

固定化改性生物质炭模拟吸附水体硝态氮潜力研究

李 丽, 陈 旭, 吴 丹, 王爱丽, 杨柳燕*

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210023)

摘 要: 为了有效去除水体硝态氮污染, 对两种生物质炭(花生壳炭、小麦秸秆炭)进行铁改性处理, 研究其对硝态氮吸附特性, 考察吸附时间、硝态氮初始浓度、pH、生物质炭添加量和共存离子对改性生物质炭吸附效果的影响。在此基础上, 为解决粉末态生物质炭易随水流失的问题, 对改性生物质炭进行固定化处理, 探索固定化改性生物质炭对硝态氮吸附潜力。研究表明, 改性生物质炭对硝态氮的吸附主要发生在前 6 h, 并在 24 h 左右达到吸附平衡, 其吸附量随着水溶液中硝态氮浓度的上升而升高, 改性花生壳炭和小麦秸秆炭对硝态氮最大吸附潜力分别为 2674、1285 mg N·kg⁻¹, 且酸性至中性条件有利于改性生物质炭对硝态氮的吸附。在 20 mg·L⁻¹ 的硝态氮溶液中, 改性花生壳炭和小麦秸秆炭的适宜固液比分别为 10、28 g·L⁻¹, 其去除率达到 80%。当包埋载体海藻酸钠浓度为 2%、改性生物质炭含量为 0.1 g·mL⁻¹ 时, 固定化改性生物质炭微球成形完整, 对硝态氮具有较强的吸附能力, 固定化并未显著降低改性生物质炭的吸附性能。因此, 固定化改性生物质炭能有效吸附水体硝态氮, 为污水处理厂尾水等低污染水硝态氮去除提供有效的技术方法。

关键词: 生物质炭; 改性; 硝态氮; 吸附; 固定化

中图分类号: X172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2015)01-0137-07 doi:10.11654/jaes.2015.01.020

Adsorption of Aqueous Nitrate-N by Immobilized Modified Biochar

LI Li, CHEN Xu, WU Dan, WANG Ai-li, YANG Liu-yan*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Adsorption characteristics of nitrate by two common biochars prepared from peanut shell and wheat straw were investigated. Laboratory adsorption experiments were conducted to assess the nitrate-N removal ability of two modified biochars from water at different time, pH, adsorbent dose, nitrate concentration and coexisting ion. To overcome the problem of biochar outflow, methods for immobilizing biochar were also explored. The results showed that nitrate adsorption was very fast within the first 6 hours and then reached equilibrium slowly in 24 hours. The adsorption increased with nitrate concentrations. The maximum adsorption amount was 2674 mg N·kg⁻¹ and 1285 mg N·kg⁻¹ for peanut shell and wheat straw biochars, respectively. The suitable pH for sorption ranged from 3 to 9. The optimal solid-liquid ratios were 10 g·L⁻¹ and 28 g·L⁻¹ for peanut shell and wheat straw biochars, respectively. At 2% alginate and 0.1 g·mL⁻¹ biochar, the immobilized biochar microspheres were well-shaped and had a high adsorption capacity for nitrate. Immobilization did not significantly reduce the adsorption capacity of the modified biochars. Therefore, the immobilized modified biochars can be used as effective adsorbents to remove nitrate-N from water including sewage treatment plant effluents.

Keywords: biochar; modification; nitrate-N; adsorption; immobilization

由于农业生产中化肥农药的过量使用, 以及工业和生活废水的排放, 硝酸盐污染已经成为全球面临的主要水环境问题之一^[1-2]。许多研究表明, 目前我国大量污水处理厂尾水中氮素存在高度硝化的普遍

现象^[3-4], 如巢湖流域某污水处理厂总氮的 80.6% 是以硝态氮的形态存在, 氨氮仅占 19.4%。水体中硝酸盐(NO₃⁻)污染可导致水体富营养化并严重威胁饮用水安全^[5], 尽管世界上许多地区实施了诸多的水污染控制措施, 如欧盟针对农业源硝酸盐污染制订了详细的水体硝酸盐污染削减指令^[6], 但水体中硝酸盐浓度仍然呈不断上升的趋势。因此, 降低水体中硝态氮浓度具有重要的现实意义。

