康四军,杨金辉,杨 斌,等.改性烟末生物质吸附剂对水中NO5的吸附特性与机理[J].农业环境科学学报,2018,37(9):2014-2020. KANG Si-jun, YANG Jin-hui, YANG Bin, et al. Adsorption characteristics and mechanism of modified tobacco powder biomass adsorbent for NO5 in water [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(9): 2014-2020.

改性烟末生物质吸附剂对水中 NO3 的吸附特性与机理

康四军1,杨金辉1*,杨 斌2,谢水波1,王劲松1,黎传书1

(1.南华大学土木工程学院,湖南 衡阳 421001; 2.南华大学核三力技术有限公司,湖南 衡阳 421001)

摘 要:为探究改性烟末生物质吸附剂对水中NO₃的吸附机理,以烟末为原料,通过吡啶催化法改性制备改性烟末生物质吸附剂(Modified Tobacco Powder Biomass Adsorbents, MTPBA),吸附水中的NO₃。根据X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对MTPBA的表征分析,结果显示:烟末改性后,表面Zeta电位、孔隙结构和纤维素上官能团的变化有利于吸附NO₃。采用静态吸附实验方法,研究MTPBA对水中NO₃的吸附特性,结果表明:当NO₃初始浓度为30 mg·L⁻¹,MTPBA投加量为4.0 g·L⁻¹,溶液 pH=6.68,吸附时间为30 min时,MTPBA对水中NO₃ 吸附效果最佳。吸附过程与准二级动力学模型(*R*²>0.99)、Langmuir和Freundlich等温模型(*R*²>0.92)能较好地拟合,Langmuir拟合结果表明:MTPBA对水中NO₃ 有较高的吸附容量(*Q*mas=28.458 mg·g⁻¹),优于改性蒙脱石和生物炭。研究表明:MTPBA具有较高的吸附容量,优于改性蒙脱石和生物炭,其对NO₃ 的吸附机理以与叔胺基团的静电及离子交换吸附为主,多孔结构材料的物理吸附并存。

关键词:改性烟末生物质吸附剂;NO3;吸附特性;吸附机理

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)09-2014-07 doi:10.11654/jaes.2018-0035

Adsorption characteristics and mechanism of modified tobacco powder biomass adsorbent for NO₃⁻ in water

KANG Si-jun¹, YANG Jin-hui^{1*}, YANG Bin², XIE Shui-bo¹, WANG Jin-song¹, LI Chuan-shu¹

(1.School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China; 2.Nuclear Sanli Technology Co., Ltd., University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: To explore the mechanism of adsorption of NO₃⁻ by modified tobacco powder biomass adsorbent (MTPBA) in water, scrap tobacco (tobacco powder) was used as the raw material to obtain MTPBA with the pyridine-catalyzed method. The characterization of MTPBA by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive spectroscopy(EDS), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to investigate the mechanism of MTPBA adsorption. The static adsorption test method was used to explore the characteristics of NO₃⁻ adsorption by MTPBA. The results showed the adsorption effect of NO₃⁻ in water was greatest when the initial concentration of NO₃⁻ was 30 mg·L⁻¹, the dosage of MTPBA was 4.0 g·L⁻¹, the pH value was 6.68, and the adsorption time was 30 min. The adsorption process is well fitted to the pseudo-second order kinetic model (R^2 >0.99). The experimental data fit well with the Langmuir and Freundlich isothermal models (R^2 >0.92). The Langmuir fitting results show that MTPBA had a higher adsorption capacity for NO₃⁻ in water (Q_{max} =28.458 mg·g⁻¹) than that of modified montmorillonite and biochar; this indicates that MTPBA has better adsorption properties than that of modified montmorillonite and biochar. The adsorption mechanism of NO₃⁻ is mainly based on electrostatic and ion exchange adsorption with tertiary amine groups, and the physical adsorption of porous structural materials.

