

普鲁士蓝/生物炭材料的制备及其氨氮吸附机理

于业帆¹, 徐玲², 倪忠斌¹, 施冬健¹, 陈明清¹

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 杭州市生态环境局 富阳分局, 杭州 311400)

摘要: 以氮、磷污染物导致的水体富营养化问题在我国普遍存在。本研究将普鲁士蓝与改性生物炭相结合, 得到普鲁士蓝/生物炭复合材料。通过多种表征手段研究了复合材料的形貌及结构并通过模拟废水测试了其吸附性能。结果表明, 复合材料在 pH 8 时达到最佳吸附效果, 氨氮去除率在 95% 以上, 最大吸附量为 24.4 mg/g, 比未改性生物炭提高 101.3%。对复合材料吸附机理的研究表明, 复合材料通过普鲁士蓝对氨氮的配位作用对多组分污水中氨氮实现了选择性吸附。此外, 复合材料在外加 H₂O₂ 溶液的条件下可形成芬顿氧化体系, 能实现同步催化降解有机污染物和促进氨氮的吸附, 因此有望在多组分富营养化污水治理中投入实际应用。

关键词: 生物炭材料; 普鲁士蓝纳米粒子; 氨氮吸附; 芬顿氧化反应

中图分类号: TQ424 文献标志码: A

Prussian Blue Modified Biochar: Preparation and Adsorption of Ammonia Nitrogen from Sewage

YU Yefan¹, XU Ling², NI Zhongbing¹, SHI Dongjian¹, CHEN Mingqing¹

(1. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Fuyang Branch, Hangzhou Municipal Ecology and Environment Bureau, Hangzhou 311400, China)

Abstract: Eutrophication caused by nitrogen, phosphorus and organic pollutants is a common problem which has attracted much attention in China. Ammonia nitrogen, as a main pollutant, should be removed efficiently to avoid the extension of eutrophication. In this research, Prussian Blue (PB), which can not only capture ammonia nitrogen by vacancy in crystal cell but also degrade organic pollutants by Fenton oxidation, was combined with modified biochar to increase efficiency of ammonia nitrogen removal. Several characterization methods were used to investigate the structure and morphologies of the biochar composite. Adsorption capacity of biochar composite material (BC700-PB) was tested by NH₄Cl solution. The results show that the maximum adsorption capacity to ammonia nitrogen is 24.4 mg/g and the removal efficiency is over 95% within 60 min under the condition of pH 8, which is 101.3% higher than that of the unmodified biochar. The adsorption mechanism of BC700-PB was investigated with Langmuir model and pseudo-second-order kinetic equation which reveal that the adsorption including physical adsorption by biochar

收稿日期: 2022-07-22; 收到修改稿日期: 2022-10-08; 网络出版日期: 2022-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(21571084)

National Natural Science Foundation of China (21571084)

作者简介: 于业帆(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 6190606052@stu.jiangnan.edu.cn

YU Yefan (1997-), male, Master candidate. E-mail: 6190606052@stu.jiangnan.edu.cn

通信作者: 陈明清, 教授. E-mail: mqchen@jiangnan.edu.cn

CHEN Mingqing, professor. E-mail: mqchen@jiangnan.edu.cn

and coordination adsorption by PB. Meanwhile, Fenton oxidation process is conducted by PB nanoparticles in the biochar composite material with existence of H_2O_2 . The biochar composite material could catalyze H_2O_2 to generate $\bullet OH$, and achieve degradation of organic pollutants and adsorption of ammonia nitrogen. The PB/biochar composite material can be recycled easily by NaCl solution for several times. In conclusion, the PB/biochar composite is a promising material for eliminating multi-component eutrophication wastewater.

Key words: biochar material; prussian blue nanoparticles; ammonia nitrogen adsorption; Fenton oxidation process

因氮、磷等营养物质超标而导致的水体富营养化问题在我国普遍存在^[1], 这会对人体健康和生态环境产生极大的影响。研究表明, 只有水体中同时存在超标的氮和磷才会导致水体富营养化问题^[2]。因此, 控制水体中的氨氮浓度成为解决水体富营养化问题的有效手段之一^[3]。

吸附法是处理氨氮污染物常用的方法, 以废弃生物质为原料的生物炭材料具有较高的比表面积、表面带有大量含氧官能团、再生性能好、价格低廉等特点而备受研究人员青睐^[4-7]。传统理论认为生物炭对氨氮的吸附机理主要可以分为: 高比表面积的物理吸附作用、表面酸性官能团对溶液中阳离子污染物的静电相互作用以及无机灰分提供的阳离子交换作用^[8]。因此, 目前对生物炭材料的改性研究均集中于上述三个方面^[9], 而通过在生物炭表面负载特异性吸附剂的改性方法常用于提升生物炭材料的吸附容量^[10]。针对氨氮而言, 寻找合适的特异性吸附剂, 并将其与生物炭材料复合, 成为提高生物炭氨氮吸附容量的关键手段。

普鲁士蓝(化学式 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, PB)是一种使用历史悠久的无机颜料^[11], 具有较强的催化与配位能力^[12]。Takahashi 等^[13]研究表明普鲁士蓝可通过晶胞中 $[Fe(CN)_6]$ 基团周围的金属空位、晶隙等捕获空气或水中的氨分子, 进而与氨分子发生配位等相互作用, 配位速度主要受二者浓度的影响。此外, 配位后的氨氮分子可与水分子进行分子交换而从 PB 晶胞中脱出, 因此吸附完成后的 PB 通过水洗即可完成再生^[14]。尽管 PB 与氨氮的配位作用较传统吸附剂(如活性炭)的范德华力更强, 然而由于其在水中的分散性较差等问题, 降低了其对氨氮的吸附效果, 因此其仍较少在实际中使用。

