

杨木炭对东北黑土吸附猪粪沼液氮素特性的影响

王丽丽¹ 曹 振¹ 刘 卓¹ 徐名汉² 李一博¹ 王忠江^{1,3}

(1. 东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083;
3. 寒地农业可再生资源利用技术与装备黑龙江省重点实验室, 哈尔滨 150030)

摘要: 为探究杨木炭对东北黑土吸附猪粪沼液氮素特性的影响,明晰其吸附机理,选取杨木炭和壤质、砂质两种黑土,以活性炭作为标准比较炭,系统研究活性炭、杨木炭的粒径及添加比例、初始质量浓度、振荡时间、温度对黑土吸附、解吸猪粪沼液中氨态氮、硝态氮特性的影响规律,并拟合等温吸附模型和吸附动力学模型。结果表明:黑土对猪粪沼液氮素的吸附能力随着活性炭和杨木炭粒径的减小、添加比例的增加而显著增加;当粒径为 0.25 mm、添加比例 10% 时,添加杨木炭的黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮的吸附量为 224.8、107 mg/kg 和 212.4、104 mg/kg,比空白纯黑壤土和黑砂土提高 388.7%、296.3% 和 453.13%、333.33%,比添加活性炭的黑壤土和黑砂土降低 19.71%、10.08% 和 12.38%、7.14%,但添加杨木炭比添加活性炭对吸附平衡后沼液中氨态氮、硝态氮浓度变化影响的差异均不超过 2.5%;添加活性炭黑土、杨木炭黑土、空白纯黑土和纯炭对猪粪沼液中氨态氮的吸附过程为吸热反应,而对硝态氮的吸附过程为放热反应,且所有吸附过程均经历快速、缓慢、趋于平衡 3 个阶段,硝态氮快速吸附的时间更短;Freundlich、Langmuir 模型和准二级模型均能较好描述其等温吸附过程和吸附动力学过程, Freundlich 模型比 Langmuir 模型相对更优,吸附反应过程同时存在不均匀的多分子层表面物理吸附和均匀的单分子层化学吸附;添加活性炭、杨木炭黑土对沼液中氨态氮、硝态氮的吸附量越大,解吸率也越大,但解吸量远小于有效吸附量,添加杨木炭的黑壤土和黑砂土对氨态氮、硝态氮的有效吸附量比添加活性炭的黑壤土和黑砂土减少 14.57%、9.19% 和 5.34%、5.74%。杨木炭在提高黑土对猪粪沼液氮素的吸附能力、减少猪粪沼液氮素损失方面的效果优良,可为杨木炭和猪粪沼液在东北黑土改良方面的深入研究提供理论依据。

关键词: 杨木炭; 东北黑土; 猪粪沼液; 氮素; 等温吸附特性; 吸附动力学特性

中图分类号: S156.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2020)03-0295-11

OSID: 

Effects of Poplar Wood Biochar on Northeast Region Black Soil
Adsorbing Nitrogen in Pig Biogas Slurry

WANG Lili¹ CAO Zhen¹ LIU Zhuo¹ XU Minghan² LI Yibo¹ WANG Zhongjiang^{1,3}

(1. College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China

3. Heilongjiang Key Laboratory of Technology and Equipment for the Utilization of Agricultural Renewable Resources,
Harbin 150030, China)

Abstract: Poplar wood biochar was added as adsorbent into two types of northeast region black soil (loamy and sandy) to investigate the effects of poplar wood biochar on black soil adsorbing ammonium and nitrate nitrogen in pig biogas slurry, and the adsorption mechanism was studied by using oscillation method. Commercial activated carbon was used as a standard for comparison. The effects of the particle sizes (0.25 mm, 0.5 mm and 1 mm) and addition proportions (2%, 5% and 10%) of commercial activated carbon and poplar wood biochar, the initial mass concentration of pig biogas slurry, the oscillation time and the oscillation temperature on black soil adsorbing ammonium and nitrate nitrogen in pig biogas slurry were studied systematically. The adsorption mechanism was analyzed by different isothermal and kinetic adsorption models. The results showed that the smaller particle sizes and the more

收稿日期: 2019-07-14 修回日期: 2019-10-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51406032)、东北农业大学“学术骨干”项目(18XG15)、中央引导地方科技发展专项(ZY17C05)和黑龙江省博士后科研启动基金项目(LBH-Q19008)

作者简介: 王丽丽(1979—),女,教授,主要从事农业生物环境与能源工程研究,E-mail: wanglili22663@163.com

addition proportions of commercial activated carbon and poplar wood biochar led to better ammonium and nitrate nitrogen adsorption capacity of black soil in pig biogas slurry. And 0.25 mm particle size and 10% solid weight ratio were optimum addition treatment for commercial activated carbon and poplar wood biochar. Under optimum addition treatment, the ammonium and nitrate nitrogen amount adsorbed by black soil with poplar wood biochar addition were higher than that by pure black soil by 388.7%, 296.3% (black loamy soil) and 453.13%, 333.33% (black sandy soil), and were lower than those by black soil with commercial activated carbon addition by 19.71%, 10.08% (black loamy soil) and 12.38%, 7.14% (black sandy soil), respectively. However, the effects of poplar wood biochar and commercial activated carbon on the ammonium and nitrate nitrogen concentration of pig biogas slurry after adsorptive stability were not significantly different, and all the differences were less than 2.5%. The ammonium nitrogen amount adsorbed by the pure black soil, the pure commercial activated carbon and pure poplar wood biochar and the black soil with commercial activated carbon and poplar wood biochar addition were all increased as the increase of temperature, posing endothermic reaction. While the nitrate nitrogen adsorption amount showed a decreasing trend as temperature was increased, posing spontaneous exothermic reaction. Furthermore, the ammonium and nitrate adsorption processes showed three stages of fast adsorption, slow adsorption and balance. The adsorption models of Freundlich, Langmuir and Pseudo-second order described the isothermal adsorption characteristics and kinetic adsorption characteristics of the black soil added with commercial activated carbon and poplar wood biochar adsorbing ammonium and nitrate nitrogen in pig biogas slurry precisely. However, Freundlich was superior to Langmuir. Therefore, there were multi-layers uneven physisorption reaction and monolayer chemisorption reaction during the ammonium and nitrate adsorption process, concurrently. The more adsorption amount was, the more desorption amount was, but the desorption amount was much less than the effective adsorption amount. The effective ammonium and nitrate nitrogen adsorption amount of black soil with poplar wood biochar addition were lower than those of black soil with commercial activated carbon addition by 14.57%, 9.19% (black loamy soil) and 5.34%, 5.74% (black sandy soil). Poplar wood biochar was favorable for improving the nitrogen adsorption capacity of northeast region black soil and decreasing the nitrogen loss of pig biogas slurry. The results provided good insights into improving the northeast region black soil by using poplar wood biochar and pig biogas slurry.

