

改性生物质炭在沼液净化中的应用研究

吴雅君, 庄佳丽, 严锦科, 龚平, 薛炳松, 吴胜春*

浙江农林大学环境与资源学院, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年5月18日; 录用日期: 2022年6月22日; 发布日期: 2022年6月30日

摘要

本研究以竹屑、松木两种不同的农林废弃物为原料制备生物质炭, 并利用酸、碱、氧化、超声及氯化铁等改性方法对生物质炭进行改性, 以对比研究各种不同生物质炭对沼液的净化能力。同时, 采用元素分析、扫描电镜和傅立叶红外光谱等分析方法对不同改性生物质炭进行表征。结果表明: 竹屑生物质炭的芳香性优于松木生物质炭, 改性后的生物质炭不仅表面更加粗糙, 而且改变了官能团的簇度以及红外吸收峰的强度。通过对模拟沼液进行静态吸附实验, 对比分析各改性生物质炭对沼液中氨氮、总磷和化学需氧量的吸附效果及其机理。结合等温吸附实验研究其吸附性能, 等温吸附实验结果表明各生物质炭对氨氮、总磷、COD均符合Langmuir等温吸附方程, 且净化效果均比未改性炭有不同程度的提高。

关键词

生物质炭, 改性, 污染物, 吸附效果, 沼液

The Effects of Modified Biochar on the Purification of Biogas Slurry

Yajun Wu, Jiali Zhuang, Jinke Yan, Ping Gong, Bingsong Xue, Shengchun Wu*

School of Environmental and Resources, Zhejiang A & F University, Hangzhou Zhejiang

Received: May 18th, 2022; accepted: Jun. 22nd, 2022; published: Jun. 30th, 2022

Abstract

In this study, two raw materials namely bamboo bits and pine sawdust were employed to manufacture biochar, followed by different modifications in terms of acidification, alkalization, oxidation, ultrasonic and ferric chloride, in an attempt to compare the purification capacity of these biochars. Meanwhile, such advanced analytical techniques as elemental analysis, scanning electron-

*通讯作者。

ic microscopy and Fourier infrared spectrometer were used to characterize the surface properties of these biochars. The results showed that aromaticity of bamboo biochar were higher than pine biochar. All modification processes led to a coarser surface and changed the cluster density of functional group thereon as well as the relevant peak areas of infrared absorption. The adsorption capacity of the unmodified or modified biochar toward the ammonia-N, total P and COD were testified via bench adsorption experiment of biogas slurry, in combination with the isothermal adsorption tests. The outcomes showed that the modification of biochar could significantly improve their maximum capacity of biochar to the ammonia-N, total P and COD and their isothermal adsorptions were well fitted by Langmuir equation.

Keywords

Biochar, Modification, Pollutants, Adsorption Effect, Biogas Slurry

Copyright © 2022 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. 引言

随着我国资源危机以及环境污染问题的日益严重，作为可再生能源之一的沼气得到了日益广泛的关注。然而，随着沼气技术的普及，大量发酵残留物沼液成为制约沼气进一步推广发展的一个重要因素[1]。农林废弃物经厌氧发酵形成的沼液中往往保留了原有的大部分氮磷等物质[2]，如果未经处理排放，会导致周边水体的出现富营养化，严重影响水环境质量。土地处置是一个沼液资源化的有效途径之一，施用沼液不仅能够使土壤中有效微生物菌群显著增加，而且有助于改善土壤和提高作物的产量质量[3]。但是，长期使用沼液也会对周边水体及地下水造成二次污染，进而影响农业食品质量与安全[4]。因此，采取低成本、高效率的工艺措施对沼液进行净化处理，是实现沼液无害化和资源化的先决条件。

生物质炭是由生物质在缺氧或无氧的条件下经高温裂解等热力学变化后形成的高碳高芳香烃固态物质，具有较好的孔隙度、较大的比表面积、较高的热稳定性与阳离子交换量(CEC)、较强的吸附和抗分解能力[5]，是一种有效的土壤改良剂和重金属污染修复材料，施用生物质炭也对土壤碳汇有增效作用。生物质炭具有很强的吸附能力，因此在水体净化方面也有广泛的应用。李飞跃等[6]研究发现高温制备稻壳生物质炭对水中氨氮的最大吸附量可达 6.51 mg/g。Yao 等[7]以甜菜废渣为原料制备生物质炭用于吸附去除水体中的磷酸盐，结果显示甜菜生物质炭能去除 73%的可溶性磷酸盐。究其机理，生物质炭主要通过孔隙填充、离子交换、物理吸附、静电相互作用、共沉淀、络合等多种机制来完成目标污染物的净化[8]。由此可见，作为新型环保功能材料的生物质炭，有望为沼液妥善处置提供新的解决路径[9]。

此外，也有研究表明在不同环境条件下，生物质炭的应用中存在局限性，如：而改性生物质炭则可以有效解决这个问题，以提高不同场合条件下生物质炭对目标污染物的吸附效果[10]。常用的改性方法包括化学改性和物理改性，能够改变生物质炭表面孔状结构，增加表面积，引入含氧基团，改善生物质炭的应用性能[10]。柳富杰等[11]比较了甘蔗渣炭在氯化铁改性前后对于水体中氨氮的去除效果，发现氯化铁改性后的生物质炭对氨氮吸附效果提升了 54.9%。

本文以毛竹屑和马尾松木屑为原材料，通过自制的热解炉生产生物质炭，然后分别采用酸化、碱化、氧化、氯化铁、超声等多种化学和物理方法对其进行改性，研究由上述两种农林废弃物原料制成的生物质炭经过改性后对沼液中氮磷以及化学需氧量的吸附效果，以遴选出效果最佳的生物质炭并优化吸附条

件；并借助仪器分析和扫描电镜等手段对其机理进行诠释，为实现沼液高效处置提供科学参考。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

2.1.1. 供试原料

制备生物质炭的原料毛竹屑与马尾松木屑，均购于江苏省东海县白塔埠镇长远秸秆加工厂。

2.1.2. 试剂与仪器

本研究主要试剂包括：氢氧化钾、30%双氧水、氯化铁六水合物、65%硝酸、五水硫酸铜、硫酸锌一水合物等，均为分析纯(AR)。

实验所用的主要仪器：箱式气氛炉(上海 Micro-X 公司，AF-1200-30 型)、循环水式真空泵(上海力辰邦西仪器科技有限公司，SHZ-D(III)型)、电感耦合等离子体 ICP-OES (美国 Leeman 公司，Prodigy 7 型)等。