Keywords: modified tobacco powder biomass adsorbent; NO3; adsorption characteristics; adsorption mechanism

*通信作者:杨金辉 E-mail: yanjinhui126@126.com

收稿日期:2018-01-05 录用日期:2018-04-09

作者简介:康四军(1993一),男,河南驻马店人,硕士研究生,从事水处理技术与理论研究。E-mail:913274010@qq.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21177053)

Project supported : The National Natural Science Foundation of China (21177053)

工农业生产中的含NO5废水直接排入自然水体, 将严重危害到人体健康和生态环境。经济高效地处 理含NO5废水成为急需解决的生态问题[1-2]。传统的 化学还原法、电化学还原法、膜分离法、微生物脱氮技 术等含NO5废水处理方法存在转化不完全、电极材料 易腐蚀钝化、经济效益低、处理条件严苛等不足。因 此去除率高、处理成本低的由农业废料生产的纤维吸 附材料被广泛应用于水中阴离子的去除^[4]。陈卓^[5]利 用改性丝瓜络吸附硝态氮的吸附率高达97%;莫蔚明 等¹⁶利用改性木薯秸秆对NO5进行动态吸附取得了很 好的吸附效果;许醒四制备的改性阳离子型麦草秸杆 吸附剂对NO₅的最大吸附容量(20℃)为68.5 mg·g⁻¹。 烟草废料(烟末)¹⁸因其优良的孔隙结构、高含量的木 质纤维素以及丰富的功能基团,而对NO;具有很好的 吸附效果。改性后引入带正电荷的叔胺基团的使烟末 吸附效果显著提高。

本文以环氧氯丙烷、烟末为原料,N,N二甲基甲 酰胺(DMF)为反应介质,在吡啶的催化条件下以三乙 胺为胺类引入基团对烟末中纤维素进行修饰,获得了 改性烟末生物质吸附剂(MTPBA),并对MTPBA的性 质进行表征分析,研究了MTPBA对NO3的吸附特性 与机理,期望给我国新型吸附剂的研制、生物质固体 废弃物的资源化以及水环境的污染修复以启发。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:烟末,卷烟厂下脚料,60目以下;环氧 氯丙烷、N,N二甲基甲酰胺、吡啶、99%的三乙胺、盐 酸、氢氧化钠、氨基磺酸、硝酸钾均为市面销售分析 纯;实验用水为去离子水。

主要仪器:TU-1901 双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司);傅里叶变换红外 光谱仪(NICOLET6700型,美国 Thermo Fisher 公司); X射线能谱仪(X-Max型,英国 OXFORD 公司);扫描 电子显微镜(JSM-7500F型,日本 JEOL 公司);X射线 衍射(ULTIMAIV型,日本 Rigku 公司);JS94H 微电泳 仪(上海中晨数字技术设备有限公司)。

1.2 烟末的预处理

称取一定质量的烟末,用去离子水反复清洗,至 滤液澄清透明,除去样品中的水溶态和游离态杂质^[10], 干燥后研磨至60目以下,得到烟末生物质吸附剂 (Tobacco Powder Biomass Adsorbents, TPBA),置干燥 器中存储以备用。

1.3 烟末的改性

称取 2.0 g备用的 TPBA 置于 250 mL三口烧瓶, 加入 10 mL环氧氯丙烷、10 mL DMF^[11],100 ℃搅拌反 应 60 min;再加入 8 mL 吡啶,100 ℃搅拌反应 60 min; 接着加入 10 mL 99% 的三乙胺^[12],100℃继续搅拌 180 min;冷却后产物依次用 50% 的乙醇、去离子水清洗 至中性,干燥,研磨至 60 目以下得到改性烟末生物质 吸附剂(MTPBA),置干燥器中存储以备用。

1.4 MTPBA 吸附试验

取一定浓度 NO₃溶液 25 mL 于 75 mL 锥形瓶中, 调节其 pH 值。加入 0.02 g MTPBA,采用恒温摇床 150 r·min⁻¹振荡吸附若干时间,用定性滤纸过滤,采 用双光束紫外可见分光光度计(TU-1901)测定其吸 光度,重复 3 次,取平均值计算剩余 NO₃浓度,并按式 (1)和式(2)计算 MTPBA 对 NO₃的吸附量及 NO₃的吸 附率。

