

余子俊,俞佳航,朱骏逸,等.生物质灰滤材磷素吸附性能研究[J].中国环境科学,2025,45(4):2028-2040.

Yu Z J, Yu J H, Zhu J Y, et al. Phosphorus adsorption performance of biomass ash filter material [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):2028-2040.

生物质灰滤材磷素吸附性能研究

余子俊¹,俞佳航¹,朱骏逸¹,侯存¹,屈智超¹,牛文娟¹,艾平¹,冯耀泽¹,刘念^{1,2*} (1.华中农业大学工学院,湖北武汉 430070; 2.农业农村部水产养殖设施工程重点实验室,农业农村部长江中下游农业装备重点实验室,湖北武汉 430070)

摘要: 以生物质灰为原料,短时高温烧结制得孔隙发达、化学性能稳定的新型块体滤材,并对其磷素吸附性能及所涉动力学、热力学行为展开研究.静态吸附试验结果表明,在较高磷素初始浓度或反应温度、较长吸附时间或较低固液比下,生物质灰滤材对磷素的单位吸附量更高,其中固液比为影响滤材磷素吸附的主控因素.当磷素初始浓度为 90mg/L、反应温度 55°C、吸附时间 1250min、pH=3、固液比为 1:200(g:mL)时,该滤材单位吸附量最高可达 7.72mg/g.生物质灰滤材表面呈非均质结构,对磷素的吸附以多层物理吸热吸附为主,单层或多层化学自发吸附为辅.在动态吸附条件下,该滤材磷素单位吸附量可达椰壳生物炭、陶粒、天然沸石 3 种常见商用滤材的 9.8、22.27、27.22 倍,显示出良好吸附性能,在净化水质的同时实现生物质灰消纳与循环利用,极具推广价值.

关键词: 生物质灰; 滤材; 磷素; 吸附; 动力学模型; 热力学

中图分类号: X712 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)04-2028-13

Phosphorus adsorption performance of biomass ash filter material. YU Zi-jun¹, YU Jia-hang¹, ZHU Jun-yi¹, HOU Cun¹, QU Zhi-chao¹, NIU Wen-juan¹, AI Ping¹, FENG Yao-ze¹, LIU Nian^{1,2*} (1.College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2.Key Laboratory of Aquaculture Facilities Engineering & Agricultural Equipment Laboratory of the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, China). *China Environmental Science*, 2025,45(4): 2028~2040

Abstract: A new block filter material with well-developed pores and stable chemical properties was prepared from a biomass ash by short-term and high-temperature sintering. The phosphorus adsorption properties, as well as the kinetics and thermodynamic behaviors, of this material were investigated in this paper. The results of the static adsorption experiments show that the biomass ash filter achieved higher phosphorus adsorption per unit under conditions of higher initial phosphorus concentration, higher reaction temperature, longer adsorption time, or lower solid-liquid ratio. Among these parameters, the solid-liquid ratio was the primary controlling parameter affecting phosphorus adsorption by the filter material. The maximum adsorption per unit of the filter material reached 7.72mg/g, when the initial concentration of phosphorus was 90mg/L, the reaction temperature was 55°C, the adsorption time was 1250min, the pH was 3, and the solid-liquid ratio was 1:200(g:mL). The surface of the material exhibited a heterogeneous structure, and its phosphorus adsorption was primarily driven by multilayer physical endothermic adsorption, supplemented by monolayer or multilayer spontaneous chemical adsorption. Under the dynamic adsorption conditions, the phosphorus adsorption capacity of this filter material per unit was 9.8, 22.27 and 27.22 times that of three common commercial filter materials, including coconut shell biochar, ceramsite and natural zeolite, respectively. This indicates excellent adsorption properties, enabling water purification while achieving biomass ash disposal and recycling, making it highly valuable for promotion.

Key words: biomass ash; filter media; phosphorus; adsorption; kinetic modeling; thermodynamics

截至 2023 年第一季度,我国生物质发电装机容量突破 4195 万 kW^[1].每万吨生物质用于燃烧发电,将残留 500t 生物质灰副产物^[2],如不进行有效处置,会引起土地资源占用、空气粉尘增多以及水体污染等一系列问题^[3].生物质灰容重小、孔隙结构发达、吸水性强^[4],用作滤材能够有效去除废水中的 COD、TN、NH₃-N、TP^[5].作为种植废弃物燃烧产物,生物质灰能够避免矿物滤材或有机滤材^[6]带来的水体二

次污染风险^[7].特别是将之用于养殖废水脱氮除磷后还田,既能有效改良土壤透气性^[8]、保水保肥性^[9],提升氮磷养分供给^[10],又能实现安全、宏量消纳.但因其多为粉末状,净水后不易回收^[11],难以循环使

收稿日期: 2024-10-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(32201685);国家级大学生创新创业训练计划项目(202410504062)

* 责任作者, 副教授, newlion@mail.hzau.edu.cn

用^[12],因而推广应用受到限制。

参考陶粒成型方法^[13],采用短时高温烧结,有望在无添加剂条件下,实现生物质灰的低能耗、高效、批量成型^[14],进而解决当前散体生物质灰滤材在净水过程中难回收、重复使用受限等问题。然而,制得生物质灰滤材块的生物质灰理化特性与孔隙结构及污染物吸附特性,需要进一步研究。鉴于此,以养殖废水中常见的无机磷^[15]作为目标污染物,研究不同环境下生物质灰滤材的磷素吸附规律,解析滤材磷素吸附热力学与动力学行为,阐明滤材磷素吸附机制,进而评估滤材吸附性能。这将为生物质灰的宏量消纳与滤材化利用提供参考与借鉴。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

试验用生物质灰、生物油取自武汉光谷蓝焰新能源股份有限公司,生物质灰由水稻、小麦、玉米、大豆等农作物秸秆烧制而成;磷酸二氢钾、氢氧化钠、硫酸、硝酸、偏钒酸铵、钼酸铵、浓硝酸等试验试剂购于国药集团化学试剂有限公司;超纯水由成都渗源科技有限公司 SYS-II-10L 纯水/超纯水制造系统获得。

1.2 滤材制备

生物质灰经 105℃ 烘干 24h 后过 100 目 (0.154mm) 筛,将之与生物油按照 2:1g/mL 均匀混合,放入模具中以 83.6kPa 压力保压 15min 成坯后,放入马沸炉中以 9℃/min 升温至 1170℃ 保温时间 40min 烧结成型,随炉冷却,于干燥环境下密封保存备用。

1.3 仪器与设备

电子天平(JJ224BC,常熟市双杰测试仪器厂)用于称量固体试剂质量;高温炉(KSL-1700X-S,合肥科晶材料技术有限公司)用于对生物质灰烧结成型;紫外可见分光光度计(UH5300,日本株式会社日立高新科学技术那珂事务所)用于对溶质浓度进行测定;实验室超纯水器(SYS-II-10L,成都渗源科技有限公司)用于提供超纯水;超声波清洗机(F-100,深圳市钰洁清洗设备有限公司)用于震荡使溶液充分溶解;电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,中国 Agilent 7700)用于测定浸出液金属含量;比表面积分析仪(ASAP 2460, micromeritics)用于测定生物质灰滤材比表面积以及孔隙结构等参数;超景深显微镜

(VHX-6000,基恩士)用于观察滤材微观形貌;X 射线衍射仪(D8ADVANCE,德国);拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution,法国 HORIBA Jobin Yvon)。

1.4 试验操作

1.4.1 静态吸附试验 使用磷酸二氢钾配置模拟溶液,并利用 10% H₂SO₄ 和 0.1mol/L NaOH 调节 pH 值后,按照一定固液比将滤材与溶液放入锥形震荡瓶中,置于恒温水浴摇床内进行吸附试验。

1.4.2 动态吸附试验 自制动态吸附系统如图 1 所示,由吸附柱、磁力搅拌器、蠕动泵组成。其中,吸附柱分为 3 层。上层暂存导入的模拟溶液。中层放置玻璃球,用于分散水流。底层放置生物质灰滤材,用于吸附磷素。磁力搅拌器用于获得均质磷素溶液。动态吸附试验采用与静态吸附试验相同方式配置模拟溶液后,将磁力搅拌器转速设定为 800r/min,调节蠕动泵流速为 115mL/min,开启出水开关并确保稳定给水,即可开始动态吸附试验计时。

