

# 三种铁改性生物炭在富营养化水体中的修复效果对比研究

奚霄松<sup>1</sup>, 金辰<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>上海园林绿化建设有限公司, 上海

<sup>2</sup>南大(常熟)研究院有限公司, 江苏 常熟

收稿日期: 2021年11月12日; 录用日期: 2022年1月19日; 发布日期: 2022年1月28日

## 摘要

本文以三种农业常见废弃秸秆为材料, 以上海市闵行区外环绿道富营养化水体为受试对象, 研究在原位修复基础上, 三种秸秆生物炭的氯化铁改性产物对水体氮磷的去除效率。研究发现, 经氯化铁改性后, 三种秸秆生物炭物理表征均出现明显改变, 以水稻秸秆生物炭为著, 在表面官能团丰富度、比表面积、孔度、pH值等方面均有改变。原位修复试验结果表明, 三种氯化铁改性秸秆生物炭均能够有效降低富营养化水体中的COD、铵态氮、总磷浓度, 有效降低水体pH, 显示出良好的富营养化水体修复效率, 其中, 以水稻秸秆生物炭改善效果最为显著。综上, 经氯化铁改性后的秸秆生物炭, 能够在小流域景观水系中发挥较好的修复能力, 为改善城市景观水域富营养化状态提供了一种低成本、高能效的可选方案。

## 关键词

生物炭, 铁改性, 富营养化, 氮磷, 原位修复

# Comparative Study on Remediation Effects of Three Types of Iron-Modified Biochar in Eutrophication Water

Xiaosong Xi<sup>1</sup>, Chen Jin<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Shanghai Gardening-Landscaping Construction Co. Ltd., Shanghai

<sup>2</sup>Nanjing University Research Institute (Changshu) Co. Ltd., Changshu Jiangsu

Received: Nov. 12<sup>th</sup>, 2021; accepted: Jan. 19<sup>th</sup>, 2022; published: Jan. 28<sup>th</sup>, 2022

\*通讯作者。

文章引用: 奚霄松, 金辰. 三种铁改性生物炭在富营养化水体中的修复效果对比研究[J]. 植物学研究, 2022, 11(1): 81-88. DOI: 10.12677/br.2022.111011

## Abstract

In this article, three kinds of common agricultural waste straws are used as materials, and the eutrophic water body of the outer ring greenway in Minhang district of Shanghai is taken as the test object. On the basis of *in-situ* remediation, the removal efficiency of nitrogen and phosphorus by three ferric chloride modified products of straw biochar is studied. The study found that the physical characterization of the three kinds of straw biochar changed significantly after modification by ferric chloride, and rice straw biochar was the most notable one, as its surface functional group richness, specific surface area, porosity and pH value all changed to some extent. The results of *in-situ* remediation test show that the three kinds of straw biochar modified by ferric chloride are able to effectively reduce the concentration of nitrate nitrogen, ammonium nitrogen and calcium superphosphate in eutrophic waterbody, showing a good remediation efficiency of eutrophic water body, with rice straw biochar displaying the most significant improvement. In conclusion, straw biochar modified by ferric chloride can play a good role in the restoration of landscape water systems in small watersheds, and provide a low-cost and energy-efficient alternative to improve the eutrophication condition of urban landscape waters.

## Keywords

Biochar, Iron-Modified, Eutrophication Water, Nitrogen and Phosphorus, *In-Situ* Remediation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

城市化、尤其是景观水域构造和施工过程中,小流域景观水体富营养化情况日趋严重[1] [2]。在所有修复措施中,常见有物理曝气、化学沉淀、植物修复等单一措施或复合组合措施,以上措施往往存在修复时间长、能源消耗高、人力维护成本大等一系列问题[3] [4] [5]。因此,需要一种可持续发挥作用效力的低成本修复材料。近10年,生物炭作为一种稀疏多孔惰性吸附材料,被广泛应用于富营养化水体改良之中[6] [7] [8]。生物炭来源广泛,主要由农业秸秆废弃物经厌氧煅烧制备而成,由于生物炭制备过程工艺及自身特性限制,常见生物炭密度偏小,官能团单一,应用于水体富营养化修复时,无法充分发挥沉淀修复、表面络合、化学吸附及物理吸附效应[9] [10],降低修复效果,因此,对生物炭进行针对性改良十分必要。

