

引用格式: 王蕾, 李璐瑶, 杨正龙, 等. 钙铁改性生物质炭的微观结构及其对水体磷酸盐吸附性能的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2025, 42(X): 1–11. WANG Lei, LI Luyao, YANG Zhenglong, et al. Microstructure of calcium-iron modified biochar and its effect on phosphate adsorption from aqueous solution[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2025, 42(X): 1–11.

钙铁改性生物质炭的微观结构及其对水体磷酸盐吸附性能的影响

王蕾¹, 李璐瑶¹, 杨正龙¹, 杨宗坤¹, 王敏艳², 陈好^{1,3}, 沈澄^{1,3}, 张进^{1,3}

(1. 浙江科技大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江农林大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 311300; 3. 浙江科技大学 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 浙江 杭州 310023)

摘要: 【目的】探讨不同热解温度及钙铁 (Ca/Fe) 改性对生物质炭的孔隙结构及其对水体中磷酸盐吸附性能的影响, 为改性生物质炭在水处理领域的应用提供参考。【方法】在 300、500 和 700 °C 下制备未改性及 Ca/Fe 改性生物质炭, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 等技术分析改性生物质炭的微观结构和表面化学性质, 通过吸附实验评估不同热解温度、投加量、pH 及共存离子对磷酸盐去除效果的影响, 并采用等温线和动力学模型解析其吸附机制。【结果】随着热解温度的升高, 生物质炭孔隙结构逐步发育, 尤其在 700 °C 下, Ca/Fe 改性生物质炭表现出高度有序的孔隙结构和较大的比表面积, 最大磷吸附量达 $890.836 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 对磷酸盐的去除率达 90.32%。吸附等温线分析符合 Sips 模型, 动力学实验符合准二级模型, 表明对磷酸盐的吸附过程主要由化学吸附驱动。XRD 分析表明: 高温下形成的氢氧化钙晶相增强了磷酸根离子的固定吸附。溶液 pH、投加量和共存离子对吸附性能有影响, 碱性条件和适宜的投加量可有效促进磷酸盐的去除, 而硝酸根、硫酸根等阴离子则表现出抑制作用。【结论】调控热解温度和 Ca/Fe 改性条件能够显著优化生物质炭的孔隙结构及其吸附性能。Ca/Fe 改性生物质炭是一种高效去除水体磷污染的新型材料。图 5 表 4 参 32

关键词: 生物质炭; 磷酸盐吸附; 热解温度; 钙铁改性; 吸附机制; 水体污染治理

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2025)00-0001-11

Microstructure of calcium-iron modified biochar and its effect on phosphate adsorption from aqueous solution

WANG Lei¹, LI Luyao¹, YANG Zhenglong¹, YANG Zongkun¹, WANG Minyan²,
CHEN Hao^{1,3}, SHEN Cheng^{1,3}, ZHANG Jin^{1,3}

(1. School of Environment and Natural Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 2. College of Environment and Resources, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 3. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] This study investigates the influence of pyrolysis temperature and calcium-iron (Ca/Fe) modification on the pore structure of biochar and its phosphate adsorption performance, aiming to provide reference for the application of modified biochar in the field of water treatment. [Method] Biochars and Ca/Fe-modified biochars were synthesised at 300, 500, and 700 °C, and characterised using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to investigate

收稿日期: 2025-01-26; 修回日期: 2025-06-02

基金项目: 浙江省“尖兵领雁+X”科技计划项目 (2025C04017); 国家自然科学基金资助项目 (22276174, 21906148)

作者简介: 王蕾 (ORCID: 0009-0003-2878-9605), 从事生物质炭水体修复研究。E-mail: 1434430250@qq.com。通信作者: 张进 (ORCID: 0000-0003-2460-0396), 教授, 博士, 从事环境功能材料研发与土水污染修复、有机固体废弃物处理与资源化等研究。E-mail: jinzhang@zust.edu.cn

their microstructure and surface chemistry. Batch adsorption experiments were conducted to evaluate the effects of pyrolysis temperature, dosage, solution pH, and co-existing ions on phosphate removal. Furthermore, adsorption mechanisms were elucidated using isotherm and kinetic models. [Result] With increasing pyrolysis temperature, the pore structure of biochar developed progressively. Notably, Ca/Fe-modified biochar produced at 700 °C exhibited a highly ordered porous architecture and enlarged specific surface area, achieving a maximum phosphate adsorption capacity of 890.836 mg·g⁻¹ and a removal efficiency of 90.32%. Adsorption isotherms fitted the Sips model, while kinetic data followed the pseudo-second-order model, indicating chemisorption as the dominant mechanism. XRD analysis confirmed the formation of Ca(OH)₂ at high temperature, which contributed to enhanced phosphate fixation. Adsorption performance was influenced by pH, dosage, and co-existing ions; alkaline conditions and optimised dosage improved phosphate removal, whereas competing anions such as NO₃⁻ and SO₄²⁻ inhibited the adsorption process. [Conclusion] Tuning pyrolysis temperature and Ca/Fe modification significantly enhances the pore architecture and adsorption performance of biochar, offering an efficient material for phosphate removal from aqueous environments. [Ch, 5 fig. 4 tab. 32 ref.]

Key words: biochar; phosphate adsorption; pyrolysis temperature; Ca/Fe modification; adsorption mechanism; water pollution treatment

人类活动引发的磷(P)输入已成为生态系统的重要干扰因素,尤其在工业废水和生活污水排放中,磷的过量积累显著加剧了水体富营养化问题^[1]。在多种磷去除技术中,吸附法因简便、高效和广泛适用性而备受关注^[2]。理想的吸附剂应具备低成本、环境友好、高吸附容量及优良可再生性等特点。生物质炭作为一种绿色吸附材料,因其高含碳、大孔隙率、高比表面积以及丰富的官能团,展现出优越的吸附性能^[3-4]。然而,由于生物质炭表面多为负电荷,对阴离子特别是磷酸根的吸附能力较弱(最大吸附量平均为 28.9 mg·g⁻¹),限制了生物质炭的应用潜力^[5]。对生物质炭进行改性,增强表面活性位点、优化孔隙结构和提高阳离子交换容量,从而提升生物质炭对磷酸根的化学结合能力和吸附性能^[6],是当前吸附材料领域新的研究方向。

