

磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮

王芳君¹, 桑倩倩¹, 邓颖¹, 赵元添^{1,2}, 杨娅³, 陈永志^{1,4}, 马娟^{1,4*}

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 3. 云南世诚环境技术有限公司, 昆明 650034; 4. 甘肃省污水处理行业技术中心, 兰州 730070)

摘要: 氨氮的过度排放是水体富营养化的一个重要原因. 然而, 随着环境法规的日益严格, 传统方法处理效果难以达到要求. 吸附法因高效、安全等优点近年来开始应用于去除水中的氨氮. 本研究中以共沉淀法将磁性铁基材料负载到市政污泥生物炭上, 结果表明其对水中氨氮有良好的去除效果. 80℃下合成的材料(MB₈₀) 在 293 K 下对氨氮的饱和吸附量可达 17.52 mg·g⁻¹. 动力学与热力学结果表明, MB₈₀ 吸附氨氮的过程更符合伪二级动力学和 Langmuir 等温线. MB₈₀ 对氨氮的吸附机制可归纳为静电吸引、孔隙填充、离子交换和氢键结合. 且 5 次循环后对氨氮的吸附量仍十分理想, 可达 3.18 mg·g⁻¹. 本研究的结果可以为高效去除水中氨氮提供一种行之有效的方法, 并为市政污泥的处理提供新的出路.

关键词: 生物炭; 污泥; 氨氮; 磁性铁; 吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)04-1913-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202009047

Synthesis of Magnetic Iron Modifying Biochar for Ammonia Nitrogen Removal from Water

WANG Fang-jun¹, SANG Qian-qian¹, DENG Ying¹, ZHAO Yuan-tian^{1,2}, YANG Ya³, CHEN Yong-zhi^{1,4}, MA Juan^{1,4*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Yunnan Shicheng Environmental Technology Co., Ltd., Kunming 650034, China; 4. Gansu Province Wastewater Treatment Industry Technology Center, Lanzhou 730070, China)

Abstract: A significant factor for eutrophication is the excessive discharge of ammonia nitrogen. Unfortunately, traditional methods to remove ammonia nitrogen are ineffective when facing gradually strict rules. Recently, adsorption has gained interest from scholars due to its efficiency and safety in ammonia nitrogen treatment. In this study, a novel biochar, modified with magnetic iron, was synthesized through co-precipitation, which performed well in ammonia nitrogen removal. The maximum adsorption amount at 293 K of the composite that was synthesized at 80℃ (MB₈₀) was 17.52 mg·g⁻¹. Meanwhile, the simulation results displayed a good fitting with the pseudo second order model and Langmuir model. Additionally, the adsorption mechanism could be attributed to electrostatic adsorption, porous filling, ion exchange, and hydrogen bonding. Noticeably, MB₈₀ maintained a good performance after 5 cycles, with desirable adsorption amount of 3.18 mg·g⁻¹. This study aimed to provide an efficient method to treat ammonia nitrogen as well as a new way to dispose of municipal sludge.

Key words: biochar; sludge; ammonia nitrogen; magnetic iron; adsorption

水体中的氨氮(ammonia nitrogen)主要源于水中的尿素、蛋白质和含氮有机物等的分解^[1,2]. 此外, 炼钢、精细化工、肥料生产等工业废水也含有大量的氨氮元素^[3]. 水体中的氨氮含量过高会导致水华和赤潮现象的暴发, 由此导致的恶臭以及水中溶解氧(dissolved oxygen, DO)过度消耗会使水质急剧恶化. 近年来由氨氮引起的水污染问题已经严重影响到生态环境平衡和人体健康.

目前, 氨氮常见的处理方法包括生物脱氮、气体吹脱法和吸附法等^[4,5]. 生物脱氮是目前污水处理最常见的形式, 根据不同水质设计的工艺类型也可以很好地去水中氨氮. 但由于生物脱氮与除磷之间存在竞争, 因此常需要牺牲一部分脱氮功能来满足整体水质要求. 此外, 越发严格的污水排放标准则

要求进一步提升污水厂对水中氨氮处理能力. 所以, 传统的污水处理中的生物脱氮方法面临考验. 气体吹脱法工艺简单、设备占地面积小、投资低, 是一种十分有潜力的脱氮方法. 但是, 其尾气所产生的氮氧化物(oxynitride, NO_x)是大气污染的主要元素之一, 也是造成酸雨和光化学烟雾的主要原因^[6-8]. 吸附法作为一种高效环保的技术已广泛用于水处理案例中. 李文静等^[4]以 NaCl 改性沸石吸附水中氨氮, 效果显著, 吸附量可达 13.210 mg·g⁻¹; 张政等^[5]制

收稿日期: 2020-09-04; 修订日期: 2020-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(52060013); 兰州市人才创新创业项目(2019-RC-109)

作者简介: 王芳君(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水脱氮除磷, E-mail: 2685506218@qq.com

* 通信作者, E-mail: meggyma@163.com

备了一种新型的钛酸盐纳米管,其可以有效吸附水中氨氮,饱和吸附量可达 $10.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 而作为吸附法的核心技术吸附剂,其性能的优异直接决定了其对污染物的处理效果.

在纷繁复杂的种类中,生物炭因其天然环保,近年来在环境治理领域中表现颇佳而愈发受到关注. 生物炭来源广泛,只要有机质含量达到一定程度便可制备. 当前以市政污泥制备生物炭可以有效解决市政污泥处置不当而引发的环境问题^[9~11]. 碳化过程可以有效降低其中重金属毒性和杀灭致病菌,并且品质优良的污泥生物炭可以广泛用于水、土中污染物的去除,也可以还田施肥. 然而由于其中的有机质含量相对于煤炭、秸秆和椰壳等传统基质材料仍然较低,因此所得生物炭孔隙结构不甚发达,对其表面与结构进行改性改良十分必要. 铁系材料由于廉价易得、无毒无害等特性,是目前最为广泛的一种生物炭改性剂,其在水中污染物治理中也应用颇多. Yang 等^[12]以 FeSO_4 为活化剂制备的污泥生物炭可以有效去除水中的磷和四环素等. Yang 等^[13]以 FeCl_3 作为改性材料改性剩余污泥,在最佳配比下其对水中磷的去除可达 $110.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 在铁系材料中,磁性氧化铁一直是研究热点,它的负载可以有效回收吸附剂,减少吸附剂损失. 并且铁在生物炭表面的分布会提供大量的活性吸附位点,显著提高吸附效果. 基于以上优点,磁性氧化铁修饰的生物炭对于水中污染物的去除有着十分理想的前景,然而对于去除水中氨氮的研究较少.

