

不同碳化时间对园林废弃物生物炭氮磷吸附解吸研究*

田 雪 周文君 郑卫国 高育慧 曹华英

(深圳文科园林股份有限公司 / 广东省园林景观与生态恢复工程技术研究中心, 广东 深圳 518026)

摘要 为探索碳化时间对生物炭氮磷吸附解吸的影响, 以园林废弃树枝和树叶为原料, 在碳化时间为 2、3、4、5 h 下制备的生物炭为吸附剂对不同浓度梯度的氮磷溶液进行吸附试验, 结果表明: (1) 随着碳化时间的延长树枝生物炭对磷的吸附量基本保持在 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 但随着磷浓度的升高, 各生物炭对磷的吸附能力均有所增强, 其中碳化时间为 3 h 和 4 h 的树枝生物炭对磷的吸附能力增长更为明显; 树叶生物炭对磷的吸附能力随碳化时间的延长而增大, 且随着磷浓度的升高; 而增强当碳化时间为 5 h 时, 树枝生物炭和树叶生物炭对铵态氮的吸附效果最佳; 树叶生物炭对氮磷的吸附能力高于树枝生物炭。(2) 随着碳化时间的延长, 树枝生物炭对磷的解吸率基本保持在 46%~66% 之间; 树叶生物炭则随着碳化时间的延长对磷的解吸能力而降低, 而碳化时间则对生物炭的铵态氮解吸效果无显著影响; 树枝生物炭和树叶生物炭对铵态氮的解吸率分别在 31.58%~56.68% 和 12.77%~28.29% 之间。

关键词 园林废弃枝叶; 碳化时间; 生物炭; 氮磷吸附; 氮磷解吸

中图分类号: S668.9 文献标志码: A 文章编号: 2096-2053 (2020) 05-0041-07

Study on the Adsorption and Desorption of Nitrogen and Phosphorus by Biochar Prepared from Garden Waste Branches and Leaves in Different Carbonization Time

TIAN Xue ZHOU Wenjun ZHENG Weiguo GAO Yuhui
CAO Huaying

(Shenzhen Wenke Landscape Co. Ltd./Guangdong Provincial Landscape Architecture and Ecological Restoration Engineering Technology Research Center, Shenzhen, Guangdong 518026, China)

Abstract In order to explore the effect of carbonization time for biochars, we used garden waste branches and leaves as raw materials, and the biochars which prepared at 2 h, 3 h, 4 h, and 5 h as the adsorbent to adsorb and desorb NH_4^+ and PO_4^{3-} in waste water at different concentration. The result indicated that the adsorption capacity of branch biochar for PO_4^{3-} was about $0.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. However, the adsorption efficiency of branch biochar for PO_4^{3-} increased with the rising of the initial concentration. And the adsorption capacity of branch biochar with carbonization time of 3 h and 4 h for PO_4^{3-} increased significantly. Besides, the adsorption efficiency of leaf biochar for PO_4^{3-} increased with the rising of carbonization time, and it also increased with the initial concentration. All of the biochars which carbonization time was 5 h had the strongest adsorption efficiency of NH_4^+ . Furthermore, the adsorption efficiency of leaf biochar for PO_4^{3-} and NH_4^+ was higher than that of the branch biochar. With the extension of carbonization time, the desorption rate of PO_4^{3-} was between 46%~66%. The desorption efficiency of leaf biochar for PO_4^{3-} decreased with the rising of carbonization time.

* 基金项目: 深圳市战略新兴产业发展专项资金项目 (深发改 [2017] 1447 号)。

第一作者: 田雪 (1992—), 女, 工程师, 主要从事农林废弃物资源化利用研究, E-mail: xuettian@163.com。

通信作者: 郑卫国 (1982—), 男, 高级工程师, 主要从事农林废弃物资源化利用研究, E-mail: zhengweiguo@wkyy.com。

It was no significant effect on the desorption capacity of biochar for NH_4^+ with the rising of carbonization time. And the desorption rate of PO_4^{3-} for branch and leaf biochars were between 31.58%~56.68% and 12.77%~28.29% respectively.

