

doi:10.11920/xnmdzk.2025.04.008

废弃牡蛎壳-柚子皮新型除磷生物炭的 制备及其性能研究

姚乾^{1,2},肖洋^{1,2},刘丹^{1,3},陈晓¹,向民杨¹,曾麟雅¹,冯秀勇¹,胥文悦¹

(1. 四川文理学院化学化工学院,四川达州635000;2. 乡村低成本环境治理技术四川省高校重点实验室,四川达州635000;
3. 特色植物开发研究四川省高校重点实验室,四川达州635000)

摘要:随着社会经济的快速发展和人类活动的影响,水体磷污染日益严重。以废弃柚子皮和牡蛎壳为原料,质量比1:1球磨混合,于N₂氛围下在管式炉800℃高温热解2h,制得牡蛎壳-柚子皮生物炭复合材料,并模拟探究其对生活污水中磷酸盐的吸附特性。结果表明,生物炭投加量为0.32g/L、温度为25℃、吸附时间30min、pH值在4~9宽范围吸附效果最佳,其最大吸附容量可达229.36mg·g⁻¹,且最大吸附效率可达99.9%。动力学研究表明,材料符合准二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型,说明生物炭材料吸附过程主要为化学吸附和单分子层吸附。

关键词:吸附效率;柚子皮;生物炭;磷污染

中图分类号:TQ424;X705;X71

文献标志码:A

文章编号:2095-4271(2025)04-0413-08

Preparation and performance investigation of a novel phosphorus-removing biochar from waste oyster shells and pomelo peels

YAO Qian^{1,2},XIAO Yang^{1,2},LIU Dan^{1,3},CHEN Xiao¹,

XIANG Minyang¹,ZENG Linya¹,FENG Xiuyong¹,XU Wenyue¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China; 2. Key Laboratory of Low-cost Rural Environmental Treatment Technology at Sichuan Provincial Higher Educational Institutions, Dazhou 635000, China; 3. Key Laboratory of Exploitation and Study of Distinctive Plants at Sichuan Provincial Higher Educational Institutions, Dazhou 635000, China)

Abstract: With the rapid development of the social economy and the impact of human activities, the phosphorus pollution of water bodies has become increasingly severe. In this experiment, waste pomelo peels and oyster shells were used as raw materials, which were ball-milled and mixed at a mass ratio of 1:1. The mixture was pyrolyzed at 800 °C for 2 hours in a tube furnace under nitrogen condition to prepare an oyster shell-pomelo peel biochar composite material. Then, the adsorption characteristics of this composite material for phosphate in domestic sewage were simulated and investigated. The results showed that when the biochar dosage was 0.32 g/L, the temperature was 25 °C, the adsorption time was 30 minutes, and the pH value was in the wide range of 4 to 9, the adsorption effect was the best. The maximum adsorption capacity could reach 229.36 mg · g⁻¹, and the maximum adsorption efficiency could reach 99.9%. The kinetic study showed that the material conformed with the quasi-second-order kinetic model and Langmuir isothermal adsorption model, indicating that the adsorption process of this biochar material was mainly chemical adsorption and single molecular layer adsorption.

Keywords: adsorption efficiency; grapefruit peel; biochar; phosphorus pollution

收稿日期:2025-03-24

作者简介:姚乾(1990-),男,副教授,博士,研究方向:环境分析, E-mail:2418416767@qq.com

通信作者:刘丹(1982-),女,教授,研究方向:功能材料, E-mail:601747850@qq.com

基金项目:四川文理学院高层次人才科研启动项目(2023GCC02Z);乡村低成本环境治理技术四川省高校重点实验室重点基金项目(XCH2023ZA-04);特色植物开发研究四川省高校重点实验室开放基金项目(TSZW2408)

随着现代社会的高速发展,各类废水排放及磷肥过度施用问题愈发严峻.我国总磷年排放量达到 40.8 万吨,其中农业源占 70.6%,生活源占 28.9%^[1].磷虽为植物生长必需元素,尤其对水生植物意义重大,但水体中氮、磷等营养元素过量,会引发富营养化危机^[2].受工业、生活和养殖业废水的肆意排放,以及种植业大量磷肥施用影响,大量氮、磷流入湖河流、海洋等水体,导致浮游生物、藻类等暴发性繁殖,使水体溶解氧和透明度大大降低,鱼类等水生生物大量死亡,水体生态系统失衡,水质恶化^[3].因此,治理水质污染刻不容缓.目前,使用较多的除磷方法有:结晶法,生物法,化学沉淀法,吸附法等^[4-6].其中,吸附法由于具有效率高、成本低、操作简单等优点得到了广泛研究.

