

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.19.010

# 铁改性生物质炭对水体中硝态氮的吸附特性

华露露<sup>1,2</sup>, 黄显怀<sup>1,2</sup>, 钱婧<sup>1,2</sup>, 王坤<sup>1,2</sup>

(1. 安徽建筑大学 环境与能源工程学院, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽建筑大学 环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 为提高生物质炭对水体中硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)的吸附潜力,在高温限氧条件(600 °C)制备花生壳基生物质炭的基础上,利用铁( $\text{Fe}^{3+}$ )对其进行金属负载改性,通过批量吸附试验探讨其对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附机制。结果表明,改性生物质炭(FeHBC)在铁炭质量比为0.672时的吸附效果最好,改性后对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附能力得到显著提升( $P<0.05$ ),与未改性生物质炭(HBC)相比提高了近16倍;准二级动力学方程( $R^2=0.986$ )能较好地拟合FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附动力学过程,其吸附行为更加符合Freundlich等温吸附模型( $R^2=0.994$ ),热力学参数 $\Delta G<0$ 、 $\Delta H>0$ 、 $\Delta S>0$ ,表明FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N是自发的吸热过程,反应的自发性随温度升高而增大;酸性环境更有利于FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附。除此之外,还结合扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射光谱(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )等表征手段对其吸附机制进行深入分析。结果表明,FeHBC形成的多微孔粗糙颗粒表面为其提供了更多的吸附位点,吸附过程可能主要受 $\text{Fe}^{3+}$ 与含氧官能团络合沉淀反应的影响,与未改性相比其正电性增强,这一局部微结构的变化为提高生物质炭的吸附性能提供了理论支撑。

**关键词:** 生物质炭; 铁; 改性; 硝态氮; 吸附

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)19-0061-08

## Characteristics of Iron Modified Biochar for Nitrate Nitrogen Adsorption in Water

HUA Lu-lu<sup>1,2</sup>, HUANG Xian-huai<sup>1,2</sup>, QIAN Jing<sup>1,2</sup>, WANG Kun<sup>1,2</sup>

(1. School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China; 2. Anhui Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Resource Reuse, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** Peanut shell-based biochar was prepared at high temperature (600 °C) and oxygen-limited condition, and then the biochar was loaded with iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ) to improve its capacity for nitrate nitrogen ( $\text{NO}_3^-$ -N) adsorption in water. The adsorption mechanism was investigated by batch experiment. The modified biochar (FeHBC) had the best adsorption performance when the mass ratio of iron to carbon was 0.672, and the adsorption capacity of  $\text{NO}_3^-$ -N was significantly improved after modification ( $P<0.05$ ), which was 16 times higher than that of the unmodified biochar (HBC). The pseudo-second-order kinetic model ( $R^2=0.986$ ) could well fit the kinetics of the modified biochar for

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578002); 安徽省高校省级自然科学基金项目(KJ2016JD09、KJ2019A0754); 校招引进人才及博士启动基金资助项目(2018QD13)

通信作者: 钱婧 E-mail: anhuiqj2008@aliyun.com

$\text{NO}_3^-$ -N adsorption, and its adsorption behavior was more consistent with Freundlich isothermal adsorption model ( $R^2=0.994$ ). The thermodynamic parameters were as follows:  $\Delta G$  less than zero,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  both greater than zero, which showed that the adsorption of  $\text{NO}_3^-$ -N by FeHBC was a spontaneous endothermic process, and the spontaneity of the reaction increased with the temperature increasing. The acidic environment was more conducive to the adsorption of  $\text{NO}_3^-$ -N by FeHBC. In addition, the adsorption mechanism was analyzed by characterization methods such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and zero point of charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). FeHBC had more adsorption sites due to its porous rough particle surface. The adsorption process might be mainly affected by the complex precipitation reaction between  $\text{Fe}^{3+}$  and oxygen-containing functional groups. Compared with unmodified biochar, the positive electrical property of FeHBC was enhanced. This change of local microstructure provided theoretical support for improving the adsorption performance of biochar.