本研究中将市政污泥为基质材料制备生物炭,并用磁性氧化铁对其修饰制备新型氨氮吸附剂. 本研究的主要目的为以下3点: ①制备一种新型的氨氮吸附剂; ②通过批次实验以及数学模型分析对吸附性能以及过程行为解释; ③通过各类表征手段解释吸附机制.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验中主要试剂 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氨水、 NaOH 和 HCl 购自天津富晨化学药品有限公司. 所用试剂纯度均为分析纯. 市政污泥取自兰州市七里河污水处理厂压缩污泥,含水率约为 75%~80%. 湿污泥在室外自然干燥一周随后在 120°C 鼓风干燥箱(DHG-9920B, 福絮, 上海)内再次干燥 24 h.

1.2 生物炭(biochar)的制备

生物炭的制备采用课题组已有的研究. 在不添加任何活化剂的情况下所得生物炭对氨氮几乎无任

何吸附效果(碳化温度 $300 \sim 800^\circ\text{C}$, 吸附量均小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). 因此拟采用活化剂对生物炭进行造孔. 活化剂为 NaOH (本课题组已研究过 NaOH 、 ZnCl_2 、 FeCl_3 等多种活化剂、活化温度以及驻温时间等条件对成品的活化效果,其中 NaOH 活化的生物炭比表面积最大、孔隙最发达. 由于活化问题并非本研究重点,下文将不再详述). 具体活化细节如下: 取 1 g 研碎的 NaOH 与 2 g 尺寸为 $60 \sim 80$ 目之间干燥污泥充分混匀. 置入刚玉舟中压实,在管式炉(BXG-4-12, 邦世达, 宜兴)中以 500°C 煅烧 1 h; 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 全程 N_2 保护. 待自然冷却至室温后以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和去离子水反复冲洗直至上清液 pH 值稳定. 随后在 60°C 下真空干燥(DZF-6050, 善至, 上海).

1.3 磁性铁基生物炭(magnetic biochar, MB)的制备

磁性铁基生物炭的合成方法参考文献[14]和本课题组已有的研究制备. 首先将 1 g 生物炭、 0.8965 g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 0.3921 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加至 200 mL 无氧水(高温煮沸 10 min 制得)中,磁力搅拌 12 h 使三者充分混合. 充分搅拌后,将水温升至 50°C , 随后将 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水注入上述混合液中,并以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 将 pH 值调整至 11, 维持温度老化 4 h, 随后以大量去离子水冲洗样品,固液分离,在 -60°C 下完全冷冻干燥,样成(制备过程中全程以 N_2 作为保护气体隔绝 O_2). 为了探究温度对样品的影响,本实验中共选择 50、60、70、80 和 90°C 这 5 组温度为研究对象,在这 5 组温度下制备的样品分别命名为 MB_{50} 、 MB_{60} 、 MB_{70} 、 MB_{80} 和 MB_{90} , 其余条件不变.

1.4 批次实验

批次实验中,将 3.82 g NH_4Cl 溶于 1 L 容量瓶配成 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 N 元素计)的氨氮储备液. 以投加量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 投入 50 mL NH_4Cl 溶液中,并以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速在 293 K 的恒温水浴振荡器(SHA-BA, 中贝, 常州)中振荡. 氨氮浓度以纳氏试剂分光光度计法在 420 nm 下测试. 温度对材料影响实验、动力学实验中,材料投加量如上述, NH_4Cl 溶液初始含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 热力学实验中,固定溶液体积和吸附剂投加量,分别投加初始含量为: 10、20、30、40、50、60、70、80、90 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液. 这其中,动力学实验和热力学实验会同时探究 293、303 和 313 K 时对氨氮吸附的影响. pH 影响实验中选择初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液,以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 HCl 分别调节 pH 值至 2~12, 精度控制在 ± 0.1 , 吸附时

间为 24 h. 离子干扰实验中,以 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 这 4 种离子为参考, NH_4Cl 溶液初始含量为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 24 h. 实验中以氨氮的吸附量为参考标准, 吸附量的计算如式(1)所示:

$$q_e = (c_0 - c_t) V/m \quad (1)$$

式中 q_e 为吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 和 c_t 分别为初始氨氮浓度和指定时刻氨氮浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积 L; m 为吸附剂的质量 g. 文中所有实验均重复 3 次, 所示值均为平均值.

1.5 表征设备

材料的磁滞曲线由振动样品磁强计测试(VSM, Cryogenic Limited PPMS, 美国); 晶型由 X 射线衍射仪(XRD, 7000LX, Shimadzu, 日本)测定; 孔隙结构则以 BET 比表面积分析仪(BET, ASAP, Micromeritics, 美国)测试; 表面微观结构由扫描电镜测试(SEM-EDS, QUANTA 400F Field Emission, 美国); 表面官能团傅里叶变换红外光谱测试(FTIR, iS20, Thermo Fisher, 美国); 表面酸碱基官能团则由 Boehm 滴定法, 具体原理为 NaHCO_3 仅中和表面的羧基, Na_2CO_3 可中和炭表面的羧基和内酯基, 而 NaOH 可中和炭表面的羧基、内酯基和酚羟基. 根据碱消耗量的不同, 可以计算出相应官能团的量.

2 结果与讨论

2.1 合成温度对材料性能的影响

温度是材料制备的一个重要条件, 会直接影响材料形貌、形态和稳定性等. 本实验中一共考虑 5 个温度对磁性铁基生物炭合成的影响, 图 1 为这 6 种材料对氨氮的吸附量, 图 2 为 5 种材料的磁滞曲线. 由图 1 可知单纯的生物炭对氨氮的吸附效果并不理想, 其吸附量仅有 $1.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 当负载磁性铁后, 吸附量均明显上升, MB_{50} 、 MB_{60} 、 MB_{70} 、 MB_{80} 和 MB_{90} 对氨氮的吸附量可达 4.44、4.75、4.58、4.63

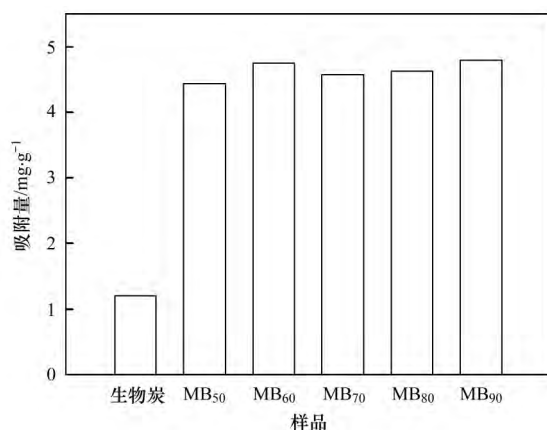


图 1 合成温度对氨氮吸附的影响

Fig. 1 Effects of synthesis temperature on ammonia nitrogen uptake

和 $4.80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 5 个材料对氨氮吸附量的差异较小, 说明合成温度对氨氮的吸附不会产生重大影响. 然而这 5 种材料的磁滞曲线却有非常大的差异. 由图 2 可知, 在 $15000 \times (1000/4\pi) \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ 时, MB_{50} 、 MB_{60} 、 MB_{70} 、 MB_{80} 和 MB_{90} 的饱和磁化强度分别为 16.42、35.28、46.84、60.83 和 $51.71 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, MB_{80} 的饱和磁化强度最大, 这说明温度较高有利于材料的磁化. 且经历 5 次回收实验后, 仍能保持 $37.71 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 饱和磁化强度, 这便于材料的回收. 但是当合成温度为 90°C 时, 饱和磁化强度降低, 说明温度太高也会使材料失磁. 因此下文中, 均以 MB_{80} 为研究对象.