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{1}$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$
 (2)

式中:q为MTPBA对 NO₃的吸附量, mg·g⁻¹;R为 NO₃的 吸附率,%; C_0 为吸附前溶液 NO₃浓度, mg·L⁻¹; C_e 为吸 附后溶液 NO₃浓度, mg·L⁻¹;V为溶液体积, L;m为 MT-PBA质量, g。

2 结果与分析

2.1 改性前后 Zeta 电位变化

用微电泳仪分别测定25℃条件下TPBA改性前 后表面带电情况。结果表明,改性前TPBA表面Zeta 电位为-17.6 mV,改性产物MTPBA表面Zeta电位为 +34.7 mV。分析认为,改性前TPBA中的纤维素、木 质素带有大量的-OH、-COOH等电负性基团致使其 表面呈负电性,Zeta电位为负;改性后,由于木质素和 半纤维素水解醚化,且改性反应消耗掉纤维素上部 分-OH,而使得-COOH和-OH总量减少,同时改性修 饰向材料接入了带正电荷的叔胺基团,从而导致电性 发生转变,MTPBA的Zeta电位为正。MTPBA强大的 正电荷性质为其吸附水体中NO₃提供了良好的静电 吸附能力。

2.2 TPBA、MTPBA 的X射线衍射(XRD)分析

在对改性产物 MTPBA 官能团分析的基础上,利用 XRD 对 TPBA 和 MTPBA 的体相结构进行了表征。 如图 1 可知,谱线在 2θ=21°和 2θ=15°附近出现很强非 晶散射峰,21°处的主峰代表了高度有序的纤维素结 构;15°处的次峰则代表了TPBA中有序度较低的多糖 结构。MTPBA的主峰和次峰的峰强度均高于TPBA 的,在20=27°处的峰强度明显降低,改性后MTPBA的 结晶程度增加。在改性合成反应条件下,烟末纤维中 的灰分、可抽取物、SiO₂等少量晶体杂质被去除,纤维 结构的有序度大幅提高。在20=42°和20=50°处峰强 度明显增加,表明改性过程成功引入了叔胺基团和氯 烷基。





2.3 MTPBA 投加量对 MTPBA 吸附 NO3的影响

MTPBA的投加量直接影响其与NO₃的结合位点数目,从而影响NO₃的吸附率^[12]。在NO₃初始浓度为 30 mg·L⁻¹,pH=6.68,温度为30℃,吸附时间为3.0h的 条件下,研究不同MTPBA投加量(0.4、0.8、1.6、2.4、 3.2、4.0、4.8 g·L⁻¹)对NO₃吸附效果的影响。如图2所 示,随着MTPBA投加量的增加,NO₃吸附率逐渐升高, 吸附量却逐渐降低。由于随着MTPBA投加量的增 大,NO₃吸附位点数量增多,从而使NO₃的吸附率升 高。同时,也导致了MTPBA片层团聚效应增加,有效 吸附位点数量降低,单位质量吸附剂吸附的NO₃减 少,使吸附量降低^[13]。当投加量为4.0 g·L⁻¹时,NO₃吸 附率达到96.66%;继续增加投加量至4.8 g·L⁻¹,MTP-BA对NO₃的吸附率无明显变化。因此,本实验条件 下MTPBA对NO₃吸附最佳投加量为4.0 g·L⁻¹。

2.4 pH对MTPBA吸附NO3的影响

在 NO₃初始浓度为 30 mg·L⁻¹, MTPBA 投加量为 4.0 g·L⁻¹, 吸附温度为 30 ℃的条件下,将 pH 值分别调 至 2.0、4.0、6.0、7.0、8.0、10.0、12.0, 吸附 60 min, 过滤 取上清液测定溶液中剩余 NO₃浓度, 探究 pH 值对 MTPBA 吸附 NO₃的影响。如图 3 所示, 当溶液初始 pH 值范围在 4.0~10.0之间时, NO₃吸附率基本在 85% 以上,表明该吸附剂对溶液 pH 的适用范围较大。当