生物质炭(Biochar)是生物质材料在限氧条件下

收稿日期: 2014-08-25

基金项目: 国家水体污染控制与治理重大专项(2012ZX07101006)

作者简介: 李 丽(1990—), 女, 江苏扬州人, 硕士研究生, 主要从事污水处理厂尾水中氮素存在高度硝化的普遍

染水体的生态治理。E-mail: lilihhh@126.com

* 通信作者: 杨柳燕 E-mail: yangly@nju.edu.cn

经低温热解炭化产生的一类高度芳香化难溶性固态物质^[7]。生物质炭可溶性低,而且拥有较大的孔隙度和比表面积,具有大量的表面负电荷以及较高的电荷密度^[8],稳定性极强,能够作为一种吸附剂,去除水体中的多种污染物(如重金属、有机污染物和药物残留)^[9-12]。由于环境功能多样,生物质炭作为一种低成本的吸附剂越来越受到人们的关注^[13],但是研究表明,大部分未修饰的炭基吸附剂(包括生物质炭)表面带有负电荷,对水体中硝态氮的去除能力较弱^[14-15]。因此,本研究通过对生物质炭改性以提高其对硝态氮的吸附能力,探索低耗、高效的水体硝态氮削减技术。同时,为了解决粉末状改性生物质炭在水体中容易流失这一实际问题,探究改性生物质炭的固定化方法,有效增加生物质炭的沉降性能,为污染水体硝态氮净化和农业废弃物资源化提供新技术。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 生物质炭

实验所用的生物质炭为小麦秸秆炭(XBC)和花生壳炭(HBC),限氧炭化温度为 500 ℃,过 100 目筛后,按照 1 g 生物质炭对应 10 mL 去离子水的比例润洗 3 次,以去除生物质炭表面杂质,80 ℃烘干,密封备用。

1.1.2 改性生物质炭的制备

按照 1 g 生物质炭对应 10 mL 盐酸的比例,用 1 mol·L⁻¹ 的盐酸浸泡 1 h,以去除灰分等杂质,过滤后用去离子水洗至中性,80 ℃烘干至恒重;取一定量上述烘干的生物质炭,加入到不同体积 1 mol·L⁻¹ 的 Fe-Cl₃ 中,使得溶液中铁与生物质炭的质量比分别为 0.20、0.40、0.60、0.80 和 1.0,浸泡 1 h 后过滤,用去离子水反复多次洗涤至滤液无 Fe³⁺ 为止,于 80 ℃烘干至恒重^[16]。制得的铁改性花生壳炭和小麦秸秆炭分别用 Fe-HBC 和 Fe-XBC 表示。

1.2 改性生物质炭对硝态氮的吸附

1.2.1 改性生物质炭对硝态氮的吸附动力学

将 0.4 g 改性生物质炭添加到含氮量为 20 mg·L⁻¹ 的 KNO₃ 溶液中,在 200 r·min⁻¹ (25 ℃) 下振荡,分别于 0.2、0.5、1、3、6、9、15、24 h 取出,立即过滤后测定滤液中硝态氮浓度。比较吸附前后硝态氮浓度差值,通过式(1)计算生物质炭对硝态氮的吸附量。

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg·kg⁻¹; C_0 为初始溶液浓度,mg·L⁻¹; C_e 为吸附平衡时溶液浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液体积,mL; m 为生物质炭质量,g。

1.2.2 改性生物质炭对硝态氮的吸附等温线

称取 0.4 g 改性生物质炭置于 100 mL 具塞聚丙烯瓶中,分别加入 50 mL 一系列不同浓度的硝态氮溶液(用含有 500 mg·L⁻¹ 氮的硝酸钾溶液配制)。硝态氮的初始浓度分别为 0、2、5、10、20、50、100 mg·L⁻¹,于 200 r·min⁻¹ (25 ℃) 振荡 24 h 后取出过滤,测定滤液中剩余硝态氮的浓度。

