

赵健慧, 李欣欣, 李欢, 等. 生物炭基吸附剂去除污水中磷的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(6): 44-51,70.

ZHAO J H, LI X X, LI H, et al. Research progress of biochar-based adsorbents for phosphorus removal in wastewater[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(6): 44-51,70.

## 生物炭基吸附剂去除污水中磷的研究进展

赵健慧<sup>1</sup>, 李欣欣<sup>1</sup>, 李欢<sup>1</sup>, 常晶<sup>1</sup>, 李宁<sup>2</sup>, 王少坡<sup>1,\*</sup>

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

**摘要** 控制水体富营养化的需求和磷矿供应短缺的现状促使人们寻求能够从废水中分离和回收磷的技术。生物炭基吸附剂对污水中的磷具有较高的选择性和去除效率。文章综述了生物炭基吸附剂的制备方法、吸附能力、可再生性以及磷回收应用的研究现状, 梳理总结了生物炭基吸附剂除磷过程的影响因素和作用机理, 提出了通过不同原料复配或改性提高生物炭基材料对磷的吸附选择性、不同吸附位点对不同形态磷的作用机制、考虑磷与新污染物等共存体系的研究展望, 提高其经济性并促进资源回收, 推动生物炭基吸附剂的应用。

**关键词** 生物炭 吸附除磷 再生 作用机制 影响因素

**中图分类号**: X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 1009-0177(2024)06-0044-09

**DOI**: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.06.005

## Research Progress of Biochar-Based Adsorbents for Phosphorus Removal in Wastewater

ZHAO Jianhui<sup>1</sup>, LI Xinxin<sup>1</sup>, LI Huan<sup>1</sup>, CHANG Jing<sup>1</sup>, LI Ning<sup>2</sup>, WANG Shaopo<sup>1,\*</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract** The need of control eutrophication and the short supply of phosphorite urge people to seek technologies for separation and recovery of phosphorus from wastewater. Biochar-based adsorbents exhibit higher removal selectivity and efficiency for phosphorus in wastewater. The preparation methods, adsorption capacity, reclaiming and recovery of phosphorus by biochar-based adsorbents are reviewed. Besides, influence factors and the mechanism of action for phosphorus removal by biochar-based adsorbents are summarized. The research perspectives of improving the adsorption selectivity of biochar-based materials by compounding or modifying raw materials, the mechanism of different adsorption sites for different forms of phosphorus, considering the coexistence of phosphorus and emerging contaminants, are proposed. The economy of biochar-based adsorbents should be improved and resource recovery should be facilitated to promote the application of biochar-based adsorbents.

**Keywords** biochar adsorption dephosphorization reclamation mechanism of action influence factor

磷是生物生长必不可少且不可替代的营养元素。自然界的磷矿石资源是不可再生的, 预计将在未来 30~300 年内消耗殆尽, 急需寻求“第二磷

矿”<sup>[1]</sup>。污水中含有大量的磷元素, 含磷污水的不达标排放会造成水体富营养化, 将污水中的磷回收利用是实现磷资源可持续发展的有效策略, 已成为国际研究的热点。寻求一种可持续的方法实现污水中磷回收和再利用, 成为解决磷资源短缺的重要途径。

常见的磷回收方法包括化学沉淀法和吸附法<sup>[2]</sup>。其中吸附法操作简单、稳定性好, 具有较大应用潜力。吸附剂在磷回收过程中发挥关键作用。

[收稿日期] 2023-03-25

[基金项目] 天津市教委科研项目(2019KJ111); 保定市“揭榜挂帅”项目(2022创208)

[作者简介] 赵健慧(1991—), 女, 博士, 研究方向为污水资源化, E-mail: hit\_zjh@163.com。

[通信作者] 王少坡(1975—), 男, 教授, 研究方向为污水生物处理, E-mail: wsp@tcu.edu.cn。

在众多吸附剂中,生物炭基吸附剂具有来源广泛、造价低廉、可再生的优点,同时可实现废弃物资源化利用,成为国内外研究热点<sup>[3-8]</sup>。目前,生物炭基吸附剂用于重金属<sup>[3]</sup>、砷元素<sup>[4]</sup>、染料<sup>[5]</sup>等有机污染物去除已有综述报道<sup>[6-8]</sup>。然而,关于生物炭基吸附剂去除水中磷酸盐的效能和机制鲜有总结报道。本文从生物炭基吸附剂的制备方法、理化性质、除磷效果等方面总结了当前研究进展,详细阐述了生物炭基吸附剂的除磷机理和影响因素,并提出了未来的研究方向,以期生物炭基吸附剂在磷回收中的应用提供理论基础。

## 1 生物炭基吸附剂的制备与性质

### 1.1 生物炭的制备与性质

生物炭是生物质在无氧或缺氧条件下热解获得的高含碳固体产物,具有芳香化结构和含氧官能团(羧基、酚/氢醌类物质),同时又富含矿物质元素,如K、Ca、Mg、Fe等<sup>[9]</sup>,孔隙结构丰富、比表面积大。生物炭特有的理化特性使其可以与水中污染物通过络合和离子交换发生表面吸附并形成沉淀,对多种污染物均具有较强的吸附去除能力。