图2 MTPBA 投加量对吸附 NO3的影响





Figure 3 Effect of pH on NO_3^- adsorption by MTPBA

溶液初始pH值由4.0减小到2.0时,或者由10.0增加 到12.0时,吸附率均迅速下降。这是因为在强酸条件 下,H*浓度越高相应的CF浓度也越高,大量的CF附 着在MTPBA表面使其显负电性^[14],增加吸附剂与NO₅ 之间的静电斥力,阻碍NO₅被吸附,吸附率较低。同 理,在pH值较高条件下,由于OH⁻的存在与NO₅形成 竞争关系^[15],导致NO₅吸附率迅速降低。通过吸附反 应后,碱性样品溶液的pH值出现不同程度的降低, 也印证了OH⁻参与了吸附过程。因此,本实验条件 下MTPBA对NO₅吸附最佳初始pH为KNO₃溶液本身 pH=6.68。

2.5 NO3初始浓度对MTPBA吸附NO3的影响

在吸附温度为30℃,pH=6.68,MTPBA 投加量为 4.0g·L⁻¹的条件下,分别对NO₃初始浓度为2、10、30、 50、100、150、200 mg·L⁻¹的溶液吸附60 min,过滤取上 清液测定溶液中剩余NO₃浓度,研究NO₃初始浓度对 MTPBA吸附NO₃的影响。如图4所示,随着NO₃初始 浓度的升高,MTPBA的吸附量逐渐增大,但NO₃的吸 附率却逐渐减小。因为在NO₅初始浓度较高时,其浓



图 4 NO₃初如 M 反对 W 时 功 影 吧 Figure 4 Effect of initial concentration on NO₃ adsorption

度梯度(Δ*C*=*C*₀-*C*_e)较大^[16],促进 NO₃向 MTPBA 的表面 及内部扩散,使 NO₃与 MTPBA 中吸附位点结合的概 率增大。又因 MTPBA 中可吸附位点有限,当吸附达 到饱和时,过量的 NO₃制约了吸附过程的自发进行^[17], 造成吸附率减小。因此,废水中 NO₃浓度范围在 2~ 50 mg·L⁻¹时,在实践中的处理效果最佳。

2.6 温度对 MTPBA 吸附 NO3的影响

在NO₃初始浓度为2~200 mg·L⁻¹, pH=6.68, MTPBA 投加量为4.0 g·L⁻¹, 分别在20、30、40 ℃下测定 MTPBA 对 NO₃的吸附等温曲线(图5)。对实验数据分别按照 Langmuir和Frundlich等温方程进行拟合, 描述吸附体 系达到吸附平衡时, MTPBA 内吸附量与溶液中剩余 NO₅浓度之间关系^[13]。其拟合参数见表1。

由图 5 可知,3 条吸附等温曲线均在 C_e大于 60 mg·L⁻¹后基本达到最大吸附容量。当 C_e较低时,3 条 曲线基本重合,表明温度变化对于 NO₃的吸附影响不 大^[18]。当 NO₃浓度继续升高,3 条曲线间距逐渐增大, 吸附效果随着温度的增加而减弱,最大吸附量的顺序







| Table 1 Isotherm model fitting paramet | Fable | Isotherm | ı model | fitting | paramete |
|----------------------------------------|-------|----------|---------|---------|----------|
|----------------------------------------|-------|----------|---------|---------|----------|

| 温度/ ℃ - | $C_e/q_e = C_e$ | angmuir Ge/Q _{max} +1/be | $Q_{\rm max}$ | Freundlich lnq _e =lnK _t +lnCJn | | | |
|------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------|-------|-------|--|
| | $Q_{ m max}/ m mg \cdot g^{-1}$ | b | R^2 | $K_{\rm f}$ | n | R^2 | |
| 20 | 28.46 | 0.185 | 0.998 | 3.515 | 1.831 | 0.923 | |
| 30 | 27.56 | 0.099 | 0.986 | 2.205 | 1.600 | 0.924 | |
| 40 | 25.52 | 0.070 | 0.973 | 1.587 | 1.516 | 0.931 | |

