

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201807029



载锆玉米秸秆生物炭的结构表征 及磷吸附效果

敖涵婷, 曹威, 阚晋, 邓彩军, 魏琳

(华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以玉米秸秆为原料,利用氧氯化锆浸渍-限氧热解法制备一种新型的载锆生物炭阴离子吸附剂.采用场发射扫描电镜(FE-SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)和比表面积测定(BET- N_2)等手段,对空白生物炭(BC)及载锆生物炭(Zr-BC)的形貌、组成及结构进行表征.结果表明:热解后的生物炭表面形貌粗糙,均发育有裂纹和蜂窝状大孔结构;与BC相比,Zr-BC比表面积和平均孔径都有降低,且表面元素含C量大幅降低,含O量显著增加,Zr质量分数达到15.7%;Zr-BC表面主要官能团有羟基($-OH$)、羧基($-COOH$)、锆羟基氧化物等,构成吸附性能的结构基础;当pH值为2时,Zr-BC对磷酸盐吸附效果最显著,符合Freundlich等温吸附线模型.通过多种阴离子混合吸附测试发现,Zr-BC对水中磷酸盐有较高吸附量,且选择性较高.

关键词: 玉米秸秆;生物炭;锆氧化物;结构表征;磷酸盐吸附

中图分类号: X 524

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)06-0851-08

Structural Characterization and Phosphorus Adsorption of Zirconium-Loaded Corn Stalk Biochar

AO Hanting, CAO Wei, KAN Jin, DENG Caijun, WEI Lin

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A novel anion adsorbent, zirconium-impregnated biochar (Zr-BC), was prepared from corn stalk by using zirconium oxychloride impregnation-limited oxygen pyrolysis method. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and BET- N_2 specific surface were employed to characterize the surface morphology, element composition and structure of the zirconium-impregnated biochar (Zr-BC) and the blank biochar (BC). The results showed that Zr-BC had rough surface with plenty of cracks and macropore structure, and its specific surface area and medium pore size were both decreased in contrast to BC. Moreover, Zr-BC surface contained much more O and less C element than that of BC, and Zr content reached 15.7%. Major surface functional groups of Zr-BC included hydroxyl ($-OH$), carboxyl ($-COOH$), and particularly zirconium oxyhydroxide, underlying the structural basis for anion adsorption. The adsorption of phosphate by Zr-BC was highly dependent on pH value, and the optimum pH value was 2. The equilibrium isotherm data of phosphate on Zr-BC were well fitted to the Freundlich isotherm models. Adsorption experiments with mixed anions solution showed that

收稿日期: 2018-07-19

通信作者: 曹威(1984-),男,副教授,博士,主要从事新型低成本高效水处理吸附剂的研制与应用的研究. E-mail: weicao@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51408239);福建省自然科学基金资助项目(2016J01193, 2015J01015)

Zr-BC had a higher adsorption capacity for phosphate and exhibited high selectivity.

Keywords: corn stalk; biochar; zirconium oxide; structure characterization; phosphate adsorption

磷是生命活动不可缺少的营养元素之一,但过量的磷酸盐可能会引起水体富营养化,破坏水生生态系统,带来严重的经济损失. 去除水中磷酸盐的方法包括生物处理法、化学沉淀法和吸附法等^[1-3]. 中国是农业大国,秸秆资源丰富,从 20 世纪中期起每年的秸秆产量就在 7 亿 t 以上,约占世界秸秆资源的 25%^[4]. 有效利用秸秆资源已成为当下的研究热点. 秸秆一般具有良好的亲水性和多孔结构、来源广、可再生、可降解、低污染等特点^[5],在限氧条件下热解可得到生物炭(biochar)^[6]. 由于生物炭具有结构稳定、孔隙发达、表面官能团丰富、成本低等优点,在环境治理、废物管理、农业土壤改良、气候变化减缓方面表现出巨大的应用前景^[7]. 生物炭具有较高的比表面积和阳离子吸附容量,可用于去除水体或土壤中的有机污染物和重金属离子^[8-9]. 但是,生物炭的阴离子吸附容量小,对砷、磷酸盐等吸附效果差^[10-11],一般需要通过改性来提升其阴离子吸附能力. 近期研究发现,负载镁、铁、锌等金属氧化物后,能提高生物炭对水中阴离子污染物的吸附能力^[12-14]. 锆氧化物化学性质稳定且无毒性,锆氧化物或氢氧化锆对水中的阴离子具有良好的吸附能力^[15-16]. 目前,国内外关于锆改性多孔材料的报道,主要包括锆改性沸石提高对磷酸盐的吸附量^[17],锆改性纤维素去除水中氟离子^[18],锆负载交联壳聚糖吸附硫酸盐^[19]等. 但是,将锆负载于秸秆生物炭的研究还鲜有报道,负载金属锆对秸秆生物炭结构和性能的影响还不清楚. 本文以玉米秸秆为原料,采用氧氯化锆溶液浸渍后限氧热解的方法,制备一种载锆生物炭(Zr-BC),探讨负载 Zr 对生物炭形貌、组成、结构的影响,并测试生物炭 Zr-BC 对磷酸盐的吸附潜力.

