

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018042707

袁世红, 宋新山, 曹新, 等. 几种可作固相碳源的硝酸根吸附剂的制备及其性能[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 589-598.

YUAN Shihong, SONG Xinshan, CAO Xin, et al. Preparation and characterization of nitrate adsorbents with slow-releasing carbon capacity[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 589-598.

## 几种可作固相碳源的硝酸根吸附剂的制备及其性能\*

袁世红 宋新山\*\* 曹新 陈燕

(东华大学环境科学与工程学院, 国家环境保护纺织工业污染防治措施工程技术中心, 上海, 201620)

**摘要** 研发具有既能吸附  $\text{NO}_3^-$  同时又能缓释碳源的材料对提高反硝化效率具有重要意义. 本研究制备了3种不同的  $\text{NO}_3^-$  离子吸附剂: 改性美人蕉(MCL)、改性稻秆(MRS)和改性花生壳(MPS), 采用SEM、红外光谱和元素分析仪对其性能进行分析和表征, 并考察了几种材料的  $\text{NO}_3^-$  吸附效果和释碳效果. 研究表明, 在  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , pH 值为 6.72 时,  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  MCL、MRS 和 MPS 对  $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  的去除率分别可达 56.5%、65.85% 和 65.72%; 伪二级动力学方程能更好地描述吸附过程; Langmuir 模型 ( $R^2 > 0.99$ ) 能更好地拟合它们的等温吸附过程; MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量随温度升高而降低, 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下最大吸附量分别为 27.17、29.85、29.59  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 通过热力学计算, MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的吸附是放热、自发的过程; 实验 5 d 后 3 种吸附剂的释碳量分别稳定在 50、60、88  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  左右. 由此可见, 3 种吸附剂均具有作为反硝化固相碳源的潜力.

**关键词** 硝酸根吸附剂, 动力学模型, 固相碳源, 最大吸附量.

## Preparation and characterization of nitrate adsorbents with slow-releasing carbon capacity

YUAN Shihong SONG Xinshan\*\* CAO Xin CHEN Yan

(State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai, 201620, China)

**Abstract:** In order to improve the denitrification efficiency, it is important to develop new materials which can adsorb nitrate and release the carbon source slowly. Modified canna leaves (MCL), modified rice straw (MRS), and modified peanut shells (MPS) were prepared by chemical method as nitrate adsorbents. Physicochemical characteristics of those materials were analyzed by SEM, FTIR, and elementary analyzer. The performance of nitrate removal and carbon release of materials was investigated. The results showed that the removal rate of nitrate was respectively 56.5%, 65.85% and 65.72% by adding  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  MCL, MRS and MPS (initial concentration  $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH 6.72; temperature  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). The adsorption processes could be described by pseudo-second-order kinetic equation better. Isothermal adsorption processes of nitrate by MCL, MRS and MPS followed the Langmuir isotherm ( $R^2 > 0.99$ ). Adsorption capacity of nitrate by MCL, MRS and MPS dropped with the increase of temperature. The maximum adsorption capacity of MCL, MRS and MPS was 27.17, 29.85 and 29.59  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. Thermodynamic parameters calculation showed that adsorption of nitrate by MCL, MRS and MPS was all exothermic and spontaneous process. In addition, the carbon release rate reached 50, 60, and 88  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  by MCL, MRS and MPS

2018年4月27日收稿(Received: April 27, 2018).

\* 国家自然科学基金(51679041, 41471089)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51679041, 41471089).

\*\* 通讯联系人, Tel: 18221812432, E-mail: newmountain@dhu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 18221812432, E-mail: newmountain@dhu.edu.cn

respectively after 5 days of experiment. Thus it can be seen that MCL, MRS and MPS could be used as solid carbon sources for intensifying heterotrophic denitrification. (Cao Xin, Awet Arefe)

**Keywords:** nitrate adsorbent, dynamic model, solid carbon source, maximum adsorption capacity.

近年来,我国河流和湖泊氮污染不断加重,造成水体富营养化形势严峻,人体摄入超标的硝酸盐氮后也会导致高铁血红蛋白等健康问题.环保部发布的《2016 年中国环境质量公报》显示,全国地表水中劣 V 类和 V 类分别占 8.6%、6.9%;地下水中较差级和极差级的分别占 45.4%和 14.7%,总体上“三氮”污染情况严重.部分地区地下水中硝酸根含量达 52.6—124.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [1].因此,研究水体硝酸盐氮的去除技术或材料具有重要的现实意义.

吸附法具有快速、二次污染小、操作简单等优点,常用于水中硝酸盐氮的去除.但秸秆、活性炭等物质表面常带有负电荷,含有大量的酸性官能团,对阴离子的吸附能力很小[2].化学改性会使得秸秆炭表面的正电荷有所增加,具有较高的 Zeta 电位,增强对硝酸根的吸附效果,同时利于表面带负电荷的微生物在材料表面富集,强化其生化过程.国内外学者利用稻草秸秆[3]、龙眼壳[4]、木薯秸秆[5]、芦苇秸秆[6]等材料制备成改性吸附剂,对废水中硝酸根的去除有较好效果.目前利用化学改性制备阴离子吸附剂的研究较多,但对其吸附  $\text{NO}_3^-$  的同时作为固相碳源的研究尚未见报道.广泛应用的反硝化生物脱氮法常因为 C/N 较低难以满足生物反硝化所需碳源,需外加碳源.污水处理厂应用反硝化生物滤池处理生活污水时,二级出水有机物浓度较低,常外加甲醇、乙醇、乙酸钠等作为碳源,但控制不准易造成二次污染.相较于液体碳源,固相碳源具有缓释碳、可作为生物膜载体等优点,研究表明,以稻草作碳源,对水中 16—31  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸盐去除率可高达 90% 以上[7];用植物秸秆作为补充碳源, TN 去除率提高约 22%[8].直接利用原始的废弃秸秆、湿地植物枯落物等为碳源时,存在释碳量不稳,释放速率先快后慢的缺点,难以维持稳定的反硝化速率.对材料进行预处理后再作为固相碳源,能改进这一缺陷,获得更稳定的释碳速率,进而实现稳定的反硝化效果.

