

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2023.05.022

# 改性生物质吸附剂对水中磷酸盐的去除和回收研究进展

侯俊<sup>1,2</sup>, 尹雪雪<sup>1,2</sup>, 杨梓俊<sup>1,2</sup>, 吴军<sup>1,2</sup>, 苗令占<sup>1,2</sup>

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏南京 210098;

2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

**摘要:**综述了壳聚糖、木质素、生物炭、黏土、单宁和淀粉等改性生物质吸附剂在去除和回收磷酸盐方面的最新研究进展,分析了生物质材料进行改性以增加其表面官能团、提高比表面积和零点电荷的多种途径;讨论了改性生物质吸附剂对磷酸盐的吸附机制、影响吸附量的各种因素以及磷酸盐的回收方法。与未改性的吸附剂相比,改性后的生物质吸附剂对磷酸盐的吸附能力显著提高;未来应重点研究如何进一步提高生物质材料对磷酸盐的吸附量、吸附剂的可重复利用性以及水环境适用性。

**关键词:**磷酸盐; 生物质吸附剂; 壳聚糖; 木质素; 生物炭; 黏土; 单宁; 淀粉

**中图分类号:** X703      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1004-6933(2023)05-0186-09

**Research progress of removal and recovery of phosphate in water by modified biomass adsorbents** // HOU Jun<sup>1,2</sup>, YIN Xuexue<sup>1,2</sup>, YANG Zijun<sup>1,2</sup>, WU Jun<sup>1,2</sup>, MIAO Lingzhan<sup>1,2</sup> (1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** The latest research progress of modified biomass adsorbents such as chitosan, lignin, biochar, clay, tannin and starch for phosphate removal and recovery were reviewed, and various ways to modify biomass adsorbents to increase their surface functional groups, specific surface area and zero point charge were analyzed. The adsorption mechanism of phosphate of the modified biomass adsorbents, various factors affecting the adsorption amount and the recovery methods of phosphate were discussed. Compared with the unmodified adsorbents, the modified biomass adsorbents significantly improved the adsorption capacity of phosphate. It is pointed out that future research should focus on how to further improve the adsorption of phosphate by biomass materials, the reusability of adsorbents, and its applicability to the aqueous environment.

**Key words:** phosphate; modification biomass adsorbents; chitosan; lignin; biochar; clay; tannin; starch

自然界中的磷(P)是有限的,且是不可再生资源。磷是植物生长所必需的矿物质,以肥料的形式提供。磷也是食物链和农业经济的重要组成部分,含磷肥料的使用促进了亚洲和非洲次大陆各国农业经济的增长。据报道,2000—2017年磷基肥料的使用量从3230万t增加到4510万t,在当前情景下,全球磷储量估计可持续使用300~400a<sup>[1]</sup>。但磷在国家 and 全球区域之间分布不均匀,主要储存在中国、摩洛哥和美国。磷还会导致水体污染,水体中不断

增加的磷含量带来了大多数水体污染问题,包括损害水质、破坏食物资源和栖息地,以及降低海洋生物的氧气含量。磷可以通过采矿、工农业活动和污水排放进入水体,水中磷浓度过高会引起富营养化,从而导致水质恶化<sup>[2-3]</sup>。工业废水、市政废水、污水污泥和生物质灰烬等二次来源中磷酸盐的含量很高,由于磷消耗量的不断增多且不可再生属性,寻找合适的方法去除二次来源中的磷酸盐并且回收利用显得至关重要。

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51722902);江苏省重点研发计划项目(BE2022834);江苏省水利科技项目(2021042);苏州市社会发展科技创新项目(2022SS23)

**作者简介:**侯俊(1979—),男,教授,博士,主要从事河湖水质改善理论与技术研究。E-mail:hjy\_hj@hhu.edu.cn

通过生物去除、结晶、吸附和沉淀等方法可以从废水中回收磷酸盐,但高能耗、高成本和重金属含量高是从废水中回收磷酸盐的主要缺点。近年来,利用镁盐与磷酸盐形成鸟粪石作为固体肥料被认为是磷回收的一种有效方法<sup>[4]</sup>,但只有当磷酸盐的质量浓度高于 50 mg/L 时,鸟粪石形式的回收才具有经济价值。在这些措施中,吸附法成本低、制备简单,在低磷浓度下具有去除速度快、可再生等优点,是一种有效的除磷方法。

使用合成材料去除磷酸盐已有很多研究,但不少吸附剂存在对磷酸盐吸附能力不足和会浸出有毒化合物(如重金属)的问题<sup>[5]</sup>。壳聚糖(chitosan, CS)、木质素(lignin)、纤维素(cellulose)、单宁(tannin)、淀粉(starch)及其衍生物等天然聚合物可用作吸附剂<sup>[6-7]</sup>,这些物质具有无毒、可生物降解和低成本生产的特性,在水处理领域得到了广泛应用。本文对改性生物质吸附剂对水中磷酸盐的去除和回收的最新研究进展进行了综述,以期对吸附剂的进一步优化从而更高效地去除和回收磷酸盐提供参考。

## 1 改性生物质吸附剂

### 1.1 改性壳聚糖吸附剂

壳聚糖含有大量羟基和氨基,具有可生物降解、无毒、高反应性、亲水性等优点。壳聚糖可以用来去除磷酸盐,但由于其比表面积小( $2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ )、在酸性条件下溶解度高、机械强度差以及难以重复使用等缺陷导致吸附能力较差。

可以通过对壳聚糖改性来提升壳聚糖材料对磷酸盐的吸附性能。壳聚糖链上丰富的羟基和氨基作为配位和反应位点,通过氢键、静电引力和离子交换与阴离子污染物发生强相互作用。对壳聚糖反应位点进行不同的化学修饰,可以增强壳聚糖与磷酸盐的亲合力,如金属离子或金属(氢)氧化物的负载、对壳聚糖氨化以及负载磁性纳米粒子可改善壳聚糖比表面积小、吸附能力差等缺点。

#### 1.1.1 多价金属改性壳聚糖

铝(Al)、镁(Mg)和钙(Ca)由于具有足够的吸附位点和对磷酸盐的强亲和力被用于吸附剂的改性。然而,在酸性条件下金属(氢)氧化物容易溶解,金属阳离子可能会渗入水溶液中而危害人类健康。如铁(Fe)易受到氧化还原原位的影响而释放,Al 有一定的毒性容易造成生态威胁<sup>[8]</sup>。稀土元素镧(La)、锆(Zr)、铈(Ce)因具有生物相容性、对人体无毒或低毒等特点在选择性除磷领域备受关注。