**Key words:** biochar;  $\text{Fe}^{3+}$ ; modification; nitrate nitrogen; adsorption

水体富营养化是当今最为严重的环境污染问题,而氮盐的不合理利用与排放是诱发水体富营养化的主导因素之一。硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)占水体中氮素总量的76%以上,当其含量高于0.2 mg/L时,水体易出现富营养化状态。目前水体中 $\text{NO}_3^-$ -N的去除方法主要有吸附法、生物法、化学沉淀法等,其中吸附法因能耗低、效率高、工艺简单等优势而受到广泛关注与应用<sup>[1]</sup>。生物质炭是有机固体废弃物在高温炭化裂解条件下制成的固碳材料,因其具有发达的孔隙、丰富的官能团等结构优势,故对水体中氮、磷等污染物有较强的吸附能力<sup>[2]</sup>。

花生内含丰富的纤维素、木质素及大量有机物,可在众多领域进行固废资源化开发与利用,具有良好的生态环保前景。前期研究结果表明,花生壳基生物质炭较其他农业残体生物质炭而言更具吸附优势。徐雪斌等<sup>[3]</sup>将木屑生物质炭与花生壳生物质炭进行 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附效能对比,发现花生壳生物质炭对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附量为73.2 mg/g,而同处理下的木屑生物质炭仅为4.5 mg/g。周丹丹等<sup>[4]</sup>在用花生壳生物质炭吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的研究中证实,较松木生物质炭而言,花生壳生物质炭灰分含量更高,更多的K、Ca、Na、Mg等无机组分在炭化过程中以灰分的形式被留存,故其对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附更具优势。

笔者以废弃农业作物花生壳为原料制备生物质炭,在此基础上采用 $\text{Fe}^{3+}$ 负载改性,从而突破其吸附能力的局限性。根据 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附量筛选出最佳改性生物质炭,从吸附动力学、吸附热力学、吸附

溶液初始pH等方面探究其对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附特性,为减少水体污染以及农业废弃物资源的再生利用提供新的研究途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料制备与改性

#### 1.1.1 生物质炭及吸附质的配制

生物质炭的制备:取当季的新鲜花生壳,洗净风干、粉碎,称取适量花生壳粉末置于管式炉内。炉内预先通氮气30 min,控制流速为0.1 m<sup>3</sup>/h,以10 °C/min的速度升温至600 °C后保持该温度持续炭化2 h,过程中始终保持氮气状态以确保炉内缺氧条件。炭化结束后冷却至常温,取出研磨过100目筛,去离子水反复清洗,105 °C烘干至恒质量后密封保存备用,将该生物质炭记为HBC。

吸附质 $\text{KNO}_3$ 的配制:称取适量 $\text{KNO}_3$ (分析纯)溶于去离子水中,母液中的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度为100 mg/L,根据具体试验条件将母液稀释至不同浓度使用。

#### 1.1.2 生物质炭的改性

取部分HBC于烧杯中,采用1 mol/L盐酸充分搅拌浸泡1 h后,经去离子水清洗2~3次至渗滤液pH为中性,于105 °C烘箱内烘干至恒质量。称取部分上述酸洗处理后的生物质炭于250 mL锥形瓶中,分别加入不同体积的 $\text{FeCl}_3$ 溶液,使铁炭质量比分别为0、0.112、0.224、0.448、0.560、0.672、0.896、1.120。恒温振荡(200 r/min, 298 K)24 h后用去离子水反复清洗生物质炭至渗滤液无色透明,抽滤、烘干后制得8种不同铁炭比的 $\text{Fe}^{3+}$ 改性花生壳生物

质炭。

## 1.2 表征与分析

溶液中的 $\text{NO}_3^-$ -N采用紫外分光光度法测定;生物质炭表面元素采用元素分析仪测定;比表面积与平均孔径、孔容大小采用全自动比表面积及孔隙度分析仪测定;生物质炭形貌采用扫描电子显微镜(SEM)测定;晶体结构特征采用X射线衍射光谱仪(XRD)测定;表面官能团结构采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定;生物质炭的零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )采用pH drift法测定。

## 1.3 吸附试验设计

### 1.3.1 最佳改性生物质炭的确定

分别称量0.3 g上述8种不同铁炭比的改性花生壳生物质炭于50 mL离心管中,加入50 mg/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液各30 mL,混合均匀后将样品恒温振荡(200 r/min, 298 K)12 h后取出,经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后立即测定样品中剩余 $\text{NO}_3^-$ -N浓度,计算吸附量 $Q_e$ 与去除率 $R$ 。根据试验结果比选出最佳铁炭比下的改性生物质炭,记为FeHBC。

### 1.3.2 吸附动力学

分别称量0.3 g FeHBC于50 mL离心管中,加入50 mg/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液各30 mL,在恒温振荡器内振荡(200 r/min, 298 K)5 min~48 h后取出样品,其余步骤同1.3.1节。分别用准一级和准二级动力学方程、Elovich方程、颗粒内扩散方程对结果进行拟合分析。

### 1.3.3 吸附热力学

分别称量0.3 g FeHBC于50 mL离心管中,加入10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mg/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液各30 mL,在283、298、313 K条件下恒温振荡(200 r/min)24 h后取出样品,其余步骤同1.3.1节。分别采用Langmuir、Freundlich、Temkin方程对结果进行拟合分析。