2.2. 实验方法

2.2.1. 常规生物质炭制备及改性

先将毛竹屑与松木屑先用自来水冲洗三次，再用去离子水淋洗三次，然后放置于恒温干燥箱内在 105℃ 的条件下烘干至恒重，冷却后再使用植物粉碎机进行粉碎，过 60 目筛后备用。

常规生物质炭的制备：

将备好的毛竹屑与松木屑分别放入 AF-1200-30 型箱式气氛炉，使用高纯氮气作为载气，以 10℃/min 的升温速率缓慢上升至 500℃ 后停留 2 h，所得的固体残渣分别为竹炭(Z-0)和松木炭(S-0)。将其用去离子水冲洗，洗至 pH 值保持不变，烘干后备用。

生物质炭的改性：

硝酸改性生物质炭：将制备好的 Z-0、S-0 各称取 1 g 分别置于具塞锥形瓶中，加入 65% 的硝酸以 1 g:40 ml 比例混合，然后用恒温水浴锅 60℃ 恒温加热 1 h，反应结束后进行抽滤，再用去离子水洗涤生物质炭直到滤液的 pH 恒定。即可将滤渣同滤纸放到蒸发皿中，80℃ 烘 7~8 h，烘干备用。酸改性后的竹炭与松木炭编号分别为 Z-S、S-S。

KOH 活化法改性生物质炭：将制备好的 Z-0、S-0 各称取 1 g 分别置于具塞锥形瓶中，加入 2 mol/L 的 KOH 溶液 20 mL 混合，放入恒温水浴振荡器中于 70℃ 下反应 2 h，反应完之后置于 35℃、120 r/min 恒温水浴振荡器中反应 24 h，反应结束后进行抽滤，再用去离子水洗涤生物质炭直到滤液的 pH 恒定，即可将滤渣同滤纸放到蒸发皿中，80℃ 烘 7~8 h，烘干备用。碱改性后的竹炭与松木炭编号分别为 Z-J、S-J。

双氧水改性生物质炭：将制备好的 Z-0、S-0 各称取 1 g 分别置于具塞锥形瓶中，加入双氧水以 1 g:40 ml 比例混合，并在室温下氧化 2 h，反应结束后进行抽滤，再用去离子水洗涤生物质炭直到滤液的 pH 恒定。即可将滤渣同滤纸放到蒸发皿中，80℃ 烘 7~8 h，烘干备用。氧化改性后的竹炭与松木炭编号分别为 Z-Y、S-Y。

超声改性生物质炭：将制备好的 Z-0、S-0 各称取 1 g 分别置于具塞锥形瓶中，加入超纯水以 1 g:200 ml 比例混合，搅拌均匀，将混合液放入超声仪中改性 40 min，控制超声条件为温度 25℃ 和功率 100 W。超声完成后进行抽滤，再用去离子水洗涤生物质炭，将滤渣同滤纸放到蒸发皿中，烘干备用。超声改性后的竹炭与松木炭编号分别为 Z-C、S-C。

铁改性生物质炭：将制备好的 Z-0、S-0 各称取 10 g 分别置于具塞锥形瓶中，加入 0.1 mol/L 氯化铁溶液 100 ml 搅拌均匀，将混合液放入超声仪中，在 25℃，100 W 的条件下超声 1 h 使其混合均匀。超声完成后进行抽滤，再用去离子水洗涤生物质炭，将滤渣同滤纸放到蒸发皿中，烘干备用。铁改性后的竹炭与松木炭编号分别为 Z-Fe，S-Fe。

2.2.2. 理化性质和表面特征的测定

表面官能团分析：将 1~2 mg 生物质炭样品与 200 mg 无水 KBr 研细混合，研磨到粒度小于 2 μm，在油压机上压成均匀的透明薄片，利用傅立叶红外光谱仪(FTIR)分析生物质炭的表面官能团。

元素含量分析：利用元素分析仪来分析测定各生物质炭改性前后 C、H、N、S 等元素含量的变化情况。

比表面积：生物质炭的比表面积利用全自动氮比表面积分析仪进行测定。

扫描电镜：利用 TM3030 扫描电镜对生物质炭进行放大 3000 倍拍摄生物质炭的表面特征。

2.2.3. 氮磷及 COD 溶液配制

分别称取氯化铵、磷酸二氢钾、邻苯二甲酸氢钾溶于去离子水中，分别定容配置成 500 mg/L 的氨氮储备液、50 mg/L 的磷储备液、1000 mg/L 的 COD 储备液，后续根据具体试验条件将储备液稀释至不同浓度使用。

2.2.4. 氮磷及 COD 溶液吸附实验

称取这 12 种不同的生物质炭 0.1000 g ± 0.0005 g 于 50 mL 离心管中，分别加入 20 mL 的上述的三种溶液，在 180 r/min、25℃ 的条件下振荡 18 h 后，再用离心机中以 3000 r/min 离心 20 min，过滤得到吸附液。用纳氏试剂分光光度法测定吸附液中的氨氮含量，用钼酸铵分光光度法测定吸附液中的含磷化合物含量，用 COD 测定仪测定吸附液中的 COD 含量。

2.2.5. 氮磷及 COD 溶液等温吸附实验

称取 0.1000 g ± 0.0005 g 吸附实验中吸附能力较优的生物质炭于 50 mL 离心管中，分别加入 20 mL 的 50、100、250、500、1000 mg/L 的氨氮溶液；100、250、500、1000、2000 mg/L 的 COD 溶液；5、10、25、50、100 mg/L 的磷溶液。在 180 r/min、25℃ 的条件下振荡 18 h 后，再用离心机中以 3000 r/min 离心 20 min，过滤得到吸附液。用纳氏试剂分光光度法测定吸附液中的氨氮含量，用钼酸铵分光光度法测定吸附液中的含磷化合物含量，用 COD 测定仪测定吸附液中的 COD 含量。

等温吸附模型分别采用了 Langmuir 线性方程(1)和 Freundlich 线性方程(2) [12]来拟合各生物质炭对不同污染物质的等温吸附过程。

$$C_e/q_e = 1/(q_m b) + C_e/q_m \quad (1)$$

$$\lg q_e = \lg/K_f + 1/(n \lg C_e) \quad (2)$$

式中， q_e 为平衡吸附量，mg/g； q_m 为最大吸附量，mg/g； C_e 为平衡浓度，mg/g； b 为 Langmuir 线性方程的吸附常数，L/mg； K_f 和 n 为 Freundlich 线性方程关于吸附容量和吸附强度且只与温度有关的吸附常数。

