

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.01.013

污泥酸提液/ Fe^{2+} 改性活性炭纤维对氨氮的吸附

张彦平¹, 范旭腾^{1,2}, 李一兵¹, 李芬³

(1. 河北工业大学 土木与交通学院, 天津 300401; 2. 中国电子系统工程第四建设有限公司 医药工程设计院, 河北 石家庄 050011; 3. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 以活性炭纤维(ACF)为载体,以给水厂污泥酸提液(Sae)与氯化亚铁混合溶液为改性溶液,制备氨氮吸附材料Fe/Al-ACF。实验结果表明:Fe/Al-ACF在水中稳定性良好,在中性和碱性条件下对氨氮具有较好的去除效果。当温度为25℃、氨氮为20 mg/L、Fe/Al-ACF为2.0 g/L、pH=7、反应240 min时,Fe/Al-ACF对氨氮的去除率为90.52%,且在经过4次循环再生后去除率仍可达59.16%。Fe/Al-ACF对氨氮的吸附符合准二级动力学模型、Elovich模型以及Langmuir等温吸附模型,吸附过程为自发吸热的化学单分子层吸附,涉及静电吸引,吸附速率与表面吸附量有关。扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)结合热力学分析结果表明:Fe/Al-ACF纤维束表面的沟壑间生长有大量呈针状和钟乳石状的铁铝氧化物晶体(Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3),其参与了吸附,吸附过程存在络合反应与N、O之间的氢键结合作用。

关键词: 活性炭纤维(ACF); 污泥酸提液; 给水污泥; 氨氮; 吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)01-0082-08

Activated Carbon Fiber Modified with Sludge Acid Extract and Fe^{2+} for Ammonia Nitrogen Adsorption

ZHANG Yan-ping¹, FAN Xu-teng^{1,2}, LI Yi-bing¹, LI Fen³

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. Medical Engineering Design Institute, The Fourth Construction Co. Ltd. of China Electronics System Engineering, Shijiazhuang 050011, China; 3. College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: The ammonia nitrogen adsorption material Fe/Al-ACF was prepared by using activated carbon fiber (ACF) as the carrier and sludge acid extract (Sae) and ferrous chloride mixture as the modifier. Fe/Al-ACF had good stability in water and good ammonia nitrogen removal performance under neutral and alkaline conditions. When the temperature was 25 °C, ammonia nitrogen was 20 mg/L, Fe/Al-ACF dosage was 2.0 g/L, pH was 7, and the reaction time was 240 min, the removal rate of ammonia nitrogen by Fe/Al-ACF was 90.52%, and the removal rate was still 59.16% after 4 cycles of regeneration. The adsorption of ammonia nitrogen by Fe/Al-ACF conformed to the quasi-second-order kinetic model,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22278100)

通信作者: 张彦平 E-mail: zyphit@hebut.edu.cn

范旭腾等同第一作者。

Elovich model and Langmuir isotherm adsorption model. The adsorption process was a spontaneous endothermic chemical monolayer adsorption involving electrostatic attraction, and the adsorption rate was related to the surface adsorption capacity. The results of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) combined with thermodynamic analysis showed that there were a large number of acicular and stalactites shaped iron and aluminum oxide crystals (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3) growing between the ravines on the surface of Fe/Al-ACF, which participated in the adsorption process, and the adsorption process involved complex reaction and hydrogen bonding between N and O.

Key words: activated carbon fiber (ACF); sludge acid extract; waterworks sludge; ammonia nitrogen; adsorption

水体富营养化导致水生态环境持续恶化,藻类不可控繁殖,鱼虾大量死亡,对我国居民的饮水安全产生巨大威胁,而氨氮是引起水体富营养化的关键限制性因子之一^[1]。目前,针对废水中氨氮的去除方法主要有生物法、空气吹脱法、结晶法和吸附法等。其中,吸附法具有处理效果稳定、工艺流程简单、反应副产物少等优点,被认为是处理废水中氨氮的有效方法。