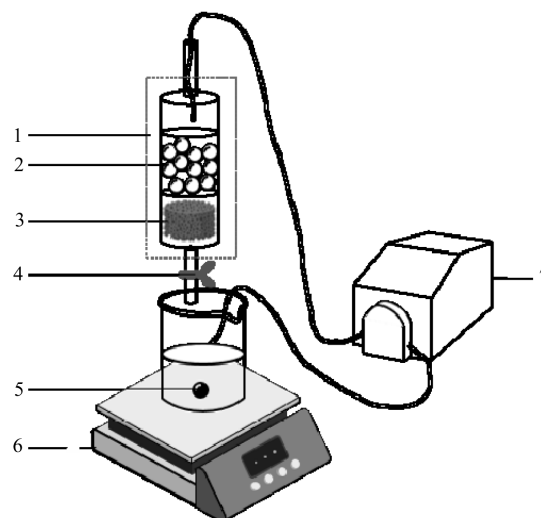


图 1 自制动态吸附系统

Fig.1 Diagram of self-assembled dynamic adsorption system

1.吸附柱; 2.玻璃球; 3.生物质灰滤材; 4.出水开关; 5.磁力转子; 6.磁力搅拌器; 7.蠕动泵

1.5 测试方法

1.5.1 磷素吸附率、单位吸附量测定 磷素浓度采用钼酸铵分光光度法^[16]测定。将待测溶液过滤后移取 5mL 滤液于试管中,依次加入 5mL 纯水、5mL 钼酸盐溶液,用纯水定容至 20mL,封口,摇匀,静置 30min 后移至比色皿中,利用紫外可见分光光度计于 420nm 波长下以去离子水做参比测量出磷素浓度。

磷素吸附率、单位吸附量分别按下式计算。

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 为磷素初始浓度, mg/L; C_e 为磷素吸附完成浓度, mg/L; q_e 为单位吸附量 mg/g; R 为磷素吸附率, %.

1.5.2 XDR 分析 收集生物质灰原料和制得滤材, 采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪以 Cu 靶在衍射范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 、扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 条件下进行表征, 分析其物相组成。

1.5.3 Raman 光谱分析 采用 LabRAM HR Evolution 型 Raman 光谱仪在 532nm 可见激发波长下测定 $400 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 范围内光谱, 表征生物质灰原料的基团结构特征。

1.5.4 超景深显微镜 选用基恩士 VHX-6000 在 200 倍放大倍数下观察滤材微观形貌, 分析滤材孔隙特征。

1.5.5 BET 测试 采用 micromeritics 仪器测定生物质灰滤材比表面积以及孔隙结构等参数, 用 BET 方程计算比表面积(S_{BET})、总孔体积(V_{tot})、平均孔径(D_p), 采用 t-Plot 法计算微孔比表面积(S_{mic})和微孔体积(V_{mic}), 采用 BJH 法计算介孔比表面积(S_{mes})和介孔体积(V_{mes})。

1.5.6 生物质灰原料及生物质灰滤材重金属含量测定 将 0.5g 生物质灰原料加入 2mL 的 H_2O_2 (30%) 和 6mL 的 HNO_3 , 采用微波消解仪消解 30min, 消解后液体经 $0.45\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤, 采用电感耦合等离子体质谱仪测定重金属总含量^[17]。

采用水平震荡法^[18]制备生物质灰滤材浸出液, 采用电感耦合等离子体质谱仪测定浸出液重金属含量。

1.6 试验设计

通过正交试验研究不同环境下滤材的磷素吸附规律, 解析主控因素, 获取有效水平区间与最佳环境参数, 并进一步基于主控因素设计单因素试验探究其对滤材磷素吸附效果的影响。在此基础上, 设计吸附动力学试验, 探究滤材磷素吸附动力学行为; 设计吸附等温线试验, 探究滤材磷素吸附热力学行为。最终, 利用磷素溶液动态吸附试验, 评估滤材的磷素

吸附能力。

1.6.1 正交试验设计 以磷素溶液初始浓度(α)、反应温度(β)、吸附时间(γ)、pH 值(δ)、固液比(ϵ)为因素, 磷素吸附率、单位吸附量为指标, 采用 $L_{25}(5^6)$ 正交表设计正交试验, 取第 6 列空列作为误差列, 如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平设计

Table 1 Design of factor levels in the orthogonal experiment

水平	$\alpha(\text{mg/L})$	$\beta(^{\circ}\text{C})$	$\gamma(\text{min})$	δ	$\epsilon(\text{g:mL})$
1	10	15	32	3	1:25
2	30	25	80	5	1:50
3	50	35	200	7	1:100
4	70	45	500	9	1:200
5	90	55	1250	11	1:400

1.6.2 单因素试验设计 正交试验结果表明, 固液比为影响滤材磷素吸附主控因素。以固液比为因素, 在磷素溶液初始浓度 50mg/L、反应温度 25°C 、反应时间 200min、pH=7 条件下, 分别配置固液比为 1:100、1:150、1:200、1:250、1:300、1:350、1:400、1:450、1:500、1:550(g:mL) 吸附体系, 以磷素吸附率、单位吸附量为指标设计单因素试验。

1.6.3 吸附动力学试验设计 基于上述试验结果, 按照固液比 1:350(g:mL) 投加滤材到磷素初始浓度为 130mg/L、pH=7 的溶液中, 在 25°C 的恒温水浴摇床分别震荡 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000min, 测定磷素浓度。借助准一级、准二级、Elovich 和颗粒内扩散 4 种动力学模型, 研究滤材磷素吸附动力学规律^[19]。4 种模型方程如下:

$$Q_t = Q_{e,1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{Q_{e,2}^2 k_2 t}{1 + Q_{e,2} k_2 t} \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{\ln t}{\beta} + \frac{\ln \alpha \beta}{\beta} \quad (5)$$

$$Q_t = k_{\text{id}} t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

式中: Q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g; $Q_{e,1}$ 为准一级平衡吸附量, mg/g; $Q_{e,2}$ 为准二级平衡吸附量, mg/g; k_1 是准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 是准二级吸附速率常数, min^{-1} ; k_{id} 表示颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$; C_i 表示边界层厚度常数, mg/g; α 表示

Elovich 模型初始吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$; β 表示化学吸附活化能及表面覆盖程度, g/mg ; t 为吸附时间, min .

1.6.4 吸附等温线试验设计 根据上述试验结果可知,在 200min 后滤材对磷素吸附可到稳定状态.为获取平衡吸附率和平衡吸附量,在 $\text{pH}=7$ 、反应时间 500min、固液比 1:350($\text{g}:\text{mL}$)条件下,分别配制磷素初始浓度为 40, 55, 70, 85, 100, 115, 130, 145, 160 mg/L 的溶液,在 15, 25, 35 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度下,开展以磷素吸附率、单位吸附量为指标的磷素吸附试验,以获得吸附等温线.通过对平衡吸附数据进行等温线建模,获得滤材理论吸附容量,评估吸附效果^[20].借助 Langmuir、Freundlich、Sips 以及 Temkin 模型探究吸附剂活性位点分布状况、吸附亲和力、反应难易程度等固液吸附机制^[21-23].4 种等温线模型方程如下:

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

$$Q_e = Q_m \frac{K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad (9)$$

$$Q_e = \frac{RT}{K_T} \ln(AC_e) \quad (10)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, mg/g ; Q_m 为理论最大吸附量, mg/g ; C_e 为平衡浓度, mg/L ; K_L 为 Langmuir 模型吸附平衡常数, L/mg ; K_F 为 Freundlich 模型吸附能力常数, L/g ; n 为 Freundlich 模型经验常数,无量纲; K_s 表示 Sips 模型吸附性能相关参数, L/g ; n_s 表示 Sips 模型经验指数,无量纲; Temkin 模型中, A 为吸附平衡常数, L/mg ; R 为理想气体常数,取 8.314 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为吸附温度, K .

为进一步探究滤材与磷素之间作用关系、评判吸附自发性与可行性^[24],借助 Van't Hoff 方程与 Gibbs 能量方程对吉布斯自由能 ΔG 、焓变 ΔH 和熵变 ΔS 等热力学参数进行计算,解析吸附热力学行为^[25].具体计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

式中: ΔG 为标准吉布斯自由能, kJ/mol ; ΔH 为标准

焓变, kJ/mol ; ΔS 为标准熵变, $\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; R 为理想气体常数,取 8.314 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为吸附温度, K ; K_d 为平衡常数.

1.6.5 动态吸附试验 开展以循环时间为因素的单因素试验,设置磷素初始浓度 130 mg/L 、 $\text{pH}=7$ 、处理液量 1L、投加滤材 1 块(约 16kg),分别在 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10h 循环时间下,探究吸附效果差异.在得到最优循环时间为 10h 后,开展以滤材数量为因素的单因素试验,设置磷素初始浓度 130 mg/L 、 $\text{pH}=7$ 、循环时间 10h,在投加滤材数量分别为 1、2、3、4、5 块情况下,探究吸附效果差异.得到最优循环时间和滤材数量分别为 10h 和 1 块后,在固液比 16:1000($\text{g}:\text{mL}$)、磷素初始浓度 130 mg/L 、 $\text{pH}=7$ 、循环时间 10h 条件下,以磷素吸附率、单位吸附量为指标,开展生物质灰滤材与椰壳生物炭、陶粒、天然沸石 3 种常见商用滤材的动态吸附效果对比试验,评估生物质灰滤材吸附能力.

