

棉秆生物炭脱除餐厨沼液氮磷性能研究

孙乐¹ 郭云峰² 那日素² 李煜^{3,4}

(1. 内蒙古机电职业技术学院, 呼和浩特 010070; 2. 内蒙古蒙荃生物科技有限公司, 鄂尔多斯 017200;

3. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 4. 农业农村部可再生能源清洁化利用技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为探究棉花秸秆生物炭净化餐厨沼液、回收氮磷养分的可行性,明晰热解温度对炭吸附性能的调控规律,本研究以棉花秸秆为原料,在不同热解温度(300、400、500、600、700℃)下制备棉秆生物炭,系统表征其理化结构,考察其对模拟沼液中氨氮、硝氮、总氮、总磷和 COD(本文 COD 特指以化学方法测定需要被氧化的还原性物质)的吸附性能,并以综合性能最优的生物炭为吸附材料,开展投加量梯度试验,探究其对实际沼液中污染物的去除效果与有效添加量阈值。结果表明,热解温度对生物炭的理化性质与吸附行为具有显著调控作用。600℃制备的生物炭对氨氮和 COD 吸附效果最优,单位吸附量分别为 8.65 mg/g 和 181.02 mg/g;500℃制备的生物炭对硝氮和总氮去除性能最佳,单位吸附量分别为 27.0 mg/g 和 68.66 mg/g;700℃制备的生物炭对总磷吸附性能最优,单位吸附量达 3.36 mg/g。500℃制备的生物炭虽非所有污染物吸附性能单项最优,但其综合吸附能力最为均衡,兼具发达的孔隙结构与适宜的含氧官能团,可作为实际沼液处理的优选材料。吸附动力学分析表明,氨氮、硝氮、总氮与 COD 的去除以物理吸附为主导,符合准一级动力学模型;总磷的去除则以化学沉淀与络合作用为主,符合准二级动力学模型。在实际沼液应用中,随着优选生物炭添加量由 1 g 增至 2 g,各污染物去除率持续上升,单位吸附量呈下降趋势。当添加量达到 1.5 g 时,各污染物去除率提升幅度显著减缓,表明该体系下的有效添加量阈值为 1.5 g。综合吸附性能与材料经济性,500℃制备棉秆生物炭在添加量 1.5 g 条件下,在沼液吸附处理中具有良好的工程应用潜力。

关键词: 棉秆生物炭; 模拟废水; 餐厨沼液; 吸附性能; 污染物去除; 吸附动力学

中图分类号: S26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2026)21-0096-13

OSID:



Nitrogen and Phosphorus Removal Performance of Cotton Stalk-derived Biochar for Kitchen Waste Biogas Slurry

Sun Le¹ Guo Yunfeng² Na Risu² Li Yu^{3,4}

(1. Inner Mongolia Technical College of Mechanics and Electrics, Hohhot 010070, China

2. Inner Mongolia Mengran Biotechnology Co., Ltd., Ordos 017200, China

3. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

4. Key Laboratory of Clean Production and Utilization of Renewable Energy, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming to explore the feasibility of using cotton stalk biochar for purifying kitchen waste biogas slurry and recovering nitrogen and phosphorus nutrients, and clarify the regulatory role of pyrolysis temperature on the adsorption performance of biochar, it prepared cotton stalk biochar at different pyrolysis temperatures (300℃, 400℃, 500℃, 600℃, and 700℃). The physicochemical structures of the biochar were systematically characterized, and its adsorption performance for ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen, total phosphorus, and chemical oxygen demand (COD specifically referred to the amount of reducing substances determined by chemical oxidation) in simulated biogas slurry was investigated. The biochar with optimal comprehensive performance was selected for dosage gradient experiments to explore its removal efficiency of pollutants from actual biogas slurry and determine the optimal dosage threshold. The results indicated that pyrolysis temperature significantly regulated the physicochemical properties and adsorption behavior of the biochar. Biochar prepared at 600℃ exhibited

the highest adsorption capacity for ammonia nitrogen and COD, with values of 8.65 mg/g and 181.02 mg/g, respectively. Biochar prepared at 500°C demonstrated the best removal performance for nitrate nitrogen and total nitrogen, with adsorption capacities of 27.0 mg/g and 68.66 mg/g, respectively. Biochar prepared at 700°C showed the highest adsorption capacity for total phosphorus, reaching 3.36 mg/g. Although biochar prepared at 500°C was not the optimal adsorbent for any single pollutant, it possessed the most balanced comprehensive adsorption performance, characterized by well-developed pore structure and suitable oxygen-containing functional groups, making it a promising candidate for the treatment of actual biogas slurry. Kinetic analysis revealed that the removal of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen, and COD was dominated by physical adsorption, consistent with the pseudo-first-order kinetic model, whereas the removal of total phosphorus was primarily governed by chemical precipitation and complexation, fitting better with the pseudo-second-order kinetic model. In the application to actual biogas slurry, as the dosage of the optimal biochar increased from 1 g to 2 g, the removal rates of all pollutants continued to increase, while the adsorption capacity per unit mass decreased. When the dosage reached 1.5 g, the increase in removal rates slowed significantly, indicating that the optimal dosage threshold for this system was 1.5 g. Considering both adsorption performance and material economy, the biochar prepared at 500°C demonstrated good engineering application potential for the adsorptive treatment of biogas slurry at a dosage of 1.5 g.