生物炭的制备原料较广泛,主要包括木材、农产品加工过程以及生活中产生的废弃物等<sup>[10]</sup>。不同原材料和热解方式下制备生物炭的性质存在明显差异。Peng等<sup>[11]</sup>将玉米秸秆、杏仁壳和奶牛粪3种原材料在500℃下热解2h,分别制得玉米秸秆生物炭、杏仁壳生物炭、牛粪生物炭,所得生物炭的比表面积(149.7、19.1、23.9 m<sup>2</sup>/g)、平均孔径(3.58、7.16、9.67 nm)、表面电位(pH值为6.0时,Zeta电位为-19.8~-6.8 mV)和官能团差异较大,对磷酸根离子的饱和吸附量分别为9.9、7.1、14.8 mg/g。Dai等<sup>[12]</sup>在不同温度下热解蟹壳制备出不同结构的富钙生物炭,在热解温度为300~600℃和700~900℃下分别制备了方解石基和石灰基生物炭,生物炭的比表面积随温度升高先增大后减小,800℃下制备的石灰基生物炭比表面积达最大值(81.57 m<sup>2</sup>/g),石灰基生物炭对沼气废液中磷酸盐的去除效率比方解石基生物炭提高1~2倍。Marshall等<sup>[13]</sup>在不同温度下热解葡萄藤废弃物制备生物炭,在富含Ca<sup>2+</sup>的磷酸盐溶液中回收磷,磷酸盐以CaHPO<sub>3</sub>的形式吸附在生物炭表面。在一定温度范

围内,热解温度越高,生物炭的比表面积越大,当热解温度从400℃升高至700℃时,生物炭的比表面积从283 m<sup>2</sup>/g增加为566 m<sup>2</sup>/g,对磷酸盐的吸附容量从16.9 mg/g提高至37.5 mg/g。

### 1.2 改性生物炭的制备与性质

生物炭表面通常带负电且缺乏特异性官能团,与阴离子的交换量不足。通过改性提高生物炭对磷酸盐的吸附能力引起较多关注。生物炭基吸附剂的改性方法包括浸渍、共沉淀、水热合成等<sup>[14]</sup>。生物炭改性后可形成纳米复合材料,如石墨烯/麦秆生物炭<sup>[15]</sup>、负载纳米零价铁的柳树废弃物生物炭<sup>[16]</sup>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>改性的锯屑生物炭<sup>[17]</sup>。改性生物炭基吸附剂具有较大的比表面积和发达的孔隙结构,富含大量的含氧官能团,可以有效吸附水中的污染物,降低其引发的环境风险。

生物炭通过表面金属改性如负载La、Fe和Al<sup>[7,18]</sup>,提高表面活性位点数量,增强生物炭对磷酸盐的吸附能力。同时,磁性生物炭以生物炭为载体,解决了水体中磷酸盐难以资源化回收利用的问题。Li等<sup>[19]</sup>利用浸渍-共沉淀法制备了La改性的污泥生物炭,改性生物炭对磷的饱和吸附量达93.91 mg/g。Peng等<sup>[11]</sup>将3种材料高温500℃热解的生物炭浸渍于AlCl<sub>3</sub>和FeCl<sub>3</sub>溶液中,应用响应面法优化Fe-Al改性氧化物生物炭的制备条件,制得3种改性生物炭(MS、MA、MM)的比表面积分别为258.6、137.2、227.8 m<sup>2</sup>/g。同样,邓延慧等<sup>[20]</sup>的研究表明,经HCl+FeCl<sub>3</sub>改性的污泥生物炭对水中总磷的去除率比改性前提高了42.4%。此外,Ajmal等<sup>[21]</sup>通过共沉淀法利用Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>对农业废弃物生物物质(木材和稻壳)进行改性,尽管磁性生物炭的比表面积略有降低,但活性位点显著增多,对磷酸根离子的吸附量(25~28 mg/g)几乎是未改性生物炭(12~15 mg/g)的两倍。

## 2 生物炭基吸附剂的除磷效果与再生利用

### 2.1 吸附容量和动力学研究

生物炭通常具有较大的比表面积和发达的孔隙结构,被广泛用于吸附去除各种污染物,而生物炭的大多数官能团是带负电荷的,对磷酸盐等阴离子的吸附容量相对较低<sup>[22]</sup>。因此,Xu等<sup>[23]</sup>通过引入矿物、金属或阳离子表面活性剂提高改性生物炭的除磷效率。

目前,已报道的改性生物炭基吸附剂通过负载金属元素增加磷酸盐的吸附点位<sup>[24]</sup>,从而提高生物炭对磷酸盐的吸附容量。改性物质的种类和浓度、生物炭的热解参数和原料种类(农业废弃物、污泥等)对改性生物炭的吸附性能有较大影响,相关研究结果如表1所示。例如,易蔓等<sup>[25]</sup>探究了Ca/Mg负载沼渣生物炭的饱和吸附量,在反应温度为303 K、溶液pH值为9.0时改性生物炭的饱和吸附量为76.9 mg/g,是改性前的30.1倍。李安玉等<sup>[26]</sup>发现400℃下碳化3.0 h制备的载镁木薯秆基生物炭活性较高,对氨氮和磷的饱和吸附量分别为43.48 mg/g和96.00 mg/g。同样,Xu等<sup>[27]</sup>发现La/生物炭质量比为12.1%、热解温度为491℃、维持时间为67 min时,La改性木质纤维素生物炭对磷的吸附容量高达36.1 mg/g,在较广的pH值范围内(3~12)

