

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2022.06.019

降雨径流中玉米芯营养素淋出及吸附特性

孟依柯¹, 王媛^{1,2}, 汪传跃¹, 李国栋¹, 王报³

(1. 河海大学土木与交通学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学水利水电学院, 江苏 南京 210098;
3. 中国建设基础设施有限公司, 北京 100029)

摘要:为评估玉米芯作为生物滞留设施中填料土添加剂的可行性,通过理化性质测试、摇床淋出试验、等温吸附试验,与现有添加剂柳木屑、陶粒、稻壳生物炭进行对比,研究玉米芯的理化性质和营养素的淋出及吸附特性。结果表明:玉米芯轻质多孔,具有较大的比表面积和阳离子交换量,其氮磷含量低,有丰富的含氧官能团;以玉米芯作为添加剂,在去离子水的淋洗作用下,氮磷营养素淋出量低、淋出速度快,在降雨径流中氮磷营养素淋出量降低,淋出速度减缓;在营养素质量浓度为2 mg/L的典型降雨径流中,玉米芯可吸附25 mg/kg的 NH_4^+ 和79 mg/kg的 PO_4^{3-} ,相较于其他材料,玉米芯吸附效果突出。玉米芯可作为填料土添加剂用于生物滞留设施中,施用玉米芯可降低填料土营养素淋出风险,提升生物滞留设施对降雨径流中污染物的吸附和去除效果。

关键词:玉米芯;生物滞留设施;雨水处理;填料改良;营养素淋出;吸附特性

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2022)06-0138-08

Nutrients leaching and adsorption properties of corn cob in stormwater runoff // MENG Yike¹, WANG Yuan^{1,2}, WANG Chuanyue¹, LI Guodong¹, WANG Bao³ (1. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. China Construction Infrastructure Co., Ltd., Beijing 100029, China)

Abstract: To assess the feasibility of corn cob used as an additive material in filler soil, the physicochemical properties and nutrients leaching and adsorption characteristics of corn cob were studied and compared with those of other additive materials, including willow wood, ceramisite, and rice husk biochar, through physicochemical properties tests, leaching experiments, and isothermal adsorption experiments. The results show that corn cob is light and porous, with large specific surface area and high cation exchange capacity, and it has low nitrogen and phosphorus contents, and abundant oxygen-containing functional groups. With corn cob used as additive material, when deionized water was used in leaching experiments, the nitrogen and phosphorus leaching quantities were low, and the leaching speed was fast; the leaching quantities decreased in stormwater runoff leaching experiments, and the leaching speed of nitrogen slowed down. Under the typical stormwater runoff condition with the nutrient mass concentration of 2 mg/L, corn cob adsorbed NH_4^+ of 25 mg/kg and PO_4^{3-} of 79 mg/kg, demonstrating its better effect on nutrient adsorption than other additive materials. In conclusion, it is feasible for corn cob to be used as a filler soil additive material in bioretention facilities, which can reduce the nutrients leaching risk from filler soil and improve the effect of bioretention facilities on the removal of pollutants from stormwater runoff.

Key words: corn cob; bioretention facilities; stormwater treatment; additive material modification; nutrients leaching; adsorption properties

近年来,随着城镇化建设的推进和极端天气增多,城市在应对强降雨时,出现自然调蓄空间不足、雨水下渗受阻的困境,进而导致城市内涝^[1]。同

时,城市降雨径流加速了各种污染物(包括重金属、营养素、有机物和悬浮固体等)向水生态系统的释放^[2]。为了提高城市持水能力和降低径流污染,多

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX21_0490)

作者简介:孟依柯(1995—),女,博士研究生,主要从事海绵城市及生物滞留研究。E-mail:mengyike@outlook.com

通信作者:王媛(1969—),女,教授,博士,主要从事渗流研究。E-mail:wangyuan@hhu.edu.cn

种雨水处理技术被逐步开发并投入使用^[3]。其中,生物滞留设施是进行城市雨水资源管理与利用的代表性生态设施^[4],通过吸纳降雨径流,使其下渗进入过滤层填料土,实现削减径流和减少污染物负荷的雨水管理目标^[5]。

生物滞留设施的填料土添加剂在雨水处理中发挥着减缓洪峰和控制污染物的关键作用^[6]。传统的填料土添加剂一般为生物废弃物材料,如木屑、椰糠、泥炭等,其掺入后系统对重金属、油脂和悬浮颗粒的吸附效果明显提高^[7]。但生物废弃物添加剂存在营养元素淋出量大的突出问题,会引发降雨径流的二次污染^[8]。有学者提出使用陶粒、火山石和沸石等矿物材料作为添加剂,研究证实,其可提高降雨径流下渗速度且本身氮磷含量较低^[9],但矿物材料添加后生物滞留设施的吸附效果和持水能力提高不明显。生物炭材料是新兴的填料土添加剂,在土体养分固持、污染物吸附、水力性能方面改良效果突出,但有较大的磷素淋出风险^[10]。故需要进一步探索寻找高效、清洁、环保的填料土添加剂。