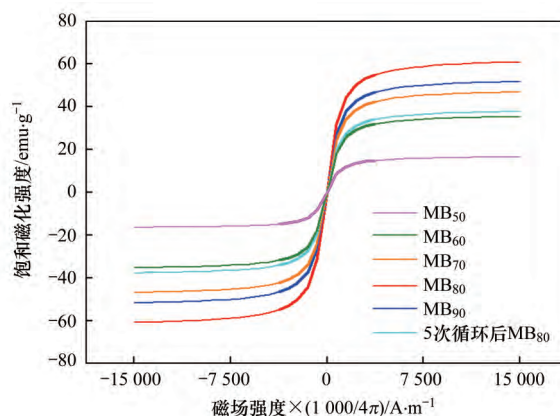


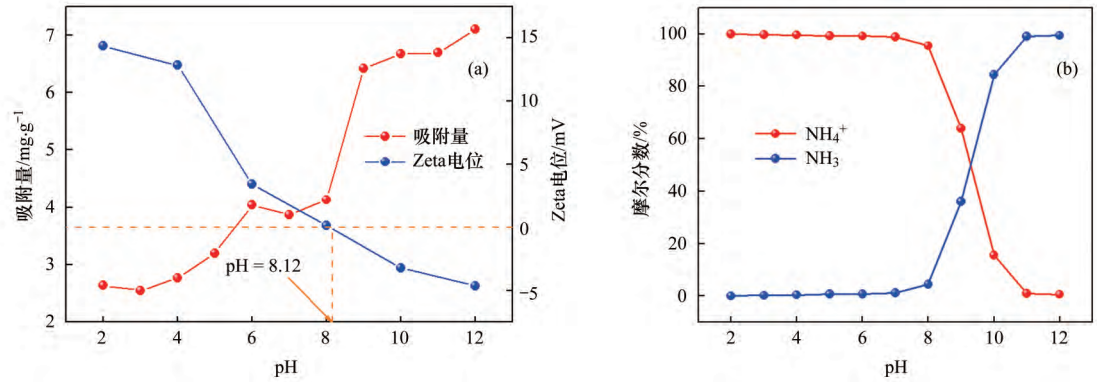
图 2 磁滞曲线

Fig. 2 Magnetic hysteresis loop

2.2 溶液的 pH 值对氨氮吸附的影响

溶液 pH 会直接影响吸附剂与吸附质表面带电情况, 因此会对材料的吸附产生影响. 本实验中, 为厘清溶液 pH 与吸附量之间的关系, 分别测试了 pH 在 2~12 之间 MB_{80} 对氨氮的吸附量和 MB_{80} 的 Zeta 电位[图 3(a)], 同时对氨氮在不同 pH 值条件下的形态也做出了说明[图 3(b)].

由图 3(a) 可知, MB_{80} 对氨氮的吸附量随 pH 的上升而上升. 在 2~8 和 9~12 两个区间段内吸附量增长缓慢, 而在 8~9 之间迅速增长. Zeta 电位测试结果表明, 其等电点为 $\text{pH} = 8.12$. 说明当 $\text{pH} < 8.12$ 时, MB_{80} 表面带正电, 且表面带电量随着 pH 值的增大而减小; $\text{pH} > 8.12$ 时, MB_{80} 表面带负电, 且表面带电量随着 pH 值的增大而增大. 而在 $\text{pH} < 8$ 时, 氨氮主要以 NH_4^+ 的形式存在, 这会与带正电的 MB_{80} 相互排斥, 所以吸附量较小. 当 pH 在 8~9 时, 氨氮开始以 NH_3 的形式存在, 而此时 MB_{80} 表面开始由正电转变为负电, 这就会吸引不带电的 NH_3 , 因此此时会产生一个吸附量的飞跃. 当进一步增大 pH 时, 氨氮完全转变为 NH_3 的形式, 此时 MB_{80} 表面负电荷量也会增加, 二者之间的静电引力就会增强, 所以此时



(a) 溶液 pH 变化对氨氮吸附的影响以及 Zeta 电位; (b) NH_4Cl 在不同 pH 下组成形态

图 3 溶液 pH 变化对氨氮吸附的影响

Fig. 3 Effects of solution pH on phosphate removal

吸附量随之增大^[5,15].

2.3 吸附动力学

为探究时间对吸附量的影响,将实验中各时间点的吸附量代入伪一级动力学、伪二级动力学和 Elovich 模型中,对数据进行拟合.

伪一级动力学:

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

伪二级动力学:

$$t/q_t = (1 + k_2 q_e t) / (k_2 q_e^2) \quad (3)$$

表 1 MB_{80} 在不同温度下吸附氨氮的吸附动力学模型的吸附参数

Table 1 Kinetic parameters of ammonia nitrogen removal by MB_{80} under different temperatures

动力学模型	参数	温度/K		
		293	303	313
伪一级动力学	$q_e^{(1)}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	4.85	8.28	13.58
	k_1/min^{-1}	5.85×10^{-3}	8.40×10^{-3}	8.12×10^{-3}
	$q_e^{(2)}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	4.47	7.71	12.69
	R^2	0.91	0.94	0.92
伪二级动力学	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	1.33×10^{-3}	1.23×10^{-3}	7.01×10^{-4}
	$q_e^{(2)}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	5.17	8.66	14.33
	R^2	0.97	0.99	>0.99
Elovich	α	-1.72	-2.31	-4.30
	β	0.89	1.49	2.52
	R^2	0.94	0.96	0.94

1) 实际值; 2) 理论计算值

图 4 为吸附量随时间变化趋势,从中可知不论在 293、303 或 313K 温度下,前 180 min 内吸附量迅速增加,约占据吸附总量的 70%. 随后吸附开始进入平衡阶段,在 480 min 时几乎达到吸附饱和. 结合表 1 可知,伪二级模型得到的 R^2 (0.94 ~ 0.96) 和 Elovich 模型得到的 R^2 (0.97 ~ 0.98) 明显大于伪一级模型的 R^2 (0.91 ~ 0.94). 说明伪一级模型并不适合此反应. Ho 等^[16]的研究认为伪二级模型与 Elovich 模型的适用性说明吸附中存在化学反应,可能存在共用电子对以及价电子的转移. 此外, Ho 等^[16]的研究还认为,伪二级模型的适用性说明材料有吸附饱和点,其必然不会遵循 Henry 吸附式. 而伪

Elovich:

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (4)$$

式中, q_t 是 t 时刻 MB_{80} 对水中氨氮的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_e 为吸附平衡时氨氮的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 是伪一级动力学的速率常数, min^{-1} ; k_2 是伪二级动力学的速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; α 和 β 是 Elovich 模型常数,由于线性方程为简化而来,因此二者皆为无量纲常数. 不同温度下的线性拟合如图 4 所示,各参数如表 1 所示.