对生物炭的目的性改良主要是增加其在以下三个方面的作用潜力:1) 增加生物炭相对密度,使其能够沉降待修复水域底泥界面[11]; 2) 增加生物炭孔度及表面功能性官能团丰度,提高固液界面接触面积及络合能力[12]; 3) 增加生物炭表面正电荷,降低生物炭 pH,协同改良水体 pH 以提高修复效率[13]。

现阶段,鲜有针对不同类型秸秆改性生物炭的原位对比效果研究,因此,本文旨在通过对常见可获得农业废弃秸秆进行氯化铁改性,以期挖掘其在小景观富营养化水体中的修复潜力,增加城市景观小流域水体的原位工程修复的备用措施。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 秸秆来源与生物炭制备

水稻、小麦秸秆来自江苏常熟谷里镇(31°62'38"N、120°86'30"E),玉米秸秆来自江西鹰潭市中国科学

院红壤生态试验站(28°27'36"N、117°07'28"E), 所有秸秆为当季收割废弃秸秆, 经现场粉碎后由镇江中润梦田公司进行固定条件(400℃)下厌氧煅烧生物炭加工。三种秸秆生物炭编号为水稻(R)、小麦(W)、玉米(M)。

## 2.2. 生物炭铁改性

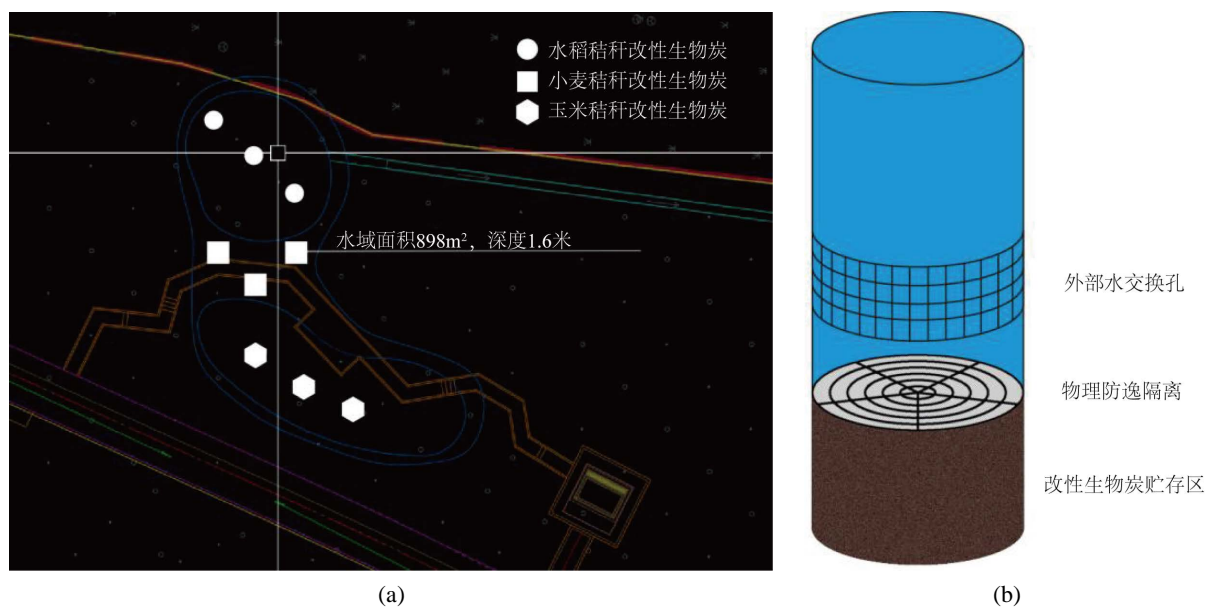
由镇江中润梦田公司代工, 选用经 80 目筛选的成型生物炭, 准确称取一定质量的过筛生物炭浸泡于  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液中(铁炭质量比为 0.56:1), 机器搅拌均匀, 经  $105^\circ\text{C}$  烘干后移入大型马弗炉中  $400^\circ\text{C}$  再次煅烧 2 h。用蒸馏水清洗后烘干, 即得到氯化铁改性生物炭, 三种氯化铁改性秸秆生物炭编号为水稻(RC)、小麦(WC)、玉米(MC)。