玉米芯是玉米脱粒干燥后研磨所得的农副产品。玉米芯成本低廉、原材料充足、可降解、可再生,是一种潜在的生物废弃物资源^[11]。玉米芯中含有纤维素、半纤维素和木质素,可提供大量羟基、羧基、氨基等活性基团,有助于在废水处理中与目标污染物发生离子交换、表面络合、氧化还原等化学吸附反应^[12]。玉米芯具有较大的比表面积和发达的孔隙结构,使吸附作用的接触面积和作用概率大大增加^[13]。许多研究还证实,玉米芯可作为重金属离子的吸附剂^[14]。玉米芯具备施用于生物滞留设施中的潜力,但现阶段将玉米芯作为生物滞留设施过滤层填料土添加剂的研究较少,需要进一步探究其作为添加剂的可行性。本文针对玉米芯的基本物化性质、淋出特性和吸附特性开展探索,评估其作为生物滞留系统填料土添加剂的可行性。

1 材料与方法

研究选用的玉米芯由金柳树园林工程服务有限公司提供,由玉米脱粒后的玉米轴干燥研磨所得,未经脱糖或酸碱改性处理。另选用柳木屑、陶粒、稻壳生物炭3种填料土添加剂进行对比研究,以评估玉米芯作为填料土添加剂的可行性。

1.1 理化性质测试

玉米芯与其他填料土添加剂的理化性质测试包括:①运用环刀法测得天然堆积密度 ρ ;②使用ZK-270型真空饱和器与烘箱测得饱和含水率 w_{sat} ;③运用比重瓶法测得材料比重 G_s ,与 w_{sat} 换算得到

孔隙比 e ;④使用ASAP2020物理吸附仪(美国, Micromeritics)测得比表面积(specific surface area, SSA);⑤使用筛分法测得粒径 D ;⑥在添加剂与去离子水质量比为1:50的混合液中测定其pH值;⑦采用乙酸铵交换法测定阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC);⑧使用EA4000元素分析仪(德国, Jena)测得添加剂的总氮与总磷质量分数。

此外,为探索玉米芯的微观结构和官能团,使用JSM7200F热场发射扫描电子显微镜(日本, Jeol)搭载UltraDry EDS探测器(美国, Thermo Scientific)进行扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)和能谱(energy dispersive spectrum, EDS)分析;使用Nicolet iS5傅立叶变换红外光谱仪(美国, Thermo Scientific)进行玉米芯红外光谱测定。

1.2 摇床淋出试验

填料土添加剂在降雨径流中营养元素淋出是现阶段生物滞留系统净化效果不稳定的主因^[15],低营养元素淋出量和快速淋出特性是评估填料土添加剂施用性的先决条件。为此,本文对玉米芯与其他填料土添加剂分别进行摇床淋洗实验,分析其营养元素释放特性。

取5g低温烘干的填料土添加剂,加入装有100 mL淋洗液(去离子水或人造降雨径流)的锥形瓶中,在温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下,以150 r/min的频率振荡24 h。人造降雨径流用120 mg/L的 CaCl_2 与3 mg/L的 Na_2HPO_4 的混合溶液代替,未考虑磷素及其他污染物的影响。使用CR21 III高速冷冻离心机(日本, Hitachi)在5 000 r/min的频率下运行20 min,取上清液测电导率。再次加入100 mL去离子水或人造降雨径流,重复上述步骤,共8次。此时,各材料上清液电导率基本无变化,视为材料已洗净。将用去离子水洗净的材料低温 60°C 烘干备用。

每种填料土添加剂重复试验2次。对取出的上清液使用 San^{++} 流动注射仪测量(荷兰, Skalar)液体中硝酸盐(NO_3^-)、铵盐(NH_4^+)、总氮(TN)、磷酸盐(PO_4^{3-})、总磷(TP)质量浓度。

1.3 等温吸附试验

填料土添加剂需要对降雨径流中的营养元素有一定的吸附作用,以提高生物滞留设施对入流污染物的去除效果。为评估玉米芯对营养元素的吸附水平,选用 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 作为目标污染物,进行等温吸附试验。分别将100 mg/L的 NH_4Cl 和 Na_2HPO_4 标准溶液用去离子水分别稀释到0 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、7 mg/L、10 mg/L。取0.2 g摇床淋洗烘干后的添加剂放入50 mL锥形瓶中,分别加入10 mL上述浓度的溶液,在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温条

件下以转速为 150 r/min 振荡 24 h。用上述同样方法进行分离与检测,每组试验重复做 2 组。

1.4 吸附数据拟合

使用 Freundlich 和 Langmuir 模型对等温吸附试验的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 平衡吸附量进行数据拟合,以探究添加剂对营养素的吸附方式和效果。 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 在 24 h 的平衡吸附量 q_e 可通过下式计算:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{W} \tag{1}$$

式中: ρ_0 、 ρ_e 分别为吸附试验前、后溶液中 NH_4^+ 或 PO_4^{3-} 的质量浓度,mg/L; V 为溶液体积, L; W 为添加剂质量,kg。

利用 Freundlich 模型对等温吸附结果进行拟合^[16]:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \tag{2}$$

式中: K_F 为 Freundlich 模型容量-亲和性参数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{kg}$; n 为 Freundlich 特征常数。

利用 Langmuir 模型对等温吸附结果进行拟合^[16]:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \tag{3}$$

式中: $q_{\max}$ 为最大吸附量,mg/kg; K_L 为 Langmuir 模型亲和性参数, L/mg。

用无量纲系数 R_L 判定吸附发生的可能性, R_L 表达式为

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0} \tag{4}$$

当 $0 < R_L < 1$ 时,吸附容易发生;当 $R_L > 1$ 时,吸附不易发生;当 $R_L = 0$ 时,吸附过程可逆;当 $R_L = 1$ 时为线性吸附。