金属改性凭借其多样化的吸附机制和广泛的适用性,成为提升生物质炭吸附性能的重要手段^[7]。例如,铝改性通过铝离子(Al³⁺)与磷酸根的络合作用显著提高吸附容量^[8];铁改性利用铁离子(Fe³⁺)与磷酸根的强配位作用实现高效吸附^[9-10];铁锰复合改性依靠氧化还原特性表现出协同吸附优势,适用于去除多种污染物^[11];钙镁改性通过与磷酸根形成稳定沉淀,在高 pH 条件下展现出更优的吸附能力^[12]。牡蛎 *Ostrea edulis* 壳制备的钙改性生物质炭吸附容量可达 96.0 mg·g⁻¹^[13]。经过镁改性处理后的花生 *Arachis hypogaea* 壳生物质炭的吸附性能得到显著提升,最大吸附容量达 44.1 mg·g⁻¹,较未改性前提高了 60%^[14]。尽管如此,上述改性方法在吸附速率和吸附量方面仍存在优化空间,因此开发兼具更高吸附容量、更优稳定性及经济可行性的改性技术已成为研究的重点方向。

与以往金属改性方式相比,钙铁(Ca/Fe)复合改性具有独特优势:①钙离子与磷酸根的亲合力强,能够快速形成稳定的 Ca-P 沉淀,提高吸附效率^[15];②铁离子不仅能提供额外的活性位点,还具有较高的阳离子交换容量,有助于在复杂水体环境中保持吸附稳定性^[16];③钙铁资源丰富、价格低廉,具备较高的经济可行性和工业应用潜力^[17]。然而,钙铁改性生物质炭对磷酸根的吸附性能及吸附机制尚不明确。因此,本研究以玉米 *Zea mays* 秸秆为原料,制备钙铁改性生物质炭(Ca/Fe-CSB),通过多种表征手段及吸附动力学和热力学分析,系统研究改性方式及热解温度对生物质炭物理化学特性、磷吸附性能的影响,以为水体磷污染治理和磷资源回收提供理论支撑与实践指导。

1 材料与方法

1.1 吸附剂的制备

1.1.1 生物质炭的制备 使用废弃玉米秸秆制备生物质炭。玉米秸秆用高速粉碎机粉碎,过 20 目筛。将 10 g 粉状秸秆装入管式炉中,以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率,分别在 300、500 和 700 °C 的恒温下热解 2 h。

待管式炉冷却至室温后取出, 研磨、过 100 目筛, 制得生物质炭粉末, 分别命名为 CSB-300、CSB-500 和 CSB-700。

1.1.2 改性生物质炭制备 将 10 g 粉状秸秆置于 100 mL 浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的溶液中, 室温下超声 30 min, 然后加入 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钙 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], 在磁力搅拌器上 60°C 老化 2 h, 离心收集固相部分, 得到负载 Ca/Fe 的原料。将 Ca/Fe 原料放入管式炉中 300°C 、 500°C 和 700°C 热解炭化 2 h, 待管式炉冷却至室温后取出, 研磨、过 100 目筛, 制得生物质炭粉末, 得到 Ca/Fe 改性生物质炭分别命名为 Ca/Fe-CSB-300、Ca/Fe-CSB-500 和 Ca/Fe-CSB-700。

1.2 生物质炭表征

通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析材料的微观形态, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 测定晶型结构, 使用表面特征分析仪 (BET) 测定材料的比表面积和孔隙结构, 采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 分析生物质炭的结构和化学组成。

1.3 生物质炭吸附实验

1.3.1 生物质炭制备温度对吸附的影响 取 40 mL 磷酸盐溶液 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 于 150 mL 锥形瓶中, 分别加入 0.04 g 生物质炭 (CSB-300、CSB-500、CSB-700、Ca/Fe-CSB-300、Ca/Fe-CSB-500 和 Ca/Fe-CSB-700), 然后放置于恒温振荡器中, 在 25°C , $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 12 h 达到吸附平衡。结束后用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 采用钼锑抗分光光度法测定磷酸盐质量浓度, 按以下公式计算吸附量。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式 (1) 中: q_t 为 t 时生物质炭对磷的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 和 C_t 分别为初始时间和 t 时磷的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (L); m 为生物质炭的投加量 (g)。

1.3.2 生物质炭投加量对吸附的影响 分别称取 0.04、0.06、0.08、0.10、0.15、0.18、0.20 g 生物质炭 (Ca/Fe-CSB-700) 于 50 mL 离心管, 加入 40 mL 磷酸盐溶液 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 投加量分别为 1.00、1.50、2.00、2.50、3.75、4.50、5.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其余步骤同 1.3.1。

1.3.3 溶液 pH 对吸附的影响 调节磷酸盐溶液 pH 为 2~12, 取 40 mL 调制后的磷酸盐溶液于 50 mL 离心管, 加入 0.04 g 生物质炭 (Ca/Fe-CSB-700), 其余步骤同 1.3.1。

1.3.4 共存离子对吸附的影响 在 pH 8 的磷酸盐溶液 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中, 分别加入 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸根 (SO_4^{2-})、碳酸氢根 (HCO_3^-)、硝酸根 (NO_3^-) 和氯离子 (Cl^-) 溶液, 混合均匀后, 取 40 mL 溶液置于离心管中, 加入 0.04 g 生物质炭 (Ca/Fe-CSB-700)。其余步骤同 1.3.1。

1.4 吸附动力学

分别称取 0.04 g Ca/Fe-700 和 Ca/Fe-CSB-700 于 50 mL 离心管中, 加入 40 mL 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液, 在 25°C 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌。分别在 5、15、30、60、90、180、360、540、720 和 1 440 min 取样, 测定磷酸盐质量浓度并计算吸附量 [式 (1)]。采用准一级动力学和准二级动力学模型拟合试验数据。模型等式为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

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

式 (2)~(3) 中: q_t 表示 t 时吸附剂上的磷酸盐吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_e 为平衡时吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为吸附时间 (min); k_1 为准一级动力学速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级动力学速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