目前,吸附氨氮的材料有矿物质材料(沸石、硅藻土、膨润土、凹凸棒等)、生物质炭材料(活性炭、污泥炭、秸秆炭等)及有机质材料(树脂、壳聚糖等)等。为了提高吸附材料对氨氮的去除效果,通常在其表面负载金属(Fe、Al、Mn、Cu、La、Ce等)作为反应的活性中心,改变其物理化学性质。其中,铁系材料由于廉价易得、环境友好,是应用最为广泛的一种金属改性剂。邸璐等^[2]采用玉米秸秆制备生物质炭,采用 FeCl_3 制备 Fe_3O_4 ,并将 Fe_3O_4 负载于生物质炭表面,增加了表面羟基基团数量,对氨氮的吸附容量可达 19.2 mg/g ;梁嘉琪等^[3]制备了铁磁性氧化镁生物炭,对氨氮的最大吸附量可达 49.6 mg/g ,吸附氨氮的机理为单分子和多分子吸附共存,且以化学吸附为主。但上述研究所采用的吸附载体均为粉末状或颗粒状,在废水处理过程中存在易堵塞、易流失、固定及更换困难等实际问题。活性炭纤维(ACF)作为继颗粒和粉末活性炭之后的第三代活性炭材料,可解决传统吸附材料的弊端,具有强度高、韧性好、比表面积大(可达 $800\sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$)等优点,是制备吸附剂与吸附载体的绝佳材料。赵鹏等^[4]采用ACF负载活性氧化铝吸附氨氮,在初始 NH_4^+-N 为 10 mg/L 、 $\text{pH}=10$ 的条件下,出水氨氮降至 4.28

mg/L ,机理分析表明ACF作为载体,可使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 高度分散,提供更多活性位点,提高对氨氮的吸附性能。Xu等^[5]在ACF表面负载金属氯化物和金属氧化物,获得具有大比表面积、分级多孔结构及均匀分散双金属活性点位的ACF- NiCl_2 - MgO 吸附材料,对气态 NH_3 的吸附量达到 22.5 mg/g 。但目前采用ACF负载铁、铝双金属去除水中氨氮的研究鲜有报道。与此同时,我国地表水处理工艺流程中会产生大量的给水污泥,其中含有大量的铁、铝、硅等元素及少量有机物质,如果将其中的铁、铝元素提取出来配制改性溶液,不但能降低吸附剂的制备成本,还可以为给水污泥的处置找到新的途径,实现废物的资源化利用。

笔者以给水厂污泥为主要原材料,经高温煅烧后采用盐酸提取,得到富含铁、铝的污泥酸提液(Sae),然后以ACF为载体,以Sae与氯化亚铁混合溶液为改性溶液,采用改良水热法制备氨氮吸附材料Fe/Al-ACF。通过实验考察了Fe/Al-ACF在水中的稳定性以及对氨氮的吸附效能,并对吸附过程的动力学、热力学及吸附等温模型进行了深入分析,进一步结合扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)等表征手段考察了Fe/Al-ACF对氨氮的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用ACF购自江苏科净炭纤维有限公司,经硝酸浸泡并以清水反复洗涤后用剪刀裁成 $0.5 \text{ cm}\times 0.5 \text{ cm}$ 的片状备用。实验污泥取自某给水厂机械浓缩后的污泥,挑出其中的杂质,在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱中干燥至恒质量,研磨成粉末状后备用。污泥

组分采用X射线荧光光谱仪测定,主要成分包括 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SO_3 、 P_2O_5 、 MgO ,质量分数依次为46.90%、26.10%、20.00%、2.20%、1.92%、0.64%、0.53%。实验所用 HCl 、 NaOH 、 NH_4Cl 等化学试剂均为国产分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 Sae 的制备

取一定量备用给水污泥粉末,置于马福炉中以 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧1h(挥发有机物,使铁、铝元素充分转化为氧化物形态,易于酸提取),自然冷却至室温后取出,取数克煅烧后的污泥以1:20的固液比(g/mL)投加到3 mol/L的盐酸溶液中,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热条件下磁力搅拌1h,待混合液冷却至室温后,高速(3000 r/min)离心10 min,取上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后所得滤液,即为Sae。

1.2.2 Fe/Al-ACF 的制备

取一定量的备用ACF置于干燥的锥形瓶内,将 $\text{Sae}(c_{\text{Fe}^{3+}}\approx 0.5\text{ mol/L})$ 与 0.5 mol/L 的 FeCl_2 以2:1的比例混合均匀后加入其中,室温下以150 r/min的速度搅拌120 min,使三者充分混合;经筛网过滤后取出ACF放入另一干燥锥形瓶中,然后置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅内,向锥形瓶中缓缓加入50 mL浓度为1 mol/L的 NaOH 溶液,静置反应60 min;过滤分离, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干120 min后取出用去离子水反复润洗至滤液无 Fe^{3+} 检出,再放入烘箱中 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒质量,即得氨氮吸附材料Fe/Al-ACF。