生物炭是一种对环境友好、高效型的吸附材料^[7-9].其碳源多来自富含木质素、纤维素的生物质材料.目前,生物炭主要制备方法包括高温热解炭化法^[10]、活化法^[11]和水热法^[12].高温热解炭化法通常将生物质置于管式炉,在氮气(N_2)等惰性气体保护的无氧环境下,300~900 °C 加热,使 C、H、O 键断裂,生成的气体逸出后,制得具有不同孔径的生物炭材料.梁傲岚^[13]等以酒糟污泥生物炭为原料,经镧改性高温热解法制生物炭材料.刘梦天^[14]使用核桃壳与污泥制备出的生物炭,对磷酸盐具有极好的吸附效果.

国内农业及林业产生大量的废弃生物质,既浪费了资源,还对环境造成污染^[15].探索合理资源化利用废弃生物质,开发资源,保护生态环境,实现“以废治废、变废为宝”,对生态环境保护意义重大^[16-17].本研究选择柚子皮和牡蛎壳作为原材料.二者分别是水果加工和水产养殖的常见废弃物,来源广且可持续,用以制备生物炭,既能降低成本,又能减少环境压力.同时,柚子皮富含多糖类物质,热解后可形成利于吸附的孔隙结构;牡蛎壳富含钙元素,能与磷酸根反应沉淀,均有助于提升材料对磷酸盐的吸附性能.

基于上述优势,本研究以柚子皮为原材料,牡蛎壳为钙源,制备牡蛎壳-柚子皮生物炭复合材料,旨在用于水体中磷酸盐的吸附.研究围绕生物炭的吸附作用、对磷酸盐的吸附性能以及吸附机理展开,分析投放量、溶液 pH 值、环境温度和吸附时间等因素对吸附效果产生的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

磷酸二氢钾(GR)、钼酸铵(AR)、盐酸(AR)、酒石酸锑氧钾(AR)、硫酸(AR),成都科隆化学品有限公司;抗坏血酸(AR),成都科隆化工试剂厂;牡蛎壳,达州市达川区农贸市场.

1.1.2 实验仪器

101-2AB 型电热鼓风干燥箱,上海菁海仪器有限公司;721 型可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,河南予华仪器有限公司;PHS-2F 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;FA1104N 型电子分析天平,上海菁海仪器有限公司;XQM-2 立式行星球磨机,合肥科晶材料技术有限公司;GSL-1500X 型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司.

1.1.3 生物炭材料的制备

先将收集好的柚子皮和牡蛎壳分别清洗,烘干,粉碎,过筛(60 目)备用.将牡蛎壳和柚子皮粉末按照 1:1 的质量比,分别称取 3 g 放入球磨罐中,加入研磨球使之在室温下研磨 1 h.将混合好的样品粉末倒入干净的刚玉舟,置于管式炉,在通入 N_2 保护氛围下,以 $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度,加热到 800 °C,煅烧 2 h 后,待其冷却至室温后取出,放入干燥器中备用.

1.2 实验方法

本实验采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)测定磷酸盐浓度的测定.

吸附实验步骤:取配置的 50 mg/L 标准磷储备液(使用时按需要稀释),加入 50 mL 具塞比色管的刻度线处,称取适量牡蛎壳-柚子皮生物炭复合材料,调整搅拌器的温度,转速为 $3\text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$ 进行搅拌,定时反应后,用针管吸取溶液从 0.45 μm 滤膜滤出,使用紫外-可见分光光度计测定其吸光度.固定磷酸盐的浓度为 $50\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,分别探究投放量、溶液 pH 值、环境温度和吸附时间等因素对磷酸盐吸附效果产生的影响,研究牡蛎壳-柚子皮生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附效率.

本研究通过红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)和 X-射线衍射(XRD)对生物炭进行表征,了解生物炭的

微观结构及吸附前后生物炭微观表面官能团的变化。

1.3 实验衡量指标

1) 平衡磷浓度

$$C = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式中: C — 磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m — 样品含磷量, mg ; V — 样品体积, L 。

2) 吸附容量

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) V}{m} \quad (2)$$

式中: q_t — 吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 — 吸附前浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t — t 时刻磷溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V — 溶液体积, L 。

3) 平衡吸附容量

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) v}{m} \quad (3)$$

式中: q_e — 平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e — 平衡磷溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4) 去除率

$$\eta = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: η — 磷酸盐去除率, %。

2 实验结果与分析

2.1 生物炭表征

2.1.1 SEM(扫描电子显微镜)

通过 SEM 对牡蛎壳-柚子皮生物炭表面结构进行分析(图 1),由图 1(a)可以看出该生物炭具有许多的孔隙,这是由于在烧制生物炭的过程中会有 CO_2 从固体内部逸出,从而形成了生物炭表面的孔隙,并且在生物炭表面附着了许多的基团;由图 1(b)可以看出:吸附磷酸盐后的牡蛎壳-柚子皮生物炭表面形成了许多的沉淀和絮状物并将其孔径填充。