Key words: cotton stalk biochar; simulated wastewater; kitchen waste biogas slurry; adsorption performance; pollutant removal; adsorption kinetics

0 引言

随着我国餐厨垃圾处理规模的持续扩大,餐厨沼液作为厌氧消化的副产物,其产量逐年攀升。餐厨沼液具有高氮、高磷、高 COD、成分复杂等特点,直接排放易引发水体富营养化与土壤生态风险^[1],而其中的氮磷养分若得以回收则具有重要资源化价值^[2]。当前,通过氨吹脱回收氮是一种沼液高效资源化的处理方式,但是处理后剩余液仍含有大量的氮磷养分,需进行后续的深度处理与资源化利用^[3]。

我国棉花年种植面积稳定在 3×10^6 hm² 以上,仅新疆棉区年产棉秆 1.5×10^7 t 以上,但其资源化利用率不足 20%,大量棉秆被焚烧或废弃,既造成生物质资源浪费,也带来大气污染与火灾隐患^[4]。棉花秸秆富含木质素、纤维素、半纤维素以及粗蛋白,是一种极具开发潜力的生物质资源^[5]。将棉秆通过限氧热解制备成生物炭,基于生物炭的高比表面积、发达孔隙和丰富官能团,实现水体氮、磷及有机物的高效吸附^[6],可直接制备成炭基缓释肥料,形成污染物去除、养分富集与农用资源化相互衔接的完整技术链条^[7]。已有研究表明,负载氮磷的生物炭施入土壤后,可实现养分的缓慢释放,降低淋溶损失,提高肥料利用率^[8]。

热解温度是决定生物炭孔径结构、表面官能团、芳香化程度与吸附性能的核心因素,不同温度制备的生物炭对污染物的吸附机制与效果差异显著^[9]。此外,吸附剂投加量作为影响处理效率与经济可行性的核心操作参数,其优化控制至关重

要。低投加量下,单位质量生物炭的活性位点利用效率显著提高,单位吸附容量达到较高水平;高投加量下颗粒间竞争吸附增强,单位吸附量下降,存在有效投加量阈值^[10]。当前研究多聚焦单一污染物或模拟废水,针对餐厨沼液多组分共存体系下棉秆生物炭的吸附规律、最优制备条件、投加量阈值及动力学机制尚不明确。

基于此,本研究以新疆棉花秸秆为原料,制备 300 ~ 700°C 棉秆生物炭并对其结构特征进行表征;系统考察不同热解温度下制备的生物炭对模拟沼液中氨氮、硝氮、总氮、总磷和 COD 的吸附性能,探究热解温度对吸附机理的调控规律;在此基础上,以综合性能最优的生物炭为吸附材料,研究不同添加量去除实际沼液中各污染物效果,确定有效添加量阈值,为棉秆生物炭在沼液处理中的工程应用提供理论依据与技术支持。

1 材料与方法

1.1 秸秆原料及生物炭制备

本研究采用的棉花秸秆采自新疆维吾尔自治区石河子市某实验站,棉花秸秆去除枯叶和棉桃后,粉碎并过 0.15 mm 筛后置于 105°C 烘箱内烘干 24 h 以上至恒质量,随后密封供后续试验使用。秸秆样品理化参数见表 1。

生物炭在自行搭建的热解系统中制备,该系统由气瓶、流量计、管式炉 (OTF-1200X)、冷凝装置和干燥装置组成。将 (5.00 ± 0.02) g 棉花秸秆样品置于石英舟中,送入炉管恒温区。热解前,以 220 mL/min

表 1 棉花秸秆理化参数

Tab.1 Physical and chemical properties of cotton stalk

参数	数值
碳质量分数	44.41 ± 0.92
氢质量分数	5.40 ± 0.11
氧质量分数	48.85 ± 0.83
氮质量分数	1.11 ± 0.04
硫质量分数	0.23 ± 0.01
灰分质量分数	0.70 ± 0.03
挥发分质量分数	74.03 ± 2.27
固定碳质量分数	21.70 ± 1.17
纤维素质量分数	42.50 ± 2.35
半纤维素质量分数	17.32 ± 1.56
木质素质量分数	15.11 ± 1.34

氮气吹扫整个热解系统,去除系统内空气。控制管式炉升温速率为 10℃/min,从室温(18~22℃)升温至预定温度(300、400、500、600、700℃),到达目标温度后保温 1 h,自然冷却至室温后取出样品。棉花秸秆及其经不同热解温度制备的生物炭分别记为 CS、CSB300、CSB400、CSB500、CSB600 和 CSB700。

1.2 生物炭对模拟沼液吸附特性试验

试验所用餐厨垃圾沼液取自金华某餐厨垃圾沼气工程出料,取回后经过 10 000 r/min 离心 10 min 以去除沉淀,后置于 4℃ 冷藏室中保存备用。为提高沼液的资源化利用,首先采用氨吹脱预处理回收沼液中的氮,以降低剩余沼液中的 NH₄⁺-N 浓度,本试验在氨吹脱过程中,不投加碱,温度设定为 55℃,空气流速为 20 L/min,曝气吹脱时间为 48 h。氨吹脱后沼液理化参数见表 2。

表 2 沼液理化参数

Tab.2 Characterization of digestate

参数	数值
pH 值	8.96 ± 0.05
电导率/(mS·cm ⁻¹)	24.97 ± 1.51
总氮质量浓度/(mg·L ⁻¹)	907.15 ± 7.79
NH ₄ ⁺ -N 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	429.87 ± 31.08
总磷质量浓度/(mg·L ⁻¹)	40.28 ± 1.05
COD 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	7 125.98 ± 354.59

因实际餐厨垃圾沼液中水质复杂,模拟废水试验可排除实际沼液中复杂成分的干扰,便于精准研究生物炭对目标污染物的吸附机理,首先采用人工合成的模拟沼液开展相关试验。模拟沼液的参数参照上述沼液的特性,详细配备成分见表 3。室温条件下,称取 1.5 g 不同热解终温的生物炭至 250 mL 锥形瓶中,量取 150 mL 模拟沼液倒入锥形瓶,均匀搅拌后用锡纸密封瓶口,放入恒温振荡箱中以

180 r/min 在 25℃ 下振荡 24 h,每个试验重复 3 次。吸附过程中于 0、30、60、90、120、180、450、720、1 440 min 取样,8 000 r/min 离心 10 min 后收集上清液,过 0.45 μm 滤膜后检测水样总氮(TN)、铵态氮(NH₄⁺-N)、硝态氮(NO₃⁻-N)、总磷(TP)和 COD 质量浓度。