2.2.6. 吸附量计算与数据分析

生物质炭对上述污染物的吸附量计算方法见式(3)，去除率计算方法见式(4) [12]：

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (3)$$

$$\eta = 100\% \times (C_0 - C_t)/C_0 \quad (4)$$

式中, 为某污染物初始浓度(mg/L), 为某一时刻的污染物浓度(mg/L), m 为生物质炭的添加量(mg), V 为水样体积(L)。

本研究中, 每种处理有三个重复, 同时每一批次样品都设有空白对照。使用 Microsoft Excel 和 Origin Pro 2021 进行数据处理分析。

3. 结果与分析

3.1. 生物质炭的表征

元素分析表明, 所有生物质炭中各元素含量顺序为 $C > H > N > S$ (表 1)。在 5 种不同的改性处理方式中, 硝酸改性使得生物质炭的 N 元素含量有了大幅度的上升, 其他改性无明显影响。硝酸改性、双氧水改性、氯化铁改性之后 pH 降低; 而氢氧化钾改性后 pH 升高; 超声改性因为是物理改性, 对元素含量没有直接影响, 改性前后 pH 也基本不变。生物质炭中 H/C 可用来反映芳香性[13], 一般情况下 H/C 比值越小, 芳香性程度越高。对于竹炭而言, 改性之后 H/C 比值都有不同程度的增加, 依次为 $Z-Y > Z-S > Z-J > Z-Fe > Z-C > Z-0$, 最小为 Z-0, 仅为 0.0365。松木炭改性之后 H/C 比值变化趋势与竹炭大致类似, 唯一例外是酸改性后 H/C 比值最高, 其顺序为 $S-S > S-Y > S-J > S-Fe > S-0 > S-C$, 最小为 S-C, 为 0.0389。从总体上看, 竹屑生物质炭的芳香化程度, 也即 C=C 丰度及分子缩合度, 要略高于松木炭。这与王冰[14]所报道的研究结果相似。

Table 1. Elemental composition and pH of different biochars

表 1. 不同生物质炭的元素组成和 pH 测定

样品	炭化温度/°C	元素含量%				H/C	pH
		C	H	N	S		
Z-0	500	81.6	2.98	0.420	0.115	0.0365	8.39
Z-S	500	65.8	2.58	3.32	0.138	0.0393	4.58
Z-J	500	78.9	3.07	0.400	0.083	0.0390	10.7
Z-Y	500	77.8	3.16	0.340	0.085	0.0406	6.48
Z-C	500	81.2	3.00	0.460	0.077	0.0369	8.20
Z-Fe	500	80.7	3.04	0.430	0.094	0.0376	4.32
S-0	500	81.1	3.17	0.330	0.024	0.0390	6.86
S-S	500	63.3	2.64	3.68	0.020	0.0416	3.75
S-J	500	79.1	3.20	0.320	0.047	0.0405	10.5
S-Y	500	78.7	3.21	0.330	0.017	0.0407	5.65
S-C	500	81.0	3.15	0.330	0.033	0.0389	6.36
S-Fe	500	80.0	3.17	0.270	0.025	0.0396	5.31

根据改性前后生物质炭表面超微结构的比对(图 1), 可以看出在未改性的情况下以竹屑为原料的生物质炭结构较为疏松且呈束管状, 表面光滑且分布着微孔, 这是由于竹屑具有明显的筛管结构, 主要成分包括半纤维素、纤维素、木质素[15], 在高温碳化过程中, 生物质裂解导致半纤维素和纤维素发生分解, 基本微晶之间的空间清除各种含碳化合物, 释放挥发性物质形成孔隙形态各异的微孔[16]。而以松木为原料的生物质炭表面光滑, 少有颗粒附着; 与竹屑生物质炭相比, 光滑程度相似, 但孔隙度明显增大。

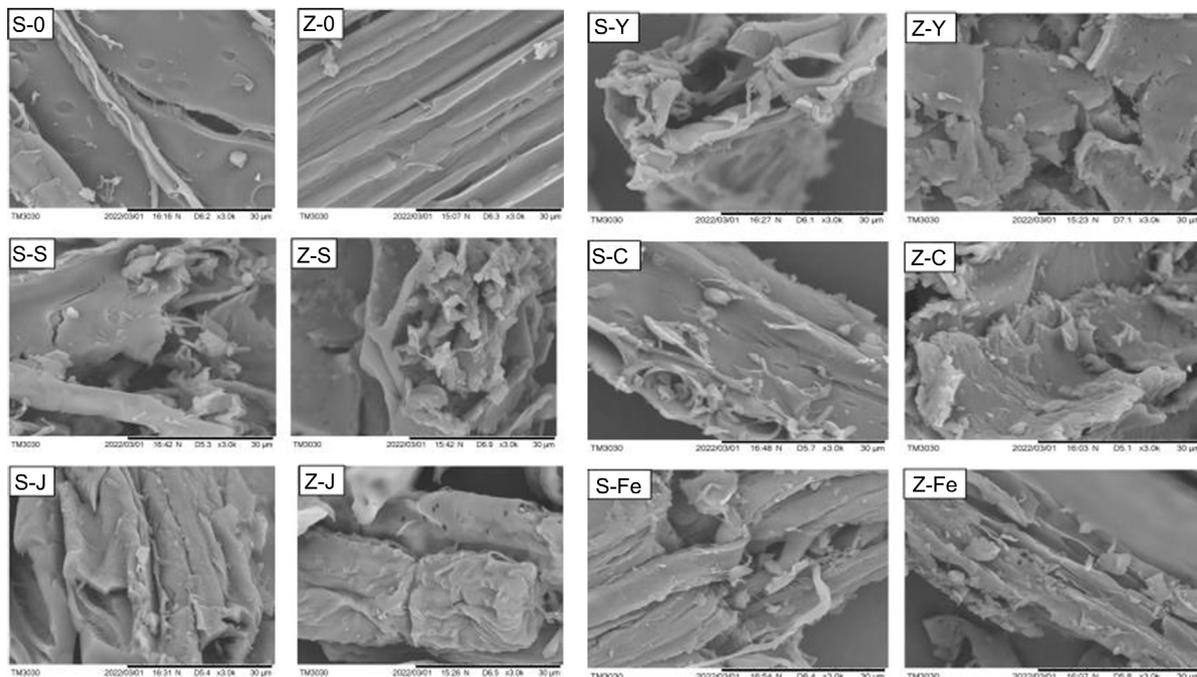


Figure 1. SEM pictures of bamboo and pine biochars before and after modification (3000×)

