doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.02.025

稻壳炭对铵态氮的吸附机理研究

杜衍红　蒋恩臣　李治宇　张世军　李世博　王明峰
(华南农业大学材料与能源学院,广州 510642)

摘要:研究了 500℃连续热解制备的稻壳炭对水溶液中 NH_4^+-N 的吸附特性和稻壳炭用量、颗粒粒径、NH_4^+-N 初始质量浓度、pH 值、振荡时间等因素对 NH_4^+-N 吸附特性的影响。结果表明,随着 NH_4^+-N 溶液初始质量浓度、pH 值的不断升高,稻壳炭对 NH_4^+-N 的平衡吸附量不断增加,而随着振荡时间的推移,平衡时稻壳炭对 NH_4^+-N 的单位吸附量不断增加,60 min 内吸附较快,在吸附 90 min 左右时保持不变,这说明稻壳炭对 NH_4^+-N 的吸附在 1.5 h 左右基本达到平衡,对于初始质量浓度为 3 mg/L 和 5 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液,稻壳炭对 NH_4^+-N 的最大吸附量分别为 31.26、81.14 mg/kg。稻壳炭的颗粒粒径越小,单位吸附量越高,0.25 mm 以下的稻壳炭对 NH_4^+-N 的吸附容量较大。从热力学和动力学角度探究了吸附机理,结果表明,稻壳炭对 NH_4^+-N 的等温吸附过程符合 Freundlich 模型,表明稻壳炭对水溶液中的 NH_4^+-N 吸附为不均一的多分子层吸附;准二级吸附模型能较好地描述吸附的全过程,稻壳炭吸附 NH_4^+-N 主要包含液膜扩散、表面吸附、颗粒内部扩散过程,主要以物理吸附为主。

关键词:生物质炭;铵态氮;等温吸附;吸附动力学
中图分类号:S216　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-1298(2016)02-0193-07

Adsorption Mechanism of Ammonium Nitrogen onto Rice Husk Biochar

Du Yanhong　Jiang Enchen　Li Zhiyu　Zhang Shijun　Li Shibo　Wang Mingfeng
(*College of Materials and Energy*, *South China Agricultural University*, *Guangzhou* 510642, *China*)

Abstract: The adsorption mechanism of rice husk biochar to ammonium nitrogen was investigated. The influence of biochar amount, particle size, original concentration and pH value of ammonium nitrogen solution and shaking time on the adsorption characteristics were explored. The results showed that the unit adsorption quantities of ammonium nitrogen were increased with the increase of original concentration and pH value of ammonium nitrogen solution. The adsorption rate reached the highest point within 60 min and then kept unchanged within 90 min. The adsorption equilibrium of ammonium nitrogen was gained within 1.5 h. The maximum adsorption for ammonium nitrogen solutions was 81.14 mg/kg. Additionally, the effect of particle size on the adsorption process was significant. High adsorption quantities of ammonium nitrogen were got with small particle size and the adsorption capacity of rice husk biochar reached the maximum with particle size of 0.25 mm. The adsorption mechanism was investigated using thermodynamic and kinetics analyses. The results indicated that the adsorption behavior of biochar for ammonium nitrogen was inhomogeneous and it belonged to one of polymolecular layer fitted by Freundlich model properly. Quasi-dynamic equations were matched well with adsorption process of biochar to ammonium nitrogen, which included the diffusion in the fluid film, shift inside the grains and surface adsorption process by physical adsorption.

Key words: biochar; ammonium nitrogen; isothermal adsorption; adsorption kinetics

收稿日期:2015-10-29　修回日期:2015-11-17
基金项目:科技部农业科技成果转化资金项目(2014GB2E000048)
作者简介:杜衍红(1984—),女,博士生,主要从事生物质炭对红壤的改良研究,E-mail:wn221017@163.com
通信作者:蒋恩臣(1960—),男,教授,博士生导师,主要从事生物质能利用工程研究,E-mail:ecjiang@scau.edu.cn

引言

近年来,生物质炭作为一种环保高效的土壤改良剂,被很多学者研究和应用[1-6]。生物质炭作为一种新型多功能材料,多用来改良土壤理化性质[7],增加土壤碳汇,提高土壤有机质含量[8]。NH_4^+-N 是土壤中可供植物吸收利用的氮肥形式之一,但在土壤中容易发生氨化作用而流失,也容易随地表水流失,从而降低氮肥的利用率;NH_4^+-N 溶液流入水体循环中会造成水体富营养化,引起环境污染等一系列问题[9]。而生物质炭输入土壤中能够提高土壤对氮素的保持能力[10-15],降低 NH_4^+-N 的流失,多孔结构和巨大的比表面积使其对铵有很强的吸附能力,减少了氮素损失[16],即生物质炭对铵根的吸附是提高土壤氮素保持的主要原因。因此,探究生物质炭对 NH_4^+-N 的吸附机理非常必要。

研究吸附动力学特性可从吸附路径的角度帮助探索可能存在的吸附机理,研究者们普遍认为溶质在固体表面的吸附过程包含 3 个阶段:吸附质从体相中迁移到吸附剂的外表面;经过固体表面附着的液膜;与固体表面原子发生化学吸附(吸附剂-吸附质之间强烈的作用伴随着共价键的形成)或弱吸附(吸附剂-吸附质之间弱结合,类似范德华力)。对于多孔的固体吸附剂,吸附质经过外表面附着的液膜后,慢慢地扩散到空隙中并被吸附。而以上 3 个阶段的任何一个都可能是吸附过程最慢的阶段,从而决定整个动力学吸附过程[17]。

