



颜澳,李莲芳,周雪,康梦琦,叶婧.LDH基磁性生物炭对磷酸盐的吸附特性及其在实际污染水体修复中的应用[J].中国农业大学学报,2025,30(09):253-265.
YAN Ao,LI Lianfang,ZHOU Xue,KANG Mengqi,YE Jing. Adsorption characteristics of LDH-based magnetic biochar for phosphate and its application in the remediation of real contaminated water bodies[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2025, 30(09): 253-265.
DOI: 10.11841/j.issn.1007-4333.2025.09.23

LDH基磁性生物炭对磷酸盐的吸附特性及其在实际污染水体修复中的应用

颜澳 李莲芳* 周雪 康梦琦 叶婧

(中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所/农业农村部农业农村生态环境重点实验室,北京 100081)

摘要 针对我国水体污染“磷”超标及其污染治理困难的问题,采用典型农林废弃物-竹屑为原料,以铁氧化物为前驱体,并与层状双金属氢氧化物(Layered double hydroxide, LDH)复合负载,利用水热法制备了一种新型LDH基磁性生物炭复合材料(Ferrite-LDH modified biochar composite, FLBC),并通过批量平衡试验及SEM-EDS、XPS等技术,探究其对磷酸盐吸附性能及实际污染水体磷的去除效果与机制。结果表明:吸附动力学试验显示FLBC在240 min内可达吸附平衡,最大吸附容量达93.92 mg/g,吸附容量是未改性生物炭的3.7倍;吸附过程符合Langmuir等温模型和准二级动力学模型,表现为单层化学吸附特征;材料经3次吸附-解吸循环后,吸附容量依然保持56.8%的去除能力,显示出良好的稳定性与可重复使用性。此外,XPS等技术分析的结果表明FLBC对磷的吸附行为主要与金属配位、络合沉淀、静电吸附及离子交换等多重机制有关。最后,将FLBC应用于北京市典型地表水体官厅水库等的磷污染水样中,相应的磷去除率高达85.7%,水质明显改善,证实了FLBC在水体磷污染治理中具有良好的应用潜力与前景。

关键词 LDH; 生物炭; 磷酸盐; 吸附; 水污染; 机理

中图分类号 X703.5

文章编号 1007-4333(2025)09-0253-13

文献标志码 A

Adsorption characteristics of LDH-based magnetic biochar for phosphate and its application in the remediation of real contaminated water bodies

YAN Ao, LI Lianfang*, ZHOU Xue, KANG Mengqi, YE Jing

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture/Key Laboratory of Agricultural and Rural Eco-Environment of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract To address the challenge of excessive phosphorus (P) contamination in China's surface water bodies and the associated difficulties in its remediation, a novel LDH-based magnetic biochar composite FLBC was synthesized via a hydrothermal method. The composite was prepared using bamboo sawdust, a typical agricultural and forestry waste, as the carbon precursor, ferric oxide as the magnetic core, and LDH as the co-loaded functional phase. Batch equilibrium adsorption experiments, along with SEM-EDS and XPS characterizations, were conducted to investigate the phosphate removal performance and underlying mechanisms. The results demonstrated that FLBC reached adsorption equilibrium within 240 minutes and exhibited a maximum adsorption capacity of 93.92 mg/g, which was 3.7 times higher than that of unmodified

收稿日期: 2025-06-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42377257)

第一作者: 颜澳 (ORCID: 0009-0002-1594-5245), 硕士研究生, E-mail: 1098080158@qq.com

通讯作者: 李莲芳 (ORCID: 0000-0002-9456-2711), 研究员, 主要从事环境污染修复机理与技术研究及产品研发, E-mail: lilianfang@caas.cn

biochar. The adsorption process conformed to the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic models, indicating a monolayer chemisorption mechanism. After three consecutive adsorption-desorption cycles, FLBC retained 56.8% of its original capacity, confirming its structural stability and regeneration potential. XPS analysis further revealed that phosphate removal involved multiple mechanisms, including metal-ligand coordination, surface complexation-precipitation, electrostatic interaction, and ion exchange. Moreover, when applied to actual phosphorus-contaminated water samples from the Guanting Reservoir, a representative surface water body in Beijing, FLBC achieved a removal efficiency of up to 85.7%, significantly improving water quality and demonstrating promising application potential in practical phosphorus pollution control.

Keywords LDH; biochar; phosphate; adsorption; water pollution; mechanism

水污染是全球面临的重要环境问题。在中国,城市化和工业化的快速发展加剧了水污染,不仅威胁人们的健康,还破坏了水生态平衡,一些地表水体污染尤其是湖泊富营养化现象突出^[1]。富营养化是水体污染的一个重要问题,而磷的过量排放是导致富营养化的主要原因之一。据报道,中国的江河湖泊均受到不同程度的污染,中华人民共和国生态环境部水质监测数据显示:2024年1—12月,监测的210个重点湖(库)中,水质优良(I~III类)湖库个数所占比例77.1%,IV类和劣V类水质湖库个数所占比例22.9%,主要超标指标为总磷、化学需氧量和高锰酸盐指数;207个监测营养状态的湖(库)中,重度富营养的1个,占0.5%,中度富营养的6个,占2.9%,轻度富营养的55个,占26.6%,大型湖泊如太湖和巢湖均被轻度污染^[2],表现为轻度富营养化,滇池呈现中度富营养状态,总磷超标依然是我国河湖水体污染的重要成因^[3]。

首都北京曾经的重要饮用水源地官厅水库的水质污染问题突出。《北京城市总体规划(2016年—2035年)》明确提出,有序实施官厅水库的生态修复,到2035年恢复官厅水库饮用水源功能^[4]。已有研究表明,总磷仍是该水库的主要污染物之一,部分断面(如洋河)污染物浓度异常偏高,超出多年均值216.3%,农业面源污染问题突出,尤其是春夏季节,水体富营养化现象明显^[5-6]。此外,北京市的通惠河、凉水河等地表水体污染形势依然严峻^[7]。开展河湖水库面源污染治理尤其对磷的去除仍然是当前的迫切任务。

目前,磷污染治理的方法主要包括化学沉淀法、生物处理法和物理吸附法等^[8]。虽然上述方法各有利弊,但是,比较而言,物理吸附法以操作简便、适应性强而被广泛应用^[9],成为处理水体磷污染的较为理想选择^[10-11]。高效吸附材料的筛选研发是

物理吸附法的中中之重,已有的吸附材料主要包括天然矿物(如膨润土、沸石)、工业副产物(如赤泥、钢渣)及金属氧化物(如 Fe_2O_3 、 La_2O_3)等^[12]。当前的吸附材料大多存在成本高、环境污染、分离困难等的缺点,且吸附容量一般在5~20 mg/g,在推广应用上存在一定局限性。近年来,生物炭因其结构稳定、表面富含官能团且来源广泛,在磷去除方面展现出一定的应用潜力^[13]。原始生物炭因其比表面积较小,吸附容量较低,在复杂水环境中存在选择性差、回收难、吸附能力有限等问题^[14]。对生物炭进行改性设计,从而提高其对污染物的去除能力,已成为环境修复材料领域中重要的研究方向^[15]。研究表明通过物理活化、化学修饰、金属掺杂及复合无机功能材料等方法对生物炭进行改性,获得的改性生物炭材料对重金属等污染物的去除了显示了突出优势^[16]。其中,利用金属及其氧化物改性(如Fe、Mg、La、Ca)材料去除污染物的研究已成为重要的研究热点。 FeCl_3 改性可将吸附容量提升至14.78 mg/g,为未改性生物炭的7.6倍^[17];以杨木屑为原料,经 AlCl_3 改性后的生物炭吸附量高达57.49 mg/g,吸附性能提升了62.6倍^[18]。此外,掺杂 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 的磁性生物炭材料,其最大吸附容量达到72.8 mg/g,较原始生物炭提高4.6倍,展现出稀土元素在提升磷去除能力方面的潜力^[19]。综上,改性生物炭尤其是金属改性生物炭普遍展现出比原始生物炭高2—10倍的吸附能力,且表现出更强的选择性与环境稳定性,为水体磷污染治理提供了高效、环保的新路径^[20]。

