

生物炭光催化氧化-吸附协同脱除养殖循环水氨氮研究

刘 念^{1,2} 罗佳豪¹ 黄 涛¹ 胡 兴¹ 伍超林¹ 张 鹏¹
冯耀泽¹ 李 强^{1,2} 牛文娟¹

(1. 华中农业大学工学院/农业农村部水产养殖设施工程重点实验室, 武汉 430070;
2. 湖北洪山实验室, 武汉 430070)

摘要: 通过正交试验研究环境参数对生物炭光催化脱除养殖环境水中氨氮影响规律,借助对照与捕获试验解析了光照、曝气、添加生物炭条件下的脱氨差异,结合反应前后生物炭结构特征阐明光催化脱氨所涉氮迁移路径与脱氨机制。结果表明,氨氮脱除效果受控于其初始浓度、反应温度和时间,其中初始浓度为主控因素。当氨氮初始质量浓度 9 mg/L、生物炭添加量 5 g/L、温度 45℃、pH 值 6、反应时间 140 min 时,氨氮去除率最高可达 63.2%,生物炭最大脱氨量为 1.14 mg/g。氨氮脱除过程中光照、曝气和添加生物炭之间存在协同作用,且在低浓度氨氮去除时表现得尤为显著,脱除的氨氮中 52.6% 被氧化为硝态氮,仅 2.8% 被氧化为亚硝态氮,剩余 44.6% 均被生物炭吸附,表明生物炭光催化脱氨受到光催化氧化和吸附两种机制共同作用,且氧化产物以硝态氮为主。其中光催化氧化依托 h^+ (光生空穴)、 $\cdot O_2^-$ (超氧自由基)、 $\cdot OH$ (羟基自由基) 3 种中间产物实现。生物炭对 NH_4^+ 的吸附能够促进 h^+ 和 $\cdot O_2^-$ 对氨氮的氧化,但 h^+ 却会阻碍生物炭与 NH_4^+ 的接触。此外, $\cdot OH$ 的形成亦有助于生物炭对 NH_4^+ 的吸附。光催化氧化和吸附作用的互促为养殖循环水绿色高效脱氨提供了新思路。

关键词: 生物炭; 光催化; 氧化; 吸附; 脱氨; 养殖循环水

中图分类号: S21 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2026)21-0084-12 **OSID:** 

Synergistic Removal of Ammonia Nitrogen from Recirculating Aquaculture Water by Biochar Photocatalytic Oxidation – Adsorption

Liu Nian^{1,2} Luo Jiahao¹ Huang Tao¹ Hu Xing¹ Wu Chaolin¹ Zhang Peng¹
Feng Yaoze¹ Li Qiang^{1,2} Niu Wenjuan¹

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University/
Key Laboratory of Aquaculture Facilities Engineering, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, China
2. Hubei Hongshan Laboratory, Wuhan 430070, China)

Abstract: The influence of environmental parameters on biochar photocatalytic ammonia nitrogen removal was studied through orthogonal experiments. Control and capture experiments were conducted to analyze the differences in ammonia nitrogen removal process under varying conditions of illumination, aeration, and biochar addition. Combined with the structural characteristics of biochar before and after reaction, the nitrogen migration pathway and ammonia removal mechanism involved in photocatalytic ammonia removal were clarified. The results showed that removal effects of ammonia nitrogen were controlled by the ammonia nitrogen concentration, reaction temperature and time, and the ammonia nitrogen concentration was the main controlling factor. When the initial concentration of ammonia nitrogen was 9 mg/L, the biochar dosage was 5 g/L, the reaction temperature was 45℃, the pH value was 6, and the reaction time was 140 min, the removal rate of ammonia nitrogen could reach up to 63.2% and the maximum ammonia nitrogen removal capacity per unit mass of biochar was 1.14 mg/g. There was a synergistic effect between light, aeration and biochar addition during ammonia nitrogen removal, which

收稿日期: 2026-07-15 修回日期: 2026-07-17
基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2025AFB595)和国家自然科学基金项目(32201685)
作者简介: 刘念(1987—),男,副教授,博士,主要从事秸秆生物质综合利用研究,E-mail: newlion@mail.hazu.edu.cn
通信作者: 牛文娟(1988—),女,副教授,博士,主要从事秸秆生物质综合利用研究,E-mail: niuwenjuan234@mail.hzau.edu.cn

was especially significant in the removal of low concentration ammonia nitrogen. Of the removed ammonia nitrogen, 52.6% was oxidized to nitrate nitrogen, only 2.8% was oxidized to nitrite nitrogen, and the remaining 44.6% was adsorbed by biochar. These results indicated that the photocatalytic removal of ammonia nitrogen by biochar involved both photocatalytic oxidation and adsorption, with nitrate nitrogen being the main oxidation product. During the photocatalytic oxidation process, ammonia nitrogen was oxidized by h^+ , $\cdot O_2^-$, and $\cdot OH$. The adsorption of ammonia nitrogen by biochar led to the alteration of charge distribution on the surface of biochar, which promoted the oxidation of ammonia nitrogen by h^+ and $\cdot O_2^-$. However, the presence of h^+ would hinder the contact between biochar and NH_4^+ , and the formation of $\cdot OH$ contributed to the adsorption of NH_4^+ by biochar. The mutual promotion of photocatalytic oxidation and adsorption could provide a potential approach for green and efficient nitrogen removal in recirculating aquaculture water.

Key words: biochar; photocatalysis; oxidation; adsorption; ammonia nitrogen removal; recirculating aquaculture water

0 引言

我国作为全球水产养殖第一大国,2023 年水产养殖产量高达 5 800 万吨^[1]。传统高密度养殖在提升经济效益的同时,大量尾水排放易造成巨大环保压力^[2]。循环水养殖系统通过将尾水净化回用,能够显著降低水资源消耗与污染物外排。但因养殖尾水通量高、氨氮等污染物浓度低^[3],现有生化降解技术并不能很好适应其低碳高效快速脱氨需求^[4]。光催化技术凭借绿色、低能耗优势,在含油污水^[5]、造纸废水^[6]等污水净化中获得广泛应用。将之用于养殖循环水处理,有望降低净水能耗、提升水体氨氮去除效率。

光催化净水效果高度依赖光催化剂类型。目前常见以 TiO_2 、MOFs 为代表的金属类催化剂虽具有良好稳定性和污染物降解能力^[7],但普遍存在制备工艺繁琐^[8]、金属溶出风险高、易引发水体二次污染^[9]以及用后消纳困难^[10]等问题。而以 $g-C_3N_4$ 、共价有机骨架为代表的非金属类催化剂具备可见光响应能力优势^[11]、性能可控性强^[12],但受限于电荷复合率高与活性位点不足^[13],往往需要与其他金属材料复合改性^[14],反而导致成本增加和金属外溢风险^[15]。显然,现有光催化剂因生物安全性与消纳环保性无法保证,尚无法直接用于养殖循环水处理。鉴于此,文献^[16]尝试以生物炭为光催化剂进行养殖循环水亚硝态氮脱除试验,充分发挥生物炭廉价易得、环保无毒优势,亚硝态氮去除率可达 98%^[17]。然而,将生物炭用于光催化脱除氨氮是否亦能获得良好去除效果,还需进一步研究。

本文围绕生物炭光催化脱氨行为展开研究,分析不同环境下氨氮去除规律与光照、曝气、添加生物炭 3 种条件对氨氮去除差异的影响,明确氨氮转化与迁移路径,评估生物炭光催化脱氨性能,阐明基于

生物炭-光-氧协同作用的脱氨机制,以期进一步丰富生物炭光催化水处理技术,并为养殖尾水光催化绿色高效脱氨奠定理论基础。

1 材料和方法

1.1 试验材料与仪器设备

试验所用生物炭由河南立泽环保科技有限公司提供,以玉米秸秆为原料,于 550℃ 条件下高温热解制成生物炭^[18]。根据商家提供的检测结果,生物炭中 C、O、H、K、N、Mg、Ca 和 S 的质量分数分别为 42.72%、7.79%、2.58%、1.43%、1.42%、0.78%、0.57% 和 0.55%,其他组分质量分数为 2.16%。

试验所用硫酸铵、亚硝酸钠、氢氧化钠、硫酸、盐酸、硝酸钾、氨基磺酸、磷酸、氨基苯磺酰胺、N-1 萘基乙二胺盐酸盐、乙二胺四乙酸(EDTA)、对苯醌(BQ)与异丙醇等为分析纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司提供;氨氮检测试剂($HgI_2-KI-NaOH$)由湖南比克曼控股有限公司提供,酒石酸钾钠溶液由福州水净生物科技有限公司提供。

生物炭光催化氧化脱氨试验采用自制光催化反应系统进行,系统组成如图 1 所示。该系统主要由光照单元、曝气单元、反应单元和控温单元组成。其中,光照单元采用 GXZ300 型长弧氙灯模拟太阳光;曝气单元由 ACO-001 型电磁式增氧泵和 LZB-6WB 型玻璃转子空气流量计组成,用于向反应液中持续供气并调节曝气量;反应单元为装有氨氮模拟废水和生物炭的反应容器;控温单元由 SHA-B 型水浴恒温振荡器和 DHC-15-A 型低温恒温水槽组成,用于维持反应体系温度稳定。试验过程中,通过控制光源开启、曝气状态和生物炭投加情况,构建不同反应条件下的光催化脱氨体系。除自制光催化反应系统外,试验过程中还使用 Lambda 650 型紫外可