Key words: poplar wood biochar; northeast region black soil; pig biogas slurry; nitrogen; isothermal adsorption characteristics; kinetic adsorption characteristics

0 引言

厌氧发酵的副产物——沼液是一种优质的有机肥料,其氮素主要为氨态氮、硝态氮,但极易溶于水,施用于土壤后容易通过淋溶、挥发等途径大量流失^[1-3],造成资源浪费,对地下水和大气也造成严重污染,这成为制约沼气技术推广的重要因素之一。研究发现,施用沼液狼尾草的氮素有效利用率仅为13.38%~34.72%^[4],施用猪粪沼液菜地的 NH_3 和 N_2O 挥发损失占总施氮量的24.7%~27.5%^[5]。

生物炭是一种优良的土壤改良剂^[6-7]。相关学者采用不同的研究方法均肯定了生物炭在提高土壤对沼液氮素的吸附能力和减少沼液氮素损失方面的效果^[8-11]。其中,热力学、动力学吸附方法能快速表征生物炭对氮素的吸附特性,解析其吸附机理。但仍存在3点问题:①生物炭对土壤吸附氮素的热力学、动力学影响的研究较少,已有研究由于生物炭、土壤类型及试验条件的不同而导致吸附机理差异较大^[8-11]。②针对实际沼液的研究较少,研究多

采用模拟沼液作为吸附质^[12],且主要集中在氨态氮,有关沼液硝态氮的研究甚少。③同时研究解吸过程的很少,而解吸特性是表征生物炭有效吸附量的重要指标。因此,系统研究生物炭对土壤吸附实际沼液氨态氮、硝态氮的热力学、动力学机理具有重要意义。生物炭对氨态氮、硝态氮的吸附分别为不同的吸热、放热反应^[13-15],吸附过程中必然存在温度的干扰。且沼液具有一定的粘度,成分混杂,生物炭和土壤对沼液各种成分的吸附作用必然存在交换吸附位的竞争干扰,是复杂的非线性动态过程^[12]。

黑龙江省是我国重要的商品粮基地和畜牧业养殖基地。多年来的过度开发导致黑土逐渐板结、沙化,有机质质量分数由8%~10%下降到3%~4%^[16]。2015年黑龙江省规模化养殖场产生的粪污达3 093.5万t,处理养殖场粪污的规模沼气池达292个,其中处理猪粪的沼气池达133个^[17-18]。因此,研究生物炭对黑土吸附猪粪沼液氮素特性的影响、减少猪粪沼液氮素的损失尤为重要。

本文选取杨木炭和壤质、砂质两种黑土,以活性

炭作为标准比较炭,研究两种炭的粒径、添加比例、初始质量浓度、振荡时间、温度对黑土吸附、解吸猪粪沼液氨态氮、硝态氮特性的影响规律,并进行模型拟合,获得添加两种炭黑土吸附猪粪沼液氨态氮、硝态氮的等温吸附特性和吸附动力学特性,明晰其吸附机理,为杨木炭和猪粪沼液在东北黑土改良方面的进一步研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用黑壤土、黑砂土分别取自哈尔滨市东北农业大学试验田和肇源县茂兴镇幸福村。采样深度为 0~20 cm,土样过 2 mm 筛风干后备用。黑土的砂粒(粒径大于 0.02 mm)质量分数、粉砂粒(粒径 0.002~0.02 mm)质量分数、粘粒(粒径 0~0.002 mm)质量分数、容重、有机质质量分数、pH 值、氨态氮质量分数、硝态氮质量分数分别为:黑壤土,(50.77 ± 2.43)%、(30.16 ± 1.66)%、(19.07 ± 1.17)%、(1.25 ± 0.06) g/cm³、(3.53 ± 0.32)%、7.50 ± 0.02、(7.48 × 10⁻⁴ ± 6.4 × 10⁻⁵)%、(1.688 × 10⁻³ ± 3.3 × 10⁻⁵)%;黑砂土,(87.73 ± 1.05)%、(11.21 ± 0.32)%、(1.06 ± 0.73)%、(1.36 ± 0.05) g/cm³、(2.01 ± 0.11)%、7.91 ± 0.01、(1.156 × 10⁻³ ± 2.10 × 10⁻⁵)%、(1.984 × 10⁻³ ± 5.70 × 10⁻⁵)%。

试验用活性炭(原料为果壳)、杨木炭(制备温度为 620 ℃)分别购自山东朗净科技环保有限公司和武汉光谷蓝焰新能源股份有限公司。炭样均经研磨分别过 0.25、0.5、1 mm 筛,105 ℃干燥备用。炭的 pH 值、比表面积、平均孔径、灰分质量分数分别为:活性炭,7.83 ± 0.04、(214.33 ± 2.16) m²/g、(4.79 ± 0.21) nm、(2.38 ± 0.01)%;杨木炭,9.17 ± 0.05、(209.14 ± 4.32) m²/g、(2.68 ± 0.28) nm、(2.71 ± 0.02)%。

试验用猪粪沼液取自哈尔滨市呼兰区鸿福集团生猪养殖基地,发酵原料为纯猪粪。沼液以 3 000 r/min 离心 10 min,取上清液冷藏备用。沼液的 pH 值、粘度、氨态氮质量浓度、硝态氮质量浓度分别为 7.72 ± 0.02、(172 ± 2) mPa·s、(705.27 ± 21.35) mg/L、(24.15 ± 0.23) mg/L。

1.2 试验设计与方法

试验分为等温吸附试验、吸附动力学试验和解吸试验 3 部分。活性炭为 T1、杨木炭为 T2、黑壤土为 R、黑砂土为 S,炭粒径为 A1(0.25 mm)、A2(0.5 mm)、A3(1 mm),炭添加比例为 B0(0,纯土)、B1(2%)、B2(5%)、B3(10%)、B4(100%,纯炭),将原猪粪沼液不稀释和分别稀释 5、10、15、20、25 倍,获得沼液

中氨态氮和硝态氮的初始质量浓度为 705.27、141、70.6、47、35.2、23.6 mg/L 和 24.15、4.83、2.42、1.61、1.21、0.97 mg/L,分别为 C01、C02、C03、C04、C05、C06。

1.2.1 等温吸附试验

炭的粒径和添加比例对黑土吸附猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的影响试验中,称取 36 组 3 g 炭土混合物和 60 mL 沼液,沼液不稀释(C01),振荡 24 h,振荡温度 35℃。

沼液初始质量浓度对添加炭黑土吸附猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的影响试验中,称取 24 组 3 g 炭土混合物和 60 mL 沼液,炭的粒径和添加比例分别为 0.25 mm 和 10%,振荡 24 h,振荡温度为 35℃。

温度对添加炭黑土吸附猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的影响试验中,称取 12 组 3 g 炭土混合物和 60 mL 沼液,炭粒径和添加比例分别为 0.25 mm 和 10%,沼液不稀释(C01),振荡 24 h,振荡温度分别为 25、30、35℃。

1.2.2 动力学吸附试验

称取 32 组 3 g 炭土混合物和 60 mL 沼液,炭粒径和添加比例分别为 0.25 mm 和 10%,沼液不稀释(C01),分别振荡 5、10、30、60 min 和 2、4、12、24 h,振荡温度为 35℃。

1.2.3 解吸试验

称取 4 组 3 g 炭土混合物和 60 mL 沼液,炭粒径和添加比例分别为 0.25 mm 和 10%,吸附、解吸振荡时间均为 24 h,振荡温度为 35℃。

以上各组试验样品均分别放入 100 mL 离心管中混匀,然后放入温度控制振荡器中以 120 r/min 按设定的温度和时间振荡,再以 4 000 r/min 离心 3 min 取上清液,经 0.45 μm 滤膜过滤后测定。解吸试验中,弃去离心后的上清液,仅剩余炭土固体混合物后,再加入 60 mL 去离子水,以 120 r/min 继续振荡,再以 4 000 r/min 离心 3 min 取上清液,经 0.45 μm 滤膜过滤后测定。每组做 3 次重复。

1.2.4 试验方法

氨态氮、硝态氮含量采用连续流动注射分析仪(Skalar San⁺⁺ Analyzer)测定;总固体含量采用(105 ± 5)℃干燥法测定^[3];土壤机械组成采用比重计法测定^[18];土壤有机质含量采用烧失法测定(RJM-28-10 型)^[8,19];土壤田间持水量采用威尔科克斯法测定^[20];土壤 pH 值采用电位法测定(PHS-3C 型),土水比为 1:2.5^[21];炭 pH 值采用 GB/T 7702.16—1997 标准测定方法,炭水比为 1:10^[22];灰分含量采用 GB/T 12496.3—1999 标准测定方

法^[23];比表面积和平均孔径采用比表面积和微孔分析仪(JW-BK112T型)测定;沼液粘度采用NDJ-9S型数显粘度计测定。

1.2.5 数据处理

采用Microsoft Excel 2013、Origin 9.1 整理数据和绘图,采用SPSS 22.0 分析相关性及显著性。

1.3 计算方法

土壤对氨态氮/硝态氮的单位吸附量为

$$Q = \frac{V_i(C_0 - C_i)}{M}$$
 (1)