为了比较不同金属对磷酸盐的吸附能力,Zhang

等<sup>[9]</sup>分别将 La、Zr、Fe 氢氧化物负载到氨化壳聚糖微球上,其中 CS-La-N-20% 的吸附能力最好,对磷酸盐的最大吸附量为 160 mg/g,表明稀土元素 La 由于对磷酸盐的高亲和力具有较高的吸附量。Zhang 等<sup>[10]</sup>制备了掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  的壳聚糖(CTS-Fe)和交联的  $\text{Fe}^{3+}$  壳聚糖(CTS-Fe-CL),比表面积分别为  $1.18 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $85.66 \text{ m}^2/\text{g}$ ,在较宽的 pH 值范围内,CTS-Fe 的吸附能力优于 CTS-Fe-CL,表明未交联的 CTS-Fe 更适于磷的吸附。稀土元素也多用于壳聚糖的改性,Sowmya 等<sup>[11]</sup>将  $\text{Zr}^{4+}$  负载到壳聚糖表面制备了 SD-ZrCB,比表面积为  $9.04 \text{ m}^2/\text{g}$ ,由于吸附位点的增多,SD-ZrCB 表现出更高的去除效率,即使在 10 次再生后,SD-ZrCB 的磷酸盐最大吸附量也达到 34.9 mg/g。为了提高壳聚糖的等电点,可对其进行进一步改性,如 Zhao 等<sup>[12]</sup>通过将聚多巴胺涂覆在 La-壳聚糖水凝胶上制备了 La-CS@PDA,该凝胶具有丰富的氨基;由 Langmuir 吸附等温模型可知 La-CS@PDA 和 La-CS 的最大吸附量分别为 195.3 mg/g 和 82.5 mg/g,由于聚多巴胺上氨基( $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ )和羟基( $-\text{OH}$ )基团的引入,La-CS 氨化后的最大吸附量显著增大。

#### 1.1.2 磁性壳聚糖复合材料

吸附剂回收过程的不高效、不环保等缺点限制了壳聚糖应用,而磁性吸附剂在外加磁场作用下很容易分离。与离心和膜过滤相比,磁分离对能量和材料的消耗更少。用磁性物质对壳聚糖改性,可以制备磁性壳聚糖复合材料(MCCs)。MCCs 对水溶液中的许多阴离子污染物具有较快的吸附速率,而且也很容易被外部磁铁回收。

Karthikeyan 等<sup>[13]</sup>制备了磁性高岭土-壳聚糖珠,比表面积为  $2.12 \text{ m}^2/\text{g}$ ,对磷酸盐的最大吸附量为 92.05 mg/g;傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析显示,在  $467 \text{ cm}^{-1}$  和  $720 \text{ cm}^{-1}$  附近的两个强吸收峰证明磁介质的存在,表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与壳聚糖成功结合。Fu 等<sup>[14]</sup>将聚乙烯亚胺(PEI)与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CS 磁性纳米粒子结合生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{PEI}$ ,FTIR 显示在  $620 \text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Fe—O 键振动,元素分析显示氨化后氮(N)的比例从 3.20% 提高至 6.91%,这意味着在吸附剂的外表面上存在大量的氨基可与磷酸盐结合;在水溶液中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{PEI}$  不到 2 min 就可以快速被磁铁分离。

将聚乙烯醇与壳聚糖结合制备成水凝胶可以提高壳聚糖机械强度。Wan 等<sup>[15]</sup>制备了一种负载 Zr 的磁性壳聚糖-聚乙烯醇水凝胶珠,对磷酸盐的最大吸附量为 50.76 mg/g;水凝胶增强了吸附剂的机械强度并提供了大量的活性官能团, $\text{Zr}^{4+}$  的引入提高

了水凝胶珠粒对磷酸盐的吸附选择性;然而,该吸附剂在酸性条件下会导致少量 Fe 和 Zr 的释放,这限制了吸附剂在酸性条件下的应用。吸附剂形态的不同也会影响吸附效果,Bozorgpour 等<sup>[16]</sup>制备了壳聚糖/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合纳米纤维吸附剂与壳聚糖/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合珠粒,复合纳米纤维上的磷酸盐吸附量(135.50 mg/g)远高于复合珠粒(43.38 mg/g),原因可能是复合纳米纤维的比表面积(251.71 m<sup>2</sup>/g)比复合珠粒的比表面积(72.30 m<sup>2</sup>/g)大。

### 1.1.3 氯化壳聚糖

近年来,对壳聚糖氯化的改性方式引起了人们的极大兴趣。Sowmya 等<sup>[17]</sup>用缩水甘油三甲基氯化铵对壳聚糖-三聚氰胺-戊二醛树脂改性制备吸附剂 QCMGR,对磷酸盐的最大吸附量为 31.6 mg/g;X 射线能谱仪(EDS)显示 N 在 QCMGR 中的质量百分比为 16.3%,而在未改性的壳聚糖珠粒中仅为 8.56%,表明氨基质子化有利于磷的去除。Chen 等<sup>[18]</sup>将壳聚糖与 Zr<sup>4+</sup> 交联,然后用聚乙烯多胺包覆,成功制备了 CS-Zr-PEPA 复合珠。CS-Zr-PEPA 对磷的吸附量始终比 CS-Zr 大,利用胺化交联壳聚糖珠去除 Cr<sup>6+</sup> 也得到了类似的结果<sup>[19]</sup>。此外,由 Langmuir 吸附等温模型预测的 CS-Zr-PEPA 最大吸附量为 103.96 mg/g,在实际废水溶液中投加 2 g CS-Zr-PEPA,3 h 后磷酸盐浓度降为零。

## 1.2 改性木质素吸附剂

木质素是自然界中第二丰富的生物质材料,结构中有甲氧基、酚羟基等官能团,具有可生物降解、环境友好、生物相容等优点。木质素表面的一COOH、—OH 官能团与磷酸盐之间的静电排斥,使得木质素去除磷酸盐的效率很低,因此需改性以提高吸附量。氨化是中和木质素表面电荷的常用方法,因为氨基的 N 原子具有孤对电子,可以与被水电离的 H<sup>+</sup> 结合形成带正电的状态(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sup>[20]</sup>。此外,Al、Mg、Ca、La 和 Ce 也可用于改性木质素。

