

宋婷婷, 赖欣, 王知文, 等. 不同原料生物炭对铵态氮的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3): 576–584.

SONG Ting-ting, LAI Xin, WANG Zhi-wen, et al. Adsorption of ammonium nitrogen by biochars produced from different biomasses[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 576–584.

不同原料生物炭对铵态氮的吸附性能研究

宋婷婷^{1,2}, 赖欣², 王知文³, 方明², 杨殿林¹, 居学海⁴, 李洁^{2*}, 张贵龙^{1,2*}

(1. 沈阳农业大学植物保护学院, 沈阳 110866; 2. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 4. 农业部农业生态与资源保护总站, 北京 100125)

摘要:为探讨不同原料生物炭对铵态氮吸附量及吸附机制,以花生壳、玉米秆、杨木屑和竹屑为原料,在 500 °C 下充 N₂ 保护热解制备生物炭,通过电镜扫描图(SEM)与傅立叶红外光谱图(FTIR)表征 NH₄⁺-N 在生物炭表面的吸附特征,结合批量平衡吸附试验,对比研究不同原料生物炭对 NH₄⁺-N 的吸附性能。结果表明:吸附后生物炭表面附着颗粒或粉末物质,孔隙被填充,表面变得较为平坦。四种生物炭表面分布的-OH、-C=O、-C-O,以及花生壳生物炭与玉米秆生物炭表面的-CH₃、-CH₂、-O-参与了吸附;Langmuir 方程可以较好地拟合四种生物炭对 NH₄⁺-N 的等温吸附;吸附均在 50 min 内达到平衡,伪二级动力学方程均可以较好地描述生物炭对 NH₄⁺-N 的动力学吸附过程;在溶液 pH=7.00 条件下,初始浓度为 800 mg·L⁻¹ 的体系中,四种生物炭对 NH₄⁺-N 的最大吸附量为 9.5~15 mg·g⁻¹,吸附能力大小为花生壳生物炭>玉米秆生物炭>竹屑生物炭>杨木屑生物炭。研究表明,生物炭表面含氧官能团对吸附 NH₄⁺-N 起到决定性作用,吸附为单分子层吸附,且由快速反应所控制,四种生物炭中吸附性最好的是花生壳生物炭。

关键词:生物炭;铵态氮;吸附等温线;动力学吸附;含氧官能团

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2018)03-0576-09 doi:10.11654/jaes.2017-1122

Adsorption of ammonium nitrogen by biochars produced from different biomasses

SONG Ting-ting^{1,2}, LAI Xin², WANG Zhi-wen³, FANG Ming², YANG Dian-lin¹, JU Xue-hai⁴, LI Jie^{2*}, ZHANG Gui-long^{1,2*}

(1. College of Plant Protection, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 4. Rural Energy & Environment Agency, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: In order to study the effects of different biomasses on the adsorption capacity of ammonium and the adsorption mechanism, peanut shell, maize straw, aspen chips, and bamboo chips were used in the preparation of biochars through N₂ protection pyrolysis at 500 °C. The biochar adsorption mechanism of NH₄⁺-N was explored via batch equilibrium adsorption test, SEM, and FTIR. The results showed that the surfaces of the four biochars were filled with particles or powders and the pores were filled, which demonstrated that the surface of biochars could be flattened after adsorption of ammonium. Functional groups, such as -OH, -C=O, and -C-O, were distributed on the surface of the different biochars, and the -CH₃, -CH₂, and -O- groups that distributed on the biochar prepared from peanut shell and maize straw were all involved in their adsorption process. The Langmuir equation could be better fitted to the NH₄⁺-N isothermal adsorption of the four kinds of biochars; the pseudo-second-order kinetics equation could more effectively describe the NH₄⁺-N kinetic adsorption, and equilibrium could be achieved in 50 min. Under the condition of pH=7.00, the adsorption capacity of different biochars reached equilibrium with the initial

收稿日期: 2017-08-17 录用日期: 2017-10-30

作者简介: 宋婷婷(1993—),女,内蒙古海拉尔人,硕士研究生,从事生物炭吸附机制及安全性评价研究。E-mail: songtingting0505@163.com

* 通信作者: 张贵龙 E-mail: zgl-2008@126.com; 李洁 E-mail: lijie@caas.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571292); 国家科技支撑计划课题(2014BAD14B05); 中央级科研院所基本科研业务费专项; 国家重点研发计划项目(2016YFD0201201)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41571292); The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China(2014BAD14B05); Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund Project; The National Key Research and Development Program of China(2016YFD0201201)

concentration of $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the maximum adsorption capacity of the biochars varied from 9.5 to $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption capacity of the biochars followed peanut shell > maize straw > aspen chips > bamboo chips. Our main findings are as follows: oxygen-containing functional groups might play a decisive role in enhancing the adsorption capacity; adsorption was of the single molecular layer type; adsorption was controlled by rapid reactions; and peanut shell showed the highest adsorption.

Keywords: biochar; ammonium nitrogen; adsorption isotherm; kinetic adsorption; oxygen-containing functional group

生物炭(Biochar)是由作物秸秆、木屑等生物质材料,经高温热解而产生的一类富碳的固态物质,是黑炭范畴的一种,一般呈碱性^[1],具有比表面积大、孔隙度高^[2-3]和离子交换量大^[4]等特性,对水体、土壤无机离子^[5]及有机污染物等具有一定的吸附能力。研究表明,玉米穗轴制备的生物炭能够有效吸附溶液铵态氮(NH_4^+-N),最大吸附量达 $22.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Kizito 等^[7]研究发现,稻壳生物炭和木屑生物炭对猪场粪便发酵液中 NH_4^+-N 具有较大的吸附作用,最大吸附量分别为 39.80 、 $44.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。关于生物炭对 NH_4^+-N 的吸附机制,有研究认为,生物炭表面含氧官能团和 pH 值是影响其 NH_4^+-N 吸附量的主要因素,新制备的生物炭对 NH_4^+-N 具有较低的吸附能力,经过一段时间氧化或通过氧化剂处理能够显著增加吸附能力^[8]。低 pH 值($3.6 \sim 7$)的生物炭对 NH_4^+-N 的吸附能力较低,当 pH 值增加到 7 时,吸附量增加 2~3 倍^[9],李卓瑞等^[10]研究证实竹炭通过阳离子交换作用吸附铵离子。王章鸿等^[11]对橡木生物炭的研究表明,比表面积、表面碱性官能团和表面氧化物与氨态氮吸附有关。生物炭的制备原料分布广泛,其性能因制备原料不同而异。Kizito 等^[12]通过固定床柱试验表明硬木屑生物炭对污水 NH_4^+-N 的吸附能力较玉米穗轴生物炭和混合木屑生物炭大,且吸附量随 NH_4^+-N 浓度升高而增加。常温下(25°C)秸秆生物炭对铵离子的吸附能力约为竹炭的 4 倍,主要是秸秆炭表面孔隙的平均孔径大于竹炭,对四面体结构的铵根离子吸附的空间位阻较小,导致其对铵离子的吸附容量较大^[13]。生物炭的制备原料决定其孔隙度、表面官能团分布、灰分元素及 pH

