

# 生物炭对水体中铵氮的吸附特征及其动力学研究

邢英<sup>1,2</sup>, 李心清<sup>1\*</sup>, 周志红<sup>1,2</sup>, 程红光<sup>1</sup>, 房彬<sup>1,2</sup>, 张立科<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**以生物炭作为吸附剂,通过静态实验研究了生物炭对水体中铵氮的吸附特性,并从动力学角度探讨了其吸附机理。结果表明,生物炭对铵氮的吸附在 60 min 内基本达到吸附平衡,其吸附量随着水溶液中铵氮的增加而增加,Langmuir 方程能够更好的描述铵氮在生物炭上的等温吸附行为,最大吸附量为 1.24 mg/g,铵氮在生物炭上的吸附动力学数据符合假二级方程,吸附过程受外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散过程的影响。

**关键词:**生物炭;铵氮;吸附机理

**中图分类号:**P595 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-9250(2011)04-0511-06

在地表水和地下水中,铵氮污染已经成为世界上日益严峻的问题。含有铵氮浓度较高的污染源进入河流、湖泊等水体会导致水体富营养化,造成水中溶解氧锐减、鱼类大量死亡等生态环境的破坏;并且对人体也产生一定的危害,铵氮进入人体内合成亚硝基化合物,亚硝基化合物是一种强致癌物,食用后患食道癌、胃癌等癌症机率大大增加<sup>[1]</sup>。传统的去除水体中铵氮污染的方法主要分为两类:生物学方法和物理化学方法。生物学方法去除废水中的铵氮,主要包括硝化和反硝化过程两个阶段。硝化过程是在亚硝化杆菌和硝化杆菌的作用下将铵氮转化为硝酸盐氮;反硝化过程是将硝酸盐氮转化为氮气,释放到空气中。但是生物脱氮法工艺优化条件复杂,且在饮用前需清除菌类,脱氮效率较低<sup>[2]</sup>。常见去除水体中铵氮的物理化学方法有:离子交换法、反渗透法、电渗析和吸附等<sup>[3]</sup>,其中以吸附法被认为最简单有效,低成本经济实用的方法。

生物炭是废木屑、秸秆等农业废料及生活垃圾等在缺氧条件下经高温分解生成的,主要成分为纤维素、羧基、酸及酸的衍生物、呋喃、吡喃及脱水糖、苯酚、烷属烃及烯属烃类衍生物等成分复杂有机碳的混合物<sup>[4]</sup>。我国具有丰富的生物炭废弃物,农业

每年产生各类农作物秸秆约为  $7 \times 10^8$  t,其中水稻、小麦、玉米等大宗农作物秸秆在  $5 \times 10^8$  t 左右,另外每年产生约  $2.1 \times 10^9$  t 养殖业废弃物。这些原料都可用于发展废弃物生物炭技术,可以减少废弃物排放,促进发展循环农业<sup>[5]</sup>。研究表明,秸秆等废弃物转化为生物炭施用到土壤中,不仅可以避免燃烧释放,而且能提高土壤碳储存进而实现减排<sup>[6]</sup>,改善土壤理化性质,提高土壤肥力。目前,用生物炭吸附农药<sup>[7]</sup>、有机污染物<sup>[8]</sup>、重金属离子( $Pb^{2+}$ ,  $As^{3-}$ )<sup>[9,10]</sup>等的研究已经有报道,但是对于铵氮吸附的研究甚少。本文以桉树废木屑为原材料制备生物炭,研究铵氮在生物炭上的吸附效果及其吸附动力学行为,并从动力学角度探讨铵氮在生物炭上的吸附机理,为生物炭吸附铵氮提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 生物炭

将桉树废木屑过 2 mm 筛,于 500℃ 下炭化 1 h。生物炭性质:BET 比表面积为 5.058 m<sup>2</sup>/g,C 含量 600 g/kg,N 含量 14.5 g/kg,H 含量 18.8 g/kg,S 含量 0.5 g/kg。将生物炭于 105℃ 下烘干 2

收稿日期:2011-05-04;改回日期:2011-05-30

基金项目:国家自然科学基金项目(40721002,40872212,41021062),贵州省农业攻关计划项目(黔科合 NY 字[2011]3079 号)中国科学院院地合作项目资助和“碳专项”项目。

第一作者简介:邢英(1985—),女,博士研究生,环境地球化学专业。E-mail:xy31034@163.com.

