

响应面法优化玉米秸秆生物炭的改性工艺

岳佳怡¹, 杨兰文^{1,3}, 方柏森¹, 罗兴平¹, 朱梅¹, 詹小蒙¹, 谢贵明^{1,2*}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省绿色化工与清洁能源技术重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 黔东南技师学院, 贵州 凯里 556000)

摘要: 玉米秸秆通过热解可得到具有较丰富孔隙结构和较高比表面积的生物炭。然而原始生物炭存在吸附性能较差和矿物质养分含量低等缺点。以 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 为活化剂, 磷酸盐的吸附量为指标, 通过单因素试验和响应面法对热解温度(A)、保温时间(B)和活化剂浓度(C)等热解改性条件进行优化, 制备性能优良的改性生物炭。结果表明, 各因素的影响显著性顺序为 $C > A > B$, 其中 AB 及 AC 交互作用显著。在热解温度为 505°C、保温时间为 96 min 以及活化剂浓度为 1.2 mol/L 的条件下制备得到对磷酸盐吸附量 (25.425 mg/g) 最好的改性生物炭。

关键词: 响应面法; 玉米秸秆; 改性; 生物炭; 吸附

中图分类号: S13

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0172-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.032

Optimization of corn straw-based biochar modification process by response surface methodology

YUE Jia-yi¹, YANG Lan-wen^{1,3}, FANG Bo-sen¹, LUO Xing-ping¹, ZHU Mei¹, ZHAN Xiao-meng¹, XIE Gui-ming^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Provincial Key Laboratory of Green Chemical Industry and Clean Energy Technology,

Guiyang 550025, China; 3. Qiandongnan Technician College, Kaili 556000, China)

Abstract: Biochar with rich pore structure and high specific surface area can be obtained through the pyrolysis of corn stalk. However, the original biochar has the disadvantages of poor adsorption performance and low mineral nutrient content. Using $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ as activator and phosphate adsorption as index, the pyrolysis modification process conditions, such as pyrolysis temperature (A), holding time (B) and activator concentration (C), are optimized via single factor test and response surface methodology, and the modified biochar with excellent performance is hence obtained. Results show that the order of significance of each factor is $C > A > B$, and the interactions between A and B, A and C are more significant. The modified biochar with the best phosphate adsorption capacity (25.425 $mg \cdot g^{-1}$) is prepared under the conditions that pyrolysis temperature is 505°C, holding time is 96 min and activator concentration is 1.2 $mol \cdot L^{-1}$.

Key words: response surface method; corn stalk; modification; biochar; phosphates

生物炭是生物质(林果木枝条、作物秸秆、动物粪便等)在无氧或限氧条件下通过热裂解得到的高度芳香化材料^[1], 其多为颗粒细、质地轻和可溶性低的蓬松状黑色固态物质^[2]。生物炭除具备较丰富的孔隙结构、较高的比表面积和稳定的理化性质外, 还具备生产成本低、原料易获得以及对环境无污染的优点, 使其不仅被广泛用作无机物和有机物的吸附剂, 还被用作土壤的改良剂和缓释肥料的载体等^[3-4]。

据统计, 2020 年我国农作物秸秆资源总量约为 7.72 亿 t, 其中玉米秸秆年产量超过 2.4 亿 t, 占比 31.45%, 为各类秸秆之首^[5-6]。尽管总量丰富, 但我国秸秆资源的利用率却长期处于较低水平, 秸秆

的传统处理方法主要是填埋或直接露天焚烧, 不仅造成了资源浪费, 还会对生态环境造成不良影响^[7]。以玉米秸秆为原料制备生物炭, 不仅可以解决不当处理引发的环境问题, 还可以提高秸秆的资源开发利用^[8]。

生物质直接炭化制备的原始生物炭因吸附性能有限等缺点在应用上并无明显优势^[9]。因此, 需采用一定物理或化学手段对其进行改性, 调节孔隙结构、提高吸附性能以获得更佳的应用效果。生物炭的改性方法目前主要包括物理、化学和生物活化, 其中化学活化由于其所需活化温度较低、产率较高和制得的多孔炭具有更大的比表面积而成为目前使用较为广泛的改性方法^[10]。Wan 等^[11]以含镁溶液作

收稿日期: 2024-01-08; 修回日期: 2024-03-25

基金项目: 贵州大学培育项目(202064)

作者简介: 岳佳怡(2001-), 女, 本科生, 主要从事多孔炭的制备及性能研究, 15991468446, jyyue3193@163.com; 谢贵明(1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为聚合物功能材料, gmxie@gzu.edu.cn。

为活化剂制备得到改性木屑生物炭,发现其在聚乙烯微塑料上表现出优异的吸附性能,成为一种稳定、高效的微塑料去除和降解吸附剂;Yin等^[12]发现经 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2 + AlCl_3$ 改性的大豆秸秆生物炭对富营养化水体中的氮磷营养物具有优异的吸附效果;Fang等^[13]利用 Mg/Ca 修饰得到的花生壳和甘蔗渣生物炭在焚烧污泥灰的酸提取物中对磷展现出良好的吸附效果,并具有成为缓释磷肥的潜力。可见,利用金属元素对生物炭进行改性可以显著提高其吸附性能。

