

改性石榴皮生物炭对水中低浓度硝氮的吸附性能研究

王 怡^{1,2,3}, 陈琳凤¹, 王文怀¹, 冯琳琳¹, 柴宝华¹,
范 攀¹, 丁 卓¹, 云斯宁⁴, 徐鸿飞⁴

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学 陕西省环境工程重点实验室,
陕西 西安 710055; 3. 西安建筑科技大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055;
4. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院 功能材料研究所, 陕西 西安 710055)

摘要:以石榴皮为原料在不同条件下制备生物炭,并对其进行盐酸改性,对比改性前后生物炭性质及其对硝氮的吸附效果。SEM、FTIR 及等电点测定结果表明,改性后生物炭表面覆盖的颗粒被清除,微孔更清晰且孔径均有所增大;三种改性生物炭均含有一 OH 官能团,其中 HBC600、HBC700 是新增的;HBC600、HBC700 和 HGBC700 等电点分别为 9.1、10.1 和 8.1。未改性生物炭 BC600、BC700 和 GBC700 吸附后引起硝氮浓度增高,而改性生物炭 HBC600、HBC700 和 HGBC700 均具有较好吸附效果。硝氮初始浓度、吸附时间及生物炭投量均影响生物炭的吸附效果,硝氮初始浓度越低、吸附时间越长、投量越大,三种改性生物炭对硝氮的去除率越高,且相同条件下 HBC700 对硝氮的吸附效果均最优,最大吸附量可达 1.742 mg/g。在硝氮初始浓度 9.0 mg/L、生物炭投量 8.0 g/L、吸附时间 12 h 条件下,HBC700 吸附去除硝氮的综合效果最佳,去除率为 87.6%,且可解吸再利用。

关键词:石榴皮;生物炭;改性;低浓度硝氮;吸附

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2019)06-0899-06

Adsorption behavior of low concentration nitrate nitrogen from water by modified biochars from pomegranate peel

WANG Yi^{1,2,3}, CHEN Linfeng¹, WANG Wenhui¹, FENG Linlin¹, CHAI Baohua¹,
FAN Pan¹, DING Zhuo¹, YUN Sining⁴, XU Hongfei⁴

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;
2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;
3. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology(MOE), Xi'an Univ. of Arch.
& Tech., Xi'an 710055, China; 4. Laboratory of Functional Materials, School of Materials
Science and Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: Biochars were prepared from pomegranate peel under different conditions and then modified by hydrochloric acid. The characteristics and adsorption effects to NO_3^- -N of the modified and raw biochars were investigated. The results of SEM, FTIR and isoelectric point showed that tiny pores of the modified biochars became clear after the particles were removed and pore diameter grew larger. Moreover, all the modified biochars had —OH group, which was the newcomer for HBC600 and HBC700. In addition, the isoelectric points of HBC600, HBC700 and HGBC700 were 9.1, 10.1 and 8.1 respectively. Unexpectedly, the raw biochars (BC600, BC700 and GBC700) could lead to the NO_3^- -N concentration increased after adsorption, but the modified biochars (HBC600, HBC700 and HGBC700) had significant adsorptive effect on NO_3^- -N, which was affected by the initial concentration of NO_3^- -N, the dosage of modified biochars and the adsorption time. The removal rate of NO_3^- -N was increased with the lower NO_3^- -N concentration, the larger dosage, and the longer adsorption time. Compared with others, HBC700 had the optimal adsorption ability to NO_3^- -N and the maximum could reach 1.742 mg/g. The optimal condition for HBC700 adsorption was at 9.0 mg/L NO_3^- -N, dosage of 8.0 g/L and adsorption time of 12 h, where the removal rate of NO_3^- -N reached up to 87.6% and HBC700 could be reused after desorption.

Key words: pomegranate peel; biochar; modification; low concentration NO_3^- -N; adsorption

城镇污水处理厂二级及深度处理的出水中, 硝氮是限制总氮达标排放的重要因素^[1-2], 该处理出水无论直接排放于接纳水体还是景观回用, 低浓度的硝氮都成为水中藻类滋生的重要氮源^[3]. 因此, 如何去除低浓度硝氮对于保障水环境安全具有重要意义.

