

生物炭 Mg/Al-LDHs 复合材料对磷的吸附特性及机理

程福龙, 聂凡贵, 赵嫦欣, 吴小群, 卢 绢, 蒋德敏, 潘 杰^{*}

(重庆三峡学院三峡库区水环境演变与污染防治重庆市重点实验室, 重庆 404100)

摘 要: 为有效控制水体富营养化和实现农业废弃物资源化利用, 以生物炭作为类水滑石 (Layered Double Hydroxide, LDHs) 的载体, 采用共沉淀法制备出生物炭镁铝水滑石复合材料 (Mg/Al-LDHs@BC), 并研究其对水中磷酸盐的吸附特性。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、Zeta 电位仪、傅立叶红外光谱仪和 X 射线光电子能谱对其进行表征。结果表明, 花瓣状 Mg/Al-LDHs 成功负载到生物炭表面上。Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的吸附动力学过程更符合准二级动力学模型, 等温吸附过程更适合 Langmuir 模型来描述, 拟合得到的最大吸附量达 71.37 mg/g, 高于 Mg/Al-LDHs, 同时较生物炭提升约 9 倍。Mg/Al-LDHs@BC 的零点电荷为 5.39, 在酸性条件下对磷酸盐的吸附性能优于碱性条件。Cl⁻和 NO₃⁻对 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐干扰较小, 吸附量仅分别下降 3.66 和 5.93 mg/g; CO₃²⁻和 SO₄²⁻对其干扰较大, 吸附量分别下降了 19.64 和 15.93 mg/g。Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的吸附机理主要涉及阴离子交换、静电吸引和配体交换。研究结果可为农业废弃物资源化利用及水体富营养化防治提供理论依据。

关键词: 复合材料; 吸附作用; 磷酸盐; 生物炭; 水滑石

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.2.026

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2021)-2-0226-09

程福龙, 聂凡贵, 赵嫦欣, 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. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.2.026 http://www.tcsae.org

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 (Transactions of the CSAE), 2021, 37(2): 226-234. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.2.026 http://www.tcsae.org

0 引 言

水体富营养化是中国水环境面临的主要挑战之一, 其中水体中过量的磷被视为导致水体富营养化的关键因素^[1]。因此, 如何高效去除水中过量磷成为一个急需解决的问题。目前, 常用的除磷方法主要包括化学沉淀法^[2]、生物法^[3]和吸附法等^[4]。化学沉淀法操作稳定, 去除率高, 但成本较高, 易产生二次污泥且不适用于处理低浓度废水^[5]。生物法适合处理低浓度及有机态含磷废水, 但处理效率低且工艺复杂^[6]。吸附法由于操作简单, 速度快, 成本较低和对环境友好等优点而备受关注^[7]。

中国作为农业大国, 每年会产生大量的农业废弃物。农业废弃物不仅是生物质的重要来源, 同时也是一种可再生资源^[8]。通过热解可以将生物质, 特别是农业废弃物转化为具有多孔碳质和芳香结构的生物炭^[9]。将其应用于不同的领域, 既可以实现农业废物循环利用, 还能减轻对环境的危害^[10]。生物炭通常具备较大的比表面积以及丰富的表面官能团, 被广泛应用于吸附重金属离子和有机污染物^[11]。但是, 生物炭表面大多为带负电荷的官能

团(羧基、羟基和酸酐等), 静电排斥作用会限制其对磷酸根等阴离子污染物的吸附性能^[12]。近年来, 鉴于生物炭廉价易得, 开发基于生物炭基质的复合材料作为吸附剂以增强对水中阴离子污染物的吸附引起了人们的兴趣。类水滑石材料, 亦称层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxide, LDHs), 具备较大的比表面积及良好的阴离子交换性能, 是优良的阴离子污染物吸附剂^[13]。目前, 已有研究表明 LDHs 对水中磷酸盐的吸附表现出较高的吸附容量: Kim 等^[14]发现 Mg₂Fe-LDH 和 Mg₃Fe-LDH 均显示出较强的磷酸盐吸附能力, 即在 3 h 时便达到 24 h 时最终去除量的 90%以上; Yang 等^[15]发现 Mg/Al-LDH 相比于 Zn/Al-LDH 能够在更宽的 pH 值范围内表现出对磷的良好吸附能力。然而, LDHs 致密的多层堆叠特性会限制其对磷酸盐的吸附性能^[16]。为了克服单一材料吸附磷酸盐的局限性, 本研究利用生物炭和水滑石各自优势, 构建生物炭镁铝水滑石复合材料 (Mg/Al-LDHs@BC), 以期增强对水体中磷酸盐的吸附性能。

本文采用简单的共沉淀法, 以废弃的香蕉皮作为生物炭原料, 制备可有效吸附磷酸盐的 Mg/Al-LDHs@BC 复合材料, 采用 X 射线衍射 (X-Ray Diffractometer, XRD)、扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、Zeta 电位、X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 和傅立叶红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FT-IR) 表征其物理化学性质, 研究其对磷酸盐的动力学吸附过程及等温吸附行为, 考察溶液初始 pH 值和共存阴离子对 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐

收稿日期: 2020-10-25 修订日期: 2021-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31670467); 三峡库区水环境演变与污染防治重庆市重点实验室开放基金项目 (WEPKL2019YB-03, WEPKL2019YB-07)

作者简介: 程福龙, 助教, 研究方向为环境功能材料及水污染控制。

Email: 731566250@qq.com

*通信作者: 潘杰, 博士, 讲师, 研究方向为水污染控制。

Email: 18116901@qq.com

过程的影响, 并分析 Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的吸附机理, 以期为农业废弃物资源化利用及水体富营养化的控制提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验试剂与仪器

试剂: 六水合氯化镁、九水合氯化铝、氢氧化钠、无水碳酸钠、磷酸二氢钾、酒石酸锑钾、抗坏血酸、钼酸铵、氯化钠、硝酸钾、硫酸钾、浓硫酸, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司。试验用水为去离子水。

仪器: T6 新世纪型紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; KHW-D-2 型电热恒温水浴锅, 苏州江东精密仪器有限公司; SG68 型 pH 计, 梅特勒-托利多(中国)公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker AXS 公司; Autosorb-iQ2 型 SEM-EDS 自动分析仪, 美国康塔仪器公司; Bruker Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪, 德国 Bruker AXS 公司; AXIS Ultra DLD 多功能 X 射线光电子能谱仪, 日本岛津/Kratos 公司; Zeta 电位仪, 英国 MALVERN 公司; SX2-10-12TP 型马弗炉, 上海一恒公司。