表 3 模拟沼液成分

Tab.3 Characterization of the simulated digestate

成分	质量浓度/(g·L ⁻¹)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.125
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.367 5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.512 5
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.125
C ₆ H ₁₂ O ₆	4.75
CH ₃ COONa	4.75
NaNO ₃	3.795
NH ₄ Cl	0.955

1.3 不同添加量生物炭对实际沼液吸附特性试验

综合生物炭对各成分吸附效果,选定热解温度为 500℃ 的棉秆生物炭作为吸附材料,改变生物炭的添加量对氨吹脱处理后的餐厨沼液进行吸附试验,探究不同生物炭添加量(1.0、1.5、2.0 g)对生物炭吸附性能的影响。试验过程与模拟沼液试验过程一致。吸附过程中于 0、30、60、90、120、180、450、720、1 440 min 取样,8 000 r/min 离心 10 min 后收集上清液,过 0.45 μm 滤膜后检测水样 TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、TP 和 COD 质量浓度。

1.4 指标检测

1.4.1 生物炭指标检测

通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700 FT-IR spectrometer,美国)测定样品官能团。通过 X-射线衍射仪(XD3)对样品晶体结构进行测定。生物炭表面形貌结构采用扫描电镜(SU3500,日本)测定。样品比表面积及孔径孔容由比表面积与孔分布测试仪(Micromeritics,美国)测定。

1.4.2 水质指标检测

水样总氮含量测定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012);NH₄⁺-N 含量测定采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009);NO₃⁻-N 含量测定采用紫外分光光度法(HJ/T 346—2007);总磷含量测定采用钼酸铵分光光度法(GB 11893—89);COD 含量测定采用重铬酸钾分光光度法。

单位质量生物炭各污染物量和各污染物去除率计算公式为

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \times 10^{-3} \tag{1}$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

(2)

式中 Q_e ——吸附平衡时生物炭对各污染物的单位吸附量,mg/g
 V ——投入待吸附样品的体积,mL
 C_0 ——初始污染物质量浓度,mg/L
 C_e —— e 时刻污染物质量浓度,mg/L
 m ——投入生物炭的质量,g
 R ——各污染物去除率, %

1.4.3 吸附动力学

本研究采用准一级和准二级动力学模型对生物炭吸附过程进行动力学分析,通过拟合不同吸附时间下的吸附量数据,探究其吸附机制特征。其中准一级动力学模型适用于描述以物理吸附为主的扩散控制过程^[11],而准二级动力学模型则更适合表征涉及化学键合的吸附行为^[12]。

准一级动力学模型和准二级动力学模型为

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

(3)

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$$

(4)

式中 Q_t —— t 时刻生物炭对各污染物的单位吸附量,mg/g
 k_1 ——准一级吸附动力学模型的吸附速率常数,min⁻¹
 k_2 ——准二级吸附动力学模型的吸附速率常数,mg/(g·min)
 t ——吸附时间,min

2 结果与分析

2.1 生物炭表征

生物炭表面的官能团组成是其吸附性能的关键决定因素,而热解温度的变化会影响官能团的种类与数量,进而影响生物炭对不同污染物的吸附性能。图 1a 展示了棉花秸秆及其在不同热解温度下制备的生物炭傅里叶变换红外光谱。结果表明,在 300 ~ 500℃ 条件下制备的生物炭保留了较为丰富的含氧官能团,使其具备较强的极性和亲水性,有利于通过络合或离子交换作用吸附重金属离子^[13]。随着热解温度升高至 600 ~ 700℃,含氧官能团大幅减少。位于 3 445 cm⁻¹ 处的 O—H 拉伸振动峰因脱水、脱氧反应而减弱;2 933 cm⁻¹ 处对应脂肪族及烷烃类 C—H 伸缩振动峰随纤维素与半纤维素的降解及脂肪族组分的消失而逐渐衰减。上述变化表明,生物炭表面逐渐芳香化,极性减弱、疏水性增强,吸附机制逐步由化学吸附为主转向以 $\pi - \pi$ 相互作用和疏水作用为主^[14]。

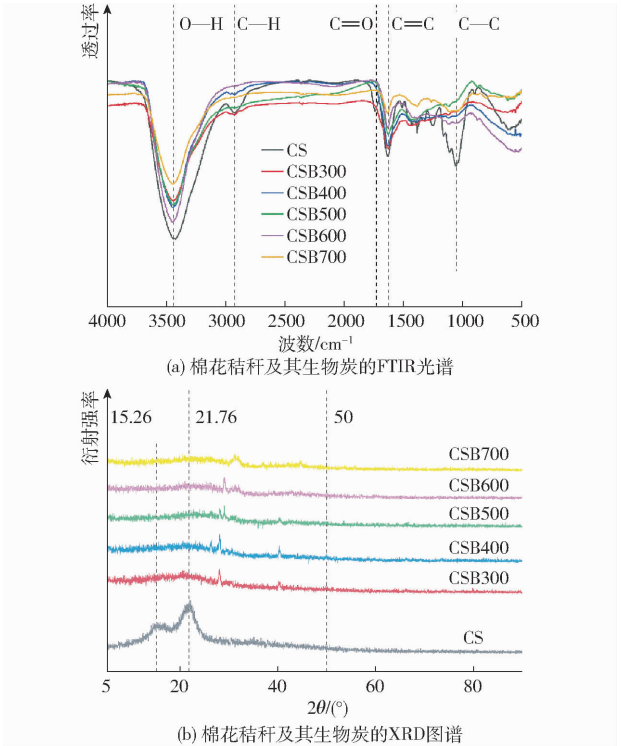


图 1 棉花秸秆及其衍生生物炭表征
Fig. 1 Characterization of cotton stalk and its derived biochar