目前污水深度处理中, 硝氮的去除方法主要有生物法和物化法. 生物法主要利用反硝化菌在缺氧和有碳源条件下进行反硝化脱除硝氮^[4-5], 但反硝化菌易受外界环境影响, 且外加碳源在降低硝氮的同时往往引起耗氧有机物浓度的升高. 物化法通常采用膜分离法、离子交换法、催化还原法和吸附法等^[6-7], 前三者处理成本高, 对大水量的污水厂较难广泛应用, 而吸附法具有运行成本低、操作简单等特点^[8], 但很多吸附剂对硝氮不能够选择性吸附. 近年来, 随着生物炭的开发利用, 有研究者发现某些特定原材料制取的生物炭对硝氮有一定的吸附功能, 如李庆山等人^[9]用盐酸改性香蕉皮生物炭对 20 mg/L 的硝氮进行吸附, 最高去除率可达 57.6%. 我国是重要的石榴生产大国, 发达的石榴加工产业会产生大量的石榴皮废弃物. 据统计, 1 t 新鲜石榴在加工中会产生 669 kg 的废弃物, 其中石榴皮约占 78.0%^[10].

鉴于此, 本研究以石榴皮为原材料, 在不同条件下制备生物炭并对其进行改性, 研究其对硝氮的吸附去除效果. 该研究不仅对低浓度硝氮去除具有一定的针对性, 而且对石榴皮废弃物资源化具有重要的应用价值.

1 材料与方法

1.1 改性生物炭的制备

以石榴皮为原料, 风干后粉碎并于 105 °C 烘箱中干燥 12 h 后, 分别置于 600 °C 和 700 °C 的 SX410 马弗炉以及 700 °C 氮气氛围的 SKG08123K 管式炉中热解 2 h, 冷却后取出称重, 并用研钵研磨过 100 目筛网备用. 马弗炉制备的生物炭标记为 BC600 和 BC700, 管式炉制备的生物炭标记为 GBC700.

将生物炭分别与 1 mol/L 盐酸(HCl)溶液以 1:10(g/mL)的比例混合, 振荡浸泡处理 12 h 进行改性, 重复两次. 弃去盐酸溶液, 用蒸馏水反复冲洗生物炭至滤液 pH 稳定后, 在 60 °C 条件下干燥 24 h, 改性后生物炭保存于干燥器备用. 改性后的生物炭分别对应标记为 HBC600、HBC700 和 HG-BC700.

1.2 生物炭的表征

生物炭表面官能团采用 IS50 傅里叶红外光谱仪测定; 生物炭表面形貌采用 JSM6510LV 扫描电子显微镜分析; 生物炭等电点采用 SurPASS 3 固体表面 ZETA 电位仪测定.

1.3 吸附试验

采用 KNO₃ 人工配制 3.0~15.0 mg/L 硝氮溶液并调节 pH 为 7.0. 在 100 mL 的 9.0±0.5 mg/L 硝氮中分别加入 0.4 g 的生物炭, 28 °C、150 rpm 下恒温振荡 12 h 后用 0.45 μm 滤膜过滤, 测定滤液中硝氮浓度. 根据吸附效果选择改性生物炭 HBC600、HBC700 和 HGBC700 在以上相同环境条件下进行吸附影响因素试验: 硝氮初始浓度分别设定为 3.0±0.5、6.0±0.5、9.0±0.5、12.0±0.5、15.0±0.5 mg/L, 在生物炭投量 4.0 g/L、吸附时间 12 h 条件下探究初始浓度对吸附的影响; 吸附时间分别设定为 0、2、4、6、8、10、12、14、16 h, 在硝氮浓度 9.0±0.5 mg/L、生物炭投量 4.0 g/L 条件下探究吸附时间对吸附的影响; 设定生物炭投量分别为 0.5、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0 g/L, 在硝氮浓度 9.0±0.5 mg/L、吸附时间 12 h 条件下探究生物炭投量对吸附的影响.

1.4 解吸及再生吸附

在硝氮 9.0±0.5 mg/L、生物炭投量 4.0 g/L 条件下吸附 12 h 至饱和后的 HBC600、HBC700 和 HGBC700, 60 °C 下干燥 24 h 后, 每种取 3 个 0.4 g, 分别加入 pH 调节为 3.0、7.0 和 11.0 的 100 mL 蒸馏水中, 28 °C、150 rpm 条件下解吸 24 h, 过滤混合液, 测定溶液中硝氮浓度, 计算解吸率. 滤出的生物炭干燥后按 1.1 的方法进行改性再生, 并按 1.3 的方法在硝氮不同初始浓度下进行再生吸附, 核算再生效率.