Key words garden waste branches and leaves; carbonization time; biochar ;nitrogen and phosphorus adsorption; nitrogen and phosphorus desorption

随着我国经济社会的高速发展,工业生产和规模化农业导致大量的氮、磷等元素排入地表水体中,造成水体的富营养化。将水体中过剩的氮磷进行回收不仅可以起到净化水质的作用,还可以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。吸附法回收水体中的氮磷,具有不产生二次污染,吸附剂可回收用作土壤缓释肥等优点^[1]。常用的吸附剂主要有活性炭、生物炭、多孔沸石等,其中生物炭因原料来源广泛、成本低廉、具有较高环境稳定性而成为现阶段学者研究的重点^[2]。生物炭是指生物质在缺氧条件下,经过高温热裂解后所产生的一种具有微孔隙结构、高含碳量的固体物质^[3]。生物炭具有表面积较大、多孔隙结构、官能团种类丰富等特点,具有较强的吸附能力^[4],常用于应对各类环境污染。如吴秋雨等^[5]采用猪骨及竹粉制备的生物炭,对甲醛的吸附率分别达 54.8% 和 50.42%。张连科等^[6]研究发现,改胡麻和油菜秸秆生物炭分别在 4 h 和 10 h 对 Pb^{2+} 的吸附达到平衡,理论最大吸附量分别达到 220.07 和 307.59 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。蒋艳红等^[1]采用香蕉秸秆为原料,氯化镁 (MgCl_2) 为改性剂制备生物炭对水中氮磷的最大吸附量分别达 13.80 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、18.21 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Sepehr 等^[7]利用葡萄枝制备的生物炭在投加量为 10% 时,土壤中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的迁移性分别降低 47%、62%、70% 和 49%。目前,生物炭相关研究主要以利用农业废弃物为原料制备的生物炭为研究对象,以园林废弃物为原料制备的生物炭对水体中氮磷吸附解吸效果的研究还鲜见报道。园林废弃物是园林植物自然凋落或人工修剪所产生的枝干、落叶及其他绿化修剪物等,成分以有机质为主,富含纤维素、木质素^[8-9]。随着城市绿地的不断增加,随之而来的是大量待处理的园林废弃物。传统的园林废弃物处理采用填埋或焚烧容易造成大气的污染及资源的浪费。随着生物炭研究的发展,园林废弃物热解制备成生物炭再利用成为实现其资源化利用的一个重要方式。

本文以园林废弃枝叶为原材料,将其在 400℃

和不同碳化时间下制备成生物炭,并利用制得的生物质炭进行吸附解吸试验,研究不同原料和不同碳化时间制备生物炭在不同氮磷浓度下对水中磷和铵态氮的吸附解吸性能的影响,探究园林废弃物生物炭修复富营养化水体的可行性,以期为利用园林废弃物生物质炭在水污染修复和缓释肥制作的推广利用提供理论依据和应用参考。

1 材料与方法

1.1 供试吸附材料及制备方法

园林废弃树枝取自深圳市绿化管理处树枝粉碎场,粒径为 0.3~2.0 cm; 园林废弃树叶主要为绿萝 *Epipremnum aureum* 叶片,以 105℃ 下杀青 30 min,以 80℃ 烘干后粉碎并过 0.5 mm 筛。

将处理过后的废弃树枝与树叶置于马弗炉(型号: SX2-5-12A)中,在 400℃ 下碳化 2、3、4、5h,制备的生物炭分别标号为 MC-2、MC-3、MC-4、MC-5 和 YC-2、YC-3、YC-4、YC-5。将制备的生物炭过 0.149 mm 筛备用。

1.2 氮磷溶液的配制

磷(P)溶液配制:采用磷酸二氢钾(分析纯)配制浓度为 10、50 和 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液(以 P 计)进行吸附。

氮(N)溶液配制:采用氯化铵(分析纯)配制浓度为 50、100 和 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氮溶液(以 N 计)进行吸附。

1.3 吸附试验

准确称取生物炭 0.3 g 于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 配制好的氮磷溶液,再用少量的稀酸或者稀碱将 pH 值调至 6,以 200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度再震荡 24 h,并离心 10 min,分离上清液,检测上清液中氮或者磷的浓度。每组做 3 个平行试验。

1.4 解吸试验

准确称取生物炭 0.3 g 置于 50 mL 的离心管中,加入 25 mL 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液(或 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氮溶液),pH 调至 6,震荡吸附 2 h 后离心,检测上清液中磷浓度(或氮浓度),再向离

心管中加入 pH 为 7 的水溶液, 以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度震荡 2 h, 再离心 10 min 检测上清液磷浓度 (或氮浓度)。每组做 3 个平行试验。