2.1.2 XRD(X 射线衍射仪)

通过 XRD 对生物炭材料的微观结构进行分析(图 2),图中可以看出吸附前在 2θ (2 倍衍射角)为 18.08° 、 28.76° 、 34.12° 、 47.12° 、 50.84° 、 54.42° 处出现了显著的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 尖峰以及在 32.10° 、 37.10° 、 64.22° 处发现 CaO 的尖峰,证实生物炭材料成功引入了牡蛎壳中的钙,并以 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为钙源的形式存在于柚子皮生物物质上;吸附后原有的

CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的峰完全消失,同时在 2θ 为 25.74° 、 32.30° 、 39.48° 、 49.42° 处新出现了焦磷酸钙($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)的峰,表明生物炭质材料通过化学变化成功实现磷的吸附。

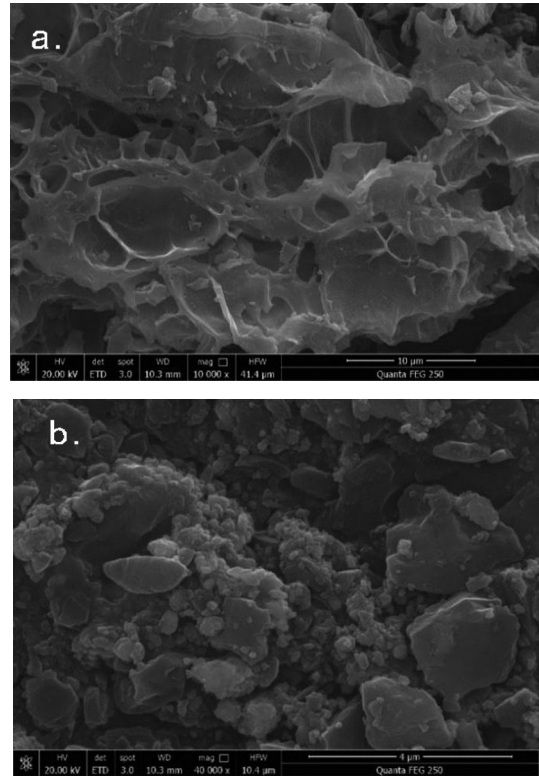


图 1 牡蛎壳-柚子皮生物炭吸附前(a)和吸附后(b)的 SEM 表征图

Fig. 1 SEM characterization of oyster shell-grapefruit pee biochar before(a) and after(b) adsorption

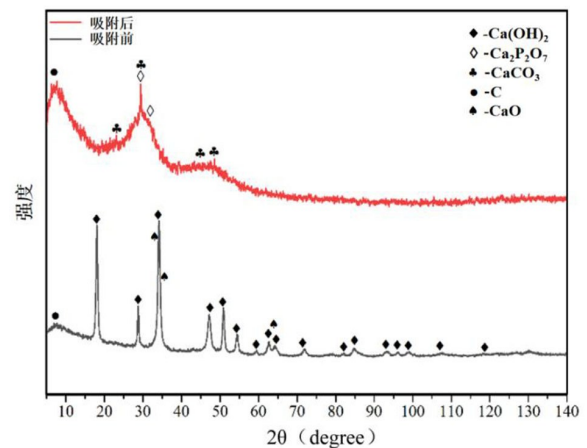


图 2 生物炭材料 XRD 表征图

Fig. 2 XRD characterization of biochar materials

2.1.3 FTIR(傅里叶变换红外光谱仪)

通过 FTIR 对生物炭复合材料在吸附前后基团变化

进行分析(图 3),图中可以看出吸附后在 $1\ 048.64\ \text{cm}^{-1}$ 处新出现了明显的磷酸盐特征峰,可以推测大量的磷酸盐被牡蛎壳-柚子皮生物炭材料所吸附。

