

陈浩宇, 段友丽. 不同生物炭对水中氨氮的吸附特性及影响因素对比[J]. 净水技术, 2022, 41(6): 71-78, 95.

CHEN H Y, DUAN Y L. Contrast of adsorption property and influencing factors of different biochar for ammonia nitrogen removal in water [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(6): 71-78, 95.



扫我试试?

不同生物炭对水中氨氮的吸附特性及影响因素对比

陈浩宇¹, 段友丽^{2,*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海道基炭素有限公司, 上海 201400)

摘要 含氨氮废水作为一种难处理的废水, 如何对其进行有效处理一直是国内外环境领域的研究热点。生物炭是具有较高潜力的吸附剂, 为探究不同生物炭对废水中氨氮的吸附效果, 文中以稻壳、水稻秸秆和竹子为生物炭源, 通过间歇吸附试验和动力学试验探究了初始氨氮浓度、生物炭投加量、吸附时间和溶液 pH 等因素对生物炭吸附氨氮的影响。结果表明, 水稻秸秆和竹子生物炭均具有较大的比表面积和较多的吸附点位; 根据扫描电镜 (SEM) 图像, 竹子生物炭具有更多的晶体结构, 拥有多个孔隙和微孔; 当初始氨氮质量浓度为 100~1 000 mg/L, 3 种生物炭对氨氮的去除率为 61.99%~93.57%; 随着生物炭投加量的增加, 氨氮去除率也增加; 去除氨氮的最适 pH 值为 6~8。总之, 3 种生物炭均具有吸附水中氨氮的潜力, 吸附能力顺序为竹子生物炭>水稻秸秆生物炭>稻壳生物炭。

关键词 生物炭 氨氮 吸附等温线 吸附动力学 影响因素

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)06-0071-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.06.010

Contrast of Adsorption Property and Influencing Factors of Different Biochar for Ammonia Nitrogen Removal in Water

CHEN Haoyu¹, DUAN Youli^{2,*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Daoji Carbon Co., Ltd., Shanghai 201400, China)

Abstract Ammonia nitrogen-containing wastewater is a kind of difficult-to-treat wastewater. How to effectively treat it has always been a research hotspot in the environmental field at home and abroad. Biochar is an adsorbent with high potential. In order to explore the adsorption effect of different biochars on ammonia nitrogen in wastewater, rice husk, rice straw and bamboo were used as biochar sources. The effects of initial ammonia nitrogen concentration, biochar dosage, adsorption time and solution pH on the adsorption of ammonia nitrogen by biochar were investigated by batch adsorption test and kinetic test. Results showed that both rice straw and bamboo biochar had larger specific surface area and more adsorption sites. According to scanning electron microscope (SEM) images, bamboo biochar has more crystalline structure with multiple pores and micropores. When the initial ammonia nitrogen mass concentration was 100~1 000 mg/L, the removal rates of ammonia nitrogen by the three biochars were 61.99%~93.57%. With the increase of biochar dosage, the ammonia nitrogen removal rate also increased. The optimum pH for removing ammonia nitrogen was 6~8. In conclusion, the three biochars have the potential to adsorb ammonia nitrogen in water, and the order of adsorption capacity is bamboo biochar>rice straw biochar>rice husk biochar.

Keywords biochar ammonia nitrogen adsorption isotherm adsorption kinetics influencing factor

[收稿日期] 2021-09-13

[作者简介] 陈浩宇(1996—), 女, 硕士, 研究方向为水污染治理、生物炭吸附等, E-mail: 857140746@qq.com。

[通信作者] 段友丽(1983—), 女, E-mail: duanyouli@126.com。

过量氨氮的存在会对自然生态系统产生不利影响^[1-2]。市政污水、工业废水和雨污混接管路的排放是水环境中氨氮的主要来源之一。氨氮的持续增

加也进一步恶化了水体富营养化,继而引起藻类及其他浮游生物迅速繁殖,水体溶解氧量下降,水质恶化。富营养化不仅会对生态群落产生严重影响,而且会增加水处理的成本^[3-4]。此外,氨氮在水环境中以游离氨(NH_3)和铵离子(NH_4^+)的形式存在,是水体中的主要耗氧污染物,对鱼类及某些水生生物有毒害作用,亟需探寻一种可以高效去除水环境中氨氮的方法,目前,已有多种物理和化学方法被用于去除环境和工业水系统中的氨氮,可分为5类:吸附、化学沉淀、氧化、离子交换、微波辐射。其中,吸附法是一种有效、经济、简便的去除水中氨氮方法,众所周知,水处理中最常用的吸附剂是活性炭。然而,由于存在相关的环境和经济问题,越来越多的研究学者在不断寻找低成本、高效率的生物吸附剂^[5-6]。

生物炭是指废弃生物质在缺氧或厌氧条件下热解产生的一种含碳物质。生物炭原料来源广泛,包括木材、秸秆、果壳等农业废弃物以及垃圾、污泥等工业和城市生活产生的有机废弃物等^[7-8]。作为吸附剂,生物炭可以吸附、去除土壤和水中的重金属、无机物、有机物等污染物^[9-10]。最近研究表明,生物炭作为吸附剂亦具有去除氨氮的能力^[11],然而应用不同原料制备的生物炭材料对氨氮吸附的对比研究还不充分。本文选用稻壳、水稻秸秆和竹子制备的3种生物炭为试验材料,研究了初始氨氮浓度、生物炭投加量、吸附时间和溶液pH对氨氮吸附的影响。通过模型拟合和傅里叶变换红外光谱对吸附机理进行了探讨,为后续将其用于雨污混接管路中氨氮的去除提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 生物炭制备