### 1.3.4 pH对 $\text{NO}_3^-$ -N吸附性能的影响

分别称量0.3 g FeHBC于50 mL离心管中,加入50 mg/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液各30 mL,用0.1 mol/L的NaOH和HCl分别调节pH为3~11,恒温振荡(200 r/min, 298 K)24 h后取出,其余步骤同1.3.1节。

## 1.4 数据处理与分析

每组试验均重复3次。采用Microsoft Excel 2019进行数据处理,采用SPSS 22.0进行显著性差异分析,采用Origin8.0进行图表绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 最佳改性生物质炭的比选

生物质炭经 $\text{Fe}^{3+}$ 改性后其吸附性能显著提升。未改性的花生壳生物质炭HBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附量仅为123 mg/kg,随着改性溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度的增大,吸附量呈先上升后下降的趋势。当铁炭质量比为0.672时, $Q_e$ 达到最大值2 057 mg/kg,是HBC吸附量的16.72倍;当铁炭比升至0.896以上时,吸附量开始略有下降,故确定铁炭比为0.672时制得最佳改性生物质炭FeHBC。

随着铁炭比的增大,生物质炭表面电位不断向正值移动,正电荷数量不断增加,有利于对负电荷离子的吸附。李际会<sup>[5]</sup>利用 $\text{Fe}^{3+}$ 对小麦秸秆进行改性,结果表明铁炭比在0.7时对硝态氮的吸附量可达1 730 mg/kg。李丽等<sup>[6]</sup>发现铁炭比为0.80时的改性花生壳生物质炭对硝态氮的吸附效果最佳可达1 200 mg/kg,是同样处理下的小麦秸秆生物质炭的2.23倍。本研究最佳铁炭比下的生物质炭的吸附效果均大于以上结果,故在以下试验中均采用此最佳改性生物质炭FeHBC作为吸附材料。

### 2.2 生物质炭表征

#### 2.2.1 基本理化性质与SEM分析

生物质炭在改性前、后均为碱性碳材料,改性后的比表面积与孔容较改性前分别增大了2.51与1.62倍。图1为生物质炭的SEM照片。

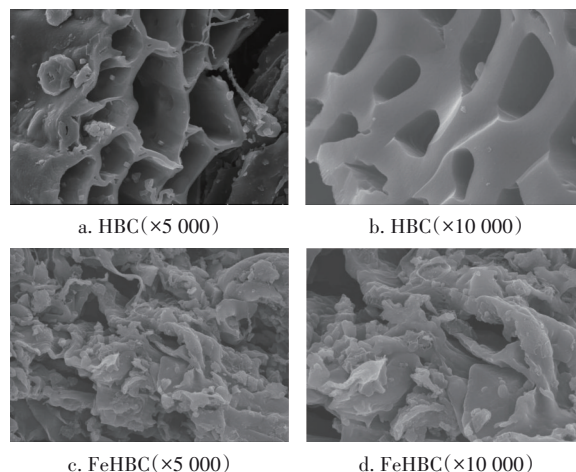


图1 生物质炭改性前、后的SEM照片

Fig.1 SEM photograph of biochar before and after modification

由图1可知改性后的FeHBC形貌出现了明显变化,其平均孔径明显减小,且孔隙结构边缘略有向



内塌陷的趋势,形成大量紧密排列的微孔。这可能是因为  $\text{Fe}^{3+}$  颗粒附着在生物质炭表面与孔道中,在一定程度上加剧了其表面粗糙程度,从而为吸附  $\text{NO}_3^--\text{N}$  提供了更多的位点,有利于提高其吸附性能。

### 2.2.2 XRD 分析

图2为生物质炭的XRD图谱( $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ),可知生物质炭的晶体结构在改性前、后并无明显变化,HBC与FeHBC分别在 $2\theta=22.53^{\circ}$ 与 $2\theta=21.95^{\circ}$ 处出现明显的波峰,其对应为碳材料的典型峰(002)晶面<sup>[7]</sup>。HBC在 $2\theta=28.41^{\circ}$ 之后出现了新的尖锐小峰,表明生物质炭改性前含有少量K、Na元素。生物质炭改性后生成(100)晶面,结构中有明显的铁氧化物出现,说明 $\text{Fe}^{3+}$ 成功负载在生物质炭表面, $\text{Fe}-\text{O}$ 官能团的产生导致生物质炭的铁磁性增强,通过离子之间的静电交换及化学吸附作用提高其对 $\text{NO}_3^{-}-\text{N}$ 的吸附性能。智燕彩等<sup>[8]</sup>将 $\text{Mg}^{2+}$ 负载在花生壳生物质炭上后发现其XRD图谱出现了两个中强度峰,证明 $\text{Mg}^{2+}$ 与羟基生成的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{MgO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等络合物有利于吸附反应的进行。张文等<sup>[9]</sup>利用铁改性的香蒲与芦苇生物质炭吸附 $\text{NO}_3^{-}-\text{N}$ 的研究也能够说明此现象,水解后生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 络合物覆盖了生物质炭表面原有的官能团,导致了其表征结果的一系列变化,与本研究结果一致。