1.2 材料制备

首先把去离子水洗净后的香蕉皮于 105 °C 干燥 24 h, 然后置于马弗炉中以 10 °C/min 的速率升温至 550 °C 焙烧 2 h, 冷却至室温后研磨过 0.3 mm 的分子筛, 得到香蕉皮生物炭, 记作 BC (Biochar)。

按照物质的量比 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=3/1$, 称取一定量 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水制得混合盐溶液。再按照物质的量比 $n(\text{NaOH})/n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4/1$ 配制 100 mL 混合碱溶液。取 2 g BC 加入盛有 200 mL 去离子水的烧杯中, 超声 10 min 后, 在搅拌条件下将盐溶液和碱溶液同时滴加入烧杯中, 通过控制碱溶液滴加速率, 维持溶液体系 pH 值 ≈ 10 。滴加过程结束后, 将所得悬浮溶液于 65 °C 老化 16 h, 然后过滤并多次洗涤, 80 °C 干燥 12 h 后研磨过 0.3 mm 的分子筛, 得到生物炭镁铝水滑石复合材料, 记作 Mg/Al-LDHs@BC。将吸附磷酸盐后的生物炭镁铝水滑石复合材料, 记作 Mg/Al-LDHs@BC-P。

对照组: 采取与上述复合材料相同的方法步骤, 制备镁铝水滑石材料, 省略添加 BC 的步骤, 即得到 Mg/Al-LDHs。此外, 上述步骤中制备的 BC 也作为对照组。

1.3 材料表征

采用傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征材料的表面官能团性质, 扫描范围 4000~500 cm^{-1} ; 使用 X 射线衍射 (XRD) 分析材料的晶体结构, Cu K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 5~90°; 使用 SEM-EDS 自动分析仪表征生物炭和 Mg/Al-LDHs@BC 的表面形貌; 采用 X 射线光电子能谱仪表征产物的元素组成和化学键类型, 能量分辨率 ≤ 0.45 eV, 灵敏度 $\geq 25\,000$ mPa·s, 真空度 $\leq 5 \times 10^{-7}$ MPa, 空间分辨率 ≤ 20 μm 。采用英国 MALVERN 公司 Zeta 电位仪测定 Mg/Al-LDHs@BC 零点电荷。

1.4 吸附试验

1.4.1 吸附等温试验

用分析纯 KH_2PO_4 和去离子水配制不同质量浓度 (以下简称浓度) 的磷酸盐溶液 (以 P 计, 以下溶液均指磷酸根溶液)。取 9 支 50 mL 离心管, 分别加入 25 mL 浓度为 0、5、10、25、50、100、150、200、300 mol/L 的磷酸盐溶液, 用 0.1 mol/L 的硝酸溶液和 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 值 ≈ 6 , 加入 0.025 g 吸附剂, 于 25 °C 的恒温振荡 24 h, 取上清液经 0.45 μm 水系滤膜过滤后, 采用钼锑抗分光光度法测定滤液中的磷酸盐浓度, 做 3 组平行试验, 取其平均值。用下式计算磷酸盐的平衡吸附量

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中 Q_e 为吸附平衡时磷酸盐吸附量, mg/g; ρ_0 为磷酸盐初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时磷酸盐质量浓度, mg/L; V 为磷酸盐溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

此外, 将获得的等温吸附数据分别用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型进行拟合, 3 种模型的等式分别如式 (2)~式 (4) 所示

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{q_{\max}} = \frac{1}{K_3 \cdot q_{\max}} \quad (2)$$

$$Q_e = K_f \cdot \rho_e^{1/n} \quad (3)$$

$$Q_e = B \ln \rho_e + B \ln K_t \quad (4)$$

式中 q_{\max} 为最大吸附量, mg/g; K_3 、 K_f 为与吸附能有关的常数; $1/n$ 是测量吸附强度的经验参数; B 是与吸附有关的常数; K_t 是 Temkin 平衡等温线常数, L/mg。

1.4.2 吸附动力学试验

称量 0.5 g 吸附剂置于 500 mL 锥形瓶中, 加入 500 mL 浓度为 50 mol/L 的磷酸盐溶液, 调节溶液 pH 值 ≈ 6 , 在转速为 150 r/min 的条件下磁力搅拌, 然后在 5、10、15、30、45、60、120、180、240 min 时分别取 1 mL 溶液, 测定磷酸盐浓度并采用式 (1) 计算吸附量。做 3 组平行试验, 取平均值。

分别采用颗粒内扩散模型、准一级动力学和准二级动力学模型拟合所获得的试验数据, 3 种模型的等式分别如式 (5)~式 (7) 所示

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

$$\ln(Q_e - q_t) = \ln Q_e - \frac{K_1}{2.303} \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (7)$$

式中 q_t 表示 t 时刻吸附剂上的磷酸盐吸附量, mg/g; t 为吸附时间, min; K_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; K_d 为颗粒内扩散方程反应速率常数, $\text{mg} \cdot \text{min}^{0.5}/\text{g}$; C 是与边界层厚度有关的常数。

1.4.3 溶液 pH 对吸附性能的影响

取 9 支 50 mL 的离心管, 分别加入 25 mL 浓度为 50 mol/L 磷酸盐溶液, 用 0.1 mol/L 的硝酸溶液和

0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值分别为 3、4、5、6、7、8、9、10、11, 然后加入 0.025 g 吸附剂, 恒温振荡 24 h, 测定溶液中磷酸盐浓度和 pH 值。做 3 组平行试验, 取其平均值。

1.4.4 共存离子对吸附的影响

分别量取 25 mL 磷酸盐浓度为 50 mol/L 的溶液于 12 支离心管中, 在每支离心管中分别加入一定量 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 离子的易溶盐, 配置含有浓度分别为 100、200 和 300 mol/L 的 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 离子的磷酸盐溶液, 每支离心管对应 1 种共存阴离子及浓度, 再在每支离心管中加入 0.025 g 吸附剂, 25 °C 恒温振荡 24 h, 测定溶液中磷酸盐浓度并计算出吸附量。做 3 组平行试验, 取其平均值。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射 (XRD) 表征

图 1 为 BC 及 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐前后的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。BC 样品在 2θ 为 $15^\circ \sim 40^\circ$ 出现的宽阔衍射峰对应生物炭, 表明生物炭以无定型状态存在。此外, 在 BC 样品还出现归属于 KCl 和 KHCO_3 的衍射峰, 与文献报道一致^[17]。Mg/Al-LDHs@BC 样品显示出典型的水滑石结构特征峰, 2θ 为 11.22° 、 22.82° 、 34.71° 、 39.03° 、 46.19° 、 60.54° 、 61.78° 处分别对应 (003)、(006)、(009)、(012)、(015)、(110)、(113) 晶面的衍射峰^[18]。表明水滑石被成功负载到生物炭上。吸附磷酸盐后的 Mg/Al-LDHs@BC (Mg/Al-LDHs@BC-P) 仍然具保留了水滑石结构衍射峰, 没有其他新的衍射峰出现, 表明磷酸盐吸附过程不会破坏 Mg/Al-LDHs@BC 上的水滑石结构。

