

蒋艳红, 李安玉, 严发, 等. 载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(6): 559-567.

JIANG Yan-hong, LI An-yu, YAN Fa, et al. Research on adsorption properties of Mg-loaded banana stalk biochar on nitrogen and phosphorus[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(6): 559-567.

载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究

蒋艳红^{1,2,3}, 李安玉^{1,3}, 严发^{1,3}, 邓华^{1,3*}

(1. 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541006; 2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 3. 溶岩生态与环境变化研究重点实验室, 广西 桂林 541006)

摘要:以香蕉秸秆为原料,氯化镁(MgCl₂)为改性剂,通过限氧热解法(温度 673 K)制备生物质炭。利用扫描电镜、傅里叶红外光谱、X射线衍射等技术分析了镁改性生物质炭对氮、磷的吸附机理。结果表明,通过镁改性,生物质炭对氮、磷的吸附量得到显著提高,最大吸附量分别达 13.80、18.21 mg·g⁻¹;对氮、磷的等温吸附曲线均符合 Langmuir 曲线,为单层吸附,吸附机理主要以化学吸附为主;吸附平衡时间约为 150 min,氨氮和磷的吸附动力学均符合准二级动力学拟合方程,吸附过程受多步骤控制。该载镁生物质炭可以作为潜在吸附剂去除废水和富营养化水体中过量的氮、磷。

关键词:香蕉秸秆; 镁改性生物炭; 氮; 磷; 吸附性能

中图分类号: X71

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2018)06-0559-09

doi: 10.13254/j.jare.2017.0298

Research on adsorption properties of Mg-loaded banana stalk biochar on nitrogen and phosphorus

JIANG Yan-hong^{1,2,3}, LI An-yu^{1,3}, YAN Fa^{1,3}, DENG Hua^{1,3*}

(1. School of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541006, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Key Laboratory of Lava Ecology and Environmental Change, Guangxi Normal University, Guilin 541006, China)

Abstract: Taking banana stem as raw material, magnesium chloride (MgCl₂) as modifier, biochar was prepared by limiting oxygen pyrolysis (temperature 673 K). The adsorption of magnesium modified biochar on nitrogen and phosphorus was analyzed by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Results showed that magnesium modification significantly increased nitrogen and phosphate adsorption with adsorption maximum calculated at 13.80 mg·g⁻¹ and 18.21 mg·g⁻¹, respectively. The Langmuir isotherm model fitted the nitrogen and phosphorous absorption isotherm curves well and the sorption mechanism was chemisorption. The absorption balancing time was about 150 minutes. The adsorption process of ammoniacal nitrogen and phosphorous which under the control of multiple steps were best described by the pseudo-second-order kinetic model. Overall, Mg-loaded biomass could offer a potential alternative of adsorbent for nitrogen and phosphorous removal from waste water and eutrophic water.

Keywords: banana stalks; magnesium loaded biochar; nitrogen; phosphorus; adsorption

目前,全世界磷资源已严重短缺,同时规模化农业和工业生产又导致大量的氮、磷等元素排入地表水

体中,造成水环境的富营养化。从污水中进行氮、磷的回收不仅可以起到净化水质的作用,还能实现氮、

收稿日期: 2017-12-01 录用日期: 2018-03-27

基金项目: 广西高校科学技术项目(KY2015YB033); 岩溶生态与环境变化研究广西高校重点实验室基金项目(YRHJ15Z009); 广西普通高校毕业生科研创新计划项目(XYCSZ2018067)

作者简介: 蒋艳红(1980—),女,广西桂林人,博士,讲师,研究方向为水污染控制和资源化。E-mail: 413810087@qq.com

*通信作者: 邓华 E-mail: denghua@mailbox.gxnu.edu.cn

磷的回收利用,解决我国复合缓释肥料缺乏等问题,其环境效益和社会效益十分显著。目前氮、磷回收采用的方法有化学沉淀法^[1]、结晶法^[2]等。这些方法虽然也可以回收高浓度废水中的氨氮、磷等营养元素,但是存在处理水量少、固液分离困难、成本较高等问题。而通过吸附剂回收废水中的氮、磷元素^[3],具有不产生二次污染,可回收用作土壤缓释肥等优点,因此备受重视。目前,最常用的吸附剂有活性炭和改性纤维素等,但是大多吸附剂因成本高或生产工艺复杂而应用受限。

一些研究人员为降低成本采用农业废弃物制备生物炭进行氮、磷的吸附,如甘蔗渣^[4]、花生壳^[5]、竹子^[6]、玉米秸秆^[7]、小麦秸秆^[8]、橡木^[9]、芦苇^[10]、水稻秸秆^[11]等。但由于炭表面含有大量的负电荷^[12],易与阴离子产生静电互斥,很难吸附水中的 PO_4^{3-} 离子。为提高阴离子吸附能力,众多研究者利用酸及碱溶液^[13-14]、铁氧化物^[8,15]等方法改性炭的表面,以提高其吸附阴离子的能力,但吸附量仍然不高。国内外部分学者用 MgO 与其他材料制备的复合材料对阴离子有很好的吸附性能。如王磊等^[16]采用活性 MgO 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 为吸附剂去除水中 F^- ,活性 MgO 最高吸附量达到 $55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;Li等^[17]合成了甘蔗叶垃圾的 MgO 杂化碳质海绵,提升了对 $\text{As}(\text{V})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 和亚甲基蓝的吸附能力,最高吸附量分别为 157 、 $103 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $297 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Sharma等^[18]制造的层状多孔氯化镁(Hr-MgO)微球体对有机磷的最大吸附量为 $3974 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

本研究选用香蕉秸秆为原料,经负载 MgO 制备了一种新型去除氮、磷吸附剂,并研究其对氮、磷的吸附特性和吸附机理,为废弃香蕉秸秆的资源化利用及废水中氮、磷去除提供一定参考。