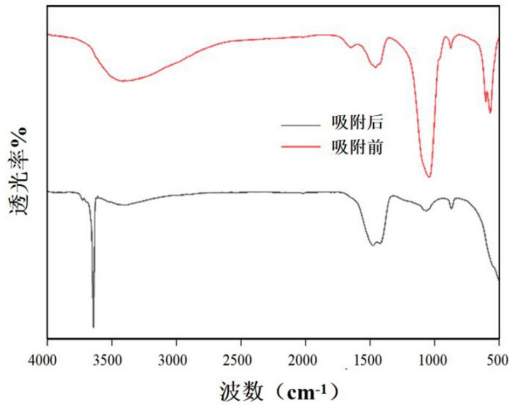


图 3 生物炭材料吸附前后 FTIR 对比图

Fig. 3 FTIR comparison before and after adsorption of biochar materials

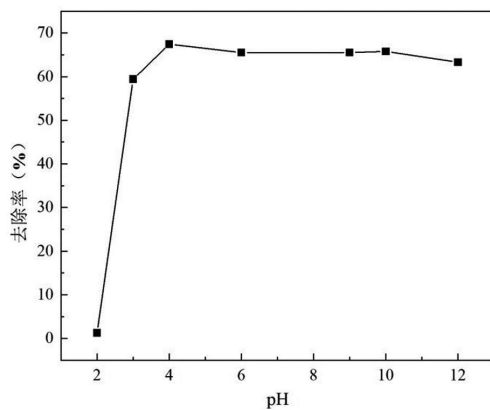


图 4 pH 值对生物炭材料吸附效果的影响

Fig. 4 The influence of pH on the adsorption efficiency of biochar materials

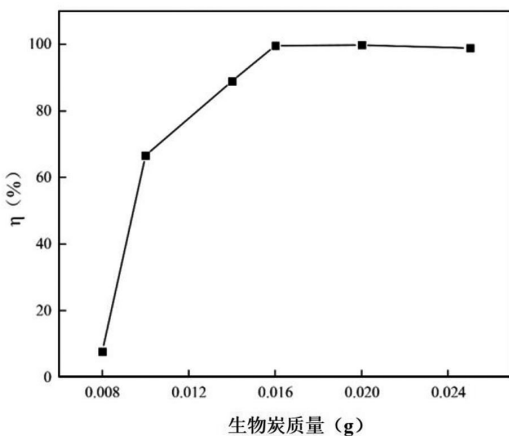


图 5 吸附剂投量曲线

Fig. 5 The dosage curve of adsorbent

2.2 条件优化

2.2.1 pH 值优化

固定磷酸盐的浓度为 $50\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 、转速为 $3\ \text{r} \cdot \text{s}^{-1}$ 、搅拌 $10\ \text{min}$ 、生物炭用量为 $0.02\ \text{g}$ ，同时用酸碱溶液调节磷酸盐溶液 pH 值依次为 2、3、4、6、9、10、12，具体实验步骤如 1.2 节所述，pH 值对吸附效果的影响，如图 4 所示。

由图 4 可知，在一定范围内随着 pH 值的增大，磷酸盐的去除率逐渐增大。当溶液的 pH 值在 2~4 时，生物炭对磷酸根的去除率随 pH 值增大急剧增加；pH 值高于 4 以后，磷酸盐的去除率基本不变，生物炭对磷酸根去除率趋于平稳。制备的材料在较宽的 pH 值范围(4~9)均具有极高的吸附效率，覆盖绝大部分除磷环境 pH 值，因此在吸附过程中不用刻意去调整溶液的酸碱度，大大提高了实验的便捷性。

2.2.2 吸附剂投量优化

固定磷酸盐的浓度为 $50\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 、将搅拌器的转速调整到 $3\ \text{r} \cdot \text{s}^{-1}$ ，分别加入 $0.008\ \text{g}$ 、 $0.010\ \text{g}$ 、 $0.012\ \text{g}$ 、 $0.014\ \text{g}$ 、 $0.016\ \text{g}$ 、 $0.020\ \text{g}$ 、 $0.025\ \text{g}$ 生物炭，记录搅拌时间 $10\ \text{min}$ 后取出，测得吸附剂对吸附效率的影响，见图 5。

由图 5 可知，当生物炭材料用量不断增多，其对水体磷酸盐的去除率也逐渐升高，随后趋于稳定。当用量为 $0.016\ \text{g}$ 时，去除率达到 99.9% 。因此该生物炭材料最佳吸附剂投量为 $0.016\ \text{g}$ 。

2.2.3 吸附温度优化

固定磷酸盐的浓度为 $50\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、搅拌器转速为 $3\ \text{r} \cdot \text{s}^{-1}$ ，生物炭投放量为 $0.016\ \text{g}$ ，初始溶液分别在 $10\ ^\circ\text{C}$ 、 $20\ ^\circ\text{C}$ 、 $25\ ^\circ\text{C}$ 、 $30\ ^\circ\text{C}$ 、 $40\ ^\circ\text{C}$ 、 $50\ ^\circ\text{C}$ 、 $60\ ^\circ\text{C}$ 的温度下，记录搅拌时间 $10\ \text{min}$ 后，测得温度对吸附效果的影响，见图 6。