1.3 pH 和共存离子对改性生物质炭吸附硝态氮的影响

硝态氮初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹,用 1 mol·L⁻¹ NaOH 和 HCl 分别调节溶液初始 pH 至 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0。此外,添加 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaCl、KH₂PO₄、NaHCO₃ 到改性生物质炭吸附系统中,研究其他共存阴离子(氯化物、磷酸盐、碳酸氢盐)对改性生物质炭吸附硝态氮的影响。于 200 r·min⁻¹ (25 ℃) 振荡 24 h 后取出过滤,测定滤液中剩余硝态氮含量。

1.4 固定化改性生物质炭微球的制备方法

将 4 g 铁改性花生壳炭加入到 40 mL 浓度为 2% 的海藻酸钠溶液中,充分混合后,用 1 mL 无菌注射器将其缓慢挤入 4 ℃、4% 的 CaCl₂ 溶液中,得到直径为 2~3 mm 的固定化微球,将形成的凝胶微球在室温下放置 1 h 后用蒸馏水冲洗,再加入 CaCl₂ 溶液将微球浸没,于 4 ℃ 交联 24 h。

1.5 指标测定方法

硝态氮采用分光光度法测定,仪器为日产岛津分光光度计(SHIMADZU UV-2450 Shimadzu Co., Japan)。Zeta 电位的测定方法:称取 0.5 g 改性生物质炭,加入 250 mL 去离子水,摇匀,超声处理 30 min 后立即利用 Zeta PALS 电位仪(Brookhaven Co., America)测定。

1.6 数据分析

在试验和测定过程中均设置 3 组平行样和相应的空白样,采用 Excel 软件进行数据统计和图表分析,取 3 组平行数据平均值和标准差。用 SPSS 16.0 软件进行差异显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 不同改性生物质炭的制备与比选

投加 0.4 g 不同铁炭比的改性生物质炭至 10 mg·L⁻¹ 硝态氮溶液中进行吸附实验,得到吸附量值如表 1 所示。与未改性生物质炭(即铁炭比为 0 的处理组)相比,铁改性显著提高了两种生物质炭对硝态氮

表 1 不同铁炭比改性生物质炭对硝态氮的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 1 Amount of nitrate adsorbed by modified biochar with different Fe-biochar ratio($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

生物质炭	铁炭比					
	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.0
XBC	32.50±1.80c	297.91±10.12b	276.40±0.00b	290.75±14.13b	538.68±6.74a	591.00±33.71a
HBC	66.47±3.48d	1 154.62±0.00c	1 178.00±5.22b	1 178.00±12.18b	1 200.16±5.22a	1 182.93±1.74b

注:同行不同小写字母表示各处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters in the same line indicate significant differences ($P<0.05$) between different treatments. The same below.

的吸附能力。当铁炭比为 0.8 时,两种改性生物质炭对硝态氮均具有较高的吸附容量,因而在后续的吸附试验中以铁炭比为 0.8 的改性生物质炭作为研究对象。同时,利用 Zeta 电位仪测定各改性生物质炭的表面电荷,结果如图 1 所示,随着铁炭比的增加,Zeta 电位呈现逐渐向正值方向位移的趋势。这是由于改性过程中 Fe^{3+} 会与表面官能团形成络合物,使生物质炭表面所带的负电荷不断减少,正电荷增加,有利于改性生物质炭对带负电荷的硝酸根的吸附^[17-18]。

2.2 改性生物质炭对硝态氮的吸附动力学

利用下列准一级、准二级和 Elovich 动力学方程对改性生物质炭吸附硝态氮过程进行拟合^[19],得到的

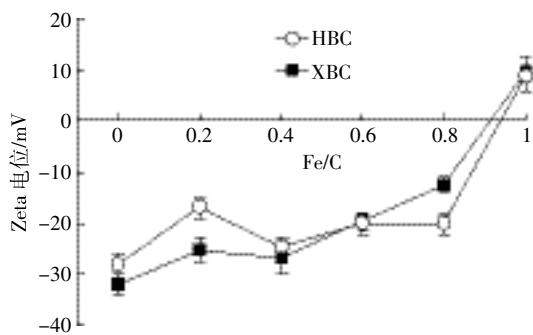


图 1 改性生物质炭 Zeta 电位随铁炭比变化图

Figure 1 Zeta potential of modified biochars with different Fe-biochar ratio

方程参数如表 2 所示。

$$\text{准一级: } \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\text{准二级: } \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$$\text{Elovich: } \frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4)$$