一方面,Liu等^[21]研究表明层状双金属氧化物(Layered double hydroxides,LDH)对水体磷具有较好的去除能力,但由于其分散性较差限制了其大规模应用,将其与生物炭耦合应用于阻控磷的研究尚少;另一方面,在各类功能化吸附材料中,铁改性生

物炭材料在重金属污染治理中表现出良好的去除性能优势,尤其对砷等离子具有较强的吸附能力^[22]。然而,现有研究多聚焦于其在重金属去除方面的应用,但其对磷污染治理的研究尚未见报道。至今为止,将LDH基磁性生物炭应用于水体磷污染修复效应与机理的研究尚非常有限。

目前,制备生物炭的常见原料包括农作物秸秆(如稻草、麦秆)、林业废弃物(如木屑、竹屑)、畜禽粪便、污泥及其他有机固体废弃物^[23]。其中,竹屑作为典型的林业副产物,具有碳含量高、纤维结构规整、杂质含量低等特性,在热解过程中易形成比表面积大、孔隙结构均一的优质生物炭,且原料获取稳定、适宜规模化制备,因而被广泛认为是高性能生物炭的优选原料^[24]。

因此,为提升改性生物炭在水体磷污染治理中的吸附性能并拓展其实际水体中的应用潜力,本研究拟以竹屑为原料,800℃高温限氧燃烧法制备生物炭,然后通过一系列化学改性制备LDH基磁性生物炭复合材料(Ferrite-LDH modified biochar composite, FLBC),采用批量平衡试验及SEM-EDS、XPS等技术,探讨其对磷的吸附效应与机制,并明确其对北京实际污染水体磷去除的效果及可行性,以期为典型城市水体磷污染治理与资源化利用路径的构建提供理论支撑与技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

竹屑生物质购买自中国江苏省连云港市惠丰秸秆农产品深加工企业(通过其线上渠道采购),用于本研究中生物炭材料的制备。经初步理化分析,该原料含碳量约为52.4%,pH为6.3,具有典型的木质纤维素结构,适宜用于高温热解以获得多孔碳质结构。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KH_2PO_4 购自中国上海麦克林生化有限公司,纯度都为99.99%,其中 KH_2PO_4 配置为1000 mg/L的 PO_4^{3-} 溶液。

1.2 材料制备

原始生物炭(Raw Biochar, BC)制备:首先将竹屑生物质用超纯水清洗材料3次,随后于65℃下干燥3 h,然后在马弗炉中以5℃/min的升温速率于800℃限氧热解2 h,自然冷却后研磨过100目筛,记作BC。

LDH基磁性生物炭复合材料(Ferrite-LDH modified Biochar Composite, FLBC)制备:将竹屑生物质与摩尔比为 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液按固液(质量:体积=1:10)混合,即每1 g竹屑加入10 mL混合溶液,充分搅拌反应。将混合悬浮液振荡3 h,过滤干燥热解,热解条件与BC相同,研磨并经过100目筛,得到生物炭复合物。另配置100 mL包含0.12 mol $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.18 mol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.18 mol $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合液,标记为溶液A;将生物炭复合物与溶液A混合,于25℃振荡12 h之后用NaOH调为pH为碱性,该混合液标记为混合液B;最后将混合液B用水浴法置于反应釜中于90℃反应,直到水蒸干为止。用超纯水清洗泥状固体至pH中性,60℃干燥研磨过100目筛,即可得到LDH基磁性竹屑生物炭复合材料,记为FLBC。

1.3 材料表征技术

通过扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)(ZEISS Sigma 360,德国)分析BC和FLBC的表面形貌;使用比表面积及孔径分析仪(BET)(Micromeritics ASAP 2460,美国)计算BC和FLBC的比表面积、孔隙体积和孔径;X射线衍射仪(XRD)(Rigaku Ultima IV,日本)测定BC和FLBC的晶体结构;通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)(Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20,美国)测定吸附前后BC和FLBC表面主要官能团的变化;利用X射线光电子能谱(XPS)(Thermo-Scientific K-Alpha,美国)分析FLBC吸附磷前后表面元素组成及形态。

1.4 批量平衡试验

1.4.1 吸附动力学试验

在磷的批处理试验中,设定 $m(\text{吸附剂}):V(\text{溶液})=1:1$,将1 g/L的磷酸盐储备液稀释为100 mg/L的磷酸盐标准溶液。分别称取0.02 g的吸附剂于50 mL离心管中,加20 mL的初始浓度为100 mg/L的磷酸盐标准溶液,并用0.01 mol/L的HCl和0.01 mol/L的NaOH将其pH调为5.5,置于25℃恒温振荡箱中以200 r/min的速率振荡,分别反应2、5、10、30、60、120、240、360、480、600、720、1440 min后,用0.22 μm的水系滤膜过滤,稀释一定倍数后用紫外分光光度计测定滤液中磷的浓度。所有试验做3个平行样,试验结果取平均值。磷酸盐的平衡吸附量计算公式如下:

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时磷酸盐吸附量, mg/g; ρ_0 为磷酸盐初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时磷酸盐质量浓度, mg/L; V 为磷酸盐溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

将式(1)所计算的数据用准一级动力学和准二级动力学模型拟合, 2种模型的等式如下:

$$\ln(Q_e - q_t) = \ln Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附剂上的磷酸盐吸附量, mg/g; t 为吸附时间, min; K_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

1.4.2 吸附等温试验

配制浓度均为 1 g/L 的磷酸盐标准溶液。分别将磷酸盐标准溶液稀释成 5、10、20、50、80、100、150、200、500 mg/L, 并用 0.01 mol/L 的 HCl 和 0.01 mol/L 的 NaOH 将稀释液的 pH 调至 5.5。称取 0.02 g 生物炭于 50 mL 离心管中, 分别加入 20 mL 上述不同浓度的磷酸盐标准溶液。置于 25 °C 恒温振荡箱中以 200 r/min 的速率振荡 4 h。用 0.22 μm 的水系滤膜过滤, 稀释一定倍数后用紫外分光光度计测定滤液中磷的浓度。所有试验做 3 个平行样, 试验结果取平均值。

此外, 将获得的等温吸附数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合, 2 种模型的计算如下:

$$Q_e = \frac{K_L Q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: $Q_{\max}$ 为最大吸附量, mg/g; K_L 、 K_F 为与吸附能有关的常数; $1/n$ 为测量吸附强度的经验参数。

1.4.3 pH 对 FLBC 影响

在生物炭的 pH 影响批处理吸附试验中, 分别设定磷酸盐溶液的初始 pH 为 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0, 震荡时长为 4 h, 其余步骤同 1.4.1。

1.4.4 温度对 FLBC 影响

称取 0.02 g FLBC, 加入至 20 mL 浓度为 100 mg/L 的磷酸盐溶液中, 调节 pH 为至 5.5, 摇床温度分别为 20、30、40、50 °C, 以 200 r/min 的速度震荡 12 h, 然后用 0.22 μm 水系滤膜过滤, 测定磷浓度并采

用式(1)计算磷酸盐浓度。所有试验做 3 个平行样, 试验结果取平均值。吸附热力学参数, 包括标准吉布斯自由能 (ΔG°)、焓 (ΔH°) 和熵 (ΔS°) 的计算公式如下:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (7)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

