

铁改性生物炭捕集水体磷机制及农田资源化回用进展

张峻霄, 夏桂敏, 刘啸威, 吴奇, 迟道才*

(沈阳农业大学 水利学院, 沈阳 110161)

摘要: 利用铁改性生物炭从富营养化水体中捕集磷, 将其回用于农田, 是高效利用生物质、促进磷资源高效利用的有效途径之一。然而, 铁改性生物炭对磷的吸附效率受制备方式和水环境的影响极大。为促进富营养化水体磷的捕集效率和再利用, 本文总结了国内外铁改性生物炭(Fe-B)的制备方法及其对水体中磷酸盐的吸附性能, 阐述了 Fe-B 对磷的吸附机制, 分析了 pH 值、共存离子、生物炭用量和温度对 Fe-B 吸附磷酸盐性能的影响, 分析了富营养化水体中磷的农田资源化再利用潜力。本研究结果可为富营养化水体磷捕集与资源化再利用提供理论参考。

关键词: 铁改性生物炭; 富营养化水体; 磷; 吸附; 农田

中图分类号: X703

文献标志码: A

doi: 10.13522/j.cnki.ggps.2023328

OSID: 

张峻霄, 夏桂敏, 刘啸威, 等. 铁改性生物炭捕集水体磷机制及农田资源化回用进展[J]. 灌溉排水学报, 2024, 43(2): 106-112.

ZHANG Junxiao, XIA Guimin, LIU Xiaowei, et al. Using iron-modified biochar to adsorb phosphorus from eutrophic water and reusing it as a phosphorus fertilizer: A review [J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2024, 43(2): 106-112.

0 引言

磷是生命体物质运输和储存(ATP)、脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)合成、蛋白质合成、细胞发育和分裂的关键元素之一^[1]。磷也是一种重要的化工元素, 在化肥、食品添加剂、电子工业和金属加工等方面被广泛应用。一方面, 中国磷矿石资源不足且消耗快, 矿产开发水平低。另一方面, 由于磷的自然循环始于陆地, 终于海底, 这种直流式的迁移会以淡水湖泊为载体导致水体富营养化, 进而引起湖泊水质恶化^[2]。因此, 对富营养化水体中磷的捕集和再利用具有重要意义。

目前, 水体中磷的捕集技术主要包括物理法(吸附法、吹脱法、反渗透膜法)、化学法(沉积-过滤法、电解法、离子交换法)、生物法(微生物聚磷法、植物吸磷法)^[3]。其中, 微生物聚磷法不需要化学药品, 不会产生二次污染, 是一种高效绿色的除磷方式, 但其效果受水体 pH 值、温度、溶解氧浓度等因素的影响较大。植物吸磷法是通过栽培生产力高、磷赋存能力强的水生植物(芦苇、香蒲), 在植物成熟时进行采割来完成对水体中磷的去除。目前, 该方法仍存在

收割成本高、收割参数不明确、农田资源化利用时易产生细菌二次侵害等问题^[4]。化学法通常基于金属阳离子(Fe^{3+} 、 Al^{3+})形成饱和金属盐的方式吸附磷, 这种方法药剂价格高, 沉淀不易回收, 且存在金属污染风险, 推广难度较大。物理法是选用表面疏松多孔、比表面积大、吸附效率高、抗环境干扰能力强、无二次污染且低成本的材料吸附磷, 是一种有效、经济的除磷方法^[5]。

生物炭是生物质在厌氧条件下高温裂解形成的高比表面积且表面含有大量官能团、芳香基的吸附材料。生物炭来源广泛, 包括农作物茎秆、藻类、污泥、生活垃圾、粪便等有机固体废弃物^[6]。当前, 生物炭被广泛应用于农田土壤改良, 其对碳封存、土壤水分、土壤养分、作物产量和温室气体排放的影响研究呈指数增长^[7]。生物炭不仅是一种土壤改良剂, 更是一种有效的磷吸附剂, 可以促进富营养化水体的水质修复, 吸附磷后的生物炭可作为磷缓释肥施用于土壤^[8]。这不仅可解决水体富营养化问题, 还可促进磷的再利用。然而, 传统生物炭的官能团种类少、粒径大、力学性能较差, 这往往会限制生物炭的吸附强度。此外, 生物炭含有大量的酚类、羧基物质及高比例的富勒烯和腐植酸, 未经预处理条件下的生物炭将无法有效吸附磷酸盐^[9]。因此, 生物炭改性技术必不可少。金属改性是一种可以将传统生物炭转变为“阴离子吸附剂”的有效手段, 可以确保其正电性, 从而吸附阴离子^[10]。铁元素及其氧化物在自然环境中储量丰富, 表面电荷量大, 且对磷酸根具有较强的吸附性能。经过铁元素

收稿日期: 2023-07-21 修回日期: 2023-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(52279039); 国家自然科学基金区域创新发展联合基金(U21A20217); 国家重点研发计划资助(2022YFD1500701); 兴辽英才计划(XLYC1902064)