式中: q_e 和 q_t 分别表示平衡状态下与 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; α 为初始吸附速率常数, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; β 为解析速率常数, $\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

在改性生物质炭对硝态氮吸附过程中,随着吸附时间增加,改性生物质炭对硝态氮的吸附速率 (dq_t/dt) 在初始 6 h 内较高, 6~24 h 吸附量缓慢上升至基本平衡(图 2), 改性花生壳炭对硝态氮的吸附速率明显高于改性小麦秸秆炭。与准一级方程和 Elovich 方程相比, 准二级方程的回归决定系数 R^2 均高于 0.99, 而且计算得到的 $q_e(\text{cal})$ 与实验得到的 $q_e(\text{exp})$ 值非常接近, 表明准二级方程能更好地描述改性生物质炭对硝态氮的吸附动力学过程。这一结果为改性生物质炭反应器的设计和运行提供基础数据。

2.3 改性生物质炭对硝态氮的吸附等温线

改性生物质炭对硝态氮的吸附等温线如图 3 所

表 2 改性生物质炭吸附硝态氮动力学和等温线的拟合方程参数

Table 2 Kinetic and isotherm parameters for nitrate adsorption onto modified biochars

模型	改性生物质炭类型	参数 1	参数 2	R^2
准一级	Fe-HBC	$k_1=0.231 \text{ h}^{-1}$	$q_e=1\ 074.237 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.985
	Fe-XBC	$k_1=0.108 \text{ h}^{-1}$	$q_e=555.776 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.965
准二级	Fe-HBC	$k_2=0.001 \text{ kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	$q_e=2\ 000.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.998
	Fe-XBC	$k_2=0.001 \text{ kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	$q_e=909.091 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.995
Elovich	Fe-HBC	$\beta=0.004 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\alpha=19\ 560.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.989
	Fe-XBC	$\beta=0.008 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\alpha=2\ 363.27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.962
Langmuir	Fe-HBC	$K=0.245 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$Q=2674 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.999
	Fe-XBC	$K=0.288 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$Q=1285 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.997
Freundlich	Fe-HBC	$K_f=0.540 \text{ mg}^{(1-n)}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$	$n=2.639$	0.843
	Fe-XBC	$K_f=0.359 \text{ mg}^{(1-n)}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$	$n=3.145$	0.947

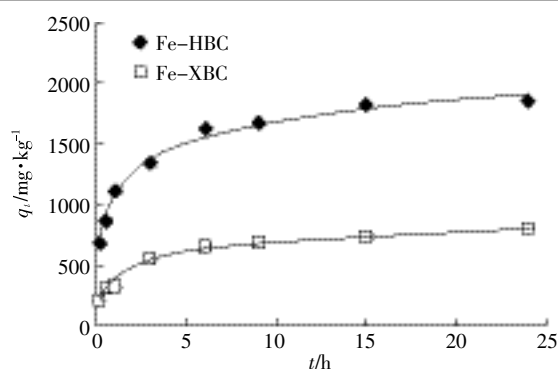


图2 改性生物质炭对硝态氮吸附动力学曲线

Figure 2 Kinetics of nitrate adsorption on modified biochars

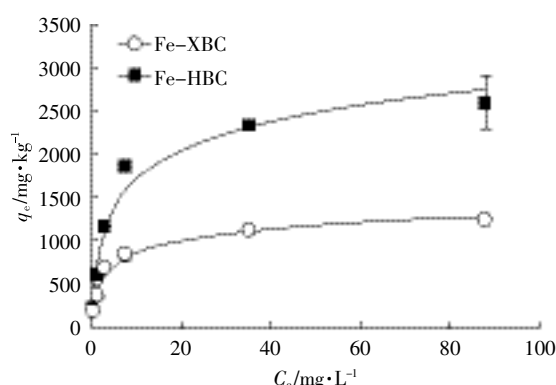


图3 改性生物质炭对硝态氮的吸附等温线

Figure 3 Isotherms for nitrate adsorption on modified biochars

示,两种改性生物质炭对硝态氮的实际最大吸附量分别为 2 597.6、1 245.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合数据,研究生物质炭的平衡吸附行为^[19]。模型方程如下:

$$\text{Langmuir 模型: } q_e = \frac{KQ C_e}{1 + K C_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich 模型: } q_e = K_f C_e^n \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K 为 Langmuir 平衡常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; Q 为理论最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_f 为 Freundlich 常数; n 为表征吸附强度的常数。

