



钙改性玉米芯生物炭对水中氮磷吸附特性

常思露¹, 高茜¹, 魏佳宇¹, 刘凤旭¹, 阎波^{1,2,3,✉}, 王文华⁴

1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457; 3. 天津市海洋环境保护与修复技术工程中心, 天津 300381; 4. 中水北方勘测设计研究有限责任公司水生态工程设计院, 天津 300222

摘要 以玉米芯为原材料, 在 500 °C 条件下高温热解制备生物炭, 使用 CaCl₂ 对其进行改性, 通过 SEM、EDS、BET-N₂、FTIR、XPS 等手段对生物炭结构与组成进行了测定。通过吸附实验研究了改性生物炭对水中氮磷的吸附性能和影响因素, 分析探讨其吸附机理, 为生物炭在水处理中的应用提供参考依据。结果表明: CaCl₂ 改性使玉米芯生物炭比表面积提高了 137.57%, 微孔和介孔数增加, 并产生 Ca²⁺、Cl⁻ 离子有效附着。氮磷初始溶液质量浓度、固液比、吸附时间均会对生物炭的吸附性能产生影响。CaCl₂ 改性后的生物炭对氮磷吸附量分别提高了 46.6% 和 78.4%。改性后的生物炭 (Ca-BC) 对水中氮磷的吸附更符合准二级动力学; Ca-BC 对氨氮和磷酸盐的等温吸附更符合 Langmuir 模型, 吸附过程更接近物理吸附为主, 化学吸附为辅的单分子层吸附。Ca-BC 通过范德华力静电相互作用、离子交换和化学沉淀过程去除水中氮磷。

关键词 玉米芯; 生物炭; 氮磷; 吸附

自然环境中氨氮最初主要由雷电产生的硝酸盐和动植物分解产生, 而磷酸盐来自雨水对矿物的溶解和动物的粪便。但随着经济社会发展, 人类活动对生态环境的影响逐步加大, 水环境不断恶化^[1]。农业生产中使用的大量化肥、城市生活中洗涤剂、水产养殖业排放的废水中通常都含有大量氮磷^[2]。过量的氮磷进入水体后, 极易造成水体富营养化, 藻类大量繁殖, 对水体表面形成覆盖, 大大降低水体含氧量和透光率, 造成水质污染^[3]。我国主要河流湖泊水体富营养化问题日益严峻^[4-5]。水体中氮磷的去除一直是解决水体富营养化问题的关键。

生物炭是由有机原料在一定的有限氧气热燃烧下产生的富碳材料^[6]。因其具备较高的阳离子交换能力、比表面积大和结构稳定等优点, 可利用吸附作用去除重金属和有机污染物, 在水处理和土壤防治领域具有很好的应用前景^[7]。生物炭吸附能力与本身的理化性质相关, 而理化性质随制备条件的不同而不同^[8]。由高温直接裂解的生物炭存在着吸附量较低的缺点, 因此需要添加改性剂进行改性提高其吸附量^[9]。常用的改性方法包括使用酸、碱、氧化剂和金属离子等^[10-13], 均可增强生物炭对各类污染物的吸附效果。

玉米芯是一种年产量很大的农业副产物, 在我国其年产量约为 4 000×10⁴ t, 每年都有大量玉米芯被丢弃, 或在田间被焚烧, 既浪费了资源又污染了环境^[14]。玉米芯具有碳含量高、天然纤维结构、产量大等特点^[15], 合理利用将会是良好的绿色环保资源。

本实验对玉米芯材料进行高温煅烧处理得到生物炭, 通过使用 CaCl₂ 溶液作为改性剂对玉米芯生物炭进行改性, 分析其形态和结构变化, 并进一步研究改性玉米芯生物炭对于模拟水体中氨氮和磷酸盐的吸附性能及其吸附机理, 为生物炭处理水环境中氮磷污染物的研究提供相关实验依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

玉米芯 (来源于天津市河北区) 作为烧制生物炭的原材料。磷酸二氢钾 (KH₂PO₄)、氯化铵 (NH₄Cl) 均为

收稿日期: 2023-10-25; 录用日期: 2023-12-28

第一作者: 常思露 (2000—), 硕士研究生, csl180598@163.com; ✉通信作者: 阎波 (1973—), 博士, 副教授, yanbo@tust.edu.cn

优级纯,无水氯化钙(CaCl_2)为分析纯,分别购于天津市光复精细化工研究所,天津市大茂化学试剂厂,天津市风船化学试剂科技有限公司。实验用水均为去离子水。

1.2 生物炭制备和改性

1) 生物炭制备。玉米芯原材料用清水洗干净,干燥后磨碎,记录热解前材料质量,随后放入坩埚中并封盖,然后置于 SX-12-10 箱式电阻炉(北京中山伟业仪器有限公司)内,500 °C 条件下裂解 1.5 h,裂解结束后,待温度降至室温,取出坩埚并除去表面灰分后将生物炭研磨过筛,取 60~100 目生物炭于密封袋内,置于干燥器中保存。

2) 生物炭清洗。未经处理的生物炭在纯水溶液中可释放少量氮磷,且在氮磷溶液中吸附效果较差,因此,对生物炭进行清洗处理。将烧制后的生物炭(BC0)放入足量去离子水中(2 g 炭用 250 mL 水),在室温条件下用去离子水搅拌清洗多次至清洗液透明无色,使用 0.45 μm 滤膜过滤,得到清洗后的生物炭,置于 120 °C 烘箱中干燥 2 h 后,放置于干燥器中保存待用,清洗后生物炭记为 BC。

3) 生物炭改性。采用常温处理法对热解制备的玉米芯生物炭进行改性。配制 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 改性剂溶液,取 0.3 g BC0 放入 20 mL 样品瓶中后,加入 3 mL CaCl_2 溶液,充分摇匀后放入 25 °C 的恒温振荡器中,转速 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h,然后用去离子水反复多次清洗后 0.45 μm 滤膜过滤分离,在 120 °C 烘箱中干燥 2 h 后放置于干燥器中保存待用。改性生物炭用 Ca-BC 表示。

1.3 生物炭形态及结构测定

对改性前后生物炭表面形态进行理化性质分析。采用扫描电子显微镜(JSM-IT300LV,日本)研究样品表面形态,X射线能谱(EDS)对生物炭进行元素分析;全自动比表面积分析仪 BET(Micromeritics ASAP2460,美国)测定样品比表面积与孔隙结构;FT-IR 傅里叶红外光谱仪(IS50,美国)分析生物炭吸附官能团,X射线衍射仪(XRD,Rigaku Ultima IV,日本)对生物炭进行物相分析;X射线光电子能谱仪(XPS,PHI 5000 Versaprobe III,日本)研究其官能团种类与含量。