1.2.3 吸附实验

取100 mL浓度为20 mg/L的模拟氨氮废水置于250 mL锥形瓶中,用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节pH(3、5、7、9、11),然后加入一定量Fe/Al-ACF(0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0 g/L),置于不同温度下的水浴恒温振荡器中(150 r/min),于不同反应时间取一定量溶液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,将过滤后样品稀释并加入显色药剂置于比色皿中,于波长为420 nm处测定吸光度,最后根据标准曲线计算氨氮浓度。所有吸附实验均重复3次,最终结果取平均值。

1.2.4 再生实验

在每次吸附实验结束后,将Fe/Al-ACF用去离子水清洗数次至水中无氨氮检出后以 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒质量,将烘干后的Fe/Al-ACF置于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,固液比(g/mL)为1:100, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒

温振荡12 h,随后用去离子水润洗3遍,固液分离后以 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干2 h,即得再生Fe/Al-ACF。

1.2.5 分析方法

氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定,铁离子采用邻菲罗啉分光光度法测定。Fe/Al-ACF的微观形貌通过7610F型SEM观测;表面晶体结构采用Smartlab 9 KW型XRD测试;表面官能团采用VERTEX 80 V型FTIR测试。

2 结果与讨论

2.1 Fe/Al-ACF 的稳定性

考虑到吸附材料中金属离子的溶出会对水体造成二次污染,首先研究了Fe/Al-ACF的稳定性。将吸附实验中的模拟氨氮废水替换为等体积的去离子水(pH=7),设置反应温度依次为 15 、 25 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$,记录不同时间内Fe/Al-ACF溶出的总铁浓度(由于吸附剂中铁含量远大于铝,故采用溶出总铁浓度作为考察材料稳定性的评价指标),结果如图1所示。可知,在不同温度下,Fe/Al-ACF在120 min时溶出总铁浓度基本达到稳定值,在常温条件($25\text{ }^\circ\text{C}$)下,最大溶出浓度仅为 0.39 mg/L 。当温度提升至 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时,Fe/Al-ACF的总铁最大溶出浓度陡增至 0.52 mg/L ,说明温度对材料的稳定性影响较大,但该条件下总铁溶出浓度仍然较低,不会对原水造成二次污染。

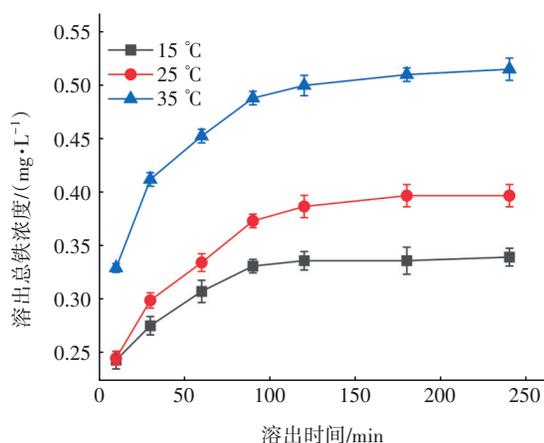


图1 Fe/Al-ACF 中总铁溶出浓度

Fig.1 Total iron dissolution from Fe/Al-ACF

2.2 Fe/Al-ACF 对氨氮的吸附效能

设置氨氮初始浓度为20 mg/L、吸附时间为240 min、pH=7,考察Fe/Al-ACF投加量对氨氮吸附效果的影响,并与ACF进行对比,结果见图2(a)。可知,随着投加量的增加,Fe/Al-ACF与ACF对氨氮的去

除率均呈现先急剧上升后趋于平缓的趋势,这主要是由于可供氨氮吸附的点位增多,去除率提高;在投加量分别达到2.0与3.0 g/L时吸附反应达到最佳,之后再增大投加量对去除率的提升已经很微弱,这是由于投加量的增加使溶液中氨氮浓度迅速降低,吸附剂表面液膜内外氨氮浓度差减小,溶液中的氨氮分子向吸附剂表面迁移的驱动力减弱,吸附达到动态平衡,氨氮去除率趋于稳定。此时Fe/Al-ACF对氨氮的去除率可达90.52%,相较于ACF提升了72.66%。由此可见,经Sae与 Fe^{2+} 联合改性后,ACF对氨氮的吸附能力得到大幅提高^[6]。