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 谱图 (图 1b) 表明,棉花秸秆在 8° ~ 18° 范围内存在明显的纤维素 d101 晶面衍射峰,同时在 20° ~ 30° 区间内可检测到无定形半纤维素的衍射峰。经 300 ~ 400℃ 热解后,纤维素特征峰逐渐消失,转变为 20° ~ 25° 处宽广无定形碳弥散峰,表明有机物分解并形成富含官能团的无定形碳骨架^[15]。当热解温度升至 500℃ 及以上 (CSB500、CSB600、CSB700),在 26.5° 附近逐渐出现尖锐的石墨化碳 (002) 晶面衍射峰,且峰宽随温度升高而变窄,说明碳层有序度提高、石墨微晶开始发育^[16]。这一结构演变直接决定了生物炭的吸附性能,低温炭 (300 ~ 400℃) 含氧官能团丰富,主要通过氢键、离子交换等机制吸附极性污染物;中温炭 (500℃) 比表面积大且微孔发育以物理吸附为主;高温炭 (600 ~ 700℃) 石墨化程度高,疏水性和 $\pi - \pi$ 相互作用增强,更适用于吸附非极性芳香族有机物。

生物炭的物理吸附性能与其表面结构特性密切相关。比表面积决定了吸附位点的数量,比表面积越大,所提供的吸附界面越丰富,吸附容量通常越高;总孔容反映了生物炭内部孔隙的总体积,孔容越大,容纳吸附质的空间越大,有利于提升饱和和吸附量;平均孔径则影响吸附质分子的可及性与扩散行为^[17]。如表 4 所示,比表面积与总孔容随温度升高均呈先增后减趋势,总孔容在 600℃ 左右达到峰值,

比表面积在 500℃ 左右达到峰值 (比表面积 8.35 m²/g,总孔容 0.013 1 cm³/g);平均孔径则呈相反变化趋势,在 500℃ 时降至最小值 (3.56 nm),形成最发达的介孔结构。这一变化规律主要归因于热解过程中的结构演化。在热解温度为 300 ~ 400℃ 时,半纤维素和纤维素分解释放气体初步形成孔隙;400 ~ 500℃ 时木质素快速热解使孔隙进一步发育;而当热解温度超过 500℃ 后,高温导致孔隙结构发生坍塌,焦油堵塞孔道,使得比表面积与孔容下降^[18]。

表 4 不同热解温度生物炭的孔隙结构

Tab.4 Pore structure of biochar produced at different pyrolysis temperatures

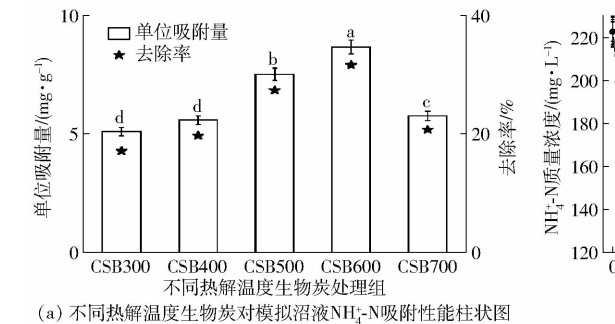
样品编号	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
CSB300	4.88	0.007 1	8.87
CSB400	5.93	0.009 7	6.67
CSB500	8.35	0.013 1	3.56
CSB600	7.67	0.015 0	4.83
CSB700	6.03	0.011 2	6.15

生物炭的微观形貌特征如图 2 所示,在 300 ~ 400℃ 热解区间,生物炭基本保留原始秸秆的管状纤维结构,表面较为光滑平整,孔壁较厚且无明显塌陷,微孔结构发育微弱,整体表现为初步炭化阶段。当热解温度升高至 500℃ 时,生物炭表面粗糙度显著增强,孔壁逐渐变薄,微孔数量及其边界清晰度均明显提升,表明挥发分大量释放及碳骨架初步重排。进一步升温至 600 ~ 700℃,表面粗糙度达到最高,微孔持续增多且分布趋于复杂,结构开始出现局部坍塌或破碎,呈现无定形片状碎片。

2.2 不同热解温度生物炭吸附模拟沼液污染物效果

2.2.1 NH₄⁺-N 去除效果

不同热解温度下棉秆生物炭对模拟沼液 NH₄⁺-N 的去除率及单位吸附量变化规律如图 3a 所示,不同小写字母表示处理间差异显著 ($p < 0.05$)。随着热解温度升高,生物炭对 NH₄⁺-N 的吸附性能呈现先增强后减弱的趋势,其中 CSB600 吸附性能最优,单



(a) 不同热解温度生物炭对模拟沼液NH₄⁺-N吸附性能柱状图

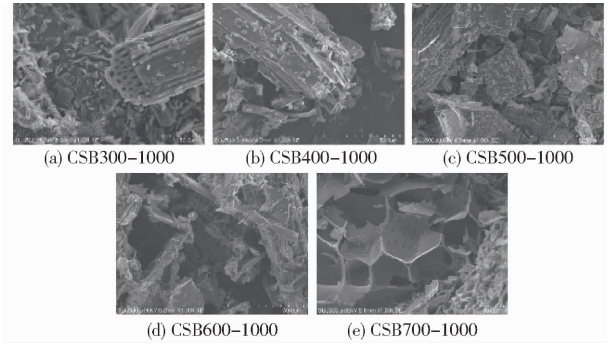


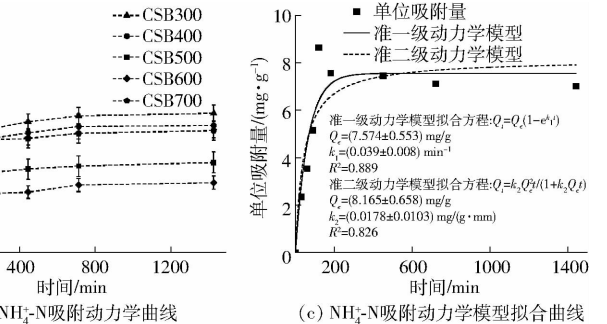
图 2 不同热解温度生物炭微观结构

Fig.2 Microstructure of biochar at different pyrolysis temperatures

位吸附量 8.65 mg/g,去除率 31.58%。一方面,600℃ 热解使生物炭兼具高比表面积与发达孔隙结构,孔径增大提升有效吸附位点数量与传质效率。另一方面,傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 分析表明,CSB600 表面含羧基、羟基等含氧官能团,可通过配位作用或氢键与氨氮发生化学吸附,强化吸附能力^[19]。