1.5 计算与统计方法

参考彭启超等^[10]、田雪等^[11]方法。

$$Q_1 = \frac{(C_0 - C)V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

$$R_1 = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

$$Q_2 = \frac{C}{m} \times V \dots\dots\dots(3)$$

$$R_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

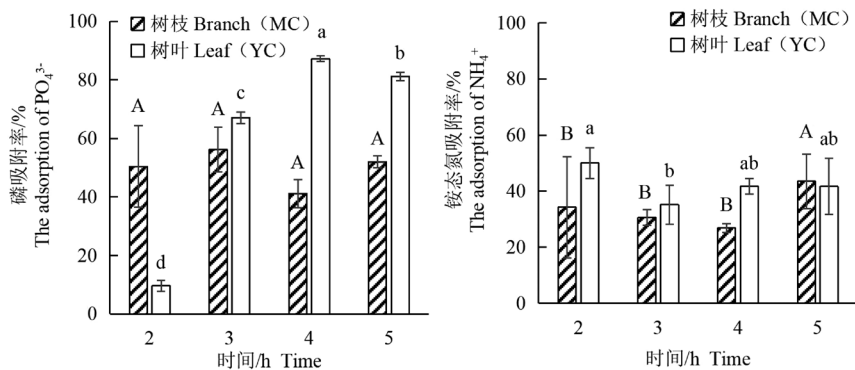
式中: Q_1 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; R_1 为去除率, %; Q_2 为解吸量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; R_2 为解析率, %; C_0 为溶质初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C 为溶质终点质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为吸附基质投加量, g。

试验数据用 Excel 2010 进行统计和处理, 运用 SPSS 20.0 软件的单因素方差分析 (One-way ANOVA) 和最小差异法 (LSD) 进行差异显著性比较, 差异显著性水平设定为 0.05。

2 结果与分析

2.1 不同碳化时间制备的园林废弃枝叶生物炭对氮磷吸附效果

2.1.1 不同碳化时间制备的生物炭对磷吸附效



注: 图柱数据为平均值 $\pm$ 标准差, 不同大写字母表示碳化时间对树枝生物炭吸附率差异显著 ($P < 0.05$), 不同小写字母表示碳化时间对树叶生物炭吸附率差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: the data in the column chart are average $\pm$ standard deviation, different capital letters mean significantly difference between the adsorption rate of branch biochar prepared by different time ($P < 0.05$), different lowercase letters mean significantly difference between the adsorption rate of leaf biochar prepared by different time ($P < 0.05$).

图 1 不同碳化时间的生物炭对 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 吸附率

Fig. 1 The adsorption rates of biochar prepared in different carbonization time for PO_4^{3-} and NH_4^+

果 采用制备的 8 种生物炭对 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液进行试验, 结果图 1 所示, 随着碳化时间的延长, 树枝生物炭对磷的吸附率基本保持在 50% 左右, 且各处理组之间差异不显著 ($P > 0.05$)。在树叶生物炭中, YC-4 对磷的吸附率最高, 吸附率可高达 87.17%, YC-2 吸附率最低, 且低于 10%。在同一碳化时间下, 不同原料制备的生物炭对磷的吸附效果不同, 除碳化时间为 2 h 时树枝生物炭对磷的高于树叶生物炭外, 其他碳化时间下制备的生物炭均是树叶生物炭高于树枝生物炭。

2.1.2 不同碳化时间制备的生物炭对铵态氮吸附效果 采用制备的 8 种生物炭对 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铵态氮溶液进行试验, 结果图 1 所示, 树枝生物炭中, MC-5 对铵态氮的吸附率最高为 43.52%, 当碳化时间低于 5 h 时, 制备的生物炭对铵态氮的吸附率之间差异不显著 ($P > 0.05$), 且基本保持在 30% 左右。在树叶生物炭中, YC-2 对铵态氮的吸附率最高, 吸附率可达 50%, YC-3 的吸附率最小为 35.19%。对于同一碳化时间下的不同材料制备的生物炭, 除 YC-5 以外, 其他 3 个时间下制备的树叶生物炭对铵态氮的吸附率均高于树枝生物炭。

2.2 不同碳化时间制备的园林废弃枝叶生物炭对氮磷解吸效果

2.2.1 不同碳化时间制备的生物炭对磷解吸效果 结果如图 2 所示, 随着碳化时间的延长, 树枝生物炭对 $25 \text{ mL } 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷溶液的解吸率基本保持在 46.19%~65.92% 之间, 且各处理组之间差异不显著 ($P > 0.05$)。树叶生物炭则随着碳化温度