均有较强的吸附能力。此外,Peng等<sup>[11]</sup>、Feng等<sup>[28]</sup>和Yang等<sup>[29]</sup>利用FeCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub>混合液、CeCl<sub>3</sub>溶液、ZnCl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>混合液浸渍的玉米秸秆热解制备生物炭,3种改性生物炭对磷的饱和吸附量差异较大,分别为14.8、25.4、152.1 mg/g。

如表1所示,多数生物炭基吸附剂的制备温度为400~600℃<sup>[26-33]</sup>,改性方法多为浸渍改性或与金属离子共热解,改性物质多为Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>。大多生物炭基吸附剂对磷的吸附等温线模型符合Langmuir模型,说明磷酸根在吸附剂表面表现为单分子层吸附。生物炭基吸附剂对磷去除的动力学过程大多符合准二级动力学模型,表明吸附过程为化学吸附。此外,少数过程符合Elovich经验方程,说明吸附过程属于非均相扩散过程,吸附反应前后活化能变化较大。

表1 不同生物炭基吸附剂的制备条件、吸附容量及等温线和动力学拟合结果

Tab. 1 Preparation Conditions, Adsorption Capacity and Isotherm and Kinetic Fitting Results of Different Biochar-Based Adsorbents

生物质	制备温度/℃	改性方法	饱和吸附量(以P计)/ (mg·g <sup>-1</sup> )	等温线模型	动力学模型	参考文献
玉米秸秆	500	Fe <sup>3+</sup> /Al <sup>3+</sup> 浸渍	14.8	Langmuir	准二级	[11]
造纸厂污泥	800	无	10.4	Langmuir	准二级	[18]
沼渣	750	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup> 浸渍	76.9	Freundlich	准二级	[25]
木薯秸秆	400	Mg <sup>2+</sup> 浸渍	96.0	Freundlich	准二级	[26]
香蒲	500	La <sup>3+</sup> 浸渍	36.1	Langmuir	准二级	[27]
玉米秸秆	300	Ce <sup>2+</sup> 浸渍	25.4	Langmuir	准二级	[28]
玉米秸秆	600	Zn <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup> 热解	152.1	Langmuir	Elovich	[29]
熊猫粪便	600	零价锌	154.3	Langmuir	准二级	[30]
烟秆	400	无	583.5	Langmuir	无	[31]
猪粪	500	Mg <sup>2+</sup> 浸渍	231.3	Langmuir	准二级	[32]
香菇草	500	Mg <sup>2+</sup> 浸渍	255.9	Langmuir/Freundlich	准二级	[33]

## 2.2 吸附剂再生性能与磷回收利用

除对磷酸盐的吸附容量外,吸附剂解吸再利用可以提高其经济性,重复利用性能是生物炭基吸附剂能够推广应用的一项重要指标。生物炭基吸附剂常用无机脱附液再生,碱脱附液包括NaOH、KOH和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等,酸脱附液包括HCl和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等,其物质的量浓度一般在0.5~3.0 mol/L<sup>[34]</sup>。脱附过程通常运用化学浸出方法,使吸附形成的化学键断开,如NaOH溶液能够溶出Fe-P和Al-P中的磷,HCl可溶出Ca-P和Mg-P中的磷。

研究者们主要关注生物炭基吸附剂的可再生能力和磷回收性能,溶液的酸碱性和共存物质影响磷酸盐回收率。Marshall等<sup>[13]</sup>通过调节溶液酸碱碱性实现磷酸盐回收,葡萄藤生物炭在pH值为5的条件下磷酸盐回收率为30.0%,在pH值为4条件下回收率高达97.0%;当水中共存磷酸根和Ca<sup>2+</sup>时,与传统的磷酸盐沉淀法相比,葡萄藤生物炭从水中回收磷酸钙的含量显著提高。Peng等<sup>[11]</sup>表明,Fe/Al(水合)氧化物改性生物炭经3次吸附-解吸循环后对磷的去除率下降较小,降低了5.1%~5.7%;经过

多次分离和重复使用后,改性生物炭对磷的去除效率仍保持在 70%~80%,具有良好的重复利用性和稳定性。Xu 等<sup>[27]</sup>制备的 La 改性木质纤维素生物炭具有优越的重复使用性,利用 NaOH(质量分数为 15%)和 NaCl(质量分数为 5%)混合溶液进行解析,解吸效率高达 92.3%,循环使用 5 次后的吸附容量仍保持初始容量的 85.0%。易蔓等<sup>[25]</sup>用 0.1 mol/L HCl 作为解吸溶液,Ca-Mg 复合改性沼渣生物炭的解吸量为 5.96 mg/g,大于植物生长所需的磷量(14~50 mg/kg),经过 5 次连续循环后,磷去除率仍高于 50.0%。综上可知,生物炭基吸附剂具有良好的循环再生性能,是环境友好型吸附材料。