1 材料与方 法

1.1 载镁香蕉秆基生物炭的制备

生物炭制备原料——香蕉果实中间的茎秆来自于桂林市某商贸市场,将香蕉秸秆洗净后用压榨机榨出多余水分,在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内烘干,用粉碎机粉碎后过60目筛,每10 g香蕉茎秆粉中加入150 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液,放入恒温振荡器中振荡1 h,摇匀后取出浸渍24 h,经滤纸过滤后的滤渣放入 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内烘干,再放入300 mL坩埚中,用锡纸严密包裹,置于马弗炉中,在温度 673 K 下炭化4 h,取出冷却至室温,连续过不同目数的筛,得到不同粒径的载镁香蕉秆基生物炭(记为 MgBC)。经元素分析仪测定,

MgBC 中C为34.66%、H为4.81%、N为0.85%。

1.2 生物炭表征

采用元素分析仪测定 MgBC 中C、H、N元素的质量分数;采用比表面积测定仪(Autosorb-1)对比表面积进行测定;利用X射线衍仪(XRD)分析材料的晶型结构;用Vario Micro Cube型场发射环境扫描电子显微镜观察吸附前后样品表面形貌的变化;利用傅里叶红外光谱仪(FTIR)表征样品表面的特征官能团,波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$;采用pH滴定法测定生物炭的等电点(pH_{PZC})^[19]。

1.3 吸附实验

用 KH_2PO_4 与 NH_4Cl 配制氮浓度(C_N)为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和磷浓度(C_P)为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液作为吸附液(浓度以N、P计),取50 mL混合溶液加入不同粒径的 MgBC 各0.5 g,置于250 mL的锥形瓶中,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 与 NaOH 调节溶液初始pH值后放入一定振速的恒温振荡器中,吸附4 h后用滤纸过滤,依据纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)测定滤液中氨氮的浓度,依据钼酸铵分光光度法(GB 11893—1989)测定滤液中磷的浓度。每个水平设置3个平行样以减少偶然误差,计算氨氮和磷的吸附量。氮、磷的吸附量采用式(1)计算:

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

式中: Q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别为初始和吸附平衡时溶液氮、磷的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为吸附溶液的体积,L; m 为投加吸附剂的质量,g。

1.3.1 吸附等温线

分别称取0.5 g的 MgBC 于一系列锥形瓶中,加入浓度为50、100、150、200、250、300、350 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 与 NH_4Cl 溶液(浓度以N、P计)50 mL,不调节吸附液初始pH值,在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡器中保持不同温度振荡4 h后取出锥形瓶,测定氨氮、磷的浓度。采用Langmuir方程和Freundlich方程拟合数据,研究 MgBC 的平衡吸附行为。

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e = \frac{C_e Q_m}{(K_L + C_e)} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich 方程: } Q_e = K_F C_e^n \quad (3)$$

式中: K_L 为Langmuir常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$,值越大越稳定; Q_m 为理论上的吸附饱和量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_F 和 n 为Freundlich常数。

1.3.2 吸附动力学实验

称取0.5 g MgBC 于锥形瓶中,分别加入50 mL含

氮、磷各 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,然后立即置于恒温振荡器中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度振荡,分别对振荡时间为 5、20、40、60、90、150、240 min 的锥形瓶进行取样,测定氨氮和磷浓度。

分别采用准一级、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程对数据进行拟合。

$$\text{准一级方程: } \lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\text{准二级方程: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

$$\text{颗粒内扩散方程: } Q_t = K_3 t^{1/2} + C \quad (6)$$

式中: Q_t 为 t 时刻吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为准一级动力学常数, min^{-1} ; K_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; K_3 为颗粒内扩散常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; t 为吸附时间, min ; C 为截距,表示边界反应的大小,假使 Q_t 和 $t^{1/2}$ 呈线性关系,且曲线过坐标曲线的(0,0)点时,吸附反应属于颗粒内扩散。

1.4 数据分析

采用 Excel 2010 进行数据整理;采用最小显著差异法(Least Significant Difference, LSD)进行显著性分析;采用 Jade 6.0 分析 XRD 图;采用 Origin 8.0 进行图形绘制。

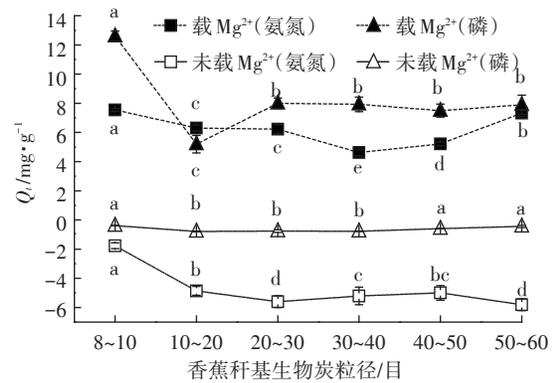
2 结果与讨论

2.1 粒径对生物炭吸附氮、磷的影响

将不同粒径的未负载/负载 Mg 的香蕉秆基生物炭进行吸附实验,结果如图 1 所示。

可以看出未负载 Mg 的香蕉秆基生物炭对氮和磷均没有吸附作用,而且本身还释放出一定的氮和磷,其中氮的释放量高于磷的释放量,这与香蕉茎秆中氮、磷的含量高低表现一致,经工业测试香蕉茎秆中氮的含量为 0.85%~0.87%,磷的含量为 0.37%~0.40%。香蕉秆基生物炭释放氮、磷的含量随着粒径的变小而增加,并趋于稳定,这与唐登勇等^[20]研究结果一致。氮最高释放量为 50~60 目之间的生物炭,为 $5.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,最低为 8~10 目的生物炭,为 $1.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。磷最高释放量为 20~30 目的生物炭,为 $0.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,最低为 8~10 目的生物炭,为 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能与生物炭比表面积有关,粒径越小,比表面积越大,固液接触面越大,植物本身含有的氮、磷越易析出。