值等性质,而对 NH_4^+-N 的吸附多与其自身性质有关,因此,不同原料生物炭对 NH_4^+-N 的吸附能力不尽相同,对比研究不同原料生物炭对 NH_4^+-N 吸附作用,筛选高性能 NH_4^+-N 吸附材料,对于削减水体 NH_4^+-N 负荷和阻控土壤 NH_4^+-N 流失具有积极意义。

本研究以花生壳、玉米秆、杨木屑及竹屑为原料分别制取生物炭,利用电镜扫描(SEM)和傅立叶红外光谱(FTIR)分析技术,结合生物炭对铵态氮(NH_4^+-N)的固液相批量吸附试验,观察四种原料生物炭对 NH_4^+-N 的吸附特征,解析生物炭对 NH_4^+-N 吸附过程及行为,对比研究不同原料生物炭对 NH_4^+-N 的吸附能力,为筛选制备高效 NH_4^+-N 吸附炭基材料提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 生物炭的制备

本试验以玉米秆、花生壳、杨木屑、竹屑四种生物质为原料。收集玉米秆、花生壳、杨木屑及竹屑风干、粉碎、研磨过 20 目筛,在 500°C 下制取生物炭。具体的操作过程:启动温度为 60°C ,以 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 幅度升温至 500°C ,保持 120 min,然后保持通 N_2 状态冷却至室温,冷却后,将生物炭研磨过 100 目筛,干燥保存备用,不同材料制备生物炭的基本组分等分析如表1所示。

1.1.2 吸附溶液配制

常温状态下将硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 溶解于去离子水中,配制 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液,然后将母液稀释为所需的浓度。

表 1 生物炭组分分析和化学性质

Table 1 The proximate analysis and chemical properties of biochar

生物炭	pH	铵态氮/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔隙 度/nm	灰分/ %	挥发分/ %	固定碳/ %	相对原子比/atm·%							
									C	N	O	Mg	S	Cl	K	Ca
PBC	9.92	0.83	40.5	19.36	0.89	3.00	0.66	96.3	80.7	0.98	15.4	0.42	0.07	0.34	0.80	1.05
MBC	9.84	1.25	48.6	18.09	1.77	5.80	0.77	93.4	83.1	1.39	13.1	0.44	nd	0.66	0.70	0.38
ABC	8.76	0.25	32.7	17.36	2.03	0.70	0.74	98.5	86.4	0.68	12.1	nd	nd	0.03	0.18	0.47
BBC	9.32	0.58	35.4	11.45	4.77	1.00	0.57	98.4	86.8	nd	11.7	0.12	0.24	0.14	0.85	nd

注:nd 表示未检测到;CEC 表示阳离子交换量;PBC 表示花生壳生物炭;MBC 表示玉米秆生物炭;ABC 表示杨木屑生物炭;BBC 表示竹屑生物炭。

1.2 测定方法

pH 测定参考 GB/T 12496.7—1999; 阳离子交换量采用火焰分光光度计进行测定; 生物炭的比表面积、孔径采用比表面积分析仪测定; 灰分含量测定采用缓慢灰化法, 参照 GB/T 17664—1999; 挥发分的测定参照 GB/T 2001—1991; 固定碳的计算方法为固定碳(%)=100-灰分-挥发分; 采用 X 射线光电子能谱(XPS)测定生物炭相对原子含量(%)。

傅里叶变化红外光谱分析(FITR): 用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380, Nicolet Corp, 美国)测定生物炭的红外光谱, 采用 KBr 压片制样, 扫描波数范围为 400~4500 cm^{-1} 。

扫面电镜图(SEM): 采用 TM-1000 型扫描电镜(HIECH Corp, 中国台湾), 冷场发射式, 观察生物炭样品的大小、形状和表面特征。

溶液铵态氮(NH_4^+-N)浓度采用全自动连续流动分析仪(AA3, Bran+Luebbe Corp, 德国)测定。

1.3 试验设计

1.3.1 吸附最适 pH 值确定试验

称取 0.2 g 制备好的四种不同生物炭分别放入 100 mL 的塑料瓶中, 用 HCl/NaOH 调节 50 mL 的 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4^+-N 溶液 pH 分别为 2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00、11.00、12.00, 混合后的溶液在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡 24 h, 静置, 过滤, 流动分析仪测定溶液中 NH_4^+-N 浓度, 每个处理重复 4 次。根据公式(1)计算出单位质量生物炭对 NH_4^+-N 的吸附量:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式中: q_e 为单位质量生物炭对 NH_4^+-N 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 为溶液中 NH_4^+-N 的起始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时液相中 NH_4^+-N 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为吸附平衡溶液的体积, L; m 为生物炭的加入量, g。

1.3.2 生物炭等电位点的测定

向 100 mL 的塑料瓶中加入 50 mL NaCl(0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液, 用 HCl/NaOH 调节 pH 值在 2~12 之间, 用 N_2 吹脱 3~5 min 以去掉溶解在溶液中的 CO_2 , 此时的 pH 记作 pH_0 , 将 0.2 g 四种不同生物炭分别加入瓶中, 振荡 24 h, 测定上清液 pH 值, 记作 pH_i , 分别以 ($\text{pH}_0 - \text{pH}_i$) 为纵坐标, pH_0 为横坐标, 其中 $\text{pH}_0 - \text{pH}_i = 0$ 即为等电点, 记作 pH_{pzc} 。