的升高呈下降趋势,且YC-4和YC-5对磷的解吸率低于25%。除碳化时间为2h的树叶生物炭对铵态氮的解吸率高于树枝生物炭,其他碳化时间制备的生物炭均是树枝生物炭大于树叶。

2.2.2 不同碳化时间制备的生物炭对铵态氮解吸效果 如图2所示,树枝生物炭和树叶生物炭随碳化时间的变化较为复杂。碳化时间为2h和4h的树枝生物炭和树叶生物炭对 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铵态氮溶液解吸率高,且两者之间差异不显著($P > 0.05$),在3h和5h制备的生物炭解吸率最低,且二者之间也差异不显著($P > 0.05$)。所有树枝生物炭对铵态氮的解吸率均高于同等碳化时间下制备的树叶生物炭。所有树枝生物炭对铵态氮的解吸率在31.58%~56.68%之间,树叶生物炭的解吸率在12.77%~28.29%之间。

2.3 初始浓度对生物炭氮磷吸附能力的影响

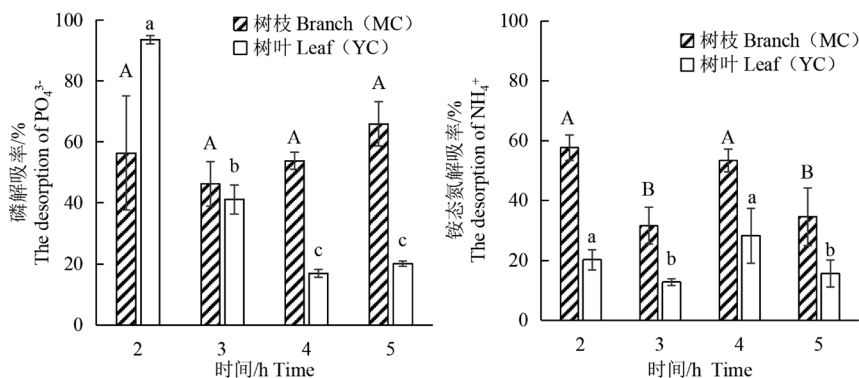
2.3.1 初始浓度对生物炭磷吸附能力的影响 由图3a可知,随着溶液初始浓度的升高所有树枝生物炭对磷的吸附率逐渐下降。在磷溶液浓度较低(磷浓度为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,不同碳化时间下制备的树枝生物炭对磷的吸附率之间差异不显著($P > 0.05$)。当磷浓度的升高至 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,MC-3和MC-4对磷的吸附率较高,在24%以上,且与MC-2和MC-5均呈显著性差异($P < 0.05$)。而由图3b可知,随着磷浓度的升高,所有树叶生物炭对磷的吸附率均在磷浓度为 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时取得最大值,且随着磷浓度的

升高,吸附率随着碳化时间的增长而增大,且处理组之间的吸附率均呈显著性差异($P < 0.05$)。

对比图3并计算生物炭在3个浓度的溶液中对磷的平均吸附率发现,几种生物炭对磷的平均吸附率由高到低依次是:YC-5、YC-4、YC-3、MC-3、MC-5、MC-4、MC-2和YC-2。其中YC-5和YC-4对磷的平均吸附率达到了80%以上,所有树枝生物炭的平均吸附率均在30%~40%之间。可见除碳化时间为2h制备的生物炭以外,其他时间制备的树叶生物炭对磷的吸附率均高于同时间制备的树枝生物炭。

2.3.2 初始浓度对生物炭铵态氮吸附能力的影响 不同生物炭对铵态氮吸附率随溶液浓度变化也有所不同。如图4a所示,MC-2、MC-3和MC-4这3种树枝生物炭均在铵态氮浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时取得最大值,而MC-5则随着铵态氮浓度的升高而逐渐下降。当铵态氮浓度为50和 $500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,MC-5对铵态氮的吸附率明显高于其他3种生物炭,而当铵态氮浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,MC-2的吸附率最高。由图4b所知,所有树叶生物炭对铵态氮的吸附率均随着浓度的升高而降低。当铵态氮浓度为高于 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,YC-5对铵态氮的吸附率最高。

通过计算生物炭在3个浓度的溶液中对铵态氮的平均吸附率发现,8种生物炭对铵态氮的平均吸附率均在21.8%~30.7%之间,碳化时间为5h制备的生物炭对铵态氮的吸附率最高,平均吸附