二级动力学模型则一般认为与化学吸附相关,这说明 MB_{80} 在吸附水中氨氮时存在表面化学反应.

2.4 吸附等温线

对于本研究中吸附量与剩余浓度之间的联系,以常见的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线对数据进行模拟,公式如下.

Langmuir:

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (5)$$

Freundlich:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (6)$$

式中 q_m 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 为吸附平衡时溶液中磷的剩余浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为吸附平衡时

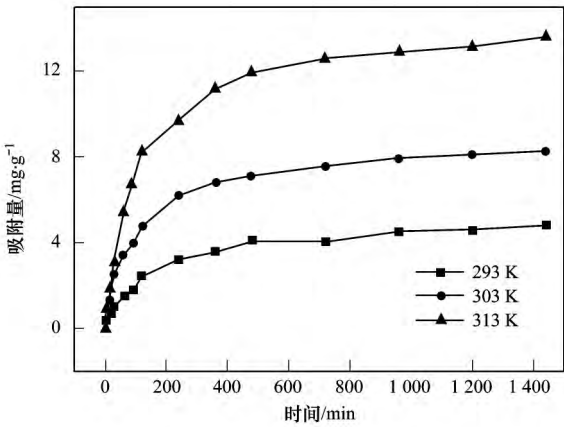
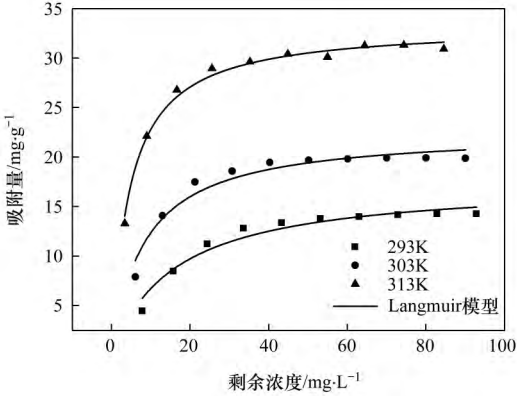


图4 MB₈₀对氨氮吸附随时间变化曲线

Fig. 4 Plots of ammonia nitrogen adsorbed by MB₈₀ over time

的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 是 Langmuir 的参数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{mg}^{-1/n}$) 和 n 是 Freundlich 的参数. 图5 为等温线拟合结果, 表2 对各参数进行了总结.

由图5 可以看出, MB₈₀ 对水中氨氮的吸附量随着初始浓度的升高而增加, 但当初始浓度 $\geq 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附量便趋于平衡. 此外温度升高会明显增加 MB₈₀ 对水中氨氮的吸附量, 且增速随着温度升高有变快的趋势. 结合现有研究以及课题组内部研究认为有以下两点原因: ①温度升高会使氯化铵溶解度增加, 此时固-液两相浓度梯度差会增大, 浓度梯度差会有力地推动更多氨氮进入 MB₈₀ 相内;



并且温度升高还会使固-液间水化膜变薄, 减小氨氮跨膜运输阻力, 使更多氨氮被吸附. ②由活化能观点可知, 当温度跨越临界点时, 吸附量会随温度的升高而加速增大^[17~20]. 相似的现象也可见 He 等^[21] 的研究, 其以 Langmuir-Freundlich 模型得出的 298 ~ 308 K 之间对 17 α -乙炔基雌二醇和双酚 A 的吸附增量明显大于 288 ~ 298 K 之间的吸附增量.

由表2 可知 Langmuir 所得的 R^2 (0.95 ~ 0.99) 明显大于 Freundlich 所得的 R^2 (0.77 ~ 0.83), 说明材料表面吸附位点分布较为均匀. 另外 R_L 值也可以有效地判断吸附有利与否, 其式表达如下:

$$R_L = 1 / (1 + K_L c_0) \quad (7)$$

其中, 当 $R_L = 0$ 时此过程不可逆; $0 < R_L < 1$ 时, 此过程是有利的自发的; 当 $R_L = 1$ 时, 吸附是线性的过程; 当 $R_L > 1$ 时, 吸附过程是无法自发进行的. 由表2 可知 R_L 的值全部落于 0 ~ 1 之间, 说明氨氮在 MB₈₀ 的吸附是有利的^[22]. 且随着 c_0 的增大, R_L 值不断减小, 说明污染物浓度越高吸附越有利. 此外, Langmuir 是建立在单分子层吸附的原理之上, 其通常假定吸附剂表面的吸附位点是十分均匀的, 因此此类吸附往往涉及化学吸附. Freundlich 则不同, 其适用的出发点是表面能量不均匀分布, 也即吸附点不均匀, 因此它是一种多项吸附. 由 Langmuir 的 R^2 更高可知, MB₈₀ 表面的吸附位点趋于均匀分布, 可能涉及化学吸附, 这与动力学中的探讨相一致.