稻壳、水稻秸秆和竹子分别用粉碎机粉碎,在氮流管式炉中独立焙烧。在600℃下慢速热解,加热速率为5℃/min,停留时间为10h,氮气流量为200 mL/min。然后用乙醇和超纯水清洗3次,接着在80℃的烘箱中烘干,最后研磨至100目左右。完整的制备过程如图1所示。

1.2 生物炭表征

根据《木炭和木炭试验方法》(GB/T 17664—1999)进行了近似分析,以测量水分含量、固定碳、挥发分和灰分含量^[12]。简而言之,在105℃的敞口坩

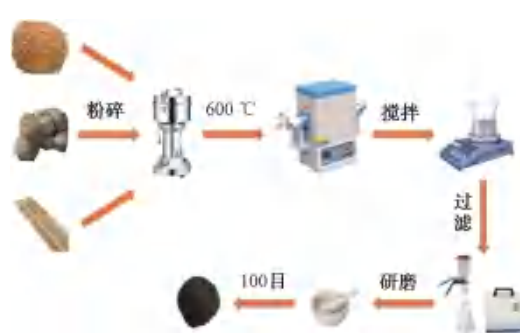


图1 生物炭(稻壳、水稻秸秆和竹子)制备流程

Fig. 1 Preparation Process of Biochar (Rice Husk, Rice Straw and Bamboo)

锅中干燥24h后,以干物质为基础测定样品的水分含量。生物炭样品在开口陶瓷坩埚中700℃燃烧6h后,测定灰分含量。挥发分含量是在有松散陶瓷帽的陶瓷坩埚中于950℃下燃烧10min后的失重量。用总重量减去所测得的水分、灰分和挥发分含量,其差值与原样品炭的质量百分比为固定碳含量。利用X射线能谱仪(美国EDAX Trident)对生物炭样品的C、N、O、S和Si元素组成进行了测定。将1g生物炭用20mL去离子水(Milli-Q pore)稀释制备成生物炭悬浮液。然后将悬浮液(一式三份)在摇床中于90℃下摇动2h使可溶性生物炭组分溶解,之后用pH计(Metler Toledo)测量pH。用比表面积分析(BET)法测定生物炭的比表面积和孔隙率。使用扫描电子显微镜技术研究吸附剂的形态,同时使用强度为4000~400cm⁻¹的傅里叶变换红外技术(FTIR, Spectrum 100, Perkin Elmer)研究生物炭中的表面和结构化学官能团。表1为测量参数的汇总。

1.3 吸附试验

1.3.1 标准氨氮溶液吸附探究

①初始氨氮浓度的影响。配制质量浓度为1000mg/L的氨氮储备液。在20g/L的生物炭投加量下,进行了氨氮质量浓度为100~1000mg/L的间歇吸附试验,试验过程中维持pH值=7。使用恒温振荡器将混合物在室温下以120r/min的速度振荡24h。待试验结束,收集样品并用0.45μm的滤膜过滤2次,采用紫外可见分光光度计(HACH DR6000)测定过滤后溶液中的氨氮浓度。

②生物炭投加量的影响。在氨氮质量浓度为1000mg/L的条件下,向50mL溶液中投加不同用

表 1 生物炭特性
Tab. 1 Characteristics of Biochar

参数	稻壳 生物炭	水稻秸秆 生物炭	竹质 生物炭
单点比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	37.152	70.845	99.558
BET 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	37.586	70.509	102.551
微孔面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	20.916	24.899	34.150
微孔容积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.006	0.010	0.013
pH 值	8.0	9.0	8.5
灰分	20.46%	15.33%	5.87%
挥发分	54.22%	30.67%	8.92%
固定碳质量分数	25.32%	54.00%	80.20%
C 质量分数	20.25%	54.99%	80.27%
N 质量分数	6.85%	13.30%	0
O 质量分数	49.57%	20.59%	17.90%
S 质量分数	0.03%	2.14%	0.03%
Si 质量分数	22.63%	4.21%	0.77%

量的生物炭(0.1~1.5 g)进行间歇试验,探究生物炭投加量对吸附氨氮的影响。

③接触时间的影响。在生物炭投加量为 20 g/L、氨氮初始质量浓度为 1 000 mg/L 的条件下,分别进行 60~1 200 min 的间歇吸附试验。

④溶液 pH 的影响。在氨氮初始质量浓度为 1 000 mg/L、吸附时间为 24 h 下,考察 pH 值(3~9)对生物炭吸附氨氮的影响。用摩尔浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH/KOH 调节溶液 pH,然后向溶液中加入 20 g/L 的生物炭。

经过 3 次的间歇吸附试验,用其平均值表示试验结果。试验用玻璃器皿用质量分数为 5% 的 HNO_3 溶液浸泡 24 h 后,用自来水冲洗 3 次,超纯水冲洗 3 次,烘箱烘干。所有试验溶液均为间歇吸附前新鲜配制,试验室温均保持在 25 ℃,溶液 pH 均用 0.1 mol/L NaOH/KOH 调节。