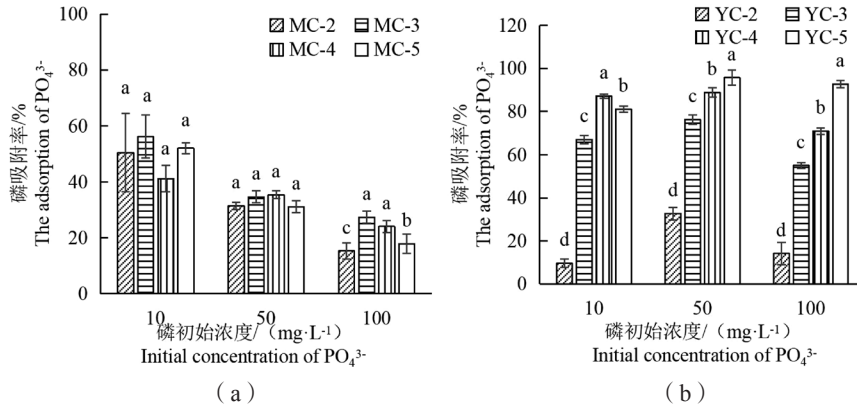


注:图柱数据为平均值 $\pm$ 标准差,不同大写字母表示碳化时间对树枝生物炭解吸率差异显著($P < 0.05$),不同小写字母表示碳化时间对树叶生物炭解吸率差异显著($P < 0.05$)。

Note: the data in the column chart are average $\pm$ standard deviation, different capital letters mean significantly difference between the desorption rate of branch biochar prepared by different time ($P < 0.05$), different lowercase letters mean significantly difference between the desorption rate of leaf biochar prepared by different time ($P < 0.05$).

图2 不同碳化时间的生物炭对 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 的解吸率

Fig. 2 The desorption rates of biochar prepared in different carbonization time for PO_4^{3-} and NH_4^+

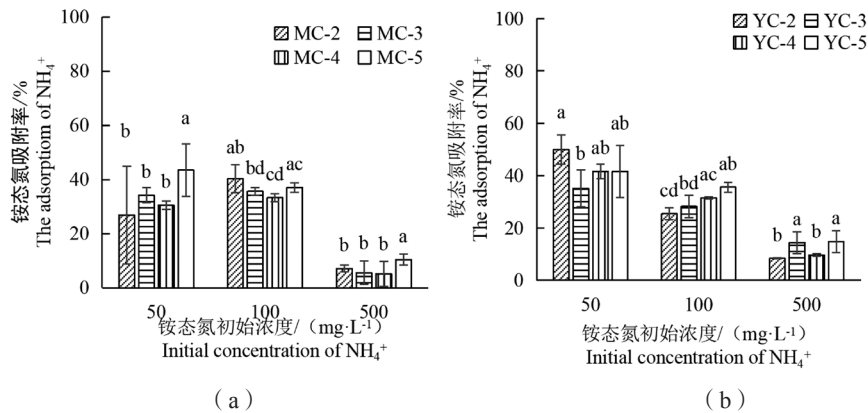


注：图柱数据为平均值 $\pm$ 标准差，同一组直方柱上方英文小写字母不同表示同浓度下不同生物炭的对磷的吸附率差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: the data in the column chart are average $\pm$ standard deviation, the different lowercase letters mean significantly difference between the biochar adsorption rate for PO_4^{3-} at same initial concentration ($P < 0.05$).

图 3 树枝和树叶生物炭在不同浓度下对 PO_4^{3-} 的吸附率

Fig. 3 The adsorption rates of PO_4^{3-} from water by different leaf and branch biochar varied with the initial concentration



注：图柱数据为平均值 $\pm$ 标准差，同一组直方柱上方不同小写字母表示同浓度下不同生物炭对铵态氮的吸附率差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: the data in the column chart are average $\pm$ standard deviation, different lowercase letters mean significantly difference between the biochar adsorption rate for NH_4^+ at same initial concentration ($P < 0.05$).