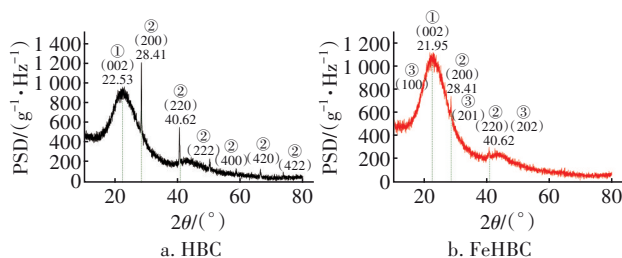


图2 生物质炭改性前、后的XRD图谱

**Fig.2 XRD spectra of biochar before and after modification**

### 2.2.3 FTIR 分析

图3为生物质炭的FTIR图谱,可知生物质炭在改性前、后表面官能团种类较为相似,主要密集分布在 $500\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 的范围内,但在 $783$ 、 $894$ 与 $1\,051\text{ cm}^{-1}$ 等波数处的特征吸收峰有所差异,说明经改性处理后,饱和的C—O等含氧官能团数量有所增加,苯环外的C—H键发生弯曲振动<sup>[10]</sup>。随着C/H的增大,生物质炭的芳香性结构更加稳定,极性官能团增多,有利于对 $\text{NO}_3^-$ 的吸附。木质素的芳香性

结构特征导致在  $1\,389\text{ cm}^{-1}$  处出现特征吸收峰 C—O 的伸缩振动及 C=C 的共轭振动<sup>[11]</sup>, 酯、醚、醇类物质通过络合或静电作用形成  $\pi$  键、氢键、金属键桥, 均可有效提升生物质炭对  $\text{NO}_3^-$ -N 的吸附能力。此外, FeHBC 的 FTIR 图谱在  $686\text{ cm}^{-1}$  处出现负载大量铁离子形成的 Fe—O 振动峰<sup>[12]</sup>, 说明改性后铁离子成功负载在生物质炭基表面。表面钝化层的生成是铁系材料活性减弱的主要原因之一, 而少量有机配体的加入能与  $\text{Fe}^{3+}$  生成络合物, 避免活性位点被钝化层覆盖, 从而维持其活性<sup>[13]</sup>。此外, 铁氧化物以共价键的连接方式不易洗脱, 能够有效改善生物质炭表面颗粒的分散状况, 解决因团聚而活性降低的问题<sup>[14]</sup>。这一结果与上述 XRD 图谱分析一致。

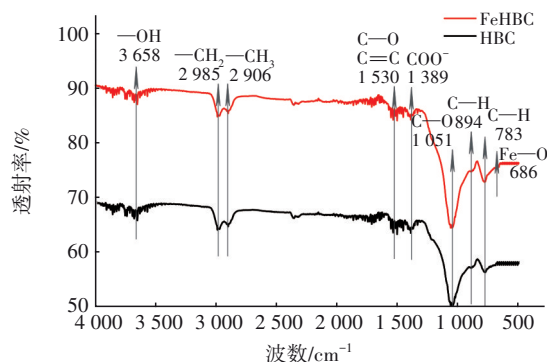


图3 生物质炭改性前、后的FTIR图谱

**Fig.3 FTIR spectra of biochar before and after modification**

#### 2.2.4 pH<sub>PZC</sub> 分析

图4为生物质炭的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 。

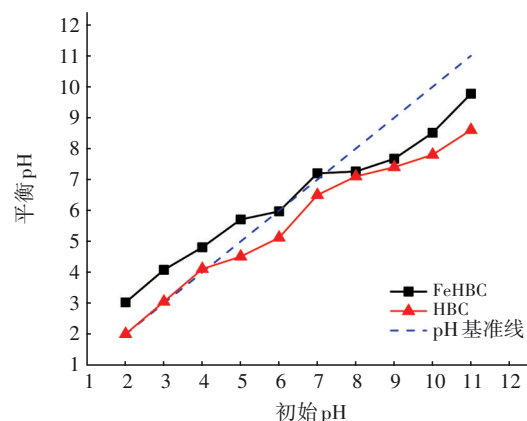


图4 生物质炭改性前、后的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$

**Fig.4 The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of biochar before and after modification**

由图4可知改性前HBC的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 为3.4,改性后FeHBC的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 为6.13,结合上述XRD与FTIR表征