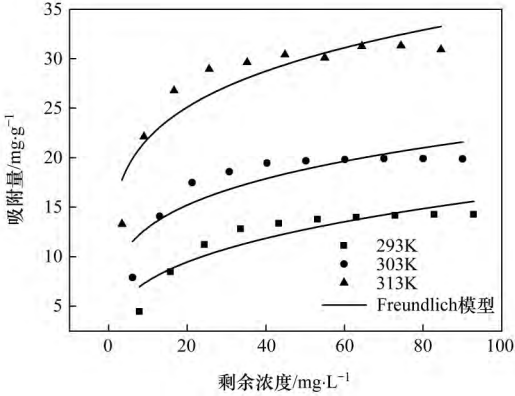


图5 MB₈₀吸附氨氮的等温拟合曲线

Fig. 5 Isotherms of ammonia nitrogen adsorption by MB₈₀

表2 MB₈₀吸附氨氮等温线模型的吸附参数

Table 2 Parameters of isotherms for ammonia nitrogen removal by MB₈₀

吸附等温线模型	参数	温度/K		
		293	303	313
Langmuir	$q_m / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	17.52	22.64	33.33
	$K_L / \text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.06	0.12	0.22
	R_L	0.14 ~ 0.61	0.08 ~ 0.45	0.04 ~ 0.31
	R^2	0.95	0.95	0.99
	n	3.08	4.31	5.14
Freundlich	$K_F / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{mg}^{-1/n}$	3.59	7.61	14.04
	R^2	0.83	0.77	0.83

2.5 吸附热力学

热力学研究与等温线研究是吸附热力学中的重要环节. 对热力学的研究可以帮助理解部分吸附行为以及吸附质与吸附剂的特性. 目前有观点认为吸附热力学与吸附等温线有如下联系:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\theta} &= -RT \ln K_0 \\ &= -RT \ln(55.5 \times k \times M \times 1\,000) \quad (8)\end{aligned}$$

$$\ln K_0 = (\Delta S^{\theta}/R) - \Delta H^{\theta}/(RT) \quad (9)$$

式中 ΔG^{θ} 为吉布斯自由能变化, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔH^{θ} 为焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔS^{θ} 为熵变, $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; 55.5 为水分子的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; k 为吸附等温线的参数, 由于 Langmuir 等温线在拟合过程中 R^2 最大, 因此以 K_L 代入; M 为吸附质的分子量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 1 000 为调节国际单位制的调节参数. 拟合结果见图 6 和表 3. 从中可知, ΔG^{θ} 值 ($-34.84 \sim -29.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 均小于 0, 说明吸附过程是一个自发的过程. 而且温度越高, ΔG^{θ} 值越小, 说明温度越高越有利于吸附的进行. ΔH^{θ} 值 $49.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 大于 0 说明吸附是一个吸热的过程, 升温会有利于吸附的进行, 因此温度越高吸附量越大. 通常, ΔH^{θ} 的值在 $0 \sim 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 则吸附过程为物理吸附占据主导地位. 当 ΔH^{θ} 的值在 $20 \sim 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间时, 吸附开始变为物理化学吸附, 随着值的增大化学吸附影响越强. 因此吸附过程是一个物理化学吸附的过程. ΔS^{θ} 值为 $269.70 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, 说明吸附过程中稳定性减弱和混乱度增加^[23~25]. 一般而言, 液相吸附中, 水分子会由于浸润作用先于其他物质进入吸附剂内部占据吸附位点, 此时系统内部趋于稳定, 熵变会呈现负值. 当吸附质进入孔道内部, 水分子会被迫脱附留出吸附点给吸附质, 由于水分子尺寸一般小于吸附质, 因此吸附一个分子的吸附质需要脱附数个分子的水分子, 这会导致体系稳定性的破坏, 混乱程度增加, 熵变为正值. 且吸附剂与吸附质之间的亲和性越强, 这种现象越明显. 因此 ΔS^{θ} 的值为正也说明氨氮与 MB_{80} 之间有一定的亲和力^[25].

表 3 MB_{80} 吸附氨氮的热力学参数

温度 / K	ΔG^{θ} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^{θ} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^{θ} / $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
293	-29.54	49.55	269.70
303	-32.20	49.55	269.70
313	-34.84	49.55	269.70

2.6 共存离子的影响

为探究天然水体中常见离子对氨氮吸附的影响, 本研究中以 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 这 4 种离子为研究对象(由于 NH_4^+ 为阳离子, 因此主要考察水

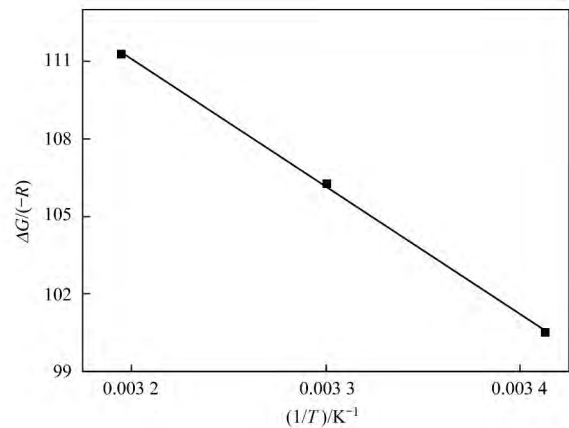


图 6 热力学模型

Fig. 6 Thermodynamic model

中常见的金属阳离子的干扰). 由图 7 可知, 当 4 种离子的投加浓度不断增加时, MB_{80} 对氨氮的吸附量随之降低. 并且, 明显可以看出 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对吸附的影响要大于 Na^+ 和 K^+ 对吸附的影响, 说明高价态阳离子与氨氮之间吸附竞争更强. 这可能是由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相较于 Na^+ 和 K^+ 对某些官能团有一定络合能力, 因此会占据部分特异性吸附位点, 导致氨氮的吸附量更低. 此外, 有研究认为共存离子对吸附产生影响说明吸附机制存在离子交换^[8]. 本实验中, 通过 Boehm 滴定法测得 MB_{80} 中约含有 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的羧基、 $3.1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的内酯基和 $7.5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的酚羟基, 这说明 MB_{80} 表面有大量的含氧官能团, 能够与溶液中 NH_4^+ 发生离子交换反应, 与上述观点相符.

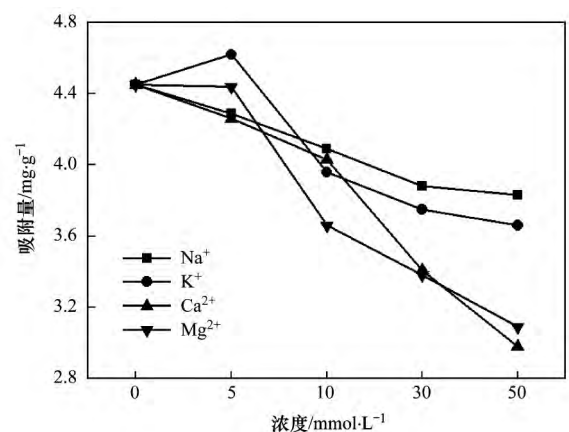


图 7 共存离子对氨氮吸附的影响

Fig. 7 Effects of co-existing ions on ammonia nitrogen adsorption

2.7 循环利用

重复利用性是评估吸附剂的经济可操作性的一个重要指标. 本实验中, 每次以 100 mL 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 作为脱附剂处理 0.1 g MB_{80} , 313 K 下恒温水浴振荡器中振荡 24 h, 随后去离子水润洗 3 遍, 固液分离后在 -60°C 下完全冷冻干燥. 5 次

循环的结果如图 8 所示. 由图可知, 第 1 次循环后, MB_{80} 对氨氮的吸附量有较大的下降, 从 $4.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $3.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 随后几次循环, 吸附量虽有下降但幅度较小, 最终第 5 次循环仍能保持 $3.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的吸附量, 说明 MB_{80} 具有可持续性. 且由图 2 可知, 5 次循环后 MB_{80} 仍保持相当的饱和磁化强度, 这便于 MB_{80} 的回收.