作者简介: 张峻霄(1993-), 男, 博士研究生, 主要从事节水灌溉与资源高效利用研究。E-mail: junxiao@stu.syau.edu.cn

通信作者: 迟道才(1964-), 男, 教授, 主要从事水肥调控与高效利用研究。E-mail: chidaocai@syau.edu.cn

©《灌溉排水学报》编辑部, 开放获取 CC BY-NC-ND 协议

改性的生物炭(Fe-B)吸附位点和比表面积均显著高于普通生物炭^[11]。研究表明, FeCl₃ 改性的生物炭吸附量比原始生物炭提高了 66 倍^[12]。同时, 铁改性生物炭可以提高土壤养分、pH 值, 促进作物生长并提高产量^[13]。捕集磷后的 Fe-B 可以作为磷缓释肥进一步促进作物生长发育^[14]。由此可以看出, 应用铁改性生物炭捕集富营养化水体当中的磷, 将其再回用于农田具有巨大的应用潜力。

综上所述, 磷的回收再利用对自然水体保护及磷资源可持续利用具有重要意义。挖掘磷负载铁改性生物炭作为农田缓释肥的潜力, 明确“富磷”水体吸附与“匮磷”土壤缓释的机理至关重要。然而, 由于生物物质来源和改性措施不同, 造成了 Fe-B 的物理化学性质不同, 其对磷的吸附效果和机制也不尽相同, 且不同富营养化水体实际环境对 Fe-B 吸附过程的影响也较大。因此, 有必要系统归纳 Fe-B 捕集水体磷的机制及其农田再利用前景。

1 铁改性生物炭的制备

不同铁改性措施不仅可以改变生物炭的比表面积和官能团, 且可以改变其孔隙结构。因此, 不同铁改性措施会直接影响生物炭对磷的吸附性能和机制。铁改性生物炭的制备方法是决定磷吸附效率最关键的因素之一。目前, 常用的改性方法包括铁盐共沉淀法、铁盐浸渍热解法、炭热还原法、生物法和球磨法(图 1)。

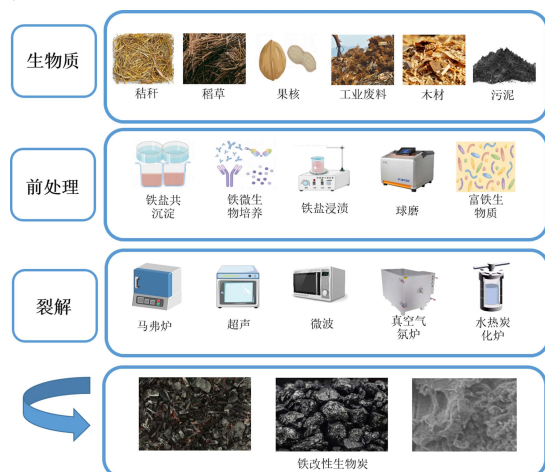


图 1 铁改性生物炭的制备方法

Fig.1 Preparation of Fe-modified biochar

1.1 铁盐共沉淀法

铁盐共沉淀法是一种操作简单、成本低、易工业化的传统改性方法。该方法首先将制备好的生物炭混合在铁盐溶液中, 然后用氢氧化钠将铁盐溶液的 pH 值调节至 10 左右, 使铁氧化物附着在生物炭孔隙内形成沉淀, 经纯水洗涤并低温干燥后即可获得铁改性生物炭^[15]。Philippou 等^[16]通过化学沉淀法成功将磁

性氧化铁负载在生物炭上。研究指出, 铁盐共沉淀法制备的铁改性生物炭比表面积并未提高, 但 Zeta 电位值有所提高, 由此提高了生物炭的吸附性能^[17]。李际会等^[12]研究发现, 当 Fe³⁺ 与生物炭质量比为 0.7 时, 通过沉淀法制备的生物炭对磷酸根有较高的吸附性能。Jia 等^[18]研究表明, 经铁盐浸渍酸化制成的铁改性生物炭可有效去除水中的硝态氮。Wang 等^[19]也成功将铁盐通过沉淀法负载在稻草生物炭上。总体来看, 铁盐共沉淀法成功率高且操作简单。

1.2 铁盐浸渍热解法

浸渍热解法是将原始生物物质直接粉碎后混合在铁盐溶液中, 然后高温裂解成炭。该方法易于工业化, 且产量较大, 但铁盐热解过程中易产生毒害气体^[20]。例如, 螯虾壳与铁盐溶液充分混合后, 通过 600 °C 热解可成功制备铁改性生物炭, 并可以有效去除水体中的铬^[21]。杂草烘干粉碎后, 浸渍于 1 mol/L 的 FeCl₃ 溶液中, 经高温裂解后制备的铁改性生物炭对水体中铬的最大吸附效率可达到 360.04 mg/g^[22]。铁盐浸渍后的玉米秸秆生物炭对水中磷的吸附效率可达到 99%^[23]。

1.3 炭热还原法

炭热还原法是以生物物质为还原剂, 以铁盐及铁的氧化物为载体, 在热解作用下将铁化合物原位还原并附着在生物炭表面的一种方法, 分为干热法与湿热法 2 种。风干粉碎后的花生壳与适当比例的 Fe₂O₃ 混合, 在 400 °C 和 700 °C 条件下缓慢热解 4 h, 可成功制备表面零价铁量较高的铁改性生物炭^[24]。在湿热条件下将木质素与铁盐混合后通过电磁感应热还原, 也可成功制备炭性能稳定、铁元素不易浸出的磁性铁改性生物炭^[25]。采用一步炭热还原法制成的铁改性生物炭的性能稳定, 对水体中铬和丙二酚的吸附量分别可达到 340.96 mg/g 和 355.14 mg/g^[26]。稻壳经热还原制成的生物炭对水体中磷的去除率可达到 69.5%^[27]。炭热还原法操作简单, 可同时获得炭和纳米铁负载颗粒, 适用于工厂大规模制备, 但其温度需求较高, 裂解过程中的高温高压环境存在安全隐患。