图谱可知,改性后金属氧化物的生成导致其较原先材料相比 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 提高了 2.73 个单位,更高的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 更利于吸附硝酸盐。 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 的增大意味着吸附剂材料表面的正电荷数量增多<sup>[15]</sup>,当吸附溶液的 pH 低于吸附剂的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,吸附剂表面呈正电性,此时的吸附剂对 $\text{NO}_3^-$ 有更好的选择性<sup>[16]</sup>。

2.3 吸附试验结果分析

2.3.1 吸附动力学

为了更好地描述 FeHBC 对 $\text{NO}_3^-$ -N 的吸附动力学机制,分别采用准一级和准二级动力学方程、颗粒内扩散方程、Elovich 方程对吸附结果进行拟合分析。图 5 为 FeHBC 的吸附动力学曲线,可知 FeHBC 在试验前 12 h 内对 $\text{NO}_3^-$ -N 的吸附速率较高,吸附量在 24 h 左右达到平衡,之后变化趋于平缓。

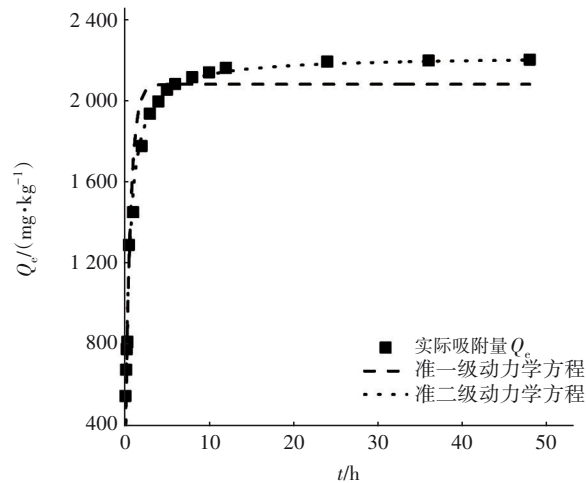


图5 FeHBC 对 $\text{NO}_3^-$ -N 的吸附动力学曲线  
Fig.5 Adsorption kinetic curves of FeHBC for  $\text{NO}_3^-$ -N

表 1 为 FeHBC 的吸附动力学相关拟合参数,可知准二级动力学方程对其吸附过程拟合效果最好,理论平衡吸附量 $Q_e$ 为 2 217 mg/kg,与实际吸附量偏差仅为 0.08%,相关拟合系数 $R^2$ 达到 0.986。该模型从外部扩散、表面吸附、内部扩散 3 个角度模拟了完整的吸附过程,离子之间通过电荷转移、交换以及沉淀作用进行化学反应<sup>[17]</sup>。Ugurlu 等<sup>[18]</sup>利用锌改性橄榄壳生物质炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 时发现反应在 1 h 左右达到平衡,吸附过程较好地符合准二级动力学方程。张扬等<sup>[19]</sup>在利用酸改性玉米芯生物质炭的吸附试验中也得出类似结论,生物质炭表面的离子作用在 24 h 左右达到稳定状态,吸附量趋于饱和而无法继续进行吸附行为。

表 1 吸附动力学相关拟合参数  
Tab.1 Fitting parameters related to adsorption kinetics

模型	参数	数值
准一级动力学方程	$K_1/\text{h}^{-1}$	1.684
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	2 078
	$R^2$	0.946
准二级动力学方程	$K_2/\text{h}^{-1}$	0.001
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	2 217
	$R^2$	0.986
颗粒内扩散方程	$K_3/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	232.004
	$C$	1 116.851
	$R^2$	0.578
Elovich 方程	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	30 043.111
	$\beta/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	0.003
	$R^2$	0.907

2.3.2 吸附等温线及热力学分析

为探究吸附溶液初始浓度对 FeHBC 吸附性能的影响,分别采用 Langmuir、Freundlich、Temkin 等温吸附模型进行拟合,FeHBC 对 $\text{NO}_3^-$ -N 的等温吸附曲线见图 6。

