



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114433024 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 06

(21) 申请号 202210376247.8

(22) 申请日 2022.04.12

(71) 申请人 农业农村部环境保护科研监测所  
地址 300191 天津市南开区复康路31号

(72) 发明人 王凤 冯梦晗 罗元 张克强

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569  
专利代理师 王苗苗

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

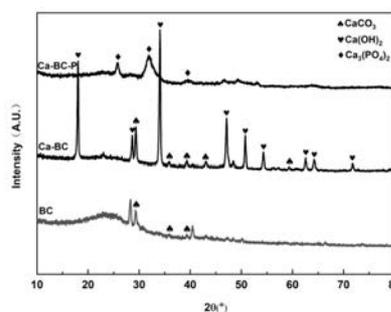
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

## (54) 发明名称

一种改性生物炭及其制备方法和应用

## (57) 摘要

本发明提供了一种改性生物炭及其制备方法和应用,涉及吸附材料技术领域。本发明提供的改性生物炭的制备方法,包括以下步骤:在隔绝空气条件下,将农业废弃物进行第一煅烧,得到生物炭基材;将含Ca源废弃物进行第二煅烧,和水混合后,得到Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液;将所述生物炭基材置于所述Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液中,浸渍,得到改性生物炭。本发明制备的改性生物炭在初始pH酸性条件下,表面Ca(OH)<sub>2</sub>优先与溶液中H<sup>+</sup>发生酸碱中和反应,使改性生物炭在偏碱条件下与磷酸盐发生化学沉淀,与其他Ca负载生物炭相比,吸附量提高3~15倍。



1. 一种改性生物炭的制备方法,包括以下步骤:  
在隔绝空气条件下,将农业废弃物进行第一煅烧,得到生物炭基材;  
将含Ca源废弃物进行第二煅烧,和水混合后,得到Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液;  
将所述生物炭基材置于所述Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液中,浸渍,得到改性生物炭。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述农业废弃物包括烟秆、秸秆和核桃壳中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一煅烧的温度为500~700℃;保温时间为1~3h。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,由室温升温至所述第一煅烧的温度的升温速率为5~15℃/min。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述含Ca源废弃物包括贝壳类废弃物、鸡蛋壳和蟹壳中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第二煅烧的温度为1000~1500℃;保温时间为1~3h。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,由室温升温至所述第二煅烧的温度的升温速率为5~15℃/min。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述浸渍在搅拌条件下进行;所述搅拌的速率为600~1000rpm;所述搅拌的时间为5~9h。
9. 权利要求1~8任一项所述制备方法制备得到的改性生物炭。
10. 权利要求9所述改性生物炭在去除废水中磷酸盐的应用。

## 一种改性生物炭及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及吸附材料技术领域,具体涉及一种改性生物炭及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 磷(P)是植物生长所必须的3大营养元素(N、P、K)之一,在维持作物生长,提高粮食产量过程中占有举足轻重的地位。但另一方面,过量磷流入水体会引起富营养化,造成水体缺氧,水生动植物死亡,水质破坏,引起发生地区经济损失甚至威胁人类健康。

[0003] 在各种水相磷酸盐的分离方法中,吸附法因操作简单、环境友好和去除率高等优点被认为是一种有前景的方法。开发廉价和吸附性能优异的材料成为研究焦点。磷酸根离子能充当一种路易斯酸,在溶液中通常带负电荷,能与多数金属(路易斯碱)发生配位络合作用,各种金属基吸附材料已被研制并用于回收水相中的磷资源。其中Ca作为一种地壳中储量丰富的金属元素,价格便宜,环境友好,同时能高效脱除溶液中的磷酸根。因此,将Ca负载在其他载体材料上可有效回收废水中的磷资源。

[0004] 生物炭是生物质在缺氧条件下通过热解转化得到的富含碳的物质,来源广泛、制备简单、比表面积大,是一种良好载体。Ca常常以 $\text{Ca}^{2+}$ 的形式负载到生物炭上,然而 $\text{Ca}^{2+}$ 负载生物炭在吸附磷酸盐时受水体本身pH值影响很大,通常在高pH条件下吸附能力较强,吸附容量在70~80mg P/g,而在低pH值条件下吸附能力差。Feng等制备了羊粪生物炭负载 $\text{Ca}^{2+}$ 的复合材料,在pH值<7的磷酸盐溶液中,吸附容量最高仅为6mg P/g(Y. Feng, Y. Luo, Q. He, D. Zhao, K. Zhang, S. Shen, F. Wang, Performance and mechanism of a biochar-based Ca-La composite for the adsorption of phosphate from water, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 105267. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105267>.)。Ramirez-Muñoz和Antunes分别制备了负载 $\text{Ca}^{2+}$ 的凤眼莲生物炭和污泥生物炭,在pH值<7的磷酸盐溶液中,吸附容量最高分别为17mg P/g和36mg P/g(A. Ramirez-Muñoz, S. Pérez, E. Flórez, N. Acelas, Recovering phosphorus from aqueous solutions using water hyacinth (Eichhornia crassipes) toward sustainability through its transformation to apatite, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106225>;E. Antunes, M. V. Jacob, G. Brodie, P.A. Schneider, Isotherms, kinetics and mechanism analysis of phosphorus recovery from aqueous solution by calcium-rich biochar produced from biosolids via microwave pyrolysis, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 395-403.)。由于低pH值条件下 $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{PO}_4^{3-}$ 结合会被抑制,所以吸附能力差,限制了其应用范围。并且通常Ca源以 $\text{Ca}^{2+}$ 的形式负载到生物炭上时,需要大量的强酸将Ca源溶解,强酸有很强的腐蚀性且价格昂贵,在实际生产中会腐蚀机器且增加制备成本。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种改性生物炭及其制备方法和应用,本发明制备的改性

生物炭能够在酸性条件下高效除磷;而且制备过程中避免了强酸的使用,节约了生产成本。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

本发明提供了一种改性生物炭的制备方法,包括以下步骤:

在隔绝空气条件下,将农业废弃物进行第一煅烧,得到生物炭基材;

将含Ca源废弃物进行第二煅烧,和水混合后,得到Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液;