土壤对氨态氮/硝态氮的单位解吸量为

$$Q_1 = \frac{CV_i}{M}$$
 (2)

土壤对氨态氮/硝态氮的有效吸附量为

$$Q_2 = Q - Q_1$$
 (3)

土壤对氨态氮/硝态氮的解吸率为

$$x = \frac{Q_1}{Q} \times 100\%$$
 (4)

式中 Q——吸附平衡时氨态氮/硝态氮的单位吸附量,mg/kg

Q₁——解吸平衡时氨态氮/硝态氮的单位解吸量,mg/kg

Q₂——吸附平衡时氨态氮/硝态氮的有效吸附量,mg/kg

C₀——沼液中氨态氮/硝态氮的初始质量浓度,mg/L

C_i——吸附平衡时溶液中氨态氮/硝态氮的质量浓度,mg/L

C——解吸平衡时溶液中氨态氮/硝态氮的质量浓度,mg/L

V_i——吸附平衡溶液的体积,取 60 mL

M——炭土混合物质量,取 3 g

2 结果与分析

2.1 黑土对猪粪沼液中氮素的吸附特性分析

2.1.1 炭粒径和添加比例的影响

活性炭、杨木炭的粒径和添加比例对黑土吸附猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的影响如图 1 所示。

由图 1 可以看出,黑土对沼液氨态氮、硝态氮的吸附量均随着活性炭、杨木炭添加比例的增加而显著增加(P<0.01),纯活性炭、纯杨木炭的吸附量显著高于其他各黑土组(P<0.001)。当活性炭、杨木炭添加比例为 2% 时,各黑土组的吸附量增加最快,当添加比例为 5% 和 10% 时,虽然吸附量仍在迅速增加,但吸附量的增加幅度略有降低,因为沼液中氨态氮、硝态氮的初始质量浓度相同,炭的比例增加

时,活性位点和比表面积随之增加,但表面活性位点变化反而减小,氨态氮、硝态氮吸附量的增加幅度反而有所降低^[24-25]。0.25 mm 粒径的炭显著好于其他粒径(P<0.001),0.5 mm 粒径其次,1 mm 粒径炭的影响效果最差。比表面积是影响炭吸附特性的重要指标,而炭的比表面积随着粒径的减小而增大^[24-26],当假设吸附速率完全依赖于比表面积时,较小的炭粒径会缩短扩散路径,因为它们提供了更好的机会让吸附离子穿透其内部孔隙结构^[27-28]。当炭粒径和添加比例相同时,活性炭的吸附效果略优于杨木炭,因为活性炭是一种经活化、洗涤后的炭,其比表面积和平均孔径均大于杨木炭,添加到黑土中更能增加黑土的孔隙度和比表面积。本试验中,当两种炭的粒径为 0.25 mm、添加比例为 10% 时,黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附量均达到最大值。此时,添加杨木炭黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮吸附量为 224.8、107 mg/kg 和 212.4、104 mg/kg,与空白纯黑壤土和纯黑砂土相比提高 388.7%、296.3% 和 453.13%、333.33% (P<0.001),与添加活性炭的黑壤土和黑砂土相比降低 19.71%、10.08% 和 12.38%、7.14%。而纯活性炭和纯杨木炭的氨态氮、硝态氮吸附量为 1 015.2、462 mg/kg 和 978.3、447 mg/kg。可见,杨木炭对黑土吸附氨态氮的提高幅度更大,但其提高黑土对硝态氮的吸附效果更接近于活性炭,说明未经活化、洗涤的杨木炭在改善东北黑土氮素的持留能力、减少沼液氮素的损失方面能够达到良好的效果。同时,黑壤土的吸附效果均优于黑砂土,因为黑壤土的粘粒含量大于黑砂土,同质量土壤中黑壤土的颗粒更细、比表面积更大^[8]。此外,在粒径 0.25 mm、添加比例 10% 条件下,吸附反应平衡后,添加杨木炭的黑壤土组和黑砂土组沼液中氨态氮、硝态氮的质量浓度分别为初始沼液质量浓度的 98.41%、77.85% 和 98.49%、78.47%,与添加活性炭各组的差异均不超过 2.5%,进一步证明了杨木炭在提高黑土吸附沼液氨态氮、硝态氮方面的效果优良。

2.1.2 沼液初始质量浓度的影响

沼液初始质量浓度对添加两种炭的黑土吸附猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,沼液中氨态氮、硝态氮的初始质量浓度与添加活性炭、杨木炭黑土的氨态氮、硝态氮吸附量呈显著正相关(P<0.01)。在各个质量浓度下,添加两种炭的各黑土组均显著大于空白纯黑土(P<0.001),且沼液初始质量浓度越高,其吸附量相对空白纯黑土吸附量的增加幅度越大,纯活性炭、纯杨木炭的吸附量最大。因为在低质量浓度下,

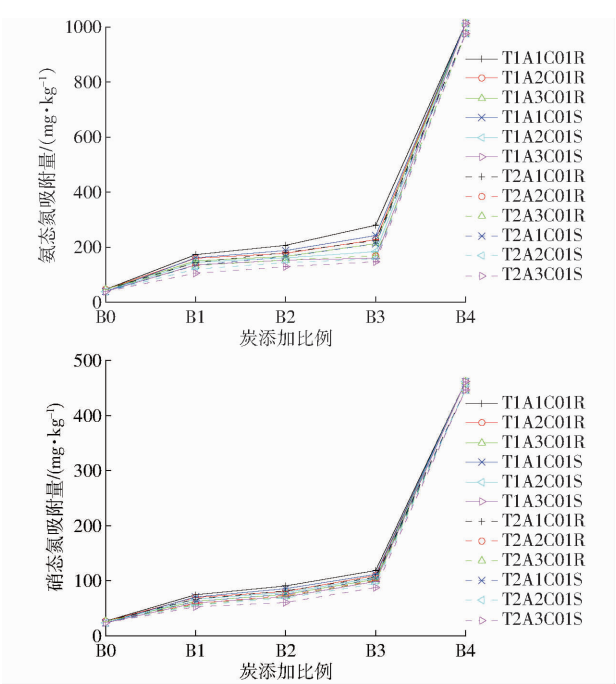


图 1 炭粒径和添加比例对氨态氮、硝态氮吸附量的影响
Fig. 1 Effects of particle sizes and addition proportions of commercial activated carbon and poplar wood biochar on adsorption amount of ammonium and nitrate nitrogen

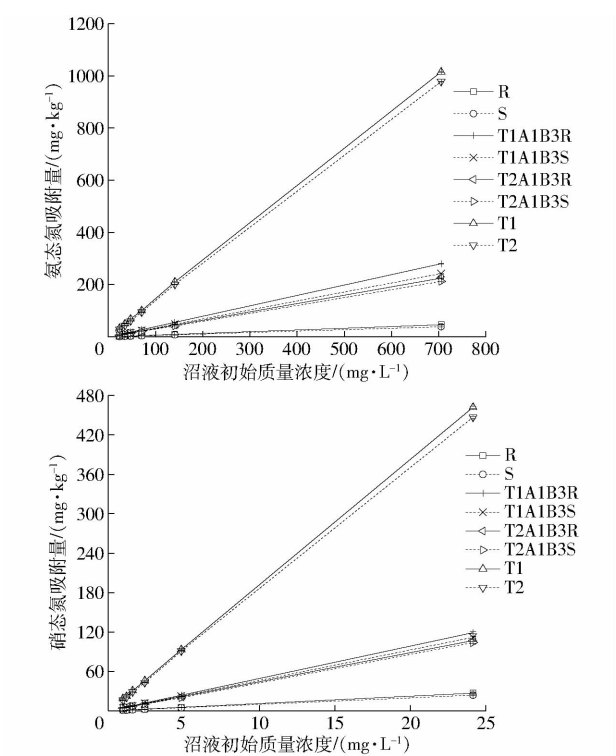


图 2 沼液初始质量浓度对氨态氮、硝态氮吸附量的影响
Fig. 2 Effects of initial mass concentration of biogas slurry on adsorption amount of ammonium and nitrate nitrogen