本文以磷酸盐的吸附量为评价指标,将农业废弃物玉米秸秆用 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 活化后热解得到玉米秸秆生物炭,采用响应面 Box-Behnken 法对热解温度、保温时间和活化剂浓度等工艺参数进行优化,运用 Design-Expert 软件进行数据分析,确定最佳的改性工艺条件。分别采用傅里叶红外光谱 (FT-IR)、扫描电子显微镜 (SEM)、全自动比表面积与孔隙度分析仪 (BET) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 等对改性前后的炭材料进行了表征和分析。研究结果对秸秆资源再利用以及制备生物炭具有重要的指导作用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

酒石酸锶钾、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和抗坏血酸购自天津市致远化学试剂有限公司; KH_2PO_4 和硫酸购自成都金山化学试剂有限公司;四水合钼酸铵购自广东光华科技股份有限公司。上述试剂均为分析纯。玉米秸秆来自某农场,去离子水为实验室自制。

FA1004 电子分析天平; ZNCL-BS180 磁力搅拌器; 101-1AB 鼓风干燥烘箱; SLG-1200 高温管式炉; SHZ-D(III) 循环水式真空泵; THZ-82 气浴恒温振荡器; UV-8000T 紫外-可见分光光度计; S-3400N 扫描电子显微镜; Nicolet IS50 傅里叶红外光谱仪; ASAP-2060 全自动比表面积与孔隙度分析仪; D8 Advance X 射线衍射仪。

1.2 改性玉米秸秆生物炭的制备

用清水将玉米秸秆清洗后于 $70^\circ C$ 的烘箱中干燥 12 h, 粉碎、过 40 目筛网, 收集筛下物玉米秸秆粉, 按 1:20 固液比将其和一定浓度的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液在 $25^\circ C$ 、400 r/min 下混合搅拌 4 h 后于 $60^\circ C$ 的烘箱干燥至恒重得到混合物。取适量混合物置于管式炉, 在氮气氛围下以 $5^\circ C/min$ 升温至设定的热解温度, 保温一定时间后冷却至室温取出样品, 用去离子水多次洗涤样品直至中性, 在 $60^\circ C$ 烘箱内烘干至

恒重得到改性玉米秸秆生物炭 (Mg-BC)。不加 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液, 其他操作条件同 Mg-BC, 得到未改性的玉米秸秆生物炭 (BC)。

1.3 Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附效果实验

称取 0.10 g Mg-BC 于 250 mL 锥形瓶中, 缓慢倒入 50 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液 50 mL, 并采用保鲜膜密封瓶口以防水分挥发, 将锥形瓶置于 $25^\circ C$ 和 120 r/min 的恒温振荡器振荡 4 h, 结束后取适量混合样用 0.45 μm 的滤头过滤得到吸附后的 KH_2PO_4 测试溶液, 取固体材料烘干得到吸附后的改性玉米秸秆生物炭 (Mg-BC(P))。

使用钼酸铵紫外分光光度法测定 KH_2PO_4 溶液浓度。测定步骤为: 取 1 mL 吸附后的 KH_2PO_4 溶液于 50 mL 比色管中, 用去离子水稀释至 50 mL 刻度线, 加入 1 mL 的抗坏血酸和 2 mL 的钼酸铵溶液, 上下摇晃均匀后静置 15 min 后进行测试, 根据公式 (1) 计算吸附量。

$$q = [(c_1 - c_0)V]/m \quad (1)$$

式中, q 为 Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附量, mg/g; c_0 为初始 KH_2PO_4 溶液浓度, mg/mL; c_1 为吸附后 KH_2PO_4 溶液浓度, mg/mL; V 为溶液的体积, mL; m 为 Mg-BC 的质量, g。

1.4 单因素试验

分别取热解温度为 300、400、500、 $600^\circ C$ 和 $700^\circ C$, 保温时间为 60、90、120、150 min 和 180 min, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L 和 2.5 mol/L 进行试验研究, 并初步确定改性工艺参数范围。

1.5 响应面优化试验

基于单因素试验, 选取热解温度 $500^\circ C$ 、保温时间 90 min、活化剂浓度 1.0 mol/L 为中心点, Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附量为响应值, 试验因素及水平设置如表 1。

表 1 响应面设计因素及水平

影响因素	变量	水平		
		-1	0	+1
热解温度/ $^\circ C$	A	400	500	600
保温时间/min	B	60	90	120
活化剂浓度/(mol·L ⁻¹)	C	0.5	1.0	1.5