1.4 生物法

生物法前处理复杂, 且生物物质来源范围小, 不适用于大规模制备, 但其消耗能源较少, 且在制备过程中不易产生二次污染。以往研究将铁量较高的花生壳直接高温裂解, 成功制备了 79.7 mg/kg 铁量的铁改性生物炭^[28]。研究发现, 真菌在富铁微生物培养下形成的菌丝颗粒在 400 °C 和 700 °C 两次炭化制成的铁改性生物炭对双氯芬酸钠的最大吸附量可达到 361.25 mg/g^[29]。在铁量较高的混悬剂中培养的神孢菌经裂解后生成的生物炭对水体中磷的吸附量可达到 23.9 mg/g^[30]。

1.5 球磨法

球磨法是利用球磨仪将生物炭及铁化合物研磨为纳米铁颗粒,并将纳米铁颗粒附着在生物炭表面的一种改性措施。球磨法制备的铁改性生物炭对水中铬的最大吸附量可达到 48.1 mg/g,且有较好的阴离子竞争机制^[31]。将生物炭与超细磁性 Fe_3O_4 通过球磨后所制备的铁改性生物炭的比表面积较高,且易进行磁性分离^[32]。球磨法是一种环保、可获得高品质 Fe-B 的方法,但其机械转动消耗能量较大,且易放热导致金属氧化。

2 铁改性生物炭的磷吸附机制

不同生物质和铁改性方式导致生物炭对磷酸盐的吸附机理差异较大。这种差异主要体现在表面基团、孔道结构、矿物成分和负载的活性物质,这些因素也决定了生物炭的吸附机理。铁改性生物炭对磷的吸附机制主要涉及静电吸附、离子交换、化学沉淀、络合作用(图 2)^[33]。

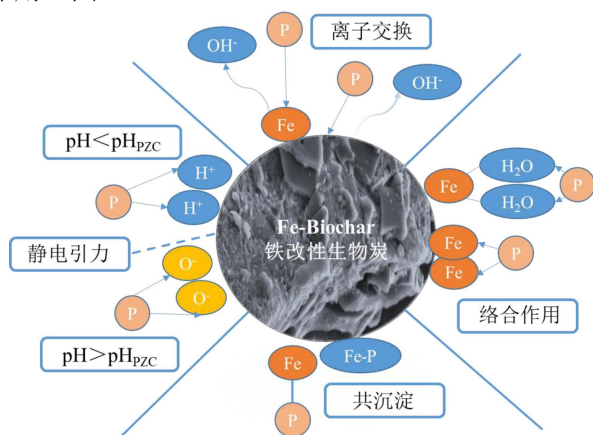


图 2 生物炭对水体中磷的吸附机制

Fig.2 Diagram of adsorption mechanism of biochar on P in eutrophic water

2.1 静电吸附

铁改性生物炭的表面携带正电荷,可通过静电作用吸附水中的磷酸根,从而达到磷的固定目的^[34]。研究发现,铁改后的生物炭对磷酸盐的吸附效率相比铁改前提高了 2~2.4 倍,这是因为铁改过程大幅度提高了生物炭表面的 Zeta 电位,进而提高了静电吸附能力^[35]。 FeCl_3 改性的玉米秸秆生物炭的 pH_{PZC} 值为 9.6,表面携带的正电荷可通过静电吸附带有负电荷的磷酸根^[36]。Yang 等^[37]发现 FeCl_3 改性的生物炭 Zeta 电位最高,同时其磷酸盐吸附量最大。静电吸附会伴随其他吸附过程,同时也易发生逆吸附过程^[23],这是 Fe-B 吸附水中磷酸盐后在农田释放的关键机制。

2.2 离子交换

离子交换主要是磷酸盐取代铁改性生物炭表面的阴离子,这种吸附是可逆的,也是吸附磷酸盐后的

Fe-B 作为农田磷缓释肥的关键机制^[38]。Fe-B 的制备过程引入了 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 参与了磷酸盐的吸附,此过程中磷酸根替代了碳酸根,发生了离子交换^[39]。磷酸根可以通过阴离子交换与 Fe-B 结合,但其吸附不稳定,对 Fe-B 固定磷酸盐的贡献率较低。

2.3 化学沉淀

生物炭中的金属阳离子可与磷酸根发生化学反应,形成沉淀或结晶。X-射线衍射与傅里叶变换红外光谱仪的图谱分析发现,铁改性菖蒲生物炭吸附磷酸盐的主要形式是形成复合沉淀^[40]。磷酸盐与铁改性生物炭产生的化学沉淀较为稳定,生物炭经铁改后更易与磷酸盐形成沉淀。

2.4 络合作用

络合作用对磷吸附过程存在重要影响,铁羟基易与磷酸根离子产生共价化学键,同时释放其他羧基及羟基,进而固定磷酸根^[41]。吸附磷酸盐前、后的铁改性麻根生物炭的特征峰从 531.7 eV 移动到 532.2 eV,且含氧量提高,表明金属羟基氧化物与磷酸盐发生了表面络合反应^[42]。研究表明,Fe-CSB 表面的羟基可被磷酸盐离子取代,形成 Fe-O-P 键^[39]。针铁矿改性后的荔枝树枝生物炭在吸附磷酸盐的过程中产生了替代氢氧基的络合作用^[43]。总体来看,Fe-B 上的官能团可与磷酸根形成稳定的配位键,这是 Fe-B 吸附磷酸盐的主要机制。