1.5 吸附热力学

分别称取 0.04 g CSB-700 和 Ca/Fe-CSB-700 于 50 mL 离心管中, 加入 40 mL 质量浓度分别为 5、10、30、50、70、90、120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液中, 于 25°C 恒温振荡 12 h。结束后测定磷酸盐质量浓度。根据以下公式计算平衡吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

式 (4) 中: q_e 为吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为初始时间质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (L); m 为吸附剂质量 (g)。

将吸附数据用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型拟合。模型等式分别为:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}; \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n}; \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m K C_e^n}{1 + K C_e^n}. \quad (7)$$

式 (5)~(7) 中: q_e 为吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_m 为最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 常数 ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$); $1/n$ 为非线性参数; K 为 Sips 模型的平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); n 为指数参数, 反映系统的非均匀性。

热力学参数的计算公式为:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0; \quad (8)$$

$$K_e = \frac{q_e}{C_e}; \quad (9)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}. \quad (10)$$

式 (8)~(10) 中: G^0 为吉布斯自由能 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); S^0 为标准熵 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); H^0 为标准焓; K_e 为热力学平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为理想气体常数, 取值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度 (K)。

1.6 数据处理

采用 Excel 处理数据, 采用 SPSS 26 进行方差分析和差异显著性检验, 使用 Origin 2021 绘图。每个实验重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 生物质炭的表征

如表 1 和图 1A 所示: 随着热解温度从 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 未改性和 Ca/Fe 改性生物质炭逐步形成稳定且规则的孔隙结构。与 CSB-700 相比, Ca/Fe-CSB-700 表现出高度有序的孔隙结构, 形成了密集的规则孔隙排列, 且孔隙大小均匀。

表 1 生物质炭改性前后元素质量百分比、比表面积和孔径分析

Table 1 Elemental composition, specific surface area, and pore size analysis of biochar before and after modification

生物质炭	元素质量百分比/%				比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
	C	O	Ca	Fe		
CSB-300	68.33±1.12 c	23.55±1.60 b	0	0	2.87±0.06 e	5.49±0.07 b
Ca/Fe-CSB-300	60.89±1.56 d	30.63±0.60 a	2.59±0.21 c	1.20±0.05 c	5.54±0.25 e	8.22±0.87 a
CSB-500	80.44±2.50 b	12.75±1.54 c	0	0	31.27±3.85 d	2.55±0.77 d
Ca/Fe-CSB-500	61.41±1.40 d	13.29±2.66 c	6.40±0.21 b	5.57±0.39 a	81.80±2.13 c	3.61±0.10 c
CSB-700	85.02±2.64 a	8.66±1.39 d	0	0	192.58±4.34 b	2.27±0.13 d
Ca/Fe-CSB-700	55.15±2.06 e	32.80±2.90 a	6.67±0.18 a	4.98±0.44 b	218.94±3.04 a	2.95±0.24 cd

说明: 不同小写字母表示同一指标不同处理间差异显著($P < 0.05$)。

XRD 分析结果 (图 1B) 显示: Ca/Fe 改性生物质炭均检测到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶相, 这些晶相的形成提供了额外的离子交换位点。Ca/Fe-CSB-700 表现出较低的结晶度, 主要呈现无定形碳结构, 而晶相则更加有

序，结晶度明显提高。

FTIR 分析结果(图 1C)显示：生物质炭在 $3\,444\text{ cm}^{-1}$ 处对应—OH 伸缩振动，且随热解温度的升高逐渐减弱，反映水分和挥发性有机物的脱除过程。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下， $1\,606\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰指示 C=O 和 C=C 振动，表明羰基及碳-碳双键的存在； $1\,025\text{ cm}^{-1}$ 峰处与 C—O—C 伸缩振动相关，说明存在醚键结构； 466 cm^{-1} 峰则对应 Si—O—Si 弯曲振动，表明硅酸盐残留。在 500 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，羰基和 C—O—C 特征峰虽仍可见，但强度逐渐减弱，指示有机结构热解的进一步加深。