2 结果与分析

2.1 填料土添加剂理化性质

玉米芯及其他填料土添加剂的理化性质参数如

表 1 不同填料土添加剂理化性质

Table 1 Physicochemical properties of different additive materials in filler soil

添加剂	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$w_{\text{sat}}/\%$	G_s	e	SSA/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D/mm	pH 值	CEC/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总氮质量 分数/%	总磷质量 分数/%
玉米芯	0.388	126.43	0.892	1.13	15.33	2~3	6.02	6.6	0.91	0.09
柳木屑	0.200	304.08	1.598	4.86	106.57	4~5	7.13	4.8	3.51	0.05
陶粒	0.558	54.48	1.057	0.58	4.56	3~5	7.63	3.6	0.11	0.02
稻壳生物炭	0.157	568.31	1.042	5.92	19.31	1~2	9.01	3.6	0.58	0.32

表 2 玉米芯淋洗前后元素质量分数能谱测量结果

单位: %

Table 2 EDS results of element mass fraction of corn cob before and after leaching experiments

unit: %

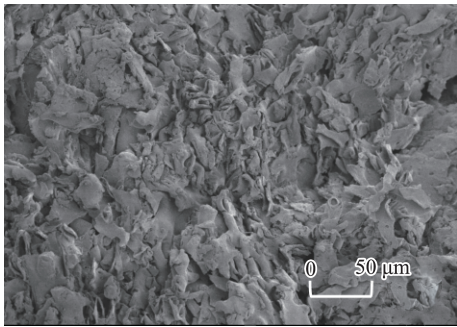
状态	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca
淋洗前	63.53 ± 0.43	31.82 ± 0.55	2.22 ± 0.06	0.52 ± 0.08	1.05 ± 0.05	0.59 ± 0.06	0.28 ± 0.06
淋洗后	61.60 ± 0.36	35.59 ± 0.44	2.81 ± 0.04				

表 1 所示。从物理性质上,玉米芯轻质、多孔,其堆积密度低于矿物材料陶粒,比重低于 1,掺入填料土后可以降低土体容重,缓解生物滞留设施固结淤积的问题^[17]。玉米芯饱和含水率为 126.43%,在饱和状态下可以吸附几近自身重量 1 倍的水分。填料土添加剂的孔隙比和比表面积表征了材料孔隙空间和吸附潜力的大小,一定程度上影响其吸附效果。玉米芯的孔隙比和比表面积均大于陶粒,但低于柳木屑和稻壳生物炭。

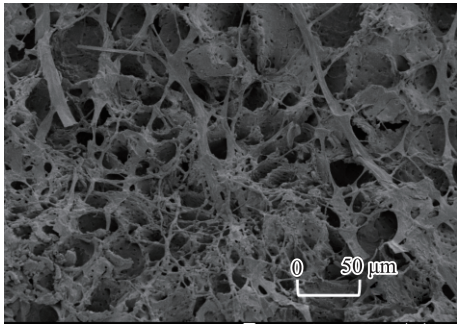
在化学性质上,玉米芯呈酸性,阳离子交换量最大。作为吸附材料,阳离子交换量一定程度上表征了其离子交换能力,对评估材料吸附 NH_4^+ 、重金属等阳离子的能力具有参考意义,其值越高吸附能力会随之有一定程度的增长^[18];作为填料土添加剂,阳离子交换量是评价土壤保肥能力的指标,也是改良土壤和合理施肥的重要依据^[19]。玉米芯氮磷含量低,可避免施用后营养素淋出量大的问题。

淋洗前后玉米芯扫描电镜图像和能谱测量结果分别如图 1 和表 2 所示。淋洗前,玉米芯表面褶皱丰富,整体上表现为不规则的片状,凹凸起伏不平,为离子吸附和水分附着提供了空间。其表面元素主要为碳、氧及镁、铝等部分金属元素,但未发现重金属元素痕迹。经过淋洗后,玉米芯呈纤维网状结构,内部喉道、孔隙增多,淋洗液溶解了玉米芯的部分纤维素,使得表面的孔洞加深,部分金属元素被冲刷淋出,但仍有镁元素附着。材料携带的二、三价金属离子如镁、铝、钙、铁等,有助于提高其对磷酸盐的吸附作用。

玉米芯的红外光谱结果如图 2 所示,玉米芯在波数 $3\,325\text{ cm}^{-1}$ 处出现一宽吸收峰,为—OH 的伸缩振动峰,说明玉米芯表面含有大量的羟基; $2\,897\text{ cm}^{-1}$ 处出现— CH_3 的伸缩振动峰; $1\,603\text{ cm}^{-1}$ 处出现羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; $1\,515\sim 1\,371\text{ cm}^{-1}$ 处为—OH 的弯曲振动峰; $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处出现一强吸



(a) 淋洗前



(b) 淋洗后

图1 玉米芯淋洗前后的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of corn cob before and after leaching experiments

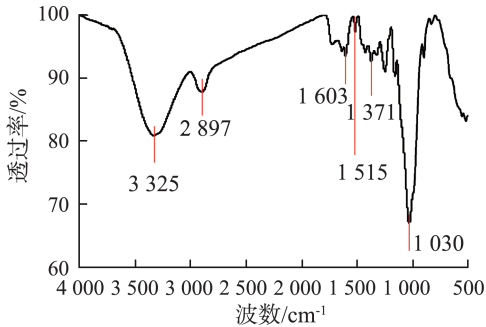


图2 玉米芯红外光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared spectra of corn cob

