。

本研究的主要内容包括: ①通过共浸渍-热解法开发一种铈改性水葫芦生物炭的磷酸盐吸附剂(Ce-BC); ②考察不同的影响因素对Ce-BC吸附性能的影响, 并评估Ce-BC的再生性能及其在固定床柱中的

收稿日期: 2021-02-09; 修订日期: 2021-03-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0401103)

作者简介: 王光泽(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为城镇污水处理, E-mail: eroswz@163.com

* 通信作者, E-mail: zengwei@bjut.edu.cn

吸附性能;③采用 X 射线衍射光谱(XRD)、场发射扫描电镜-能量色散光谱(FESEM-EDS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)及 X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段,探究 Ce-BC 从污水中吸附磷酸盐的机制。

1 材料与方法

1.1 吸附剂的制备

用于制备生物炭的水葫芦采自中国湖南省某水域,将取回的水葫芦置于 80℃ 的烘箱(一恒, DHG-9075A, 中国)中干燥 24 h,粉碎研磨后过 200 目(74 μm)标准不锈钢筛获得水葫芦粉末。

Ce-BC 的制备分为两步,第一步采用共浸渍工艺,将 1 g 水葫芦粉末添加到 200 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 CeCl₃ 溶液中,在磁力搅拌器(IKA RCT basic, 中国)上搅拌 12 h 后,使用 1 mol·L⁻¹ NaOH 逐滴加入到上述混合物中,将其 pH 调节至 11 以获得 Ce(OH)₃ 沉淀。继续搅拌 12 h 后,在转速 5 000 r·min⁻¹、离心时间 10 min 条件下从混合物中离心获取固体沉淀物(Hettich, MIKRO 220R, 德国)。用去离子水将沉淀物清洗过滤数次后置于冻干机(Labconco Freezone, 美国)中冷冻干燥至恒重。第二步采用热解法工艺,将冻干的粉末置于 N₂ 氛围(N₂ 流量为 120 mL·min⁻¹)的管式炉(科晶 OTF-1200X, 中国)中在 500℃ 条件下热解 2 h,即制得铈改性水葫芦生物炭吸附剂(命名为 Ce-BC)。

同时,制备水葫芦生物炭(BC)和等量氢氧化钠处理的生物炭(NaOH-BC)与 Ce-BC 进行对比。BC 通过将水葫芦粉末在相同温度下热解制备。NaOH-BC 的制备过程与 Ce-BC 类似,区别在于共浸渍时将 200 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 CeCl₃ 溶液替换为 200 mL 去离子水。

1.2 吸附剂的表征

本研究采用场发射扫描电镜-能量色散光谱(FESEM-EDS, Hitachi S-4800, 日本)对样品的微观形貌及表面主要元素构成进行表征、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet IS10, USA)辨别样品的表面官能团变化、X 射线衍射光谱仪(XRD, Bruker D8, 德国)测定样品的物相结晶结构、X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific Escalab 250Xi, 美国)分析样品的化学价态。通过微电泳仪(JS94K4, 上海中晨)测定不同 pH 条件下的 Zeta 电位,进而确定吸附剂的等电点。

1.3 磷酸盐吸附实验

1.3.1 吸附剂投加量和溶液 pH 值对吸附的影响

将 BC、NaOH-BC 和 Ce-BC 以 0.1 ~ 0.9 g·L⁻¹ 的投加量,加入到盛有 50 mL 10 mg·L⁻¹ 的模拟含磷

废水中,将其置于恒温水浴振荡器(国胜 SHZ-82, 中国)中,室温下以 200 r·min⁻¹ 转速反应 24 h 后,取上清液过 0.45 μm 滤膜(津腾、中国)后采用钼酸铵分光光度法(GB 11893-89)测定。

为了研究 pH 值对 Ce-BC 吸附性能的影响,在 Ce-BC 投加量为 0.4 g·L⁻¹ 条件下,使用 1 mol·L⁻¹ NaOH 和 1 mol·L⁻¹ HCl 将含磷废水的 pH 调整至 2 ~ 11。

1.3.2 反应温度对吸附的影响

将 20 mg 的 Ce-BC 分别与 50 mL 浓度为 10、15、20、25、30、40 和 50 mg·L⁻¹ 含磷废水混合,在不同的吸附温度(288、298、308 和 318 K)条件下反应 24 h,采用 Langmuir [式(1)]及 Freundlich [式(2)]吸附等温线进行分析拟合。

$$Q_e = K_L Q_c / (1 + K_L c_e) \quad (1)$$

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2)$$

式中, K_L (L·mg⁻¹) 和 K_F (mg¹⁻ⁿ·Lⁿ·mg⁻¹) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线的速率常数, Q 为最大的磷酸盐吸附量 (mg·g⁻¹), Q_e 为吸附平衡时磷酸盐吸附量 (mg·g⁻¹), c_e 为吸附平衡时废水中磷酸盐浓度 (mg·L⁻¹), n 是 Freundlich 吸附等温线的线性常数。

将上述在不同温度下获取的实验数据进行热力学分析,来进一步评估温度对吸附过程的影响。

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (3)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_L \quad (4)$$

式中, ΔG^θ 为吉布斯自由能 (kJ·mol⁻¹), ΔH^θ 为焓变 (kJ·mol⁻¹), ΔS^θ 为熵变 [J·(mol·K)⁻¹], R 为通用气体常数 [8.314 J·(mol·K)⁻¹], T 为绝对温度 (K), K_L 为 Langmuir 吸附等温线速率常数, ΔH^θ 和 ΔS^θ 由 $\Delta G^\theta/T$ 作图所得直线的截距和截距确定。

1.3.3 反应时间对吸附的影响

将 80 mg Ce-BC 分别添加到 200 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹ 和 20 mg·L⁻¹ 的含磷废水中, 308 K 条件下反应 480 min,并在准确的反应时间点(1、2、4、7、10、15、20、30、45、60、90、120、180、240、360 和 480 min)取出约 2 mL 废水立即过膜后测定磷酸盐浓度,将测得的数据用准一级[式(5)]、准二级[式(6)]及颗粒内扩散[式(7)]吸附动力学模型进行分析拟合。

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (6)$$

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + c_i \quad (7)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻及吸附平衡时的磷酸盐

吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 (min^{-1})、 k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$] 和 k_{di} [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$] 分别为准一、准二和颗粒内扩散模型的速率常数; c_i 为颗粒内扩散模型的常数($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

1.3.4 共存物质对吸附的影响

在 50 mL 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含磷废水中加入不同浓度的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 、 Cl^- 和柠檬酸及腐殖酸, 评估共存物质对 Ce-BC 吸附性能的影响.

1.4 吸附剂的再生

将 100 mg 在最佳吸附条件下吸附饱和的 Ce-BC 投加到 50 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中振荡 24 h, 固液分离后, 将 Ce-BC 用超纯水清洗数次, 置于烘箱中烘干至恒重后重新用于吸附实验, 以滤液中磷酸盐的浓度来确定 Ce-BC 解吸量, 吸附-解吸实验共进行 5 个循环.