由图 6 可见，当温度处于 $10\sim 25\ ^\circ\text{C}$ 范围时，去除率呈现出缓慢增长；当体系温度逐步升高至 $25\ ^\circ\text{C}$ 后，去除率稳定维持在 99% 左右。这表明该生物炭材料在吸附过程中无须刻意调控温度，在室温 ($25\ ^\circ\text{C}$) 条件下即可达到理想处理效果，为实际应用中的成本控制与操作简化提供了有利条件。

2.2.4 磷酸盐浓度优化

固定生物炭投放量为 $0.016\ \text{g}$ 、搅拌器转速为 $3\ \text{r} \cdot \text{s}^{-1}$ ，磷酸盐浓度分别为 $25\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、

50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、75 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、150 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,记录搅拌时间 10 min 后,测得其吸附效果见图 7.

如图 7 所示,随着初始磷酸盐浓度的逐步升高,生物炭材料对磷酸盐的去除率呈递减趋势.在磷浓度为 25~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,去除率稳定维持在 98% 以上;而当浓度超过该区间后,去除率则开始逐渐下降.这一结果表明,该生物炭材料在处理低浓度磷酸盐溶液时具有显著优势,且尤其适用于对低浓度含磷水体的净化与检测工作.

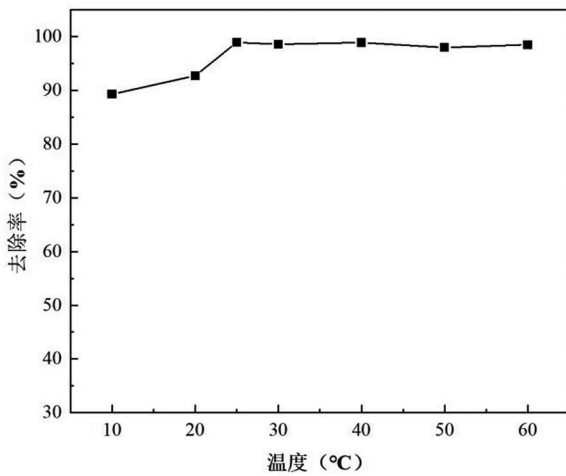


图 6 温度对磷酸盐吸附效果影响

Fig. 6 Effect of temperature on the adsorption efficiency for phosphate

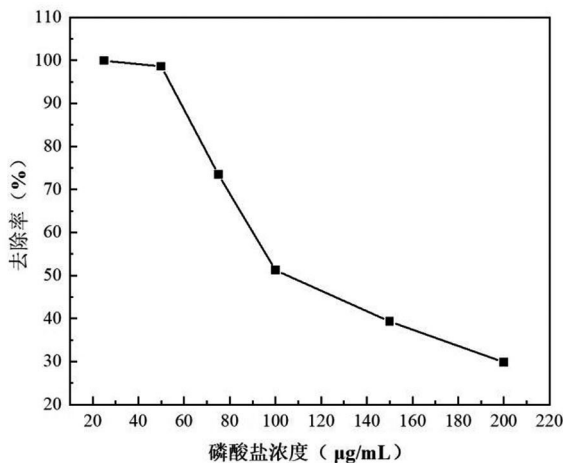


图 7 磷酸盐浓度对吸附效果影响

Fig. 7 Effect of the phosphate concentration on the adsorption efficacy

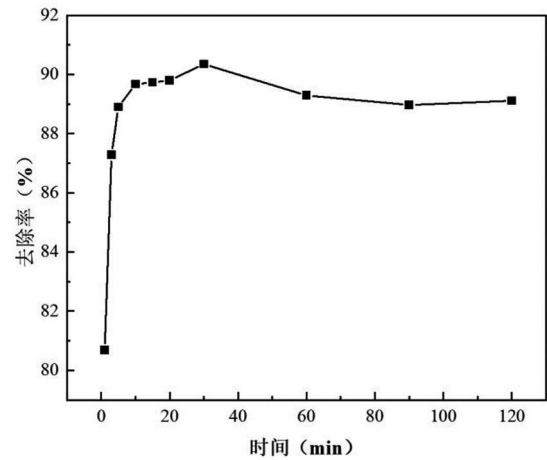


图 8 生物炭材料吸附时间曲线

Fig. 8 The adsorption time curve of biochar materials

2.2.5 吸附时间优化

固定磷酸盐的浓度为 50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、生物炭投放量为 0.016 g、搅拌器转速为 3 $\text{r} \cdot \text{s}^{-1}$,分别在吸附时间为:1 min、3 min、5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、60 min、90 min、120 min 时取样,测得吸附时间对吸附效果的影响,见图 8.