见分光光度计测定氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度,使用 PX124ZH 型电子天平进行样品称量;生物炭结构与表面特征分析采用 SU 型场发射扫描电子显微镜、Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪和 EDAX Octane Plus 型能谱仪完成。

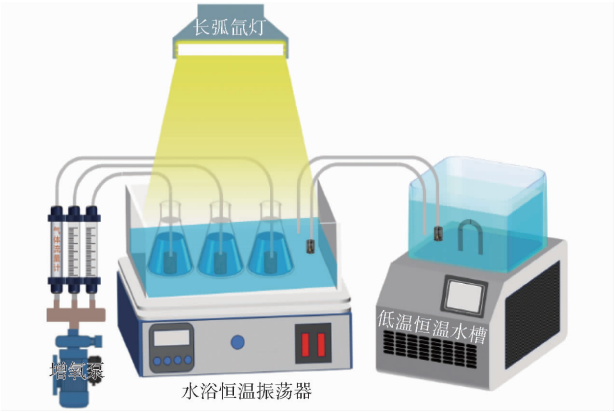


图 1 光催化反应系统示意图

Fig. 1 Schematic of photocatalytic reaction system

1.2 试验操作

对原始生物炭进行酸洗预处理。按 50 mL/g 液料比称取生物炭置于 1 mol/L 盐酸溶液中浸泡并搅拌 60 min,使酸液与生物炭充分接触。酸洗结束后,将生物炭滤出用去离子水清洗至滤液 pH 值接近中性,且滤液中无氨氮、亚硝态氮、硝态氮检出,随后将滤出生物炭置于 105℃ 恒温烘干至质量恒定,密封保存备用。该酸洗过程主要用于去除生物炭生产过程中孔道内外附着的无机杂质和可溶性灰分,以提高孔隙暴露程度,并未对生物炭主体碳骨架进行化学改性。

完成生物炭预处理后,进行氨氮模拟废水的配制与光催化反应。使用容量瓶配制相应浓度硫酸铵溶液,确保溶液浓度误差低于 2.5%;滴加 0.01 mol/L 氢氧化钠或硫酸溶液调节溶液至指定 pH 值,确保 pH 值误差低于 pH 计最小分度值。调节反应系统温度至设定水平,称取试验所需质量生物炭连同配制好的 120 mL 硫酸铵溶液一并倒入反应器中,遮蔽自然光线,根据试验要求选择是否开启汞灯光源(功率 300 W,照射距离 270 mm)与增氧泵(曝气量 2.4 L/min),开始反应并计时。

1.3 测试方法

1.3.1 氨氮浓度测定

氨氮浓度按照 HJ 535—2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》标准,采用纳氏试剂紫外分光光度法测定。取适量待测液稀释至氨氮质量浓度低于 2.0 mg/L 后,于比色管中定容至 25 mL,依次加入 0.5 mL 的 500 g/L 酒石酸钾钠溶液,摇匀,加入 0.5 mL 纳氏试剂,摇匀,静置 10 min,即可利用紫外

可见分光光度计在波长 420 nm 下,以水做参比,测定氨氮浓度。

1.3.2 亚硝态氮浓度测定

亚硝态氮浓度按照 GB/T 7493—1987《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》标准,采用磺胺盐酸萘乙二胺紫外分光光度法测定。将 250 mL 水和 50 mL 1.5 mol/L 磷酸于 500 mL 烧杯内混匀,依次加入 20.0 g 4-氨基苯磺酰胺与 1.0 g N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐充分溶解后,于 500 mL 容量瓶中定容、摇匀,获得亚硝态氮显色剂。取适量待测液稀释至亚硝态氮质量浓度低于 0.2 mg/L 后,于比色管中定容至 25 mL,加入 0.5 mL 亚硝态氮显色剂后,摇匀,静置 20 min,即可利用紫外可见分光光度计在波长 540 nm 下,以水做参比,测定亚硝态氮浓度。

1.3.3 硝态氮浓度测定

硝态氮浓度按照 DZ/T 0064. 59—1993《地下水 质检验方法 紫外分光光度法测定硝酸根》标准,采用硝酸盐氮紫外分光光度法测定。取适量待测液稀释至硝态氮质量浓度低于 0.9 mg/L 后,于比色管中定容至 50 mL,依次加入 1 mL 的 1.0 mol/L 盐酸溶液和 0.1 mL 0.8% 氨基磺酸溶液后,摇匀,即可利用紫外可见分光光度计在波长 220、275 nm 下,以水做参比,测定硝态氮浓度。

1.3.4 氮素转化与吸附指标计算

为表征不同处理条件下氨氮脱除及氮素转化情况,根据反应前后氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度计算相关指标。

氨氮去除率计算公式为

$$\eta_{\text{NH}_4^+-\text{N}} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中 $\eta_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ ——氨氮去除率,%
 C_0 ——反应前氨氮初始质量浓度,mg/L
 C_t ——反应后氨氮质量浓度,mg/L
单位质量生物炭氨氮脱除量计算公式为

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

式中 q ——单位质量生物炭氨氮脱除量,mg/g
 m ——生物炭投加量,g
 V ——反应溶液容积,L

硝态氮转化率计算公式为

$$\eta_{\text{NO}_3^--\text{N}} = \frac{C_{\text{NO}_3^--\text{N},t} - C_{\text{NO}_3^--\text{N},0}}{C_0 - C_t} \times 100\%$$

式中 $\eta_{\text{NO}_3^--\text{N}}$ ——硝态氮转化率,%
 $C_{\text{NO}_3^--\text{N},0}$ ——反应前硝态氮初始质量浓度,mg/L
 $C_{\text{NO}_3^--\text{N},t}$ ——反应后硝态氮质量浓度,mg/L

亚硝态氮转化率计算公式为

$$\eta_{\text{NO}_2^- - \text{N}} = \frac{C_{\text{NO}_2^- - \text{N},t} - C_{\text{NO}_2^- - \text{N},0}}{C_0 - C_t} \times 100\% \quad (4)$$

式中 $\eta_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$ ——亚硝态氮转化率, %
 $C_{\text{NO}_2^- - \text{N},0}$ ——反应前亚硝态氮初始质量浓度, mg/L
 $C_{\text{NO}_2^- - \text{N},t}$ ——反应后亚硝态氮质量浓度, mg/L
脱氨溶液中吸附氮占比计算公式为

$$\eta_{\text{ads}} = (1 - \eta_{\text{NO}_3^- - \text{N}} - \eta_{\text{NO}_2^- - \text{N}}) \times 100\% \quad (5)$$

式中 η_{ads} ——脱氨溶液中吸附氮占比, %

试验初始溶液中亚硝态氮和硝态氮未检出时, $C_{\text{NO}_2^- - \text{N},0}$ 和 $C_{\text{NO}_3^- - \text{N},0}$ 按零计。
不同处理组之间的指标差值计算公式为

$$\Delta\eta_{i,j-k} = \eta_{i,j} - \eta_{i,k} \quad (6)$$

式中 $\Delta\eta_{i,j-k}$ ——处理组 j 与处理组 k 在指标 i 上的差值, %

反应后溶液中剩余氨氮、硝态氮、亚硝态氮以及吸附氮占比计算公式分别为

$$P_{\text{res}} = \frac{C_t}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

$$P_{\text{NO}_3^- - \text{N}} = \frac{C_{\text{NO}_3^- - \text{N},t} - C_{\text{NO}_3^- - \text{N},0}}{C_0} \times 100\% \quad (8)$$

$$P_{\text{NO}_2^- - \text{N}} = \frac{C_{\text{NO}_2^- - \text{N},t} - C_{\text{NO}_2^- - \text{N},0}}{C_0} \times 100\% \quad (9)$$

$$P_{\text{ads}} = (1 - P_{\text{res}} - P_{\text{NO}_3^- - \text{N}} - P_{\text{NO}_2^- - \text{N}}) \times 100\% \quad (10)$$

式中 P_{res} ——反应后溶液中剩余氨氮占比, %
 $P_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$ ——反应后溶液中剩余亚硝态氮占比, %
 $P_{\text{NO}_3^- - \text{N}}$ ——反应后溶液中剩余硝态氮占比, %
 P_{ads} ——反应后溶液中吸附氮占比, %

1.3.5 比表面积与孔径分析

采用氮气吸附-脱附法测定生物炭比表面积、孔容和孔径分布, 利用 BET 法计算比表面积, 采用 BJH 法分析孔径分布。

1.3.6 红外光谱分析

试验结束后, 将生物炭过滤, 置于真空冷冻干燥机中干燥至质量恒定, 将生物炭研磨、压片后, 采用傅里叶红外变换光谱仪对其进行光谱扫描。

1.3.7 SEM-EDS 分析

将冷冻干燥后的生物炭进行粘样、喷金后, 采用场发射 SEM(扫描电子显微镜) 观察生物炭微观形貌, 再使用 EDS(能谱仪) 对微区成分进行测定。将观察到的生物炭微观形貌图像使用 image-pro plus 软件测定孔隙参数。

1.4 试验设计

(1) 正交试验

以氨氮初始质量浓度 α 、生物炭添加量 β 、温度 γ 、pH 值 δ 、反应时间 ε 为试验因素, 氨氮去除率为指标进行正交试验, 采用 L25 正交表进行设计, 并取第 6 列作为误差列。其中, α 设置为 1、3、9、27、81 mg/L, β 设置为 1.67、3.33、5、6.67、8.33 g/L, γ 设置为 25、30、35、40、45℃, δ 设置为 3、4、5、6、7, ε 设置为 20、60、100、140、180 min。

