唐宇琛,熊 村,罗长健,等.磁铁矿负载生物炭强化截留老化微塑料的性能和机制研究 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):429-439.
Tang Y C, Xiong C, Luo C J, et al. Performance and mechanisms of enhanced retention of aged microplastics by magnetite-loaded biochar [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):429-439.

磁铁矿负载生物炭强化截留老化微塑料的性能和机制研究

唐宇琛,熊 村,罗长健,邱宇平* (同济大学环境科学与工程学院,水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室,上海 200092)

摘要：本研究通过调控相同铁炭质量比,采用共沉淀法制备了四种铁(氢)氧化物负载型生物炭,对比了其对水体中老化微塑料的截留效率.研究发现,铁(氢)氧化物(水铁矿、针铁矿、赤铁矿和磁铁矿)负载强化了静电吸引作用,提升了生物炭截留微塑料的能力.其中,磁铁矿负载生物炭的吸附去除最优(>90%),最大吸附量为 25.02mg/g,较原始生物炭提升 5.53 倍,这可能与其铁氧化物负载量最高(4.15wt%)有关.吸附过程遵循 Langmuir 单层吸附模型与准一级动力学规律.在不同离子强度、阳离子价态和 pH 值影响下,磁铁矿负载生物炭的截留率均大于 95%,且在多床体积截留与实际水体测试中依然保持了 90%以上的截留率.磁铁矿负载生物炭经碱洗再生循环后,截留能力依然维持稳定,表明其具有良好的重复利用性.

关键词：老化微塑料；磁铁矿负载生物炭；物理截留
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0429-11

Performance and mechanisms of enhanced retention of aged microplastics by magnetite-loaded biochar. TANG Yu-chen, XIONG Cun, LUO Chang-jian, QIU Yu-ping* (State Key Laboratory of Water Pollution Control and Green Resource Recycling, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China) *China Environmental Science*, 2026,46(1)：429~439

Abstract：To compare their capture efficiency, four types of iron (hydro)oxide-loaded biochar functionalized with ferrihydrite, goethite, hematite, or magnetite were synthesized via co-precipitation method at a consistent iron-to-biochar mass ratio. The modification significantly improved electrostatic attraction between the biochar and aged microplastics, thereby increasing retention capacity. Among these materials, magnetite-loaded biochar demonstrated the highest removal efficiency exceeding 90% and maximum adsorption capacity of 25.02mg/g, representing a 5.53-fold improvement over unmodified biochar. This superior performance is likely attributed to its highest iron oxide loading (4.15wt%). Adsorption data followed both the Langmuir monolayer model and pseudo-first order kinetics. Notably, magnetite-loaded biochar maintained over 95% retention under varying ionic strengths, cation valences, and pH conditions. It also preserved greater than 90% of microplastics in multi-bed volume tests and real-water samples. Moreover, after multiple alkaline washing regeneration cycles, the material remained stable adsorption performance, demonstrating its excellent reusability potential.

Key words：aged microplastics；magnetite-loaded biochar；physical retention

进入环境的微塑料(MPs)会经历磨损、风化和太阳辐射等老化过程[1],导致表面粗糙度增强[2],含氧官能团(-OH、-C=O、-COOH 等)进一步丰富,亲水性增加[3],这将提升 MPs 对重金属和有机污染物的亲和作用[4-5],并强化其携带污染物在环境介质中的迁移[6].因此,针对水体老化微塑料,研发高效的截留材料与技术,显得尤为重要.

颗粒过滤属于物理截留范畴,其本质是利用过滤介质构建的物理屏障和复杂流道,通过扩散沉积、表面捕获和尺寸排阻等物理机制,将 MPs 颗粒从水体中机械分离并截留在介质表面或内部[7].生物炭孔隙发达、比表面积高、表面官能团丰富,对 MPs 有一定去除能力[8],主要依靠范德华力和疏水作用等弱相互作用吸附 MPs,整体去除效果较差[9].主要原因在于生物炭与 MPs 表面均携带负电荷,彼此之间存在静电斥力.有研究报道,在生物炭表面负载带正电的金属(氢)氧化物可将静电排斥转化为静电吸引,从而增强截留[10].但现有研究大多聚焦于单一类型铁(氢)氧化物[11],对 MPs 的去除效果不显著,驱动机制不明确.因此,有必要对不同铁(氢)氧化物负载的生物炭进行系统研究.同时,进一步强化对老化微

收稿日期：2025-06-09
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22176148)
* 责任作者, 教授, ypqiu@tongji.edu.cn

塑料的去除机理探索.

本文通过共沉淀法在生物炭上负载了不同类型的铁(氢)氧化物,通过静态吸附实验筛选出性能最优的材料,进一步开展不同条件下对老化微塑料的动态截留实验,在评价材料截留性能和去除机理的基础上,考察其再生与循环利用潜力,以期在未来的水体净化中得以应用.

1 材料与方法

1.1 老化微塑料与铁(氢)氧化物负载生物炭的制备

聚苯乙烯(PS,平均粒径 1μm)微塑料购自上海辉质生物科技有限公司.将原始 PS 置于老化箱(ZW-225,杭州五嘉机械有限公司)中进行 24h 人工老化,紫外光源波长范围为 315~400nm,辐照度 40W/m^2,温度 25℃[12].获得的老化微塑料命名为 UPS.

生物炭(BC)购自河南立泽环保科技有限公司,六水合氯化铁($FeCl_3·6H_2O$, 99%)和四水合氯化亚铁($FeCl_2·4H_2O$, 98%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,氢氧化钠(NaOH, 分析纯)购自国药控股股份有限公司.采用共沉淀法,在固定铁炭质量比(铁元素:BC=0.168)的条件下,分别制备了水铁矿($Fe_5O_7(OH)·4H_2O$)负载 BC(FBC)、针铁矿(α-FeOOH)负载 BC(GBC)、赤铁矿(α-Fe_2O_3)负载 BC(HBC)及磁铁矿(Fe_3O_4)负载 BC(MBC).

1.2 老化微塑料与铁(氢)氧化物负载生物炭的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Perkin Elmer,美国)分析 UPS 及铁(氢)氧化物负载生物炭的表面官能团.通过 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha,美国)分析 UPS 和材料的表面元素组成及化学态演变.使用 Zeta 电位分析仪(Malvern Zetasizer Ultra,英国)分别测定 UPS 的表面电位及其在不同溶液中平均粒径的变化(团聚曲线).借助 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8Advance,德国)获取材料衍射图谱.利用扫描电子显微镜-能谱联用系统(SEM-EDX,ZEISS Gemini SEM 360,德国)表征材料微观形貌.载铁量通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 5800Agilent,美国)测定.