磷回收后主要用于农田缓释肥或土壤改良剂,所释放的磷元素可促进农作物生长<sup>[2,35]</sup>。研究<sup>[36]</sup>表明,改性生物炭表面官能团活性的增强提高了生物炭的吸附能力,促进了生物炭与土壤、植物营养元素和污染物的相互结合,降低了污染物的环境风险。Yu 等<sup>[37]</sup>将玉米秸秆生物炭吸附工艺与藻菌共生系统耦合回收废水中的营养物质,总氮和总磷的回收率高达 95.0%和 96.0%,富含营养元素的生物炭有望用作产生沼气的原料或作物肥料,产生经济效益。Wang 等<sup>[36]</sup>发现,煤矸石改性油菜秆生物炭可去除废水中的磷酸盐,吸附磷酸盐后的改性生物炭可用作缓释肥料,促进种子发芽和生长,该研究为水中磷回收和固体废弃物资源化利用提供新途径。Photiou 等<sup>[38]</sup>发现海草生物炭因呈管状结构具有较高的比表面积,海草吸附剂与实际废水作用 24 h,对磷酸盐和 COD<sub>Cr</sub> 均有较高的吸附容量,磷酸盐质量浓度从 46.4 mg/L 降至 0.67 mg/L, COD<sub>Cr</sub> 从 281.3 降至 200.7 mg/L,表明海草生物炭对磷酸盐具有超高选择性,吸附磷酸盐后的生物炭可以用作低成本肥料或土壤改良剂。Li 等<sup>[39]</sup>利用 Fe 改性玉米秸秆生物炭(Fe-BC)吸附沼液中的氮、磷,获得最大吸附容量分别为 11.68、26.14 mg/g,微生物有利于生物炭中氮、磷的解吸,在 21 d 的解吸期内,Fe-BC 上吸附的氮和磷分别有 9.9%和 9.8%解吸到土壤中,可作为一种缓释肥料。

### 3 溶液 pH 和共存物质的影响

生物炭基吸附剂去除磷酸盐受环境条件影响较大,如溶液 pH、共存阴离子和有机物等<sup>[40-41]</sup>,这些因素对不同生物炭的影响具有一定差异性。

#### 3.1 溶液 pH 的影响

溶液 pH 是影响吸附过程的重要因素,不同 pH 区间范围内磷酸盐存在形态不同,pH 值在 2.12~7.21 磷酸盐主要以  $H_2PO_4^-$  形式存在,pH 值在 7.21~12.31 主要以  $HPO_4^{2-}$  的形式存在, $HPO_4^{2-}$  比  $H_2PO_4^-$  具有更高的吸附能,更难被吸附,因此随着溶液 pH 的增加,吸附容量会降低。另外,pH 也决定了吸附材料表面所带电荷,而材料表面的带电性对吸附性能影响较大。同时,溶液 pH 的升高会引起材料本身的质子化和脱质子化程度的变化,从而影响吸附效果。通过改性后增加特异性吸附点位或改变溶液环境 pH,从而促进吸附过程。而研究表明,改性后的生物炭基吸附剂对于 pH 的最佳范围较为广泛。Liu 等<sup>[42]</sup>发现钙基生物炭对水溶液(pH 值为 1.0~13.0)中磷有较好的去除效果,最大吸附量达 197.0 mg/g。易蔓等<sup>[25]</sup>发现碱性条件(pH 值为 9.00)有利于改性沼渣生物炭吸附水中磷酸盐,最大吸附量为 76.9 mg/g。Zhang 等<sup>[43]</sup>在 pH 值为 2~10,采用 Mg-Al 层状双金属氧化物改性生物炭吸附磷酸盐,反应 5 min 时磷酸盐去除率均保持在 92.0%以上。Li 等<sup>[19]</sup>制备的 La 改性生物炭在溶液 pH 值在 3.0~6.0 时表现出较高的吸附能力,对共存的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸氢盐和柠檬酸盐吸附性不强。Eduah 等<sup>[44]</sup>研究了在 300 °C 和 650 °C 下热解的可可豆壳、玉米芯、稻壳和棕榈仁壳生物炭对磷酸盐的吸附机理,最大磷酸盐吸附平衡的 pH 因生物炭类型而异,在 pH 值为 2.6~4.8 时更易达到最大吸附容量,磷酸盐吸附量与平衡 pH 值(2.8~9.6)呈负相关。Ashkuzzaman 等<sup>[45]</sup>采用乳制品处理污泥制备生物炭,发现其对磷的吸附容量(6.4~7.3 mg/g)比混合污泥生物炭(3.2~4.8 mg/g)更高,初始溶液 pH 值为 3~7 时磷的去除效果较好,当 pH 值>7 时去除效果变差。

#### 3.2 共存阴离子和天然有机物的影响

在实际应用中,废水中存在多种共存离子和有机污染物,随着 pH 升高,溶液中  $OH^-$  含量随之增加,可能与磷酸盐形成竞争吸附位点导致吸附性能下降,影响吸附反应过程。Cheng 等<sup>[46]</sup>发现, $SO_4^{2-}$  可与磷酸盐产生协同作用,在一定程度上增强了磷酸盐的吸附能力。与其他材料相比,大多数生物炭复合材料在吸附铵和磷酸盐时受到其他常见离子的