1 实验方法

1.1 材料与试剂

实验所用玉米秸秆来自湖北十堰. 新鲜的玉米秸秆用水洗净后自然风干,用 FZ102 型微型植物试样粉碎机(上海科恒公司)粉碎后过筛(娥江牌标准筛,浙江省上虞市纱筛厂),留下 20~80 目的秸秆粉末封袋保存. 实验所用试剂:氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、硫酸钾(K_2SO_4)、硝酸钾(KNO_3)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)均为分析纯,由上海国药集团生产. 实验用水均为去离子水.

1.2 载锆生物炭的制备

取 40 g 的八水氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)溶于 60 mL 去离子水中,称量 2 g 玉米秸秆粉末加入氧氯化锆溶液中,置于摇床中振荡 3.5 h,设置摇床温度为 298 K,转速为 $150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 过滤分离后,将浸渍 Zr 的秸秆置于烘箱中 80 ℃烘干过夜. 将烘干的载 Zr 玉米秸秆置于 NBD-O1200-50IT 型管式炉(河南郑州诺巴迪公司)中,在氮气氛围中,于 600 ℃热解玉米秸秆 1 h(管式炉升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),冷却至室温后,取出生物炭. 用去离子水清洗生物炭 3 次,洗净的生物炭置于烘箱中 80 ℃烘干一夜,装袋备用. 将载 Zr 生物炭记为 Zr-BC. 此外,将 40 g 的八水氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)换成 40 g 去离子水,在相同条件下制备空白生物炭,记空白生物炭为 BC.

1.3 生物炭的表征

1) 场发射扫描电镜(FE-SEM). 采用 ZEISS Sigma FE-SEM 型场发射扫描电镜(德国卡尔蔡司公司)对生物炭表面微观形貌进行分析. 取适量于样品盘上进行镀金操作,放入场发射扫描电镜样品室中并抽真空,选择合适的倍数放大生物炭.

2) 傅里叶变换红外光谱(FT-IR). 采用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司)对材料表面基团进行分析. 将生物炭与干燥的溴化钾按质量比约 1 : 100 的比例混合研磨,取适量研磨后的混合物通过压片机制成薄片状样品,再放入傅里叶红外光谱仪中进行分析,得到相应的红外谱图. 其分辨率为 1 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$.

3) X 射线光电子能谱(XPS). 采用 Thermo Scientific Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞公司)对材料表面元素及结构、价态等进行分析. XPS 分析所用的 X 射线源为 Al 单色源, K-alpha 阳极靶,分析室残留压力为 66.7 nPa,全谱扫描和高分辨扫描的电压分别为 150,50 eV,样品扫描

深度约 0.5~7.5 nm. 采用 XPS-peak 4.0 软件对高分辨率图谱进行分峰, XPS 高分辨率图谱通过 C1s 轨道在 284.8 eV 处进行校准.

4) 比表面积测定(BET-N₂). 在 77.3 K 条件下, 采用 NOVA 2000e 型氮气物理吸附仪(美国康塔公司)进行氮气吸附-脱附实验测定比表面积, 而比表面积及孔体积分布的计算由仪器自带软件完成. 比表面积选点区为 0.05~0.30, 比表面积测定选用 BET 法, 介孔分布选用 BJH 模型, 微孔分布选用 *t*-图法.

1.4 生物炭的吸附性能

1) 不同 pH 值下的磷吸附实验. 取 0.1 g 的 Zr-BC 于锥形瓶中, 加入 50 mL 100 mg · L⁻¹ 不同 pH 值的磷酸盐溶液. 将锥形瓶置于摇床中, 设置温度为 298 K, 转速为 150 r · min⁻¹, 振荡 24 h 后, 取出过滤溶液. 测定溶液中磷酸盐的质量浓度, 以探究 pH 值对磷酸盐吸附的影响.

2) 磷吸附等温线测试. 取 50 mL 初始质量浓度为 5~100 mg · L⁻¹ 的磷酸盐溶液置于锥形瓶中, 调节溶液 pH 值, Zr-BC 投加量为 0.1 g, 于 298 K 下恒温振荡 24 h 后, 取出过滤, 转速为 150 r · min⁻¹. 测定溶液中磷酸盐的质量浓度, 探究溶液初始质量浓度对磷酸盐吸附量的影响.