(2) 单因素对比试验

正交试验结果表明, 氨氮初始质量浓度对其脱除效果最为显著, 因而以其为因素, 设置 5、8、11、14、17 mg/L。以光照 (L)、曝气 (A) 和添加生物炭 (B) 为控制条件, 设置 8 个试验组: LABO 组为光照、曝气并添加生物炭; LBO 组为光照并添加生物炭; ABO 组为曝气并添加生物炭; BO 组为仅添加生物炭; LAO 组为光照和曝气; LO 组为仅光照; AO 组为仅曝气; O 组为空白对照。除氨氮初始质量浓度外, 其余参数根据正交试验优选结果设定。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

对正交试验结果进行方差分析, 如表 1 所示。在显著性水平 0.01 与 0.05, 对照 F 分布表 $F_{0.01}(4, 50) = 3.72$, $F_{0.05}(4, 50) = 2.56$, 结合空列 F 值, 不难看出氨氮初始质量浓度、温度、反应时间对氨氮去除率有极其显著的影响。正交试验极差分析表明, 各因素对氨氮去除率的影响程度依次为: 氨氮初始浓度、反应温度、反应时间、pH 值、生物炭添加量。其中, 氨氮初始质量浓度的极差最大, 说明其为影响生物炭光催化脱氨效果的主控因素。综合极差分析和方差分析结果, 最佳工艺参数组合为 $\alpha_3\beta_3\gamma_3\delta_4\varepsilon_4$, 即氨氮初始质量浓度 9 mg/L、生物炭添加量 5 g/L、

表 1 去除率方差分析
Tab.1 Analysis of variance for removal rate by various factors

误差源	平方和	自由度	均方	F	显著性
α	0.434	4	0.108	2 324.971	**
β	0.062	4	0.015	331.257	-
γ	0.230	4	0.058	1 232.900	**
δ	0.046	4	0.011	245.329	-
ε	0.319	4	0.080	1 709.114	**
空列	0.199	4	0.050	1 067.257	-
误差	0.002	50	4.667×10^{-5}		
总和	4.826	74			

注: ** 表示 $P < 0.01$, 且 F 大于 F 空列值, 为极显著; - 表示 $P > 0.05$ 或 F 小于 F 空列值, 为不显著。

反应温度 45℃、pH 值 6、反应时间 140 min,此时氨氮去除率最高可达 63.2%,生物炭最大脱氨量为 1.14 mg/g。

为直观显示氨氮初始质量浓度、生物炭添加量、反应温度、pH 值、反应时间对氨氮去除率的影响,绘制图 2 所示趋势图。当氨氮初始质量浓度从 1 mg/L 增加至 9 mg/L 时,去除率显著上升,但继续升高时,去除率呈下降趋势。这是由于在氨氮初始质量浓度较低时,生物炭表面有足够的活性位点与氨氮结合,提高氨氮质量浓度有助于更多氨氮的脱除;当氨氮初始质量浓度过高时,生物炭表面大部分活性位点已被占据^[19],引入更多氨氮并不能得到有效去除,还会阻碍光子入射与吸收,进而使光催化反应及自

由基生成受限^[20]。反应温度从 25℃ 升高至 45℃ 时,去除率总体呈上升趋势,这是因为温度的升高可增强反应物分子的热运动和传质过程,并使更多反应物分子具有足够能量克服反应能垒,加速了反应过程^[21]。随着反应时间延长,氨氮的去除率先出现波动,并在 140 min 时达到峰值,随后趋于稳定。这是因为随着单位质量生物炭累计脱氨量不断增加,溶液氨氮质量浓度逐渐降低导致传质推动力减弱并伴随生物炭表面有效位点被逐渐占据^[22],导致阶段平均反应速率呈下降趋势,表明生物炭脱氨并非独立的光催化氧化和吸附过程,二者间存在一定相互作用,使得脱氨效果有着明确饱和边界。

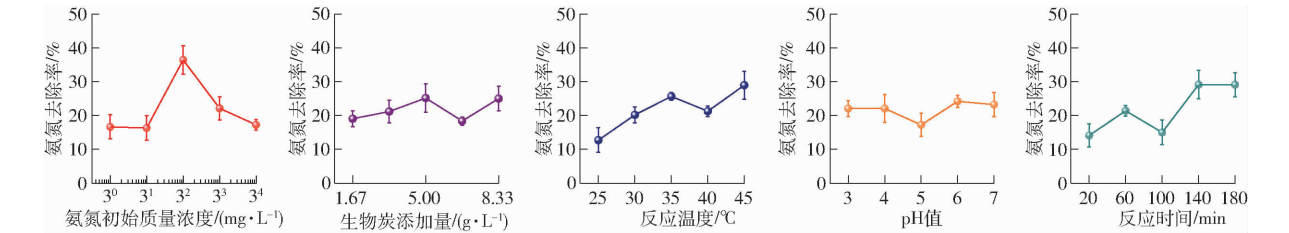


图 2 正交试验因素对氨氮去除率的影响趋势

Fig. 2 Effect trends of orthogonal experimental factors on ammonia nitrogen removal rate

2.2 氨氮初始浓度对生物炭光催化氧化脱氨影响

为分析不同氨氮初始浓度下各处理条件对氨氮脱除效果的影响,按式(1)计算氨氮去除率,并按式(6)计算光照、曝气和添加生物炭引起的氨氮去除率差值,结果如图 3 所示(图中不同小写字母表示不同处理组间差异显著,相同小写字母表示不同

处理组间差异不显著,下同)。图 3a 中,色柱 LO 与 O 显示不同浓度氨氮在明暗环境中自发降解率无显著差别。无光曝气(AO)环境中初始质量浓度为 14 mg/L 的氨氮脱除效果最好,质量浓度为 5、8、17 mg/L 的氨氮去除率无显著性差异,而质量浓度为 11 mg/L 的氨氮去除率最低。在无光、添加生物

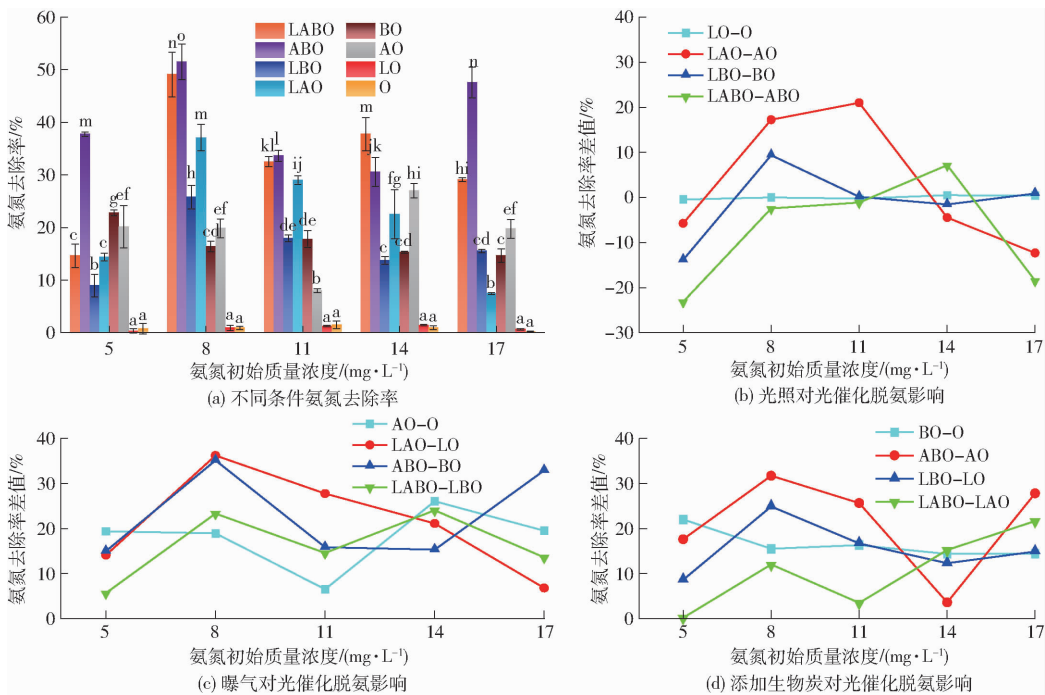


图 3 不同氨氮初始质量浓度下光催化脱氨情况

Fig. 3 Photocatalytic ammonia nitrogen removal under different initial ammonia nitrogen concentrations

炭(BO)环境中,中低质量浓度氨氮的去除率略高于高浓度氨氮去除率。而在曝气或添加生物炭环境的光反应中(LAO、LBO),氨氮去除率随着初始质量浓度升高而提升,并在 8 mg/L 时达到最大值后逐渐降低。在曝气同时添加生物炭的环境中(ABO、LABO)亦出现类似规律,质量浓度为 8 mg/L 时氨氮去除率最高,但暗反应条件下氨氮去除率在初始质量浓度为 17 mg/L 处出现第二峰值,而光反应条件下氨氮去除率则在初始质量浓度为 14 mg/L 处出现第二峰值。