1.3.3 动力学吸附测定

取 50 mL 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4^+-N 溶液, 分别加入玉米秸秆、花生壳、杨木屑、竹屑四种生物炭 0.2 g, 恒

温振荡, 吸附试验的条件为温度 (25 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$, pH 值 7.00。分别于 5、10、20、30、40、50、60、90、120、180 min 取出样品, 过滤后测定滤液中 NH_4^+-N 浓度, 每个处理重复 4 次。分别利用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程和离子扩散方程对实验数据进行拟合, 分析生物炭吸附 NH_4^+-N 的时间与吸附量之间的关系, 推断吸附反应机制:

$$\text{准一级动力学模型: } q_t = Q_m(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$\text{准二级动力学模型: } t/q_t = 1/K_2 Q_m + t/Q_m \quad (3)$$

$$\text{Elovich 动力学模型: } q_t = (1 - \beta_E) \ln(\alpha_E \beta_E) + (1/\beta_E) \ln t \quad (4)$$

$$\text{颗粒扩散模型: } q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中: q_t 为 t 时刻生物炭吸附 NH_4^+-N 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_m 为吸附状态达到平衡时生物炭吸附 NH_4^+-N 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_1 、 K_2 和 K_p 分别是准一级吸附、准二级吸附和颗粒内扩散速率常数; α_E 为初始吸附速率常数; β_E 为解吸附速率常数。

1.3.4 吸附等温线测定

称取四种生物炭各 0.2 g 于不同的 100 mL 塑料瓶中, 分别加入 20、40、60、80、100、200、400、600、800、1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 50 mL, 用 HCl/NaOH 调节溶液 pH=7.00 $\pm$ 0.3, 每个处理 4 次重复, 混合后的溶液在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡 24 h, 静置, 过滤, 流动分析仪测定溶液中 NH_4^+-N 的浓度。按公式(1)计算出单位质量生物炭对 NH_4^+-N 的吸附量, 根据计算出的结果, 分别用 Langmuir 模型^[14,16]和 Freundlich 模型^[15]对数据进行拟合。

$$\text{Langmuir 模型: } q_e = b C_e Q_m / (1 + b C_e) \quad (6)$$

$$\text{Freundlich 模型: } q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: q_e 为单位质量生物炭对 NH_4^+-N 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时液相中 NH_4^+-N 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; b 为吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$; K_f 、 n 为吸附过程的经验系数; Q_m 为达到平衡时生物炭吸附 NH_4^+-N 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.4 数据处理与分析

数据处理以及表格的绘制采用 Microsoft Excel 2010, 图表的制作采用 Origin 9.1 和 OMNIC。

2 结果与分析

2.1 吸附前后扫描电镜图

采用扫描电镜对四种生物炭吸附 NH_4^+-N 前、后的微观结构进行表征(图 1)。吸附 NH_4^+-N 前, 四种生物炭表面均存在明显的孔隙结构, 表面粗糙、凹凸不平, 其中, 杨木屑生物炭(图 1c)表面的孔隙大且密

集,花生壳生物炭(图 1a)次之,再次是玉米秸秆生物炭(图 1b),最后是竹屑生物炭(图 1d)且其表面几乎没有孔隙,这种明显的差异可能与原料本身性质有关。吸附后生物炭表面附着颗粒或粉末物质,孔隙被

填充,表面变得较为平坦,由图可更加直观地看出生物炭吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 后的状态。

2.2 吸附前后傅里叶红外光谱图

由图 2 可知,四种原料生物炭吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 前后

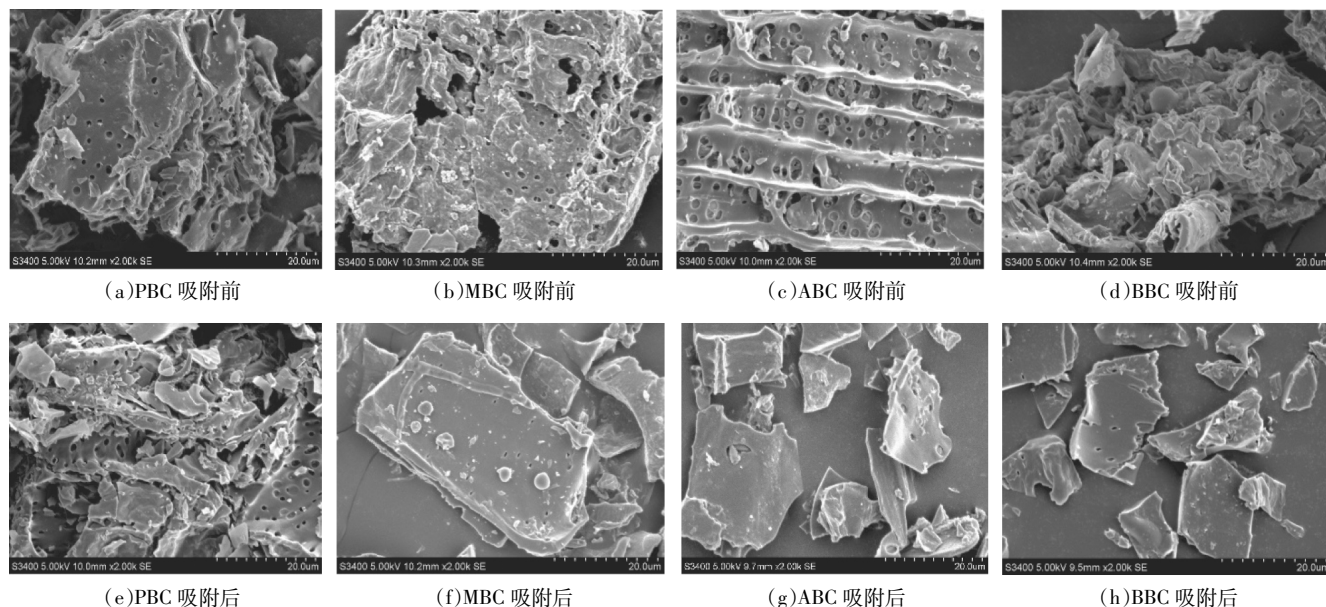


图 1 不同原料生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附前后扫描电镜图($\times 2000$ 倍)