3) 混合阴离子溶液吸附实验. 在两组锥形瓶中分别投加 0.1 g Zr-BC 和 BC, 每组锥形瓶中加入 50 mL 0.5 mmol · L⁻¹ 的磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐混合溶液, 置于摇床中, 在 298 K, 转速 150 r · min⁻¹ 下振荡, 24 h 后取出过滤. 测定溶液中磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐的质量浓度, 研究 Zr-BC 及 BC 在共存阴离子条件下对磷酸盐的吸附情况. 磷酸盐质量浓度用 ICS-3000 型离子色谱仪(美国戴安公司)测定. 吸附容量 *q_e* (mg · g⁻¹) 的计算公式为

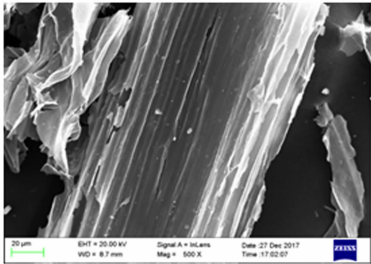
$$q_e = (C_0 - C_e)V/m.$$
 (1)

式(1)中: *C*₀ 为初始溶液的离子质量浓度 (mg · L⁻¹); *C_e* 为平衡时溶液中剩余的离子质量浓度 (mg · L⁻¹); *V* 为溶液体积 (L); *m* 为加入的吸附剂的质量 (g).

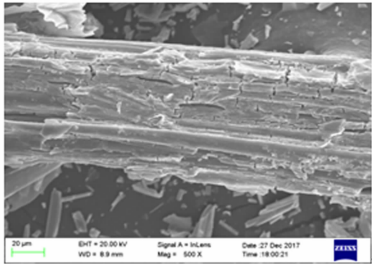
2 结果与讨论

2.1 场发射扫描电镜分析

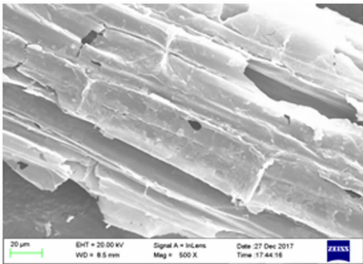
原玉米秸秆(RCS)、空白生物炭(BC)及载锆生物炭(Zr-BC)的 FE-SEM 图, 如图 1 所示.



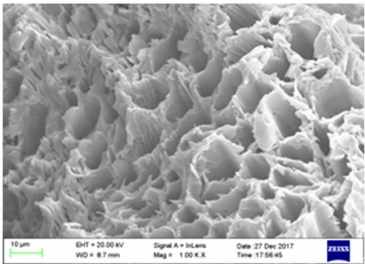
(a) RCS (500×)



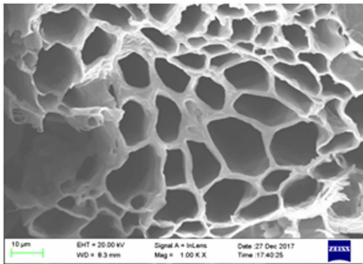
(b) BC (500×)



(c) Zr-BC (500×)



(d) BC (1 000×)



(e) Zr-BC (1 000×)

图 1 RCS, BC 及 Zr-BC 微观形貌的 FE-SEM 图

Fig. 1 FE-SEM images of RCS, BC and Zr-BC

由图 1(a)可知: 原玉米秸秆表面相对光滑, 纤维结构完整; 而经过 600 ℃ 热解 1 h 后, BC 和 Zr-BC 表面的孔道明显出现大量不规则的裂纹和孔隙结构. 其中, 孔的结构类似于蜂窝状, 孔壁结构较薄, 孔径相对均匀, 从几微米到 10 μm 左右, 属于大孔(图 1(b)~(e)). 在碳化过程中, 秸秆植物细胞壁的纤维结

构被高温烧蚀,导致孔壁变薄甚至坍塌,出现孔隙结构;由于秸秆受热分解,产生的能量在释放过程中冲击原本碳化的孔道,使孔道产生大量裂纹^[5].对比图 1(a),(b),(c)可以发现,Zr-BC 表面最粗糙,表面存在较多团聚物,可能有锆氧化物负载在 Zr-BC 表面.