1.4 吸附实验

1) 不同固液比实验。取不同量的生物炭放入 250 mL 锥形瓶中,设定固液比分别为 0.1、0.5、1、2、5,分别加入 50 mL 质量浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液,混合均匀,然后放入 25 °C 恒温水浴振荡器中以 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h,溶液经 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤出液中剩余 KH_2PO_4 和 NH_4Cl 质量浓度,得出不同固液比下生物炭对氨氮和磷的吸附效果,确定最佳固液比。

2) 吸附动力学实验。将一定量生物炭加入到 50 mL 含 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液中混合均匀,置于 250 mL 锥形瓶内,然后在 25 °C 恒温水浴振荡器中以 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 分别振荡 10、30、75、120、180、240、300、480、720、1 440 min 后取出,经 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤出液中剩余的 KH_2PO_4 和 NH_4Cl 质量浓度,测定不同时间下生物炭对氮磷的吸附量,使用动力学模型进行拟合分析生物炭的吸附动力学特征。

3) 等温吸附实验。设置 NH_4Cl 质量浓度(以 N 计)梯度为:1、2、5、10、20、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;设置 KH_2PO_4 质量浓度(以 P 计)梯度为:0.5、1、2、5、10、20、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其余操作同吸附动力学实验。

4) NH_4^+-N 质量浓度的测定采用纳氏试剂分光光度法,吸收波长为 420 nm; $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 质量浓度的测定采用钼锑抗分光光度法,吸收波长为 700 nm。生物炭对氮磷的吸附效果使用 Q_e 表示,计算公式如式(1)所示,采用准一级动力学模型(式(2))、准二级动力学模型(式(3))、Freundlich 模型(式(4))、Langmuir 模型(式(5))等对实验数据进行拟合。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-tK_1}) \quad (2)$$

$$Q_t = Q_e \left(t + \frac{1}{K_2 Q_e} \right) \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

式中: C_0 为初始氮磷的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时氮磷的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g; Q_e 为吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_t 为反应 t 时间的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为反应时间, min; K_1 为准一级动力学反应速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力学模型的速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$; K_F 为 Freundlich 模型的平衡常数; $\frac{1}{n}$ 为异质性因子; b 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型的平衡常数。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

1) SEM 电镜分析。采用场发射电镜观察 BC0、BC 和 Ca-BC 的微观形态如图 1(a)~(c) 所示。可以看到玉米芯生物炭具有大量蜂窝孔洞结构, 比表面积大, 这是有机物经高温热分解开孔作用形成, 数量庞大。未经清洗的原始生物炭 (BC0) 孔洞结构中可见有大量碎屑杂质颗粒物, 可能是经高温裂解产生的灰分, 而清洗后的生物炭 (BC) 孔洞结构表面明显光滑, 说明生物炭孔洞表面灰分经过清洗后大部分被清除, 孔洞结构明显; Ca-BC 更是在原有基础上出现更为细密的小型孔洞, 生物炭上形成了发达的碳骨架和蜂窝结构等, 使生物炭对水中氮和磷的吸附位点大大增多。

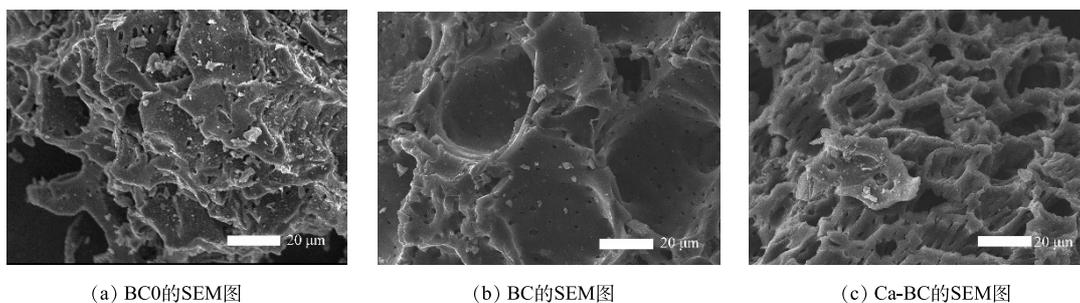


图1 生物炭电镜微观形态图

Fig. 1 Electron microscopic morphology of biochar

2) EDS 分析。X 射线能谱对生物炭的元素分析结果如图 2(a)~(c) 所示, 表 1 为 BC0、BC、Ca-BC 材料元素含量分析。可以看到, C、O 元素是生物炭的主要元素, 同时含有微量的 K 元素。玉米芯生物炭在经过清洗和改性后表面元素含量百分比发生变化, 清洗过程会去除材料表面部分化学物质, C 占比降低, 对材料元素含量产生影响, 而 O、K 元素含量随之相对增加; Ca-BC 材料中出现 Ca、Cl 元素, C、K 元素占比相应下降, 而 Ca、Cl 元素含量百分比为 1:1.63, 换算为摩尔比例为 1:1.84, 接近 1:2, 说明 CaCl_2 改性剂材料成功附着在生物炭上。

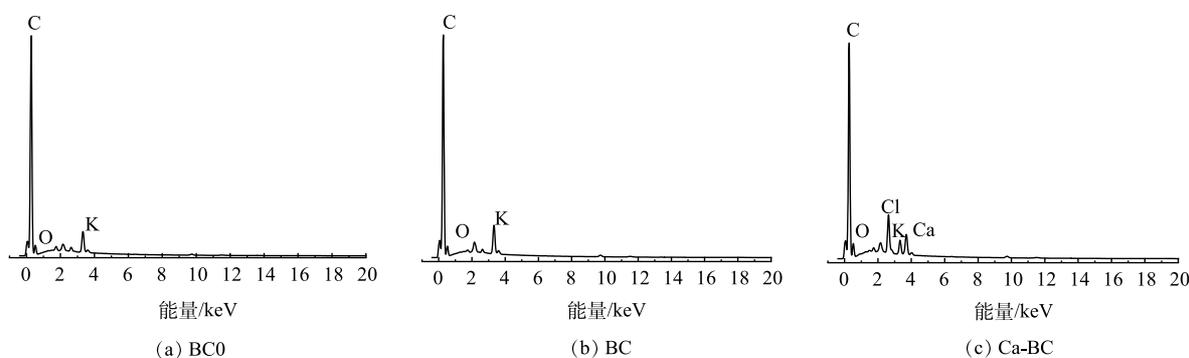


图2 BC0、BC 和 Ca-BC 的能谱分析

Fig. 2 Energy spectra analysis of BC0, BC and Ca-BC

3) 比表面积、孔径、孔容分析。吸附剂的孔隙结构及比表面积极大地影响着吸附剂的吸附性能。观察 BC 和 Ca-BC 的 N_2 吸附-脱附曲线 (图 3) 均符合 IV 型等温线的特征, 说明这 2 种生物炭材料具有狭窄微孔, 2 种生物炭的微孔和介孔结构同时共存^[16-17]。一般孔宽小于 1 nm, 其吸附很快达到饱和, 观察 2 种材料吸脱附曲线符合这一情况。在低 P/P_0 区时, BC 和 Ca-BC 吸附量很高, 表明两类生物炭充满着丰富的微孔结构; 在高 P/P_0 区时, N_2 吸附-脱附曲线没有重合, 说明 MBC 的孔内表面积远大于外表面积, 除微孔外也存在着许多中孔结构。两类生物炭吸附-脱附曲线均出现了明显的回滞环, 说明 2 种生物炭均为介孔材料^[18], 在 $P/P_0 > 0.9$ 时, N_2 吸附-脱附曲线仍在上升, 说明两类生物炭中也存在着有一部分大孔^[19]。