利用式(1)~式(2)分别计算单位质量吸附剂吸附氨氮的去除率和平衡量。

$$\text{去除率} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W_b} \quad (2)$$

其中: C_o 、 C_e ——溶液中氨氮的初始、平衡质量

浓度,mg/L;

Q_e ——平衡时吸附剂的吸附量,mg/g;

V ——溶液用量,L;

W_b ——生物炭的质量,g。

1.3.2 实际水体吸附试验

分别向 250 mL SY1、SY2 和 SY3 溶液中投加 0.5 g 生物炭,探究不同种类生物炭在实际雨水中的吸附特性。试验过程中维持 pH 值=7,使用恒温振荡器将混合物在室温下以 120 r/min 的速度振荡 30 min。待试验结束时,收集样品并通过 0.45 μm 的滤膜过滤 2 次,测定滤液的氨氮浓度。

本研究所用雨水水样采集时间为 2021 年 4 月,采集地点为上海某建筑旁的雨水排放口处。降雨前 20 min 所取水样为初期雨水(SY1),降雨 20~40 min 所取水样为中期雨水(SY2),降雨 40 min 后所取水样为后期雨水(SY3)。

1.4 吸附数据模拟

(1) 吸附等温线。本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 模型研究了生物炭对氨氮的吸附机理。Langmuir 吸附等温线如式(3)。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

其中: Q_m ——生物炭的最大吸附量,mg/g;

K_L ——Langmuir 吸附平衡常数,L/mg。

Freundlich 模型是一个经验吸附方程。该模型假设吸附过程是非均相的,吸附剂表面的吸附位点也是非均相的。Freundlich 吸附等温线如式(4)。

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (4)$$

其中: K_F ——与吸附量有关的常数,mg/L;

$1/n$ ——吸附强度因子。

(2) 吸附动力学。在生物炭投加量为 20 g/L、氨氮初始质量浓度为 1 000 mg/L 时,分别进行了 60~1 200 min 的间歇吸附试验。试验过程中维持 pH 值=7,使用恒温振荡器将混合物在室温 25 ℃ 下以 120 r/min 的速度振荡。在预定的时间间隔内取出样品,用分光光度法测定残留氨氮浓度,同时用式(1)~式(2)计算去除率和吸附量。

最后,将不同接触时间下的吸附数据拟合到准一级、准二级和内扩散模型中。

准一级、准二级模型如式(5)~式(6)。

$$\log(Q_1 - Q_t) = \log Q_1 + \frac{\lambda_1}{2.0303} t \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{\lambda_2 Q_2^2} + \frac{1}{Q_2} t \quad (6)$$

其中: Q_1 、 Q_2 ——准一级、准二级模型平衡态下氨氮的吸附量计算值,mg/L;

Q_t ——给定 t 时间间隔下的吸附量计算值,mg/L;

t ——时间,min;

λ_1 、 λ_2 ——准一级模型、准二级模型的速率常数,min⁻¹。

内扩散模型如式(7)。

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (7)$$

其中: K_d ——内扩散速率常数,mg/(g·min^{1/2});

C ——反映边界层效应的常数,mg/g;

q_t ——给定时间间隔 t 下的吸附量,mg/g。

q_t 与 $t^{1/2}$ 呈线性关系, K_d 由斜率确定, C 为截距。

采用描述性统计方法获得均值、标准差和标准

误差。采用回归分析拟合吸附等温线和动力学等温线。使用卡方数据拟合函数和调整回归系数验证模型的拟合性。

2 结果与讨论

2.1 生物炭特性

由表1可知,竹子生物炭的比表面积高于稻壳生物炭和水稻秸秆生物炭。竹子生物炭的固定碳含量远高于稻壳生物炭和水稻秸秆生物炭。稻壳生物炭和水稻秸秆生物炭的灰分、挥发分、N含量较高。灰分、挥发分和固定碳的差异可以和3种生物质化学成分的差异联系起来^[13]。竹子含有更多的纤维素和半纤维素,在高温热解过程中,这些组分被还原成碳,因此,竹质生物炭中的固定碳含量更高^[14]。另一方面,稻壳和水稻秸秆含有大量Si和矿物元素,因此,灰分含量高^[15]。3种生物炭的扫描电镜图像(图2)显示竹子生物炭具有更多孔隙结构。相反,稻壳生物炭和水稻秸秆生物炭图像显示出更多的无定形和更少的多孔结构。与竹子相比,稻壳和水稻秸秆的纤维素含量较低,这导致了更多的无定形结构。孔分布在结构中也是随机的,这可能是稻壳和水稻秸秆生物炭具有低比表面积和低孔体积的原因。

