

水葫芦生物炭对水体中磷的吸附条件优化及性能研究

俞志涛¹, 徐俊焯¹, 陈雪松^{2*}

¹浙江树人大学家扬书院, 浙江 杭州

²浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州

Email: *183591749@qq.com

收稿日期: 2020年12月11日; 录用日期: 2021年1月5日; 发布日期: 2021年1月11日

摘要

采用生物炭来吸附水体中磷污染是目前环境领域的研究热点。水葫芦在富营养化水体中生长旺盛, 且数量巨大, 可作为原料来制备生物炭, 其对磷的去除研究比较少见。本文采用水葫芦, 在400℃温度下热解制备生物炭。研究生物炭在不同磷溶液初始浓度、初始pH值与平衡时间下对磷的吸附性能。实验结果表明: 水葫芦生物炭对磷的吸附量随着含磷溶液浓度增加呈现增强的趋势, 在浓度为200 mg/L时磷吸附容量趋于平稳。随pH值升高, 生物炭对磷的吸附量增加迅速, 在pH值为6时达到对磷的吸附峰值, 吸附量达到1536 mg/kg。水葫芦生物炭对磷的吸附过程中, 开始吸附时, 随着时间的增加吸附量上升迅速, 65 min后上升趋于平稳, 在120 min内基本达到吸附平衡。水葫芦生物炭对磷具有较强的吸附性能, 是一种很有潜力的吸附剂。

关键词

水葫芦, 生物炭, 磷, 吸附

Optimization of Adsorption Conditions and Properties of Biomass Carbon of *Eihhornia crassipes* to Phosphorus

Zhitao Yu¹, Junye Xu¹, Xuesong Chen^{2*}

¹Jiayang College, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

²College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

Email: *183591749@qq.com

Received: Dec. 11th, 2020; accepted: Jan. 5th, 2021; published: Jan. 11th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 俞志涛, 徐俊焯, 陈雪松. 水葫芦生物炭对水体中磷的吸附条件优化及性能研究[J]. 水污染及处理, 2021, 9(1): 29-35. DOI: 10.12677/wpt.2021.91004

Abstract

The application of biochar to adsorb phosphorus pollution in water is a hot topic in the field of environmental research. *Eihhornia crassipes* can be used as raw material to prepare biochar and its removal of phosphorus is relatively rare. Biochar was prepared by *Eihhornia crassipes* pyrolysis at 400°C in this paper. The adsorption properties of biochar to phosphorus under different initial concentration, initial pH and equilibrium time of phosphorus solution were studied. The experimental results showed that the phosphorus adsorption capacity of *Eihhornia crassipes* biochar increased with the increase of the concentration of phosphorus containing solution, and the phosphorus adsorption capacity tended to be stable when the concentration was 200 mg/L. With the increase of pH, the adsorption capacity of biochar to phosphorus increased rapidly, and reached the peak value of phosphorus adsorption at pH 6, with the adsorption capacity reaching 1536 mg/kg. In the process of phosphorus adsorption by *Eihhornia crassipes* biochar, the amount of phosphorus adsorption increases rapidly with the increase of time, and tends to be stable after 65 min, and basically reaches the adsorption equilibrium within 120 min. *Eihhornia crassipes* biochar has strong adsorption property to phosphorus and is a potential adsorbent.

Keywords

Eichhornia crassipes, Biochar, Phosphorus, Adsorption

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 研究背景

氮、磷是引起水体富营养化的重要因素之一，水体富营养化不但影响了人们的正常生活，同时对社会经济的发展带来严重的影响[1] [2]，处理水体富营养化的关键在于控制磷的含量[3] [4]。因此，降低水体中磷的含量来减轻其对水体环境、经济的影响，开展有效的处理含磷废水的技术和手段研究是非常迫切的。目前常用的除磷技术主要是化学沉淀法和吸附法[5] [6]。化学沉淀法，成本高，并且产生二次污染[5]。吸附法除磷由于成本低，选择性好，操作简便、安全等多种优点日益受到关注和重视[6]。各种材料先后被研究者用作水中磷的吸附剂，其中生物炭是目前非常热门的一种有效处理磷的吸附材料[7] [8] [9]。但是不同的生物炭对磷的吸附效果不同，因此筛选制备低成本、高效、环境友好的吸附剂对废水处理有着现实意义。