1.3 铁(氢)氧化物负载生物炭的筛选

在吸附实验中,向 25mL UPS 溶液(10mg/L)中分别加入 100mg BC 和四种铁(氢)氧化物负载 BC 作为实验组.在 25mL 背景溶液添加 100mg 相同材料作为对照组.空白组为 25mL 相同浓度纯 UPS 溶液.样品置于恒温摇床中(25℃,100r/min)振荡 24h,静置后取上清液在 475nm 处测定吸光度,计算吸附去除率以筛选最优材料.

1.4 吸附动力学与吸附等温线

分别对 BC 与最优材料的吸附动力学进行测试,按相同方法设置实验组、对照组与空白组.在 25℃、100r/min 条件下振荡 48h,分别于 0,0.5,1,2,4,6,12,24 和 48h 取上清液测定吸光度,采用准一级动力学[式(1)]和准二级动力学模型[式(2)]进行拟合:

$$Q_t = Q_e\left(1-e^{-k_1 t}\right) \tag{1}$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1+Q_e k_2 t} \tag{2}$$

式中:$Q_t\ (mg/g)$和$Q_e\ (mg/g)$分别为 t 时刻和平衡时材料的吸附量;$k_1\ (h^{-1})$和$k_2\ (g/(mg·h))$分别为准一级和准二级吸附速率常数.

配制不同浓度(5,10,20,50,100 和 150mg/L)的 UPS 溶液,分别加入 100mg BC 与最优材料作为实验组,对照组与空白组设置方法同上.样品在 25℃,100r/min 条件下振荡 24h,取上清液测定吸光度计算平衡吸附量$Q_e\ (mg/g)$,采用 Freundlich[式(3)]和 Langmuir[式(4)]模型进行拟合:

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1+K_L C_e} \tag{3}$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{4}$$

式中:Q_m(mg/g)为材料对 UPS 的最大吸附量;C_e(mg/L)为溶液中 UPS 的平衡浓度; K_F(mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$/g)和 K_L(L/mg)分别代表 Freundlich 和 Langmuir 常数;n 是非线性系数.

1.5 动态截留实验

实验所用玻璃色谱柱高 10cm、内径 1cm.BC 与最优材料的填充高度为 4cm,上下各铺设 3cm 厚石英砂作为支撑介质.测得孔隙体积(PV)为 2.84cm^3,孔隙率 36.3%.装填完成后以 2.0mL/min 的流速自下而上通入背景溶液 30min 使体系稳定.配制了不同的背景溶液(5,20,50mmol/L NaCl, 2.5mmol/L $CaCl_2$, 1.67mmol/L $AlCl_3$ 等),实验时将 UPS 溶液用相应背景溶液稀释至 10mg/L,超声处理 10min 确保 UPS 均匀分散.实验开始后通入 20PV UPS 溶液,再通入 15PV 背景溶液进行洗脱.流出液每 120s 收集一次测

定吸光度,从而得到 UPS 进水浓度与出水浓度的比值 C/C_0,平行实验 3 次取平均值绘制穿透曲线计算截留率.将流速分别设置为 0.5,2.0 和 8.0mL/min,探究流速对截留性能的影响.间歇运行中,通入 20PV UPS 溶液与 15PV 背景溶液后暂停运行,静置 24h 后重复上述步骤.反冲洗实验中先通入 20PV UPS 溶液及 15PV 背景溶液,随后将色谱柱倒置, 以 8.0mL/min 流速通入 10PV 背景溶液,循环 3 次.

为评估天然有机质(NOM)对截留性能的影响,采集同济大学三好坞池塘水(PW)及上海市宝山区南泗塘河水(RW),并配置腐殖酸(HA, Sigma Aldrich,美国)溶液作为模拟水体(SW),调节其 pH 值为 6.5.水样经 0.22μm 滤膜过滤后,采用总有机碳分析仪(TOC−LCPH, SHIMADZU,日本)测得其总有机碳(TOC)含量分别为 5.27mg C/L、7.42mg C/L 和 5.00mg C/L,按相同程序进行动态截留实验.通过双波长法测定出水在 300 与 475nm 处的总吸光度,解方程得到 HA 干扰下的出水 UPS 浓度[13],计算截留率.

多床体积截留实验中将材料填充高度增高至 7cm,支撑层上下各 1.5cm,持续通入 200PV UPS 溶液,全程磁力搅拌(100r/min)维持 UPS 溶液浓度均匀.

在通入 60PV UPS 溶液和 10PV 背景溶液后,将材料取出置于 10^{-4}mol/L NaOH(pH=10)溶液中磁力搅拌 1h(350r/min),去离子水清洗至洗脱液呈中性,60℃真空干燥后重复实验.截留再生循环 4 次,记录材料截留性能衰减趋势.

1.6　DLVO 和 XDLVO 理论计算

基于 DLVO 模型计算 UPS 间的相互作用能[14],计算公式如下:

$$V_{\mathrm{TOT}} = V_{\mathrm{VDW}} + V_{\mathrm{EDL}} \tag{5}$$

$$V_{\mathrm{VDW}} = -\frac{Aa}{12h} \tag{6}$$

$$V_{\mathrm{EDL}} = 32\pi a\left(\frac{K_{\mathrm{B}}T}{ze}\right)^2 \gamma^2 \exp(-kh) \tag{7}$$

式中:V_{TOT}为 UPS 间的相互作用能;V_{VDW}为范德华作用能;V_{EDL}为静电作用能;A 是 UPS 的 Hamaker 常量(4.04×10^{-21}J)[15];a 为 UPS 的半径(m);h 为 UPS 间的距离(m);K_{B}为 Boltzmann 常量(1.38×10^{-23}J/k);T 为热力学温度(298.15K);z 为溶液中离子价态;γ为胶体电位参数;k 为 Debye 长度(m^{-1}).

基于 XDLVO 模型计算 UPS 与材料颗粒间的相互作用能[16],计算公式如下:

$$V_{\mathrm{TOT}}^{'} = V_{\mathrm{VDW}}^{'} + V_{\mathrm{EDL}}^{'} + V_{\mathrm{AB}} \tag{8}$$

$$V_{\mathrm{VDW}}^{'} = -\frac{A^{'}a}{6h\left(1+\frac{14h}{\lambda}\right)} \tag{9}$$

$$V_{\mathrm{EDL}}^{'} = \pi a\varepsilon_r \left\{ \begin{array}{l} 2\varphi_1\varphi_2 \ln\left[\dfrac{1+\exp(-kh)}{1-\exp(-kh)}\right] + \\ \left(\varphi_1^2+\varphi_2^2\right)\ln\left[1-\exp(-2kh)\right] \end{array} \right\} \tag{10}$$

$$V_{\mathrm{AB}} = 2\pi r\lambda_{\mathrm{w}}\Delta G_{h_0}^{\mathrm{AB}} \exp\left(\frac{h_0-h}{\lambda_{\mathrm{w}}}\right) \tag{11}$$

式中:$V_{\mathrm{TOT}}^{'}$为 UPS 与材料间的相互作用能;$V_{\mathrm{VDW}}^{'}$为范德华引力作用能;$V_{\mathrm{EDL}}^{'}$为静电斥力作用能;V_{AB}为路易斯酸碱作用能;$A^{'}$为水中 UPS 与材料间的 Hamaker 常量(1.1×10^{-20}J 和 1.2×10^{-20}J)[17-18];ε_{r}为水的相对介电常数(78.5);φ_1和φ_2为 UPS 和材料的表面电位;λ_{w}是水中路易斯酸碱作用的特征衰变长度(0.6nm);h_0 是 UPS 与材料间的最小平衡距离(0.157nm)[16];$\Delta G_{h_0}^{\mathrm{AB}}$为路易斯酸碱相互作用自由能($0.55\mathrm{mJ/m}^2$)[13].