Figure 1 SEM($\times 2000$ times) before and after $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption of different raw materials

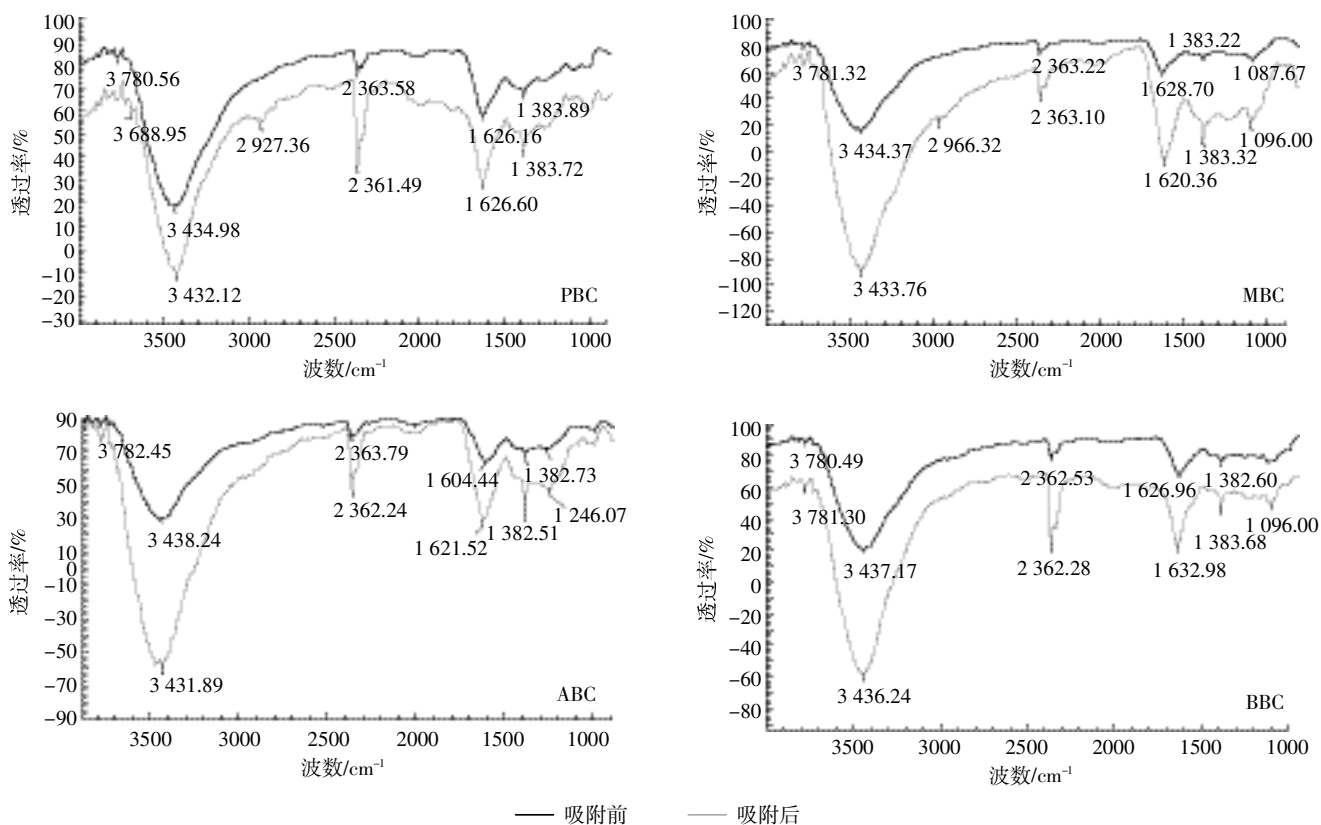


图 2 不同原料生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附前后的 FT-IR 谱图

Figure 2 FT-IR spectra of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ before and after adsorption of biochar on different raw materials

出峰的位置大致相同,表明它们所含有的官能团类似。3800~3156 cm^{-1} 范围吸收峰主要由分子间氢键缔合的-OH 伸缩振动引起的^[17],四种生物炭均在该范围内出现了吸收峰,且吸附后峰值减小,出峰位置发生了蓝移,峰形变窄,表明生物炭表面的羟基(-OH)均参与了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附。1628 cm^{-1} 左右的吸收峰为芳香环羰基(-C=O)的伸缩振动^[17],四种生物炭吸附后波峰明显变窄,说明生物炭表面-C=O 参与了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附。波数为 1383 cm^{-1} 左右出现的吸收峰为醇或酚中(-C-O)的伸缩振动,吸附后,四种生物炭吸收峰强度都变弱,波峰变窄,说明该基团也参与了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附。

PBC 和 MBC 在 2927、2966 cm^{-1} 处出现吸收峰,此处是由脂肪烃或者环烷烃中的甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂)伸缩振动产生^[17],而 ABC 和 BBC 在此处基本看不到峰,说明 PBC 和 MBC 中的甲基和亚甲基同时参与了吸附过程。1300~1000 cm^{-1} 为醇类羟基(-OH)的弯曲振动和醚类(-O-)的伸缩振动^[17],图中仅 BBC 吸附后波峰发生了偏移,说明 BBC 表面的醇羟基或者醚类等活性基团参与了吸附,而 PBC、MBC 和 ABC 表面的醇羟基或者醚类基没有参与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附过程。

2.3 pH 值对不同原料生物炭吸附效果的影响

随溶液 pH 值逐渐升高,PBC、MBC、ABC 和 BBC 四种原料生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量呈逐渐增加趋势(图3)。当溶液 pH<4 时,四种生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量随 pH 上升大幅度增加,当溶液在 pH4~8 时,四种生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量变化趋于平缓,不再显著增加。当 pH>8 时,生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量又呈现快速增加趋势。由四种生物炭零电荷点测定曲线可