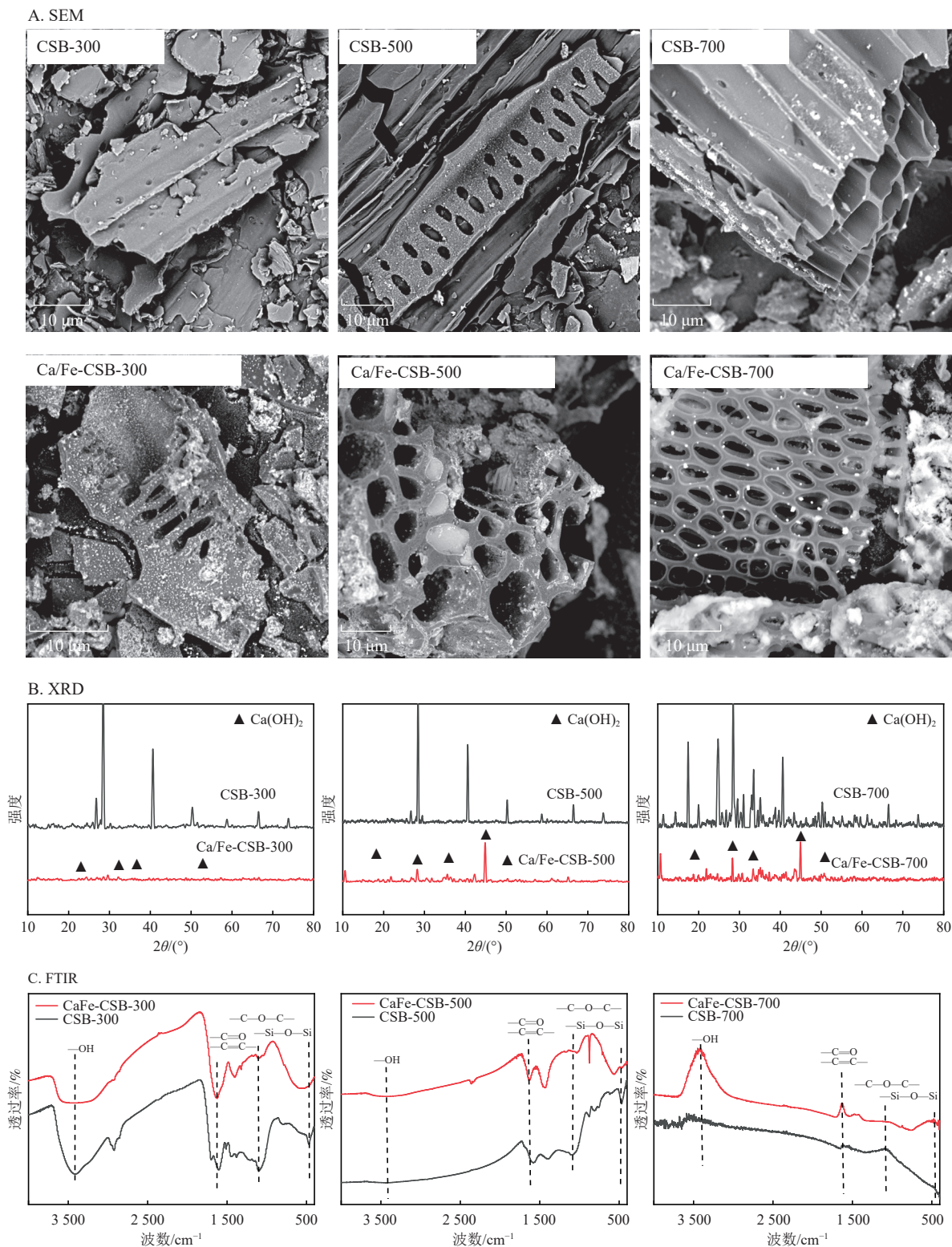
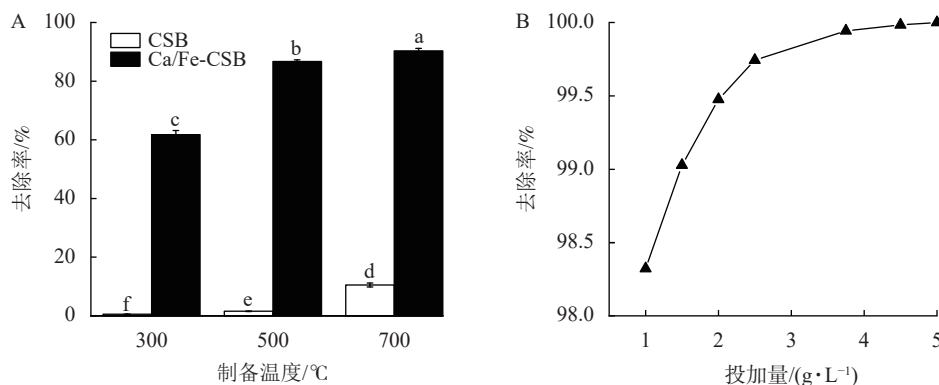


图 1 不同热解温度下原始和改性生物质炭的 SEM 图 (A)、XRD 图 (B) 和 FTIR 图 (C)

Figure 1 SEM images (A), XRD patterns (B), and FTIR spectra (C) of raw and modified biochar at different pyrolysis temperatures

2.2 最佳热解温度和投加量的确定

与未改性生物质炭相比, Ca/Fe 改性显著提高了生物质炭的除磷性能 ($P < 0.05$), 并且在 500 和 700 °C 条件下表现出卓越的吸附能力 (图 2A)。在 300 °C 时, Ca/Fe-CSB-300 的去除率为 61.77%, 随着温度升高至 700 °C 时, Ca/Fe-CSB-700 的去除率达 90.32%。此外, 固液比的变化显著影响了吸附效率, 随着投加量的增加, 磷酸盐去除率逐渐上升, 并在 $3.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到稳定 (图 2B), 表明此时的投加量实现了吸附位点的最大化利用。因 700 °C 条件下, $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca/Fe 改性生物质炭 (Ca/Fe-CSB-700) 对磷酸盐的去除率已经很高 (图 2A), 故本研究选择 700 °C 热解温度、 $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 固液比对改性前后生物质炭的吸附性能和机制进行进一步探究。



不同小写字母表示同一指标不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 2 不同热解温度 (A) 和投加量 (B) 下生物质炭对磷酸盐的去除率

Figure 2 Phosphate removal efficiency at different pyrolysis temperatures (A) and dosage (B)

2.3 Ca/Fe 改性生物炭吸附机制探究

2.3.1 吸附动力学和热力学 通过吸附动力学模型对数据进行拟合, 结果显示: 准二级动力学模型 (决定系数 $R^2 > 0.93$) 的拟合度高于准一级动力学模型 (图 3 和表 2), 表明 Ca/Fe-CSB-700 和 CSB-700 的吸附过程主要受化学吸附机制控制。根据准二级动力学模型的拟合结果, Ca/Fe-CSB-700 的最大吸附量 (q_m) 从 $102.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高至 $917.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (表 2), 增幅达 8.96 倍。此外, Ca/Fe-CSB-700 的拟合曲线在初始阶段增长速度明显高于 CSB-700, 表明改性材料加速了化学吸附过程。

通过等温吸附模型 Langmuir、Freundlich 和 Sips 对生物质炭吸附数据进行拟合发现: Sips 模型拟合度最好 (图 3 和表 3)。Langmuir 模型显示: Ca/Fe-CSB-700 在 298 K 下的最大吸附量 (q_m) 是 CSB-700 的 3.52 倍 (表 3), 表明改性明显增加了有效吸附位点的数量与活性。Freundlich 模型显示: Ca/Fe-CSB-700 的吸附常数和非线性参数 ($1/n$) 显著提升 (表 3)。Sips 模型拟合结果显示: Ca/Fe-CSB-700 的最大吸附量 (q_m) 达 $890.836 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是 CSB-700 的 4.7 倍。