影响,这些离子可能与铵和磷酸盐竞争吸附位点。而紫茎泽兰生物炭(EBC)吸附磷酸盐时受共存离子的影响较小,这是因为EBC比普通生物炭含有更多的金属元素(Al、Ca、Cu、Fe和Mg等金属元素),可以起到缓冲作用。Nakarmi等<sup>[47]</sup>研究不同共存阴离子和离子强度对磷酸盐吸附的影响,即 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子对磷酸盐的去除影响表明, $\text{Cl}^-$ 对磷酸盐吸附的抑制作用很小,吸附量从77.92 mg/g降低至72.92 mg/g,而 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子表现出相对较高的抑制作用,吸附量分别减少至66.60 mg/g和64.60 mg/g。 $\text{CO}_3^{2-}$ 表现出相对较强的抑制作用,将磷酸盐吸附量降低到61.94 mg/g,原因可能是共存阴离子与磷酸根存在竞争反应。Wang等<sup>[36]</sup>发现,水中常见阴离子对除磷的影响强度分别为 $\text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。随着离子种类和离子强度的增加,煤矸石改性生物炭对水中磷酸盐的吸附能力略有下降,但降低效果不明显。共存离子对磷吸附的影响有限,原因是磷酸盐对CG-OR700表面的结合能力较强。其他阴离子共存时无明显竞争吸附,说明CG-OR700生物炭可应用于实际水中除磷。

天然有机物在实际水体中普遍存在,天然有机物表面官能团可能与磷酸盐竞争吸附位点,对生物炭吸附磷酸盐存在抑制作用。例如,王光泽等<sup>[48]</sup>研究了铈改性水葫芦生物炭(Ce-BC)对磷酸盐的吸附特性,发现共存腐植酸(HA)质量浓度为20 mg/L时,其干扰效果可以忽略不计,当质量浓度增加至100 mg/L时抑制作用显著,通过阻塞Ce-BC表面吸附位点使正电荷密度降低,去除率下降至对照组的89.3%。然而,通过对生物炭进行改性可实现对磷酸盐特异性吸附,减小天然有机物的干扰作用。Luo等<sup>[49]</sup>制备了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末改性的树叶生物炭(Mg-SLBC), $\text{MgO}$ 和碳网之间的高度结合使 $\text{MgO}$ 的活性晶面如(110)和(200)暴露出来,导致Mg-SLBC中电子的不平衡分布,通过内层配位作用实现对磷酸盐的特异性吸附,研究发现Mg-SLBC对磷酸盐的吸附不受HA的影响,同时也不受 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 阴离子的干扰。同样,陆瀚兴等<sup>[50]</sup>利用共沉淀法制得新型水合氧化锆改性污泥生物炭(SBC-Zr)并研究了其对磷酸盐的吸附行为,发现共存HA对磷酸盐吸附没有显著的抑制作用,这是因为SBC-Zr通过静电吸引和磷酸盐取代表面羟基基团形成内层配合

物,实现磷酸盐的选择性去除。

#### 4 生物炭基吸附剂对磷酸盐的吸附机制

如图1所示,生物炭基吸附剂从水中回收磷存在几种主要机制:具有弱化学键的静电吸引和络合作用,以及具有强化学键的离子交换或表面沉淀。受生物炭原料、制备条件的影响,生物炭表面官能团不同,吸附磷酸盐通常存在多种吸附机制<sup>[4,51]</sup>。

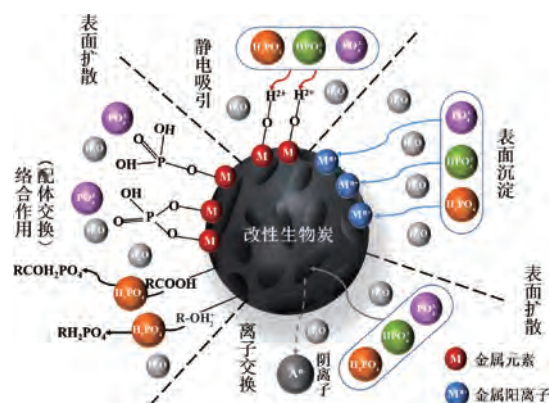


图1 生物炭基吸附剂对磷酸盐的吸附机制

Fig. 1 Mechanism of Biochar-Based Adsorbents on Phosphate Adsorption

静电吸附主要通过异性电荷相互吸引,将污染物吸附在生物炭上。易蔓等<sup>[25]</sup>在反应初始,由于静电作用 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 和质子化阳离子 $\text{MgOH}^+$ 相吸附,随着反应继续进行,磷酸根通过生物炭基吸附剂表面孔隙或间隙,经过颗粒内扩散和膜扩散过程进一步进入生物炭基质内,形成颗粒内复合,并与 $\text{MgO}$ 发生沉淀反应,形成 $\text{MgH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 晶体。Li等<sup>[19]</sup>制备的La改性生物炭通过静电引力以内球络合的形式吸附磷酸盐。Ajmal等<sup>[21]</sup>研究的磁改性生物炭通过静电吸引、表面沉淀和配体交换的综合作用实现 $\text{PO}_4^{3-}$ 的吸附去除,而在未改性生物炭存在下,静电吸引途径占主导地位。

络合作用指生物炭基吸附剂表面的 $-\text{OH}$ 与 $\text{PO}_4^{3-}$ 中未质子化的氧原子之间通过配体交换去除正磷酸盐,在磷酸盐的吸附机制中常与表面沉淀同时起作用。通过络合作用对磷酸盐的吸附与内球配合物的形成有关,这种络合作用导致磷酸盐离子与生物炭的结合比离子交换更强<sup>[52]</sup>。改性后 $-\text{OH}$ 等含氧官能团的增加加强了表面络合作用,使磷酸盐的吸附量增加同时增大的比表面积提升了磷酸盐的吸附容量。