\* 通讯作者:李心清,男,研究员。E-mail:lixinqing@mails.gyig.ac.cn.

h, 磨细过 60 目筛备用。生物炭的比表面积采用美国贝克曼公司 SA3100 型比表面仪测定, 生物炭中的 C、N、H、S 等元素含量采用美国 PE 公司 PE2400-II 型元素分析仪测定。

## 1.2 生物炭对铵氮的吸附实验

### 1.2.1 热力学吸附实验

称取 0.8000 g 生物炭粉末置于 50 mL 聚丙烯离心管中, 分别加入 40 mL 一系列不同浓度的铵氮溶液(用含有 100 mg/L 铵氮的氯化铵溶液配制)。铵氮的起始浓度分别为 0、2、5、8、10、20、50、100 mg/L, 每个处理四个重复。将所有离心管于 120 r/min 振荡 1 h 后, 放入恒温水浴锅中于 25 °C 下静置 48 h 后过滤。取用吸附前后铵氮浓度计算生物炭对铵氮的吸附量,

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

其中,  $q_e$  为单位质量生物炭吸附铵氮的质量(mg/kg),  $C_0$  为废水中铵氮的起始浓度(mg/L),  $C_e$  为吸附平衡后废水中铵氮的浓度(mg/L),  $V$ (L) 为吸附平衡溶液的体积, 本试验中为 40 mL,  $M$ (kg) 为吸附剂的质量, 本试验中为 0.8000 g。

### 1.2.2 动力学吸附实验

取铵氮浓度分别为 5 和 10 mg/L 的水溶液各 10 份, 加入 0.5000 g 吸附剂, 在室温下振荡。分别于 2、5、10、15、20、25、30、40、50、60 min 取出样品, 过滤后测定滤液中铵氮的浓度。将计算得到不同时间的铵氮吸附量用动力学数据进行研究, 并用准一级、准二级、Elovich 方程和粒内扩散方程进行拟合。

### 1.2.3 铵氮的测定方法

水样中铵氮的平衡浓度采用纳氏试剂法(GB 7479-87)测定, 测试仪器为 Thermo AquaMate 紫外多功能水质分析仪(美国, Thermo 公司)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附等温线

根据 Freundlich(弗伦德利希)模型、Langmuir(兰缪尔)模型和 Temkin(乔姆金)模型拟合数据, 研究铵氮在生物炭上的吸附热力学行为:

$$\text{Freundlich 模型 } q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1) \text{ 或}$$

$$\lg q_e = \lg k_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

$$\text{Langmuir 模型 } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

$$\text{Temkin 模型 } q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (4)$$

式(2)(3)(4)中  $q_e$  和  $C_e$  与式(1)相同, 式(2)中  $k_f$  与  $1/n$  是与温度有关的常数。Freundlich 吸附常数  $k_f$  代表吸附容量, 但不代表最大吸附量。其值越大, 则表明溶液中铵氮在生物炭表面吸附速率越快。Freundlich 线性参数  $1/n$  反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。式(3)中  $Q_0$  为铵氮单分子层吸附时最大吸附量(mg/kg),  $K$  为表征吸附表面强度的常数, 与吸附键合能有关。式(4)中  $B = RT/b$ ,  $A$  为平衡键合常数(1/mg),  $B$  与吸附热相关。

将生物炭对铵氮的吸附数据用 Freundlich(弗伦德利希)模型、Langmuir(兰缪尔)模型和 Temkin(乔姆金)模型进行拟合, 拟合结果如表 1 所示:

表 1 铵氮在生物炭上的吸附热力学常数

Table 1 Isotherm parameters for the adsorption of ammonium-nitrogen onto biochar

热力学模型	温度	常数		
Langmuir	25 °C	$Q_0$ (mg · g <sup>-1</sup> )	K	R <sup>2</sup>
		1.24	0.065	0.9947
Freundlich	25 °C	$k_f$	n	R <sup>2</sup>
		0.10	1.72	0.9701
Temkin	25 °C	B	A	R <sup>2</sup>
		0.22	1.10	0.9548

从表 1 中的拟合相关系数可知, Langmuir 方程能够很好的描述铵氮在生物炭上的等温吸附行为, 生物炭对铵氮的最大吸附量为 1.24 mg/g, 而 Freundlich 方程和 Temkin 方程对铵氮的等温吸附过程拟合性较差。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。从表 1 中可知, 生物炭对水溶液中铵氮吸附的  $n$  值为 1.72, 表明生物炭对铵氮的吸附过程较容易进行。

Langmuir 吸附等温线假设吸附剂对金属离子的吸附为均一的单分子层吸附, 且被吸附的离子间无相互作用。Freundlich 吸附等温线假设吸附剂对金属离子的吸附为非均一的多分子层吸附, 且被吸附离子的量随着溶液浓度的增加而增大。由表 1 可见, 生物炭对铵氮的吸附符合 Langmuir 吸附等温线, 表明铵氮在生物炭上的吸附为均一的单分子层吸附。

### 2.2 温度对吸附的影响

在铵氮浓度为 10 mg/L 的水溶液中, 加入 0.8000 g 生物炭, 120 r/min 下恒温振荡 1 h 后,

分别于 25℃、30℃、35℃ 下静置 48 h,考察温度对铵氮吸附的影响。由图 1 可见,随着温度的升高吸附量逐渐增加,35℃ 时达到最高。热力学参数,包括 Gibbs 自由能(ΔG)、焓(ΔH)和熵(ΔS)通过下列方程计算:

$$\Delta G = -RT \ln b, \Delta G = \Delta H - T\Delta S, b = q_e / C_e,$$

整理可得到:  $\ln b = \Delta S / R - \Delta H / RT$

式中  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为绝对温度(K);  $b$  为平衡常数(L/g)。

由图 1 得到不同温度下  $\Delta G$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta S$  的结果,见表 2。不同温度下  $\Delta G$  值均为负,表明吸附过程是自发的,且  $\Delta G$  的值越小,自发程度越大。在不同温度下, $\Delta H$  和  $\Delta S$  分别为  $43.01 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $0.177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}/\text{K}$ ,表明该反应是吸热反应,随着温度的升高,利于吸附反应进行<sup>[11]</sup>。

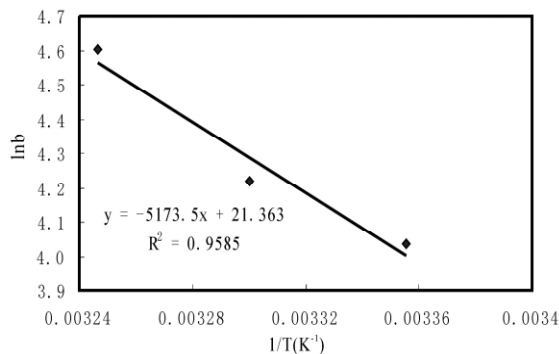


图 1 生物炭吸附铵氮的热力学参数图

Fig. 1 Plot of against 1/T for the adsorption of ammonium-nitrogen on biochar

表 2 铵氮的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for the adsorption of ammonium-nitrogen

温度	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ · mol/K)
298 K	-9.73	43.01	0.177
303 K	-10.62	-	-
308 K	-11.50	-	-

### 2.3 时间对吸附的影响

在铵氮浓度分别为 5 mg/L 和 10 mg/L 的两种水溶液中,生物炭对铵氮的平衡吸附量分别为 266.5 和 439.9 mg/kg。由图 2 可知,在两种不同浓度的废水溶液中,铵氮在生物炭上的吸附随时间的变化呈现相似的趋势,在 60 min 内基本达到吸附平衡。