总体来说,氨氮初始质量浓度接近 8 mg/L 时脱氨效果更佳。图 3b 中,曲线 LO-O 表明,单纯光照并不能促进氨氮去除。在氨氮初始质量浓度为 8、11 mg/L 时,光照能够促进曝气环境中氨氮的去除,(LAO-AO)但在氨氮初始质量浓度过高或过低时,光照带来的影响则相反。在添加生物炭条件下,光照对初始质量浓度为 5 mg/L 的氨氮去除起抑制作用(LBO-BO),但有助于初始质量浓度为 8 mg/L 的氨氮脱除,同时,对初始质量浓度更高的氨氮去除率影响不大。曲线 LABO-ABO 显示,在曝气与添加生物炭条件下,光照仅能够提升初始质量浓度为 14 mg/L 的氨氮去除率,对其余初始质量浓度氨氮脱除皆起抑制作用。可见,光照并不利于过低(5 mg/L)或过高质量浓度(17 mg/L)氨氮去除,且对于添加生物炭环境中的中等浓度氨氮去除助力有限,但能够促进曝气对中低质量浓度氨氮的去除。图 3c 显示曝气不仅能够促进氨氮的自发降解(AO-O),还有利于暗反应中生物炭存在条件下的氨氮去除(ABO-BO),特别是在氨氮质量浓度为 8、17 mg/L 时,曝气带来的助力最大。曲线 LAO-LO 与 LABO-LBO 表明,在光反应中,曝气亦能提升脱氨效果,且曝气带来的增益随氨氮质量浓度升高而增大,并在氨氮质量浓度为 8 mg/L 时达到峰值后逐渐降低。总而言之,曝气有助于氨氮去除,尤其是在氨氮质量浓度较低时(8 mg/L),这一助力更为显著。图 3d 中曲线 BO-O 表明,仅添加生物炭便能显著提升氨氮去除效果,且氨氮质量浓度越低,生物炭呈现的脱氨效果越好。在光照条件下生物炭的加入亦能够促进脱氨(LBO-LO),在氨氮质量浓度为 8 mg/L 时助力最大。相似地,在曝气条件下的明暗反应中加入生物炭(ABO-AO、LABO-LAO),也能够提升氨氮去除率,且生物炭带来的脱氨增益随氨氮浓度升高在氨氮质量浓度为 8 mg/L 时达到最大,在氨氮质量浓度 17 mg/L 时达到第二峰值(ABO-AO),光反应时在 17 mg/L 达到峰值(LABO-LAO)。显然,添加生物炭能够有效提升不同条件下

氨氮的去除效果,特别是对初始质量浓度为 8 mg/L 或 17 mg/L 的氨氮去除最为有利。

为进一步明确氨氮向亚硝态氮的转化情况,按式(4)计算不同处理条件下亚硝态氮转化率,并按式(6)计算光照、曝气和添加生物炭对亚硝态氮转化的影响,结果如图 4 所示。

图 4a 中,色柱 O 显示氨氮质量浓度越高,越容易自发转化为亚硝态氮,但在光照环境中(LO、LAO、LBO、LABO)氨氮质量浓度较低时,反而更易被氧化为亚硝态氮。在暗反应中,加入生物炭(BO、ABO),不同质量浓度氨氮向亚硝态氮的转化率并无显著差异;而单纯曝气(AO)则更利于中低质量浓度氨氮向亚硝态氮的转化。这说明在非自发条件下,氨氮质量浓度越低越易转化为亚硝态氮。图 4b 显示,单纯光照(LO-O)能提升质量浓度 5 mg/L 氨氮的亚硝态氮转化率,但随着氨氮质量浓度增加,提升作用迅速转为抑制作用,且在氨氮质量浓度为 17 mg/L 时抑制作用达到最强。曲线 LAO-AO 与 LBO-BO 表明光照并不能明显促进曝气或添加生物炭环境下氨氮向亚硝态氮的转化。但在曝气并同时添加生物炭的环境中,光照有助于低质量浓度氨氮向亚硝态氮的转化,但对高浓度氨氮的转化助力并不显著(LABO-ABO)。综上,光照能为低质量浓度(5 mg/L)氨氮向亚硝态氮的转化提供微弱助力,但会抑制中高质量浓度氨氮的转化。图 4c 显示,单独曝气(AO-O)对低质量浓度氨氮氧化为亚硝态氮有一定助力,但随氨氮质量浓度增加助力迅速转为抑制作用,且质量浓度越高抑制作用越强。光反应中曝气(LAO-LO)会阻碍氨氮向亚硝态氮转化,这一阻碍在氨氮质量浓度为 14 mg/L 时最为强烈。在添加生物炭的条件下,曝气对明暗环境中氨氮向亚硝态氮的转化均无明显助力(ABO-BO、LABO-LBO)。整体来看,未添加生物炭时,曝气会抑制氨氮向亚硝态氮转化;添加生物炭后,曝气对氨氮的亚硝态氮转化影响不大。图 4d 中 BO-O 曲线表明添加生物炭在一定程度上抑制了氨氮转化为亚硝态氮,且氨氮质量浓度越高这一抑制作用越强。相似地,在光反应中添加生物炭(LBO-LO)也会抑制氨氮向亚硝态氮的转化,且在氨氮质量浓度为 14 mg/L 时抑制作用最强。曝气条件下,添加生物炭不利于中、低质量浓度氨氮的亚硝态氮转化(ABO-AO)。然而,在光照曝气条件下,添加生物炭却能为中、低质量浓度氨氮的亚硝态氮转化提供微弱助力(LABO-LAO)。在大多数情况下,投加生物炭能够抑制氨氮的亚硝态转化。

为探究氨氮向硝态氮的转化规律,按式(3)计

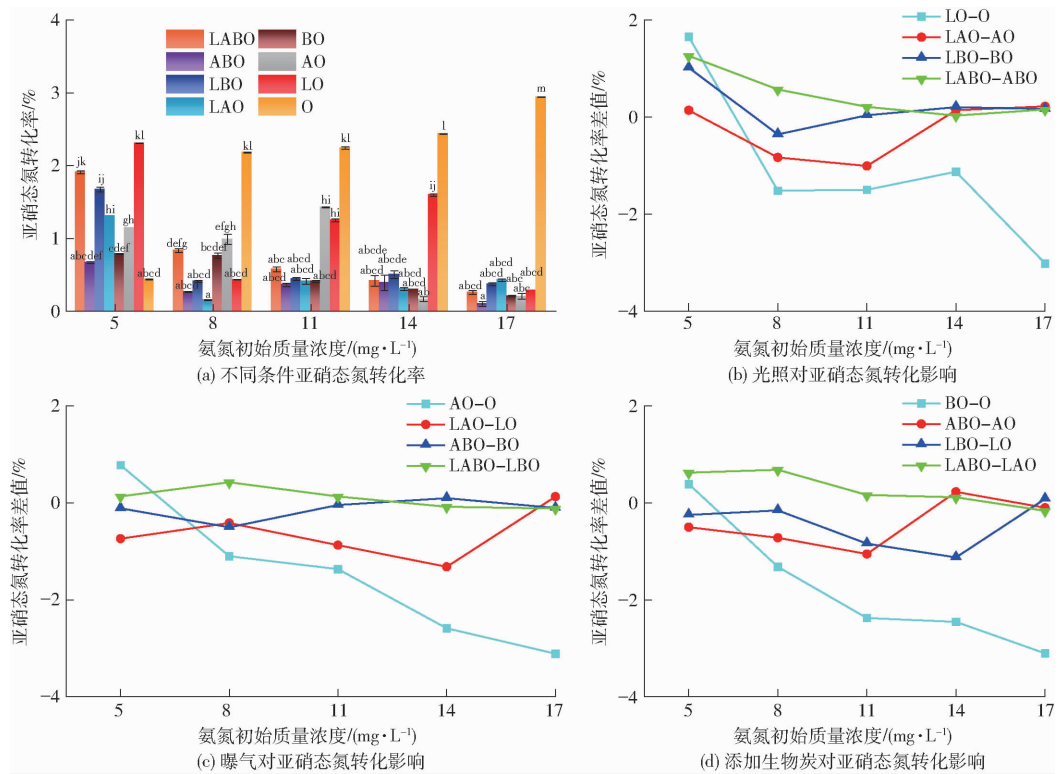


图 4 不同氨氮初始质量浓度下亚硝态氮转化情况

Fig. 4 Nitrite nitrogen conversion at different initial ammonia nitrogen concentrations

算不同处理条件下硝态氮转化率,并按式(6)计算光照、曝气和添加生物炭对硝态氮转化的影响,结果如图 5 所示。

图 5a 色柱 LO、O 显示不同质量浓度氨氮在明暗条件下的硝化程度均维持在极低水平且无显著差异。曝气(AO)条件下中低质量浓度氨氮硝化率明

显高于高质量浓度氨氮的硝化率。添加生物炭时(BO),氨氮初始质量浓度越低,越易于向硝态氮转化。在光照环境中添加生物炭后(LBO),随初始质量浓度升高,氨氮向硝态氮的转化率在 5、11 mg/L 处依次出现峰值与次峰值。相似地,在色柱 LAO、LABO、ABO 中亦能观察到不同质量浓度氨氮硝化

