

索桂芳, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 不同生物炭对氮的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1193–1202.

SUO Gui-fang, LÜ Hao-hao, WANG Yu-ying, et al. Study on the adsorption properties of nitrogen by different biochars [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1193–1202.

不同生物炭对氮的吸附性能

索桂芳^{1,2}, 吕豪豪^{2,3}, 汪玉瑛^{2,3}, 刘玉学^{2,3}, 何莉莉^{2,3}, 杨生茂^{1,2,3*}

(1.浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004; 2.浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021; 3.浙江省生物炭工程技术研究中心, 杭州 310021)

摘要:为探究不同类型生物炭对氮的吸附性能, 寻求最佳的氮素吸附材料, 本文选择稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭作为吸附剂, 开展不同 pH 环境、反应时间、初始浓度及生物炭添加量条件下的吸附实验, 研究生物炭对硝酸铵溶液中氮的最佳吸附条件, 并对结果进行等温吸附拟合与吸附动力学研究。结果表明: 3 种生物炭对硝酸铵溶液中的氮均有一定的吸附效果, 且 pH 环境、反应时间、初始浓度及生物炭添加量均影响生物炭对氮的吸附量。生物炭添加量为 0.05 g 时, 在 pH 环境为 9、吸附时间为 3 h、初始浓度为 100 mg·L⁻¹ 的条件下, 平衡吸附量达到最大, 稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭在此条件下的最大吸附量分别为 23.79、13.00 mg·g⁻¹ 和 17.60 mg·g⁻¹, 表明稻壳炭对氮的吸附效果最佳; Langmuir 方程能更好地拟合 3 种生物炭对氮的等温吸附过程, 表明生物炭对氮的吸附主要是单分子层吸附; 准二级动力学模型能更好地描述 3 种生物炭吸附氮的动力学过程, 表明生物炭对氮的吸附为化学吸附。综上所述, 稻壳炭在最佳吸附条件下可吸附较多氮素, 有望作为一种良好的吸附剂应用于土壤和水体氮素污染治理。

关键词:生物炭; 氮素吸附; 等温吸附模型; 氮污染

中图分类号: X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2018)06-1193-10 doi:10.11654/jaes.2017-1378

Study on the adsorption properties of nitrogen by different biochars

SUO Gui-fang^{1,2}, LÜ Hao-hao^{2,3}, WANG Yu-ying^{2,3}, LIU Yu-xue^{2,3}, HE Li-li^{2,3}, YANG Sheng-mao^{1,2,3*}

(1. College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China; 2. Institute of Environment, Resource, Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 3. Engineering Research Center of Biochar of Zhejiang Province, Hangzhou 310021, China)

Abstract: This paper explored the adsorption properties of nitrogen by different biochars and identified a suitable material to prevent nitrogen pollution. The project selected three kinds of nitrogen adsorbents: rice husk biochar, pecan shell biochar and bamboo biochar. Adsorption experiments, coupled with isothermal adsorption models and kinetic models, were applied to assess the optimum adsorption conditions of the selected biochar on nitrogen in ammonium nitrate solution. The results demonstrated that all three kinds of biochar had certain adsorption effects on nitrogen in ammonium nitrate solution, and that the adsorption capacity of biochar on nitrogen was affected by the pH of the environment, reaction time, initial concentration and biochar addition. For instance, while the amount of biochar was 0.05 g under experimental conditions of pH 9, adsorption time 3 h and initial concentration 100 mg·L⁻¹, the optimum nitrogen adsorption quantities of the three biochars were 23.79, 13.00 mg·g⁻¹, and 17.60 mg·g⁻¹, respectively. Moreover, the Langmuir equation best fit the process of isothermal adsorption of nitrogen by the three kinds of biochar, indicating that the adsorption of nitrogen by biochar was due mainly to monomolecular adsorption. Again, the pseudo-second-order kinetics model could better define the kinetics of the three kinds of biochar adsorption nitrogen, was suggesting that the biochar adsorption of nitrogen was chemical in nature. The results showed, that rice husk biochar had a good nitrogen adsorption performance and could be used as a quality adsorbent to control nitrogen pollution in soil and water.

Keywords: biochar; nitrogen adsorption; isothermal adsorption model; nitrogen pollution

收稿日期: 2017-10-12 录用日期: 2017-12-19

作者简介: 索桂芳(1992—), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 从事生物炭材料的吸附研究及炭基微生物肥料的研发与应用。E-mail: suogf1992@163.com

* 通信作者: 杨生茂 E-mail: yangshengmao@263.net

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2017C02001)

Project supported: The Key Research and Development Project of Zhejiang Province, China(2017C02001)

近年来,氮肥的不合理施用,使土壤中的氮素通过径流、淋溶、氨挥发及表观硝化-反硝化等途径大量流失^[1-2],不仅造成资源的严重浪费,还导致土壤、水体氮污染及富营养化等问题,造成环境污染、生态系统功能退化^[3-4],严重威胁人类健康。因此,治理氮素污染,保护生态环境成为亟需解决的问题。生物炭作为一种吸附剂因其环境友好、取材广泛而又操作简单受到研究者的广泛关注。生物炭是生物质在无氧或限氧条件下,经高温热裂解产生的一种难熔的、高度芳香化、富含碳素的固体物质^[5]。生物炭作为一种新兴的环境功能材料,不仅制备原料来源广泛,而且孔隙结构发达,比表面积大,具有高度的生物化学稳定性和较强的吸附性能,在改善土壤质量,持留土壤养分,减少温室气体排放,治理土壤、水体重金属污染等方面均发挥着重要作用^[6-9]。

不同类型的生物炭应用于氮素污染治理的研究已有不少报道。高德才等^[10]与盖霞普等^[11]将玉米秸秆生物炭按不同比例施入土壤中进行土柱模拟淋溶实验,结果表明玉米秸秆生物炭能延缓硝态氮和总氮的淋洗速度,生物炭添加质量分数2%以上时,可显著降低硝态氮淋洗。吴丹等^[12]研究了牛粪生物炭对土壤氮肥淋失的抑制作用,结果显示土壤中添加牛粪生物炭可抑制氮肥淋失,且添加比例为4%~5%时,对土壤氮肥淋失的抑制效果最佳。Lehmann等^[13]研究结果表明,在土壤中加入木质生物炭,能显著降低土壤中铵态氮的淋溶,提高作物的生物量及氮素吸收利用率。Ding等^[14]认为,竹子制备的生物炭添加到土壤中,对土壤氮素的保持有潜在影响,在20 cm厚的土壤中添加0.5%的竹炭,铵态氮累积淋失量便可降低15.2%。目前,多数学者只针对单一一种类生物炭进行研究,不同种类生物炭在不同环境不同添加量条件下对氮素淋失的抑制效果也各不相同,加上实验存在土壤介质的干扰,很难直观反应生物炭对氮素的吸附作用及实际过程,因而生物炭对氮素淋失的作用机制也难以全面概括。