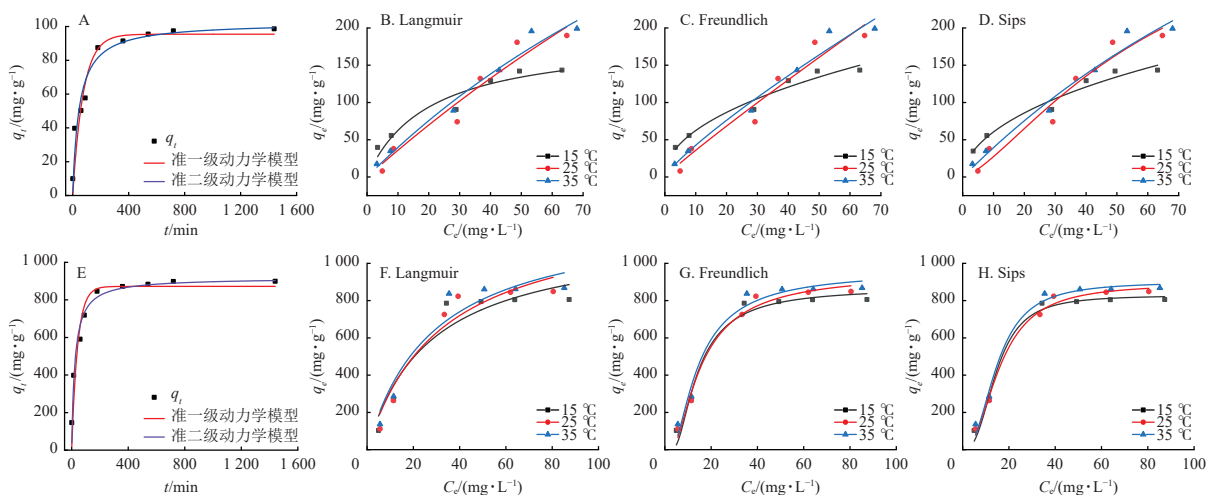


图 3 CSB-700 (A~D) 和 Ca/Fe-CSB-700 (E~H) 的吸附动力学与等温线模型拟合

Figure 3 Adsorption kinetics and isotherm model fitting of CSB-700 (A~D) and Ca/Fe-CSB-700 (E~H)

表 2 CSB-700 和 Ca/Fe-CSB-700 的吸附动力学拟合参数

Table 2 Adsorption kinetic fitting parameters of CSB-700 and Ca/Fe-CSB-700

生物质炭	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	q_m	k_1	R^2	q_m	k_2	R^2
CSB-700	95.44	0.01	0.90	102.43	0.00	0.93
Ca/Fe-CSB-700	871.87	0.02	0.91	917.39	0.05	0.96

表 3 CSB-700 和 Ca/Fe-CSB-700 的等温吸附模型拟合参数

Table 3 Adsorption kinetic fitting parameters of CSB-700 and Ca/Fe-CSB-700

生物质炭	$T(K)$	Langmuir模型			Freundlich模型			Sips模型			
		$q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$K_F/$ ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$)	$1/n$	R^2	$q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	n	R^2
CSB-700	288	152.91	0.08	0.92	19.15	0.50	0.96	143.41	0.01	0.55	0.95
	298	166.39	0.02	0.93	1.88	1.15	0.93	189.81	0.02	1.41	0.92
	308	298.51	0.02	0.97	6.60	0.82	0.97	199.14	0.01	1.01	0.96
Ca/Fe-CSB-700	288	324.13	0.07	0.90	38.16	0.75	0.96	828.39	0.07	2.65	0.98
	298	585.82	0.04	0.92	34.99	0.79	0.98	890.84	0.06	2.21	0.99
	308	232.78	0.11	0.91	46.76	0.72	0.96	900.71	0.07	2.38	0.98

如表 4 所示：与 CSB-700 相比，Ca/Fe-CSB-700 在 298 K 时的平衡常数 (K_e) 从 $3.23 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 提高至 $15.58 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，表明改性明显增强了吸附能力。吉布斯自由能 (ΔG^0) 的降低 (-6.35 至 $-6.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 显示出吸附过程的自发性。较小焓变 ($\Delta H^0=1.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 表明吸附过程对温度变化的敏感性较弱，具有较好的环境适应性。熵变 (ΔS^0) 增加 ($28.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 反映出系统混乱度增加，可能与吸附位点增多及磷酸根与活性位点之间更强的络合作用有关。

表 4 Ca/Fe-CSB-700 的吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for Ca/Fe-CSB-700

生物质炭	$T(K)$	$K_e/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
CSB-700	288	3.09	-2.70	2.95	19.64
	298	3.23	-2.90		
	308	3.35	-3.09		
Ca/Fe-CSB-700	288	14.17	-6.35	1.59	28.14
	298	15.58	-6.80		
	308	15.25	-6.98		

2.3.2 生物质炭吸附反应前后官能团对比 由图 4 可知：与 CSB-700 相比，Ca/Fe-CSB-700 在吸附后的 $1\ 060 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 P—O 特征峰，表明磷酸根成功结合至材料表面。同时 Ca/Fe-CSB-700 表面富含 —OH ($3\ 444 \text{ cm}^{-1}$) 和 C=O ($1\ 606 \text{ cm}^{-1}$)，表明 Ca/Fe 改性明显增强了表面官能团与磷酸根的化学作用，有效提高吸附性能。

2.3.3 不同 pH 和阴离子对 Ca/Fe 改性生物质炭吸附性能的影响 由图 5A 可见：初始溶液 pH 对吸附性能具有显著影响 ($P<0.05$)。总体来说，磷酸盐吸附量随着 pH 的升高而增加，且在 $\text{pH} \geq 8$ 时显著增加，在 pH 为 11 时达到最大值。Zeta 电位分析显示：Ca/Fe-CSB-700 的 0 点电位 pH (pH_{pzc}) 为 2.83 (图 5B)。当溶液的 pH 低于 pH_{pzc} 时，吸附剂表面带正电，pH 高于 pH_{pzc} 时，吸附剂表面带负电。随着 pH 升高，Ca/Fe-CSB-700 表面 Zeta 电位逐渐降低，负电荷增加，从而增强了对 HPO_4^{2-} 的静电吸附作用^[18]。共存阴离子对磷酸盐吸附表现出不同程度的抑制作用 (图 5C)，其中 Cl^- 影响最小， HCO_3^- 居中， NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的抑制效应最为显著。