2　结果与讨论

2.1　材料的表征与筛选

2.1.1　老化微塑料与铁(氢)氧化物负载生物炭的表征　SEM 结果显示原始 PS 表面光滑,而 UPS 表面出现了凹坑和裂痕(图 1(a),(b)).FTIR 对比分析表明,UPS 在 $1657\mathrm{cm}^{-1}$ 处的特征峰强度高于 PS(图 1(c),(d)),该位移对应羰基基团[19],这归因于微塑料的光老化机制:C−H 键在紫外线作用下断裂,与氧结合生成过氧自由基(C−O),过氧自由基吸收氢原子逐步形成以 O−C=O 为代表的含氧官能团[20].XPS 分析表明,老化后 C−C/C−H 峰强度减弱,而 C=O 峰强度大幅增强(图 1(e)~(h)),老化后 O/C 比从 0.041 升高至 0.072,O 含量从 3.99%变为 6.72% 进一步佐证了 PS 的氧化.

XRD 结果证实了铁(氢)氧化物在生物炭上的成功负载(图 2).MBC 在 18.2°、30.1°、35.4°、43.1°、56.9°和 62.5°处呈现增强的衍射峰信号,与磁铁矿的特征峰一致(PDF#97−002−0596).HBC 位于 24.1°、35.6°、40.8°、49.3°、54.1°和 63.9°的衍射峰与赤铁矿标准卡片相对应(PDF#97−002−4004).位于 21.2°、33.2°、34.7°和 36.7°处的特征峰则证明了 GBC 的成

功制备(PDF#00−029−0713).水铁矿是一种弱结晶铁(氢)氧化物,在 FBC 的 XRD 图谱中未出现对应宽峰(35°和 62°)[21],这与先前在生物炭上负载水铁矿的表征结果一致[22].

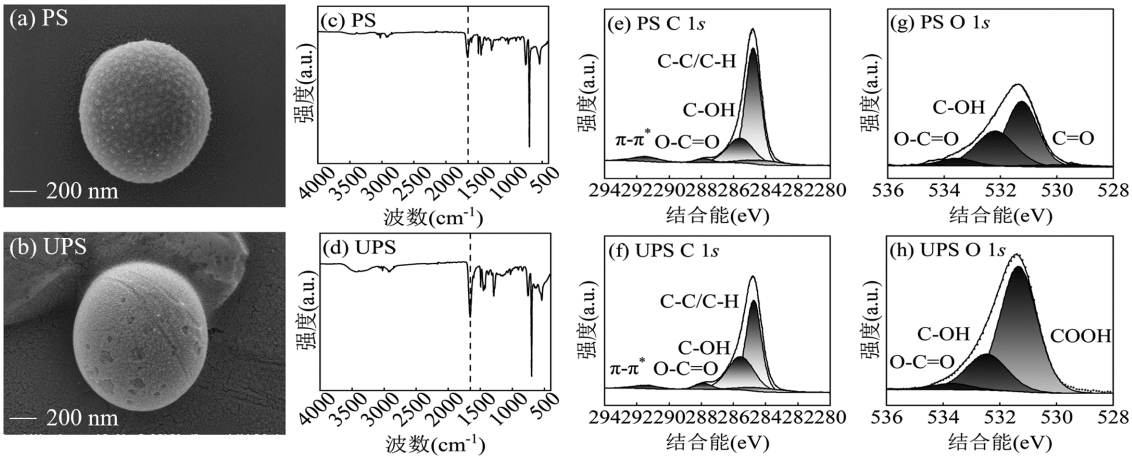


图 1 PS 和 UPS 表面形貌、FTIR 光谱和 C 1s 与 O 1s 对比

Fig.1 Comparison of surface morphology, FTIR spectra, and C 1s and O 1s between PS and UPS

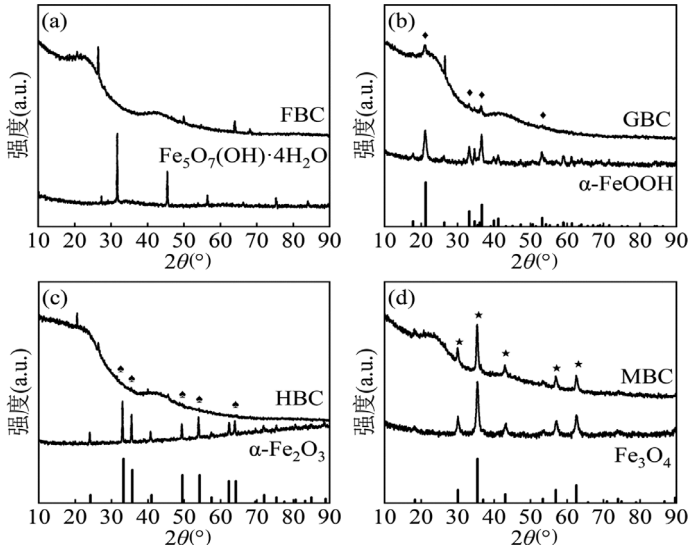


图 2 铁(氢)氧化物负载 BC 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of iron (hydro)oxide−loaded BC

2.1.2 铁(氢)氧化物负载生物炭的筛选 实验结果显示,BC 对 UPS 的吸附去除率仅为 38.93%(图 3(a)),而四种铁(氢)氧化物的负载使得吸附率提升至 60.33%(FBC)、59.90%(GBC)、75.59%(HBC)和 89.67%(MBC)(图 3(a)).值得注意的是,材料对 UPS 的吸附能力与比表面积无明显关联.而与载铁量呈显著正相关(表 1).随着载铁量的上升,材料表面的有效结合位点增多(图 4),使得更多的 UPS 被吸附截留.不同离子强度下(20 和 50mmol/L)的吸附实验进一步说明 MBC 有着最佳的 UPS 去除性能(图 3(a)),因此选择 MBC 开展后续实验研究.