1.5 固定床实验

固定床柱为直径 10 mm 的 SPE 圆柱体, 取出填料后向其中加入 0.2 g 的 Ce-BC, 并在 Ce-BC 层的顶部和底部添加石英砂片以均匀分配流量和防止 Ce-BC 流失. 将取自某小区的生活污水过膜后以不同的流速 (0.75 、 1 和 $1.25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 自下而上流经固定床柱, 在一定的时间间隔收集柱出口处流出

的溶液, 测定磷酸盐浓度. 将测得的数据使用 Thomas 模型[式(8)]进行分析拟合.

$$c_e = \frac{c_0}{1 + \exp\left(\frac{K_{\text{TH}}qm}{v} - K_{\text{TH}}c_0t\right)} \quad (8)$$

式中, c_e 和 c_0 分别代表出水 and 进水的磷酸盐浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_{TH} 为 Thomas 动力学常数 [$\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$], q 为饱和吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), m 为吸附剂的质量 (g), v 为进水流速 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 Ce-BC 的表征

图 1 为 BC 和 Ce-BC 的 SEM-EDS 图谱. 未改性的 BC 表面较为平整, 并且有整齐均一的小突起. 经过铈改性后, Ce-BC 表面变得粗糙, 结构疏松, 颗粒大小不一. 同时从 Ce-BC 的 EDS 光谱中可以看出, 相较于 BC, 经过改性后属于 Ce 的特征峰强度明显增加. 结合 SEM 图像和 EDS 光谱可以推测 Ce 成功负载到了水葫芦生物炭表面. BET 分析参数如表 1 所示, Ce-BC 的比表面积和孔容积约为 BC 的 15 倍和 6 倍, 达到 $60.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.113\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 这表明 Ce-BC 具有更多的空间吸附磷酸盐, 从而增加磷酸盐的吸附容量.

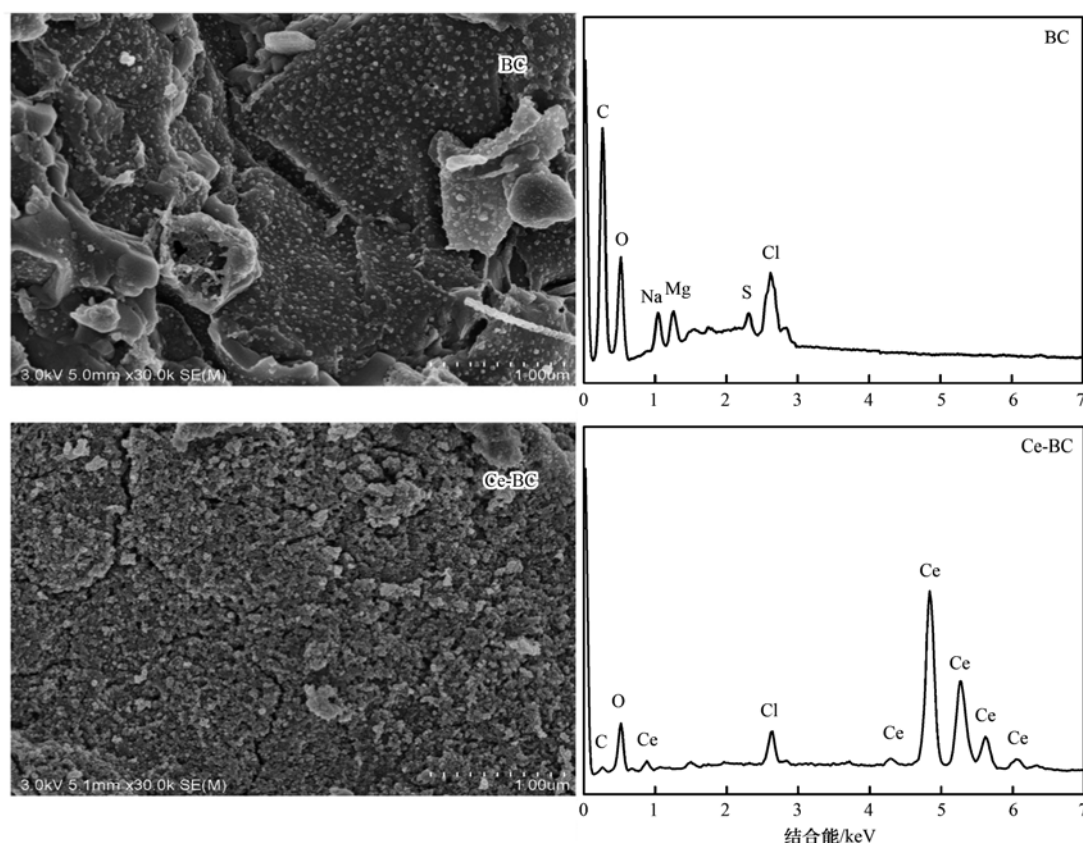


图 1 BC 和 Ce-BC 的 SEM-EDS 图像和光谱

Fig. 1 SEM-EDS image and spectra of BC and Ce-BC

表 1 BC 和 Ce-BC 材料的 BET 参数
Table 1 BET parameters of BC and Ce-BC

材料	微孔孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
BC	0.000 747	0.017 8	5.977 9	4.222 4
Ce-BC	0.002 252	0.113 8	5.490 2	60.292 9

2.2 吸附剂投加量及溶液 pH 值的影响

初始磷酸盐浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, BC、NaOH-BC 和 Ce-BC 的投加量设定为 $0.1 \sim 0.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷酸盐去除效果如图 2 所示. 随着 Ce-BC 的投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷酸盐的吸附量迅速增加. 当投加量大于 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磷酸盐的去除率达到 100%. 作为对比, BC、NaOH-BC 的投加量达到 $0.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时也仅有 9.3% 和 22% 的磷酸盐去除率, 磷酸盐去除效果远小于 Ce-BC. 基于投加量实验的结果, 在后续的实验中 Ce-BC 的投加量都保持在 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

初始 pH 对 Ce-BC 吸附磷酸盐的影响如图 3 (a) 所示. 当 $\text{pH} = 2$ 时, 磷酸盐的吸附容量只有 $13.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这可能是因为**在强酸条件下负载在生物炭上的氧化铈大量溶解而导致 Ce-BC 吸附能力下降**^[11]. pH 在 $3 \sim 10$ 时, Ce-BC 具有稳定的磷酸盐去除效果. 当 pH 值高于 10 后, 磷酸盐去除率呈现下降趋势. pH 值对磷酸盐去除的影响可以从 3 个方面解释. 首先, 在低 pH 范围 (pH 为 $2.15 \sim 7.20$) 占主导的磷酸盐 H_2PO_4^- 比在较高 pH 范围 (pH 为 $7.20 \sim 12.33$) 占主导的磷酸盐 HPO_4^{2-} 具有更低的吸附自由能, 从而导致吸附剂在低 pH 下吸附效果更好^[12,13]. 其次, Ce-BC 的零电荷点 (pH_{pzc}) 约为 8.6, BC 的零电荷点约为 4.0 [图 3 (b)]. 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, Ce-BC 表面带负电, 磷酸盐和 Ce-BC 之间会产生静电斥力, 导致磷酸盐在高 pH 下难以结合到 Ce-BC 上^[14]. 最后, 更高的 pH 值 (> 10) 意味着较多的 OH^- 将与磷酸盐竞争吸附剂上的结合位点, 进而影响磷酸盐的去除. 尽管在极端 pH 下 ($\text{pH} = 2$ 或 $\text{pH} > 11$) 吸附性能有所下降, 但 Ce-BC 在较宽的 pH 范围 ($3 \sim 10$) 内可以达到稳定的磷去除效果.