收峰,为C—O—C的伸缩振动峰,说明玉米芯携带大量含氧基团,为玉米芯在离子交换、表面络合等方面提供了反应条件。

2.2 氮素淋出特性

填料土添加剂在降雨径流中营养素的淋出是限制其施用的主要因素,用摇床淋出试验可测定添加剂中营养素的^{最大淋出量}和^{淋出速度},以评估其施用的可行性。玉米芯及其他填料添加剂的氮素淋出情况如表3及图3所示。在氮素(NO_3^- 、 NH_4^+ 和TN)淋出上,玉米芯的淋出量少,与矿物材料陶粒和稻壳生物炭的淋出量接近,低于柳木屑的淋出量。玉米芯在经过去离子水或人造降雨径流的8次淋洗过程中,释放了少量的氮素, NO_3^- 的总淋出量为 $0.200 \sim 0.499 \mu\text{mol/g}$, NH_4^+ 为 $0.359 \sim 0.407 \mu\text{mol/g}$,TN为 $4.156 \sim 5.229 \mu\text{mol/g}$ 。这些淋出量分别占总氮含量的 $0.03\% \sim 0.07\%$ 、 $0.05\% \sim 0.06\%$ 和 $0.64\% \sim 0.80\%$ 。

在去离子水的首次淋洗过程中,玉米芯释放了 $0.129 \mu\text{mol/g}$ 的 NO_3^- 和 $0.180 \mu\text{mol/g}$ 的 NH_4^+ ,分别占首次淋出TN($2.429 \mu\text{mol/g}$)的 5.31% 和 7.41% ,其余TN中 87.28% 的氮素大部分为有机氮的淋出,其首次淋出液呈浅淡黄色。在8次去离子水淋洗过程中,玉米芯累计释放了 $0.200 \mu\text{mol/g}$ 的 NO_3^- 、 $0.407 \mu\text{mol/g}$ 的 NH_4^+ 和 $5.229 \mu\text{mol/g}$ 的TN,其释放量远低于柳木屑。在人造降雨径流的淋洗过程中,玉米芯的 NO_3^- 总淋出量和首轮淋出量分别增加了 149.50% 和 10.85% , NH_4^+ 和TN的总淋出量分别降低了 11.79% 和 20.52% ,首轮淋出量分别降低了 22.78% 和 41.78% 。去离子水淋洗比人造降雨径流淋洗更易造成玉米芯 NH_4^+ 和TN的流失。

玉米芯的氮素淋出速度快,其氮素的淋出主要发生在首轮淋洗过程中,首轮去离子水淋洗所释放的 NO_3^- 、 NH_4^+ 、TN分别占8次淋洗累计释放的 64.500% 、 44.226% 、 46.452% 。但人造降雨径流延缓了玉米芯的氮素淋出速度,主要是由于潜在淋出离子与人造降雨径流携带的离子形成了竞争。柳木屑在8次淋洗作用下共淋出 $8.829 \sim 11.257 \mu\text{mol/g}$ 的TN,与其他填料土添加剂相比,淋出量较高,是其

表3 不同填料土添加剂淋洗过程氮素淋出量占比

Table 3 Proportions of nitrogen leaching quantities of different additive materials in filler soil during leaching process

淋洗液	添加剂	首轮淋洗淋出量与总淋出量之比/%			淋出量在总氮含量中的占比/%		
		NO_3^-	NH_4^+	TN	NO_3^-	NH_4^+	TN
去离子水	玉米芯	64.500	44.226	46.452	0.03	0.05	0.80
	柳木屑	26.580	39.248	31.722	0.02	0.11	0.45
	陶粒	41.520	51.220	15.221	0.22	0.05	0.84
	稻壳生物炭	89.668	28.571	68.946	0.07	0.04	0.60
降雨径流	玉米芯	28.657	38.719	34.023	0.07	0.06	0.64
	柳木屑	80.557	36.398	36.403	0.06	0.11	0.35
	陶粒	13.030	47.967	20.627	0.42	0.16	1.05
	稻壳生物炭	38.770	24.286	35.640	0.17	0.05	0.30