式中: R 为气体常数 8.314 J/(mol·K); K 为开尔文温度; K_d 为不同温度下的分布系数, mL/g; ΔH° , kJ/mol; ΔS° , J/(mol·K)。

1.4.5 FLBC 对实际河库水样中磷的去除效果分析

称取 0.02 g FLBC 于 20 mL 离心管中, 分别加入凉水河和官厅水库的水样 20 mL, 在 25 °C、以 200 r/min 的速率振荡, 用 0.22 μm 的水系滤膜过滤, 计算总磷、高锰酸钾指数、总氮, 各处理组重复 3 次。

1.4.6 循环再生试验

试验中称取 0.02 g FLBC, 加入至含有 20 mL、初始浓度为 100 mg/L 的磷酸盐溶液的 50 mL 离心管中, 置于 25 °C 恒温振荡箱中以 200 r/min 的速率振荡 4 h, 待吸附平衡后通过离心分离回收 FLBC 并烘干。随后, 将吸附饱和的 FLBC 置于 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液中, 在相同条件下振荡解吸 2 h, 之后用去离子水反复冲洗至中性并离心烘干, 用于下一轮循环试验。该吸附-解吸过程重复 3 次, 分别测定每一轮中 FLBC 对磷的吸附量, 以评估其多次循环使用下的吸附稳定性和再生能力。

1.5 样品测定及数据处理

根据 GB11893—89《水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》^[25] 测定磷含量; GB11892—89《水质高锰酸钾指数的测定》^[26] 测定高锰酸钾指数; 总氮含量参照 HJ636—2012《水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》^[27] 执行测定。

采用 Excel 2019 进行数据整理, Origin 2021 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 LDH 基础性生物炭的特性

采用扫描电子显微镜-能谱仪 (SEM-EDS) 及 X 衍射谱 (XRD) 技术, 测定了 FLBC 在改性前后表面

形貌特征,结果见图 1。由图 1(a)可见,原始生物炭表面结构相对致密,呈不规则块状团聚,孔隙较少,结构紧凑,缺乏明显层状或片状结构。由图 1(b)可见,FLBC 表面形成了大量具有层状、片状结构的纳

米片,这种结构为典型的 LDH 结晶形貌,证实了 LDH 及铁氧化物成功负载在生物炭表面。因此,与 BC 相比,FLBC 具有更大的比表面积和更多的吸附活性位点,从而显著增强其吸附功能。

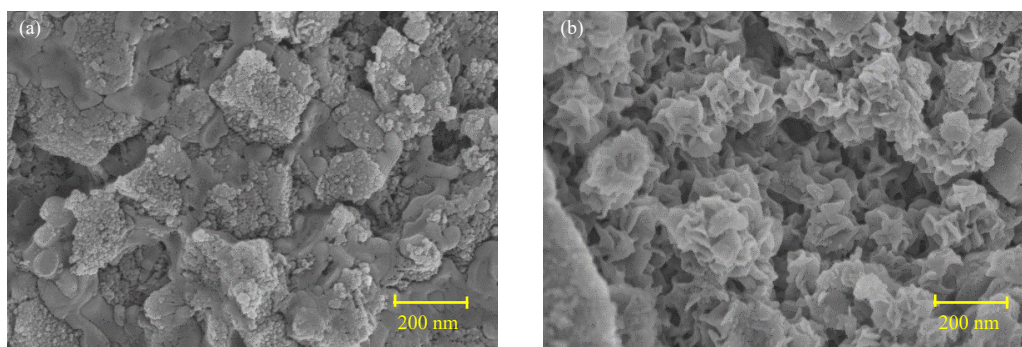


图 1 原始生物炭(a)和 LDH 基磁性生物炭复合材料(b)的 SEM 光谱图

Fig. 1 SEM images of BC (a) and FLBC (b)

EDS 图谱分析结果见表 1。可见:BC 中 C 元素占比高达 85.38%;O 元素为 9.95%,其余元素(如 Mg、Al、Ca 等)含量极低。表明其表面主要由碳骨架组成,元素组成较为单一。相比之下,改性后的 FLBC 中 C 含量降至 38.5%,非碳元素明显

引入;Ca、O、Mg、Al、P、S 及 Fe 等元素在材料中显著富集。其中:O 含量为 25.26%,Fe 含量达 18.82%,Al 含量为 4.71%,表明 LDH 及铁氧化物已成功负载于生物炭表面,显著改变了其表面组成。

表 1 改性前后生物炭的 EDS 图谱分析的元素组成

Table 1 Element component EDS spectra of biochar before and after modification %

吸附剂类型 Adsorbent type	ω_C	ω_O	ω_{Mg}	ω_{Al}	ω_P	ω_S	ω_{Ca}	ω_{Fe}
原始生物炭 Raw biochar, BC	85.38	9.95	0.87	1.30	1.59	0.31	0.35	0.25
LDH 基磁性生物炭复 合材料 Ferrite-LDH modified biochar composite, LDH	38.50	25.26	3.69	4.71	3.07	5.26	0.70	18.82

XRD 衍射图谱分析结果见图 2。可见:BC 主要表现出典型的碳材料衍射特征,缺乏明显的晶体结构;而 FLBC 显示出多条新出现的衍射峰,分别对应于 LDH 和 Fe_3O_4 的特征晶面。与 BC 相比,FLBC 衍射峰明显增强且种类增多,说明改性过程中 LDH 及 Fe_3O_4 组分已成功负载于生物炭表面。

此外,对材料比表面积 BET 等测试结果见表 2。可见:相比于 BC,FLBC 的 BET 大大提升,由改性前的 $3.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $70.33 \text{ m}^2/\text{g}$,增加了

18.27 倍,且孔隙更为发达。更发达的孔隙及 BET 的提升可为 FLBC 吸附磷提供了更多吸附位点。

2.2 FLBC 吸附动力学规律

生物炭改性前后对磷酸盐(PO_4^{3-})的吸附动力学规律见图 3。可见:FLBC 相较于 BC 展现出更快的吸附速率,在 240 min 内即可达到吸附平衡;BC 则需 720 min,表明改性后材料的吸附效率显著提升。其中,FLBC 的吸附过程可分为 2 个阶段:初始 0~120 min 为快速吸附阶段,随后逐渐趋于平衡,吸附速率下降。

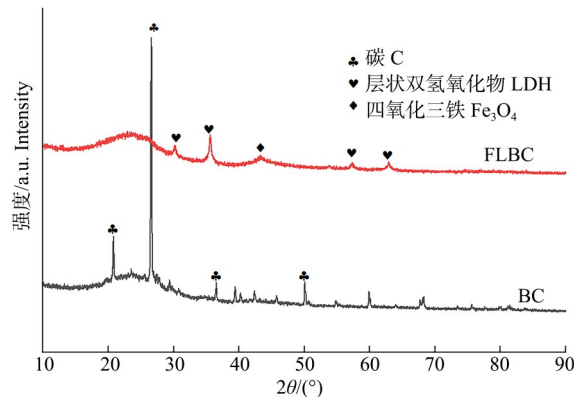


图 2 BC 和 FLBC 的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD diffraction patterns of BC and FLBC

表 2 BC 和 FLBC 的 BET 分析

Table 2 BET analysis of BC and FLBC

吸附剂类型 Adsorbent type	比表面积/(m ² /g) Specific surface area	孔隙容积/(cm ³ /g) Pore volume	平均孔径/nm Average pore diameter
BC	3.65	0.000 365	25.28
FLBC	70.33	0.003 591	12.52