生物炭是利用生物质在无氧或限氧条件下热解制备的富炭材料，有较为发达的孔隙结构，吸附能力强，在环境领域已受到广泛关注[10]。生物炭的吸附能力与制备原料和制备条件密切相关，生物炭的制备原料来源广泛[11] [12] [13]。

水葫芦(*Eichhornia crassipes*)又名凤眼莲，是外来物种入侵我国最严重的植物之一，属于多年生水生浮游植物，在我国非常常见。尤其是南方很多水域数量巨大，在富营养化水体生长旺盛，将水面可完全覆盖率，降低水中的溶解氧，致使水生动物死亡，并堵塞河，对水产养殖、航道运输、水生生物多样性和水体质量产生了极为严重的破坏[14] [15]。如何对水葫芦有效控制和管理，实现其资源化利用是亟待解决的问题。

目前有研究者利用沸石[16]、落叶、小麦秸秆[17] [18]等材料制备成生物炭并研究了其对磷的吸附能力,但是利用水葫芦制备成生物炭来吸附水中磷的相关研究并不多。水葫芦中含有大量的优质多孔纤维,将其制成生物炭用于处理含磷废水,既可以解决水葫芦的生态危害,也可以治理水体富营养化的问题。

本文以水生植物水葫芦烧制成的生物炭用作水中磷的吸附剂,研究水葫芦生物炭对废水中磷吸附性能的影响因素,在单一因素试验基础上进行优化试验,找出最佳吸附工艺条件,以期对水体中磷的处理和水葫芦的无害化治理提供科学依据。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

仪器: TS-100B 台式恒温振荡器(常州光启实验仪器有限公司)、JJ-1 增力电动搅拌器(常州金坛宏华仪器厂)、马弗炉(余姚市长江温度仪表厂)、DHG-9070A 电热鼓风干燥箱、TGL-16 高速离心机、UV-2600 紫外可见光光度计(日本津岛)、雷磁 pH-3E 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)、梅特勒电子天平 AL204。

试剂: 磷酸二氢钾(化学纯)、抗坏血酸(分析纯)、乙二胺四乙酸二钠(分析纯)、甲酸(分析纯)、钼酸铵(分析纯)、酒石酸锑钾(分析纯)、浓硫酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)。

2.2. 试验材料与制备方法

生物炭制备: 试验所需植物为水葫芦采自杭州某河道,选取植物长势良好,植株体积大小相似。用自来水清洗掉水葫芦携带的泥沙和表面其他附着物,保留茎叶主体部分。在 80℃ 下烘箱中烘干至恒重,再粉碎过 20 目筛,然后将粉碎的水葫芦装入陶瓷坩埚中,压实盖盖子,放入马弗炉里恒温(400℃)热解 1 h,冷却至室温,装袋密封干燥保存备用,即制得水葫芦生物炭[15]。

实验用含磷废水由 KH_2PO_4 溶液配置模拟,准确称取于 110℃ 干燥 2 h 的 KH_2PO_4 ,配制浓度为 250 mg/L 的含磷模拟废水。

2.3. 分析方法

溶液中磷酸盐浓度采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89),设置波长为 710 nm,以水做参比,测定吸光度,每个样品吸光度重复测试 3 次,最终取平均值,使用紫外可见光光度计测定模拟废水中磷的浓度。

水葫芦生物炭对磷吸附量的计算公式为:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

其中, C_0 为溶液中磷的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为溶液中反应结束时磷浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为处理废水的体积, L; W 为生物炭投加量 g; q 为生物炭吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.4. 吸附实验