## 2.3. 生物炭理化性质测定

测定生物炭 pH、比表面积、微孔面积、中孔面积、孔体积、微孔体积、平均孔径、平均密度。pH 测定: 取 0.5 g 生物炭于烧杯中, 加入去离子水, 土水比为 1:20, 振荡 10 min 后静置 0.5 h, 使用 pH 计测定。使用元素分析仪(Vario ISOTOPE CUBE)测定生物炭的 C、N、H 含量; 使用 X 射线能谱仪(Horiba 7021-H)测定生物炭的 O 含量。生物炭比表面积通过比表面积测定仪(TriStar II 3020 Version 3.02)测定。生物炭表面官能团结构通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380)分析测定。

## 2.4. 小流域景观水体试验

选择上海闵行区外环绿道小景观水域进行原位试验, 在小流域面积上设置 3 种不同改性生物炭处理, 采用自主设计的淋溶柱装置进行试验布置(图 1(a)、图 1(b)), 每个淋溶柱口径 20 cm, 高 1.6 m, 浸水高度约 1.0 m, 底部扎入底泥深度约 30 cm, 每个淋溶修复柱填入改性生物炭 5 kg。设立氯化铁改性水稻秸秆生物炭处理(RC)、小麦秸秆生物炭处理(WC), 玉米秸秆生物炭处理(MC), 进行为期 1 月, 3 天/次的原位动态监测。试验小区设计、位点、原位修复柱设计如图 1(a)、图 1(b)。



**Figure 1.** (a) Test area and point design (blue area is the test area); (b) Engineering design of in-situ remediation soil leaching column

**图 1.** (a) 试验区域及点位设计(蓝色区域为流域); (b) 原位修复土壤淋溶柱工程设计

## 2.5. 动态采集水样化学测试

pH、COD、铵态氮、总磷。分别于试验周期第 1 d、4 d、7 d, 以此类推, 每隔 3 天采集各修复柱上层水样 100 ml, 带回实验室, pH 采用 pH 计测试, COD 采用哈希 HQ 便携式电化学分析仪进行读数, 剩余测试液过滤收集后, 采用流动分析仪进行铵态氮分析测试, 总磷含量由火焰分光光度计进行 DO<sub>700</sub> 光度测试。

## 2.6. 数据分析

所有实验至少重复 3 次, 结果表示为平均值  $\pm$  标准差(SD)。采用 OriginPro 8 和 SPSS 18.0 对数据进行统计及制图。

## 3. 结果

### 3.1. 改性生物炭理化测试

三种改性生物炭在铁元素附着后均显示出物理性状的变化, 水稻、小麦、玉米秸秆铁改性生物炭较未改性比表面积分别增加 12.85%、8.41%、8.07%; 微孔面积分别增加 14.05%、19.9%、10.06%; 中孔面积、微孔体积、平均孔度也均有提升。其中, 对沉水效率影响最大的平均密度分别增加 24.14%、20.78%、21.43% (如表 1 所示)。在三种改性生物炭中, 只有水稻秸秆的平均密度大于 1 g/cm<sup>3</sup>。

三种秸秆生物炭经过氯化铁改性后, pH 均明显降低, 水稻秸秆生物炭为著, 降低约 1.7 个单位, 小麦与玉米生物炭 pH 也有所降低。组成元素方面, C 含量比例明显降低, 下降幅度约在 5% 左右, N 含量除水稻秸秆之外, 其余 2 种均有所降低。H 和 O 元素均明显升高, 每种元素的比例提高约 1% 个单位。