此外, 本实验还测定了吸附平衡后溶液的 pH 值. 如图 3 (a) 所示, 当初始 pH 在 $2 \sim 4$ 之间时, 平衡 pH 迅速提高; 之后, 平衡 pH 的增长趋势逐渐放缓; 当初始 pH 达到 8 以后, 平衡 pH 相对初始 pH 不再增加甚至小于初始 pH. 这种现象是由于在酸性条件下, =CeOH^{2+} 作为 Ce-BC 表面的主要基团, 在吸附过程中会释放 OH^- 增加溶液 pH; 随着初始 pH 的提高, =CeOH^- 基团占主导, 它在吸附时释放 H^+ 导致 pH 下降^[15].

2.3 吸附动力学

准一级、准二级及颗粒内扩散吸附动力学模

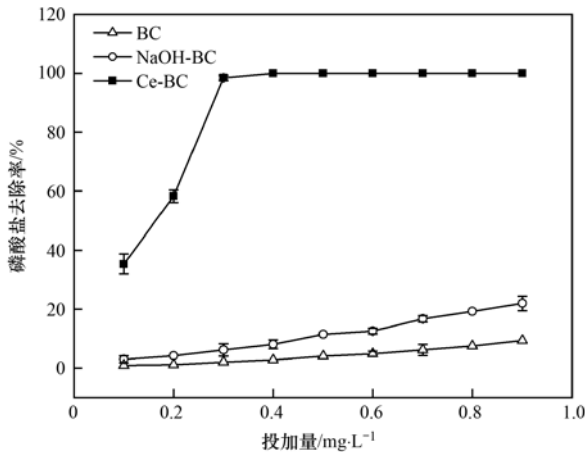


图 2 投加量对磷酸盐去除的影响
Fig. 2 Effect of dosage on phosphate removal

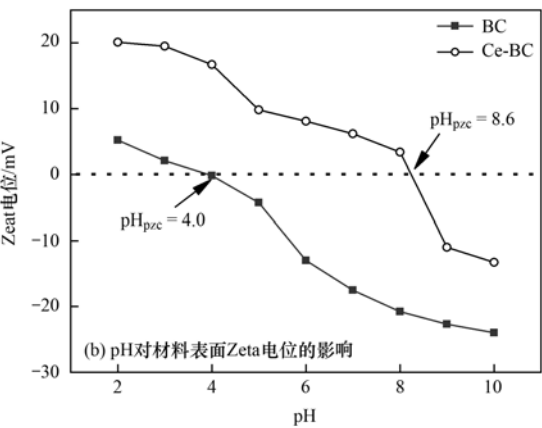
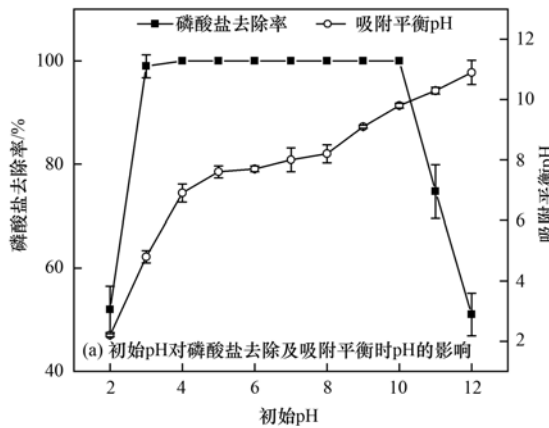


图 3 初始 pH 对磷酸盐吸附性能的影响
Fig. 3 Effect of initial pH on phosphate adsorption performance

型的拟合结果见图 4. 如图 4(a) 所示, 对于不同初始磷酸盐浓度, Ce-BC 在前 1 h 内都能保持较高的吸附速率, 并达到 95% 的吸附效果. 随后吸附速率下降, 在 4 h 时基本达到吸附平衡. 采用准一级和准二级动力学模型对 Ce-BC 吸附磷酸盐的过程进行拟合, 动力学模型参数见表 2. 准二级动力学模型的拟合效果 ($R^2 > 0.900$) 优于准一级动力学模型, 这说明 Ce-BC 对磷酸盐的吸附主要是化学吸附^[16].

颗粒内扩散模型结果如图 4(b) 所示. 吸附过程

可以分为 3 个阶段, 包括表面吸附、颗粒内扩散和吸附平衡, 且吸附速率逐步降低 ($k_{d1} > k_{d2} > k_{d3}$). 在表面吸附阶段, 磷酸盐的浓度差是吸附的驱动力, 所以更高磷酸盐浓度具有更快的吸附速率. 当吸附剂的外表面饱和后, 磷酸盐向颗粒内扩散. 由于传质阻力增大, 颗粒内扩散阶段的吸附速率明显下降. 最后, Ce-BC 吸附位点接近饱和, 吸附速率达到最低. 根据拟合曲线的反向延长线没有经过原点可以推测吸附速率由表面吸附阶段和颗粒内扩散阶段共同控制^[17].

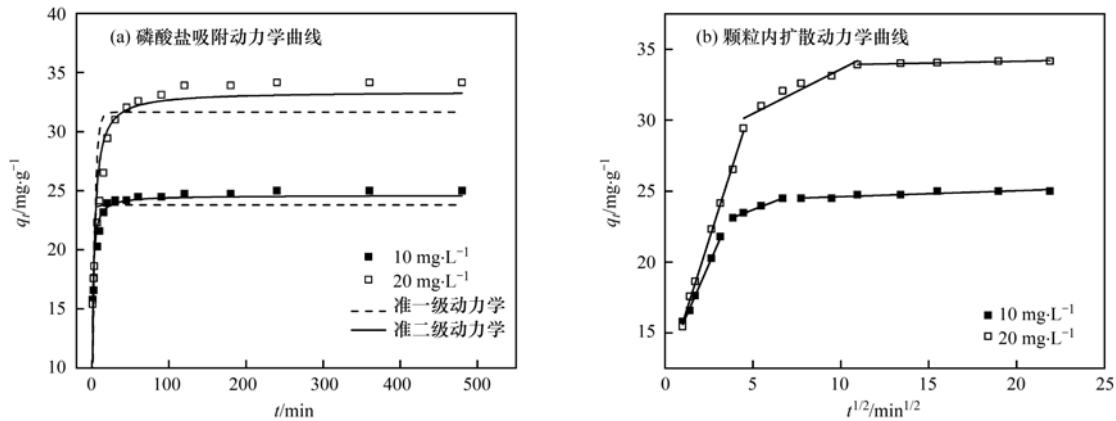


图 4 磷酸盐吸附和扩散动力学曲线
Fig. 4 Kinetic curve of phosphate adsorption and diffusion

表 2 磷酸盐吸附和扩散动力学拟合参数
Table 2 Fitting parameters of phosphate adsorption and diffusion kinetics