铁改性生物炭对磷酸根有较强的吸附性能,但在实际应用中,其吸附机理往往涉及多种作用。本文归纳了铁改性生物炭的制备及其对磷的吸附效果,见表 1。

3 铁改性生物炭吸附磷酸盐的影响因素

3.1 溶液 pH 值

溶液 pH 值不仅影响磷酸盐的价态,更会影响铁改性生物炭的吸附位点的数量^[55]。受 pH 值影响的磷酸盐电离形态主要分为 H_2PO_4 (pH 值<2.1)、 H_2PO_4^- (2.1<pH 值<7.2)、 HPO_4^{2-} (7.2<pH 值<12.3)、 PO_4^{3-} (pH 值>12.3) 4 种,其中 H_2PO_4^- 最易被铁改性生物炭吸附^[56]。当溶液 pH 值< pH_{PZC} 时,生物炭的质子带正电,可以吸附带负电的磷酸根离子,反之则会排斥磷酸根离子,不利于吸附。一般来说,磷的吸附量会随着 pH 值的升高而降低,这是因为碱性条件下的 OH^- 与磷酸盐形成竞争吸附,会降低吸附效果。同时, pH 值过高会使铁改性生物炭的表面形成沉淀,堵塞生物炭孔隙,降低其吸附效率^[57]。

3.2 离子竞争机制

富营养化水体中不仅含有各种藻类、浮游植物、微生物,更含有多种阴离子,这些因素与磷酸根会形

成竞争吸附位点，限制磷素捕集^[22]。SO₄²⁻和 H₂PO₄⁻ 粒径相近，SO₄²⁻常常会与 H₂PO₄⁻竞争吸附位点，进而降低吸附效率^[58]。0.01 mol/L 浓度下的 Cl⁻、NO₃⁻ 和 HCO₃⁻会抑制磷酸盐的吸附，这是因为共存阴离子占据了吸附位点，同时增加了吸附剂和磷酸盐之间的静电排斥力^[59]。Xu 等^[60]认为，溶液中的 CO₃²⁻使磷酸盐的去除率下降了 43%；也有研究表明，Cl⁻、SO₄²⁻、

NO₃⁻和 HCO₃⁻等共存离子浓度较低时对磷酸根离子的吸附效果基本无影响，当共存离子浓度提高 10 倍后，吸附效率下降，但 Fe-B 对磷的去除率仍保持在 90%以上，这是因为铁改性生物炭对磷酸根的关键吸附机制是离子交换过程，受共存离子的影响较小^[61]。此外，大分子也会对吸附过程产生影响^[62]。

表 1 铁改性生物炭的制备及其对磷的吸附效果

Tab.1 Preparation methods of Fe-modified biochars and their adsorption effects in P

生物质来源	改性方式	吸附能力/(mg g ⁻¹)	裂解温度/℃	吸附机理	参考文献
污泥	铁盐共沉淀法 (Fe ³⁺ /Fe ²⁺)	111	550	表面沉淀配体交换	[37]
荔枝枝	铁盐共沉淀法 (Fe ³⁺)	12.33	600	配体交换静电吸引	[43]
荔枝枝	Fe ³⁺ 浸渍原始生物质高温氮吹还原 (零价铁)	19.66	900	表面沉淀	[43]
椰壳	铁盐共沉淀法 (Fe ³⁺)	36	-	配体交换静电吸引表面沉淀络合反应	[44]
花旗松	铁盐共沉淀法 (Fe ³⁺ /Fe ²⁺)	91.3	-	表面沉淀	[45]
玉米秸秆	水热法	330.86	800	配体交换静电吸引络合反应	[46]
玉米秸秆	Fe ³⁺ 浸渍高温裂解	136.6	500	表面沉淀	[47]
芦苇	铁盐共沉淀法 (Fe ³⁺)	46.61	600	物理吸附	[48]
玉米秸秆	球磨零价铁	25	600	表面沉淀	[49]
污泥	铁盐交联法 (Fe ³⁺)	19.24	600	配体交换表面沉淀	[50]
水葫芦	铁盐浸渍	5.07	450	配体交换	[51]
芦苇	纳米零价铁	95.2	700	表面沉淀络合反应	[14]
水稻秸秆	铁盐共沉淀法 (Fe ³⁺)	24.85	500	-	[52]
玉米秸秆	铁盐浸渍	90	550	络合反应离子交换	[53]
块状污泥	铁盐浸渍	49.32	500	表面沉淀静电吸引配体交换络合反应	[54]

3.3 生物炭用量

生物炭的用量决定了具有吸附性的活性位点数量^[63]。在正常情况下，磷去除率随着生物炭用量的增加而增加，但单位吸附量却随着吸附剂用量的增加而减少^[64]。当铁改性生物炭的用量为 0.5 g/L 时，磷酸盐去除率为 61.20%，当用量翻倍时，去除率提高至 98.37%，尽管磷酸盐去除率有所提高，但由于过量生物炭吸附位点并未被完全占用，导致生物炭平均吸附率下降。我国生物炭成本低于美国，且改性生物炭大幅度提高了吸附效率，但仍应考虑铁改性生物炭的除磷效率与除磷成本之间的权衡^[65]。