目前,有关生物质炭吸附农药[18]、有机污染物[19]、重金属 Cd^{2+}、Pb^{2+} 等[20-22]的研究已经有很多报道,但是对于 NH_4^+-N 的吸附研究报道较少。本文以稻壳为原材料采用连续热解装置制备稻壳炭,探究 NH_4^+-N 在稻壳炭上的吸附效果及其吸附动力学过程,研究 NH_4^+-N 初始质量浓度、pH 值等因素对吸附过程的影响,并从动力学角度探讨 NH_4^+-N 在生物质炭上的吸附机理,为生物质炭对 NH_4^+-N 的吸附和土壤氮素的保持研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用试剂为氯化铵、去离子水,试验用吸附剂为 500℃连续热解的稻壳炭。

1.2 试验方法

1.2.1 稻壳炭制备工艺

稻壳经 60℃干燥后粉碎,用自制生物质炭连续热解装置(图 1)进行热解,冷却后将炭取出分级过筛后保存备用。热解过程中的可燃气直接燃烧,其热量可供炭箱保温。物料升温速率为 60℃/min,输送器转速 7 r/min。

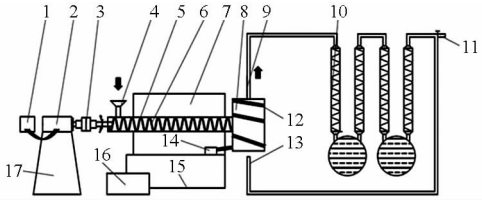


图 1 生物质连续热解装置

Fig. 1 Preparation device of biochar

1. 调速器 2. 驱动电动机 3. 联轴器 4. 进料斗 5. 热解反应器 6. 无轴螺旋输送器 7. 加热炉 8. 炭箱 9. 出气口 10. 冷凝管 11. 集气阀 12. 伴热带 13. 气体回烧 14. 伴热带温控器 15. 炉体支架 16. 炉体温控器 17. 电动机支架

1.2.2 稻壳炭理化性质及工业分析

(1)稻壳炭 pH 值、碱含量、CEC、比表面积、孔径、孔容积及电镜扫描

稻壳炭过 80 目筛后进行理化特性测试。稻壳炭的 pH 值根据 GB/T 12496.7—1999 采用 pH 计测定;碱含量采用酸碱反滴定法测定;阳离子交换量(CEC)采用乙酸钠-火焰光度法测定;比表面积、孔径、孔容积采用比表面积分析仪(美国 Micromeritics ASAP2020M 型)进行测定;数据见表 1。

电镜扫描(图 2)采用荷兰 FEI 公司的 Xl-30-ESEM 型扫描电镜进行微观结构扫描。

(2)原料及热解炭工业分析

采用长沙友欣仪器制造有限公司生产的 YX-GYFX7701 型全自动工业分析仪进行测定。参照 GB/T 28731—2012 测定生物质原料和炭的水分、灰分、挥发分。稻壳及 500℃热解稻壳炭的工业分析见表 2。

1.2.3 等温吸附试验

(1)溶液初始质量浓度对吸附的影响

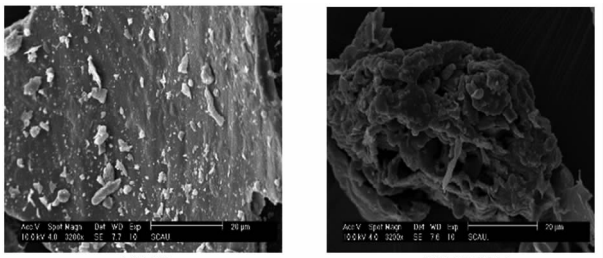
称取 0.5 g 过 80 目筛的稻壳炭 5 份,分别加入 40 mL 初始质量浓度为 0.5、1、3、5、10 mg/L 的

表 1 稻壳炭理化性质

Tab. 1 Physicochemical properties of RHC500

生物质炭	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	外表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm	孔容积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔容积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	pH 值	CEC/($cmol \cdot kg^{-1}$)	碱含量/($mg \cdot g^{-1}$)
RHC500	8.515 6	3.145 1	5.370 5	21.756 5	0.020 744	0.001 672	9.3	25.9	64.22

注:RHC500 表示 500℃热解稻壳炭。



(a) RH　　(b) RHC500

图 2　稻壳及稻壳炭电镜扫描图片

Fig. 2　SEM images of RH and RHC500

表 2　稻壳及稻壳炭工业分析(质量分数)

Tab. 2　Industry analysis of rice husk and rice husk biochar　%

材料	水分	灰分	挥发分	固定碳
RH	10.76	11.55	63.94	13.75
RHC500	4.17	30.69	14.30	50.84

注:RH 表示稻壳。

NH_4^+-N 溶液中,调整初始 pH 值为 6.5,在 25℃、150 r/min 条件下恒温振荡 2 h,迅速取出,离心过滤,取 10 mL 滤液采用靛酚蓝比色法测试 NH_4^+-N 质量浓度。