1.6 表征方法

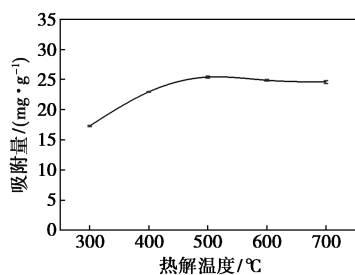
采用 SEM 观察样品改性前后的形貌变化, 测试前需对样品进行喷金处理; 采用 BET 测定样品的吸附-脱附曲线, 并计算样品的比表面积和孔径分布, 测试前样品需要在 $200^\circ C$ 下真空脱气 12 h, 吸附质

为高纯 N_2 ; 采用 FT-IR 对样品的官能团进行分析; 采用 XRD 对样品的微晶结构进行表征, 采用 Cu-K α 辐射源, 扫描范围为 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$, 步幅为 0.02° 。

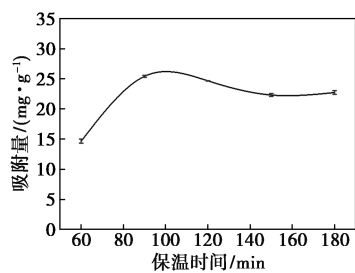
2 结果与讨论

2.1 单因素试验

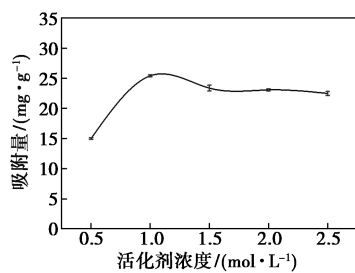
热解温度、保温时间和活化剂浓度对 Mg-BC 吸附 KH_2PO_4 的影响见图 1。



(a) 热解温度



(b) 保温时间



(c) 活化剂浓度

图 1 对 Mg-BC 吸附 KH_2PO_4 的影响

2.1.1 热解温度的影响

图 1(a) 为热解温度对 Mg-BC 吸附 KH_2PO_4 的影响, 可知随热解温度从 300°C 升至 500°C , Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附量逐渐增加, 这是因为在升温过程中—OH 和脂肪烃等基团的损失促进了孔隙结构的发展, 使得材料吸附性能增强^[14]。随着温度进一步增加, Mg-BC 对 KH_2PO_4 吸附量减小, 这归因于温度升高改性反应进行得更加剧烈, 碳骨架和微晶结构发生烧失, 导致 Mg-P 结合效率变低^[15]; 此外, 材料表面过量的氧化物因为颗粒聚集和传质的限制

也会对吸附产生负面影响^[16]。因此, 热解温度为 500°C 时 Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附效果最好。

2.1.2 保温时间的影响

图 1(b) 为保温时间对 Mg-BC 吸附 KH_2PO_4 的影响, 可知保温时间从 60 min 增加到 90 min 时, Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附量增大, 这是因为适当延长保温时间有利于材料的充分分解, 可促进炭材料孔隙结构的形成, 增加炭材料的比表面积。当保温时间进一步增加, Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附量逐渐降低, 这归因于保温时间的延长导致材料的孔隙结构出现塌陷, 从而对吸附性能造成负面影响, 该结果与文献报道的结果一致^[17]。因此, 保温时间为 90 min 比较合适。

2.1.3 活化剂浓度的影响

图 1(c) 为活化剂浓度对 Mg-BC 吸附 KH_2PO_4 的影响, 可知随着活化剂 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液从 0.5 mol/L 增至 1.0 mol/L, Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附量明显增大, 这是因为在炭材料表面形成的金属氧化物通常是主要的吸附位点, 提高活化剂浓度有利于增加炭材料的吸附位点, 从而提高炭材料的吸附性能^[18-19]。进一步增加至 2.5 mol/L 时 Mg-BC 对 KH_2PO_4 的吸附量降低, 这归因于过高的活化剂浓度反而会造成炭材料的孔结构堵塞, 进而削弱其吸附效果^[20]。因此, 活化剂 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 1.0 mol/L 较为合适。

2.2 响应面优化试验

2.2.1 试验结果及方差分析

基于表 1 的试验因素和水平, 根据 Box-Behnken 组合法进行实验设计, 得到不同工艺条件下制备的改性玉米秸秆生物炭, 分别测定各改性生物炭样品对 KH_2PO_4 的吸附量, Box-Behnken 实验设计方案及结果如表 2 所示。

表 2 Box-Behnken 实验设计方案及结果

序号	热解温度/ °C	保温时间/ min	活化剂浓度/ (mol·L ⁻¹)	吸附量/ (mg·g ⁻¹)
1	400	60	1.0	23.375
2	600	60	1.0	24.350
3	400	120	1.0	24.425
4	600	120	1.0	24.075
5	400	90	0.5	23.450
6	600	90	0.5	24.550
7	400	90	1.5	24.463
8	600	90	1.5	24.550
9	500	60	0.5	24.575
10	500	120	0.5	24.625
11	500	60	1.5	24.850

续表

序号	热解温度/ °C	保温时间/ min	活化剂浓度/ (mol·L ⁻¹)	吸附量/ (mg·g ⁻¹)
12	500	120	1.5	25.250
13	500	90	1.0	25.725
14	500	90	1.0	25.525
15	500	90	1.0	25.500
16	500	90	1.0	25.625
17	500	90	1.0	25.600