2 结果与讨论

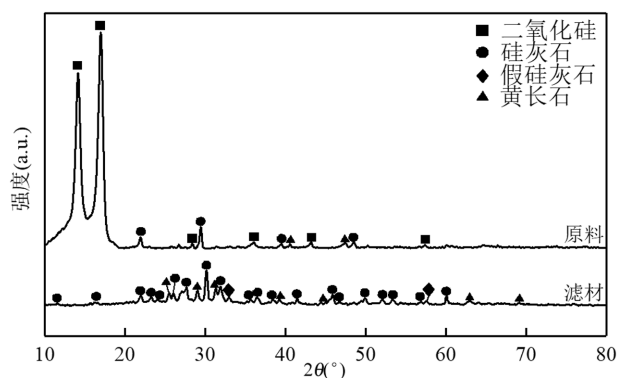
2.1 生物质灰原料与制得滤材表征分析

生物质灰原料 XRD 分析结果如图 2(a)所示.在 12.2 $^{\circ}$ 与 16.5 $^{\circ}$ 处观察到强度较高的晶态氧化硅衍射峰;在 10 $^{\circ}$ ~20 $^{\circ}$ 处呈“馒头峰”,意味着存在由无定型二氧化硅、无定型碳等组成的玻璃相^[26].通过峰拟合面积积分法^[27]计算得,生物质灰原料结晶度为 81.0%,其中结晶相主要为 72.2wt%二氧化硅、6.0 wt%硅灰石以及 2.8wt%黄长石,剩余 19.0wt%则为非晶相.为进一步探究生物质灰原料非晶相组成,对其进行 Raman 光谱分析,如图 2(b)所示.其中 461 cm^{-1} 为石英晶格中 Si-O 键弯曲振动引起^[28],633 cm^{-1} 为 Si-O-Si 键弯曲振动引起; 985 与 1021 cm^{-1} 为含不同桥氧的 $[\text{SiO}_4]$ 基团中 Si-O 键振动引起^[29],这与 XRD 分析结果吻合.1094 与 719 cm^{-1} 为碳酸钙中 C-O 键弯曲与伸缩振动引起^[30],这表明原料存放过程中所含的部分氧化钙与空气中的水和二氧化碳反应生成了碳酸钙.1340 与 1590 cm^{-1} 分别对应碳材料的 D 峰与 G 峰,且 $I_D/I_G=1.06$,说明检出的碳素石墨化程度较低,存在大量缺陷和无序碳^[31],可见生物质灰原料中存在少量无定型碳,这可能是燃烧不充分所致.此外,亦对生物质灰原料重金属含量进行了测定,结果如表 2 所示.

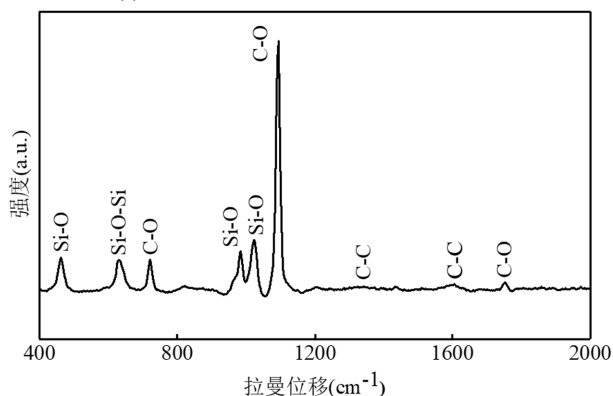
表 2 生物质灰原料重金属含量(mg/kg)

Table 2 Heavy metal content of the raw biomass ash(mg/kg)

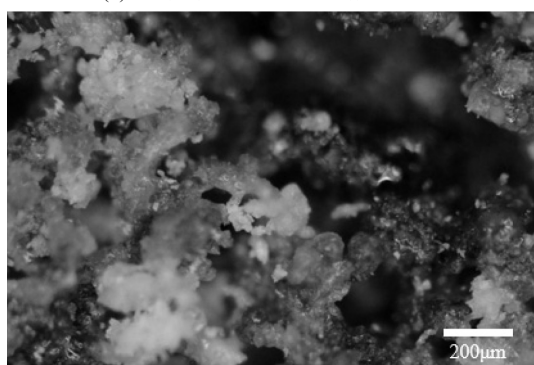
Cr	Ni	Cu	As	Cd	Pb
7.5	5.24	9.72	2.3	0.2	4.2



(a) 生物质灰原料及滤材 XRD 谱图标定结果



(b) 生物质灰原料 Raman 光谱分析结果



(c) 滤材微观形貌

图 2 生物质灰原料与滤材表征分析结果

Fig.2 Results of characterization analysis of the raw biomass ash and filter materials

而生物质灰滤材 XRD 分析结果(图 2(a))表明,生物质灰滤材由 74.62wt% 硅灰石 (CaSiO_3)、3.99wt% 假硅灰石 (CaSiO_3) 和 21.39wt% 黄长石 ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})\text{SiO}_7]$) 组成,并未观察到非晶相,意味着烧结过程中生物质灰原料中的碳酸钙分

解为氧化钙与二氧化碳^[32],而生物质灰中的二氧化硅与氧化钙化合为硅灰石^[33],硅灰石又进一步与氧化钙、氧化铝发生反应,生成钙铝黄长石^[34].相变促使生物质灰原料颗粒熔融成型,形成表面粗糙的稳定基体;残余气体与气相产物的逸出则造就了滤材发达的孔隙结构,如图 2(c)所示.为进一步探究滤材孔隙类型,对滤材进行比表面积及孔隙结构参数测试,如表 3 所示.结果显示滤材内微孔、介孔参数处于较低水平,表明滤材主要依靠丰富大孔的渗滤作用带来的离子交换实现磷素吸附^[35].而大量存在的硅灰石成分,有助于磷酸根离子发生配位反应,为生物质灰滤材对磷素的化学吸附奠定了基础^[36-37].同时,生物质灰滤材浸出液中未检测到铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)、砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)等重金属成分,表明生物质灰的烧结有助于重金属成分的固化^[38],意味着生物质灰滤材在吸附过程中无重金属外溢风险.

表 3 生物质灰滤材孔隙结构参数

Table 3 Pore structure parameters of biomass ash filter materials

S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{mes} (m^2/g)	V_{tot} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	D_p (nm)
0.7355	0.5749	0.3487	0.001595	0.000288	0.001485	8.6757

2.2 正交试验结果

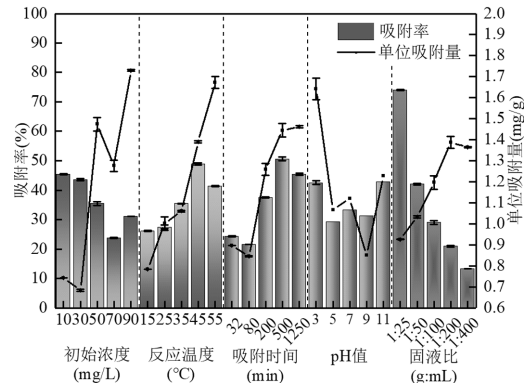
正交试验结果列于表 4,对其进行方差分析,结果如图 3(a)、3(b)所示.对于给定显著性水平 0.05 与 0.01,从 F 分布表得 $F_{0.05}(4,4)=6.39$, $F_{0.01}(4,4)=15.98$.固液比对磷素吸附率有极显著影响,磷素初始浓度对磷素单位吸附量有显著影响.

为确定试验范围内各因素的影响排序和优水平,利用极差分析法^[39]对试验结果进行分析.发现固液比和磷素初始浓度分别对吸附率和吸附量有极显著影响,与方差分析结果一致.滤材对磷素吸附率的最佳工艺参数为磷素初始浓度 10mg/L、反应温度 45℃、吸附时间 500min、pH=11、固液比、1:25(g:mL),吸附率可以达到 100%,此时单位吸附量为 0.25mg/g;对磷素单位吸附量的最佳工艺参数为磷素初始浓度 90mg/L、反应温度 55℃、吸附时间 1250min、pH=3、固液比、1:200(g:mL),此时单位吸附量高达 7.72mg/g,吸附率为 42.91%.