(2)稻壳炭用量对吸附的影响

分别称取 0.1、0.3、0.6、1.0、1.5 g 过 80 目筛的稻壳炭,置于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 40 mL 5 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液,初始 pH 值为 6.5,将所有离心管置于恒温振荡机上,在 25℃、150 r/min 条件下振荡 2 h,离心、过滤后用紫外分光光度计测试溶液浓度。

(3)溶液初始 pH 值对吸附的影响

称取 0.5 g 过 80 目筛的稻壳炭,加入 40 mL 质量浓度为 5 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液,用盐酸和氢氧化钠溶液调整溶液的初始 pH 值为 2.6、4.8、6.0、7.0、8.0、10.0、11.0,在 25℃、150 r/min 条件下恒温振荡 2 h,离心、过滤后用紫外分光光度计测试溶液浓度。

(4)稻壳炭颗粒粒径对吸附的影响

称取 0.5 g 稻壳炭,加入 40 mL 5 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液,初始 pH 值为 6.5,稻壳炭粒径分别为:0 ~ 0.075 mm、0.075 ~ 0.15 mm、0.15 ~ 0.18 mm、0.18 ~ 0.25 mm、0.25 ~ 0.38 mm、大于等于 0.38 mm,在 25℃、150 r/min 条件下振荡 2 h,迅速取出,离心过滤,取滤液进行测试。

(5)振荡时间对吸附的影响

称取 0.5 g 过 80 目筛的稻壳炭,加入 40 mL 5 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液,初始 pH 值为 6.5,振荡时间分别为 5、10、20、40、60、90、120 min,在 25℃、150 r/min 条件下振荡后取出,离心过滤,取滤液进行测试。

1.2.4　动力学吸附试验

称取过 80 目筛的 0.5 g 炭粉于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 40 mL NH_4^+-N 质量浓度为 3 mg/L 和 5 mg/L 的 NH_4^+-N(用氯化铵配制)溶液,室温下振荡,振荡时间分别为 5、10、20、40、60、90、120 min,迅速取出,置于 25℃离心机 3 000 r/min 离心 10 min,过滤,取 10 mL 滤液采用靛酚蓝比色法测试 NH_4^+-N 质量浓度。计算得到不同时间 NH_4^+-N 吸附量进行动力学分析,用准一级、准二级吸附模型、Elovich 动力学方程和颗粒内部扩散方程进行拟合。

1.2.5　NH_4^+-N 测试方法——靛酚蓝比色法[23]

用移液管移取吸附平衡溶液 10 mL 置于 50 mL 的容量瓶中加入约 20 mL 水稀释,然后依次加入显色剂酚溶液和碱性次氯酸钠溶液各 5 mL,充分摇匀后静置显色,显色反应时间约 1 h,加去离子水定容至刻度线,摇匀,用紫外分光光度计在 625 nm 的波长处测试 NH_4^+-N 质量浓度。

1.3　数据处理

吸附平衡时单位质量稻壳炭的 NH_4^+-N 吸附量计算公式为

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

式中　q_e——平衡时单位质量稻壳炭吸附 NH_4^+-N 的质量,mg/kg

C_0——NH_4^+-N 溶液的初始质量浓度,mg/L

C_e——吸附平衡后 NH_4^+-N 溶液的质量浓度,mg/L

V——吸附平衡溶液的体积,L

M——稻壳炭质量,g

吸附等温线拟合模型为:

Freundlich 模型　$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{2}$$

Langmuir 模型　$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \tag{3}$$

Temkin 模型　$$q_e = B\ln A + B\ln C_e \tag{4}$$

式中　k_f——吸附容量,不代表最大吸附量,mg/kg

n——与吸附强度有关的指数

Q_0——吸附质单分子层吸附时最大吸附量,mg/kg

K——表征吸附表面强度的常数,与吸附键有关,L/mg

A——平衡吸附常数,L/mg

B——与吸附热相关的常数

准一级吸附模型

$$dq/dt = k_1(q_e - q_t) \tag{5}$$

式中　q_t——t 时刻的吸附量,mg/kg

k_1——准一级吸附速率常数,min^{-1}

对式(4)进行积分得到

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (6)$$

准二级吸附模型

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (7)$$

式中 k_2——准二级吸附模型平衡吸附速率常数，kg/(mg·min)

Elovich 动力学方程

$$q_t = (1/\beta_E)\ln(\alpha_E \beta_E) + (1/\beta_E)\ln t \quad (8)$$

式中 α_E——初始吸附速率常数，mg/(kg·min)

β_E——解吸吸附速率常数，kg/mg

颗粒内部扩散方程

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (9)$$

式中 k_p——颗粒内部扩散速率常数，mg/(kg·min$^{0.5}$)

2 结果与分析

2.1 稻壳炭对 NH_4^+-N 的等温吸附特性研究

2.1.1 NH_4^+-N 等温吸附的初始质量浓度

由图 3a 可以看出，NH_4^+-N 的初始质量浓度对其在稻壳炭上的吸附量影响很大。随着 NH_4^+-N 溶液初始质量浓度的增加，单位质量稻壳炭的 NH_4^+-N 吸附量不断增加，提高 NH_4^+-N 溶液初始质量浓度可以促进 NH_4^+-N 在稻壳炭上的吸附，提高稻壳炭对 NH_4^+-N 的单位吸附量。初始质量浓度为 5 mg/L 和 10 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液，平衡时单位质量的稻壳炭吸附量较高，并呈直线上升。Freundlich 模型假设吸附的离子量随着溶液初始质量浓度的增加而增大，这与 Freundlich 拟合结果一致。