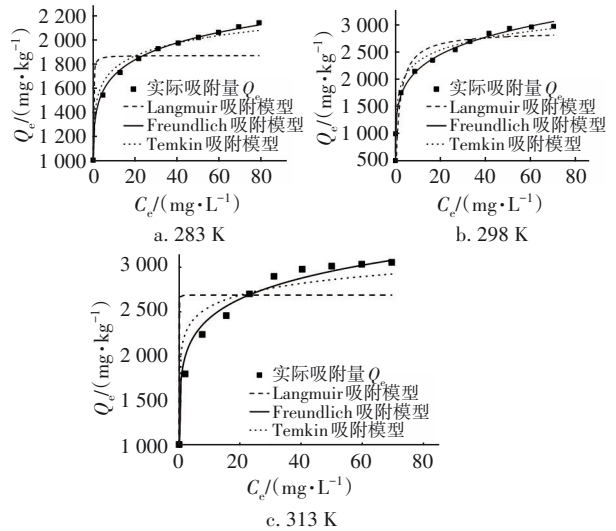


图6 FeHBC 在不同温度下对 $\text{NO}_3^-$ -N 的等温吸附曲线  
Fig.6 Isothermal adsorption curves of FeHBC for  $\text{NO}_3^-$ -N at different temperatures

Langmuir 方程通常指单层次的表面吸附过程; Freundlich 吸附模型通常用来表示介于单分子层和多分子层的化学吸附行为,其经验常数 $n$ 表示吸附性能的强弱,当 $1/n$ 小于 1 时,表明吸附过程较易进行; Temkin 方程一般用来描述均匀分布的化学吸附过程,从多角度考虑吸附剂与吸附溶液之间的相互

作用关系。由图6可知,随着吸附溶液中 $\text{NO}_3^-$ -N浓度的增大,FeHBC对其吸附量呈递增趋势,且平衡浓度为0~10 mg/L时呈直线型快速增长。

表2为等温吸附曲线的相关拟合参数,在298 K温度条件下,Freundlich吸附模型的相关系数 $R^2$ 达到0.994,在3个方程中对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附过程拟合效果最好。Yang等<sup>[20]</sup>利用 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液对剩余活性污泥进行浸渍沉淀改性试验,发现生物质炭对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附量在 $\text{NO}_3^-$ 平衡浓度为1 000 mg/L时达到峰值,原因是浓度较高时离子及配体交换能力变强,控制了随后的吸附过程。Yin等<sup>[21]</sup>在吸附环境对生物质炭吸附氮素的影响研究中发现,利用猪粪与奶牛粪便制成的生物质炭,在实际工业废水厌氧消解过程中对氮素的去除率分别高达60%和53%,同样证实吸附剂与吸附溶液之间存在化学作用。

表2 等温吸附曲线相关拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of isothermal adsorption curves

模型及参数		温度/K		
		283	298	313
Langmuir吸附模型	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.021	0.567	0.588
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	1 859	2 876	2 689
	$R^2$	0.513	0.827	0.626
Freundlich吸附模型	$K_F$	1 326.595	1 446.541	1 833.133
	$1/n$	0.106	0.176	0.123
	$R^2$	0.997	0.994	0.968
Temkin吸附模型	$A$	8 785.380	163.928	67 154.35
	$B$	153.665	313.036	190.576
	$R^2$	0.975	0.880	0.891

吸附热力学通常由标准自由能变 $\Delta G$ 、标准焓 $\Delta H$ 和标准熵 $\Delta S$ 来描述吸附过程的热力学内能变化。在283、298、313 K这3种温度条件下, $\Delta G$ 分别为-6.15、-7.39、-8.63 kJ/mol, $\Delta H$ 为172.52 kJ/mol, $\Delta S$ 为82.68 J/(mol·K)。 $\Delta H>0$ ,说明FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附是吸热反应,且当 $\Delta H>40$  kJ/mol时,反应以化学吸附为主导<sup>[22-23]</sup>; $\Delta G<0$ ,说明FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附是自发反应, $\Delta G$ 的绝对值随温度的升高而变大,证实其对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附驱动力更强,反应自发进行的程度更大,说明升温能够降低反应的活化能,促进化学键的生成与稳定,有利于吸附反应的发生; $\Delta S>0$ ,说明吸附过程中生物质炭与溶液接触的固液界面的混乱度有增加的趋势<sup>[24]</sup>。

### 2.3.3 pH对 $\text{NO}_3^-$ -N吸附性能的影响

图7为吸附溶液pH对FeHBC吸附 $\text{NO}_3^-$ -N性能的影响,可知随着吸附溶液pH的增加,FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附量呈下降趋势。酸性条件下,FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附量达到峰值2 335 mg/kg(pH=3);随着吸附溶液pH的增加,FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附量下降了12.3%(pH=9);当吸附环境为强碱性时,吸附量下降幅度最为明显,约降低了72.7%,FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附量不足600 mg/kg(pH=11)。原因可能是碱性条件下的 $\text{NO}_3^-$ 主要以容易挥发的 $\text{NH}_3$ 形式存在,同时吸附溶液中 $\text{H}^+$ 的减少使 $\text{OH}^-$ 等负电荷基团数量增加,静电排斥作用增强,在一定程度上削弱了FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附能力。溶液酸碱度对FeHBC吸附 $\text{NO}_3^-$ -N的影响也可以用 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 解释,由2.2.4节可知,当吸附溶液 $\text{pH}<\text{pH}_{\text{PZC}}$ (6.13)时,FeHBC表面呈正电性,更有利于吸附 $\text{NO}_3^-$ -N。刘海伟等<sup>[25]</sup>利用草莓茎作为生物质炭吸附水体中氮素,发现生物质炭表面的一COOH和—OH等基团的数量会在一定程度上影响其吸附环境的酸碱度;Wang等<sup>[26]</sup>研究表明橡木木屑生物质炭表面带有的酸性官能团的数量决定了溶液中的阳离子交换量,酸性条件下羟基化矿物表面更易发生质子化行为,是间接影响生物质炭对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附与解吸效果的因素之一。