2.2 傅里叶变换红外光谱分析

空白生物炭及载锆生物炭的红外光谱图,如图 2 所示.图 2 中: σ 为波数.由图 2 可知:BC 及 Zr-BC 在波数为 622~853, 1 460,1 600~1 628,2 889~2 916,3 000~3 700 cm^{-1} 处皆有吸收峰;波数为 622~853 cm^{-1} 处的吸收峰对应芳香族碳氢键(C-H)的平面外变形^[20];波数为 1 460 cm^{-1} 处的吸收峰是由羧基(-COOH)伸缩振动产生的^[21];波数为 3 000~3 700 cm^{-1} 处的宽峰则是羟基(-OH)伸缩振动产生的^[22].生物炭在波数为 1 600~1 628 cm^{-1} 处的吸收峰,被认为是由芳香族的羰基(C=O)伸缩振动产生^[22],而波数为 2 889~2 916 cm^{-1} 处是甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂)的吸收峰^[23].Zr-BC 在波数为 2 889~2 916 cm^{-1} 处的吸收峰非常微弱,这表明碳链在高温热解中逐渐分解,生物炭的芳香化程度增加^[24].Zr-BC 表面存在波数为 1 338 cm^{-1} 处的吸收峰,其对应的是金属表面羟基(-OH)的伸缩振动^[25],此处的官能团应为锆的羟基氧化物,这与 Chen 等^[26]制备的 La-Zr 磁性复合材料分析所得一致.BC 的 FT-IR 图中没有发现这个吸收峰,从而说明 Zr 确实是在制备过程负载到生物炭上的.

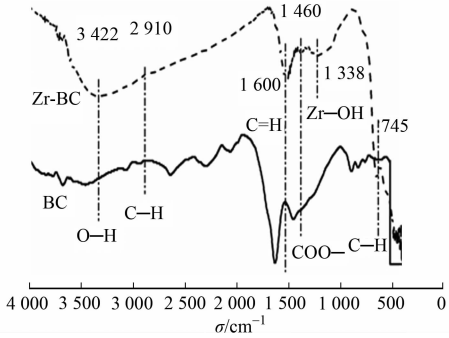
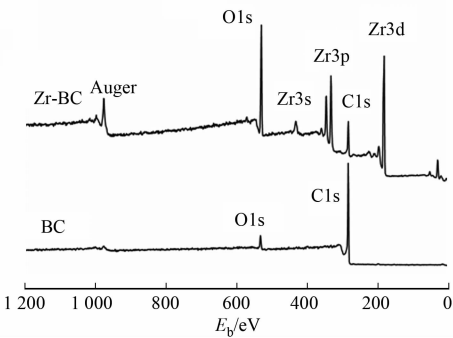


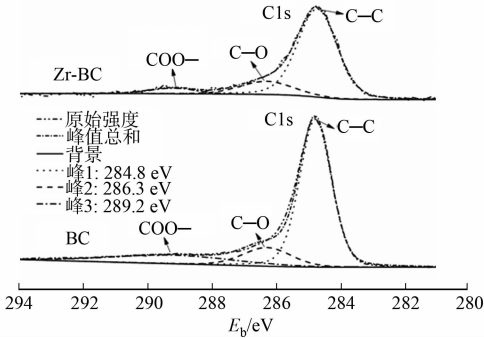
图 2 BC 及 Zr-BC 的 FT-IR 图
Fig. 2 FT-IR spectra of BC and Zr-BC

2.3 X 射线光电子能谱分析

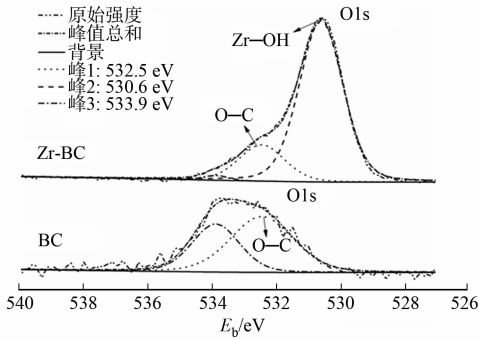
X 射线光电子能谱能定性和半定量地分析材料表面元素及基团组成.BC 和 Zr-BC 的 X 射线光电子能谱分析,如图 3 所示.图 3 中: E_b 为结合能.



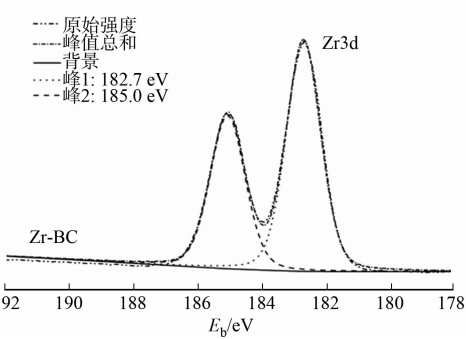
(a) XPS 元素调查谱图



(b) XPS C1s 高分辨率图谱



(c) Zr-BC 的 O1s 高分辨率图谱



(d) Zr-BC 中 Zr3d 高分辨率图谱

图 3 BC 及 Zr-BC 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of BC and Zr-BC

由图 3(a)各峰面积可计算得到除 H 外的主要元素的相对质量分数(ω),如表 1 所示.由表 1 可知:BC 表面含 C 量超过 90%,另外还含 6.7%的 O 元素及少量的 Cl 元素和 N 元素;Zr-BC 表面元素与 BC

相比变化显著,含 C 量大幅减少,含 O 量大量增加,含 Cl 量略有增长,同时出现质量分数为 15.72% 的 Zr. Cl 质量分数的增加是因为秸秆浸渍采用的是氧氯化锆,热解后可能形成氯化物残留. 负载 Zr 的同时增加了 O 的质量分数,这暗示增加的 Zr 以氧化锆、羟基氧化锆等氧化物形式存在.