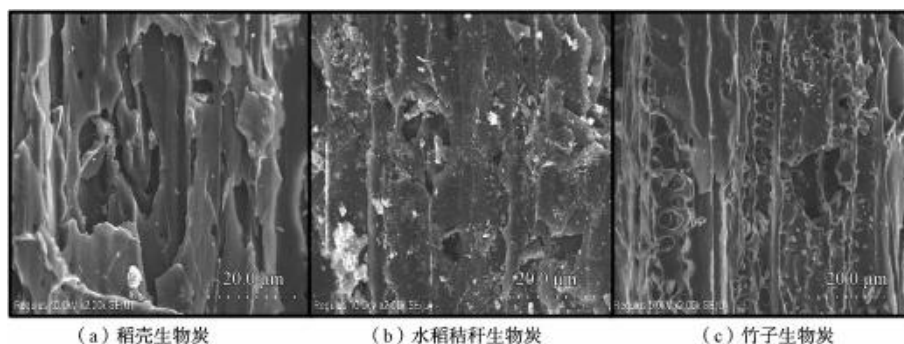


图2 生物炭扫描电镜图

Fig. 2 SEM Image of Biochar

FTIR 红外光谱如图3所示。FTIR 分析表明,3种生物炭在3 900~3 400、2 950~2800、1 700~400 cm⁻¹ 区域均具有强度带。3 900~3 400 cm⁻¹ 的峰是纤维素脱水引起的羟基(-OH)官能团的伸展所致^[16];2 923 cm⁻¹ 和 2 856 cm⁻¹ 的峰可能表示存在脂肪族甲基和亚甲基^[20];1 700~400 cm⁻¹ 的峰则表明C-H键在芳香环内伸展^[17]。在2 800~1 700 cm⁻¹ 没有峰,意味着竹子残留物在炭化过程中经历了完全的热解,含氧物种消失。竹子生物炭最主要

的峰位在3 438 cm⁻¹,对应于-OH基团的拉伸,优选脂肪醇和酚。稻壳生物炭最主要的峰位在1 055 cm⁻¹,可能是由于稻米中含有大量Si而引起的含硅基团(Si-O-Si)的伸展^[15]。而水稻秸秆生物炭表现出较低的表面复杂性,没有明显的强度响应。

2.2 生物炭对氨氮吸附效果的主要影响因素

2.2.1 初始氨氮浓度对吸附的影响

如表2和图4(a)所示,当初始氨氮质量浓度较

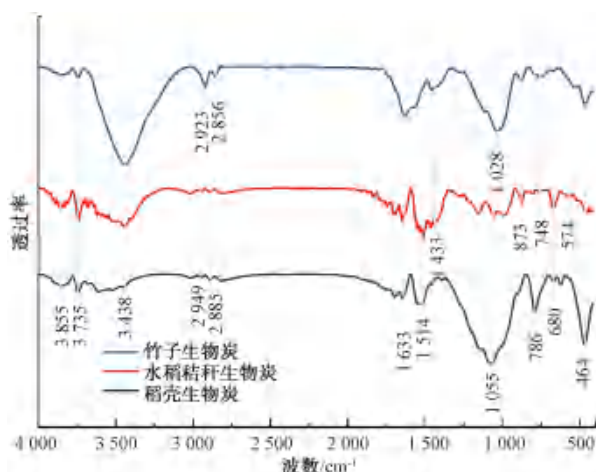


图3 生物炭(稻壳、水稻秸秆和竹子)FTIR 红外光谱图
Fig. 3 FTIR Infrared Spectra of Biochar (Rice Husk, Rice Straw and Bamboo)

低(100~500 mg/L)时,竹子生物炭对氨氮的去除率较高,可达到 86.63%~93.57%,这可能与竹子生物炭中的固定碳含量更高有关;稻壳生物炭和水稻秸秆生物炭对氨氮的去除率为 68.71%~87.11%。当初始氨氮质量浓度从 100 mg/L 增至 1 000 mg/L 时,去除率下降,但平衡吸附量显著增加。这可能意味着,低离子的质量流量使得生物炭上存在多余的未被占据的活性位点,吸附取决于吸附质的初始浓度,从而使吸附率降低^[18-19]。随着吸附质初始浓度的增加,固液相之间离子梯度的建立,相应的生物炭活性位点附近氨氮的质量流量增加,从而使吸附量增加^[20]。但在一定的生物炭投加量情况下,初始氨氮浓度过高致使吸附达到饱和,去除率开始下降。

表2 3种生物炭在不同初始氨氮浓度的平衡吸附量和氨氮去除率
Tab. 2 Equilibrium Adsorption Capacity and Ammonia Nitrogen Removal Rate of Three Biochars at Different Initial Ammonia Nitrogen Concentrations

初始氨氮质量浓度 /(mg·L ⁻¹)	稻壳生物炭		水稻秸秆生物炭		竹子生物炭	
	Q_e /(mg·g ⁻¹)	去除率	Q_e /(mg·g ⁻¹)	去除率	Q_e /(mg·g ⁻¹)	去除率
100	4.36	87.11%	3.77	75.43%	4.69	93.57%
250	10.51	84.08%	9.14	73.14%	11.35	90.81%
500	20.34	81.36%	17.18	68.71%	21.66	86.63%
750	29.41	78.44%	25.08	66.88%	31.51	84.03%
1 000	37.11	74.22%	30.99	61.99%	40.78	81.55%

2.2.2 生物炭投加量对吸附的影响

由图 4(b)可知,氨氮的去除率和生物炭的平衡吸附量随着生物炭投加量的升高而升高。这可能是由于随着生物炭投加量的增加,有效吸附位点的数目增加。当生物炭投加量从 0.1 g 增至 1.0 g 时,吸附量趋于平衡。此时,竹子生物炭、稻壳生物炭和水稻秸秆生物炭对氨氮的吸附去除率分别为 80.5%、74.2%和 62.0%。但当生物炭的投加量大于 1.0 g,生物炭的平衡吸附量开始有所波动。推测是由于生物炭投加量大于 1.0 g,吸附剂出现堆叠,吸附剂上可用的活性位点被屏蔽^[21]。