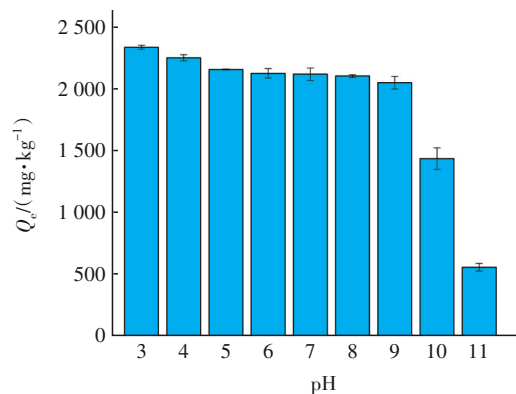


图7 吸附溶液pH对 $\text{NO}_3^-$ -N吸附量的影响

Fig.7 Influence of pH of the solution on  $\text{NO}_3^-$ -N adsorption capacity

## 3 结论

①  $\text{Fe}^{3+}$ 改性后的花生壳生物质炭吸附效果明显提高( $P<0.05$ ),铁炭质量比为0.672时效果最佳。生物质炭改性后表面正电荷增加, $\text{Fe}^{3+}$ 与其表面含氧官能团发生络合或静电作用后生成金属化合物,



使其表面粗糙程度加剧,微孔结构打开。改性后C/H升高,表明其结构中含氧官能团的极性增强,高温炭化下木质素的释放提高了其芳香性程度,从而能有效促进整个吸附反应。

② FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附动力学、热力学拟合结果表明,准二级动力学方程( $R^2=0.986$ )与Freundlich等温吸附模型( $R^2=0.994$ )更加符合吸附过程,可以判断其主要为多分子层的非物理吸附过程。FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N是自发的吸热过程( $\Delta G<0$ 、 $\Delta H>0$ 、 $\Delta S>0$ ),温度越高,其对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附量越大,反应过程的自发性越强。吸附环境的改变亦能在一定程度上影响FeHBC的吸附性能,如吸附溶液中 $\text{H}^+$ 减少后,pH的增大能够改变 $\text{NO}_3^-$ 在水中的存在形式,使FeHBC对 $\text{NO}_3^-$ -N的吸附性能在碱性条件下受到限制。

#### 参考文献:

- [1] 蒋旭涛. 生物质炭对水中氨氮和磷酸盐吸附性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.  
JIANG Xutao. Study on the Adsorption of Ammonia and Phosphate by Biochar [D]. Tianjin: Tianjin University, 2013 (in Chinese).
- [2] CHAI Y, CURRIE R J, DAVIS J W, *et al.* Effectiveness of activated carbon and biochar in reducing the availability of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans in soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 1035-1043.
- [3] 徐雪斌, 丁竹红, 胡忻, 等. 花生壳基和木屑基生物质炭对离子型染料和Pb(II)的吸附性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(9): 929-935.  
XU Xuebin, DING Zhuhong, HU Xin, *et al.* Adsorption of aqueous ionic dyes and Pb(II) onto biochars derived from peanut shell and saw dust [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39(9): 929-935 (in Chinese).
- [4] 周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 等. 花生壳和松木屑制备的生物质炭对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附研究[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(3): 523-530.  
ZHOU Dandan, WU Wenwei, ZHAO Jing, *et al.* Study on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  to biochars produced from peanut shells and pine chips [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(3): 523-530 (in Chinese).
- [5] 李际会. 改性生物炭吸附硝酸盐和磷酸盐研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.  
LI Jihui. Adsorption of Nitrate and Phosphate by Modified Biochar [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012 (in Chinese).
- [6] 李丽, 陈旭, 吴丹, 等. 固定化改性生物质炭模拟吸附水体硝态氮潜力研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(1): 137-143.  
LI Li, CHEN Xu, WU Dan, *et al.* Adsorption of aqueous nitrate-N by immobilized modified biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1): 137-143 (in Chinese).
- [7] 陶梦佳. 秸秆生物质炭的制备改性及对水体中氮磷的吸附效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
TAO Mengjia. Study on the Preparation of Straw Biochar and the Adsorption Efficiency of Nitrogen and Phosphorus in Wastewater [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018 (in Chinese).
- [8] 智燕彩, 赖欣, 谭炳昌, 等. 铁锰镁离子改性生物炭对溶液硝态氮的吸附性能研究[J]. *核农学报*, 2020, 34(7): 1588-1597.  
ZHI Yancai, LAI Xin, TAN Bingchang, *et al.* Adsorption of nitrate by iron, manganese and magnesium ion modified biochars [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, 34(7): 1588-1597 (in Chinese).
- [9] 张文, 吕欣田, 韩睿, 等. 2种改性生物炭对水体硝态氮的吸附特性[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(3): 253-259.  
ZHANG Wen, LÜ Xintian, HAN Rui, *et al.* Effects of two kinds of modified biochar adsorbing nitrate-N in water [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, 34(3): 253-259 (in Chinese).
- [10] YAO F X, CAMPS ARBESTAIN M, VIRGEL S, *et al.* Simulated geochemical weathering of a mineralash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 724-732.
- [11] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [12] 吴鸿伟, 冯启言, 杨虹, 等. 改性生物炭负载纳米零价铁去除水体中头孢噻肟[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(7): 2691-2698.  
WU Hongwei, FENG Qiyang, YANG Hong, *et al.* Nanoscale zero valent iron stabilized on modified biochar