2.1.2 NH_4^+-N 等温吸附的吸附剂用量

由图 3b 可以看出，对于初始质量浓度为 5 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液，稻壳炭对 NH_4^+-N 的单位吸附量随着稻壳炭用量的增加呈现先增加后降低的趋势。主要原因是稻壳炭对一定浓度的 NH_4^+-N 溶液吸附已经达到了饱和，尽管稻壳炭用量不断增加，但总吸附量保持不变，因此单位吸附量逐渐降低。

2.1.3 NH_4^+-N 等温吸附的 pH 值

由图 3c 可以看出，酸性条件下，随着 pH 值的增大，稻壳炭对 NH_4^+-N 的单位吸附量先增加后降低，在 pH 值较低时，H^+ 与 NH_4^+ 的竞争吸附，共同抢夺稻壳炭表面的吸附位点，吸附效果不好，稻壳炭对 NH_4^+-N 的单位吸附量较低。在初始 pH 值大于 7 时，单位吸附量直线上升，水溶液中 NH_4^+-N 的反应为：$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$，碱性条件下，$NH_4^+$-N 以氨气形式挥发，并且稻壳炭本身的碱性比较强，氨气挥发造成吸附体系平衡浓度较低，表观上看稻壳炭的吸附容量不断增加，实际上是由于氨气挥发造成的误差所致。因此，在本试验条件下，吸附的最佳初始 pH 值为 6.0。

2.1.4 NH_4^+-N 等温吸附的吸附剂颗粒粒径

稻壳炭颗粒粒径对 NH_4^+-N 单位吸附量的影响规律如图 3d 所示。生物质炭形状不规则，内表面和外表面吸附离子的速度不同，外表面更容易吸附离

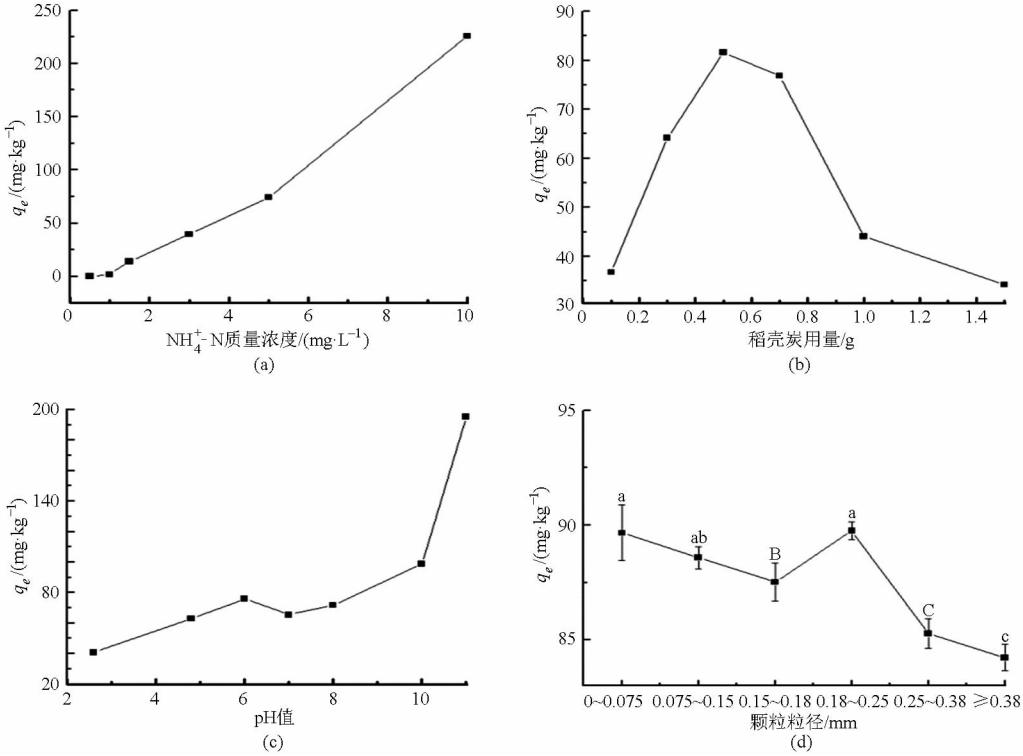


图 3 稻壳炭对 NH_4^+-N 的等温吸附特性

Fig. 3 Isothermal adsorption characteristics of NH_4^+-N onto RHC

子，而内表面给生物质炭提供了更多的吸附位点。粒径不同的生物质炭比表面积差异很大，从而会影响吸附速率和吸附容量。由图 3d 可以看出，稻壳炭粒径越小，NH_4^+-N 的单位吸附量越大，这是因为粒径越小，比表面积越大，吸附越容易进行[24]。稻壳炭粒径在 0.12 ~ 0.25 mm 范围内时，NH_4^+-N 单位吸附量最高，但是与较小粒径稻壳炭的吸附量差异不大，这可能与稻壳炭内部孔道结构有关，有待进一步对比表面积和孔道结构进行测试分析。