因此,本文以美人蕉、稻秆、花生壳为原料,通过化学改性方法将叔胺基引入纤维素结构,成功制备了几种可作固相碳源的  $\text{NO}_3^-$  吸附剂,探讨了温度、时间等因素对其  $\text{NO}_3^-$  吸附量的影响,从动力学和热力学角度深入分析其吸附机理,并对 3 种吸附剂的释碳效果进行评估,为其作为固相碳源提供参考.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:美人蕉落叶(实验室人工湿地)、水稻秸秆(江苏宿迁)、花生壳(江苏宿迁).

实验试剂:环氧氯丙烷、N,N-二甲基甲酰胺(N, N-Dimethylformamide, DMF)、吡啶、二甲胺 33% 水溶液、硝酸钠、无水乙醇、氢氧化钠、浓盐酸(36%—38%),所用试剂均为分析纯.

实验仪器:倾斜式高速万能粉碎机(FW-400A)、精密增力电动搅拌器(JJ-1)、恒温水浴锅(郑州长城科工贸有限公司)、紫外分光光度计(BJ-2600R)、环境扫描电子显微镜(捷克 FEI Quanta-250)、元素分析仪(德国 Elmentar Vario EL III 型)、傅立叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Nicolet 6700)、恒温振荡器(RH-Q)、pH 计(HACH HQ-40d).

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 阴离子吸附剂的制备

预处理:将所选用的 3 种材料先用蒸馏水清洗干净,于 60  $^{\circ}\text{C}$  条件下烘干 12 h,粉碎至 200 目,密封保存.

改性处理:称取美人蕉落叶(canna leaves, CL)、稻秆(rice straw, RS)、花生壳(peanut shell, PS)粉末各 2.00 g 分别放入 500 mL 三口烧瓶中,各加入 100 mL 环氧氯丙烷、120 mL N,N-二甲基甲酰胺,在 100  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌加热 1 h;然后加入 20 mL 的吡啶作催化剂,继续在 100  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌加热 1 h;再加入 30 mL 的二甲胺(33%)溶液,在 100  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌加热 3 h;最后将改性产物分别用  $\text{NaOH}$  ( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、 $\text{HCl}$  ( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、乙醇(50%)和去离子水在 30  $^{\circ}\text{C}$  清洗,在 60  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 12 h,制备成改性美人蕉(modified

canna leaves, MCL)、改性稻秆(modified rice straw, MRS)和改性花生壳(modified peanut shell, MPS)吸附剂,备用<sup>[9]</sup>。

### 1.2.2 吸附实验

称取不同量硝酸钠,用去离子水配制成不同浓度  $\text{NO}_3^-$  (以 N 计)。取 200 mL 上述溶液于 250 mL 具塞锥形瓶中,然后加入适量改性材料;在 25 °C 和 180  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡,每隔一定时间取滤液,用紫外分光光度计法(HJT 346-2007)测量  $\text{NO}_3^-$ -N 的浓度。

### 1.2.3 浸出性能实验

分别取未改性的 CL、RS、PS 和改性后的 MCL、MRS、MPS 1.00 g,各两份,一备一用,分别放置于 12 个 1 L 烧杯中,并加入 1 L 蒸馏水,密封,每日取 20 mL 上清液分析  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N 和 COD,并以备用烧杯分别补充 20 mL。每 3 d 全部换水 1 次。分别用紫外分光光度计法(HJT 346—2007)、纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)、哈希 COD 快速测定法检测  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N 和 COD 的浓度。

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 平衡吸附量

根据式(1)计算不同条件下改性后吸附剂对硝酸根的平衡吸附量  $Q_e$ :

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

式中, $Q_e$ 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_0$ 为吸附前溶液中氮的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_e$ 为吸附后溶液中氮的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$ 为溶液的体积,L;  $m$ 为吸附剂的质量,g。

### 1.3.2 动力学模型

将 MCL、MRS 和 MPS 吸附  $\text{NO}_3^-$  的数据用伪一级动力学方程(2)、伪二级动力学方程(3)和颗粒内扩散方程(4)进行拟合,表达式分别为<sup>[10-11]</sup>:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (4)$$

式中, $q_e$ 、 $q_t$ 分别为平衡时和  $t$  时刻材料对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ 为伪一级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ 为伪二级吸附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $k_p$ 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ 。

### 1.3.3 等温吸附模型

将 MCL、MRS 和 MPS 吸附  $\text{NO}_3^-$  的数据用 Langmuir 模型(5)和 Freundlich 模型(6)进行拟合,表达式分别为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b} \quad (5)$$

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K \quad (6)$$

式中, $C_e$ 为平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $Q_e$ 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q_m$ 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $b$ 为吸附强度, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $K$ 为 Freundlich 吸附系数;  $1/n$ 为与吸附相关的常数。

### 1.3.4 吸附热力学

将实验数据及等温吸附拟合参数用公式(7)和(8)可计算 MCL、MRS 和 MPS 吸附过程中的吉布斯自由能  $\Delta G$ 、焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$ 。