### 1.2.1 多价金属改性木质素

Jiao 等<sup>[21]</sup>用两步碳化工艺制备了 MgO 功能化的木质素吸附剂 MFLC<sub>3</sub>,这种方法有助于在 MFLC<sub>3</sub> 表面形成大量分散良好且尺寸更小的 MgO 纳米颗粒,对磷酸盐的最大吸附量达到 906.82 mg/g;即使对质量浓度为 2 mg/L 的磷酸盐,MFLC<sub>3</sub> 的去除效率也达到 99.76%,低于美国环境保护署建议排放的允许限值(50 μg/L)<sup>[22]</sup>。Liu 等<sup>[23]</sup>用 La(OH)<sub>3</sub> 纳米棒改性木质素制备了 LPC@La(OH)<sub>3</sub>,对磷酸盐的最大吸附量为 60.24 mg/g。Liu 等<sup>[24]</sup>在胺化木质素中负载 CeO<sub>2</sub> 合成了 L-NH<sub>2</sub>@Ce,对磷酸盐的最大吸附量为 27.86 mg/g,约是木质素的 14 倍,这可能是由

于 L-NH<sub>2</sub>@Ce 的比表面积(89.8 m<sup>2</sup>/g)远高于木质素的比表面积(29.13 m<sup>2</sup>/g)。上述研究证明经过金属改性的木质素吸附剂对磷的吸附量大幅提升,提高了磷的去除效率。

为了进一步提高吸附剂的吸附能力,可以在吸附剂表面负载氨基。Zhao 等<sup>[20]</sup>将 Zr(OH)<sub>4</sub> 负载到由二乙烯三胺改性的木质素上制备了 AL-DETA@Zr,对磷酸盐的最大吸附量为 167.7 mg/g,优于大多数吸附剂。静电引力和配体交换是吸附过程的机制,胺化木质素残留的氨基可以被质子化为正电荷以吸引磷酸根,X 射线光电子光谱(XPS)表明 Zr(OH)<sub>4</sub> 的羟基与磷酸盐进行了配体交换。Zong 等<sup>[22]</sup>通过在聚乙烯亚胺-木质素上负载 La(OH)<sub>3</sub> 合成了吸附剂 AL-PEI-La,可有效去除磷酸盐;AL-PEI-La 的比表面积和最大吸附量分别为 85.78 m<sup>2</sup>/g 和 65.79 mg/g,其中比表面积约是木质素的 2 倍,最大吸附量比木质素的 1.92 mg/g 高 33 倍。

### 1.2.2 磁性木质素复合物

磁性木质素吸附剂也用于磷酸盐的去除,Shan 等<sup>[25]</sup>通过共沉淀法制备了磁性 M-HCC 吸附剂,对磷酸盐的最大吸附量达到 99.3 mg/g,可在 2 min 内被快速分离出来;M-HCC 在富营养化水体中对磷酸盐去除效果很好,可将磷酸盐质量浓度从 0.26 mg/L 降低到 0.02 mg/L,而且没有检测到 Ce 和 Fe 的释放。Li 等<sup>[26]</sup>还合成了磁性胺化木质素吸附剂(M/ALFe),M/ALFe 去除磷酸盐后可用作缓释复合肥料;在吸附磷酸盐后,可以用磁铁将 M/ALFe 从土壤中分离出来。Li 等<sup>[26]</sup>还研究了室温中性条件下 M/ALFe 吸附磷酸盐之后在土壤中释放的 Fe 和 P,发现 Fe 和 P 的释放率持续增大,30 d 后分别达到 69.1% 和 67.2%,证明该吸附剂作为缓释肥料是可行的;养分释放后,使用磁铁可以很容易从土壤中回收吸附剂。Shan 等<sup>[27]</sup>通过曼尼希反应和化学共沉淀法合成了 AL-NH<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ce,在外加磁场作用下能迅速从水溶液中分离出来。

## 1.3 改性生物炭吸附剂

生物炭是一种低成本、环保、经济的吸附材料,可用作土壤调节剂,以保留和逐步释放养分,提高土壤肥力、种子发芽率和作物产量。与无机肥料相比,生物炭的优势是它们的非碳化部分能与土壤污染物相互作用,从而改善土壤的性质<sup>[28]</sup>。然而,生物炭表面通常带负电荷,会阻止阴离子的吸附,因此有必要对生物炭进行改性以提高对阴离子污染物的去除率。可用于改性的金属包括 La、Al、Mg、Fe 等,向磷酸盐溶液中投加 Mg<sup>2+</sup> 会产生鸟粪石,可直接在田间用作肥料,主要吸附机制是金属和磷酸盐之间的化

学吸附。

Melia 等<sup>[29]</sup>使用作物残渣、木材和污水处理产生的污泥 3 种生物炭进行了磷吸附试验,结果表明未改性的生物炭对磷酸盐的吸附量很低,而改性后的生物炭吸附量得到了提高;改性后的生物炭对磷的吸附主要依赖 Ca 和 Mg 的含量,而生物炭仅作为载体并为金属/金属氧化物提供必要的负载位点。Zhang 等<sup>[30]</sup>利用植物生物炭和 Mg-Al 层状双氢氧化物合成了生物炭/LDOs,对磷酸盐的最大吸附量为 132.8 mg/g;吸附量大幅提高可能是因为生物炭内部空间可为金属离子和金属元素提供较大的负载面积<sup>[31]</sup>,层状双氢氧化物与生物炭的协同作用提高了吸附量。Wang 等<sup>[31]</sup>将 Ca(OH)<sub>2</sub>负载到生物炭上制备了 Ca-BC,对磷酸盐的最大吸附量为 314.22 mg/g;X 射线衍射(XRD)分析表明,Ca-BC 对磷酸盐的高吸附量是因为 Ca(OH)<sub>2</sub>和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>反应形成 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)晶体。Jia 等<sup>[32]</sup>通过共沉淀法制备了 La 改性生物炭(La-TC),比表面积为 77.01 m<sup>2</sup>/g,是未改性生物炭的 2 倍多,对磷酸盐的最大吸附量达到 148.11 mg/g;吸附剂通过磷酸盐与 OH<sup>-</sup>之间进行配体交换,在镧(氢)氧化物上形成内球络合物从而去除磷酸盐。改性生物炭吸附剂吸附磷酸盐后可以直接作为肥料进一步回用。Feng 等<sup>[33]</sup>制备了纳米 CeO<sub>2</sub>功能化玉米秸秆生物炭 Ce-MSB,其在土壤-水-水稻植物系统中对磷酸盐的最大吸附量为 78 mg/g,是生物炭的 30 倍左右。Feng 等<sup>[33]</sup>的水稻土柱试验表明,Ce-MSB 的施用使地表水总磷(TP)浓度降低了 27.33%,使表层土壤总磷浓度提高了 7.22%,Ce-MSB 还对水稻生长有积极作用。Xu 等<sup>[34]</sup>制备了一种负载 MgO 的木屑生物炭,用于从尿液中回收铵和磷酸盐,对磷酸盐的最大吸附量为 116.4 mg/g,并且产生了富营养生物炭(NBC),可用作增值肥料;在盆栽试验中,施用 NBC 肥料可显著提高玉米和黑麦草的株高和干物质产量。