表 4 生物质灰滤材磷素吸附正交试验结果

Table 4 Results of orthogonal experiment for phosphorus adsorption by biomass ash filter materials

试验	α (mg/L)	β (°C)	γ (min)	δ	ϵ (g:mL)	ζ :空列	吸附率 (%)	单位吸附量 (mg/g)
1	10	15	32	3	1:25	1	62.00	0.16
2	10	25	80	5	1:50	2	18.55	0.09
3	10	35	200	7	1:100	3	40.91	0.41
4	10	45	500	9	1:200	4	58.81	1.18
5	10	55	1250	11	1:400	5	47.04	1.88
6	30	15	80	7	1:200	5	3.90	0.23
7	30	25	200	9	1:400	1	2.70	0.32
8	30	35	500	11	1:25	2	99.30	0.75
9	30	45	1250	3	1:50	3	82.73	1.24
10	30	55	32	5	1:100	4	29.27	0.88
11	50	15	200	11	1:50	4	45.60	1.14
12	50	25	500	3	1:100	5	43.43	2.17
13	50	35	1250	5	1:200	1	16.13	1.61
14	50	45	32	7	1:400	2	8.24	1.65
15	50	55	80	9	1:25	3	63.97	0.80
16	70	15	500	5	1:400	3	3.45	0.97
17	70	25	1250	7	1:25	4	65.55	1.15
18	70	35	32	9	1:50	5	15.25	0.53
19	70	45	80	11	1:100	1	15.68	1.10
20	70	55	200	3	1:200	2	18.83	2.64
21	90	15	1250	9	1:100	2	15.83	1.43
22	90	25	32	11	1:200	3	7.08	1.27
23	90	35	80	3	1:400	4	5.56	2.00
24	90	45	200	5	1:25	5	79.32	1.79
25	90	55	500	7	1:50	1	48.09	2.16

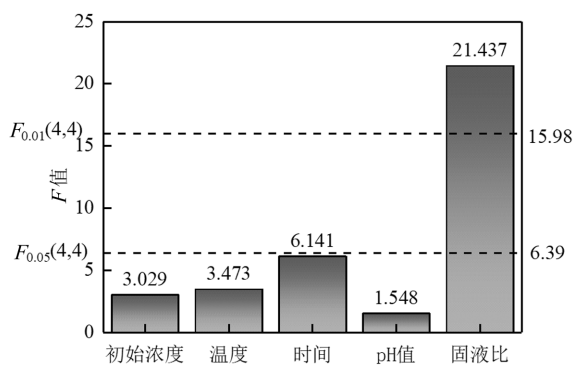


(c) 各因素对滤材磷素吸附率和单位吸附量的影响

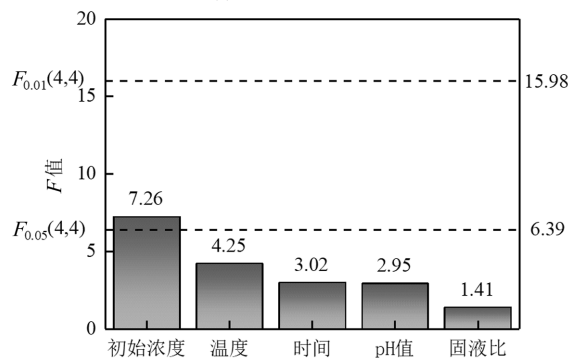
图 3 生物质灰滤材磷素吸附正交试验数据分析结果
Fig.3 Results of orthogonal experiment for phosphorus adsorption by biomass ash filter material

为直观显示磷素初始浓度、反应时间、反应温度、pH 值、固液比对磷素吸附率和单位吸附量的影响,绘制趋势图如图 3(c)所示.随固液比减小,磷素吸附率逐步降低,而单位吸附量则逐步提升,至固液比为 1:200(g:mL)时开始趋于平稳.随磷素初始浓度增大,磷素吸附率缓慢下降,并于初始浓度为 70mg/L 处触底反弹回升,而单位吸附量则呈现波动上升趋势.

2.3 固液比对滤材磷素吸附效果影响



(a)吸附率方差分析



(b)单位吸附量方差分析

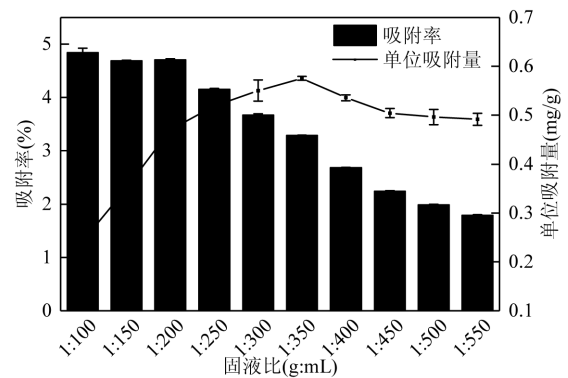


图 4 固液比对滤材吸附效果影响

Fig.4 Effect of solid-liquid ratio on adsorption properties of the filter materials

如图 4 所示,随固液比减小,滤材磷素吸附率由 4.84%逐步降为 1.79%,单位吸附量则随之增长,在固液比为 1:350(g:mL)时到达峰值 0.58mg/g,而后趋于平稳.一方面,固液比的降低意味着体系内磷素总量不断增多,而滤材吸附的磷素增量远不及磷素总量的增长,因而吸附率呈现降低趋势.另一方面,在固液

比大于 1:350(g:mL)时,滤材未达饱和吸附状态,故而随固液比降低,磷素总量升高,磷酸根离子与滤材表面接触概率增大,单位质量吸附量亦随之增大;在滤材达到饱和吸附状态后,大部分表面吸附位点被占据,无法吸附更多磷素,单位吸附量趋于平稳^[40].

2.4 滤材磷素吸附动力学研究

图 5 显示了不同吸附时间下滤材的磷素平衡吸附量与动力学建模情况,对应的模型拟合参数如表 5 所示.可以看到,随吸附时间延长,磷素平衡吸附量逐步增大并最终趋于平稳.这表明磷素逐步填充吸附剂表面可用活性位点,并最终在吸附时间接近 200min 时达到饱和,此时的磷素平衡吸附量约为 1.02mg/g.

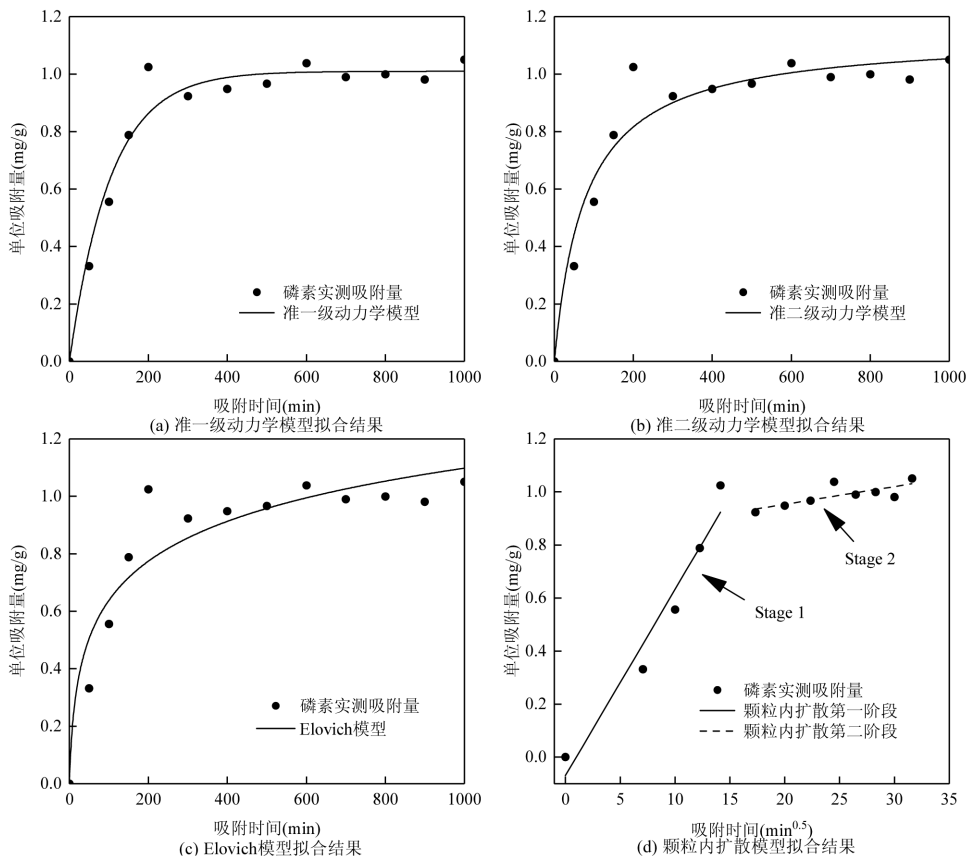


图 5 滤材磷素吸附动力学模型拟合结果

Fig.5 Fitting results of the kinetic model for phosphorus adsorption by the filter material