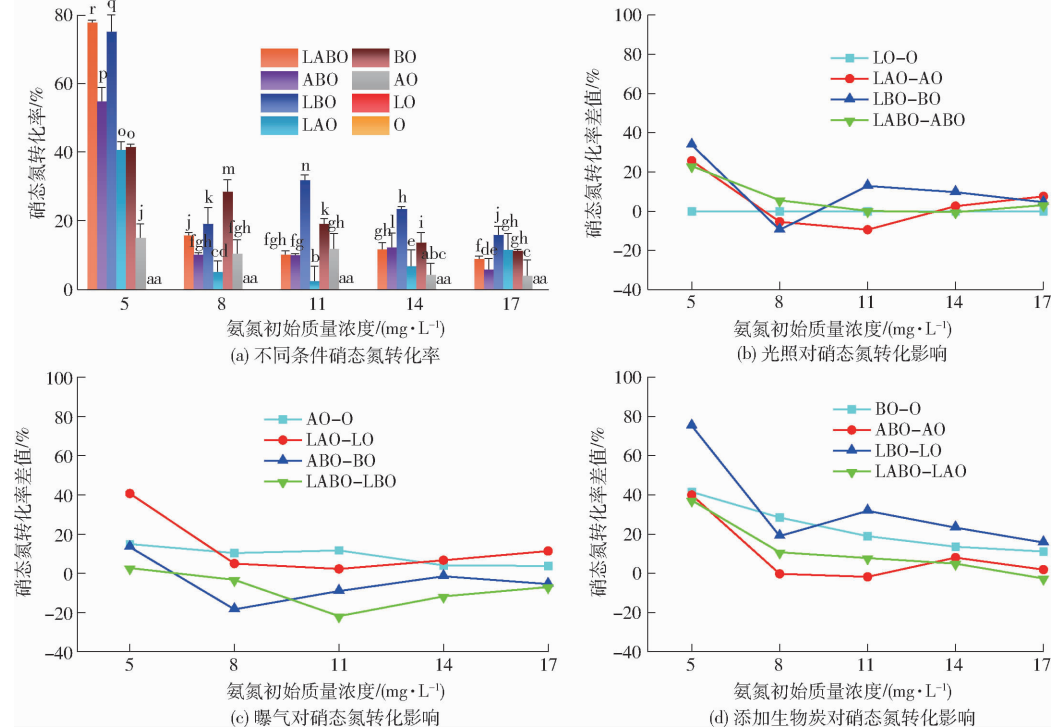


图 5 不同氨氮初始浓度下硝态氮转化情况

Fig. 5 Nitrate conversion at different initial ammonia nitrogen concentrations

率分段分布,且低质量浓度氨氮硝化程度更高。显然,低质量浓度氨氮更易转化为硝态氮。图 5b 中曲线 LO - O 表明,单纯光照不能促进氨氮硝化。曝气或添加生物炭条件下,光照对低质量浓度氨氮向硝态氮转化的助力最强,对高质量浓度氨氮硝化的助力减弱,但会抑制中等质量浓度氨氮的硝化(LAO - AO、LBO - BO)。在曝气并添加生物炭条件下,光照仅有助于低质量浓度氨氮向硝态氮转化,且助力随氨氮质量浓度升高而减弱。总体来看,光照能明显促进低质量浓度氨氮的硝化;对高质量浓度氨氮的硝化亦存在一定促进作用;但对中等质量浓度氨氮向硝态氮的转化并无促进作用,甚至出现抑制效果。图 5c 显示曝气有助于明暗环境中氨氮的硝化(AO - O、LAO - LO),但在暗反应中,曝气更利于中低质量浓度氨氮的硝化,而光反应中,则更利于低质量浓度或高质量浓度氨氮的硝化。加入生物炭后(ABO - BO、LABO - LBO),曝气反而会阻碍氨氮向硝态氮的转化,特别是对于中间质量浓度氨氮硝化的抑制更为显著,但对于 5 mg/L 氨氮的暗反应硝化有一定促进作用。综上,未添加生物炭时,曝气会促进氨氮硝化,且对低质量浓度氨氮硝化的促进作用最大;添加生物炭后,曝气会抑制氨氮硝化,且对中

等质量浓度氨氮硝化的抑制作用最强。图 5d 中 4 条曲线走势相近,意味着不同条件下添加生物炭均有助于氨氮向硝态氮转化,且氨氮初始质量浓度越低这一促进作用越显著。通过上述分析可知,脱氨过程中,光照、曝气或添加生物炭均能在不同程度促进氨氮氧化与吸附脱除,且在低质量浓度氨氮的去除中表现尤为显著。其间,氨氮氧化产物主要为硝态氮,仅生成极少量亚硝态氮。显然,在光照、曝气和添加生物炭条件下,低质量浓度氨氮的脱除同时存在氧化、光催化、吸附等多种路径。

2.3 氨氮多路径降解机制

2.3.1 生物炭孔隙结构与表面特征

对酸洗前后生物炭进行 N₂ 吸附-脱附测试,结果如图 6a(图中 p 表示吸附平衡压力, p° 表示测试温度下氮气的饱和蒸气压)所示,酸洗后生物炭的 N₂ 吸附量整体高于酸洗前,表明酸洗预处理提高了生物炭孔隙暴露程度和可接触表面积。酸洗后样品在中高相对压力区吸附量明显增加,说明酸洗处理有助于疏通部分被灰分或无机杂质堵塞的孔道,使孔隙结构利于吸附质进入。进一步对 N₂ 吸附-脱附数据进行 BET 和 BJH 分析可知,酸洗后生物炭 BET 比表面积由 4.225 7 m²/g 增加至 23.176 7 m²/g,为

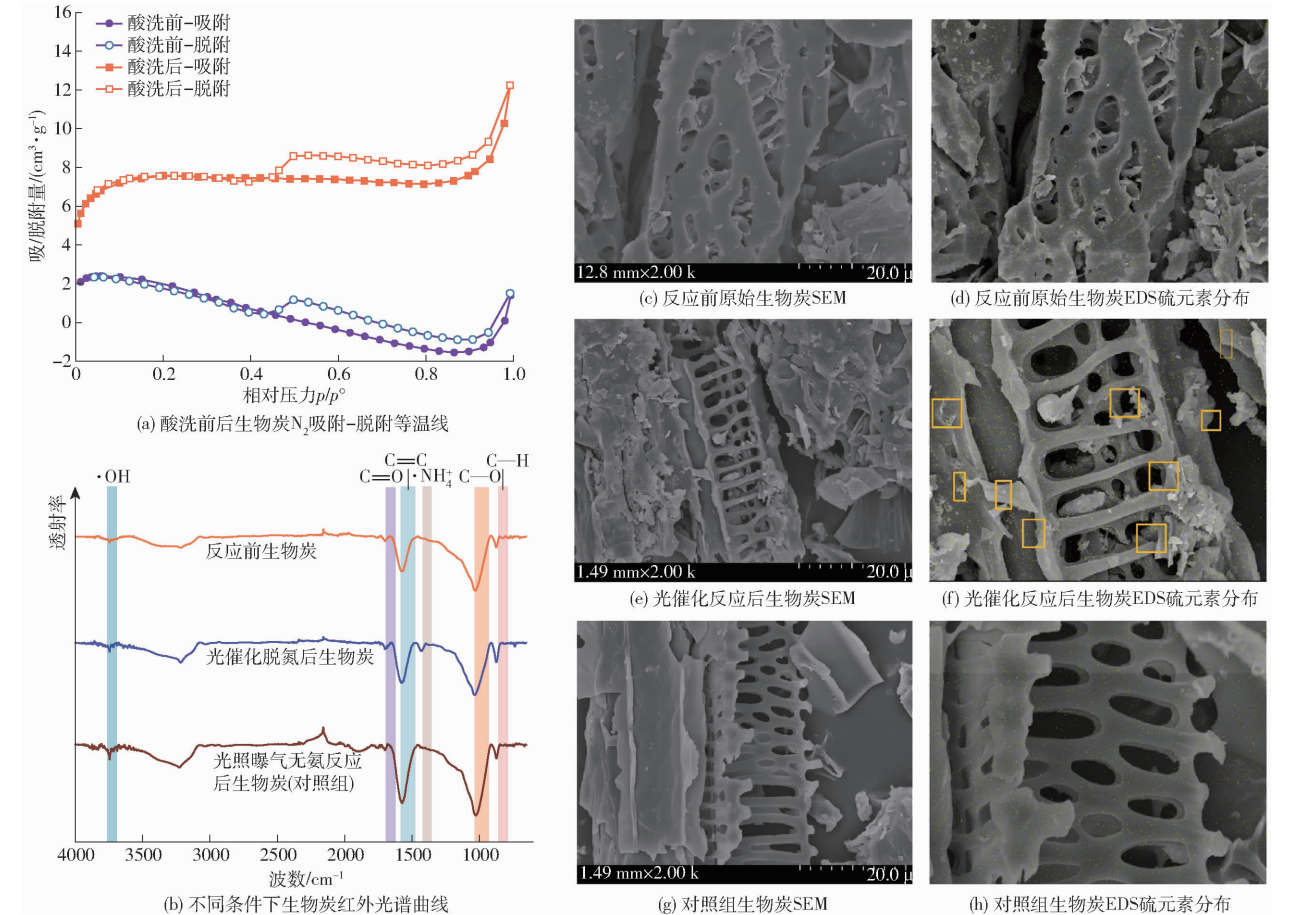


图 6 生物炭结构与表面化学特征分析

Fig. 6 Structural and surface chemical characteristics of biochar

酸洗前的 5.48 倍;BJH 脱附累积孔体积由 $0.002\,473\text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $0.009\,194\text{ cm}^3/\text{g}$,为酸洗前的 3.72 倍。同时,BET 平均孔径和 BJH 脱附平均孔径分别由 $2.201\,9$ 、 $4.143\,1\text{ nm}$ 增加至 $3.269\,7$ 、 $7.379\,4\text{ nm}$,说明酸洗预处理提高了生物炭孔隙暴露程度和孔道可进入性。较高的比表面积和孔体积可为 NH_4^+ 吸附提供更多可接触表面及孔隙空间。