2.1.3 老化微塑料去除机制 实验(pH=6.5)条件下 BC 与 UPS 表面均携带负电荷(图 3(b)),静电排斥阻碍了吸附过程.而铁(氢)氧化物负载后,材料的等电点由 1.08 分别升至 7.44,7.43,6.69 和 7.40(图 3(b)).实验条件下材料表面带正电荷,这说明静电吸引是促进材料吸附 UPS 的关键[23].FTIR 分析(图 5(a),(b))显示,MBC 在 555cm^{-1} 处的特征峰归属于 Fe−O 键.吸附后谱图中 1020,2900 和 2988cm^{-1} 处的特征峰则分别对应 UPS 中的 C−O 和 C−H 键,峰强度的小幅增

加证实了吸附的发生[24].XPS 分析进一步揭示了吸附机制:吸附后,Fe 2*p*(711.1 和 724.5eV)峰面积减少,说明了静电吸引的贡献;284.8eV 处的 C−C/C−H 峰面积增加,表明 MBC 与 UPS 间存在 π−π 相互作用,有利于吸附进行(图 5(c),(d))[25];吸附后 O−H (533.6eV)峰面积增加且位置偏移,而 C=O(530.1eV)峰面积减少,表明吸附过程中存在氢键作用(图 5(e)−(h))[26].综上,静电吸引、π−π 相互作用和氢键作用共同促进了 MBC 对 UPS 的吸附,其中静电吸引发挥了主导作用.

表 1　BC 和铁(氢)氧化物负载 BC 的比表面积及载铁量

Table 1　Specific surface area and iron loading capacity of BC and (hydro)oxide−loaded BC

类别	BC	FBC	GBC	HBC	MBC
比表面积(m^2/g)	93.9	104.0	15.4	16.6	9.79
载铁量(wt%)	\	1.15	1.56	1.75	4.15

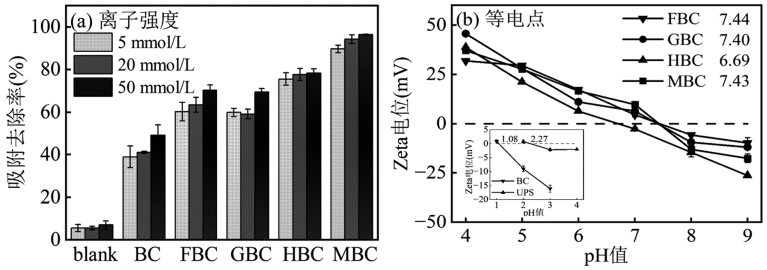


图 3　不同离子强度下 BC 和铁(氢)氧化物负载 BC 对 UPS 的吸附效能(a)和 UPS、BC 和铁(氢)氧化物负载 BC 的等电点(b)

Fig.3　Adsorption efficiency of BC and iron (hydro)oxide−loaded BC for UPS under varying ionic strengths (a) and isoelectric points of PS、UPS and BC with/without iron (hydro)oxide loading (b)

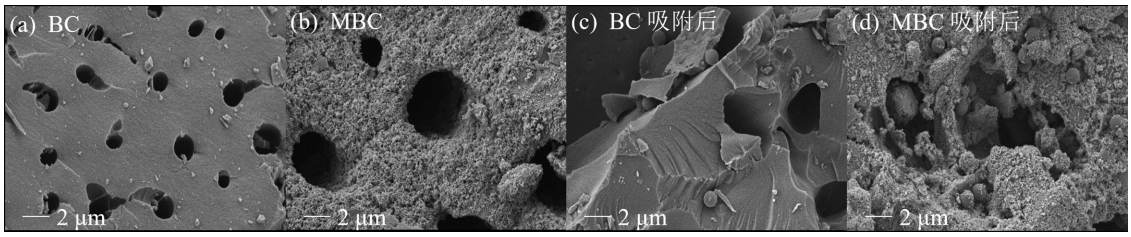


图 4　吸附 UPS 前后 BC 和 MBC 表面形貌对比

Fig.4　Surface morphology comparison of BC and MBC before and after UPS adsorption

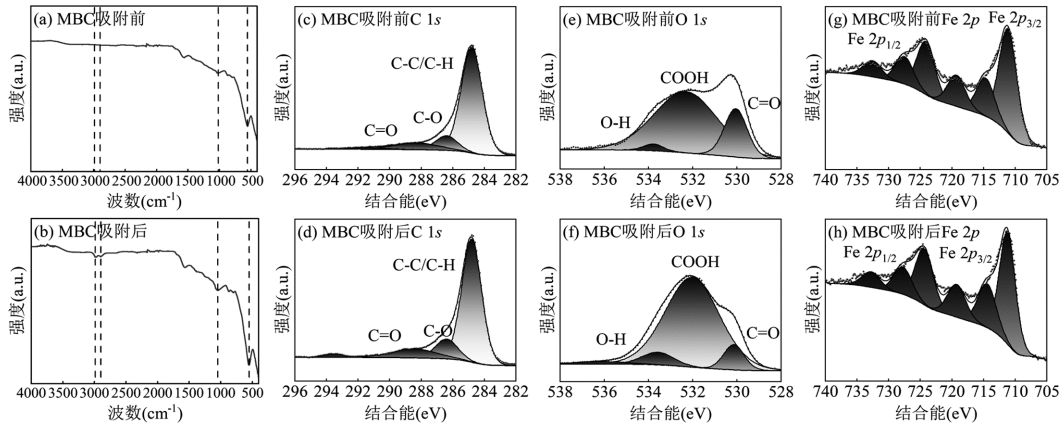


图 5　MBC 吸附 UPS 前后 FTIR 和 XPS 对比

Fig.5　Comparison of FTIR and XPS spectra for MBC before and after UPS adsorption

2.2　吸附动力学与吸附等温线

图 6(a),(b)表明 MBC 对 UPS 的吸附动力学曲线均呈现分段特征.在快速吸附阶段(Phase I, 0~8h),较高的 UPS 界面浓度梯度及材料表面丰富的吸附位点驱动吸附快速进行.而在慢速平衡阶段(Phase II, 8~24h),随着传质驱动力的减弱及表面位点趋于饱

和,吸附速率显著降低并最终达到动态平衡[26].MBC 对 UPS 的吸附更符合准一级动力学模型,说明以物理吸附为主[22],较大的准一级吸附速率常数使得 MBC 比 BC 更快到达吸附平衡(表 2).Langmuir 模型更适用于描述 MBC 对 UPS 的吸附(图 6(c),(d),表 3),表明该过程由单分子层吸附主导[11].这是因为 MBC 与 UPS 的表面电荷绝对值较低(表 4),彼此之间静电引力阻碍了多层吸附的进行.MBC 对 UPS 的最大吸附量为 25.02mg/g,是 BC 的 6.5 倍(3.83mg/g),具有更强的吸附水体中 UPS 的能力(表 3).