运用 Design-Expert 13 软件对表 2 实验值进行二次回归拟合,得到多项式方程:

$$Y = 25.59 + 0.226 6A + 0.153 1B + 0.239 1C - 0.331 3AB - 0.253 1AC + 0.087 5BC - 1.06A^2 - 0.483 4B^2 - 0.286 6C^2$$

式中,A 为热解温度;B 为保温时间;C 为活化剂浓度;Y 为 Mg-BC 对 KH₂PO₄ 的吸附量。模型 ANOVA 方差分析结果如表 3 所示。

表 3 模型 ANOVA 方差分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	8.2800	9	0.9204	74.84	<0.0001
A	0.4106	1	0.4106	33.39	0.0007
B	0.1876	1	0.1876	15.25	0.0059
C	0.4572	1	0.4572	37.18	0.0005
AB	0.4389	1	0.4389	35.69	0.0006
AC	0.2563	1	0.2563	20.84	0.0026
BC	0.0306	1	0.0306	2.49	0.1586
A ²	4.6900	1	4.6900	381.30	<0.0001
B ²	0.9840	1	0.9840	80.02	<0.0001
C ²	0.3458	1	0.3458	28.12	0.0011
残差	0.0861	7	0.0123		
失拟项	0.0543	3	0.0181	2.28	0.2211
纯误差	0.0318	4	0.0079		
总离差	8.3700	16			
$R^2 = 0.989 7$ $R^2_{Adj} = 0.976 5$ $S/N = 26.450 2$ $C.V. = 0.448 3\%$					

注:F 值表示整个拟合回归方程的显著程度,P 值表示模型显著性,大的 F 值和小的 P 值代表相关系数的显著性。

由表 3 可见,模型 F 值为 74.84, $P < 0.000 1$,失拟项 $P = 0.221 1 > 0.05$,说明自变量与响应值之间存在极显著的模型相关性,且相对于纯误差,失拟项并不显著。决定系数 $R^2 = 0.989 7$,调整决定系数 $R^2_{Adj} = 0.976 5$,表明模型拟合效果良好,响应面优化 Mg-BC 对 KH₂PO₄ 的吸附量有 97.65% 来源于热解温度、保温时间、活化剂浓度。同时,该模型变异系数 $C.V. = 0.448 3\% < 10\%$,信噪比 S/N 为 $26.450 2 > 4$,表明此模型与实际情况拟合较好,拟合的可信度和精密度较高。

实际值与预测值的比较见图 2。

由图 2 可见,磷酸盐吸附量的实际值与预测值吻合度较高,也证明了模型有较好的准确性。

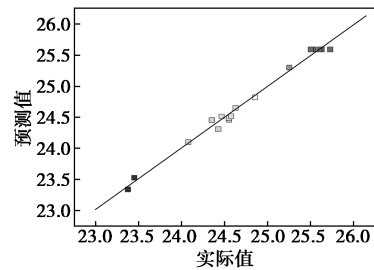
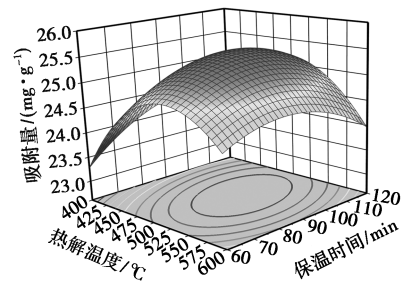


图 2 实际值与预测值的比较

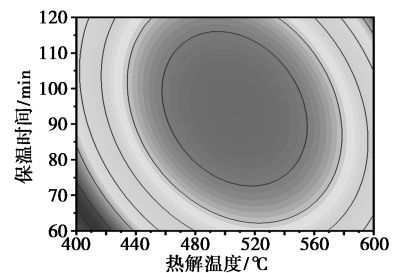
经方差分析,热解温度、保温时间和活化剂浓度对 Mg-BC 的 KH₂PO₄ 吸附量影响都是显著的 ($P < 0.05$),各因素影响的大小顺序为:活化剂浓度 > 热解温度 > 保温时间。在交互影响中,热解温度与保温时间、热解温度与活化剂浓度交互作用 AB、AC 极显著 ($P < 0.01$),保温时间与活化剂浓度交互作用 BC 不显著 ($P > 0.05$)。