图 1. 竹炭和松木改性前后的 SEM 照片(3000 倍)

经过五种方式改性后，竹屑与松木生物质炭呈瓦片状以及块状，表面的微孔数量增多，微孔形状变大，附着着不同形状的灰分颗粒以及晶体，且生物质炭表面粗糙程度加剧，能够提供更大比表面积以及吸附点位[17]。其中，经 KOH 活化法改性后的生物质炭表面粗糙程度变化最为明显。

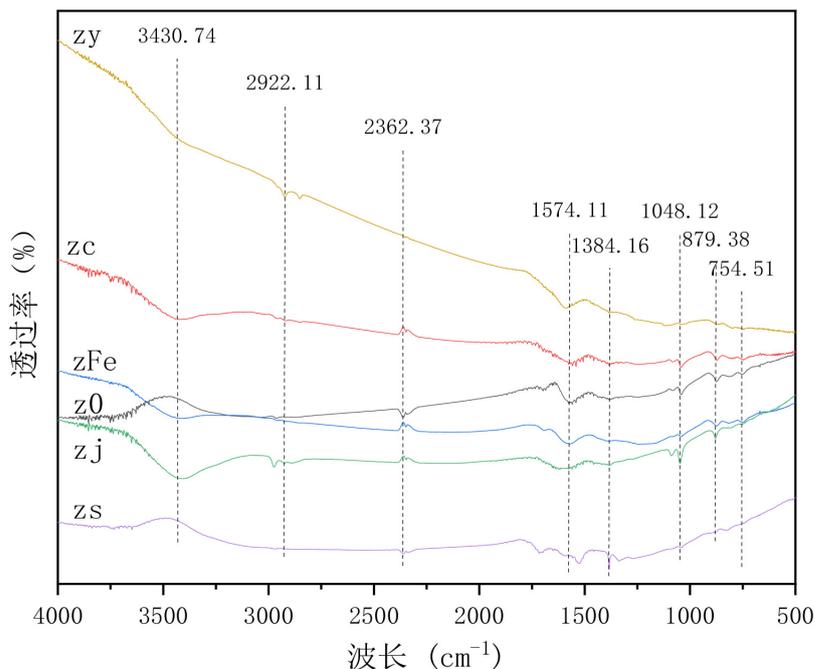


Figure 2. FTIR spectrum of modified bamboo biochars

图 2. 不同改性的竹屑生物质炭的 FTIR 光谱

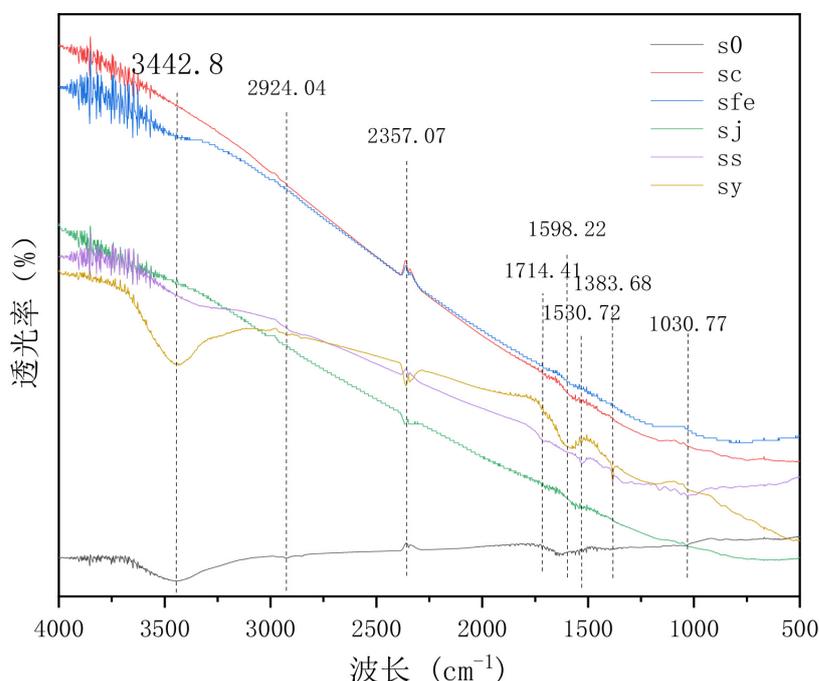


Figure 3. FTIR spectrum of modified pine biochars
图 3. 不同改性的松木生物质炭的 FTIR 光谱

对比改性前后的 FTIR 光谱, 松木和竹屑生物质炭的不同波数上的大部分吸收峰的位置相同, 但是存在不同的表面官能团, 且相同的特征吸收峰存在不同的强度(图 2、图 3)。竹屑生物质炭的 FTIR 光谱图中在 3430 cm^{-1} 附近的宽吸收峰是来自胺基的 $-\text{NH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 基团中 N-H 伸缩振动区或羟基中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收。 2922 cm^{-1} 为烷烃中 C-H 基团的伸缩振动吸收峰, 强度较弱。 2357 cm^{-1} 处吸收峰呈针状, 为叁键伸缩振动峰, 可能是 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的伸缩振动吸收产生。 1574 cm^{-1} 处左右的吸收峰较强, 属于 C=O 的伸缩振动。波数为 1384 cm^{-1} 的吸收峰是 $-\text{CH}_3$ 对称变形振动峰。在 1048 cm^{-1} 的吸收峰是这一区域吸收最强峰, 是由于 C-O 的伸缩振动产生的。 879 cm^{-1} 、 754 cm^{-1} 是属于烯烃的振动吸收峰。以上说明, 竹屑生物质炭表面富含存在羧基、胺基、羟基等官能团。与竹屑生物质炭相同, 松木生物质炭在波数 3443 cm^{-1} 、 2924 cm^{-1} 、 2357 cm^{-1} 、 1598 cm^{-1} 、 1048 cm^{-1} 处有较明显的吸收峰, 说明松木生物质炭同样具有与竹屑生物质炭相似的官能团类型。对比改性前后, 酸改性竹屑生物质炭在 2922 cm^{-1} 附近的吸收峰基本消失。和其他改性方式相比, 氧化改性在 3443 cm^{-1} 、 2357 cm^{-1} 、 1598 cm^{-1} 处出现明显的峰值强度的增强, 羟基、羰基官能团的增加可以促进氮磷络合物的产生, 以此增强对污染物的吸附取出。这与王楚楚[18]的研究相似, 通过氯化铁改性会对生物质炭的组成和表面官能团的簇度有一定的影响。