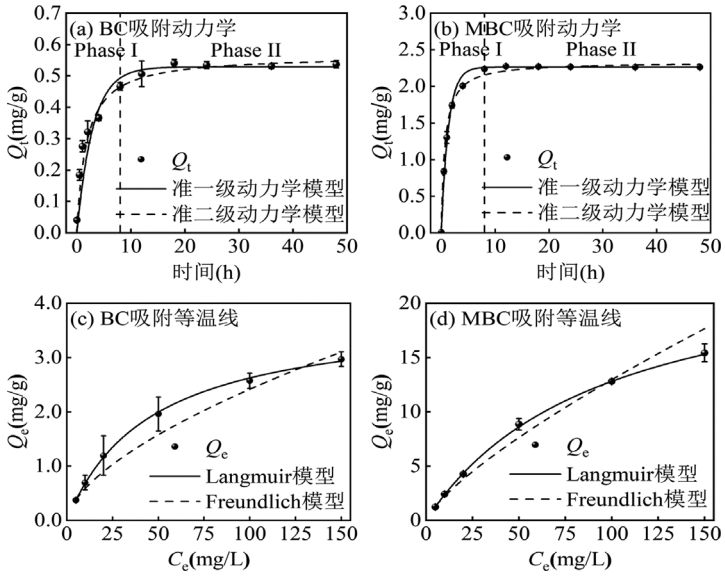


图 6 BC 和 MBC 对 UPS 的吸附动力学与吸附等温线

Fig.6 Adsorption kinetics and isotherms of BC and MBC toward UPS

表 2 BC 和 MBC 对 UPS 的吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameter of UPS on BC and MBC

UPS	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	Q_e(mg/g)	K_1(h^{-1})	R^2	Q_e(mg/g)	K_2(g·h/mg)	R^2
BC	0.529	0.338	0.978	0.557	1.114	0.964
MBC	2.26	0.754	0.999	2.33	0.639	0.995

表 3 BC 和 MBC 对 UPS 的吸附等温线拟合

Table 3 Fitting of adsorption isotherms for UPS on BC and MBC

UPS	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_e(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2	K_F($mg^{1-1/n}$·$L^{1/n}$/mg)	1/n	R^2
BC	3.83±0.05	0.0217±0.0005	0.9995	0.1424±0.0117	0.6150±0.0205	0.9897
MBC	25.02±0.42	0.0105±0.0024	0.9998	0.3856±0.0338	0.7632±0.0240	0.9898

表 4 UPS、BC 和 MBC 在不同溶液中的 Zeta 电位

Table 4 Zeta potential of UPS, BC and MBC in different solutions

Zeta 电位 (mV)	NaCl (5mmol/L)	NaCl (20mmol/L)	NaCl (50mmol/L)	$CaCl_2$ (2.5mmol/L)	$AlCl_3$ (1.67mmol/L)	HA (5mg C/L)	pH=4.0	pH=9.0
UPS	−8.073±1.222	−4.073±0.987	−3.090±0.391	−2.972±0.255	4.419±1.341	−27.32±0.471	−2.039±0.187	−10.80±0.721
BC	−43.11±0.830	−38.35±0.452	−31.06±1.915	−15.35±0.442	2.750±0.945	−41.21±1.801	−32.90±1.623	−42.54±2.318
MBC	10.07±0.225	9.206±0.844	9.921±1.547	13.85±0.943	17.34±0.537	−14.43±0.980	37.04±0.534	−17.63±2.234

2.3 不同环境条件下 MBC 对 UPS 的截留性能

2.3.1 离子强度的影响 随着离子强度从 5mmol/L 提高到 20mmol/L 和 50mmol/L,BC 对 UPS 的截留率从 42.37%提升至 54.38%和 67.38%(图 7(a)).这是因为随着离子强度的提高,UPS 与 BC 表面双电层被压缩导致 Zeta 电位绝对值降低,静电斥力减弱(表 4).DLVO 计算(图 8)表明随着离子强度的提高,UPS 间的能垒降低,UPS 平均粒径升高(图 9(a)),更容易被孔隙截留[27].XDLVO 计算表明 UPS 与 BC 间的排斥能垒随着离子强度的提高而降低(图 10(a)),

促进了 UPS 在 BC 表面的沉积,上述因素共同促进了截留率的提升.而在 3 种离子强度下,MBC 与 UPS 之间均不存在排斥能垒(图 10(a)),静电吸引使得 MBC 对 UPS 的截留率始终保持在 99%左右(图 7(a)).

2.3.2　阳离子价态的影响　在固定离子强度(5mmol/L)下,当阳离子价态升高时,BC 对 UPS 的截留率从 42.37%(Na^+)分别升至 60.07%(Ca^{2+})和 96.09%(Al^{3+})(图 7(b)).一方面,高价态阳离子中和了 BC 表面的负电荷,Zeta 电位从−43.11mV 分别升高至−15.35mV 和−2.75mV.而 UPS 表面电荷则由负转正(表 4),两者间的静电排斥逐渐转为静电吸引(图 8,图 10(b)),更多的 UPS 被截留[28].另一方面,Ca^{2+}和 Al^{3+}诱导 UPS 颗粒团聚,增大的平均粒径使其更容易被孔隙截留(图 9(b))[29].而 MBC 的性能则不受阳离子价态的影响,即使在 MBC 与 UPS 表面均带正电荷的情况下,两者间较低的能垒($3.2K_BT$)及 MBC 更粗糙的表面也使截留率保持在 98%以上(图 7b).

2.3.3　pH 值的影响　当 pH 值从 4.0 升至 9.0 时,UPS 与 BC 表面具有更多的负电荷(表 4),静电排斥增强[30].XDLVO 计算表明,UPS 与 BC 之间的能垒升高至 $102.8K_BT$(图 10(c)),促进了 UPS 在多孔介质中的迁移[31],截留率从 58.96%(pH=4.0)降至 40.09%(pH=9.0,图 7(c)).酸性环境(pH=4.0)并未影响 MBC 的截留能力(>96%).而在 pH=9.0 时,尽管 MBC 与 UPS 之间从静电吸引变为静电排斥,但 MBC 较高的表面粗糙度和丰富的截留位点仍使得截留率大于 95%(图 7(c)).