离子的质量流量很低,炭有过多未被占用的活性位点^[29],平衡时吸附量较少,但随着质量浓度的增加,离子向活性位点的质量流量相应增加^[30],更多的 NH_4^+ 和 NO_3^- 、 NO_2^- 包围在炭的表面,与沼液中的 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 形成较大的浓度差,增大对炭内部

迁移的动力^[26,31],平衡时的吸附量也随之增加。在实际应用中,沼液通常作为液体肥料直接施用或稀释后施用于土壤中,本试验采用原始沼液及稀释后沼液作为吸附质,避免外加氮源对吸附反应过程的干扰,虽然氨态氮、硝态氮的质量浓度不是饱和状态,吸附反应还没有达到吸附的最大容量,但可以表征添加活性炭、杨木炭黑土对实际猪粪沼液中氮素吸附特性的影响规律。本试验中,在各个初始质量浓度下,添加杨木炭黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮吸附量比添加活性炭的各组降低均不超过 20.26%、11.67% 和 12.82%、10.71%,黑壤土均优于黑砂土。

2.1.3 振荡时间的影响

振荡时间对添加两种炭的黑土吸附猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的影响如图 3 所示。

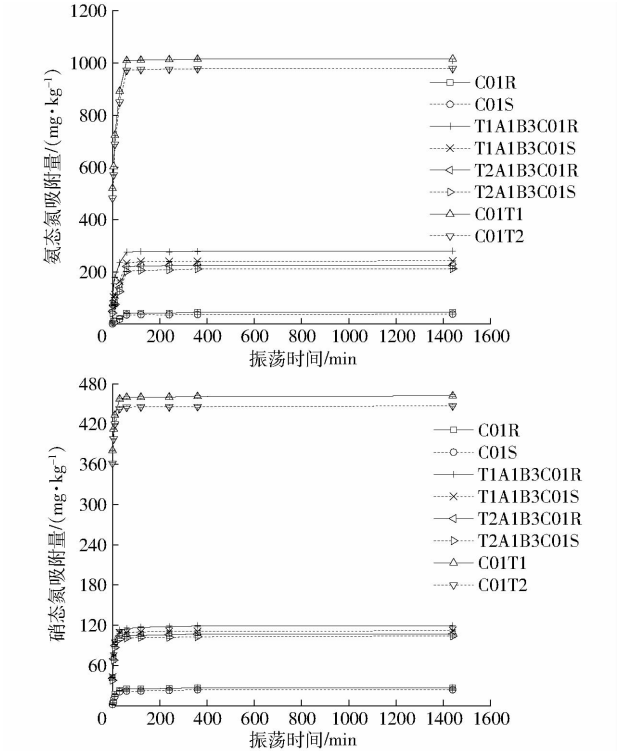


图 3 振荡时间对氨态氮、硝态氮吸附量的影响
Fig. 3 Effects of oscillation time on adsorption amount of ammonium and nitrate nitrogen

由图 3 可以看出,添加炭黑土、空白纯黑土、纯炭对氨态氮、硝态氮的吸附过程均经历快速吸附、缓慢吸附、趋于平衡 3 个阶段^[32]。0 ~ 60 min,各对比组的氨态氮、硝态氮吸附量快速增加,添加活性炭、杨木炭黑土的吸附速率均显著高于空白纯黑土 ($P < 0.001$),而前 30 min 硝态氮吸附量的增加更迅速 ($P < 0.001$); 1 ~ 6 h 增加缓慢; 6 h 以后基本稳定。有关生物炭吸附动力学过程 3 阶段的一般解释如下:首先,初始阶段的快速吸附是一个物理过程,主要基于固液相间离子浓度梯度的传质行为而发生^[33]; 然后吸附开始变缓,标志着物理吸附的结束,

随着固液相间的离子平衡,伴有物理结合的 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 离子发生轻微的解吸,吸附愈加缓慢;之后开始第 3 阶段的化学吸附和一定程度的内部扩散,持续到活性位点饱和达到平衡,但由于不同吸附剂和吸附质的初始质量浓度的差异,各个阶段吸附平衡的时间也存在差异^[12,34]。本试验中,添加杨木炭黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮吸附量的增加幅度比添加活性炭的各组降低 8.35%、7.25% 和 9.09%、4.55%。

2.1.4 温度的影响

温度对添加两种炭的黑土吸附猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的影响如图 4 所示。

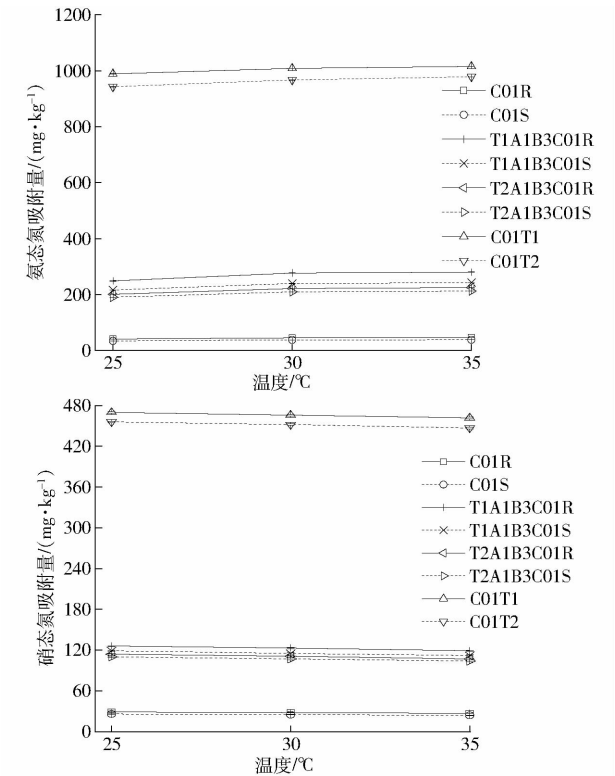


图 4 温度对氨态氮、硝态氮吸附量的影响

Fig.4 Effects of temperatures on adsorption amount of ammonium and nitrate nitrogen

由图 4 可以看出,随着温度的升高,添加炭黑土、空白纯黑土、纯炭对氨态氮的吸附量均呈现升高趋势,且升高的幅度随着温度、炭和土壤类型的不同而差异显著 ($P < 0.001$)。KIZITO 等^[12]研究 15 ~ 45℃ 时杂木炭和稻壳炭对沼液氨态氮的吸附规律得出,温度高于 25℃ 时,炭对氨态氮的吸附才具有研究意义。ZHU 等^[14]和 LONG 等^[25]研究均得出,在较高温度下, NH_4^+ 与炭表面的反应速率较高,吸附离子从外层流层向炭微孔的扩散率较大。与此相似,本试验中,温度从 25℃ 到 30℃ 时,添加活性炭、杨木炭黑土和纯黑土的氨态氮吸附增量均大于 10%,纯活性炭、纯杨木炭的吸附量虽然最大,但其

吸附增量只有 2.03%、2.61%;温度从 30℃ 到 35℃ 时,各对比组氨态氮的吸附增量反而降低,均在 0.65% ~ 2.1% 之间。因为随着温度的升高, NH_4^+ 的动能增大, NH_4^+ 越容易进入炭的孔隙中,氨态氮的吸附增量则越大;当 NH_4^+ 的动能逐渐接近上限,氨态氮的吸附增量反而逐渐减小^[32]。该结果说明,在沼液中其他不同离子干扰的条件下,添加活性炭、杨木炭黑土对沼液氨态氮的吸附过程仍为吸热反应^[12],且不同温度下,添加活性炭、杨木炭的黑土显著高于空白纯黑土 ($P < 0.001$),黑壤土优于黑砂土,活性炭优于杨木炭,添加杨木炭各组与活性炭各组对氨态氮吸附增量的差异均不超过 1%。