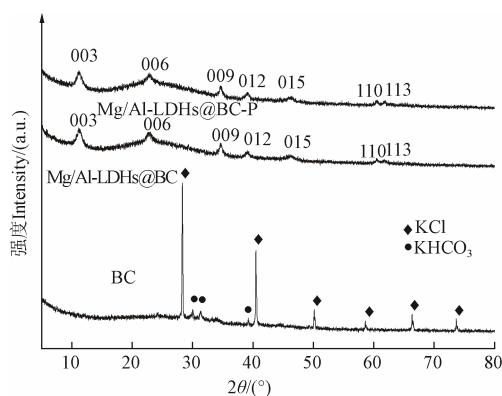


图 1 生物炭 (BC) 和生物炭镁铝水滑石复合材料

(Mg/Al-LDHs@BC) 吸附磷酸盐前后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of biochar (BC) and magnesium-aluminum hydrotalcite biochar composite material (Mg/Al-LDHs@BC) before and after phosphate adsorption

2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 表征

图 2 为 BC 和 Mg/Al-LDHs@BC 的扫描电子显微镜 (SEM) 以及 X 射线能谱 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 图。从图 2a 可以发现, 生物炭呈现出类似石头状的不规则形貌。从图 2b 可以看出, 改性后的生物炭表面生长出了由薄片堆积而成的层状花瓣形状, 表明

Mg/Al-LDHs 被成功负载到生物炭表面。EDS 分析结果也能进一步证实 Mg/Al-LDHs 被均匀分布在生物炭表面。

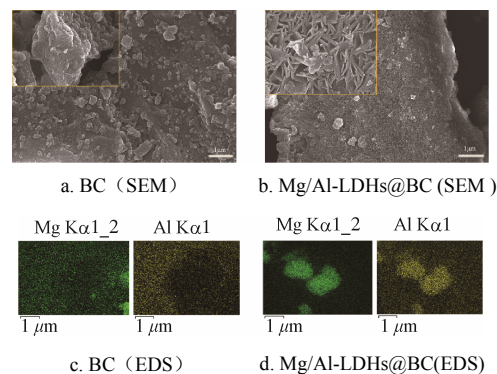
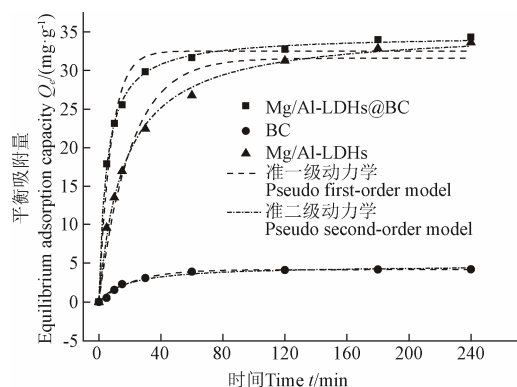


图 2 BC 和 Mg/Al-LDHs@BC 的扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱图 (EDS)

Fig.2 Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS) mapping images of BC and Mg/Al-LDHs@BC

2.3 吸附动力学试验结果

图 3 为 BC、Mg/Al-LDHs 和 Mg/Al-LDHs@BC 在不同时间对磷酸盐吸附性能。在最初 20 min 以内, 吸附速率及吸附量快速增加。20 min 后吸附速率减缓, 反应趋于平衡, BC、Mg/Al-LDHs 和 Mg/Al-LDHs@BC 达到平衡时对应吸附量分别为 4.19、33.63 和 34.33 mg/g。从平衡吸附量可知, 生物炭负载 Mg/Al-LDHs 后吸附量显著提升。在吸附的初始阶段, 溶液中磷酸盐浓度较高, 吸附剂表面和溶液中磷酸盐的浓度差大, 产生的传质动力高, 吸附速率快。随着吸附过程的进行, 吸附剂表面的吸附点位被磷酸盐逐渐占据, 传质动力降低, 吸附过程逐渐达到平衡^[19]。



注: 磷酸盐浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, pH 值=6, 反应时间为 4 h。

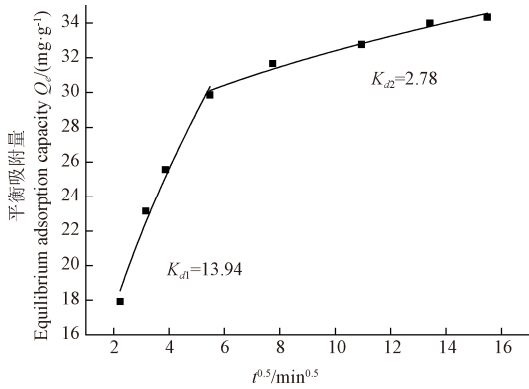
Note: The phosphate concentration is $50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, pH=6, and the reaction time is 4 h.

图 3 Mg/Al-LDHs、Mg/Al-LDHs@BC 和 BC 对磷酸根的吸附动力学曲线

Fig.3 Adsorption kinetic curves of phosphate on Mg/Al-LDHs, Mg/Al-LDHs@BC and BC

为进一步分析吸附过程的限速因素, 采用颗粒内扩散模型对 Mg/Al-LDHs@BC 动力学试验数据进行拟合, 结果如图 4 所示。Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐吸附过程可

分为 2 个阶段；在第 1 阶段，Mg/Al-LDHs@BC 表层的吸附位点被迅速占用，此限速步骤为膜扩散。在第 2 阶段，随着 Mg/Al-LDHs@BC 表层吸附位点达到饱和，磷酸根离子缓慢扩散至 Mg/Al-LDHs@BC 内部位点完成吸附过程，吸附速率变缓，此限速步骤为孔隙扩散，这与试验拟合结果是一致的 ($K_{d1}>K_{d2}$, K_d 值越大吸附速率越快) [20]。



注： K_{d1} 为第一阶段颗粒内扩散方程反应速率常数， K_{d2} 为第二阶段颗粒内扩散方程反应速率常数。
Note: K_{d1} is the reaction rate constant of the first-stage intra-particle diffusion equation, K_{d2} is the reaction rate constant of the second-stage intraparticle diffusion equation.