改性前后不同材料的 BET 比表面积大小为松木 > 竹屑(表 2), 而在超声改性和氯化铁改性下, 竹屑 > 松木。在相同原材料条件下的 BET 也有很大差别, 以竹屑为原料来看, BET 比表面积大小为 $\text{Z-Fe} > \text{Z-C} > \text{Z-O} > \text{Z-Y} > \text{Z-J} > \text{Z-S}$, 最大的比表面积为 $303\text{ (m}^2/\text{g)}$ (Z-Fe), 最小的为 $34.0\text{ (m}^2/\text{g)}$ (Z-S), 原样(Z-0)的比表面积为 $246\text{ (m}^2/\text{g)}$, 除了超声和氯化铁改性, 其他改性方法的比表面积均小于 Z-0。而松木的趋势又与竹屑不相同, BET 比表面积大小为 $\text{S-0} > \text{S-Fe} > \text{S-Y} > \text{S-J} > \text{S-S} > \text{S-C}$, 最大的比表面积为 $294\text{ (m}^2/\text{g)}$ (S-0), 最小的为 $120\text{ (m}^2/\text{g)}$ (S-C), 其他改性方法的比表面积均小于 S-0。这说明不同原料的 BET 比表面积不同, 改性方法的不同也会引起其 BET 比表面积差异。王楚楚[18]也报道了氯化铁改性后, 会 Fe^{3+} 负载到生物质炭表面, 形成铁氧化物, 增强了生物质炭的比表面积, 从而可提高其吸附能力。

Table 2. BET and specific surface area of original biochar and modified biochar
表 2. 原生物质炭和改性生物质炭的比表面积和单点表面积

改性方法	BET 比表面积(m ² /g)	
	竹屑(Z)	松木(S)
原样(0)	246	294
酸改(S)	34.0	139
碱改(J)	68.6	153
氧化改性(Y)	185	213
超声改性(C)	280	120
氯化铁改性(Fe)	304	271

3.2. 不同生物质炭对不同污染物的吸附特征

3.2.1. 氨氮的吸附特征

以竹屑和松木为原材料改性后的生物质炭对氨氮吸附和去除率如图 4 所示。

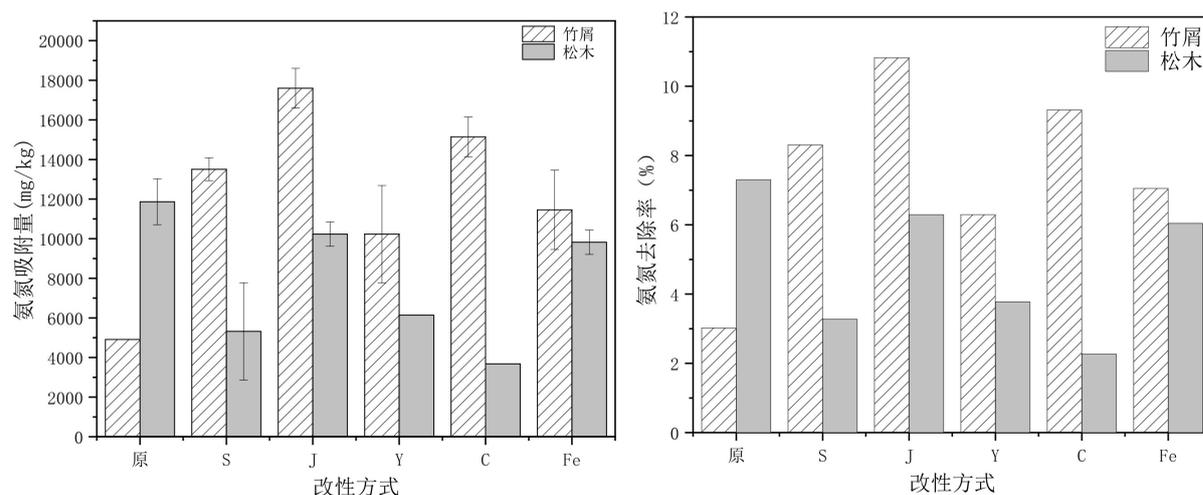


Figure 4. Effects of modifications on the total adsorption of biochar toward ammonia nitrogen and its removal efficiency
图 4. 不同生物质炭改性对氨氮的吸附量以及去除率的影响

由图可知, 未经改性的松木生物质炭对氨氮的吸附量及去除率均大于竹屑, 而经过改性后, 则竹屑 > 松木。在相同原材料条件下的吸附量和去除率也有很大差别, 以竹屑为原料来看, 吸附量和去除率为 Z-J > Z-C > Z-S > Z-Fe > Z-0 > Z-Y, 吸附量最大为 17,598 mg/kg (Z-J), 去除率达到 10.82%, Z-C 和 Z-S 次之, 吸附量分别为 15,142 mg/kg 和 13,505 mg/kg, 改性后的生物质炭对氨氮的吸附量和去除率均大于 Z-0。而松木的改性则没有收到预期效果, 因为改性后氨氮的吸附量和去除率均低于未改性对照, 从大到小依次排序为 S-0 > S-J > S-Fe > S-Y > S-S > S-C, 吸附量最大为 11868.2 mg/kg (S-0), 去除率为 7.30%, 其他改性方法均小于 S-0。经过分析可得, 竹屑生物质炭的吸附效果好于松木, 而其中又以碱改竹炭对氨氮的吸附效果最好; 这是因为在生物质炭表面引入了羟基等多种官能团, 官能团簇数增加, 吸附量也随之增加[14]。