2 结果与讨论

2.1 改性前后生物炭性质变化

2.1.1 改性前后生物炭表面形貌

图 1 为改性前后不同生物炭的扫描电镜图. 改性前的 BC600、BC700 和 GBC700 生物炭的微孔表面均覆有一定量的颗粒物, 而改性后 HBC600、HBC700 和 HGBC700 的表面颗粒物均被去除, 微孔更加清晰. 通过改性, 600 °C 制备的生物炭孔径由 7~18 μm 增大到 12~25 μm, 700 °C 制备的生物炭孔径由 8~16 μm 增大到 10~20 μm. 此外, 改性前被颗粒填满的孔道, 改性后更为清晰. 因

此, 改性增大了生物炭的孔尺寸, 清除了生物炭表面覆盖的颗粒物, 为生物炭提供更多活性吸附位点.

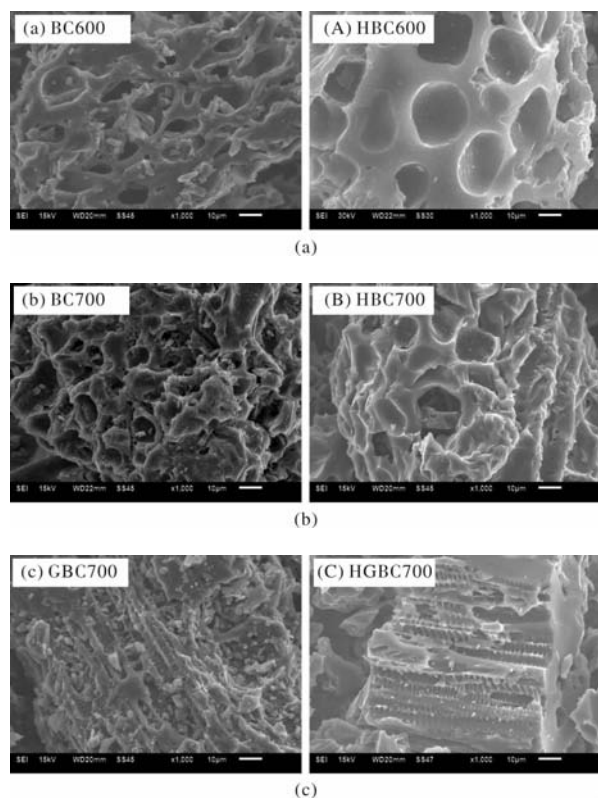
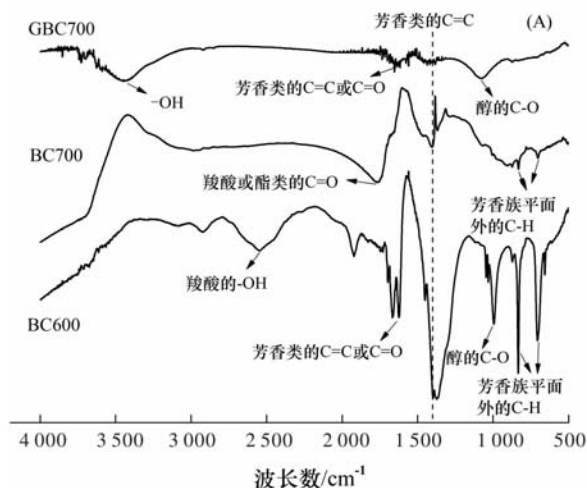


图 1 生物炭改性前和改性后的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of biochars before and after modification



2.1.2 改性前后生物炭的表面官能团

图 2 为改性前后不同生物炭的 FTIR 图谱. 由图 2 可以看出, BC600 在 2 549、1 623、1 378 和 1 000 cm^{-1} 处分别存在羧酸的 OH、芳香类的 C=C 或 C=O、碳酸盐引起的芳香类的 C=C 和醇的 C-O 的吸收峰, 834 和 706 cm^{-1} 处则为芳香族平面外的 CH 的吸收峰; 改性后的 HBC600 在 3 448 cm^{-1} 附近处增加了 OH 官能团的吸收峰; BC700 在 1 773 cm^{-1} 处存在羧基或酯类的 C=O 的吸收峰, 此外在 1 378、834 和 706 cm^{-1} 处也存在吸收峰, 改性后的 HBC700 在 3 448 和 1 623 cm^{-1} 附近增加了吸收峰; GBC700 在 3 448、1 623、1 378 和 1 000 cm^{-1} 附近处均有吸收峰, 改性后 HGBC700 官能团没有发生变化. 因此, 改性对 BC600 和 BC700 的表面官能团影响较大, 对 GBC700 表面官能团没多大影响.