吸附动力学模型	参数	初始磷酸盐浓度 /mg·L ⁻¹	
		10	20
准一级动力学模型	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	23.801	31.643
	k_1/min^{-1}	0.683	0.303
	R^2	0.672	0.716
准二级动力学模型	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	24.604	33.392
	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.047	0.013
	R^2	0.909	0.908
颗粒内扩散模型	$k_{d1}/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$	2.836	3.897
	$c_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	12.753	11.809
	R^2	0.996	0.997
	$k_{d2}/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$	0.480	0.626
	$c_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	21.282	27.329
	R^2	0.995	0.913

2.4 吸附等温线和热力学分析

等温吸附实验被认为是确定吸附能力和优化吸附条件的重要手段. 在不同温度 (288、298、308 和 318 K) 及不同初始磷酸盐浓度下考察 Ce-BC 的吸附效果, 结果如图 5 所示. 随着温度从 288 K 升高至 308 K, 磷酸盐最大吸附量从 29.78 mg·g⁻¹ 提高至 35.00 mg·g⁻¹. 这说明 Ce-BC 吸附磷酸盐过程是一个吸热过程, 更高的温度为磷酸盐的随机运动提供更多的能量, 提高了磷酸盐与吸附位点的碰撞概率,

进而增强吸附效果. 当温度进一步升高至 318 K 时, 吸附量反而出现下降. 这说明 Ce-BC 吸附磷酸盐的最佳温度为 308 K. 吸附等温线模型的拟合参数如表 3 所示. 操作可知, Langmuir 模型 ($R^2 > 0.980$) 可以更好地拟合实验数据. 这说明 Ce-BC 对磷酸盐的吸附过程是吸附剂表面性质均一的单分子层吸附^[18].

热力学分析从自发性和稳定性的角度解释温度对吸附过程的影响. 表 4 列出了 Ce-BC 的热

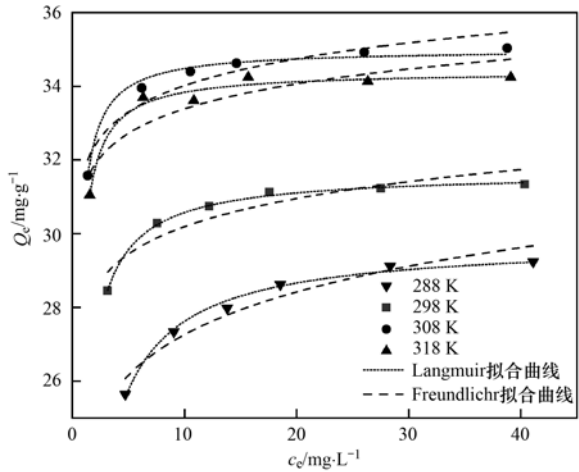


图 5 磷酸盐吸附等温线
Fig. 5 Phosphate adsorption isotherm

力学参数. 从中可以看出, $\Delta G^0 < 0$ 证明吸附反应可自发进行并且具有不可逆性. 此外 ΔG^0 随着温度的升高而下降表明温度越高吸附反应的自发性越强. 但当温度达到 318 K 时, 吸附效果下降, ΔG^0 略微升高. 这可能是由于高温使吸附剂活性位点失效, 导致吸附反应的自发性减弱. $\Delta H^0 > 0$, 说明 Ce-BC 吸附磷酸盐的过程是吸热反应, 在一定范围内升高温度有利于反应的进行. $\Delta S^0 > 0$ 则表示吸附过程中 Ce-BC 和磷酸盐溶液之间界面处随机性增加^[19].

同时, 通过 Langmuir 模型的 K_L 常数计算分离常数 R_L , 可以用于判断吸附剂吸附磷酸盐的

效果.

$$R_L = 1/(1 + K_L c_0)$$

(9)

式中, c_0 表示溶液中磷酸盐的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 当 $0 < R_L < 1$ 是优惠型吸附, $R_L > 1$ 是非优惠型吸附, $R_L = 1$ 是线性吸附, $R_L = 0$ 是不可逆吸附^[20]. 288、298、308 和 318 K 下 R_L 值分别为 0.014 ~ 0.049、0.007 ~ 0.023、0.003 ~ 0.010 和 0.003 6 ~ 0.011, 都满足 $0 < R_L < 1$ 条件, 说明 Ce-BC 对磷酸盐具有强烈的吸附作用. 表 5 列出了 Ce-BC 和其他吸附材料在相近条件下的 Langmuir 模型确定的磷酸盐最大吸附量, 从中可以看出 Ce-BC 吸附磷酸盐的性能好于大部分吸附材料.

表 3 吸附等温模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the adsorption isotherm model

吸附等温线	参数	温度/K			
		288	298	308	318
Langmuir 等温线	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	1.276	2.819	6.592	5.517
	$Q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	29.78	31.65	35.00	34.62
	R^2	0.991	0.997	0.987	0.982
Freundlich 等温线	$K_F/\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{mg}^{-1}$	23.74	27.78	31.70	31.14
	n	16.69	27.69	32.67	31.34
	R^2	0.935	0.864	0.913	0.861

表 4 吸附热力学参数

Table 4 Parameters of the thermodynamics equation

温度/K	$\Delta G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
288	-0.583	40.975	145.694
298	-2.567		
308	-4.829		
318	-4.686		

2.5 吸附机制研究

采用 FTIR 对 Ce-BC 表面的官能团进行分析. 图 6 给出了 BC、Ce-BC 以及吸附磷酸盐后改性水葫芦生物炭 (Ce-BC-P) 的 FTIR 光谱图. 对比铈改性前后, 红外光谱中出现在 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,623\text{ cm}^{-1}$ 属于水分子拉伸振动和弯曲振动的特征峰明显增强^[28]. 而在 $1\,427\text{ cm}^{-1}$ 属于 C—H 的伸缩振动的特

表 5 各种吸附材料对磷酸盐的最大吸附量

Table 5 Maximum adsorption capacity of various adsorbents for phosphate

吸附材料	温度/℃	pH	$Q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	文献
磁性水葫芦生物炭	25	7	5.37	[21]
铅改性沸石	25	7	5.96	[22]
铜改性活性炭	30	—	7.46	[23]
ZnCl ₂ 活化芝麻秸秆生物炭	25	—	15.46	[24]
铜改性多孔沸石	30	6	15.80	[25]
Ca/Mg 负载改性沼渣生物	30	9	58.82	[26]
铈铅氧化物	25	6.2	112.23	[27]
铈改性水葫芦生物炭	25	6	31.65	本研究

征峰几乎消失. 这表明铈改性后, C—H 键发生断裂, 并且 Ce-BC 对空气中水分的吸附量增加. 对比吸附磷酸盐前后, Ce-BC-P 的红外光谱在 614 cm^{-1} 和 538 cm^{-1} 处出现的新峰被认为是由 O—P—O 的弯曲振动产生^[29]. 而在 $1\,051\text{ cm}^{-1}$ 处的新峰值属于 PO_4^{3-} 的 P—O 不对称振动^[30]. 这些新特征峰的出现表明磷酸盐已经成功吸附到 Ce-BC 上.