### 2.4 吸附动力学

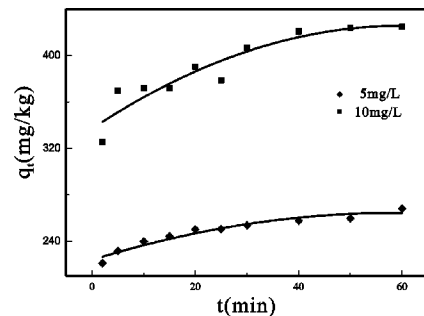


图 2 时间对生物炭吸附铵氮的影响

Fig. 2 Effect of contact time on the adsorption of ammonium-nitrogen onto biochar

吸附动力学是用来描述生物炭对铵氮的吸附速率,该速率决定了吸附的平衡时间。实验中选择在 5 mg/L 和 10 mg/L 两种不同浓度下,对铵氮在生物炭上的吸附动力学数据进行研究,应用准一级、准二级、Elovich 动力学粒和粒内扩散方程对生物炭吸附铵氮的时间与吸附量之间的关系进行分析。

准一级吸附模型:采用 Lagergren 计算吸附速率<sup>[12]</sup>

$$dq/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

式中  $q_e$  和  $q_t$  分别表示平衡状态下与  $t$  时刻的吸附量(mg/kg),  $k_1$  为准一级吸附速率常数(1/min)。对式(5)从  $t=0$  到  $t>0$  ( $q=0$  到  $q>0$ ) 进行积分,可得:

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t}$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (6)$$

准二级吸附模型:建立在速率控制步骤是通过电子共享或得失的化学吸附基础上的,假二级吸附模型动力学方程表达式为<sup>[13]</sup>

$$dq/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

对式(7)从  $t=0$  到  $t>0$  ( $q=0$  到  $q>0$ ) 进行积分,可得:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (8)$$

$$\text{令 } h = k_2 q_e^2 \quad (9)$$

式(9)中  $h$  为初始吸附速率常数 [mg/(kg · min)]。

Elovich 动力学方程是 20 世纪 30 年代由 Elovich 提出来的<sup>[14]</sup>,他认为吸附速率随吸附剂表面吸附量的增加而成指数下降,其简化的数学方程表达式为

$$q_t = (1/\beta_E) \ln(\alpha_E \beta_E) + (1/\beta_E) \ln(t) \quad (10)$$

式(10)  $\alpha_E$  为初始吸附速率常数 [mg/(kg ·

min)],  $\beta_E$  为解吸附速率常数(kg/mg)。

颗粒内部扩散方程认为吸附是一个多步骤过程,包括溶质分子通过扩散作用从液相向固体颗粒表面运动,进入到颗粒内部孔隙中的过程,其简化的数学方程表达式为<sup>[15,16]</sup>