2.2.3 接触时间对吸附的影响

在氨氮初始质量浓度为 1 000 mg/L、温度为 25℃、pH 值=7 的条件下,考察接触时间对氨氮吸附量的影响。结果表明[图 4(c)],氨氮的吸附去除率随时间的增加而升高。氨氮的吸附量在开始的 720 min 内线性增加,3 种生物炭对氨氮的去除率均

达到 58.0% 以上,分别为 79.0%(竹子生物炭)、72.3%(稻壳生物炭)、58.2%(水稻秸秆生物炭)。随后,吸附速度逐渐减慢直至平衡。这种趋势可能是以下 3 个原因所导致。首先,初始阶段快速物理吸附主要通过固相和液相之间离子浓度梯度的传质进行^[22]。随后,吸附速度的减慢意味着物理吸附的结束,对应固液相之间的离子平衡,物理结合的 NH_4^+ 发生轻微的解吸。最后,更缓慢、渐进的增量对应于化学吸附和某种程度上的内部扩散,这种扩散一直持续到活性中心饱和^[23]。

2.2.4 pH 对吸附的影响

图 4(d)表明在初始氨氮质量浓度为 1 000 mg/L 下,溶液 pH 对氨氮吸附的影响。在低 pH 值(3~4)时,吸附量均较低,但随着 pH 值从 4 增加到 7,去除率和吸附量均增加。在 pH 值>8 时,吸附量呈下降趋势。这可能是由于当 pH 值>8,大部分 NH_4^+ 转化为无法吸附在吸附剂上的 NH_3 。另一方

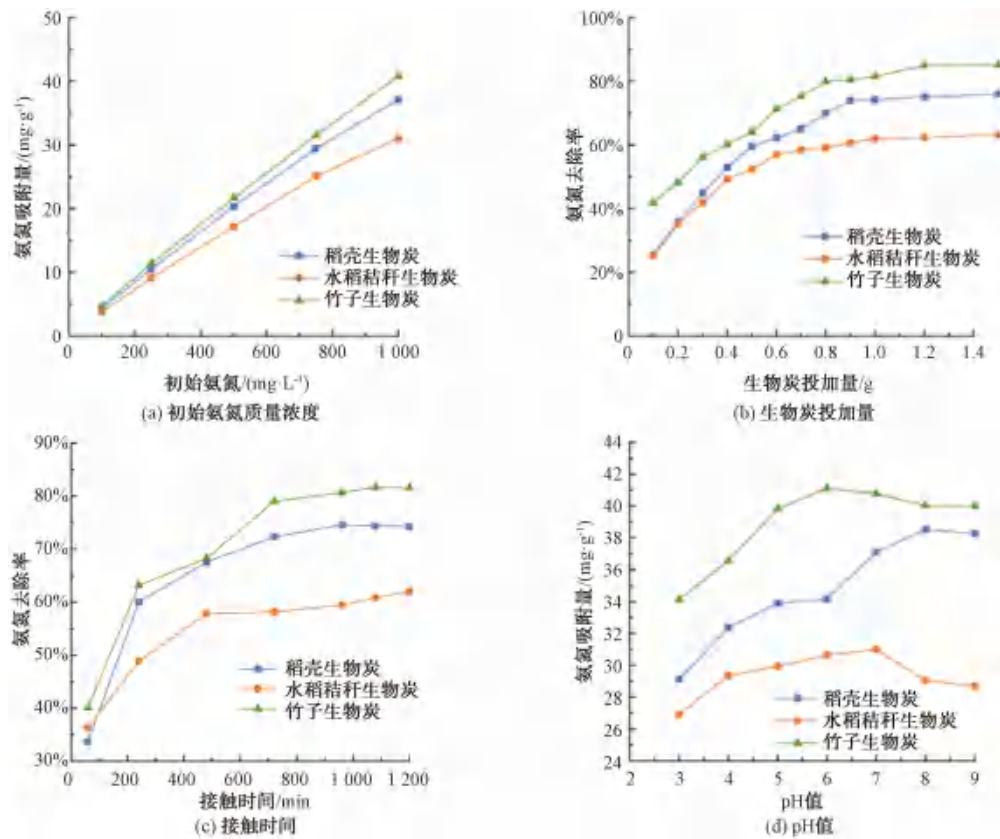


图4 在 25 °C 下不同指标对氨氮吸附的影响

Fig. 4 Effects of Different Indices on Ammonia Nitrogen Adsorption at 25 °C

面,较低 pH 下氨氮去除率的降低可能是由于生物炭表面的官能团质子化程度较高,部分官能团被赋予正电荷,排斥水溶液中 NH_4^+ 的极性吸引^[24]。

2.2.5 实际水体不同生物炭的吸附对比

如表 3 所示,相较于 Begum S A 研究中的商业碳,3 种可持续生物质碳在实际雨水体系中对氨氮均具有良好的去除效果^[3]。其中,与标准氨氮溶液吸附相似,竹子生物炭显示出更强的吸附性能,在 SY1 中对氨氮的去除率可达到 80.72%。值得注意的是,随着实际雨水体系中氨氮浓度的降低,3 种生物炭对氨氮的去除率均有不同程度的降低。这和 2.2.1 小节所述结果保持一致。