2.1.5　振荡时间对生物质炭吸附 NH_4^+-N 的影响

由图 4 可以看出，随着振荡时间的延长，稻壳炭对 NH_4^+-N 的单位吸附量不断增加最后保持不变。前 20 min 内，稻壳炭对 NH_4^+-N 的吸附较快，之后较为缓慢，最后变得比较平稳，90 min 内达到吸附平衡。这表明吸附过程经历了快速吸附阶段、缓慢吸附阶段和平衡阶段。在初始质量浓度为 3 mg/L 和 5 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液中，稻壳炭对 NH_4^+-N 的平衡吸附量分别为 31.26、81.14 mg/kg，同一时刻，稻壳炭对 5 mg/L 的 NH_4^+-N 的平衡吸附量更高，初始浓度高有利于 NH_4^+-N 单位吸附量的增加。

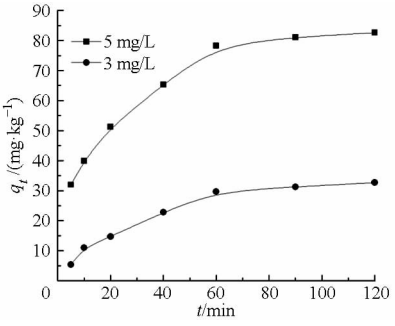


图 4　振荡时间对稻壳炭吸附 NH_4^+-N 的影响

Fig. 4　Effect of shaking time on adsorption of NH_4^+-N onto RHC

2.2　稻壳炭对 NH_4^+-N 吸附的热力学模型分析

从表 3 可以看出，Freundlich 方程能够很好地描述 NH_4^+-N 在稻壳炭上的等温吸附行为，而 Langmuir 方程对 NH_4^+-N 的等位吸附过程拟合较差。在 Freundlich 方程中，系数 n 反映了吸附剂的吸附性能，一般认为，n 值越大，吸附越容易进行，当 n 在 1 ~ 2 范围内时，表明吸附容易进行，当 $n < 0.5$ 时吸附较为困难，表 3 中 $n = 1.690\ 3$，表明稻壳炭对 NH_4^+-N 的吸附比较容易进行。Freundlich 方程吸附常数 k_f 反映了吸附剂的吸附容量，其值越大，表明溶液中 NH_4^+-N 在稻壳炭上的吸附速率越快，表 3 中 $k_f = 6.823$，表明 NH_4^+-N 在稻壳炭表面的吸附速率较快。Langmuir 模型假设吸附剂对金属离子的吸附为均一的单分子层吸附，且被吸附的离子间无相互作用，而 Freundlich 模型拟合的吸附等温线是假设吸附剂对金属离子的吸附为非均一的多分子层吸附，且被吸附的离子的量随着溶液初始浓度的增加而增大，结合图 4 可以看出，稻壳炭对水溶液中 NH_4^+-N 的吸附符合 Freundlich 模型，也就是说，稻壳炭对水溶液中 NH_4^+-N 的吸附为不均一的多分子层吸附。

表 3　稻壳炭对 NH_4^+-N 吸附的热力学参数

Tab. 3　Isothermal parameters for adsorption of NH_4^+-N onto RHC

热力学模型	温度/℃	参数	数值
Langmuir	25	Q_0/(mg·g^{-1})	133.636 2
		K	0.099 3
		R^2	0.366 3
Freundlich	25	k_f	6.823
		n	1.690 3
		R^2	0.944 8
Temkin	25	B	157.9
		A/mg^{-1}	1.211 925
		R^2	0.726 5

2.3　稻壳炭对吸附的动力学分析

NH_4^+-N 溶液初始质量浓度为 3 mg/L 和 5 mg/L，对所测数据应用准一级、准二级吸附模型、Elovich 方程和颗粒内部扩散方程进行拟合，拟合所得动力学参数见表 4，图 5 是各方程对应的拟合曲线。从

表 4　稻壳炭对 NH_4^+-N 吸附的动力学参数

Tab. 4　Kinetic parameters for adsorption of NH_4^+-N onto RHC

动力学模型	NH_4^+-N 质量浓度/(mg·L^{-1})	参数	数值
准一级吸附模型	3	k_1/min^{-1}	0.000 265
		q_e/(mg·kg^{-1})	7.01
		R^2	0.895 2
	5	k_1/min^{-1}	0.014 150
		q_e/(mg·kg^{-1})	17.72
		R^2	0.969 2
准二级吸附模型	3	k_2/(kg·mg^{-1}·min^{-1})	0.000 137
		q_e/(mg·kg^{-1})	65.16
		R^2	0.861 2
	5	k_2/(kg·mg^{-1}·min^{-1})	0.000 735
		q_e/(mg·kg^{-1})	84.51
		R^2	0.971 9
Elovich 动力学方程	3	α_E/(mg·kg^{-1}·min^{-1})	1.309 97
		β_E/(kg·mg^{-1})	0.074 6
		R^2	0.946 5
	5	α_E/(mg·kg^{-1}·min^{-1})	20.770 75
		β_E/(kg·mg^{-1})	0.070 4
		R^2	0.824 4
颗粒内部扩散方程	3	k_p/(mg·kg^{-1}·min$^{-0.5}$)	2.987
		R^2	0.919 1
	5	k_p/(mg·kg^{-1}·min$^{-0.5}$)	8.578
		R^2	0.696 1

