

## NaHCO<sub>3</sub>前处理对生物炭性质及其磷吸附能力的影响

孟祥志, 袁杰, 王克勤, 侯磊

### 引用本文:

孟祥志, 袁杰, 王克勤, 侯磊. NaHCO<sub>3</sub>前处理对生物炭性质及其磷吸附能力的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 916-925.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0623>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

#### 微生物固定化生物炭对水体铵态氮去除效果的研究

吴梦莉, 李洁, 智燕彩, 李刚, 赖欣, 居学海, 张贵龙

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1071-1078 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1368>

#### 生物炭去灰分对萘和1-萘酚的吸附动力学影响

张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 罗雅琪, 李威, 李萍萍, 王喜龙

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2806-2814 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0708>

#### 微生物陈化可提升麦秆水热炭对Cd<sup>2+</sup>吸附性能

花昀, 刘杨, 冯彦房, 何华勇, 杨根, 杨林章, 薛利红

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1613-1622 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0008>

#### 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877-1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孟祥志, 袁杰, 王克勤, 等. NaHCO<sub>3</sub>前处理对生物炭性质及其磷吸附能力的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 916-925.  
MENG X Z, YUAN J, WANG K Q, et al. Effects of NaHCO<sub>3</sub> pretreatment on the properties and phosphorus adsorption capacity of biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(4): 916-925.



开放科学 OSID

# NaHCO<sub>3</sub>前处理对生物炭性质及其磷吸附能力的影响

孟祥志, 袁杰, 王克勤, 侯磊\*

(西南林业大学生态与环境学院, 昆明 650224)

**摘要:**为探究 NaHCO<sub>3</sub>前处理对不同种类生物炭性质及其磷吸附能力的影响,借助元素分析、光电子能谱、孔径分析、扫描电镜等手段对比处理前后秸秆、壳核及其他3类生物炭表面特性和孔结构的差异,基于吸附等温线和 Freundlich 与 Dubinin-Radushkevich 模型拟合,探讨生物炭性质控制磷吸附的机理。结果表明:NaHCO<sub>3</sub>前处理总体提高了各类生物炭的比表面积和孔体积,增幅分别为 2.70%~110.84% 和 1.42%~123.80%,提高其芳香性(C=C),H/C 增幅为 5.56%~29.41%,同时降低了极性官能团(C—O 和 C=O)含量,极性指数[(O+N)/C]降幅为 13.18%~46.34%。原始生物炭的磷释放量范围为 78.33~568.33 mg·kg<sup>-1</sup>,NaHCO<sub>3</sub>前处理显著增加各类生物炭对磷的吸附,使其表现出近似的磷吸附能力(Freundlich 吸附系数 K<sub>F</sub> 范围为 119~254 mg<sup>1-n</sup>·L<sup>n</sup>·kg<sup>-1</sup>),且以物理吸附为主(吸附自由能范围为 5.85~7.29 kJ·mol<sup>-1</sup>)。生物炭表面特性对其磷吸附能力的影响大于孔结构,其中 C—O 官能团含量是关键因素。研究表明,NaHCO<sub>3</sub>前处理通过温和地改变生物炭性质,显著提高其磷吸附能力,是生物炭环境应用的另一种预处理方法。

**关键词:**生物炭吸附磷;NaHCO<sub>3</sub>前处理;表面特性;孔结构;极性官能团

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)04-0916-10 doi:10.11654/jaes.2023-0623

## Effects of NaHCO<sub>3</sub> pretreatment on the properties and phosphorus adsorption capacity of biochar

MENG Xiangzhi, YUAN Jie, WANG Keqin, HOU Lei\*

(College of Ecology and Environment, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

**Abstract:** In order to explore the effect of NaHCO<sub>3</sub> pretreatment on the properties of different types of biochar and its phosphorus (P) adsorption capacity, the differences in the surface characteristics and pore structures of three types of biochar including straw, shell or kernel, and other types before and after NaHCO<sub>3</sub> pretreatment were compared by using elemental analysis, photoelectron spectroscopy, pore size analysis, and scanning electron microscopy. The mechanisms of biochar properties affecting P adsorption were discussed based on the adsorption isotherms and related fitting results of Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. The results showed that: After NaHCO<sub>3</sub> pretreatment, the specific surface area and pore volume of all types of biochar were increased by 2.70%–110.84% and 1.42%–123.80%, respectively. The aromaticity (C=C) of biochar was increased with H/C increased by 5.56%–29.41%, whereas the contents of polar functional groups (C—O and C=O) were decreased with polar index (O+N)/C decreased by 13.18%–46.34%. The release amount of P from pristine biochar ranged from 78.33 mg·kg<sup>-1</sup> to 568.33 mg·kg<sup>-1</sup>. NaHCO<sub>3</sub> pretreatment significantly increased the adsorption capacity of P to all types of biochar, which showed similar affinities with adsorption coefficient of Freundlich, which ranged from 119 mg<sup>1-n</sup>·L<sup>n</sup>·kg<sup>-1</sup> to 254 mg<sup>1-n</sup>·L<sup>n</sup>·kg<sup>-1</sup>. Furthermore, physical adsorption was the dominant effect based on the fact that all the adsorption-free energy ranged from 5.85 kJ·mol<sup>-1</sup> to 7.29 kJ·mol<sup>-1</sup>. The contribution of biochar surface characteristics to P adsorption capacity outweighed that of pore structure, in which the content of C—O group was the key factor. This study indicated that NaHCO<sub>3</sub> pretreatment could significantly

收稿日期:2023-08-01 录用日期:2023-10-11

作者简介:孟祥志(1997—),男,山西太原人,硕士研究生,从事石漠化区土壤养分的流失及控制研究。E-mail:15803417751@163.com

\*通信作者:侯磊 E-mail:houle\_1985@126.com

基金项目:云南省科技计划重点研发专项(202203AC100001-03)

Project supported: Key Research and Development Project of Science and Technology of Yunnan Province(202203AC100001-03)

increase P adsorption capacity of biochar through moderately changing its properties and is an alternative pretreatment approach for the environmental application of biochar.

**Keywords:** adsorption of phosphorus on biochar; NaHCO<sub>3</sub> pretreatment; surface characteristic; pore structure; polar functional group

磷是生命体的必需元素,也是水体富营养化的限制性因子<sup>[1]</sup>,因此废水中磷的去除方法研究成为热点。目前国内外采用的除磷方法以吸附法为主,其因操作简单、除磷效率高、处理成本低等优点得到广泛应用,以生物炭为吸附剂去除废水中的磷是一种环境友好和经济实惠的除磷技术<sup>[2]</sup>,将富集磷的生物炭混入土壤以提高土壤肥力成为生物炭环境应用的前景<sup>[3-4]</sup>。