由图 3(b)可知:BC 和 Zr-BC 的 C1s 轨道特征峰经高斯拟合后可以分为 3 个峰,284.8 eV 对应 C—C,286.3 eV 对应 C—O,289.2 eV 对应 COO—^[13]. 对比可知,负载 Zr 后,C—C 键增加,COO—键减少,C—O 键变化不大. 由图 3(c)可拟合出 3 个不同的能量峰 533.9, 532.5,530.6 eV. 其中,533.9 eV 处的峰为表面吸附氧^[27],532.5 eV 分配给 O—C 键,530.6 eV 分配给基团 Zr—OH^[2];与 BC 对比可知 Zr-BC 表面有锆氧连接,而 BC 表面不存在,可能是由于秸秆浸泡过程中负载了锆离子,热解后形成羟基氧化锆. 由图 3(d)可知:2 个轨道特征峰结合能分别为 182.7,185.0 eV,对应的是 Zr3d_{5/2} 和 Zr3d_{3/2} 电子轨道^[2],Zr-BC 表面锆的主要存在价态为+4 价^[28]. 由此推测,Zr-BC 表面锆的存在形式为金属羟基氧化物.

2.4 比表面积和孔径分析

比表面积和孔径对吸附剂的吸附能力有极大的影响. 通过氮气吸附-脱附法(BET-N₂)测试生物炭的比表面积和孔径分布,结果如表 2 所示. 表 2 中:S_{BET},V_g 和 r_k 分别表示比表面积、孔容和平均孔径. 由表 2 可知:与 BC 相比较,Zr-BC 的比表面积大幅降低,从 254.37 m²·g⁻¹降低到 54.38 m²·g⁻¹;孔容也从 0.33 mL·g⁻¹降低到 0.07 mL·g⁻¹;平均孔径从 1.96 nm 降低到 0.86 nm. 究其原因可能是氧氯化锆浸泡秸秆后,热解过程中堵塞了生物炭的部分孔结构,导致 Zr-BC 的比表面积和孔体积的减小. 这与 Wang 等^[29]研究的载 La 生物炭和 Li 等^[30]研究的 Mn 负载生物炭所得结论一致.

2.5 溶液 pH 值对生物炭吸附磷酸根的影响

溶液 pH 值会影响吸附质的形态和吸附剂的表面电荷. 不同 pH 值条件下,Zr-BC 对磷的吸附能力,如图 4 所示. 由图 4 可知:当 pH 值由 2 增大到 4 时,Zr-BC 对水中磷酸盐的吸附能力明显下降;当 pH 值为 6~12 时,Zr-BC 对磷酸盐的吸附能力缓慢下降. 磷酸盐在不同 pH 值条件下存在 H₃PO₄, H₂PO₄⁻,HPO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 4 种不同形态,对应的平衡常数 pK₁,pK₂,pK₃ 分别为 2.15,7.20,12.33^[16].

当 pH 值较低时,Zr-BC 材料表面发生质子化作用而带正电,能通过静电作用吸附带负电的磷酸盐;同时,因为锆氧化物或氢氧化锆吸附水中磷酸盐的主要机制为阴离子配位体交换^[16-17,31],故 Zr-BC 表面羟基可通过阴离子配位体交换与水中的磷酸盐形成配合物,实现对磷酸盐的去除. 当 pH 值逐渐升高,Zr-BC 表面正电荷量逐渐减少,对磷酸盐静电吸引能力减弱;而当 pH 值高于零电荷点^[12],Zr-BC 表面电荷由正转负,高质量浓度的 OH⁻ 和磷酸盐竞争 Zr-BC 表面吸附位点,导致吸附量减少. 因此,酸性条件更有利于 Zr-BC 吸附磷酸盐,pH 值越低,静电吸引和离子配位体交换作用越强,磷酸盐去除效果更好.