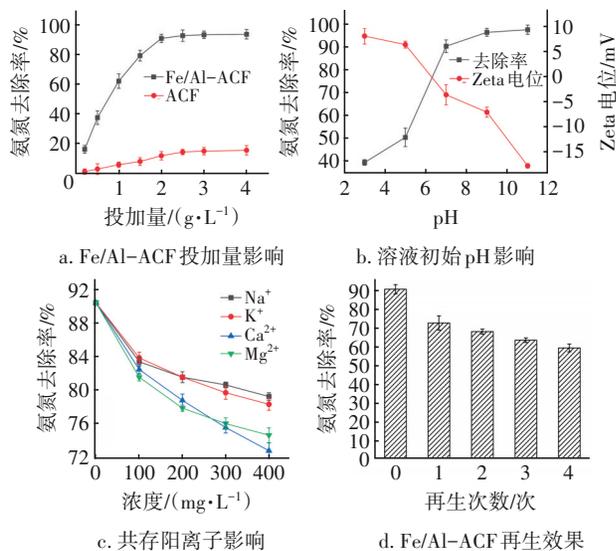


图2 不同条件下Fe/Al-ACF对氨氮的吸附效能

Fig.2 Adsorption efficiency of Fe/Al-ACF for ammonia nitrogen under different conditions

不同pH条件下Fe/Al-ACF对氨氮的去除效果以及表面Zeta电位如图2(b)所示。可知,随着溶液pH的升高,氨氮去除率也在不断提高,并且在pH为3~5与7~11两个区间内去除率增长相对平缓,而在pH为5~7时去除率增长迅速。有研究表明,当溶液为酸性时,氨氮主要以 NH_4^+ 形式存在^[7],而Fe/Al-ACF等电点约为pH=6,因此当pH<6时,溶液中的 NH_4^+ 会与带正电的Fe/Al-ACF相排斥,使得pH为3~5时氨氮去除率较低且增长较缓;而在pH>6时,带负电的Fe/Al-ACF与 NH_4^+ 之间产生静电吸附作用,所以去除率的突跃发生在pH为5~7区间;当pH继续增大到8以上时,氨氮开始以 NH_3 形式存在,而随着pH的升高,Fe/Al-ACF表面的负电性增强,会吸引不带电的 NH_3 分子,与此同时部分 NH_3 可能会以气态形式逸出,因此氨氮去除率随pH增大依然稳

步提升。pH对氨氮去除率影响的变化趋势与Fe/Al-ACF表面Zeta电位息息相关,这说明反应过程中存在较强的静电吸附作用。

在实际废水中往往存在许多干扰吸附的阳离子与氨氮竞争Fe/Al-ACF表面的吸附点位,影响吸附效果。为此选取了废水中较为常见的4种阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作为干扰离子,依次设置浓度为0~400 mg/L,考察其对氨氮吸附效果的影响,结果见图2(c)。可知,随着干扰阳离子浓度的增加,氨氮的去除率下降,4种阳离子的抑制效果从高到低依次为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ , Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对吸附效果的影响大于 K^+ 、 Na^+ 。这是由于一方面, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 所带电荷量高于 K^+ 、 Na^+ ,使其抑制效果更强;另一方面, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对Fe/Al-ACF表面的某些官能团有一定的络合能力,使部分氨氮吸附点位失效,导致氨氮的吸附量降低^[8]。

无论从经济还是环保的角度,吸附法在实际应用中都需要考虑吸附剂的重复利用率。为此考察了Fe/Al-ACF的重复利用性能,结果如图2(d)所示。可知,在第一次循环再生后,Fe/Al-ACF对氨氮的吸附效果出现了较大幅度的下降,去除率降低了18.03%;但在随后几次再生循环中去除率虽然也有下降,但幅度较小,每次的下降幅度均维持在5%左右。整体来看,Fe/Al-ACF在经过4次再生循环后对氨氮仍有59.16%的去除率,相较于目前研究的其他氨氮吸附材料来说,再生性能良好。

2.3 吸附动力学

在Fe/Al-ACF投加量为2.0 g/L、氨氮初始浓度为20 mg/L、初始pH为7的条件下进行吸附实验,于不同反应时间取样,测得吸附量随时间的变化趋势如图3(a)所示。采用准一级、准二级动力学方程以及Elovich方程对实验结果进行拟合,拟合方程分别如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 为平衡吸附量,mg/g; k_1 、 k_2 分别为对应吸附模型的吸附平衡速率常数; α 与 β 分别为Elovich模型的吸附、脱附速率常数。