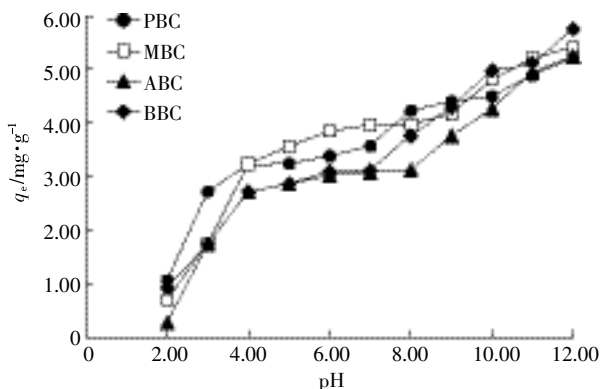


图3 不同原料生物炭在初始 pH 值梯度下对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附

Figure 3 Adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ of biochar from different raw materials at different pH gradients

知,四种生物炭的 pH_{pzc} 范围在 5.50~6.50,即该 pH 范围内生物炭表面正负电荷近乎相等,超过该范围,说明生物炭表面呈负电,有利于吸附溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等阳离子(图4)。

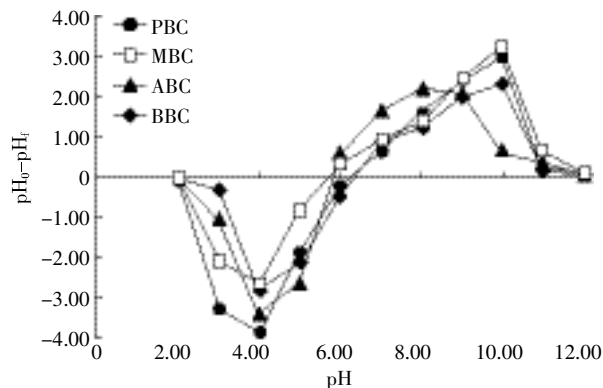


图4 不同原料生物炭的零电荷点测定曲线

Figure 4 Point of zero surface charge of biochar from different raw materials

2.4 不同原料生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的动力学吸附特征

由图5可知,四种原料生物炭在溶液初始浓度为 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的体系中,在 20 min 内吸附量快速增加,当超过 20 min 后,生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量随着时间增加缓慢,当时间延长至 50 min 左右,生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附达到了最大饱和吸附,再随着时间的增加,吸附量并没有显著变化。用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程、Elovich 方程和颗粒内扩散模型对吸附数据进行拟合(表2),伪二级动力学方程拟合系数 R^2 为 0.978(PBC)、0.979(MBC)、0.998(ABC)、0.977(BBC),显著高于其他三个方程,并且 Q_m 值与实际所测得值较为接近,因此伪二级动力学方程能够更好地描述生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的动力学吸附过程。生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附可分为快速反应和慢速反应,根据伪二级动力学参数 K_2 值进行判断,四种生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附主要是由快速反应所控制。

2.5 不同原料生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的等温吸附特征

图6为不同原料生物炭在各平衡浓度下对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的等温吸附特征曲线。随溶液平衡浓度升高,四种原料生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量呈逐渐增加趋势,当溶液浓度低于 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着 NH_4^+ 浓度的增加,生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量上升幅度不明显,约为 1.5~6.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,当溶液浓度大于 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量呈现明显的上升,幅度为 4.5~15.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当溶液 NH_4^+ 浓度接近 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量达到饱和,此时再增加溶液浓度,

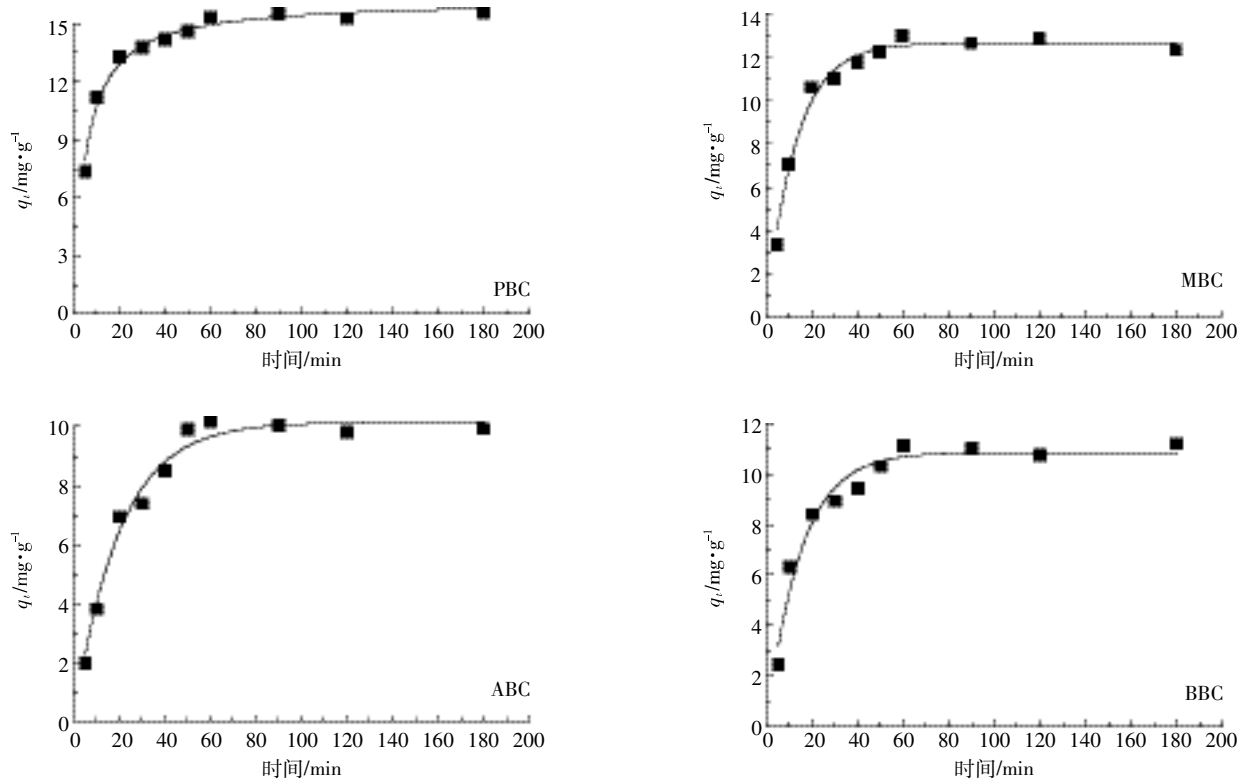


图 5 不同原料生物炭对溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的动力学吸附线

Figure 5 Kinetic adsorption lines of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in solution of different raw materials biocarbon