为了进一步明确生物炭孔径大小, 基于 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法与 Horvath-Kawazoe (HK) 微孔分布计算法对生物炭孔径进行检测, 得到 BC 和 Ca-BC 孔径分布图 (图 4 和图 5), 可见 BC 与 Ca-BC 孔径分布类似, 主要集中在 0.8~1.5 nm, 均是介孔材料, 与 N_2 吸附-脱附曲线结果一致。BC 微孔孔径主要集中在 1.1~1.3 nm,

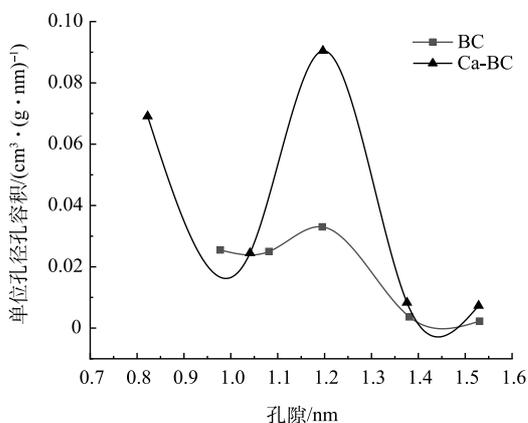


图 4 微孔孔径分布图

Fig. 4 Pore size distribution of micropores

微孔较多, 中孔较少, 随着孔径增大, 孔径分布量先小幅增加后逐渐减少, ; Ca-BC 的中孔孔径主要集中在 0.8~1.2 nm, 0.8 nm 处出现峰值, 随着孔径增大, 孔径分布量在 1.2 nm 处再次出现峰值后逐渐减少。与 BC 相比, Ca-BC 材料的 0.8 nm 孔和 1.2 nm 孔明显增多, 累计孔隙体积成倍增长, 说明 BC 在经过改性后出现了大量微孔结构, $CaCl_2$ 对玉米芯生物炭进行改性可以促进其孔结构的形成与发展。

具有高比表面积和孔隙结构的生物炭材料由于具有明显的孔隙填充作用, 会促进有机质的吸附^[20]。Ca-BC 具有发达的孔隙结构和更大的比表面积, 由表 2 可以看到, 经过改性后, 生物炭比表面积 (S_{BET}) 从 $66.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $157.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 增加了 137.58%。微孔比表面积 (S_{Micro}) 从 $53.58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $124.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。生物炭孔容从 (V_{Total}) $0.040 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增长到 $0.090 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而其中微孔孔容 (V_{Micro}) 从 $0.027 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

表 1 BC0, BC, Ca-BC 元素含量分析

Table 1 Element content analysis of BC0, BC and Ca-BC %

样品	C	O	K	Ca	Cl
BC0	90.14	8.53	1.33	—	—
BC	89.26	9.30	1.44	—	—
Ca-BC	87.19	9.50	0.65	1.01	1.63

注: “—”表示含量为0。

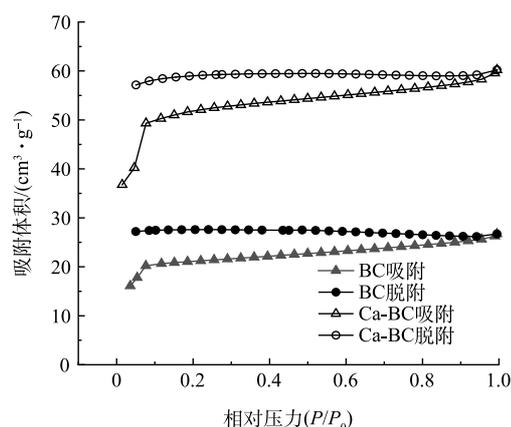


图 3 生物炭 N_2 吸脱附曲线

Fig. 3 N_2 adsorption and desorption curve of biochar

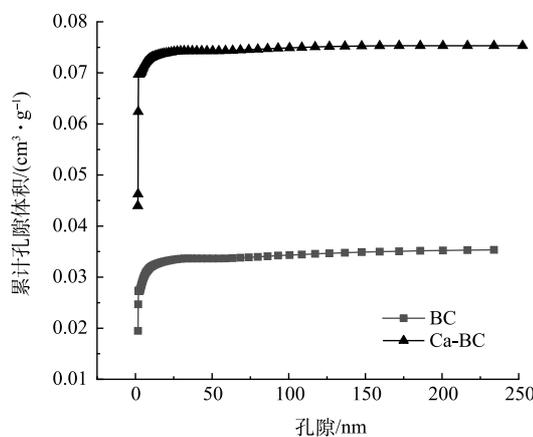


图 5 生物炭微孔、介孔孔径分布图

Fig. 5 Pore size distribution of the micro- and meso-pores in biochar

增长到 $0.065 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Ca-BC 的 S_{BET} , 微孔结构孔容体积等相关数据均大于 BC, 与 N_2 吸附-脱附曲线结果一致, 说明 CaCl_2 溶液对于生物炭的改性通过离子反应、附着等方式, 显著增加了玉米芯生物炭的比表面积和微孔结构。高质量浓度氯化钙本身具有强腐蚀性, 随着与生物炭接触时间的增加, 孔结构也在不断丰富发展, 同时也会导致孔结构坍塌, 形成更多的中孔和大孔^[21], 从 Ca-BC 的结构变化可以看出, CaCl_2 溶液改性处理促进了玉米芯生物炭微孔和介孔结构的发育。