将所述生物炭基材置于所述Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液中,浸渍,得到改性生物炭。

[0007] 优选地,所述农业废弃物包括烟秆、秸秆和核桃壳中的至少一种。

[0008] 优选地,所述第一煅烧的温度为500~700℃;保温时间为1~3h。

[0009] 优选地,由室温升温至所述第一煅烧的温度的升温速率为5~15℃/min。

[0010] 优选地,所述含Ca源废弃物包括贝壳类废弃物、鸡蛋壳和蟹壳中的至少一种。

[0011] 优选地,所述第二煅烧的温度为1000~1500℃;保温时间为1~3h。

[0012] 优选地,由室温升温至所述第二煅烧的温度的升温速率为5~15℃/min。

[0013] 优选地,所述浸渍在搅拌条件下进行;所述搅拌的速率为600~1000rpm;所述搅拌的时间为5~9h。

[0014] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的改性生物炭。

[0015] 本发明提供了上述技术方案所述改性生物炭在去除废水中磷酸盐的应用。

[0016] 本发明提供了一种改性生物炭的制备方法,包括以下步骤:在隔绝空气条件下,将农业废弃物进行第一煅烧,得到生物炭基材;将含Ca源废弃物进行第二煅烧,和水混合后,得到Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液;将所述生物炭基材置于所述Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液中,浸渍,得到改性生物炭。在本发明中,含Ca源废弃物经煅烧后先生成了CaO,在水混合过程中转化为Ca(OH)<sub>2</sub>,对生物炭有活化扩孔作用,本发明制备的改性生物炭在初始pH酸性条件下,表面Ca(OH)<sub>2</sub>优先与溶液中H<sup>+</sup>发生酸碱中和反应,使改性生物炭在偏碱条件下与磷酸盐发生化学沉淀,与其他Ca负载生物炭相比,吸附量提高3~15倍。Langmuir拟合最大吸附容量为88.64mg P/g,吸附过程符合准二级动力学,吸附行为是单分子层化学吸附。本发明制备的改性生物炭处理四种实际废水具有良好的效果,去除率均在90%以上。本发明为Ca改性生物炭酸性条件下高效除磷以及实际废水应用提供了理论依据。

## 附图说明

[0017] 图1为Ca-BC对磷酸盐吸附等温线拟合结果和吸附动力学曲线;其中,图1(a)为Ca-BC对磷酸盐吸附等温线拟合结果;图1(b)为Ca-BC对磷酸盐的吸附动力学曲线;

图2为磷酸盐溶液初始pH对Ca-BC吸附量的影响图;其中,图2(a)为磷酸盐溶液初始pH对Ca-BC吸附量的影响;图2(b)为Ca-BC Zeta电位;

图3为几种常见共存离子对Ca-BC吸附磷酸盐的影响图;

图4为添加不同质量的Ca-BC对50mL四种实际废水的处理结果图;其中,图4(a)为牛场和猪场养殖废水处理结果;图4(b)为池塘污水和生活污水处理结果;

图5为生物炭BC的形貌图;其中,图5(a)为放大1000倍的BC形貌图;图5(b)为放大5000倍的BC形貌图;图5(c)为放大50000倍的BC形貌图;图5(d)为BC的元素分布图;

图6为生物炭Ca-BC的形貌图;其中,图6(a)为放大500倍的Ca-BC形貌图;图6(b)为放大5000倍的Ca-BC形貌图;图6(c)为放大50000倍的Ca-BC形貌图;图6(d)为Ca-BC的元素

分布图；

图7为Ca-BC-P的形貌图；其中，图7(a)为放大500倍的Ca-BC-P形貌图；图7(b)为放大10000倍的Ca-BC-P形貌图；图7(c)为放大100000倍的Ca-BC-P形貌图；图7(d)为Ca-BC-P的元素分布图；

图8为BC、Ca-BC和Ca-BC-P的FTIR图；其中，图8(a)为BC、Ca-BC和Ca-BC-P的FTIR总体图；图8(b)为BC、Ca-BC和Ca-BC-P的FTIR局部放大图；

图9为BC、Ca-BC和Ca-BC-P的XRD图。

## 具体实施方式

[0018] 本发明提供了一种改性生物炭的制备方法，包括以下步骤：

在隔绝空气条件下，将农业废弃物进行第一煅烧，得到生物炭基材；

将含Ca源废弃物进行第二煅烧，和水混合后，得到Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液；

将所述生物炭基材置于所述Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液中，浸渍，得到改性生物炭。

[0019] 本发明在隔绝空气条件下，将农业废弃物进行第一煅烧，得到生物炭基材。在本发明中，所述农业废弃物优选包括烟秆、秸秆和核桃壳中的至少一种，更优选为烟秆。在本发明中，所述农业废弃物在进行第一煅烧前优选还包括预处理；所述预处理优选包括：将农业废弃物依次进行清洗、风干和粉碎。在本发明中，所述农业废弃物的粒径优选为60~100目。

[0020] 在本发明中，所述第一煅烧的温度优选为500~700℃，更优选为500~600℃；保温时间优选为1~3h，更优选为2h。在本发明中，由室温升温至所述第一煅烧的温度的升温速率优选为5~15℃/min，更优选为5℃/min。

[0021] 在本发明中，所述第一煅烧优选在加盖的坩埚中进行。

[0022] 本发明将含Ca源废弃物进行第二煅烧，和水混合后，得到Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液。在本发明中，所述含Ca源废弃物优选包括贝壳类废弃物、鸡蛋壳和蟹壳中的至少一种；所述贝壳类废弃物优选包括牡蛎壳、扇贝壳、贻贝壳和文蛤壳中的至少一种。在本发明中，所述含Ca源废弃物在进行第二煅烧前优选还包括预处理；所述预处理优选包括：将含Ca源废弃物依次进行清洗、风干和研磨。在本发明中，所述含Ca源废弃物的粒径优选为100目。

[0023] 在本发明中，所述第二煅烧的温度优选为1000~1500℃，更优选为1000~1200℃；保温时间优选为1~3h，更优选为1h。在本发明中，由室温升温至所述第二煅烧的温度的升温速率优选为5~15℃/min，更优选为5℃/min。

[0024] 在本发明中，所述第二煅烧优选在N<sub>2</sub>气氛中进行。

[0025] 本发明在所述煅烧后，将煅烧所得物质和水混合后，得到Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液。在本发明中，所述煅烧所得物质和水的用量比优选为10g:500~1500mL。在本发明中，所述混合优选在超声条件下进行；所述超声的功率优选为600W；超声频率优选为40KHz；所述超声的时间优选为1.5h以上。

[0026] 得到生物炭基材和Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液后，本发明将所述生物炭基材置于所述Ca(OH)<sub>2</sub>悬浊液中，浸渍，得到改性生物炭。在本发明中，所述浸渍优选在搅拌条件下进行；所述搅拌的速率优选为600~1000rpm，更优选为800rpm；所述搅拌的时间优选为5~9h，更优选为6h。在本发明中，所述浸渍的温度优选为室温。