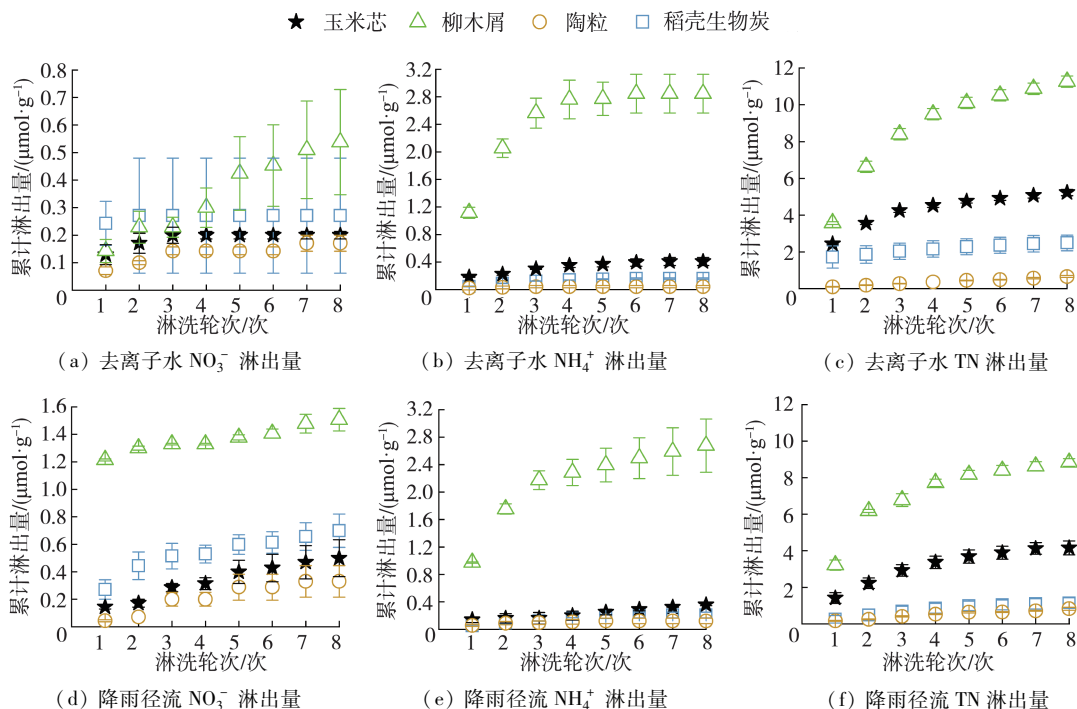


图3 不同填料土添加剂的氮素淋出情况

Fig.3 Cumulative nitrogen leaching quantities of different additive materials in filler soil

主要缺陷;陶粒和稻壳生物炭的 TN 淋出量低,分别为 $0.100 \sim 0.171 \mu\text{mol/g}$ 和 $0.443 \sim 1.714 \mu\text{mol/g}$,淋出速度与玉米芯接近。

总的来说,玉米芯自身氮素含量低,在去离子水或人造降雨径流淋洗过程中淋出量低、淋出速度快。从氮素淋出的角度,玉米芯具备作为生物滞留设施填料土添加剂的潜力。

2.3 磷素淋出特性

生物滞留设施磷素随降雨径流的淋出会造成面源污染,进一步导致水体富营养化,故填料土添加剂的选择也要考虑其磷素的淋出特性。玉米芯及其他填料土添加剂的磷素淋出情况如图4所示。在人造降雨径流淋洗过程中,淋洗液含有 3 mg/L 的 Na_2HPO_4 ,故在计算磷素淋出量时需减去淋洗液的磷

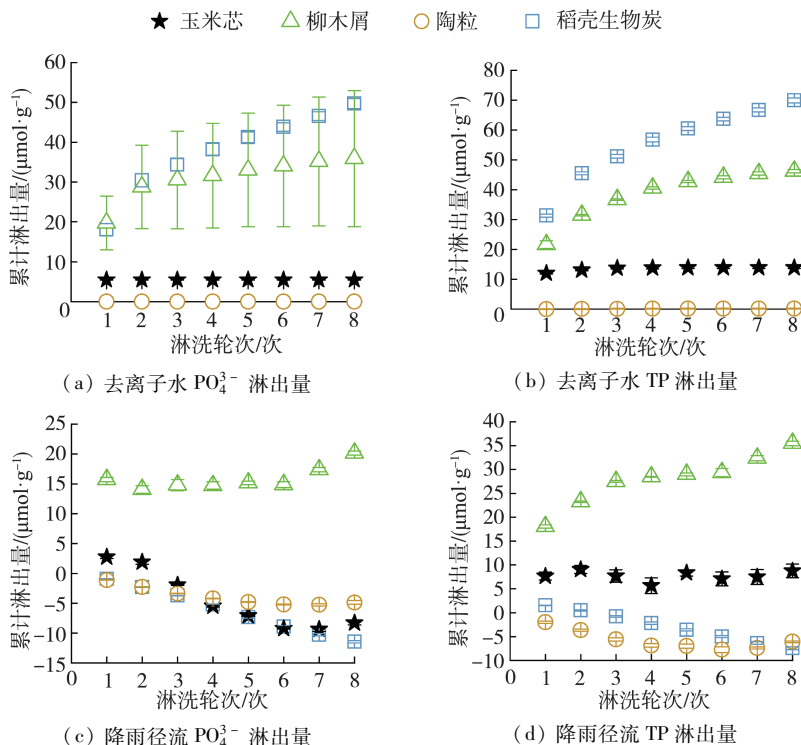


图4 不同填料土添加剂的磷素淋出情况

Fig.4 Cumulative phosphorous leaching quantities of different additive materials in filler soil

含量,因此图中部分结果为负值。

玉米芯在去离子水的淋洗作用下,磷素的淋出量低,淋出速度快。玉米芯在首轮去离子水的淋洗中 PO_4^{3-} 和 TP 的淋出量分别为 $5.439 \mu\text{mol/g}$ 和 $12.052 \mu\text{mol/g}$, 分别占总淋出量的 100% 和 86.64%, 附着在玉米芯的磷素极易被洗去。柳木屑和稻壳生物炭的 PO_4^{3-} 总淋出量分别为玉米芯的 6.60 倍和 9.14 倍, TP 总淋出量分别为玉米芯的 3.32 倍和 5.03 倍, 且在后续的淋洗轮次中持续有 PO_4^{3-} 和 TP 的淋出, 陶粒未检出 PO_4^{3-} 淋出。