4) FT-IR 傅里叶红外谱图分析。BC0、BC、Ca-BC 以及吸附 24 h 氮磷后的改性炭 Ca-BC1 的傅里叶红外光谱图如图 6 所示。4 种生物炭在 3426 cm^{-1} 都出现了宽大明显峰值, 说明生物炭表面主要以 -NH_4 (氨基) 和 -OH (羟基) 为主, 可以观察到经过清洗后的生物炭对比原始生物炭在该区域峰强度小幅度下降, 而经过改性和吸附氮磷后生物炭该峰的峰强度均明显增强, 说明清洗、改性和长时间氮磷吸附均可导致生物炭表面 -NH_4 (氨基) 和 -OH (羟基) 含量发生变化。所有生物炭均在 2927 cm^{-1} 和 2847 cm^{-1} 处出现吸收峰, 说明生物炭表面存在烷烃的 -CH_2 键, 4 种生物炭该峰峰强度变化不大, 说明生物炭的清洗和改性并未改变其表面的 -CH_2 基团, 氮磷吸附对于生物炭表面的烷烃基团数量有一定增强。

1580 cm^{-1} 为苯 ($\text{C}=\text{C}$) 代表峰, 4 种生物炭在该处峰强度变化较小, Ca-BC 和 Ca-BC1 峰强小幅度增强, 说明改性和氮磷吸附会使生物炭表面苯 $\text{C}=\text{C}$ 基团含量增加。 1693 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 羰基代表峰区间 ($1680\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$), 羰基是典型的含氧基团代表, 与 BC0 和 BC 相比, Ca-BC 和 Ca-BC1 在此处明显出峰, 说明改性和吸附使生物炭表面含氧基团含量增加。 1255 cm^{-1} 处存在的吸收峰表示生物炭可能存在醇, 醚, 酯类的 $\text{C}-\text{O}$ 或 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键伸缩振动, 870 cm^{-1} 附近出现碳酸钙 $\text{C}-\text{O}$ 特征吸收峰^[22], 说明生物炭表面存在少量碳酸钙成分, 802 cm^{-1} 处为芳环上的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰。 745 cm^{-1} 附近出现氯化物特征峰区。改性生物炭此处峰强度小幅度增强, 说明 CaCl_2 改性后生物炭表面出现氯化物附着^[23]。观察改性生物炭在 $500\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱峰可见, 与未改性生物炭相比, 此区间的各类基团物质峰强度均有所增加, 说明 CaCl_2 改性增加了生物炭表面多种有机物质和基团的数量。氮磷吸附后该范围内所有出现的峰峰强度都有小幅降低甚至降低回改性前, 说明氮磷吸附过程可能对生物炭表面的有机物, 各类基团和碳酸钙有一定消耗。

5) XRD 结果分析。图 7 为 BC 和 Ca-BC 的 XRD 谱图。可见, BC 与 Ca-BC 均具有晶体结构, BC 与 Ca-BC 均在 $2\theta=28.22^\circ$ 出现了尖锐衍射峰, 说明 2 种生物炭均具有炭化结晶化合物以及碳酸盐类^[24], Ca-BC 在该处的衍射峰强度比 BC 明显增加, 且出现 CaCl_2 (29.28°) 衍射峰, 碳酸盐聚乙烯醇聚合物 (40.37°) 衍射峰以及碳酸钙类盐 ($45^\circ\sim 50^\circ$) 微小尖锐衍射峰出现, 说明 Ca-BC 相较于 BC, 生物炭表面附着产生碳酸盐和 CaCl_2 晶

表 2 生物炭结构参数

Table 2 Structural parameters of biochar

生物炭	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
BC	66.37	53.59	0.040	0.027
Ca-BC	157.68	124.05	0.090	0.065

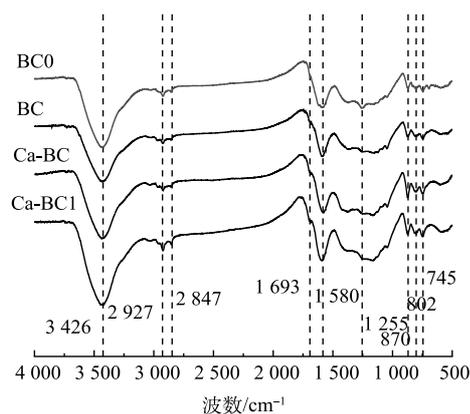


图 6 生物炭傅里叶红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of biochar

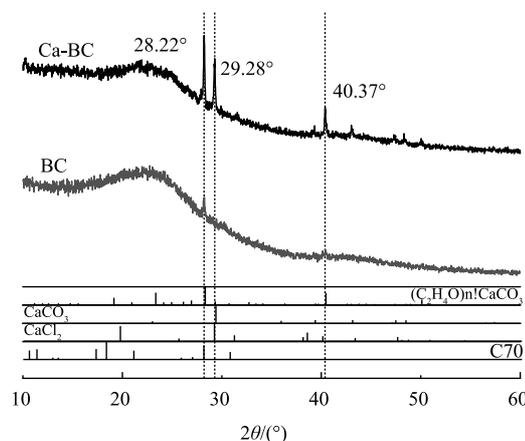


图 7 BC 与 Ca-BC 的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of BC and Ca-BC

体结构,并改变了生物炭表面化合物组分,CaCl₂改性后的生物炭结构表面可能会产生碳酸钙有机聚合物^[25]。进一步说明CaCl₂对玉米芯生物炭改性改变了其表面组分构成并产生了离子附着和化学反应。

6) XPS 结果分析。图8所示为BC与Ca-BC的XPS总谱图。可以看出,改性前的玉米芯生物炭表面主要是C1s和O1s的电子能谱峰,说明C和O是玉米芯的主要组成成分,而CaCl₂改性过后的玉米芯生物炭出现新元素Ca和Cl,表面出现CaCl₂附着,与EDS分析结果一致;O含量增高,说明生物炭经过改性,有利于提高含氧官能团的含量^[26],与傅里叶红外谱图分析中含氧基团羰基含量增加结果相符。

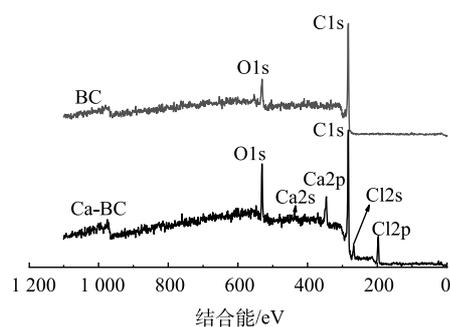


图8 BC与Ca-BC的XPS峰谱图

Fig. 8 XPS peak spectra of BC and Ca-BC

2.2 固液比对生物炭吸附氮磷的影响

在不同固液比下对Ca-BC和BC进行氨氮和磷酸盐吸附实验,吸附效果如图9(a)~(b)所示。对比改性前后生物炭对氮磷的吸附效果可见,随着固液比增大,BC和Ca-BC对氮磷的吸附效果呈现先增强后减弱趋势,且均在0.5固液比条件下达到峰值。在固液比为0.5时,BC对氨氮和磷酸盐的吸附量分别为18.47 mg·g⁻¹和3.25 mg·g⁻¹;而经过CaCl₂改性后,Ca-BC对氨氮和磷酸盐的吸附量分别增加至28.03 mg·g⁻¹和8.96 mg·g⁻¹,说明CaCl₂改性能有效增加玉米芯生物炭对于水中氮磷的吸附效果。