[0027] 本发明优选在所述浸渍后，将所得固体物质进行干燥，得到改性生物炭。在本发明

中,所述干燥的温度优选为105℃。本发明对所述干燥的时间没有特殊要求,以脱除生物炭中的水分为准。

[0028] 本发明还提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的改性生物炭。在本发明中,所述改性生物炭表面负载有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。在本发明中,所述改性生物炭的比表面积优选为 $3.6462\sim 6.5792\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为 $6.5792\text{m}^2/\text{g}$ ;孔隙体积优选为 $0.000975\sim 0.34251\text{cm}^3/\text{g}$ ,更优选为 $0.033904\text{cm}^3/\text{g}$ ;平均孔径优选为 $1.0281\text{nm}\sim 36.5167\text{nm}$ ,更优选为 $25.0623\text{nm}$ 。

[0029] 本发明还提供了上述技术方案所述改性生物炭在去除废水中磷酸盐的应用,尤其适用于去除酸性废水中的磷酸盐。在本发明中,所述废水的pH值优选为3~6。在本发明中,以磷含量计,所述废水的浓度优选为 $5\sim 150\text{mg P/L}$ 。在本发明中,所述磷酸盐包括 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 。

[0030] 在本发明中,所述应用优选包括:将所述改性生物炭和废水混合;所述混合的温度优选为室温,具体为 $25\pm 0.5^\circ\text{C}$ ;所述混合优选在搅拌条件下进行;所述搅拌的速率优选为 $180\text{r/min}$ ;所述混合的时间优选为 $5\sim 9\text{h}$ ,更优选为 $6\text{h}$ 。本发明在所述混合过程中,废水中的磷酸盐与改性生物炭上的Ca离子进行化学反应生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。

[0031] 在本发明的具体实施例中,以 $115\text{mg P/L}$ 为浓度标准,改性生物炭的添加量为 $20\text{g/L}$ ;以 $78\text{mg P/L}$ 为浓度标准,改性生物炭的添加量为 $10\text{g/L}$ ;以 $0.15\sim 0.317\text{mg P/L}$ 为浓度标准,改性生物炭的添加量为 $3.5\text{g/L}$ 。

[0032] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0033] 实施例和应用例采用的物质:

烟秆经过清洗、风干和粉碎后,过60~100目筛分装袋备用;牡蛎壳经清洗、风干和研磨后,过100目筛分装袋备用;

磷酸二氢钾为优级纯;

硫酸钾、硝酸钾、氯化钾、结晶碳酸钾、抗坏血酸、酒石酸锶钾、钼酸铵和过硫酸钾均为分析纯;

试验用水为去离子水,电阻率为 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

[0034] 实施例1

将70g过筛后的烟秆置于坩埚中,加盖隔绝空气,在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $500^\circ\text{C}$ ,保温2h,得到生物炭基材;

将20g过筛后的牡蛎壳置于坩埚中,在管式炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $1000^\circ\text{C}$ ,保温1h;取10g煅烧后的牡蛎壳溶解于500mL水中,超声处理1.5h,得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液;

将20g所述生物炭基材加入至所述 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液中,搅拌均匀,室温下在恒温磁力搅拌器中以 $800\text{rpm}$ 搅拌6h后,转移至 $105^\circ\text{C}$ 烘箱中,干燥脱除水分,得到负载 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的改性生物炭,命名为Ca-BC。

[0035] 对比例1

以实施例1制备的生物炭基材作为对比例1,命名为BC。

[0036] 应用例1

称取0.05g Ca-BC置于一系列100mL锥形瓶中,分别加入50mL不同浓度梯度(5、10、15、25、50、75、100、150、200mg P/L)的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液。置于 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 转速为180r/min的恒温振荡箱中反应24h。待反应完成,过0.45 $\mu\text{m}$ 微孔滤膜,并使用钼酸铵分光光度法测定滤液中磷的浓度,试验重复3次。试验数据采用Langmuir和Freundlich进行拟合。等温吸附方程分别如(式1)和(式2)所示。

$$[0037] \quad \text{Langmuir等温吸附方程: } q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{式1})$$

$$\text{Freundlich等温吸附方程: } q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{式2})$$

其中, $K_L$  (L/mg)是Langmuir吸附平衡常数; $K_F$  ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$ )和 $n$ 分别是Freundlich的吸附容量和吸附强度常数; $q_e$ 表示平衡吸附容量(mg/g); $q_{\max}$ 表示最大吸附容量(mg/g); $C_e$ 表示溶液中磷酸盐的平衡浓度(mg/L)。

[0038] Ca-BC对磷酸盐吸附等温线拟合结果如图1中的(a)所示,随着平衡浓度的增加,吸附量先迅速上升,后上升缓慢,最终达到平衡。Langmuir的等温吸附曲线拟合效果优于Freundlich( $R^2$  0.98 > 0.78),Langmuir拟合得到的最大吸附容量为88.64mg P/g,与实际测量的最大吸附量87mg P/g结果相近,对磷酸盐的吸附属于单分子层吸附。

#### [0039] 应用例2

称取0.05g Ca-BC于100mL锥形瓶中,加入50mL 150mg P/L的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液,然后在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 转速为180r/min的恒温振荡箱中反应,并在特定时间(10min、30min、60min、120min、180min、240min、480min、720min、1440min)取样,过0.45 $\mu\text{m}$ 微孔滤膜,并使用钼酸铵分光光度法测定滤液中磷的浓度,试验重复3次。试验数据采用准一级动力学和准二级动力学进行拟合。动力学方程分别如(式3)和(式4)所示。

$$[0040] \quad \text{准一级动力学方程: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{式3})$$

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{式4})$$

其中, $q_t$  (mg/g)为 $t$ 时刻磷的吸附量; $q_e$  (mg/g)为吸附达到平衡时磷的吸附量; $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )为准一级方程吸附速率常数; $k_2$  ( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ )为准二级方程吸附速率常数。

[0041] Ca-BC对磷酸盐的吸附动力学曲线如图1中的(b)所示,在最初2h内的吸附速率最快,2~5h内逐渐减缓,5h后达到平衡。准二级动力学方程拟合效果优于准一级( $R^2$  0.99 > 0.92),说明Ca-BC对磷酸盐的吸附主要受化学吸附过程控制。在前2h内主要是吸附剂表面存在大量的活性吸附位点,因此表现出较快的吸附速率,在2~5h内,吸附位点逐渐减少,5h后吸附位点趋于饱和,被吸附的磷酸盐和溶液中游离的磷酸盐相互排斥,此时吸附达到饱和状态。