表 5 滤材磷素吸附动力学建模参数

Table 5 Kinetic modeling parameters for phosphorus adsorption by the filter materials

准一级动力学模型	$Q_{e,1}(\text{mg/g})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2
	1.01	0.01	0.97
准二级动力学模型	$Q_{e,2}(\text{mg/g})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
	1.14	0.01	0.94
Elovich 模型	$\alpha(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	$\beta(\text{g}/\text{mg})$	R^2
	0.04	4.92	0.90
颗粒内扩散模型	阶段一 $k_1(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	$C_1(\text{mg/g})$	R_1^2
	0.07	-0.07	0.95
阶段二	$k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	$C_2(\text{mg/g})$	R_2^2
	0.01	0.82	0.59

比较四种动力学模型,准一级动力学模型拟合

精度最高,预测磷素理论最大吸附量(1.01mg/g)与试验结果(1.02mg/g)更为吻合,表明吸附速率受到由浓度引起的物理扩散过程控制^[41].正交试验分析结论—初始浓度是影响滤材磷素单位吸附量的主控因素,亦从试验层面证实了这一点.准二级动力学模型拟合度为 0.94,表明吸附速率受到化学反应控制^[42].由前文 XRD 分析可知,生物质灰滤材中富含不同形态的钙盐,能够与磷酸根、磷酸氢根发生配位反应^[43-44],这可能是发生化学吸附的重要因素之一.由于化学吸附的不可逆性,化学吸附速率随滤材表面活性结合程度的增加持续降低,同时伴随吸附过程中体系磷素浓度下降所引起的物理扩散减缓,造成了滤材

的磷吸附速率先快后慢并最终趋于零。Elovich 模型拟合度为 0.90,能在一定程度表明磷吸附过程中的化学吸附发生在滤材的非均质表面^[45]。而前文表征分析结果显示滤材确实存在非均质结构,为这一推断提供了试验支撑。颗粒内扩散模型拟合结果分为两个阶段,第一、二阶段拟合度分别为 0.95 和 0.59,意味着由浓度引起的表面吸附(外扩散)假设能较好描述颗粒内扩散过程,而受物理与化学作用协同控制的内部吸附(内扩散)假设则不能准确描述滤材磷吸附过程^[46]。作为描述边界层厚度的指标,两阶段拟合所得参数 C 值均不为零,表明吸附速率在受颗粒内扩散过程控制的同时亦受到边界层传质等作用限制,而第二阶段 C 值的增大则证明了随吸附时间延长传质阻力随边界层厚度增加而增大,这也符合颗粒内扩散模型分段拟合曲线计算出的速率常数规律($k_2 < k_1$)^[47]。

综上所述,磷素吸附主要发生于非均质滤材表

面,既有物理吸附,又存在化学吸附。其中,物理吸附主要受由浓度梯度引起的扩散过程影响;化学吸附则受滤材表面微区相结构及其活性位点数目影响。二者反应速率均受到边界层传质过程限制。

2.5 生物质灰滤材磷素吸附热力学研究

不同磷素初始浓度与反应温度下生物质灰滤材磷酸盐吸附效果与等温线模型如图 6 所示,对应的模型拟合参数如表 6 所示。可以看到,滤材磷素单位吸附量随温度上升而增多,表明高温有利于磷酸根离子扩散进入滤材内部与活性位点结合,吸附过程为吸热反应^[48]。在同一反应温度下,滤材磷素单位吸附量随平衡浓度的上升而上升,最终趋于平稳,并且上升速率由快至慢最终趋于平衡。这是由于随着磷素浓度上升,较高的浓度差产生较大的渗透压促进磷素在滤材表面吸附^[49],使生物质灰滤材表面活性位点被迅速占据,而活性位点的减少会降低吸附概率从而使吸附速率减缓。

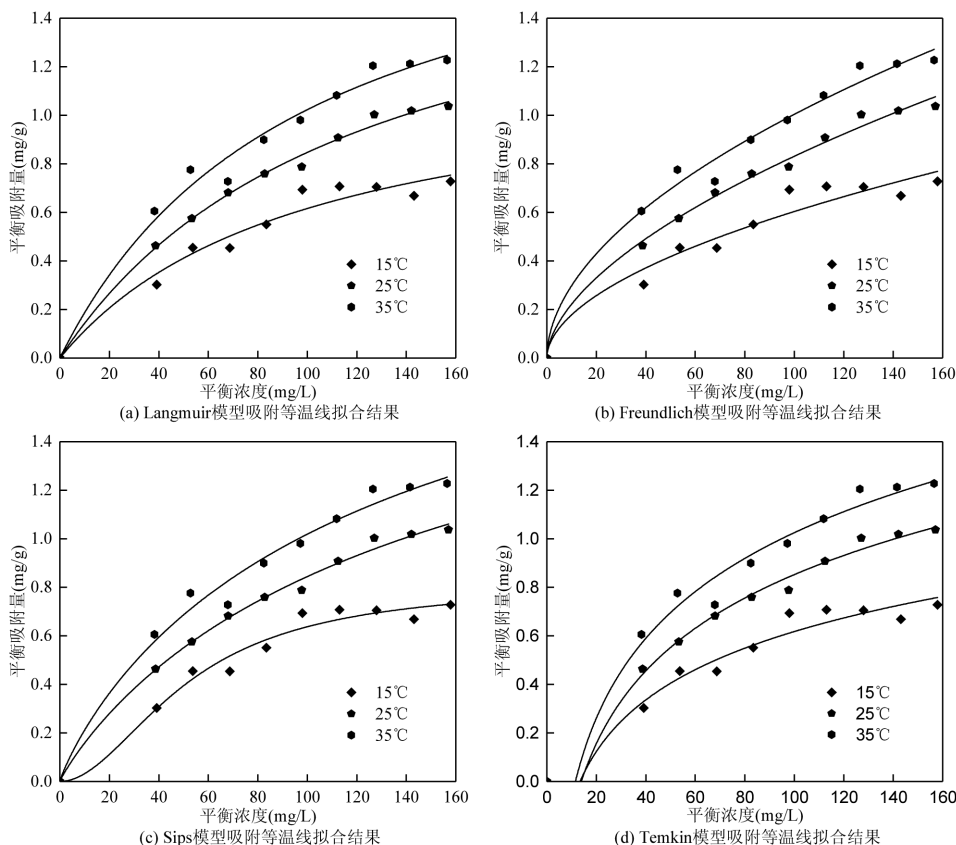


图 6 滤材磷素吸附等温线拟合结果

Fig.6 Fitting result of isotherm models for phosphorous adsorption by the filter material

4 种等温线模型拟合度均在 0.9 以上,表明 4 模型均可用于描述滤材磷素吸附行为。Langmuir 模型表明

滤材的磷吸附形式包括单分子层吸附^[50],但 K_L 值较低,表明该类吸附提供作用力较小^[51],并非为主要吸

附机制.在 15, 25 与 35℃时, Langmuir 模型预测所得磷素单位吸附量分别达到 1.23,1.86 和 2.04mg/g,即理论吸附量与反应温度呈正相关关系,表明该反应为吸热过程.Freundlich 模型通常认为吸附发生在吸附热和结合能分布不均匀的表面,吸附作用方式具备多层可逆性^[52].参数 n 值表示吸附强度与有利性, n 值分别可达 1.89、1.74 与 1.90 表明为有利吸附过程^[53].

表 6 滤材磷素吸附等温线建模参数

Table 6 Modeling parameters of isotherm models for phosphorus adsorption by the filter material

等温线模型	参数	温度(°C)		
		15	25	35
Langmuir	$Q_m(\text{mg/g})$	1.23	1.86	2.04
	$K_L(\text{L/mg})$	0.01	0.01	0.01
	R^2	0.90	0.99	0.95
Freundlich	$K_F(\text{L/g})$	0.05	0.06	0.09
	n	1.89	1.74	1.90
	R^2	0.95	0.99	0.99
Sips	$Q_m(\text{mg/g})$	0.81	2.14	2.75
	$K_s(\text{L/g})$	4.78×10^{-4}	0.01	0.01
	n_s	0.52	1.10	1.23
	R^2	0.97	0.99	0.98
Temkin	$K_T(\text{L/mol})$	7798.18	5729.39	5396.67
	A	0.07	0.07	0.09
	R^2	0.96	0.99	0.98

该模型的拟合结果意味着多层物理吸附是滤材磷吸附的主要机制之一.吸附能力常数 K_F 值随温度的升高而不断增大,印证了该吸附为吸热过程^[54]. Sips 模型适用于分析吸附位点分布情况,预测吸附系统异质性^[55],结果显示不同温度下 n_s 值均与数值 1 存在偏差,表明滤材表面活性位点很可能存在异质

性^[56]. Temkin 模型拟合度在 0.96 以上,表明多层化学吸附是滤材磷吸附的另一个重要机制^[57-58].而 A 值与温度正相关,说明这一自发性化学吸附行为在高温下得到增强^[59].