3.4 温度

通常来说，温度越高越有利于生物炭吸附磷酸盐^[66]。从热力学的角度来看，高温的确可以促进扩散过程，增强吸附剂颗粒和磷分子活性，提高了碰撞概率，从而促进吸附^[67]。但在实际操作过程中，温度升高也会促进富营养化水体中磷从底物的释放^[68]，这会进一步增加吸附难度。因此，常规温度下的高吸附效率更有实际意义。

4 磷负载铁改性生物炭的农田资源化利用

磷过剩造成的水体富营养化已成为全球亟待解决的关键环境问题^[69]。我国水体富营化引发的赤潮次数呈指数增长，在全国 84 个重点湖泊的研究发现，

超过 50%的湖泊水体全年呈富营养化，其带来的经济损失不可估量^[70]。同时，随着人口的增长，农业生产对磷肥的需求量不断增加，导致全球磷资源短缺。Fe-B 能够有效吸附水体中的磷，减轻水体富营养化程度，捕集磷后的 Fe-B 可作为一种优质磷缓释肥 (P-Fe-B)，将吸附的磷逐步释放至农田土壤，促进作物生长 (图 3)。负载磷后的 Fe-B 可作为缓释肥的根本机制是吸附位点与被吸附的磷之间的相互作用还不够强，磷仍会释放到土壤环境中^[71]，其释放周期可持续一年^[72]。这一机制已在部分研究中得到了证实。例如，镁铁联合改性的生物炭对磷酸盐的吸附效率可达到 95%，且吸附后的材料可作为磷缓释肥促进莴苣苗发育^[73]。虽然负载磷的铁改性生物炭对土壤微生物群落丰度无显著影响，但促进了小麦根系发育^[74]。以 P-Fe-B 作为培养基可以显著提高小麦种子的发芽率^[75]。需要注意的是，在使用铁改性生物炭作为肥料时，应根据不同作物和不同土壤条件进行适当的施用量和施用时期安排，同时也应注意改性生物炭本身的稳定性。例如，Fe₃O₄改性的竹子生物炭具有较低的细胞毒性^[76]，污泥改性的生物炭会有重金属渗出风险^[77]。综上所述，铁改性生物炭在优化水环境的同时具备作为农田缓释磷肥的潜力，但应从土壤、作物类型等多方面考虑其实际应用潜力。

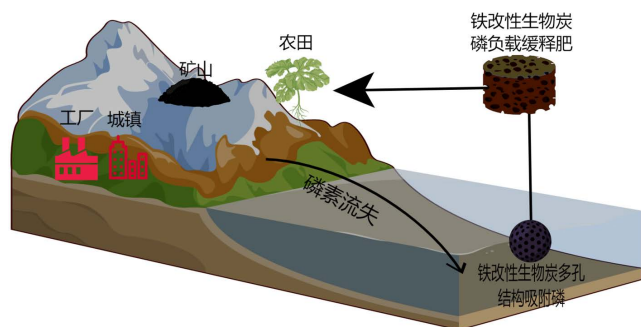


图 3 磷的循环利用示意

Fig.3 Schematic diagram of phosphorus recycling

5 展望

铁改性生物炭 (Fe-B) 是一种友好的磷吸附剂, 其来源广泛、价格低廉、磷吸附效果优异。Fe-B 捕集富营养化水体中的磷酸盐并作为磷缓释肥回用于农田, 可实现生物质资源的“以废治废”, 是资源环境可持续发展的重要手段。未来应进一步关注以下几方面问题:

1) 为了获得更大的 Fe-B 比表面积、更强的吸附能力, 利用纳米级的 Fe-B 对富营养化水体磷进行吸附时的回收问题需要进一步完善。

2) 富磷铁改性生物炭 (P-Fe-B) 的应用应综合考虑土壤类型、目标作物的磷素积累规律与 P-Fe-B 的磷素释放速率的匹配性。

3) Fe-B 在吸附过程中是否携带重金属等有害物质, 且重新制备后的生物炭芳香稳定性是否对农田土壤环境存在污染风险仍需进一步评估。

4) 将 P-Fe-B 作为缓释肥回用于农田时, 其磷酸盐的释放时间、释放速率、持久性以及农田土壤磷库的协调作用需进一步研究。

5) P-Fe-B 施用后对作物产量、品质、磷肥利用效率、水分利用效率以及经济效益的影响需要进一步探索。

(作者声明本文无实际或潜在利益冲突)

参考文献:

- [1] RITTMANN B E, MAYER B, WESTERHOFF P, et al. Capturing the lost phosphorus[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(6): 846-853.
- [2] ALEWELL C, RINGEVAL B, BALLABIO C, et al. Global phosphorus shortage will be aggravated by soil erosion[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4 546.
- [3] 吴奇, 谭美涛, 迟道才. 生物炭吸附富营养化水体氮、磷的研究进展[J]. *沈阳农业大学学报*, 2022, 53(5): 620-629.
WU Qi, TAN Meitao, CHI Daocai. Research progress of biochar on adsorption of nitrogen and phosphorus in eutrophic water[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2022, 53(5): 620-629.
- [4] LI L F, LI Y H, BISWAS D K, et al. Potential of constructed wetlands in treating the eutrophic water: Evidence from Taihu Lake of China[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 1 656-1 663.
- [5] XU C L, FENG Y L, LI H R, et al. Adsorption of phosphorus from eutrophic seawater using microbial modified attapulgite-cleaner