由图 3(a)可知, Fe/Al-ACF 对氨氮的吸附量在前 120 min 内迅速增加, 约占吸附总量的 85%, 随后吸附开始进入缓慢增长阶段, 在 240 min 时达到吸附饱和。拟合显示, k_1, k_2, α, β 分别为 0.015 6、0.006 4、1.269 0、0.645 2; 准二级动力学模型与 Elovich 模型得到的 R^2 分别为 0.992 2、0.993 9, 而准一级动力学模型的 R^2 仅为 0.971 8, 说明准一级动力学模型并不适合描述该反应; 并且通过准二级动力学模型计算出的平衡吸附量为 9.33 mg/g, 与实测值 9.08 mg/g 非常接近(准一级动力学模型的平衡吸附量为 5.26 mg/g)。准二级动力学模型与 Elovich 模型的适用性说明 Fe/Al-ACF 对氨氮的吸附过程存在化学反应, 且具有饱和吸附点, 可能涉及络合反应、沉淀反应等^[9], 吸附速率随着 Fe/Al-ACF 表面氨氮吸附量的增加呈指数下降^[10]。

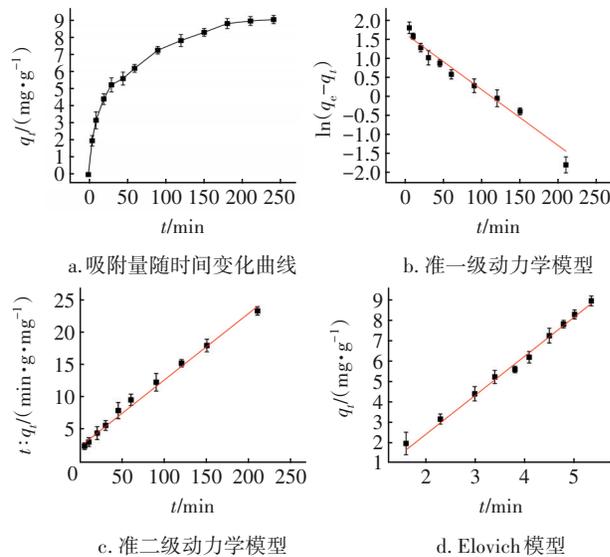


图 3 吸附动力学实验结果

Fig.3 Results of adsorption kinetics experiment

2.4 吸附等温线

在不同温度条件下设置 Fe/Al-ACF 投加量为 2.0 g/L、初始 pH 为 7、氨氮初始浓度为 10~50 mg/L 进行吸附实验, 采用 Langmuir 等温吸附模型与 Freundlich 等温吸附模型对数据进行拟合, 拟合方程分别如下:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

式中: c_e 表示平衡时的吸附质浓度, mg/L; q_m 为模型成立时的理论最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir

等温吸附模型平衡常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 等温吸附模型平衡常数, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$; n 为相关常数, 能够反映吸附反应中吸附结合力的大小, $1/n$ 的值越小表明材料吸附能力越强。

两个等温吸附模型的拟合结果见图 4, 其拟合参数见表 1。可知, Langmuir 等温吸附模型的相关系数 R^2 均大于 0.99, 远高于 Freundlich 等温吸附模型, 并且通过 Langmuir 等温吸附模型拟合计算出 Fe/Al-ACF 在室温条件下对氨氮的饱和吸附量为 14.55 mg/g, 与实测值 13.16 mg/g 较为接近。因此, Fe/Al-ACF 对氨氮的吸附过程很好地服从 Langmuir 等温吸附模型, 该结果表明 Fe/Al-ACF 对氨氮的吸附属于单分子层吸附, 且材料表面均匀^[11]。

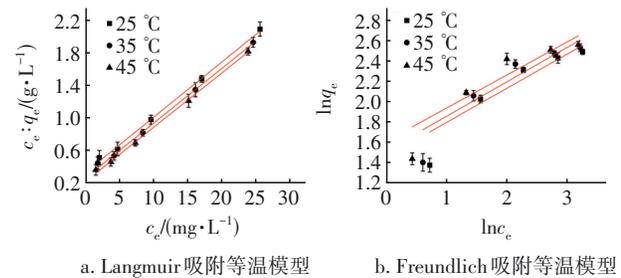


图 4 吸附等温线实验结果

Fig.4 Results of adsorption isotherm experiment

表 1 吸附等温模型拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of adsorption isothermal model

温度/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_F/[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
25	0.206 6	14.55	0.997 2	3.364 6	0.433 0	0.885 3
35	0.238 4	14.92	0.997 0	3.717 0	0.423 0	0.862 0
45	0.293 0	15.02	0.998 1	4.211 6	0.400 7	0.845 6

2.5 吸附热力学

通过 Van't Hoff 方程计算吉布斯自由能 (ΔG°)、吸附标准焓 (ΔH°) 和吸附标准熵 (ΔS°), 以考察 Fe/Al-ACF 对氨氮的吸附热力学性能, 计算方程如下所示:

$$K_c = \frac{q_e}{c_e} \quad (6)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (8)$$