由图 4 还可以看出,随着温度的升高,各对比组的硝态氮吸附量逐渐降低,纯黑土的降低幅度最大,而纯炭的降低幅度最小。温度为 25℃ 时,添加活性炭和杨木炭黑壤土、黑砂土的硝态氮吸附量比 35℃ 时提高 5.88%、6.25% 和 6.54%、6.73%,说明添加活性炭、杨木炭黑土对沼液硝态氮的吸附过程仍为自发的放热反应,温度的升高,并不利于吸附反应的进行,黑土对硝态氮的吸附速率反而降低^[15-16]。与此相似,MIZUTA 等^[15]提出,低温有利于活性炭和毛竹炭对硝酸盐氮的吸附反应。BHATNAGAR 等^[35]发现,25℃ 时 NO_3^- 吸附量显著大于 45℃。MISHRA 等^[36]研究 15 ~ 28℃ 时小麦秸秆炭和芥菜秸秆炭对硝酸盐的吸附特性,也得出了类似的结论。

2.2 添加炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的等温吸附模型分析

采用 Freundlich^[26]、Langmuir^[26]、Temkin^[32] 3 种标准等温吸附模型研究添加活性炭、杨木炭的黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的等温吸附过程,拟合参数如表 1 所示,表中 k 为吸附容量, n 为与温度相关的常数, q 为最大吸附量, K 为吸附表面强度的常数, A 为平衡吸附常数, B 为与吸附相关的常数。

由表 1 可以看出, Freundlich 模型和 Langmuir 模型均能较好地模拟添加活性炭、杨木炭的黑土吸附猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的过程,决定系数均大于 0.999,但 Freundlich 模型相对更优, Temkin 模型的模拟效果最差。 Freundlich 模型是假设吸附剂在非均匀表面上进行不均匀的多分子层物理吸附,更适于液体吸附^[32,37]。而 Langmuir 模型则假设吸附是表面均匀的单分子层化学吸附。根据 Freundlich 模型结果可知,纯活性炭、纯杨木炭的氨态氮、硝态氮的 n 值和添加活性炭、杨木炭黑土硝态氮的 n 值均大于 1,纯黑土和添加活性炭、杨木炭黑土氨态氮的 n 值均在 1 附近,说明吸附均比较容易进行,且活性炭、杨木炭对黑土吸附硝态氮的促进效果更好。

表 1 添加活性炭、杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的等温吸附参数

Tab.1 Isothermal adsorption parameters of black soil added with commercial activated carbon and poplar wood biochar adsorbing ammonium and nitrate nitrogen in pig biogas slurry

等温吸附模型	土壤	参数	氨态氮	硝态氮	等温吸附模型	土壤	参数	氨态氮	硝态氮
Freundlich	纯黑壤土	k	0.059 4	0.011 6	Langmuir	活性炭 + 黑壤土	$q/(mg \cdot kg^{-1})$	1092.300 0	1 490.417 6
		n	0.975 2	0.988 5			K	0.000 000 6	0.000 287
		R^2	0.999 7 ***	0.999 9 ***			R^2	0.999 6 ***	0.999 9 ***
	纯黑砂土	k	0.048 5	0.009 9		活性炭 + 黑砂土	$q/(mg \cdot kg^{-1})$	1246.700 0	1 353.481 6
		n	0.974 2	0.984 9			K	0.000 000 4	0.000 273
		R^2	0.999 7 ***	0.999 9 ***			R^2	0.999 2 ***	0.999 9 ***
	纯活性炭	k	0.897 1	0.112 3		杨木炭 + 黑壤土	$q/(mg \cdot kg^{-1})$	1 788.570 0	1 235.554
		n	1.103 2	1.100 9			K	0.000 000 3	0.000 255
		R^2	0.999 8 ***	0.999 9 ***			R^2	0.999 5 ***	0.999 9 ***
	纯杨木炭	k	0.821 7	0.100 9		杨木炭 + 黑砂土	$q/(mg \cdot kg^{-1})$	1 103.190 0	1 192.451 5
		n	1.098 9	1.098 7			K	0.000 004	0.000 253
		R^2	0.999 6 ***	0.999 9 ***			R^2	0.999 3 ***	0.999 8 ***
	活性炭 + 黑壤土	k	0.565 4	0.051 9		纯黑壤土	$A/(L \cdot mg^{-1})$	0.029 7	0.810 3
		n	0.975 4	1.006 9			B	13.380 1	0.079 9
		R^2	0.999 8 ***	0.999 9 ***			R^2	0.844 5 **	0.857 1 **
	活性炭 + 黑砂土	k	0.429 1	0.048 8		纯黑砂土	$A/(L \cdot mg^{-1})$	0.029 4	0.804
		n	0.978 8	1.001 2			B	11.168 1	0.071 1
		R^2	0.999 6 ***	0.999 9 ***			R^2	0.844 4 **	0.854 2 **
	杨木炭 + 黑壤土	k	0.397 4	0.046 2		纯活性炭	$A/(L \cdot mg^{-1})$	0.187 6	1.724 5
		n	0.983 9	1.000 7			B	197.083	1.215 7
		R^2	0.999 7 ***	0.999 9 ***			R^2	0.867 9 **	0.841 2 **
	杨木炭 + 黑砂土	k	0.353 6	0.043 8	Temkin	纯杨木炭	$A/(L \cdot mg^{-1})$	0.167 4	1.687 7
		n	0.988 9	1.000 4			B	182.455	1.187 9
		R^2	0.999 6 ***	0.999 9 ***			R^2	0.850 4 **	0.809 9 **
Langmuir	纯黑壤土	$q/(mg \cdot kg^{-1})$	132.096 9	520.234		活性炭 + 黑壤土	$A/(L \cdot mg^{-1})$	0.043 9	0.839 8
		K	0.000 001	0.000 196			B	83.642 7	0.352 5
		R^2	0.999 5 ***	0.999 9 ***			R^2	0.855 9 **	0.855 7 **
	纯黑砂土	$q/(mg \cdot kg^{-1})$	163.024 0	481.554		活性炭 + 黑砂土	$A/(L \cdot mg^{-1})$	0.039 6	0.837 7
		K	0.000 000 4	0.000 176			B	72.943 7	0.331 7
		R^2	0.999 4 ***	0.999 9 ***			R^2	0.860 4 **	0.855 7 **
	纯活性炭	$q/(mg \cdot kg^{-1})$	3 020.324 0	2 465.832		杨木炭 + 黑壤土	$A/(L \cdot mg^{-1})$	0.039 1	0.834 7
		K	0.000 002	0.001 354			B	66.992 7	0.316 9
		R^2	0.999 8 ***	0.999 9 ***			R^2	0.854 **	0.855 **
	纯杨木炭	$q/(mg \cdot kg^{-1})$	2 986.033 0	2 449.021		杨木炭 + 黑砂土	$A/(L \cdot mg^{-1})$	0.037 6	0.831 5
		K	0.000 003	0.001 099			B	63.614 3	0.307 4
		R^2	0.999 7 ***	0.999 9 ***			R^2	0.856 9 **	0.849 1 **

注：***表示 $P < 0.001$ ，**表示 $P < 0.01$ ，下同。

同时,氨态氮、硝态氮的吸附容量 k 值的大小顺序与上述各对比组吸附能力的强弱规律一致, k 值越大,吸附容量越大,吸附速率则越快。同时,Langmuir 模型中的最大吸附量 q 值和吸附表面强度 K 值也表现出相似的规律。因此,本试验中,添加活性炭、杨木炭的黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的等温吸附过程同时存在不均匀的多分子层表面物理吸附和均匀的单分子层化学吸附。与此相似,KIZITO 等^[12]发现,杂木炭和稻壳炭对猪粪沼液中氨态氮的等温吸附过程符合 Langmuir 模型。而杜衍红等^[32]得出,