生物炭作为来源广泛和成本低廉的环境修复材料,由生物质原材料(如作物秸秆等)在无氧或缺氧条件下,经过高温裂解制备而成<sup>[5]</sup>,因比表面积较大、孔隙结构和官能团丰富,成为一种性能良好的吸附剂。目前常用的生物炭材料有木屑、稻壳、秸秆等<sup>[6]</sup>,其可用作吸附剂处理废水或固定土壤中的氮磷营养元素<sup>[7]</sup>、重金属阳离子<sup>[8]</sup>或有机污染物<sup>[9]</sup>。研究显示,不同原料制备的生物炭对磷的吸附容量存在较大差异。彭启超等<sup>[10]</sup>制备的玉米秸秆、稻壳和稻秆生物炭,对磷的最大吸附量分别达 $(1.81\pm 0.05)$ 、 $(0.88\pm 0.06)$   $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $(2.91\pm 0.12)$   $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。向速林等<sup>[11]</sup>对比了不同原料制备的生物炭对磷的吸附效果,吸附容量变化范围为 $29.22\sim 410.00$   $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其中硬枫木屑最小,而棉质木材生物炭最大。Chintala等<sup>[12]</sup>的研究表明,玉米秸秆生物炭对磷的吸附容量 $[(3.89\pm 0.08)\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ 优于柳枝稷生物炭 $[(1.74\pm 0.11)\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ ,并显著高于松木屑生物炭 $[(0.33\pm 0.02)\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ 。研究发现,生物炭的比表面积、孔体积等结构特征,表面官能团种类及含量、金属元素含量、表面电荷等表面特性均会影响其对磷的吸附能力,同时生物炭对磷的吸附作用属于物理化学吸附<sup>[13-15]</sup>。

然而,目前研究中的大部分生物炭制备原料均含磷,且缺氧条件烧制增加生物炭灰分,直接用作除磷吸附剂可能影响其吸附效果。连神海等<sup>[16]</sup>在筛选生物炭磷吸附剂的研究中发现,由木屑、毛竹和绿狐尾藻制备的生物炭表现出释磷现象,因对磷的吸附效果不佳被弃用,但未探究其机制。有研究使用去离子水洗<sup>[17-18]</sup>、碱溶液<sup>[19-20]</sup>或酸溶液<sup>[21]</sup>前处理的方式去除生物炭中的灰分,经KOH或H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理后的小麦秸秆和猪粪生物炭,比表面积和孔体积分别增加32~135倍和7~35倍,而经NaHCO<sub>3</sub>活化的荞麦皮生物炭比表面积和孔体积分别提高19.24%和37.93%。KOH处理后小麦秸秆生物炭表面C=O、C=C等部分有机官能

团分解,经H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理的猪粪生物炭表面—COOH官能团数量显著增多,而NaHCO<sub>3</sub>活化后的荞麦皮生物炭表面极性增加,(O+N)/C由0.15增至0.24。截至目前,鲜有研究关注水或酸碱溶液洗涤对生物炭本底磷的去除效果,洗涤前后生物炭磷吸附能力的变化及影响因素亦不明晰。相较于强酸碱溶液处理,NaHCO<sub>3</sub>对生物炭酸碱性的影响更为温和,作为土壤速效磷提取的常用试剂<sup>[22]</sup>,具备去除生物炭易释放磷及不影响其后续环境应用的潜力,可成为前处理方法的备选,但该处理方法对生物炭理化性质及磷吸附效果的影响鲜见报道。

综上,试验以9种常见生物质废弃物,包括水稻秸秆、芦苇秸秆、玉米秸秆、椰壳、杏核、桃核、木屑、毛竹以及玉米芯为原料制成生物炭,并根据其来源分为秸秆、壳核及其他3类。使用NaHCO<sub>3</sub>溶液对生物炭进行前处理,借助扫描电镜、能谱和孔径分析等表征手段探究该处理方法对生物炭理化性质的影响;基于等温吸附实验和等温吸附模型拟合,分析处理前后生物炭磷吸附效果的变化,讨论生物炭孔结构和表面性质对其吸附磷的控制机制。研究结果可为生物炭材料在含磷废水处理中的经济高效应用及富磷生物炭的环境应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 生物炭材料及前处理方法

试验选取3类典型生物质废弃物为原料烧制的生物炭,包括秸秆(水稻SD、芦苇LW和玉米YM)、壳核(椰壳YK、杏核XH和桃核TH)及其他(木屑MX、毛竹MZ和玉米芯YMX)共9种,所有材料均购自河南立泽环保科技有限公司。所有生物炭均在缺氧条件下烧制,温度为500℃,时间2~3h。NaHCO<sub>3</sub>前处理方法在土壤速效磷提取方法的基础上进行改进<sup>[22]</sup>,通过预试验选择生物炭磷提取效果显著、试剂用量小、与生物炭表面反应充分的处理方式,即将9种生物炭按照固液比1:4加入浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaHCO<sub>3</sub>溶液,放入恒温摇床内振荡15min。振荡结束后将生物炭滤出,并用蒸馏水重复清洗3次。

### 1.2 生物炭理化性质表征

对NaHCO<sub>3</sub>处理前后生物炭样品的pH值、元素组

成、表面官能团、孔结构和形貌等理化性质进行表征。使用《木质活性炭试验方法 pH值的测定》(GB/T 12496.7—1999)测定各类生物炭的pH值;使用元素分析仪(Elementar Vario EL cube,德国)测定各类生物炭样品中C、H、O和N 4种元素含量,分别使用H/C和(O+N)/C比值代表生物炭的芳香性和极性;采用X射线光电子能谱分析仪(Thermo Scientific K-Alpha X,美国)测得生物炭表面C、O、N、Fe、Ca、Mg元素的相对含量,借助CasaXPS软件对C1s精细谱进行分峰处理,结合能为284.5~284.6、285.1~285.5、285.6~286.4 eV和287.8~289.6 eV的峰面积占比分别对应C=C/C—C—C、C—H、C—O和C=O官能团的相对含量。通过傅里叶变换红外光谱仪(Bruker Tensor 27,德国)在波数400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 范围内记录生物炭的红外光谱信息。使用扫描电子显微镜(ZEISS Sigma 300,德国)观察生物炭表面孔结构及微观形貌。生物炭的BET比表面积、孔体积和平均孔径均使用自动化学物理吸附仪(ASAP 2460 3.00,美国)测定。

### 1.3 生物炭磷释放量测定与磷吸附等温线实验

称取未经处理的各类生物炭0.5 g,放入40 mL玻璃瓶中,加入0.01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl溶液,盖紧瓶盖后置于旋转混合器中恒温(25  $^{\circ}\text{C}$ )旋转(8  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )振荡72 h。取出样品瓶,静置24 h后吸取上清液,经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,用《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893—1989)测定游离态磷浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),并计算为单位质量生物炭的磷释放量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。

采用批试验方法获得 $\text{NaHCO}_3$ 处理后生物炭对磷的吸附等温线。称取0.5 g各类生物炭样品置于一系列40 mL玻璃瓶中,加入0.01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl溶液和一定体积的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 储备液,使得瓶中磷起始浓度分别为5、10、20、50、100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,盖紧瓶盖后置于旋转混合器中恒温(25  $^{\circ}\text{C}$ )旋转(8  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )振荡72 h。待吸附平衡后,取出样品瓶,静置24 h后采用相同的方法测定吸附平衡时游离态磷浓度( $C_e$ ,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),根据质量平衡计算得到各起始浓度下生物炭对磷的吸附容量( $Q_e$ ,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。磷释放量测定的每种生物炭、吸附等温线的每个磷起始浓度均设置2个平行,相对偏差<5%。