2.6 生物炭吸附等温线

吸附等温线能够反映水中吸附剂与吸附质之间的吸附过程,以及得到吸附剂的最大吸附容量. 在 pH=2,反应温度为 298 K,C₀ 为 5~100 mg·L⁻¹ 条件下,Zr-BC 对磷酸盐的吸附等温线,如图 5 所示. 由图 5 可知:当平衡质量浓度低时,Zr-BC 平衡时的单位吸附量随初始质量浓度的增大而快速增长;当平衡质量浓度进一步增大,单位吸附量增长速度减慢. 这是因为生物炭表面的羟基数量一定,当 pH 值为 2 时,通过配位体交换作用吸附磷酸盐. 当溶液中的磷酸盐增加到一定质量浓度时,吸附位点趋于饱

表 1 BC 及 Zr-BC 的 XPS 全谱扫描数据

Tab.1 XPS full spectrum scan data of BC and Zr-BC					
生物炭	ω/%				
	C	O	Zr	Cl	N
BC	90.38	6.70	—	2.16	2.16
Zr-BC	33.35	41.90	15.72	7.98	0.78

表 2 BC 和 Zr-BC 的比表面积、孔容及孔径

Tab.2 Specific surface area, pore volume and pore size of BC and Zr-BC				
生物炭	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	V _g /mL·g ⁻¹	r _k /nm	
BC	254.37	0.33	1.96	
Zr-BC	54.38	0.07	0.86	

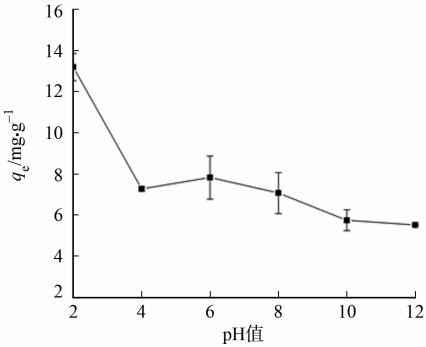


图 4 pH 值对 Zr-BC 吸附磷酸盐的影响
Fig.4 Effect of pH value on phosphate adsorption by Zr-BC

和,而通过静电作用吸附的磷酸盐有限,因此,磷酸盐质量浓度高时单位吸附量增长缓慢.

分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合实验数据^[32],拟合结果如图 5 和表 3 所示.

1) Langmuir 模型的计算式为

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K C_e).$$
(2)

2) Freundlich 模型的计算式为

$$q_e = K_F C_e^{1/n}.$$
(3)

式(2),(3)中: q_e 和 q_m 分别为吸附平衡时单位吸附量和最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e 为吸附质的平衡质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 常数; K_F 和 n 均为 Freundlich 常数.

由图 5,表 3 可知: Freundlich 模型的拟合效果($R^2 = 0.86$)比 Langmuir 模型更好,更符合 Zr-BC 吸附水中磷酸盐的吸附行为,因此,推测 Zr-BC 对磷酸盐的吸附过程主要为不规则的多分子层吸附^[12].经计算得到的 $1/n$ 大于 0 且小于 1,表明 Zr-BC 吸附磷酸盐的过程为优惠吸附^[17].

表 3 Zr-BC 吸附水中磷酸盐的等温吸附模型参数值和拟合相关系数

Tab. 3 Isotherm model parameters and correlation coefficients for phosphate adsorption onto Zr-BC

负离子	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
磷酸盐	11.098	0.307	0.76	4.040	0.248	0.86

2.7 生物炭的混合阴离子吸附性能

实际废水中存在多种阴离子,竞争吸附性能会显著影响生物炭材料的应用效果.考察在混合溶液中 Zr-BC 和 BC 对不同阴离子硫酸盐、磷酸盐、硝酸盐的吸附效果,如图 6 所示.由图 6 可知:混合溶液中,Zr-BC 对磷酸盐的吸附效果最好,吸附量为 $12.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,优于对硫酸盐和硝酸盐的吸附;与 BC 相比,Zr-BC 对磷酸盐的吸附提高了 4~5 倍;BC 对硝酸盐的去除能力强于硫酸盐和磷酸盐,吸附量为 $10.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

由表征分析可知,Zr-BC 表面存在大量羟基氧化锆结构,可能通过静电吸引作用吸附硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐,因此,硝酸盐和硫酸盐的存在会对磷酸盐的吸附形成抑制.但静电吸引作用和离子大小及所带电荷有关,且 $\text{Zr}-\text{OH}$ 基团可通过阴离子配位体交换作用吸附水中的磷酸盐^[1,31],故 Zr-BC 对磷酸盐的选择性更好.

此外,值得注意的是,BC 对硝酸盐的去除能力强于硫酸盐和磷酸盐,吸附量为 $10.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.有研究表明,高温热解后,生物炭产生的表面碱性官能团和生物炭丰富的比表面积对硝酸盐表现出较高的吸附效果^[33-34].综合来看,Zr-BC 对磷酸盐效果较好,吸附量高且选择性也高,具有应用潜力.