#### [0042] 应用例3

称取0.05g Ca-BC于100mL锥形瓶中,加入50mL不同pH的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液(浓度为150mg P/L)。用1mol/L的HCl和NaOH调节 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液至不同pH值(3、4、5、6、7、8、9、10、11),然后在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 转速为180r/min的恒温振荡箱中反应24h后取样,过0.45 $\mu\text{m}$ 微孔滤膜,并使用钼酸铵分光光度法测定滤液中磷的浓度,试验重复3次。

[0043] 磷酸盐溶液初始pH对Ca-BC吸附量的影响如图2中的(a)所示。由图可知,当磷酸盐溶液初始pH在3~11范围内波动时,Ca-BC对磷酸盐溶液均具有较高的吸附容量(在75~96mg

P/g范围内),酸性条件下,吸附量达93~96mg P/g,随着pH值持续升高,在碱性条件下,吸附量降至75~88.5mg P/g。 $\text{Ca}^{2+}$ 负载生物炭在酸性条件下吸附量差,常见载 $\text{Ca}^{2+}$ 生物炭,在 $\text{pH}<7$ 的磷酸盐溶液中,吸附容量仅6~36mg P/g。与 $\text{Ca}^{2+}$ 负载生物炭相比,Ca-BC在酸性条件下的吸附容量提高了3~15倍。推测Ca-BC酸性条件下吸附能力显著强于 $\text{Ca}^{2+}$ 负载生物炭的原因是Ca-BC材料表面存在大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,加入到磷酸盐溶液后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 $\text{OH}^-$ 与溶液中的 $\text{H}^+$ 发生酸碱中和反应,使中和后溶液pH值在8~9范围内。由此可见,区别于 $\text{pH}<7$ 磷酸盐溶液中的载 $\text{Ca}^{2+}$ 生物炭,Ca-BC在初始 $\text{pH}<7$ 的磷酸盐溶液中发生化学沉淀是在偏碱性环境下进行。

[0044] 此外,Ca-BC的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 值为3.81(图2中的(b)),对初始pH在3~11范围内的磷酸盐溶液均表现出静电抑制作用,推测可能在初始pH偏酸性时,化学结合能占主导地位,磷酸盐吸附量高,随着初始pH的增加,静电抑制作用增大,静电排斥成为主要作用力,磷酸盐吸附量相对低,由于酸碱条件下主要作用力的变化,导致酸性条件下的磷酸盐吸附量略高于碱性条件。

#### [0045] 应用例4

称取0.05g Ca-BC于100mL锥形瓶中,分别加入50mL四种共存离子的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液。将150mg P/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 与一定质量的 $\text{Cl}^-$  (KCl)、 $\text{NO}_3^-$  ( $\text{KNO}_3$ )、 $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、 $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )混合,使溶液中共存离子的浓度与磷的浓度相同,然后在 $25\pm 0.5^\circ\text{C}$ 转速为180r/min的恒温震荡箱中反应24h后取样,过0.45 $\mu\text{m}$ 微孔滤膜,并使用钼酸铵分光光度法测定滤液中磷的浓度,试验重复3次。

[0046] 几种常见共存离子对Ca-BC吸附磷酸盐的影响如图3所示。Ca-BC吸附磷酸盐的吸附容量几乎不受 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 影响。与空白对照相比, $\text{CO}_3^{2-}$ 对吸附容量有显著性影响,吸附容量由87.5mg P/g降低至74.5mg P/g,降低了15.8%。推测产生这种现象的原因是 $\text{CO}_3^{2-}$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 $\text{Ca}^{2+}$ 生成 $\text{CaCO}_3$ 沉淀,沉淀固着在表面,从而堵住了磷酸盐成核位点。几种常见离子存在下Ca-BC仍有良好的吸附效果,在实际废水应用方面有较大潜力。

#### [0047] 应用例5

选取牛场、猪场养殖废水、池塘污水和生活污水进行实际废水吸附实验。牛场养殖废水、池塘污水和生活污水取自云南省大理市某试验站,pH分别为 $7.53\pm 0.1$ 、 $8.45\pm 0.1$ 和 $8.13\pm 0.1$ ,总磷浓度分别为 $115\pm 2.5$ 、 $0.325\pm 0.025$ 和 $0.15\pm 0.025$ mg P/L,猪场养殖废水取自云南省大理市某养殖场,pH为 $7.15\pm 0.1$ ,总磷浓度为 $78.75\pm 3.75$ mg P/L。称取0.1、0.2、0.5、1.0、2.0g Ca-BC于100mL锥形瓶中,分别加入50mL牛场养殖废水、猪场养殖废水,称取0.01、0.02、0.05、0.07、0.1g Ca-BC于100mL锥形瓶中,分别加入50mL池塘污水和生活污水,在 $25\pm 0.5^\circ\text{C}$ 转速为180r/min的恒温震荡箱中培养24h后取样,测定剩余磷浓度,计算去除率。

[0048] 图4为添加不同质量的Ca-BC对50mL四种实际废水的处理结果。随着添加量的增加,去除率显著提高。牛场和猪场养殖废水处理结果显示(图4中的(a)),Ca-BC投加量为2g时,牛场养殖场废水中的磷含量由115mg P/L降低至10mg P/L,去除率达91%;猪场养殖废水中的磷含量由78mg P/L降低至5mg P/L,去除率达95%。对于牛场养殖废水来说,当投加量由0.1g增加到1g时,去除率由73%提高到90%,而由1g增至2g,去除率无显著性变化,这表明添加1g Ca-BC即可使去除率达最大水平,继续增大添加量将会造成浪费。因此从成本考虑,以115mg P/L为浓度标准,实际应用中Ca-BC添加量的参考值为20g/L。对于猪场养殖废水来

说,添加量达0.5g时,去除率即可达到91%,因此以78mg P/L为浓度标准,Ca-BC添加量的参考值为10g/L。池塘污水和生活污水处理结果显示(图4中的(b)),投加0.1g Ca-BC后,池塘污水和生活污水中磷含量分别由初始的0.317mg P/L和0.15mg P/L降至0mg P/L,去除率达100%。与0.1g投加量相比,0.07g投加量的去除率并未有明显下降,所以在实际应用中,以0.15~0.317mg P/L为浓度标准,Ca-BC添加量的参考值为3.5g/L。

#### [0049] 应用例6

通过全自动物理吸附仪(BET, Micromeritics ASAP 2020, USA)获得比表面积、孔隙体积和平均孔径,场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 500, Germany)观察吸附材料的表面形貌,X射线能谱分析(EDS, Zeiss Sigma 500, Germany)观察吸附剂表面元素分布。使用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Thermo Fisher Nicolet Is5, USA)和X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance X-ray diffractometer, Germany)分别观察吸附剂表面官能团的改变和衍射图谱。