注: q_e 为平衡时的吸附量; Q_{max} 为最大吸附量; C_e 为平衡时NO₃的浓度;b为吸附平衡常数; K_r 为 Freundlich 吸附系数;n为 Freundlich 常数。

为20℃>30℃>40℃。这表明该吸附过程放热,低温 促进吸附过程正向进行。

由表1中相关系数 R^2 可知,两个方程的拟合程度 均较高,说明不同温度下的MTPBA对NO₃的吸附同 时符合Langmuir等温方程与Freundlich等温方程。 因此,MTPBA对NO₃的吸附是介于单层和多层吸附之 间^[19]。在Langmuir模型中,20℃下,最大吸附量为 28.46 mg·g⁻¹,优于改性蒙脱石(14.26 mg·g⁻¹)和生物 炭(14.67 mg·g⁻¹)^[20]。在Freundlich模型中,3个温度 下的n值都大于1,为"优惠型"吸附^[21],即在较低的浓 度下也能有较大的吸附量,表明MTPBA适用于处理 低浓度含NO₃废水。

2.7 MTPBA对NO3的吸附动力学

在吸附温度为30℃,pH=6.68,NO₃初始浓度分别 为2、10、20、30 mg·L⁻¹,MTPBA 投加量为4.0 g·L⁻¹的 条件下,研究吸附时间对 MTPBA 吸附 NO₃的影响。 由图6可知,在快速吸附(0~10 min)阶段,4条曲线的 瞬时吸附速率均较高,且初始浓度越高,吸附速率越 大;在慢速吸附(10~20 min)阶段,曲线平缓上升,吸 附过程逐渐达到平衡;在平衡吸附(20~80 min)阶段, 曲线停止上升,吸附达到平衡。此外,平衡吸附量随 初始浓度的增加而增加,表明初始浓度从2 mg·L⁻¹到 30 mg·L⁻¹的吸附过程,均未达到 MTPBA 的最大吸附 量,这也与之前的吸附等温线的结果互相印证。

为深入研究 MTPBA 对 NO₃的吸附动力学特征, 采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内 扩散模型进行实验数据拟合(表2)。从表2可知,准 二级动力学方程对数据的拟合度优于准一级动力学 方程,且其理论平衡吸附量(qeeal)更接近实际平衡吸 附量(qeeal),因此,准二级动力学模型能更好地描述 MTPBA 对 NO₃的吸附动力学过程。这表明 MTPBA 吸 附 NO₃的过程以化学吸附为速控步骤^[22]。此外,颗粒 内扩散模型的拟合曲线与Y 轴截距不为零,说明吸附





速率不是由颗粒内扩散单一步骤控制,而是由多种吸附机理共同控制^[23]。

2.8 MTPBA吸附NO3前后扫描电镜及能谱分析

图 7为 MTPBA 吸附 NO₃前后的 SEM 图像。由图 7(a)可见, MTPBA 吸附 NO₃之前呈不规则片层结构, 片层之间存在一定间距, 表面存在大量细小孔洞, 大 幅增加了 MTPBA 的孔隙率, 裸露出更多的结合位点。 对比图 7(a)和图 7(b)可知, 吸附 NO₃后 MTPBA 表面 较吸附前平滑, 表面孔洞及片层之间已被吸附的 NO₃ 填充, 这说明 MTPBA 对 NO₃具有良好的吸附效果。



(a)吸附前

图 7 MTPBA吸附NO3前后的 SEM 图像 Figure 7 SEM images of MTPBA before and after adsorption of NO3