3 结论

1) 采用氧氯化锆浸渍-限氧热解法方法,制备一种新型载锆生物炭阴离子吸附材料.经 FE-SEM, FT-IR, XPS, BET- N_2 等表征分析可知,Zr-BC 表面粗糙,均发育有裂纹和孔隙结构,其中,载 Zr 后生物炭比表面积和平均孔径均有降低,分别为 $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.86 nm .此外,Zr-BC 表面含 C 量减少,含 O 量大幅增加,Zr 的质量分数达到 15.7%;表面具有羟基、羧基及锆氧化物,特别是 $\text{Zr}-\text{OH}$ 结构,构成了吸附水中阴离子的结构基础.

2) Zr-BC 对磷酸盐的吸附效果在酸性条件下较好,吸附量随着 pH 值的增大而减少. Zr-BC 对磷酸盐的吸附等温线更贴合 Freundlich 模型,属于多分子层吸附.通过多离子混合溶液吸附性能测试发现,

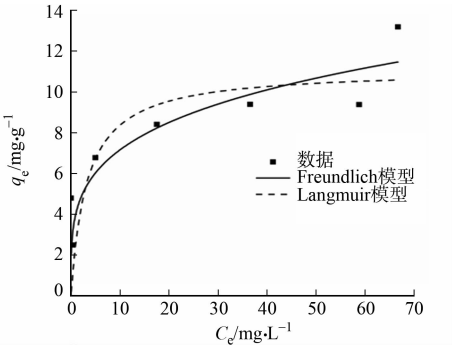


图 5 Zr-BC 对磷酸盐的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherm of phosphate on Zr-BC

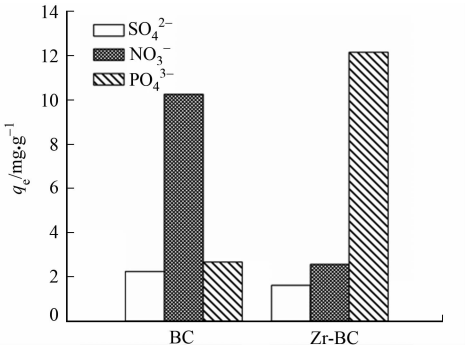


图 6 BC 及 Zr-BC 的混合阴离子吸附
Fig. 6 Mixed anion adsorption effect of BC and Zr-BC

与 BC 相比,Zr-BC 的磷酸盐吸附量提高 4~5 倍,且表现出对磷酸盐较高的选择性,具有应用潜力。

参考文献:

- [1] YAO Ying,GAO Bin,CHEN Jianjun,*et al.* Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer[J]. *Environmental Science and Technology*,2013,47(15):8700-8708. DOI:10.1021/es4012977.
- [2] ZHAO Fengliang,YANG Weidong,ZENG Zheng,*et al.* Nutrient removal efficiency and biomass production of different bioenergy plants in hypereutrophic water[J]. *Biomass and Bioenergy*,2012,42(7):212-218. DOI:10.1016/j.biombioe.2012.04.003.
- [3] MA Zuohao,LI Qian,YUE Qinyan,*et al.* Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw[J]. *Chemical Engineering Journal*,2011,171(3):1209-1217. DOI:10.1016/j.cej.2011.05.027.
- [4] 高利伟,马林,张卫峰,等. 中国作物秸秆养分资源数量估算及其利用状况[J]. *农业工程学报*,2009,25(7):173-179. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2009.07.032.
- [5] 张继义,蒲丽君,李根. 秸秆生物炭质吸附剂的制备及其吸附性能[J]. *农业工程学报*,2011,27(增刊2):104-109. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2011.z2.021.
- [6] LEHMANN J,JOSEPH S. Biochar for environmental management: An introduction[M] // *Biochar for environmental management: Science and technology*. London:Earthscan Ltd,2009:1-10.
- [7] CUI Xiaoqiang,DAI Xi,KHAN K Y,*et al.* Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata* [J]. *Bioresource Technology*,2016,218:1123-1132. DOI:10.1016/j.biortech.2016.07.072.
- [8] CHEN Baoliang,CHEN Zaiming. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*,2009,76(1):127-133. DOI:10.1016/j.chemosphere.2009.02.004.
- [9] UCHIMIYA M,WARTELLE L H,KLASSON K T,*et al.* Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2011,59(6):2501-2510. DOI:10.1021/jf104206c.
- [10] HOLLISTER C C,BISOGNI J J,LEHMANN J. Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.) [J]. *Journal of Environmental Quality*,2013,42(1):137-144. DOI:10.2134/jeq2012.0033.
- [11] YAO Ying,GAO Bin,ZHANG Ming,*et al.* Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil[J]. *Chemosphere*,2012,89(11):1467-1471. DOI:10.1016/j.chemosphere.2012.06.002.
- [12] 万霞,梅昌良,何俐臻,等. 磁性生物炭的制备、表征及对磷的吸附特性[J]. *安全与环境学报*,2017,17(3):1069-1075. DOI:10.13637/j.issn.1009-6094.2017.03.050.
- [13] GAN Chao,LIU Yunguo,TAN Xiaofei,*et al.* Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution[J]. *Rsc Advances*,2015,5(44):35107-35115. DOI:10.1039/c5ra04416b.
- [14] XUE Lihong,GAO Bin,WAN Yongshan,*et al.* High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,2016,63:312-317. DOI:10.1016/j.jtice.2016.03.021.
- [15] LIU Honglei,SUN Xiaofei,YIN Chengqing,*et al.* Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2008,151(2):616-622. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.06.033.
- [16] CHITRAKAR R,TEZUKA S,SONODA A,*et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2006,297(2):426-433. DOI:10.1016/j.jcis.2005.11.011.
- [17] 林建伟,詹艳慧,陆霞. 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性[J]. *中国环境科学*,2012,32(11):2023-2031. DOI:10.3969/j.issn.1000-6923.2012.11.015.
- [18] YU Zhichao,XU Chonghe,YUAN Kangkang,*et al.* Characterization and adsorption mechanism of ZrO₂ mesoporous fibers for health-hazardous fluoride removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2017,346:82-92. DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.12.024.