#### 1.4 改性黏土吸附剂

黏土吸附材料包括沸石、膨润土、蒙脱石,因其价格低廉、来源广泛而受到关注。蒙脱石(MMT)是一种天然黏土矿物,以其高比表面积和机械稳定性而著称,将蒙脱石掺入壳聚糖中可增强对阴离子的吸附能力。Jang 等<sup>[35]</sup>利用蒙脱石改性制备了 CS/Ca-OMMT 吸附剂去除磷酸盐,有机黏土上的钙离子可以提供更多的正电荷以促进磷酸盐的去除。Salehi 等<sup>[36]</sup>将 La 负载到纳米壳聚糖-分级 ZSM-5 沸石复合材料表面成功制备了 NCS@ZSM-5H/La 吸附剂,比表面积为 158.45 m<sup>2</sup>/g,30 min 内吸附量达到 151.51 mg/g;吸附剂上大量的阳离子以及负载的

La<sup>3+</sup> 沉积在其表面促进了磷酸根离子的去除。

在硅铝酸盐型黏土中,膨润土因高表面积、天然丰度和高热稳定性而受到广泛关注。然而,膨润土表面带负电荷且难以从水介质中分离的特点使其对磷酸盐的吸附能力较差。因此,将膨润土掺入壳聚糖中可以中和膨润土表面的负电荷,从而提高对阴离子的去除能力。Xu 等<sup>[37]</sup>将 La 负载到膨润土/壳聚糖上制备了 La-BC-5 吸附剂,对磷酸盐的最大吸附量为 23.52 mg/g,可以将实际水体中的磷酸盐质量浓度从 0.30 mg/L 降低到 0.07 mg/L。Kumar 等<sup>[38]</sup>将 Zr<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>分别负载到壳聚糖-膨润土复合材料上得到了 Zr@CSBent、Fe@CSBent 和 Ca@CSBent,对磷酸盐的最大吸附量分别 40.86、22.15、13.44 mg/g;与 Fe<sup>3+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>相比,Zr<sup>4+</sup>的电荷密度更高,因此对磷酸盐具有更强的亲和力;在酸性条件下,吸附剂表面-NH<sub>2</sub>被质子化为-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,与磷酸盐产生静电引力。

Phoslock<sup>®</sup>锁磷剂也称为镧改性膨润土(LMB),是由澳大利亚 CSIRO(联邦科学与工业研究组织)开发的吸附剂,可去除废水中的磷酸盐<sup>[39]</sup>,目前在全球 20 多个国家有 300 多个成功的应用案例。LMB 具有成本效益,以荷兰 Rauwbraken 湖为例,使用 LMB 控制湖泊内源性磷负荷的成本仅为疏浚成本的 1/10。Yin 等<sup>[40]</sup>利用 LMB 原位修复和疏浚两种方式对营养化湖泊沉积物内的磷负荷进行长期研究,发现疏浚和原位修复使磷含量分别降低了 82%和 90%,LMB 原位修复比疏浚更有效地降低了孔隙水和沉积物中磷含量;虽然 LMB 和疏浚都可以降低磷含量,但 LMB 降低磷含量的影响比疏浚更持久,在长期控制沉积物中磷负荷方面,LMB 原位修复优于疏浚。然而当 Phoslock<sup>®</sup>应用于软水体时,泄漏的 La<sup>3+</sup>可能对某些水生物种有毒,如藻类和蓝细菌、枝角类动物如水蚤等<sup>[41]</sup>。因此,还需要全面了解 LMB 对生态系统的潜在影响,包括对水生群落,特别是底栖生物的长期生态毒理学影响。

#### 1.5 改性单宁和淀粉吸附剂

单宁是一种廉价且普遍存在的天然聚合物,是高等植物的次生代谢产物,主要存在于软组织(薄片、针叶或树皮)中。单宁等电点较低,因此需要改性(如负载 Fe)以提高对磷酸根的吸附量。目前研究集中在将单宁制备成单宁凝胶以回收贵金属,用于磷酸盐的回收并不常见。但单宁廉价易得、环保,以及具有提高土壤肥力的特点使其有望在以后得到更多的应用。Ogata 等<sup>[42]</sup>合成了一种负载 Fe 的单宁凝胶吸附磷酸盐,吸附后的凝胶可作为肥料再利用;单宁凝胶首先经过硝酸氧化,然后从搅拌的

Fe<sup>3+</sup> 溶液中负载 Fe 制成吸附剂;氧化后的单宁可负载更多的 Fe,有利于磷酸盐的吸附,对磷酸盐的最大吸附量为 31.3 mg/g,优于大多数 Fe 改性吸附剂。

淀粉是一种来源广泛的天然有机高分子,对环境友好、无毒,生物降解性能好,是一种绿色环保吸附材料,可通过对淀粉氨化或者与金属结合进行改性从而提高对阴离子的吸附性能。然而,改性淀粉吸附剂用于磷酸盐吸附的研究较少。Chen 等<sup>[43]</sup>用淀粉稳定纳米零价铁(NZVI)合成了吸附剂 SNZVI,对磷酸盐的最大吸附量达到 322.39 mg/g;淀粉的存在减轻了 NZVI 颗粒的聚集,从而增加了比表面积和反应位点;此外,磷酸盐回收过程与 pH 值有关,在 pH 值为 12 时最大回收率为 81.29%。