3 讨论

3.1 热解温度和改性对生物质炭吸附性能的影响

本研究表明：热解温度和改性处理通过影响生物质炭的孔隙结构和表面化学性质，显著增强了对磷酸根离子的吸附能力。磷酸盐去除实验与吸附等温线的拟合结果显示：与未经改性的生物质炭相比，Ca/Fe-CSB 具有更优异的磷酸盐去除性能，这主要归因于 Ca、Fe 元素的引入，形成了更多的活性吸附位点，并提高了孔隙结构的异质性^[19]。同时，Ca/Fe-CSB 吸附能力随着热解温度的升高而增强，一方面是由于较高的热解温度（尤其是 700℃）显著提高了孔隙的发育程度和比表面积，从而提升了吸附性能^[20]；另一方面，热解过程促进了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶相的形成，提供额外的离子交换位点，进一步增强了对磷酸盐的吸附能力^[21]。此外，随着热解温度的升高，Ca/Fe-CSB 的晶相更加有序，显示出较高的结晶度，而这种稳定的结晶结构被认为是提升生物质炭吸附性能的关键因素^[22]。

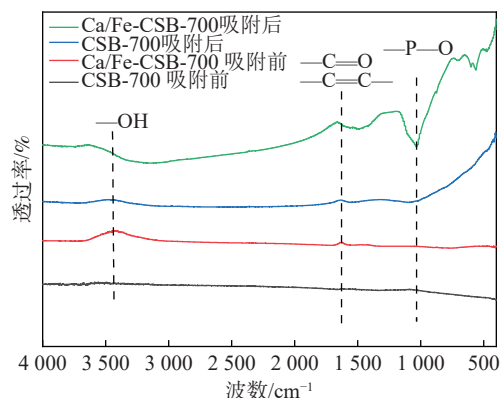
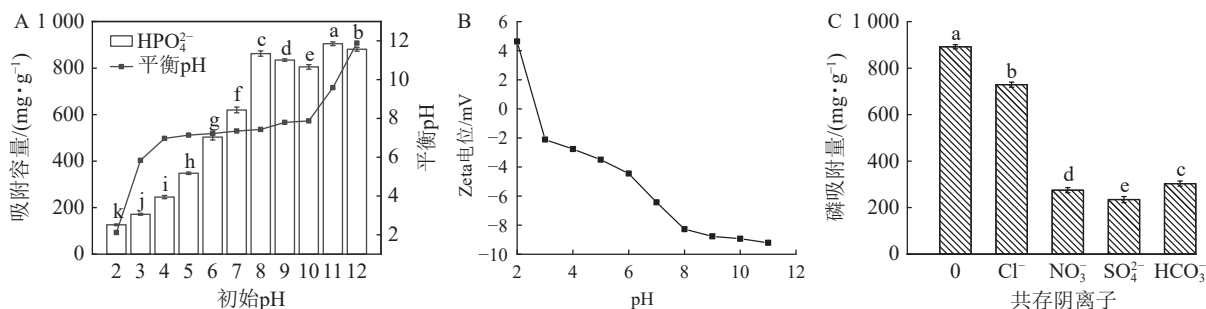


图 4 CSB-700 和 Ca/Fe-CSB-700 吸附前后的 FTIR 图

Figure 4 FTIR spectra of CSB-700 and Ca/Fe-CSB-700 before and after adsorption



不同小写字母表示同一指标不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 5 pH (A, B) 和共存阴离子 (C) 对 Ca/Fe-CSB-700 吸附性能的影响

Figure 5 Effect of pH (A, B) and coexisting anions (C) on adsorption properties of Ca/Fe-CSB-700

3.2 Ca/Fe 改性生物质炭吸附性能的关键因素

溶液 pH 和共存离子是影响 Ca/Fe 改性生物质炭吸附性能的关键因素^[23]。本研究中，Ca/Fe-CSB-700 在不同初始 pH 条件下的吸附行为表现出显著差异。随着 pH 从 2 升至 12，磷酸盐的吸附量逐渐增大，并在 pH 为 11 时达到最大值。这一现象可能与 pH 变化对溶液中磷酸根离子形态的影响以及生物质炭表面电荷分布的变化有关^[24]。在高 pH 条件下，磷酸根主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在，而 Ca/Fe-CSB-700 表面可能带有正电荷，从而增强了其对磷酸根的静电吸引作用^[18]。这一结果与热力学分析中 ΔG^0 负值的结果相符，表明高 pH 条件下吸附过程更具自发性。因此，调节溶液的初始 pH 可以有效优化吸附效率，特别是在高 pH 环境下，磷酸根的去除效果更为显著。

此外，共存阴离子的存在对磷的吸附产生了明显的影响。本研究表明：不同阴离子对磷的吸附有不同程度的抑制作用，其中 Cl^- 的影响最小，而 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的抑制效应较为显著， HCO_3^- 则介于两者之间。这可能与不同阴离子在溶液中竞争吸附位点以及静电排斥效应有关^[25]。特别是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 阴离子，它们可能与磷酸根离子竞争相同或相似的吸附位点，且由于竞争性较强，可能会导致对磷酸盐吸附有更显著的抑制效应^[26]。因此，水体中共存阴离子的种类和浓度对 Ca/Fe 改性生物质炭的吸附性能具有重要影响，这一现象在实际应用中需要加以考虑，以便优化吸附效果。

3.3 吸附机制分析

Ca/Fe-CSB-700 在磷酸盐吸附中的表现可以归因于多种机制的协同作用。FTIR 和 XRD 分析表明：

未吸附磷酸盐的 Ca/Fe-CSB-700 表面具有丰富的羟基、羰基和芳香族化合物等负电荷官能团, 这些官能团为磷酸根的吸附提供了基础^[27]。吸附后 FTIR 图谱中出现了磷酸根特征的 P—O 吸收峰, 表明磷酸根离子与生物质炭表面的官能团发生了明显的相互作用, 尤其是在碱性条件下, 磷酸根主要以 HPO_4^{2-} 形式存在, 与表面正电荷产生强烈的静电吸引, 从而增强了磷酸盐的吸附^[28]。此外, Ca/Fe-CSB-700 表面丰富的金属离子 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 为磷酸根提供了离子交换位点, 并通过离子交换或络合作用固定磷酸根离子。表面沉淀作用加上 XRD 结果显示: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶相在热解过程中形成, 这不仅为磷酸根提供了更多的离子交换位点, 还促进了磷酸根的吸附。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形成能够增强磷酸根的固定吸附能力, 这与磷酸盐吸附实验中的高去除率一致。