为解决该问题, 本研究通过原位生长法, 在改性生物炭表面负载纳米级 PB, 将 PB 的高效配位作用、催化性与生物炭材料的吸附性相结合, 深入研究复合材料对氨氮分子的吸附作用与机制, 探索其在富营养化污水治理中的应用前景。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂: 原料竹粉(150 μm (100 目))产自于浙江丽水。碳酸氢钾($KHCO_3$)、36%盐酸(HCl)、30%过氧化氢(H_2O_2)、氯化铁($FeCl_3$)、亚铁氰化钾($K_4Fe(CN)_6$)、柠檬酸($C_6H_8O_7$)、氯化铵(NH_4Cl)、酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6$)、纳氏试剂($HgCl_2-KI-KOH$)、腐殖酸(HA)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)和叔丁醇($C_4H_{10}O$)均为化学纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。实验所有用水均为去离子水, 由江南大学实验物资仓库提供。

实验仪器: 马弗炉, 场发射扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-4800), 透射电子显微镜(TEM, 日立 JEM-2100 plus), X 射线衍射仪(XRD, 布鲁克 D8 PHASER), 全自动比表面积及微孔物理吸附仪(BET, 麦克 ASAP2020 MP), X 射线光电子能谱仪(XPS, 岛津 Kratos), 热重分析仪(TGA, 梅特勒 TGA/1100SF), 紫外可见分光光度计(UV-vis, 岛津 UV-2700), 电子自旋共振波谱仪(ESR, 日本电子 JES-X3)。

1.2 材料的制备

生物炭的制备: 竹粉用去离子水清洗后, 置于 100 $^{\circ}C$ 烘箱中干燥 12 h, 再将其与 $KHCO_3$ 按质量比 1:4 混合均匀后装入加盖坩埚中, 置于马弗炉中以 10 $^{\circ}C/min$ 升温速率加热至 700 $^{\circ}C$ 并保温 2 h^[15]。分别使用去离子水及 1 mol/L 的 HCl 清洗生物炭, 将清洗干净的生物炭按 1 g 样品/20 mL 30% H_2O_2 溶液的比例置于锥形瓶中, 在 300 r/min 磁力搅拌下反应 24 h^[16]。最后使用 100 mL 去离子水清洗三次, 再在 100 $^{\circ}C$ 干燥 24 h 得到生物炭材料, 命名为 BC700。

负载普鲁士蓝: 分别称取 1 mmol 的 $FeCl_3$ 和 $K_4Fe(CN)_6$, 将二者分别溶于 20 mL、0.05 mmol 的柠檬酸水溶液中, 搅拌至完全溶解^[17]。将含有 $FeCl_3$ 的柠檬酸溶液加热至 55 $^{\circ}C$, 在磁力搅拌下加入 1 g

BC700 生物炭, 待生物炭分散均匀后, 再滴加 20 mL $K_4Fe(CN)_6$ 的柠檬酸水溶液 (即 $FeCl_3$ 、 $K_4Fe(CN)_6$ 与 BC700 的投料质量比为 1:1.7:2), $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 30 min, 冷却至室温。减压过滤, 取滤渣, 分别使用丙酮和去离子水洗涤, 直至滤液无色, 确保未被负载的 PB 被完全去除。最后在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后, 得到 PB 改性的生物炭复合材料, 命名为 BC700-PB。用 TGA 分析 BC700 与 BC700-PB 的灰分率, 进而计算 BC700-PB 中 PB 的负载量。

1.3 吸附实验

以氯化铵溶液模拟氨氮废水, 使用 HJ 535-2009 《纳氏试剂分光光度法》测定氨氮浓度。取 100 mL 浓度为 50 mg/L 的氯化铵溶液于锥形瓶中, 加入 0.5 g 的生物炭吸附剂, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 磁力搅拌 30 min, 过滤取滤液, 使用紫外分光光度计测定并计算其氨氮浓度。通过公式(1, 2)计算吸附效率 η 及吸附剂的平衡吸附量 $q_e(\text{mg/g})$ 。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为溶液中初始氨氮浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡后溶液中剩余的氨氮浓度(mg/L); V 为溶液体积(mL); m 为吸附剂质量(g)。

1.4 芬顿催化实验及循环性能

用 NH_4Cl 、腐殖酸(HA)、 KCl 、 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 的混合溶液模拟多组分污水。取 100 mL、50 mg/L 的模拟污水置于锥形瓶中, 加入 5 mL、30% H_2O_2 溶液, 使用盐酸调节 pH 至 pH 2, 加入 0.5 g 的 BC700-PB, 恒温磁力搅拌 60 min, 过滤取滤液, 采用纳氏试剂分光光度法测定其氨氮浓度 C_e ; 采用紫外分光光度法测定腐殖酸的浓度。分别使用 pH 10 的 $NaCl/NaOH$ 混合溶液和去离子水作为再生液, 清洗再生吸附氨氮后的 BC700-PB。以 1 g/100 mL 的比例添加再生液, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温磁力搅拌 60 min, 过滤取滤渣, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 120 min 后得到再生完成的生物炭材料, 之后多次循环实验步骤 1.3, 以测试生物炭材料在两种不同再生液中的循环再生性能。

2 结果与讨论

2.1 BC700-PB 的形貌及结构表征

在造孔剂 $KHCO_3$ 作用下, 竹粉在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热解, TGA 分析计算 BC700 的灰分率为 4.3%。进一步对

其进行形貌观察。从图 1(a)的 SEM 照片可以看出, 添加造孔剂 $KHCO_3$ 后, BC700 呈现出多孔结构, 且其表面光滑, 这是由于生物炭经过酸性 H_2O_2 溶液浸渍, 大量无机灰分溶解于酸性 H_2O_2 溶液中。PB 在 BC700 原位负载后, 根据 BC700-PB 的灰分率, 可计算 PB 的负载量为 10.6%。图 1(b)显示 BC700 原来光滑的表面出现了大量直径 100 nm 左右的颗粒, 可归属于 PB 颗粒。图 1(c, d)的 TEM 照片显示 BC700 和 BC700-PB 均具有大量的孔道结构(图内白圈所示)。负载 PB 后, 可以发现 BC700 的表面及孔道中都有一定量的 PB, 说明 PB 的原位负载主要是通过形成纳米颗粒后被生物炭复杂的表面形貌和孔道结构所固定, 且负载 PB 后仍能基本保持生物炭的孔结构^[18]。