### 3.2. 改性生物炭 FTIR 红外测试

通过傅里叶变换红外光谱仪分析测定, 发现三种改性生物炭具有相似谱线走势但透过率表达不同的表现形式(图 2)。在 3400 波段、2800~2950 波段、2200~2400 波段、1600~1700 上, 水稻秸秆生物炭具有最高透过率, 而在 400~500 波段、1000~1100 波段上, 小麦秸秆具有最高透过率。3400 波段的吸收峰主要是分子间氢缔合的醇、酚的-OH 伸缩震动引起[14], 按时水稻秸秆生物炭拥有丰富的 H、O 官能团结构。波束 2900 左右的吸收峰为脂肪烃或者环烷烃-CH<sub>3</sub> 和-CH<sub>2</sub> 的对称与非对称伸缩振动引起, 三者在此处的透过率峰值, 并无明显差异。1600 波段的吸收峰为苯环或芳香族的特征峰区, 三种改性生物炭均含有苯环类物质。而波束在 1000 左右的吸收峰为酚、醚、醇的 C=C 伸缩及-OH 面外弯振动的吸收峰, 均和杂质有关。

**Table 1.** Physical characterization of various biochar and modified biochar

**表 1.** 各类生物炭及该性生物炭物理表征

	R	RC	W	WC	M	MC
比表面积 m <sup>2</sup> /g	49.71	56.1	39.86	43.21	42.23	45.64
微孔面积 m <sup>2</sup> /g	24.98	28.49	19.14	22.95	21.06	23.18
中孔面积 m <sup>2</sup> /g	17.88	23.89	12.57	15.87	13.57	15.32
孔体积 cm <sup>3</sup> /g	0.038	0.041	0.031	0.032	0.029	0.033
微孔体积 cm <sup>3</sup> /g	0.010	0.011	0.009	0.017	0.012	0.011
平均孔径 nm	3.56	3.32	3.29	3.51	3.15	2.98

Continued

平均密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	0.87	1.08	0.77	0.93	0.84	1.02
pH	5.21	6.93	6.13	6.72	5.89	6.45
N (%)	0.69	0.71	0.68	0.62	0.73	0.65
C (%)	54.25	49.13	56.78	51.86	59.21	52.37
H (%)	3.15	4.26	3.31	3.98	3.33	4.17
O (%)	6.57	7.92	6.78	7.53	7.01	7.44

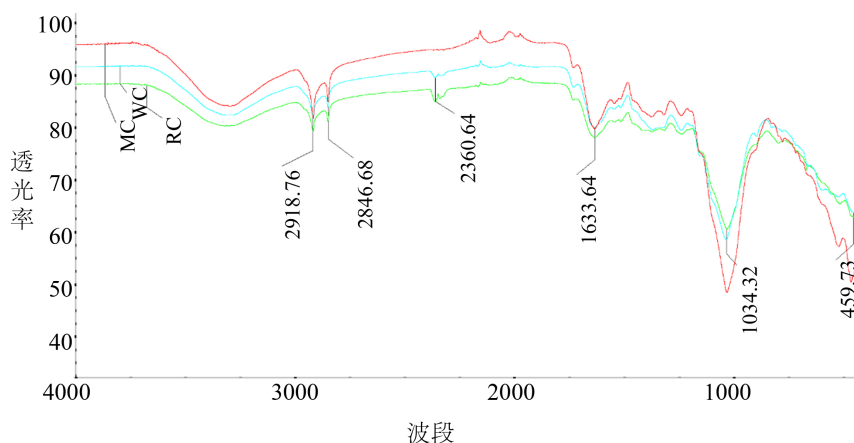


Figure 2. Ir spectra of three modified biochar  
图 2. 三种改性生物炭红外光谱图

### 3.3. 水体 COD 改善

水体初始化学需氧量(COD)含量随着测试时间的推移,在第 16~19 天到达平衡状态(图 3(a)),所有处理均可以显著降低 COD 浓度,降幅度均接近 50%,分别降低 45.6% (RC)、43.5% (WC)、40.7% (MC)。三种改性生物炭最终达到平衡吸收状态的浓度分别是  $19.21 \pm 0.21 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (RC)、 $20.76 \pm 0.34 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (WC)、 $20.83 \pm 0.33 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (MC)。

### 3.4. 水体铵态氮去除

水体铵态氮( $\text{NH}_4^+$ )去除呈先降低后波动变化的趋势,三种改性生物炭能够在第 16 天左右达到吸收平衡状态(图 3(b))。分别稳定各自修复淋溶柱内  $\text{NH}_4^+$  浓度处于  $3.53 \pm 0.19 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (RC)、 $4.08 \pm 0.28 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (WC)、 $3.93 \pm 0.15 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (MC), 水体  $\text{NH}_4^+$  浓度降幅达到 39.32% (RC)、19.74% (WC)、27.41% (MC)。