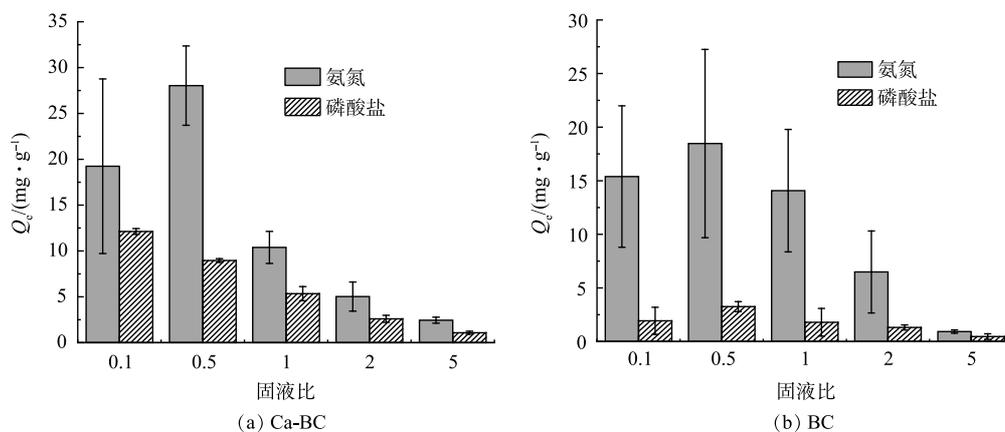


图9 不同固液比下Ca-BC和BC对氨氮和磷酸盐吸附效果

Fig. 9 Adsorption effects of Ca-BC and BC toward ammonia nitrogen and phosphate at different solid-liquid ratios

2.3 改性生物炭吸附氮磷特性分析

1) 改性生物炭吸附氮磷动力学结果分析。分别对BC和Ca-BC 2种生物炭进行了吸附氮磷的动力学实验,并使用准一级和准二级动力学方程进行拟合,吸附动力学拟合曲线见图10(a)~(d),得到的拟合参数见表3。

由图10可见,改性前后的生物炭对氨氮和磷酸盐的吸附量都随着吸附时间的增加而增加,生物炭对于氨氮和磷酸盐的吸附过程分为2个阶段:快速吸附阶段和慢速吸附阶段。观察图10(a)~(b),300 min前,BC对氨氮和磷酸盐的吸附处于快速吸附阶段,300~600 min内,吸附逐渐减缓,进入慢速阶段,在600 min之后趋于稳定,达到吸附平衡。图10(c)~(d)为Ca-BC对于氨氮和磷酸盐的吸附过程,可以看到180 min内,Ca-BC对于氮磷的吸附处于快速吸附阶段,在180~420 min内迅速减缓进入慢速吸附阶段,并在420 min后逐渐趋于稳定达到吸附平衡。结合SEM和孔径孔容分析,改性后的生物炭比表面积增大,蜂窝表面吸附位点增多,Ca-BC对氮磷的吸附能够更快达到吸附稳定,快速吸附阶段耗时更短,平衡吸附量更大。

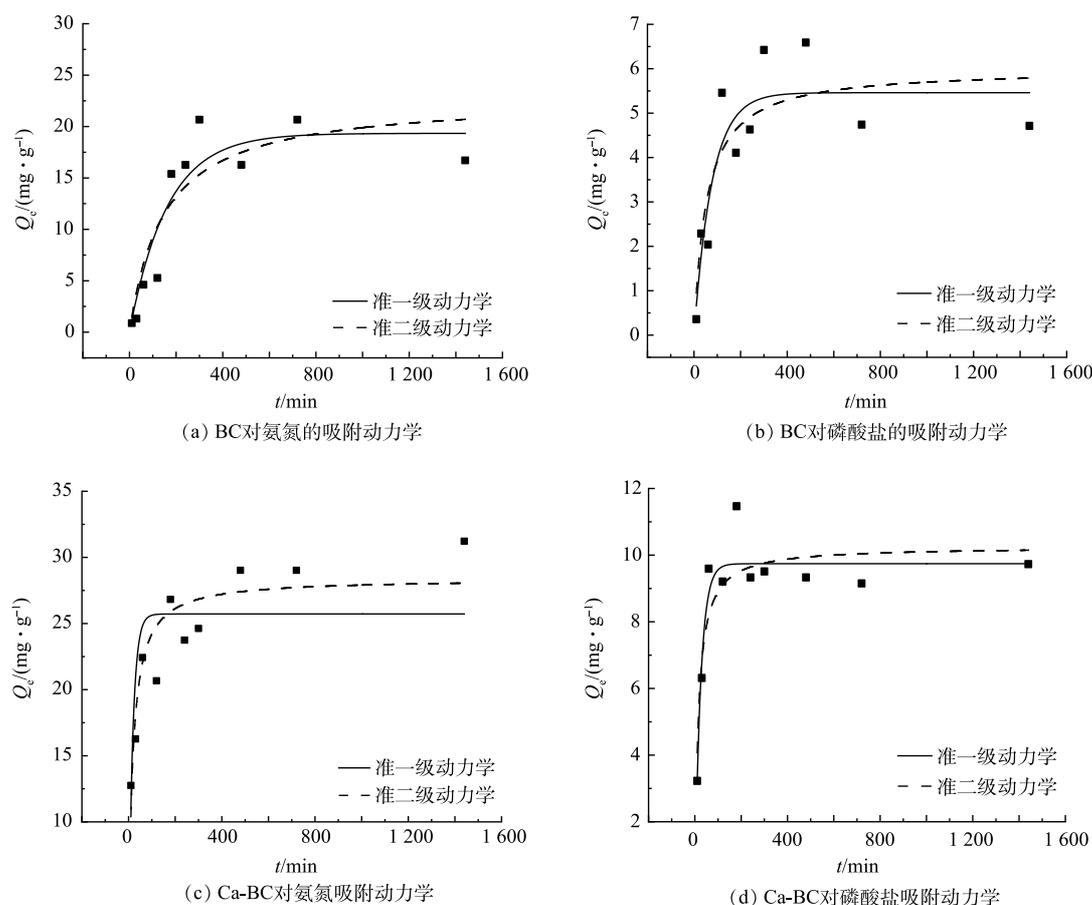


图 10 Ca-BC、BC 对氨氮和磷酸盐的吸附动力学特性

Fig. 10 Adsorption kinetics of Ca-BC and BC to ammonia and phosphate

表 3 BC 和 Ca-BC 吸附动力学特性

Table 3 Adsorption kinetic characteristics of BC and Ca-BC

生物炭类型	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2	R^2
Ca-BC-N	27.49	0.027	0.874	28.456	0.001 9	0.912
Ca-BC-P	10.03	0.030 4	0.864	10.353	0.005 8	0.904
BC-N	19.34	61.6×10^{-4}	0.860	22.80	3.0×10^{-4}	0.826
BC-P	5.46	0.012 9	0.779	6.00	0.003 1	0.727