表 3 3 种生物炭在实际雨水体系氨氮去除率

Tab. 3 Ammonia Nitrogen Removal Rate of Three Biochars in Actual Rainwater System

水样名称	氨氮初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	稻壳生物炭去除率	水稻秸秆生物炭去除率	竹子生物炭去除率
SY1	61.25	71.23%	63.55%	80.72%
SY2	49.97	69.11%	61.03%	78.23%
SY3	35.4	65.88%	56.74%	73.69%

2.3 吸附等温线

表 4 分别给出了 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的最大吸附量 Q_m 、速率常数 K_L 、 K_F 、 $1/n$ 和回归系数 (R_L^2 和 R_F^2)。由表 4 可知,稻壳、水稻秸秆、竹子生物炭的 R_L^2 低于相应的 R_F^2 。由图 5 可知, Freundlich 模型更好地拟合了试验数据,表明氨氮的吸附主要通过单层内的物理吸附来实现^[25]。另一方面,尽管 Langmuir 模型的 R_L^2 均大于 0.950 0,表明存在一定程度的化学吸附,但 $1/n$ 的值均小于 1,暗示了物理吸附更有利^[26]。

2.4 吸附动力学

基于回归系数 (R^2) 和 q_e 的计算结果,选择适合准一级和准二级动力学的最佳模型。将计算值 (q_e) 与试验值 (Q) 进行比较并作出判断,如果 q_e 与 Q 的范围相近,则数据拟合良好。另一个考虑因素是基于 R^2 ,如果 $R^2 \geq 0.95$,则可用模型拟合数据。相反,对于内扩散模型,基于 K_d 、 C 和 R^2 进行解释。只有当 Q_t 与 $t^{1/2}$ 的曲线是线性的,并且 $R^2 \geq 0.95$ 时,模型才可用于数据的拟合。表 5 分别给出了准一级、

表 4 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合数据
Tab. 4 Fitting Data of Langmuir and Freundlich Isotherm Models

生物炭	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R_L^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$1/n$	R_F^2
稻壳生物炭	64.350 1	$0.005\ 2\times 10^{-3}$	0.988 6	0.707 1	0.726 9	0.995 8
水稻秸秆生物炭	63.816 2	$0.002\ 5\times 10^{-3}$	0.988 5	0.327 6	0.778 5	0.995 3
竹子生物炭	58.377 1	$0.010\ 8\times 10^{-3}$	0.952 7	1.457 0	0.642 0	0.999 1

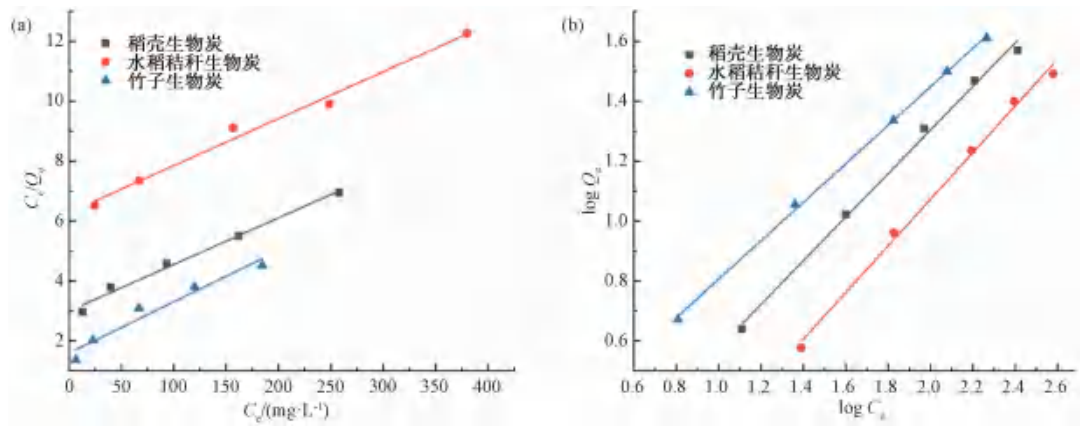


图 5 (a) Langmuir 吸附模型和 (b) Freundlich 吸附模型
Fig. 5 (a) Langmuir Adsorption Model and (b) Freundlich Adsorption Model

准二级和内扩散动力学模型的 Q_1 、 Q_2 、 C 、速率常数 (λ_1 、 λ_2 、 K_d) 和 R^2 的计算值。各动力学模型如图 6 所示。图 6(c) 中产生较大的截距远离原点,表明内
部扩散不可能是速率限制因素,因此,其他作用力在起反作用^[27]。
在 3 种生物炭的动力学吸附试验中,准二阶模

表 5 准一级、准二级和内扩散动力学模型拟合数据
Tab. 5 Fitting Data of Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Internal Diffusion Models