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (7)$$

$$\ln b = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

式中, $R$ 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $T$ 为绝对温度,K;  $b$ 为 Langmuir 吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 改性前后的表面性状变化

图 1 为扫描电子显微镜下不同材料的表面形态图。由图 1 可知,改性处理前,CL、RS 和 PS 表面都比较粗糙,附有杂质、灰分颗粒等,而改性后,MCL、MRS 和 MPS 的表面更光滑,结构更紧密,纤维的有序度更高<sup>[12]</sup>。MCL、MRS 和 MPS 表面呈现出小球状结构,这是由于纤维素、木质素等成分与交联剂剧烈反应,使得材料表面纤维状结构被破坏。

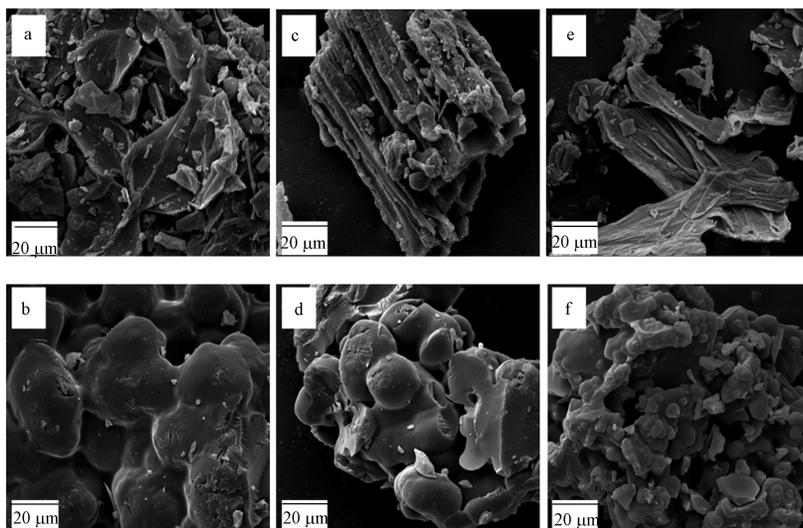


图 1 不同材料的扫描电镜图 (a) CL、(b) MCL、(c) RS、(d) MRS、(e) PS 和 (f) MPS

Fig.1 SEM images of different materials: (a) CL, (b) MCL, (c) RS, (d) MRS, (e) PS, and (f) MPS

### 2.2 改性前后的化学基团变化

图 2 分别为 CL 和 MCL、RS 和 MRS、PS 和 MPS 的傅里叶红外光谱分析图,通过分析波数可推知材料经改性处理后引入的基团。

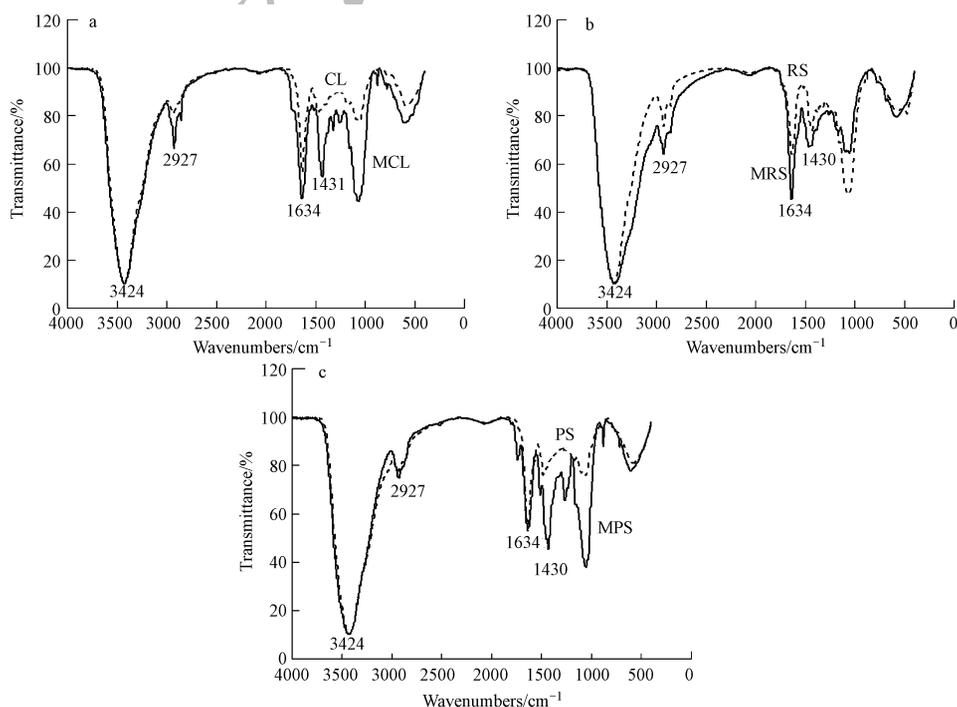


图 2 (a) CL、MCL、(b) RS、MRS、(c) PS、MPS 的傅里叶红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of (a) CL, MCL, (b) RS, MRS, and (c) PS, MPS

由图 2 分析可知,改性前的材料都在  $3424\text{ cm}^{-1}$  处有强振动,为—OH 振动,说明是材料中纤维素、半纤维素、木质素等结构中的羟基基团;出现在  $1634\text{ cm}^{-1}$  和  $2927\text{ cm}^{-1}$  处的峰可能是木质素结构中芳香环的特征振动<sup>[13]</sup>.3 种改性后的材料都在  $1430\text{ cm}^{-1}$  出现强吸收峰,这是 C—N 叔胺的特征振动,说明改性后的材料分子结构中引入了叔胺基团,这与 Wang 等<sup>[14]</sup>的研究结果相似.