因此,本文选择3种不同类型的生物炭,对其理化性质进行表征,设计生物炭与硝酸铵溶液中的氮进行固液吸附实验,排除土壤介质干扰,探究不同pH、反应时间、初始浓度及生物炭量条件对生物炭吸附氮的影响,并以等温模型与动力学模型探究生物炭吸附氮的机理,寻求具有最佳氮素吸附性能的生物炭材料,为生物炭应用于治理氮素污染提供理论依据,同时为生物炭的资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

吸附剂:分别为稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭,购自浙江省桐乡市华腾牧业有限公司。稻壳、山核桃壳和竹片是浙江省典型农业废弃物,3种生物炭采用限氧控温炭化法在500℃限氧环境下炭化3 h制得。将3种生物炭于烘箱中70℃烘干,磨细,过0.149 mm筛,贮存在干燥设备中备用,稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭分别标记为DBC、SBC和ZBC。

吸附质:称取2.8571 g硝酸铵(分析纯)于烧杯中,加适量蒸馏水溶解,转移至1 L容量瓶定容,即配制成含氮为1000 mg·L⁻¹的硝酸铵储备液,将储备液逐级稀释至实验所需浓度待用。

1.2 生物炭理化性质表征

①pH测定:称取1.00 g 3种生物炭分别溶于20 mL蒸馏水中,振荡10 min过滤,使用pH计(METTLER TOLEDO LE438)测定滤液的pH。②元素分析:使用元素分析仪(vario ISOTOPE CUBE)在炉温1150℃时测定生物炭的C、H、N、S含量,采用差减法计算O含量。③灰分测定:将生物炭置于马弗炉中,800℃敞口煅烧2 h,计算灰分。④生物炭的比表面积采用比表面积测定仪(Nova 2000e)用BET法测定;采用扫描电镜(HITACHI S-4800)和傅里叶红外光谱仪(Nicolet 380)测定表面形态和官能团结构。

1.3 吸附实验

1.3.1 pH对生物炭吸附氮的影响

将硝酸铵储备液稀释至50 mg·L⁻¹,调节pH为3、5、7、9、11。分别称取0.05 g稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭放入100 mL锥形瓶中,加入50 mL调节为不同pH值的溶液,放于摇床(ZWYR-2102C)上,在25℃、140 r·min⁻¹的条件下振荡12 h后过滤,用TOC分析仪(multi C/N 3100)测定滤液中总氮的浓度,计算生物炭对硝酸铵中氮的吸附量,确定生物炭吸附氮的最适pH值。

1.3.2 反应时间对生物炭吸附氮的影响

将硝酸铵储备液稀释至50 mg·L⁻¹,调节至最适pH值。分别称取0.05 g稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭放入100 mL锥形瓶中,加入50 mL稀释至50 mg·L⁻¹的溶液,在25℃、140 r·min⁻¹的条件下分别振荡10 min和0.5、1、2、3、6、9、12 h,过滤,用TOC分析仪测定滤液中总氮的浓度,计算生物炭对硝酸铵中氮的吸附量。

1.3.3 初始浓度对生物炭吸附氮的影响

依据水体^[15]、土壤^[16]氮素污染的浓度范围,设计吸附实验的初始浓度。将硝酸铵储备液分别稀释至 10、20、50、80、100、300、500 mg·L⁻¹,调节至最适 pH 值。分别称取 0.05 g 稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭放入 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 稀释为不同浓度的溶液,在 25 ℃、140 r·min⁻¹ 的条件下振荡 12 h 后过滤,用 TOC 分析仪测定滤液中总氮的浓度,计算生物炭对硝酸铵中氮的吸附量。

1.3.4 生物炭量对生物炭吸附氮的影响

依据生物炭在吸附污染物^[17]时的用量,设计吸附实验的生物炭添加量。将硝酸铵储备液稀释至 50 mg·L⁻¹,调节至最适 pH 值。分别称取 0.02、0.05、0.1、0.2、0.3、0.5 g 稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭放入 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 稀释至 50 mg·L⁻¹ 的溶液,在 25 ℃、140 r·min⁻¹ 的条件下振荡 12 h 后过滤,用 TOC 分析仪测定滤液中总氮的浓度,计算生物炭对硝酸铵中氮的吸附量。

1.4 生物炭吸附氮的等温吸附研究

吸附等温线是描述吸附平衡浓度与吸附量之间关系的曲线。分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行生物炭对氮的等温吸附研究^[18],Langmuir 模型的等温方程如式(1)、(3)所示,Freundlich 模型的等温方程如式(2)、(4)所示。

Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

将式(1)、式(2)转换成线性方程,分别为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg·g⁻¹; $q_{\max}$ 为最大吸附量,mg·g⁻¹; C_e 为吸附后溶液的平衡浓度,mg·L⁻¹; K_L 、 K_F 、 n 为吸附常数。

1.5 生物炭吸附氮的动力学研究

吸附动力学用来描述生物炭对氮的吸附速率,该速率决定了吸附的平衡时间。准一级动力学模型和准二级动力学模型的方程如式(5)、(6)所示^[19]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{t k_1}{2.303} \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg·g⁻¹; k_1 表示准一级吸附速率常数,min⁻¹; k_2 表示准二级吸附速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹。

1.6 数据处理

所有实验均重复 3 次,取平均值。生物炭对硝酸铵中氮的吸附量采用式(7)计算:

$$q_e = \frac{V}{M} (C_0 - C_e) \quad (7)$$

式中: C_0 为硝酸铵溶液中氮的初始浓度,mg·L⁻¹; V 为硝酸铵溶液的体积,L; M 为生物炭质量,g。

数据计算采用 Microsoft Office Excel 2013 软件;图像处理采用 Adobe Photoshop 7.0 软件;作图采用 Origin 8.5 软件。

2 结果与讨论

2.1 生物炭理化性质分析

2.1.1 基本性质分析

稻壳炭(DBC)、山核桃壳炭(SBC)和竹炭(ZBC)的基本理化性质如表 1 所示。由表 1 可知,3 种生物炭均为碱性,这是由于生物炭中含有较多的盐基离子(如钙、钠、镁、钾等)和碱性基团^[20],也有人认为炭化过程中一些酸性官能团被热解,使 H⁺以 H₂O 的形式脱离炭体而导致生物炭呈碱性。不同生物炭的 pH 值不同,可能是由于它们中的矿质成分对碱性的贡献不同^[17]。3 种生物炭的元素含量由高到低均为 C>O>H>N,稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭含碳量高达 65.38%、61.03%和 63.11%,但 3 种生物炭的各元素含量差异不大。H/C 比值是表征吸附剂芳香性大小的重要指