Langmuir 方程能够很好地描述硝态氮在改性生物质炭上的等温吸附行为,与大多数有关生物质炭吸附污染物的报道结果类似^[18,20-21]。改性花生壳炭和小麦秸秆炭对硝态氮的理论最大吸附量分别为 2.674、1.285 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 Freundlich 方程中,一般认为 n 值越大吸附性能越强,当 n 为 1~2 时吸附容易进行,当 $n < 0.5$ 时吸附很难进行。改性小麦秸秆炭和花生壳炭对水溶液中硝态氮吸附的 n 值分别为 3.1 和 2.6,表明改性生物质炭对硝态氮的吸附极易进行。

众多研究结果表明,未改性生物质炭对硝态氮的吸附能力极弱或基本为零^[14-15],通过不同的改性方法可在一定程度上提高其吸附能力。Zhang 等^[20]利用镁改性花生壳炭吸附硝态氮,对 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝态氮溶液去除率仅为 11.7% (吸附量为 1170 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。李际会等^[16]研究得到的铁改性作物秸秆炭对氮的理论最大吸附量为 2470 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本研究得到的最大吸附量高于这些研究报道的结果,即显著提高了生物质炭吸附硝态氮的能力。不同原料制备的改性生物质炭对污染物的吸附能力差异较大,可能与比表面积和表面电荷数量有关^[18],也可能与改性生物质炭制备条件有关。本研究中改性花生壳炭对硝态氮吸附潜力约为改性小麦秸秆炭的 2.5 倍,因此改性花生壳炭具有更大的应用前景。

2.4 改性生物质炭投加量对硝态氮去除率的影响

为确定吸附剂适宜的投加量,分别进行了投加量为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 g 时,改性生物质炭对 50 mL 的 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝态氮吸附效果的研究。从图 4 可以看出,随着生物质炭投加量的增加,硝态氮去除率逐渐升高,而单位质量吸附量却逐渐减小。对于初