载 Mg 后,生物炭对水中氨氮及磷酸根的吸附能力有明显提高。对不同粒径 MgBC 氮、磷的吸附量进行显著性分析, $P_{\text{氮}}=0.0036$, $P_{\text{磷}}=0.0059$, P 均小于 0.01 时,数据存在极显著性差异^[8],说明粒径对 MgBC



$T=303 \text{ K}$, $t=4 \text{ h}$, $v=150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $C_N=300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_P=50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

不同字母表示各粒径处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同
The different letters indicate significant difference among the treatments ($P < 0.05$). The same below

图 1 不同粒径的负载/未负载 Mg²⁺ 生物炭对氨氮、磷的吸附
Figure 1 Load/unloaded Mg²⁺ biochar for ammonia nitrogen and phosphorus adsorption

吸附氮、磷具有较大的影响;MgBC 对水中氮的吸附量随着粒径的减小呈先下降后上升的趋势。8~10 目的 MgBC 对氨氮的吸附量最大,为 $7.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 30~40 目的 MgBC 吸附量最低,为 $4.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结合香蕉秆基生物炭氮的释放量可知,8~10 目生物炭虽然比表面积较小,但是本身的氮释放量最低,因而具有较高的吸附量。而随着粒径的变小,比表面积逐渐变大,虽然本身的氮释放量增加了,但吸附点位和空间也逐渐增加,当释放量趋于稳定时,吸附点位仍持续增长,其增加的吸附量超过释放量,使得吸附量逐渐升高,50~60 目的 MgBC 对氮的吸附量达到 $7.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。MgBC 对磷的吸附随着粒径的减小呈现出先下降再上升后趋于平衡的趋势。对磷吸附性能最好的是 8~10 目的 MgBC,吸附量达到 $12.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,最低的是 10~20 目 MgBC,吸附量仅为 $5.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于粒径为 8~10 目的 MgBC 磷释放量最低,颗粒较小的生物炭在浸渍过程中可以结合更多的镁离子,而镁离子可以与释放出来的磷酸根结合形成磷酸盐沉淀,致使 MgBC 本身的磷释放量下降^[21]。

2.2 振荡速度对 MgBC 吸附氮、磷的影响

不同振荡速度下 MgBC 对氨氮和磷的吸附变化曲线见图 2。

通过显著性分析得出, $P_{\text{氮}}=0.025$, $P_{\text{磷}}=0.31$,说明振荡速度对氨氮的吸附具有显著性影响,对磷的吸附不具有显著性影响。振荡速度对氨氮的吸附影响较大可能与此时氨氮尚未达到吸附平衡有关,不同时间

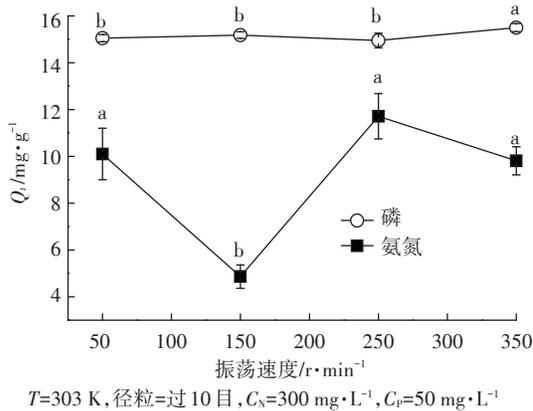


图2 不同振速对氨氮、磷的吸附影响

Figure 2 Effects of velocity on adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus

对吸附氮磷的影响不同, MgBC对磷的吸附在100 min时已趋于平衡, 而MgBC对氮的吸附量在240 min时尚存在变化。增大振荡速度, 可以有效地减小固体吸附剂颗粒表面液膜厚度, 增加液膜传质系数, 从而减少吸附质的外扩散过程, 加快吸附过程的进行^[22]。由于MgBC对磷的吸附能较快达到吸附平衡, 因此振荡速度对其吸附进程影响较小, 而MgBC对氮的吸附速度较慢, 振荡速度的变化对其吸附进程有较大影响, 提高振荡速度可以提高MgBC对氮的吸附速率, 更快达到吸附平衡, 但振荡速度超过300 r·min⁻¹以后, 试验中可以观察到部分MgBC颗粒被推送至液面以上的杯壁上, 导致参与吸附的吸附剂减少, 致使吸附量降低。建议试验中振荡速度控制在250 r·min⁻¹左右较好, 既可以有效加快吸附过程的进行, 又避免吸附剂被过高的振速推出吸附液面。

2.3 溶液初始pH对MgBC吸附氮、磷的影响

图3为不同初始pH对氨氮及磷吸附的影响, 图4为MgBC在不同初始pH下的电位滴定。

由图3可知, 随溶液pH的升高, MgBC对氮的吸附量先升高后降低, 在pH=7时达最大值11.67 mg·g⁻¹。这一结果与陈靖^[6]的研究相吻合: 溶液pH<7时, 水中的氨氮主要以NH₄⁺的形式存在, pH在7~10之间时, 水中的氨氮以NH₄⁺和游离氨(NH₃)两种形式存在, pH越高时, 游离氨含量越高, 这时能够被生物质炭吸附的离子态NH₄⁺减少, 吸附性能减弱, 因此生物质炭对NH₄⁺的吸附量随着pH的增加有较大程度的下降。当pH>10时, 游离氨含量超过了90%^[23], 生物质炭对水中氨氮吸附量只有1 mg·g⁻¹左右。故吸附适宜的pH为7。