吸附过程不同处理组模拟沼液的 NH₄⁺-N 浓度变化如图 3b 所示。各处理吸附过程均呈现快速吸附、渐趋饱和、动态平衡 3 阶段特征。在 0 ~ 120 min 阶段,NH₄⁺-N 浓度急剧下降,这是因为生物炭表面存在大量未被占据的活性位点,NH₄⁺-N 分子可被快速捕获。在 120 min 时,各处理组 NH₄⁺-N 浓度均降至最低值,其中 CSB600 处理组表现最优,氨氮质量浓度降至 136.24 mg/L。这表明 600℃ 热解可优化孔隙结构、增加微孔并保留含氧官能团,为 NH₄⁺-N 吸附提供了理想的物理化学环境。在 120 ~ 720 min 阶段,吸附系统逐渐进入动态平衡过程,各处理组 NH₄⁺-N 浓度在达到最低点后均出现小幅回升,这是由于初始阶段以孔填充、氢键等弱物理吸附为主,位点饱和后部分 NH₄⁺-N 会发生脱附现象^[20]。

图 3c 为吸附性能最优生物炭的准一级与准二级动力学模型拟合曲线。由拟合结果可知,准一级动力学模型 ($R^2 = 0.889$) 的拟合优度高于准二级动



(b) NH₄⁺-N吸附动力学曲线

(c) NH₄⁺-N吸附动力学模型拟合曲线

图 3 不同热解温度下棉秆生物炭对 NH₄⁺-N 的吸附性能

Fig.3 Adsorption performance of cotton stalk biochar on NH₄⁺-N at different pyrolysis temperatures

力学模型 ($R^2 = 0.826$), 因此物理吸附在整个吸附过程中占主导作用。受生物炭表面有效吸附位点数量限制, 吸附速率随吸附时间延长逐渐降低, 最终趋于吸附饱和, 该规律与文献[21]结果一致。吸附动力学分析同时得到两种模型的饱和吸附量参数, 其中准一级动力学模型计算的 Q_{e1} (7.575 mg/g) 与试验实测平衡吸附量 (7.125 mg/g) 具有良好的一致性。

2.2.2 NO₃⁻-N 去除效果

NO₃⁻-N 作为氮循环中的重要形态, 通常由氨氮或亚硝氮经微生物硝化作用转化而来^[22]。不同棉

秆生物炭 NO₃⁻-N 吸附性能如图 4a 所示, 不同小写字母表示处理间差异显著 ($p < 0.05$)。随热解温度升高, 生物炭对 NO₃⁻-N 的吸附性能呈先增后减趋势, 其中 CSB500 表现最优, 单位吸附量达 27.0 mg/g , 去除率为 43.91% 。相较于 NH₄⁺-N, NO₃⁻-N 的吸附主要依赖介孔和大孔的物理截留或表面张力作用, 而微孔因空间位阻效应贡献较小^[23]。此外, 生物炭表面的羧基、羟基虽可通过氢键或配位作用与 NO₃⁻-N 结合, 但其效率低于 NH₄⁺-N。CSB500 因具有发达的介孔结构, 既提供了充足的比表面积, 又避免了微孔对较大离子的位阻效应。

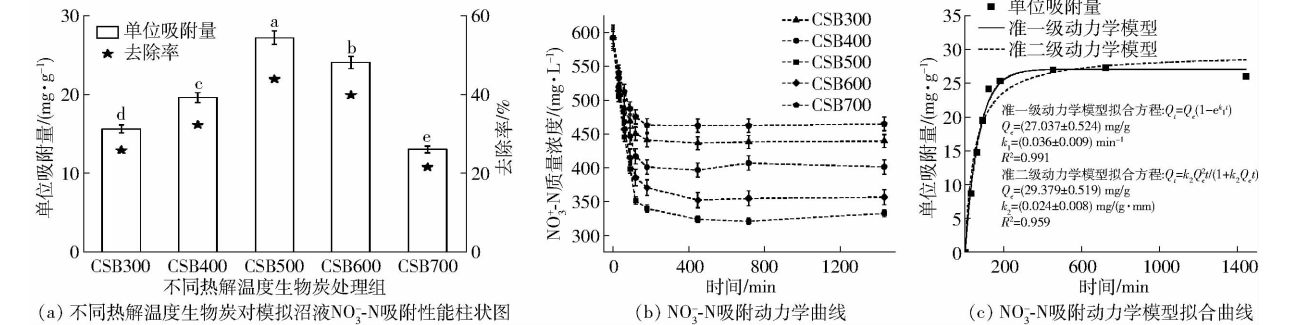


图 4 不同热解温度下棉秆生物炭对 NO₃⁻-N 的吸附性能

Fig. 4 Adsorption performance of cotton stalk biochar on NO₃⁻-N at different pyrolysis temperatures

吸附动力学曲线(图 4b)显示, 在 0 ~ 180 min 的初始阶段, 各处理组 NO₃⁻-N 浓度下降较快, 主要归因于生物炭表面活性位点充足。随着吸附位点逐渐饱和, 孔隙内外浓度梯度降低, 传质驱动力减弱, 吸附速率趋缓, 最终达到平衡。不同热解温度生物炭的吸附性能差异在最终时刻表现得尤为明显。不同热解温度生物炭的吸附差异在吸附末期表现显著, 1 440 min 时 CSB300、CSB400、CSB500、CSB600、CSB700 处理组 NO₃⁻-N 质量浓度分别为 439.47、401.14、332.42、356.32、464.81 mg/L, 其中 CSB500 对 NO₃⁻-N 去除效果最优, 对应溶液残留 NO₃⁻-N 浓度最低。