为进一步考察 PB 的负载对生物炭孔结构的影响, 分别测试 BC700 和 BC700-PB 的 N_2 吸附-脱附曲线, 结果如图 2 所示。从图 2(a)看出, 生物炭材料的氮气吸附能力有所下降。通过计算可得, 负载 PB 后生物炭的比表面积从 $461.80\text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $310.86\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容积从 $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 。BC700-PB 中 PB 的负载率可以通过 O_2 氛围下的 TGA 曲线计算获得^[4], 改变 $K_4Fe(CN)_6$ 与 BC700 的投料量, 可调控生成的 PB 在 BC700 表面的负载量。但较高的负载量会加重生物炭孔道的堵塞, 引起生物炭比表面积和孔容积的下降。为了得到较佳的比表面积与孔容积, 本研究将 PB 的负载量控制在 10.6%。图 2(b)的孔径分布图则更加清晰地展现了负载 PB 降低了 BC700 的孔体积, 这是由于 100 nm 左右的 PB 粒子被生物炭复杂的表面形貌及孔道所固定, 不可避免地造成了孔道堵塞。

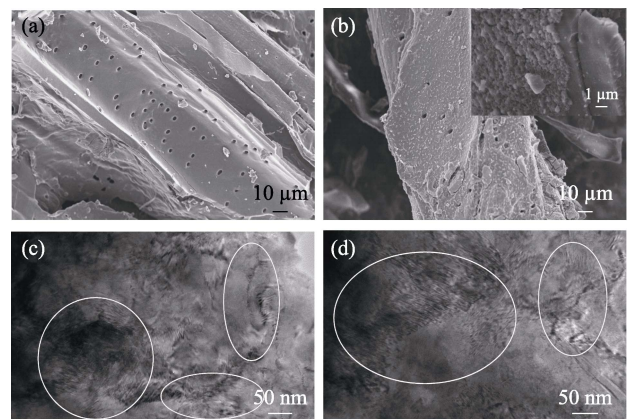


图1 BC700 (a)和 BC700-PB (b)的 SEM 照片, BC700 (c)和 BC700-PB (d)的 TEM 照片

Fig. 1 SEM images of BC700 (a) and BC700-PB (b), and TEM images of BC700 (c) and BC700-PB (d)

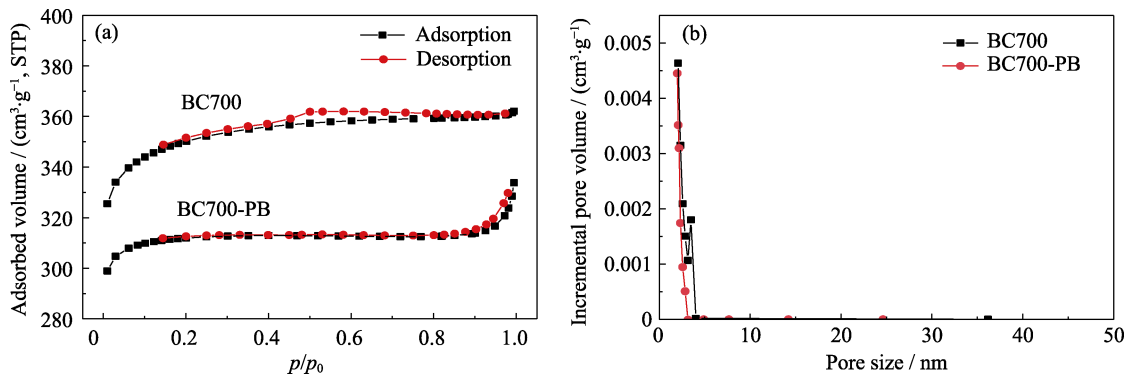


图 2 BC700 和 BC700-PB 的氮气吸脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

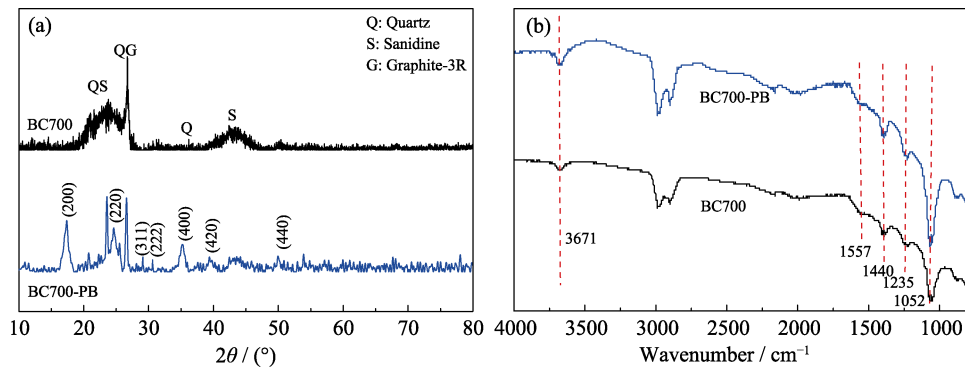
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption curves (a) and pore size distributions (b) of BC700 and BC700-PB

图 3 BC700-PB 和 BC700 的 XRD 图谱(a)和红外光谱图(b)

Fig. 3 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of BC700-PB and BC700

BC700 和 BC700-PB 的 XRD 图谱如图 3(a)所示, 从图中可以看出 BC700 主要由 3R 型的石墨(G)、石英(Q)和透长石(S)组成, 分别代表生物炭、 SiO_2 和硅

铝酸盐等灰分在高温条件下形成产物的主要晶型。而在原位负载 PB 后, BC700-PB 图谱中出现了 (200)、(220)、(311)以及(222)等 PB 的特征晶面衍射