### 2.3 改性前后元素含量变化

将 CL、RS 和 PS 用 DMF 改性得到了 MCL、MRS 和 MPS,改性前后的主要元素含量变化见表 1.分析可知,3 种材料改性前后 H 含量变化不明显,C 含量略有增加,N 含量显著增加,说明材料在改性过程中与二甲胺发生交联反应,使材料中纤维结构引入带正电的叔胺基团<sup>[9]</sup>.

表 1 材料改性后元素含量的变化

Table 1 Change of element content after modification

	N/%	C/%	H/%
CL	1.15	38.48	5.86
MCL	5.74	48.10	6.77
RS	0.64	37.44	5.86
MRS	5.77	48.28	6.87
PS	0.72	45.77	6.34
MPS	5.83	52.21	6.98

### 2.4 吸附动力学

在固液比为  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 6.72、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、振荡速度为  $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下对初始浓度为  $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NO}_3^-$  进行吸附实验,得到材料改性前后对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量随时间变化的曲线,结果如图 3(a) 所示.

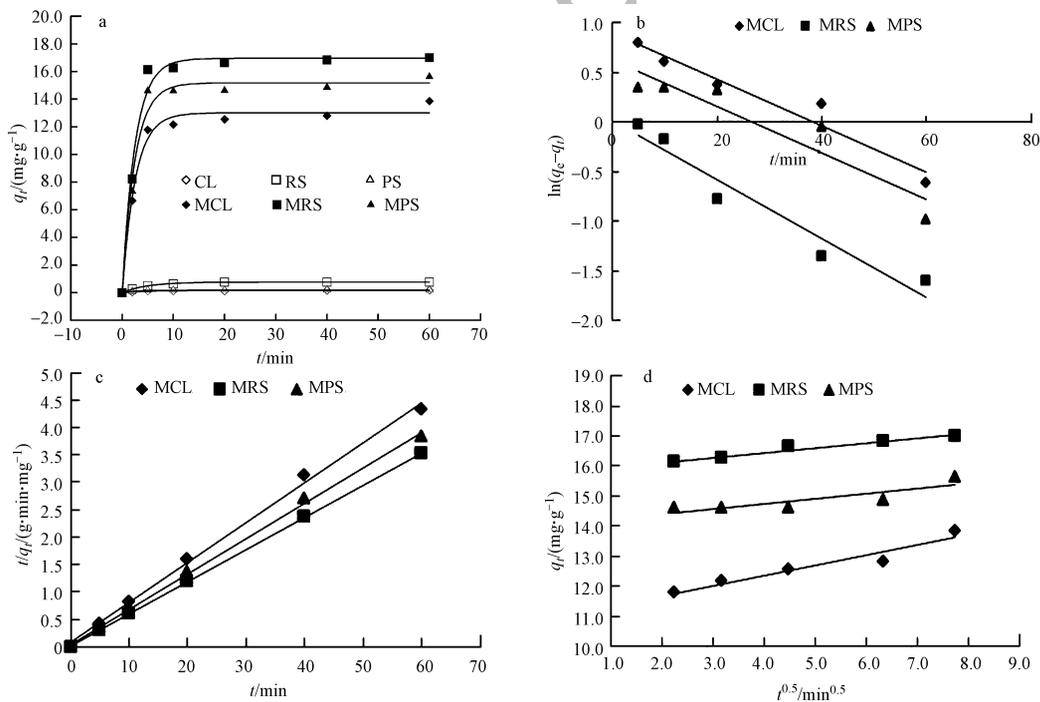


图 3 不同材料对  $\text{NO}_3^-$  的吸附动力学曲线

(a)  $\text{NO}_3^-$  吸附量随时间变化曲线; (b) 伪一级动力学拟合曲线; (c) 伪二级动力学拟合曲线; (d) 颗粒内扩散拟合曲线

Fig.3 Adsorption kinetic curves of  $\text{NO}_3^-$  by different materials

(a) Absorption capacity of  $\text{NO}_3^-$  with time; (b) Fitting curves of pseudo-first-order kinetics;

(c) Fitting curves of pseudo-second-order kinetics; (d) Fitting curves of intra-particle diffusion model

根据吸附动力学机理分析,MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的吸附过程为快速吸附.分析图 3(a) 可知,改

性后的材料对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量和吸附速率都显著提高.在 0—5 min 内, MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量急剧上升,这是因为在吸附初期,吸附剂表面吸附位点较多, $\text{NO}_3^-$  易与之结合,且固、液相吸附质存在较大浓度差,容易克服外部膜扩散阻力,所以吸附速率较快<sup>[15-16]</sup>,5 min 时,实时吸附量分别达到平衡吸附量的 84.96%、94.88%和 93.37%,此时 MRS 和 MPS 已接近吸附平衡,之后吸附速率随着吸附位点的饱和而逐渐降低,10 min 时吸附均已达到平衡.1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量分别为 13.86、17.00、15.63 mg,去除率分别达到 56.5%、65.85%和 65.72%.

根据公式(2)—(4)对 MCL、MRS 和 MPS 的吸附  $\text{NO}_3^-$  的数据进行拟合.表 2 显示了具体的动力学参数,拟合结果表明,相比于伪一级动力学方程,伪二级动力学方程对吸附数据的拟合相关系数更高,且根据伪二级动力学方程计算得到的  $q_e$  值和实测数据比较接近.伪二级动力学模型包含了吸附的外部膜扩散、表面吸附和内扩散等过程<sup>[17]</sup>,可以更好地描述 MCL、MRS 和 MPS 的吸附过程.颗粒内扩散方程拟合系数  $R^2$  均大于 0.74,但不过原点,因此可知改性后材料对  $\text{NO}_3^-$  的吸附过程受颗粒内扩散控制,但颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤<sup>[18]</sup>.