图 7 是 3 种材料的 XRD 图谱. BC 只在 $2\theta =$

21.88° 左右出现一个明显的宽峰, 这是典型的碳特征峰. 改性后, Ce-BC 的峰形较 BC 有了明显的变化. 通过物相检索分析, 在 2θ 为 28.32° 、 33.07° 、 47.47° 、 56.30° 、 58.89° 、 69.40° 、 76.51° 、 78.81° 和 88.19° 的特征峰可以认为是属于 CeO_2 的特征峰 (JCPDS 81-0792). 这表明经过改性后, Ce 在生物炭表面以 CeO_2 的形式存在, 与预期相符. Ce-BC-P 的 XRD 图谱中, 出现在 2θ 为 19.98° 和 35.1° 位置

的特征峰可以归结于 CePO_4 (JCPDS 74-1889), 这证明了在吸附过程中氧化铈向磷酸铈的转换。

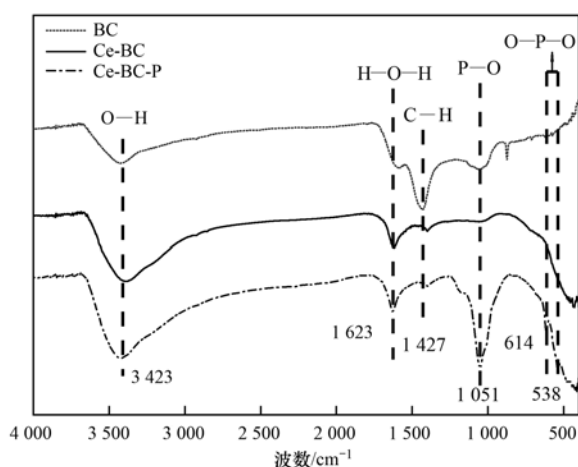


图6 BC、Ce-BC 和 Ce-BC-P 的 FTIR 图

Fig. 6 FTIR image of BC, Ce-BC, and Ce-BC-P

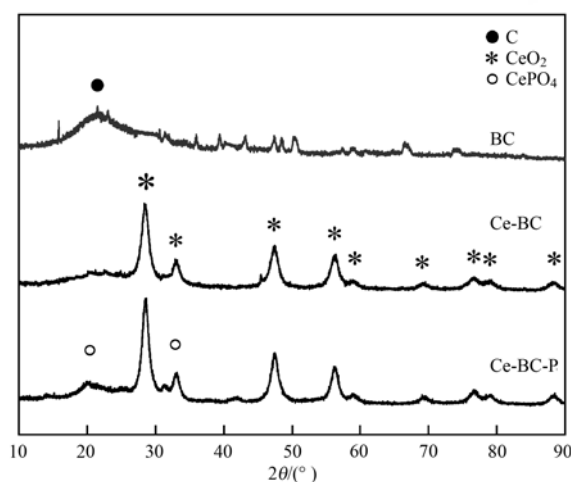


图7 BC、Ce-BC 和 Ce-BC-P 的 XRD 图

Fig. 7 XRD image of BC, Ce-BC, and Ce-BC-P

图 8(a) 为吸附磷酸盐前后 Ce-BC 的 XPS 全谱图。从中可以看出, 在 Ce-BC 吸附磷酸盐后出现了 P 2p 峰, 说明磷酸盐已经成功结合在 Ce-BC 上。图 8(b) 是 C 1s XPS 光谱图, 吸附磷酸盐前后的 C 1s XPS 光谱都可以解卷积为 C—C (284.8 eV)、C—O (285.9 eV) 和 $\pi-\pi$ (288.9 eV) 这 3 个特征峰。在吸附磷酸盐后, C—C 峰有所减弱, 而 C—O 峰和 $\pi-\pi$ 峰都有所增强, 说明 Ce-BC 的表面在吸附磷酸盐时处于不稳定状态。如图 8(c) 所示, 吸附磷酸盐前, Ce-BC 的 O 1s XPS 光谱图可以解卷积 3 个峰, 结合能为 529.6、531.4 和 533.09 eV。它们分别属于氧化铈 (Ce—O)、表面化学吸附氧 (O_{sur}) 和 H_2O 的 O 1s 峰。在吸附磷酸盐后, Ce-BC-P 的 O 1s 光谱发生了明显的变化: 属于氧化铈的特征峰强度下降并且在结合能为 530.9 eV 的位置出现了属于 P—O 和 P=O 的新特征峰。O 1s XPS 光谱的变化可

能是由于磷酸盐取代了氧化铈中的氧, 形成了磷酸铈内球络合物。

Ce 3d 的 XPS 光谱如图 8(d) 所示, 其中 u' 、 u° 、 v' 和 v° 这 4 个特征峰属于材料表面的 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 的特征峰则包括 u 、 u'' 、 u''' 、 v 、 v'' 和 v''' [31]。通过峰面积可以估算材料中不同价态 Ce 的占比 [32]。由 XPS 光谱可知, Ce-BC 中的铈表现为混合价态 ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$)。其中氧化铈主要以 CeO_2 形式存在, 并且暴露于空气中的 Ce^{3+} 也容易被氧化成 Ce^{4+} , 所以 Ce-BC 中 Ce^{4+} 占比达到了 73.3%。吸附磷酸盐后, Ce-BC-P 中 Ce^{4+} 占比降至 66.8%。 Ce^{4+} 含量的降低可能是由于更多 CePO_4 在吸附剂表面形成。此外, P 2p XPS 光谱中出现了属于 P=O 和 P—O 的特征峰, 这与其他 XPS 光谱分析吻合。

综合 FTIR、XRD 和 XPS 的分析结果, 可以确定 Ce-BC 吸附磷酸盐的主要机制是磷酸盐通过配体交换形成磷酸铈内球络合物。

2.6 共存物质的影响

生活污水中存在的阴离子和溶解性有机物可能会与 PO_4^{3-} 竞争吸附位点从而影响磷酸盐的去除效果 [33]。为此, 在含磷废水中引入不同浓度的阴离子 (1、10、50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和不同浓度的可溶性有机物 (20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 评估其对 Ce-BC 吸附磷酸盐的影响。