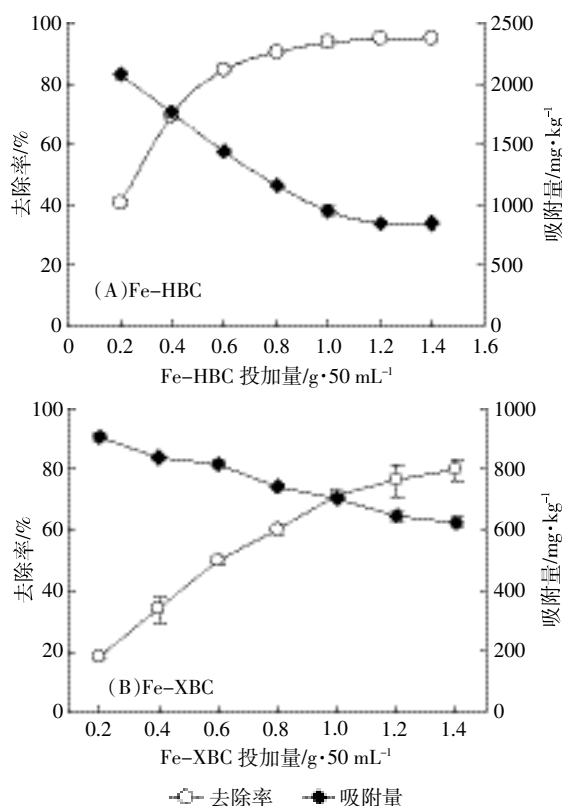


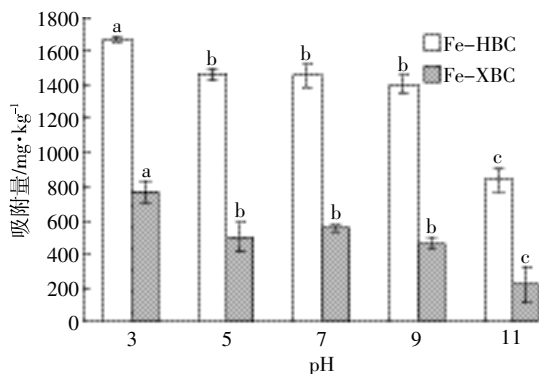
图4 改性生物质炭添加量对硝态氮去除率的影响

Figure 4 Effects of adsorbent doses on nitrogen sorption by modified biochars

始质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝态氮溶液,改性花生壳炭的投加水平为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、改性小麦秸秆炭投加水平为 $28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,硝态氮的去除率均可达到 80% 以上。世界卫生组织(WHO)规定饮用水中硝酸盐氮含量不超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,要达到这一标准每升水中则需添加约 6 g 铁改性花生壳炭或 12 g 铁改性小麦秸秆炭。

2.5 pH 和共存离子对硝态氮吸附的影响

不同 pH 条件下改性生物质炭对硝态氮的吸附量变化见图 5。当溶液初始 pH 从 3.0 升高到 9.0 时,两种改性生物质炭对硝态氮的吸附量略有下降,当 pH 从 9.0 升高到 11.0 时,吸附量出现了大幅下降,改性花生壳炭和小麦秸秆炭的吸附量分别下降了 49.4%、71.8%。溶液 pH 越低,大量存在的 H^+ 导致吸附剂表面的负电荷基团减少,进而正电荷基团增多,吸附量增大;升高 pH,改性生物质炭表面负电荷增多,静电排斥作用随之增强,吸附量减少。其他研究^[21]也得到了相似的结果。



不同小写字母表示各处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$)
between different treatments. The same below

图 5 初始 pH 对改性生物质炭吸附硝态氮的影响

Figure 5 Effects of pH on nitrate sorption on modified biochars

由图 6 可知,氯化物、磷酸盐和碳酸氢盐对改性生物质炭吸附硝态氮的影响程度大小顺序为:碳酸氢盐>氯化物>磷酸盐。硝态氮吸附量的减少可能是由于共存阴离子(如 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 HCO_3^-)竞争性占用或者阻塞了改性生物质炭表面的吸附位点。磷酸盐对改性生物质炭吸附硝态氮的影响最小(Fe-HBC 和 Fe-XBC 分别下降了 7.9%、14.7%),说明硝态氮与磷酸盐之间在改性生物质炭表面并未形成强烈的竞争吸附。然而,当溶液中存在高浓度的 HCO_3^- 时,改性花生壳炭和小麦秸秆炭对硝态氮的吸附量分别降低了 49.1%和 73.5%。可能原因为:硝酸根和碳酸氢根之间形成了

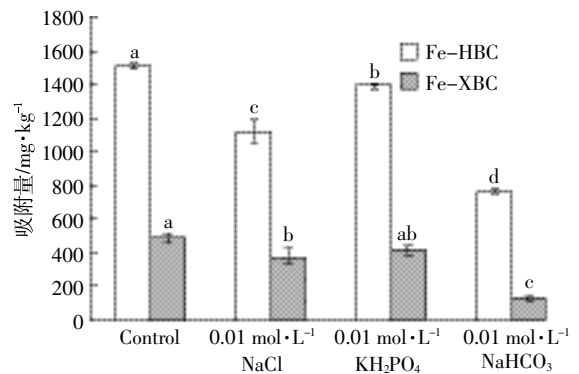


图 6 共存离子对改性生物质炭吸附硝态氮的影响

Figure 6 Effects of competing ions on nitrate sorption the modified biochar

吸附位点的竞争性吸附;添加碳酸氢钠后导致溶液 pH 升高。研究表明,溶液中高浓度的共存阴离子会一定程度上减少改性生物质炭对硝态氮的吸附能力,但实际复杂水体中存在的多种离子对吸附的影响还需要进一步试验探究。

2.6 固定化改性生物质炭吸附性能

生物质炭具有吸附能力强、廉价易得等优点,作为一种新型吸附剂,在污染水体处理和生态修复中有广阔的应用前景。改性生物质炭通常呈粉末状,在水体中容易流失,为了解决这一问题,选取对硝态氮具有高效吸附能力的铁改性花生壳炭进行固定化处理。天然材料海藻酸钠具有一定的容量,有足够的机械、物理和化学稳定性,不干扰微生物生长,对环境友好且廉价易得^[22],因此本研究选取海藻酸钠作为生物质炭的包埋剂。