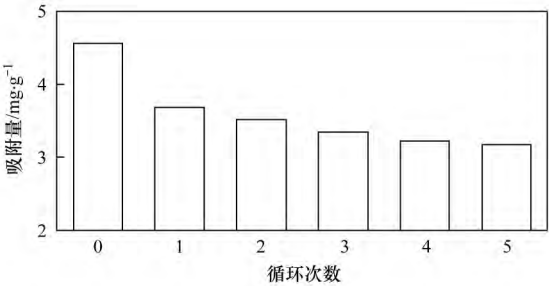


图 8 MB_{80} 循环使用的吸附量
Fig. 8 Recycling of MB_{80} and its performance on adsorption

2.8 表征与吸附机制

MB_{80} 材料中的晶型图谱如图 9 所示. 从中可知, 在 2θ 为 30.1° (220)、 35.6° (311)、 43.2° (400)、 57.3° (511) 和 63.8° (440) 处的衍射峰是典型的 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 的衍射峰, 为典型的反式尖晶石结

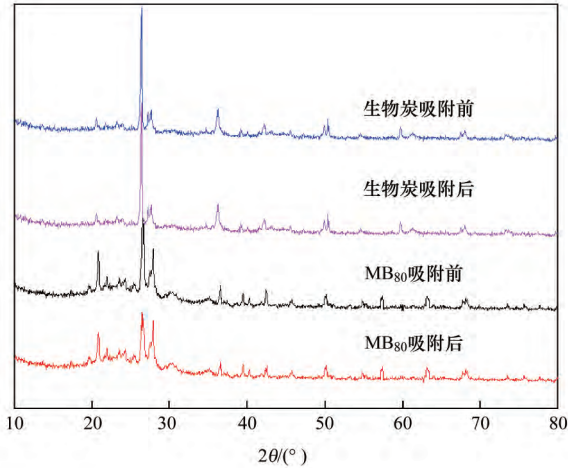


图 9 X 射线衍射图谱
Fig. 9 Spectra of X-ray diffraction

构^[26]. 这证明材料的合成是比较成功的, 且材料的磁性也是源于两者的存在. 对比吸附氨氮前后的 MB_{80} 可以发现二者图谱未有明显变化, 说明氨氮的负载不会改变对晶体结构产生影响. 生物炭吸附氨氮前后也没有发生明显的变化, 同样说明晶体结构未因氨氮的吸附而发生变化.

对于材料的孔隙结构则以 BET 比表面积分析仪 (BET, ASAP, Micromeritics, USA) 测试, 其测试结果见图 10. 从中可知, 不论是否吸附氨氮, MB_{80} 的 N_2 -吸附/脱附等温线均为伴有 H3 型回滞环的 IV 型等温线, 说明孔隙结构主要为介孔^[27]. 另外, 吸附氨氮后, 总容积由吸附前的 $0.97 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降为吸附后的 $0.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 4), 说明氨氮分子发生了物理填充孔道的作用. 而平均孔径则由吸附前的 7.27 nm 上升至吸附后的 11.35 nm , 这主要是由于在介孔与小孔被氨氮填充之后, 仅留有部分未被填充的大孔和尺寸较大的介孔, 因此平均孔径会增大. 此外生物炭方面, 其吸附前后并未发生变化, 由图 10 可知, 其 N_2 吸附-脱附等温线的吸附前后变化几乎重合, 孔径分布也高度重合, 这表明氨氮很少吸附在生物炭表面. 表 4 中数据未发生变化也说明了这一点. 这也解释了 2.1 节中生物炭吸附量仅为 $1.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的原因.

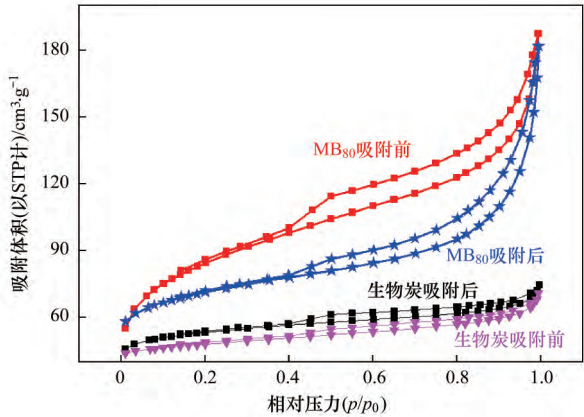


图 10 BET 分析
Fig. 10 BET analysis

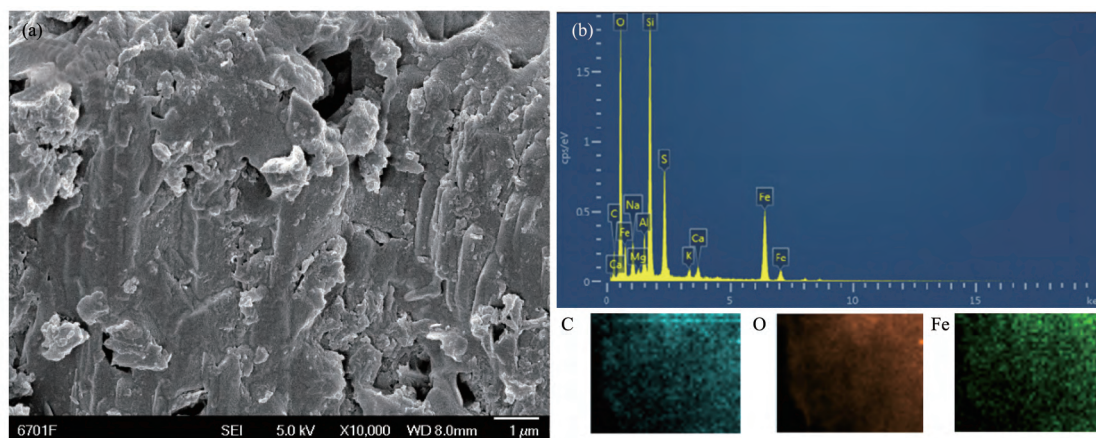
表 4 MB_{80} 吸附氨氮的 BET 分析

Table 4 BET analysis of ammonia nitrogen adsorption by MB_{80}				
样品	总比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	介孔面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm
MB_{80} 吸附前	126.74	125.31	0.97	7.27
MB_{80} 吸附后	122.31	119.82	0.94	11.35
生物炭吸附前	112.52	98.73	0.75	4.72
生物炭吸附后	112.52	98.73	0.75	4.72

图 11 为 MB_{80} 的扫描电镜图片, 由图 11 (a) 可看出, MB_{80} 表面较为粗糙, 有一定的孔结构特征. 图 11 (b) 则为 EDS 图以及元素地图, 从图中可看出 C、O

和 Fe 这 3 种元素均很好地分布在 MB_{80} 表面, 说明材料合成是成功的.