图 4 树枝和树叶生物炭在不同浓度下对 NH_4^+ 的吸附率

Fig. 4 The adsorption rates of NH_4^+ from water by different leaf biochar varied with the initial concentration

率在均 30% 以上。在同一碳化时间下制备树叶生物炭对铵态氮的吸附率均高于树枝生物炭。

2.3.3 不同生物炭对氮磷的吸附量情况 如表 1 所示，随着磷浓度的升高，除 YC-2 外，其他 7 种生物炭对磷的吸附量均呈上升趋势。生物炭对磷的吸附量随碳化时间变化与其的吸附率变化规律基本一致。当磷浓度为 10 和 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，树枝生物炭对磷的吸附量分别保持在 0.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右和 1.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，当磷浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，MC-3 和 MC-4 吸附量明显较高，其中 MC-3 的吸附量达到了 2.17 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当磷浓度在 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时，YC-5 的吸附量始终最高。而随着铵态氮

浓度的升高，除 MC-5 外，其他树枝生物炭对铵态氮的吸附量在铵态氮浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时取得最大值。而树叶生物炭对铵态氮的吸附量则随浓度升高而增大。生物炭对铵态氮的吸附量与吸附率随碳化时间的变化也基本一致，且 YC-5 对铵态氮的吸附量始终保持最大。

通过对比生物炭在不同浓度条件下对磷和铵态氮的吸附量加权平均值可知，除碳化时间为 2 h 制备的生物炭外，其他碳化时间制备的生物炭中，树叶生物炭对磷的吸附量均高于树枝生物炭。且树叶生物炭对铵态氮的吸附量始终高于树枝生物炭。且除 YC-4 和 YC-5 外其他生物炭对铵态氮的

表1 生物炭在不同浓度条件下对氮磷的吸附量

mg · g⁻¹

Table 1 The adsorption capacity of nitrogen and phosphorus from water by different biochar varied with the initial concentration

吸附质 Adsorbate	初始浓度/(mg · L ⁻¹) initial concentration	MC-2	MC-3	MC-4	MC-5	YC-2	YC-3	YC-4	YC-5
PO ₄ ³⁻	10	0.42 ± 0.12b	0.47 ± 0.16c	0.35 ± 0.04b	0.44 ± 0.02b	0.08 ± 0.02c	0.56 ± 0.02c	0.73 ± 0.01c	0.68 ± 0.01c
	50	1.35 ± 0.22a	1.48 ± 0.06b	1.51 ± 0.06a	1.33 ± 0.07a	1.40 ± 0.1a	3.26 ± 0.18b	3.80 ± 0.02b	4.10 ± 0.08b
	100	1.21 ± 0.10a	2.17 ± 0.34a	1.91 ± 0.36a	1.42 ± 0.16a	1.12 ± 0.01b	4.37 ± 0.33a	5.62 ± 0.04a	7.33 ± 0.02a
	加权均值 Weighted average	1.20	1.85	1.69	1.33	1.14	3.78	4.74	5.90
NH ₄ ⁺	50	1.05 ± 0.35b	1.28 ± 0.12c	1.13 ± 0.07c	1.83 ± 0.41c	2.10 ± 0.23b	1.48 ± 0.29c	1.75 ± 0.12c	1.75 ± 0.42c
	100	3.38 ± 0.12a	2.99 ± 0.18a	2.80 ± 0.12a	3.11 ± 0.18b	2.14 ± 0.24b	2.37 ± 0.18b	2.64 ± 0.18b	2.99 ± 0.29b
	500	2.99 ± 0.29a	2.33 ± 0.12b	2.18 ± 0.07b	4.36 ± 0.13a	3.50 ± 0.34a	6.03 ± 0.41a	4.04 ± 0.41a	6.18 ± 1.40a
	加权均值 Weighted average	2.90	2.35	2.19	3.97	3.18	5.12	3.65	5.35

注：表中数据为平均值 ± 标准差，不同小写字母不同表示不同浓度下生物炭对氮磷吸附量差异显著（ $P < 0.05$ ）。

Notes: the data in the table are average ± standard deviation, different lowercase letters mean significantly difference between adsorption capacity of nitrogen and phosphorus by biochar at different initial concentration ($P < 0.05$).

平均吸附量均高于对磷的平均吸附量。

3 结论与讨论

3.1 原材料对生物炭吸附能力具有一定影响。本研究发现树枝制备的生物炭对氮磷的吸附能力低于树叶制备的生物炭。这主要是因为树枝的木质素含量高于叶片，而木质素的软化、熔融会造成生物质焦气孔部分堵塞，导致木质素生物炭孔隙结构变差^[12-13]（比表面积集中在 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以内^[4]），从而比表面积低于树叶生物炭（比表面积可达 $138.52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[14]）。另外，相比与树枝，叶片中含有更多的矿物质元素，官能团种类更为丰富，因此叶片制备的生物炭（O + N）/C 比值较大，芳香化程度较高，极性较大，吸附能力更强^[15-16]。温尔刚等^[17]通过比较法国梧桐树枝和树叶制备的生物炭对 Pb^{2+} 吸附效果发现，树叶生物炭的吸附能力高于树枝生物炭，这与本研究结果一致。