离子交换是指吸附质离子由于静电引力聚集到吸附剂表面的带电点上,并置换出带电点上原有的离子,吸附剂表面所带电荷越多越容易吸附,电荷相同的离子其水合半径越小越易被吸附。离子交换主要发生在层状双氢氧化物(LDHs)改性的生物炭中<sup>[51]</sup>,离子交换通常与外球络合有关,磷酸盐可以从生物炭表面回收。

表面沉淀利用生物炭基吸附剂表面的金属阳离子与水溶液中的磷酸盐通过氢键发生表面沉积或化学反应<sup>[43,51]</sup>。比如在吸附剂表面上, $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 发生化学反应生成 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , $\text{Al}^{3+}$ 与 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 生成 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 。He等<sup>[53]</sup>通过添加金属镁和蛋壳对烟梗生物炭进行改性,提高其对磷酸盐的吸附性能,改性生物炭对磷酸盐的吸附速率主要受化学吸附影响,这涉及生物炭和磷酸盐之间的电子交换以及新化合物的形成,化学吸附主要是Mg、Ca与磷酸盐在生物炭上的沉淀反应固定磷,如 $\text{Ca}^{2+}$ 与磷反应生成 $\text{CaHPO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 化学沉淀。

## 5 结论与展望

生物炭作为可回收利用的吸附材料,在水污染治理和磷循环中具有巨大的应用潜力,通过优化生物炭基吸附剂性质提高除磷效果,对不同可回收改性生物炭的可行有效方法及基本的除磷机理进行了梳理总结。目前,运用改性生物炭吸附磷酸盐及回收的研究已取得一定进展,但仍存在尚未解决的问题需要在未来研究中予以考虑:

(1)制备原料种类和制备工艺方法优化选择不同,生物炭基吸附剂性能有所差异,深入考虑不同原料复配并进行优化,通过改性增加特异性活性点位,开发对磷具有高选择性吸附的生物炭基功能材料;

(2)生物炭改性前后成型及理化性质不尽相同,不同吸附位点对不同形态磷的作用机制可能不同,且不同位点之间可能存在协同效应,需根据原位检测结果结合理论计算的吸附作用能,深入解析生物炭基吸附剂表面位点对磷的作用机理;

(3)未来需关注生物炭应用的经济可行性,需要制定减少生物炭损失和应用成本并提高其使用效率的策略,选择较优生物炭改性方法,提高生物炭发展的可持续性;

(4)明确生物炭与资源回收的关系,并将吸附磷达饱和的生物炭作为缓释磷肥重复利用,对

于开发生物炭在废水修复中的应用具有重要意义;

(5)生物炭基材料在磷与新污染物等物质共存体系中的吸附研究相对较少,建议探究生物炭对不同污染物的竞争吸附及作用机理,明确在实际污水处理中的应用潜力,推动其规模化应用。

## 参考文献

- [1] VIEIRA B, COELHO L H G, DE J T A. Phosphate sorption in shellfish shell (*Venerupis pulestra*) substrates: Development of green and low-cost technology for tertiary treatment of effluents [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2019, 145(2). DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001489.
- [2] BACELO H, PINTOR A, SANTOS S, et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122566. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122566.
- [3] YANG H L, YE S J, ZENG Z T, et al. Utilization of biochar for resource recovery from water: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125502. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125502.
- [4] 蒲生彦, 贺玲玲, 刘世宾. 生物炭复合材料在废水处理中的应用研究进展 [J]. *工业水处理*, 2019, 39(9): 1-7. PU S Y, HE L L, LIU S B. Review on the preparation of biochar composites and its applications in wastewater treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(9): 1-7.
- [5] YANG F X, ZHANG C S, RONG H W, et al. Research progress and application prospect of anaerobic biological phosphorus removal [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 103(5): 2133-2139.
- [6] XIAO X, CHEN B L, CHEN Z M, et al. Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: A critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(9): 5027-5047.
- [7] WANG J L, WANG S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 227: 1002-1022. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.282.
- [8] WU B L, WAN J, ZHANG Y Y, et al. Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: Process fundamentals and removal mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 54(1): 50-66.
- [9] KAMBO H S, DUTTA A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 359-378. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.050.
- [10] DAI Y J, WANG W S, LU L, et al. Utilization of biochar for the