为探究生物炭在光催化体系中的结构稳定性,对反应前生物炭、光催化反应后生物炭和对照组生物炭进行场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察和 X 射线能谱分析 (EDS),如图 6c~6h 所示。反应前生物炭 (图 6c) 表面光滑,具有发达且均匀分布的椭圆状孔隙,主要由平均孔径为 $(10.91 \pm 4.82)\,\mu\text{m}$ 的微米级大孔组成。光催化反应后 (图 6e),生物炭表面有大量颗粒附着,部分孔隙甚至被颗粒堵塞,但孔径分布仍维持在 $(10.07 \pm 3.61)\,\mu\text{m}$,与反应前生物炭孔径无显著性差异 ($p > 0.05$),表明反应过程中有物质被生物炭吸附,并粘附在生物炭表面,但生物炭的基本孔隙结构并未发生改变。而对照组生物炭 (图 6g) 反应后依旧保持初始形貌特征,孔径参数 ($(11.76 \pm 3.77)\,\mu\text{m}$) 与反应前生物炭无显著性差异 ($p > 0.05$),再次说明试验中的光照、曝气以及浸泡等环境因素不会诱发生物炭结构变异。对比图 6e 和图 6g 不难发现,图 6e 中生物炭表面颗粒物源自光催化反应溶质或其反应产物。考虑到光催化反应在硫酸铵溶液中进行,对 3 组生物炭中硫元素微区分布作进一步分析。因生物炭本身含硫,图 6d、图 6f 和图 6h 显示硫元素均布于生物炭基体上,其中反应前生物炭 (图 6d) 和对照组生物炭 (图 6h) 硫元素含量较少且分布位置基本相同,但光催化反应后生物炭 (图 6f) 硫元素含量显著增加,且在炭表颗粒存在区域有明显偏聚,意味着光催化反应伴随有生物炭对硫酸铵的吸附。可见,在光催化过程中生物炭具有良好的结构稳定性,且表现出一定的吸附性能。

进一步对反应前、光催化脱氨后和光照曝气无氨反应后 (对照组) 生物炭进行红外光谱分析,如图 6b 所示。这 3 组生物炭在 $600 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内均出现了明显的羟基特征峰 ($-\text{OH}$, $3\,653 \sim 3\,701\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰 ($1\,740\text{ cm}^{-1}$)、芳环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动峰 ($1\,612\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰 ($1\,084\text{ cm}^{-1}$) 以及芳烃 $\text{C}-\text{H}$ (832 cm^{-1}) 弯曲振动峰,且各峰位置和强度均无显著性差异,说明脱氨过程中生物炭碳骨架未发生官能团的化学消耗或结构重组。与其他两组不同的是,光催化脱氨后生物炭在 $1\,450 \sim 1\,430\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了明显的 NH_4^+ 特

征峰^[23],表明在光催化过程中生物炭吸附了部分铵盐。结合前文分析,可推断生物炭对氨氮存在直接吸附行为且以物理吸附为主。

2.3.2 氨氮光催化氧化-吸附协同脱氮

在生物炭光催化氧化-吸附协同脱氮体系中氨氮的转化主要包括经光催化氧化转化为硝态氮或亚硝态氮、被生物炭吸附捕获的吸附氮 (氨氮) 以及滞留于原溶液中的氨氮 3 条路径。因此,可根据反应结束后溶液中氨氮、亚硝态氮、硝态氮以及生物炭吸附氮 (氨氮) 含量分析体系氮素物料平衡关系。设计 LABO、ABO、LBO 和 LAO 组对比试验,在氨氮初始质量浓度 5 mg/L 条件下对各组反应后溶液中氨氮、亚硝态氮和硝态氮质量浓度进行测定,并按式 (7)~(10) 计算各类氮素浓度及在原氨氮中的占比,结果如图 7a 所示。

在光照曝气 (LAO) 条件下,氨氮去除率约 6.6%,其中 6.4% 的氨氮转化为硝态氮,0.2% 的氨氮转化为亚硝态氮,意味着氨氮在含氧丰富的水体中会发生轻微光氧化或化学氧化,且氧化产物以硝态氮为主,几乎不产生亚硝态氮。而在光照环境下

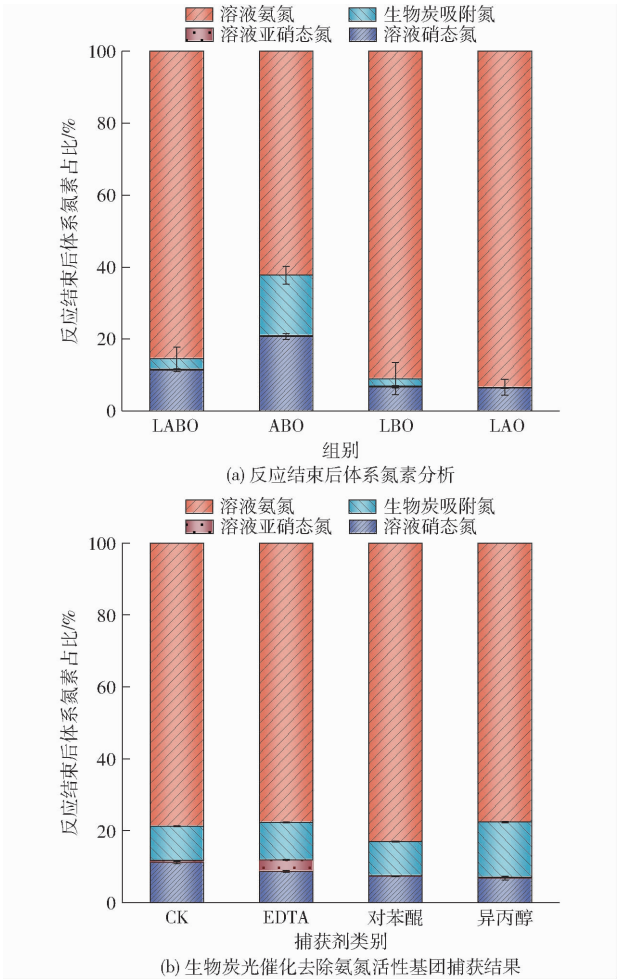


图 7 生物炭光催化脱氨路径与活性基团作用分析
Fig.7 Analysis of ammonia removal pathways and active group effects in biochar photocatalytic ammonia removal

添加生物炭 (LBO) 能够去除 8.9% 的氨氮, 其中 2.1% 的氨氮被生物炭吸附, 另有 6.7% 和 0.1% 的氨氮分别转化为硝态氮和亚硝态氮, 说明水中氨氮不仅会被生物炭吸附, 亦会发生氧化。LAO 和 LBO 组中硝态氮和亚硝态氮转化率极为相近, 表明仅通过曝气引入更多氧气并不能促进氨氮氧化。在无光、曝气条件下添加生物炭 (ABO) 时, 氨氮整体去除率高达 31.8%, 其中生物炭吸附的氨氮约 8.8%, 转化为硝态氮和亚硝态氮的氨氮分别为 22.7% 和 0.3%, 说明黑暗条件下氨氮被生物炭吸附的同时亦发生了氧化。ABO 组氨氮硝化率是 LAO 组、LBO 组的 3.5 倍、3.4 倍, 而 3 组氨氮向亚硝态氮的转化率始终处于极低水平, 表明生物炭与曝气共同作用能够显著促进氨氮硝化, 且该过程以氨氮直接转化为硝态氮为主, 并不经过亚硝态氮这一中间态。可见, 提升氨氮硝化率需同时满足两个条件: 通过曝气引入充足的溶解氧为氨氮氧化提供物质条件; 通过添加生物炭等吸附剂为氨氮与氧反应提供足够数量的接触位点^[24]。不仅如此, ABO 组生物炭对氨氮的吸附率是 LBO 组的 4.2 倍, 意味着曝气带来的搅拌作用能够增大生物炭与铵根离子的接触概率^[25], 进而促进生物炭对氨氮的吸附, 亦或是光照会改变生物炭表面电荷分布, 产生库仑力阻碍生物炭与铵根离子的接触^[26]。在光照、曝气条件下添加生物炭 (LABO) 时, 氨氮去除率约 14.6%, 不及暗反应 (ABO) 下的一半, 其中 2.9% 被生物炭吸附, 仅为暗反应下的 33.0%; 11.4% 转化为硝态氮, 较之暗反应降低了 50%; 0.3% 转化为亚硝态氮, 与暗反应相当。显然, 光照会同时抑制生物炭对氨氮的吸附以及曝气、生物炭共同作用下氨氮的硝化。这可能是生物炭受光激发产生光生电子-空穴对后, 光生电子参与超氧自由基、羟基自由基等自由基形成而离开生物炭表面, 而光生空穴滞留使生物炭表面电性为正, 静电斥力阻碍了生物炭与铵根离子的接触, 使氨氮吸附率降低的同时也减小了氨氮被光生空穴氧化的概率, 因而氨氮硝化率亦随之降低。LABO 组氨氮去除率较 LAO 组增加约 8%, 其中硝态氮含量增加 5%, 亚硝态氮含量增加 0.1%, 氨氮吸附率增加 2.9%, 说明光反应中生物炭的加入不仅有助于氨氮的吸附脱除, 还能够促进溶解氧对氨氮的氧化。这既可能是生物炭为氨氮与氧提供了接触位点所致, 亦可能归因于生物炭对氨氮硝化的光催化作用。而 LABO 组氨氮去除率较 LBO 组增加约 5.7%, 其中硝态氮含量、亚硝态氮含量和氨氮吸附率分别增加了 4.7%、0.2% 和 0.8%。可见, 在光反应中曝气能够同时促进氨氮氧化与吸附脱除。显然, 曝气引入