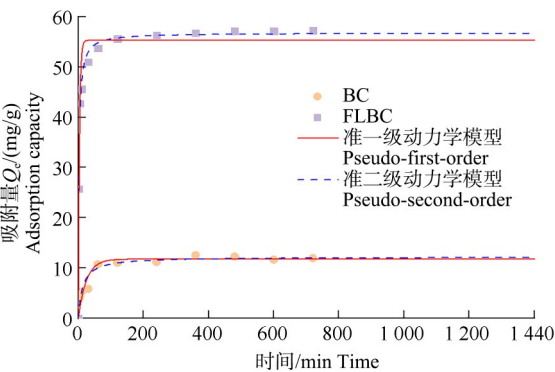


图 3 FLBC、BC 对 PO₄³⁻ 的吸附动力学模型

Fig. 3 Adsorption kinetics of PO₄³⁻ onto FLBC and BC

可能是由于活性位点逐步趋于饱和所致^[28]。此外，FLBC 的最大吸附量为 55.34 mg/g，远高于 BC 的

11.76 mg/g，吸附容量提升了约 3.7 倍，进一步说明 LDH 及铁氧化物的引入有效增强了生物炭的吸附性能。吸附动力学模型拟合的结果见表 3。可见：FLBC 更符合准二级动力学模型，拟合度 R^2 高达 0.994，表明 FLBC 对磷的吸附过程主要受化学吸附控制，即磷酸根可能通过络合、沉淀/共沉淀、离子交换或配位作用与铁氧化物及 LDH 结合而被固定^[29]。

2.3 FLBC 的吸附等温特性

材料 BC 及其 FLBC 对磷酸盐(PO₄³⁻)的吸附等温特征对比见图 4。可见：生物炭改性后对磷酸盐的吸附能力大大提升。其中，FLBC 显著高于未改性生物炭材料，表明生物炭在经过 LDH 及铁氧化物负载后，其对磷酸盐的亲性和显著增强。不同模型对试验数据拟合的结果见表 4。FLBC 对磷酸盐的吸附符合

表 3 BC 和 FLBC 对 PO₄³⁻ 的吸附动力学模型拟合结果

Table 3 Kinetic model fitting results for PO₄³⁻ adsorption onto BC and FLBC

吸附剂类型 Adsorbent type	准一级动力学模型 Pseudo-first-order			准二级动力学模型 Pseudo-second-order		
	吸附量 Q_e /(mg/g) Adsorption capacity	R^2	K_1 /min	吸附量 Q_e /(mg/g) Adsorption capacity	R^2	K_2 /(g/(mg·min))
BC	11.76	0.899	0.041	12.10	0.936	0.006
FLBC	55.34	0.976	0.314	56.74	0.994	0.006

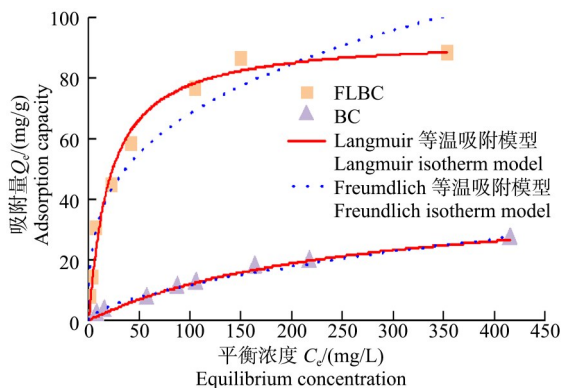


图 4 FLBC、BC 对 PO_4^{3-} 的吸附等温特征
Fig. 4 Adsorption isotherms of PO_4^{3-} on FLBC and BC

Langmuir 模型,其吸附性能远超 BC,最大吸附量 Q_e 为 93.92 mg/g,表明改性显著提升了其对磷的单层吸附能力。此外,Freundlich 模型拟合中所有材料的 $1/n$ 值均 <1 ,表明吸附过程均为有利吸附。

表 4 FLBC、BC 对 PO_4^{3-} 吸附的 2 个不同模型拟合结果

Table 4 Fitting results of two different adsorption models for PO_4^{3-} removal by FLBC and BC

吸附剂类型 Adsorbent type	拟合模型 Fitting model					
	Langmuir			Freundlich		
	吸附量 Q_e /(mg/g) Adsorption capacity	K_L /(L/mg)	相关系数 R^2	N	K_F /(mg/g)	相关系数 R^2
BC	43.37	0.004	0.995	1.672	0.751	0.992
FLBC	93.92	0.049	0.985	3.268	16.76	0.940

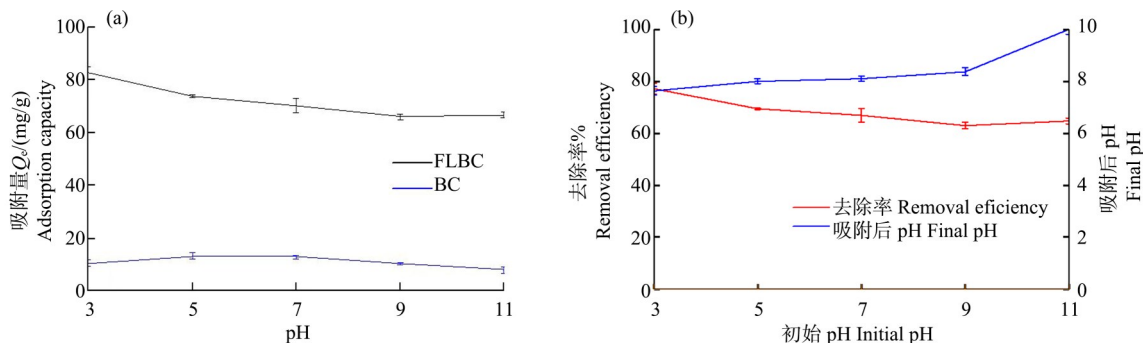


图 5 pH 对 BC 和 FLBC 吸附量的影响 (a) 和 FLBC 对磷去除率及最终 pH 的影响 (b)
Fig. 5 Effect of pH on the adsorption capacity of BC (a) and FLBC and phosphate removal efficiency and final pH (b)

2.5 温度对 FLBC 吸附磷的影响

不同温度 (293、303、313 K) 对 FLBC 吸附磷酸根造成不同程度的影响,结果见图 6。结果表明,随

2.4 pH 对 FLBC 吸附的影响

pH 是影响吸附性能的重要因素,它不仅影响吸附剂表面电荷及官能团离解状态,还决定了溶液中磷酸根的主要形态^[30]。图 5(a)显示了不同初始 pH 对 BC 和 FLBC 吸附磷酸盐 (PO_4^{3-}) 的影响。研究表明,当 pH 为 3—11,FLBC 的吸附容量在 pH=3 时达到最大值 85.0 mg/g,后随 pH 升高而逐渐下降。这可能与酸性条件下 LDH 与 PO_4^{3-} 间存在较强的静电吸附和离子交换作用有关,而碱性条件下这种作用减弱^[31]。图 5(b)展示了不同 pH 条件下的磷去除率及最终 pH 变化。结果表明,FLBC 的去除率在 pH=3 时最高,为 79.5%,随后呈下降趋势。多数样品的最终 pH 略高于初始值,说明吸附过程中材料可能释放 OH^- ,对溶液 pH 产生一定影响^[32]。此外,与 BC 相比,FLBC 在更宽的 pH 范围内保持了较高的吸附性能,表现出更强的环境适应性。