表 2 改性材料对  $\text{NO}_3^-$  的吸附动力学和颗粒内扩散动力学参数

Table 2 Adsorption and intra-particle diffusion kinetics parameters for  $\text{NO}_3^-$  by modified materials

方程 Equations	参数 Parameters	MCL	MRS	MPS
伪一级动力学 Pseudo-first-order kinetics	$k_1/\text{min}^{-1}$ $R^2$	0.0234 0.9443	0.0296 0.9381	0.0235 0.8723
伪二级动力学 Pseudo-second-order kinetics	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ $k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ $R^2$	13.76 0.06553 0.9970	17.04 0.1966 0.9999	15.53 0.1077 0.9988
颗粒内扩散模型 Intra-particle diffusion model	$k_p/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$ $R^2$ $c$	0.03373 0.9273 11.01	0.162 0.9621 15.80	0.1691 0.7405 14.048

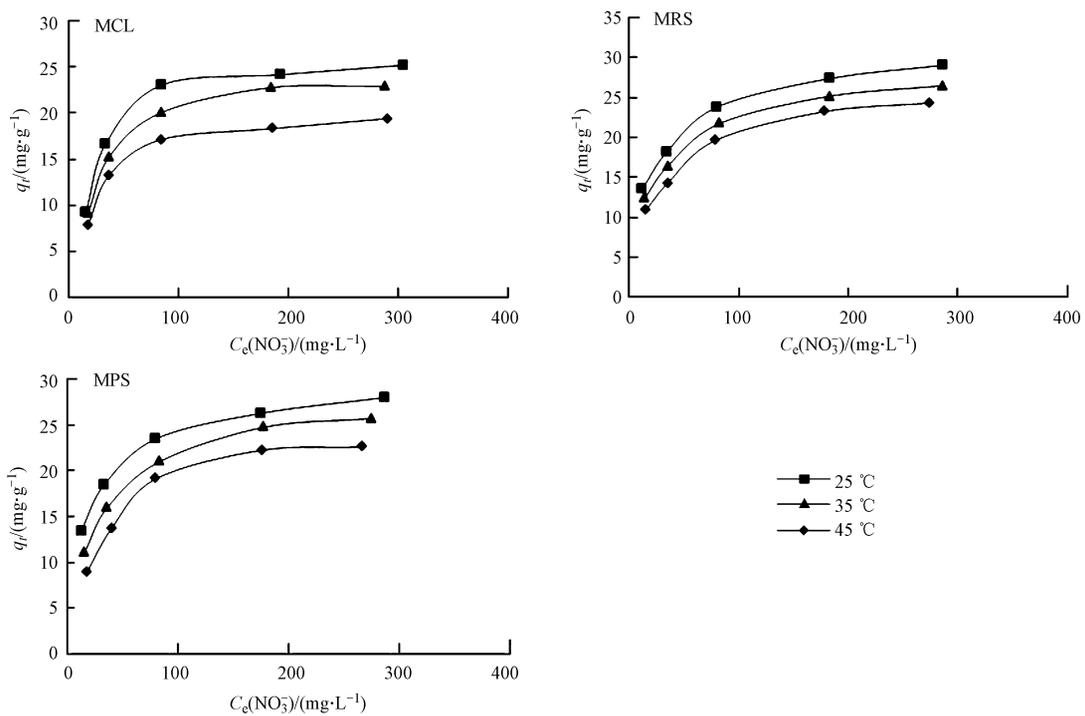
## 2.5 吸附等温线

在固液比为 1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 7.00、温度分别为 25  $^{\circ}\text{C}$ 、35  $^{\circ}\text{C}$  和 45  $^{\circ}\text{C}$ 、180  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下研究 MCL、MRS 和 MPS 对不同初始浓度  $\text{NO}_3^-$  的吸附量随平衡浓度的变化,结果分别如图 4 所示.

分析表明,一定温度下,随着溶液中  $\text{NO}_3^-$  浓度增加,材料的平衡吸附量也在逐渐增加,这是由于吸附剂的量一定时, $\text{NO}_3^-$  初始浓度增大,传质推动力也增大.随着温度的升高,MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量降低,表明三种改性材料对  $\text{NO}_3^-$  的吸附均为放热过程.由图 4 可知,同一温度下,3 种改性材料的吸附效果为  $\text{MRS} > \text{MPS} > \text{MCL}$ .25  $^{\circ}\text{C}$  时,当  $\text{NO}_3^-$  初始浓度为 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,MCL、MRS 和 MPS 的平衡吸附量分别达到 25.19、29.04、28.01  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

吸附等温线是指一定温度下,吸附平衡浓度 ( $C_e/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 与平衡吸附量 ( $q_e/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 之间的关系曲线.为了考察 3 种材料对  $\text{NO}_3^-$  吸附效果的差异和最大吸附量,以 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对图 4 的实验数据进行拟合,参数值和拟合相关系数见表 3.