[0050] 生物炭比表面积和孔隙度很大程度上决定了其吸附性能。比表面积越大,孔隙度越高,表面吸附位点越多,吸附性能越强。BC的比表面积为 $3.5251\text{m}^2/\text{g}$ ,孔隙体积为 $0.006084\text{cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径为 $10.6364\text{nm}$ ;Ca-BC的比表面积为 $6.5792\text{m}^2/\text{g}$ ,孔隙体积为 $0.033904\text{cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径为 $25.0623\text{nm}$ 。Ca-BC比表面积、孔隙体积和平均孔径与BC相比分别提高了86.7%、457.3%和135.6%。由此可知,本发明制备的改性生物炭比表面积、孔隙体积及平均孔径均有显著性增大,是因为牡蛎壳高温煅烧后生成的Ca在水相中转化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 呈碱性,对生物炭有活化扩孔的作用。

[0051] 图5为生物炭BC的形貌和元素分布图;其中,图5(a)为放大1000倍的BC形貌图;图5(b)为放大5000倍的BC形貌图;图5(c)为放大50000倍的BC形貌图;图5(d)为BC的元素分布图;图6为生物炭Ca-BC的形貌图和元素分布图;其中,图6(a)为放大500倍的Ca-BC形貌图;图6(b)为放大5000倍的Ca-BC形貌图;图6(c)为放大50000倍的Ca-BC形貌图;图6(d)为Ca-BC的元素分布图;图7为Ca-BC-P的形貌和元素分布图;其中,图7(a)为放大500倍的Ca-BC-P的形貌图;图7(b)为放大10000倍的Ca-BC-P的形貌图;图7(c)为放大100000倍的Ca-BC-P的形貌图;图7(d)为Ca-BC-P的元素分布图。在负载Ca之前,生物炭BC整体呈现棒状结构,放大后观察发现生物炭表面光滑,有部分皱褶,可能与生物质本身形貌有关(图5)。负载Ca之后,生物炭Ca-BC整体呈现长条方块状片层结构,放大后观察发现生物炭表面粗糙,孔隙增大,有大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (根据FTIR和XRD分析)负载在生物炭表面,在生物炭表面呈现颗粒状或菌丝状的结构(图6)。在吸附磷酸盐后,Ca-BC-P与Ca-BC相比,整体虽仍呈现长条方块状结构但片层更明显,放大后观察发现生物炭表面物质发生团聚现象,孔隙及表面被絮状沉积物覆盖(图7)。EDS的分析和元素分布结果如图5~7和表2所示。负载前,BC表面的主要化学元素为C、O并有少量的Ca存在,可能与烟秆本身有关;负载Ca之后,Ca-BC表面的主要元素为C、O、Ca,且Ca的负载量小于ICP-OES分析(表1)中的负载量,这表明Ca在表面和孔结构中均有负载。吸附磷之后,Ca-BC-P表面的主要元素为C、O、Ca、P,且P的负载量小于ICP-OES分析中的负载量,这表明P与表面和孔结构中的Ca均有结合。

[0052] 根据SEM-EDS分析可知,Ca-BC相较于BC来说,整体形貌发生很大改变,体积显著增大,猜测可能是由于大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒沉积在生物炭表面;除此之外,还发现Ca-BC表面孔隙增多、孔径增大,引起这种变化的原因可能是沉积在生物炭表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在负载过程中

起到了活化扩孔的作用。吸附磷酸盐后,可观察到大量纳米级絮状物,且通过EDS图可观察到P元素已经结合到生物炭上,综合热力学和动力学分析可知Ca-BC与P通过复杂的化学反应生成了新物质。

[0053] 表1 改性前后LN-WB的基本参数

	钙含量(mg/g)	钙负载率(%)	磷含量(mg/g)	磷负载率(%)
<b>Ca-BC</b>	<b>184.71</b>	<b>18.47</b>	/	/
<b>Ca-BC-P</b>	<b>146.86</b>	<b>14.69</b>	<b>71.60</b>	<b>7.16</b>

表2 Ca-BC和Ca-BC-P的能谱分析结果

	Ca-BC			Ca-BC-P			
	C	O	Ca	C	O	Ca	P
质量百分比 %	66.83	21.54	11.63	73.30	17.02	2.85	6.83
原子百分比%	77.27	18.70	4.03	82.15	14.32	1.24	2.29

为了研究负载和吸附前后生物炭官能团的变化,对BC、Ca-BC和Ca-BC-P进行FTIR分析。结果如图8所示,BC、Ca-BC和Ca-BC-P在1420~1442 $\text{cm}^{-1}$ 处的顿峰归属于C=O伸缩振动,这可能是生物炭本身含有的有机官能团,在3423 $\text{cm}^{-1}$ 处和1581 $\text{cm}^{-1}$ 处均出现明显的顿峰,归属于-OH的伸缩振动和弯曲振动。在873 $\text{cm}^{-1}$ 处出现C-O面外弯曲特征峰。与BC相比,Ca-BC的吸收峰发生了显著变化,在3641 $\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的强而窄的-OH伸缩振动带,推测新的特征峰来源于Ca(OH)<sub>2</sub>,Ca(OH)<sub>2</sub>被成功负载到BC上。吸附磷酸盐前后对比可知,Ca-BC-P在3641 $\text{cm}^{-1}$ 处的-OH吸收峰消失,且在1034 $\text{cm}^{-1}$ 处出现HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的伸缩振动特征峰,959 $\text{cm}^{-1}$ 、602 $\text{cm}^{-1}$ 和564 $\text{cm}^{-1}$ 处出现PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的伸缩振动特征峰,结合XRD可知,生物炭Ca-BC与磷酸盐反应生成Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>沉淀。在1130 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰除了C-H和N-H弯曲振动外,还归因于C-N拉伸振动,生物炭表面的这些丰富的有机官能团为磷酸盐的吸附提供了氢键和静电吸附位点。

[0054] 为了研究负载和吸附前后生物炭物相组成,对BC、Ca-BC和Ca-BC-P进行XRD分析。通过jade 6.0对数据进行分析处理,结果如图9所示。负载前BC主要物相特征峰为CaCO<sub>3</sub>(PDF#99-0022)。Ca-BC主要物相特征峰为Ca(OH)<sub>2</sub>(PDF#04-0733)和CaCO<sub>3</sub>(PDF#99-0022)。负载前后生物炭进行对比,表明Ca(OH)<sub>2</sub>已经成功负载在生物炭上。吸附磷酸盐后的生物炭Ca-BC-P主要物相特征峰为Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,表明磷酸盐与Ca通过化学反应生成Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>沉淀,从而达到去除水体磷的效果,与动力学、SEM和FTIR的结论一致。