着温度的升高,FLBC 对 PO_4^{3-} 的吸附量均显著增加,表明吸附过程具有吸热特性。相比之下,BC 随温度升高的吸附量明显下降,在各种温度下,FLBC

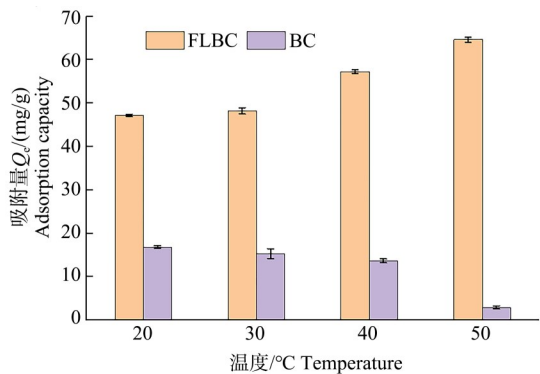


图 6 温度对 FLBC 和 BC 吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the adsorption performance of FLBC and BC

对磷的吸附能力均显著优于 BC。

温度对 BC 和 FLBC 吸附过程影响的热力学参数包括吉布斯自由能变化(ΔG°)、熵变(ΔS°)及焓变(ΔH°)均显示出一定的规律,结果见表 5。可见:随着温度的升高, ΔG° 值变为负,表明该吸附过程为自发反应。 ΔH° 值为正,进一步证实吸附过程是吸热反应,即升高温度有助于磷酸根的去除^[33],也与 FLBC 的层间结构在高温下更加稳定,同时可提供更多的活性位点有关^[34]。此外, ΔS° 值为正,表明吸附过程增加了体系的无序度,可能与磷酸根离子与吸附剂表面活性位点之间的相互作用增强有关。

表 5 BC 和 FLBC 吸附磷酸根过程中的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for the phosphate adsorption process by BC and FLBC

吸附剂类型 Adsorbent type	吉布斯自由能 ΔG°			熵变 ΔS°	焓变 ΔH°
	293 K	303 K	313 K		
BC	4.067	4.306	4.943	-8.704	-43.353
FLBC	0.598	-0.027	-0.338	14.372	47.153

2.6 吸附机制探讨

FLBC 吸附磷前后的化学组成的变化详见图 7。结合 SEM 图像、EDS 数据和 BET 分析的结果可知:改性后的 FLBC 材料比表面积从 3.65 m²/g 显著提升至 70.33 m²/g,比表面积增加了 18.27 倍;孔隙结构更为发达,这种结构性增强为磷酸根的扩散和结合提供了更多吸附位点和传质通道,有助于提高材料的吸附容量与速率。图 7(a)为 FLBC 吸附磷前后的 X 射线光电子能谱(XPS)图谱变化。可见

FLBC 吸附磷后,材料表面出现新的 P2p 峰(约 134 eV),清晰表明磷元素成功结合至材料表面;此外,O1s 峰位发生明显偏移,C1s 和 O1s 的信号强度均增强,这些变化说明磷酸根可能通过络合作用或表面沉淀方式,与材料表面官能团发生了反应^[35]。图 7(b)傅里叶变换红外光谱(FTIR)图谱为吸附机制提供了分子水平的补充证据。可见:吸附磷后,3 432 cm⁻¹ 处的 O - H 伸缩振动峰显著减弱,表明羟基参与了与磷酸根的结合过

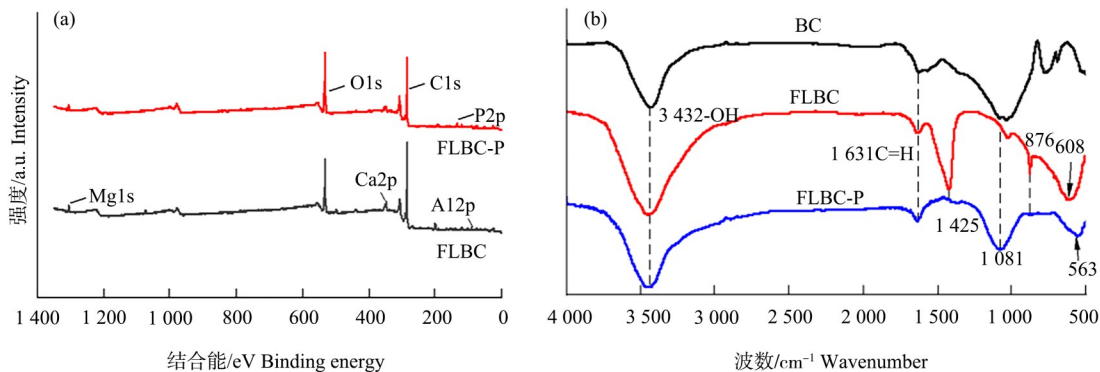


图 7 FLBC 吸附磷前后的 XPS(a)和 FTIR(b)图谱

Fig. 7 XPS spectrum (a) and FTIR spectrum (b) of FLBC before and after phosphate adsorption

程^[36]; 1 631 cm⁻¹ 处的 C=H 振动峰及 1 425 cm⁻¹ 处的 CO₃²⁻ 吸收峰强度降低, 表示材料经历了“离子交换-层间插层”反应^[37]; 与此同时, 1 081 cm⁻¹ 处的 P=O 特征峰增强, 进一步佐证了磷酸根在材料表面形成沉淀或络合物^[38]; 此外, 876 cm⁻¹ 处的 M-O-H (M 代表 Mg 或 Al) 弯曲振动峰减弱, 表明羟基位点与磷酸根配位形成了 Mg-O-P 或 Al-O-P 的稳定结构^[39]。

综合来看, FLBC 对磷的吸附得益于 LDH 及铁氧化物的成功负载、材料比面积增加及孔隙结构的改善, 其吸附磷的分子机制主要涉及金属配位、络合沉淀、离子交换等多种反应过程。

2.7 FLBC 对实际水库水样中磷的去除效果分析

为评估 FLBC 材料对实际污染水体磷的去除能力与环境适应性, 测其对北京市典型地表水体 (凉水河和官厅水库) 的去除效果, 如表 6 所示。可见经 FLBC 处理后 2 种典型地表水样的其他指标也得到明显改善。其中: 凉水河中总磷由吸附前的 0.353 mg/L 降至 0.125 mg/L; 高锰酸钾指数由原来 6.16 mg/L 降低至 1.48 mg/L, 降幅达 76.0%。从总磷的情况来看, 水质由 V 类变为 III 类; 从官厅水库的情况看, 水体总磷由原来的 0.14 mg/L 降至 0.02 mg/L, 去除率达 85.7%, 水体总磷含量大大降低, 水质由原来的 III 类变为 II 类, 对水体磷去除的效果明显。

表 6 FLBC 吸附前后的实际水样指标

Table 6 Water quality parameters of actual samples before and after FLBC adsorption

实际污染水体 Water body	处理前后的水质 Water quality before and after treatment	pH	总磷/(mg/L) Total phosphorus	总氮/(mg/L) Total nitrogen	高锰酸钾指数/(mg/L) Permanganate index
凉水河 Liangshui river	原水质 Original water quality	7.14±0.01	0.353±0.02	13.22±0.04	6.16±0.01
	吸附后 After adsorption	7.75±0.02	0.125±0.01	10.62±0.04	1.48±0.01
官厅水库 Guanting reservoir	原水质 Original water quality	8.76±0.01	0.14±0.01	5.62±0.03	5.40±0.04
	吸附后 After adsorption	8.87±0.01	0.02±0.01	2.38±0.03	3.88±0.03