表 1 生物炭基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of biochar

生物炭 Biochar	pH	元素分析 Elemental analysis/%						灰分 Ash content/%	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	总孔容 Total pore volume/cm ³ ·g ⁻¹
		C	N	H	O	H/C	O/C			
DBC	8.22	65.38	0.47	2.23	31.92	0.034	0.488	49.00	56.03	0.043
SBC	8.68	61.03	1.07	3.14	34.62	0.051	0.567	22.50	5.70	0.016
ZBC	8.87	63.11	0.76	3.35	31.96	0.053	0.506	27.31	43.26	0.033

标,其值越小芳香性越高;O/C 比值则表征吸附剂的亲水性大小,其值越大则亲水性越大。从表 1 可以看出,H/C 表现为稻壳炭<山核桃壳炭<竹炭,表明稻壳炭的芳香化程度最高;而 O/C 则表现为稻壳炭<竹炭<山核桃壳炭,表明稻壳炭的亲水性最小。灰分含量为稻壳炭>竹炭>山核桃壳炭,稻壳炭的灰分含量较高,表明其含有较多的矿物质。比表面积和总孔容可以表征生物炭的表面结构特征,由表 1 可以看出,稻壳炭的比表面积与总孔容数值最大,其次是竹炭,山核桃壳炭最小,据此推断稻壳炭具有较好的吸附性能,竹炭和山核桃壳炭的吸附性能较差。

2.1.2 表面形态分析

图 1 为 3 种生物炭在不同放大倍数时观察到的扫描电镜图。由图 1a、图 1c、图 1e 可知,稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭表面形态呈现较大差异:稻壳炭表面质地紧密,而山核桃壳炭和竹炭表面比较疏松。整体来看,3 种生物炭表面分布着不均匀的块状物质,其大小不一、形态各异,使生物炭表面拥有较大的比表面积,为吸附物质提供了良好场所。由进一步放大的 SEM 图(图 1b、图 1d、图 1f)可知,3 种生物炭的表面褶皱密布,形成大量的孔隙结构,为负载物质提供了广阔空间。3 种生物炭表面零星分布着一些碎屑状物质,可能是生物炭中灰分元素形成的盐晶体^[2],也可能是生物炭热解温度较高,原料受热释放热量,使内部孔道冲开,因而孔道分布变得无序,使生物炭表面更加粗糙。比较图 1b、图 1d、图 1f 可知,稻壳炭表面最粗糙,竹炭次之,山核桃壳炭表面较光滑,这与表 1 中 3 种生物炭的比表面积与总孔容的比较结果相一致。

2.1.3 傅里叶红外光谱分析

傅里叶红外光谱能够定性分析生物炭的官能团组成,帮助了解生物炭的结构及性质。分析图 2 可知,3 种生物炭主要吸收峰的位置均出现在 3405、1604 及 793 cm^{-1} 附近。其中 3405 cm^{-1} 附近宽的吸收峰,是分子间氢键-OH 的伸缩振动峰,这些羟基可能来源于有机物中的碳水化合物;1604 cm^{-1} 附近是芳香环中 C=C、C=O 的伸缩振动以及-COO- 的反对称伸缩振动;793 cm^{-1} 附近为 C-H 面外弯曲振动峰,使生物炭具有明显的芳香结构。此外,区别于山核桃壳炭和竹炭,稻壳炭在 1096、461 cm^{-1} 附近也出现了吸收峰。1096 cm^{-1} 附近是碳水化合物中 C-O 的伸缩振动;461 cm^{-1} 附近为 Si-O 伸缩振动峰,说明稻壳炭中含有一定量的硅,与表 1 中测得的稻壳炭的灰分含量远大于山核桃壳炭和竹炭的结果相符。由红外光谱图可知,3

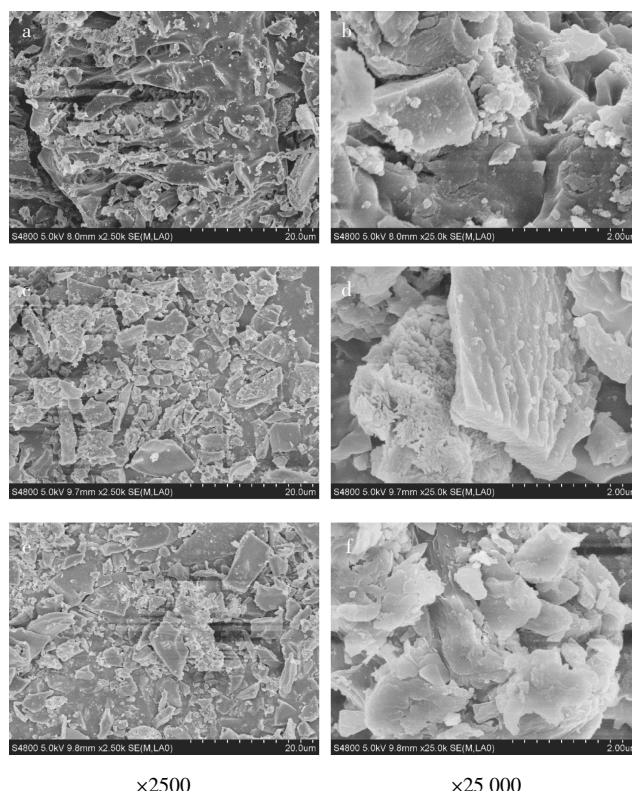


图 1 生物炭 DBC(a、b)、SBC(c、d)和 ZBC(e、f)的扫描电镜图

Figure 1 SEM micrographs of biochar DBC(a, b), SBC(c, d) and ZBC(e, f)

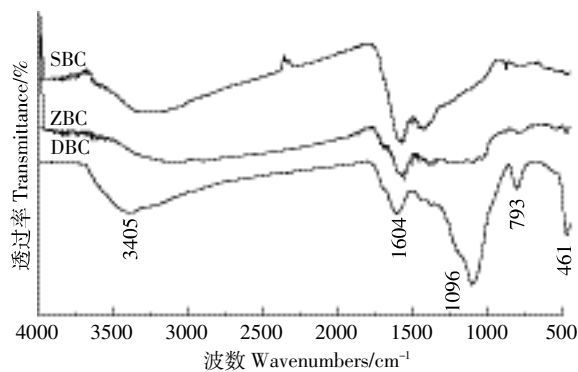


图 2 生物炭红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of biochar

种生物炭中的碳大多以双键、芳香环的结构存在,结构比较稳定,其表面丰富的羟基、羧基和羰基等化学官能团赋予了生物炭强大的吸附性能,使其能够作为吸附剂在环境污染防治方面得到广泛应用。