图 4 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐颗粒内模型拟合曲线
Fig.4 Fitting curve of Mg/Al-LDHs@BC adsorption phosphate particles

表 1 为准一级动力学模型和准二级动力学模型的拟合结果。对于生物炭吸附剂，准一级动力学模型拟合的决定系数 (R^2) 大于准二级动力学模型，因此准一级动力学模型更适合描述生物炭对磷酸盐的吸附过程。然而，对于 Mg/Al-LDHs 和 Mg/Al-LDHs@BC，准二级动力学模型拟合的 $R^2=0.99$ 更接近 1，且拟合得到的平衡时磷酸盐吸附量 ($Q_e=34.52$ 和 35.39 mg/g) 更接近实际值 ($Q_e=33.63$ 和 34.33 mg/g)，说明 Mg/Al-LDHs 和 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐过程更适用于用准二级动力学模型来描述，该过程以化学吸附为主 [21]。

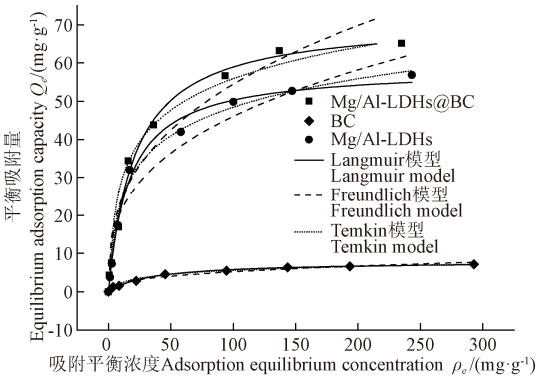
表 1 Mg/Al-LDHs、BC 和 Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的吸附动力学拟合参数

吸附剂 Adsorbent	准一级动力学模型 Pseudo first-order model			准二级动力学模型 Pseudo second-order model		
	Q_e (mg·g ⁻¹)	K_1 /(min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg·g ⁻¹)	K_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
BC	4.15	0.10	0.99	4.70	0.01	0.97
Mg/Al-LDHs	32.51	0.29	0.97	34.52	0.01	0.99
Mg/Al-LDHs@BC	31.61	0.11	0.97	35.39	0.01	0.99

2.4 吸附等温试验结果

图 5 为 Mg/Al-LDHs、BC 和 Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的等温吸附曲线。Mg/Al-LDHs、BC 和 Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的吸附量均随着初始磷酸盐浓度从的增加而增加，在初始浓度 0~300 mg/g 范围内，BC 吸附量从 0 增加到 7.12 mg/g，Mg/Al-LDHs 吸附量从 0 增加到 56.87 mg/g，Mg/Al-LDHs@BC 吸附量从 0 增加到 65.09 mg/g，这是由

于传质驱动力随着磷酸盐初始浓度的增加而增加，导致更多的磷酸根离子被吸附剂吸附。Mg/Al-LDHs 对磷酸根离子表现出较强吸附能力。Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的吸附量远高于生物炭，表明生物炭负载 Mg/Al-LDHs 后，活性吸附位数量显著增加。



注：pH 值=6，反应时间为 24 h。
Note: pH=6, reaction time is 24 h.
图 5 Mg/Al-LDHs、BC 和 Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的等温吸附曲线

Fig.5 Adsorption isotherm curves of phosphate Mg/Al-LDHs、BC and Mg/Al-LDHs@BC

表 2 为 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 3 种等温吸附模型对吸附剂等温吸附磷酸盐过程的拟合结果。对于 Mg/Al-LDHs@BC、Mg/Al-LDHs 和 BC 3 种模型的拟合决定系数 (R^2) 均在 0.93 以上。Freundlich 模型中 n 值反应吸附剂吸附强弱，当 $1<n<2$ 代表吸附过程不易发生，当 $n>2$ 代表吸附过程容易发生。由拟合结果可知 $n>2.7$ ，表明吸附过程容易发生。Temkin 模型 $R^2>0.95$ ，表明磷酸盐吸附过程有静电作用参与其中 [22]，这是由于吸附剂表面带的正电荷与带负电荷的磷酸根离子之间产生了一定的静电吸引。Langmuir 等温线模型是假定在吸附剂表面的吸附位点上发生均匀的单分子层吸附。拟合表明，相比于 Freundlich 和 Temkin 模型的拟合 Langmuir 模型的拟合度更接近 1，表明吸附过程以化学单分子层吸附为主 [23]。由 Langmuir 模型拟合得到的 Mg/Al-LDHs@BC 最大吸附量为 71.37 mg/g，高于 Mg/Al-LDHs 的 58.75 mg/g，和 BC 的 7.87 mg/g，约为 BC 的 9 倍。说明 Mg/Al-LDHs@BC 复合材料相比于单一的生物炭和水滑石对磷酸盐具有更高的吸附能力。

表 2 Mg/Al-LDHs、BC 和 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐的等温吸附模型相关参数

吸附剂 Adsorbent	Freundlich 模型 Freundlich model			Langmuir 模型 Langmuir model			Temkin 模型 Temkin model		
	K_f	n	R^2	q_{max} /(mg·g ⁻¹)	K_L	R^2	B	K_t	R^2
BC	0.97	2.75	0.96	7.87	0.03	0.99	1.48	0.43	0.97
Mg/Al-LDHs@BC	10.44	2.78	0.93	71.37	0.05	0.99	11.90	1.09	0.95
Mg/Al-LDHs	9.67	2.95	0.94	58.75	0.06	0.99	10.75	0.92	0.99

注： q_{max} 是 Langmuir 模型的最大吸附量， n 是 Freundlich 模型中反应吸附剂吸附强弱有关的常数。
Note: q_{max} is the maximum adsorption capacity of the Langmuir model, and the n value is a constant related to the strength of adsorption in the Freundlich model.

2.5 初始 pH 值对磷酸盐吸附影响

图 6 为不同 pH 值下 Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的吸附效果。由图 6 可知, 磷酸盐溶液的初始 pH 值对 Mg/Al-LDHs@BC 的吸附性能具有显著影响。Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸根吸附量随 pH 值的增加逐渐下降, 在 pH 值为 5~6 范围快速下降。此外, 还发现磷酸盐吸附平衡时的溶液 pH 值在 8~11.5 之间比吸附前的溶液 pH 值高, 说明 Mg/Al-LDHs@BC 对溶液的酸碱性具有一定的缓冲作用^[24]。

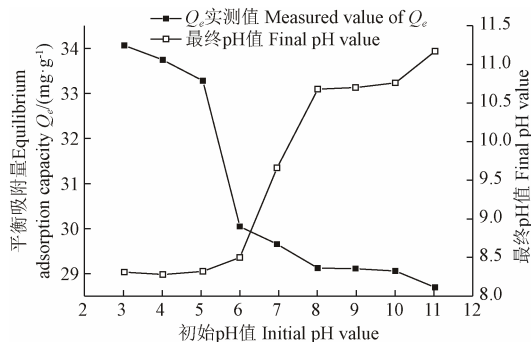


图 6 溶液 pH 值对 Mg/Al-LDHs@BC 磷吸附性能的影响

Fig.6 Effect of solution pH value on the phosphate adsorption performance of Mg/Al-LDHs@BC