更多溶解氧, 提升了氨氮的氧化率; 同时, 曝气加剧溶液扰动, 增加铵根离子与生物炭的碰撞概率, 促进了生物炭对氨氮的吸附^[27]。总而言之, 生物炭光反应脱氨过程同时存在吸附与催化氧化两种作用。吸附有助于铵根离子与超氧自由基等光催化中间产物及氧分子的接触, 进而促进氨氮氧化, 但光催化过程会改变生物炭表面电荷分布, 进而阻碍铵根离子与生物炭的吸附接触。

研究表明^[27], 光催化剂受光激发会产生光生电子-空穴对, 光生电子 (e^-) 能与水中的氧气生成具有强氧化性的超氧自由基 ($\cdot O_2^-$), 而光生空穴 (h^+) 本身具有极强的氧化能力, 并且还能够与水中电离的氢氧根反应生成强氧化性的羟基自由基 ($\cdot OH$), 三者均能将氨氮氧化为亚硝态氮和硝态氮。为进一步探究生物炭光催化脱氨过程, 分别以 EDTA、对苯醌和异丙醇作为光生空穴 (h^+)、超氧自由基 ($\cdot O_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot OH$) 的捕获剂, 进行捕获试验, 并按式 (7) ~ (10) 计算溶液亚硝态氮、硝态氮、吸附氮占比和剩余氨氮占比, 结果如图 7b 所示。未加入捕获剂时 (CK), 氨氮整体去除率为 21.3%, 其中 9.5% 被生物炭吸附, 0.6% 和 11.2% 分别被氧化为亚硝态氮和硝态氮。加入 EDTA 后, 生物炭吸附氮占比和亚硝态氮占比分别增加 0.9 个百分点和 2.6 个百分点, 而硝态氮占比减少 2.5 个百分点, 说明 h^+ 的捕获会促进生物炭对氨氮的吸附和向亚硝态氮的转化, 但会抑制氨氮转化为硝态氮。这一方面是因为 h^+ 被捕获后生物炭表面电性呈负, 能够促进生物炭与铵根离子接触吸附; 另一方面, 氧化性 h^+ 数量的减少削弱了体系对氨氮的氧化能力, 因而氨氮仅转化为中间态的亚硝态氮而非最终的硝态氮。加入对苯醌后, 生物炭吸附氮占比与 CK 组一致, 而亚硝态氮和硝态氮占比分别降低 0.4 个百分点和 3.9 个百分点, 说明捕获 $\cdot O_2^-$ 后对氨氮的吸附脱除影响不显著, 但会同时抑制氨氮向亚硝态氮和硝态氮的转化, 可见 $\cdot O_2^-$ 对氨氮的氧化起到重要作用, 且该过程发生于生物炭表面。若 $\cdot O_2^-$ 远离生物炭表面, $\cdot O_2^-$ 的捕获将促进 e^- 向 $\cdot O_2^-$ 的转化, 使得生物炭表面因过多 e^- 消耗电性为正, 进而阻碍其对氨氮的吸附。事实上, $\cdot O_2^-$ 的捕获并未改变生物炭对氨氮的吸附量, 表明生物炭表面电性未发生变化, 意味着 $\cdot O_2^-$ 生成后很可能附着于生物炭表面并将与之接触的氨氮氧化。加入异丙醇后, 亚硝态氮占比和硝态氮占比与 CK 组相比分别降低 0.3 个百分点和 4.4 个百分点, 而生物炭吸附氮占比增加了 5.8 个百分点, 说明 $\cdot OH$ 捕获有利于氨氮的吸附脱除, 但同样会抑制氨氮的亚硝态化和硝化。一方面是因为

·OH 的捕获会促进 h^+ 向 ·OH 转化, 导致生物炭表面正电性减弱, 有利于铵根离子向生物炭的迁移, 促进生物炭对氨氮的吸附。另一方面也表明光催化反应中确有 ·OH 生成, 且起到氧化剂作用。综上, 在生物炭光催化脱氨过程中同时存在吸附与光催化氧化效应, 其中氨氮的光催化氧化依托 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 、·OH 这3种强氧化剂共同作用实现。

图 7b 中 CK 组数据表明, 脱除氨氮大部分 (52.6%) 经由光催化氧化为硝态氮, 仅极少量 (2.8%) 被氧化为亚硝态氮, 剩余 44.6% 均被生物炭吸附捕获。基于上述分析, 生物炭光催化脱氨过程同时存在光催化氧化与吸附两种作用, 如图 8 所

示。生物炭受光照激发后, 产生光生电子-空穴对, 光生电子(e^-)与曝气引入的氧气分子(O_2)反应, 在生物炭表面形成超氧自由基($\cdot O_2^-$), 将吸附于生物炭表面的 NH_4^+ 直接氧化为硝态氮; 光生空穴(h^+)不仅能够直接从 NH_4^+ 周围获取电子, 还可以与水电离的氢氧根(OH^-)反应生成羟基自由基(·OH), 并进一步将氨氮氧化为硝态氮, 但 h^+ 和 ·OH 对 NH_4^+ 吸附的影响截然不同。由于 h^+ 和 NH_4^+ 均呈正电性, 在库仑力的阻碍下, h^+ 的存在降低了生物炭与 NH_4^+ 的接触概率; 而 ·OH 的生成需要消耗 h^+ , 导致生物炭表面正电性减弱, 反而有助于生物炭对 NH_4^+ 的吸附。

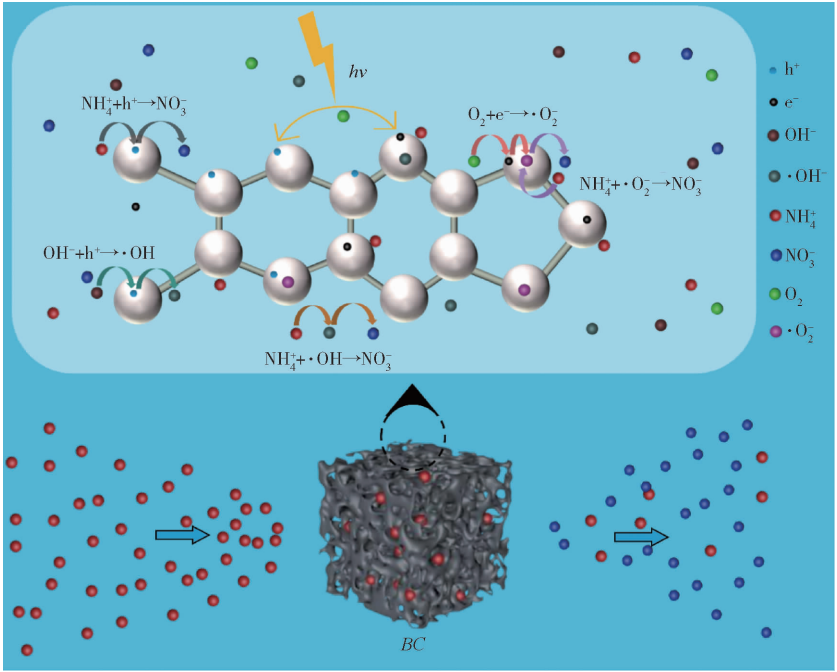


图 8 生物炭光催化脱氨机制图

Fig.8 Proposed mechanism for biochar photocatalytic ammonia removal

3 结论

(1)生物炭光催化脱氨效果与氨氮初始浓度、环境温度、反应时间相关。氨氮初始浓度越低、环境温度越高,越有利于氨氮的去除。随反应时间延长,氨氮去除率在 140 min 时达到峰值,之后趋于稳定。当氨氮初始质量浓度 9 mg/L、生物炭添加量 5 g/L、温度 45℃、pH 值 6、反应时间 140 min 时,氨氮去除效果最佳,去除率高达 63.2%。

(2)曝气和添加生物炭均有助于氨氮的脱除,但光照仅在中低浓度氨氮的去除中起到积极作用。

光照、曝气、添加生物炭均能在不同程度上促进氨氮氧化,且氧化产物以硝态氮为主,仅有极少量亚硝态氮生成。但这一结论仅适用于养殖尾水经由微滤分离后的清液脱氨,对于未经过滤的原始尾水的脱氨效果尚需进一步研究。

(3)生物炭光催化脱氨耦合了光催化氧化和吸附两种作用机制,且光催化氧化依托 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 、·OH 这3种光催化中间产物对氨氮的氧化来实现。生物炭对 NH_4^+ 的吸附能够促进 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 对氨氮的氧化,而 ·OH 的形成亦能间接促进生物炭对氨氮的吸附,但 h^+ 的存在却会在一定程度上阻碍生物炭与 NH_4^+ 的接触。

参 考 文 献

[1] 王丹. 中国渔业统计年鉴 2024[M]. 北京: 中国农业出版社, 2024.
[2] 曹金凤, 李秋芬, 黄经献, 等. 温度和光照强度对强壮硬毛藻氮磷营养盐吸收效果的影响[J]. 渔业科学进展, 2024, 45(2): 105 - 113.