化学吸附作用也在磷酸盐吸附过程中发挥了重要作用。FTIR 分析表明: 吸附后生物质炭表面的官能团发生了显著变化^[29], 可能通过氢键和金属-磷络合作用进一步稳定磷酸根离子的吸附^[30]。特别是在高 pH 条件下, 磷酸根离子通过化学键与表面官能团结合, 进一步增强了磷酸盐的去除效率^[31]。络合作用和表面沉淀作用也是磷酸盐吸附的重要机制^[32], Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 离子能够与磷酸根离子形成复合物, 促进磷酸盐的沉淀并进一步提高其去除效率。

综合来看, Ca/Fe-CSB-700 对磷酸盐的吸附主要依赖于表面富集的羟基、羰基、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 的静电吸附、离子交换、化学吸附、表面沉淀和络合作用的协同作用, 使磷酸根离子在高效吸附过程中得到稳定固定。

4 结论

本研究表明: 随着热解温度升高, 生物质炭的孔隙结构得到显著优化, 特别是在 700 °C 时, Ca/Fe-CSB 展现出较大的比表面积和有序孔隙结构, 最大吸附量达 $890.836 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显优于未改性生物质炭。Ca/Fe 改性不仅提高了生物质炭的孔隙稳定性, 还引入了新的活性位点, 如 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} , 显著促进了磷酸根的吸附。磷酸根离子的吸附机制主要由静电吸引、离子交换、化学吸附和络合作用协同驱动。在碱性条件下, HPO_4^{2-} 离子的静电吸引作用显著增强, 同时表面丰富的 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 通过离子交换与络合作用进一步提高了磷酸盐的吸附能力。综上, Ca/Fe-CSB-700 通过多机制协同作用展现出优异的磷酸盐吸附性能, 为水体磷污染治理提供了高效的功能材料与理论依据。

5 参考文献

- [1] 刘丛强, 李思亮, 刘学炎, 等. 人类世生物地球化学循环及其科学[J]. 地学前缘, 2024, **31**(1): 455–466.
LIU Congqiang, LI Siliang, LIU Xueyan, *et al.* Biogeochemical cycles in the anthropocene and its significance [J]. *Earth Science Frontiers*, 2024, **31**(1): 455–466.
- [2] ALTAF R, SUN Bo, LU Huijie, *et al.* Removal and recovery of phosphonates from wastewater via adsorption [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, **53**(9): 1032–1058.
- [3] 范福强, 李颖洁, 方栩, 等. 生物炭及其复合材料去除水体石油烃研究进展[J]. 环境科学与技术, 2022, **45**(7): 187–200.
FAN Fuqiang, LI Yingjie, FANG Xu, *et al.* Research advances in removal of petroleum hydrocarbons from water by biochar and its composites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **45**(7): 187–200.
- [4] SAKHIYA A K, ANAND A, KAUSHAL P. Production, activation, and applications of biochar in recent times [J]. *Biochar*, 2020, **2**(3): 253–285.
- [5] ZHANG Ming, SONG Ge, GELARDI D L, *et al.* Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water[J/OL]. *Water Research*, 2020, **186**: 116303[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.watres.2020.116303](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116303).
- [6] XIONG Xinyan, LI Yi, ZHANG Chi. Enhanced phosphorus removal from anoxic water using oxygen-carrying iron-rich biochar: combined roles of adsorption and keystone taxa[J/OL]. *Water Research*, 2024, **266**: 122433[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.watres.2024.122433](https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122433).
- [7] CHEN Ming, LIU Yifan, PAN Junchao, *et al.* Low-cost Ca/Mg co-modified biochar for effective phosphorus recovery: adsorption mechanisms, resourceful utilization, and life cycle assessment[J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **502**: 157993[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.cej.2024.157993](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157993).