## 1.6 改性方法

总的来说,对生物质吸附材料的改性通常采用多价金属改性、加入磁性粒子和氨化 3 种方法。3 种改性方法各有优缺点。多价金属改性可改善生物质吸附剂比表面积小、吸附能力差等缺点,但在酸性环境中,金属(氢)氧化物容易溶解,金属阳离子可能会渗入水溶液中。因此金属的选择对于吸附剂的改性具有重要意义。磁性吸附剂在外加磁场作用下很容易分离且消耗能量较少,但磁性粒子仅能略微提高对磷酸盐的吸附量。氨化可以提高生物质材料等电点,拓宽吸附剂 pH 值的应用范围。上述研究表明,改性后的生物质吸附剂对磷酸盐的吸附量大幅提高。用不同金属对壳聚糖进行改性时,稀土元素比 Fe、Al 等更有利于对磷酸盐的吸附,如 Zhang 等<sup>[10]</sup>制备的 CTS-Fe 对磷酸盐的最大吸附量为 15.7 mg/g, Sowmya 等<sup>[11]</sup>制备的 SD-ZrCB 对磷酸盐的最大吸附量为 43.9 mg/g。木质素经改性后更符合 Langmuir 吸附等温模型,且经 3 种方法共同改性的木质素对磷酸盐的吸附量更高,如 Shan 等<sup>[27]</sup>合成的 AL-NH<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ce 对磷酸盐的最大吸附量为 183.72 mg/g。改性生物炭材料吸附磷酸盐之后不需要进一步处理,可直接用作肥料,具有很大的应用前景,如 Feng 等<sup>[33]</sup>制备的 Ce-MSB 对磷酸盐的最大吸附量为 78 mg/g, Ce-MSB 的使用可大幅降低地表水总磷浓度且对水稻生长有积极作用。虽然单宁和淀粉吸附剂对磷酸盐的吸附研究较少,但单宁和淀粉可生物降解、廉价易得、环保,以及具有提高土壤肥力的特点而具有很大的应用潜力。

## 2 影响吸附效果的因素

吸附过程容易受到环境因素的限制,如 pH 值、磷酸盐初始浓度、接触时间、共存离子、投加量等。溶液的 pH 值是影响吸附的关键因素之一<sup>[44]</sup>,pH 值

不仅会影响吸附剂的表面电荷,还会影响磷酸盐在溶液中的存在形式,磷酸盐去除的最佳溶液 pH 值一般在酸性条件下。当溶液的 pH 值低于吸附剂的等电点时,吸附剂的表面电荷被质子化而带正电荷,吸附剂与磷酸盐产生静电吸引力促进磷的吸附。当溶液的 pH 值高于吸附剂的等电点时,吸附剂的表面电荷被去质子化,与磷酸盐之间产生强烈的静电排斥;而且 pH 值较高时,溶液中 OH<sup>-</sup> 浓度也较高,这增强了 OH<sup>-</sup> 与磷酸盐对吸附剂结合位点之间的竞争。当 pH 值为 2.12 ~ 7.21 时,磷酸盐主要以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的形式存在;当 pH 值为 7.21 ~ 12.31 时,主要以 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式存在。一般情况下,pH 值越大,磷酸盐所带的负电荷越多,对吸附剂产生的静电斥力越强,越不利于磷酸盐的吸附。Li 等<sup>[45]</sup>用 MgO 改性的磁性生物炭从水溶液中去除磷酸盐的研究表明,在较低的初始 pH 值下,溶液中的 Fe 和 Mg 氧化物可以质子化为 FeOH<sup>+</sup> 和 MgOH<sup>+</sup>,作为 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 静电吸附的吸附位点从而提高磁性生物炭的吸附能力;随着溶液 pH 值的升高,磁性生物炭的正电荷表面去质子化而带负电荷,导致吸附剂与磷酸盐之间产生静电排斥。因此,在碱性溶液中磷酸盐的吸附量会降低。

浓度也是影响吸附能力的重要因素。对不同磷酸盐初始浓度的吸附研究表明,较高的初始浓度可以提高吸附剂对磷酸盐的吸附量。Huang 等<sup>[46]</sup>通过改变磷酸盐的初始浓度研究了改性生物炭的吸附能力,发现磷酸盐初始浓度与改性生物炭吸附能力呈正相关关系。当吸附剂表面的吸附位点达到饱和时,吸附达到平衡,因此同一吸附剂在不同磷酸盐初始浓度下的吸附能力不同。

接触时间也是影响吸附能力的重要因素。通常情况下,在初始接触阶段磷的去除率迅速增大,之后由于吸附位点饱和,磷的去除率下降。Jung 等<sup>[47]</sup>研究了含镁铁的氧化物/生物炭磁性复合材料(MFB-MCS)在水溶液中的磷酸盐吸附行为,前 120 min 磷酸盐吸附量呈快速上升趋势,去除率达到 90%;接触 10 h 后,吸附达到平衡。原因可能是磷酸盐和吸附剂浓度梯度降低,吸附位点逐渐饱和,增大了磷酸盐之间的排斥力。

选择性是决定吸附能力的关键因素之一。天然水和污水的成分复杂多样,存在的离子会干扰磷酸盐的吸附和去除。当 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等竞争性阴离子存在时,它们与磷酸盐竞争吸附剂吸附位点,从而显著降低吸附效率。Sowmya 等<sup>[17]</sup>通过氨化壳聚糖制备了吸附剂 QCMGR 去除磷酸盐,在 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (质量浓度均为 100 mg/L) 共存的情况下,

$\text{SO}_4^{2-}$  显著影响了磷酸盐的吸附,这可能是由于  $\text{SO}_4^{2-}$  离子半径与磷酸盐相似;而  $\text{Cl}^-$  通过离子交换参与磷酸盐的吸附,因此溶液中  $\text{Cl}^-$  的存在可能会影响吸附过程。

吸附效率受吸附剂用量的影响很大,正常情况下磷酸盐去除率先随吸附剂用量的增加而增大,再趋于平衡,但单位吸附量随吸附剂用量的增加而降低<sup>[48]</sup>。因此,优化吸附剂用量对去除磷酸盐具有重要意义。Zhao 等<sup>[12]</sup> 将聚多巴胺(PDA)涂覆在 La-壳聚糖水凝胶上,制备了新型吸附剂 La-CS@PDA 并研究了吸附剂用量(5~30 mg)对磷酸盐去除效果的影响,结果表明,去除率先随吸附剂用量的增加而增大,20 mg 时去除率为 95%,之后趋于平衡。但在实际应用时,还需要根据不同的磷酸盐初始浓度等因素选择合适的吸附剂投加量。

### 3 磷酸盐吸附机制

磷酸盐吸附机制主要有离子交换、配体交换和静电吸引。在吸附过程中运行的机制类型取决于吸附剂的物理化学特性和外界环境条件。

#### 3.1 离子交换

离子和吸附剂之间的吸引力是库仑力或静电力,吸附过程是可逆的。Sowmya 等<sup>[49]</sup> 对壳聚糖进行氨化制备了壳聚糖珠(QCB)从水溶液中吸附  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ ,在吸附过程中  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  在 QCB 的吸附位点与  $\text{Cl}^-$  交换,然后用 0.025 mol/L 的 NaCl 溶液进行吸附剂再生, $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  被  $\text{Cl}^-$  取代,从而 QCB 可保持其原始状态。