- [19] 薛娟琴,党龙涛,刘瑶,等. 锆负载交联壳聚糖树脂的制备及硫酸根吸附性能[J]. 环境化学,2014,33(9):1553-1557. DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.09.004.
- [20] KEILUWEIT M,NICO P S,JOHNSON M G,*et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. Environmental Science and Technology,2010,44(4):1247-1253. DOI:10.1021/es9031419.
- [21] 谢奕明,吴季怀. 膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料的表征[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2007,28(3):282-286. DOI:10.3969/j.issn.1000-5013.2007.03.016.
- [22] CHEN Baoliang,ZHOU Dandan,ZHU Lizhong. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science and Technology,2008,42(14):5137-5143. DOI:10.1021/es8002684.
- [23] ÖZÇİMEN D,ERSOY-MERİÇBOYU A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials[J]. Renewable Energy,2010,35(6):1319-1324. DOI:10.1016/j.renene.2009.11.042.
- [24] 俞花美,陈森,邓惠,等. 蔗渣基生物炭的制备、表征及吸附性能[J]. 热带作物学报,2014,35(3):595-602. DOI:10.3969/j.issn.1000-2561.2014.03.029.
- [25] CUI Hang,LI Qi,GAO Shi'an,*et al.* Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2012,18(4):1418-1427. DOI:10.1016/j.jiec.2012.01.045.
- [26] CHEN Pinghua,ZHANG Weibo,LI Menglin,*et al.* Facile synthesis of magnetic La-Zr composite as high effective adsorbent for fluoride removal[J]. Rsc Advances,2016,6(42):35859-35867. DOI:10.1039/C5RA27929A.
- [27] 梅燕,阎建平,聂祚仁. 焙烧条件对Ce离子态影响的XPS研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(1):270-273. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2010)01-0270-04.
- [28] 王秀荣. 纳米复合材料 ZrO_2 -rGO 的制备及其对磷的吸附性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2015.
- [29] WANG Zhanghong,SHEN Dekui,SHEN Fei,*et al.* Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar[J]. Chemosphere,2016,150:1-7. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.02.004.
- [30] LI Guoliang,SHEN Boxiong,LI Fukuan,*et al.* Elemental mercury removal using biochar pyrolyzed from municipal solid waste[J]. Fuel Processing Technology,2015,133:43-50. DOI:10.1016/j.fuproc.2014.12.042.
- [31] 郑雯婧,林建伟,詹艳慧,等. 锆-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性[J]. 环境科学,2015(6):2185-2194. DOI:10.13227/j.hjkx.2015.06.036.
- [32] HUANG Weiya,LI Dan,LIU Zhaoqing,*et al.* Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $La(OH)_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal,2014,236(2):191-201. DOI:10.1016/j.cej.2013.09.077.
- [33] 王章鸿,郭海艳,沈飞,等. 热解条件对生物炭性质和氮、磷吸附性能的影响[J]. 环境科学学报,2015,35(9):2805-2812. DOI:10.13671/j.hjkxxb.2014.1062.
- [34] OHE K,NAGAE Y,NAKAMURA S,*et al.* Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,2003,36(4):511-515. DOI:10.1252/jcej.36.511.

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:刘源岗)