稻壳炭对水中氨态氮的等温吸附过程符合 Freundlich 模型。CHINTALA 等^[38]、王荣荣等^[39]均证明,Freundlich 模型能更好地模拟生物炭对硝态氮的等温吸附过程。

2.3 添加炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮吸附的动力学模型分析

采用准一级^[12]、准二级^[12]、Elovich^[32]、颗粒内部扩散方程^[32] 4 种标准吸附动力学模型研究添加活性炭、杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附动力学过程,拟合参数如表 2 所示,表中 k_1 为准

表 2 添加活性炭、杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮吸附的动力学参数

Tab.2 Kinetic adsorption parameters of black soil added with commercial activated carbon and poplar wood biochar adsorbing ammonium and nitrate nitrogen in pig biogas slurry

动力学模型	土壤	参数	氨态氮	硝态氮	动力学模型	土壤	参数	氨态氮	硝态氮
准一级 吸附模 型	纯黑壤土	k_1/min^{-1}	0.03	0.259 1	Elovich 动力学 方程	纯黑壤土	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	8.217 3	647.16
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	44.617 2	22.946			$\beta/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.136 5	0.033 4
		R^2	0.958 2 ***	0.827 4 **			R^2	0.867 3 **	0.638 4
	纯黑砂土	k_1/min^{-1}	0.030 6	0.231 2		纯黑砂土	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	5.838 5	265.96
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	37.283 2	20.618			$\beta/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.157 2	0.033 9
		R^2	0.978 5 ***	0.839 6 **			R^2	0.862 4 **	0.615 9
	纯活性炭	k_1/min^{-1}	0.12	0.986 5		纯活性炭	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	21 463.103	82 052.55
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	1 013.475	459.972 3			$\beta/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.613 3	0.098 8
		R^2	0.961 4 ***	0.887 3 **			R^2	0.643 3	0.424 1
	纯杨木炭	k_1/min^{-1}	0.11	0.963 2		纯杨木炭	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	19 272.099	80 091.091
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	972.229	443.421			$\beta/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.593 3	0.077 1
		R^2	0.951 ***	0.813 **			R^2	0.767	0.442
	活性炭+黑壤土	k_1/min^{-1}	0.129	1.165 8		活性炭+黑壤土	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	10 320.311	53 069.53
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	271.850 3	111.561			$\beta/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.042 6	0.015 4
		R^2	0.807 6 **	0.861 1 **			R^2	0.649 4	0.424 1
	活性炭+黑砂土	k_1/min^{-1}	0.063 1	1.101 2		活性炭+黑砂土	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	363.995 6	51 501.07
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	236.617 4	102.09			$\beta/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.035	0.017 5
		R^2	0.836 6 **	0.863 **			R^2	0.774 4	0.421 5
	杨木炭+黑壤土	k_1/min^{-1}	0.043 1	1.055 4		杨木炭+黑壤土	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	107.608 8	47 519.21
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	224.809 9	99.945			$\beta/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.031 6	0.018 2
		R^2	0.899 9 **	0.876 2 **			R^2	0.764 4	0.415 3
	杨木炭+黑砂土	k_1/min^{-1}	0.041 4	1.017 1		杨木炭+黑砂土	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	93.527 6	37 062.07
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	209.479 7	96.822			$\beta/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.033 6	0.018 6
		R^2	0.903 ***	0.868 6 **			R^2	0.797 3	0.400 7
准二级 吸附模 型	纯黑壤土	$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.000 9	0.000 3	颗粒内 部扩散 方程	纯黑壤土	$k_p/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	1.866 7	11.5
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	48.332 9	27.48			R^2	0.022 9	-1.015
		R^2	0.950 4 ***	0.960 6 ***			$k_p/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	1.555 5	10.17
	纯黑砂土	$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.001	0.000 4		纯黑砂土	R^2	0.098 6	-0.684 6
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	40.490 1	24.648			$k_p/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	34.231	102.34
		R^2	0.957 7 ***	0.95 ***			R^2	0.056 8	-0.877 5
	纯活性炭	$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.002 9	0.001 6		纯活性炭	$k_p/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	33.111	91.89
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	1 016.488	463.112			R^2	0.082 1	-0.632
		R^2	0.959 ***	0.96 ***			$k_p/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	12.183 7	52.42
	纯杨木炭	$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.002 7	0.001 2		纯杨木炭	R^2	-3.294 9	-6.683 1
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	979.9	448.201			$k_p/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	10.336 1	49.37
		R^2	0.967 ***	0.952 1 ***			R^2	-1.277 2	-6.458
	活性炭+黑壤土	$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.000 7	0.000 4		活性炭+黑壤土	$k_p/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	9.538 8	0.047 3
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	284.195 7	120.56			R^2	-0.667 9	-6.376 7
		R^2	0.953 5 ***	0.952 2 ***			$k_p/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	8.910 2	45.7
	活性炭+黑砂土	$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.000 4	0.000 4		活性炭+黑砂土	R^2	-0.569 7	-6.059 4
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	249.865 7	113.068					
		R^2	0.953 7 ***	0.956 ***					
	杨木炭+黑壤土	$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.000 3	0.000 4		杨木炭+黑壤土			
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	239.069 2	108.381					
		R^2	0.962 5 ***	0.950 4 ***					
	杨木炭+黑砂土	$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.000 3	0.000 4		杨木炭+黑砂土			
		$Q/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	222.970 8	104.5					
		R^2	0.964 8 ***	0.955 9 ***					

一级吸附速率常数, k_2 为准二级吸附速率常数, α 为初始吸附速率常数, β 为解吸吸附速率常数, k_p 为颗粒内部扩散速率常数。

由表 2 中 R^2 可以看出, 准二级模型的模拟效果最好; 准一级模型和 Elovich 动力学方程效果较差; 颗粒内部扩散方程的模拟曲线并不是直线, 说明颗粒内扩散不是限制吸附速率的唯一步骤, 无法描述本试验的吸附过程。同时, 准一级模型的最大吸附量 Q 均小于实际试验值, 而准二级模型的 Q 均略高于试验值, 进一步证明准二级模型更适于描述添加活性炭、杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附动力学过程^[12]。根据准二级模型结果可知, 添加活性炭、杨木炭黑土的 Q 均显著高于空白纯黑土, 但仍远小于纯活性炭、纯杨木炭; 添加同种炭时, 氨态氮的 Q 大于硝态氮, 该结果与上述试验结果均相符。与此相似, KIZITO 等^[12]、马锋锋等^[40] 得出, 生物炭对水中氨态氮的吸附过程符合准二级模型。李三姗等^[26]、BHATNAGAR 等^[35] 研究表明, 改性的水生植物炭、ZnCl₂ 活化的活性炭对水中硝态氮的吸附过程也符合准二级模型。准二级模型能够表征吸附的所有过程, 如外部液膜扩散吸附、表面吸附和颗粒内部扩散等。目前相关国内外研究均将符合准二级模型的吸附过程解释为以化学吸附为主。CHO 等^[41] 在改性活性炭吸附硝酸盐氮的试验中发现, pH 值大于 6 时, 随着 pH 值升高, 负电荷浓度增大, 发生了以离子交换为主要化学反应的吸附过程。本试验中, 黑土和沼液均呈 pH 值大于 7.5 的弱碱性, 氨态氮在沼液中以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为主要存在形式, 吸附过程中需要克服原离子间的相互作用, 使 NH_4^+ 化学键断裂, 被炭土吸附重新结合, 形成新的化学键。由于该吸附过程为吸热反应, 说明被炭吸附后释放的能量少于化学键断裂时所吸收的能量, 不利于氨态氮的吸附, 需要通过提高温度来获得化学反应所需要的活化能。而在碱性条件下, 碱性炭的含氧官能团对 NO_3^- 具有更强的离子交换作用, 被炭土吸附后释放的能量多于化学键断裂时所吸收的能量, 呈放热反应^[41-42]。综合分析等温吸附和动力学吸附的模拟结果得出, 添加活性炭、杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附过程同时存在物理吸附和化学吸附, 符合吸附动力学过程 3 阶段的一般解释^[12,34]。