### 1.4 吸附参数计算与吸附等温模型拟合

使用式(1)计算磷在生物炭上的固液分配系数( $K_d$ ,  $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),分别采用Freundlich[式(2)]和Dubinin-Radushkevich吸附等温模型[式(3)~式(5)]对吸附数据进行拟合。

$$K_d = Q_e/C_e \quad (1)$$

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

$$Q_e = Q_m \exp(-K_D \varepsilon^2) \quad (3)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4)$$

$$E = 1/\sqrt{2K_D} \quad (5)$$

式中: $K_F$ 为Freundlich吸附常数,可表示吸附强度, $\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $n$ 为非线性指数; $Q_m$ 为饱和吸附量, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_D$ 为与吸附过程平均自由能有关的吸附常数, $\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$ ;  $\varepsilon$ 为吸附势, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$ 为理想气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $T$ 为吸附温度,298.15 K;  $E$ 为吸附自由能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

### 1.5 数据处理与统计分析

采用SPSS 19.0软件进行单因素方差和相关性分析,不同字母表示组内数据存在显著差异( $P<0.05$ ),借助Canaco 5进行生物炭理化性质与吸附特征参数间的冗余分析。吸附等温模型拟合使用SigmaPlot 10.0软件,磷释放量及生物炭对磷的吸附等温线的可视化借助Origin 2021软件完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 前处理对生物炭孔结构及表面特性的影响

$\text{NaHCO}_3$ 处理前后生物炭孔结构和表面特性的表征结果如表1所示。由表1分析可知, $\text{NaHCO}_3$ 处理后各类生物炭的pH值范围由3.47~10.13变为7.21~9.37,生物炭均趋向于弱碱性。不同类别生物炭的孔结构参数差异较大,壳核类生物炭比表面积最大,达(738.73±396.11)  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,显著高于秸秆类和其他类生物炭( $P<0.05$ ),其中椰壳生物炭比表面积(1 051.45  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )是玉米芯生物炭(3.48  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )的302倍;各类生物炭的孔体积呈现出与比表面积一致的规律。经 $\text{NaHCO}_3$ 处理后,各类生物炭的比表面积和孔体积总体呈增加趋势(但椰壳和木屑除外),比表面积和孔体积的增幅分别为2.70%~110.84%和1.42%~123.80%。其中秸秆类生物炭在处理后感增幅最大,比表面积和孔体积的增幅分别为72.14%±53.36%和73.42%±53.44%。

根据元素组成计算,反映生物炭芳香性(H/C)和极性[(O+N)/C]的指标显示(表1),壳核类生物炭芳香性(0.03±0.01)显著高于秸秆类和其他类(0.29±0.07、0.13±0.05),极性则呈相反趋势,秸秆类(0.33±0.18)和其他类生物炭(0.36±0.22)高于壳核类(0.12±0.03)。 $\text{NaHCO}_3$ 溶液处理显著提高生物炭的芳香性( $P<0.05$ ),除芦苇秸秆、桃核与木屑外,各类生物炭芳

表1 NaHCO<sub>3</sub>前处理对生物炭结构及表面特性的影响Table 1 Effects of NaHCO<sub>3</sub> pre-treatment on the structure and surface characteristics of biochar

NaHCO <sub>3</sub> 处理 NaHCO <sub>3</sub> treatment	理化性质类别 Physicochemical property	具体指标 Specific indicator	秸秆类 Straw			壳核类 Shell and pit			其他类 Other		
			SD	LW	YM	XK	YK	TH	MZ	MX	YMX
处理前 Before treatment	酸碱性	pH	7.32	9.88	8.50	5.65	9.99	5.83	10.13	6.64	3.47
		孔结构	BET比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	101.02	45.88	3.59	871.44	1 051.45	293.31	150.92	5.92
	孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		0.046	0.027	0.005	0.413	0.439	0.121	0.074	0.005	0.002
	平均孔径/nm		1.81	2.37	5.54	1.89	1.67	1.65	1.97	3.55	2.57
	元素组成	H/C	0.04	0.07	0.18	0.02	0.03	0.04	0.07	0.14	0.17
		(O+N)/C	0.26	0.19	0.54	0.09	0.14	0.13	0.21	0.62	0.27
	表面官能团含量	C—C/C=C/%	42.44	46.46	77.92	44.79	47.23	61.75	50.10	51.05	53.99
		C—H/%	38.82	31.36	—	30.16	30.63	—	25.51	—	28.38
		C—O/%	—	—	13.23	—	—	16.45	—	32.83	—
		C=O/%	18.74	22.17	8.85	25.04	22.14	21.79	24.39	16.12	17.63
C—O/C=O/%		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
处理后 After treatment	酸碱性	pH	7.21	7.84	8.71	7.86	7.51	8.35	9.37	8.67	7.99
		孔结构	BET比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	109.04	96.57	7.17	895.02	1 041.89	440.47	196.28	5.72
	孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		0.054	0.061	0.009	0.419	0.432	0.188	0.089	0.004	0.003
	平均孔径/nm		1.97	2.52	4.97	1.87	1.66	1.70	1.81	2.67	2.77
	元素组成	H/C	0.03	0.08	0.17	0.02	0.02	0.05	0.07	0.15	0.12
		(O+N)/C	0.18	0.16	0.43	0.08	0.08	0.09	0.23	0.46	0.30
	表面官能团含量	C—C/C=C/%	61.06	45.81	65.57	39.74	46.42	52.67	49.60	70.23	59.17
		C—H/%	31.40	34.32	—	39.94	34.04	32.17	30.83	—	—
		C—O/%	—	—	18.21	—	—	—	—	18.12	22.67
		C=O/%	7.54	19.86	16.23	20.32	19.54	15.16	19.57	11.65	18.16
C—O/C=O/%		—	—	—	—	—	—	—	—	—	

香性增幅范围为5.56%~29.41%;各类生物炭中仅有毛竹和玉米芯生物炭极性略微升高,增幅分别为12.06%和10.61%,NaHCO<sub>3</sub>溶液处理总体降低生物炭的极性,降幅范围为13.18%~46.34%。C1s的分峰结果显示,经NaHCO<sub>3</sub>溶液处理后,生物炭的芳香性官能团(C—C/C=C、C—H)占比整体呈增加趋势,增加比例范围为2.96%~37.57%;极性官能团(C—O和C=O)在处理后的占比整体呈减小趋势,减小的比例范围为10.40%~60.36%。本研究仅在部分生物炭表面检出Fe、Ca或Mg元素,其相对含量均<1%,且生物炭类别或NaHCO<sub>3</sub>处理的影响未表现出明显规律。

NaHCO<sub>3</sub>溶液处理前后各类生物炭的红外吸收图谱如图1所示。由图1可知,壳核类生物炭吸收峰少而扁平,分别在3 416、1 549 cm<sup>-1</sup>和1 111 cm<sup>-1</sup>处有羟基、芳香族基团和亚甲基的伸缩振动峰<sup>[23-24]</sup>,与之相比,秸秆类和其他类生物炭吸收峰多且尖锐,在3 100~3 500 cm<sup>-1</sup>区间内的羟基伸缩振动峰强于壳核类生物炭。NaHCO<sub>3</sub>处理对各类生物炭吸收峰的位置和形状无影响,吸收峰强度的变化不明显,即NaHCO<sub>3</sub>处理导致的各类生物炭表面官能团的变化在FTIR分析中无法显示。