2.2.2 交互作用分析

绘制三维响应面图及等高线图,分析各因素间的交互作用,结果如图 3~图 5 所示。

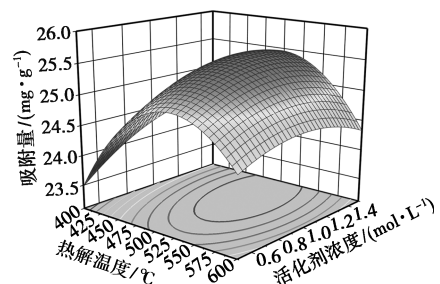


(a) 3D 响应面

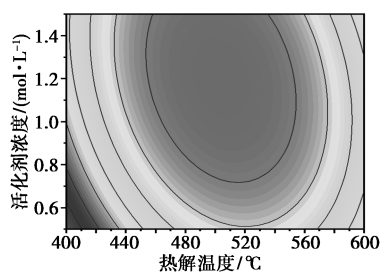


(b) 等高线图

图 3 热解温度与保温时间交互

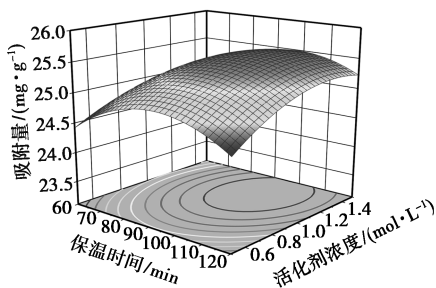


(a) 3D 响应面

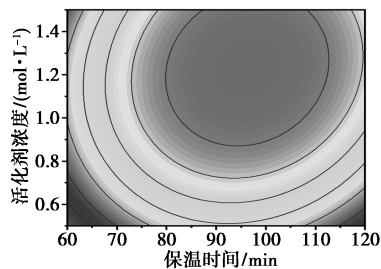


(b) 等高线图

图 4 热解温度与活化剂浓度交互



(a) 3D 响应面



(b) 等高线图

图 5 保温时间与活化剂浓度交互

这些图定位了最佳变量取值区域,在适当的条件下使响应值最大化。曲面坡度越陡,等高线越接近椭圆形,交互作用影响越显著^[21-22]。

由图 3(a)可知,在活化剂浓度为 1.0 mol/L 时, KH_2PO_4 吸附量随热解温度及保温时间的增加均呈现出先上升后下降的趋势,热解温度在 460~550℃ 之间,保温时间在 75~115 min 之间,整体吸附效果较好。由图 3(b)的曲面坡度及等高线可以判断热解温度和保温时间的交互作用显著。

由图 4(a)可知,在保温时间为 90 min 时,随热解温度和活化剂浓度的增加, Mg-BC 对磷酸盐的吸附量先上升再下降,热解温度和活化剂浓度分别在 460~550℃ 和 0.7~1.5 mol/L 范围内的吸附量较高,且从图 4(b)中可知热解温度和活化剂浓度的交互作用显著。

由图 5(a)可知,在热解温度为 500℃ 时, KH_2PO_4 吸附量响应面随保温时间和活化剂浓度的增加呈现微弱的先增后减的趋势,整体变化不明显。

图 5(b)中的等高线也较接近圆形,说明二者交互作用不显著,这与方差分析结果相一致^[23-24]。

综上所述,在以 KH_2PO_4 的吸附量为指标制备 Mg-BC 的过程中,热解温度与保温时间、热解温度与活化剂浓度的交互作用显著,保温时间和活化剂浓度交互作用不显著。确定适当热解温度后,应充分考虑各因素间的交互作用,对保温时间及活化剂浓度进行适当调整,以得到性能较好的炭材料。

2.2.3 模型优化及验证

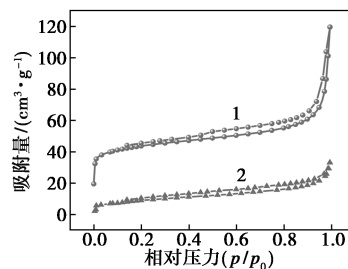
利用 Design-Expert 13 软件对实验结果进行优化,得到具有良好磷酸盐吸附效果的 Mg-BC,其最佳制备条件如表 4 所示。考虑到实际操作,取热解温度 505℃、保温时间 96 min 和活化剂浓度 1.2 mol/L 进行实验验证,经多次平行实验,得到该条件下最大吸附量为 25.425 mg/g,相对偏差 0.93%,实际最大吸附量与预测值相近,模型可靠。

表 4 响应面优化最佳制备条件

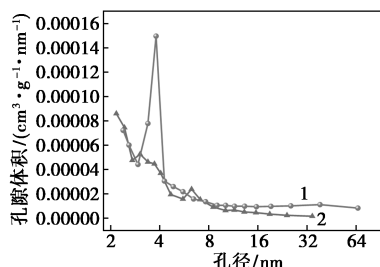
热解温度/ ℃	保温时间/ min	活化剂浓度/ (mol·L ⁻¹)	预测吸附量/ (mg·g ⁻¹)	实际吸附量/ (mg·g ⁻¹)
505	96	1.2	25.664	25.425

2.3 BET 分析

吸附-脱附曲线和孔径分布曲线见图 6。



(a) 吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布曲线

1—Mg-BC; 2—BC

图 6 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

由图 6(a)可知, BC 曲线属于 IV 型等温线,几乎不存在明显滞后环; Mg-BC 曲线属于 IV 型等温线, H3 型滞后环,炭材料内除存在较宽的微孔和较窄的

介孔外,还存在层状狭缝型大孔结构^[25-26]。在图6(b)中可看出,BC的孔隙类型主要是较宽的微孔和较窄的介孔,整体呈筒形孔,而Mg-BC在3~5 nm处分布有大量的介孔。