- [8] DENG Yu, LI Min, ZHANG Zhan, *et al.* Comparative study on characteristics and mechanism of phosphate adsorption on Mg/Al modified biochar[J/OL]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9**(2): 105079[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.jece.2021.105079](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105079).
- [9] LI Yuexiang, LIU Junliang, LI Shuqi, *et al.* Codcoration of phosphate and iron for improving oxygen evolution reaction of layered Ni(OH)₂/NiOOH [J]. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(7): 4807–4819.
- [10] 毛浩楠, 杨兴, 陆扣萍, 等. 铁改性生物质炭对农田土壤养分及砷、铅有效性的影响[J]. *浙江农林大学学报*, 2024, **41**(6): 1222–1232.
- MAO Haonan, YANG Xing, LU Kouping, *et al.* Effect of iron-modified biochars on soil nutrients and bioavailability of as and Pb [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2024, **41**(6): 1222–1232.
- [11] CHE Naiju, QU Jie, WANG Jiaqi, *et al.* Adsorption of phosphate onto agricultural waste biochars with ferrite/manganese modified-ball-milled treatment and its reuse in saline soil[J/OL]. *Science of the Total Environment*, 2024, **915**: 169841[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2023.169841](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169841).
- [12] BIAN Haohao, SHEN Cheng, LIU Wanpeng, *et al.* An improved method of MgFe-layered double hydroxide/biochar composite synthesis[J/OL]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, **393**: 136186[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.jclepro.2023.136186](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136186).
- [13] FENG Menghan, LI Mengmeng, ZHANG Lisheng, *et al.* Oyster shell modified tobacco straw biochar: efficient phosphate adsorption at wide range of pH values[J/OL]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, **19**(12): 7227[2025-01-10]. DOI: [10.3390/ijerph19127227](https://doi.org/10.3390/ijerph19127227).
- [14] 李振山, 黄瑞寅, 张猛, 等. 镁改性花生壳、水稻秸秆生物炭对磷素的吸附-解吸特征[J/OL]. *青岛农业大学学报(自然科学版)*, 2024-09-23[2025-01-10]. <https://link.cnki.net/urlid/37.1459.N.20240923.1501.002>.
- LI Zhenshan, HUANG Ruiyan, ZHANG Meng, *et al.* Characteristics of phosphorus adsorption-desorption by peanut shells and rice straw biochars modified with Mg[J/OL]. *Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science)*, 2024-09-23[2025-01-10]. <https://link.cnki.net/urlid/37.1459.N.20240923.1501.002>.
- [15] XIAO Quanjin, HE Shan, TAN Yangyi, *et al.* Calcium-decorated biochar modified with phosphorus from wastewater to promote U(VI) removal: adsorption behavior and mechanism[J/OL]. *Separation and Purification Technology*, 2024, **347**: 127680[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.seppur.2024.127680](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127680).
- [16] LIU Zhaoyang, ZHANG Peng, WEI Zixuan, *et al.* Porous Fe-doped graphitized biochar: an innovative approach for co-removing per-/ polyfluoroalkyl substances with different chain lengths from natural waters and wastewater[J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **476**: 146888[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.cej.2023.146888](https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146888).
- [17] WU Baile, WAN Jun, ZHANG Yanyang, *et al.* Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(1): 50–66.
- [18] XIN Hongjuan, YANG Jiao, LU Yuanyuan, *et al.* Potentials of emergent plant residue derived biochar to be alternative carbon-based phosphorus fertilizer by Fe(II)/Fe(III) magnetic modification[J/OL]. *Biochar*, 2024, **6**(1): 15[2025-01-10]. DOI: [10.1007/s42773-024-00300-x](https://doi.org/10.1007/s42773-024-00300-x).
- [19] ZHU Hongwei, YIN Xu, WANG Yi, *et al.* Construction of a cathodic MOF/FeOOH heterojunction for boosted Fe(III) reduction in electro-Fenton processes[J/OL]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **362**: 124770[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.apcatb.2024.124770](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124770).
- [20] IPPOLITO J A, CUI Liqiang, KAMMANN C, *et al.* Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review [J]. *Biochar*, 2020, **2**(4): 421–438.
- [21] YANG Yi, WANG Yinuo, ZHENG Chenyang, *et al.* Lanthanum carbonate grafted ZSM-5 for superior phosphate uptake: investigation of the growth and adsorption mechanism[J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **430**: 133166[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.cej.2021.133166](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133166).
- [22] LIAN Fei, XING Baoshan. Black carbon (biochar) in water/soil environments: molecular structure, sorption, stability, and potential risk [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(23): 13517–13532.
- [23] LIANG Huagen, ZHU Chenxi, JI Shan, *et al.* Magnetic Fe₂O₃/biochar composite prepared in a molten salt medium for antibiotic removal in water [J/OL]. *Biochar*, 2022, **4**(1): 3. DOI: [10.1007/S42773-021-00130-1](https://doi.org/10.1007/S42773-021-00130-1).
- [24] ZHOU Yige, LIU Zehui, SHAN Jinhua, *et al.* Efficient recovery of phosphate from urine using magnesite modified corn

- straw biochar and its potential application as fertilizer[J/OL]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12**(2): 111925[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.jece.2024.111925](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111925).
- [25] TANG Jiayi, MA Yongfei, DENG Zhikang, *et al.* One-pot preparation of layered double oxides-engineered biochar for the sustained removal of tetracycline in water[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2023, **381**: 129119[2025-01-10]. DOI: [10.1016/j.biortech.2023.129119](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129119).
- [26] 陈文洁, 李慧, 贺斌, 等. 共存阴阳离子对针铁矿表面磷固存机制的影响研究[J]. 生态环境学报, 2022, **31**(1): 151–159.
CHEN Wenjie, LI Hui, HE Bin, *et al.* Influence of co-existing anions and cations on phosphate sequestration onto goethite [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2022, **31**(1): 151–159.
- [27] 王晓睿, 刘月敏, 张华胜, 等. 钙改性玉米秸秆生物炭吸附磷酸盐及抑制底泥磷释放的效果[J]. 中国农业气象, 2025, **46**(2): 169–178.
WANG Xiaorui, LIU Yuemin, ZHANG Huasheng, *et al.* Calcium modified corn straw biochar effect on phosphate adsorption and phosphorus release inhibition in sediment [J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2025, **46**(2): 169–178.
- [28] 杨靖, 范议议, 王赛娣, 等. 二维层状双金属氢氧化物在去除磷酸盐中的应用[J]. 化工进展, 2022, **41**(7): 3689–3706.
YANG Jing, FAN Yiyi, WANG Saidi, *et al.* Layered double hydroxide (LDH) for phosphate removal [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, **41**(7): 3689–3706.
- [29] 胡蝶, 李文奇, 张利萍, 等. 废报纸生物质炭的制备及对铜离子的吸附性能[J]. 浙江农林大学学报, 2020, **37**(2): 325–334.
HU Die, LI Wenqi, ZHANG Liping, *et al.* Biochar derived from waste newspapers for removing copper ions from aqueous solution [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2020, **37**(2): 325–334.
- [30] 刘凌言, 陈双荣, 宋雪燕, 等. 生物炭吸附水中磷酸盐的研究进展[J]. 环境工程, 2020, **38**(11): 91–97.
LIU Lingyan, CHEN Shuangrong, SONG Xueyan, *et al.* Research progress in removal of phosphate from water by biochar [J]. *Environmental Engineering*, 2020, **38**(11): 91–97.
- [31] 陈玲珑, 方芳, 张佳玲, 等. 改性污泥质生物炭对污水中氮磷的吸附性能及机理研究[J/OL]. 环境保护科学, 2024-08-19[2025-01-10]. <https://doi.org/10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.202404035>.
CHEN Linglong, FANG Fang, ZHANG Jialing, *et al.* Adsorption performance and mechanism of modified sludge biochar on nitrogen and phosphorus in wastewater [J]. *Environmental Protection Science*, 2024-08-19[2025-01-10]. <https://doi.org/10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.202404035>.
- [32] 史航, 李兵, 郭建忠. 功能化枝状复合吸附材料的制备及吸附 Cr(VI) 的性能[J]. 浙江农林大学学报, 2022, **39**(2): 396–404.
SHI Hang, LI Bing, GUO Jianzhong. Preparation of functional dendritic composite adsorbents and their adsorption properties for Cr(VI) [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2022, **39**(2): 396–404.