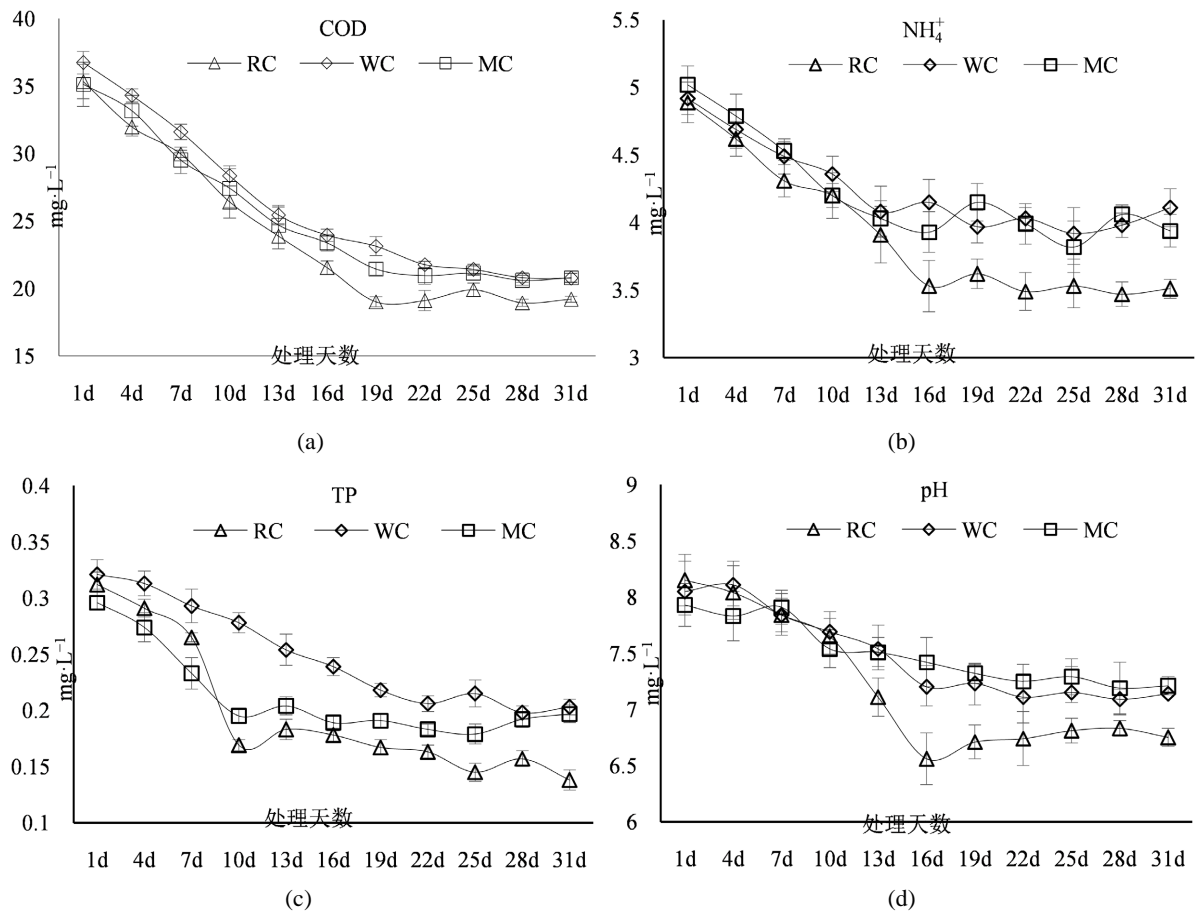
### 3.5. 水体总磷去除

水体总磷(TP)的去除三种改性生物炭有所差异, RC 处理在第 10 天达到吸收平衡状态(图 3(c)),最终稳定在  $0.138 \pm 0.009 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 显著低于 WC 处理的  $0.203 \pm 0.007 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  及 MC 处理的  $0.197 \pm 0.008 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。不同处理均能够将水体 TP 浓度维持在低于  $0.2 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  附近。RC 处理拥有比 WC 和 MC 处理更快的吸收平衡时间。