图 4c 为准一级与准二级动力学模型对 CSB500 吸附 NO₃⁻-N 过程的拟合结果。准一级动力学模型 ($R^2 = 0.991$) 拟合优度高于准二级模型 ($R^2 = 0.959$), 表明该生物炭对 NO₃⁻-N 的吸附以物理作用为主导, 而非化学吸附。这主要归因于生物炭表面通常带负电, 与硝酸根阴离子存在静电排斥作用。随着热解温度升高, 生物炭比表面积与孔隙结构逐步发育, 为物理吸附提供了更多位点与空间。与改性生物炭(如金属氧化物负载、氮掺杂)因化学吸附增强而更符合准二级动力学模型不同^[24], 本研究未改性的棉秆生物炭以物理吸附为主, 其 NO₃⁻-N 吸附行为与准一级动力学模型高

度吻合。

2.2.3 TN 去除效果

图 5a 展示了各处理组模拟沼液 TN 去除率及单位吸附量, 不同小写字母表示处理间差异显著 ($p < 0.05$)。生物炭对总氮的吸附规律与 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 基本一致, 均随热解温度升高呈先升高后降低的趋势。CSB300 因孔隙结构发育较差, TN 单位吸附量仅为 37.75 mg/g , 去除率为 36.68% ; CSB500 吸附性能最优, 单位吸附量达 68.66 mg/g , 去除率为 66.71% , 这主要得益于其发达的介孔结构与适宜的含氧官能团含量。CSB600、CSB700 虽平均孔径进一步增大, 但表面官能团大量热解损失、孔隙结构趋于石墨化且比表面积降低, 导致 TN 吸附量与去除率均有所下降^[25]。

图 5b 展示了不同处理组模拟沼液 TN 浓度的动态变化。TN 浓度呈现快速下降、逐步趋缓并最终趋于平衡的特征, 不同热解温度处理间吸附性能差异显著, 其中 CSB500 去除效果最佳, 平衡时 TN 质量浓度降至 391.42 mg/L 。这与文献[26]报道生物炭吸附氮素的最优热解温度为 500°C 高度吻合。在此温度下, 生物炭兼具发达的孔隙结构和适宜的阳离子交换容量, 能够在强化 NH₄⁺-N 吸附与抑制自身氮素释放之间实现最优平衡。总氮浓度的动态变化是 NH₄⁺-N 吸附、NO₃⁻-N 迁移与生物炭自身氮素

释放共同作用的结果^[27]。本研究中 NO_3^- -N 吸附量高于 NH_4^+ -N, 主要原因是模拟沼液中 NO_3^- -N 浓度显著高于 NH_4^+ -N, 成为体系主导污染物。在此条件下, 生物炭丰富的微孔可通过物理截留与纳米限域

效应实现 NH_4^+ -N 的高效吸附, 且吸附后几乎不可逆脱附^[28]。因此, 在氨吹脱预处理基础上, 选用 500 ~ 600℃ 制备的生物炭可实现由 NH_4^+ -N 吸附向 NO_3^- -N 捕获的机制转变, 协同提升 TN 去除效率。

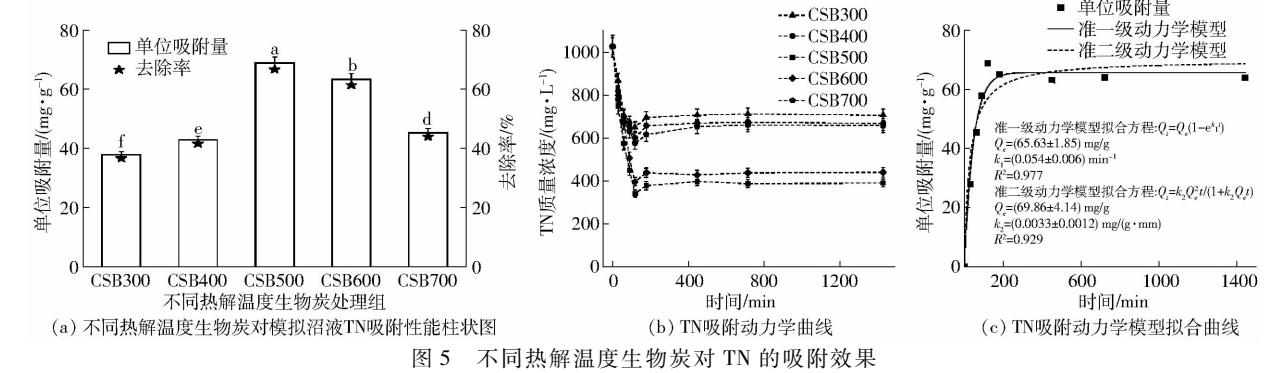


图 5 不同热解温度生物炭对 TN 的吸附效果

准一级、准二级动力学模型对 CSB500 吸附 TN 过程的拟合结果如图 5c 所示。拟合并规律与前文氨氮、硝氮分析一致, 准一级动力学模型拟合优度 ($R^2 = 0.977$) 高于准二级动力学模型 ($R^2 = 0.929$)。准二级模型虽仍具有统计学意义, 但其拟合优度降低, 表明化学吸附并非该体系下 TN 去除的主导机制。

2.2.4 TP 去除效果

生物炭对可溶性磷的吸附是一个多机制协同作用的过程, 主要包括化学沉淀、配体交换、静电吸引与物理吸附等, 其吸附效率受生物炭特性与环境条件的共同影响^[29]。图 6a 展示了各处理组模拟沼液 TP 的去除率及单位吸附量, 不同小写字母表示处理间差异显著 ($p < 0.05$)。随着热解温度从 300℃ 升至 700℃, 生物炭对 TP 的单位吸附量由 1.38 mg/g 持续增至 3.36 mg/g, 去除率由 21.86% 提升至 84.88%, CSB700 处理组表现最优。这一性能提升可归因于生物炭表面结构的协同演变。在物理结构层面, 高比表面积与发达的微孔结构为磷酸根提供了充足的吸附位点与截留空间; 在化学结构层面, 高温下含氧官能团虽部分分解, 但羟基仍保持较高水平, 为配体交换提供了活性位点, 同时灰分含量增加