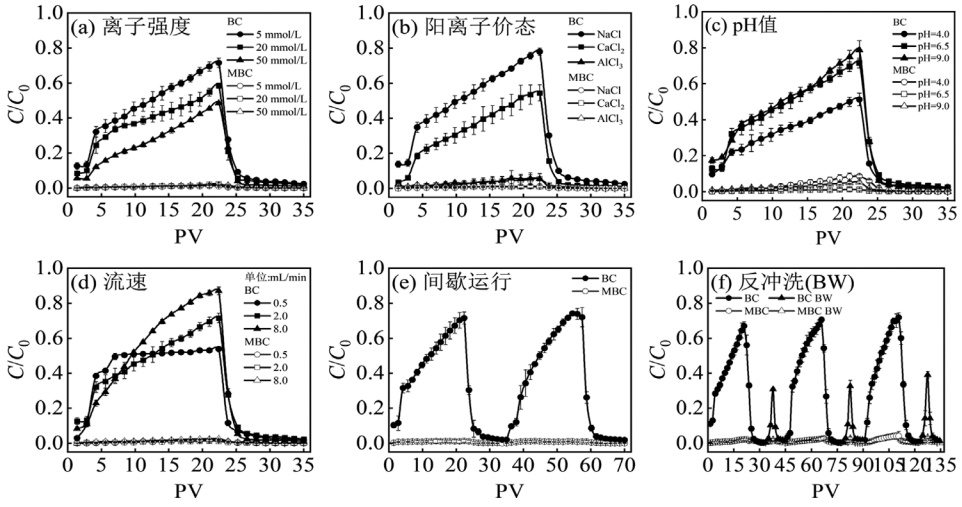


图 7　不同环境条件和模拟水厂运行下 UPS 在 BC 和 MBC 柱中的穿透曲线

Fig.7　Breakthrough curves of UPS in BC and MBC columns under different environmental conditions and simulated water treatment plant operations

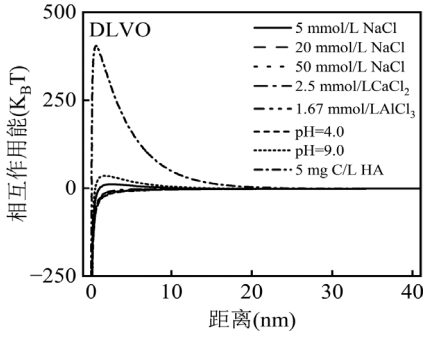


图 8　不同环境条件下 UPS 间的能垒

Fig.8　Energy barrier between UPS in different solutions

2.4　MBC 在模拟水厂运行条件下对 UPS 的截留

2.4.1　水流速的影响　流速是物理截留环节的关键参数,本实验选择的流速代表了物理截留环节的常见运行条件[32].随着流速的提高,BC 对 UPS 的截留率从 47.15%(0.5mL/min)下降至 42.37%(2.0mL/min)和 34.79%(8.0mL/min),UPS 的最大出水浓度从 5.40mg/L 升至 7.29mg/L 和 8.30mg/L(图 7(d)).一方面,高流速下 UPS 与 BC 的接触时间较短,被截留的可能性降低[33].另一方面,先前被截留的 UPS 也可能在高速冲刷下从 BC 表面脱离.相比之下,MBC 与 UPS 间较强的静电吸引使其截留能力不受流速的影响(图 7(d)),充分证实了 MBC 的实际应用潜力.

2.4.2　间歇运行的影响　间歇运行是水厂中的常见工况.暂停后重启,BC 对 UPS 的截留率从 42.78%降至

38.82%,出水峰值由 7.18mg/L 升至 7.69mg/L (图 7(e)). 在暂停期间,部分被截留的UPS在布朗运动或残余剪切力的影响下发生再迁移[34].当恢复进水时,这些颗粒可能会从体系中逸出.与之相比,MBC 与 UPS 之间较强的静电吸引限制了 UPS 的再迁移,MBC 始终保持对 UPS 的高效截留(图 7(e)).

2.4.3 反冲洗的影响 在反冲洗阶段,高速逆流扩散使得BC表面部分松散附着的UPS脱附,且随着反冲洗次数的增加,脱附占比从 3.92%升高至 5.34%. 同时BC的吸附位点逐渐饱和,对UPS的截留率也从43.93%下降至36.57%,出水峰值浓度从 6.78mg/L 上升至 7.45mg/L(图 7(f)).而 MBC 有着更多的吸附位点,静电吸引限制了 UPS 的脱附,在 3 次循环中截留率始终大于 95%(图 7(f)).

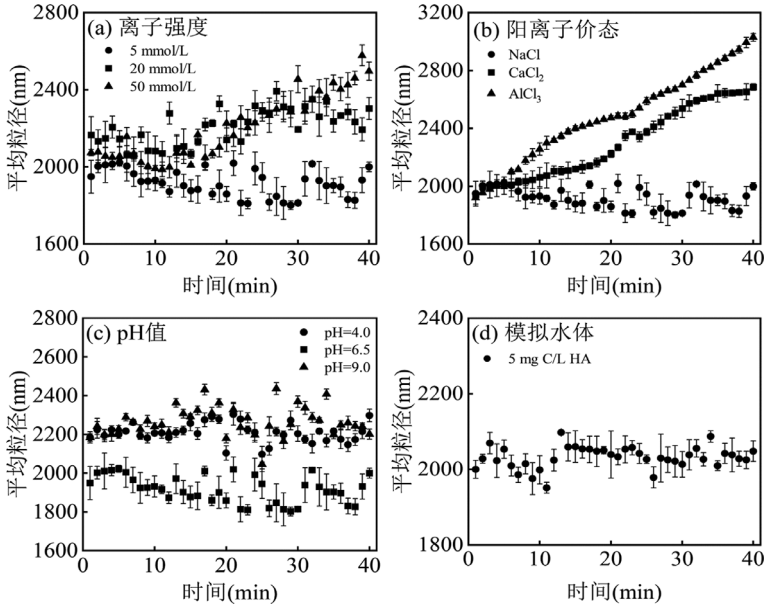


图 9 不同环境条件中 UPS 的团聚曲线

Fig.9 Aggregation curves of UPS under different environmental conditions

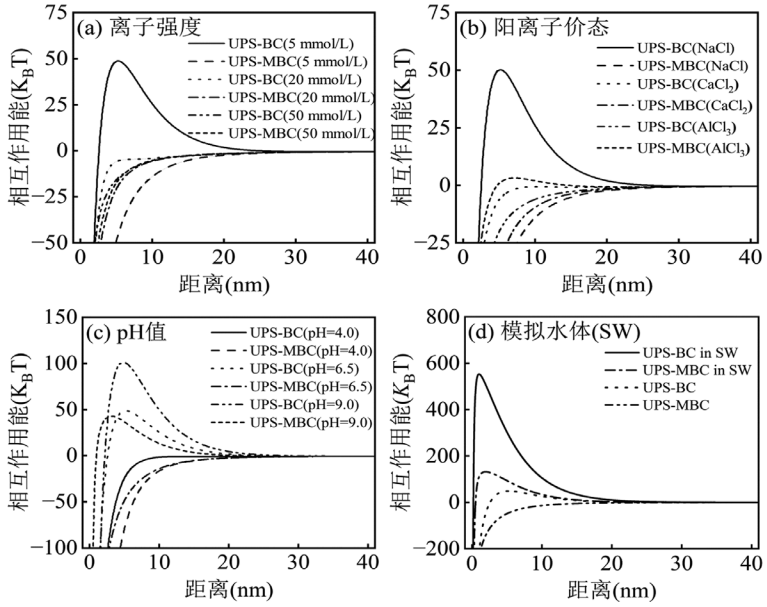


图 10 不同环境条件下 UPS 与 BC 或 MBC 间的能垒

Fig.10 Energy barriers between UPS and BC/MBC under varying environmental conditions