生物炭形貌结构分布情况如图2所示,由图2可知,各类生物炭均具有形似蜂窝状的孔结构分布,且壳核类生物炭表面更粗糙,在孔道壁上还布有诸多小孔(图2标注箭头),这与壳核类生物炭比表面积和孔体积显著大于另两类生物炭的事实相符。选取NaHCO<sub>3</sub>处理后比表面积和孔体积显著增大的3种生物炭进行SEM表征(图2 LW<sub>p</sub>、YM<sub>p</sub>和TH<sub>p</sub>),结果显示NaHCO<sub>3</sub>前处理清除了生物炭表面的灰分与孔道内的杂质,孔道更通顺。

## 2.2 前处理对生物炭吸附磷效果的影响

各类生物炭材料在NaHCO<sub>3</sub>处理前会向溶液中释放磷,释放量如图3a所示。秸秆类[(426.22±110.67)mg·kg<sup>-1</sup>]和其他类[(385.00±32.21)mg·kg<sup>-1</sup>]生物炭磷释放量显著高于壳核类[(171.67±3.93)mg·kg<sup>-1</sup>](*P*<0.05),其中磷释放量最大的水稻秸秆生物炭[(568.33±35.36)mg·kg<sup>-1</sup>]是桃核生物炭[(78.33±3.47)mg·kg<sup>-1</sup>]的7.3倍。经NaHCO<sub>3</sub>处理后,生物炭对磷的吸附等温线如图3b所示,由图3b可知,在试验磷浓度范围内各类生物炭对磷的吸附能力未表现出明显差异,尤其是较低磷起始浓度(0~20 mg·L<sup>-1</sup>)条件下,3类生物炭对磷吸附的K<sub>d</sub>值接近,变化范围为50.38~

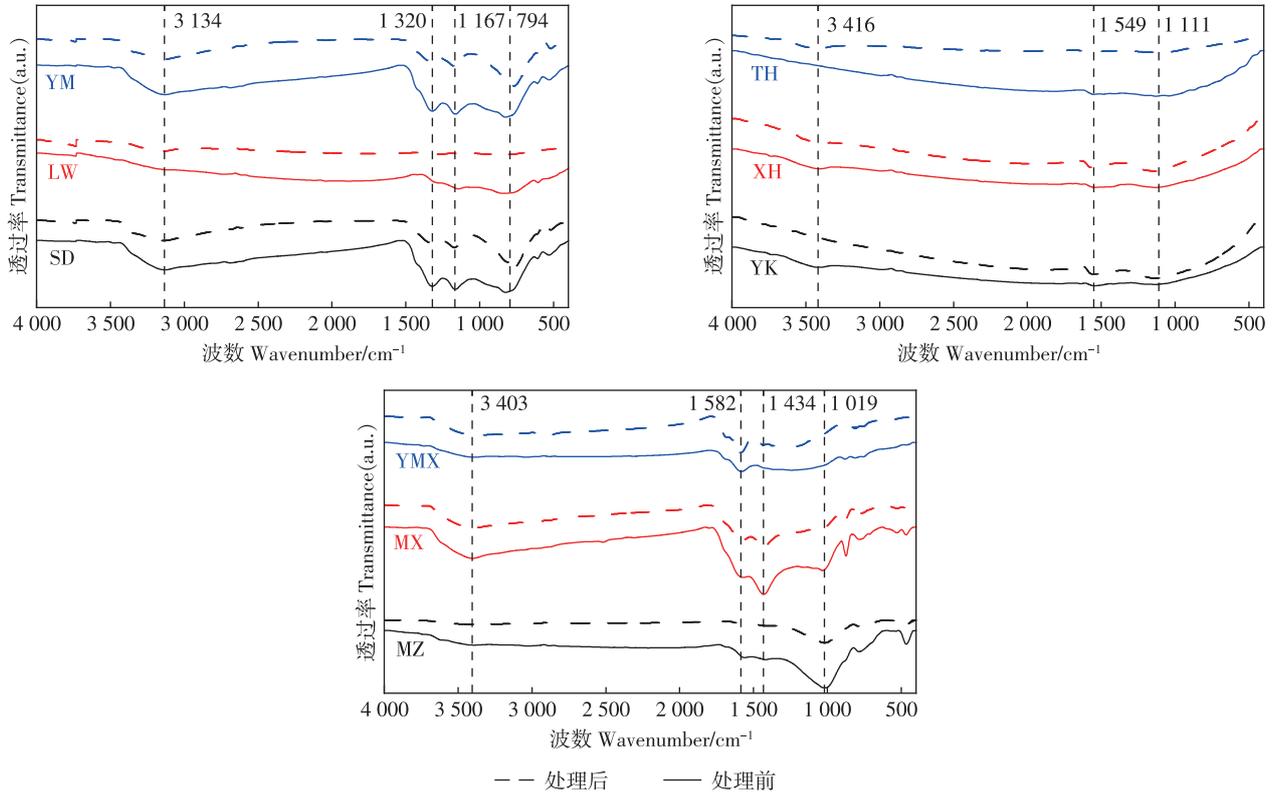
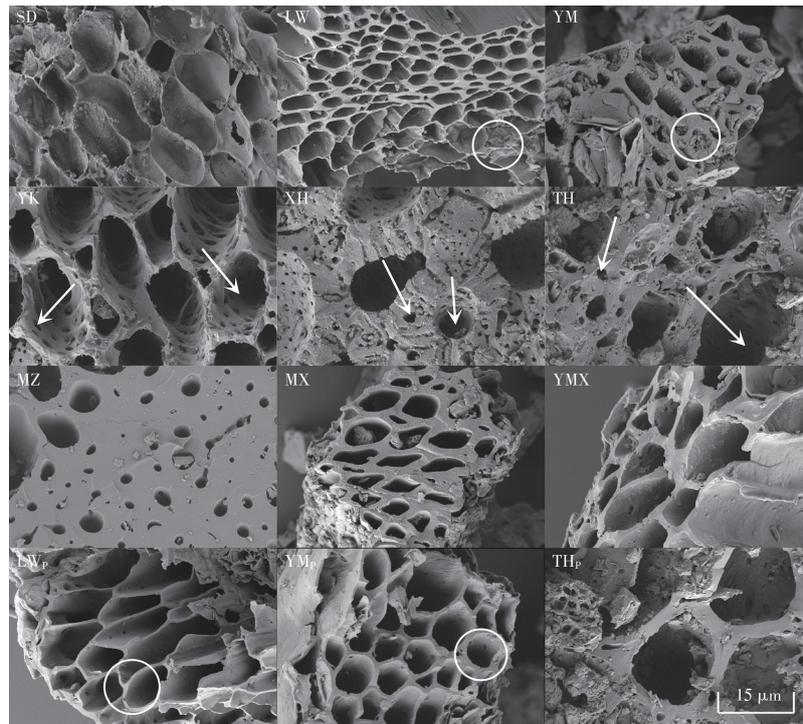