- to remove cefotaxime from aqueous solutions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37 (7): 2691–2698 (in Chinese).
- [13] ZHANG X, DENG B, GUO J, *et al.* Ligand-assisted degradation of carbon tetrachloride by microscale zero-valent iron [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(4): 1328–1333.
- [14] 曾淦宁, 武晓, 郑林, 等. 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 530–536.
- ZENG Ganning, WU Xiao, ZHENG Lin, *et al.* Preparation of nano zero-valent iron/sargassum horneri based activated carbon for removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2015, 36 (2): 530–536 (in Chinese).
- [15] TEIXIDÓ M, PIGNATELLO J J, BELTRÁN J L, *et al.* Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 10020.
- [16] 高欢, 韦安磊, 郑晓青, 等. 乙酰化小麦秸秆吸附水中六价铬[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4753–4760.
- GAO Huan, WEI Anlei, ZHENG Xiaoqing, *et al.* Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by acetylated wheat straw [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10 (9): 4753–4760 (in Chinese).
- [17] LI R, WANG J J, ZHOU B, *et al.* Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147(20): 96–107.
- [18] UGURLU M, KULA I, KARAOGLU M H, *et al.* Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2010, 28(4): 547–557.
- [19] 张扬, 李子富, 张琳, 等. 改性玉米芯生物炭对氨氮的吸附特性[J]. *化工学报*, 2014(3): 960–966.
- ZHANG Yang, LI Zifu, ZHANG Lin, *et al.* Adsorption characters of ammonium-nitrogen in aqueous solution by modified corn cob biochars [J]. *CIESC Journal*, 2014 (3): 960–966 (in Chinese).
- [20] YANG Q, WANG X, LUO W, *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 247: 537–544.
- [21] YIN Q Q, ZHANG B D, WANG R K, *et al.* Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(34): 26297.
- [22] 王重庆, 王晖, 江小燕, 等. 生物炭吸附重金属离子的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 692–706.
- WANG Chongqing, WANG Hui, JIANG Xiaoyan, *et al.* Research advances on adsorption of heavy metals by biochar [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 692–706 (in Chinese).
- [23] LEI D, CHAO W, DENG H, *et al.* Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEEX resin [J]. *Journal of Colloid Interface*, 2012, 376 (1): 224–232.
- [24] SUN X F, WANG S G, LIU X W, *et al.* Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9): 3475–3483.
- [25] 刘海伟, 刘云, 王海云, 等. pH和共存阳离子对草莓茎吸附水体氨氮的影响[J]. *环境科学*, 2010, 31 (8): 1884–1889.
- LIU Haiwei, LIU Yun, WANG Haiyun, *et al.* Effects of pH and coexisting cations on ammonia adsorption from aqueous solution by strawberry stem powder [J]. *Environmental Science*, 2010, 31 (8): 1884–1889 (in Chinese).
- [26] WANG Z H, GUO H Y, SHEN F, *et al.* Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), and phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 646–653.

作者简介: 华露露(1996—), 女, 安徽蚌埠人, 硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: hualulu3719@163.com

收稿日期: 2020-04-30

修回日期: 2020-06-11

(编辑: 沈靖怡)