2.1.3 改性生物炭的等电点

等电点指材料表面 Zeta 电位为零时所对应的 pH 值. 当改性生物炭所处溶液环境的 pH 值低于等电点时, 改性生物炭表面带正电荷, 反之则带负电荷. 测定结果表明, HBC600、HBC700 和 HGBC700 的等电点分别为 9.1、10.1 和 8.1, 均大于吸附试验的 pH 值, 此时 HBC600、HBC700 和 HGBC700 表面均带正电荷.

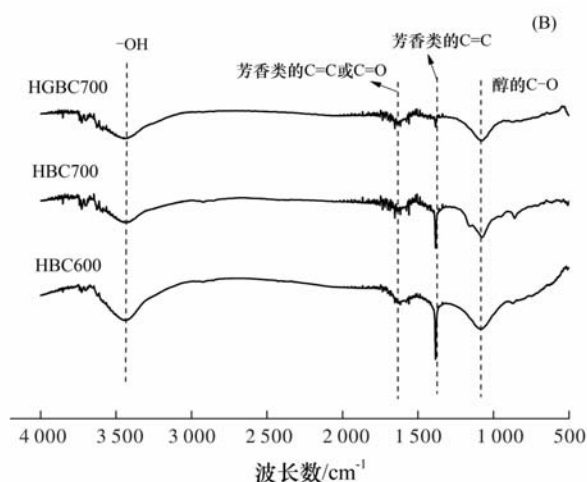


图 2 生物炭改性前(A)和改性后(B)的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of biochars before (A) and after (B) modification

2.2 改性前后生物炭的吸附效果

在硝氮 9.0 mg/L、投量 4.0 g/L、吸附时间 12 h 条件下, 不同生物炭改性前后的吸附效果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, BC600、BC700 和 GBC700 吸附后硝氮浓度均高于空白组, 表明未改性生物炭对硝氮不仅没有吸附效果, 反而引起水

中硝氮浓度的升高, 这与刘青松等人^[11]的研究结果一致. 改性后的 HBC600、HBC700 和 HGBC700 对硝氮的去除率分别为 41.9%、60.9% 和 42.0%, 使硝氮浓度分别降至 5.11、3.43 和 5.10 mg/L, 表明改性生物炭对硝氮有一定的吸附效果. 这与改性生物炭表面带正电荷从而增强了

其对硝氮的吸附^[12]及较多的微孔可提供更多活性吸附位点促进硝氮吸附有关,且 Ahmadpour 等人^[13]也指出 OH 上的氢键可对 NO_3^- 产生吸附作用。因此,改性后的 HBC600、HBC700 和 HGBC700 可作为硝氮吸附剂。