图 7 显示了滤材磷素吸附热力学建模结果,对应拟合参数如表 7 所示. 3 种温度下吉布斯自由能介于 -12.06~-10.91kJ/mol 之间,且 ΔS 为正,表明磷酸盐吸附过程具备自发性与有利性^[60].焓变 ΔH 介于 0~20kJ/mol 之间^[61],表明物理吸附为吸热过程,且吸附动力源自静电吸引和范德华力作用.

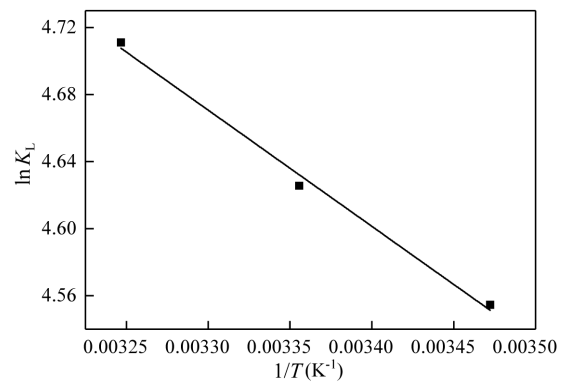


图 7 滤材磷素吸附热力学拟合结果

Fig.7 Thermodynamic fitting results for phosphorus adsorption by the filter material

表 7 滤材磷酸盐吸附热力学建模参数

Table 7 Thermodynamic modeling parameters for phosphate adsorption by the filter material

温度(K)	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$	R^2
288	-10.91			0.99
298	-11.46	5.76	57.84	
308	-12.06			



图 8 生物质灰滤材磷素吸附机制

Fig.8 Mechanism of phosphorus adsorption by the filter material

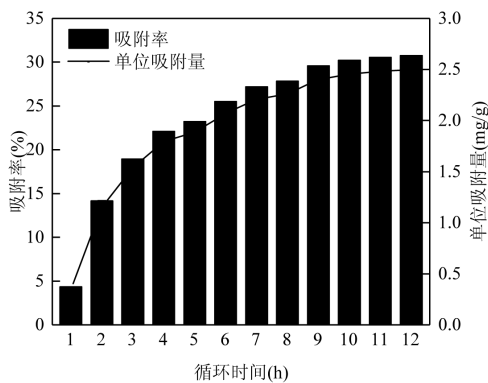
可见,独特的表面非均质结构使得生物质灰滤

材的吸附机制存在区域性差异.更多区域的磷吸附

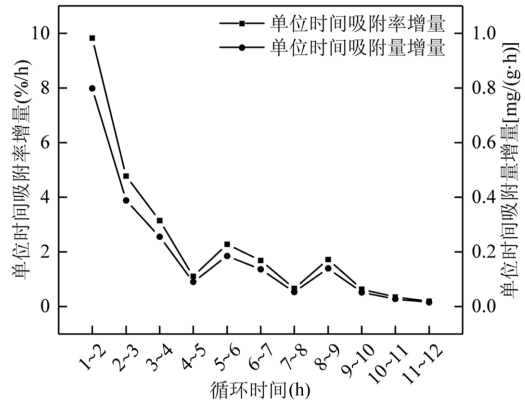
为源自静电吸引和范德华力的多层物理吸附,属于吸热过程;而另一部分区域则是以单层或多层自发化学吸附为主,如图 8 所示.

2.6 滤材磷素动态吸附效果评估

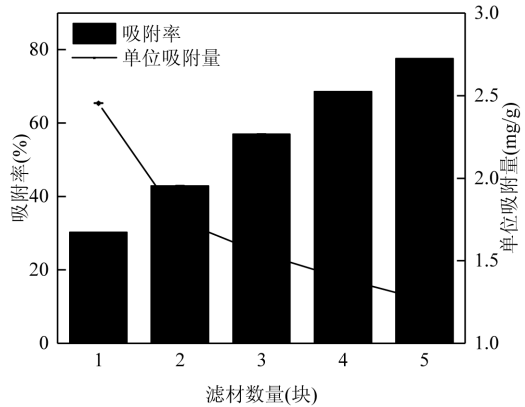
如图 9(a)所示,在动态吸附过程中生物质灰滤材磷素吸附率和单位吸附量均随循环时间延长而增大并最终趋于平稳.图 9(b)进一步显示了单位时段内滤材磷素吸附率和单位吸附量增量的变化规律.在循环时间为 4h 后,延长时间带来的吸附效果增益显著偏低,且在循环时间为 4h 时吸附率和单位吸附量均可达到稳定状态下的 73%以上.因此,4h 可作为实际应用中快速除磷的参考循环时间.在此基础上,发现随滤材投加量增多,磷素吸附率升高但单位吸附量降低,如图 9(c)所示.通过熵权法^[62]对吸附率和单位吸附量的效益贡献度进行客观赋权,为 0.39:0.61,据此加权计算二者综合评价指数,如图 9(d)所示.在试验条件下,投加 1 块滤材能同时兼具吸附效果与经济性.据此,生物质灰滤材与椰壳生物炭、陶粒、天然沸石三种典型商用净水滤材的磷素吸附对比试验结果如图 9(e)所示.椰壳炭、陶粒、天然沸石、生物质灰滤材的吸附率与单位吸附量分别为 3.00%和 0.25mg/g、1.40%和 0.11mg/g、1.04%和 0.09mg/g 以及 30.21%和 2.45mg/g.相同条件下后者吸附率和单位吸附量为前三者的 10.07 和 9.8、21.58 和 22.27、29.05 和 27.22 倍,磷素净化效果呈现出绝对优势.这可能是因为椰壳碳管壁光滑且孔结构不发达^[63]降低其对磷素的吸附能力;陶粒成型过程中玻璃化反应堵塞孔隙,造成表面活性吸附位点减少,削弱了陶粒的吸附性能^[64];天然沸石个体孔隙差异较大,比表面积小的个体^[65],吸附能力较弱.较之而言,生物质灰滤材具有发达的孔隙结构以及有利于磷素吸附的化学性质,极具推广应用价值.



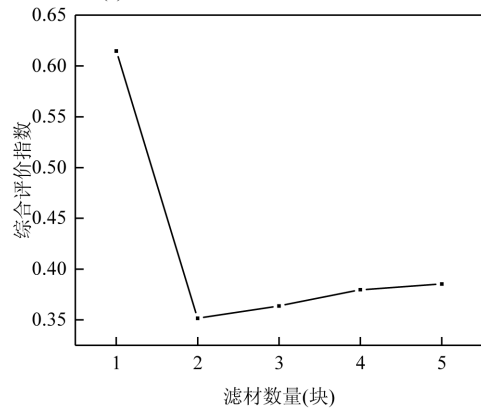
(a) 循环时间对动态吸附效果影响



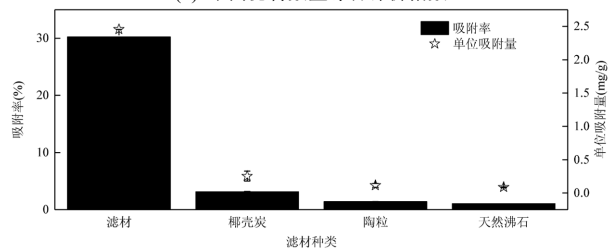
(b) 单位时间内滤材磷素吸附效果



(c) 滤材数量对动态吸附效果影响



(d) 不同滤材数量综合评价指数



(e) 不同滤材磷素吸附效果

图 9 动态吸附试验结果

Fig.9 Results of dynamic adsorption experiments

3 结论

3.1 生物质灰滤材具有良好孔隙结构与稳定化学

性能.当未达饱和和吸附状态时,提升磷素初始浓度、反应温度、吸附时间或降低固液比,均有助于提高滤材对磷素的单位吸附量.在磷素初始浓度 90mg/L、反应温度 55℃、吸附时间 1250min、pH=3、固液比 1:200(g:mL)的静态吸附条件下,生物质灰滤材单位吸附量高达 7.72mg/g,表现出较好的吸附性能.

3.2 生物质灰滤材对磷素的吸附受浓度扩散过程、表面活性位点、边界层传质过程影响.滤材表面为非匀质结构,大部分区域磷素吸附为由静电吸引、范德华力引起的多层物理吸附,少数区域的磷素吸附则属于单层或多层化学自发吸附.