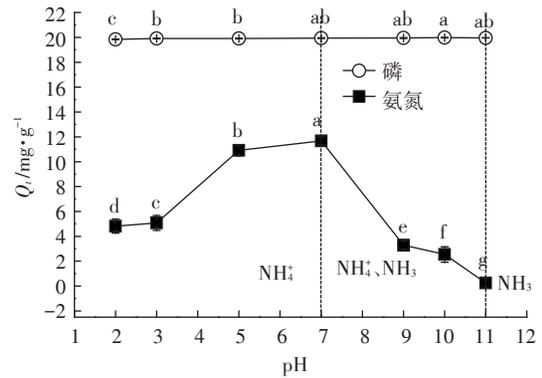


图3 不同pH条件对氨氮、磷的吸附影响

Figure 3 Effects on adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus under different pH value

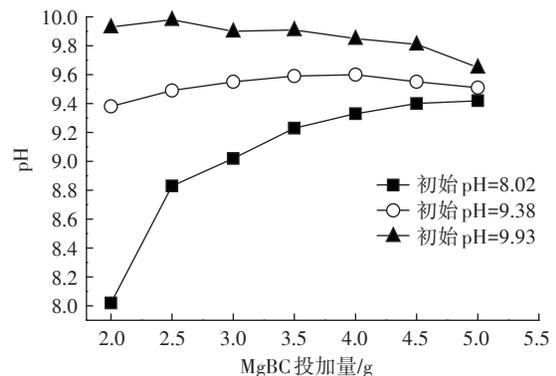


图4 初始pH值不同时MgBC质量滴定曲线

Figure 4 MgBC mass titration curve under different pH value

由图3可知, MgBC对磷的吸附量受溶液pH影响较小, 吸附量基本保持在19.9 mg·g⁻¹左右, pH=10时, 吸附量最大, 达到19.98 mg·g⁻¹, 随后吸附量有轻微下降。磷酸盐在溶液中的存在形式主要有H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻三种, 均为带负电的离子形态, 且MgBC吸附氮磷主要是化学吸附起主导作用, 因此MgBC对磷的吸附受到pH影响较小。

pH不仅影响溶液中氮、磷的存在形态, 同时还影响生物炭表面的带电情况。当溶液pH小于MgBC的零电荷点(pH_{ZPC})时, 表面带正电, 反之则带负电^[24]。由图4可以看出MgBC的pH_{ZPC}在9.3~9.6之间。因此当pH低于9.6时MgBC表面带正电, 带负电荷的磷酸根离子可以与MgBC形成静电引力, 通过正电荷静电键合作用捕捉水体中的磷酸根, 因此, MgBC具有很好的吸附磷酸根离子的能力。同时静电的排斥作用不利于NH₄⁺等阳离子的吸附, 因此MgBC对氮的吸附量远低于对磷的吸附量, 当pH>10, MgBC表面带负电, 对H₂PO₄⁻等阴离子的吸附作用减弱。此时虽然MgBC

更易吸附阳离子,但是氨氮在此pH下更多以游离态 NH_3 形式存在,因此吸附性能也不强。

2.4 吸附等温线

2.4.1 吸附热力学

不同温度下MgBC对氮、磷的吸附等温线见图5、图6,采用Langmuir方程和Freundlich方程拟合吸附数据,拟合所得的吸附等温线参数见表1。

从表1中可以看出,各温度Langmuir方程拟合的决定系数更高($R^2 > 0.90$),Langmuir方程能更好地反映MgBC吸附氮、磷的行为,说明该吸附主要为单分子层吸附^[25-26],被吸附的物质多平均分布在吸附剂的表层,以达到吸附的饱和。由表1还可看出,MgBC对氮、磷的平衡吸附量在303 K时最大。氨氮的最大吸附量(Q_m)为 $13.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,磷的最大吸附量为 $18.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能是因为一方面温度的升高有利于吸附的进行,但是同时由于温度的升高,游离态的 NH_3 溶解度下降,振荡过程中水中的游离态 NH_3 极易进入空气,导致水中能够被吸附的离子态 NH_4^+ 进一步减少,进而减少其在MgBC上的吸附量。

通过下式可求得一个无量纲平衡常数 R_L :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (7)$$

式中: C_0 为溶液初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如果 R_L 在0到1之间,说明为有利吸附^[15],吸附容易进行。经过计算,MgBC吸附氮的 R_L 值在0.17~0.51,MgBC吸附磷的 R_L 值在0.09~0.34,因此MgBC对氮、磷的吸附均为有利吸附。

2.4.2 吸附热力学计算

为了计算氮、磷在MgBC上的吸附热力学,吸附过程的 ΔG 采用式(8)计算,再根据 ΔG 与 ΔH 和 ΔS 的关系式(9),以 ΔG 对 T 作图拟合,得到斜率和截距,从而计算出 ΔH 和 ΔS 的值,结果见表2。

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中: ΔG 为自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为熵变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔH 为焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度,K; K_0 为Langmuir等温方程常数 K_L 乘以1000,转化为无量纲^[19]。

由表2可知,MgBC对氨氮和磷的吸附过程中 ΔG 均小于0,由此可以判断该过程可以自发进行。MgBC对氨氮的吸附,温度越高, ΔG 越小,且 $\Delta H > 0$,表

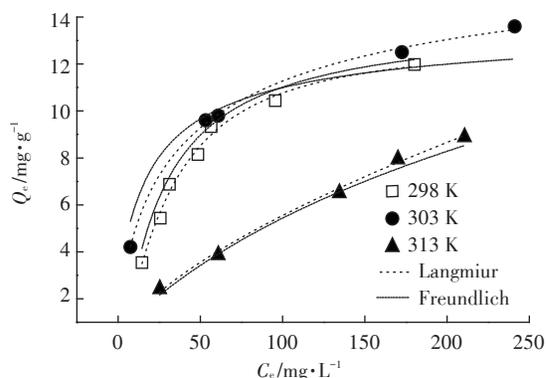


图5 不同温度下氨氮的吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherm of ammonia nitrogen at different temperature