2.5 实际水体中 MBC 对 UPS 的截留效果 NOM 通过竞争吸附与增强排斥降低 BC 去除

UPS 的能力,NOM 与 UPS 竞争 BC 表面有限的吸附位点,阻碍了 UPS 的沉积[35].此外,NOM 使 UPS 与 BC 表面负电荷增加(表 4),增强的静电排斥与空间位阻使 UPS 更容易在多孔介质中迁移(图 10(d))[36].尽管 TOC 分析显示 3 种水样的 NOM 浓度相近(SW 5.00mg C/L, PW 5.27mg C/L,RW 7.42mg C/L),但 BC 在两种实际水体中对 UPS 的截留率显著高于在 SW 中(图 11(a),(b)).这可能是因为实际水体中存在的高价阳离子(如 Ca^{2+}),有助于减少 UPS 和 BC 表面负电荷,削弱了两者之间的静电排斥.同时高价阳离子通过架桥作用部分抵消了 NOM 所带来的空间位阻,使得 UPS 更容易被体系截留[37].值得注意的是,MBC 在两种实际水体中均实现了对 UPS 的高效截留(>98%),即使在 SW 中对 UPS 的截留率也达到了 90%(图 11(a),(b)).这充分说明 MBC 具备应对复杂水质条件的能力,具有工程化应用前景.

2.6　多床体积截留效果

BC 表面有限的吸附位点和与 UPS 间的较高能垒(61.1K_BT)使得其对 UPS 的截留能力有限,通入 125PV 溶液后即被完全穿透.而在 200PV 后 MBC 的穿透率仅为 3.09%,说明 MBC 具有更高的 UPS 截留容量(图 11(c)).实际水体中 UPS 浓度明显低于本实验中所采用的浓度(10mg/L)[38],因此可以推测 MBC 具有长期截留 UPS 的潜力.

2.7　MBC 的再生回用

MBC 较高的饱和磁化强度(7.49emu/g, 图 11(e))使其可以被磁铁轻松分离实现回收.在 pH=10 的 NaOH 溶液中,静电排斥使 UPS 从表面脱附实现 MBC 的再生.图 11(d)表明再生后的 MBC 对 UPS 的截留率随再生次数的增加从 99.17%降低至 95.06%.虽然再生环节的设计尽量兼顾了 UPS 的高效脱附与磁铁矿颗粒的保留,但随着再生次数的增加,MBC 的载铁量仍从 4.15wt%下降至 3.42wt%(表 5),表面的可用位点逐渐减少,使其截留能力略微下降.尽管如此,MBC 在 4 次截留再生循环后仍能截留水体中 95%的 UPS(图 11(d)),证明其具有优异的再生稳定性,可满足实际工程对材料复用性的需求.

表 5　再生回用中 MBC 载铁量和截留率的变化

Table 5　Change of iron loading capacity and retention rate of MBC in regeneration

类别	1	2	3	4	5
载铁量(wt%)	4.15	4.08	3.84	3.65	3.42
截留率(%)	99.17	98.45	97.14	95.76	95.06

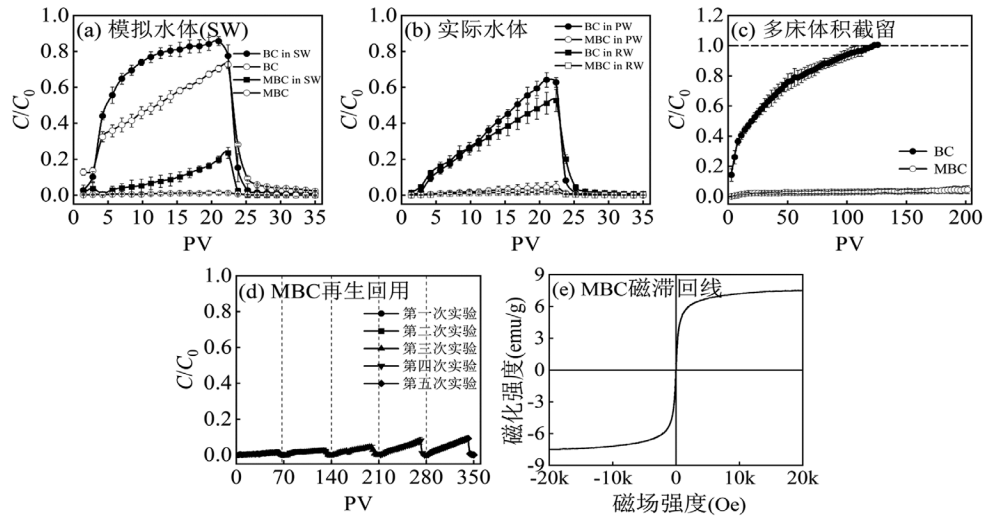


图 11　模拟水体、实际水体和多床体积截留条件下 UPS 在 BC 和 MBC 柱中的穿透曲线(a−c);再生回用环节中 UPS 在 MBC 中的穿透曲线(d);MBC 的磁滞回线

Fig.11　Breakthrough curves of UPS in BC and MBC columns under simulated wastewater, real water matrices and multi−bed volume retention conditions(a−c); Breakthrough curves of UPS in MBC during regeneration and reuse(d); Hysteresis loop of MBC

上述结果表明,铁(氢)氧化物(特别是磁铁矿)与 BC 的复合可提高截留 UPS 的能力,为水厂工艺中 UPS 的深度去除提供兼具高效性与工程可行性的解决方案.

3 结论

3.1 静电吸引是截留能力提升的主要原因.MBC 更高的载铁量使其对 UPS 的去除能力优于其他 3 种铁(氢)氧化物负载生物炭.MBC 对 UPS 的最大吸附量为 25.02mg/g,是 BC 的 6.5 倍.MBC 在不同条件(离子强度、离子价态和 pH)下对 UPS 的截留率均高于 95%.

3.2 MBC 在模拟实际水厂运行条件下(高流速、反冲洗和间歇运行)也实现了对 UPS 的稳定截留(>95%).MBC 在模拟水体、实际水体和长期运行中对 UPS 的截留率始终高于 90%.

3.3 截留 UPS 后的 MBC 可以通过磁铁轻松收集并通过碱洗再生,循环 4 次后仍然可以截留 95%的 UPS.

参考文献:

[1] Hüffer T, Weniger A K, Hofmann T. Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles [J]. Environmental Pollution, 2018,236:218-225.

[2] Fan X, Gan R, Liu J, et al. Adsorption and desorption behaviors of antibiotics by tire wear particles and polyethylene microplastics with or without aging processes [J]. Science of the Total Environment, 2021,771:145451.

[3] Mao R, Lang M, Yu X, et al. Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,393:122515.