BC和Mg-BC的孔隙结构参数见表5。

表5 BC和Mg-BC的孔隙结构参数

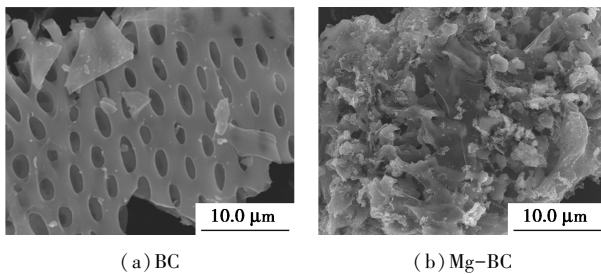
性质	BC	Mg-BC
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	32.079	143.243
平均孔径/nm	7.659	10.147
总孔容/($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.047	0.106

由表5可知,Mg-BC的比表面积约为BC的4倍;Mg-BC的平均孔径由BC的7.659 nm增至10.147 nm;总孔容由BC的0.047 m^3/g 增至0.106 m^3/g 。

综上所述,经 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 活化后Mg-BC材料比原始玉米秸秆生物炭BC具有更丰富的孔隙结构和更高的比表面积。

2.4 SEM分析

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浸渍改性前后以及吸附 KH_2PO_4 后炭材料的SEM表征见图7。



(a) BC

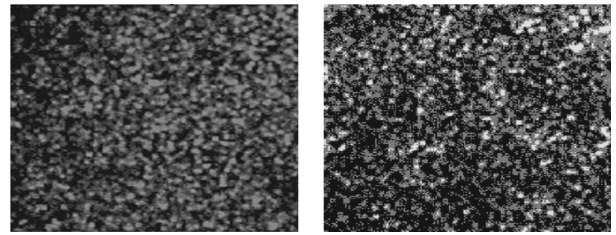
(b) Mg-BC

(c) Mg-BC(P)

图7 SEM表征

由图7(a)可知,BC表面呈现出较规整的多孔结构,整体孔隙明显且未被占用,表面相对平整光滑且较少颗粒附着但部分出现破碎坍塌的现象。由图7(b)可知,改性之后的Mg-BC结构疏松,表面变得粗糙,存在部分层状结构以及有大量细小且密集的絮状颗粒物^[27]。

Mg-BC(P)的元素面扫描EDS图见图8。



(a) Mg

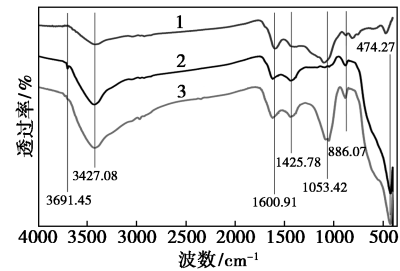
(b) P

图8 Mg-BC(P)的元素面扫描EDS图

从图8(a)可知,Mg元素在Mg-BC表面的广泛分布,表明镁以不同形式负载在生物炭表面。与图7(a)、7(b)相比,在图7(c)中吸附磷酸盐后的Mg-BC(P)表面存在大量微小的晶体且伴有少量絮状物沉积存在,这是由于Mg-P沉淀使磷酸盐负载在生物炭上^[28]。另外,由图8(b)可知,P元素在Mg-BC(P)表面大量分布,可以证明磷酸盐负载的有效性。

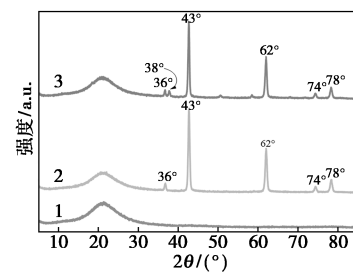
2.5 FT-IR和XRD分析

BC、Mg-BC和Mg-BC(P)的FT-IR图谱见图9,XRD图谱见图10。



1—BC;2—Mg-BC;3—Mg-BC(P)

图9 BC、Mg-BC和Mg-BC(P)的FT-IR图谱



1—BC;2—Mg-BC;3—Mg-BC(P)

图10 BC、Mg-BC和Mg-BC(P)的XRD图谱

由图9可知,BC、Mg-BC和Mg-BC(P)三者均在3427.08 cm^{-1} 和1600.91 cm^{-1} 附近分别出现O—H伸缩振动峰和C=C伸缩振动峰。与BC相比,Mg-BC和Mg-BC(P)在1425.78 cm^{-1} 出现明显的新峰,且在886.07 cm^{-1} 处吸收峰增强,表明Mg活化提高了炭材料的芳香性。另外,Mg-BC和Mg-

BC(P)在 474.27 cm^{-1} 附近出现了属于 Mg—O 伸缩振动吸收峰^[29],表明经活化后 Mg 在生物炭上的装载。与 BC、Mg-BC 相比,Mg-BC(P)在 1 053.42 cm^{-1} 附近出现 P—O 不对称拉伸振动特征峰,表明磷成功吸附于炭材料上^[30]。此外,与 Mg-BC 相比,在吸附磷酸盐后的 Mg-BC(P)中与 Mg—OH 振动有关^[31]的 3 691.45 cm^{-1} 吸收峰消失,证实在吸附过程中 Mg 与 P 发生相互作用。