从相关系数  $R^2$  来看,Langmuir 等温模型 ( $R^2 > 0.99$ ) 能更好地描述 MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的等温吸附过程.在 Langmuir 等温吸附模型中, $Q_m$  表示理论最大吸附量.随着温度升高,3 种材料的  $Q_m$  均下降,最大吸附量减小,说明降低温度有利于吸附.从拟合结果看,25  $^{\circ}\text{C}$  时,MCL、MRS 和 MPS 的  $Q_m$  数值分别为 27.17、29.85、29.59  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .王博等<sup>[19]</sup>发现 DMF 改性水生植物对  $\text{NO}_3^-$  的最大吸附量仅为 4.24  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;莫蔚明等<sup>[5]</sup>发现 DMF 改性的木薯秸秆对  $\text{NO}_3^-$  的最大吸附量为 26.58  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .参数  $b$  表征了吸附质与吸附剂之间的亲和力, $b$  值越大亲和力越大,吸附量也就越大<sup>[20]</sup>,这与表 2 中  $b$  和  $Q_m$  的拟合结果一致.

图4 不同温度下初始  $\text{NO}_3^-$  浓度对改性材料吸附量的影响Fig.4 Influence of initial  $\text{NO}_3^-$  concentrations and temperature on the adsorption capacity of modified materials表3 改性材料吸附  $\text{NO}_3^-$  的等温线拟合参数Table 3 Adsorption isothermal fitting parameters of  $\text{NO}_3^-$  onto modified materials

模型 Models	参数 Parameters	MCL			MRS			MPS		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	27.17	25.13	21.28	29.85	28.48	26.60	29.59	28.17	25.51
	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.04432	0.04056	0.03835	0.05389	0.04340	0.03790	0.05379	0.03865	0.03285
	$R^2$	0.9981	0.9983	0.9982	0.9993	0.9992	0.9991	0.9993	0.9997	0.9984
Freundlich	$K$	4.826	4.351	3.617	7.800	6.489	5.196	5.994	5.342	3.695
	$1/n$	0.3106	0.3142	0.3179	0.2374	0.2580	0.2856	0.3501	0.2928	0.3438
	$R^2$	0.8406	0.8779	0.8696	0.9692	0.9765	0.974	0.8228	0.9623	0.9304

## 2.6 热力学分析

应用热力学公式对不同温度下吸附平衡的实验数据进行分析,结果如表4所示。由表4可知,  $\Delta G$  在不同温度下均小于零,说明 MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的吸附是自发的。一般认为  $\Delta G$  介于  $-20 \sim 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 吸附过程为物理吸附<sup>[21]</sup>。 $\Delta H$  均小于零,证明 3 种改性材料对  $\text{NO}_3^-$  的吸附过程是放热过程。MCL 和 MRS 吸附  $\text{NO}_3^-$  时  $\Delta S$  为正值,表明体系中混乱度增加,熵推动是吸附的推动力<sup>[21]</sup>,而 MPS 吸附  $\text{NO}_3^-$  时  $\Delta S$  为负值,说明该吸附溶液体系的有序度得到了提高,自由度减少。

## 2.7 缓释 C、N 能力分析

对改性前 CL、RS、PS 和改性后 MCL、MRS、MPS 的 C、N 浸出浓度进行分析,结果如图5所示。分析可知,  $\text{NO}_3^-$ -N 浸出浓度表现为初期不稳定,随后逐渐降低,趋于稳定,这与麦秆<sup>[22]</sup>、稻草<sup>[23]</sup> 的浸出结果类似。5 d 后,三种材料改性前、后  $\text{NO}_3^-$ -N 的浸出浓度分别稳定在  $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  以下和  $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,  $\text{NH}_4^+$ -N 的浸出浓度分别稳定在  $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  左右。

表 4 不同温度下材料对  $\text{NO}_3^-$  吸附的热力学参数Table 4 Thermodynamic parameters of  $\text{NO}_3^-$  adsorption onto materials under various temperatures

	MCL			MRS			MPS		
	298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-15.93	-16.24	-16.62	-16.42	-16.41	-16.59	-16.41	-16.12	-16.21
$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		-5.71			-13.90			-19.49	
$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		0.0343			0.00836			-0.0105	