2.2 pH 对生物炭吸附氮的影响

图 3 反映了稻壳炭、山核桃壳炭与竹炭在不同 pH 环境下对氮的吸附量的变化规律。从图 3 可以看出,当 pH 值为 3~11 时,3 种生物炭对氮的吸附量均呈现先上升再下降的趋势。pH 为 3 时,3 种生物炭对

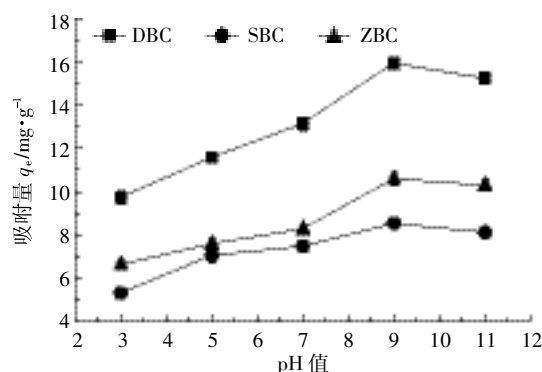


图3 pH 对生物炭吸附氮的影响

Figure 3 Effect of pH on the adsorption of nitrogen onto biochar

氮的吸附量最少,这是由于此时溶液中 H^+ 含量高, H^+ 与硝酸铵溶液中的 NH_4^+ 相互竞争生物炭表面的吸附位点。随着溶液 pH 值的升高,3 种生物炭对氮的吸附呈现递增的趋势, pH 为 9 时,3 种生物炭对氮的吸附量最多,分别为稻壳炭 $15.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、山核桃壳炭 $8.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、竹炭 $10.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能是由于 pH 为 9 的环境比较接近 3 种生物炭的 pH 值,在此环境中各含氧官能团能与 NO_3^- 产生更强的离子交换吸附作用^[22],使生物炭吸附更多氮素。当溶液 pH 过高 ($pH \geq 9$) 时,溶液中的氮多以 NH_3 形式存在,碱性条件下 NH_3 极易挥发^[22],而吸附量的计算主要以吸附前后溶液总氮浓度差为依据,没有考虑以 NH_3 挥发损失的氮,而把 NH_3 挥发损失的氮计入吸附量,造成单位吸附量偏高的假象,因此在实验过程中,吸附平衡溶液需要快速分析测试,以免造成较大实验误差。pH 为 11 时,3 种生物炭对氮的吸附量有所下降,这主要受溶液中 H^+ 和氮的形态影响。在 pH 值较高条件下,溶液中的氮以 $NH_3 \cdot H_2O$ 为主要存在形式,离子态的 NH_4^+ 减少,不利于氮氮的吸附^[22]。姚旭^[23]在研究水稻秸秆生物炭对氮素的吸附特征时发现,在 pH 为 7 时,水稻秸秆生物炭对氮素饱和和吸附量最大,这是由于不同的原料、工艺、炭化温度均会影响生物炭的性质进而影响其吸附性能。此外,由图 3 可知,当 pH 值为 3~11 时,3 种生物炭对氮的吸附量表现为稻壳炭>竹炭>山核桃壳炭,这是因为与竹炭和山核桃壳炭相比,稻壳炭具有更大的比表面积与总孔容,且表面更加粗糙(图 4),因此吸附性能更好,此结果与上文的预测一致。

2.3 反应时间对生物炭吸附氮的影响

3 种生物炭在不同反应时间对氮的吸附量的变化规律见图 4。由图 4 可知,不同生物炭对氮的吸附变化规律相似,吸附量均随反应时间的延长先增加后趋于平衡。3 种生物炭在吸附时间为 3 h 时达到吸附

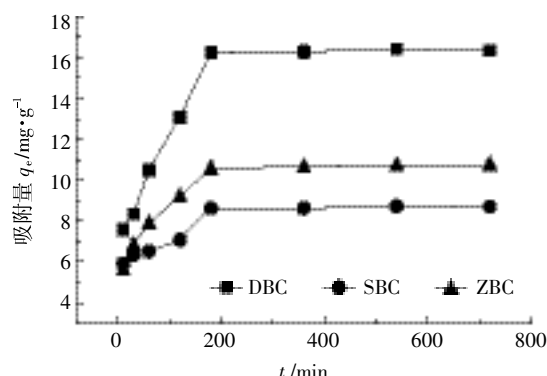


图4 反应时间对生物炭吸附氮的影响

Figure 4 Effect of contact time on the adsorption of nitrogen onto biochar

平衡,此时生物炭对氮的吸附基本达到最大吸附量,分别为稻壳炭 $16.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、山核桃壳炭 $8.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、竹炭 $10.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。反应时间少于 3 h 时,生物炭对氮的吸附较快,吸附量持续增加,吸附 3 h 之后,吸附量增加缓慢,说明生物炭对氮的吸附是一个快速进行的过程。杜衍红等^[24]与姚旭^[23]在进行稻壳炭与水稻秸秆生物炭对氮素吸附特征的研究时,得到与本实验相同的结论。生物炭在较短时间内吸附较快是因为吸附初期硝酸铵溶液中氮的浓度最大,传质驱动力大^[25],且初期生物炭表面的吸附位点充足,生物炭表面的含氧官能团可与氮素进行最大面积的接触,静电吸附与阳离子- π 作用同时进行,因此吸附速率较快。3 种生物炭达到吸附平衡后对氮的吸附量表现为稻壳炭>竹炭>山核桃壳炭,进一步表明稻壳炭具有最好的吸附性能。阳离子- π 作用是存在于阳离子和芳香性结构之间的相互作用^[26], π 共轭芳香结构越多,该种作用越明显。由表 1 可知,稻壳炭具有最高的芳香化程度,则其表面的芳香结构与 NH_4^+ 的阳离子- π 作用最强,因而在相同的反应时间内,稻壳炭可以吸附更多的氮素。

2.4 初始浓度对生物炭吸附氮的影响

图 5 反映了不同生物炭在不同的初始浓度下对氮的吸附量的变化规律。由图 5 可知,3 种生物炭对氮的吸附量先随初始浓度的增加而增加,之后趋于平缓。当氮的初始浓度为 $10 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3 种生物炭对氮的平衡吸附量随初始浓度的增大而增大;当氮的初始浓度大于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3 种生物炭对氮的平衡吸附量趋于稳定。这是因为当初始浓度达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后,生物炭表面被氮素吸附质所覆盖,吸附位点达到饱和,生物炭表面的各种离子相互作用也达到了相对稳定的状态,即使增加溶液浓度,生物炭也因静