模型参数		稻壳生物炭	水稻秸秆生物炭	竹子生物炭
准一级动力学模型	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	37.5	31.0	41.0
	$Q_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	21.23	15.86	31.99
	λ_1	3.3×10^{-6}	3.0×10^{-6}	3.7×10^{-6}
	R^2	0.939 3	0.878 6	0.962 6
准二级动力学模型	$Q_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	39.92	32.04	44.05
	λ_2	0.3×10^{-6}	0.5×10^{-6}	0.2×10^{-6}
	R^2	0.999 7	0.999 5	0.997 5
内扩散动力学模型	$K_d/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.690 4	0.435 8	0.740 3
	$C/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	15.803 3	16.762 5	17.285 8
	R^2	0.847 5	0.892 6	0.920 6

型的 R^2 均高于准一阶模型,说明准二阶方程能更好地拟合试验数据。此外,将计算的最大吸附值 (Q_1 、 Q_2) 与试验值 (q_e) 进行比较,准一级模型的计算值 (Q_1) 低于试验值,而准二级模型的计算值 (Q_2) 接近

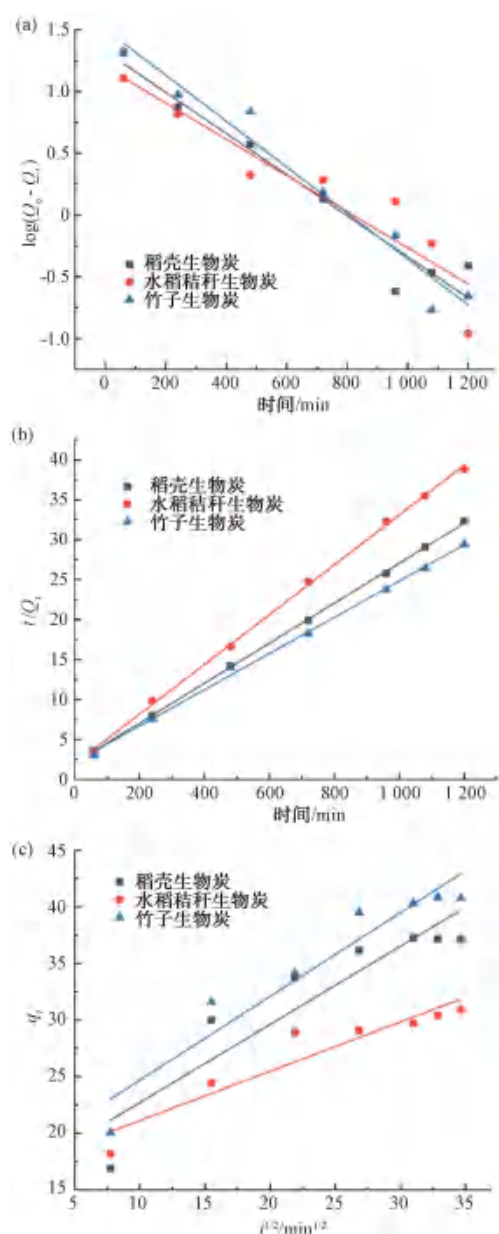


图6 (a)准一级模型、(b)准二级模型和(c)内扩散模型
Fig. 6 (a)Pseudo-First-Order Model, (b) Pseudo-Second-Order Model and (c) Internal Diffusion Model

甚至高于试验值,进一步证实了数据更符合准二级动力学模型。基于准二阶模型的较好拟合,可以推断氨氮在生物炭上的部分吸附是通过化学吸附发生的。

值得注意的是,由表5可知,竹子和稻壳生物炭对氨氮的吸附强度在准一级、准二级模型中都较高。这一发现表明了氨氮的吸附因素不仅仅依赖于较大的比表面积。同样地,稻壳生物炭对氨氮的高吸附

率及其高 R^2 表明稻壳生物炭与氨氮之间可能通过共价键存在某种化学相互作用^[28]。表5的结果也可以用来理解基于氨氮溶液的稻壳、水稻秸秆和竹子生物炭之间吸附的密切性。实际上,根据比表面积,可以预期竹子生物炭在污水中的吸附性能优于稻壳及水稻秸秆生物炭。在现实中,基于比表面积,可以预期竹子生物炭在氨氮溶液中表现出比稻壳类生物炭更好的吸附能力。此外,从 FTIR 结果(2.1 小节)来看,竹子生物炭表现出更强的官能团响应,正是由于这些基团的存在大大增强了竹子生物炭对氨氮的吸附。

3 结论

本研究探讨了3种生物炭吸附水溶液中氨氮的潜力。结果表明,当初始氨氮质量浓度为100~1000 mg/L,3种生物炭对氨氮的吸附去除率为61.99%~93.57%。其中,竹子生物炭吸附效果最好,去除率可达93.57%。最大吸附量对pH敏感,最大吸附量出现在pH值为6~8的情况。在pH值为3~4、极碱性(pH值>8)下,吸附量明显减小。结果还指出,相较于稻壳和水稻秸秆生物炭,竹子生物炭表现出更强的官能团响应。生物炭原材料的选择对氨氮的吸附有很大的影响,因此,需要寻找合理的原料以达到较好的吸附效果。总体结果表明,稻壳、水稻秸秆和竹子生物炭在较宽的浓度范围内均可成功地用于雨水中氨氮的去除,且竹子生物炭对氨氮的吸附效果更好。

参考文献

- [1] 徐祖信, 徐晋, 金伟, 等. 我国城市黑臭水体治理面临的挑战与机遇[J]. 给水排水, 2019, 55(3): 1-5, 77.
- [2] 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 等. 磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1913-1922.
- [3] BEGUM S A, HYDER A H M G, HICKLEN Q, et al. Adsorption characteristics of ammonium onto biochar from an aqueous solution[J]. Aqua, 2020, 70(5). DOI: 10.2166/aqua.2020.062.
- [4] DODDS W K, BOUSKA W W, EITZMANN J L, et al. Eutrophication of U. S. freshwaters: Analysis of potential economic damages[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(1): 12-19.
- [5] 伍荣军, 张军, 王晟亦, 等. 生物沥浸改性后污泥基生物炭对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附[J]. 中国给水排水, 2020, 36(1): 80-86.