拟合的决定系数来看,准二级吸附模型拟合度较高,其次是准一级吸附模型,而对于初始浓度为 5 mg/L 的 NH_4^+-N 溶液,试验测得的平衡吸附量为 81.14 mg/kg,准二级吸附模型推算的结果为 84.51 mg/kg,较为接近。准一级吸附模型有其局限性,通常适应于初级阶段的动力学描述,而不能准确地描述吸附的全过程;颗粒内部扩散方程认为吸附是一个多步骤过程,吸附质通过扩散作用从液相向固体颗粒表面运动,进入到颗粒内部孔隙中;而准二级吸附模型包含了吸附的所有过程,包括迁移、扩散、表面化学吸附、颗粒内部物理扩散等过程,较为全面地反映了稻壳炭对 NH_4^+-N 的吸附过程,该吸附过程主要以物理吸附为主。

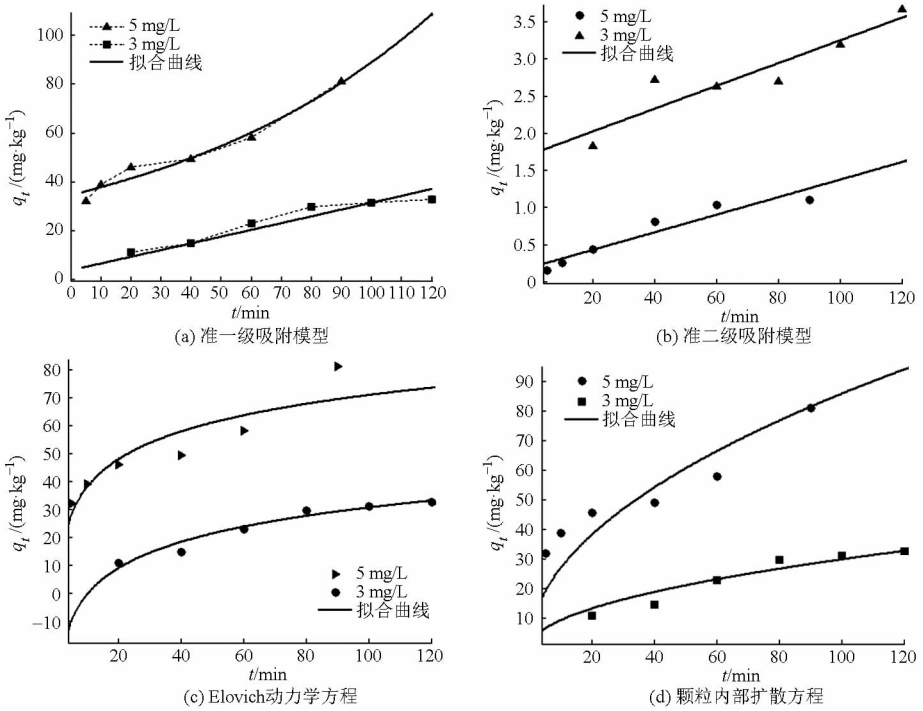


图 5 NH_4^+-N 吸附动力学方程拟合

Fig. 5 Kinetic equations fitting results for NH_4^+-N adsorption

3 讨论

在本试验条件下,稻壳炭对 NH_4^+-N 的吸附在 90 min 左右达到平衡状态,吸附过程分快速吸附、缓慢吸附和平衡 3 个阶段,单位吸附量随着 NH_4^+-N 初始浓度的升高而增加。酸性条件下,初始 pH 值越低,H^+ 与 NH_4^+ 越容易竞争抢夺吸附位点,吸附量较低,碱性条件下,初始 pH 值越高,NH_4^+-N 容易以氨气的形式挥发,造成吸附量的误差。因此,在本试验条件下,最大的 NH_4^+-N 吸附量出现在初始 pH 值为 6.0 时。另外,由于 NH_4^+-N 不稳定,容易氨化挥发,所以试验过程中,NH_4^+-N 吸附平衡溶液要快速分析测试,以免造成较大试验误差。

4 结论

(1)稻壳炭对 NH_4^+-N 的吸附过程经历了快速、缓慢、平衡 3 个吸附阶段。提高 NH_4^+-N 溶液的初始浓度,有利于增加 NH_4^+-N 的单位吸附量。稻壳炭的颗粒粒径越小,NH_4^+-N 的单位吸附量越大;颗粒粒径小于等于 0.25 mm 的稻壳炭,NH_4^+-N 的单位吸附量较高。

(2)从稻壳炭对 NH_4^+-N 的吸附等温线拟合结果来看,Freundlich 模型拟合的决定系数最高,这表明稻壳炭对溶液中 NH_4^+-N 的吸附为不均一的多分子层吸附,并且被吸附的离子量随着溶液初始浓度的增加而增大。

(3)从吸附动力学模型分析,准二级吸附模型能更好地描述 NH_4^+-N 在稻壳炭上的吸附动力学行为,其吸附行为受到外部液膜扩撒、吸附质表面吸附和颗粒内部扩散等过程的影响,主要以物理吸附为主。

参 考 文 献

1 张登晓,周惠民,潘根兴,等. 城市园林废弃物生物质炭对小白菜生长、硝酸盐含量及氮素利用率的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2014,20(6):1569-1576.

Zhang Dengxiao, Zhou Huimin, Pan Genxing, et al. Effect of municipal green waste biochar addition on the growth, nitrate content and nitrogen use efficiency of greenhouse pakchoi[J]. Journal of Plant and Fertilizer, 2014, 20(6): 1569 – 1576. (in Chinese)

2 Akhtar S S, Andersen M N, Liu F. Residual effects of biochar on improving growth, physiology and yield of wheat under salt stress [J]. Agricultural Water Management, 2015, 158: 61 – 68.