图1 NaHCO<sub>3</sub>处理前后生物炭FTIR图谱对比分析

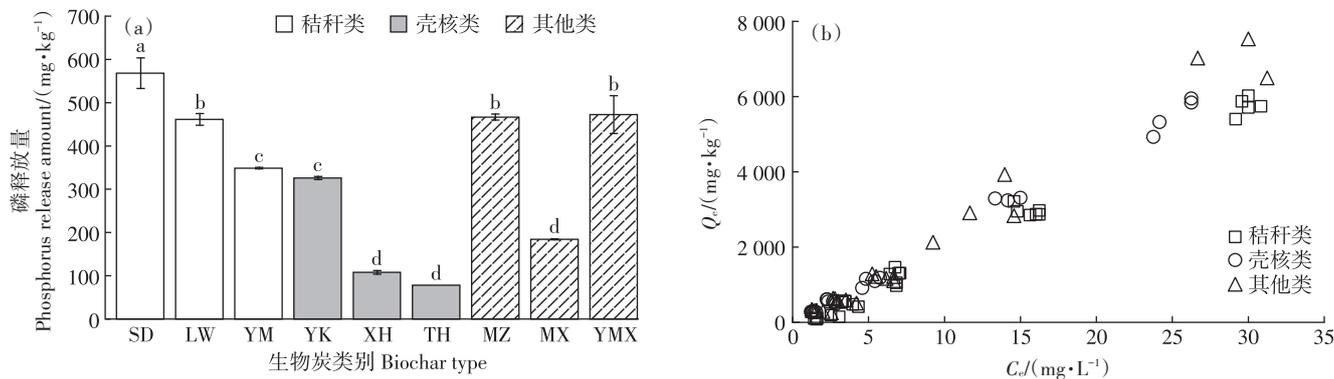
Figure 1 Comparison of FTIR spectrum of biochar before and after NaHCO<sub>3</sub> pretreatment



脚标 p 代表 NaHCO<sub>3</sub> 处理后的生物炭  
Footmark p represents biochar after NaHCO<sub>3</sub> treatment

图2 生物炭形貌结构分布的SEM图

Figure 2 SEM images of morphology and structure distribution of biochar

图3 NaHCO<sub>3</sub>处理前生物炭磷释放量(a)和处理后对磷的吸附等温线(b)Figure 3 Phosphorus release amount from biochar before NaHCO<sub>3</sub> pretreatment (a) and adsorption isotherms of phosphorus on biochar after NaHCO<sub>3</sub> pretreatment (b)

271.45 L·kg<sup>-1</sup>。当磷起始浓度超过 50 mg·L<sup>-1</sup>时,其他类[(238.67±33.32)L·kg<sup>-1</sup>]和壳核类[(224.73±7.46)L·kg<sup>-1</sup>]生物炭对磷吸附的  $K_d$  值高于秸秆类[(191.05±12.76)L·kg<sup>-1</sup>]。

进一步使用 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型对数据进行拟合,结果如表 2 所示,两个模型均能较好地拟合吸附数据, $R^2$ 均在 0.958 以上。Freundlich 等温吸附模型拟合结果显示, $K_F$  呈现出壳核类生物炭高于其他类 and 秸秆类的规律,但差异不显著,与  $K_d$  的趋势一致;非线性指数  $n$  值均接近 1,说明各类生物炭对磷的吸附接近线性吸附,但秸秆和其他类  $n$  值存在超过 1 的情况,即存在非单分子层吸附,而壳核类生物炭的  $n$  值略小于 1,反映出其存在相对较高能量的吸附点位。Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型拟合结果显示,各类生物炭对磷的吸附过程中,吸附能变化范围为 5.85~7.29 kJ·mol<sup>-1</sup>,总体呈现壳核类生物炭[(7.24±0.09) kJ·mol<sup>-1</sup>] > 其他类生物炭

[(6.75±0.38) kJ·mol<sup>-1</sup>] > 秸秆类生物炭[(6.11±0.22) kJ·mol<sup>-1</sup>]的规律,与 Freundlich 模型拟合  $n$  值反映的壳核类生物炭磷吸附的高能点位最多情况一致。

### 3 讨论

#### 3.1 前处理对生物炭性质的影响

本试验发现各类生物炭经 NaHCO<sub>3</sub> 处理后,比表面积与孔体积整体呈增大趋势,这与以往研究使用酸或碱溶液处理生物炭得到的结果一致。如刘总堂等<sup>[9]</sup>用不同浓度 KOH 对小麦秸秆进行碱洗处理,其比表面积与孔体积分别增加 32~135 倍和 14~35 倍,在碱炭质量比为 2:1 时,增加程度最大。江汝清等<sup>[21]</sup>用 0.06 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对猪粪生物炭进行前处理,酸洗后猪粪生物炭比表面积和孔体积分别扩大 38 倍和 7 倍。与之相比,NaHCO<sub>3</sub> 溶液处理提升生物炭比表面积和孔体积的能力弱于酸碱处理,但提升的原理类似,前处理过程可减少生物炭表面灰分与杂质,打开

表 2 吸附模型拟合和参数计算结果

Table 2 Results of adsorption model fitting and parameter calculation

生物炭类别 Biochar type	原料 Raw material	Freundlich 模型 Freundlich model			Dubinin-Radushkevich 模型 Dubinin-Radushkevich model		
		$R^2$	$K_F/(mg^{1-n} \cdot L^n \cdot kg^{-1})$	$n$	$R^2$	$K_H/(10^{-9} mol^2 \cdot J^{-2})$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$
秸秆类 Straw	SD	0.997	177±23	1.028±0.041	0.984	12.99±0.55	6.20
	LW	0.992	120±31	1.146±0.081	0.958	14.59±0.88	5.85
	YM	0.998	161±13	1.043±0.026	0.988	12.74±0.72	6.26
壳核类 Shell and pit	XH	0.998	254±24	0.941±0.032	0.994	9.41±0.42	7.29
	YK	0.999	193±8	1.046±0.013	0.998	9.81±0.25	7.14
	TH	0.996	235±40	0.985±0.056	0.994	9.41±0.42	7.29
其他类 Other	MZ	0.997	211±34	1.070±0.052	0.995	10.65±0.45	6.85
	MX	0.998	187±18	1.086±0.029	0.990	10.01±0.55	7.07
	YMX	0.998	119±13	1.160±0.033	0.987	12.51±0.83	6.32

封闭孔道进而提高生物炭的比表面积与孔体积<sup>[25]</sup>。元素组成和XPS的表征结果均显示NaHCO<sub>3</sub>处理提高生物炭的芳香性、降低极性,但表面官能团的变化在FTIR表征结果中未能体现。赵洁等<sup>[26]</sup>使用NaOH对不同烧制温度的水稻秸秆进行处理,发现生物炭芳香性(H/C)的增幅范围为80%~100%,幅度大于本试验结果,处理后生物炭灰分或杂质的减少、表面芳香结构暴露的增多可能是NaHCO<sub>3</sub>处理提高生物炭芳香性的原因。刘总堂等<sup>[9]</sup>和江汝清等<sup>[21]</sup>对生物炭使用酸碱处理后,发现小麦秸秆生物炭表面C=C减少,猪粪生物炭表面C=O官能团数量显著增多,即酸碱溶液处理可提高生物炭表面的极性官能团含量,这与本试验结果不同。NaHCO<sub>3</sub>溶液无法产生酸碱处理时高浓度的H<sup>+</sup>或OH<sup>-</sup>,却可与生物炭表面的H<sup>+</sup>或OH<sup>-</sup>发生中和反应,降低其表面极性,使处理后各类生物炭的pH均趋向于弱碱性,尤其是YMX的pH值由处理前的3.47升至7.99。NaHCO<sub>3</sub>较强酸碱处理对生物炭pH的影响更温和,更适合作为生物炭环境应用的前处理方法。