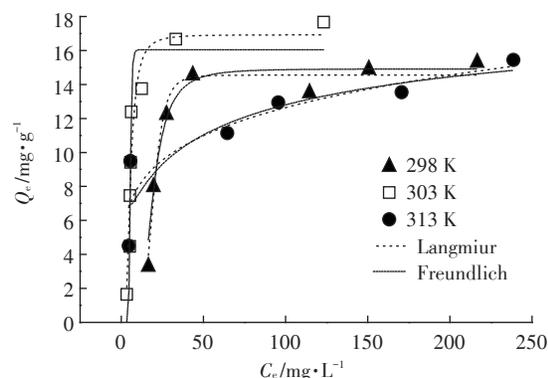


图6 不同温度下磷的吸附等温线

Figure 6 Adsorption isotherm of phosphorus at different temperature

表1 不同温度下吸附等温线拟合参数

Table 1 Isotherm parameters of adsorption at different temperature

水质指标	温度/K	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
		$K_L / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$Q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
氨氮	298	0.246 1	12.25	0.933 9	0.299 0	0.144 5	0.410 1
	303	0.281 7	13.80	0.904 4	0.409 1	0.427 4	0.861 0
	313	0.606 5	9.01	0.994 9	0.461 2	0.529 3	0.915 4
磷	298	1.078 0	15.50	0.978 6	4.997 8	0.195 5	0.580 2
	303	0.297 0	18.21	0.999 7	6.220 2	0.085 3	0.175 7
	313	0.196 7	15.70	0.931 6	2.491 8	0.358 9	0.459 5

表2 不同温度下吸附的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of adsorption at different temperature

水质指标	温度/K	K_0	$\Delta G/$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S/$ kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta H/$ kJ·mol ⁻¹
氨氮	298	246.1	-13.64	0.21	48.61
	303	281.7	-14.21		
	313	606.5	-16.67		
磷	298	1 078.0	-17.30	-0.21	-79.72
	303	297.0	-14.34		
	313	196.7	-13.74		

明吸附过程为吸热过程,升高温度有利于吸附。并且 ΔH 的绝对值大于40 kJ·mol⁻¹,小于70 kJ·mol⁻¹,说明MgBC对氨氮的吸附有可能既存在物理吸附也存在化学吸附^[19];MgBC对磷的吸附,温度越高, ΔG 越大,且 $\Delta H < 0$,表明吸附过程为放热过程,降低温度有利于吸附。同时,对于磷的吸附, ΔH 的绝对值>70 kJ·mol⁻¹,表明该吸附过程为化学吸附过程^[19]。过程中 $\Delta S < 0$,表明磷被吸附到MgBC表面的过程中,磷酸根变得更为有序,从而导致整个吸附过程熵的减少。

2.5 吸附动力学方程

不同温度下MgBC对氮、磷的吸附动力学曲线见图7~图9。分别应用准一级方程、准二级方程和颗粒内扩散方程对MgBC吸附氨氮、磷进行拟合分析,各动力学拟合参数见表3。

由图7、图8可以看出,MgBC对氮、磷的吸附量随着时间的延长而增加。整个吸附过程可大致分为两个阶段,在吸附的前50 min,由于静电作用且MgBC表面有大量空余吸附点位,磷酸根在MgBC上发生快速吸附,在50~150 min内,随着MgBC表面的中和及表面空余吸附点位的逐渐减少,吸附量随着时间增加较为缓慢,当时间超过150 min后,吸附量基本不再随时间而变化,说明MgBC对磷的吸附已趋于平衡;在吸附的前50 min,氨氮在MgBC上发生快速吸附,50 min后,313 K的氨氮吸附仍持续上升,298 K和303 K的吸附动力学曲线则趋于平衡。

比较表3中三种动力学方程决定系数(R^2)可以看出,准二级动力学方程拟合程度最好。MgBC对氨氮吸附的准二级动力学方程决定系数均大于0.95,对磷吸附的准二级动力学方程决定系数均大于0.99,说明MgBC对氮、磷的吸附遵循准二级动力学反应,吸附过程存在化学吸附作用^[26],这与前面热力学分析得出的结论一致。MgBC对氨氮吸附的准一级方程及颗