吸附实验采用静态实验,以单因素作为变量,对不同初始 pH 值、磷浓度和反应时间对水葫芦生物炭吸附磷效果的影响进行研究。

2.4.1. 生物炭对磷的等温吸附特性

精准称取 0.5 g 水葫芦生物炭投加于含 100 mL,浓度梯度为 0、5、10、20、25、50、100、150、200、250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液模拟废水的 250 mL 三角瓶中, pH 调节到 6, 25℃ 下恒温以 200 r·min 的转速连续振荡 120 min 后,经 0.45 μm 滤膜过滤后测定滤液中离心取上清液测定磷的浓度,设 3 次重复,结果取平均值。

2.4.2. pH 对水葫芦生物炭吸附磷的影响

用一定浓度的 NaOH 和 H₂SO₄ 将模拟含磷废水 pH 分别调至 2、4、6、7、8、10、12。在 250 mL 三角瓶中投加初始浓度为 100 mg/L、体积为 100 mL 的含磷废水和水葫芦生物炭 0.5 g，25℃ 下恒温振荡 120 min，经 0.45 μm 滤膜过滤后测定滤液中离心取上清液测定磷的浓度，设 3 次重复，结果取平均值。

2.4.3. 吸附时间对磷吸附效果的影响

250 mL 三角烧瓶中加入 100 mL 初始浓度为 100 mg/L 的含磷废水和 0.5 g 水葫芦生物炭，pH 调至 6。设置反应时间为：30、60、90、120、150、180 和 210 min。25℃ 下恒温以 200 r·min 的转速连续振荡，经 0.45 μm 滤膜过滤后测定滤液中离心取上清液测定磷的浓度，设 3 次重复，结果取平均值。

3. 结果与讨论

3.1. 水葫芦生物炭对不同浓度磷的等温吸附能力研究

以水葫芦生物炭在不同浓度梯度吸附过程中磷的平衡浓度为横坐标，磷的吸附容量为纵坐标，得到生物炭对磷的吸附等温曲线见图 1。

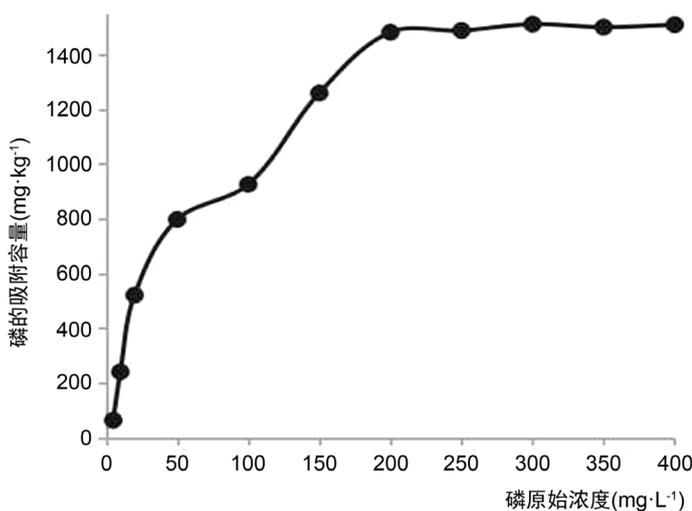


Figure 1. Phosphorus adsorption effect of *Eichhornia crassipes*

图 1. 水葫芦活性炭对磷吸附性能影响研究

从图中可以看出：水葫芦生物炭对磷的吸附量随着含磷溶液浓度增加呈现增强的趋势。当含磷废水的浓度在 60~80 mg/L，水葫芦生物炭对磷的吸附量增加缓慢，这一现象的主要原因可能是低浓度的含磷溶液与生物炭混合后，混合液中存在的杂质对生物炭的吸附有一定的影响。当含磷废水的浓度大于 80 mg/L 以后，生物炭对磷的吸附容量增大加速，并在浓度为 200 mg/L 时磷吸附容量趋于平稳。说明水葫芦生物炭对高浓度含磷废水的处理具有一定的优势，这个结论和一些研究者的结论相似[19]。含磷废水浓度的增加对吸附剂表面的吸附位点有促进作用，使其价值最大发挥，不过随着吸附的推进，吸附达到极限，所有的结合位点全部被消耗，其吸附容量达到最大，磷浓度不再起正向影响作用[20]。