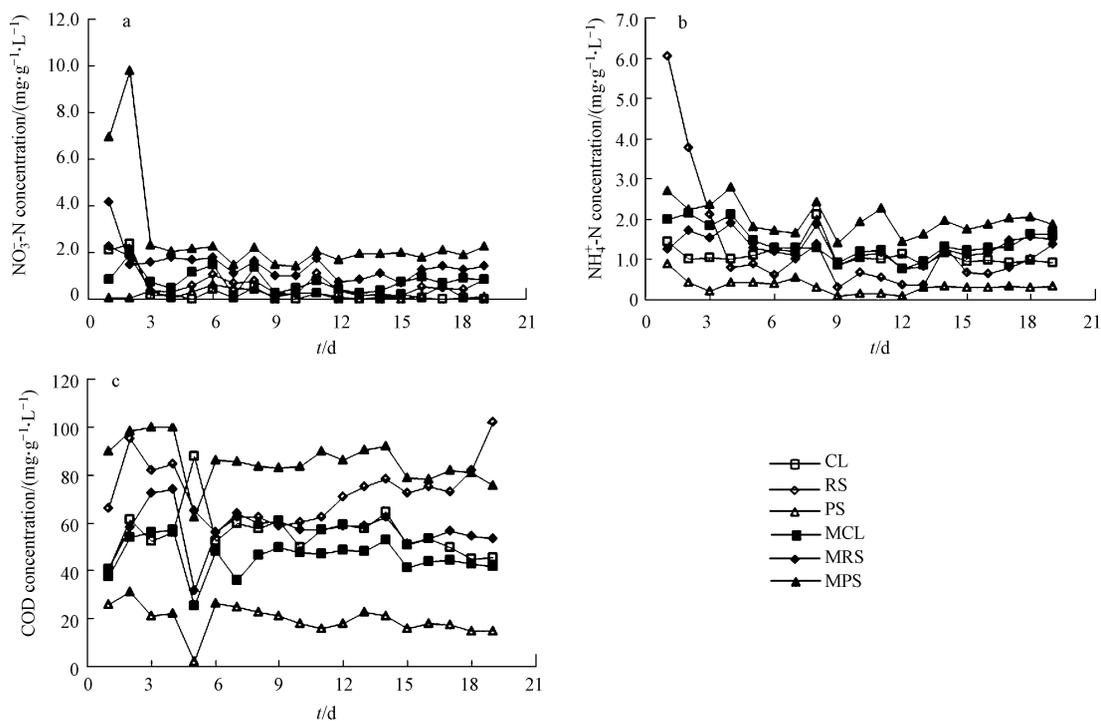


图 5 不同材料缓释碳源和氮源的性能变化图

Fig.5 Slow release performance of carbon and nitrogen sources in different materials

3 种材料改性前后释碳量(以 COD 表征)各有变化.除 RS 外,其他材料的 COD 浓度基本呈下降趋势.CL 和 MCL 的释碳量差别不大,8 d 后稳定在  $50 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  左右.MRS 比 RS 的释碳量更稳定,5 d 后稳定在  $60 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  左右.PS 的释碳量较低,10 d 后稳定在  $20 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ ,作为补充碳源使用时碳量不足;而 MPS 的释碳量在 5 d 后稳定在  $88 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ .

RS 的释碳量在第 12—19 d 相比于前 11 d 出现了上升趋势,主要是 RS 本身的特性所导致的.RS 表面存在着角质蜡状膜组织,该蜡状膜组织多由疏水性的脂肪酸、脂肪醇、烷烃、酯类等组成,阻碍纤维素组织与水体接触<sup>[10]</sup>.因此,推断 RS 在约 10 d 后得以与水体充分接触,释碳量逐渐增大.

C/N 是影响反硝化脱氮的重要因素.根据文献分析,进水  $\text{COD}/\rho(\text{TN}) > 6$  时,反硝化碳源充足,脱氮效率较高<sup>[24]</sup>.Wang 等<sup>[25]</sup>发现,当进水 C/N 从 6.1 提高到 39.3 时,TN 去除率也从 18.1% 提高至 92.3%.赵文莉等<sup>[26]</sup>研究发现,碱处理玉米芯作为碳源时脱氮效率在 90% 以上.分析可知,MCL、MRS 和 MPS 都可以作为反硝化固相碳源处理不同 C/N 比污水的污染,且基本不会加重  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 的污染.

### 3 结论 (Conclusion)

(1) 天然的美人蕉落叶、水稻秸秆和花生壳粉末对  $\text{NO}_3^-$  基本没有吸附作用,经过 DMF 改性处理得到的 MCL、MRS 和 MPS 表面更光滑,结构更紧密,纤维的有序度更高,引入了带正电的叔胺基,能够快速吸附  $\text{NO}_3^-$ -N.

(2) 伪二级动力学方程能够很好地描述 MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$  的吸附过程,在 10 min 时已达到吸附平衡.颗粒内扩散方程也能较好地拟合吸附数据,说明吸附过程受颗粒内扩散影响.

(3) Langmuir 方程能更好地描述 MCL、MRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$ -N 的等温吸附曲线( $R^2 > 0.99$ ).3 种材料对  $\text{NO}_3^-$ -N 的吸附量随温度升高而降低,25 °C 时吸附效果最好,最大吸附量分别为 27.17、29.85、29.59  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

(4) MCLMRS 和 MPS 对  $\text{NO}_3^-$ -N 的吸附过程是放热过程,且为自发进行.