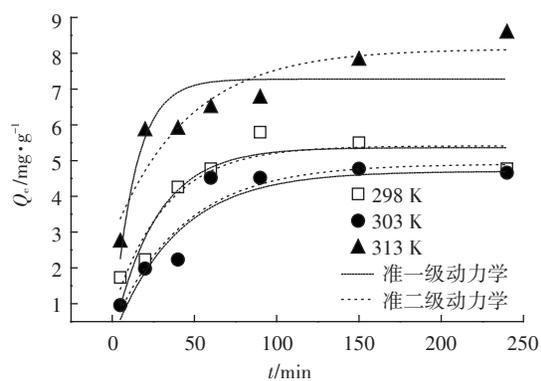


图7 MgBC对氨氮的吸附动力学曲线

Figure 7 Adsorption kinetics of ammonia nitrogen on MgBC

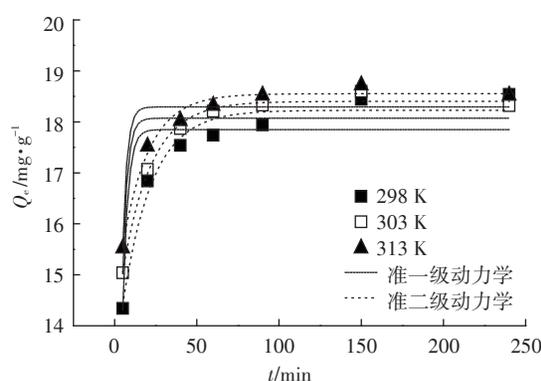


图8 MgBC对磷的吸附动力学曲线

Figure 8 Adsorption kinetics of phosphorus of MgBC

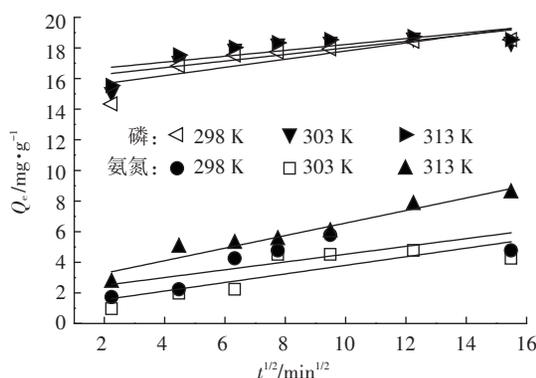


图9 氨氮和磷内扩散方程拟合

Figure 9 Fitting of kinetic data to intraparticle diffusion model

粒内扩散模型决定系数值较小,说明液膜扩散和颗粒内扩散并非MgBC吸附氨氮过程中唯一的速率控制步骤。由图9可以看出,MgBC对氨氮吸附量与 $t^{1/2}$ 间并不存在线性关系,不经过原点,说明香蕉秆基生物炭吸附氨氮的过程并不仅仅是由颗粒内扩散控制的,而是多步骤控制的。准二级方程包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散,能更全面真实地反映氨氮在MgBC上的吸附机制^[26];磷在

表3 不同温度下的动力学方程拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for the adsorption at different temperature

水质指标	温度/K	准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内扩散模型		
		Q_e	K_1	R^2	Q_e	K_2	R^2	K_3	C	R^2
氨氮	298	5.79	2.865 8	0.788 3	5.79	1.710	0.980 2	0.254 2	1.99	0.539 3
	303	4.52	0.962 7	0.065 9	4.52	4.460	0.959 8	0.371 3	0.99	0.676 9
	313	8.58	2.708 8	0.833 7	8.58	2.930	0.976 4	0.409 6	2.47	0.942 4
磷	298	18.54	1.217 8	0.951 6	18.54	0.136	0.999 9	0.226 0	15.13	0.710 3
	303	19.91	2.681 9	0.978 3	19.91	0.004	0.999 9	0.063 0	19.83	0.943 2
	313	18.74	1.039 8	0.955 1	18.74	0.054	0.999 9	0.192 0	16.31	0.614 6

MgBC上吸附动力学的颗粒内扩散模型决定系数较小,但准一级方程 R^2 大于0.95,说明磷主要在MgBC表面吸附,且液膜扩散对磷在MgBC上的吸附有一定影响。

2.6 改性香蕉秆基生物炭表征

2.6.1 扫描电镜分析

对未改性香蕉秆基生物炭、吸附前MgBC、吸附饱和后MgBC在3000倍进行SEM分析,每个样品进行多处电镜观察,从中选出代表性形态图,如图10所示。

从图10A中可以看出,未炭化的香蕉秆粉末呈破碎的细条状结构,内部未观察到细微的孔隙结构,而经过炭化后MgBC具有明显孔隙结构,对未炭化的香蕉秆粉末和MgBC进行BET比表面积测定,未炭化的香蕉秆粉末比表面积仅为 $1.299 0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,改性炭化后的香蕉秆粉末比表面积达到 $9.317 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,为炭化前的7倍多。孔隙结构是生物炭具有吸附功能的必要条件。对比图10B与图10C的MgBC内部形貌:

吸附前的MgBC具有大量特别明显的孔隙,呈蜂窝状结构,纹路较清晰;吸附饱和后的生物炭蜂窝状的孔隙减少,表层具有大量圆状的颗粒物,结合XRD图(图11)分析,吸附饱和后MgBC表面孔隙被磷酸铵镁($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)占据。

2.6.2 X射线衍射分析(XRD)

对吸附前后的MgBC进行X射线衍射分析,如图11所示。

由图11看出,吸附前的MgBC衍射峰宽而平稳,没有尖锐的结晶峰,吸附后的MgBC在 $2\theta=28^\circ$ 、 40° (即 $d=3.13$ 、 2.23)处多出了两个细高的特征峰,通过对比标准物质PDF卡片,这两处特征峰为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PDF卡片号15-0762)和 $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF卡片号18-0768)。峰越细高说明其结晶程度越高,颗粒越大,通过Jade软件分析,结晶度为61.17%,结晶程度较好。XRD图证明MgBC吸附氨氮和磷后,表面存在 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等化合物,综合SEM图及XRD图可以推断:MgBC对氮、磷的吸附主要

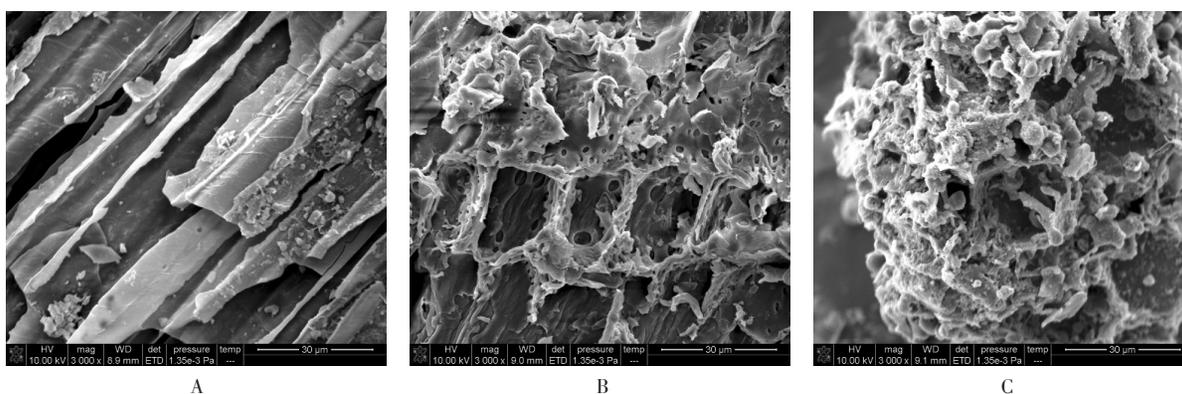
A: 炭化前香蕉茎秆粉末SEM图; B: MgBC吸附前SEM图; C: MgBC吸附饱和后SEM图($\times 3000$)A: SEM of banana straws; B: SEM images of MgBC before adsorption; C: SEM images of MgBC after adsorption($\times 3000$)