#### 3.2 静电吸引

静电吸引与 pH 值有着密不可分的关系,pH 值影响磷酸盐的存在形式和吸附剂的表面电荷。吸附剂的等电点越高,越有利于吸附的进行。当溶液的 pH 值低于等电点时,吸附剂表面质子化带正电荷,从而促进磷酸盐的去除。当 pH 值高于等电点时,吸附剂表面去质子化带负电荷,并且由于溶液中  $\text{OH}^-$  浓度增大,与磷酸盐竞争吸附位点从而抑制吸附过程。因此,提高吸附剂的等电点可以拓宽吸附剂的 pH 值应用范围。磷酸根倾向于被羟基(—OH)和羧基(—COOH)吸附位点捕获,金属(氢)氧化物改性方法广泛使用的原因是它们提供的 M-OH 可以增加吸附剂表面正电荷。

#### 3.3 配体交换

在配体交换中,阴离子(如磷酸根)与吸附剂表面的金属阳离子形成共价键,从而释放其他离子(如  $\text{OH}^-$ ),使得磷酸根在吸附剂表面形成内球络合物。配体交换具有高吸附量和高选择性的特殊

优势。

根据软硬酸碱理论,与磷酸根竞争的常见离子是硬碱,按电子配对能的大小顺序为  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ <sup>[50]</sup>。电子配对能主要遵循两种模式:一种是金属离子的价态,其中高价态的金属阳离子(如  $\text{La}^{3+}$ )比低价态的金属阳离子(如  $\text{Mg}^{2+}$ )与磷酸根的结合能力更强;另一种是离子半径,离子半径小的阳离子具有较强的结合能力,因为半径大会降低电荷密度,不利于吸附。上述理论也为如何选择具有高选择性的金属提供了指导,选择硬酸金属进行配位,常用的有 Al、Mg、La、Zr,其中 La 表现出较好的亲和力,因为它可以与磷酸根形成溶解度较低的  $\text{LaPO}_4$ <sup>[51]</sup>。

## 4 磷酸盐的解吸与回收

吸附是磷酸盐去除的关键,但为了使整个吸附过程可持续、绿色和经济,磷酸盐的回收和再利用同样重要。从污水资源中回收磷酸盐的各种技术中,洗脱是使用最广泛的技术。对于不同的吸附剂来说,洗脱液种类、浓度和洗脱时间是不同的。通常,洗脱效率随着洗脱液浓度的增大而提高。吸附结束后,使用不同浓度的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{NaOH}$  等各种洗脱剂从饱和吸附剂中解吸磷酸根,然后用过量的蒸馏水将吸附剂洗涤至适当的 pH 值。洗脱吸附剂上的磷酸盐时,最常使用  $\text{NaOH}$  和  $\text{NaCl}$  进行解吸。洗脱液中微量的  $\text{NaCl}$  会对植物生长产生不利影响,因此吸附剂大多使用  $\text{NaOH}$  溶液进行再生,主要是羟基和吸附剂进行配体交换促进磷酸盐洗脱。Anirudhan 等<sup>[52]</sup> 对木质纤维素改性制备了一种新型吸附剂(BS-DMAHP),使用 0.1 mol/L 的  $\text{NaOH}$  溶液进行解吸和再生 4 个循环后,BS-DMAHP 的磷酸盐去除率从 98.6% 下降到 87.3%,对磷酸盐的回收率由第一个循环的 97.1% 降为第四个循环的 90.7%。

负载磷的生物炭吸附剂可以直接用作肥料,这是一种经济环保的磷酸盐吸附剂。有研究表明,生物炭吸附的磷可以解吸到土壤中,具有提高土壤肥力和改善土壤理化性质的巨大潜力<sup>[53]</sup>,使用生物炭回收磷的关键是调整 pH 值和生物炭剂量。Yang 等<sup>[54]</sup> 将合成的吸附剂用于盆栽试验中,载磷生物炭可作为土壤缓释磷肥促进白菜的生长,生物炭的使用也会增大土壤的 pH 值和盐分含量。

另一种方法是将回收的磷酸盐通过结晶直接用作磷肥。目前主要有钙磷沉淀和鸟粪石沉淀两种结晶过程。钙磷沉淀物形态各异,随时间推移逐渐转变为最稳定的  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  晶体,该晶体通常用在 pH 值大于 10 时进行磷回收,结晶过程中应确

保足够的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度。许多国家都采用鸟粪石形式回收磷酸盐,鸟粪石在水和土壤溶液中具有一定的缓释特性,使其成为一种优秀的缓释肥料。大多数情况下,废水中  $\text{Mg}^{2+}$  的含量略低,需要添加过量的镁盐形成鸟粪石结晶。为了节约成本,含  $\text{Mg}^{2+}$  的海水可用作镁盐,无须额外调节溶液的 pH 值即可实现出色的回收效率。

总的来说,改性生物质吸附剂中的磷酸盐可以回收,再生的吸附剂可以在多个循环中重复使用,从而减少自然界中磷的损失。目前研究还大多停留在试验阶段,因此根据中试规模试验测试吸附剂的真正解吸性能,提高吸附剂除磷的实际适用性至关重要。

## 5 结 语

本文总结分析了使用改性生物质吸附剂在水溶液中对磷酸盐去除和回收的研究,包括通过改性提高吸附剂的除磷效率,影响磷酸盐去除的各种因素(pH 值、吸附时间、磷酸盐浓度、共存离子和吸附剂用量),以及吸附剂的可重复使用性和吸附机理。对于大多数改性生物质吸附剂来说,磷酸盐吸附机制是配体交换、络合和静电吸引。可以看出,改性生物质吸附剂具有去除和回收磷酸盐的良好潜力。

目前通过改性生物质吸附剂去除磷酸盐还存在许多挑战:①对于后续的磷回收和吸附剂的再生研究较少,这对生产成本有直接影响。未来必须重点研究吸附剂的再生和磷酸盐的回收,以使吸附剂可以多次循环利用而不会显著降低吸附能力。②金属极大地提高了吸附剂的吸附性能,但需要对吸附过程中的金属浸出把关,避免二次污染。③已有研究是在实验室规模上进行的,应进行进一步的试点。总体而言,在未来的研究中应考虑合成吸附剂的环境影响、成本评估以及对生态和人类健康的影响,从而提高改性生物质吸附剂在实际废水中的适用性。

## 参考文献:

[ 1 ] ELTAWEL A S, OMER A M, EL-AQAPA H G, et al. Chitosan based adsorbents for the removal of phosphate and nitrate; a critical review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 274:118671.