3.2.2. 总磷的吸附特征

以竹屑和松木为原材料改性后的生物质炭对 TP 吸附和去除率(%)如图 5 所示。由图可知, 无论是改

性还是未改性，松木生物质炭的吸附量和去除率均大于竹屑生物质炭。不同改性条件下生物质炭的吸附量和去除率也有很大差别，以竹屑生物质炭为例，不同改性方法处理后，各生物质炭的吸附量和去除率为 Z-C > Z-Fe > Z-Y > Z-0 > Z-J > Z-S，吸附量最大为 1978 mg/kg (Z-C)，去除率为 14.98%，Z-Fe 和 Z-Y 次之，吸附量分别为 1065.3 mg/kg 和 963.9 mg/kg，改性后的吸附效果均优于 Z-0。而松木的趋势又与竹屑不相同，吸附量和去除率为 S-J > S-S > S-0 > S-C > S-Fe > S-Y，吸附量最大为 2621.1 mg/kg (S-J)，去除率为 19.84%，S-S 和 S-0 次之；除了酸改和碱改，其余改性的吸附效果均差于 S-0。经过分析可得，松木效果好于竹屑，因为松木炭具有较好吸附性能的羟基、胺基、羧基等表面官能团。

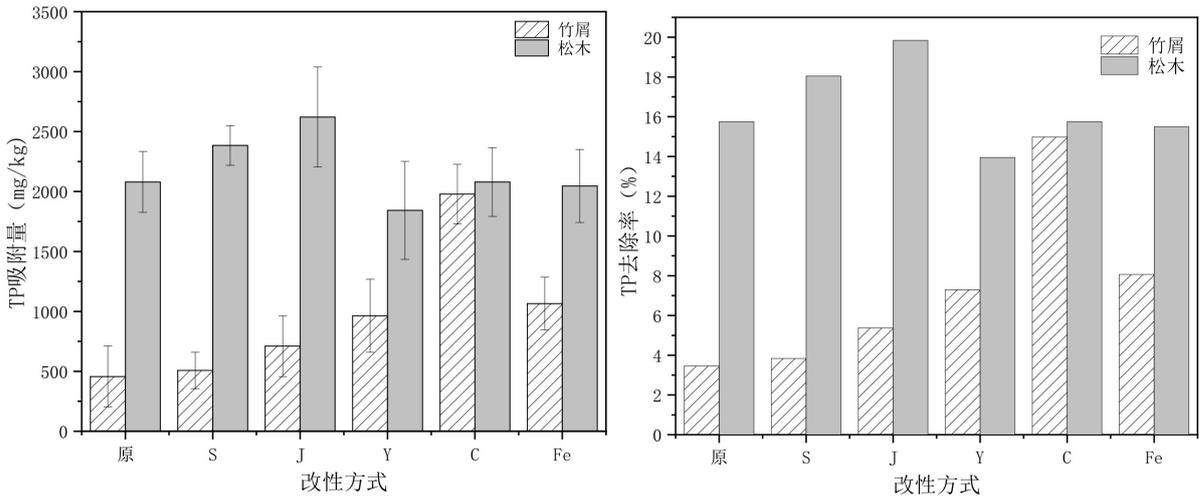


Figure 5. Effects of modifications on the total adsorption of biochar toward total phosphorus and its removal efficiency
图 5. 不同生物质炭对 TP 的吸附量及去除率的影响

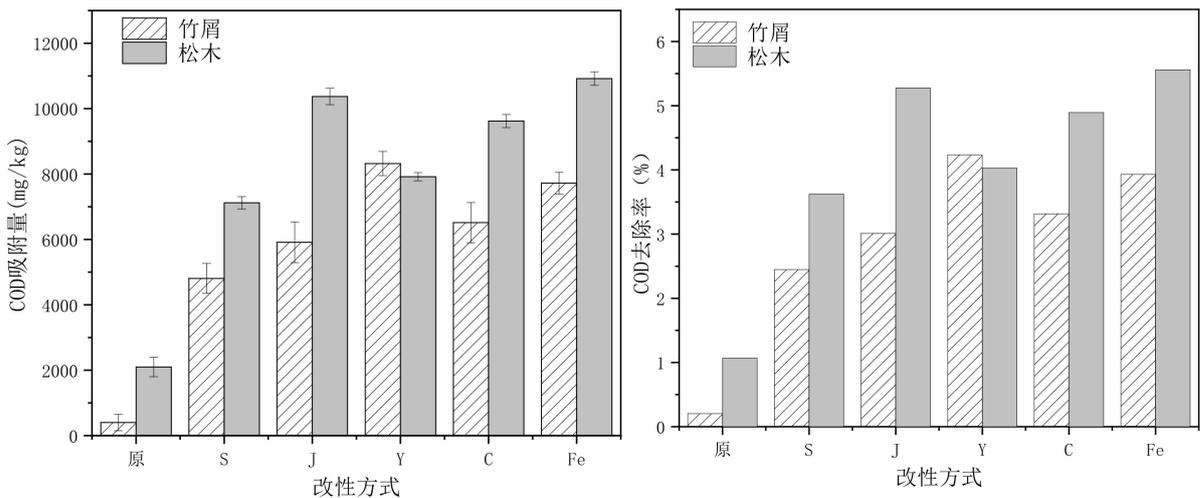


Figure 6. Effects of modifications on the total adsorption of biochar toward COD and its removal efficiency
图 6. 不同生物质炭对 COD 的吸附量以及去除率的影响

3.2.3. COD 的吸附特征

比对不同改性条件生物质炭对吸附模拟沼液中 COD 的去除效果，发现除了氧化改性，吸附量和去除率均为松木炭 > 竹屑炭。在相同原材料条件下的吸附量和去除率也有很大差别，以竹屑为原料来看，吸附量和去除率为 Z-Y > Z-Fe > Z-C > Z-J > Z-S > Z-0，吸附量最大为 8320 mg/kg (Z-Y)，Z-Fe 和 Z-C 次之，

吸附量分别为 7720 mg/kg 和 6513 mg/kg, 改性后的吸附效果均优于 Z-0。而松木的趋势又与竹屑不相同, 吸附量和去除率为 S-Fe > S-J > S-C > S-Y > S-S > S-0, 吸附量最大为 10,920 mg/kg (S-Fe), S-J 和 S-C 次之, 吸附量分别为 10,370 mg/kg 和 9620 mg/kg, 改性后的吸附效果均优于 S-0。经过分析可得, 松木生物质炭的吸附效果略高于竹屑, 氯化铁改性效果最好。这是由于氯化铁改性松木生物质炭的 BET 比表面积大, H/C 比值小, 芳香性程度高, 吸附效果好。(图 6)