3.3 相比于椰壳生物炭、陶粒、天然沸石 3 种常见商用滤材,生物质灰滤材对磷素的动态吸附能力更强,在相同条件下吸附率分别提升 9.07、20.58、20.58 倍,单位吸附量分别提升 8.8、21.27、26.22 倍.

参考文献:

- [1] 谷树朋,刘永江,魏 鹏.生物质直燃发电机组装机方案分析 [J]. 电站系统工程, 2024,40(2):71-72.
Gu S P, Liu Y J, Wei P. Analysis of biomass direct-fired generator set installation [J]. Power System Engineering, 2024,40(2):71-72.
- [2] 蔡 星,朱宝贵,朱 研,等.生物质灰蒸压加气混凝土的结构与性能 [J]. 江苏建材, 2023,193(2):23-25.
Cai X, Zhu B G, Zhu Y, et al. Structure and properties of biomass ash autoclaved aerated concrete [J]. Jiangsu Building Materials, 2023,193(2):23-25.
- [3] 任 科.生物质锅炉飞灰分离处置及未燃尽炭应用实验研究 [D]. 济南:山东大学, 2020.
Ren K. Experimental study on separation and disposal of fly ash from biomass boiler and applications of unburned carbon [D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [4] 王 侃,王子芳,高 明,等.不同 pH 条件下生物质灰渣中 K⁺释放动力学研究 [J]. 中国生态农业学报, 2014,22(2):171-176.
Wang K, Wang Z F, Gao M, et al. Analysis of K⁺ release kinetics of biomass ash with different pH [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2014,22(2):171-176.
- [5] 刘彬彬,高 明,王 侃,等.不同生物质灰渣填充密度下处理生活污水的效果研究 [J]. 水土保持学报, 2015,29(6):296-300.
Liu B B, Gao M, Wang K, et al. Study on the treatment effect of biomass ash on domestic wastewater under different filling density [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015,29(6):296-300.
- [6] 施剑豪.TiO₂/活性炭纳米纤维滤材的制备及其过滤性能的研究 [D]. 上海:东华大学, 2015.
Shi J H. Preparation and filtration properties of TiO₂/activated carbon nano fiber filter material [D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [7] 闫有旺.21 世纪绿色可再生资源——生物质 [J]. 贵州化工, 2003, 28(5):1-3.
Yan Y W. Green and regenerated resource in 21st century: biomass [J]. Guizhou Chemical Industry, 2003,28(5):1-3.
- [8] 涂冬冬,谢宝庚.利用吉安市的生物质电厂灰渣来改良当地土壤的研究 [J]. 广东化工, 2020,47(22):49-52.
Tu D D, Xie B G. Research on using ash from biomass power plant in Ji'an to improve local soil [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020,47(22):49-52.
- [9] 王 丽,何东东,朱启法,等.生物质灰调理剂对烟田土壤性质及烟草生长和养分含量及烟叶品质的影响 [J]. 安徽农业大学学报, 2024, 51(2):297-304.
Wang L, He D D, Zhu Q F, et al. Effects of biomass ash conditioner on soil properties, tobacco growth and nutrient content and tobacco leaf quality in tobacco fields [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2024,51(2):297-304.
- [10] 王 侃.生物质灰渣对生活污水处理效果的研究 [D]. 重庆:西南大学, 2014.
Wang K. Study on sewage treatment by biomass ash [D]. Chongqing: Southwest University, 2014.
- [11] Ruan Z, Di J Z, Dong Y R, et al. Phosphate and ammonia nitrogen recovery from sewage sludge supernatants by coupled MgO-biomass ash and its potential as heavy metal adsorbent [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023,16(8):104945.
- [12] 李 涛,王 华,徐佳军,等.MIL-100(Fe)光芬顿催化剂的制备与循环使用研究 [J]. 功能材料, 2024,55(5):5147-5151,5176.
Li T, Wang H, Xu J J. Preparation of MIL-100(Fe) photo-fenton catalysts and their recyclability [J]. Journal of Functional Materials, 2024,55(5):5147-5151,5176.
- [13] 金宜英,杜 欣,王志玉,等.采用污水厂污泥制陶陶的烧结工艺及配方研究 [J]. 中国环境科学, 2009,29(1):17-21.
Jin Y Y, Du X, Wang Z Y, et al. Research on technology and batch formula of sintering municipal sewage sludge for manufacturing haydite. [J]. China Environmental Science, 2009,29(1):17-21.
- [14] 杨 慧,王 念,杨尚琦,等.冷压压力对高温烧结 NiTi 形状记忆合金显微组织及力学性能的影响 [J]. 广州化工, 2022,50(17):66-68.
Yang H, Wang N, Yang S Q, et al. Effect of cold pressing pressure on microstructure and mechanical properties of high temperature sintered NiTi shape memory alloy [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(17):66-68.
- [15] 刘思强,信 欣,杨雯钰,等.不同热解温度 BC 对 BAF 处理水产养殖废水的影响机制 [J]. 中国环境科学, 2023,43(3):1131-1141.
Liu S Q, Xin X, Yang W Y. Influence mechanisms of BC filters of different pyrolysis temperatures on BAFs treating aquaculture wastewater. [J]. China Environmental Science, 2023,43(3):1131-1141.
- [16] GB/T 11893-89 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法 [S].
GB/T 11893-89 Water quality-Determination of total phosphorus-Ammonium molybdate spectrophotometric method [S].
- [17] 牟陈亚,何 亮,李清毅,等.固化飞灰形状及填埋方式对重金属浸出的影响 [J]. 中国环境科学, 2020,40(4):1601-1608.
Mou C Y, He L, Li Q Y, et al. Effects of solidified Fly Ash Shape and Landfill Method on Leaching of Heavy Metals [J]. China Environmental Science, 2020,40(4):1601-1608.
- [18] HJ557-2009 固体废物浸出毒性浸出方法水平震荡法 [S].
HJ557-2009 Solid waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Horizontal vibration method [S].