### 3.6. 水体 pH 变化

水体 pH 变化符合各自改性生物炭的自身 pH 背景值(图 3(d))。水土初始 pH 值处于  $7.93 \pm 0.19 \sim 8.15 \pm$

0.23 区间, 经过改性生物炭处理, RC 处理在第 16 天降低至  $6.56 \pm 0.23$ , 并在随后的试验周期内稳定在近中性值附近。WC 和 MC 处理分别降低 pH 约 0.7~1 个单位。



**Figure 3.** The concentrations of COD (a), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (b), TP(c), pH (d), Mean  $\pm$  SD

**图 3.** 水体 COD (a)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (b)、TP (c)、pH (d) 浓度变化, 平均值  $\pm$  标准差

## 4. 讨论

生物炭被认为是富营养化水体原位修复的优先材料之一, 但因为其在水中分散系数过大, 密度较低, 不能很好的悬浮或者沉于底泥两相界面, 因此造成利用效率不高、景观程度降低等负面影响[15]。本文结果证明氯化铁改性生物炭可以有效增加生物炭物理特性, 尤其在密度方面增持明显, 这可能是由于吸附在微孔隙中的多价铁元素增加其相对重量导致。更多的比表面积意味着拥有更高的固液交互界面, 在改性生物炭制备过程中, 二次搅拌和煅烧, 离子再吸附等过程均有利于固体界面的重塑和再融合, 有利于提高生物炭界面稳定性。郑庆福[16]等采用相同的红外光谱技术研究发现, 高温炭化可以使玉米秸秆中 -OH, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-, -C=O 间发生缔合或消除, 这与本文的 FTIR 结论相互佐证, 蒋旭涛[17]对铁改性稻壳生物炭的研究也印证了这一观点。物理特性的提高有利于更好发挥生物炭的特性, 额外吸附的阳离子, 对改善水体 pH, 吸附多余水体负电荷均有正向积极作用。

氮磷是造成水体富营养化的主要元素之首, 过多的氮素和磷素造成沉水植物爆发型生长, 景观缺失等严重后果。生物炭利用自身多孔疏松特性, 在固液接触界面发挥物理和化学吸附效应。蒋旭涛[17]的研

究发现小麦秸秆生物炭经氯化铁改性后, 表面官能团结构改变显著, 对水体磷的吸附量由基础生物炭的  $0.521 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  上升至  $10.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其中主要吸附以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  为主要形态的磷形态。李三姗[18]的研究发现芦苇秸秆生物炭经氯化铁改性后, 形成了以  $\text{Fe-O}$  为主要表面基团的官能团形式, 大幅增加了对水体硝态氮的吸附性能, 最大可以达到  $1.747 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 主要吸附方式为表面非均一多分子层化学吸附。魏存等人的研究发现稻壳生物炭经三种氯化铁改性后, 孔隙度提高  $2.8\%\sim 319.2\%$ , 对铵态氮的最大吸附能力达到  $8.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , FTIR 红外光谱证明了其表面官能团的显著增加。

影响生物炭对富营养化水体修复效率原因众多, 其中, pH 和水体初始氮磷元素含量影响最为显著[19]。在城市景观水体中, 水体中的氮、磷元素主要来源于建设周期中的沉降污染, 大部分景观水体外部连通性弱, 在富营养化初期, 氮磷元素初始浓度较低, 传统生物炭不能发挥快速吸附效率, 而小流域景观水体大部分来自径流地下水, pH 水平接近于中性水平, 在较中性且初始浓度并不高的水体环境中, 生物炭的修复净化效果被降低[20]。改性生物炭由于表面各种电位官能团的存在, 拥有更高的 pH 适应性和要求更低的浓度吸收最低阈值。本文中, 三种秸秆生物炭经氯化铁改性后均拥有较低的 pH 背景值, 投入试验区域后, 能够逐渐将富营养化水体的偏碱性环境转变为近中性或弱酸性, 因此能够协同完成富营养化水体的修复。