[0055] 实施例和应用例结果表明,本发明以烟秆、牡蛎壳为原材料,制备载Ca(OH)<sub>2</sub>烟秆生物炭Ca-BC,通过进行批量吸附试验,探究了Ca-BC对磷酸盐的吸附特征,验证了Ca-BC在实际废水中的除磷效果,主要结论如下:

Ca-BC热力学、动力学模型拟合结果表明,Langmuir ( $R^2 = 0.98$ )拟合结果优于Freundlich ( $R^2 = 0.78$ ),最大磷吸附容量达88.64mg P/g,准二级动力学( $R^2 = 0.99$ )拟合结果优于准一级( $R^2 = 0.92$ ),吸附在5h左右达到平衡,吸附行为属于单分子层化学吸附。SEM-EDS、FTIR、XRD、BET和Zeta电位等表征综合分析表明,Ca(OH)<sub>2</sub>成功负载到烟秆生物炭表面,生物炭比表面积增大至原来的2倍,孔隙度增大4倍,吸附能力显著提高。Ca-BC通过化学沉淀和静电引力与水体磷酸盐形成Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>来实现脱除。

[0056] Ca-BC在宽pH范围内对磷酸盐均保持良好的吸附能力,吸附容量维持在75mg P/g~96mg P/g。在初始pH偏酸性的条件下(pH=3~6),Ca-BC吸附容量达93~96mg P/g,与Ca<sup>2+</sup>负载生物炭相比,Ca-BC的吸附容量提高了3~15倍,主要是因为Ca-BC表面Ca(OH)<sub>2</sub>优先与溶液中H<sup>+</sup>发生反应,使Ca-BC在偏碱性环境中吸附磷酸盐;在初始pH偏碱性的条件下(pH=7~11),吸附容量为75~88.5mg P/g,与Ca<sup>2+</sup>负载生物炭吸附容量持平。

[0057] Ca-BC在处理实际废水时具有很好的效果,去除率均在90%以上。对于四种不同的实际废水来说,除磷效果与废水本身以及Ca-BC添加量有关。本研究牛场养殖废水最适添加量为20g/L,猪场养殖废水最适添加量为10g/L,池塘污水和生活污水最适添加量为3.5g/L。