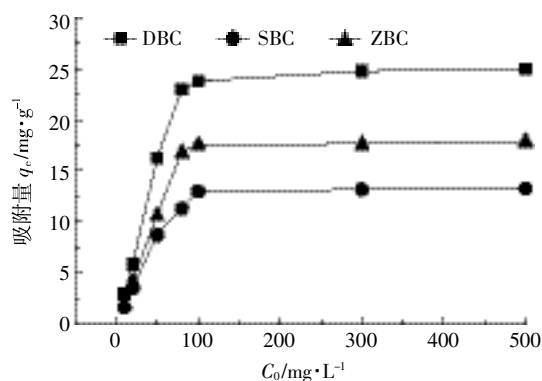


图5 初始浓度对生物炭吸附氮的影响

Figure 5 Effect of initial concentration on the adsorption of nitrogen onto biochar

电吸附和表面吸附能力有限而无法继续进行吸附行为。由于制备原料不同,生物炭在不同的初始浓度下对氮的吸附量表现出较大差异,总体来说吸附量表现为稻壳炭>竹炭>山核桃壳炭。分析其原因,除了稻壳炭具有较大的比表面积和孔隙结构及丰富的含氧官能团,其 O/C 比值所表征的亲水性大小也起到一定作用。生物炭的亲水性使水分子可以通过与含氧官能团之间的氢键作用吸附在其表面形成水膜,阻碍物质与吸附位点的有效接触^[27],分析表 1 可知,稻壳炭的亲水性最小,不易被水膜阻碍吸附过程,从而使氮素能在稻壳炭丰富的孔隙结构内实现吸附固定,使其吸附量高于山核桃壳炭和竹炭。当氮的初始浓度 $<50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3 种生物炭对氮的吸附量差异不大,可能是因为溶液初始浓度较低,生物炭吸附位点较充足,使生物炭可以对氮素进行较完全的吸附。张继义等^[28]的研究同样表明初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,小麦秸秆生物炭对氮的吸附量最大。

2.5 生物炭量对生物炭吸附氮的影响

图 6 反映了不同生物炭在添加量不同时对氮的平衡吸附量(图 6a)与单位吸附量(图 6b)的变化规律。从图 6a 可以看出,随生物炭量增加,3 种生物炭对氮素的平衡吸附量呈递增趋势,且同一生物炭量水平下,平衡吸附量表现为稻壳炭>竹炭>山核桃壳炭。这是因为在等体积的溶液中生物炭添加量增加,生物炭表面的含氧官能团($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$)相应增加,在溶液中生物炭表面的含氧官能团与极性硝酸铵溶液相互作用形成离子键,从而增强吸附能力^[29],使生物炭对氮的平衡吸附量递增。由图 6b 可知,随生物炭量的增加,3 种生物炭对氮素的单位吸附量呈递减趋势,这是由于随生物炭添加量增多,虽然提供了更多生物炭的有效吸附位点,但因离子间较弱的静电相互作用,

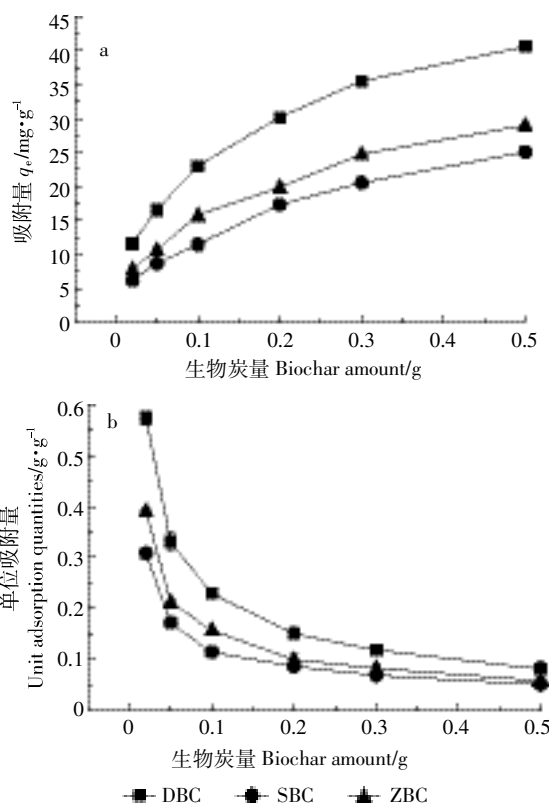


图6 生物炭量对生物炭吸附氮的影响

Figure 6 Effect of biochar rates on the adsorption of nitrogen

用,使吸附位点未达到饱和状态,无法被充分利用^[30]。生物炭对氮素在同一生物炭量水平下的单位吸附量表现为稻壳炭>竹炭>山核桃壳炭。这是由于稻壳炭灰分含量较高,且分析红外光谱图可知,稻壳炭含有一定的矿物质硅,因而导致其具有更好的吸附性能。分析单位吸附量可知,生物炭量为 0.02 g 时具有最好的吸附效果。

2.6 生物炭吸附氮的等温吸附研究

Langmuir 模型表示在均质表面上吸附单分子层并且彼此没有相互作用,且当吸附剂表面饱和时,吸附量达到最大;Freundlich 模型通常用于描述在非均质表面上的多分子层吸附,此模型适用于物理和化学等多种情况的吸附^[18]。分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对吸附实验的数据进行拟合,等温拟合曲线如图 7 所示,各拟合参数如表 2 所示。

由图 7 可知,3 种生物炭对氮的吸附更符合 Langmuir 模型。进一步分析两个方程的等温吸附模型拟合参数可知,稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭的 Langmuir 等温吸附方程的 R^2 分别为 0.993、0.985、0.989,均大于 Freundlich 等温吸附方程的 R^2 ,说明 Langmuir 等温吸附模型能更好地描述 3 种生物炭对氮的吸附