如图 9(a) 所示, NO_3^- 和 Cl^- 对 Ce-BC 吸附磷酸盐没有影响。 SiO_3^- 的存在对磷酸盐的去除效率影响最大, 其次是 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- , SO_4^{2-} 对去除效率的影响并不明显。随着阴离子浓度的增加, 其对于 Ce-BC 吸附磷酸盐过程的抑制作用愈加明显。普遍认为, 共存阴离子主要通过静电作用和竞争吸附位点两种机制影响吸附剂对磷酸盐的吸附性能。 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 主要是通过静电作用与吸附剂形成外球络合物。由于 Helfferich 的电选择性, 吸附剂倾向于与具有高价态而不是低价态的阴离子结合 [34]。在所研究的 pH 范围内占主导地位的磷酸盐为 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, 因此 SO_4^{2-} 通过竞争静电吸附位点阻碍了 Ce-BC 对磷酸盐的吸附。而 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 SiO_3^- 则会与吸附剂表面的金属氧化物或氢氧化物通过配体交换形成内球络合物, 因此它们会与磷酸盐竞争铈活性吸附位点 [35]。由于 SiO_3^- 与 PO_4^{3-} 具有相似的离子结构以及 P 与 S 相似的电子云分布, SiO_3^- 的抑制作用最为明显 [36, 37]。此外 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 SiO_3^- 的加入使得溶液 pH 升高, 也会导致磷去除率降低。不同共存离子的影响程度也说明了 Ce-BC 主要通过配体交换

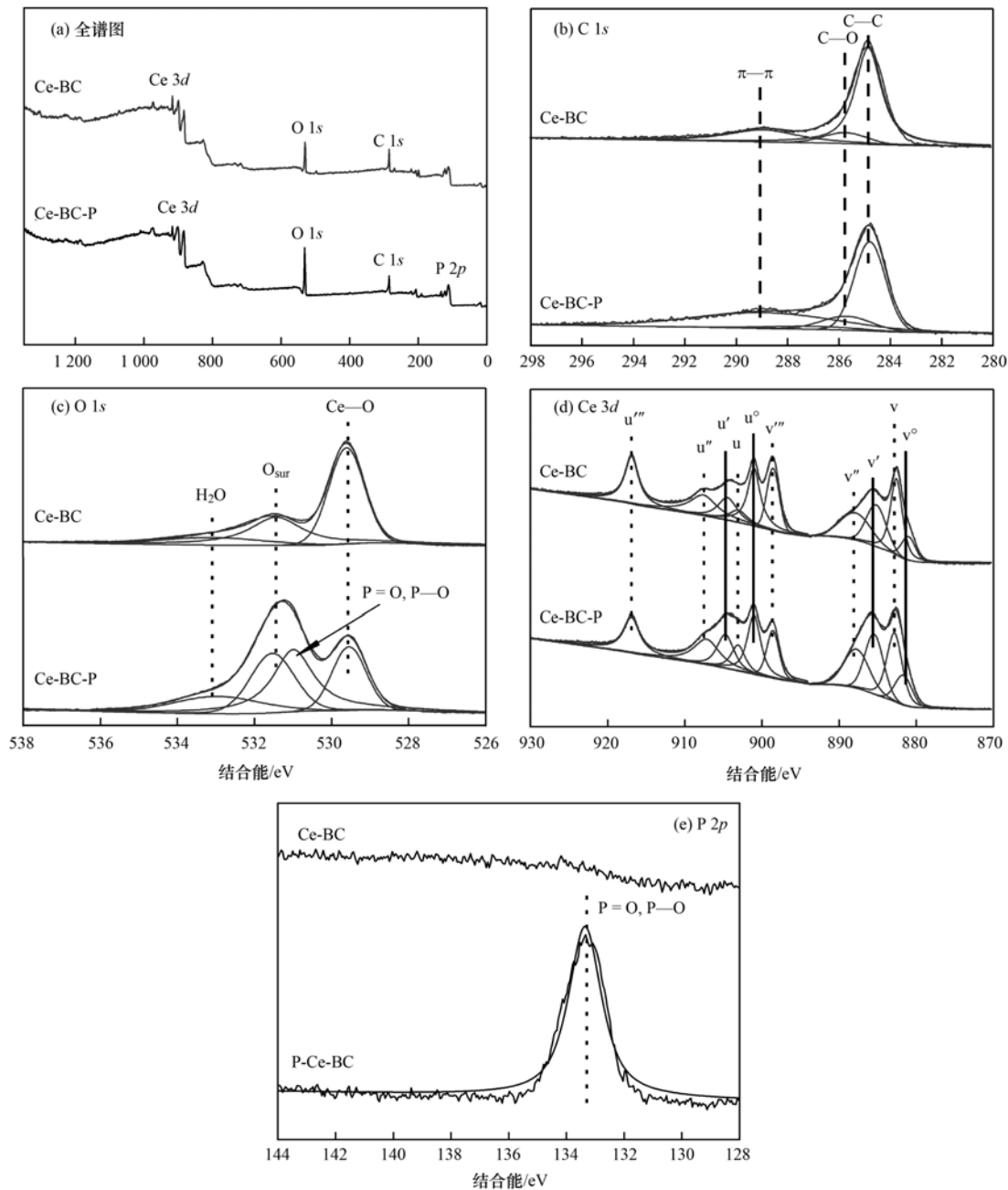


图8 磷酸盐吸附前后 Ce-BC 的 XPS 图

Fig. 8 XPS images of Ce-BC before and after phosphate adsorption

形成内球络合物吸附磷酸盐。

柠檬酸和腐殖酸分别代表了小分子和大分子可溶性有机物,它们对磷酸盐去除效果的影响如图9(b)所示。当浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,两种可溶性有机物对磷酸盐去除效果的影响可以忽略不计。但浓度进一步增加至 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,腐殖酸对磷去除产生了明显的负面影响,磷酸盐去除率下降至对照组的89.3%。其原因可能是大分子可溶性有机物的腐殖酸阻塞了 Ce-BC 表面吸附位点并使得表面的正电荷密度降低。尽管一些共存物质对 Ce-BC 吸附磷酸盐表现出明显的负面影响,但这些共存物质在废水和天然水体中的浓度远小于实验设定值。例如,在富

含 SiO_3^- 的地下水中, SiO_3^- 的浓度通常低于 $0.83 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [38]。因此,在处理实际废水时,这些共存物质的存在对 Ce-BC 的吸附能力影响可以忽略不计。

2.7 吸附剂的再生

吸附剂的再生能力是实际应用必须考虑的因素,通过使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 进行吸附-解吸实验来确定 Ce-BC 的再生性能。从图10中可以看出,经过4次循环后, Ce-BC 吸附磷酸盐的能力虽然从 $25.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $22.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但依旧能保持90%以上的吸附效率。同时解吸效率一直保持在90%左右。可能是由于吸附剂表面活性位点与磷酸