观察动力学拟合方程计算出的平衡吸附量 Q_e 可以看出, 生物炭在经过改性后对氮磷污染物的吸附量明显增加, 其中氨氮平衡吸附量由改性前的 $19.36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $28.39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 磷酸盐平衡吸附量由 $5.46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $9.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别增加了 46.6% 和 78.4%, 说明生物炭经改性处理后对氮磷污染物的吸附增强效果明显, 且吸附过程更加复杂。对 Ca-BC 和 BC 的吸附数据进行动力学拟合可以看出, BC 对氨氮 (图 10(a)) 和磷酸盐 (图 10(b)) 的吸附能用准一级动力学模型更好的表达, 相关系数分别达到了 0.860 和 0.779, 高于准二级动力学模型的拟合相关系数, 说明 BC 对氨氮和磷酸盐的吸附过程以物理扩散为主, 生物炭表面的范德华力对吸附起关键作用, 吸附行为受离子浓度差影响^[27]。Ca-BC 对氨氮 (图 10(c)) 和磷酸盐 (图 10(d)) 的吸附与准一级动力学和准二级动力学均能较好的拟合, 但准二级动力学拟合相关度更好, 相关系数 R^2 分别达到了 0.912 和 0.904。准二级动力学可以描述孔填充, 共价键形成和离子交换等作用, 表明吸附与物理吸附和化学吸附密切相关^[28], 说明 BC 经 CaCl_2 改性后, 与未改性前的生物炭对氮磷污染物的吸附

机制不同, Ca-BC 与水中氮磷之间的交换或共享电子可能会产生共价键或新化合物^[29]。金属离子和 NH_4^+ 在含氧官能团上的离子交换是金属改性生物炭去除水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的主要机制之一^[30], Ca-BC 的 FT-IR、XPS 和 XRD 谱图均检测到含氧官能团的增加以及 Ca^{2+} 的大量存在, 说明 Ca-BC 对氨氮的化学吸附主要表现为离子交换作用; LIU 等^[31] 研究发现水溶液中的 Ca^{2+} 能与 OH^- 和磷酸盐结合形成羟基磷灰石 (HAP) 沉淀去除磷酸盐, 说明 Ca-BC 去除磷酸盐的化学过程主要为化学沉淀作用。

2) 改性生物炭吸附氮磷等温吸附模型拟合分析。根据等温吸附实验结果, 分别使用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程进行拟合, 等温吸附拟合曲线见图 11(a)~(b), 拟合参数见表 4。如图 11(a)~(b) 所示, 氮磷溶液初始质量浓度是生物炭吸附氮磷的重要影响因素, 氮磷溶液初始质量浓度越高, Ca-BC 对于氮磷的吸附效果越好。Ca-BC 对氮磷的等温吸附拟合结果可见 Freundlich 方程和 Langmuir 方程都有很好的拟合效果, 相关系数 R^2 都达到了 0.9 以上, 相比之下, Langmuir 等温吸附模型拟合效果更佳, 对氨氮和磷酸盐的等温吸附拟合相关系数 R^2 分别达到了 0.999 和 0.971, 说明 Ca-BC 对于水中氨氮和磷酸盐的吸附主要为单分子层吸附, 材料为均质表面, 表面点位均匀分布^[32], 吸附过程以物理吸附为主。根据 Langmuir 等温吸附模型可得到 Ca-BC 对水中氨氮和磷酸盐的最大吸附量分别为 $107.68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $11.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

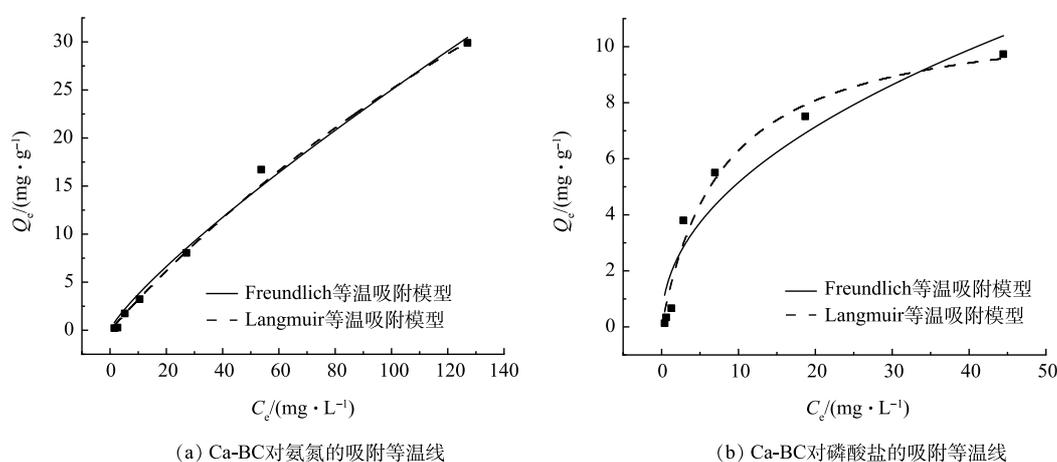


图 11 Ca-BC 对氨氮和磷酸盐等温吸附特性

Fig. 11 Isothermal adsorption characteristics of Ca-BC to ammonia nitrogen and phosphate

表 4 Ca-BC 对氮磷等温吸附特性

Table 4 Isothermal adsorption characteristics of Ca-BC to nitrogen and phosphorus

生物炭类型	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_F	$1/n$	R^2	$b/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2
Ca-BC-N	0.559 8	0.825	0.991	107.68	0.003	0.999
Ca-BC-P	1.745 8	0.47	0.906	11.28	0.126	0.971

2.4 与其他生物炭的吸附效果对比

生物炭原材料不同以及改性剂和改性方法的不同, 对氮磷的吸附能力也会有所不同, 通常可以用最大吸附量来大致评判不同生物炭的吸附性能。如表 5 所示, 同种原材料生物炭, 采用不同的改性剂和改性方法进行改性后, 对氮磷的吸附性能相差较大。以芦苇为原材料, 同样以 MgCl_2 作为改性剂, 共热解改性后对磷酸盐的最大吸附量为 $109.57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[33], 而经浸渍+共热解改性后, 对磷酸盐的最大吸附量可达到 $317.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[34]。使用不同的改性剂对玉米芯进行浸渍改性后, 对氨氮的吸附量有所不同, 本研究和李廷梅等^[35] 采用不同改性方法均对玉米芯进行了改性研究, 结果表明, CaCl_2 和 H_3PO_4 改性玉米芯对氨氮的吸附量分别 $107.68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, CaCl_2 改性更能促进玉米芯对氨氮的吸附。同一种改性剂对不同材料生物炭进行改性后, 对氮磷的吸附性能也均有不同, 如 MgCl_2 改性芦苇^[33]、香蕉秸秆^[36]、玉米芯^[37] 对氨氮和磷酸盐的吸附