- production, remove behavior, mechanism and cost-benefit analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141 404.
- [6] SOHI S P, KRULL E, LOPEZ-CAPEL E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105: 47-82.
- [7] SCHMIDT H P, KAMMANN C, HAGEMANN N, et al. Biochar in agriculture: A systematic review of 26 global meta-analyses[J]. *GCB Bioenergy*, 2021, 13(11): 1 708-1 730.
- [8] 刘娇妹. 不同植物对富营养化水体中氮和磷的去除效果研究[J]. *灌溉排水学报*, 2022, 41(S1): 97-103.
LIU Jiaomei. Study on the removal effect of nitrogen and phosphorus in eutrophic water by different plants[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2022, 41(S1): 97-103.
- [9] GHODSZAD L, REYHANITABAR A, MAGHSOODI M R, et al. Biochar affects the fate of phosphorus in soil and water: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131 176.
- [10] ZHANG M, SONG G, GELARDI D L, et al. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water[J]. *Water Research*, 2020, 186: 116 303.
- [11] 何琨, 姜应和, 周龙, 等. 铁改性生物炭吸附初雨中氮磷的试验研究[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(7): 78-86.
HE Kun, JIANG Yinghe, ZHOU Long, et al. Study on adsorption of nitrogen and phosphorus from initial rain by iron-modified biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(7): 78-86.
- [12] 李际会, 吕国华, 白文波, 等. 改性生物炭的吸附作用及其对土壤硝态氮和有效磷淋失的影响[J]. *中国农业气象*, 2012, 33(2): 220-225.
LI Jihui, LYU Guohua, BAI Wenbo, et al. Effect of modified biochar on soil nitrate nitrogen and available phosphorus leaching[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2012, 33(2): 220-225.
- [13] 郭大勇, 商东耀, 王旭刚, 等. 改性生物炭对玉米生长发育、养分吸收和土壤理化性状的影响[J]. *河南农业科学*, 2017, 46(2): 22-27.
GUO Dayong, SHANG Dongyao, WANG Xugang, et al. Effects of modified biochar on growth, nutrients uptake of maize and soil physicochemical properties[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2017, 46(2): 22-27.
- [14] REN L, LI Y, WANG K, et al. Recovery of phosphorus from eutrophic water using nano zero-valent iron-modified biochar and its utilization[J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131 391.
- [15] FENG Y, LIU P, WANG Y X, et al. Mechanistic investigation of mercury removal by unmodified and Fe-modified biochars based on synchrotron-based methods[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137 435.
- [16] PHILIPPOU K, ANASTOPOULOS I, DOSCHE C, et al. Synthesis and characterization of a novel Fe₃O₄-loaded oxidized biochar from pine needles and its application for uranium removal. Kinetic, thermodynamic, and mechanistic analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 252: 109 677.
- [17] 王思源, 申健, 李盟军, 等. 不同改性生物炭功能结构特征及其对铵氮吸附的影响[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(5): 1 037-1 045.
WANG Siyuan, SHEN Jian, LI Mengjun, et al. Functional and structural characteristics of different modified biochar and its impacts on ammonium nitrogen adsorption[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(5): 1 037-1 045.
- [18] JIA W, SUN X, GAO Y, et al. Fe-modified biochar enhances microbial nitrogen removal capability of constructed wetland[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 139 534.
- [19] WANG Y M, WANG S W, WANG C Q, et al. Simultaneous immobilization of soil Cd(II) and As(V) by Fe-modified biochar[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(3): 827.
- [20] EL-NAGGAR A, MOSA A, AHMED N, et al. Modified and pristine biochars for remediation of chromium contamination in soil and aquatic systems[J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 134 942.
- [21] YAN L, DONG F X, LI Y, et al. Synchronous removal of Cr(VI) and phosphates by a novel crayfish shell biochar-Fe composite from aqueous solution: Reactivity and mechanism[J]. *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107-396.
- [22] YI Y, WANG X Y, MA J, et al. Fe(III) modified *Egeria najas* driven-biochar for highly improved reduction and adsorption performance of Cr(VI)[J]. Powder Technology, 2021, 388: 485-495.
- [23] LIU F L, ZUO J E, CHI T, et al. Removing phosphorus from aqueous solutions by using iron-modified corn straw biochar[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, 9(6): 1 066-1 075.
- [24] QIU Y W, XU X Y, XU Z B, et al. Contribution of different iron species in the iron-biochar composites to sorption and degradation of two dyes with varying properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124-471.
- [25] ZHOU Y, LIU G, LIU J, et al. Magnetic biochar prepared by electromagnetic induction pyrolysis of cellulose: Biochar characterization, mechanism of magnetization and adsorption removal of chromium (VI) from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2021, 337: 125-429.
- [26] QU J H, ZHANG X B, LIU S Q, et al. One-step preparation of Fe/N Co-doped porous biochar for chromium(VI) and bisphenol A decontamination in water: Insights to co-activation and adsorption mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2022, 361: 127-718.
- [27] THAWORNCHASIT U, DONNOK K, SAMPHOANOI N, et al. Iron-modified biochar derived from rice straw for aqueous phosphate removal[J]. Current Applied Science and Technology, 2019, 19(3): 263-275.
- [28] TAN W B, WANG L, YU H X, et al. Accelerated microbial reduction of azo dye by using biochar from iron-rich-biomass pyrolysis[J]. Materials, 2019, 12(7): 1 079.
- [29] LUO H Q, ZHANG Y K, XIE Y, et al. Iron-rich microorganism-enabled synthesis of magnetic biocarbon for efficient adsorption of diclofenac from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 310-317.