为了进一步了解 pH 值对磷酸盐吸附的影响, 测定了不同 pH 值下 Mg/Al-LDHs@BC 的 Zeta 电位值, 如图 7 所示。Mg/Al-LDHs@BC 的 pH_{pzc} (零点电位) 为 5.39。当溶液 pH 值低于 pH_{pzc} 时, 吸附剂表面带正电, 而 pH 值高于 pH_{pzc} 时, 吸附剂表面带负电。Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸根的吸附性能在 pH 值为 3~5 范围比 pH 值为 6~11 范围高。这是因为在 pH 值小于 5.39 时, 吸附剂表面羟基质子化带正电, 有利于通过静电作用吸附带负电的磷酸根形成外球表面络合物^[25]。然而, pH 值大于 5.39 时, 吸附剂表面带负电, 与带负电的磷酸根之间的静电斥力增强, 导致吸附量下降。此外, 随着 pH 值增加, 溶液中 OH^- 浓度不断增加, 与磷酸根产生竞争吸附, 从而进一步抑制了 Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸根的吸附^[26]。

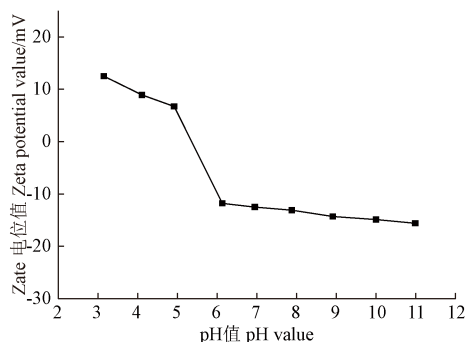


图 7 不同 pH 值下 Mg/Al-LDHs@BC 的 Zeta 电位值

Fig.7 Zeta potential value of Mg/Al-LDHs@BC under different pH values

2.6 共存阴离子对磷酸盐吸附的影响

图 8 为 4 种常见阴离子对 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐性能影响。共存阴离子的存在会降低 Mg/Al-

LDHs@BC 对磷酸盐的吸附量。当共存离子浓度从 0 增加到 300 mg/g 时, Cl^- 和 NO_3^- 对吸附过程影响较小, 吸附量仅分别下降 3.66 mg/g 和 5.93 mg/g, 而 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 对吸附过程影响较大, 吸附量分别下降 19.64 和 15.93 mg/g。通常高价阴离子价态越高, 对磷酸盐与吸附剂之间的静电干扰作用更强, 因此高价态阴离子的影响较大^[27]。同价态阴离子中, Cl^- 的影响大于 NO_3^- , CO_3^{2-} 的影响大于 SO_4^{2-} 。这与阴离子水合离子半径有关, 阴离子水合离子半径越小, 所带负电荷越少, 与吸附剂的亲和力越强。由于 Cl^- 的水合离子半径小于 NO_3^- , CO_3^{2-} 的水合离子半径小于 SO_4^{2-} ^[28], 因此在同价阴离子中, Cl^- 和 CO_3^{2-} 对 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐的抑制作用更强。

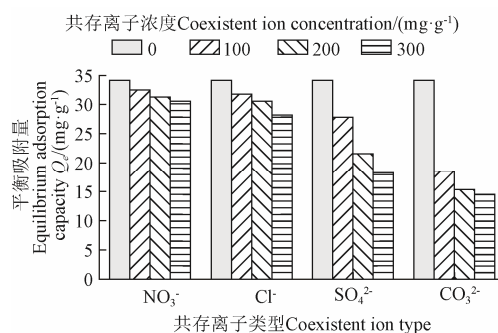


图 8 共存离子对 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐性能的影响

Fig.8 Effects of coexisting ions on the adsorption performance of phosphate on Mg/Al-LDHs@BC

2.7 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐机理分析

2.7.1 FT-IR 表征

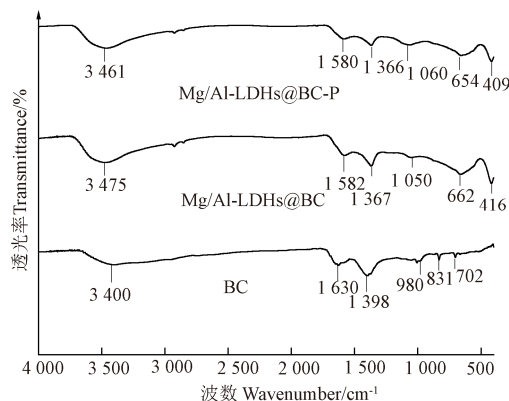
图 9 为 BC 及 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐前后的红外光谱图。对于 BC, 在 3400 cm^{-1} 出现的宽峰归属于生物炭中羟基 ($-OH$) 的伸缩振动^[29]。 1630 cm^{-1} 处峰对应 $C=O$ 的伸缩振动, 1398 cm^{-1} 是 $O-C=O$ 的伸缩振动产生^[30]。 980 cm^{-1} 主要是 $P=O$ 的弯曲振动产生^[31]。 831 cm^{-1} 和 702 cm^{-1} 处低频峰是由芳香族中的 $C-H$ 面外弯曲振动导致的^[32]。对于 Mg/Al-LDHs@BC, 3475 cm^{-1} 处宽峰对应 $-OH$ 的伸缩振动, 1582 cm^{-1} 处峰对应 $H-O-H$ 的弯曲振动^[33]。 1367 cm^{-1} 处峰对应 MgAl-LDH 层间 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动。 416 cm^{-1} 和 662 cm^{-1} 附近出现的宽峰对应 $M-O$ 键的拉伸振动 (M 代表 Mg 或 Al) 的振动^[34]。 1050 cm^{-1} 处峰归属于 $P-O$ 振动峰^[35]。Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐之后, 可以发现 1050 cm^{-1} 峰蓝移至 1060 cm^{-1} , 并且峰强度增大, 表明磷酸盐被 Mg/Al-LDHs@BC 成功吸附。在 1366 cm^{-1} 处的 CO_3^{2-} 峰强度减弱, 证明磷酸根和水滑石层间 CO_3^{2-} 发生了阴离子交换, $M-O$ 键拉伸振动峰分别从 662 cm^{-1} 和 416 cm^{-1} 的红移至 654 cm^{-1} 和 409 cm^{-1} , 表明磷酸根可能与金属氧化物表面通过配位作用形成 $M-O-P$ 。此外, 3461 cm^{-1} 处峰强度明显减弱, 证明吸附剂表面羟基参与了吸附过程^[36]。