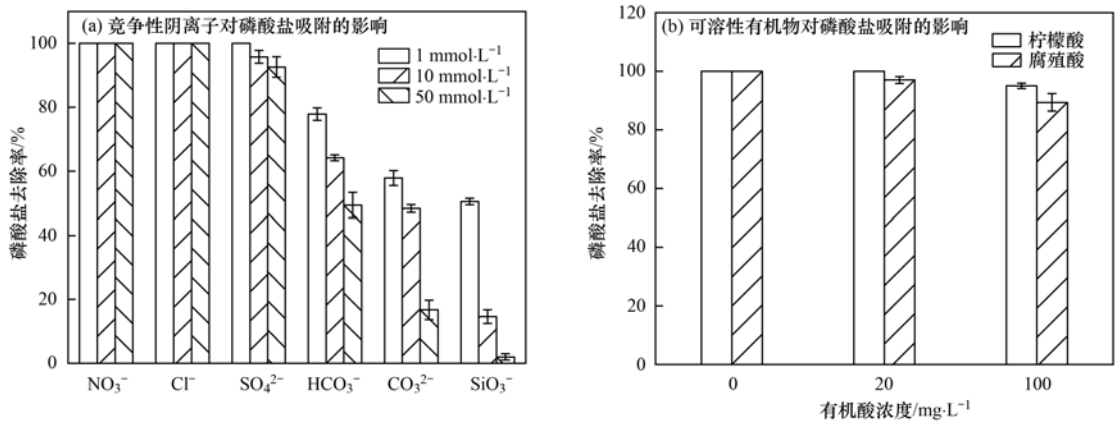


图 9 共存物质对磷酸盐吸附的影响

Fig. 9 Effect of coexisting substances on phosphate adsorption

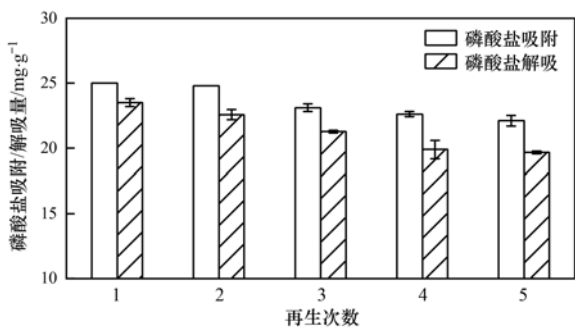


图 10 Ce-BC 的吸附-解吸实验

Fig. 10 Adsorption-desorption experiment with Ce-BC

盐发生了不可逆吸附导致吸附性能的降低和解吸不完全. 总体来说, Ce-BC 具有良好的再生性能和重复使用价值.

2.8 固定床柱吸附去除生活污水中的磷

为评价 Ce-BC 的动态磷吸附性能,采用连续运行的固定床吸附生活污水中的磷, Ce-BC 的填充质量为 0.2 g,床体积为 0.157 mL,生活污水的磷酸盐浓度为 5.375 mg·L⁻¹. 图 11 给出了不同流速下的磷酸盐穿透曲线,磷酸盐的穿透浓度设定为 0.5 mg·L⁻¹,从中可知,随着进水流速的提高,磷酸盐的穿透时间和饱和时间明显缩短.

Thomas 模型被广泛运用于评估固定床对污染物的吸附能力. 该模型适用于吸附过程符合 Langmuir 等温吸附与准二级动力学模型的情况^[39]. Thomas 模型的拟合参数如表 6 所示,可以看出进水流速的变化对饱和吸附容量 q 造成了较大的影响,饱和吸附容量随着进水流速的增加快速降低. 这些现象可能是因为进水流速增大导致磷酸盐在固定床柱中停留的时间减少,磷酸盐在 Ce-BC 上的颗粒内扩散效应受到限制,无法与活性位点进行充分有效地接触^[40]. 综合以上分析说明低进水流速 (0.75 mL·min⁻¹) 更适合 Ce-BC 固定床的运行.

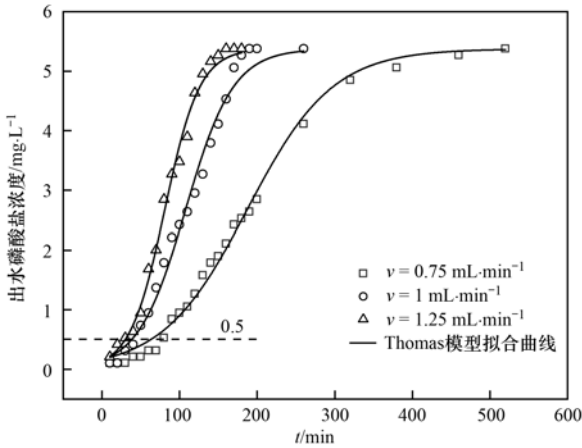


图 11 不同流速下磷酸盐的穿透曲线

Fig. 11 Breakthrough curve of phosphate at different flow rates

表 6 不同流速下磷酸盐穿透曲线拟合 Thomas 模型参数

Table 6 Phosphate penetration curve fitting the Thomas model parameters at different flow rates

项目	v /mL·min ⁻¹	$K_{TH} \times 10^{-3}$ /L·(mg·min) ⁻¹	q /mg·g ⁻¹	R^2
参数	0.75	3.39	3.78	0.993
	1	6.07	2.90	0.986
	1.25	8.28	2.72	0.988

3 结论

(1)本研究以水葫芦废物为原料,通过共浸渍-热解的方法制备了一种高效磷酸盐吸附剂 Ce-BC,其最大磷酸盐吸附量可以达到 35.00 mg·g⁻¹.

(2)准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型可以很好地描述 Ce-BC 吸附磷酸盐过程,吸附主要为单层吸附,吸附过程主要受化学吸附控制.

(3)采用 XRD、SEM-EDS、FT-IR 和 XPS 等表征手段确定主要吸附机制是:吸附剂表面的 Ce 与磷酸盐通过配体作用形成内球络合物.

(4)Ce-BC 具有较高的抗阴离子干扰能力,并且在 pH 为 3~10 的范围保持 98.45% 的吸附效率.