2.4 添加炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的解吸特性分析

解吸过程是吸附的逆过程, 解吸率是量化杨木炭提高黑土对猪粪沼液中氮素有效吸附特性的重要指标。黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮吸附平衡

后的解吸率和有效吸附量如图 5 (图中不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.001$)) 所示。

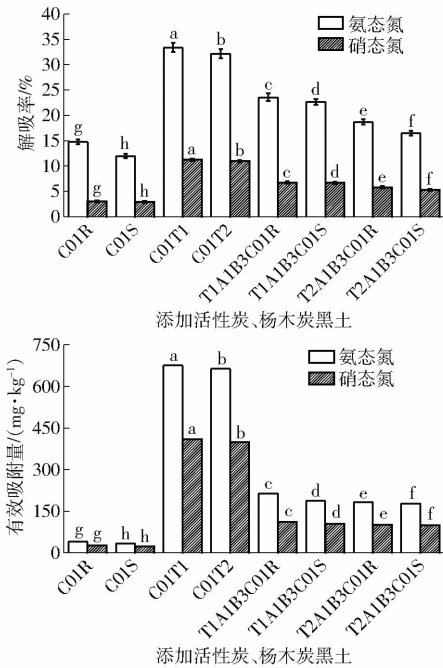


图 5 氨态氮、硝态氮的解吸率和有效吸附量
Fig.5 Ratios of desorption amount to adsorption amount and effective adsorption amount of ammonium and nitrate nitrogen

由图 5 可以看出, 活性炭、杨木炭均显著提高了黑土对氨态氮、硝态氮的解吸率 ($P < 0.001$), 添加杨木炭黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮的解吸率为 18.68%、5.79% 和 16.48%、5.28%, 比空白纯黑壤土和纯黑砂土提高 26.39%、91.09% 和 37.56%、80.82%, 比添加活性炭的黑壤土和黑砂土减少 20.75%、13.84% 和 27.37%、21.08%。纯杨木炭氨态氮、硝态氮的解吸率为 32.17%、10.94%, 比纯活性炭减少 3.68%、2.5%。各对比组氨态氮、硝态氮解吸率的大小顺序与吸附量相一致, 表明吸附量越大, 解吸量也越多。因为物理吸附过程中吸附质和吸附剂之间的吸附力相较于化学吸附略弱, 且氨态氮、硝态氮均极易溶于水, 因此会有一部分氨态氮、硝态氮被解吸。本试验中, 添加杨木炭黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮的有效吸附量为 182.8、100.8 mg/kg 和 177.4、98.5 mg/kg, 比空白纯黑壤土和黑砂土提高 366.33%、285.03% 和 424.85%、322.75%, 比添加活性炭的各组减少 14.57%、9.19% 和 5.34%、5.74%。纯活性炭和纯杨木炭的氨态氮、硝态氮的有效吸附量为 676.12、410.16 mg/kg 和 663.58、398.09 mg/kg。各对比组有效吸附量的大小顺序与吸附量仍保持一致, 但解吸量远小于有效吸附量, 进一步证明了添加杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附效果良好, 且吸附过程中同时存在物理吸附和化学吸附。

3 结论

(1)黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附量随活性炭、杨木炭粒径的减小、添加比例的增加而显著增加;当粒径为0.25 mm、添加比例为10%时,添加杨木炭的黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮的吸附量比空白纯黑壤土和纯黑砂土提高388.7%、296.3%和453.13%、333.33%,比添加活性炭的各组降低19.71%、10.08%和12.38%、7.14%;杨木炭对黑土吸附氨态氮的提高幅度更大,但其对黑土吸附硝态氮的提高效果更接近于活性炭;添加杨木炭比添加活性炭对吸附平衡后沼液氨态氮、硝态氮质量浓度变化影响的差异均不超过2.5%,杨木炭在提高黑土吸附沼液氮素的能力、减少沼液氮素损失方面效果良好。

(2)添加活性炭、杨木炭的黑土对沼液中氨态氮、硝态氮的吸附量与沼液初始质量浓度呈显著正相关关系,且初始质量浓度越高,其吸附量相对空白纯黑土的增加幅度越大;在各个质量浓度下,添加杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附量比添加活性炭的各组降低均不超过20.26%。

(3)在沼液中多种离子干扰的条件下,添加活性炭黑土、杨木炭黑土、空白纯黑土和纯炭对猪粪沼液中氨态氮的吸附过程为吸热反应,而对硝态氮的

吸附过程为放热反应;25~30℃时氨态氮的吸附增量均大于10%,而30~35℃时均不超过2.1%,杨木炭各组与活性炭各组对氨态氮吸附增量的差异均不超过1%;25℃时,添加活性炭和杨木炭的黑壤土、黑砂土的硝态氮的吸附量比35℃时提高5.88%、6.25%和6.54%、6.73%。Freundlich模型和Langmuir模型均能较好地模拟添加活性炭、杨木炭黑土对沼液中氨态氮、硝态氮的等温吸附过程, Freundlich模型相对更优,等温吸附过程中同时存在不均匀的多分子层表面物理吸附和均匀的单分子层化学吸附。

(4)添加活性炭、杨木炭黑土,空白纯黑土、纯炭对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附过程均经历快速、缓慢、趋于平衡3个阶段,硝态氮快速吸附的时间更短;前60 min,添加杨木炭黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮吸附量的增加幅度比添加活性炭的各组降低8.35%、7.25%和9.09%、4.55%;准二级模型更适于描述添加活性炭、杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附动力学过程,以化学吸附为主。

(5)添加活性炭、杨木炭黑土对猪粪沼液中氨态氮、硝态氮的吸附量越大,解吸率也越大,但解吸量远小于有效吸附量,添加杨木炭黑壤土和黑砂土的氨态氮、硝态氮的有效吸附量比添加活性炭的各组减少14.57%、9.19%和5.34%、5.74%。

参 考 文 献

- [1] DORNO N, FEILBERG A, BALSARI P, et al. Nitrous oxide losses from untreated and digested slurry as influenced by soil moisture and application method[J]. Biosystems Engineering, 2013, 115(4): 423–433.
- [2] SVOBODA N, TAUBE F, WIENFORTH B, et al. Nitrogen leaching losses after biogas residue application to maize[J]. Soil and Tillage Research, 2013, 130: 69–80.
- [3] WANG L L, LI W Z, WANG Z J, et al. Effects of digestate application depth on soil nitrogen volatilization and vertical distribution[J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2016, 9(5): 101–107.
- [4] 黄秀声,黄勤楼,杨信,等. 浇施沼液对狼尾草植株硝酸盐累积及其氮素利用效率研究[J]. 草业学报,2012,21(3):61–68. HUANG Xiusheng, HUANG Qinlou, YANG Xin, et al. Efficiency of fertilizing biogas slurry on nitrate accumulation and N utilization of *Pennisetum*[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2012, 21(3): 61–68. (in Chinese)
- [5] 靳红梅,常志州,吴华山,等. 菜地追施猪粪沼液后 NH_3 和 N_2O 排放特征及氮损失率[J]. 植物营养与肥料学报,2013, 19(5):1155–1165. JIN Hongmei, CHANG Zhizhou, WU Huashan, et al. NH_3 and N_2O emission and nitrogen loss rate from biogas liquid produced by pig slurry after topdressing on vegetable fields[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2013, 19(5): 1155–1165. (in Chinese)
- [6] BARONIS S, VACCARI F P, MIGLIETTA F, et al. Impact of biochar application on plant water relations in *Vitis vinifera* (L.) [J]. European Journal of Agronomy, 2014, 53: 38–44.
- [7] QUILLIAM R S, MARSDEN K A, GERTLER C, et al. Nutrient dynamics, microbial growth and weed emergence in biochar amended soils are influenced by time since application and reapplication rate[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2012, 158: 192–199.
- [8] WANG L L, WU J, WANG Z J, et al. Effects of three biochars as adsorbents on soils adsorbing ammonium nitrogen in biogas slurry[J/OL]. Journal of Chemistry, 2017. DOI:10.1155/2017/4627928.
- [9] SEKAR S, HOTTLE R D, LAL R. Effects of biochar and anaerobic digester effluent on soil quality and crop growth in Karnataka, India[J]. Agricultural Research, 2014, 3(2): 137–147.
- [10] DU Z J, CHEN X M, QI X B, et al. The effects of biochar and hogger biogas slurry on fluvo-aquic soil physical and hydraulic properties: a field study of four consecutive wheat-maize rotations[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(8): 2050–2058.
- [11] 王忠江,张正,刘卓,等. 生物炭配施沼液对淋溶状态下土壤养分的影响[J/OL]. 农业机械学报,2018,49(11):260–267. WANG Zhongjiang, ZHANG Zheng, LIU Zhuo, et al. Effects of biochar combined with biogas slurry on soil nutrients in leaching state[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(11): 260–267. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20181130&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2018.11.030. (in Chinese)
- [12] KIZITO S, WU S B, KIRUI W K, et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 102–112.