- Cao Jinfeng, Li Qiufen, Huang Jingxian, et al. The effects of temperature and light intensity on nutrient absorption of *Chaetomorpha valida*[J]. Progress in fishery sciences, 2024, 45(2): 105 – 113. (in Chinese)
- [3] 王魏, 郭戈. 基于随机配置网络的海水养殖氨氮浓度软测量模型[J]. 农业机械学报, 2020, 51(1): 214 – 220.
Wang Wei, Guo Ge. Soft measurement model of ammonia nitrogen concentration in marine aquaculture based on stochastic configuration networks[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(1): 214 – 220. (in Chinese)
- [4] Cañavate J P. Advancing assessment of marine phytoplankton community structure and nutritional value from fatty acid profiles of cultured microalgae[J]. Rev Aquacult, 2019, 11: 527 – 549.
- [5] Deeppracha S, Ayral A, Ogawa M. Acceleration of the photocatalytic degradation of organics by in-situ removal of the products of degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119705.
- [6] Yin Q, Zhang J, Luo J N, et al. A new family of rechargeable batteries based on halide ions shuttling[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124376.
- [7] 刘伟, 张敏, 朱照琪, 等. 黑色二氧化钛纳米材料的构筑及其应用现状[J]. 化工进展, 2025, 44(1): 341 – 353.
Liu Wei, Zhang Min, Zhu Zhaoqi, et al. Preparation and current applications of black titanium dioxide nanomaterials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(1): 341 – 353. (in Chinese)
- [8] Pastre M M G, Cunha D L, Marques M. Design of biomass-based composite photocatalysts for wastewater treatment: a review over the past decade and future prospects[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30(4): 9103 – 9126.
- [9] 许春树, 姚庆达, 梁永贤, 等. 金属-有机框架材料的调控策略及其对典型重金属离子的吸附性能[J]. 化工进展, 2023, 42(12): 6518 – 6534.
Xu Chunshu, Yao Qingda, Liang Yongxian, et al. Modulation strategies of metal-organic framework materials and its adsorption performance on typical heavy metal ions[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(12): 6518 – 6534. (in Chinese)
- [10] Deng A X, Yin Y J Q, Liu Y Z, et al. Unlocking the potential of MOF-derived carbon-based nanomaterials for water purification through advanced oxidation processes: a comprehensive review on the impact of process parameter modulation[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 318: 123998.
- [11] Lin B, Xia M Y, Xu B R, et al. Bio-inspired nanostructured g-C₃N₄-based photocatalysts: a comprehensive review[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(8): 2141 – 2172.
- [12] Yap F M, Ling G Z S, Su B J, et al. Recent advances in structural modification on graphitic carbon nitride (gC₃N₄)-based photocatalysts for high-efficiency photocatalytic H₂O₂ production[J]. Nano Research Energy, 2024, 3(1): 1 – 51.
- [13] Sarkar M, Chakraborty P, Sengupta M, et al. Light-mediated sustainable conversion of carbon dioxide to valuable methanol by highly efficient covalent organic framework g-C₃N₄ composites as a reusable photocatalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(13): 5573 – 5590.
- [14] 宋亚丽, 李紫燕, 杨彩荣, 等. 非金属元素掺杂石墨相氮化碳光催化材料的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(10): 5299 – 5309.
Song Yali, Li Ziyang, Yang Cairong, et al. Research progress of non-metallic element doped graphitic carbon nitride photocatalytic materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(10): 5299 – 5309. (in Chinese)
- [15] 蒋莉萍, 张雪乔, 钟晓娟, 等. 钒渣酸浸提铁工艺优化及复合光催化剂的制备[J]. 化工进展, 2025, 44(1): 538 – 548.
Jiang Liping, Zhang Xueqiao, Zhong Xiaojuan, et al. Optimization of acid leaching process of iron from vanadium slag and preparation of composite photocatalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(1): 538 – 548. (in Chinese)
- [16] 毛华恺, 余洋, 张悦, 等. 生物炭光催化氧化-吸附协同降解亚硝酸盐[J]. 化工进展, 2024, 43(8): 4757 – 4765.
Mao Huakai, Yu Yang, Zhang Yue, et al. Synergistic biochar photocatalytic oxidation-adsorption for nitrite degradation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(8): 4757 – 4765. (in Chinese)
- [17] 刘慧, 焦岩, 窦婉毓, 等. 减氮配施生物炭对土壤肥力和水稻产量的补偿效应与机制[J]. 农业机械学报, 2024, 55(9): 391 – 401, 469.
Liu Hui, Jiao Yan, Dou Wanyu, et al. Compensation effect and mechanisms of nitrogen reduction combined with biochar application on soil fertility and rice yield[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(9): 391 – 401, 469. (in Chinese)
- [18] 宋威, 孟海波, 陈明松, 等. 兼吸式移动床生物质热解炭化装置设计与试验[J]. 农业机械学报, 2024, 55(6): 325 – 331, 364.
Song Wei, Meng Haibo, Chen Mingsong, et al. Design and experiment of both updraft and downdraft biomass pyrolysis charring device in moving bed[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(6): 325 – 331, 364. (in Chinese)

Carbon Materials for Catalysis, 2021; 255 – 298.

[31] Zhu L, Li Y, Zhao J, et al. Enhanced proton conductivity of Nafion membrane induced by incorporation of MOF-anchored 3D microspheres: a superior and promising membrane for fuel cell applications[J]. Chemical Communications, 2022, 58(17): 2906 – 2909.

[32] Rambabu G, Bhat S D. Simultaneous tuning of methanol crossover and ionic conductivity of sPEEK membrane electrolyte by incorporation of PSSA functionalized MWCNTs: a comparative study in DMFCs[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 517 – 525.

[33] Zhang W, Zheng H, Zhang C, et al. Strengthen the performance of sulfonated poly(ether ether ketone) as proton exchange membranes with phosphonic acid functionalized carbon nanotubes[J]. Ionics, 2017, 23(8): 2103 – 2112.

[34] Jiang Z, Zhao X, Fu Y, et al. Composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and SDBS-adsorbed graphene oxide for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(47): 24862 – 24869.

[35] Yin Y, Wang H, Cao L, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid membranes containing graphene oxide with acid-base pairs for direct methanol fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2016, 203: 178 – 188.

[36] Jiang Z J, Jiang Z, Tian X, et al. Sulfonated holey graphene oxide (SHGO) filled sulfonated poly(ether ether ketone) membrane: the role of holes in the SHGO in improving its performance as proton exchange membrane for direct methanol fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(23): 20046 – 20056.

[37] Rambabu G, Bhat S D. Sulfonated fullerene in SPEEK matrix and its impact on the membrane electrolyte properties in direct methanol fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 657 – 669.

[38] Liu X, Yang Z, Zhang Y, et al. Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 10275 – 10284.

(上接第 95 页)

[19] 杨慧华,刘红叶,张晗,等. 果菜秸秆生物炭吸附设施土壤硝态氮性能与机制研究[J]. 农业机械学报,2024,55(5): 386 – 394.

Yang Huihua, Liu Hongye, Zhang Han, et al. Adsorption of nitrate nitrogen by solanaceous vegetables straw-derived biochar [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(5): 386 – 394. (in Chinese)

[20] Wang Z W, Wang H, Zeng Z T, et al. Metal-organic frameworks derived $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CO}_3$ /porous carbon nitride: a nanosized Z-scheme systems with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 267: 118700.

[21] Zuo S Y, Ding Y C, Cheng H S, et al. Confinement effect of FeMOFs glass enhances the proton coupled electron transfer reaction for the organic pollutants polymerization toward sustainable water purification[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 152170.

[22] Ye G J, Zhou Z W, Zha Z Y, et al. High-efficient M – NC single-atom catalysts for catalytic ozonation in water purification: performance and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 477: 135289.

[23] 刘红梅,刘冬,罗璟瀚. 天然富有机质含铵伊利石高温高压稳定性研究[J]. 地球化学, 2024, 53(1): 122 – 131.

Liu Hongmei, Liu Dong, Luo Jinghan. Stability of natural organic-rich NH_4^+ -illite under high temperature and high pressure [J]. GEOCHIMICA, 2024, 53(1): 122 – 131. (in Chinese)

[24] Dong Y L Xu D Y, Zhang J, et al. Enhanced antibiotic wastewater degradation by intimately coupled B – $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ photocatalysis and biodegradation reactor: elucidating degradation principle systematically[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 445: 130364.

[25] Bi C L, Zhang C H, Ma F Q, et al. Growth of a mesoporous Zr – MOF on functionalized graphene oxide as an efficient adsorbent for recovering uranium (VI) from wastewater[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 323: 111223.

[26] 贺清尧,廖婷,陈号迁,等. 畜禽粪污处理中氨气膜接触器回收的传质及选择性研究[J]. 农业机械学报, 2024, 55(2): 338 – 345.

He Qingyao, Liao Ting, Chen Haoqian, et al. Mass transfer and selectivity of ammonia recovery using membrane contactor during manure treatment[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(2): 338 – 345. (in Chinese)

[27] 李骅,朱振明,王居飞,等. 滚筒式堆肥反应器通风搅拌系统设计与试验[J]. 农业机械学报, 2024,55(5):395 – 404.

Li Hua, Zhu Zhenming, Wang Jufei, et al. Design and test of aeration and mixing system for rotary composting reactor[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(5): 395 – 404. (in Chinese)

[28] Lu B, Wang L, Zhu X Y, et al. Coral like $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Br-Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ type-II heterojunction with efficient photocatalytic performance and mechanism for degradation of tetracycline[J]. Solid State Sciences, 2025, 160: 107765.