[0058] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

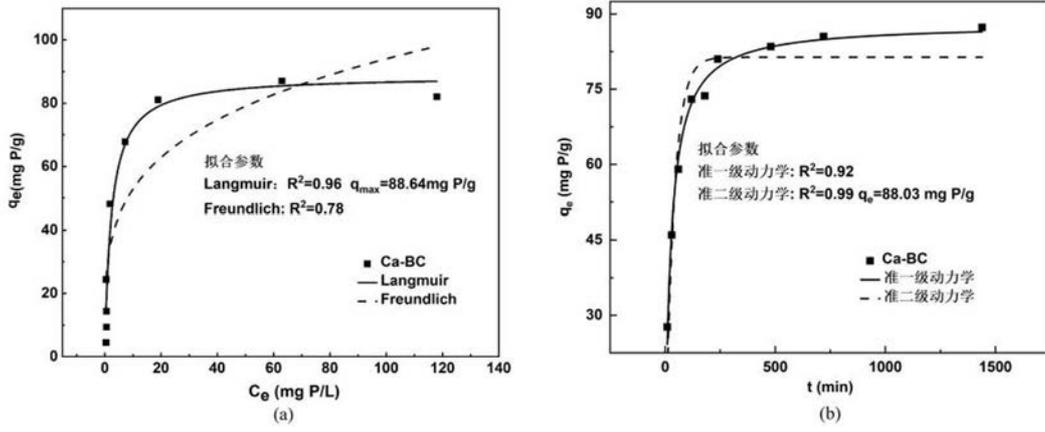


图1

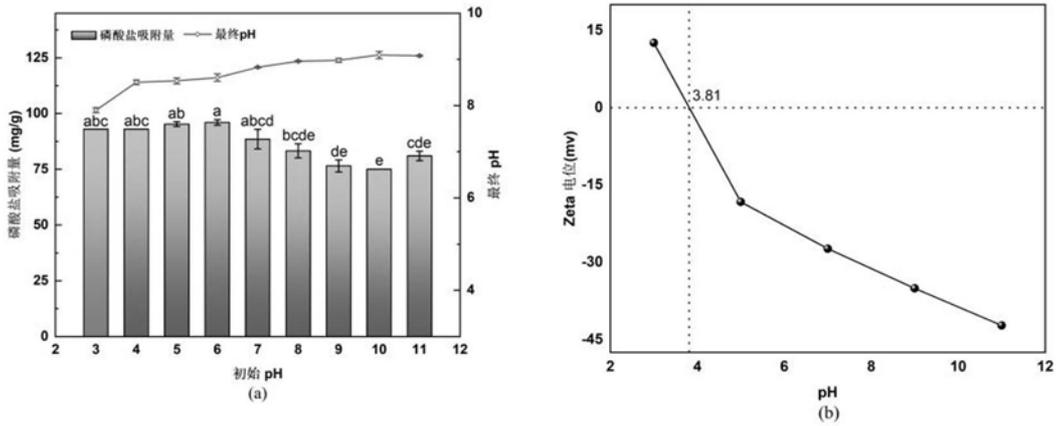


图2

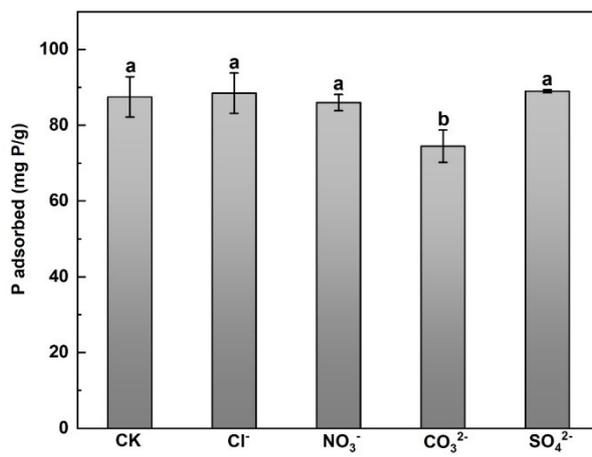


图3

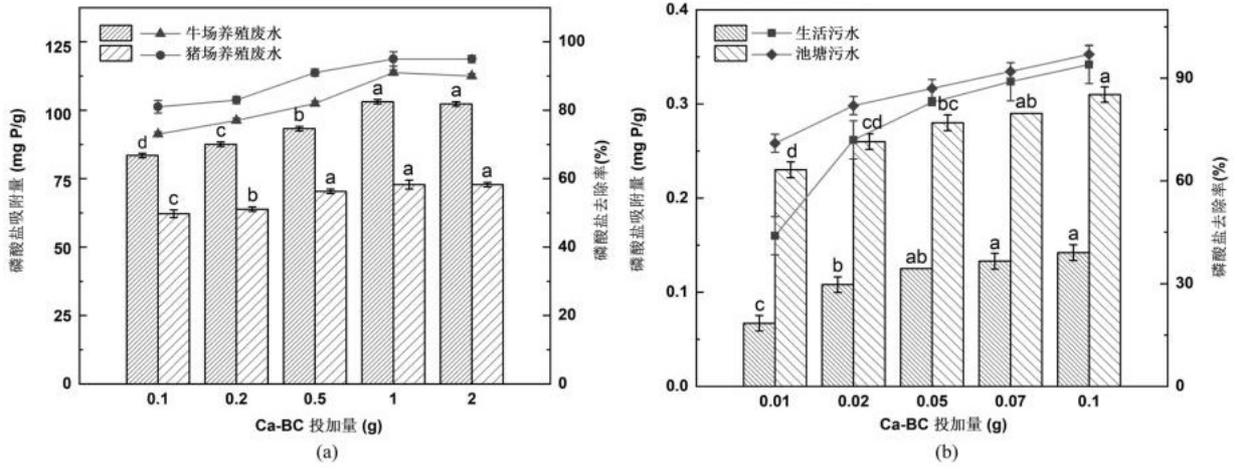


图4