图 12 为吸附前后吸附剂的傅里叶变换红外光



(a) SEM 图; (b) EDS 图以及元素分布

图 11 扫描电镜图

Fig. 11 Scanning electron microscope

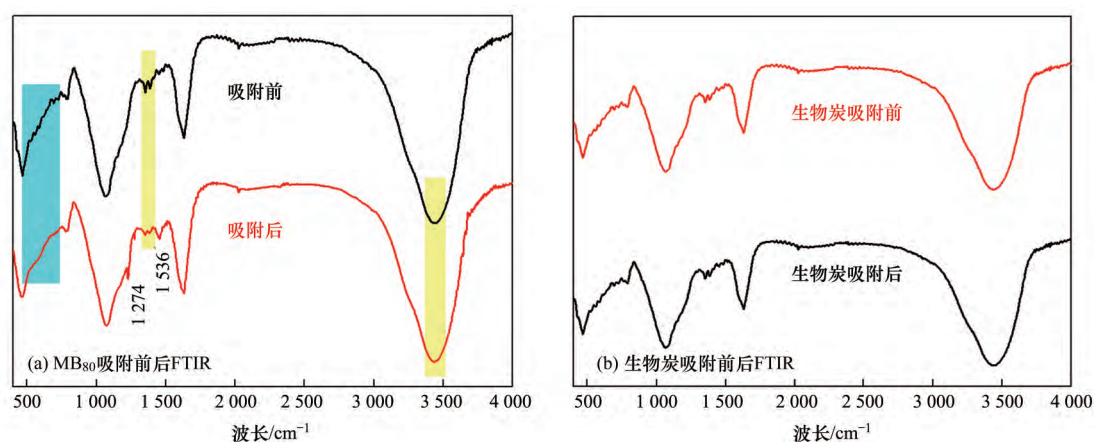


图 12 傅里叶变换红外光谱图

Fig. 12 Fourier transform infrared spectra

谱图。从中可知,在吸附氨氮之后,在 1274 cm^{-1} 和 1536 cm^{-1} 处产生了2个明显的新峰,它们分别是N—H的弯曲振动和伸缩振动^[28],说明氨氮成功地吸附到了 MB_{80} 表面。而 $450\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 处有一个宽峰带同时也发生了明显的变化,这处的峰主要是Fe—O、Al—O和Mg—O等金属含氧官能团的吸收峰^[29],它们在吸附氨氮后,峰强有一定减弱,说明氨氮和这些含氧官能团产生了反应,这可能是N与O元素之间的氢键结合。另外2处宽峰带位于 $1350\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处和 $3300\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ 处,它们分别是伯、仲、叔醇的吸收峰和羟基的吸收峰,它们的减弱也是由于N与O元素之间的氢键结合。从生物炭的FTIR来看,吸附前后同样谱图也没有发生任何变化,这说明官能团没有在吸附前后产生反应。此外 NH_4^+ 的峰也极为微弱,说明吸附的氨氮量非常小,不足以引起变化,从侧面印证了生物炭对氨氮的吸附量差。

结合前述内容, MB_{80} 吸附氨氮的机制可以归纳为静电吸引、孔隙填充、离子交换和氢键结合。

2.9 自然水体与COD对吸附的影响

自然水体中的成分是十分复杂的,其中可能含有大量的泥沙以及COD,因此会对吸附产生不可忽略的影响,为了探究这些水体与水中COD对氨氮吸附的影响,本实验中以生活污水(北京航空航天大学生活污水)和北沙河河水(昌平区北沙河中路处取水)与不同COD浓度配水。表5给出了生活污水和北沙河河水的部分水质指标。由图5可知,当初始含量大于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,初始含量的增加对于吸附量的影响就十分小了,而从表5可知,生活污水中氨氮可达 $46.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,为了控制初始条件,此小结实验中水体中氨氮的初始含量控制为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这样可以避免原水中过高的氨氮浓度对吸附造成的影响过大。COD分别添加10、30、50、100、300和 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠以及 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丁酸钠和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖。实验其余条件同材料与方法中所述。由图13可知生活污水中的氨氮相比于无其他添加的氨氮污水其对氨氮的吸附有着极大的抑制作用,表明COD、BOD以及其他物质确实互对吸附

产生影响. 不过对比生活污水和北沙河河水的影响可以看出, 这种影响是建立在高浓度的 COD 等物质情况下的, 为了验证这一猜想, 同时也对比了 10、30、50、100、300 和 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠对吸附的影响. 由图 13 可以明显看出当乙酸钠含量小于 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附受到的抑制很小, 但是当乙酸钠的含量大于 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其影响就十分突出了, 因此 COD 对氨氮吸附会产生一定的影响, 这种现象尤其是在高浓度

下尤为突显. 此外通过对比不同链长 COD 的影响也可以看出一些问题, 虽然丁酸钠与葡萄糖的链长明显大于乙酸钠, 但是他们对氨氮的吸附却并不明显, 而对 COD 自生吸附量却十分明显, 这可能是由于 NH_4^+ 离子的离子半径小的缘故, 由于其离子半径(0.099 nm) 明显小于乙酸钠、丁酸钠和葡萄糖, 因此会比这些物质先行吸附, 尺寸优势显著, 这也解释了为何分子式越大 COD 吸附量越小.

表 5 生活污水和北沙河水质

Table 5 Characteristics of municipal wastewater and the Beisha River								
水样	COD / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	BOD / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	B/C	氨氮 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	亚硝 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硝氮 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	总磷 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
生活污水	227.45	106.62	0.47	46.24	16.42	9.11	6.42	7.64
北沙河	29.87	9.24	0.31	1.22	0.27	0.12	0.37	6.18

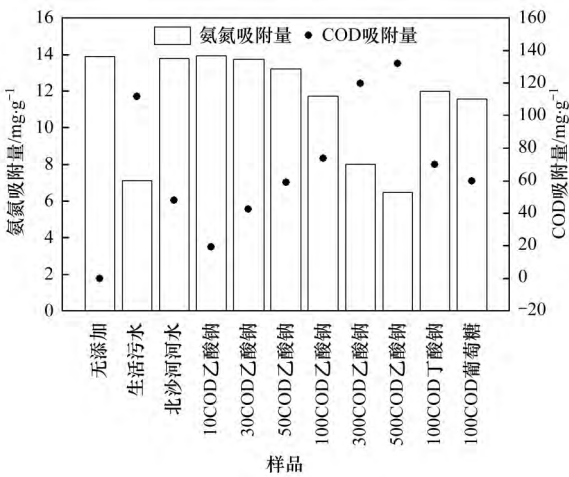


图 13 COD 对氨氮吸附的影响

Fig. 13 Effects of COD on ammonia adsorption

3 结论

(1) 以共沉淀法合成的磁性铁基生物炭对于水中的氨氮有良好的去除效果. 在 80℃ 下合成的 MB₈₀ 饱和磁化强度最大, 在 293 K 下其对氨氮的饱和吸附量可达 17.52 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(2) 动力学与热力学结果表明 MB₈₀ 吸附氨氮的过程更符合伪二级动力学和 Langmuir 等温线, 吸附过程是自吸热的.