2.7.2 XPS 分析

为了更好地揭示 Mg/Al-LDHs@BC 对磷酸盐的吸附机制, 对吸附磷酸盐前后的 Mg/Al-LDHs@BC 进行了 XPS 表征分析, 如图 10 所示。从图 10a 全谱图可以发现,

Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐后, P 2p 的特征峰由 132.51 eV 移动到 132.93 eV, 表明磷酸盐被成功吸附到吸附剂上。Mg/Al-LDHs@BC 的 O 1s XPS 峰被解卷积成结合能位于 530.98 eV、531.80 eV 和 532.61 eV 的 3 个峰, 分别归属于 M-O、 CO_3^{2-} 和 -OH (羟基) (图 10b)。Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐后, M-O 峰的结合能降低至 530.45 eV, 且该峰百分比 (单峰占有峰总面积的百分比) 从 31.31% 增加至 43.34% (图 10c), 这是由于吸附剂在磷酸盐溶液中发生了晶格重构。 CO_3^{2-} 峰的结合能降低至 531.28 eV, 且 CO_3^{2-} 峰的百分比从 40.85% 下降到 39.04%, 表明在 LDH 层间的 CO_3^{2-} 与磷酸根发生离子交换。-OH 峰的结合能偏移到 532.11 eV 且相对比例从 27.84% 下降到 17.62%, 表明原羟基位置在吸附过程中被占据^[37], 这和 FT-IR 的分析结果一致。Mg/Al-LDHs@BC 的 Al 2p XPS 峰可被解卷积成结合能位于 73.69 eV 和 74.56 eV 2 个峰, 分别归属 Al-OH 和 Al-O (图 10d), 吸附后 Al-OH 峰的相对比例从 57.20% 降低到 45.47%, Al-O 峰的相对比例从 42.80% 上升到 54.53% (图 10e), 表明在吸附过程中形成 Al-O-P 低结晶化合物^[38]。Mg 1s XPS 峰被拟合成结合能位于 1303.44 eV 和 1305.55 eV 的 2 个峰, 分别对应 Mg-O 和 Mg-OH (图 10f)。吸附磷酸盐后, 结合能向高结合能方向发生偏移 (图 10g), 这是

由于 P 的电负性值 (2.19) 大于 H 的电负性值 (2.1), 引起 Mg-O-P 中 Mg 周围的电子云密度低于 Mg-O-H 中 Mg 周围的电子云密度, 导致结合能增加^[39]。此外, Mg-O 峰百分比从 29.91% 上升到 40.06%, Mg-OH 峰百分比从 70.09% 下降到 59.94%, 表明磷酸根与经过去羟基质子化的金属表面发生配位作用形成了内球表面络合物^[40]。



注: Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐后标记为 Mg/Al-LDHs@BC-P。

Note: Mg/Al-LDHs@BC-P is marked as Mg/Al-LDHs@BC after phosphate adsorption..

图9 BC 和 Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐前后的 FT-IR 光谱
Fig.9 FT-IR spectra of BC and Mg/Al-LDHs@BC before and after phosphate adsorption

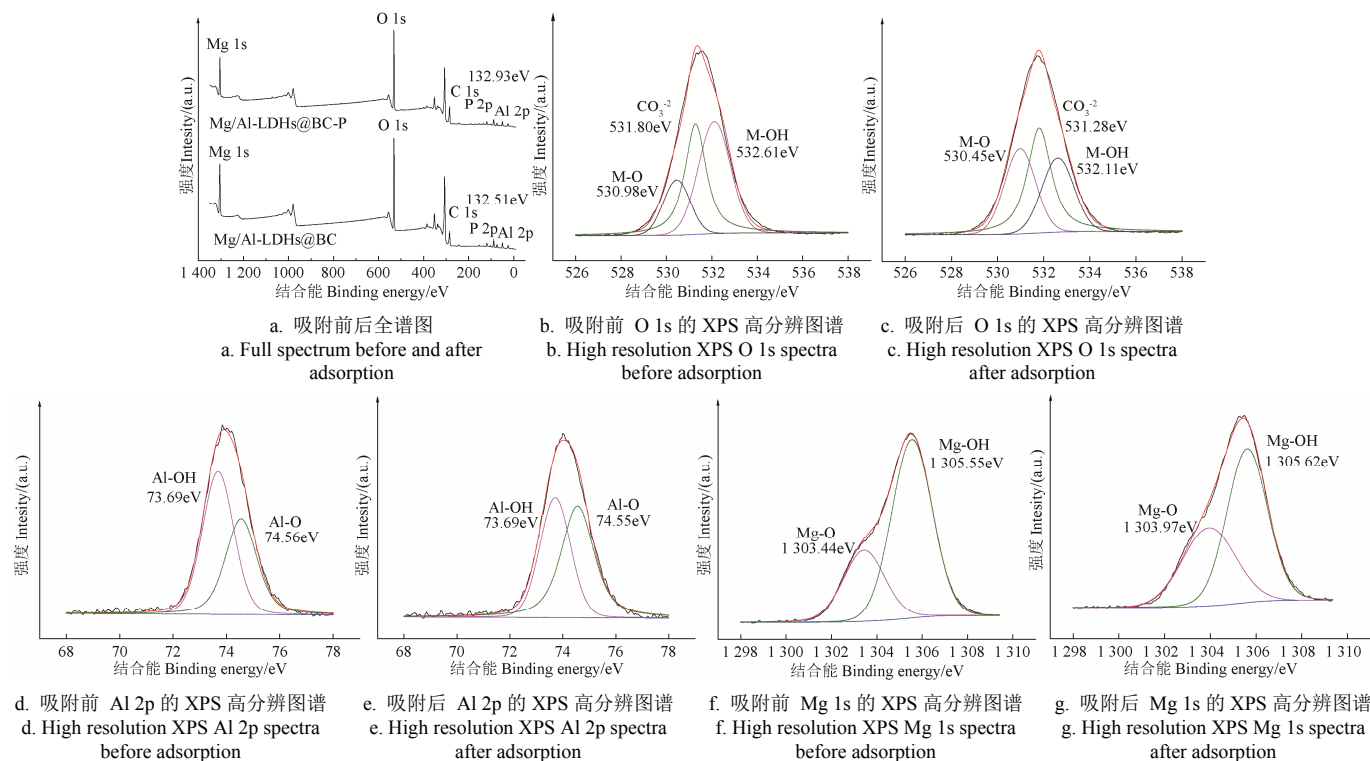


图 10 Mg/Al-LDHs@BC 的 XPS 全谱图及 O 1s、Mg 1s 及 Al 2p 吸附前后分谱图

Fig.10 XPS full spectrum of Mg/Al-LDHs@BC and O 1s, Mg 1s and Al 2p spectra

根据上述结果, 可以推测酸盐的吸附机理。磷酸盐在 Mg/Al-LDHs 生物炭复合材料上的吸附过程是通过磷酸盐与层间 CO_3^{2-} 的交换, 带正电的金属氧化物表面和带负电的磷酸根离子之间的静电吸引以及通过配体交换形成内球表面络合物。