[ 2 ] 陆昊,杨柳燕,杨明月,等. 太湖流域上游降水量对入湖总氮和总磷的影响[J]. 水资源保护, 2022, 38(4):174-181. ( LU Hao, YANG Liuyan, YANG Mingyue, et al. Influence of rainfall in upper reaches of the Taihu Basin on inflow fluxes of total nitrogen and total phosphorus into Taihu Lake [ J ]. Water Resources Protection, 2022, 38 (4):174-181. ( in Chinese ) )

[ 3 ] 周石磊,孙悦,黄廷林,等. 周村水库大气湿沉降氮磷及

溶解性有机物特征[J]. 水资源保护, 2020, 36(3):52-59. ( ZHOU Shilei, SUN Yue, HUANG Tinglin, et al. Characteristics of nitrogen, phosphorus and dissolved organic matter in atmospheric wet deposition of Zhoucun Reservoir[J]. Water Resources Protection, 2020, 36(3):52-59. ( in Chinese ) )

[ 4 ] DRENKOVA-TUHTAN A, SCHNEIDER M, FRANZREB M, et al. Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  particles with magnetic harvesting [ J ]. Water Research, 2017, 109:77-87.

[ 5 ] VENI D K, KAANNAN P, EDISON T N J I, et al. Biochar from green waste for phosphate removal with subsequent disposal[J]. Waste Management, 2017, 68:752-759.

[ 6 ] 夏德春,郑翔,吕树光,等. 复配缓释凝胶吸附处理剂的制备及其除磷释氧性能[J]. 水利水电科技进展, 2021, 41(1):41-48. ( XIA Dechun, ZHENG Xiang, LYU Shuguang, et al. Preparation of composite slow-release gel agent and its performance on phosphorus removal and oxygen release [ J ]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2021, 41(1):41-48. ( in Chinese ) )

[ 7 ] RUSSO T, FUCILE P, GIACOMETTI R, et al. Sustainable removal of contaminants by biopolymers: a novel approach for wastewater treatment. current state and future perspectives[J]. Processes, 2021, 9(4):9040719.

[ 8 ] 王举,陈荣,陈静,等. 铁在不同磷源条件下对铜绿微囊藻生长与产毒的影响[J]. 水资源保护, 2019, 35(1):87-94. ( WANG Ju, CHEN Rong, CHEN Jing, et al. Effect of iron on growth and toxicity in production of *Microcystis aeruginosa* under different phosphorus sources [ J ]. Water Resources Protection, 2019, 35(1):87-94. ( in Chinese ) )

[ 9 ] ZHANG Shaopeng, ZHANG Yi, DING Jie, et al. High phosphate removal using  $\text{La}(\text{OH})_3$  loaded chitosan based composites and mechanistic study [ J ]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 106:105-115.

[ 10 ] ZHANG Boaiqi, CHEN Nan, FENG Chuanping, et al. Adsorption for phosphate by crosslinked/non-crosslinked-chitosan- $\text{Fe}(\text{III})$  complex sorbents: characteristic and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353:361-372.

[ 11 ] SOWMYA A, MEENAKSHI S. Zr(IV) loaded cross-linked chitosan beads with enhanced surface area for the removal of nitrate and phosphate[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 69:336-343.

[ 12 ] ZHAO Yumeng, GUO Lin, SHEN Wei, et al. Function integrated chitosan-based beads with throughout sorption sites and inherent diffusion network for efficient phosphate removal[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 230:115639.

[ 13 ] KARTHIKEYAN P, MEENAKSHI S. Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for

- adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions [ J ]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168 :750-759.
- [ 14 ] FU C C, TRAN H N, CHEN X H, et al. Preparation of polyaminated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@chitosan core-shell magnetic nanoparticles for efficient adsorption of phosphate in aqueous solutions [ J ]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83 :235-246.
- [ 15 ] WAN Jun, ZHU Chang, HU Jiong, et al. Zirconium-loaded magnetic interpenetrating network chitosan/poly ( vinyl alcohol ) hydrogels for phosphorus recovery from the aquatic environment [ J ]. *Applied Surface Science*, 2017, 423 :484-491.
- [ 16 ] BOZORGPUR F, RAMANDI H F, JAFARI P, et al. Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibrous adsorbent; comparison with chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> beads [ J ]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 93 :557-565.
- [ 17 ] SOWMYA A, MEENAKSHI S. A novel quaternized chitosan-melamine-glutaraldehyde resin for the removal of nitrate and phosphate anions [ J ]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 64 :224-232.
- [ 18 ] CHEN Zuhao, LUO Huayong, RONG Hongwei. Development of polyaminated chitosan-zirconium ( IV ) complex bead adsorbent for highly efficient removal and recovery of phosphorus in aqueous solutions [ J ]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164 :1183-1193.
- [ 19 ] VAKILI M, DENG Shubo, LIU Dengchao, et al. Preparation of aminated cross-linked chitosan beads for efficient adsorption of hexavalent chromium [ J ]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 139 :352-360.
- [ 20 ] ZHAO Yumeng, SHAN Xiangcheng, AN Qingda, et al. Interfacial integration of zirconium components with amino-modified lignin for selective and efficient phosphate capture [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398 :125561.
- [ 21 ] JIAO Gaojie, MA Jiliang, LI Yancong, et al. Enhanced adsorption activity for phosphate removal by functional lignin-derived carbon-based adsorbent; optimization, performance and evaluation [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2021, 761 :143217.
- [ 22 ] ZONG Enmin, HUANG Guobo, LIU Xiaohuan, et al. A lignin-based nano-adsorbent for superfast and highly selective removal of phosphate [ J ]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(21) :9971-9983.
- [ 23 ] LIU Xiaohuan, ZONG Enmin, HU Weijie, et al. Lignin-derived porous carbon loaded with La(OH)<sub>3</sub> nanorods for highly efficient removal of phosphate [ J ]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1) :758-768.
- [ 24 ] LIU Xiaohuan, HE Xia, ZHANG Jiantao, et al. Cerium oxide nanoparticle functionalized lignin as a nanobiosorbent for efficient phosphate removal [ J ]. *RSC Advances*, 2020, 10(3) :1249-1260.
- [ 25 ] SHAN Sujie, ZHANG Tao, WANG Wei, et al. Magnetite/hydrated cerium ( III ) carbonate for efficient phosphate elimination from aqueous solutions and the mechanistic investigation [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425 :128894.
- [ 26 ] LI Tao, LYU Shaoyu, WANG Zengqiang, et al. Lignin-based nanoparticles for recovery and separation of phosphate and reused as renewable magnetic fertilizers [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765 :142745.
- [ 27 ] SHAN Xiangcheng, ZHAO Yumeng, BO Shufeng, et al. Magnetic aminated lignin/CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites with tailored interfacial chemistry and affinity for selective phosphate removal [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2021, 796 :148984.
- [ 28 ] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water; a review [ J ]. *Chemosphere*, 2014, 99 :19-33.
- [ 29 ] MELIA P M, BUSQUETS R, HOODA P S, et al. Driving forces and barriers in the removal of phosphorus from water using crop residue, wood and sewage sludge derived biochars [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2019, 675 :623-631.
- [ 30 ] ZHANG Zhaoran, YAN Liangguo, YU Haiqin, 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.
- [ 31 ] WANG Shengdan, KONG Lingjun, LONG Jianyou, et al. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: isotherm, kinetic and transformation studies [ J ]. *Chemosphere*, 2018, 195 :666-672.
- [ 32 ] JIA Ziyue, ZENG Wei, XU Huanhuan, et al. Adsorption removal and reuse of phosphate from wastewater using a novel adsorbent of lanthanum-modified platanus biochar [ J ]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 140 :221-232.
- [ 33 ] FENG Yanfang, LU Haiying, LIU Yang, et al. Nano-cerium oxide functionalized biochar for phosphate retention: preparation, optimization and rice paddy application [ J ]. *Chemosphere*, 2017, 185 :816-825.
- [ 34 ] XU Kangning, LIN Fangyu, DOU Xiaomin, et al. Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides [ J ]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187 :205-214.
- [ 35 ] JANG J, LEE D S. Effective phosphorus removal using