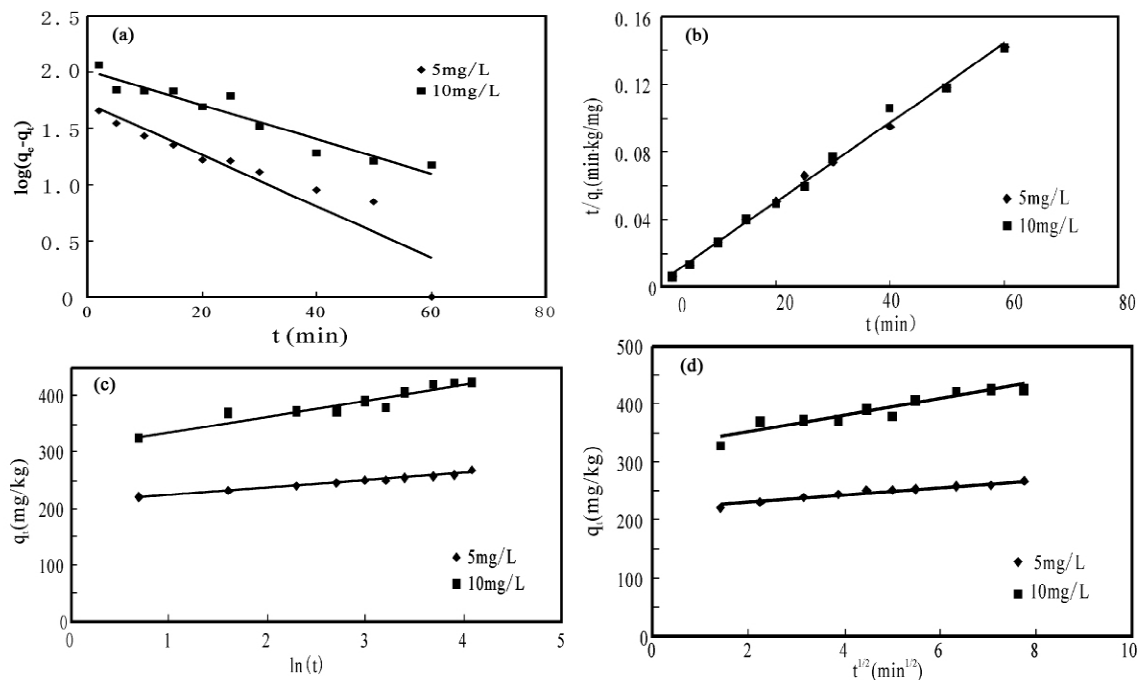
$$q_t = k_p t^{1/2} \tag{11}$$

式(11)中  $k_p$  为颗粒内部扩散速率常数[kg/(mg · min<sup>0.5</sup>)]。

图3为铵氮在生物炭上吸附的四种不同动力学方程拟合曲线。从表3中可知,与准一级方程、Elovich方程和粒内扩散方程相比,假二级动力学方程拟合曲线能更好地拟合数据,假二级方程的回归相关系数  $R^2$  均高于0.99,而且从假二级方程得到的  $q_e$ (cal)与实验得到的  $q_e$ (exp)非常接近。以上结果表明,假二级方程能更好的描述生物炭对水溶液中铵氮的吸附动力学过程。而假一级方程拟合方程的相关系数相对较低,从一级方程计算得到的  $q_e$ (cal)与实验得到的  $q_e$ (exp)相差较大,也就是说假一级方程不能较好的描述生物炭对水溶液中铵氮的吸附动力学过程。这是因为假一级方程有其局限性,通常只适合对初级阶段的动力学描述,而不能准确的描述吸附的全过程。假二级模型包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等过程,更真实全面的反应了铵氮在生物炭表面的吸附过程。

表3 吸附动力学经验常数

Table 3 Kinetic parameters for adsorption-rate expressions				
动力学模型	铵氮浓度 (mg/L)	常数		
准一级方程		$k_1$ (1/min)	$q_e$ (mg/kg)	$R^2$
	5	0.0525	52.26	0.8805
	10	0.0352	104.06	0.9222
准二级方程		$k_2$ (kg/(mg · min))	$q_e$ (mg/kg)	$R^2$
	5	0.0013	434.8	0.9979
	10	0.0018	416.7	0.9940
Elovich方程		$\alpha_E$ (mg/(kg · min))	$\beta_E$ (kg/mg)	$R^2$
	5	$2.087 \times 10^8$	0.0788	0.8925
	10	$1.307 \times 10^7$	0.0777	0.9809
粒内扩散方程		$k_p$ (kg/(mg · min <sup>0.5</sup> ))		$R^2$
	5	6.6372		0.9630
	10	14.41		0.8876



(a) 准一级方程 (b) 准二级方程 (c) Elovich 方程 (d) 粒内扩散方程

图3 动力学方程铵氮吸附拟合图

Fig. 3 Linear kinetic plots for ammonium-nitrogen adsorption

### 3 结论

1) 在恒温振荡器中于 25℃ 下, 120 r/min 振荡 1 h, 生物炭对铵氮的静态最大吸附量为 1.24 mg/g, 生物炭对铵氮的吸附在 60 min 时基本达到吸附平衡, 其吸附量在铵氮含量为 0~100 mg/L 范围内随着水溶液中铵氮浓度的升高而增加。