表 2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在 PBC、MBC、ABC、BBC 上的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on PBC, MBC, ABC, BBC

生物炭	伪一级方程			伪二级方程			Elovich 方程			颗粒内扩散模型		
	K_1/min^{-1}	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$\alpha_E/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta_E/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_r/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	C	R^2
PBC	0.130	14.92	0.948	0.012	16.22	0.978	3.50	0.471	0.831	0.582	9.51	0.585
MBC	0.077	14.19	0.928	0.007	12.64	0.979	4.59	0.398	0.782	0.669	5.97	0.512
ABC	0.050	11.76	0.936	0.005	10.15	0.998	1.60	0.412	0.862	0.676	3.09	0.633
BBC	0.068	12.34	0.945	0.007	10.86	0.977	2.91	0.431	0.852	0.641	4.48	0.614

注:溶液初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

吸附量不再显著增加。其中 PBC 的饱和吸附量为 $15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, MBC 为 $12.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ABC 为 $9.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, BBC 为 $10.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 四种生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附能力总体表现为 $\text{PBC}>\text{MBC}>\text{BBC}>\text{ABC}$ 。用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型方程分别对四种生物炭吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的过程进行拟合, 结果表明 Langmuir 模型能够更好地描述生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的等温吸附行为(表 3), 由此可以判断生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附是以单分子层的化学吸附为主导。Freundlich 模型对数据的拟合回归系数 $R^2>0.950$, 达到了显著水平, 且 n 值介于 1~10, 说明吸附容易进行。由此说明, 各生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附存在单分子层吸附的同时也存在多分子层吸附。

表 3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在 PBC、MBC、ABC、BBC 上的等温吸附参数

Table 3 Isothermal adsorption parameters of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on PBC, MBC, ABC, BBC

生物炭	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	b	Q_m	R_L^2	n	K_F	R_F^2
PBC	0.004	15.464	0.981	1.954	0.487	0.970
MBC	0.019	12.431	0.965	1.623	0.463	0.959
ABC	0.011	10.176	0.960	1.171	0.152	0.959
BBC	0.013	11.000	0.977	1.206	0.311	0.969

3 讨论

扫描电镜图能够直观地表征 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在生物炭表面的累积, 对比吸附前后扫描图可以明显的看出, 四

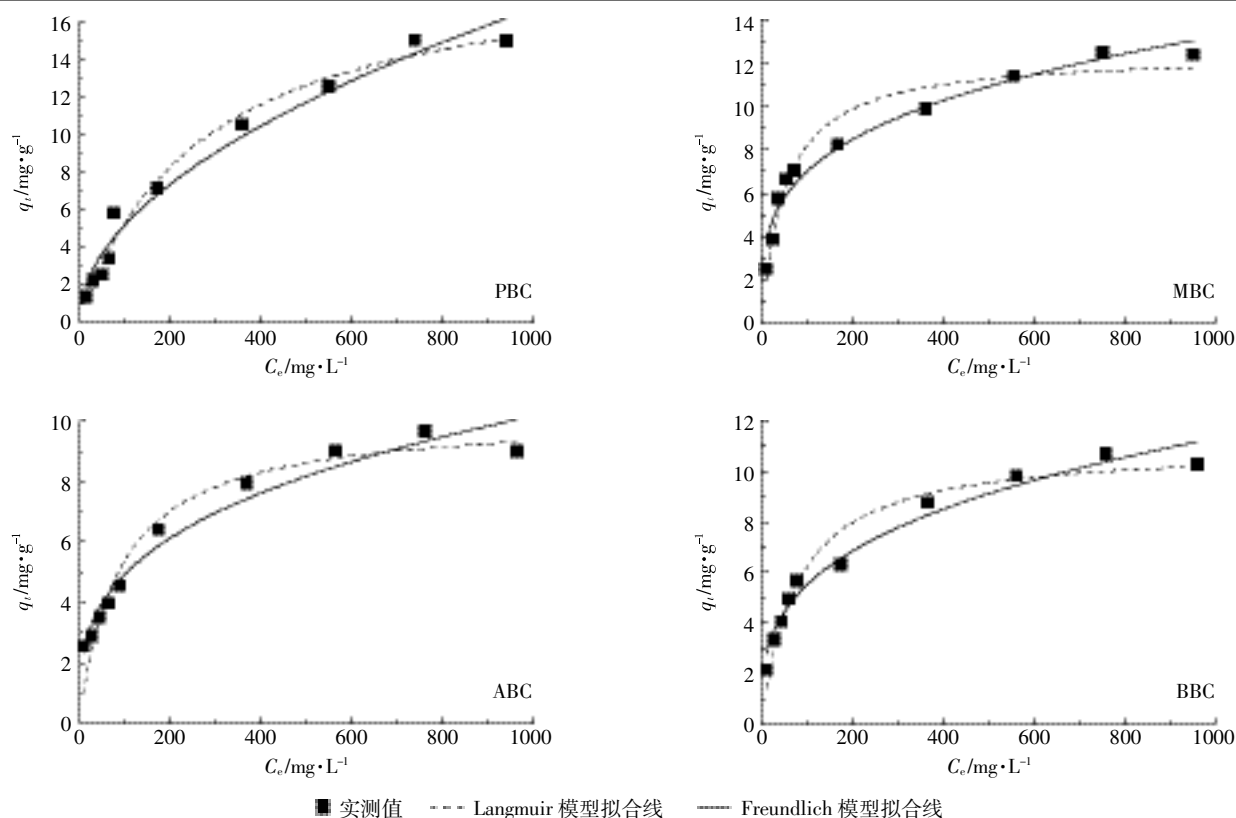


图6 不同原料生物炭对溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的等温吸附线

Figure 6 The thermodynamic adsorption line of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in the solution of different raw materials