各类秸秆制备的生物炭及其改性生物炭由于作物本身类型不同, 其所展现出来的物理修复潜力各不相同, 本文中, 水稻秸秆铁改性生物炭拥有更强的氮磷去除效率, FTIR 显示其经过铁改性后, 拥有更加多元化的表面官能团结构, 拥有更高的孔体积及比表面积, 这可能是由于水稻秸秆本身基础物理特性而导致。

## 5. 结论

1) 物理表征及 FTIR 红外分析, 表明经过氯化铁改性后, 三种常见基础秸秆生物炭性状改变明显, 不仅在比表面积、孔隙度上明显提高, 同时拥有更丰富的官能团结构。

2) 原位修复试验印证了三种氯化铁改性生物炭均显示出较好的氮磷去除效率, 水稻秸秆改性生物炭因改性后较低的 pH、更加多元的表面官能团结构及物理表征, 展现出最为优秀的修复潜力。

3) 铁改性秸秆生物炭可以作为未来城市小流域景观富营养化水体原位修复的备选材料之一。

## 基金项目

上海建工集团股份有限公司重点科研项目, 城市景观水域生物炭及植物复合净化系统关键技术及应用研究(19JCSF-13)。

## 参考文献

- [1] 王文明, 宋凤鸣, 尹振文, 等. 城市湿地景观水体富营养化评价, 机理及治理[J]. 环境工程学报, 2019(12): 2898-2906.
- [2] 尹若水, 蔡颖芳, 吴家胜, 等. 城市景观水体水质净化和生态修复研究[J]. 环境科学与技术, 39(S2): 210-214.
- [3] 宋淑贞. 水体富营养化机理及防治措施研究[J]. 能源与环境, 2021(4): 107-108.
- [4] 汪尚朋, 郭艳敏, 万骥, 等. 城市富营养化湖泊综合治理——以武汉北太子湖为例[J]. 水生态学杂志, 2021, 42(4): 91-96.
- [5] 汤坤贤, 范祥, 李和阳, 等. 南方典型富营养化海区生态修复技术与策略[J]. 应用海洋学学报, 2021, 40(1): 163-169.
- [6] 杨依, 焦艳婷, 王延智, 夏桂敏, 陈涛涛, 吴奇, 迟道才, 史鸿儒. 氮负载生物炭对干湿交替稻田水土生态环境的调控效应[J]. 水土保持学报, 2020, 34(6): 228-236+245.
- [7] 陈昱, 才硕, 时红, 等. 活性生物炭复合调节剂在农村河道污水氮磷去除的应用研究[J]. 江西农业学报, 2021,

33(7): 111-116.

- [8] 范玉超, 杨涛, 潘莹. 基于生物炭的生态浮床设计[J]. 安徽农学通报, 2015(15): 95-97, 121.
- [9] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展[J]. 环境化学, 2021(5): 1503-1513.
- [10] 朱留凯, 昌莹鸽, 种元辉, 等. 生物质活性炭的改性方法研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(7): 1900-1904.
- [11] 钟晓晓, 王涛, 原文丽, 等. 生物炭的制备, 改性及其环境效应研究进展[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2017, 40(5): 44-50.
- [12] 计海洋, 汪玉瑛, 刘玉学, 等. 生物炭及改性生物炭的制备与应用研究进展[J]. 核农学报, 2018, 32(11): 2281-2287.
- [13] 王思源, 申健, 李盟军, 等. 不同改性生物炭功能结构特征及其对铵氮吸附的影响[J]. 生态环境学报, 2019, 28(5): 1037-1045.
- [14] 郑庆福, 王永和, 孙月光, 等. 不同物料和炭化方式制备生物炭结构性质的 FTIR 研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(4): 962-966.
- [15] 曹群, 李炳堂, 朱双艳, 等. 生物炭原位修复富营养化水体的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(7): 92-96.
- [16] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的 XRD 光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 3355-3359.
- [17] 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.
- [18] 李三姗, 王楚楚, 何晓云, 等. 改性水生植物生物炭对低浓度硝态氮的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(4): 356-362.
- [19] 魏存, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 铁改性稻壳生物炭对铵态氮的吸附效果研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2021, 27(4): 595-609.
- [20] 胡锋平, 罗文栋, 彭小明, 等. 改性生物质炭去除水中污染物的研究进展[J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 1-4.