(b)吸附后

农业环境科学学报 第37卷第9期

图 8 为吸附 NO₃前后的 EDS 分析图。从图 8(a) 可以看出,吸附前,由于 MTPBA 中存在叔胺基团,故 其主要由 C、O、N、Cl元素构成,没有 NO₃的存在;图 8 (b)吸附后,MTPBA 中 N 元素的质量百分比增加了 6.43%,O元素的质量百分比增加了 8.22%,Cl元素的 质量百分比减少了 1.81%,表明 MTPBA 对 NO₃具有较 强的吸附能力。MTPBA 对 NO₃吸附可能是由于叔胺 基团、氯烷基等官能团与 NO₃之间发生了静电及离子 交换吸附。

2.9 MTPBA吸附NO3前后红外光谱分析

图 9 中曲线 a、b分别为 MTPBA 吸附 NO3前后的 FTIR 图。根据文献[24]对吸收谱带进行分析,在曲线 a中,3433 cm⁻¹处是纤维素及半纤维素结构中羟基对 应的强振动吸收峰;2922 cm⁻¹是 CH₃-CO-基团的伸



图 8 MTPBA吸附前和吸附NO5后的EDS图谱 Figure 8 EDS spectra of MTPBA before and after adsorption

| Table 2 | Kinetic | parameters | of NO ₃ | adsorption | on | MTPBA |
|---------|---------|------------|--------------------|------------|----|-------|
|---------|---------|------------|--------------------|------------|----|-------|

| $C_0/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ | $q_{ m e.exp}/ m mgullet g^{-1}$ – | 准一级动力学模型 $\ln(q_e - q_i) = \ln q_e - k_1 t$ | | 准二级动力学模型 t/q=1/k2qe2+t/qe | | | 颗粒内扩散模型 q _i =k _{dif} ·t ^{1/2} +C | | | |
|-----------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------|---------------------------|-------|----------------|---------------------------------------------------------------|-------|--------------|-------|
| | | k_1 | $q_{ m e, cal}$ | R^2 | k_2 | $q_{ m e,cal}$ | R_2 | С | $k_{ m dif}$ | R^2 |
| 2 | 0.483 | 0.215 | 0.279 | 0.979 | 2.441 | 0.489 | 0.999 | 0.199 | 0.082 | 0.912 |
| 10 | 2.415 | 0.239 | 1.618 | 0.964 | 0.499 | 2.446 | 0.999 | 0.996 | 0.413 | 0.913 |
| 20 | 4.831 | 0.269 | 3.938 | 0.940 | 0.250 | 4.897 | 0.999 | 2.001 | 0.824 | 0.903 |
| 30 | 7.251 | 0.260 | 5.564 | 0.940 | 0.167 | 7.349 | 0.999 | 3.030 | 1.230 | 0.898 |

注:q_e,_{el}为理论平衡吸附量;q_e,_{eep}为实际平衡吸附量;q_e为平衡时的吸附量;q_i为时刻吸附量;k₁为准一级吸附速率常数;k₂为准二级吸附速率常 数;k_{ii}为内扩散速率常数;C为边界层的常数。

缩振动吸收峰:1635 cm⁻¹处是C=N基团的伸缩振动 吸收峰:1460 cm⁻¹ 外的吸收峰对应木质素结构中芳香 环的特征振动;1304 cm⁻¹处的强吸收峰,为引入的叔 胺基团特征吸收峰:620 cm⁻¹处是引入的氯烷基振动 吸收峰。

对比曲线b可见,吸附NO5后,羟基、叔胺基团、氯 烷基均出现偏移,表明-OH、叔胺基团、氯烷基为主要 吸附位点。但吸附前后的红外光谱变化不大,表明 MTPBA 吸附 NO5后自身结构并未发生改变^[25]。在 3438 cm⁻¹处出现峰型的移动和增宽,说明 MTPBA 所 含的羟基可能与NO5发生了离子交换。在1460 cm⁻¹ 处的吸收峰增强,说明芳香环可能与NO5发生了硝化 反应。在1314 cm⁻¹处出现强度增大的谱峰,说明叔 胺基团与NO;可能发生了静电吸附反应。在593 cm⁻¹ 处出现峰强增加和峰型的移动,说明 MTPBA 中引入 的氯烷基与NO;可能发生了离子交换反应。