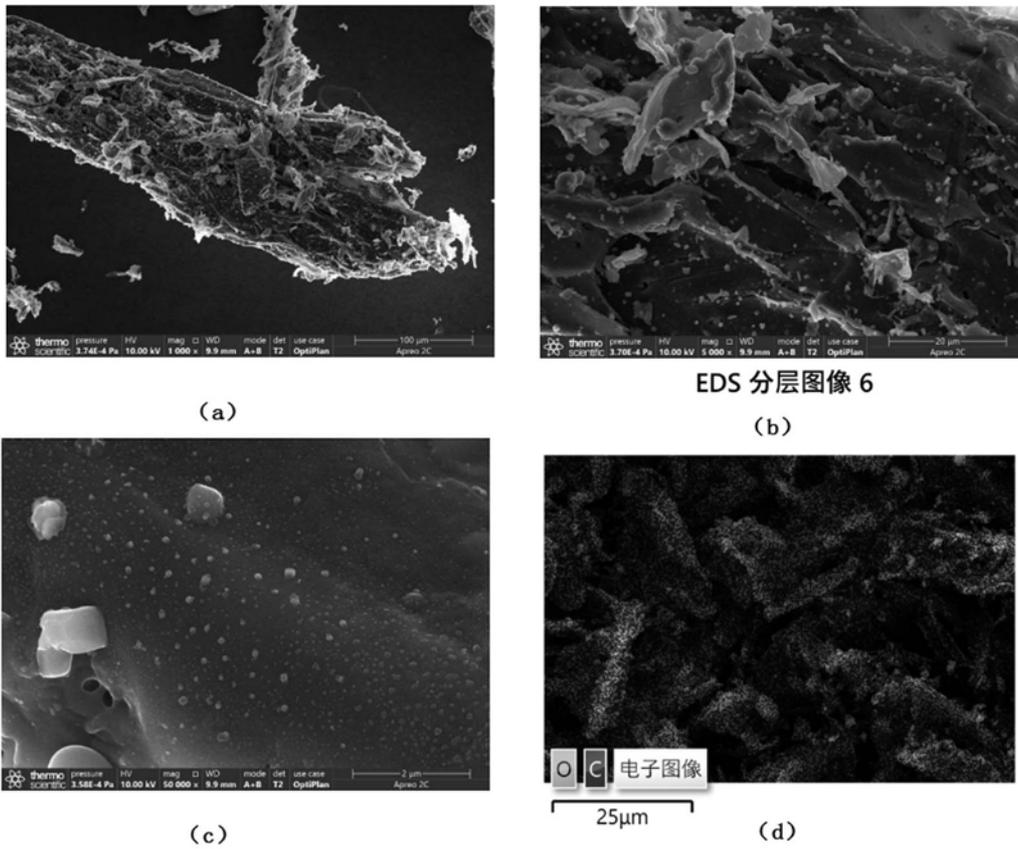


图5

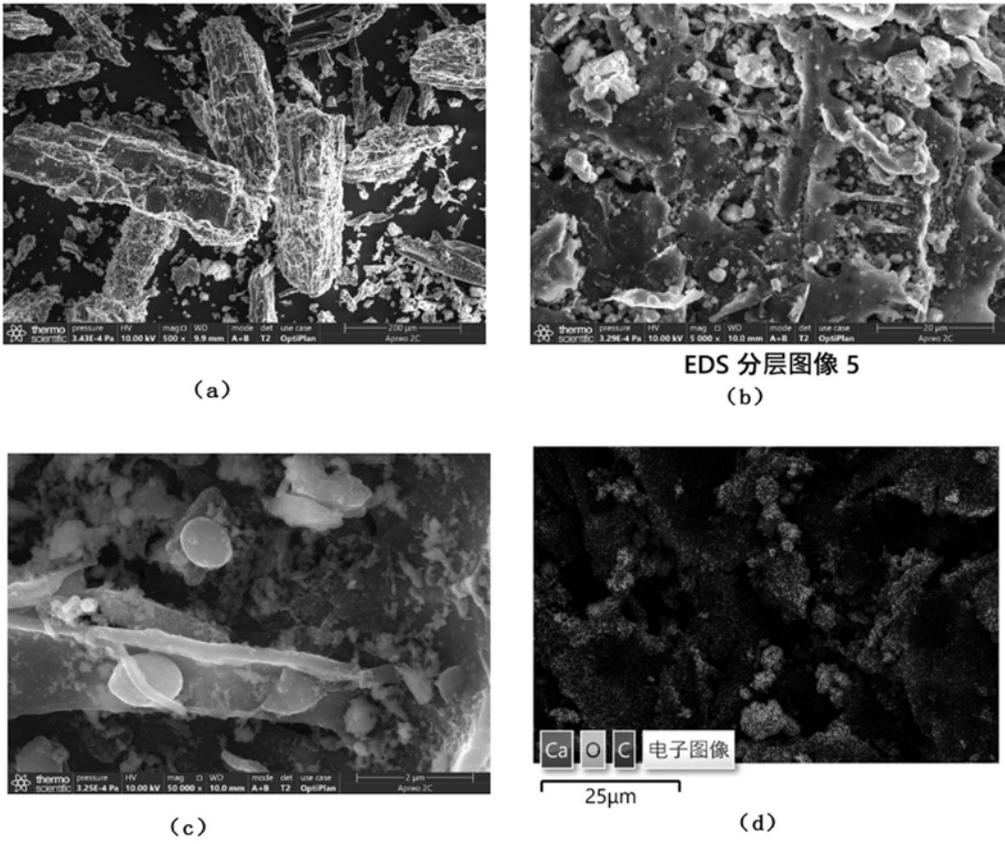
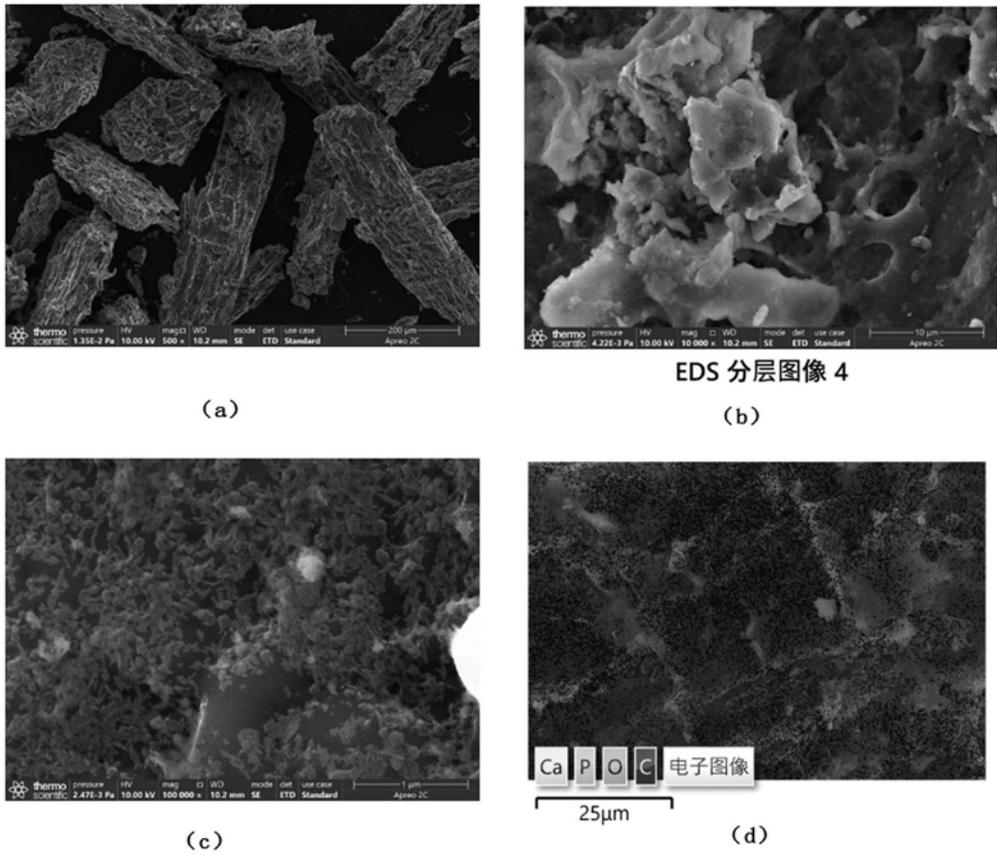


图6



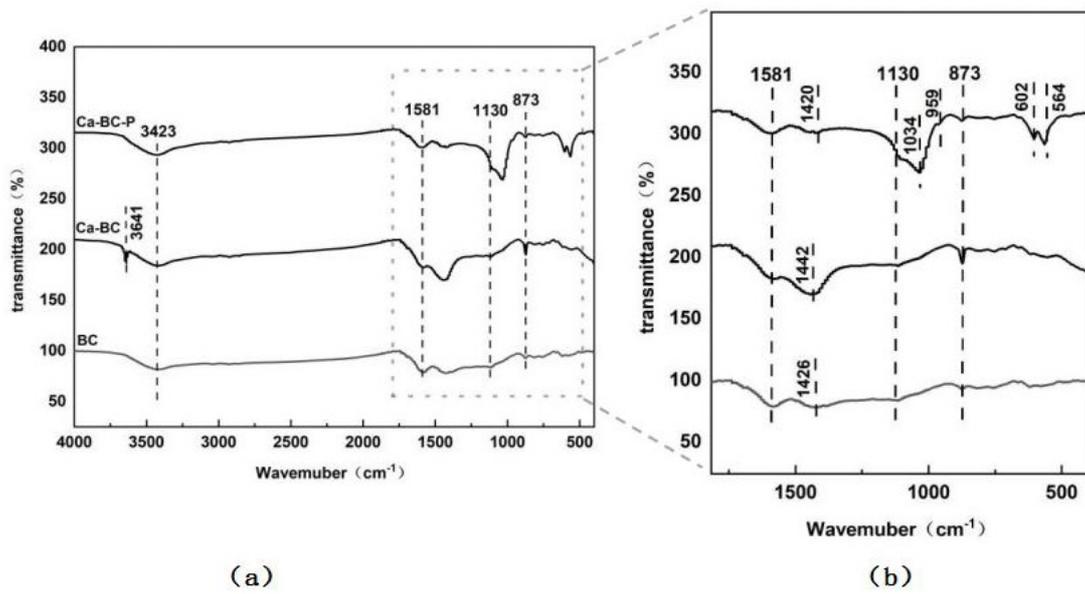
(a)

(b)

(c)

(d)

图7



(a)

(b)

图8

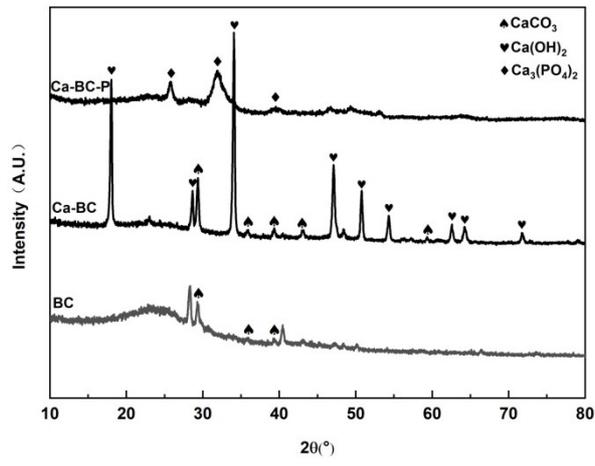


图9