图10 MgBC的SEM图

Figure 10 SEM images of MgBC

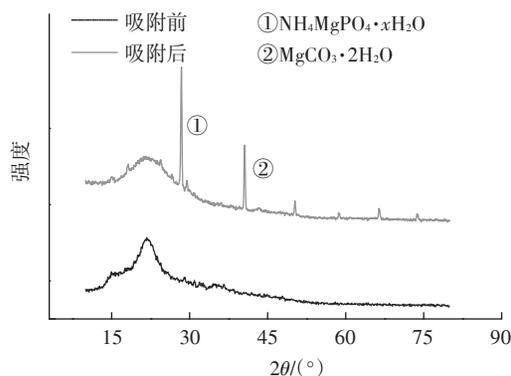


图11 MgBC吸附前后的XRD图

Figure 11 XRD patterns of MgBC before and after adsorption

是位于表层的化学吸附, 化学反应形成磷酸铵镁沉淀, 从而达到去除氮、磷的效果。

2.6.3 红外光谱分析

对吸附前后的MgBC进行傅里叶红外光谱扫描(FTIR), 结果如图12所示。

由图12可以看出, 吸附饱和与未进行吸附的FTIR具有相同的特征峰, 因此不难推断两者具有类似的官能团。在波数 3424 cm^{-1} 和 3411 cm^{-1} 处较强的吸收峰, 是由C-H键或者N-H键伸缩振动导致的, 在波数 1808 cm^{-1} 和 1785 cm^{-1} 处显示中等强度的吸收峰, 主要是由C=O键或者C=C键伸缩振动产生的, 在波数 931 cm^{-1} 和 933 cm^{-1} 处, 该区属于指纹区^[27]。吸附前和吸附饱和后的FTIR相比较, 后者在光谱图上拥有明显较大而宽的峰, 这主要是MgBC吸附了废水中的氮、磷所引起的波动。

3 结论

(1)对生物质炭进行载镁改性可以显著提高其对氮、磷的吸附性能。在温度为303 K时, 氮、磷溶液浓度分别为 $300、50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 未载镁香蕉秆基生物炭

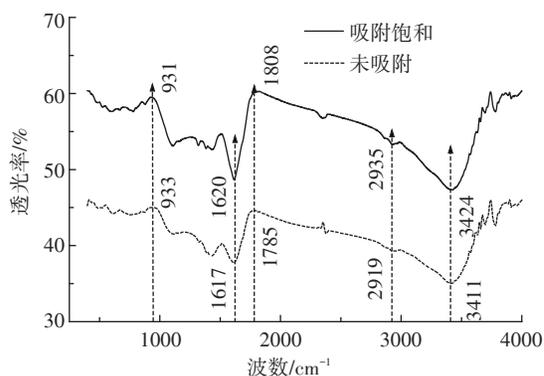


图12 MgBC吸附前后的傅里叶红外光谱图

Figure 12 FTIR spectroscopy of MgBC before and after adsorption

对外释放氮、磷, 经过载镁改性后, 8~10目的香蕉秆基生物炭(MgBC)对氮、磷的吸附量可达 $7.55、12.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2)载镁香蕉秆基生物炭 pH_{PZC} 为9.3~9.6, 对磷的吸附基本不受pH的影响, 对氮的吸附量随溶液pH的升高先增大后减小, pH为7.0时吸附量最大。

(3)Langmiur方程能很好地拟合载镁香蕉秆基生物炭吸附氮、磷的吸附等温线, 表明载镁香蕉秆基生物炭吸附氮、磷主要是单层吸附; 其吸附氮是一个自发、熵增的吸热过程, 温度升高有利于吸附的进行, 对磷的吸附是一个自发、熵减的放热过程, 温度降低有利于吸附的进行; 准二级方程能很好地拟合载镁香蕉秆基生物炭吸附氮、磷的动力学过程, 显示整个吸附过程受多步骤控制。

(4)FTIR、XRD以及SEM对材料吸附氮、磷前后的表征结果表明, 载镁香蕉秆基生物炭对氨氮、磷酸根的吸附机理主要是生物质炭表面的化学吸附。

参考文献:

- [1]程翔, 黄新瑞, 王兴祖, 等. ZnAlLa类水滑石对污泥脱液中磷酸根的吸附[J]. 化工学报, 2010, 61(4):955-962.
CHENG Xiang, HUANG Xin-rui, WANG Xing-zu, et al. Phosphate adsorption by ZnAlLa layered double hydroxides from excess sludge filtrate[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(4):955-962.
- [2]杨志远. 结晶法除磷技术的应用研究[J]. 技术与市场, 2016, 23(10):148-158.
YANG Zhi-yuan. Application of phosphorus removal by crystallization technology[J]. *Technology and Market*, 2016, 23(10):148-158.
- [3]王秋阳, 李涛, 王东升, 等. A²/O污水处理工艺化学强化除磷研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(11):1501-1505.
WANG Qiu-yang, LI Tao, WANG Dong-sheng, et al. Chemical enhanced phosphorus removal based on A²/O treatment process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(11):1501-1505.
- [4]梁美娜, 王敦球, 朱义年, 等. 甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁对磷的吸附作用[J]. 环境化学, 2012, 31(8):1279-1280.
LIANG Mei-na, WANG Dun-qiu, Zhu Yi-nian, et al. Phosphorus adsorption by the Fe(III)-impregnated sorbent prepared from sugarcane bagasse[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(8):1279-1280.
- [5]Jung K W, Hwang M J, Ahn K H, et al. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(10):3363-3372.
- [6]陈靖. Fe/Mg改性生物炭去除水中氮磷的研究[D]. 重庆:重庆大学, 2015.
CHEN Jing. The study on removing ammonia nitrogen and phosphorus in water by Fe/Mg-modified bamboo charcoal[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [7]张璐, 贾丽, 陆文龙, 等. 不同碳化温度下玉米秸秆生物炭的结

- 构性质及其对氮磷的吸附特性[J]. 吉林大学学报(理学版), 2015, 53(4):802-808.
- ZHANG Lu, JIA Li, LU Wen-long, et al. Structural properties of corn straw biochar and characteristics of its adsorption for nitrogen and phosphate at different carbonization temperature[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2015, 53(4):802-808.
- [8] 左昊, 徐康宁, 孟萍萍, 等. 硫酸改性小麦秸秆生物炭对氨氮吸附特性研究[J]. 应用化学, 2017, 46(7):1237-1242.
- ZUO Hao, XU Kang-ning, MENG Ping-ping, et al. Adsorption characteristics of ammonium nitrogen in aqueous solution for biochar modified with sulfuric acid[J]. *Applied Chemistry*, 2017, 46(7):1237-1242.
- [9] 谢涛. 生物炭的特性分析及其在黄水资源化中的应用[D]. 北京:清华大学, 2015.
- XIE Tao. Characterization of biochar and its application in yellow water treatment[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [10] 程丽华, 龚宇鹏, 倪智毅, 等. 一种改性芦苇生物质炭及其制备方法和应用:CN106000334A[P]. 2016-10-12.
- CHENG Li-hua, GONG Yu-peng, NI Zhi-yi, et al. A modified preparation method and application of reed biochar: CN106000334A[P]. 2016-10-12.
- [11] 陈在明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1):123-134.
- CHEN Zai-ming, CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1):123-134.
- [12] Lehmann J. Bio-energy in the black[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2007, 5(7):381-387.
- [13] Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2):493-504.
- [14] Gottipati R, Mishra S. Preparation of microporous activated carbon from *Aegle marmelos* fruit shell by KOH activation[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2013, 91(7):1215-1222.
- [15] 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):1817-1822.
- JIANG Xu-tao, CHI Jie. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9):1817-1822.
- [16] 王磊, 马伟青, 刘坪鑫. 活性MgO、La(OH)₃的表征及去除水中F⁻的吸附性能研究[J]. 青岛理工大学学报, 2014, 35(4):87-92.
- WANG Lei, MA Wei-qing, LIU Ping-xin. Study on characterization of active MgO and La(OH)₃ and their properties adsorbing fluoride ion from wastewater[J]. *Journal of Qingdao Technological University*, 2014, 35(4):87-92.
- [17] Li R H, Liang W, Wang J J, et al. Facilitative capture of As(V), Pb(II) and methylene blue from aqueous solutions with MgO hybrid sponge-like carbonaceous composite derived from sugarcane leafy trash[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212:77-87.
- [18] Sharma L, Kakkar R. Hierarchical porous magnesium oxide (Hr-MgO) microspheres for adsorption of an organophosphate pesticide: Kinetics, isotherm, thermodynamics, and DFT studies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44):38629-38642.
- [19] 张世芝, 吴丽娃, 程振民. 硅藻土零电荷点及吸附行为分析[J]. 重庆理工大学学报, 2012, 26(2):36-39.
- ZHANG Shi-zhi, WU Li-wa, CHENG Zhen-min. Study on point of zero charge and adsorption of the diatomite[J]. *Journal of Chongqing University of Technology*, 2012, 26(2):36-39.
- [20] 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):2195-2201.
- TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, et al. Adsorption behavior of low concentration phosphorus from water onto modified reed biochar[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(6):2195-2201.
- [21] Li C X, Jiang Y X, Zhou X Y, et al. Treatment of artificial secondary effluent for effective nitrogen removal using a combination of corncob carbon source and bamboo charcoal filter[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 116:164-170.
- [22] 宋应华, 许惠. 花生壳生物吸附剂的制备及其在含染料废水治理中的应用[M]. 重庆:重庆大学出版社, 2017:8-19.
- SONG Ying-hua, XU Hui. Preparation of peanut shell adsorbent and its application in dye wastewater treatment[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2017:8-19.
- [23] 刘铁军. 表面活性剂对高浓度氨氮废水缓冲体系中氨氮迁移影响的研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2012.
- LIU Tie-jun. Study on effects of surfactant on ammonia nitrogen mass transfer in buffer system of high concentrations of ammonia nitrogen wastewater[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2012.
- [24] Javadian H. Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(6):4233-4241.
- [25] Guo J Z, Chen S W, Liu L, et al. Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 82(1):61-66.
- [26] Alshameri A, Yan C J, Al-Ani Y, et al. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(2):554-564.
- [27] 常明, 刘会茹, 秦婷, 等. 变温傅里叶红外光谱技术研究硬脂酸C-H伸缩振动[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(8):974-978.
- CHANG Ming, LIU Hui-ru, QIN Ting, et al. Study on C-H stretching region of stearic acid by temperature-control FTIRS[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2014, 50(8):974-978.