3 Asai H, Samson B K, Stephan H M, et al. Biochar amendment techniques for upland rice production in northern Laos[J]. Field Crops Research, 2009, 111(1 – 2): 81 – 84.

4 Butnan S, Deenik J L, Toomsan B, et al. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy[J]. Geoderma, 2015, 237 – 238: 105 – 116.

5 Chan K Y, Van Zwieten L, Meszaros I, et al. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment[J]. Soil Research, 2007, 45(8): 629 – 634.

6 Chintala R, Mollinedo J, Schumacher T E, et al. Effect of biochar on chemical properties of acidic soil[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2013, 60(3): 393 – 404.

7 张雯, 耿增超, 何绪生, 等. 生物质炭基氮肥中试制备工艺与特性分析[J]. 农业机械学报, 2014, 45(3): 129 – 133, 147.
Zhang Wen, Geng Zengchao, He Xusheng, et al. Pilot preparation technology and properties of new biochar-based nitrogenous fertilizers[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(3): 129 – 133, 147. (in Chinese)

8 赵世翔, 姬强, 李忠徽, 等. 热解温度对生物质炭性质及其在土壤中矿化的影响[J]. 农业机械学报, 2015, 46(6): 183 – 192, 200.
Zhao Shixiang, Ji Qiang, Li Zhonghui, et al. Characteristics and mineralization in soil of apple-derived biochar produceed at different temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(6): 183 – 192, 200. (in Chinese)

9 卜玉涛, 毛昆明, 张发明. 土壤氮素淋失研究进展[J]. 现代农业科技, 2010(16): 285 – 291.
Bu Yutao, Mao Kunming, Zhang Faming. Advances in N loss of the soil research[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2010(16): 285 – 291. (in Chinese)

10 惠锦卓, 张爱平, 刘汝亮, 等. 添加生物炭对灌淤土土壤养分含量和氮素淋失的影响[J]. 中国农业气象, 2014, 35(2): 156 – 161.
Hui Jinzhuo, Zhang Aiping, Liu Ruliang, et al. Effects of biochar on soil nutirents and nitrogen leaching in anthropogenic-alluvial soil[J]. Chinese Journal of Agrometeorology, 2014, 35(2): 156 – 161. (in Chinese)

11 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 Decai, 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 CSAE, 2014, 30(6): 54 – 61. (in Chinese)

12 靖彦, 陈效民, 李秋霞, 等. 生物质炭对红壤中硝态氮和 NH_4^+-N 的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(6): 265 – 269.
Jing Yan, Chen Xiaomin, Li Qiuxia, et al. Effects of biochar on ammomium nitrogen and nitrate nitrogen in red soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, 27(6): 265 – 269. (in Chinese)

13 刘玮晶, 刘烨, 高晓荔, 等. 外源生物质炭对土壤中 NH_4^+-N 素滞留效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(5): 962 – 968.
Liu Weijing, Liu Ye, Gao Xiaoli, et al. Effects of biochar charcoals on retention of ammonium nitrogen in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(5): 962 – 968. (in Chinese)

14 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 Yuxue, Lü Haohao, Shi Yan, et al. Effects of biochar on soil nutrients leaching and potential mechanisms: a review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2015, 26(1): 304 – 310. (in Chinese)

15 周志红, 李心清, 邢英, 等. 生物炭对土壤氮素淋失的抑制作用[J]. 地球与环境, 2011, 39(2): 278 – 284.
Zhou Zhihong, Li Xinqing, Xing Ying, et al. Effect of biochar amendment on nitrogen leaching in soil[J]. Earth and Evironment, 2011, 39(2): 278 – 284. (in Chinese)

16 Clough T J, Condron L M. Biochar and the nitrogen cycle: introduction[J]. Journal of Environmental Quality, 2010, 39(4): 1218 – 1223.

17 王艳. 黄土对典型重金属离子吸附解吸特性及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
Wang Yan. Sorption and desorption mechanism of loess soil towards typical heavy metals[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese)

18 王茜, 唐翔宇, 关卓, 等. 生物炭对土壤中农药的吸附-解吸行为和生物有效性的影响综述[J]. 世界科技研究与发展, 2015, 37(2): 200 – 205.
Wang Qian, Tang Xiangyu, Guan Zhuo, et al. Reviews on effects of biochar on pesticide sorption-desorption and bioavailability in soil[J]. World Sci-Tech R&D, 2015, 37(2): 200 – 205. (in Chinese)

19 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2012, 31(3): 287 – 295.
Wang Ning, Hou Yanwei, Peng Jingjing, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(3): 287 – 295. (in Chinese)

20 佟雪娇, 李九玉, 姜军, 等. 添加农作物秸秆炭对红壤吸附 Cu(Ⅱ)的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(5): 37 – 41.
Tong Xuejiao, Li Jiuyu, Jiang Jun, et al. Effect of biochars derived from crop straws on Cu(Ⅱ) adsorption by red soils[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2011, 27(5): 37 – 41. (in Chinese)

(下转第 214 页)