当海藻酸钠溶液浓度为 2%、生物质炭含量为 10% 时,固定化改性花生壳炭微球能较好地成形且能长时间维持原来形状。在 50 mL 初始氮浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸盐溶液中,加入 2 g 固定化改性花生壳炭微球,其对硝酸盐的吸附量随着时间的增加逐渐升高,经 24 h 趋于平衡,硝态氮去除率达到 45%(图 7)。称取 2 g 由海藻酸钠制备的固定化花生壳炭微球对不同浓度的硝酸盐溶液进行吸附热力学研究(图 8),所得实验数据利用 Langmuir 方程拟合,得到理论最大吸附量为 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,将固定化花生壳炭微球质量换算为改性生物质炭的质量后(以质量比 1:10 计算),得到的吸附量值约为 $2500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与粉末态铁改性花生壳炭相比(理论最大吸附量为 $2674 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),吸附能力相近。因此,可将固定化改性生物质炭加入到土壤中,通过固定土壤硝态氮减轻硝态氮对地下

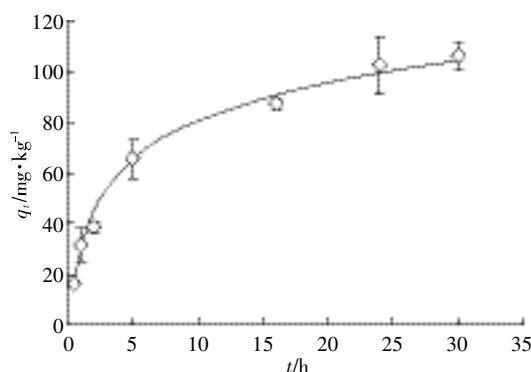


图7 固定化改性花生壳炭对硝态氮吸附动力学

Figure 7 Kinetics of nitrate adsorption on immobilized modified biochar

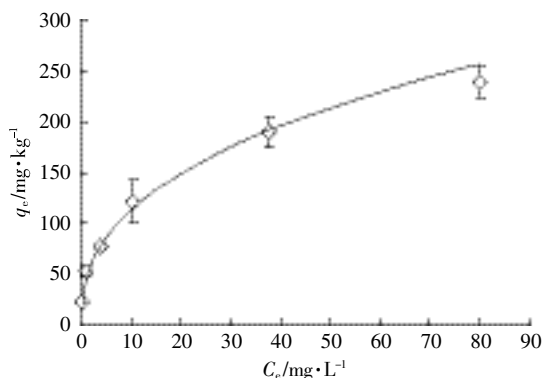


图8 固定化改性花生壳炭对硝态氮吸附等温线

Figure 8 Isotherms of nitrate adsorption on immobilized modified biochar

水的污染,同时提高土壤氮素利用率^[15-16]。在后续研究中,也可以将固定化改性生物质炭投入到人工湿地中,用于吸附污水处理厂尾水中硝态氮,提高人工湿地对尾水中硝态氮的去除率,实现对氮磷污染物的进一步削减。

3 结论

(1)通过铁改性的方法,显著提高了生物质炭对硝态氮的吸附能力。改性生物质炭对硝态氮的吸附符合准二级动力学方程,24 h 内趋于平衡,Langmuir 方程能更好地描述其吸附热力学过程。不同原材料制备的生物质炭对硝态氮的吸附能力差异显著,花生壳炭和小麦秸秆炭的饱和和吸附量分别为 2674、1285 mg·kg⁻¹, 改性花生壳炭更加适合用于硝态氮污染水体的修复。

(2)确定了改性生物质炭对硝态氮吸附的适宜添加量和 pH、共存离子对吸附的影响程度。在 20 mg·L⁻¹ 的硝态氮溶液中,分别添加改性花生壳炭 10 g·L⁻¹

或改性秸秆炭 28 g·L⁻¹,硝态氮去除率可达80%,该吸附适宜 pH 为偏酸性。氯化物和磷酸盐的存在对改性生物质炭吸附硝态氮的影响较小,而碳酸氢盐存在会导致改性生物质炭对硝态氮吸附量大幅降低。