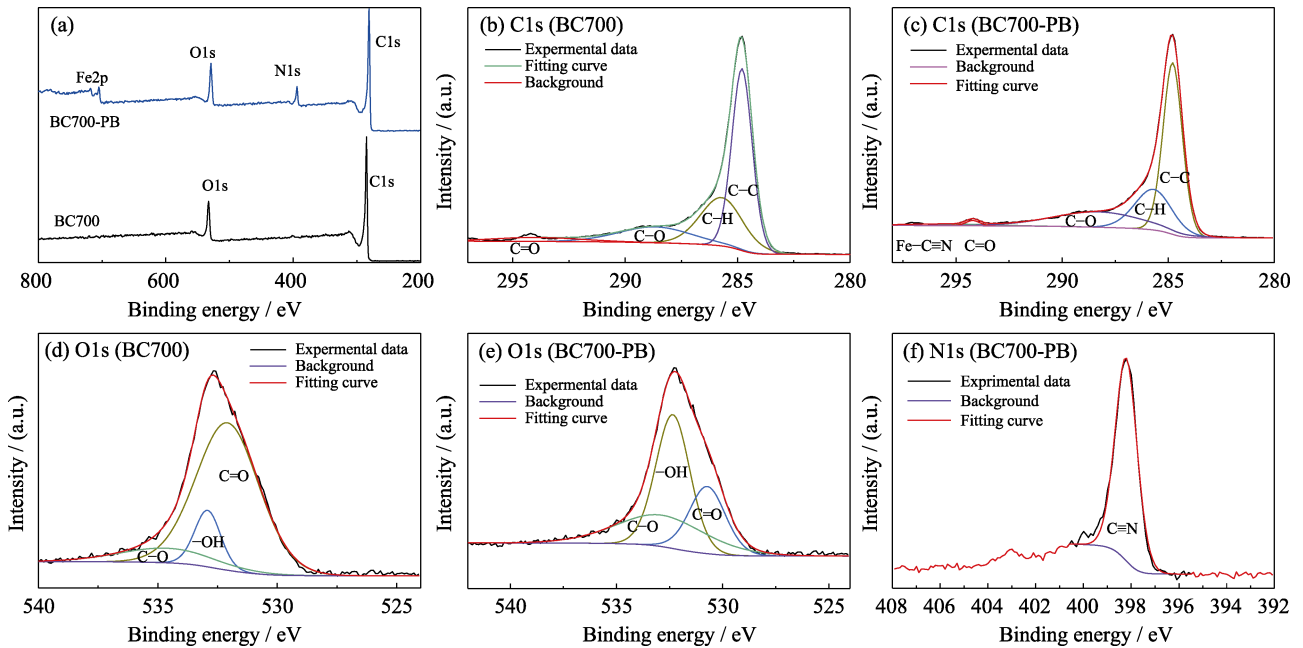


图 4 BC700 和 BC700-PB 的 XPS 全谱(a), BC700(b, d)和 BC700-PB (c, e)的

C1s(b, c)与 O1(d, e)与 BC700-PB 的 N1s(f)XPS 谱图

Fig. 4 Full XPS spectra (a) of BC700 and BC700-PB, core-level XPS spectra of the elemental C1s (b, c) and O1s (d, e) of BC700 (b, d) and BC700-PB (c, e), and N1s (f) of BC700-PB

Colorful figures are available on website

峰^[12], 说明 PB 晶体成功负载在生物炭的表面。而 PB 良好的结晶性同样有利于其对氨氮的配位作用, 有望提高其对氨氮的吸附选择性。为探究 PB 与生物炭的相互作用, 采用 FT-IR 和 XPS 表征 BC700 及 BC700-PB。图 3(b) 的红外光谱图显示出生物炭材料在 1052、1235、1440、1557 和 3671 cm^{-1} 处的红外伸缩振动峰, 代表生物炭中存在大量的羰基、羟基等含氧官能团^[20]。而负载 PB 后, 这些红外伸缩振动峰并没有明显改变, 说明 PB 和生物炭之间并没有形成新的化学键, 也未改变生物炭的原有化学性质。

通过对比 BC700 和 BC700-PB 的 XPS 全谱(图 4(a)) 可以发现, BC700 的 XPS 谱图中主要有 C1s 和 O1s 的结合能分峰; BC700-PB 的 C1s 分峰拟合显示负载 PB 后, 出现了 Fe-C≡N 的结合能峰。此外对 N1s 的拟合结果表明 N 仅以 C≡N 的形式存在, 并未生成新的碳氮键或氮氧键。对氧元素的分峰拟合结果显示, 负载 PB 引起结合水含量增大, 导致 -OH 的占比增加, 但是并未生成新的铁氧键, 说明 PB 与 BC700 的复合并没有生成新的共价键。

2.2 BC700-PB 的氨氮吸附性能及理论研究

将 BC700 和 BC700-PB 置于模拟氨氮废水中, 考察生物炭复合材料的投料量、pH、不同氨氮浓度

及反应时间对氨氮的吸附效率, 结果如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出, 在氨氮起始浓度较高的条件下(50 mg/L), 当添加 2 g/L 的 BC700-PB 时, 去除效率就达到 70%, 这意味着溶液中的氨氮浓度已经低于 15 mg/L, 达到了污水排放标准的要求; 当 BC700-PB 投料量增加至 5 g/L 时, 对氨氮的去除效率提高至 80% 以上, 且随着 BC700-PB 投料量进一步增加, 去除效率也逐渐提高, 最高可达 95% 以上。而同等条件下, 2 g/L 的 BC700 对氨氮的吸附效率只有 25%, 并且仅在投料量增大至 20 g/L 时, 氨氮去除效率才能达到 70% 以上, 说明负载 PB 大幅提升了单位时间(60 min)内生物炭对氨氮的吸附速度, 降低了同等去除效果下的吸附剂使用量。