3.2. 吸附等温线研究

吸附等温线是用来描述吸附平衡时溶液浓度与吸附量关系的曲线，本实验采用 Langmuir 吸附等温线模型来描述水葫芦生物炭吸附性能[21]。

$$\frac{c_e}{q} = \frac{1}{Q_{\max} K} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (2)$$

其中, C_e 为平衡溶液中磷的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q : 为生物炭的磷吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); K 为表面吸附系数($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); Q_{\max} 为生物炭的磷最大吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

表 1 为水葫芦生物炭采用 Langmuir 方程来拟合吸附等温线。可以看出磷吸附参数与图 1 中表达结果非常吻合, 回归方程系数 R 为 0.9525, 达到极其显著水平。因此 Langmuir 方程适合水葫芦生物炭对磷的拟合等温线。

Table 1. Phosphorus adsorption isotherm parameters of water hyacinth biochar fitted by Langmuir equation

表 1. Langmuir 方程拟合的水葫芦生物炭的磷吸附等温参数

生物炭	Langmuir 吸附等温线	最大吸附量 q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回归系数(R^2)
水葫芦	$C_e/q = 0.000344C_e + 0.256413$	1880.2	0.9546

3.3. 不同初始 pH 对水葫芦生物炭除磷性能的影响

有研究者认为不同的初始 pH 对生物炭吸附能力的影响, 是由于溶液不同 pH 值会影响磷的存在形式, 同时也会影响生物炭表面的电荷分布[22]。

图 2 是不同初始 pH 值对水葫芦生物炭吸附含磷模拟废水效果的影响。从图可以看出, 随 pH 值升高, 生物炭对磷的吸附量增加迅速, 在 pH 值为 6 时达到对磷的吸附峰值, 吸附量达到 1536 mg/kg 。随后当 pH 不断增加到 8 时, 吸附容量开始呈现出明显下降的趋势。这一结果表明 pH 过低过高的酸碱条件对生物炭的吸附是不利的, HAN 等在水稻秸秆生物炭对镉吸附研究中的结论相一致[22]。较低的 pH 值可能会破坏生物炭与吸附质之间的键能, 有学者认为当 pH 值过低时磷以分子形式存在[22], 不易被吸附, pH 较低的条件, 生物炭表面官能团的质子化作用明显。pH 较高时, 生物炭表面负电荷增多, 静电排斥作用加强, 导致吸附量降低[23]。

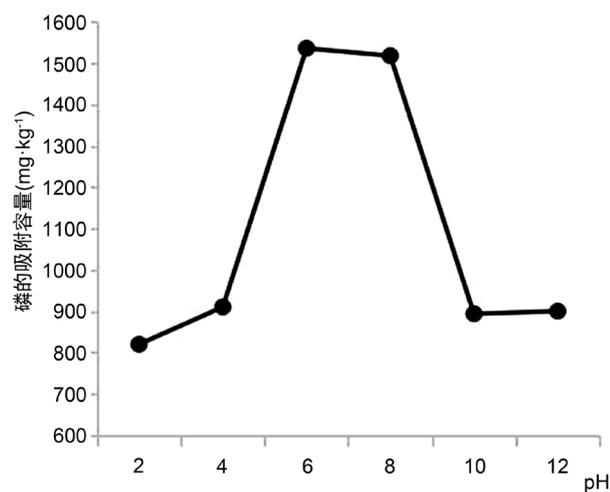


Figure 2. Effect of initial pH on adsorption of phosphorus

图 2. 不同 pH 对磷的吸附影响

3.4. 不同吸附时间对磷吸附性能的影响

吸附平衡时间对生物炭吸附性能的影响非常重要。好的吸附效果, 必须要确定最适宜的吸附时间。

从图3可以看出,水葫芦生物炭对磷的吸附过程中,开始吸附时,随着时间的增加到30 min时吸附量上升迅速到1798.46 mg/kg,之后开始下降,然后逐渐上升,到达65 min后上升趋于平稳,在120 min内基本达到吸附平衡。此时水葫芦生物炭最大吸附容量为1672.25 mg/kg。这是由于刚开始吸附时,生物炭的结合点位比较多,还没有被杂质布满。同时含磷溶液离子浓度大,吸附动力梯度加大,因此吸附速率比较快。在2 h之后,吸附容量上升趋于平缓,接近水平。随着生物炭对磷的吸附不断增加,水中磷含量大幅减少,吸附能力也一起降低,吸附速率出现迅速下降,因而逐渐达到吸附平衡。但30 min时吸附量上升到最大值的现象没有更多解释。