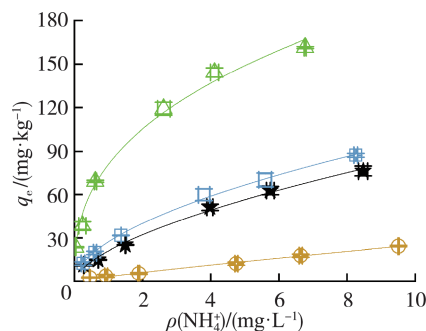
当人造降雨径流含有 3 mg/L 的 Na_2HPO_4 时, 玉米芯在首轮降雨径流淋洗中 PO_4^{3-} 的淋出量为 $2.723 \mu\text{mol/g}$, 低于在去离子水中的首轮淋出量; 在第 2 轮淋洗中, 淋出液中 PO_4^{3-} 的质量浓度低于 3 mg/L , 即此时玉米芯对人造降雨径流中 PO_4^{3-} 的吸附大于其自身淋出; 随着淋洗次数的增加, 玉米芯对 PO_4^{3-} 的吸附能力保持在稳定范围, 在第 7、8 轮的淋洗过程中, 对淋洗液中的 PO_4^{3-} 表现出吸附饱和。玉米芯在人造降雨径流首轮淋洗中 TP 淋出量为 $7.658 \mu\text{mol/g}$, 占总淋出量的 87.34%, 在第 2 轮淋洗中, TP 累计淋出量达到峰值。柳木屑在人造降雨径流淋洗中 PO_4^{3-} 和 TP 的淋出量低于在去离子水中淋洗中的淋出量, 但远高于其他材料, 这也是传统生物滞留池去除磷素效果不稳定的原因; 陶粒和稻壳生物炭对人造降雨径流中的 PO_4^{3-} 有一定的吸附效果, 但陶粒的吸附效果稍弱于玉米芯。

在摇床淋洗试验中, 玉米芯在去离子水中释放了少量的磷素, 其磷素淋出量低于柳木屑和稻壳生物炭, 且释放速度快, 仅在前两轮淋洗中检出; 在人造降雨径流中, 玉米芯 PO_4^{3-} 和 TP 的淋出量降低, 且对 PO_4^{3-} 有一定的吸附作用。

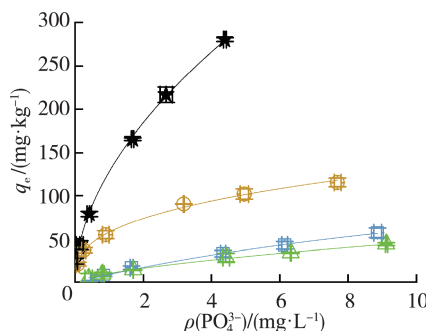
2.4 吸附特性

经去离子水洗净后的玉米芯与其他填料土添加剂在不同浓度下对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的吸附试验结果如图 5 所示。玉米芯对 NH_4^+ 吸附能力低于柳木屑, 与稻壳生物炭接近, 强于陶粒, 玉米芯对 NH_4^+ 平衡吸附量比陶粒高 212.70% ~ 349.11%。在 NH_4^+ 质量浓度为 2 mg/L 的典型降雨径流条件下^[20], 玉米芯对 NH_4^+ 的平衡吸附量为 25 mg/kg 。填料土添加剂对降雨径流中 NH_4^+ 的吸附主要是通过材料表面含氧官能团产生静电吸引或者依靠离子交换实现的, 材料的吸附能力与其阳离子交换量和比表面积正相关^[21]。柳木屑的比表面积远大于其他材料, 且阳离子交换量大, 故其对 NH_4^+ 的吸附效果最好。稻壳生物炭的比表面积和阳离子交换量与玉米芯接近, 故

★ 玉米芯 △ 柳木屑 ○ 陶粒 □ 稻壳生物炭



(a) 添加剂对 NH_4^+ 的等温吸附线



(b) 添加剂对 PO_4^{3-} 的等温吸附线

图 5 不同填料土添加剂对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的等温吸附线

Fig. 5 Isotherms of NH_4^+ and PO_4^{3-} adsorption by different additive materials in filler soil

两者对 NH_4^+ 的吸附效果接近。玉米芯表面携带大量含氧基团(图 2), 如 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等, 基团中的 O 与 NH_4^+ 中的 H 静电吸引, 进而形成稳定的氢键; 陶粒为矿物类材料, 主要成分为 SiO_2 , 携带含氧官能团较少, 且比表面积和阳离子交换量较小, 故玉米芯对 NH_4^+ 的吸附效果较之更优。

玉米芯对不同浓度下的 PO_4^{3-} 具有突出的吸附优势, 其平衡吸附量是陶粒的 1.16 ~ 2.43 倍, 是稻壳生物炭的 4.65 ~ 16.33 倍, 是柳木屑的 4.53 ~ 6.38 倍。在 PO_4^{3-} 质量浓度为 2 mg/L 的典型降雨径流条件下^[20], 玉米芯可吸附 79 mg/kg 的 PO_4^{3-} , 比陶粒高 43.64%, 比稻壳生物炭高 364.71%, 比柳木屑高 444.83%。对于降雨径流中 PO_4^{3-} 的处理, 化学沉降和吸附是常用的处理方法, 吸附剂中的二价或三价金属离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等) 可与 PO_4^{3-} 结合形成磷酸镁晶体 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、羟基磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 和其他稳定化合物^[22]。由表 2 可知, 玉米芯表面带有丰富的金属元素 (Mg 、 Ca 、 Al), 为 PO_4^{3-} 吸附提供了物质基础。