由图 8 可知,吸附磷酸盐的去除率随时间变化呈现出先快速上升,后波动变化并趋于平稳的趋势.吸附初始阶段(0~10 min 左右),去除率大幅度提升,在 30 min 左右达到峰值,此时吸附效果最佳.随后,去除率有所下降,并在 60~120 min 间呈现小幅波动但整体维持在相对稳定的水平.这表明吸附过程前期反应迅速,30 min 左右基本能达到较好的吸附平衡状态.

2.3 吸附机理

2.3.1 吸附动力学

本研究采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对数据进行拟合分析,相关拟合方程如公式(5)(6)所示.

1) 准一级动力学方程

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

2) 准二级动力学方程

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

公式(5)(6)中: q_t —为时间 $t(\text{min})$ 时的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e —为平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 —为准一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; k_2 —为准二级动力学模型的速率常数, min^{-1} .

由准一级动力学曲线(图 9)、准二级动力学曲线(图 10)和动力学拟合参数(表 1)中的数据分析可以得知,该生物炭材料的吸附过程与准二级动力学方程更为相符.其对磷酸盐的吸附机理既有物理吸附又有化学吸附,且化学作用占据主导地位,据此推测牡蛎壳中的 Ca^{2+} 和磷酸盐两者可能发生反应,络合后沉淀下来形成絮状物.

2.3.2 吸附等温曲线的绘制

本研究选用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型对牡蛎壳-柚子皮生物炭对磷酸盐的吸附性能进行评估,两种模型采用的表达式如公示(7)(8)所示.

1) Langmuir 吸附等温模型

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

2) Freundlich 吸附等温模型

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

公式(7)(8)式中: q_{\max} — 吸附剂最大吸附容量, mg/g ; K_L — 为 Langmuir 吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. K_F — 为 Freundlich 式中的速率常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; C_e — 为吸附平衡的吸附质浓度, mg/L .

采用上述等温方程对数据进行拟合,由整体拟合参数 R^2 可以推断,此生物炭复合材料的吸附模型更倾向于 Langmuir 吸附模型,说明牡蛎壳-柚子皮生物炭吸附过程为单分子吸附.拟合 Langmuir 吸附等温曲线见图 11, Freundlich 吸附等温曲线见图 12, 相关数据见表 2.

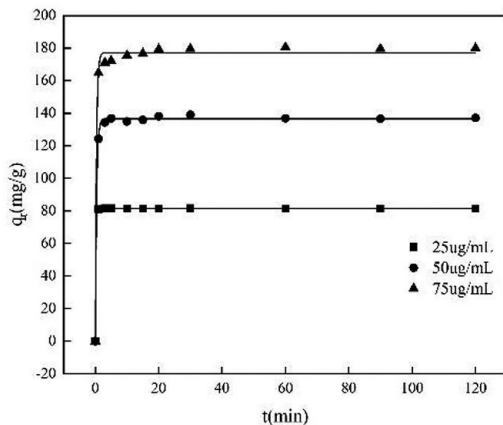


图 9 准一级动力学曲线

Fig. 9 Quasi-first-order kinetic curve

2.3.3 吸附热力学

制定了 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 三个温度,对材料的吸附热力学进行研究,由此可以得出该材料吸附时的特征.选用最优的反应条件进行,调整其搅拌时间为 30 min ,将搅拌好的溶液取出过滤后测定其吸光度.通过反应时候的 ΔG^{θ} 吉布斯自由能的变化,来探究温度在生物炭对磷酸盐的吸附过程中的影响.

利用吉布斯自由能的计算公式如公示(9)(10)所示.

$$\Delta G^{\theta} = -RT \ln K_b \quad (9)$$

$$K_b = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

式中: R — 为理想气体摩尔常数; T — 为绝对温度, K ; K_b — 为热力学平衡常数.

利用 Vant-Hoff 公式计算 ΔS 、 ΔH ,求得 ΔG ,见公示(11)(12)所示.

$$\Delta G = \Delta H^{\theta} - T \Delta S^{\theta} \quad (11)$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^{\theta}}{R} - \frac{\Delta H^{\theta}}{RT} \quad (12)$$

对试验数据进行热力学模型拟合(图 13),计算热力学参数结果如表 3 所示.结果表明: ΔH 大于 0, ΔS 大于 0,可知该反应为吸热反应,温度增加有利于反应的进行,且反应的混乱程度增加; ΔG 小于 0,则可以证明该反应过程是自发进行的,并且随着温度的上升, ΔG 的绝对值越来越大,此数据表明该生物炭材料对磷酸盐的吸附是自发进行的.