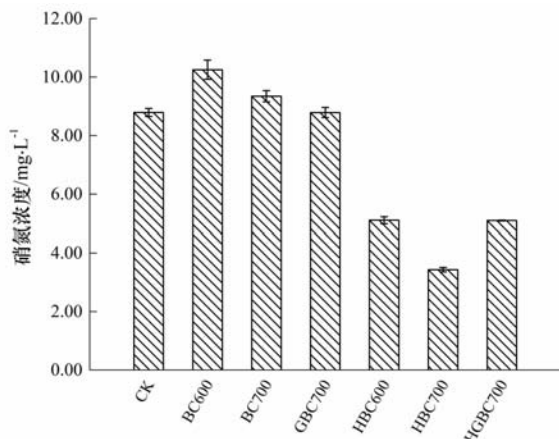


图 3 生物炭改性前后对硝氮的吸附效果

Fig. 3 Effect of the raw and modified biochars on the adsorption of NO_3^- -N

2.3 改性生物炭吸附硝氮的影响因素

2.3.1 硝氮初始浓度对改性生物炭吸附的影响

在生物炭投量 4.0 g/L、吸附时间 12 h 的条件下,硝氮初始浓度对改性生物炭吸附硝氮的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,在硝氮初始浓度为 3.0~15.0 mg/L 时,同一浓度下 HBC700 的吸附效果均最优,且 HBC600、HBC700 和 HGBC700 的去除率均随初始浓度的增大而减小,去除率分别由 3.0 mg/L 时的 73.5%、87.8% 和 62.6% 降至 15.0 mg/L 时的 31.0%、45.3% 和 29.0%。此外, HBC600、HBC700 和 HGBC700 的最大吸附量分别达 1.113、1.742 和 1.116 mg/g,远大于 Yang 等人^[14]报道的松木屑、玉米秸秆、花生壳、水稻秸秆和麦秆生物炭对硝氮的最大吸附量范围 (0.029~0.780 mg/g)。因此,硝氮初始浓度 3.0~15.0 mg/L 范围内 HBC700 的吸附效果最优,最大吸附量可达 1.742 mg/g。

2.3.2 吸附时间对改性生物炭吸附的影响

在硝氮初始浓度为 9.0 mg/L、生物炭投量 4.0 g/L 条件下,吸附时间对改性生物炭吸附硝氮的影响如图 5 所示。由图 5 可知,同一时间下 HBC700 的吸附效果均最优,且 HBC600、HBC700 和 HGBC700 的去除率均随着吸附时间的延长而增加。三种改性生物炭的吸附过程均在 0~8 h 吸附速度较快,8 h 后基本达到吸附平衡状态, HBC600、HBC700 和 HGBC700 平衡时对硝氮的去

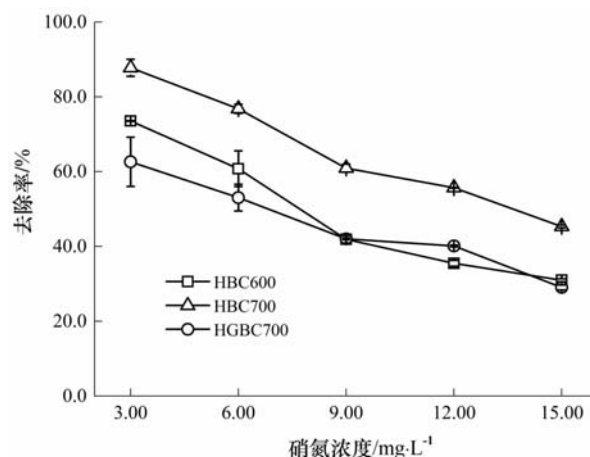


图 4 硝氮初始浓度对改性生物炭去除硝氮的影响

Fig. 4 Effect of NO_3^- -N initial concentration on the removal of NO_3^- -N by the modified biochars

除率分别为 45.2%、48.2% 和 42.4%。相同时间下 HBC700 的吸附效果最优,吸附平衡时间为 8 h。

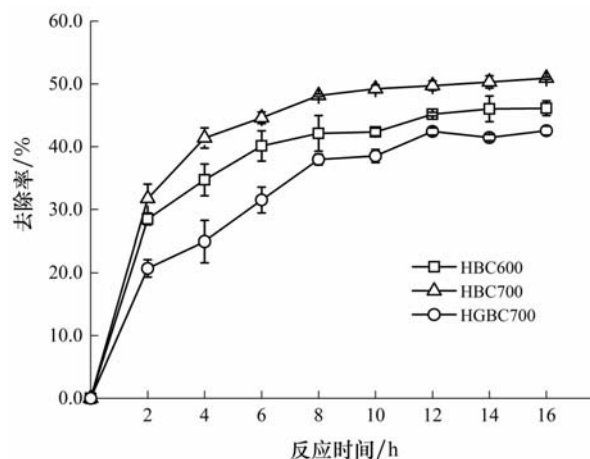


图 5 吸附时间对改性生物炭去除硝氮的影响

Fig. 5 Effect of adsorption time on the removal of NO_3^- -N by the modified biochars