溶液 pH 对生物炭的吸附效率也有着重要影响。从图 5(b)中可以看出, 在溶液 pH 8 条件下 BC700-PB 对氨氮的吸附效果达到最佳, 这是因为 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 pK_b 为 9.26。当溶液 $\text{pH} > 9.26$ 时, 大量 NH_4^+ 会生成 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 导致其与 BC700-PB 之间的离子交换作用减弱, 降低了吸附效果; 而当溶液 $\text{pH} < 7$ 时, 溶液中的 H^+ 与 NH_4^+ 之间存在竞争吸附, 同样会降低吸附效果^[21]。因而, 后续实验设定溶液 pH 为 8。

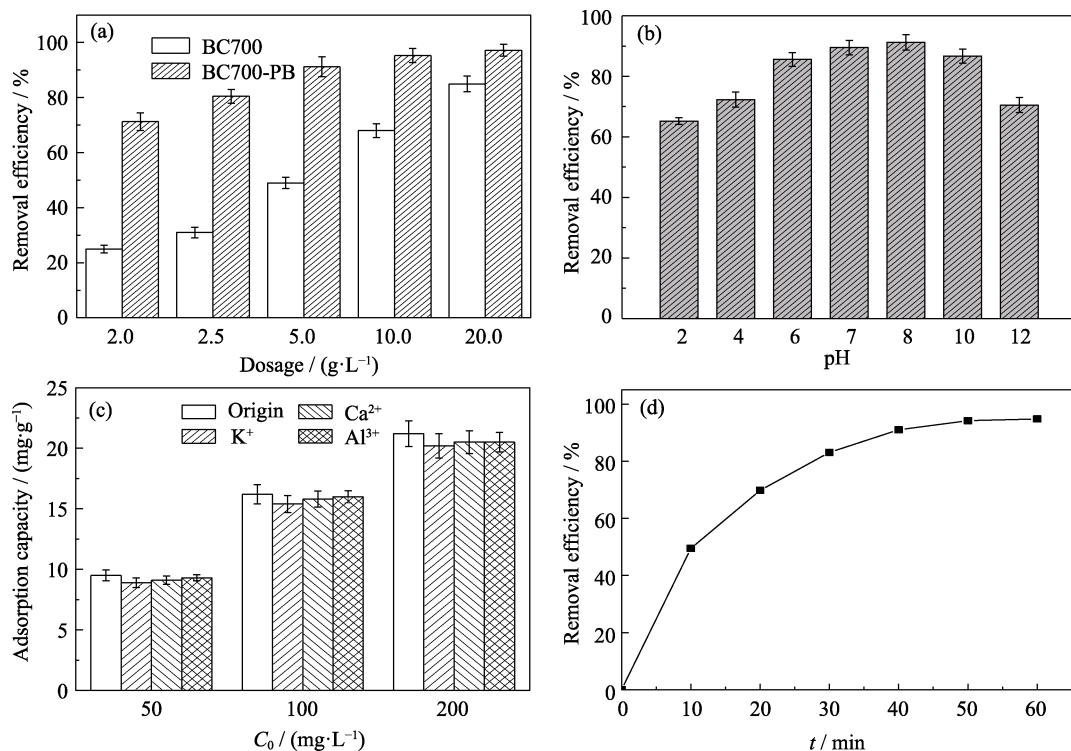


图 5 BC700 和 BC700-PB 添加量对吸附氨氮效果的影响(a)(pH 8, $C_0=50 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ min}$), 和体系 pH(b) (dosage=5 g/L, $C_0=50 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ min}$)、在不同共存离子(50 mg/L)中污染物初始浓度(c)(dosage=5 g/L, pH 8, $t=60 \text{ min}$)以及反应时间(d)(dosage=5 g/L, pH 8, $C_0=50 \text{ mg/L}$)对 BC700-PB 吸附氨氮效果的影响

Fig. 5 Effect of dosage on the removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by of BC700 and BC700-PB (pH 8, $C_0=50 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ min}$) (a), effects of pH (dosage=5 g/L, $C_0=50 \text{ mg/L}$, $t=60 \text{ min}$) (b), initial concentration and coexisting ions ($C_0=50 \text{ mg/L}$, dosage=5 g/L, pH 8, $t=60 \text{ min}$) (c), and reaction time(dosage=5 g/L, pH 8, $C_0=50 \text{ mg/L}$) (d) on the removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by BC700-PB

分别选择 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 作为不同带电量及离子半径的共存阳离子, 图 5(c) 显示了 BC700-PB 在多组分污水中对氨氮的选择性吸附效果。BC700-PB 的氨氮吸附容量随着氨氮初始浓度的增加而增大, 说明 BC700-PB 对氨氮具有较高的去除效率。在其它离子共存下, BC700-PB 对氨氮的吸附容量也随氨氮浓度增加而增大, 但其吸附容量都仅比无共存离子时下降了约 1 mg/g 。 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 的带电量与粒子半径都比 NH_4^+ 的大, 因而它们对氨氮的吸附干扰较小。有意思的是, K^+ 的带电量与粒子半径(半径 133 pm)均接近于 NH_4^+ (半径 143 pm) 离子, 但其对氨氮吸附容量的影响却也较小, 传统理论的静电相互作用、离子交换作用和范德华力均无法解释 BC700-PB 对氨氮的选择性吸附。因此, PB 对氨氮的配位作用主导了选择性吸附过程, 这是唯一合理的解释^[4]。