6 张川,刘新阳,王毅,等. 环流型光纤生物膜制氢反应器的底物传输与降解特性[J]. 农业机械学报,2015,46(3):174 - 179.
Zhang Chuan, Liu Xinyang, Wang Yi, et al. Performance of substrate transport and bio-degradation within annular optical-fiber-illuminating biofilm reactor during continuous photo-H_2 production[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2015,46(3):174 - 179. (in Chinese)

7 廖强,张川,朱恂,等. 光合细菌生物制氢反应器研究进展[J]. 应用与环境生物学报,2008,14(6):871 - 876.
Liao Q, Zhang C, Zhu X, et al. Advance in research of bioreactor for hydrogen production using photosynthetic bacteria[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology,2008,14(6):871 - 876. (in Chinese)

8 Kim M S, Kim D H. Hydrogenases for biological hydrogen production[J]. Bioresource Technolgoy, 2011,102: 8423 - 8431.

9 Liao Q, Wang Y J, Wang Y Z, et al. Formation and hydrogen production of photosynthetic bacterial biofilm under various illumination conditions[J]. Bioresource Technology,2010,101:5315 - 5324.

10 Chang J S, Lee K S, Lin P J. Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002,27(11 - 12):1167 - 1174.

11 廖强,张川,朱恂,等. 微槽透光板式光生物制氢反应器: 中国,200710078274.2[P]. 2007 - 08 - 22.

12 Androga D D, Sevinc P, Koku H, et al. Optimization of temperature and light intensity for improved photofermentative hydrogen production using *Rhodobactercapsulatus* DSM 1710[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014,39(6):2472 - 2480.

13 Akkerman I, Janssen M, Rocha J,et al. Photobiological hydrogen production photochemical efficiency and bioreactor design[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2002,27(11 - 12): 1195 - 1208.

14 Koku H. Aspects of the metabolism of hydrogen production by *Rhodobactersphaeroides*[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2002, 27(11 - 12):1315 - 1329.

15 张明,史家梁. 光合细菌光合产氢机理研究进展[J]. 应用与环境生物学报,1999,5(增刊):25 - 29.
Zhang M, Shi J L. Mechanism of hydrogen photoproduction by photosynthetic bacteria[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology,1999,5(Supp.):25 - 29. (in Chinese)

16 Lata D B, Chandra R, Kumar A, et al. Effect of light on generation of hydrogen by *Halobacteriumhalobium* NCIM 2852[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2007,32(15): 3293 - 3300.

17 Laurinavichene T, Tolstygina I, Tsygankov A. The effect of light intensity on hydrogen production by sulfur-deprived *Chlamydomonasreinhardtii*[J]. Journal of Biotechnology,2004,114(1 - 2): 143 - 151.

18 Liu J G, Bukatin V E, Tsygankov A A. Light energy conversion into H_2 by *Anabaena variabilis* mutant PK84 dense cultures exposed to nitrogen limitations[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2006,31(11):1591 - 1596.

19 Zabut B, Kahlout K. Hydrogen gas production by combined systems of *Rhodobactersphaeroides* O. U. 001 and *Halobacteriumsalinarum* in a photobioreactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2006,31(11):1553 - 1562.

20 Chen C Y, Saratale G D, Lee C M, et al. Phototrophic hydrogen production in photobioreactors coupled with solar-energy-excited optical fibers[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2008,33(23):6886 - 6895.

21 Lee J Z, Klaus D M, Maness P C, et al. The effect of butyrate concentration on hydrogen production via photofermentation for use in a Martian habitat resource recovery process[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2007,32(15):3301 - 3307.

22 Guo C L, Zhu X, Liao Q, et al. Enhancement of photo-hydrogen production in a biofilm photobioreactor using optical fiber with additional rough surface[J]. Bioresouce Technology,2011,102(18):8507 - 8513.

23 Chen C Y,Chang J S. Enhancing phototropic hydrogen production by solid-carrier assisted fermentation and internal optical-fiber illumination[J]. Process Biochemistry,2006,41(9):2041 - 2049.

24 Chen C Y, Lee C M, Chang J S. Hydrogen production by indigenous photosynthetic bacterium *Rhodopseudomonaspalustris* WP3-5 using optical-fiber illuminating photobioreactor[J]. Biochemical Engineering Journal,2006,32(1):33 - 42.

(上接第 199 页)

21 赵宇侠,祝春水. 生活废弃物生物质炭对 Cd(Ⅱ)污染废水处理的影响因素研究[J]. 淮海工学院学报:自然科学版,2014,23(1): 43 - 45.
Zhao Yuxia, Zhu Chunshui. Factors affecting domestic waste biomass charcoal for Cd(Ⅱ) adsorption[J]. Journal of Huaihai Institute of Technology:Natrual Science Edition,2014,23(1): 43 - 45. (in Chinese)

22 朱庆祥. 生物炭对 Pb、Cd 污染土壤的修复试验研究[D]. 重庆:重庆大学, 2011.
Zhu Qingxiang. Experimental study on lead and cadmium contaminated soil remediation with biochar[D]. Chongqing: Chongqing Univesity,2011. (in Chinese)

23 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000.

24 刘莹莹. 不同原料生物质炭基本性质及其对溶液 Cd(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)吸附特性的研究[D]. 南京:南京农业大学,2012.
Liu Yingying. A study on characteristics and adsorption of Cd(Ⅱ)and Pb(Ⅱ)in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[D]. Nanjing:Nanjing Agricultural University,2012. (in Chinese)