2.3.3 改性生物炭投加量对吸附的影响

在硝氮 9.0 mg/L、吸附时间 12 h 条件下,改性生物炭投量对其吸附硝氮的影响如图 6 所示。由图 6 可知,同一投量下 HBC700 对硝氮的去除率均最高,且所有生物炭对硝氮的去除率随投量的增加而增加。当 HBC600、HBC700 和 HGBC700 投量为 12.0 g/L 时,硝氮去除率分别达到最大值 85.7%、92.3% 和 87.1%;而 HBC700 投量为 8.0 g/L 时,硝氮去除率已达 87.6% 且硝氮浓度可降至 1.13 mg/L。因此,试验条件下 HBC700 投量为 8.0 g/L 时的吸附效果最佳。

2.4 改性生物炭的解吸再生

改性生物炭在不同 pH 条件下的解吸效果如图 7 所示。由图 7 可以看出, pH 值越高改性生物炭解吸效果越好;同一 pH 值条件下 HBC600 的解吸

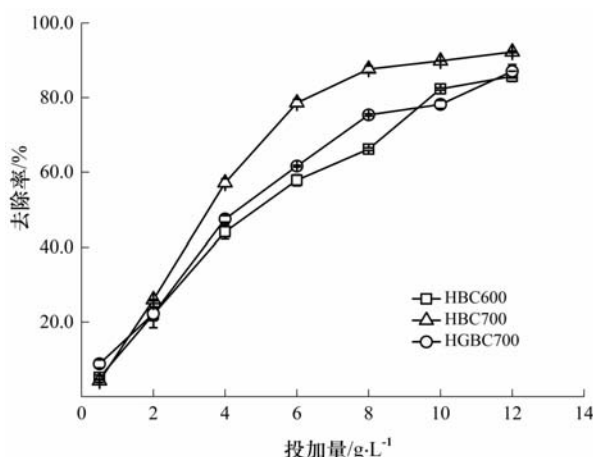


图6 改性生物炭投加量对硝氮去除率的影响

Fig. 6 Effect of the modified biochars dosage on removal rate of NO₃-N

率均高于另两种. 当 pH 值为 11.0 时, HBC600、HBC700 和 HGBC700 的解吸率均达到最大值分别为 92.4%、90.4% 和 55.2%, 其原因在于解吸液的 pH 超过生物炭等电点时 HBC600、HBC700 和 HGBC700 表面电荷变为负电荷而将 NO₃⁻ 排出, 且浓度增加的 OH⁻ 会将 NO₃⁻ 从改性生物炭吸附位点上取代^[15]. 因此, pH 值为 11.0 的蒸馏水可作为生物炭的解吸液.

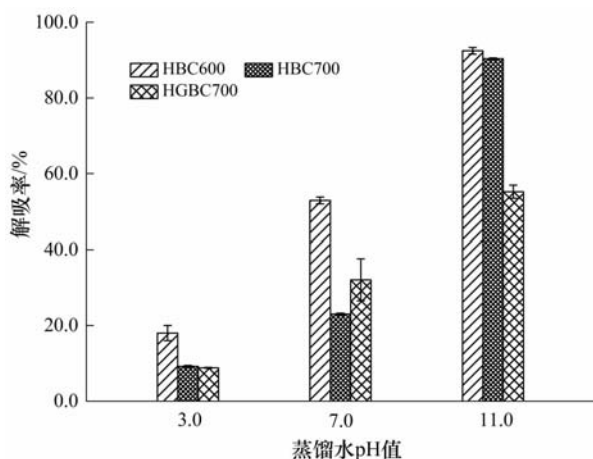


图7 蒸馏水 pH 值对生物炭解吸硝氮的影响

Fig. 7 Effect of distilled water pH on NO₃-N desorption from the biochars

在硝氮浓度 3.0~15.0 mg/L、再生后生物炭投量 4.0 g/L、吸附时间 12 h 条件下, 再生后 HBC600、HBC700 和 HGBC700 的平均再生效率分别达 83.9%、77.4% 和 96.4%.

3 结论

(1) 石榴皮制取并盐酸改性后的生物炭表面覆盖的颗粒被清除后微孔更清晰, 孔径均有所增大,

HBC600、HBC700 和 HGBC700 的等电点分别为 9.1、10.1 和 8.1, 三种改性生物炭均具有 OH 官能团, 其中 HBC600、HBC700 为新增的.