- removal of nitrogen and phosphorus [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120573. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120573.
- [11] PENG Y T, SUN Y Q, SUN R Z, et al. Optimizing the synthesis of Fe/Al (hydr) oxides-biochars to maximize phosphate removal via response surface model [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 237: 117770. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117770.
- [12] DAI L C, TAN F R, LI H, et al. Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 198: 70 - 74. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.04.057.
- [13] MARSHALL J A, MORTON B J, MUHLACK R, et al. Recovery of phosphate from calcium-containing aqueous solution resulting from biochar-induced calcium phosphate precipitation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 165: 27-35. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.042.
- [14] AMBIKA S, KUMAR M, PISHARODY L, et al. Modified biochar as a green adsorbent for removal of hexavalent chromium from various environmental matrices: Mechanisms, methods, and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022: 135716. DOI:10.1016/j.cej.2022.135716.
- [15] TANG J C, LÜ H H, GONG Y Y, et al. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 355 - 363. DOI:10.1016/j.biortech.2015.07.047.
- [16] ZHU Y E, LI H, ZHANG G X, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by different surface-modified biochars: Acid washing, nanoscale zero-valent iron and ferric iron loading [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 142 - 150. DOI:10.1016/j.biortech.2018.04.004.
- [17] BHUSHAN B, GUPTA V, KOTNALA S. Development of magnetic-biochar nano-composite: Assessment of its physico-chemical properties [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 26: 3271-3274. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.911.
- [18] YU J, LI X D, WU M, et al. Synergistic role of inherent calcium and iron minerals in paper mill sludge biochar for phosphate adsorption [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 834: 155193. DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.155193.
- [19] LI J, LI B, HUANG H M, et al. Investigation into lanthanum-coated biochar obtained from urban dewatered sewage sludge for enhanced phosphate adsorption [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136839. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136839.
- [20] 邓延慧, 崔敏华, 陈昊, 等. 污泥基生物炭吸附二级出水中氮、磷效能研究 [J]. *环境科技*, 2020, 33(4): 18-23.  
DENG Y H, CUI M H, CHEN H, et al. Study on the adsorption performance of nitrogen and phosphorus from secondary effluent by sludge based biochar [J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 33(4): 18-23.
- [21] AJMAL Z, MUHMOOD A, DONG R J, et al. Probing the efficiency of magnetically modified biomass-derived biochar for effective phosphate removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 253: 109730. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109730.
- [22] 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.
- [23] XU X, GAO B, JIN B, et al. Removal of anionic pollutants from liquids by biomass materials: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 565 - 595. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.12.101.
- [24] JUNG K W, KIM K, JEONG T U, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and phosphate adsorption capability of biochar derived from waste-marine macroalgae ( *undaria pinnatifida* roots ) [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 1024-1028. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.10.016.
- [25] 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 (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 (3): 1318-1327.
- [26] 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.
- [27] XU Q Y, CHEN Z B, WU Z S, et al. Novel lanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121600. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121600.
- [28] FENG Y F, LU H Y, LIU Y, et al. Nano-cerium oxide functionalized biochar for phosphate retention: Preparation, optimization and rice paddy application [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 816 - 825. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.107.
- [29] YANG F, ZHANG S S, SUN Y Q, et al. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 665-673. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.047.
- [30] WANG M J, HU S K, WANG Q G, et al. Enhanced nitrogen and phosphorus adsorption performance and stabilization by novel panda manure biochar modified by CMC stabilized nZnVZ composite in aqueous solution: Mechanisms and application potential [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 291:

125221. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125221.
- [31] 张军, 周丹丹, 常兆峰, 等. 苯多羧酸分子标志物对生物炭吸附磷行为的表征[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 382-389.
- ZHANG J, ZHOU D D, CHANG Z F, et al. Characterization of phosphorus adsorption behaviors by biochar with benzene polycarboxylic acid molecular biomarkers [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(2): 382-389.
- [32] NARDIS B O, FRANCA J R, CARNEIRO J S D S, et al. Production of engineered-biochar under different pyrolysis conditions for phosphorus removal from aqueous solution [J]. Science of the Total Environment, 2022, 816: 151559. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151559.
- [33] FU X X, WANG P, WU J D, et al. Hydrocotyle vulgaris derived novel biochar beads for phosphorus removal: Static and dynamic adsorption assessment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(4): 108177. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108177.
- [34] LIAO Y, JIANG L, CAO X, et al. Efficient removal mechanism and microbial characteristics of tidal flow constructed wetland based on in-situ biochar regeneration (BR-TFCW) for rural gray water[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134185. DOI: 10.1016/j.cej.2021.134185.
- [35] 易鹏, 吴国娟, 段文焱, 等. 生物炭的改性和老化及环境效应的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(3): 3037-3043.
- YI P, WU G J, DUAN W Y, et al. Research progress on modification and aging of biochar and its environmental implications [J]. Materials Reports, 2020, 34(3): 3037-3043.
- [36] WANG B, MA Y, LI X, et al. Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer [J]. Science of the Total Environment, 2021, 758: 143664. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143664.
- [37] YU J J, HU H C, WU X D, et al. Coupling of biochar-mediated adsorption and algal-bacterial system to enhance nutrients recovery from swine wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2020, 701: 134935. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134935.
- [38] PHOTIOU P, KOUTSOKERAS L, CONSTANTINIDES G, et al. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using thermally treated seagrass residues of *Posidonia oceanica* [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278: 123294. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123294.
- [39] LI B T, JING F, HU Z Q, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by Fe-modified biochar [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2021, 25(4): 101213. DOI: 10.1016/J.JSCS.2021.101213.
- [40] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展 [J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1503-1513.
- SUN J C, ZHOU D D, WANG W, et al. Research progress on modification of biochar and its adsorption and degradation behavior [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(5): 1503-1513.
- [41] GHODSZAD L, REYHANITABAR A, MAGHSOUDI M R, et al. Biochar affects the fate of phosphorus in soil and water: A critical review [J]. Chemosphere, 2021, 283: 131176. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131176.
- [42] LIU X N, SHEN F, SMITH R L, et al. Black liquor-derived calcium-activated biochar for recovery of phosphate from aqueous solutions [J]. Bioresource Technology, 2019, 294: 122198. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122198.
- [43] ZHANG Z R, YAN L G, YU H Q, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies [J]. Bioresource Technology, 2019, 284: 65-71. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.03.113.
- [44] EDUAH J O, NARTEY E K, ABEKOE M K, et al. Mechanism of orthophosphate ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) adsorption onto different biochars [J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 17: 100572. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100572.
- [45] ASHEKUZZAMAN S M, KWAPINSKA M, LEAHY J J, et al. Novel use of dairy processing sludge derived pyrogenic char (DPS-PC) to remove phosphorus in discharge effluents [J]. Waste and Biomass Valorization, 2020, 11(4): 1453-1465.
- [46] CHENG N, WANG B, FENG Q W, et al. Co-adsorption performance and mechanism of nitrogen and phosphorus onto eupatorium adenophorum biochar in water [J]. Bioresource Technology, 2021, 340: 125696. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125696.
- [47] NAKARMI A, BOURDO S E, RUHL L, et al. Benign zinc oxide betaine-modified biochar nanocomposites for phosphate removal from aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 272: 111048. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111048.
- [48] 王光泽, 曾薇, 李帅帅. 铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性 [J]. 环境科学, 2021, 42(10): 4815-4825.
- WANG G Z, ZENG W, LI S S. Adsorption characteristics of phosphate on cerium modified water hyacinth biochar [J]. Environmental Science, 2021, 42(10): 4815-4825.
- [49] LUO H Y, WAN Y, CAI Y H, et al. Enhanced phosphate adsorption by Mg-stirred leaf biochar in a complex water matrix via active MgO facet exposure [J]. ACS ES&T Engineering, 2022, 2(12): 2254-2265.
- [50] 陆瀚兴, 李明, 骆华勇, 等. 水合氧化锆改性污泥生物炭对磷酸盐的吸附特性研究 [J]. 水处理技术, 2022, 48(4): 65-70.