热解时间对生物炭的吸附能力也有一定影响。本研究中树叶生物炭随碳化时间的升高对磷的吸附能力逐渐增强，随溶液中磷浓度的升高这一趋势愈发明显，这可能是因为更高的碳化温度和更长的时间，有助于生物炭形成更为致密、均匀的孔隙结构^[18]，随着碳化时间的延长生物炭的芳香化程度也有所升高， π 电子量增加，生物炭的吸附能力相应增强^[19-20]。碳化时间为 5 h 制备的生物炭时对铵态氮的吸附率最高，这点与张璐^[21]的研究结果一致。本研究中，树枝生物炭对磷的吸附效果较为特殊，在磷浓度较低时（磷浓度为 10 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ），生物炭对磷的吸附基本上无变化，这主要是因为随着炭化时间的增加，pH、水溶性离子含量及灰分含量逐渐升高，碳含量逐渐降低^[22]，

在一定程度上导致生物炭对磷的吸附率降低，这与马锋锋等^[23]研究结果类似。

3.2 生物炭对氮磷的解吸是吸附的逆过程。本研究中树枝生物炭对磷的解吸率随碳化温度的升高无明显变化，而树叶生物炭对磷的解吸率随着碳化时间的延长而逐渐降低，这主要是因为不同来源的生物炭因其自身理化性质存在差异而对氮磷解吸的影响不同。如彭启超等^[10]通过研究不同原料生物炭（玉米秆炭、稻壳炭、稻秆炭）对氮、磷、钾的吸附解吸试验，发现三种生物炭对氮、磷、钾的固储和缓释能力具有一定的差异。树枝和树叶生物炭对铵态氮的解吸较为复杂，这可能是因为水溶液 pH、水体中共存离子含量因素共同决定的。随着碳化时间的延长，生物炭的 pH 含量明显增大，导致水溶液呈碱性，在一定程度上可降低 NH_4^+ 的脱附，如张广兴等^[24]采用对膨润土进行氨氮脱附实验发现，当溶液 pH 为 6~12 时，膨润土对氨氮的脱附随 pH 的升高而降低。而随着碳化时间的延长，生物炭中水溶性离子含量增加，在一定程度上又可促进 NH_4^+ 的脱附^[25]。

3.3 浓度是影响吸附材料对氮磷吸附的一个重要因素。本研究中生物炭对磷的吸附量基本均呈上升趋势，这与 Rajesh 等^[26]研究结果一致。树叶生物炭对铵态氮的吸附量则随浓度升高而增大，这与张华等^[27]采用柚皮活性炭对氨氮吸附初始浓度变化的规律一致。大部分树枝生物炭对铵态氮的吸附量在铵态氮浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时取得最大值，这是由于活性炭使用量一定时，其表面积也是一定的，随着溶液浓度进一步提高，大量的 NH_4^+ 包围在生物炭表面，一定程度上会对堵塞生物炭内的孔隙，阻碍了生物炭对 NH_4^+ 的吸附，导致吸附量有所下降^[28]。

综上所述,就碳化时间对生物炭的磷吸附能力影响而言,随着碳化时间的延长树枝生物炭对磷的吸附能力无太大影响,对磷的吸附率基本保持在 50% 左右,但随着磷浓度的升高,碳化时间为 3 h 和 4 h 的树枝生物炭对磷的吸附率明显升高,当磷浓度增长 10 倍时,吸附量增长了吸附量分别增长了 7.7 倍和 10.78 倍。树叶生物炭对磷的吸附能力基本随碳化时间的延长而增大,且随着磷浓度的升高,此趋势更加明显。碳化时间对生物炭的铵态氮吸附也有一定的影响。当碳化时间为 5 h 时,树枝生物炭和树叶生物炭对铵态氮的吸附效果最佳。且整体而言,树叶生物炭对氮磷的吸附能力高于树枝生物炭。随着碳化时间的延长,树枝生物炭对磷的吸附效果无太大影响,解吸率基本保持在 46%~66% 之间。树叶生物炭则随着碳化时间的延长对磷的解吸能力逐渐降低。而碳化时间则对铵态氮的解吸效果无显著规律。整体上看,除 2 h 制备的生物炭外,其他生物炭对磷的吸附能力均有所增强,且除 MC-5 外,其他生物炭对铵态氮的吸附率也有所增强。除 YC-4 和 YC-5 外其他生物炭对铵态氮的平均吸附量均高于对磷的平均吸附量。