### 3.2 前处理对生物炭磷吸附能力的影响

本试验发现,NaHCO<sub>3</sub>前处理可将各类生物炭由磷的释放源变为吸附剂,秸秆类和其他类生物炭磷释放量高于壳核类。磷是植物生长的必需营养元素,不同植物类型和器官磷含量的差异可能是导致秸秆类生物炭磷释放量高于壳核类生物炭的原因<sup>[27]</sup>。目前关于生物炭吸附磷的研究中,常用去离子水将生物炭清洗至中性,但鲜有研究报道生物炭自身的磷释放现象,该现象可能被吸附试验中较高的磷起始浓度(>100 mg·L<sup>-1</sup>)掩盖。连神海等<sup>[16]</sup>使用去离子水对多种生物炭进行前处理,发现绿狐尾藻等生物炭在磷起始浓度低于10 mg·L<sup>-1</sup>时,磷释放量范围达20~300 mg·kg<sup>-1</sup>,低于本研究结果。经去离子水处理的玉米秸秆生物炭比表面积为8.26 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。10 mg·L<sup>-1</sup>和100 mg·L<sup>-1</sup>起始浓度时对磷吸附的K<sub>d</sub>值分别为23.53 mg·L<sup>-1</sup>和1.87 L·kg<sup>-1</sup>,均低于本研究相同类型生物炭对磷吸附的K<sub>d</sub>值(162.47 L·kg<sup>-1</sup>和186.20 L·kg<sup>-1</sup>)。张雨禾等<sup>[28]</sup>使用70%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液处理竹炭,发现当磷起始浓度为50 mg·L<sup>-1</sup>时,磷吸附量由2.51 mg·g<sup>-1</sup>增长到3.50 mg·g<sup>-1</sup>,该数值略低于本研究中相同磷起始浓度条件下NaHCO<sub>3</sub>处理毛竹生物炭的磷吸附量3.88 mg·g<sup>-1</sup>。在同类型生物炭比表面积等性质接近的前提下,NaHCO<sub>3</sub>前处理生物炭表现出了对磷更强的吸附能力。NaHCO<sub>3</sub>前处理除去生物炭表面和孔道中灰分与

杂质的同时,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>通过离子交换作用将生物炭表面的H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>置换,暴露出更多的磷吸附点位,进而提高生物炭对磷的吸附能力,尤其是在低磷起始浓度条件下。

### 3.3 生物炭表面特性和孔结构对其磷吸附能力的影响

为探讨生物炭性质与磷吸附间的关系,以生物炭吸附磷能力参数(*E*和*K<sub>F</sub>*)为响应变量,分别以生物炭的表面特性(官能团相对含量、芳香性和极性)和孔结构(比表面积、孔体积和孔径)为环境因子进行冗余分析,结果如图4所示。由图4可知,生物炭表面特性和孔结构指标对磷吸附能力的累积解释贡献率分别为93.88%和43.79%,表明生物炭表面特性对磷吸附能力的影响更显著。生物炭表面特性指标中,仅有C—C/C=C基团相对含量的影响达到显著水平(*P*<0.05),解释率达37.70%;孔结构指标的影响均未达显著水平(*P*>0.05),比表面积解释贡献率最大(39.80%)。Deng等<sup>[29]</sup>发现,富钙海泡石-甘蔗渣生物炭复合材料比表面积是大理石-甘蔗渣生物炭的1.47倍,但其对磷的吸附量(128.21 mg·g<sup>-1</sup>)仅有大理石-甘蔗渣生物炭(263.17 mg·g<sup>-1</sup>)的48.61%,比表面积不是决定生物炭吸附磷主要因素的结果与本研究一致。

本试验使用的9种生物炭比表面积变异系数高达128.24%,但对磷的吸附能力(*K<sub>F</sub>*)差距很小,为去除比表面积的影响,进一步探讨生物炭吸附磷的控制机理,使用生物炭比表面积对吸附等温线中磷的吸附平衡容量进行标化,结果如图5所示。由图5可知, MX、YMX和YM生物炭标化后对磷的吸附能力显著高于其他生物炭,壳核类生物炭吸附能力最弱。结合表1生物炭的表面特性发现,吸附能力最强的3种生物炭的极性[(O+N)/C]和含氧官能团相对含量(C—O与C=O之和)显著高于其他生物炭,且C—O仅在这3种生物炭中检出。王书燕等<sup>[30]</sup>关注生物炭吸附磷前后的官能团情况,发现吸附磷之后C—O和C=O含量降低,尤其是C—O含量;Wang等<sup>[31]</sup>研究镧改性橡木生物炭对磷的吸附性能发现,C—O相关的碱性官能团对吸附磷具有重要作用。以上研究均发现生物炭表面的极性官能团,尤其是C—O是其磷吸附能力的重要因素,C—O含量越高,对磷的吸附能力越强,这与本研究结果一致。生物炭表面的含氧官能团是其与磷酸根形成络合物,或配位形成单齿或双齿配合物的基础<sup>[30]</sup>。

本试验发现Dubinin-Radushkevich等温吸附模型拟合的*E*均<8 kJ·mol<sup>-1</sup>。根据文献报道,*E*<8 kJ·mol<sup>-1</sup>为物理吸附,介于8~16 kJ·mol<sup>-1</sup>属于离子交换吸

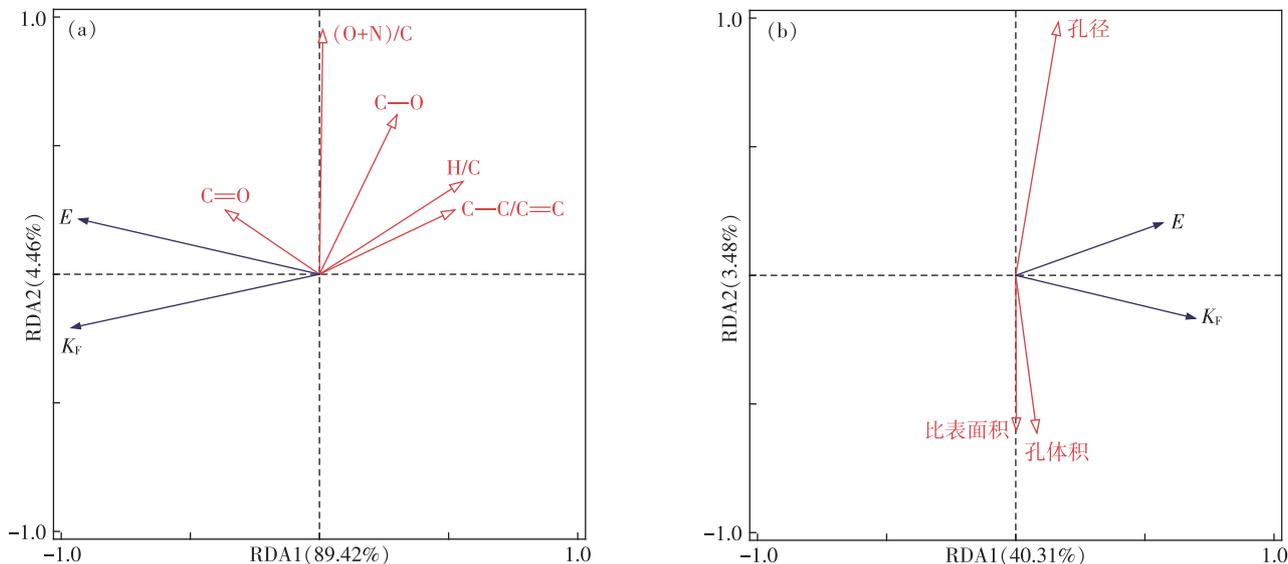


图4 生物炭磷吸附参数与表面特性(a)和孔结构(b)间的冗余分析结果

Figure 4 Results of redundancy analysis between phosphorus adsorption parameters and surface characteristics (a) and pore structures (b) of biochar