(下转第70页)



- ultrafiltration-nanofiltration in a pilot study for Tai Lake water treatment[J]. *Water Environment Research*, 2019, 92: 579–587. DOI: 10.1002/wer.1247.
- [ 3 ] XU H C, CAI H Y, YU G H, et al. Insights into extracellular polymeric substances of cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* using fractionation procedure and parallel factor analysis [J]. *Water Research*, 2013, 47(6): 19. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.019.
- [ 4 ] 梁思宸. 南方某市某区二次供水系统现状特征解析及水质优化措施研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.  
LIANG S C. Analysis of the current situation and characteristics of secondary water supply system in a district of a city in the south of China study on water quality optimization measures [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [ 5 ] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.  
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [ 6 ] 陈方, 张晓燕, 黄平捷, 等. 饮用水有机污染物的三维荧光光谱检测与分析方法[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2016, 42(3): 368–377.  
CHEN F, ZHANG X Y, HUANG P J, et al. Detection and analysis of organic contaminant in potable water based on three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *Journal of Zhejiang University(Agriculture and Life Sciences)*, 2016, 42(3): 368–377.
- [ 7 ] 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 等. 太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义[J]. *环境科学*, 2018, 39(5): 2056–2066.  
LŪ W W, YAO X, ZHANG B H, et al. Fluorescent characteristics and environmental significance of particulate organic matter in Lake Taihu, China [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(5): 2056–2066.
- [ 8 ] 韩芸, 周学瑾, 彭党聪, 等. 氯消毒对城市污水中 DOM 的三维荧光特性影响[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(7): 2226–2230.  
HAN Y, ZHOU X J, PENG D C, et al. Effect of chlorination disinfection on three-dimension fluorescence characteristic of DOM in secondary effluent[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(7): 2226–2230.
- [ 9 ] ZHANG D, CHU W H, YU Y, et al. Occurrence and stability of chlorophenylacetoneitriles: A new class of nitrogenous aromatic DBPs in chlorinated and chloraminated drinking waters [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(6): 394–399.
- [ 10 ] HUA L C, LIN J L, SYUE M Y, et al. Optical properties of algogenic organic matter within the growth period of *Chlorella* sp. and predicting their disinfection by-product formation [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 1467–1474. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.082.
- [ 11 ] HUR J, LEE B M, LEE S, et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter and trihalomethane formation potential in a recently constructed reservoir and the surrounding areas – Impoundment effects [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 515: 71–80. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.04.035.
- [ 12 ] 程明, 胡晨燕, 章靖, 等. 管网中的饮用水消毒副产物研究进展[J]. *净水技术*, 2014, 33(2): 17–21.  
CHENG M, HU C Y, ZHANG J, et al. Advances in research of disinfection by-products in drinking water distribution system [J]. *Water Purification Technology*, 2014, 33(2): 17–21.
- [ 13 ] YANG L Y, KIM D, UZUN H, et al. Assessing trihalomethanes (THMs) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potentials in drinking water treatment plants using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *Chemosphere*, 2015, 121: 84–91. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.11.033.

(上接第 51 页)

- LU H X, LI M, LUO H Y, et al. Performance of phosphate adsorption on hydrous zirconium oxide-modified biochars derived from sewage sludge[J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(4): 65–70.
- [ 51 ] 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 L Y, CHEN S R, SONG X Y, et al. Research progress in removal of phosphate from water by biochar [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(11): 91–97.
- [ 52 ] ALMANASSRA I W, MCKAY G, KOCHKODAN V, et al. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128211. DOI:10.1016/j.cej.2020.128211.
- [ 53 ] HE Q, LUO Y, FENG Y, et al. Biochar produced from tobacco stalks, eggshells, and Mg for phosphate adsorption from a wide range of pH aqueous solutions[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(11): 115603. DOI:10.1088/2053-1591/abcb3d.