2.8 FLBC 的循环再生能力评估

为了验证 FLBC 的循环利用能力, 进行了吸附解吸试验, 结果见图 8。可见: 在经过 3 次吸附-解吸循环后, FLBC 对磷的吸附容量虽有一定程度下降,

但仍保持较高的吸附性能, 说明其具备良好的再生利用潜力; 在 C₀=100 mg/L 时, FLBC 经 3 次循环后, 其对 PO₄³⁻ 的吸附量由 69.72 mg/g 下降至 39.57 mg/g, 仍然保持了其对 PO₄³⁻ 约 56.8% 的吸附固定性能, 表明 FLBC 结构在多次使用过程中未发生明显破坏, 其活性位点仍较为完整。此试验进一步证明 FLBC 材料在反复使用过程中具有稳定性和可重复性。这种良好的循环性能使得 FLBC 在实际污水处理中具有较高的应用价值, 并利于节约成本。

3 讨 论

3.1 吸附性能分析

本研究制备的 LDH 基磁性生物炭复合材料 (FLBC) 表现出较高的磷吸附性能, 最大吸附容量达 93.92 mg/g, 优于多数已报道的改性生物炭 (表 7)。该结果与花生壳改性生物炭 (86.4 mg/g)

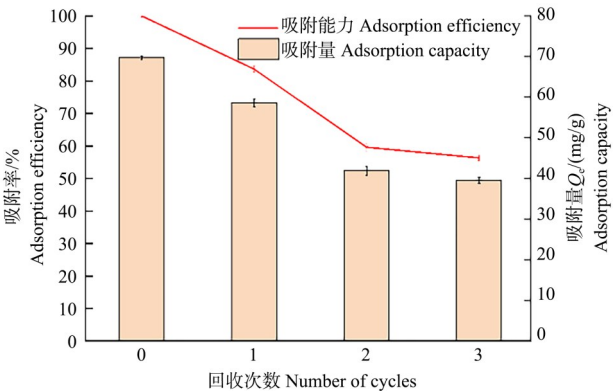


图 8 回收次数对 FLBC 吸附能力的影响

Fig. 8 Variation in phosphate adsorption capacity of FLBC over multiple regeneration cycles

及秸秆改性生物炭(84.72 mg/g)相近,表明高温热解及官能团协同引入是提升吸附性能的有效手段。

相比之下,FLBC显著优于Fe-Mn微藻改性生物炭(23.23 mg/g)及污泥基磁性生物炭(47.9 mg/g),

其优势可能源于原料结构差异及LDH组分所提供的层间插层位点与多金属协同作用,使“离子交换-络合沉淀”等机制更加显著。此外,FLBC吸附性能亦优于传统单金属改性(如NFe),说明其在磷酸根选择性识别与结合稳定性方面具备优势。

表7 本研究所用改性生物炭(FLBC)与其他磷吸附改性生物炭性能对比
Table 7 Comparative phosphate adsorption performance of the FLBC developed in this study and other reported modified biochars

生物炭种类 Type of biochar	煅烧温度/℃ Pyrolysis temperature	污染物 Pollutant	最大吸附容量 $Q_{\max}$ /(mg/g) Maximum adsorption capacity	参考文献 Reference
NFe 改性生物炭 NFe-modified biochar	500	PO_4^{3-}	52.90	[40]
花生壳改性生物炭 Peanut shell modified biochar	600	PO_4^{3-}	86.40	[41]
污泥基磁性改性生物炭 Sludge-based magnetic modified biochar	500	PO_4^{3-}	47.90	[42]
咖啡渣改性生物炭 Coffee grounds modified biochar	600	PO_4^{3-}	70.26	[43]
MgFe-LDH 玉米改性生物炭 MgFe-LDH corn-based modified biochar	500	PO_4^{3-}	81.80	[44]
秸秆改性生物炭 Straw modified biochar	550	PO_4^{3-}	84.72	[45]
铁锰微藻改性生物炭 Fe-Mn microalgae modified biochar	650	PO_4^{3-}	23.23	[46]
FLBC	800	PO_4^{3-}	93.92	本研究

3.2 材料成本核算及治理效益分析

为评估改性生物炭(FLBC)在实际水体磷污染治理中的工程可行性与经济优势,本文对其制备成本与单位磷去除成本进行了系统分析,并与已广泛报道的商用产品 Phoslock[®]以及实验室代表性材料 1DL-Zr[@]BFF 进行了对比^[47]。FLBC 的制备成本主要包括 3 项投入:以竹屑为代表的农林废弃物原料成本约为 305 元/t,改性制备所需金属盐类(如 Fe、Ca、Mg、Al)折算约为 1 023 元/t,热解与负载过程的能耗成本约为 1 300 元/t(按 1.1 元/kWh 计算)。三者合计,FLBC 的总制备成本为 2 628 元/t,折合约 2.628 元/kg。

在连续 3 轮循环试验中,FLBC 的 PO_4^{3-} 吸附量由 69.72 mg/g 逐步下降到 39.57 mg/g,平均吸附容量 52.44 mg/g,经过换算以磷计,4 次平均吸附容量

为 20.17 mg/g。基于此循环后平均吸附性能,每去除 1 g 磷所需材料约为 49.58 g,即每去除 1 kg P 需投加 49.58 kg FLBC,相应单位磷去除成本为约 130.3 元/kg(以磷计,下同),该成本水平显著低于 Phoslock[®](约 5 025 元/kg),亦优于 1DL-Zr[@]BFF 的第十轮使用阶段单位磷的去除成本(约 2 920 元/kg),在维持吸附性能稳定性的同时兼顾了材料使用经济性。

4 结 论

本研究以竹屑为原料,采用水热法制备了 LDH 基磁性生物炭材料 FLBC,探讨了其对水体磷的等温吸附特性,明确了 pH 及温度的影响,阐明了相应的分子化学机制及将材料用于修复实际污染水体的效应。主要结论如下:

1) FLBC对磷的去除性能显著优于未改性生物炭,最大吸附容量达93.92 mg/g,其吸附符合Langmuir模型,吸附动力学试验的结果表明,FLBC对磷的吸附在240 min内达到平衡,比未改性生物炭的吸附效率加快,且符合准二级动力学模型,其吸附过程以化学吸附为主。

2) 通过SEM-EDS、XRD、FTIR、BET和XPS等技术的分析表明,相比于未改性的生物炭,FLBC的比表面积增加了18.27倍,孔隙度更发达,内部组成上金属氧化物含量大幅增加;FLBC对磷的吸附主要涉及金属离子(Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+})与磷酸根的络合配位、离子交换及沉淀/共沉淀等多重作用机制。

3) 将FLBC应用于北京市典型的河库水体样本修复的结果表明,FLBC应用后,导致凉水河和官厅水库的磷超标情况明显改善,其中凉水河由原来的V类变为III类水,官厅水库由III类水变为II类水,总磷的去除率达85.7%,不仅如此,水体高锰酸盐指数也呈明显下降趋势。证实了FLBC修复磷污染水体的成效显著。

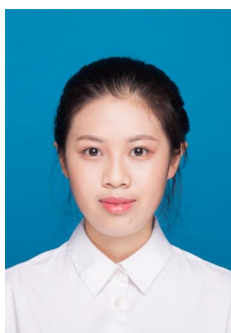
4) 通过循环再生试验表明,FLBC在3次循环后仍保持56%以上对磷的去除能力,体现了材料良好的结构稳定性与效果持续性,因而FLBC总体表现了优异的可重复利用性与再生潜力,显示其在磷污染治理中的经济性与可持续应用价值。