(2) 在硝氮浓度 9.0 mg/L、投量 4.0 g/L、吸附时间 12 h 条件下, 未改性生物炭对硝氮不仅没有吸附作用, 反而引起硝氮浓度升高, 而改性后的 HBC600、HBC700 和 HGBC700 对硝氮的去除率分别为 41.9%、60.9% 和 42.0%. 因此, HBC700 对硝氮的吸附效果最好.

(3) 硝氮初始浓度、吸附时间及投量均影响生物炭的吸附效果, 硝氮初始浓度越低、吸附时间越长、投量越大, 改性生物炭对硝氮去除率越高, 且相同条件下 HBC700 对硝氮的吸附效果均最优, 在硝氮浓度为 9.0 mg/L 时吸附量达最大为 1.742 mg/g. 在硝氮 9.0 mg/L、投量 8.0 g/L、吸附时间 12 h 条件下, HBC700 吸附去除硝氮的综合效果最佳, 去除率为 87.6%, 且可解吸再利用.

参考文献 References

- [1] 李德生, 范太兴, 申彦冰, 等. 污水处理厂尾水的电化学脱氮技术[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 320-326. LI Desheng, FAN Taixing, SHEN Yanbing, et al. Electrochemical technology for denitrification of tail water from wastewater treatment plant [J]. CIESC Journal, 2013, 64(3): 320-326.
- [2] 康芳芳, 李默, 陈志强, 等. 3 种组合工艺深度处理污水处理厂二级出水的研究[J]. 给水排水, 2018, 54 (S2): 66-73. KANG Fangfang, LI Mo, CHEN Zhiqiang, et al. Study on the advanced treatment of secondary effluent by three advanced wastewater treatment trains [J]. Water & Wastewater, 2018, 54 (S2): 66-73.
- [3] 罗涛. 城市污水处理厂二级出水回用于景观水体的氮磷控制技术研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2017. LUO Tao. Study on nitrogen and phosphorus control technology of secondary effluent from urban sewage treatment plant for landscape water reuse [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2017.
- [4] 李洪毅, 李书鹏, 孙尧, 等. 化学-生物联合脱氮法去除地下水中硝酸盐[J]. 环境工程, 2015, 33(S1): 38-42, 47. LI Hongyi, LI Shupeng, SUN Yao, et al. The removal of nitrate in groundwater by chemicalbiological combined denitrification [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(S1): 38-42, 47.
- [5] 陈勇, 张新龙, 陆继来, 等. 反渗透预涂膜强化处理废水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境科技, 2015, 28(5):

- 16-19.
- CHEN Yong, ZHANG Xinlong, LU Jilai, et al. Study on enhanced treatment of wastewater containing high nitrate by pre-coating reverse osmosismembrane [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 28 (5): 16-19.
- [6] WEI A L, MA J, CHEN J J, et al. Enhanced nitrate removal and high selectivity towards dinitrogen for groundwater remediation using biochar-supported Nano zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353:595-605.
- [7] LI P J, LIN K R, FANG Z Q, et al. Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 21-33.
- [8] PENG H B, GAO P, CHU G, et al. Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 846-853.
- [9] 李庆山, 张庆乐, 秦文欣, 等. 改性香蕉皮对地下水中硝酸盐的吸附特征[J]. *化学世界*, 2017, 58(9): 28-36.
- LI Qingshan, ZHANG Qingle, QIN Wenxin, et al. Adsorption of nitrate in groundwater by modified banana peel[J]. *Chemical World*, 2017, 58(9): 28-36.
- [10] QU W, PAN Z, ZHANG R, et al. Integrated extraction and anaerobic digestion process for recovery of nutraceuticals and biogas from pomegranate marc [J]. *Transactions of the ASABE*, 2009, 52(6):1997-2006.
- [11] 刘青松, 赵丽芳. 热解温度对生物炭表面性质及释放氮磷的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33 (2): 164-169.
- LIU Qingsong, ZHAO Lifang. Effects of biochar pyrolysis temperature on its surface characteristics and nitrogen and phosphorus release[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33 (2): 164-169.
- [12] 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.
- [13] AHMADPOUR A, DO D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation[J]. *Carbon*, 1997, 35(12):1723-1732.
- [14] 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: 758-765.
- [15] CHINTALA R, MOLLINEDO J, SCHUMACHER T E, et al. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 179:250-257.

(编辑 吴海西 桂智刚)