(5) 通过探究改性前后材料的浸出性能,发现 5 d 后,MCL、MRS 和 MPS 的  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 浸出浓度均稳定在 2  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  左右,而释碳量分别稳定在 50、60、88  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ,这表明廉价的美人蕉、稻秆和花生壳经化学改性处理后,可以更好地作为补充碳源,且不会造成二次污染.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 张翠云,张胜,马琳娜,等.污灌区地下水硝酸盐污染来源的氮同位素示踪[J].地球科学——中国地质大学学报,2012,37(2):350-356.  
ZHANG C Y, ZHANG S, MA L N, et al. Nitrogen isotope tracing of sources nitrate contamination in groundwater from wastewater irrigated area [J]. Earth Science-Journal of China University of Geoscience, 2012, 37(2): 350-356(in Chinese).
- [ 2 ] LAWRENENKO M, LAIRD D A. Anion exchange capacity of biochar [J]. Green Chemistry, 2015, 17(9):4628-4636.
- [ 3 ] 安增莉,侯艳伟,蔡超,等.水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J].环境化学,2011,30(11):1851-1857.  
AN Z L, HOU Y W, CAI C, et al. Adsorption characteristics of Pb (II) on rice straw biochar [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11): 1851-1857(in Chinese).
- [ 4 ] MO W M, LI W, KANG C Y, et al. Studies on the dye adsorption studies on the dye adsorption by KCl and NaOH treated longan (Dimocarpus Longan Lour) fruit pericarp [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2012, 21(2):246-255.
- [ 5 ] 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 W M, TANG Q S, LI W, et al. Dynamic adsorption and desorption of nitrate by modified cassava straw [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 1668-1673(in Chinese).
- [ 6 ] 周品,谷麟,饶姗姗,等.秸秆-污泥复合基活性炭的制备及其对 1,2,4-酸氧体的吸附特性[J].环境化学,2013,32(1):106-111.  
ZHOU P, GU L, RAO S S, et al. Preparation of sludge-straw based activated carbon and its adsorption for 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(1): 106-111(in Chinese).
- [ 7 ] 邵留,徐祖信,金伟,等.以稻草为碳源和生物膜载体去除水中的硝酸盐[J].环境科学,2009,30(5):1414-1419.  
SHAO L, XU Z X, JIN W, et al. Nitrate removal from wastewater using rice straw as carbon source and biofilm carrier [J]. Environmental Science, 2009, 30(5): 1414-1419(in Chinese).
- [ 8 ] 魏星,朱伟,赵联芳,等.植物秸秆作补充碳源对人工湿地脱氮效果的影响[J].湖泊科学,2010,22(6):916-922.  
WEI X, ZHU W, ZHAO L F, et al. Effect of the carbon of plant straw supplement in constructed artificial wetland on nitrogen removal [J]. Lake Science, 2010, 22(6): 916-922(in Chinese).
- [ 9 ] 王宇.利用农业秸秆制备阴离子吸附剂及其性能的研究[D].济南:山东大学,2007.  
WANG Y. Preparation and properties of anionic adsorbents using agricultural straw [D]. Jinan: Shandong University, 2007(in Chinese).
- [ 10 ] YANG X Y, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. Colloid and Interface Science, 2005, 287(1):25-34.
- [ 11 ] LI X, LI B H, WU S, et al. Silica-based iminodiacetic acid functionalized adsorbent for Ni hydrometallurgical extraction of nickeliforous laterite [J]. Aiche Journal, 2012, 58(12):3818-3824.
- [ 12 ] 谭优,刘云国,徐沛斌,等.水稻秸秆阴离子吸附剂的制备及其性能的研究[J].中国环境科学,2012,32(8):1456-1460.  
TAN Y, LIU Y G, XU P B, et al. Preparation and characterization of anion adsorbent derived from rice straw [J]. China Environmental Science, 2012, 32(8): 1456-1460(in Chinese).
- [ 13 ] XU X, GAO Y, GAO B Y, YUE W W, et al. Adsorption studies of the removal of anions from aqueous solutions onto an adsorbent prepared from wheat straw [J]. Science China Chemistry, 2010, 53(6):1414-1419.
- [ 14 ] WANG Y, GAO B Y, et al. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 308(1-3):1-5.
- [ 15 ] 丁洋,靖德兵,周连碧,等.板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J].环境科学学报,2011,31(9):1933-1941.  
DING Y, JING D B, ZHOU L B, et al. The adsorption of aquatic cadmium (II) by chestnut inner shell [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(9): 1933-1941(in Chinese).
- [ 16 ] 马锋锋,赵保卫.玉米芯生物炭吸附水中对硝基苯酚的特性[J].环境化学,2017,36(4):898-906.  
MA F F, ZHAO B W. Adsorption characteristics of p-nitrophenol in aqueous solution by corncob biochar [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(4): 898-906(in Chinese).

- [17] EREN Z, ACAR FN. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution; Equilibrium and kinetic studies [J]. *Desalination*, 2006, 194(123):1-10.
- [18] YAO Y, GAO B, CHEN J, et al. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138:8-13.
- [19] 王博,曲乾,鲁子敬,等.改性水生植物对水体硝酸根、磷酸根的吸附效应[J].*生态科学*,2017,36(4):108-113.  
WANG B, QU Q, LU Z J, et al. Removal of nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) by modified straws prepared from reeds [J]. *Ecological Science*, 2017, 36(4):108-113(in Chinese).
- [20] 武丽君,王朝旭,张峰,等.玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J].*中国环境科学*,2016,36(1):74-81.  
WU L J, WANG C X, ZHANG F, et al. The adsorption characters of inorganic nitrogen in aqueous solution by maize straw and corncob-derived biochars [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1):74-81(in Chinese).
- [21] 张建宇,钟金魁,赵保卫,等.棉花秸秆生物炭对水中硫酸根离子的吸附特性[J].*环境化学*,2017,36(11):2488-2497.  
ZHANG J Y, ZHONG J K, ZHAO B W, et al. Adsorption characteristics of sulfate ion onto cotton stalks biochar in aqueous solution [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(11):2488-2497(in Chinese).
- [22] 赵联芳,朱伟,高青.补充植物碳源提高人工湿地脱氮效率[J].*解放军理工大学学报自然科学版*,2009,10(6):644-648.  
ZHAO L F, ZHU W, GAO Q. Improving nitrogen removal of constructed wetlands by supplying plant carbon [J]. *Journal of PLA University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2009, 10(6):644-648(in Chinese).
- [23] 宋爱红,沈志强,周岳溪,等.以稻秆为固体碳源处理分散养猪冲洗水的试验研究[J].*中国环境科学*,2015,35(7):2052-2058.  
SONG A H, SHEN Z Q, ZHOU Y X, et al. Research on treating dispersed piggery rinse water using rice straw as solid carbon source [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(7):2052-2058(in Chinese).
- [24] 武海涛.人工湿地反硝化脱氮外加碳源选择研究[D].杭州:浙江大学,2013,82.  
WU H T. Study on carbon source of denitrifying denitrification in constructed wetland [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013,82(in Chinese).
- [25] WANG B, HE S, WANG L, et al. Simultaneous nitrification and de-nitrification in MBR [J]. *Water Science and Technology*, 2005, 52(10-11):435-442.
- [26] 赵文莉,郝瑞霞,李斌,等.预处理方法对玉米芯作为反硝化固体碳源的影响[J].*环境科学*,2014,35(3):987-994.  
ZHAO W L, HAO R X, LI B, et al. Effect of pretreatment methods on corncob as carbon source for denitrification [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3):987-994(in Chinese).