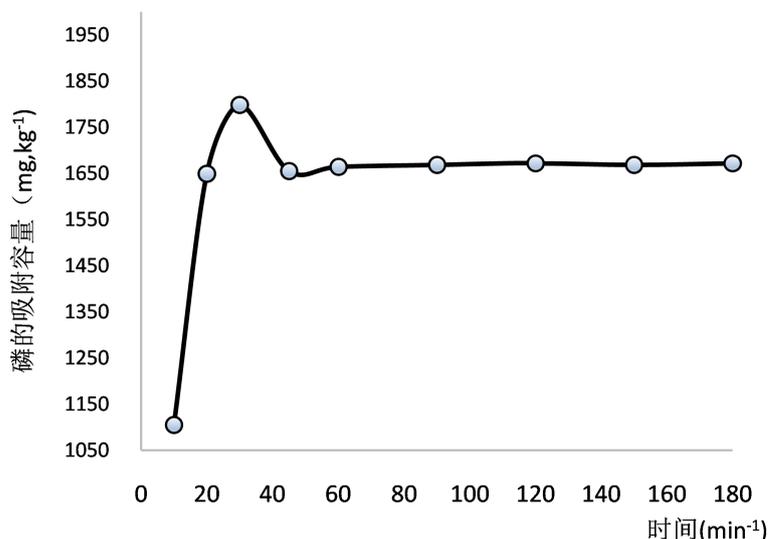


Figure 3. Effect of adsorption time on phosphorus adsorption
图3. 不同吸附时间对磷吸附效果的影响

4. 结论

1) 水葫芦制备成生物炭对磷有一定的吸附效果。水葫芦生物炭对磷的吸附量随着含磷溶液浓度增加呈现增强的趋势,在浓度为200 mg/L时磷吸附容量趋于平稳。随pH值升高,生物炭对磷的吸附量增加迅速,在pH值为6时达到对磷的吸附峰值,吸附量达到1536 mg/kg。水葫芦生物炭对磷的吸附过程中,开始吸附时,随着时间的增加吸附量上升迅速,65 min后上升趋于平稳,在120 min内基本达到吸附平衡。水葫芦生物炭对磷具有较强的吸附性能,是一种很有潜力的吸附剂。

2) 吸附动力学研究表明水葫芦生物炭吸附磷动力学特性,Langmuir方程适合水葫芦生物炭对磷的拟合等温线,说明水葫芦生物炭吸附磷的过程以化学吸附为主。

对于水葫芦制备生物炭处理水体中含磷污染物治理的应用,为了获得更好的吸附效果应该对水葫芦生物炭改性来进行研究。同时对该生物炭应该通过实际水体来进行进一步的研究,来确定其吸附性能的长期评价体系,同时对其生态安全性也应做出评价。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划项目(201911842007)。

参考文献

[1] Schindler, W. (2012) The Dilemma of Controlling Cultural Eutrophication of Lakes. *Proceedings of the Royal Society*