实验进一步考察了 BC700-PB 对氨氮的吸附效果与时间的关系。如图 5(d) 所示, 在吸附初期 (10 min 内), 吸附效率快速增加; 随吸附时间不断延长, 吸附效率逐渐增加, 但增大速率相对初期有所减缓; 吸附至 40 min 后趋于平缓, 吸附 60 min 几近平衡且效率在 95% 以上。据此, 我们推测 BC700-PB 对氨氮可能的吸附机理(如图 6 所示)为: 阳离子首先富集在复合材料与溶液接触的界面处, 部分离子通过生物炭的多孔结构进入其表面及内部孔道; 此时, 负载在生物炭表面的 PB 纳米粒子通过相互作用捕获大量进入复合材料的氨氮, 从而表现出吸附初期快速吸附的效果; PB 捕获作用使氨氮在材料表面形成了一定的浓度差, 驱动生物炭进一步吸附更多的氨氮直至 PB 配位容量的上限和复合材料的吸附容量上限, 表现为其吸附效率缓慢增加并趋于平衡。因为 PB 对氨氮以外的阳离子没有其他相互作用^[12-14], 因此即使存在共存离子, BC700-PB 与氨氮

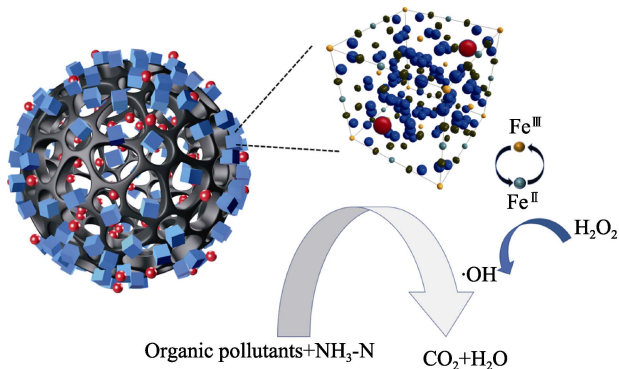


图 6 BC700-PB 对氨氮的吸附和催化示意图

Fig. 6 Schematic diagram of adsorption and catalysis removal of ammonia nitrogen by BC700-PB

间的相互作用力也始终强于其与其它阳离子的作用力, 导致氨氮的吸附速度快于其它阳离子, 并能迅速到达其吸附容量, 最终表现为 BC700-PB 对氨氮的选择性吸附。

为验证对 BC700-PB 氨氮吸附机理猜想的合理性, 分别使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合吸附数据来研究其氨氮的吸附热力学。从图 7(a, b) 中可以看出吸附值与 Langmuir 模型的相关度 (R^2) 更高, 说明氨氮在 BC700-PB 上的吸附更符合 Langmuir 模型, 即氨氮在复合材料表面以单分子层的方式均匀吸附, 这不仅证明了 PB 在 BC700 表面的均匀负载, 而且证明了氨氮并不是通过吸附的方式与 PB 相结合, 而可能是通过配位等相互作用进入 PB 晶胞内部。此外, 通过 Langmuir 模型计算得到 BC700-PB 复合材料对氨氮的最大吸附容量为 24.4 mg/g , 同样通过类似的方法计算可得 BC700 的最大吸附容量仅为 12.12 mg/g , 增幅为 101.3%。

此外, 分别尝试使用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型解释氨氮的吸附动力学。从图 7(c, d) 可以看出拟二级动力学模型更适用于解释氨氮的吸附行为, 即氨氮的吸附速度由氨氮从溶液中到 BC700-PB 表面的速度和从 BC700-PB 的表面到内部的速度两部分共同决定, 这与图 5(d) 的结果一致, 进一步验证了 BC700-PB 对氨氮的吸附可分为生物炭的吸附和 PB 的配位两个过程, 二者的速度并不相同且最终决定了复合材料对氨氮的吸附速度。

研究表明, 吸附了氨氮的生物炭材料可通过碱性的 NaCl 溶液清洗再生^[7], 而吸附了氨氮的 PB 仅通过水洗的方法就可以再生^[23]。本研究采用两种方法清洗吸附氨氮后的 BC700-PB, 再生后用于吸附氨氮, 多次循环后的结果如图 8 所示。由图可知, 通过碱性 NaCl/NaOH 溶液再生的 BC700-PB 的吸附效率在 5 次循环后仍能达到 72%; 而水洗再生的 BC700-PB 的吸附效率在 1 次循环后降至 45%, 在 5 次循环后降至 28%, 说明碱性 NaCl 再生的容量恢复更大。这是由于水洗的方法虽然可使 PB 捕获氨氮分子的能力再生, 但只能使很少一部分生物炭的吸附能力得以再生, 而 BC700-PB 中 PB 的含量仅为 10.6%, 因此 BC700-PB 的再生吸附效率较低。

结合图 5(a) 的吸附数据和图 8 的再生性能数据不难看出, 负载 PB 对 BC700-PB 吸附效率的大幅提升并不是简单地通过提高氨氮吸附容量, 还可能通过 PB 对氨氮的配位等相互作用, 从而实现氨氮的选择性吸附^[14]。