(下转第95页)

- [14] 康得军, 谢丹瑜, 刘德明. 污水生物处理工艺对重金属离子的去除特性分析[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2014, 42(6): 910-915.
- [15] 黄淑萍, 陈爱侠, 常亚飞, 等. 西安皂河芦苇与香蒲人工湿地单元对皂河污水重金属的截留效率[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 2826-2832.
- [16] 周佳恒, 李军, 韦甦, 等. 好氧颗粒污泥吸附 Zn^{2+} 的研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(21): 80-82.

(上接第 78 页)

- [6] HUANG X, BAI J, LI K R, et al. Preparation of clay/biochar composite adsorption particle and performance for ammonia nitrogen removal from aqueous solution[J]. Journal of Ocean University of China, 2020, 19(3): 729-739.
- [7] 向江涛, 黄应平, 凌海波, 等. 羊粪生物炭对水体氨氮吸附特性研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(7): 147-153.
- [8] ZHANG S P, DONG Q, ZHANG L, et al. High quality syngas production from microwave pyrolysis of rice husk with char-supported metallic catalysts[J]. Bioresource Technology, 2015, 191: 17-23. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.04.114.
- [9] 易锦馨, 霍志鹏, ABDULLAH M A, 等. 农林废弃生物质吸附材料在水污染治理中的应用[J]. 化学进展, 2019, 31(5): 760-772.
- [10] 安森. 生物炭净化废水中重金属机理[J]. 净水技术, 2020, 39(3): 71-81.
- [11] WANG Z, LI J, ZHANG G, et al. Characterization of acid-aged biochar and its ammonium adsorption in an aqueous solution[J]. Materials, 2020, 13(10): 2270. DOI: 10.3390/ma13102270.
- [12] 国家质量技术监督局. 木炭和木炭试验方法: GB/T 17664—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [13] 林珈羽, 张越, 刘沅, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构及性质[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3200-3206.
- [14] AL-WABEL M I, ALOMRAN A, EL-NAGGAR A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes[J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 374-379. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.12.165.
- [15] ABDULRAZZAQ H, JOL H, HUSNI A, et al. Characterization and stabilisation of biochars obtained from empty fruit bunch, wood, and rice husk[J]. Bioresources, 2014, 9(2). DOI: 10.15376/biores.9.2.2888-2898.
- [16] 王东, 林兰英, 傅峰, 等. 傅里叶变换红外光谱研究拉伸过程中应压木主要化学组分的响应规律[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(11): 271-275.
- [17] 曹莹菲, 张红, 赵聪, 等. 秸秆腐解过程中结构的变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 976-984.
- [18] KIZITO S, WU S, KIRUI W K, et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggy manure anaerobic digestate slurry[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 102-112. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.096.
- [19] LIANG P Y, YU H O, HUANG J L, et al. The review on adsorption and removing ammonia nitrogen with biochar on its mechanism[J]. MATEC Web of Conferences, 2016, 67: 07006. DOI: 10.1051/mateconf/20166707006.
- [20] LU Z, ZHANG H, SHAHAB A, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of phosphoric acid activated biochar and nitrogen-containing modified biochar employing Eucalyptus as a precursor[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 303: 127046. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127046.
- [21] SHAN X, ZHANG X B, NGO H H, et al. Food waste based biochars for ammonia nitrogen removal from aqueous solutions[J]. Bioresource Technology, 2019, 292: 121927. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121927.
- [22] HALIM A A, LATIF M T, ITHNIN A. Ammonia removal from aqueous solution using organic acid modified activated carbon[J]. World Applied Sciences Journal, 2013, 24(1): 1-6.
- [23] KUCIĆ D, COSIĆ I, VUKOVIĆ M, et al. Sorption kinetic studies of ammonium from aqueous solution on different inorganic and organic media[J]. Acta Chimica Slovenica, 2013, 60(1): 109-119.
- [24] ZHANG M, SONG G, GELARDI D L, et al. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water[J]. Water Research, 2020, 186: 116303. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116303.
- [25] 陈梅, 王芳, 张德俐, 等. 生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5421-5429.
- [26] LIU N, SUN Z T, WU Z C, et al. Adsorption characteristics of ammonium nitrogen by biochar from diverse origins in water[J]. Advanced Materials Research, 2013, 664: 305-312. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.664.305.
- [27] HO Y S, MCKAY G et al. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [28] HEMA M, ARIVOLI S. Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon[J]. International Journal of Physical Sciences, 2007, 2: 10-17. DOI: 10.1142/S0218127407017331.