种原料生物炭吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 后,粗糙的表面变得平滑,表面沟槽被颗粒物填充,原有孔隙基本上被堵塞。这样的吸附特征与 Uchimiya 等^[18]研究结果相符。结合吸附前后的傅立叶红外光谱图, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附前后 $3800\sim 3156$ 、 1383 、 $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰均发生了改变,说明四种生物炭表面的羟基官能团在对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附中都起到了主要作用。此外,除分布的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等官能团,PBC 和 MBC 表面分布的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$,及 BBC 表面分布的 $-\text{O}-$ 也参与了对溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附。这些含氧官能团,可通过形成氢键^[19-21]、氧化还原反应^[22]以及离子电荷^[23]等作用吸附溶液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。Chen 等^[24]、徐楠楠等^[25]研究结果显示,不同生物炭材料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附作用基团不一样,可能与不同物质吸收强度不同有关。虽然本研究所用生物炭均为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下制备得到,但其电导率、孔隙度等理化特征均差异显著,其参与官能团也存在显著差异。PBC 和 MBC 表面羰基、羧基、酚羟基及甲基、醚键等含氧官能团的加入可为生物炭表面提供更多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附点,有利于吸附进行。

生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附也会受到溶液 pH 值和初始浓度的影响。邵明艳^[26]研究指出,生物炭吸附

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的量随溶液 pH 升高而增加。溶液的 pH 不仅会影响生物炭表面的电荷性质,而且会影响吸附质的离子化程度及存在状态,生物炭表面具有较多的官能团,当溶液的 pH 较高时,表面的官能团会被去质子化,呈现负电,利于阳离子吸附。本研究进一步通过零电荷点测定曲线表明,在 $\text{pH}>7.00$ 的条件下, pH 溶液 $>\text{pH}_{\text{zpc}}$ 生物炭,此时生物炭表面呈负电,有利于吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等阳离子。加之生物炭本身呈碱性,产生利于阳离子吸附的活性位点,从而提高了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等阳离子的吸附容量。本研究结果还显示,所用四种生物炭(PBC、MBC、ABC 和 BBC)对溶液中的 NH_4^+ 的吸附量都随着溶液浓度的增高而增大,当达到吸附平衡后($800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),吸附量不再随溶液浓度的增大而发生显著的变化,即吸附趋于饱和,该结果与翟由涛等^[27]、Li 等^[28]相似。其机制在于,一定范围内,溶液浓度增大,物质传输驱动力更大,体系更有利于对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附,导致生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附均会随溶液浓度升高而逐渐升高^[29]。

生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附在一定时间内会达到平衡,张扬等^[30]研究表明生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附在 60 min 左右能达到吸附平衡,且与生物炭的基本理化性

质有关。本研究四种生物炭达到吸附平衡的时间均为 50 min 左右,生物炭吸附离子达到平衡的时间与其物理化学性质有关,与生物炭表面分布的阳离子结合位点有关,结合位点多,达到吸附平衡的时间就短,反之,吸附时间就会变长。因此,伪二级动力学方程能够更好地描述生物炭对 NH_4^+-N 的动力学吸附过程,说明生物炭对 NH_4^+-N 的吸附速率主要由化学吸附决定^[17]。

生物炭因其具有特殊的结构以及表面性质而对一些离子有吸附作用。生物炭对 NH_4^+-N 的吸附多数都符合准一级动力模型或者准二级动力模型^[31-33],本研究四种生物炭对 NH_4^+-N 的吸附都符合准二级动力模型,说明四种生物炭对 NH_4^+-N 的吸附都是通过单分子层化学吸附作用实现。Thi 等^[34]通过改性玉米芯吸附水体中的 NH_4^+-N ,发现其吸附过程可以进一步用 Langmuir 方程进行描述,其吸附为单分子层的化学吸附,丛日环等^[35]也有同样的结论。然而, Li 等^[28]研究发现,小麦秸秆生物炭对水体中 NH_4^+-N 的吸附可以用 Freundlich 模型更好地描述,认为吸附是非均一的多层物理吸附。本研究以 PBC、MBC、ABC 和 BBC 四种不同原料生物炭为研究对象,结果显示,四种生物炭对 NH_4^+-N 的吸附均符合 Langmuir 模型,即说明四种生物炭对 NH_4^+-N 的吸附均是由单分子层化学吸附为主导。结合 SEM 图和 FTIR 图谱,综合分析认为四种生物炭对 NH_4^+-N 吸附均是由表面所含有的官能团控制,尤其是含氧官能团的化学吸附占主导作用,而生物炭的孔隙结构并不是主要影响因素。Padhye 等^[36]和 Chen 等^[37]也有类似的发现。

4 结论

(1) NH_4^+-N 通过表面累积或孔道填充吸附于生物炭上。四种生物炭表面分布的含氧官能团($-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{O}$)都参与了对 NH_4^+-N 的吸附,此外,PBC 和 MBC 表面分布的甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2$),及 BBC 表面分布的醚类($-\text{O}-$)也参与了对溶液中 NH_4^+-N 的吸附。

(2) Langmuir 方程能够较好地描述四种原料生物炭对 NH_4^+-N 的等温吸附行为。伪二级动力学方程可以较好地描述四种生物炭对 NH_4^+-N 的动力学吸附过程,四种生物炭均在 50 min 内达到吸附平衡。四种原料生物炭对 NH_4^+-N 的吸附均为单分子层化学吸附,且由快速反应所控制。

(3) 在溶液 $\text{pH}=7.00$ 、初始浓度为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

吸附体系中,四种生物炭对 NH_4^+-N 的吸附能力大小表现为 $\text{PBC} > \text{MBC} > \text{BBC} > \text{ABC}$ 。PBC 对 NH_4^+-N 的最大吸附量为 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,MBC 为 $12.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,ABC 为 $9.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;BBC 为 $10.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。四种生物炭中吸附性最好的是花生壳生物炭(PBC)。