- [13] 李丽,陈旭,吴丹,等. 固定化改性生物炭模拟吸附水体硝态氮潜力研究[J]. 农业环境科学学报,2015,34(1):137-143.
LI Li, CHEN Xu, WU Dan, et al. Adsorption of aqueous nitrate-N by immobilized modified biochar[J]. Journal of Agricultural Environmental Science, 2015, 34(1): 137-143. (in Chinese)
- [14] ZHU K R, FU H, ZHANG J H, et al. Studies on removal of NH_4^+ -N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk[J]. Biomass Bioenergy, 2012, 43: 18-25.
- [15] MIZUTA K, MATSUMOTO T, HATATE Y, et al. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal[J]. Bioresource Technology, 2004, 95(3): 255-257.
- [16] 苏鹏,贾燕锋,曹馨月,等. 东北黑土区不同坡段等间距植物篱减流减沙特征[J]. 水土保持学报,2019,33(3):22-26.
SU Peng, JIA Yanfeng, CAO Xinyue, et al. Characteristics of runoff and sediment reduction by equidistant hedgerows at different slope sections in northeast black soil area[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33(3): 22-26. (in Chinese)
- [17] 樊斌,薛晓聪,张乃夕. 黑龙江省畜禽粪污处理存在问题及对策研究[J]. 农业经济与管理,2018(6):31-39.
- [18] 陈丽琼. 比重计法测定土壤颗粒组成的研究[J]. 环境科学导刊,2010,29(4):97-99.
CHEN Liqiong. Study on determination of soil particle composition by hydrometer[J]. Environmental Science Survey, 2010, 29(4): 97-99. (in Chinese)
- [19] WANG J P, WANG X J, ZHANG J. Evaluating loss-on-ignition method for determinations of soil organic and inorganic carbon in arid soils of northwestern China[J]. Pedosphere, 2013, 23(5): 593-599.
- [20] 江培福,雷廷武,刘晓辉,等. 用毛细吸渗原理快速测量土壤田间持水量的研究[J]. 农业工程学报,2006,22(7):1-5.
JIANG Peifu, LEI Tingwu, LIU Xiaohui, et al. Principles and experimental verification of capillary suction method for fast measurement of field capacity[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(7): 1-5. (in Chinese)
- [21] 成斌斌. 土壤 pH 的测定[J]. 化学教与学,2014(4):95-97.
CHENG Binbin. Determination of soil pH[J]. Chemistry Teaching and Learning, 2014(4): 95-97. (in Chinese)
- [22] 张阳,李光哲. 活性炭-纳滤:在微污染水源水处理中的原理与应用[M]. 北京:科学出版社,2011.
- [23] 王天鹅,林谨,王维奇,等. 闽江河口湿地植物与土壤灰分及其影响因子分析[J]. 生态科学,2010,29(3):268-273.
- [24] SICA M, DUTA A, TEODOSIU C, et al. Thermodynamic and kinetic study on ammonium removal from a synthetic water solution using ion exchange resin[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2014, 16(2): 351-359.
- [25] LONG X L, CHENG H, XIN Z L, et al. Adsorption of ammonia on activated carbon from aqueous solutions[J]. Environmental Progress, 2008, 27(2): 225-233.
- [26] 李三姗,王楚楚,何晓云,等. 改性水生植物生物炭对低浓度硝态氮的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报,2018, 34(4):356-362.
LI Sanshan, WANG Chuchu, HE Xiaoyun, et al. Adsorption characteristics of low concentration nitrate-nitrogen onto modified macrophytes biochar[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2018, 34(4): 356-362. (in Chinese)
- [27] SALTALI K, SARI A, AYDIN M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 258-263.
- [28] DEMIRBAS A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72(2): 243-248.
- [29] RAMESH S T, RAMESHBABU N, GANDHIMATHI R, et al. Kinetics and equilibrium studies for the removal of heavy metals in both single and binary systems using hydroxyapatite[J]. Applied Water Science, 2012, 2(3): 187-197.
- [30] HEMA M, ARIVOLI S. Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon[J]. International Journal of the Physical Sciences, 2007, 2(1): 10-17.
- [31] 林静雯,吴丹,孙丽娜,等. 牛粪生物炭吸附水中 NH_4^+ 的影响因素及特性[J]. 沈阳大学学报(自然科学版),2016, 28(3):186-190.
LIN Jingwen, WU Dan, SUN Li'na, et al. Characteristics ammonia nitrogen adsorption onto biochars derived from dairy manure and its influencing factors[J]. Journal of Shenyang University (Natural Science), 2016, 28(3): 186-190. (in Chinese)
- [32] 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/OL]. 农业机械学报,2016,47(2):193-199,214.
DU Yanhong, JIANG Enchen, LI Zhiyu, et al. Adsorption mechanism of ammonium nitrogen onto rice husk biochar[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(2): 193-199, 214. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160225&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.02.025. (in Chinese)
- [33] HALIM A A, LATIF M T, ITHNIN A. Ammonia removal from aqueous solution using organic acid modified activated carbon[J]. World Applied Sciences Journal, 2013, 24(1): 1-6.
- [34] QU B C, ZHOU J T, XIANG X M, et al. Adsorption behavior of azo dye CI Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(6): 704-709.
- [35] BHATNAGAR A, JI M, CHOI Y H, et al. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43(4): 886-907.
- [36] MISHRA P C, PATEL R K. Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 519-522.
- [37] CHUNG H K, KIM W H, PARK J, et al. Application of langmuir and freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 28: 241-246.
- [38] CHINTALA R, MOLLINEDO J, SCHUMACHER T E, et al. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 179(15): 250-257.
- [39] 王荣荣,赖欣,李洁,等. 花生壳生物炭对硝态氮的吸附机制研究[J]. 农业环境科学学报,2016,35(9):1727-1734.
WANG Rongrong, LAI Xin, LI Jie, et al. Adsorption of nitrate nitrogen by peanut shell biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(9): 1727-1734. (in Chinese)
- [40] 马锋锋,赵保卫,念斌,等. 玉米秸秆生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 兰州交通大学学报,2015,34(1):125-131,135.
MA Fengfeng, ZHAO Baowei, NIAN Bin, et al. Adsorption characteristics of ammonium onto biochar derived from corn straw[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2015, 34(1): 125-131, 135. (in Chinese)
- [41] CHO D W, CHON C M, KIM Y, et al. Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175(1): 298-305.
- [42] WIDIASTUTI N, WU H, ANG H M, et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite[J]. Desalination, 2011, 277(1-3): 15-23.