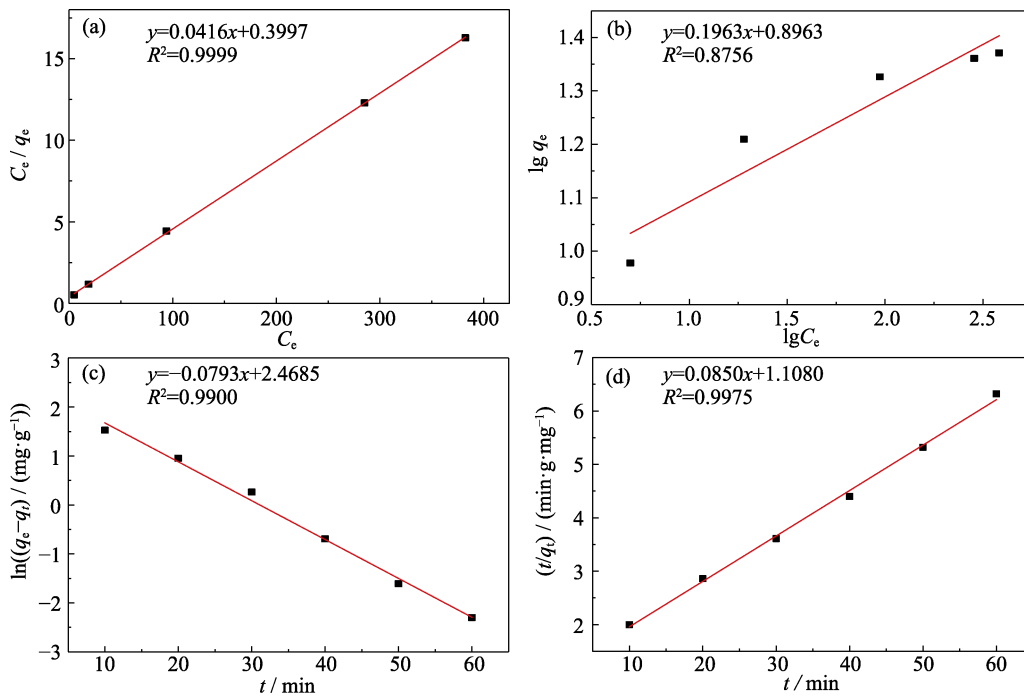


图 7 BC700-PB 对氨氮的吸附热力学的 Langmuir 模型(a)和 Freundlich 模型(b)拟合; BC700-PB 对氨氮的吸附动力学的拟一级动力学模型(c)和拟二级动力学模型(d)拟合

Fig. 7 Langmuir (a) and Freundlich models (b) of $\text{NH}_3\text{-N}$ on BC700-PB, and pseudo-first-order kinetic (c) and pseudo-second-order kinetic (d) models of $\text{NH}_3\text{-N}$ on BC700-PB

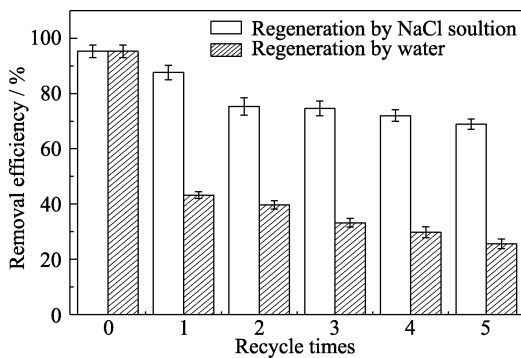


图 8 BC700-PB 的循环吸附性能(pH 8, dosage=5 g/L, $C_0=50$ mg/L)

Fig. 8 Recycling removal property of BC700-PB (pH 8, dosage=5 g/L, $C_0=50$ mg/L)

2.3 BC700-PB 的芬顿反应性能

实际富营养化的污水往往都是含有有机污染物的多组分体系, 当生物炭材料用于吸附水中的氨氮污染物时, 大量分子尺寸较大的有机污染物可通过范德华力作用而被物理吸附至生物炭中, 这将导致有机污染物与氨氮发生争夺吸附位点, 进而降低整体的去除效率^[22]。而如图 6 所示, PB 中存在大量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 通过外加酸性 H_2O_2 溶液便可形成芬顿氧化体系, 将大分子有机污染物氧化降解为小分子及 CO_2 和 H_2O , 进而实现同步催化降解有机污染物和吸附氨氮污染物。

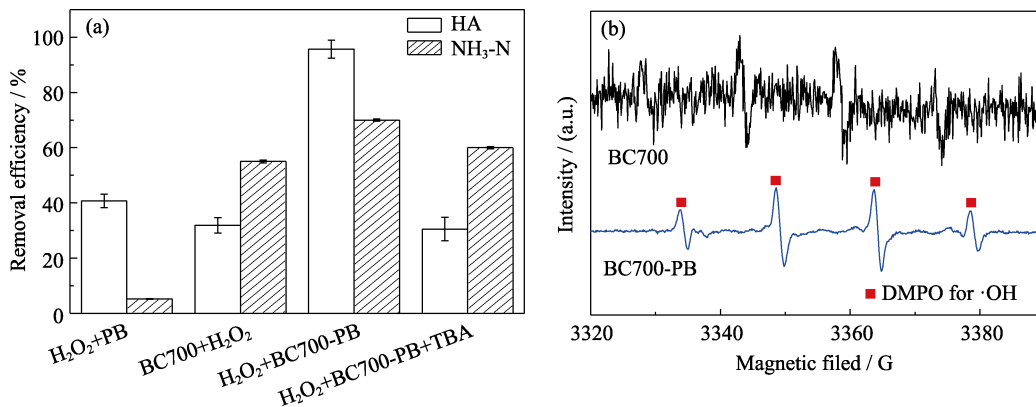
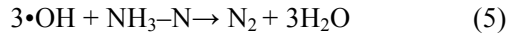
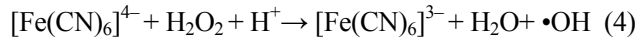
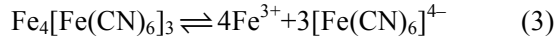


图 9 不同吸附剂、添加剂对氨氮和 HA 双组分污水的吸附效果的影响(pH 2, dosage=5 g/L, $C_0=50$ mg/L) (a) 和 BC700-PB 体系中添加了 DMPO 的 EPR 谱图(b)

Fig. 9 Effects of adsorbents and additive on the removal efficiency for mixed solution of $\text{NH}_3\text{-N}$ and HA (pH 2, dosage=5 g/L, $C_0=50$ mg/L) (a), and EPR spectra of DMPO-OH (b) adducts in the systems of BC700-PB

BC700-PB 在外加 H_2O_2 后, HA 的去除效果接近 99%, 氨氮的吸附效果也较高, 说明添加 H_2O_2 改变了原有仅靠吸附的去除机理, 推测其催化机理如下:



$\cdot\text{OH}$ 通常被认为是芬顿反应降解 HA 的主要途径^[24], 通过将叔丁醇(TBA) (作为 $\cdot\text{OH}$ 的去除剂) 加入反应体系中, BC700-PB 对氨氮和 HA 的去除效率下降至 BC700 的水平, 证明 $\cdot\text{OH}$ 在体系中起到了至关重要的作用^[12,25]。通过 EPR 表征证明体系中存在 $\cdot\text{OH}$ (图 9 (b)), 在添加了 DMPO 作为自由基捕获剂后, EPR 波谱出现了 $\cdot\text{OH}$ 的 1 : 2 : 2 : 1 的特征峰, 而 BC700 并没有出现这样的特征峰, 证明催化作用主要是由 PB 产生。因而, PB 的存在可形成芬顿反应, 从而使生物炭复合材料对氨氮具有较好的选择性吸附作用和催化作用, 提高了生物炭材料的吸附效率与循环性能。

3 结论

本研究通过原位负载的方法将普鲁士蓝纳米粒子与生物炭相结合, 成功制得生物炭/普鲁士蓝复合材料, 通过普鲁士蓝对氨氮的配位作用在多种阳离子共存的污水中对氨氮实现了选择性吸附。主要结论如下:

1) 复合材料吸附最佳 pH 为 8, 吸附平衡时间为 60 min。对吸附机理研究表明生物炭/普鲁士蓝复合材料的吸附包括了物理吸附和配位吸附, 且对氨氮的吸附符合 Langmuir 模型及拟二级动力学方程, 理论最大吸附容量为 24.4 mg/g, 实现以 10.6% 的普鲁士蓝负载量提升了 101.3% 的吸附容量。

2) 复合材料可以在外加酸性 H_2O_2 溶液的条件下, 催化生成 $\cdot\text{OH}$, 从而形成芬顿氧化体系, 实现同步选择性吸附氨氮污染物与催化降解多组分污水中的有机污染物。

因而, 本研究所制备的普鲁士蓝改性生物炭对处理含氨氮化合物的污水有较好的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] LIN S, SHEN S L, ZHOU A, *et al.* Assessment and management of lake eutrophication: a case study in Lake Erhai, China. *Science of The Total Environment*, 2020, **751(1)**: 141618.
- [2] SHENG K, ZHANG P, OU S J, *et al.* Spatiotemporal nutrient patterns, composition, and implications for eutrophication mitigation in the Pearl River Estuary, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2022, **266(5)**: 107749.
- [3] HUANG W, ZHANG Y, LI D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: a review. *Journal of Environmental Management*, 2017, **193(15)**: 470.
- [4] ZHANG M, SONG G, GELARDI D L, *et al.* Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. *Water Research*, 2020, **186(1)**: 116303.
- [5] LU Y, CAI Y, ZHANG S, *et al.* Application of biochar-based photocatalysts for adsorption-(photo)degradation/reduction of environmental contaminants: mechanism, challenges and perspective. *Biochar*, 2022, **4**: 45.
- [6] QIU M, LIU L, LING Q, *et al.* Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review. *Biochar*, 2022, **4**: 19.
- [7] LIANG L, XI F, TAN W, *et al.* Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites. *Biochar*, 2021, **3(1)**: 255.
- [8] GONG Y P, NI Z Y, XIONG Z Z, *et al.* Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, **24(9)**: 8326.
- [9] YI A, MP A, MVSA B, *et al.* A SAXS study of the pore structure evolution in biochar during gasification in H_2O , CO_2 and $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. *Fuel*, 2021, **292**: 120384.
- [10] XIAO Y, WU Z J, CUI M, *et al.* Co-modification of biochar and bentonite for adsorption and stabilization of Pb^{2+} ions. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(10)**: 1083.
- [11] ANDREAS L. Prussian blue, an inorganic evergreen. *Journal of Chemical Education*, 1981, **58(12)**: 1013.
- [12] LIN H, FANG Q, WANG W, *et al.* Prussian blue/PVDF catalytic membrane with exceptional and stable Fenton oxidation performance for organic pollutants removal. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020, **273(15)**: 119047.
- [13] TAKAHASHI A, TANAKA H, PARAJULI D, *et al.* Historical pigment exhibiting ammonia gas capture beyond standard adsorbents with adsorption sites of two kinds. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(20)**: 6376.
- [14] TAKAHASHI A, MINAMI K, NODA K, *et al.* Trace ammonia removal from air by selective adsorbents reusable with water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, **12(13)**: 15115.
- [15] WAN S, QIU L, TANG G, *et al.* Ultrafast sequestration of cadmium and lead from water by manganese oxide supported on a macro-mesoporous biochar. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **387(1)**: 124095.
- [16] HUFF M D, LEE J W. Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Management*, 2016, **165(1)**: 17.
- [17] ZHAO G, FENG J J, ZHANG Q L, *et al.* Synthesis and characterization of Prussian blue modified magnetite nanoparticles and its application to the electrocatalytic reduction of H_2O_2 . *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **17(12)**: 3154.
- [18] FENG S S, CAO X, ZHENG W, *et al.* In-situ formed Prussian blue nanoparticles supported by porous biochar as highly efficient removal of cesium ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10(3)**: 107972.
- [19] AI J, LU C, BERG F, *et al.* Biochar catalyzed dichlorination-which biochar properties matter. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **406(15)**: 124724.
- [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. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **156(10)**: 648.
- [21] SIZMUR T, FRESNO T, AKGUL G, *et al.* Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, 2017, **246**: 34.
- [22] CUI X, HAO H, HE Z, *et al.* Pyrolysis of wetland biomass waste: potential for carbon sequestration and water remediation. *Journal of Environmental Management*, 2016, **173(15)**: 95.
- [23] YIN L A, NT A, TKL A, *et al.* Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals. *Bioresource Technology*, 2019, **273**: 136.
- [24] LI L, LAI C, HUANG F, *et al.* Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides. *Water Research*, 2019, **160(1)**: 238.
- [25] SUN Y M, ZHOU P, ZHANG P, *et al.* New insight into carbon materials enhanced Fenton oxidation: a strategy for green iron(III)/iron(II) cycles. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **450(15)**: 138423.