使用 Freundlich 和 Langmuir 模型分别对填料土添加剂对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的吸附进行拟合分析, 拟合结果如表 4 所示。确定性系数 R^2 的结果表明, Freundlich 和 Langmuir 模型都可较好地拟合填料土添加剂对

表4 不同填料土添加剂对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的等温吸附线拟合参数Table 4 Fitting parameters of isotherms of NH_4^+ and PO_4^{3-} adsorption by different additive materials in filler soil

营养盐	添加剂	Freundlich 模型			Langmuir 模型			
		$K_F/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1})$	$1/n$	R^2	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	R_L
NH_4^+	玉米芯	21.149	0.610	0.993	124.634	0.180	0.987	0.357 ~ 0.917
	柳木屑	80.961	0.379	0.989	177.282	1.034	0.962	0.088 ~ 0.659
	陶粒	3.418	0.868	0.992	147.218	0.021	0.988	0.828 ~ 0.990
	稻壳生物炭	27.351	0.553	0.997	122.272	0.266	0.985	0.273 ~ 0.882
PO_4^{3-}	玉米芯	127.600	0.531	0.995	400.301	0.476	0.969	0.028 ~ 0.366
	柳木屑	10.430	0.651	0.998	76.848	0.137	0.990	0.629 ~ 0.971
	陶粒	57.881	0.350	0.995	120.193	1.218	0.947	0.076 ~ 0.622
	稻壳生物炭	9.853	0.810	0.989	164.823	0.059	0.992	0.422 ~ 0.936

NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的吸附,但对于玉米芯,Freundlich 拟合的 R^2 较 Langmuir 略高。对于所有的填料土添加剂,Freundlich 模型的参数 $1/n$ 均小于 1,为非线性吸附,由于有限的阳离子交换量,随着营养素浓度的升高,4 种材料对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的吸附将逐渐达到饱和。Langmuir 模型系数 R_L 在 0 ~ 1 范围内,证明这 4 种材料对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的吸附均易发生。

3 结 论

a. 玉米芯轻质、多孔,掺入后可降低填料土容重,且比表面积和阳离子交换量较大,氮磷含量较低。玉米芯表面褶皱丰富,淋洗后呈纤维网状结构,表面富含 Mg、Al 等金属元素,携带大量含氧官能团。

b. 玉米芯在去离子水的 8 轮淋洗中,累计淋出了 0.200 $\mu\text{mol/g}$ 的 NO_3^- 、0.359 $\mu\text{mol/g}$ 的 NH_4^+ 、4.156 $\mu\text{mol/g}$ 的 TN、5.439 $\mu\text{mol/g}$ 的 PO_4^{3-} 和 13.910 $\mu\text{mol/g}$ 的 TP,淋出量低,淋出速度快。在人造降雨径流中,淋出量降低、淋出速度减缓。

c. 淋洗后的玉米芯对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 有较好的吸附效果,在营养素质量浓度 2 mg/L 的典型降雨径流中,可吸附 25 mg/kg 的 NH_4^+ 和 79 mg/kg 的 PO_4^{3-} 。具备在生物滞留设施中施用的可行性,可降低营养素淋出风险,提高系统污染物去除能力。

参考文献:

- [1] MCDONALD R I, WEBER K, PADOWSKI J, et al. Water on an urban planet: urbanization and the reach of urban water infrastructure [J]. Global Environmental Change, 2014, 27: 96-105.
- [2] ESHTAWI T, EVERS M, TISCHBEIN B. Quantifying the impact of urban area expansion on groundwater recharge and surface runoff [J]. Hydrological Sciences Journal, 2016, 61(5): 826-843.
- [3] LIU Y, ENGEL B A, FLANAGAN D C, et al. A review on effectiveness of best management practices in improving

hydrology and water quality: needs and opportunities [J]. Science of the Total Environment, 2017, 601-602: 580-593.

- [4] 李家科, 张兆鑫, 蒋春博, 等. 海绵城市生物滞留设施关键技术研究进展 [J]. 水资源保护, 2020, 36(1): 1-8, 17. (LI Jiak, ZHANG Zhaoxin, JIANG Chunbo, et al. Research progress on key technologies of bioretention facilities for sponge city construction [J]. Water Resources Protection, 2020, 36(1): 1-8, 17. (in Chinese))
- [5] VIJAYARAGHAVAN K, BISWAL B K, ADAM M G, et al. Bioretention systems for stormwater management: recent advances and future prospects [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 292: 112766.
- [6] GOH H W, LEM K S, AZIZAN N A, et al. A review of bioretention components and nutrient removal under different climates: future directions for tropics [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(15): 14904-14919.
- [7] SKOROBOGATOV A, HE J, CHU A, et al. The impact of media, plants and their interactions on bioretention performance: a review [J]. Science of the Total Environment, 2020, 715: 136918.
- [8] TIRPAK R A, AFROOZ A R M N, WINSTON R J, et al. Conventional and amended bioretention soil media for targeted pollutant treatment: a critical review to guide the state of the practice [J]. Water Research, 2021, 189: 116648.
- [9] JIANG Chunbo, LI Jiak, LI Huaian, et al. An improved approach to design bioretention system media [J]. Ecological Engineering, 2019, 136: 125-133.
- [10] TIAN J, MILLER V, CHIU P C, et al. Nutrient release and ammonium sorption by poultry litter and wood biochars in stormwater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2016, 553: 596-606.
- [11] MANZOOR Q, SAJID A, HUSSAIN T, et al. Efficiency of immobilized *Zea mays* biomass for the adsorption of chromium from simulated media and tannery wastewater [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(1): 75-86.