3 结论

1) 镁铝水滑石 (Mg/Al-LDHs) 和生物炭镁铝水滑石复合材料 (Mg/Al-LDHs@BC) 吸附动力学符合准二级动力学模型, 生物炭 (BC) 吸附动力学符合准一级动力学

模型。Mg/Al-LDHs、Mg/Al-LDHs@BC 和 BC 等温吸附过程均更符合 Langmuir 等温吸附模型, Mg/Al-LDHs@BC 最大吸附容量可达 71.37 mg/g。

2) Mg/Al-LDHs@BC 的零点电荷为 5.39, 在酸性条件下有利于吸附磷酸盐, 共存离子对 Mg/Al-LDH@BC 吸附磷酸根干扰程度从大到小为: CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 。

3) 结合吸附性能试验和表征结果分析可知, Mg/Al-LDHs@BC 吸附磷酸盐过程涉及配体交换, 静电吸引及离子交换协同作用。

[参 考 文 献]

- [1] Chen L, Li Y Z, Sun Y B, et al. La(OH)₃ loaded magnetic mesoporous nanospheres with highly efficient phosphate removal properties and superior pH stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 342-348.
- [2] Peng L H, Dai H L, Wu Y F, et al. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes[J]. Chemosphere, 2018, 197: 768-781.
- [3] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Removal and recovery of phosphate from water using sorption[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(8): 847-907.
- [4] Zong E M, Huang G B, Liu X H, et al. A lignin-based nano-adsorbent for superfast and highly selective removal of phosphate[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(21): 9971-9983.
- [5] Zhang Z H, Wang Y, Leslie G L, et al. Effect of ferric and ferrous iron addition on phosphorus removal and fouling in submerged membrane bioreactors[J]. Water Research, 2015, 69(1): 210-222.
- [6] Liu F L, Zuo J N, 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): 1066-1075.
- [7] Luengo C V, Volpe M A, Avena M J. High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2017, 5(5): 4656-4662.
- [8] Mateo W, Lei H W, Villota E, et al. Synthesis and characterization of sulfonated activated carbon as a catalyst for bio-jet fuel production from biomass and waste plastics[J]. Bioresource technology, 2020, 297: 122411.
- [9] Singh B P, Cowie A L, Smernik R J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature[J]. Environmental Science Technology, 2012, 46(21): 11770-11778.
- [10] 谢腾, 王雅君, 丛宏斌, 等. 玉米秸秆炭和典型农业废弃物混合成型与燃烧特性试验[J]. 农业工程学报, 2020, 36(15): 227-234.
Xie Teng, Wang Yajun, Cong Hongbin, et al. Experiment on combustion characteristic and densified biomass pellets from maize stalk char mixing typical agricultural wastes[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(15): 227-234. (in Chinese with English abstract)
- [11] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review[J]. Bioresource Technology, 2014, 160: 191-202.
- [12] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2015, 125: 70-85.
- [13] Zhou J Z, Xu Z P, Qiao S Z, et al. Enhanced removal of triphosphate by MgCaFe-Cl-LDH: Synergism of precipitation with intercalation and surface uptake[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 189(1): 586-594.
- [14] Kim T H, Lundehøj L, Nielsen U G. An investigation of the phosphate removal mechanism by MgFe layered double hydroxides[J]. Applied Clay Science, 2020, 189: 105521.
- [15] Yang K, Yan L G, Yang Y M, et al. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 124: 36-42.
- [16] 符剑刚, 贾阳, 李政, 等. 磁性生物炭负载 Mg-Fe 水滑石的制备及其吸附水中 Cd(II)和 Ni(II)的性能[J]. 化工环保, 2019, 39(5): 574-580.
Fu Jiangang, Jia Yang, Li Zheng, et al. Preparation of Mg-Fe hydrotalcite supported on magnetic biochar and its adsorption capacity to Cd(II) and Ni(II) from water[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(5): 574-580. (in Chinese with English abstract)
- [17] Zhang H Y, Li Q Y, Zhang X, et al. Insight into the mechanism of low molecular weight organic acids-mediated release of phosphorus and potassium from biochars[J]. Science of The Total Environment, 2020, 742: 140416.
- [18] Cheng F L, Guo H Q, Cui J J, et al. Coupling of methanol and ethanol over CuMgAlO_x catalysts: The roles of copper species and alkalinity[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2019, 126(1): 119-136.
- [19] Yang G D, Tang L, Lei X X, et al. Cd(II) removal from aqueous solution by adsorption on α -ketoglutaric acid-modified magnetic chitosan[J]. Applied Surface Science, 2014, 292(15): 710-716.
- [20] Ifthikar J, Wang J, Wang Q L, et al. Highly efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: Sorption mechanisms and bench applications[J]. Bioresource Technology, 2017, 238: 399-406.
- [21] 梁越敢, 方涛, 李伟, 等. 磁性龙虾壳吸附去除水中磷的特性[J]. 中国环境科学, 2019, 39(5): 1928-1933.
Liang Yuegan, Fang Tao, Li Wei, et al. Characteristics of