(3) 回收实验表明 MB₈₀ 在 5 次循环后对氨氮仍有一定的去除效果, 去除量可达 3.18 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(4) MB₈₀ 对氨氮的吸附机制可归纳为静电吸引、孔隙填充、离子交换和氢键结合.

参考文献:

[1] 王文东, 刘荟, 张银婷, 等. 新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价[J]. 环境科学, 2016, 37(8): 3186-3191.
Wang W D, Liu H, Zhang Y T, et al. Preparation and NH_4^+-N removal performance of a novel filter substrate made from sludges [J]. Environmental Science, 2016, 37(8): 3186-3191.

[2] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1678-1685.
Ma F F, Zhao B W, Diao J R, et al. Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar [J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1678-1685.

[3] 刘思远, 郝瑞霞, 刘航, 等. 硅铝比对分子筛吸附氨氮性能的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(3): 1026-1033.
Liu S Y, Hao R X, Liu H, et al. Impact of silica-alumina ratio on ammonium adsorption by molecular sieves [J]. China Environmental Science, 2019, 39(3): 1026-1033.

[4] 李文静, 李军, 张彦灼, 等. NaCl 改性沸石对水中氨氮的吸附机制[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3567-3575.
Li W J, Li J, Zhang Y Z, et al. Adsorption mechanism of ammonium from aqueous solutions by NaCl modified zeolite [J]. China Environmental Science, 2016, 36(12): 3567-3575.

[5] 张政, 冯长生, 张晓瑞, 等. 钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2019, 40(7): 3135-3145.
Zhang Z, Feng C S, Zhang X R, et al. Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by titanate nanotubes [J]. Environmental Science, 2019, 40(7): 3135-3145.

[6] Pala-Ozkok I, Ubay-Cokgor E, Jonas D, et al. Kinetic and microbial response of activated sludge community to acute and chronic exposure to tetracycline [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 418-426.

[7] Yin Z H, Liu Y G, Liu S B, et al. Activated magnetic biochar by one-step synthesis: Enhanced adsorption and coadsorption for 17 β -estradiol and copper [J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 1530-1542.

[8] 阳昕. 铁活化污泥基吸附剂的制备及对水中污染物去除效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016. 1-2.
Yang X. Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent and its efficiency on the removal of contaminants from wastewaters [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016. 1-2.

[9] 邵瑞华. 泥质活性炭的制备及污泥热解动力学研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011. 1-3.
Shao R H. Sewage sludge-based activated carbon preparation and pyrolysis kinetics of sewage sludge from wastewater treatment plant [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011. 1-3.

[10] 赵朔, 裴勇. 氯化锌活化法制备笋壳基活性炭的工艺研究[J]. 材料导报, 2012, 26(4): 87-90.
Zhao S, Pei Y. Study of preparation technology of bamboo shoot shell based activated carbon by ZnCl_2 activation [J]. Materials

- Reports, 2012, **26**(4): 87-90.
- [11] Guo Y G, Huang W L, Chen B, *et al.* Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite a loaded nano zero valent iron: Synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **339**: 22-32.
- [12] Yang X, Xu G R, Yu H R, *et al.* Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal[J]. Bioresource Technology, 2016, **211**: 566-573.
- [13] Yang Q, Wang X L, Luo W, *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2018, **247**: 537-544.
- [14] Zhou Y, Cao S R, Xi C X, *et al.* A novel Fe₃O₄/graphene oxide/citrus peel-derived bio-char based nanocomposite with enhanced adsorption affinity and sensitivity of ciprofloxacin and sparfloxacin[J]. Bioresource Technology, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121951.
- [15] 易蔓, 李婷婷, 李海红, 等. Ca/Mg 负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1318-1327.
- Yi M, Li T T, Li H H, *et al.* Characteristics of phosphorus adsorption in aqueous solution by Ca/Mg-loaded biogas residue biochar[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1318-1327.
- [16] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.
- [17] Jung K W, Hwang M J, Jeong T U, *et al.* A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation[J]. Bioresource Technology, 2015, **191**: 342-345.
- [18] Yang G X, Jiang H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater[J]. Water Research, 2014, **48**: 396-405.
- [19] Luo J W, Li X, Ge C J, *et al.* Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems[J]. Bioresource Technology, 2018, **263**: 385-392.
- [20] Carter M C, Kilduff J E, Weber W J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents[J]. Environmental Science & Technology, 1995, **29**(7): 1773-1780.
- [21] He J, Guo J S, Zhou Q H, *et al.* Adsorption characteristics of nitrite on natural filter medium: Kinetic, equilibrium, and site energy distribution studies[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **169**: 435-441.
- [22] Jack J, Huggins T M, Huang Y, *et al.* Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **224**: 100-106.
- [23] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2783-2792.
- Shi Y Y, Shan R, Yuan H R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2783-2792.
- [24] Zhou Y Y, He Y Z, He Y Z, *et al.* Analyses of tetracycline adsorption on alkali-acid modified magnetic biochar: Site energy distribution consideration[J]. Science of the Total Environment, 2019, **650**: 2260-2266.
- [25] Li Y M, Wang S Y, Zhang Y, *et al.* Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, **247**: 171-181.
- [26] Zhao H X, Lang Y H. Adsorption behaviors and mechanisms of florfenicol by magnetic functionalized biochar and reed biochar [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, **88**: 152-160.
- [27] Zeng Z T, Ye S J, Wu H P, *et al.* Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution[J]. Science of the Total Environment, 2019, **648**: 206-217.
- [28] Zhu K R, Fu H, Zhang J H, *et al.* Studies on removal of NH₄⁺-N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, **43**: 18-25.
- [29] Zhu Z Q, Huang C P, Zhu Y N, *et al.* A hierarchical porous adsorbent of nano- α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ on bamboo biochar (HPA-Fe/C-B) for the removal of phosphate from water[J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, **25**: 96-104.