3.3. 不同生物质炭对不同污染物的等温吸附特征

等温吸附是指在投加量、吸附温度等条件不变的情况下, 吸附量随着溶液中被吸附物的平衡浓度的变化而变化。等温吸附模型常用的是 Langmuir 模型及 Freundlich 模型。Langmuir 模型主要用于描述单分子层的吸附过程, 而 Freundlich 模型主要用于非均相体系的多分子层的物理吸附过程[19]。

S-0 与 Z-J 对于氨氮、S-J 和 Z-C 对于总磷以及 S-Fe 和 Z-Y 对于 COD 污染物的等温吸附情况, 其吸附容量和平衡浓度关系如图 7 所示。

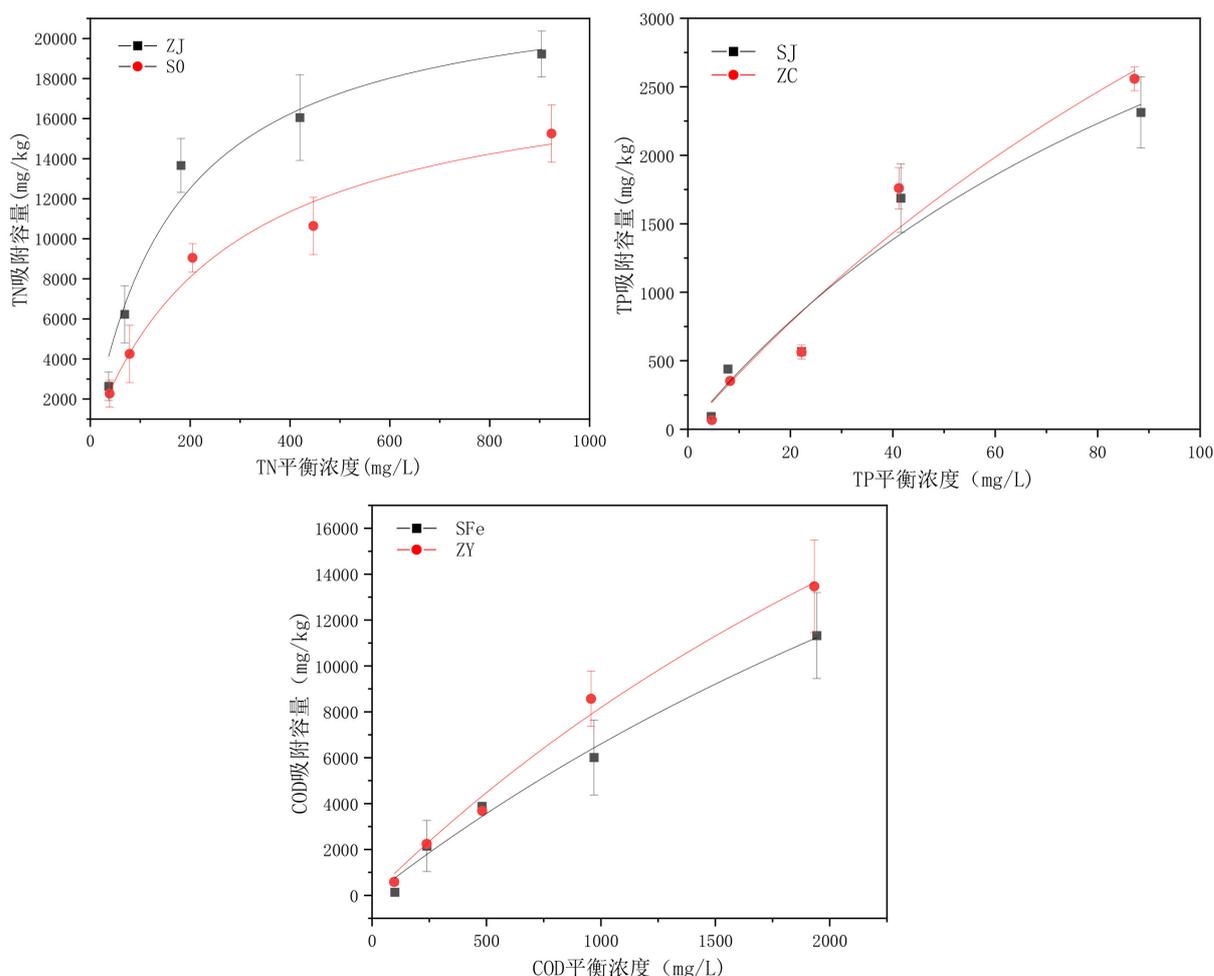


Figure 7. Isothermal adsorption of ammonia nitrogen, total phosphorus and COD by different biochars

图 7. 不同生物质炭对氨氮、总磷、COD 的等温吸附曲线

S-0 与 Z-J 对于氨氮溶液的吸附容量和平衡浓度关系如表 3 所示, 其等温吸附模型更符合 Langmuir 模型, 拟合度均大于 0.96, 拟合程度较高, 因此两种生物质炭以单分子层吸附为主。在最大吸附量方面,

Z-J 比 S-0 大, 可达 23,099 mg/kg。

Table 3. Fitting parameters of isothermal adsorption of ammonia nitrogen by different biochars
表 3. 不同生物质炭对氨氮等温吸附拟合相关参数

处理	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$b/(L/mg)$	$q_m/(mg/kg)$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
S-0	0.0037	19058.6	0.9691	561.2	0.4859	0.9508
Z-J	0.0059	23099.1	0.9615	1227.8	0.4141	0.8527

S-J 和 Z-C 对于总磷的吸附容量和平衡浓度关系如表 4 所示, 其等温吸附模型更符合 Langmuir 模型, 拟合度均大于 0.93, 可见两种生物质炭都是以单分子层吸附为主。Z-C 对总磷的最大吸附量较 S-J 大, 可达 8778.3mg/g, 约 S-J 吸附量的 1.5 倍, 这可能与两者比表面积大小的差距有关。

Table 4. Fitting parameters of isothermal adsorption of total phosphorus by different biochars
表 4. 不同生物质炭对总磷等温吸附拟合相关参数

处理	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$b/(L/mg)$	$q_m/(mg/kg)$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
S-J	0.0079	5754.7	0.9321	76.163	0.7706	0.9162
Z-C	0.0049	8778.3	0.9431	57.333	0.8859	0.9315

S-Fe 和 Z-Y 对于含 COD 溶液的吸附容量和平衡浓度关系如表 5 所示, 拟合后的等温吸附曲线近似直线, 可认为属于 Langmuir 模型, 且两条曲线的拟合度都较高, $R^2 > 0.98$ 。Z-Y 对 COD 最大吸附量可以达到 4750 mg/kg, S-Fe 的吸附量较之略低, 吸附容量约 4393 mg/kg。