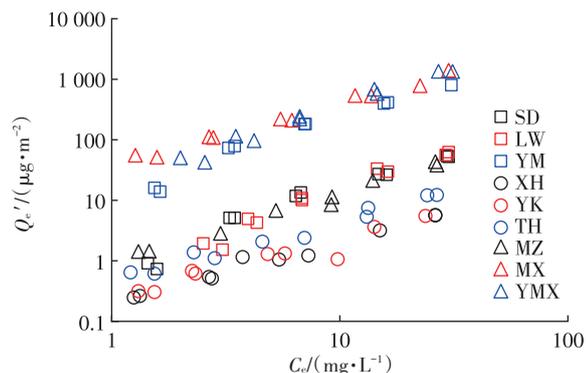


图5 生物炭比表面积标化的磷吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherm of phosphorus on biochar normalized by the specific surface area

附,而 $>16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 则为化学吸附<sup>[32]</sup>,因此,9种生物炭对磷的吸附以物理吸附(范德华力)为主,这与梁帆帆等<sup>[33]</sup>报道的生物炭吸附磷为物理化学作用的研究结果不同。生物炭对磷的吸附作用力属性受多种因素的共同控制,包括生物炭的表面特性、孔结构、磷起始浓度、溶液的水化学条件等<sup>[34-35]</sup>,本研究使用的9种生物炭表面特性和孔结构差异显著,但对磷的吸附能力较为接近且均以物理吸附为主。王书燕等<sup>[30]</sup>发现,生物炭表面的金属元素,如Fe、Ca、Mg等可通过共沉淀、形成离子键或配体交换等化学作用吸附磷酸盐,本试验中生物炭对磷的吸附以物理吸附为主,这可能与生物炭表面较低金属元素含量有关。有研究指出,未

经处理的水稻秸秆生物炭和玉米秸秆生物炭<sup>[16]</sup>,经碱处理和金属改性的花生壳生物炭<sup>[36]</sup>和菌渣生物炭<sup>[37]</sup>对磷吸附的主导机理均包含静电吸引和配体交换作用,即前处理未改变生物炭与磷酸盐间的主导吸附作用力。本试验使用的生物炭在处理前均表现为释放磷,导致无法获取其磷吸附机理,针对NaHCO<sub>3</sub>前处理对生物炭磷吸附机理的影响,需要以磷释放量不显著的生物炭为对象,进一步探索。

## 4 结论

(1)NaHCO<sub>3</sub>前处理可使秸秆类、壳核类和其他类生物炭的pH趋向于弱碱性,提高了各类生物炭的比表面积和孔体积,增幅范围分别为2.70%~110.84%和1.42%~123.80%,整体提高各类生物炭的芳香性(C=C),H/C增幅为5.56%~29.41%,同时降低生物炭极性官能团(C—O和C=O)含量,(O+N)/C降幅为13.18%~46.34%。

(2)原始生物炭的磷释放量范围为78.33~568.33 mg·kg<sup>-1</sup>,经NaHCO<sub>3</sub>处理后,各类生物炭对磷表现出近似的吸附能力,壳核类和其他类生物炭对磷的吸附能力略高于秸秆类生物炭。

(3)生物炭表面特性(芳香性、极性和表面官能团)对其磷吸附能力的影响大于孔结构(比表面积、孔体积和孔径);经比表面积标化后,木屑、玉米芯和玉米秸秆生物炭对磷的吸附能力最强,C—O官能团含

量是关键因素,其含量越高越利于磷的吸附。

(4) Dubinin-Radushkevich 拟合的吸附自由能范围为 5.85~7.29 kJ·mol<sup>-1</sup>,说明各类生物炭对磷的吸附作用以物理吸附为主。

#### 参考文献:

- [1] 范艺, 王哲, 赵连勤, 等. 锆改性硅藻土吸附水中磷的研究[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1490-1496. FAN Y, WANG Z, ZHAO L Q, et al. Modification of diatomite by zirconium and its performance in phosphate removal from water[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1490-1496.
- [2] 王文乐, 蔡一啸, 苏可欣, 等. 添加小龙虾壳生物炭和海绵零价铁的模拟垂直流人工湿地脱氮和除磷效果研究[J]. 湿地科学, 2021, 19(6): 743-752. WANG W L, CAI Y X, SU K X, et al. Effect of nitrogen and phosphorus removal by simulated vertical flow constructed wetland with biochar of procambarus clarki shell and sponge zero-valent iron[J]. *Wetland Science*, 2021, 19(6): 743-752.
- [3] 郭碧林, 陈效民, 景峰, 等. 施用生物炭对红壤性水稻土壤重金属钝化与土壤肥力的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(3): 298-304. GUO B L, CHEN X M, JING F, et al. Effects of biochar application on heavy metal passivation and soil fertility in the red paddy soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, 33(3): 298-304.
- [4] 王玺, 林杉, 程红光, 等. 施用超富集植物生物炭对土壤性质及玉米苗期生长的影响[J]. 地球与环境, 2022, 50(6): 923-932. WANG X, LIN S, CHENG H G, et al. Effects of hyperaccumulator biochar application on soil properties and seedling growth of maize[J]. *Earth and Environment*, 2022, 50(6): 923-932.
- [5] CHEN B L, CHEN Z M, LV S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 716-723.
- [6] 陈温福, 张伟明, 孟军. 农用生物炭研究进展与前景[J]. 中国农业科学, 2013, 46(16): 3324-3333. CHEN W F, ZHANG W M, MENG J. Advances and prospects in research of biochar utilization in agriculture[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2013, 46(16): 3324-3333.
- [7] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1678-1685. MA F F, ZHAO B W, DIAO J R, et al. Adsorption characteristics of ammonia nitrogen in water by dairy manure-derived biochar[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5): 1678-1685.
- [8] 于志红, 谢丽坤, 刘爽, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(5): 897-903. YU Z H, XIE L K, LIU S, et al. Effects of biochar-manganese oxides composite on adsorption characteristics of Cu in red soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(5): 897-903.
- [9] 马锋锋, 赵保卫. 不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用[J]. 环境科学, 2017, 38(2): 837-844. MA F F, ZHAO B W. Sorption of p-nitrophenol by biochars of corncob prepared at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(2): 837-844.
- [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. PENG Q C, LIU X H, LUO P Y, et al. Adsorption and desorption characteristics of nitrogen, phosphorus and potassium by biochars from different raw materials[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25(10): 1763-1772.
- [11] 向速林, 龚聪远. 金属改性生物炭对磷的吸附研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(4): 1088-1093. XIANG S L, GONG C Y. Research progress of phosphorus adsorption by metal modified biochar[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(4): 1088-1093.
- [12] CHINTALA R, THOMAS E, LOUIS M, et al. Phosphorus sorption and availability from biochars and soil biochar mixtures[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2014, 42(5): 626-634.
- [13] 刘凌云, 陈双荣, 宋雪燕, 等. 生物炭吸附水中磷酸盐的研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(11): 91-97. LIU L Y, CHENG S R, SONG X Y, et al. Research progress in removal of phosphate from water by biochar[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 38(11): 91-97.
- [14] 吴奇, 谭美涛, 迟道才, 等. 生物炭吸附富营养水体氮、磷的研究进展[J]. 沈阳农业大学学报, 2022, 53(5): 620-629. WU Q, TAN M T, CHI D C, et al. Research progress of biochar on adsorption of nitrogen and phosphorus in eutrophic water[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2022, 53(5): 620-629.
- [15] 施川, 张盼月, 郭建斌, 等. 污泥生物炭的磷吸附特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7202-7208. SHI C, ZHANG P Y, GUO J B, et al. Phosphorus adsorption performance onto sewage sludge biochar[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(12): 7202-7208.
- [16] 连神海, 刘树楠, 刘锋, 等. 不同生物炭对磷的吸附特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2022, 43(7): 3692-3698. LIAN S H, LIU S N, LIU F, et al. Phosphorus adsorption characteristics of different biochar types and its influencing factors[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(7): 3692-3698.
- [17] 朱晓丽, 林妹欢, 张星, 等. 生物炭固定化解有机磷菌对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(3): 116-126. ZHU X L, LIN S H, ZHANG X, et al. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> by biochar immobilized organic phosphorus-degrading bacteria[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(3): 116-126.
- [18] 汪淑廉, 王永昌, 张宇, 等. 改性花生壳生物炭对磷酸盐的吸附特性[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(增刊): 21-26. WANG S L, WANG Y C, ZHANG Y, et al. Adsorption properties of phosphorus by modified peanut shell biochar[J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 45(Suppl): 21-26.
- [19] 刘总堂, 邵江, 李艳, 等. 碱改性小麦秸秆生物炭对水中四环素的吸附性能[J]. 中国环境科学, 2022, 42(8): 3736-3743. LIU Z T, SHAO J, LI Y, et al. Adsorption performance of tetracycline in water by alkali-modified wheat straw biochars[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(8): 3736-3743.
- [20] 魏红, 赵江娟, 景立明, 等. NaHCO<sub>3</sub>活化荞麦皮生物炭对碘帕醇的吸附[J]. 环境科学, 2023, 44(12): 6811-6822. WEI H, ZHANG J J, JING L M, et al. Adsorption of iopamidol by NaHCO<sub>3</sub> activated buckwheat biochar[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(12): 6811-