表 5 与其他改性生物炭对比
Table 5 Comparison with other modified biochar

污染物	生物炭材料	改性剂	改性方法	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	参考文献
氨氮	芦苇	MgCl ₂	共热解	32.01	[33]
	玉米芯	H ₃ PO ₄	浸渍	3.97	[35]
	香蕉秸秆	MgCl ₂	浸渍+共热解	31.15	[36]
	芦苇	H ₂ SO ₄	浸渍	5.19	[38]
	玉米芯	CaCl ₂	浸渍	107.68	本研究
磷酸盐	芦苇	MgCl ₂	共热解	109.57	[33]
	芦苇	MgCl ₂	浸渍+共热解	317.09	[34]
	玉米芯	MgCl ₂	浸渍+共热解	56.54	[37]
	玉米秸秆	CaCl ₂	浸渍+共热解	33.94	[39]
	玉米芯	CaCl ₂	浸渍	12.18	本研究

量各有差异。除去改性方法, 改性剂、原材料、改性剂质量浓度、共热解改性温度等也均会对生物炭的吸附性能产生影响, 所以实际不同改性生物炭的吸附性能差异均不能绝对而言。

本研究采用的 CaCl₂ 浸渍法改性玉米芯, 相较共热解法操作简单, 且处理后的生物炭比其他浸渍生物炭甚至是其他改性方法的生物炭, 对氨氮的吸附效果更好, Q_e 达到了 $107.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 但对于磷酸盐的吸很低, 仍待优化, 说明使用 CaCl₂ 改性玉米芯对氨氮的吸附优化更为突出。Ca²⁺ 离子为生物所需微量元素, 少量浸出甚至能提高植物的生长, 如增加茎和根的长度, 促进新陈代谢^[40], Cl⁻ 为环境水体中常见元素, 不会造成污染, 环境风险很小。

对于实际水体, 多种离子之间的竞争吸附也会影响吸附效果。周成赞等^[41] 研究了实际水体中共存阴离子对 Ce-BDC-400(A) 吸附氟过程的影响, 发现 CO₃²⁻ 会对生物炭吸附有一定的抑制作用, Ca-BC 在实际水体中的应用有待进一步深入研究。

3 结论

1) CaCl₂ 改性可以改善玉米芯生物炭孔隙结构并产生有效离子附着, CaCl₂ 在生物炭表面产生附着且发生化学变化, 可以检测到 CaCO₃ 类物质。清洗、改性和吸附并没有在材料表面产生新的官能团, 只是导致材料表面原有官能团的含量发生变化。

2) 随着吸附时间和氮磷溶液质量浓度的增加, 生物炭对氮磷的吸附效果明显增强; 在固液比为 0.5 时 BC 对氮磷的吸附效果最好, 经过改性后, 生物炭对于氮磷的吸附效果明显增强, 氨氮平衡吸附量由改性前的 $19.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $28.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 磷酸盐平衡吸附量由 $5.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $9.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别增加了 46.6% 和 78.4%。

3) BC 对水中氮磷吸附特征更符合准一级动力学, 吸附过程主要为范德华力主导的物理吸附; Ca-BC 吸附特征更符合准二级动力学, 使生物炭对氮磷的吸附过程变得更为复杂, 同时存在物理吸附和化学吸附, 除物理吸附外, 离子交换是去除水中 NH₄⁺-N 的主要化学吸附机制之一, 而离子交换游离出来的 Ca²⁺ 能够与磷酸盐结合产生化学沉淀去除磷酸盐。Ca-BC 对氨氮和磷酸盐的等温吸附平衡规律更符合 Langmuir 等温吸附模型, 吸附过程更接近单分子层吸附, 说明 Ca-BC 对氮磷的吸附以物理吸附为主, 化学吸附为辅。

参考文献

- [1] 孔维芳. 富营养化水体生态修复中水生植物的应用研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(7): 59-60.
- [2] 文秋红, 李丹凤, 田望舒, 等. 地表水的氮磷污染及其检测方法研究[J]. 绿色科技, 2015(6): 255-257.
- [3] 王书锦, 刘云, 张超, 等. 洱海流域入湖河口湿地沉积物氮、磷、有机质分布及污染风险评价[J]. 湖泊科学, 2017, 29(1): 69-77.
- [4] QI F J, CHEN L, MA J R. Current situation and prospect of reclaimed water reuse[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 2301: 295-298.
- [5] KUMAR S, JHA P, BAIER K, et al. Pollution of Ganga River due to urbanization of Varanasi: Adverse conditions faced by the slum population[J].