结论 3

(1)经改性修饰得到的 MTPBA 表面 Zeta 电位为 正电位,成功引入叔胺基团和氯烷基,有利于MTPBA 对水中NO款的吸附。

(2)静态吸附实验研究表明 MTPBA 投加量、溶 液 pH 值等因素对 MTPBA 吸附 NO₃的影响较大;吸附 动力学研究表明:吸附过程主要为快速的表面吸附, 30 min内达到理论最大吸附容量的98.67%。

(3)将实验数据等温拟合,结果与Langmuir等温 模型拟合度较好,推算 MTPBA 对 NO3的最大吸附量 $Q_{\text{max}}=28.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,优于改性蒙脱石和生物炭。

(4)现代分析仪器结果表明 MTPBA 对 NO₃的吸 附机理主要是与叔胺基团的静电吸附,以及与MTP-BA中氯烷基的离子交换吸附。

参考文献:

- [1] Sehaqui H, Mautner A, Perez d L U, et al. Cationic cellulose nanofibers from waste pulp residues and their nitrate, fluoride, sulphate and phosphate adsorption properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 135(2): 334 - 340
- [2] Kim J, Hwang M J, Lee S J, et al. Efficient recovery of nitrate and phosphate from wastewater by an amine-grafted adsorbent for cyanobacterial biomass production[J]. Bioresour Technol, 2016, 205(4):269-273.
- [3] 王 冰,赵闪闪,秦治家,等.生物质炭对黑土吸附-解吸硝态氮性 能的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):115-121. WANG Bing, ZHAO Shan-shan, QIN Zhi-jia, et al. Effect of biochar on adsorption-desorption characteristics of nitrate nitrogen in black soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(1):115-121.
- [4] 平 巍, 李 波, 董建丰, 等. 生物质改性吸附材料的制备工艺优化 及对氨氮的吸附特性[]].农业环境科学学报,2017,36(12):2521-2526

PING Wei, LI Bo, DONG Jian-feng, et al. Optimization of preparation technology for biomass-modified adsorption material and its adsorption properties for ammonia nitrogen[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(12):2521-2526.

[5] 陈 卓. 改进型生物质离子交换纤维制备及其硝态氮吸附性能研 究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2014.

CHEN Zhuo. Preparation of improved biomass ion exchange fiber and its adsorption properties of nitrate nitrogen[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.

[6] 莫蔚明, 唐庆松, 李 旺, 等. 改性木薯秸秆对硝酸根的动态吸附及 脱附[J]. 环境化学, 2013, 32(9):1668-1673. MO Wei-ming, TANG Qing-song, LI Wang, et al. Dynamic adsorption

and desorption of nitrate by modified cassava stalks[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9):1668-1673.

[7] 许 醒. 阳离子型生物质吸附剂的研制及其去除水中阴离子的效 能及再生研究[D]. 济南:山东大学, 2014. XU Xing. Preparation of cationic biomass adsorbent and its removal of

water in the anion efficiency and regeneration[D]. Jinan: Shandong University, 2014.

[8] 唐天宽, 汪意湘, 彭邱强, 等. 烟草废弃物利用研究概况[J]. 农业与 技术, 2012, 32(8):22, 28.

TANG Tian-kuan, WANG Yi-xiang, PENG Qiu-qiang, et al. Overview of tobacco waste utilization research[J]. Agriculture and Technology, 2012, 32(8):22, 28.