参考文献 References

- [1] 朱洋洋, 齐振宏, 田卓亚, 汪熙琼. 长江流域主产区农业集聚对农业面源污染的影响: 基于面板门槛模型的实证研究[J]. 中国农业大学学报, 2024, 29(3): 228-240
Zhu Y Y, Qi Z H, Tian Z Y, Wang X C. Impact of agricultural agglomeration on agricultural non-point source pollution in the main production areas of the Yangtze River basin: An empirical study based on panel threshold modeling [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2024, 29(3): 228-240 (in Chinese)
- [2] 生态环境部. 2024年第四季度和1—12月全国地表水环境质量状况公报[R/OL]. [2025-05-06]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/202506/P020250604527010717462.pdf>
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2024 Quarterly and Annual Report on the State of China's Surface Water Environment[R/OL]. [2025-05-06]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/202506/P020250604527010717462.pdf> (in Chinese)
- [3] 楚天舒, 赖世宣, 杨行, 赵智强, 郭青霞. 基于地表水目标水质的畜禽粪便水环境承载力估算[J]. 中国农业大学学报, 2024, 29(1): 146-156
Chu T S, Lai S X, Yang H, Zhao Z Q, Guo Q X. Estimation of water environmental bearing capacity of animal manure based on surface water target quality[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2024, 29(1): 146-156 (in Chinese)
- [4] 北京市人民政府. 北京城市总体规划(2016年—2035年)[Z/OL]. 北京: 北京市规划和自然资源委员会, 2017[2025-05-06]. <http://ghzrzyw.beijing.gov.cn/zhengwuxinxi/zxzt/bjcsztgh20162035>
Beijing Municipal People's Government. (2017). Beijing City Master Plan (2016-2035) [Z/OL]. Beijing: Beijing Municipal Commission of Planning and Natural Resources. Retrieved May 06, 2025. <http://ghzrzyw.beijing.gov.cn/zhengwuxinxi/zxzt/bjcsztgh20162035> (in Chinese)
- [5] 康莹, 王诗怡, 曹鲲鹏, 李亚楠, 刘岩. 官厅水库及上游河道水质时空变化特征分析[J]. 北京水务, 2024(S1): 38-44
Kang Y, Wang S Y, Cao K P, Li Y N, Liu Y. Temporal and spatial variation characteristics of water quality in the upstream river of Guanting Reservoir [J]. *Beijing Water*, 2024(S1): 38-44 (in Chinese)
- [6] 杨世琦, 颜鑫. 基于农作物施肥量视角的区域尺度农田面源污染风险评价研究[J]. 中国农业大学学报, 2023, 28(2): 147-159
Yang S Q, Yan X. Risk assessment of non-point sources pollution in farmland based on main crop fertilizer application rate[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2023, 28(2): 147-159 (in Chinese)
- [7] 景焕平, 王崇臣, 王鹏. 北京河流污染现状分析研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(6): 31-35
Jing H P, Wang C C, Wang P. Current status of rivers water quality in Beijing[J]. *Environmental Science and Management*, 2015, 40(6): 31-35 (in Chinese)
- [8] 李浩鑫, 邵国宇, 刘琦, 吴光瑜, 蔡张镇, 韩建刚, 朱咏莉. 生物质类吸附材料在环境污染治理中的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2022, 38(5): 473-480
Li H X, Tai G Y, Liu Q, Wu G Y, Cai Z Z, Han J G, Zhu Y L. Research progress on biomass adsorption materials in environmental pollution control [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2022, 38(5): 473-480 (in Chinese)
- [9] Du M, Zhang Y Y, Wang Z Y, Lv M R, Tang A Q, Yu Y, Qu X, Chen Z Q, Wen Q X, Li A. Insight into the synthesis and adsorption mechanism of adsorbents for efficient phosphate removal: Exploration from synthesis to modification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136147
- [10] 崔健, 杜易, 丁程成, 李金凤, 高方述, 常雅军, 张继彪, 刘晓静, 姚东瑞. 中国湖泊水体磷的赋存形态及污染治理措施进展[J]. 生态环境学报, 2022, 31(3): 621-633
Cui J, Du Y, Ding C C, Li J F, Gao F S, Chang Y J, Zhang J B, Liu X J, Yao D R. Phosphorus fraction and abatement of lakes in China: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2022, 31(3): 621-633 (in Chinese)
- [11] Zhang C C, Guisasaola A, Baeza J A. A review on the integration of mainstream P-recovery strategies with enhanced biological phosphorus removal[J]. *Water Research*, 2022, 212: 118102
- [12] Senila M, Cadar O. Composites based on natural zeolites and green materials for the immobilization of toxic elements in contaminated soils: A review[J]. *Materials*, 2024, 17(23): 5977
- [13] 马锋锋, 郑旭东, 张建, 赵浩, 张鑫, 焦雅仙, 康宏兵, 李庆. 污泥生物炭对水体中磷的吸附[J]. 中国环境科学, 2024, 44(3): 1347-1356
Ma F F, Zheng X D, Zhang J, Zhao H, Zhang X, Jiao Y X, Kang H B, Li Q. Adsorption of phosphate from aqueous solution by sludge biochar[J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(3): 1347-1356 (in Chinese)
- [14] Truong H B, Tran T C P, Nguyen T P, Nguyen T T N, Oanh D T, Thuy D T, Nguyen X C. Biochar-based phosphorus recovery from different waste streams: Sources, mechanisms, and performance[J]. *Sustainability*, 2023, 15(21): 15376