- phosphorus adsorption by magnetic lobster shell[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(5): 1928-1933. (in Chinese with English abstract)
- [22] Kushwaha S, Soni H, Ageetha V, et al. An insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, 43(5): 443-549.
- [23] 龚新怀, 辛梅华, 李明春, 等. 磁性响应茶渣制备及其对水溶液中亚甲基蓝的吸附[J]. *化工进展*, 2019, 38(2): 409-417.
- Gong Xinhui, Xin Meihua, Li Mingchun, et al. Preparation of magnetically responsive tea waste and its adsorption of methylene blue from aqueous solution[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2019, 38(2): 409-417. (in Chinese with English abstract)
- [24] Bolbol H, Fekri M, Hejazi-Mehrizi M. Layered double hydroxide-loaded biochar as a sorbent for the removal of aquatic phosphorus: Behavior and mechanism insights[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019, 12(16): 503.
- [25] Jung K W, Hwang M J, Jeong T U, et al. A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: Dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 191: 342-345.
- [26] Kong L, Tian Y, Pang Z, et al. Synchronous phosphate and fluoride removal from water by 3D rice-like lanthanum-doped La@MgAl nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 893-902.
- [27] Jung K W, Jeong T U, Hwang M J, et al. Phosphate adsorption ability of biochar/Mg-Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with MgCl_2 as electrolyte[J]. *Bioresource technology*, 2015, 198: 603-610.
- [28] Volkov A G, Paula S, Deamer D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers[J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1997, 42(2): 153-160.
- [29] 刘杰, 朱宗强, 朱义年, 等. 白果壳遗传 Fe/C 复合材料对水中磷的吸附特征[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(7): 1239-1249.
- Liu Jie, Zhu Zongqiang, Zhu Yinian, et al. Adsorption characteristics of phosphate in water by the porous biomorph-genetic composite of Fe/C with ginkgo shell template [J]. *Environmental Science Research*, 2019, 32(7): 1239-1249. (in Chinese with English abstract)
- [30] Yin Q Q, Ren H P, Wang R K, et al. Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631: 895-903.
- [31] Qu J J, Song T, Liang J S, et al. Adsorption of lead (II) from aqueous solution by modified *Auricularia* matrix waste: A fixed-bed column study[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 169: 722-729.
- [32] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215: 209-214.
- [33] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 1042-1047.
- [34] Li R, Wang J J, Zhou B, 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(20): 96-107.
- [35] Li F H, Jin J, Shen Z Y, et al. Removal and recovery of phosphate and fluoride from water with reusable mesoporous $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{mSiO}_2@ \text{mLDH}$ composites as sorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121734.
- [36] He H, Zhang N, Chen N, et al. Efficient phosphate removal from wastewater by MgAl-LDHs modified hydrochar derived from tobacco stalk[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 8: 100348.
- [37] Yang F, Zhang S S, Sun Y Q, et al. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery[J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, 365: 665-673.
- [38] Gao M, Wang W, Yang H B, et al. Efficient removal of fluoride from aqueous solutions using 3D flower-like hierarchical zinc-magnesium-aluminum ternary oxide microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122459.
- [39] Lin J W, He S Q, Wang X X, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by a novel $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$ composite: Adsorption behavior and mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 561: 301-314.
- [40] 李安玉, 李双莉, 余碧戈, 等. 镁浸渍生物炭吸附氨氮和磷: 制备优化和吸附机理[J]. *化工学报*, 2020, 71(4): 1683-1695.
- Li Anyu, Li Shuangli, Yu Bige, et al. Adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus by magnesium impregnated biochar: Preparation optimization and adsorption mechanism[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(4): 1683-1695. (in Chinese with English abstract)

Phosphorus adsorption characteristics and mechanism of biochar loaded Mg/Al-LDHs composites

Cheng Fulong, Nie Fangui, Zhao Changxin, Wu Xiaoqun, Lu Juan, Jiang Demin, Pan Jie^{*}

(Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China)

Abstract: In order to effectively control the eutrophication of water bodies, and further realize the resource utilization of agricultural wastes. Taking the biochar as the carrier of hydrotalcite-like (LDHs), the biochar loaded magnesium-aluminum hydrotalcite composites (Mg/Al-LDHs@BC) were prepared using a co-precipitation approach. An attempt was also made to explore the adsorption characteristics of Mg/Al-LDHs@BC to phosphate in water. The crystal structure, morphology, and the zero charge point of Mg/Al-LDHs@BC were characterized by XRD, SEM, and Zeta potentiometer, respectively. FT-IR and XPS were selected to analyze the surface functional groups and the surface element properties of Mg/Al-LDHs@BC before and after the adsorption of phosphate. An investigation was also made to clarify the adsorption mechanism of phosphate on Mg/Al-LDHs@BC. The intraparticle diffusion model, quasi-first-order kinetic model, and quasi-second-order kinetic model were used to fit the kinetic experimental data. The Freundlich model, the Langmuir model, and Temkin model were selected to analyze the adsorption isotherm process. The results showed that the petal-like Mg/Al-LDHs was successfully loaded on the surface of biochar. The XRD results showed that the layered structure of LDHs on Mg/Al-LDHs@BC composite material was not destroyed after the adsorption of phosphate. The FT-IR results showed that the characteristic peak of phosphate at $1\,060\text{ cm}^{-1}$ appeared after the adsorption of phosphate, indicating that the phosphate has been successfully adsorbed on Mg/Al-LDHs@BC. Furthermore, the phosphate adsorption kinetics of BC followed the quasi-first-order kinetic model, whereas, the phosphate adsorption kinetics of Mg/Al-LDHs and Mg/Al-LDHs@BC were accorded with the quasi-second-order kinetic model. The isotherm adsorption processes of BC, Mg/Al-LDHs, and Mg/Al-LDHs@BC were all suitable to be described by the Langmuir model. The maximum adsorption capacity obtained from the Langmuir equation reached 71.37 mg/g , which was nearly 10 times higher than that of biochar, and was also higher than Mg/Al-LDHs as well. The zero point charge (pH_{pzc}) of Mg/Al-LDHs@BC was 5.39, indicating the positive charge on the surface of the material was beneficial to the adsorption of phosphate, as the pH of phosphate solution was lower than the value of pH_{pzc} . When the pH of phosphate solution was higher than the value of pH_{pzc} , the negative charge on the surface of the material inhibited the adsorption of phosphate. The adsorption capacity of Mg/Al-LDHs@BC for phosphate decreased gradually with the increase of pH. It infers that the phosphate adsorption performance of Mg/Al-LDHs@BC under acidic conditions was better than that under alkaline conditions. Cl^- and NO_3^- had little influence on the adsorption of phosphate on Mg/Al-LDHs@BC, where the adsorption amount only decreased by 3.66 mg/g and 5.93 mg/g , respectively, while, CO_3^{2-} and SO_4^{2-} showed distinct interference on this adsorption process, where the adsorption capacity significantly decreased by 19.64 mg/g and 15.93 mg/g , respectively. The XPS results showed that after the phosphate adsorption of Mg/Al-LDHs@BC, the percentage (the percentage of the area of a single peak to that of all peaks) of CO_3^{2-} peak in O1s spectra decreased from 40.85% to 39.04%, indicating that CO_3^{2-} located in the LDH layers exchanged with phosphate. In addition, the percentages of Mg-OH peak in Mg 1s spectra and Al-OH peak in Al 2p spectra both declined, indicating that the phosphate coordinated with the surface metal atoms by the form of inner-sphere complexes. Combining results of FTIR, XPS, Zeta potential, and pH experiment, it infers that the adsorption mechanism of phosphate on Mg/Al-LDHs@BC involved in the anion exchange, electrostatic attraction, and ligand exchange. The findings can provide a promising theoretical contribution to the utilization of agricultural wastes and the scientific management of water eutrophication

Keywords: composite materials; adsorption; phosphates; biochar; hydrotalcite