- [9] Kalaruban M, Loganathan P, Shim W G, et al. Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes[J]. Science of the Total Environment, 2016, 565(9): 503-510.
- [10] 陈春强, 吴 娟, 邬欣慧, 等. 水热氢氧化钾改性花生壳对染料的 吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(11): 2224-2230. CHEN Chun-giang, WU Juan, WU Xin-hui, et al. Preparation and adsorption performance of peanut shells based adsorbent by potassium hydroxide-assisted hydrothermal method[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(11):2224-2230
- [11] Mishra P C, Islam M, Patel R K. Removal of nitrate-nitrogen from

aqueous medium by adsorbents derived from pomegranate rind[J]. Desalination & Water Treatment, 2014, 52(28/29/30):5673-5680.

- [12] Hamzah F I, Khalid K, Hanafiah M A K M. Adsorption of Ni (II) onto chemically modified spent grated coconut (cocos nucifera)[C]//Materials Science and Engineering Conference Series. Materials Science and Engineering Conference Series, 2017.
- [13] 王 亮, 谢水波, 杨金辉, 等. 氧化石墨烯/二氧化硅复合材料对 铀(Ⅳ)的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6):1264-1271.

WANG Liang, XIE Shui-bo, YANG Jin-hui, et al. Adsorption of uranium (W) by graphene oxide/silica composite[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(6):1264-1271.

 [14] 马骁飞, 吕苗苗, 唐向阳, 等. 累托石负载聚吡咯制备及其对硝酸 根的吸附[J]. 实验室研究探索, 2017, 36(6):28-31.
 MA Xiao-fei, LÜ Miao-miao, TANG Xiang-yang, et al. Preparation of reactor supported polynymple and its advention on pitratel U. Progress

reactor supported polypyrrole and its adsorption on nitrate[J]. *Progress Research*, 2017, 36(6):28–31.

[15] 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 Ji-hui. Modified biochar adsorption of nitrate and phosphate[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012.

- [16] Hu Q, Chen N, Feng C, et al. Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(Ⅲ)-Al(Ⅲ) complex: Kinetic, isotherm and regeneration studies[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 63(6):216-225.
- [17] 陈华柏, 谢水波, 刘金香, 等. 厌氧颗粒污泥吸附铀(\I)的特性与 机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9):2418-2425.
 CHEN Hua-bo, XIE Shui-bo, LIU Jin-xiang, et al. Characteristics and mechanism of anaerobic granular sludge adsorbing uranium (\I)
 [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9):2418-2425.
- [18] Xue L H, Gao B, Wan Y S, et al. High efficiency and selectivity of Mg-

Fe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 63(6):312-317.

[19] 周菁菁.茶叶对废水中铅锌镉离子的吸附性能研究[D]. 长沙:湖南 大学, 2013.

ZHOU Jing-jing. Study on adsorption of Pb, Zn, Cd in wastewater by tea leaves[D]. Changsha: Hunan University, 2013.

- [20] Chen L, Chen X L, Zhou C H, et al. Environmental-friendly montmorillonite-biochar composites: Facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 156(10):648-659.
- [21] Golie W M, Upadhyayula S. Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 12(8):58-65.
- [22] Yang J, Li H, Zhang D, et al. Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption[J]. Science of the Total Environment, 2017, 592(8):758-765.
- [23] Mazarji M, Aminzadeh B, Baghdadi M, et al. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon[J]. *Journal* of Molecular Liquids, 2017, 233(5):139-148.
- [24] Wang X, Xia L S, Tan K X, et al. Studies on adsorption of uranium (VI) from aqueous solution by wheat straw[J]. *Environmental Progress* & Sustainable Energy, 2012, 31(4):566–576.
- [25] 谢水波, 罗景阳, 刘 清, 等. 羟乙基纤维素/海藻酸钠复合膜对六价铀的吸附性能及吸附机制[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1):268-275.

XIE Shui-bo, LUO Jing-yang, LIU Qing, et al. The adsorption properties and adsorption mechanism of hexavalent uranium on hydroxyethylcellulose/sodium alginate composite membrane[J]. *Chinese Journal of Composite Materials*, 2015, 32(1):268–275.