参考文献

- [1] 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.
- [2] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as adsorbent for contaminant management in soil and water: A review [J]. Chemosphere, 2014, 99(3): 19-33.
- [3] 姚锡文, 许开立. 稻壳与稻秆灼烧灰颗粒的微观形态特征及其能谱分析[J]. 农业工程学报, 2015, 31(19): 208-215.
- [4] 袁帅, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22(5): 1402-1417.
- [5] 吴秋雨, 张涛, 董岁明, 等. 竹炭与猪骨炭对甲醛吸附性能的研究[J]. 应用化工, 2018, 47(8): 1577-1580.
- [6] 张连科, 刘心宇, 王维大, 等. 油料作物秸秆生物炭对水体中铅离子的吸附特性与机制[J]. 农业工程学报, 2018, 34(7): 218-226.
- [7] HAMZENEJAD TAGHLIDABAD R, SEPEHR E. Heavy metals immobilization in contaminated soil by grape-pruning-residue biochar[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2017, 64 (8): 1041-1052.
- [8] 倪肖卫, 郭建斌, 殷庆霏, 等. 园林废弃物堆肥用作绿化基质对佛甲草生长的影响[J]. 干旱区资源与环境, 2019, 33(4): 103-108.
- [9] 杨红梅, 叶少萍, 郑富海, 等. 立体绿化轻型基质配方技术及应用研究[J]. 林业与环境科学, 2019, 35(6): 98-104.
- [10] 彭启超, 刘小华, 罗培宇, 等. 不同原料生物炭对氮、磷、钾的吸附和解吸特性[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25(10): 1763-1772.
- [11] 田雪, 王一佩, 杨钙仁, 等. 吸附质共存与浓度变化对植物基质 N、P 吸附的影响 [J]. 农业现代化研究, 2017, 38(3): 544-552.
- [12] 罗凯, 陈汉平, 王贤华, 等. 生物质焦及其特性[J]. 可再生能源, 2007, 25(1): 17-19.
- [13] YANG X, LIU J, MCGROUTHER K, et al. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(2): 974-984.
- [14] 张鹏会, 李艳春, 胡浩斌. 银杏叶生物炭对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(11): 1229-1234.
- [15] 杨兴, 黄化刚, 王玲, 等. 烟秆生物质炭热解温度优化及理化性质分析[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2016, 42(2): 245-255.
- [16] ARIEF V O, TRILESTARI K, SUNARSO J, et al. Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies[J]. Clean-Soil Air Water, 2008, 36(12): 937-962.
- [17] 温尔刚, 赵伟宁, 杨兴, 等. 法国梧桐叶片炭和枝条炭对水中 Pb^{2+} 的吸附特性影响 [J]. 水土保持学报, 2019, 33 (2): 309-315.
- [18] 吴志丹, 尤志明, 江福英, 等. 不同温度和时间炭化茶树枝生物炭理化特征分析[J]. 生态与农村环境学报, 2015, 31 (4): 583 - 588.
- [19] 陆海楠, 胡学玉, 刘红伟. 不同裂解条件对生物炭稳定性的影响[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(8): 11-14.
- [20] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [21] 张璐, 贾丽, 陆文龙. 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.
- [22] 毛明月, 赵振勇, 王守乐, 等. 炭化温度和时间对盐角草生物炭产率及理化性质的影响[J]. 干旱区研究, 2019, 36(3): 614-619.
- [23] 马锋锋, 赵保卫, 钟金魁, 等. 牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 1156-1163.
- [24] 张广兴, 邵红, 李云娇, 等. 复合改性膨润土对氨氮废水的吸附及脱附[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1494-1500.
- [25] 吴奇, 刘满平, 刘丽红. 内蒙古膨润土处理氨氮废水的研究[J]. 石化技术与应用, 2011, 29(2): 172-175.
- [26] RAJESH C, THOMAS E S, LOUIS M, et al. Phosphorus sorption and availability from biochars and soil/biochar mixtures[J]. Clean -Soil, Air, Water 2014, 42 (5): 626 -634.
- [27] 张华, 张学洪, 白少元, 等. 柚皮活性炭对氨氮吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(6): 56-59.
- [28] 马欢欢, 马叶, 周建斌. 载铁改性活性炭对溶液中六价铬 $[Cr(VI)]$ 的吸附研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(9): 91-96.