- [12] YOUNES A A, ABDULHADY Y A M, SHAHAT N S, et al. Removal of cadmium ions from wastewaters using corn cobs supporting nano-zero valent iron [J]. Separation Science and Technology, 2021, 56(1): 1-13.
- [13] NADA A A M A A, MAHDY A A, EL-GENDY A A. Spectroscopy and chemical studies of cation exchangers prepared from corn cobs [J]. BioResources, 2009, 4(3): 1017-1031.
- [14] TAN Guangqun, YUAN Hongyan, LIU Yong, et al. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/2/3): 740-745.
- [15] LIU J, DAVIS A P. Phosphorus speciation and treatment using enhanced phosphorus removal bioretention [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(1): 607-614.
- [16] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 2-10.
- [17] TEDOLDI D, CHEBBO G, PIERLOT D, et al. Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of sustainable urban drainage systems: a literature review [J]. Science of the Total Environment, 2016, 569-570: 904-926.
- [18] LI S, BARRETO V, LI R, et al. Nitrogen retention of biochar derived from different feedstocks at variable pyrolysis temperatures [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 133: 136-146.
- [19] SHARMA A, WEINDORF D C, WANG D, et al. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. cation exchange capacity (CEC) [J]. Geoderma, 2015, 239-240: 130-134.
- [20] HSIEH C H, DAVIS A P. Evaluation and optimization of bioretention media for treatment of urban storm water runoff [J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131(11): 1521-1531.
- [21] 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 等. 浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制 [J]. 环境科学, 2021, 42(1): 274-282. (CHEN Youyuan, LI Peiqiang, LI Xianchi, et al. Effect of enteromorpha prolifera biochar on the adsorption characteristics and adsorption mechanisms of ammonia nitrogen in rainfall runoff [J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 274-282. (in Chinese))
- [22] DE BASHAN L E, BASHAN Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003) [J]. Water Research, 2004, 38(19): 4222-4246.

(收稿日期: 2021-09-01 编辑: 施业)

(上接第 95 页)

- [15] 杜望, 王衍学. 基于协整和向量误差修正的轴承剩余寿命预测 [J]. 电子测量与仪器学报, 2020, 34(9): 32-39. (DU Wang, WANG Yanxue. RUL prediction method for rolling bearing based on cointegration system and vector error correction [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2020, 34(9): 32-39. (in Chinese))
- [16] 张金萍, 李红宾, 肖宏林, 等. 基于误差修正模型的黄河源区年径流预测 [J]. 人民黄河, 2020, 7: 5-8. (ZHANG Jinping, LI Hongbin, XIAO Honglin, et al. Annual runoff prediction in the source area of the Yellow River based on error correction model [J]. Yellow River, 2020, 7: 5-8. (in Chinese))
- [17] 张金萍, 原文林, 郭兵托. 基于协整分析的河川径流预测 [J]. 水电能源科学, 2013, 31(5): 18-20. (ZHANG Jinping, YUAN Wenlin, GUO Bingtuo. Study on prediction of stream flow based on cointegration theory [J]. Water Resources and Power, 2013, 31(5): 18-20. (in Chinese))
- [18] 姚成, 李致家, 张珂, 等. 基于栅格型新安江模型的中小河流精细化洪水预报 [J]. 河海大学学报(自然科学版), 2021, 49(1): 19-25. (YAO Cheng, LI Zhijia, ZHANG Ke, et al. Fine scale flood forecasting for small and medium sized rivers based on grid Xin'anjiang model [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2021, 49(1): 19-25. (in Chinese))
- [19] 张珂, 张企诺, 陈新宇, 等. 栅格新安江-地表地下双人工调蓄分布式水文模型 [J]. 水资源保护, 2021, 37(5): 94-101. (ZHANG Ke, ZHANG QINUO, CHEN XINYU, et al. Gridded Xin'anjiang-dual anthropogenic aboveground and underground regulation distributed hydrological model [J]. Water Resources Protection, 2021, 37(5): 94-101. (in Chinese))
- [20] 包为民, 王从良. 垂向混合产流模型及应用 [J]. 水文, 1997, 17(3): 19-22. (BAO Weimin, WANG Congliang. Vertically-mixed runoff model and its application [J]. Journal of China Hydrology, 1997, 17(3): 19-22. (in Chinese))
- [21] 瞿思敏, 包为民, 张明, 等. 新安江模型与垂向混合产流模型的比较 [J]. 河海大学学报(自然科学版), 2003, 31(4): 374-377. (QU Simin, BAO Weimin, ZHANG Ming, et al. Comparison of Xin'anjiang model with vertically-mixed runoff model [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2003, 31(4): 374-377. (in Chinese))

(收稿日期: 2021-10-08 编辑: 施业)