Table 5. Fitting parameters of isothermal adsorption of COD by different biochars
表 5. 不同生物质炭对 COD 等温吸附拟合相关参数

处理	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$b/(L/mg)$	$q_m/(mg/kg)$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
S-Fe	0.0002	4392.9	0.9837	22.058	0.8515	0.9837
Z-Y	0.0002	4750.3	0.9876	17.910	0.8509	0.9804

3.4. 吸附机理研究

经以上数据分析可得, 生物质炭的吸附作用主要由其表面官能团的种类和数量、BET 比表面积大小以及芳香化程度大小等特性共同作用, 主要机理包括物理吸附、离子交换、沉淀、络合和氧化还原作用等, 并且通常是由多种机理相互联合作用[20]。由 FTIR 图谱分析可知, 当生物质炭表面引入了羟基、羧基、炭基等官能团时, 可以与污染物发生共沉淀或络合反应等。同时, 生物质炭表面的微孔结构能够起到锁定作用, 使污染物经过微孔填充被生物质炭束缚吸附[21], 而通过不同改性方法, 能够让生物质炭表面具有更丰富的孔隙结构, 使生物质炭具有较大的比表面积, 从而提供更多的吸附电位, 吸附容量越大, 因此, 吸附能力也就越强。而对于不同的生物质炭所产生的效果不一。

4. 结论

通过对以上试验数据的综合分析,改性前后竹屑和松木生物质炭在相同初始浓度和吸附时间下对氨氮、总磷及 COD 均具有一定的吸附能力,且适当的改性方式可以增强对沼液中污染物的吸附效果。竹屑炭对氨氮、总磷、COD 的最大吸附量分别为 17,598 mg/kg (Z-J)、1978 mg/kg (Z-C)、8320 mg/kg (Z-Y);松木炭对氨氮、总磷、COD 的最大吸附量分别为 11868.2 mg/kg (S-0)、2621.1 mg/kg (S-J)、10,920 mg/kg (S-Fe)。

不同生物质炭吸附不同溶液中的物质更符合 Langmuir 模型,说明炭对污染物的吸附主要以单分子层方式进行。碱改性生物质炭表面存在更多的羟基、羰基等官能团结构,以及氯化铁改性增加了竹屑炭和松木炭的比表面积和有效吸附点位。综上所述,这两种改性方式对于沼液的净化效果较优,有广阔的应用前景。

基金项目

浙江省大学生科技活动计划暨新苗人才计划资助项目(2021R412007)。

参考文献

- [1] 崔文静,李施雨,李国学,陈清,李赞,张邦喜,罗文海. 基于沼液浓缩的液态有机肥利用现状与展望[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(11): 2482-2493.
- [2] 宫亚斌. 沼液利用及处理方法[J]. 陕西农业科学, 2014, 60(6): 40-42.
- [3] 钟珍梅,宋亚娜,黄秀声,游小凤,翁伯琦,黄勤楼,陈钟佃,冯德庆. 沼液对狼尾草地土壤微生物群落的影响[J]. 草地学报, 2016, 24(1): 54-60.
- [4] 冯露. 集约化奶牛养殖场沼液还田氮磷高效利用研究[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- [5] 尹小红,陈佳娜,雷涛,陶醉,肖正午,陈鸽,黄敏. 生物炭对土壤化学性质及水稻苗期生长的影响[J]. 中国稻米, 2021, 27(5): 90-92.
- [6] 李飞跃,谢越,石磊,李孝良,李粉茹,汪建飞. 稻壳生物质炭对水中氨氮的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1221-1226.
- [7] Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P. and Yang, L. (2011) Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugar Beet Tailings: Characterization and Phosphate Removal Potential. *Bioresour Technol*, **102**, 6273-6278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.006>
- [8] 龙良俊,张晓娅,罗晶晶,刘方. 生物炭材料的制备与改性及其在土壤修复中的应用[J]. 应用化工, 2021(12): 3510-3514.
- [9] 王丽渊,李小龙,任天宝,徐辰生,刘菊花,张勇江,陈楠,万应发,刘国顺. 生物质炭化还田作为土壤改良与循环农业的技术途径分析[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(14): 18-24.
- [10] 张瑞. 生物炭的制备及其活化过硫酸盐的应用进展[J]. 农业与技术, 2021, 41(18): 108-110.
- [11] 柳富杰,周永升,梁婷钰,韦巧艳,李大成. 氯化铁改性甘蔗渣炭吸附氨态氮的研究[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(12): 53-57.
- [12] 邓潇,周航,陈珊,陈齐,彭佩钦,廖柏寒,张平. 改性玉米秸秆炭和花生壳炭对溶液中 Cd^{2+} 的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6325-6331.
- [13] Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Lima, I.M., et al. (2010) Sorption of Deisopropylatrazine on Broiler Litter Biochars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**, 12350-12356. <https://doi.org/10.1021/jf102152q>
- [14] 王冰. 生物质炭对黑土无机氮淋失和吸附解吸特性的影响[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林农业大学, 2016.
- [15] 谢童,薛炳松,王珊,吴胜春,梁鹏. 巯基改性生物炭对水中甲基汞的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(1): 162-170, 221.
- [16] 杨晶晶. 竹屑生物炭吸附典型芳香性有机物的机制及规律[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [17] 华露露. 改性生物质炭对磷酸盐的吸附机理研究[J]. 安徽建筑, 2021, 28(5): 165-167. <https://doi.org/10.16330/j.cnki.1007-7359.2021.05.079>

- [18] 王楚楚. 改性生物质炭对低浓度硝态氮的吸附特性及其净化太湖水体应用研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京大学, 2017.
- [19] Wang, B., Gao, B. and Wan, Y. (2018) Entrapment of Ball-Milled Biochar in Ca-Alginate Beads for the Removal of Aqueous Cd(II). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **61**, 161-168.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.013>
- [20] 马孟园, 钱欢, 贾露露, 许学祥, 丁慧萍. 生物质炭对重金属的修复及机理研究进展[J]. 广州化工, 2018, 46(16): 23-26.
- [21] 李晓娜, 宋洋, 贾明云, 王芳, 卞永荣, 蒋新. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展[J]. 土壤学报, 2017, 54(6): 1313-1325.