式中: K_c 为平衡常数; T 为溶液的温度, K; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); ΔG° 为吉布斯自由能,

kJ/mol ; ΔH^0 为吸附标准焓, kJ/mol ; ΔS^0 为吸附标准熵, $\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

表2为吸附热力学参数。 $\Delta H^0 > 0$, 表明过程为吸热反应, 升温有利于反应的进行。此外, ΔH^0 大于 8 kJ/mol 并且小于 29 kJ/mol , 说明反应属于物理化学吸附, 此过程可能涉及络合反应与氢键结合等^[12]。熵变反映了整个吸附过程中固液两相界面的混乱程度, $\Delta S^0 > 0$ 说明反应为混乱程度增大的过程, $\Delta G^0 < 0$ 则说明吸附反应是自发进行的^[13]。

表2 吸附热力学参数

Tab.2 Adsorption thermodynamic parameters

温度/ $^{\circ}\text{C}$	K_c	$\Delta G^0/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^0/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^0/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
20	1.522 5	-1.024 1	12.339 2	0.004 6
25	1.642 3	-1.229 2		
30	1.777 2	-1.448 7		
35	1.930 3	-1.684 2		
40	2.105 4	-1.937 4		

2.6 表征分析

2.6.1 SEM

图5为ACF与Fe/Al-ACF的SEM照片。

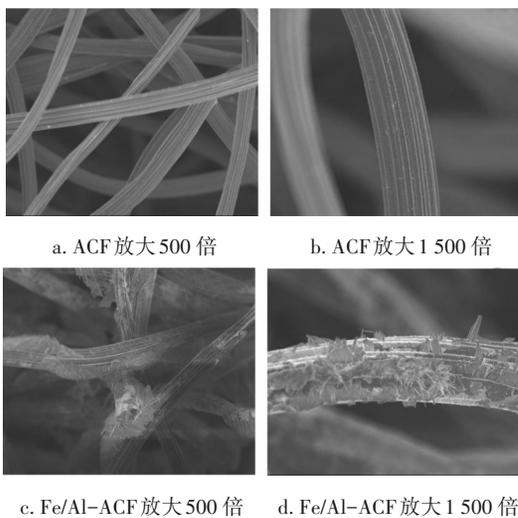


图5 ACF与Fe/Al-ACF的SEM照片

Fig.5 SEM photos of ACF and Fe/Al-ACF

由图5(a)可知, ACF由多根圆柱状纤维束相互缠绕而成, 没有固定的排列方向。由图5(b)可知, 纤维束具有相对干净光滑的表面, 沿纵向排列有规则的较浅沟壑。而经改性后, Fe/Al-ACF表面纵向排列的沟壑明显加深, 粗糙度增加, 并且可以看出纤维束表面有晶体化合物覆盖[见图5(c)]。将放大倍数提升到1500倍, 由图5(d)可以清晰地看到

纤维束表面的沟壑间生长有大量呈针状和钟乳状的氧化物晶体, 初步推测这些晶体正是成功负载到Fe/Al-ACF表面的铁铝氧化物。

2.6.2 XRD

通过XRD对ACF与Fe/Al-ACF表面的晶相组成进行测试, 结果如图6所示。

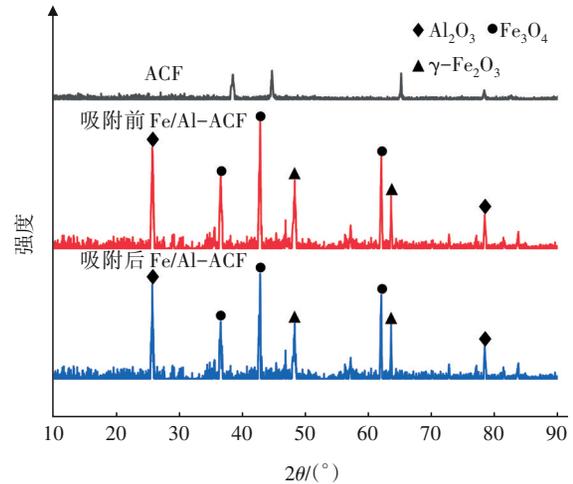


图6 ACF和吸附前后Fe/Al-ACF的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of ACF and Fe/Al-ACF before and after adsorption