由图 10 可知,与 BC 相比,Mg-BC 和 Mg-BC(P)分别在 36°、43°、62°、74°和 78°处出现了新的尖锐的衍射峰,说明存在结晶度较高的 Mg—O 化合物^[13]。另外,与 Mg-BC 相比,Mg-BC(P)在 38°附近新增了属于 Mg—P 化合物的衍射峰,这归因于磷酸盐利用载镁炭材料的孔隙结构形成了磷酸镁沉淀^[32]。

3 结论

以玉米秸秆为原料,采用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浸渍后热解得到 Mg-BC。以 KH_2PO_4 的吸附量为指标,借助响应面法优化改性工艺条件,最后对制备得到的材料结构和性能进行表征分析。

(1)在单因素试验的基础上进一步通过响应面优化得到制备 Mg-BC 的最佳条件为:热解温度 505℃、保温时间 96 min、活化剂浓度 1.2 mol/L,最大理论吸附量为 25.425 mg/g。

(2)各因素对 KH_2PO_4 吸附量的影响顺序为活化剂浓度>热解温度>保温时间,热解温度与保温时间、热解温度与活化剂浓度的交互作用显著,保温时间与活化剂浓度的交互作用不显著。

(3)通过 BET、SEM、EDS、FT-IR 和 XRD 分析表明,活化后 Mg-BC 的比表面积、平均孔径和总孔容都得到显著提升,整体孔隙分布更广泛,结构更发达,并且 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 Mg—O 或 Mg—OH 的形式负载在炭材料表面。

参考文献

[1] 张雯.新型生物炭基氮肥的研制及田间应用研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2014.
 [2] 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.
 [3] 朱琼琼,周花蕾,李文军,等.纤维素在炭化和活化过程中的结构变化[J].北京科技大学学报,2014,36(11):1545-1551.
 [4] 李亚娇,林星辰,李家科,等.生物炭作为土壤/填料改良剂的应用研究进展[J].应用化工,2019,48(11):2688-2693.
 [5] 杨传文,邢帆,朱建春,等.中国秸秆资源的时空分布、利用现状

与碳减排潜力[J].环境科学,2023,44(2):1149-1162.

- [6] 肖亚威,刘崇,邢子鹏.玉米秸秆资源化的生物多孔碳吸附染料废水研究[J].黑龙江大学学报,2020,11(1):48-55.
 [7] 高忠坡,倪嘉波,李宁宁.我国农作物秸秆资源量及利用问题研究[J].农机化研究,2022,44(4):1-6.
 [8] 宋豆豆,李莉,刘伟婷.玉米秸秆改性生物炭对磺胺类抗生素的吸附特性[J].生态与农村环境学报,2021,37(11):1473-1480.
 [9] 刘艳,杜艺彤.生物炭的改性及其在环境污染控制中的应用进展[J].辽宁化工,2023,52(2):276-278.
 [10] Yahya M A, Al-qodah Z, Ngah C W Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 46: 218-235.
 [11] Wang J, Sun C, Huang Q, et al. Adsorption and thermal degradation of microplastics from aqueous solutions by Mg/Zn modified magnetic biochars [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 419: 126486.
 [12] Yin Q, Liu M, Ren H. Removal of ammonium and phosphate from water by Mg-modified biochar: Influence of Mg pretreatment and pyrolysis temperature [J]. BioResources, 2019, 14(3): 6203-6218.
 [13] Fang L, Li J, Donatello S, et al. Use of Mg/Ca modified biochars to take up phosphorus from acid-extract of incinerated sewage sludge ash (ISSA) for fertilizer application [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 244: 118853.
 [14] Wang Y, Hu Y, Zhao X, et al. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(10): 5890-5899.
 [15] 周丽丽,管卫兵,彭自然,等.运用响应面法优化芦苇基生物炭活化工艺[J].上海海洋大学学报,2019,28(6):911-920.
 [16] Peng Y, Sun Y, Sun R, et al. Optimizing the synthesis of Fe/Al (Hydr) oxides-Biochars to maximize phosphate removal via response surface model [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 237: 117770.
 [17] 刘朝霞,刘鸣,牛文娟,等.保温时间对不同秸秆生物炭肥料化利用理化特性的影响[J].华中农业大学学报,2020,39(4):182-192.
 [18] Xu K, Zhang C, Dou X, et al. Optimizing the modification of wood waste biochar via metal oxides to remove and recover phosphate from human urine [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2019, 41(4): 1767-1776.
 [19] Haddad K, Jellali S, Jeguirim M, et al. Investigations on phosphorus recovery from aqueous solutions by biochars derived from magnesium-pretreated cypress sawdust [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 216: 305-314.
 [20] 范方方,左卫元.制备条件对稻壳生物炭吸附亚甲基蓝性能的影响研究[J].安徽化工,2022,48(6):66-69.
 [21] 代喜梅,李海普,杨兆光.响应面法优化纳米零价铁改性棕榈生物炭的制备工艺[J].辽宁化工,2021,50(3):301-305.
 [22] 李莉,张赛,何强,等.响应面法在试验设计与优化中的应用[J].实验室研究与探索,2015,34(8):41-45.