- [30] JACK J, HUGGINS T M, HUANG Y P, et al. Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 224: 100-106.
- [31] ZOU H W, ZHAO J W, HE F, et al. Ball milling biochar iron oxide composites for the removal of chromium (Cr(VI)) from water: Performance and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125-252.
- [32] SHAN D N, DENG S B, ZHAO T N, et al. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 305: 156-163.
- [33] ALMANASSRA I W, MCKAY G, KOCHKODAN V, et al. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128-211.
- [34] 向速林, 龚聪远. 金属改性生物炭对磷的吸附研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(4): 1 088-1 093, 1 100.
- XIANG Sulin, GONG Congyuan. Research progress of phosphorus adsorption by metal modified biochar[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(4): 1 088-1 093, 1 100.
- [35] WU L P, ZHANG S R, WANG J, et al. Phosphorus retention using iron (II/III) modified biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests[J]. Environmental Pollution, 2020, 261: 114-223.
- [36] LI B T, JING F Y, HU Z Q, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by Fe-modified biochar[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2021, 25(4): 101-213.
- [37] YANG Q, WANG X L, LUO W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 537-544.
- [38] BANIK C, BAKSHI S, ANDERSEN D S, et al. The role of biochar and zeolite in enhancing nitrogen and phosphorus recovery: A sustainable manure management technology[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 456: 141-003.
- [39] LIU H B, SHAN J H, CHEN Z B, et al. Efficient recovery of phosphate from simulated urine by Mg/Fe bimetallic oxide modified biochar as a potential resource[J]. Science of the Total Environment, 2021, 784: 147-546.
- [40] 王烽圣, 许晓毅, 时和敏, 等. Fe²⁺改性菖蒲生物炭制备及对水中磷的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3 493-3 503.
- WANG Fengsheng, XU Xiaoyi, SHI Hemin, et al. Preparation of Fe²⁺ modified calamus biochar and its adsorption characteristics towards phosphorus from aqueous solutions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3 493-3 503.
- [41] LAN Y B, GAI S, CHENG K, et al. Advances in biomass thermochemical conversion on phosphorus recovery: Water eutrophication prevention and remediation[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2022, 8(6): 1 173-1 187.
- [42] 王娜娜, 王静, 李扬, 等. 铁改性麻根生物炭吸附水体磷酸盐特性及其对养殖尾水的处理效果[J]. 大连海洋大学学报, 2023, 38(3): 464-473.
- WANG Nana, WANG Jing, LI Yang, et al. A study on adsorption characteristics of iron-modified hemp root biochar for phosphate in water[J]. Journal of Dalian Ocean University, 2023, 38(3): 464-473.
- [43] QIN Y Y, WU X Y, HUANG Q Q, et al. Phosphate removal mechanisms in aqueous solutions by three different Fe-modified biochars[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 20(1): 326.
- [44] ZHONG Z X, YU G W, MO W T, et al. Enhanced phosphate sequestration by Fe(III) modified biochar derived from coconut shell[J]. RSC Advances, 2019, 9(18): 10 425-10 436.
- [45] KARUNANAYAKE A G, NAVARATHNA C M, GUNATILAKE S R, et al. Fe₃O₄ Nanoparticles dispersed on Douglas fir biochar for phosphate sorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(6): 3 467-3 479.
- [46] QU J H, AKINDOLIE M S, FENG Y, et al. One-pot hydrothermal synthesis of NaLa(CO₃)₂ decorated magnetic biochar for efficient phosphate removal from water: Kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and reusability exploration[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124-915.
- [47] BAKSHI S, LAIRD D A, SMITH R G, et al. Capture and release of orthophosphate by Fe-modified biochars: Mechanisms and environmental applications[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(2): 658-668.
- [48] WANG P F, ZHI M M, CUI G N, et al. A comparative study on phosphate removal from water using *Phragmites australis* biochars loaded with different metal oxides[J]. Royal Society Open Science, 2021, 8(6): 201-789.
- [49] AI D, WEI T Q, MENG Y, et al. Ball milling sulfur-doped nano zero-valent iron @biochar composite for the efficient removal of phosphorus from water: Performance and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2022, 357: 127-316.
- [50] PALANSOORIYA K N, KIM S, IGALAVITHANA A D, et al. Fe(III) loaded chitosan-biochar composite fibers for the removal of phosphate from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415: 125-464.
- [51] CAI R, WANG X, JI X H, et al. Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 187: 212-219.
- [52] 王润之, 何强, 郭程晨, 等. 稻秆生物炭负载 Fe/Ca 对化粪池中磷的吸附特性[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2023(3): 205-214.
- WANG Runzhi, HE Qiang, GUO Chengchen, et al. Adsorption capacity of phosphorus in septic tank by rice straw biochar loaded with Fe/Ca[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2023(3): 205-214.
- [53] LI M, ZHANG Z S, LI Z, et al. Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by FeCl₃-impregnated biochar[J]. Ecological Engineering, 2020, 149: 105-792.
- [54] 桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 等. 铁硫改性生物炭去除水中的磷[J]. 环境科学, 2021, 42(5): 2 313-2 323.
- SANG Qianqian, WANG Fangjun, ZHAO Yuantian, et al. Application of iron and sulfate-modified biochar in phosphorus removal from water[J]. Environmental Science, 2021, 42(5): 2 313-2 323.
- [55] CHEN H B, GAO Y R, LI J H, et al. Engineered biochar for environmental decontamination in aquatic and soil systems: A review[J]. Carbon Research, 2022, 1(1): 4.
- [56] ELZINGA E J, SPARKS D L. Phosphate adsorption onto hematite: An