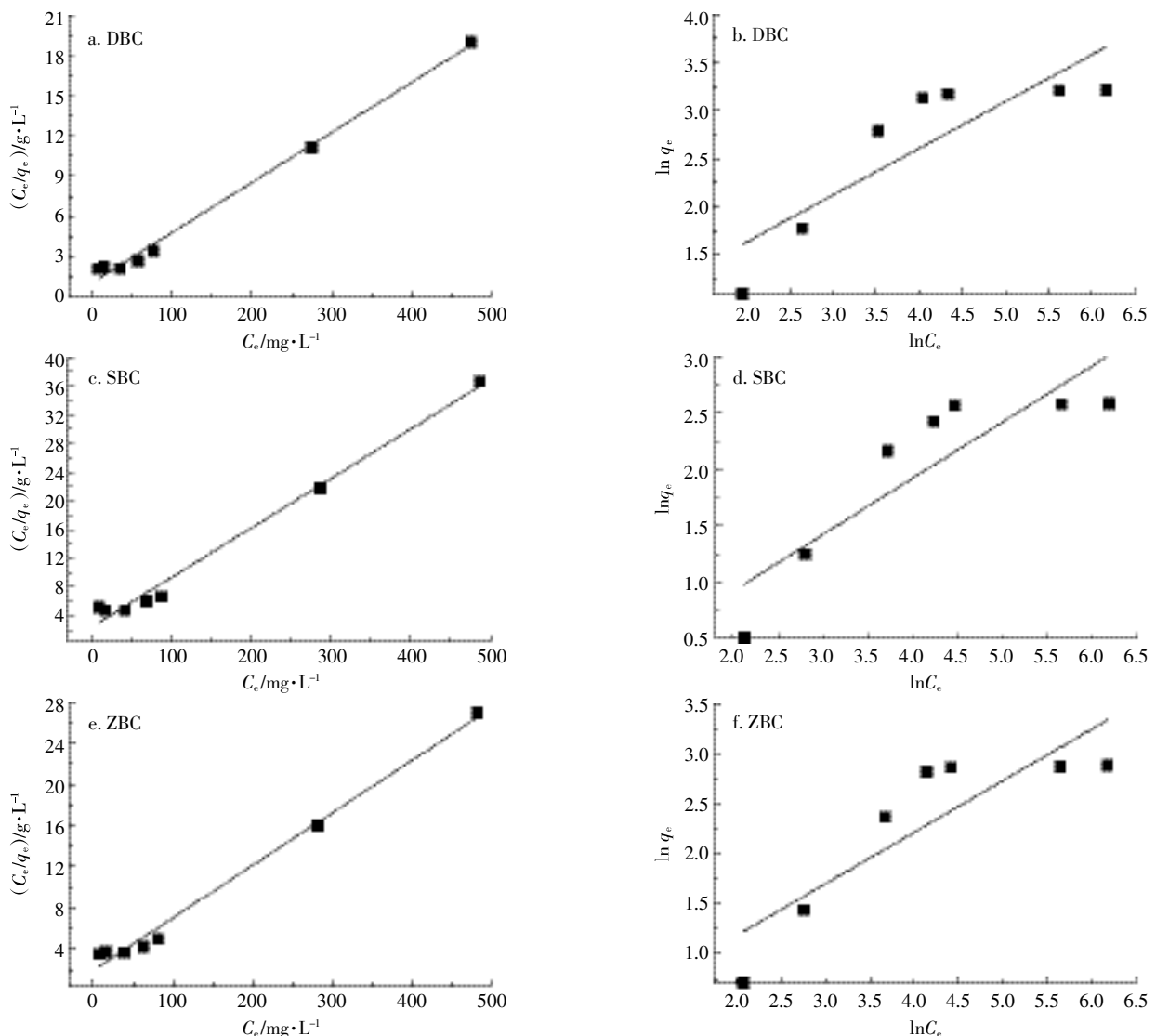


图 7 生物炭对氮的 Langmuir 吸附等温线(a、c、e)与 Freundlich 吸附等温线(b、d、f)
Figure 7 Langmuir(a,c,e) and Freundlich(b,d,f) isotherm of nitrogen adsorption onto biochar

表 2 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Simulation of isothermal adsorption model and corresponding parameters

生物炭 Biochar	Langmuir 参数 Langmuir constants			Freundlich 参数 Freundlich constants		
	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	$q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	R^2	$K_F/(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$	n	R^2
DBC	0.034	26.903	0.993	1.928	2.052	0.692
SBC	0.026	14.550	0.985	0.929	2.005	0.724
ZBC	0.028	19.646	0.989	1.165	1.939	0.708

特征,表明这 3 种生物炭的吸附行为主要是单分子层吸附。吸附剂的吸附性能还可以用 Langmuir 方程中的常数 K_L 来表征,分为:不利吸附($K_L > 1$);有利吸附($0 < K_L < 1$);线性吸附($K_L = 1$);不可逆吸附($K_L = 0$)^[31]。 K_L 值越大,表明吸附剂与吸附质结合的稳定性越强^[32]。由表 2 可知,3 种生物炭的 K_L 值均在 0~1 之间,说明吸附过程为有利吸附。3 种生物炭的 K_L 值大小顺序

为稻壳炭>竹炭>山核桃壳炭,表明稻壳炭与氮素的结合稳定性更强。Freundlich 模型中, $1 < n < 10$ 为有利吸附, n 值越大说明吸附剂和吸附质之间的联系越紧密^[31]。本实验中,3 种生物炭的 n 值均在 1~10 之间,为有利吸附,且稻壳炭的 n 值最大,表明其与氮素的结合能力最强。 q_{max} 代表最大吸附量,是吸附剂吸附性能的重要指标。稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭的最大吸附

量分别为 26.903 、 $14.550 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $19.646 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与实验值(图5)较接近,表明3种生物炭对氮的吸附符合Langmuir模型。马锋锋等^[25]与武丽君等^[32]研究则表明牛粪生物炭、玉米秸秆和玉米芯生物炭对氮的吸附均符合Freundlich等温吸附方程,生物炭对氮的吸附为多分子层吸附过程,与本实验结果不同的原因可能是不同原料不同制备方式生产的生物炭结构与表面官能团不同,从而使其吸附性能有所差异。有研究表明,水稻秸秆生物炭^[23]、小麦秸秆生物炭^[28]、玉米秸秆及玉米芯生物炭^[32]对氮的最大吸附量分别为 0.5 、 11.19 、 $5.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,均低于本实验3种生物炭对氮的最大吸附量,表明本实验3种生物炭是颇具应用潜力的吸附材料。

2.7 生物炭吸附氮的动力学研究

分别用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附实验的数据进行拟合,分析硝酸铵溶液中生物炭对氮的吸附动力学行为,拟合曲线如图8所示,各拟合参数如表3所示。分析图8和表3可知,准二级动力学模型能更好地描述3种生物炭对氮的吸附动力学过程。比较2种模型的拟合参数可知,稻壳炭、山核桃壳炭和竹炭的准二级动力学方程的 R^2 分别为 0.998 、 0.999 和 0.999 ,均大于准一级动力学方程的 R^2 ,且准二级动力学方程计算的理论吸附量 q_e 更接近实际吸附量。而准一级动力学方程的拟合参数较低,不能很好地描述生物炭对氮素的吸附动力学过程。这是因为准一级动力学方程有其局限性,通常只