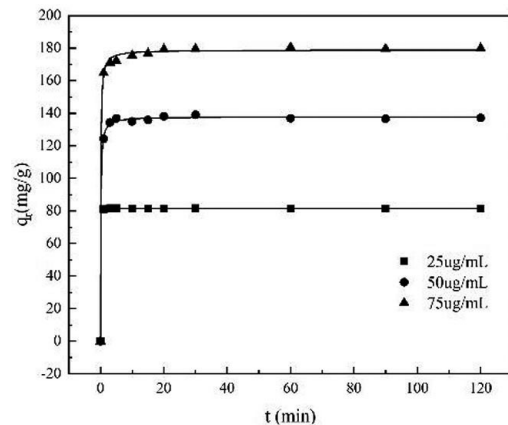


图 10 准二级动力学曲线

Fig. 10 Quasi-second-order kinetic curve

表 1 动力学拟合参数

Table 1 Dynamics fitting parameters

准一级动力学模型				准二级动力学模型		
C_0 (mg/L)	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2
25	5.244 0	81.56	0.999	2.617 7	81.58	0.999
50	2.391 1	136.71	0.999	0.069 9	137.89	0.999
75	2.652 6	177.22	0.996	0.057 8	178.93	0.999

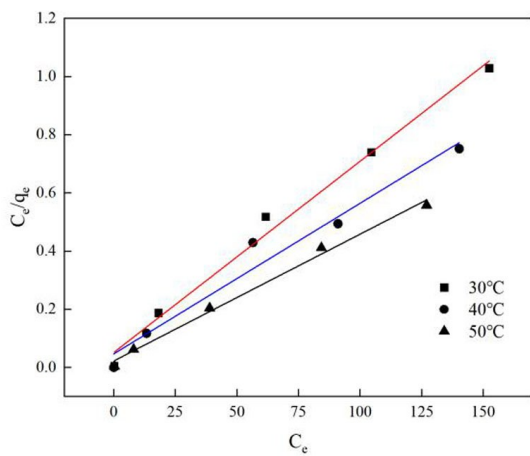


图 11 Langmuir 吸附等温曲线

Fig. 11 Langmuir adsorption isotherm curve

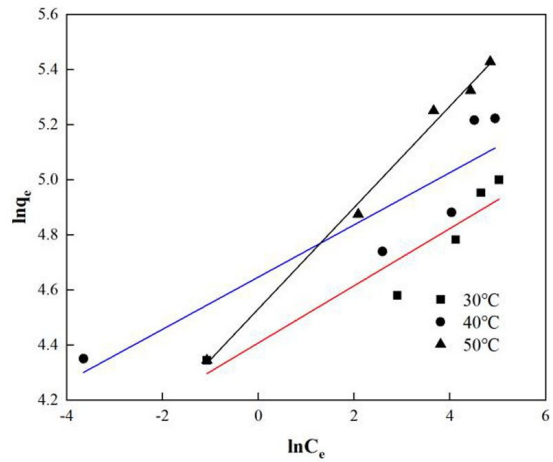


图 12 Freundlich 吸附等温曲线

Fig. 12 Freundlich adsorption isotherm curve

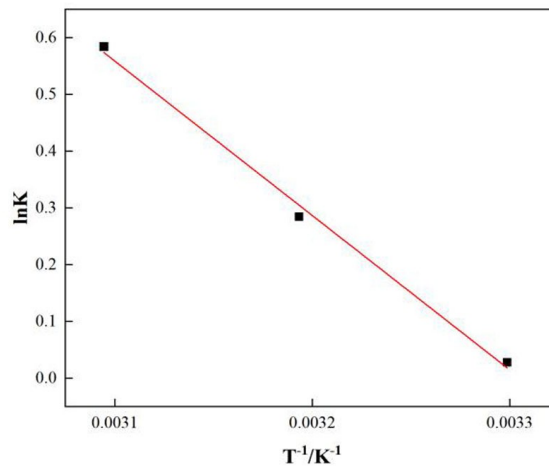


图 13 热力学模型拟合曲线

Fig. 13 Thermodynamic model fitting curve

表 2 等温曲线参数的拟合

Table 2 Fitting of isotherm curve parameter

Langmuir model				Freundlich model			
温度(K)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	Q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	温度(K)	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}_1 \cdot \text{mg}^{-1}$)	$1/n$	R^2
303.15	7.798	152.21	0.989	303.15	92.866	0.1038	0.897
313.15	8.959	193.05	0.969	313.15	104.255	0.0948	0.850
323.15	5.108	229.36	0.992	323.15	82.085	0.1840	0.994