参考文献:

- [1] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: An introduction[M]//Lehmann J and Joseph S(Eds), Biochar for environmental management—science and technology. Earthscan Publisher, UK and USA, 2009: 1–9.
- [2] Xie T, Reddy K R, Wang C W, et al. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A review[J]. *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 2015, 45: 939–969.
- [3] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science of America a Journal*, 2006, 70 (5): 1719–1730.
- [4] Gray M, Johnson M G, Dragila M I, et al. Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 61: 196–205.
- [5] Hale S E, Alling V, Martinsen V, et al. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(11): 1612–1619.
- [6] Manolikaki I, Mangolis A, Diamadopoulos E. The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 536–543.
- [7] Kizito S, Wu S, Kipkemoi Kirui W, et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggy manure anaerobic digestate slurry[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 102–112.
- [8] Yao Y, Gao B, Zhang M, et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11): 1467–1471.
- [9] Bing W, Johannes L, Kelly H, et al. Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 120–126.
- [10] 李卓瑞, 韦高玲. 不同生物炭添加量对土壤中氮磷淋溶损失的影响[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(2): 333–338.
LI Zhuo-rui, WEI Gao-ling. Effects of different biomass additions on leaching loss of nitrogen and phosphorus in soil[J]. *Journal of Eco-Environmental Science*, 2016, 25(2): 333–338.
- [11] 王章鸿, 郭海艳, 沈飞, 等. 热解条件对生物炭性质氮和磷吸附性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9): 2805–2812.
WANG Zhang-hong, GUO Hai-yan, SHEN Fei, et al. Effects of pyrolysis conditions on nitrogen and phosphorus adsorption properties of biochar properties[J]. *Journal of Environmental Science*, 2015, 35(9): 2805–2812.
- [12] Kizito S, Wu S B, Wandera S M, et al. Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically digested swine

- slurry; Experimental optimization and modeling[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563(564):1095–1104.
- [13] 刘玉学, 吕豪豪, 石岩, 等. 生物质炭对土壤养分淋溶的影响及潜在机理研究进展[J]. *应用生态学报*, 2015, 26(1):304–310.
- LIU Yu-xue, LÜ Hao-hao, SHI Yan, et al. Effects of biomass coke on leaching of soil nutrients and its potential mechanism[J]. *Journal of Applied Ecology*, 2015, 26(1):304–310.
- [14] Chatterjee S, Woo S H. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164:1012–1018.
- [15] Hameed B H, Daud F B M. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139:48–55.
- [16] Demiral H, Gunduzoglu G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(6):1675–1680.
- [17] Xie T, Reddy K R. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A review[J]. *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(9):939–969.
- [18] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II and Pb II) by broiler litter derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 28(9):5538–5544.
- [19] Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219(3):499–511.
- [20] Hale S E, Alling V, Martinsen V, et al. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(11):1612–1619.
- [21] Trakal L, Veselská V, Safarik I, et al. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203:318–324.
- [22] Sumaraj, Lokesh P, Padhye. Influence of surface chemistry of carbon materials on their interactions with inorganic nitrogen contaminants in soil and water[J]. *Chemosphere*, 2017, 584:532–537.
- [23] Saleh M E, Mahmoud A H, Rashad M. Peanut biochar as a stable adsorbent for removing NH_4^+-N from wastewater: A preliminary study[J]. *Advance Environmental Biology*, 2012, 6(7):2170–2176.
- [24] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z, et al. Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 51(5):464–472.
- [25] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(5):958–964.
- XU Nan-nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. Adsorption characteristics and influencing factors of Cd^{2+} from corn stalk[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):958–964.
- [26] 邵明艳. 土壤中的无机氮与重金属的相互影响[J]. *科技信息*, 2009(35):875–878.
- SHAO Ming-yan. Interaction between inorganic nitrogen and heavy metals in soil[J]. *Technology Information*, 2009(35):875–878.
- [27] 翟由涛, 杭小帅, 干方群. 改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究[J]. *土壤*, 2012, 44(1):55–61.
- ZHAI You-tao, HANG Xiao-shuai, GAN Fang-qun. Study on adsorption performance and mechanism of phosphorus in wastewater by modified Gaolin[J]. *Soil*, 2012, 44(1):55–61.
- [28] Li J H, Lv G H, Bai W B, et al. Modification and use of biochar from wheat straw (*Triticum aestivum* L.) for nitrate and phosphate removal from water[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(10):4681–4693.
- [29] Gai X P, Wang H Y, Liu J, et al. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate[J]. *PLoS ONE*, 2014, 9(12):e113888.
- [30] 张杨, 李子富, 张琳, 等. 改性玉米芯生物炭对氨氮的吸附特性[J]. *化工学报*, 2014, 65(3):960–966.
- ZHANG Yang, LI Zi-fu, ZHANG Lin, et al. Adsorption characteristics of modified carbon corn bio-ammonia on ammonia nitrogen[J]. *Journal of Chemical Industry*, 2014, 65(3):960–966.
- [31] Ding Y, Liu Y X, Wu W X, et al. Evaluation of biochar effects on nitrogen retention and leaching in multi-layered soil columns[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2010, 213(1/2/3/4):47–55.
- [32] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(5):1001–1008.
- LI Rui-yue, CHEN De, LI Lian-qing, et al. The adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} in solution by biochar of different crop straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5):1001–1008.
- [33] Fuertes A B, Arbestain M C, Sevilla M, et al. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonization of corn stover[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48:618–626.
- [34] Thi M V, Van T T, Dinh P D, et al. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579:612–619.
- [35] 丛日环, 张丽, 鲁艳红, 等. 长期秸秆还田下土壤铵态氮的吸附解吸特征[J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(2):380–388.
- CONG Ri-huan, ZHANG Li, LU Yan-hong, et al. Adsorption and desorption characteristics of ammonium nitrogen in soil under long-term straw returning to field[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(2):380–388.
- [36] Padhye L P, Wang P, Karanfil T, et al. Unexpected role of activated carbon in promoting transformation of secondary amines to N-Nitrosamines[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(11):4161–4168.
- [37] 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[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 156:648–659.