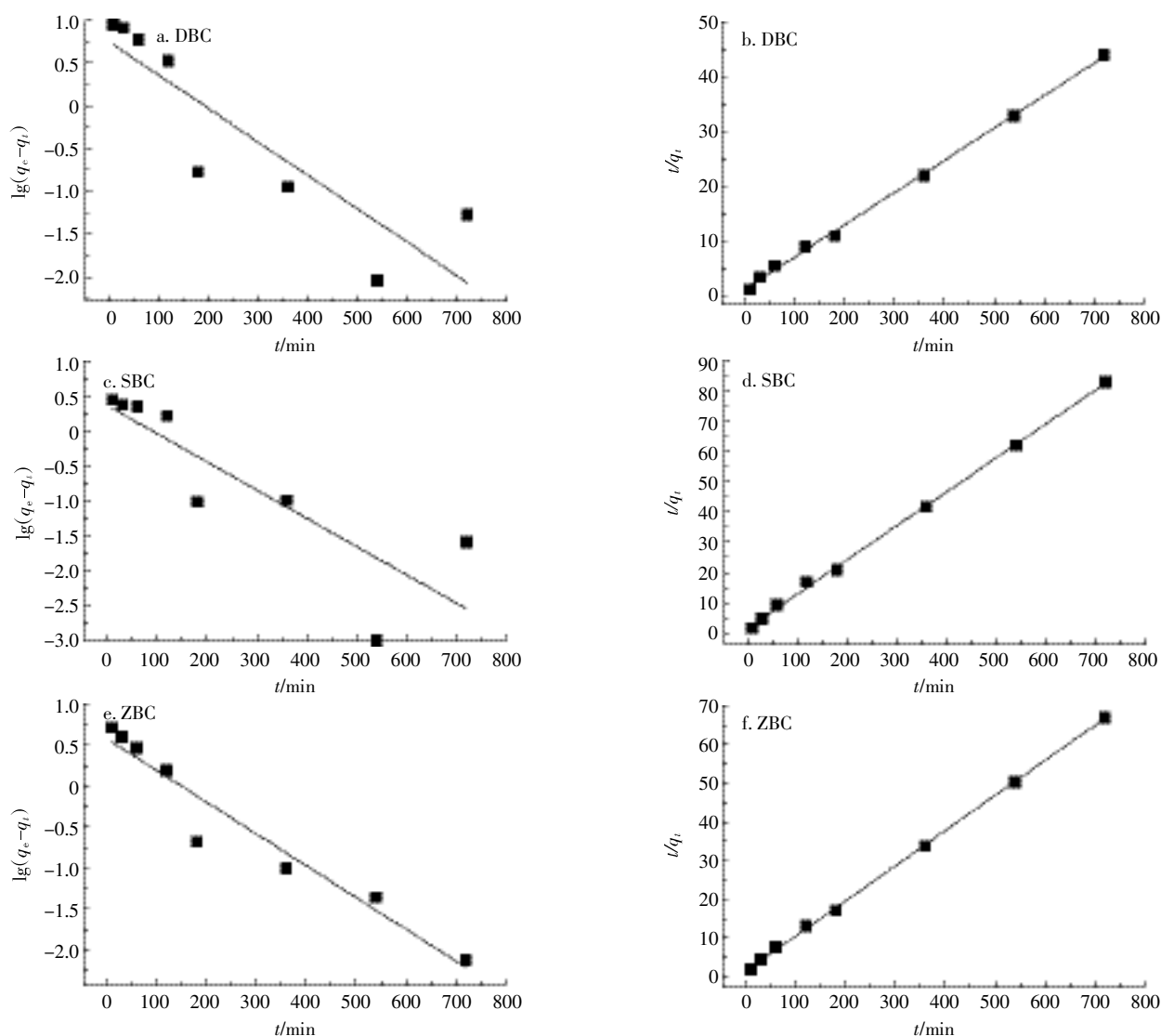


图8 生物炭吸附氮的准一级(a、c、e)和准二级(b、d、f)动力学模型
Figure 8 Pseudo-first order kinetics sorption(a, c, e) and pseudo-second order kinetics sorption models(b, d, f) of nitrogen adsorption onto biochar

表 3 准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合参数
Table 3 Kinetics parameters based on pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models

生物质 Biochar	实验参数 Experimental parameters		准一级动力学方程 Pseudo-first order			准二级动力学方程 Pseudo-second order		
	pH	$q_{e,exp}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	$q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
DBC	9	16.400	0.009 0	5.596	0.739	0.002 4	17.056	0.998
SBC	9	8.720	0.009 3	2.300	0.674	0.007 7	8.905	0.999
ZBC	9	10.770	0.008 9	3.772	0.931	0.005 5	11.047	0.999

适合描述初级阶段的动力学过程,不能准确描述吸附的全过程。而准二级动力学模型包含了吸附的所有过程,可以更真实全面地反映吸附剂对吸附质的吸附过程^[33-34]。因此推断,3 种生物炭对氮素的吸附主要为化学吸附,吸附过程主要在生物炭表面进行。表面吸附是吸附质在生物炭这种具有丰富官能团和巨大比表面积的材料表面吸附位点上富集的现象^[35],结合以上分析可知,稻壳炭、山核桃壳炭与竹炭可以有效地吸附大量氮素,主要是产生了表面吸附作用。此外,生物炭表面丰富的含氧官能团与溶液中的 NH_4^+ 、 NO_3^- 通过静电吸附作用结合成离子键,也是生物炭具有良好吸附性能的重要原因。马锋锋等^[25]、张继义等^[28]、武丽君等^[32]在研究生物炭对氮的吸附特征时均得到与本实验相同的结论。

3 结论

本实验所选的 3 种生物炭在 pH 值为 9、吸附时间为 3 h、初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、生物炭量为 0.05 g 时,吸附效果最好;3 种生物炭相比较,稻壳炭对氮素具有最佳的吸附效果,在氮素污染治理中作为吸附剂具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 陈心想,何绪生,张 雯,等.生物炭用量对模拟土柱氮素淋失和田间土壤水分参数的影响[J]. 干旱地区农业研究, 2014, 32(1):110-114.
CHEN Xin-xiang, HE Xu-sheng, ZHANG Wen, et al. Effects of quantity of biochar on nitrogen leaching in simulated soil columns and soil moisture parameters in field[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2014, 32(1):110-114.

[2] 周 伟,吕腾飞,杨志平,等.氮肥种类及运筹技术调控土壤氮素损失的研究进展[J]. 应用生态学报, 2016, 27(9):3051-3098.
ZHOU Wei, LÜ Teng-fei, YANG Zhi-ping, et al. Research advances on regulating soil nitrogen loss by the type of nitrogen fertilizer and its application strategy[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27(9):3051-3098.

[3] Meng L, Ding W X, Cai Z C. Long-term application of organic manure and nitrogen fertilizer on N_2O emissions, soil quality and crop production in a sandy loam soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37(11):

2037-2045.

[4] Zou J W, Lu Y Y, Huang Y. Estimates of synthetic fertilizer N induced direct nitrous oxide emission from Chinese croplands during 1980—2000 [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(2):631-635.