使钙离子、镁离子等金属离子在表面富集, 直接参与磷酸根的化学沉淀反应^[30]。两者协同作用, 共同驱动了高温生物炭对 TP 吸附性能的显著提升。

图 6b 为 TP 吸附动力学曲线。各处理组在 0 ~ 120 min 内吸附速率最快, 随后逐渐减缓, 720 min 后基本达到平衡。高温生物炭 (CSB600、CSB700) 的吸附性能显著优于低温炭 (CSB300、CSB400), 其中 CSB700 全程保持最低总磷浓度 (平衡浓度 2.39 mg/L), 吸附效果最佳。CSB300 与 CSB400 在吸附后期出现浓度回升, 表明低温生物炭可能存在可溶性磷的释放现象, 部分抵消了吸附效果^[31]。已有研究也表明, 植物源生物炭对磷的吸附能力随热解温度升高而增强, 高温热解生物炭因比表面积增大表现出更高的磷吸附能力^[32]。

吸附动力学拟合结果如图 6c 所示。准一级动力学模型 ($R^2 = 0.982$) 与准二级动力学模型 ($R^2 = 0.995$) 均表现出良好的拟合效果, 其中准二级模型拟合度更高, 表明化学吸附在 TP 去除过程中占主导地位。对于 CSB600 和 CSB700 高温生物炭, 灰分中析出的钙离子、镁离子与磷酸根形成难溶盐沉淀是其高效除磷的关键机制。两种模型的高度吻合也反映出 TP 在生物炭上的吸附是一个兼具快速物理

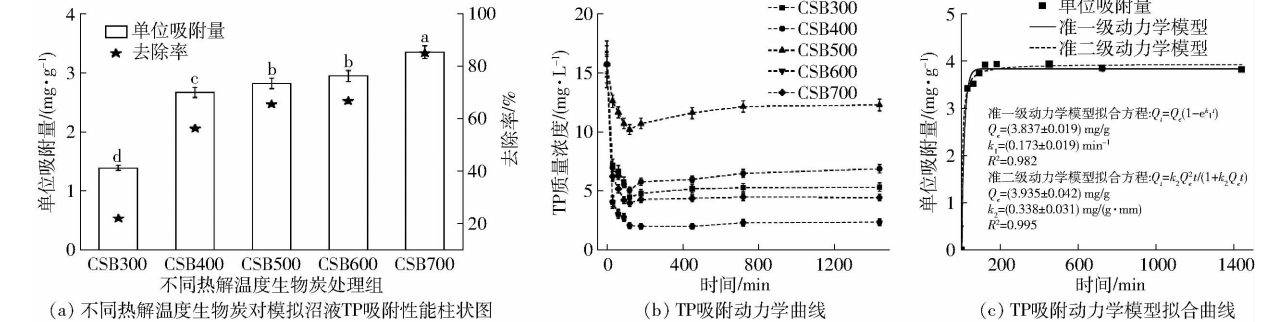


图 6 不同热解温度生物炭对 TP 的吸附效果

Fig. 6 Adsorption performance of cotton stalk biochar on TP at different pyrolysis temperatures

扩散与缓慢化学吸附的复杂过程。

2.2.5 COD 去除效果

如图 7a 所示,不同小写字母表示处理间差异显著($p < 0.05$),表明热解温度对其吸附性能具有显著调控作用。CSB600 的单位吸附量(181.02 mg/g)与去除率(27.61%)均为最优,这与其发达的孔隙

结构及丰富的含氧官能团协同贡献密切相关。过高热解温度(700°C)易造成表面官能团热解损失与孔隙结构劣化,致使吸附性能下降;而较低温度($300\sim 400^{\circ}\text{C}$)下生物炭孔隙发育不足,且自身溶解性有机物释放产生干扰,同样限制了 COD 去除效果^[33]。

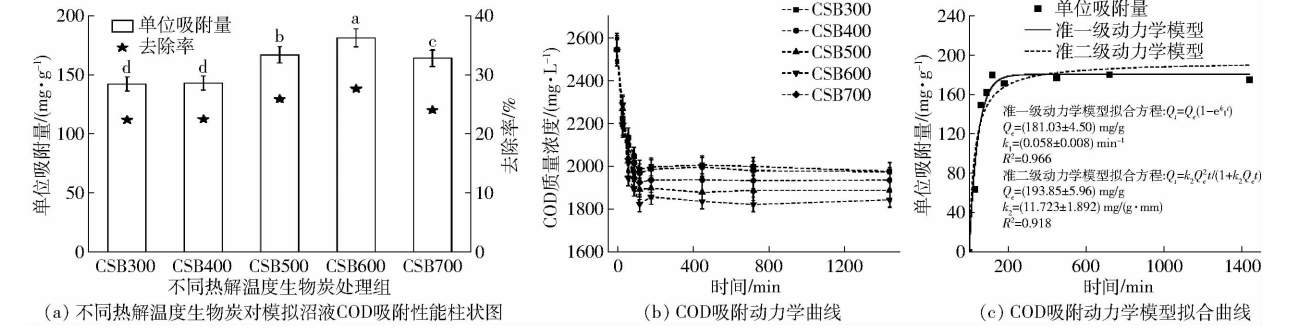


图 7 不同热解温度生物炭对 COD 的吸附效果

Fig. 7 Adsorption performance of cotton stalk biochar on COD at different pyrolysis temperatures

吸附动力学曲线(图 7b)显示,各处理组 COD 浓度在 0~60 min 内快速下降,60~120 min 内降幅趋缓,120 min 后达到平衡。CSB600 处理组在吸附全程保持最低 COD 浓度,平衡浓度为 1 841.86 mg/L,CSB500 与 CSB700 次之,CSB300、CSB400 相对较差。