- [15] Díaz B, Sommer-Márquez A, Ordoñez P E, Bastardo-González E, Ricaurte M, Navas-Cárdenas C. Synthesis methods, properties, and modifications of biochar-based materials for wastewater treatment: A review [J]. *Resources*, 2024, 13(1): 8
- [16] Lyu Peng, Li L F, Huang X Y, Wang Guanghui, Zhu C X. Pre-magnetic bamboo biochar cross-linked Ca Mg Al layered double-hydroxide composite: High-efficiency removal of As(III) and Cd(II) from aqueous solutions and insight into the mechanism of simultaneous purification[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 823: 153743
- [17] Delgadillo-Velasco L, Hernández-Montoya V, Ramírez-Montoya L A, Montes-Morán M A, del Rosario Moreno-Virgen M, Rangel-Vázquez N A. Removal of phosphate and aluminum from water in single and binary systems using iron modified carbons[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 323: 114586
- [18] Yin Q Q, Ren H P, Wang R K, Zhao Z H. Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 631: 895-903
- [19] Ouyang E M, Xiang H R, Zhao R, Yang H W, He W Y, Zhang R Y. Structural design of La₂(CO₃)₃ loaded magnetic biochar for selective removal of phosphorus from wastewater[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 345: 123510
- [20] Xu Z C, Zhang B, Wang T, Liu J X, Mei M, Chen S, Li J P. Environmentally friendly crab shell waste preparation of magnetic biochar for selective phosphate adsorption: Mechanisms and characterization[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 385: 122436
- [21] Liu W C, Liu Y, Yuan Z Q, Lu C. Recent advances in the detection and removal of heavy metal ions using functionalized layered double hydroxides: A review[J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2023, 1(1): 79-92
- [22] Lyu P, Li L F, Huang J L, Ye J, Zhu C X, Xie J N, Wang Z H, Kang M Q, Yan A. Enhancing sorption of layered double hydroxide-based magnetic biochar for arsenic and cadmium through optimized preparation protocols[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 388: 129756
- [23] 吕鹏, 李莲芳, 黄晓雅. 改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展[J]. *环境科学*, 2023, 44(7): 4077-4090
- Lyu P, Li L F, Huang X Y. Research progress on the remediation of As/Cd co-contaminated soil using modified biochar[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(7): 4077-4090 (in Chinese)
- [24] Negi M, Thankachan V, Rajeev A, Vairamuthu M, Arundhati S, Nidheesh P V. The magic of clean and green bamboo: recent advances in bamboo-based adsorbents for heavy metal removal from water[J]. *Water*, 2025, 17(3): 454
- [25] GB 11893—1989. 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989
- GB 11893—1989. Method for determination of total phosphorus in water quality: Ammonium molybdate spectrophotometric method [S]. Beijing: China Standards Press, 1989 (in Chinese)
- [26] GB 11892—1989. 水质 高锰酸钾指数的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989
- GB 11892—1989. Method for determination of permanganate index in water quality [S]. Beijing: China Standards Press, 1989 (in Chinese)
- [27] HJ 636—2012. 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012
- HJ 636—2012. Water quality: Determination of total nitrogen Alkaline potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012 (in Chinese)
- [28] Liu C, Cui J H, Cui B Y, Wu J Y, Cai J L, Wang S X, Du X H. Adsorption of phosphate by ZnCr-LDHs and its zirconium-based hydrogel spheres in water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 68: 106597
- [29] Zhang P, He M M, Huo S L, Li F K, Li K X. Recent progress in metal-based composites toward adsorptive removal of phosphate: Mechanisms, behaviors, and prospects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137081
- [30] Chen P, Zhou Y F, Xie Q Q, Chen T H, Liu H B, Xue S C, Zou X H, Wei L, Xu L, Zhang X, Rosso K M. Phosphate adsorption kinetics and equilibria on natural iron and manganese oxide composites [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 323: 116222
- [31] Guaya D A, Cobos H, Valderrama C, Cortina J L. Effect of Mn²⁺/Zn²⁺/Fe³⁺ oxy (hydroxide) nanoparticles doping onto Mg-Al-LDH on the phosphate removal capacity from simulated wastewater[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(20): 3680
- [32] Bezza F A, Chirwa E M N. Selective and efficient removal of phosphate from aqueous solution using activated carbon-supported MgFe₂O₄-layered double hydroxide (LDH) hierarchically porous nanocomposite[J/OL]. *Research Square*, 2023
- [33] Mahmoudy G, Dabagh A, El-Habacha M, Lagdali S, Assouani A, Soulaïman I, Chiban M, Zerbé M. Preparation and characterization of biomaterial for phosphate ion removal: Kinetics, isotherms and thermodynamics studies[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 317: 100062
- [34] Chen X C, Zhong J Y, Lin H Y, Ye Z Y, Wang Y, Ma X F. Efficient enrichment of uranium (VI) in aqueous solution using magnesium-aluminum layered double hydroxide composite phosphate-modified hydrothermal biochar: Mechanism and adsorption[J]. *Chemosphere*, 2024, 362: 142667
- [35] Li M X, Sun G H, Chu Z Y, Wang J, Qiu Y. Efficient phosphate adsorption from groundwater by Mn-FeOOHs[J]. *Water*, 2024, 16(16): 2294
- [36] Liu Y Y, An Q D, Xiao Z Y, Hao J G, Dong X L, Zhu K R, Zhai S R, Ha C S. Integrated fabrication of CMC@UiO-66-NH₂@PEI composite adsorbents for efficient batch and dynamic phosphate capture [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2023, 10(1): 168-181
- [37] Mahmoud M E, El-Said G F, Elnashar A A S, Ibrahim G A A. Adsorptive capture of fluoride ion from water by Co/Fe-LDH@Avocado kernel seeds biochar@Cboxymethylcellulose nanobiosorbent: Optimization, error function and multivariate analysis[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 133: 561-576
- [38] Chen Z H, Wu Y H, Huang Y P, Song L X, Chen H F, Zhu S J, Tang C L. Enhanced adsorption of phosphate on orange peel-based biochar activated by Ca/Zn composite: Adsorption efficiency and mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129728
- [39] Huang Y P, Wu Q, Yan J F, Chu F, Xu Y M, Li D M, Zhang H J, Yang S. Efficient removal and recovery of phosphate by biochar loaded with ultrafine MgO nanoparticles[J]. *Environmental Research*, 2025, 266: 120518
- [40] Xiang S, Xing C, Wen Q C, T Q A. MOFs-derived Fe, N-co doped porous carbon anchored on activated carbon for enhanced phosphate removal by capacitive deionization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122694
- [41] Lu X Y, Guo W J, Wang B Y, Feng Y F, He S Y, Xue L H. Screening optimal preparation conditions of low-cost metal-modified biochar for phosphate adsorption and unraveling their influence on adsorption performance[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 425: 138927
- [42] Elkhilfi Z, Lahori A H, Shahib I I, Iftikhar J, Wang S Q, He L Z, Meili L, Gendy E A, Sharma P, Chen Z Q. Comparative assessment of phosphate adsorption properties and mechanisms on Mg/Al-engineered sewage sludge biochar in aqueous solution[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023,

- 56: 104443
- [43] Liu Y, Wang S Y, Huo J B, Zhang X B, Wen H T, Zhang D, Zhao Y, Kang D J, Guo W S, Ngo H H. Adsorption recovery of phosphorus in contaminated water by calcium modified biochar derived from spent coffee grounds[J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 909: 168426
- [44] Bian H H, Wang M Y, Han J L, Hu X P, Xia H L, Wang L, Fang C C, Shen C, Man Y B, Wong M H, Shan S D, Zhang J. MgFe-LDH@biochars for removing ammonia nitrogen and phosphorus from biogas slurry: Synthesis routes, composite performance, and adsorption mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2023, 324: 138333
- [45] Zhang L S, Feng M H, Zhao D, Li M M, Qiu S K, Yuan M Y, Guo C B, Han W J, Zhang K Q, Wang F. La-Ca-quaternary amine-modified straw adsorbent for simultaneous removal of nitrate and phosphate from nutrient-polluted water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304: 122248
- [46] Fu C X, Zhou M H, Song W, Yang G X, Feng P Z, Chulalaksananukul W, Zhu S N, Huang K, Wang Z M. Innovative iron-manganese modified microalgae biochar for efficient phosphate iron removal from water: Preparation and adsorption mechanisms [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 66: 106051
- [47] Liu R Q, Zhao Y J, He S Y, Feng Y F, Xue L H, Liu S Q. Zirconium modified biochar fiber with balanced phosphorus adsorption efficiency and recyclability: A detailed study on the mechanisms of attenuation of adsorption capacity[J]. *Environmental Pollution*, 2025, 372: 125919
- 责任编辑: 杨爱东



第一作者简介: 颜澳, 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所环境生态学专业硕士研究生。2018—2022年本科毕业于湖南师范大学地理科学学院地理科学专业, 2023—2024获得中国农业科学院研究生院学业二等奖学金。



通讯作者简介: 李莲芳, 博士, 中共党员, 毕业于中国农业大学资源环境学院, 现任中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所研究员, 博士生导师, BIOCHAR期刊青年编委, 湖南农业大学兼职导师。国家自然科学基金委及全国硕博士论文评审专家。长期从事农业面源污染防治、风险评估与污染修复原理、技术及产品研发。先后主持相关领域的国家重点研发计划、国家自然科学基金、国家科技支撑计划及部委地方合作项目二十余项。针对流域生态环境污染物累积与防控问题, 创建了典型流域水环境-沉积物生态风险评估新方法, 系统阐明了集约化农区耕地典型污染物的来源及质量演化规律, 揭示了污染物累积过程与控制原理, 研发了流域水土污染防治与修复的系列新材料、新技术和新产品, 并应用推广, 取得了显著的经济、社会和生态环境效益。先后获省级科技进步奖一等奖1项, 获国家发明专利授权7项, 软件著作权2项, 在 *Chemical Engineering Journal*、*Journal of Hazardous Materials*、*Bioresource Technology*、*Journal of Cleaner Production* 等国际国内权威刊物发表论文100余篇, 以第一完成人的论文曾被授予“领跑者5000-中国精品科技期刊顶尖学术论文”荣誉, 培养硕士研究生十余名, 出版专著5部。