- [Environment and Urbanization Asia](#), 2012, 3(2): 343-352.
- [6] SEPEHRI A, SARRAFZADEH M. Effect of nitrifiers community on fouling mitigation and nitrification efficiency in a membrane bioreactor[J]. [Chemical Engineering and Processing - Process Intensification](#), 2018, 128: 10-18.
- [7] 孙耀胜, 么强, 刘竞依, 等. 生物炭材料在水体有机污染治理中的研究进展[J]. [环境科学与技术](#), 2021, 44(01): 170-180.
- [8] AHMAD M, LEE S S, DOU X, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water[J]. [Bioresource Technology](#), 2012, 118: 536-544.
- [9] CHA S J, PARK H S, JUNG S, et al. Production and utilization of biochar: A review[J]. [Journal of Industrial and Engineering Chemistry](#), 2016, 40: 1-15.
- [10] 林冰峰, 陈志豪, 杨芳俐, 等. 锰铁氧化物改性生物炭对四环素的吸附性能研究[J]. [农业环境科学学报](#), 2023, 42(7): 1585-1596.
- [11] 梁欣冉, 郭光光, 甄静, 等. 铁改性生物炭的制备及水体修复应用综述[J]. [河南科学](#), 2023, 41(1): 55-63.
- [12] 张田田, 杨英, 李卫华, 等. 碱性生物炭对四环素的吸附研究[J]. [宜春学院学报](#), 2022, 44(12): 6-12.
- [13] 江汝清, 余广炜, 王玉, 等. 酸改性猪粪生物炭的制备及其对直接红 23 染料的吸附性能[J]. [化工进展](#), 2022, 41(12): 6489-6499.
- [14] 张茂林, 李颂川, 沈晓武, 等. 玉米芯糖化水解及发酵法生物产氢[J]. [化工学报](#), 2009, 60(2): 465-470.
- [15] YUAN Q, LI X, YI C, et al. Efficient toluene adsorption/desorption on biochar derived from in situ acid-treated sugarcane bagasse[J]. [Environmental Science and Pollution Research International](#), 2021, 28(44): 62616-62627.
- [16] 杨奇亮, 吴云霄. 改性多孔生物炭的制备及其对水中四环素的吸附性能研究[J]. [环境科学学报](#), 2019, 39(12): 3973-3984.
- [17] 郭明帅, 王菲, 张学良, 等. 改性生物炭活化过硫酸盐对水中苯和氯苯的去除机制[J]. [中国环境科学](#), 2020, 40(12): 5280-5289.
- [18] 张智霖, 丁磊, 周强, 等. 响应曲面法优化木薯酒精污泥基活性炭制备及对没食子酸的吸附性能[J]. [过程工程学报](#), 2021, 21(7): 794-806.
- [19] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 磁性生物炭对水体中对硝基苯酚的吸附特性[J]. [中国环境科学](#), 2019, 39(1): 170-178.
- [20] ZHU X, LIU Y, ZHOU C, et al. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline[J]. [Carbon](#), 2014, 77: 627-636.
- [21] LI Q, MU J, ZHOU J, et al. Avoiding the use of corrosive activator to produce nitrogen-doped hierarchical porous carbon materials for high-performance supercapacitor electrode[J]. [Journal of Electroanalytical Chemistry](#), 2019, 832: 284-292.
- [22] 唐艳军, 李友明, 宋晶, 等. 纳米/微米碳酸钙的结构表征和热分解行为[J]. [物理化学学报](#), 2007(5): 717-722.
- [23] 段漓童, 刘正猛. 红外光谱图的分区[J]. [华北煤炭医学院学报](#), 2006(3): 336-337.
- [24] 王亮, 田伟君, 乔凯丽, 等. 改性大豆秸秆生物炭对咪唑乙烟酸的吸附[J]. [中国环境科学](#), 2020, 40(10): 4488-4495.
- [25] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的 XRD 光谱分析[J]. [光谱学与光谱分析](#), 2016, 36(10): 3355-3359.
- [26] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. [环境科学](#), 2019, 40(6): 2783-2792.
- [27] 余剑, 丁恒, 张智霖, 等. 改性菱角壳生物炭吸附水中土霉素性能与机理[J]. [中国环境科学](#), 2021, 41(12): 5688-5700.
- [28] 王菁姣. 生物炭对重金属的吸附作用及腐殖酸的影响[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- [29] DENG W D, ZHANG D Q, ZHENG X X, et al. Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble waste, calcium-rich sepiolite and bagasse[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2021, 288: 125638.
- [30] YIN Q, LIU M, REN H. Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water[J]. [Journal of Environmental Management](#), 2019, 249(C): 109410.
- [31] LIU X, SHEN F, QI X. Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw [J]. [Science of the Total Environment](#), 2019, 666 694-702.
- [32] 赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 等. 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附[J]. [农业环境科学学报](#), 2021, 40(1): 194-201.
- [33] GONG Y P, NI Z Y, XIONG Z Z, et al. Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation. [J]. [Environmental science and pollution research international](#), 2017, 24(9): 8326-8335.
- [34] 丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 等. 镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复[J]. [环境科学](#), 2020, 41(4): 1692-1699.
- [35] 李廷梅, 于鲁冀, 叶露阳, 等. 改性玉米芯表面特征及其对氨氮的吸附作用研究[J]. [环境工程](#), 2018, 36(1): 42-46.
- [36] JIANG Y, LI A, DENG H, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks[J]. [Bioresource Technology](#), 2019, 276: 183-189.
- [37] 邓玉, 刘斌, 晏琪涵, 等. 一步法制备 Mg 改性玉米芯生物炭吸附磷酸盐研究[J]. [水处理技术](#), 2021, 47(4): 35-39.
- [38] 宋格. 芦苇生物炭吸附水中氨氮的作用及机理[D]. 杭州: 中国计量大学, 2020.
- [39] 戴田池. 改性秸秆生物炭吸附水中磷酸盐和四环素效能及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [40] 范沾涛, 刘寒, 黄媛, 等. 钙离子对药用植物生长和次生代谢产物积累作用的研究进展[J]. [中国现代中药](#), 2023, 25(8): 1789-1798.
- [41] 周成赞, 唐小峰, 渠晓琳, 等. Ce-BDC 衍生碳的除氟性能与机理[J]. [环境工程学报](#), 2023, 17(10): 1-10.

(责任编辑: 曲娜)

Adsorption characteristics of calcium-modified corncob biochar for nitrogen and phosphorus in water

CHANG Silu¹, GAO Xi¹, WEI Jiayu¹, LIU Fengxu¹, YAN Bo^{1,2,3,*}, WANG Wenhua⁴

1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin 300457, China; 3. Tianjin Marine Environmental Protection and Restoration Technology Engineering Center, Tianjin 300381, China; 4. Water Ecological Engineering Design Institute, North China Water Survey, Design and Research Co. Ltd., Tianjin 300222, China

*Corresponding author, E-mail: yanbo@tust.edu.cn

Abstract Biochar was prepared by pyrolysis of corn cob at 500 °C. The biochar was modified by CaCl₂. The structure and composition of biochar were determined by SEM、EDS、BET-N₂、FTIR and XPS. The adsorption properties and influencing factors of modified biochar toward nitrogen and phosphorus in water were studied through the adsorption experiments, and the adsorption mechanism was analyzed, which will provide a reference for the application of biochar in water treatment. The results showed that the specific surface area of corncob biochar increased by 137.57%, the number of micro- and meso-pores increased, and Ca²⁺ and Cl⁻ ions were effectively attached. All the initial solution concentration of nitrogen and phosphorus, the ratio of solid to liquid and the adsorption time affected the adsorption performance of biochar. The adsorption capacities of nitrogen and phosphorus of biochar modified by CaCl₂ increased by 46.6% and 78.4%, respectively. The adsorption kinetic behaviors of nitrogen and phosphorus in water by modified biochar (Ca-BC) were consistent with the quasi-second-order kinetic model. The adsorption isotherms of ammonia nitrogen and phosphate by Ca-BC could be consistent with the Langmuir model, and the adsorption processes were close to the single molecular layer adsorption with physical adsorption as the main one and chemical adsorption as the auxiliary one. Ca-BC removed nitrogen and phosphorus from water through van der Waals electrostatic interaction, ion exchange and chemical precipitation processes.

Keywords corn cob; biochar; nitrogen and phosphorus; adsorption