由图6可知, ACF表面没有出现明显的特征峰, 这表明经硝酸处理和反复洗涤后ACF表面没有残余矿物。而Fe/Al-ACF在 2θ 为 35.6° 、 43.2° 和 63.5° 处出现了典型的 Fe_3O_4 特征峰, 在 48.3° 和 63.8° 处出现了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰, 并且在 25.5° 和 77.2° 处还发现了 Al_2O_3 的特征峰, 所出现的晶体类型与之前预设结果一致。对比吸附前可知, 吸附后Fe/Al-ACF表面铁铝氧化物晶体的特征峰强度均出现微弱的降低, 但整体晶体类型没有发生明显变化, 这说明氧化物晶体参与了氨氮吸附反应, 但吸附过程未对Fe/Al-ACF表面的晶相构成产生明显影响。

2.6.3 FTIR

图7为ACF与吸附前后Fe/Al-ACF的FTIR分析结果。可知, ACF位于 $1390\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ 的峰带是由 $-\text{CH}_3$ 与 $-\text{C}=\text{C}-$ 等有机官能团产生的吸收峰, 这是纤维材料在炭化过程中所形成的, 属于ACF材料本身原有的官能团。经改性后, Fe/Al-ACF在 $460\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ 低频段处出现的新峰带是由 $\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 官能团产生的吸收峰, 而在 3380 cm^{-1} 处出现的强而宽的吸收峰则是由 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起

的^[14]。这些基团的出现说明Fe/Al-ACF表面存在着大量的铁铝氧化物,这与其他表征结果相吻合。相较于吸附前,吸附氨氮后Fe/Al-ACF在 $1\ 530\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了明显的N—H弯曲振动,说明氨氮成功吸附到Fe/Al-ACF表面,而Fe—O、Al—O与—OH的吸收峰均有不同程度的减弱,说明氨氮与这些含氧官能团发生了反应。结合新出现的N—H弯曲以及上述热力学分析,可以推测在Fe/Al-ACF吸附氨氮反应过程中, NH_4^+ 与Fe—O、Al—O之间存在络合反应和氢键结合反应^[11]。

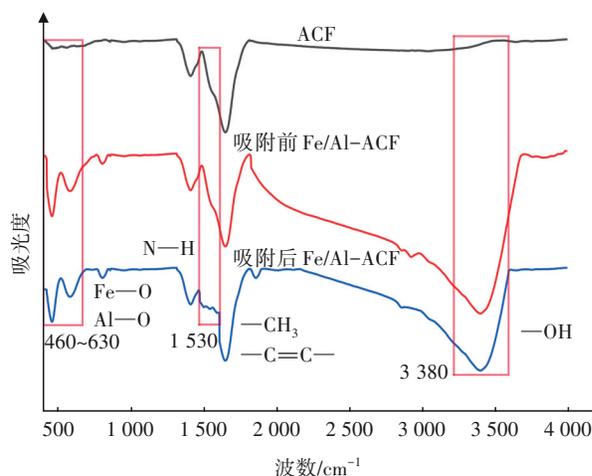


图7 ACF和吸附前后Fe/Al-ACF的FTIR图谱

Fig.7 FTIR patterns of ACF and Fe/Al-ACF before and after adsorption

3 结论

① Fe/Al-ACF在水中具有良好的材料稳定性,并且对废水中氨氮具有优异的去除效果。25℃条件下,当氨氮初始浓度为20 mg/L、Fe/Al-ACF投加量为2.0 g/L、pH为7、反应240 min时,Fe/Al-ACF对氨氮的去除率为90.52%;经过4次循环再生后,Fe/Al-ACF对氨氮的去除率仍可达59.16%。此外,溶液中的共存阳离子对氨氮吸附的抑制效果从高到低依次为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 。

② Fe/Al-ACF对氨氮的吸附动力学、吸附等温线及热力学分析结果表明,Fe/Al-ACF吸附氨氮的过程更符合准二级动力学模型、Elovich模型以及Langmuir等温吸附模型。Fe/Al-ACF对氨氮的吸附为化学单分子层吸附,吸附速率随着Fe/Al-ACF表面氨氮吸附量的增加呈指数下降,整个吸附过程是自发吸热的。

③ SEM、XRD和FTIR分析表明,Fe/Al-ACF

表面沟壑加深,粗糙度增加,其上生长着大量呈针状和钟乳石状的铁铝氧化物晶体;Fe/Al-ACF表面的铁铝氧化物晶体均参与了氨氮吸附反应,但吸附过程未对Fe/Al-ACF表面的晶相构成造成明显影响;Fe/Al-ACF吸附氨氮反应过程中存在N与O元素之间的氢键结合。

④ Fe/Al-ACF对氨氮的吸附机制可以归纳为静电吸引、络合反应和氢键结合作用。

参考文献:

- [1] WANG Y J, LIU D Y, XIAO W P, *et al.* Coastal eutrophication in China: trend, sources, and ecological effects[J]. *Harmful Algae*, 2021, 107(6): 1-13.
- [2] 邱璐,王芳,王霞,等. 纳米磁性炭对氨氮吸附特性的影响研究[J]. *可再生能源*, 2021, 39(11): 1421-1427.
DI Lu, WANG Fang, WANG Xia, *et al.* Effect of nano-magnetic carbon on adsorption characteristics of ammonia nitrogen [J]. *Renewable Energy Resources*, 2021, 39(11): 1421-1427 (in Chinese).
- [3] 梁嘉琪,吕媛,陆茵,等. 铁磁性氧化镁生物炭对玉米加工废水中氮磷的回收效果[J]. *环境工程*, 2020, 38(9): 89-94.
LIANG Jiaqi, LÜ Yuan, LU Yin, *et al.* Recovery of ammonium and phosphate from corn processing wastewater using magnetic MgO-biochar [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(9): 89-94 (in Chinese).
- [4] 赵鹏,李红艳,崔建国,等. 载铝活性炭纤维的制备及其脱氮除磷性能[J]. *工业水处理*, 2020, 40(11): 79-83.
ZHAO Peng, LI Hongyan, CUI Jianguo, *et al.* Preparation of aluminum-loaded activated carbon fiber and its nitrogen and phosphorus removal performance [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(11): 79-83 (in Chinese).
- [5] XU Y, CHEN Y L, MA C, *et al.* Functionalization of activated carbon fiber mat with bimetallic active sites for NH_3 and H_2S adsorption at room temperature [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 303: 122335.
- [6] 石家豪,韩非,邱磊,等. 复合改性粉煤灰对磷的吸附性能[J]. *化工环保*, 2020, 40(2): 180-185.
SHI Jiahao, HAN Fei, QIU Lei, *et al.* Adsorption capability of compound modified fly ash to phosphorus

- [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(2): 180–185 (in Chinese).
- [7] 崔龙哲, 刘瑾, 汪卓, 等. 磁性沸石的制备及吸附溶液中氨氮[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2017, 36(3): 10–13.
- CUI Longzhe, LIU Jin, WANG Zhuo, *et al.* Preparation of magnetic zeolite and its adsorption of ammonia nitrogen in solution [J]. Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition), 2017, 36(3): 10–13 (in Chinese).
- [8] 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.
- WANG Fangjun, SANG Qianqian, DENG Ying, *et al.* Synthesis of magnetic iron modifying biochar for ammonia nitrogen removal from water [J]. Environmental Science, 2021, 42(4): 1913–1922 (in Chinese).
- [9] 张秋亚, 康旭栋, 彭明国, 等. 磁性污泥基生物炭的制备及其对水溶液中氮磷的同步回收[J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3558–3568.
- ZHANG Qiuya, KANG Xudong, PENG Mingguo, *et al.* Preparation of magnetic sludge-based biochar for the simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from aqueous solution [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(11): 3558–3568 (in Chinese).
- [10] CHEUNG C W, PORTER J F, MCKAY G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char [J]. Separation and Purification Technology, 2000, 19(1/2): 55–64.
- [11] 张娟香, 赵保卫, 马锋锋, 等. 造纸污泥生物炭对四环素的吸附特性及机理[J]. 中国环境科学, 2020, 40(9): 3821–3828.
- ZHANG Juanxiang, ZHAO Baowei, MA Fengfeng, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of tetracycline by biochars derived from paper industry sludge [J]. China Environmental Science, 2020, 40(9): 3821–3828 (in Chinese).
- [12] DURANOGLU D, TROCHIMCZUK A W, BEKER U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption on to activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187: 193–202.
- [13] 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 Zongtang, SHAO Jiang, LI Yan, *et al.* Adsorption performance of tetracycline in water by alkali-modified wheat straw biochars [J]. China Environmental Science, 2022, 42(8): 3736–3743 (in Chinese).
- [14] 余剑, 丁恒, 张智霖, 等. 改性菱角壳生物炭吸附水中土霉素性能与机理[J]. 中国环境科学, 2021, 41(12): 5688–5700.
- YU Jian, DING Heng, ZHANG Zhilin, *et al.* Sorption characteristics and mechanism of oxytetracycline in water by modified biochar derived from chestnut shell [J]. China Environmental Science, 2021, 41(12): 5688–5700 (in Chinese).

作者简介:张彦平(1978–),女,河北邢台人,博士,副教授,主要从事污泥减量化及资源化研究。

E-mail: zyphit@hebut.edu.cn

收稿日期:2022-07-19

修回日期:2022-12-08

(编辑:沈靖怡)

绿水青山就是金山银山