[4] Chang B, Huang Z, Yang X, et al. Adsorption of Pb(II) by UV-aged microplastics and cotransport in homogeneous and heterogeneous porous media [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,465:133413.

[5] 杨 蓉,赵 凡,桂向阳,等.老化作用对微塑料与镉在运河沿岸土壤中共迁移影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):6260-6270.
Yang R, Zhao F, Gui X, et al. Effect of aging on co-transport of microplastics and cadmium in canal soils [J]. China Environmental Engineering, 2024,44(11):6260-6270.

[6] Wang B, Wu L, Pang K, et al. Transport of reduced PBAT microplastics in saturated porous media: Synergistic effects of enhanced surface energy and roughness [J]. Water Research, 2024, 267:122514.

[7] Wang Z, Sedighi M, Lea-Langton A. Filtration of microplastic spheres by biochar: Removal efficiency and immobilisation mechanisms [J]. Water Research, 2020,184:116165.

[8] Kumar R, Verma A, Rakib Md R J, et al. Adsorptive behavior of micro(nano)plastics through biochar: Co-existence, consequences, and challenges in contaminated ecosystems [J]. Science of the Total Environment, 2023,856:159097.

[9] Hamidian A H, Valizadeh N, Valizadeh A. Biocompatible materials as a sustainable solution to micro- and nanoplastic remediation and their challenges [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(3):116610.

[10] Liu J, Jiang J, Meng Y, et al. Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,388:122026.

[11] Li J, Chen X, Yu S, et al. Removal of pristine and aged microplastics from water by magnetic biochar: adsorption and magnetization [J]. Science of the Total Environment, 2023,875:162647.

[12] Liu H, Hu B, Wang Y, et al. Two ultraviolet radiation datasets that cover China [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2017,34(7): 805-815.

[13] Luo C, Yu Y, Tang Y, et al. Enhanced retention of small-sized microplastics by iron-containing sand filtration system: effectiveness and mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025:137678.

[14] Wang H, Dong Y nan, Zhu M, et al. Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments [J]. Water Research, 2015,80:130-138.

[15] Canseco V, Djehiche A, Bertin H, et al. Deposition and re-entrainment of model colloids in saturated consolidated porous media: experimental study [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009,352(1-3):5-11.

[16] Xia T, Fortner J D, Zhu D, et al. Transport of sulfide-reduced graphene oxide in saturated quartz sand: cation-dependent retention mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(19): 11468-11475.

[17] Tong M, He L, Rong H, et al. Transport behaviors of plastic particles in saturated quartz sand without and with biochar/Fe_3O_4-biochar amendment [J]. Water Research, 2020,169:115284.

[18] Faure B, Salazar-Alvarez G, Bergström L. Hamaker constants of iron oxide nanoparticles [J]. Langmuir, 2011,27(14):8659-8664.

[19] Xi X, Ding D, Zhou H, et al. Interactions of pristine and aged nanoplastics with heavy metals: enhanced adsorption and transport in saturated porous media [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,437: 129311.

[20] Fan X, Zou Y, Geng N, et al. Investigation on the adsorption and desorption behaviors of antibiotics by degradable MPs with or without UV ageing process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,401: 123363.

[21] Jambor J L, Dutrizac J E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide [J]. Chemical Reviews, 1998,98(7):2549-2586.

[22] Hong C, Dong Z, Zhang J, et al. Effectiveness and mechanism for the simultaneous adsorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) by animal-derived biochar/ferrihydrite composite [J]. Chemosphere, 2022,293: 133583.

[23] Jiao Y, Wang S, Sun B, et al. Adsorption efficiency and in-situ catalytic thermal degradation behaviour of microplastics from water over Fe-modified lignin-based magnetic biochar [J]. Separation and Purification Technology, 2025,353:128468.

[24] Xing X, Zhang Y, Zhou G, et al. Mechanisms of polystyrene nanoplastics adsorption onto activated carbon modified by ZnCl2 [J]. Science of the Total Environment, 2023,876:162763.

[25] Shi Q, Guo S, Tang J, et al. Enhanced removal of aged and differently

functionalized polystyrene nanoplastics using ball−milled magnetic pinewood biochars [J]. Environmental Pollution, 2023,316:120696.

[26] Abdoul Magid A S I, Islam Md S, Chen Y, et al. Enhanced adsorption of polystyrene nanoplastics (PSNPs) onto oxidized corncob biochar with high pyrolysis temperature [J]. Science of the Total Environment, 2021,784:147115.

[27] Bradford S A, Yates S R, Bettahar M, et al. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media [J]. Water Resources Research, 2002,38(12):1327.

[28] Xi X, Wang L, Zhou T, et al. Effects of physicochemical factors on the transport of aged polystyrene nanoparticles in saturated porous media [J]. Chemosphere, 2022,289:133239.

[29] Quevedo I R, Tufenkji N. Mobility of functionalized quantum dots and a model polystyrene nanoparticle in saturated quartz sand and loamy sand [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(8):4449−4457.

[30] Wu X, Lyu X, Li Z, et al. Transport of polystyrene nanoplastics in natural soils: effect of soil properties, ionic strength and cation type [J]. Science of the Total Environment, 2020,707:136065.

[31] Wang Y, Xu L, Chen H, et al. Retention and transport behavior of microplastic particles in water−saturated porous media [J]. Science of the Total Environment, 2022,808:152154.

[32] Li J, Campos L C, Zhang L, et al. Sand and sand−GAC filtration technologies in removing PPCPs: a review [J]. Science of the Total Environment, 2022,848:157680.

[33] Pulido−Reyes G, Magherini L, Bianco C, et al. Nanoplastics removal during drinking water treatment: laboratory− and pilot−scale experiments and modeling [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436:129011.

[34] Borthakur A, Cranmer B K, Dooley G P, et al. Release of soil colloids during flow interruption increases the pore−water PFAS concentration in saturated soil [J]. Environmental Pollution, 2021,286:117297.

[35] Jiang Y, Guan D, Liu Y, et al. The transport of graphitic carbon nitride in saturated porous media: effect of hydrodynamic and solution chemistry [J]. Chemosphere, 2020,248:125973.

[36] Li Y, Wang X, Fu W, et al. Interactions between nano/micro plastics and suspended sediment in water: implications on aggregation and settling [J]. Water Research, 2019,161:486−495.

[37] Gao W, Wang X, Diao Y, et al. Co−impacts of cation type and humic acid on migration of polystyrene microplastics in saturated porous media [J]. Journal of Environmental Management, 2024,358:120918.

[38] Hsieh L, He L, Zhang M, et al. Addition of biochar as thin preamble layer into sand filtration columns could improve the microplastics removal from water [J]. Water Research, 2022,221:118783.

作者简介：唐宇琛(1998−),男,山东烟台人,硕士,主要从事环境微塑料研究.2230531@tongji.edu.cn.