[5] 刘玉学,刘 微,吴伟祥,等.土壤生物炭环境行为与环境效应[J]. 应用生态学报, 2009, 20(4):977-982.
LIU Yu-xue, LIU Wei, WU Wei-xiang, et al. Environmental behavior and effect of bio-mass-derived black carbon in soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(4):977-982.

[6] Shrestha G, Traina S J, Swanston C W. Black carbon's properties and role in the environment: A comprehensive review[J]. *Sustainability*, 2010, 2(1):294-320.

[7] 刘玉学,王耀锋,吕豪豪,等.生物炭化还田对稻田温室气体排放及土壤理化性质的影响[J]. 应用生态学报, 2013, 24(8):2166-2172.
LIU Yu-xue, WANG Yao-feng, LÜ Hao-hao, et al. Effects of biochar application on greenhouse gas emission from paddy soil and its physical and chemical properties[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(8):2166-2172.

[8] 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.
ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2459-2463.

[9] Cheng Q, Huang Q, Khan S, et al. Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 87:240-245.

[10] 高德才,张 蕾,刘 强,等.旱地土壤施用生物炭减少土壤氮损失及提高氮素利用率[J]. 农业工程学报, 2014, 30(6):54-61.
GAO De-cai, ZHANG Lei, LIU Qiang, et al. Application of biochar in dryland soil decreasing loss of nitrogen and improving nitrogen using rate[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(6):54-61.

[11] 盖霞普,刘宏斌,翟丽梅,等.玉米秸秆生物炭对土壤无机氮素淋失风险的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(2):310-318.
GAI Xia-pu, LIU Hong-bin, ZHAI Li-mei, et al. Effects of corn-stalk biochar on inorganic nitrogen leaching from soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(2):310-318.

[12] 吴 丹,林静雯,张 岩,等.牛粪生物炭对土壤氮肥淋失的抑制作用[J]. 土壤通报, 2015, 46(2):458-463.
WU Dan, LIN Jing-wen, ZHANG Yan, et al. Inhibitory effects of dairy manure biochar on soil nitrogen leaching[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2015, 46(2):458-463.

- [13] Lehmann J, da Silva J P, Steiner C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the central Amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(2):343-357.
- [14] 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, & Soil Pollution*, 2010, 213(4):47-55.
- [15] 徐敏, 伍钧, 张小洪, 等. 生物炭施用的固碳减排潜力及农田效应[J]. *生态学报*, 2018, 38(2):393-404.
XU Min, WU Jun, ZHANG Xiao-hong, et al. Impact of biochar application on carbon sequestration, soil fertility and crop productivity[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2018, 38(2):393-404.
- [16] 杨逢贵, 赵磊, 聂菊芬, 等. 杞麓湖南岸蔬菜种植区农业面源污染物流失特征[J]. *环境科学导刊*, 2013, 32(4):30-34.
YANG Feng-gui, ZHAO Lei, NIE Ju-fen, et al. The characteristics of agricultural non-point source pollutant in Southern Lake Qilu[J]. *Environmental Science Survey*, 2013, 32(4):30-34.
- [17] 吴雅丽, 许海, 杨桂军, 等. 太湖水体氮素污染状况研究进展[J]. *湖泊科学*, 2014, 26(1):19-28.
WU Ya-li, XU Hai, YANG Gui-jun, et al. Progress in nitrogen pollution research in Lake Taihu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2014, 26(1):19-28.
- [18] Al-Degs Y S, El-Barghouthi M I, El-Sheikh A H, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon[J]. *Dyes & Pigments*, 2008, 77(1):16-23.
- [19] Ho Y S, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5):451-465.
- [20] Cao X D, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5222-5228.
- [21] Novak J M, Lima I, Xing B S, et al. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand[J]. *Annals of Environmental Science*, 2009(3):195-206.
- [22] Widiastuti N, Wu H W, Ang H M, et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite[J]. *Desalination*, 2011, 277(1/2/3):15-23.
- [23] 姚旭. 生物炭基本性质与氮素吸附特征研究[D]. 扬州:扬州大学, 2016.
YAO Xu. Study on basic properties and nitrogen adsorption characteristics of biochar[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2016.
- [24] 杜衍红, 蒋恩臣, 李治宇, 等. 稻壳炭对铵态氮的吸附机理研究[J]. *农业机械学报*, 2016, 47(2):193-199, 214.
DU Yan-hong, JIANG En-chen, LI Zhi-yu, et al. Adsorption mechanism of ammonium nitrogen onto rice husk biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(2):193-199, 214.
- [25] 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 Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, et al. Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5):1678-1685.
- [26] 程家高, 罗小民, 闫秀花, 等. 阳离子- π 作用的研究进展[J]. *中国科学B辑:化学*, 2008, 38(4):269-277.
CHENG Jia-gao, LUO Xiao-min, YAN Xiu-hua, et al. Research progress of the cation- π interaction[J]. *Science China-Chemistry*, 2008, 38(4):269-277.
- [27] Zhu D Q, Kwon S, Pignatello J J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11):3990-3998.
- [28] 张继义, 韩雪, 武英香, 等. 炭化小麦秸秆对水中氨氮吸附性能的研究[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(1):32-36.
ZHANG Ji-yi, HAN Xue, WU Ying-xiang, et al. Study on the adsorption of ammonia nitrogen by using carbonized wheat straw[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(1):32-36.
- [29] Lou L P, Luo L, Wang L N, et al. The influence of acid demineralization on surface characteristics of black carbon and its sorption for pentachlorophenol[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(1):226-231.
- [30] Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from waste water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, 26(2):137-146.
- [31] 邵云, 陈静雯, 王温澎, 等. 四种有机物料对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9):1858-1867.
SHAO Yun, CHEN Jing-wen, WANG Wen-peng, et al. Adsorption of Pb^{2+} by different organic materials in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1858-1867.
- [32] 武丽君, 王朝旭, 张峰, 等. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(1):74-81.
WU Li-jun, WANG Zhao-xu, ZHANG Feng, et al. The adsorption characters of inorganic nitrogen in aqueous solution by maize straw and corn cob-derived biochars[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1):74-81.
- [33] 王震宇, 刘国成, 李锋民, 等. 不同热解温度生物炭对 $Cd(II)$ 的吸附特性[J]. *环境科学*, 2014, 35(12):4735-4744.
WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, LI Feng-min, et al. Adsorption of $Cd(II)$ varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [34] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24:1-39.
- [35] 李晓娜, 宋洋, 贾明云, 等. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展[J]. *土壤学报*, 2017, 54(6):1313-1325.
LI Xiao-na, SONG Yang, JIA Ming-yun, et al. A review of researches on biochar adsorbing organic contaminants and its mechanism[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(6):1313-1325.