Ce-BC 具有较好的再生性能, 4 次循环仍能保持 90% 的吸附效率。固定床实验表明低流速有利于 Ce-BC 固定床的运行, 证实 Ce-BC 具有很强的实际应用潜力。

参考文献:

- [1] Yin Q Q, Liu M T, Li Y H, *et al.* Computational study of phosphate adsorption on Mg/Ca modified biochar structure in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129374.
- [2] 李婷, 董文艺, 王宏杰, 等. Fe(II)/O₂ 除磷的影响因素及反应动力学[J]. *化工学报*, 2013, **64**(5): 1840-1846.
Li T, Dong W Y, Wang H J, *et al.* Factors affecting phosphorous removal and reaction kinetics for Fe(II)/O₂ system[J]. *CIESC Journal*, 2013, **64**(5): 1840-1846.
- [3] 王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 等. MgO 改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性[J]. *环境科学*, 2019, **40**(11): 4987-4995.
Wang S H, Zhu D C, Shao J A, *et al.* Preparation of MgO modified lotus shell biochar and its phosphorus adsorption characteristics[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 4987-4995.
- [4] Zhou Y M, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2014, **152**: 538-542.
- [5] Wang Z H, Guo H Y, Shen F, *et al.* Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻) [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 646-653.
- [6] Yuan L, Qiu Z F, Yang J, *et al.* Adsorption performance and mechanism for phosphate removal by cerium hydroxide loaded on molecular sieve[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, **93**: 450-460.
- [7] 卫文娟, 李宝霞. 温度对水葫芦热解特性的影响[J]. *化工进展*, 2013, **32**(9): 2126-2129, 2149.
Wei W J, Li B X. Effects of temperature on pyrolysis characteristics of water hyacinth[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, **32**(9): 2126-2129, 2149.
- [8] Zhang F, Wang X, Yin D X, *et al.* Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **153**: 68-73.
- [9] Zhou R J, Zhang M, Li J Y, *et al.* Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth by using response surface methodology (RSM) and its application in Pb²⁺ removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(5), doi: 10.1016/j.jece.2020.104198.
- [10] Liu C W, Ye J, Lin Y, *et al.* Removal of Cadmium (II) using water hyacinth (*Eichornia crassipes*) biochar alginate beads in aqueous solutions [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **264**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114785.
- [11] Wu Y, Li X M, Yang Q, *et al.* Hydrated lanthanum oxide-modified diatomite as highly efficient adsorbent for low-concentration phosphate removal from secondary effluents [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **231**: 370-379.
- [12] 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 等. 改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2195-2201.
Tang D Y, Huang Y, Xu R C, *et al.* Adsorption behavior of low concentration phosphorus from water onto modified reed biochar [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2195-2201.
- [13] Zheng Q, Yang L F, Song D L, *et al.* High adsorption capacity of Mg-Al-modified biochar for phosphate and its potential for phosphate interception in soil [J]. *Chemosphere*, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127469.
- [14] 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.
- [15] Wu H X, Wang T J, Chen L, *et al.* The roles of the surface charge and hydroxyl group on a Fe-Al-Ce adsorbent in fluoride adsorption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(9): 4530-4534.
- [16] Jung K W, Ahn K H. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **200**: 1029-1032.
- [17] 徐楚天, 李大鹏, 张帅, 等. 磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 792-800.
Xu C T, Li D P, Zhang S, *et al.* Phosphate adsorption from water on CaO₂-loaded magnetic diatomite [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 792-800.
- [18] 程伟凤, 李慧, 杨艳琴, 等. 城市污泥厌氧发酵残渣热解制备生物炭及其氮磷吸附研究[J]. *化工学报*, 2016, **67**(4): 1541-1548.
Cheng W F, Li H, Yang Y Q, *et al.* Preparation of biochar with fermented sludge residue by pyrolysis and adsorption of nitrogen and phosphorus [J]. *CIESC Journal*, 2016, **67**(4): 1541-1548.
- [19] Iqbal M J, Ashiq M N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **139**(1): 57-66.
- [20] Jiang Y H, Li A Y, Deng H, *et al.* Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **276**: 183-189.
- [21] Cai R, Wang X, Ji X H, *et al.* Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **187**: 212-219.
- [22] Lin J W, Zhang Z, Zhan Y H. Effect of humic acid preloading on phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(13): 12195-12211.
- [23] Zhang L, Liu J Y, Wan L H, *et al.* Batch and fixed-bed column performance of phosphate adsorption by lanthanum-doped activated carbon fiber [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, **223**(9): 5893-5902.
- [24] Park J H, Ok Y S, Kim S H, *et al.* Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, **37**(6): 969-983.
- [25] He Y H, Lin H, Dong Y B, *et al.* Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2017, **426**: 995-1004.
- [26] 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.
- [27] Su Y, Yang W Y, Sun W Z, *et al.* Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **268**: 270-279.
- [28] Qiu H, Ye M C, Zeng Q Q, *et al.* Fabrication of agricultural waste supported UiO-66 nanoparticles with high utilization in phosphate removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **360**: 621-630.
- [29] He J J, Wang W, Sun F L, *et al.* Highly efficient phosphate scavenger based on well-dispersed $\text{La}(\text{OH})_3$ nanorods in polyacrylonitrile nanofibers for nutrient-starvation antibacteria [J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(9): 9292-9302.
- [30] 李安玉, 李双莉, 余碧戈, 等. 镁浸渍生物炭吸附氨氮和磷: 制备优化和吸附机理[J]. *化工学报*, 2020, **71**(4): 1683-1695.
- Li A Y, Li S L, Yu B G, *et al.* Adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus by magnesium impregnated biochar: preparation optimization and adsorption mechanism [J]. *CIESC Journal*, 2020, **71**(4): 1683-1695.
- [31] Xiong Y H, Chen S H, Ye F G, *et al.* Synthesis of a mixed valence state Ce-MOF as an oxidase mimetic for the colorimetric detection of biothiols[J]. *Chemical Communications*, 2015, **51**(22): 4635-4638.
- [32] Deshpande S, Patil S, Kuchibhatla S V, *et al.* Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(13), doi: 10.1063/1.2061873.
- [33] Xie J, Wang Z, Fang D, *et al.* Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **423**: 13-19.
- [34] Wang Z, Lin Y, Wu D Y, *et al.* Hydrous iron oxide modified diatomite as an active filtration medium for phosphate capture [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 1290-1298.
- [35] Saadat S, Raei E, Talebbeydokhti N. Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **225**: 75-83.
- [36] Ballinger B, Motuzas J, Miller C R, *et al.* Nanoscale assembly of lanthanum silica with dense and porous interfacial structures[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**(1), doi: 10.1038/srep08210.
- [37] 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**: 433-441.
- [38] Möller T, Sylvester P. Effect of silica and pH on arsenic uptake by resin/iron oxide hybrid media[J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1760-1766.
- [39] Xu Z, Cai J G, Pan B C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems[J]. *Journal of Zhejiang University Science A*, 2013, **14**(3): 155-176.
- [40] 张千, 刘向阳, 陈旺, 等. 新型除磷填料的制备及除磷吸附床运行参数的优化[J]. *化工学报*, 2019, **70**(3): 1099-1110.
- Zhang Q, Liu X Y, Chen W, *et al.* Preparation of a novel phosphorus removal filler and optimization of phosphate removal adsorption bed process [J]. *CIESC Journal*, 2019, **70**(3): 1099-1110.

CONTENTS

Continuous PM _{2.5} Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM _{2.5} on the Fen-Wei Plain	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O ₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O ₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O ₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO ₃ -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co ²⁺ System: Influencing Factors and Mechanisms	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α -MnO ₂	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvio-aquic Soil Under Different Rotation Fallow	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH ₄ , and N ₂ O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO ₂ Concentrations	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)