表 3 热力学函数

Table 3 Thermodynamic parameters

序号	温度(K)	$\Delta G^{\circ}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^{\circ}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H^{\circ}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	303.15	-44.589	74.79	22 628.0
2	313.15	-792.489	—————	—————
3	323.15	-1540.389	—————	—————

3 结论

1) 采用柚子皮为原材料,牡蛎壳为钙源,通过高温热解炭化的方法制得孔隙数量丰富的牡蛎壳-柚子皮生物炭复合材料。SEM 表明生物炭的表面具有丰富的孔隙,比表面积大;FTIR 表明磷酸盐确实被吸附在了生物炭上;XRD 表明生物炭在吸附磷酸盐的过程中发生了化学反应,这一点与动力学结果相符。

2) 在生物炭除磷性能的研究过程中发现:生物炭投放量为 0.32 g/L、吸附时间 30 min、溶液 pH 在 4~9 宽范围均具有较高吸附效率,且无需对溶液温度进行调控,其生物炭材料在处理低浓度磷酸盐溶液时具有显著优势。该材料吸附过程既有物理吸附又有化学吸附,但化学吸附占据主导地位,符合 Langmuir 单分子等温吸附模型,最大吸附容量可达 229.36 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,且最大吸附效率可达 99.9%。由热力学模型分析结果表明,吸附过程为自发吸热过程,且升高温度有利于吸附反应的进行。上述说明,牡蛎壳-柚子皮生物炭实现了对废弃生物质的再次利用,在废水中吸附磷酸盐方面具有一定的应用前景。

参考文献

[1] 生态环境部. 2023 年中国生态环境统计年报[EB/OL]. (2024-12-31) [2025-02-11]. https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202412/t20241231_1099687.shtml

[2] LIU M, LI S J, TANG N, et al. Highly efficient capture of phosphate from water via cerium-doped metal-organic frameworks[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 265: 121782.

[3] GUBELIT Y I. Opportunistic macroalgae as a component in assessment of eutrophication[J]. *Diversity*, 2022, 14(12): 1112.

[4] 武均均. 晶种滤池处理海水利用废水的结晶除磷效能及工艺特性研究[D]. 济南: 济南大学, 2013.

[5] RAMASAHAYAM S K, GUZMAN L, GUNAWAN G, et al. A comprehensive review of phosphorus removal technologies and processes[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2014, 51(6): 538-545.

[6] YEON K H, PARK H, LEE S H, et al. Zirconium mesostructures immobilized in calcium alginate for phosphate removal[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, 25(5): 1040-1046.

[7] 李佳燕, 陈兰, 喻婕, 等. 生物炭制备方法及其应用的研究进展[J]. *广州化工*, 2019, 47(7): 22-24+33.

[8] OTHMANI A, MAGDOULI S, SENTHIL KUMAR P, et al. Agricultural waste materials for adsorptive removal of phenols, chromium (VI) and cadmium (II) from wastewater: A review[J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 111916.

[9] SEN T K. Agricultural solid wastes based adsorbent materials in the remediation of heavy metal ions from water and wastewater by adsorption: A review[J]. *Molecules*, 2023, 28(14): 5575.

[10] PAN B, SUN K, XING B S. Adsorption kinetics of 17 α -ethinyl estradiol and bisphenol A on carbon nanomaterials. II. Concentration-dependence[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(5): 845-854.

[11] CHANG Z F, TIAN L P, WU M, et al. Molecular markers of benzene polycarboxylic acids in describing biochar physiochemical properties and sorption characteristics[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 541-548.

[12] TSAI S C, WANG T H, WEI Y Y, et al. Kinetics of Cs adsorption/desorption on granite by a pseudo first order reaction model[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, 275(3): 555-562.

[13] 梁傲岚, 吴嘉煦等. 镧改性酒糟污泥生物炭的制备及对水中磷的吸附性能研究[J]. *水处理技术*, 2024, 50(4): 54-60.

[14] 刘梦天. 污泥与核桃壳共热解生物炭对水体中氮磷的吸附-脱附特性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2021.

[15] 梁学强, 刘志良, 李琳, 等. 农业废弃物生物处理技术应用[J]. *农业工程*, 2024, 14(1): 70-72.

[16] 吴少博, 邢力元, 王进朝, 等. 农业废弃物资源化利用的国内外研究热点和发展趋势分析[J]. *中国农学通报*, 2024, 40(8): 148-156.

[17] 徐漓, 吴玉锋, 张元甲等. “双碳”目标背景下广东农林废弃物综合利用技术进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(11): 5648-5660.

(责任编辑:肖丽,殷锋,付强,张阳,和力新;英文编辑:周序林,郑玉才)