- 6822.
- [21] 江汝清, 余广炜, 王玉, 等. 酸改性猪粪生物炭的制备及其对直接红 23 染料的吸附性能[J]. 化工进展, 2022, 41(12): 6489-6499. JIANG R Q, YU G W, WANG Y, et al. Preparation of acid-modified pig manure biochar and its adsorption performance on Direct Red 23 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(12): 6489-6499.
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 309-310. LU R K. Methods for agricultural chemistry analysis of soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999: 309-310
- [23] KONG L, TIAN Y, LI N, et al. Highly-effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nano-porous palygorskite matrix with embedded lanthanum hydroxide[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 162: 507-517.
- [24] LIAO T W, SU X, YU X, et al. La(OH)<sub>3</sub>-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 207-213.
- [25] 黄仁亮, 龙禹璇, 肖瑶, 等. 碱改性生物炭-凹凸棒制备及其水中磷的去除[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2022, 55(9): 919-926. HUANG R L, LONG Y X, XIAO Y, et al. Preparation of alkali-modified biochar from concave-convex rod and its removal of phosphorus in water[J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)*, 2022, 55(9): 919-926.
- [26] 赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 等. 改性生物炭固定床对模拟湖库水体中的 Mn<sup>2+</sup> 的吸附[J]. 环境科学, 2022, 43(11): 4971-4981. ZHAO J, YE Z L, WANG J N, et al. Adsorption of Mn<sup>2+</sup> by modified biochar fixed bed in simulated lakes and reservoir waters[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(11): 4971-4981.
- [27] 田地, 严正兵, 方精云. 植物生态化学计量特征及其主要假说[J]. 植物生态学报, 2021, 45(7): 682-713. TIAN D, YAN Z B, FANG J Y. Review on characteristics and main hypotheses of plant ecological stoichiometry[J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2021, 45(7): 682-713.
- [28] 张雨禾, 庄舜尧. 硫酸改性竹生物炭对 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的吸附特性[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(10): 1216-1221. ZHANG Y H, ZHUANG S Y. Characteristics of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> adsorption on sulphuric acid modified bamboo biochar[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(10): 1216-1221.
- [29] DENG W D, ZHANG D, ZHENG X X, et al. Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble waste, calcium-rich sepiolite and bagasse[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 288: 125638.
- [30] 王书燕, 张新波, 彭安萍, 等. 生物炭回收水中氮磷营养物质的研究进展与挑战[J]. 化工进展, 2023, 42(10): 5459-5469. WANG S Y, ZHANG X B, PENG A P, et al. Research progress and challenges in recovery of nitrogen and phosphorus nutrients from water by biochar [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(10): 5459-5469.
- [31] WANG Z H, GUO H Y, SHEN F, et al. Biochar produced from oak sawdust by lanthanum (La) -involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), and phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 646-653.
- [32] DEMIRAL H, DEMIRAL I, TUMSEK F, et al. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144(2): 188-196.
- [33] 梁帆帆, 苏倩, 马荣, 等. 结构生物炭的制备及对水体氮磷的吸附性能[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2022, 27(5): 134-146. LIANG F F, SU Q, MA R, et al. Preparation of biochar and its adsorption performance for nitrogen and phosphorus in water[J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2022, 27(5): 134-146.
- [34] 顾鑫才, 陈丙法, 刘宏, 等. 改良生物炭吸附/降解水中有机污染物研究进展[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(3): 873-880. GU X C, CHEN B F, LIU H, et al. Research progress on improved biochar adsorption/degradation of organic pollutants in water[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2023, 39(3): 873-880.
- [35] 黄钰坪, 王登辉. 炭化/活化温度对碳酸钾活化玉米芯生物炭吸附苯的性能影响[J]. 煤炭学报, 2023, 48(6): 2388-2396. HUANG Y P, WANG D H. Effect of carbonization/activation temperature on benzene adsorption by potassium carbonate activated corn cob biochar[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(6): 2388-2396.
- [36] 梁海, 乔鑫宇, 刘慧鑫, 等. 纤维氧化镁改性生物炭及其磷吸附研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(5): 261-270. LIANG H, QIAO X Y, LIU H X, et al. Efficient removal of phosphate from wastewater by fiber-MgO modified biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(5): 261-270.
- [37] 朱艳, 肖清波, 奚永兰, 等. 改性生物炭制备条件对磷吸附性能的影响[J]. 生态环境学报, 2020, 29(9): 1897-1903. ZHU Y, XIAO Q B, XI Y L, et al. Effect of preparation conditions on the phosphorus adsorption capacities of modified biochar[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(9): 1897-1903.