- [19] Largitte L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon [J]. *Chemical Engineering Research Design*, 2016,109:495–504.
- [20] Wang J L, Guo X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method [J]. *Chemosphere*, 2020,258:127279.
- [21] Inyinbor A A, Adekola F A, Olatunji G A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp [J]. *Water Resources Industry*, 2016,15:14–27.
- [22] Zhang L, Zeng Y X, Cheng Z J. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review [J]. *Journal Molecular Liquids*, 2016,214:175–191.
- [23] Rimmy S, Rachna B. Experimental and Modeling Process Optimization of Lead Adsorption on Magnetite Nanoparticles via Isothermal, Kinetics, and Thermodynamic Studies [J]. *ACS Omega*, 2020,5:10826–10837.
- [24] Weng X C, Ajmal M, Shehzad H, et al. Tungsten oxide encapsulated phosphate-rich porous alginate composites for efficient U (VI) capture: Insights into synthesis, adsorption kinetics and thermodynamics [J]. *International Journal Biological Macromolecules*, 2024,261(2): 129962.
- [25] Behera A K, Shadangi K P, Sarangi P K. Efficient removal of rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: Study the performance, kinetics, thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability [J]. *Chemosphere*, 2024,354:141702.
- [26] Zhou T X, Zhang W W, Shen Y J, et al. Progress in the change of ash melting behavior and slagging characteristics of co-gasification of biomass and coal: A review [J]. *Journal of Energy Institute*, 2023, 111:101414.
- [27] 李小鸽,何少君,刘 琼,等.高斯多峰拟合用于混合表面活性剂十二烷基硫酸钠和吐温 80 临界胶束浓度的测量 [J]. *化学试剂*, 2011, 33(6):528–530, 566.
Li X G, He S J, Liu Q, et al. Determination of critical micelle concentration of lauryl sodium sulfate(SDS) and Twain 80 mixed surfactant by multi-peaks gaussian fitting of visible absorption spectra [J]. *Chemical Reagents*, 2011,33(6):528–530,566.
- [28] Garg N, Wang K J, Martin S W. A Raman spectroscopic study of the evolution of sulfates and hydroxides in cement-fly ash pastes [J]. *Cement Concrete Research*, 2013,53:91–103.
- [29] 李子杰,何 峰,范云飞,等.CaO 含量对 CBAS 玻璃/Al₂O₃ 低温共烧陶瓷的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2022,41(11):3969–397.
Li Z J, He F, Fan Y F, et al. Effect of CaO content on CBAS glass/Al₂O₃ low temperature co-fired ceramic [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022,41(11):3969–397.
- [30] Prieto-Taboada N, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Veneranda M, et al. Study of the soluble salts formation in a recently restored house of Pompeii by in-situ Raman spectroscopy [J]. *Scientific Reports*, 2018,8(1):1613.
- [31] Gupta V, Pathak D K, Siddique S, et al. Study on the mineral phase characteristics of various Indian biomass and coal fly ash for its use in masonry construction products [J]. *Construction and Building Materials*, 2020,235:117413.
- [32] Karunadasa K S P, Manoratne C H, Pitawala H M T G A, et al. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction [J]. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 2019,134:21–28.
- [33] Zhou H D, Xu K L, Yao X W, et al. Mineral transformations and molten mechanism during combustion of biomass ash [J]. *Renewable Energy*, 2023,216:119113.
- [34] 张 勇,郭朝晖,王 硕,等.二次铝灰烧结制备钙铝黄长石/镁铝尖晶石复相材料 [J]. *中国有色金属学报*, 2018,28(2):334–339.
Zhang Y, Guo Z H, Wang S, et al. Sintering fabrication of gehlenite/magnesia-alumina spinel composites by secondary aluminum dross [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018,28(2):334–339.
- [35] Raoov M, Mohamad S, Abas M R. Removal of 2, 4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: Characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013,263(2):501–516.
- [36] Qin J, Yang C M, Cui C, et al. Ca²⁺ and OH⁻ release of ceramsites containing anorthite and gehlenite prepared from waste lime mud [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016,47:91–99.
- [37] Colorado H A, Wang Z, Yang J M. Inorganic phosphate cement fabricated with wollastonite, barium titanate, and phosphoric acid [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015,62:13–21.
- [38] 陈 伟,钱觉时,刘 军,等.污水污泥页岩烧结制品的重金属固化与水环境浸出稳定性 [J]. *硅酸盐学报*, 2012,40(10):1420–1426.
Chen W, Qian J S, Liu J, et al. Solidification and leaching stability of heavy metals in sintered products made of shale and sewage sludge [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012,40(10):1420–1426.
- [39] 毛华恺,余 洋,张 悦,等.生物炭光催化氧化-吸附协同降解亚硝酸盐 [J]. *化工进展*, 2024,43(8):4757–4765.
Mao H K, Yu Y, Zhang Y, et al. Synergistic biochar photocatalytic oxidation-adsorption for nitrite degradation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024,43(8):4757–4765.
- [40] Yadav D, Kumar P, Kapur M, et al. Phosphate removal from aqueous solutions by nano-alumina for the effective remediation of eutrophication [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019,38(s1):S77–S85.
- [41] Varela J P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023,376:121416.
- [42] 刘总堂,邵 江,李 艳,等.碱改性小麦秸秆生物炭对水中四环素的吸附性能 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(8):3736–3743.
Liu Z T, Shao J, Li Y, et al. Adsorption performance of tetracycline in water by alkali-modified wheat straw biochars. [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(8):3736–3743.
- [43] Xu C L, Feng Y L, Li H R, et al. Adsorption and immobilization of phosphorus from eutrophic seawater and sediment using attapulgite-Behavior and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2023,313:137390.
- [44] Li F P, Liu W, Jia Y B, Zhang Z S, et al. Study on sodium alginate and phosphoric acid modified biomass power plant ash as water treatment biofilm carrier [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019,154:305–311.
- [45] Wu F C, Tseng Ru L, Juang R S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems [J].

- Chemical Engineering Journal, 2009,150(2/3):366–373.
- [46] Foroutan R, Mohammadi R, Peighambaroust S J, et al. Application of nano-silica particles generated from offshore white sandstone for cadmium ions elimination from aqueous media [J]. Environmental Technology&Innovation, 2020,19:101031.
- [47] 张雨涵. 吸附重金属型聚丙烯腈中空纤维膜的制备及其性能的研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2023.
Zhang Y H. Preparation and properties of polyacrylonitrile hollow fiber membrane for heavy metals adsorption [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2023.
- [48] Li L C, Zhu Z H, Shi J X, et al. Simultaneous phosphorus removal and adsorbents recovery with Ca-PAC assisted adsorption dynamic membrane system: Removal performance and influencing factors [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,384:135591.
- [49] 赵志鹏. 赤泥改性生物炭对含磷废水中氮磷的回收及应用潜力研究 [D]. 贵阳:贵州大学, 2022.
Zhao Z P. Research on the recovery of nitrogen and phosphorus in phosphorus-containing wastewater by red mud-modified biochar and its potential application [D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [50] 刘秀芸, 王刚, 雷雨昕, 等. 巯基改性玉米秸秆对水中 Cu(II) 的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2022,42(3):1220–1229.
Liu X Y, Wang G, Lei Y X, et al. Adsorption performance and mechanism of mercaptoacetyl corn straw for Cu(II) in aqueous solution. [J]. China Environmental Science, 2022,42(3):1220–1229.
- [51] Alkhamis K A, Obeidat W M, Najib N M. Adsorption of allopurinol and ketotifen by chitosan [J]. AAPS PharmSciTech, 2001,2(1):27–33.
- [52] Nizam T, Krishnan K A, Joseph A, et al. Isotherm, kinetic and thermodynamic modelling of liquid phase adsorption of the heavy metal ions Zn (II), Pb (II) and Cr (VI) onto MgFe₂O₄ nanoparticles [J]. Groundwater for Sustainable Development, 2024,25:101120.
- [53] 何乔, 王亭亭, 马娜, 等. 噻吩在双金属有机多孔材料 Ni-Cu/BTC 上吸附性能的研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(7):1983–1989.
He Q, Wang T T, Ma N, et al. Adsorptive performance of thiophene by bimetallic organic porous material Ni-Cu/BTC. [J]. China Environmental Science, 2015,35(7):1983–1989.
- [54] Huang W H, Wu R M, Chang J S, et al. Manganese ferrite modified agricultural waste-derived biochars for copper ions adsorption [J]. Bioresource Technology, 2023,367:128303.
- [55] Al-Ghouti M A, Da'ana D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,393:122383.
- [56] Upadhyay U, Sreedhar I, Singh S A, et al. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents [J]. Carbohydrate Polymers, 2021,251:117000.
- [57] Kim Y, Kim C, Choi I, et al. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method [J]. Environmental Science & Technology, 2004,38(3):924–931.
- [58] Ayawei N, Ebelegi A N, Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms [J]. Journal of Chemistry, 2017,2017:11.
- [59] Han W, Hao H Y, Zhang Q Q, et al. Activated biochar loaded CuAl-layered double hydroxide composite for the removal of aniline aerofloat in wastewater: Synthesis, characterization, and adsorption mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(2):109293.
- [60] 严玉波, 董晓丽, 孙晓蕾, 等. 脱硫石膏基羟基磷灰石对 Cu²⁺ 吸附性能的研究 [J]. 中国环境科学, 2014,34(8):2040–2048.
Yan Y B, Dong X L, Sun X L, et al. Cu²⁺ removal from wastewater using hydroxyapatite prepared from FGD gypsum. [J]. China Environmental Science, 2014,34(8):2040–2048.
- [61] Barhdadi I, Seddik N B, Allaoui I, et al. Detailed study of safranin-O adsorption on sepiolite clay: kinetics, thermodynamics, isotherms and theoretical calculations for optimal water treatment efficiency [J]. Journal of Molecular Structure, 2024,1308:138130.
- [62] 张亚青, 王相, 孟凡荣, 等. 基于熵权和层次分析法的 VOCs 处理技术综合评价 [J]. 中国环境科学, 2021,41(6):2946–2955.
Zhang Y Q, Wang X, Meng F R, et al. Comprehensive evaluation of VOCs processing technology based on entropy weight method and analytic hierarchy process. [J]. China Environmental Science, 2021, 41(6):2946–2955.
- [63] 孙伟, 阙鑫, 梁梅华. CO₂ 和水蒸气活化椰壳炭表征与亚甲基蓝吸附性能研究 [J]. 资源节约与环保, 2024,(7):114–117,122.
Sun W, Kan X, Liang M H. Characterization of coconut shell charcoal activated by CO₂ and water vapor and its adsorption performance for methylene blue [J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2024,(7):114,117,122.
- [64] Lin J Y, Li D, Kim M, et al. Process optimization for the synthesis of ceramsites in terms of mechanical strength and phosphate adsorption capacity [J]. Chemosphere, 2021,278:130329.
- [65] 陈梦翔. 镧改性沸石的制备及其对河涌底泥中磷的钝化效能研究 [D]. 广州:广州大学, 2021.
Chen M X. Preparation of Lanthanum Modified Zeolite and Passivation Effect on Phosphorus in the Sediments of the river [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2021.

作者简介: 余子俊(2004-), 男, 浙江衢州人, 华中农业大学本科生, 主要从事生物质综合利用方向研究. 发表论文 1 篇. yuzijun@webmail.hzau.edu.cn.