- chitosan/Ca-organically modified montmorillonite beads in batch and fixed-bed column studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 375:9-18.
- [36] SALEHI S, HOSSEINIFARD M. Highly efficient removal of phosphate by lanthanum modified nanochitosan-hierarchical ZSM-5 zeolite nanocomposite: characteristics and mechanism[J]. *Cellulose*, 2020, 27(8):4637-4664.
- [37] XU Xiaohui, CHENG Yu, WU Xiao, et al. La(III)-bentonite/chitosan composite: a new type adsorbent for rapid removal of phosphate from water bodies[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 190:105547.
- [38] KUMAR I A, VISWANATHAN N. Development of multivalent metal ions imprinted chitosan biocomposites for phosphate sorption [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104:1539-1547.
- [39] 杨洁, 刘波, 常素云, 等. 富营养化水体原位控磷技术研究及应用 [J]. *水资源保护*, 2013, 29(2):10-17. (YANG Jie, LIU Bo, CHANG Suyun, et al. Research and application of in situ phosphorus control technology in eutrophic water bodies[J]. *Water Resources Protection*, 2013, 29(2):10-17. (in Chinese))
- [40] YIN Hongbin, YANG Chunhui, YANG Pan, et al. Contrasting effects and mode of dredging and in situ adsorbent amendment for the control of sediment internal phosphorus loading in eutrophic lakes [J]. *Water Research*, 2021, 189:116644.
- [41] LIU Ruiting, CHI Lina, WANG Xinze, et al. Review of metal (hydr) oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4):5269-5286.
- [42] OGATA T, MORISADA S, OINUMA Y, et al. Preparation of adsorbent for phosphate recovery from aqueous solutions based on condensed tannin gel[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2):698-703.
- [43] CHEN Dan, GAO Bin, WANG Hongyu, et al. Effective removal of high concentration of phosphate by starch-stabilized nanoscale zerovalent iron (SNZVI) [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 61:181-187.
- [44] 王沛芳, 胡斌, 王超, 等. 湖荡湿地对输水河道磷的截留净化作用[J]. *水资源保护*, 2013, 29(1):1-5. (WANG Peifang, HU Bin, WANG Chao, et al. Interception and decontamination of phosphorus in input watercourse with lake wetland [J]. *Water Resources Protection*, 2013, 29(1):1-5. (in Chinese))
- [45] LI Ronghua, WANG J J, ZHOU Baoyue, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215:209-214.
- [46] HUANG Yimin, LEE X, GRATTIERI M, et al. Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380:122375.
- [47] JUNG K W, LEE S, LEE Y J. Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245:751-759.
- [48] 孙晓杰, 舒航, 刘云江, 等. 环境因子对黄河甘宁蒙段表层沉积物中磷吸附-解吸的影响 [J]. *水资源保护*, 2021, 37(4):51-60. (SUN Xiaojie, SHU Hang, LIU Yunjiang, et al. Effects of environmental factors on phosphorus adsorption and desorption in surface sediments of Gansu-Ningxia-Inner Mongolia section of the Yellow River [J]. *Water Resources Protection*, 2021, 37(4):51-60. (in Chinese))
- [49] SOWMYA A, MEENAKSHI S. An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(4):906-915.
- [50] GOLE J L, OZDEMIR S. Nanostructure-directed physisorption vs chemisorption at semiconductor interfaces: the inverse of the HSAB concept [J]. *ChemPhysChem*, 2010, 11(12):2573-2581.
- [51] ZHANG Yanyang, WANG Minglu, GAO Xiang, et al. Structural evolution of lanthanum hydroxides during long-term phosphate mitigation: effect of nanoconfinement [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1):665-676.
- [52] ANIRUDHAN T S, NOELINE B F, MANOHAR D M. Phosphate removal from wastewaters using a weak anion exchanger prepared from a lignocellulosic residue [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8):2740-2745.
- [53] NDOUNG O C N, DE FIGUEIREDO C C, RAMOS M L G. A scoping review on biochar-based fertilizers: enrichment techniques and agro-environmental application [J]. *Heliyon*, 2021, 7(12):e08473.
- [54] YANG Jie, ZHANG Mingliang, WANG Haixia, et al. Efficient recovery of phosphate from aqueous solution using biochar derived from co-pyrolysis of sewage sludge with eggshell [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5):105354.

(收稿日期:2022-10-02 编辑:熊水斌)