2) 从生物炭对铵氮的吸附等温线的回归相关系数可以看出, Langmuir 曲线拟合的相关系数最好 ( $R^2=0.9947$ ), 说明铵氮在生物炭上的吸附为均一单分子层吸附, 吸附过程主要受物理吸附作用影

响。

3) 从生物炭对铵氮的吸附动力学拟合曲线的回归相关系数可以看出, 在铵氮浓度分别为 5 mg/L 和 10 mg/L 时, 假二级方程的相关系数分别为 0.9979 和 0.9940, 这说明假二级方程能更好的描述铵氮在生物炭上的吸附动力学行为, 其吸附行为受外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等过程的影响。本文通过对生物炭吸附水体中铵氮的热力学及动力学机理研究, 为生物炭应用于废水处理方面提供理论支持, 并为生物炭应用于土壤中减少淋溶液铵氮淋失提供了有力证据。

### 参 考 文 献

- [1] Bouwer H. Agricultural contamination: problems and solutions [J]. *Water Environ Technol*, 1989, 1(2): 292-297.
- [2] Mishra P C. Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium [J]. *J Environ Manage*, 2009, 90: 519-522.
- [3] Chatterjee S, Woo S H, Patel R K. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogen beads [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 164(2-3): 1012-1018.
- [4] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义 [J]. *农业环境科学学报* 2009, 28(12): 2459-2463.
- [5] 潘根兴, 张阿凤, 邹建文, 等. 农业废弃物生物黑炭转化还田作为低碳农业途径的探讨 [J]. *生态与农村环境学报*. 2010, 26(4): 394-400.
- [6] Schulze E D, Wirth C, Heimann M. Climate change: managing forests after Kyoto [J]. *Science*, 2000, 289(5487): 2058-2059.
- [7] Zheng Wei, Guo Mingxin, Chow Teresa, et al. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 181: 121-126.
- [8] Chen Baoliang, Chen Zaiming, Lv Shaofang. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 716-723.
- [9] Liu Zhengang, Zhang Fushen. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 167: 933-939.
- [10] Dimitrios Kalderis, Dimitrios Koutoulakis, Panagiota Paraskeva, et al. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse [J]. *Chem Eng J*, 2008, 144: 42-50.
- [11] Demiral H, Demiral I, Tumsek F, et al. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different biosorption models [J]. *Chem Eng J*, 2008, 144: 188-196.
- [12] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24: 1-39.
- [13] Ho Y S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat [D]. Birmingham, UK: University of Birmingham, 1995.
- [14] Chien S H, Clayton W R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, 44: 265-268.
- [15] Acharya J, Sahu J N, Mohanty C R, et al. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood by zinc chloride activation [J]. *Chem Eng J*, 2009, 149(1-3): 249-262.

## Adsorption and Kinetics of Ammonium from Aqueous Medium onto Biochar

XING Ying<sup>1,2</sup>, LEE Xin-qing<sup>1\*</sup>, ZHOU Zhi-hong<sup>1,2</sup>,  
CHENG Hong-guang<sup>1</sup>, FANG Bin<sup>1,2</sup>, ZHANG Like<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The experiment was conducted on the adsorption characteristics of biochar for removing ammonium in aqueous medium. The adsorption equilibrium and kinetic behavior of ammonium onto biochar were investigated by a series of batch adsorption experiments, and adsorption mechanism was discussed from the kinetic point of view. Results indicated that ammonium adsorption equilibrium was reached in about 60 minutes, and the capacity of biochar adsorbing ammonium tended to increase with increasing concentrations of ammonium in water. The Langmuir isotherm equation could well describe the isothermal adsorption behavior of ammonium on biochar, and the Langmuir maximum adsorption capacity was 1.24 mg/g. The pseudo-second-order model was established to explain the adsorption kinetics most effectively, and pore diffusion, surface adsorption and intra-particle diffusion would affect the adsorption.

**Key words:** biochar; ammonium nitrogen; adsorption mechanism