(下转第 184 页)

参考文献

- [1] 郑欢. 中国煤炭产量峰值与煤炭资源可持续利用问题研究[D]. 成都: 西南财经大学, 2014.
- [2] Teleke S, Baran E M, Bhattacharya S, *et al.* Rule-based control of battery energy storage for dispatching intermittent renewable sources [J]. *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, 2010, 1(3): 117-124.
- [3] 李沛, 陈晖, 邓良辰, 等. 储能技术发展战略性问题与政策研究 [J]. *中国能源*, 2020, 42(8): 27-31, 26.
- [4] 刘英军, 刘亚奇, 张华良, 等. 我国储能政策分析与建议 [J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(4): 1463-1473.
- [5] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 195(9): 2419-2430.
- [6] Wang H, Tao T, Xu J, *et al.* Thermal performance of a liquid-immersed battery thermal management system for lithium-ion pouch batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 46: 103835.
- [7] Wang C, Xi H, Wang M, Investigation on forced air-cooling strategy of battery thermal management system considering the inconsistency of battery cells [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 214: 118841.
- [8] Zhao D, Lei Z, An C. Research on battery thermal management system based on liquid cooling plate with honeycomb-like flow channel [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 218: 119324.
- [9] Kitoh K, Nemoto H. 100 Wh Large size Li-ion batteries and safety tests [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 887-890.
- [10] Giuliano M R, Prasad A K, Advani S G. Experimental study of an air-cooled thermal management system for high capacity lithium-titanate batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 345-352.
- [11] Liu Y, Zhang J. Design a J-type air-based battery thermal management system through surrogate-based optimization [J]. *Applied Energy*, 2019, 252: 113426.
- [12] Liu Y, Zhang J. Self-adapting J-type air-based battery thermal management system via model predictive control [J]. *Applied Energy*, 2020, 263: 114640.
- [13] 张新强. 风冷式动力电池热管理系统技术数值研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [14] Niculuță M C, Veje C. Analysis of the thermal behavior of a LiFePO₄ battery cell [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, 395: 012013.
- [15] Wang M, Teng S, Xi H, *et al.* Cooling performance optimization of air-cooled battery thermal management system [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 195: 117242.
- [16] Luo L, Liu Y, Liao Z, *et al.* Optimal structure design and heat transfer characteristic analysis of X-type air-cooled battery thermal management system [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 67: 107681.
- [17] Qin P, Liao M, Zhang D, *et al.* Experimental and numerical study on a novel hybrid battery thermal management system integrated forced-air convection and phase change material [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 195: 1371-1381.
- [18] Pals C R, Newman J. Thermal modeling of the lithium/polymer battery: II. Temperature profiles in a cell stack [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(10): 3282-3288.
- [19] Chen K, Chen Y, Li Z, *et al.* Design of the cell spacings of battery pack in parallel air-cooled battery thermal management system [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 127: 393-401. ■
- [20] 李俊, 曹文平, 陈国浩, 等. 响应曲面法优化生物炭去除水中氨氮性能及机理研究 [J]. *环境科技*, 2022, 35(3): 7-12.
- [21] 杨天舒. 植物生物质热解炭孔隙结构表征研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2022.
- [22] 赵建兵, 朱俊波, 庄长福, 等. 玉米秸秆生物炭对水中铅、镉的去除性能及作用机理研究 [J]. *生物质化学工程*, 2022, 56(4): 15-24.
- [23] 王文思. 改性污泥基生物炭对水溶液中铅的吸附特性研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2022.
- [24] Gong Y, Ni Z, Xiong Z, *et al.* Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(9): 8326-8335.
- [25] Runjuan Z, Ming Z, Ji L, *et al.* Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth by using response surface methodology (RSM) and its application in Pb²⁺ removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104198.
- [26] Shi W, Fu Y, Jiang W, *et al.* Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg-Al-La ternary (hydr) oxides from aqueous solutions: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 33-44.
- [27] Luo W, Qian L, Liu W, *et al.* A potential Mg-enriched biochar fertilizer: Excellent slow-release performance and release mechanism of nutrients [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 768: 144454.
- [28] Li R, Wang J J, Zhang Z, *et al.* Recovery of phosphate and dissolved organic matter from aqueous solution using a novel CaO-MgO hybrid carbon composite and its feasibility in phosphorus recycling [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 526-536.
- [29] 闫兵刚, 胡家玮, 姜晓谦, 等. 载镁生物炭对水体中磷酸盐和植酸的吸附性能及机理分析 [J]. *环境工程*, 2020, 38(6): 94-101. ■

(上接第 178 页)