(3)为解决改性生物质炭质地较轻而易产生流失的问题,利用海藻酸钠对改性生物质炭进行固定化处理,制得的改性生物质炭固定化微球吸附容量高,同时具有一定的机械强度和较好的沉降性能,在污染水体硝态氮净化中具有一定的研究价值和应用潜力。

参考文献:

- [1] Nestler A, Berglund M, Accoe F, et al. Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: Review of surface water field studies[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18(4):519-533.
- [2] 周玲,李铁龙,全化民,等. 还原铁粉去除地下水中硝酸盐氮的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(2):368-372.
ZHOU Ling, LI Tie-long, QUAN Hua-min, et al. Nitrate reduction by zero-valent iron from groundwater[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2):368-372.
- [3] 陈云峰,文辉,张彦辉. 不同固态碳源用于反硝化去除污水处理厂尾水中硝态氮的研究[J]. *给水排水*, 2010, 36(11):140-143.
CHEN Yun-Feng, WEN Hui, ZHANG Yan-Hui. Removal of nitrate from tile-drainage effluent water using different solid carbon sources[J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2010, 36(11):140-143.
- [4] 唐运平,张志扬,邓小文,等. 利用城市生态河道深度净化污水处理厂出水的工程技术研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(7):1165-1169.
TANG Yun-ping, ZHANG Zhi-yang, DENG Xiao-wen, et al. Tertiary treatment of secondarily-treated WWTP effluent by ecological river[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(7):1165-1169.
- [5] 汪涛,朱波,高美荣,等. 川中丘陵区典型小流域地下水硝酸盐污染分析[J]. *生态与农村环境学报*, 2006, 22(3):84-87.
WANG Tao, ZHU Bo, GAO Mei-rong, et al. Nitrate pollution of ground water in a typical small watershed in the Central Sichuan Hilly Region [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2006, 22(3):84-87.
- [6] Townsend M A, Sleezer R O, Macko S A. Effects of agricultural practices and vadose zone stratigraphy on nitrate concentration in ground water in Kansas, USA[J]. *Water Science and Technology*, 1996, 33(4-5):219-226.
- [7] Gaunt J L, Lehmann J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(11):4152-4158.
- [8] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of the America Journal*, 2006, 70(5):1719-1730.
- [9] Kasozi G N, Zimmerman A R, Nkedi-Kizza P, et al. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16):

- 6189-6195.
- [10] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9):3285-3291.
- [11] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions(Cu- II, Cd- II, Ni- II, and Pb- II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2010, 58(9):5538-5544.
- [12] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sportive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17):4649-4655.
- [13] Yao Y, Gao B, Inyang M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1-3):501-507.
- [14] Hale S E, Alling V, Martinesen M, et al. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(11):1612-1619.
- [15] Yao Y, Gao B, Zhang M, et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11):1467-1471.
- [16] 李际会, 吕国华, 白文波, 等. 改性生物炭的吸附作用及其对土壤硝态氮和有效磷淋失的影响[J]. *中国农业气象*, 2012, 33(2):220-225.
- LI Ji-hui, LÜ Guo-hua, BAI Wen-bo. Effect of modified biochar on soil nitrate nitrogen and available phosphorus leaching[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2012, 33(2):220-225.
- [17] Inyang M, Gao B, Pullammanappallil P, et al. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22):8868-8872.
- [18] 徐仁扣, 赵安珍, 肖双成, 等. 农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用[J]. *环境科学*, 2012, 33(1):143-146.
- XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, et al. Adsorption of methylene blue from water by the biochars generated from crop residues[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(1):143-146.
- [19] Gerente C, Lee V K C, Cloirec P L, et al. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and models review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, 37(1):41-127.
- [20] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 210:26-32.
- [21] 蒋旭涛, 迟 杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(9):1817-1822.
- JIANG Xu-tao, CHI Jie. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9):1817-1822.
- [22] 包木太, 田艳敏, 陈庆国. 海藻酸钠包埋固定化微生物处理含油废水研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(2):167-172.
- BAO Mu-tai, TIAN Yan-min, CHEN Qing-guo. Application of alginate embedded immobilized microbes in oil wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(2):167-172.