- B*, **279**, 4322-4333. <https://doi.org/10.1098/rspb.2012.1032>
- [2] 郭怀成, 孙延枫. 滇池水体富营养化特征分析及控制对策探讨[J]. 地理科学进展, 2002, 21(5): 500-506. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.1007-6301.2002.05.012>
- [3] 周启星, 俞洁, 陈剑, 等. 某城市湖泊中磷的循环特征及富营养化发生潜势[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 138-142. <http://dx.chinadoi.cn/10.3321/j.issn:0250-3301.2004.05.030>
- [4] 桂安, 毛献忠, 陶益, 等. 深圳荔枝湖富营养化成因和总磷模型分析[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 874-878. <http://dx.chinadoi.cn/10.3321/j.issn:0250-3301.2008.04.005>
- [5] 干方群, 周健民, 王火焰, 等. 不同黏土矿物对磷污染水体的吸附净化性能比较[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 914-917. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.1674-5906.2008.03.006>
- [6] 董庆洁, 邵仕香, 李乃瑄, 等. 凹凸棒土复合吸附剂对磷酸根吸附行为的研究[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(2): 9-22. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.1001-1625.2006.02.005>
- [7] Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Bolan, N.S. (2014) Removal and Recovery of Phosphate from Water Using Sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **44**, 847-907. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741311>
- [8] Wang, Z.H., Guo, H.Y., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y.Z., Zeng, Y.M., et al. (2015) Biochar Produced from Oak Sawdust by Lanthanum (La)-Involved Pyrolysis for Adsorption of Ammonium(NH₄⁺), Nitrate(NO₃⁻), and Phosphate(PO₄³⁻). *Chemosphere*, **119**, 646-653. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.084>
- [9] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1411-1421.
- [10] Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B. and Sizmur, T. (2011) A Review of Biochar's Potential Role in the Remediation, Revegetation and Restoration of Contaminated Soils. *Environmental Pollution*, **159**, 3269-3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>
- [11] Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., et al. (2014) Biochar as a Sorbent for Contaminant Management in Soil and Water: A Review. *Chemosphere*, **99**, 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- [12] 陈再明, 方远, 徐义亮, 陈宝梁. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb²⁺的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4): 769-776.
- [13] Zhang, P., Sun, H.W., Yu, L. and Sun, T.H. (2013) Adsorption and Catalytic Hydrolysis of Carbaryl and Atrazine on Pig Manure-Derived Biochars: Impact of Structural Properties of Biochars. *Journal of Hazardous Materials*, **244-245**, 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.046>
- [14] 吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹. 蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 114-120. <http://dx.chinadoi.cn/10.13227/j.hjks.2015.01.015>
- [15] 才吉卓玛, 翟丽梅, 刁斌, 刘宏斌, 任天志. 生物炭对不同类型土壤中 Olsen-P 和 CaCl₂-P 的影响[J]. 土壤通报, 2014, 45(1): 163-168.
- [16] 宋振扬. 天然及改性吸附剂对废水中磷的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2018.
- [17] 左昊, 徐康宁, 孟萍萍, 汪诚文. 硫酸改性小麦秸秆生物炭对氨氮吸附特性研究[J]. 应用化工, 2017, 46(7): 1237-1242. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.1671-3206.2017.07.001>
- [18] 柳富杰, 周永升, 莫世涌, 韦巧艳. 甘蔗渣炭对磷的吸附研究[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(1): 59-61, 105. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.0517-6611.2020.01.019>
- [19] 孙霄, 盛梅, 沈晓强, 曹国民. 载纳米铁花生壳的制备及其吸附除磷性能[J]. 环境工程学报. 2017, 11(1): 386-392. <http://dx.chinadoi.cn/10.12030/j.cjee.201508205>
- [20] 李际会. 改性生物炭吸附硝酸盐和磷酸盐研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国农业科学院, 2012.
- [21] 代银分, 李永梅, 范茂攀, 等. 不同原料生物炭对磷的吸附—解吸能力及其对土壤磷吸附解析的影响[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2016, 36(5): 345.
- [22] Han, X., Liang, C.F., Li, T.Q., Wang, K., Huang, H.-G. and Yang, X.-E. (2013) Simultaneous Removal of Cadmium and Sulfamethoxazole from Aqueous Solution by Rice Straw Biochar. *Journal of Zhejiang University Science B*, **14**, 640-649. <https://doi.org/10.1631/jzus.B1200353>
- [23] Bock, E., Smith, N., Rogers, M., Coleman, B., Reiter, M., Benham, B. and Easton, Z.M. (2015) Enhanced Nitrate and Phosphate Removal in a Denitrifying Bioreactor with Biochar. *Journal of Environmental Quality*, **44**, 605-613. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.03.0111>