- in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(1): 53-70.
- [57] 蒋旭涛, 迟杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(9): 1 817-1 822.
- JIANG Xutao, CHI Jie. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9): 1 817-1 822.
- [58] LI R H, WANG J J, ZHOU B Y, et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 96-107.
- [59] YU J, LI X D, WU M, et al. Synergistic role of inherent calcium and iron minerals in paper mill sludge biochar for phosphate adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 834: 155 193.
- [60] XU Y, LIU T J, HUANG Y K, et al. Role of phosphate concentration in control for phosphate removal and recovery by layered double hydroxides[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(14): 16 612-16 623.
- [61] 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 等. 改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2 195-2 201.
- TANG Dengyong, HUANG Yue, XU Ruichen, et al. Adsorption behavior of low concentration phosphorus from water onto modified reed biochar[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(6): 2 195-2 201.
- [62] PARK J H, CHOPPALA G K, BOLAN N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant and Soil*, 2011, 348(1): 439-451.
- [63] 程福龙, 聂凡贵, 赵婧欣, 等. 生物炭 Mg/Al-LDHs 复合材料对磷的吸附特性及机理[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(2): 226-234.
- CHENG Fulong, NIE Fangui, ZHAO Changxin, et al. Phosphorus adsorption characteristics and mechanism of biochar loaded Mg/Al-LDHs composites[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2021, 37(2): 226-234.
- [64] LI X P, WANG C B, ZHANG J G, et al. Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 134 847.
- [65] CAMPBELL R M, ANDERSON N M, DAUGAARD D E, et al. Financial viability of biofuel and biochar production from forest biomass in the face of market price volatility and uncertainty[J]. *Applied Energy*, 2018, 230: 330-343.
- [66] FANG C, ZHANG T, LI P, et al. Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca-Mg loaded biochar[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 29: 106-114.
- [67] WANG Z H, SHEN D K, SHEN F, et al. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar[J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 1-7.
- [68] GIBBONS K J, BRIDGEMAN T B. Effect of temperature on phosphorus flux from anoxic western Lake Erie sediments[J]. *Water Research*, 2020, 182: 116 022.
- [69] QUILLIAM R S, VAN NIEKERK M A, CHADWICK D R, et al. Can macrophyte harvesting from eutrophic water close the loop on nutrient loss from agricultural land?[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 152: 210-217.
- [70] DANIEL T C, SHARPLEY A N, LEMUNYON J L. Agricultural phosphorus and eutrophication: A symposium overview[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(2): 251-257.
- [71] SHEPHERD J G, SOHI S P, HEAL K V. Optimising the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development[J]. *Water Research*, 2016, 94: 155-165.
- [72] ANGST T E, SOHI S P. Establishing release dynamics for plant nutrients from biochar[J]. *GCB Bioenergy*, 2013, 5(2): 221-226.
- [73] WAN S, WANG S S, LI Y C, et al. Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 47: 246-253.
- [74] 任伶. 纳米零价铁改性生物炭对富营养化水体中磷的吸附与再利用[D]. 青岛: 青岛大学, 2021.
- REN Ling. Recovery of phosphorus from eutrophic water using nano zero-valent iron-modified biochar and its utilization[D]. Qingdao: Qingdao University, 2021.
- [75] 汪淑廉, 王永昌, 张宇, 等. 改性花生壳生物炭对磷酸盐的吸附特性[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(S1): 21-26.
- WANG Shulian, WANG Yongchang, ZHANG Yu, et al. Adsorption properties of phosphorus by modified peanut shell biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(S1): 21-26.
- [76] DONG C D, CHEN C W, TSAI M L, et al. Degradation of 4-nonylphenol in marine sediments by persulfate over magnetically modified biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 143-148.
- [77] HUANG M, LI Z W, LUO N L, et al. Application potential of biochar in environment: Insight from degradation of biochar-derived DOM and complexation of DOM with heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 220-228.

Using iron-modified biochar to adsorb phosphorus from eutrophic water and reusing it as a phosphorus fertilizer: A review

ZHANG Junxiao, XIA Guimin, LIU Xiaowei, WU Qi, CHI Daocai*

(College of Water Resource, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: Using Fe-modified biochar (Fe-B) to capture phosphorus in eutrophic water and then reusing it as a phosphorus fertilizer for agricultural production is a sustainable way to remediate surface water eutrophication and develop agriculture. However, the adsorption efficiency of Fe-modified biochar is influenced by a variety of factors including methods to produce biochar and surface water environment. In this review, we analyze different methods to manufacture Fe-B and their efficacy for phosphate adsorption. Other factors we analyzed include pH value, coexisting ions, biochar application rate, temperature which have shown to affect the capacity of Fe-B to adsorb phosphorus. We also discuss the potential of Fe-B and the phosphorus it adsorbed to be reused as a slow-release phosphorus fertilizer for agricultural production, as well as the perspective of Fe-modified biochar (Fe-B) and its applications.

Key words: Fe-modified biochar; eutrophic water; phosphorus; adsorption; farmland

责任编辑: 韩 洋