对 CSB600 吸附 COD 的动力学过程拟合表明,准一级动力学模型($R^2 = 0.966$)拟合优度高于准二级动力学模型($R^2 = 0.918$),表明吸附过程以物理吸附为主导,主要包括孔隙填充与表面扩散机制。准二级模型仍具一定拟合优度,说明存在部分 $\pi-\pi$ 相互作用或弱氢键作用,尤其对含芳香环结构的有机物组分^[34]。该结果与未改性生物炭处理有机污染物的研究一致,说明在缺乏表面改性的条件下,COD 的去除主要依赖生物炭发达的孔隙结构及物理吸附特性^[35]。

综上,CSB600、CSB500、CSB500、CSB600 和 CSB700 处理组分别对氨氮、硝氮、总氮、COD 和总磷的吸附效果最佳。CSB500 虽未在所有污染物上吸附能力达到峰值,但对各类污染物均表现出良好的综合去除能力,吸附性能较为均衡。由于未进行化学改性,生物炭表面化学吸附位点有限,吸附动力学更符合准一级模型,表明物理吸附在污染物去除中占主导地位。综合吸附性能与制备能耗,500℃ 热解温度在实现能源消耗与处理效率之间达到了较好的平衡,具备实际工程应用的潜力。

2.3 生物炭施加量对实际沼液污染物的吸附效果

2.3.1 NH₄⁺-N 去除效果

不同棉秆生物炭添加量对实际沼液中 NH₄⁺-N 的去除率及单位吸附量如图 8a 所示,不同小写字母

表示处理间差异显著($p < 0.05$)。随着添加量增加,NH₄⁺-N 去除率持续上升,而单位吸附量则呈下降趋势。当添加量由 1.0 g 增至 1.5 g 时,去除率从 21.09% 提升至 30.09%,单位吸附量由 21.87 mg/g 降至 20.80 mg/g;进一步增至 2.0 g 时,去除率升至 33.95%,单位吸附量降至 17.60 mg/g。这一现象可归因于固定污染物总量下活性位点的竞争与饱和效应^[36]。低添加量下,单位质量生物炭的活性位点利用率较高,单位吸附量较大;高添加量下,颗粒间竞争吸附增强,部分活性位点无法被充分利用,同时浓度梯度降低导致扩散驱动力减弱,共同导致单位吸附量下降。由图 8b 所示的吸附动力学曲线可知,不同添加量下 NH₄⁺-N 浓度均呈现快速下降、逐渐趋缓、趋于平衡的变化趋势。从吸附效果来看,1.0 g 处理组的吸附效果明显劣于 1.5 g 处理组,而 1.5 g 处理组与 2.0 g 处理组之间的差距不大,表明该体系下的有效投加量约为 1.5 g,继续增加投加量对吸附性能的提升有限。在 1.5 g 添加量条件下,生物炭对实际沼液 NH₄⁺-N 吸附性能显著优于模拟沼液。这主要是因为所含的 Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子可增强生物炭的离子交换能力,促进 NH₄⁺ 的交换吸附;而模拟沼液中缺乏足量金属离子,故氨氮吸附能力受限。

2.3.2 NO₃⁻-N 去除效果

不同添加量下棉秆生物炭对 NO₃⁻-N 的吸附效果如图 9a 所示,不同小写字母表示处理间差异显著($p < 0.05$)。随添加量增加,NO₃⁻-N 去除率上升,单位吸附量下降。添加量由 1.0 g 增至 1.5 g 时,去除率由 33.09% 升至 42.62%,单位吸附量由 2.76 mg/g 降至 2.37 mg/g;增至 2.0 g 时,去除率升至 45.45%,

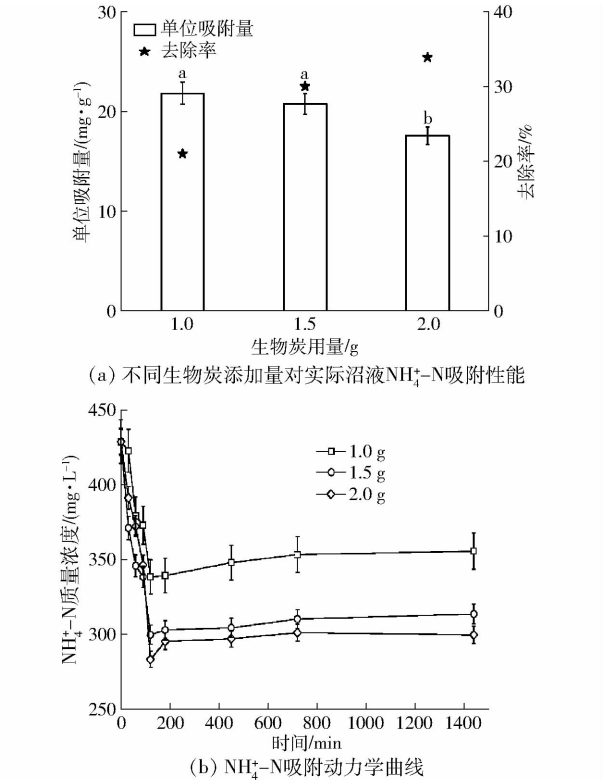


图 8 不同生物炭添加量对实际沼液 NH₄⁺-N 吸附效果

Fig. 8 Effect of different biochar dosages on NH₄⁺-N adsorption from actual biogas slurry

单位吸附量降至 1.70 mg/g。该变化规律与 NH₄⁺-N 吸附相似,但其衰减机制更为复杂,主要受阴离子竞争与吸附位点饱和的共同调控。一方面沼液中氯离子、硫酸根离子等阴离子与硝酸根离子竞争生物炭表面有限的活性位点^[36];另一方面,NO₃⁻-N 吸附主要依赖孔隙结构,高添加量下生物炭颗粒易团聚导致孔隙堵塞、有效比表面积降低,部分内部吸附位点无法被充分利用,从而削弱单位质量吸附效率^[37]。从吸附动力学曲线(图 9b)来看,吸附过程呈现典型的快速吸附与逐渐饱和特征。吸附平衡时,1.0、1.5、2.0 g 生物炭添加量下沼液 NO₃⁻-N 质量浓度分别为 85.34、72.29、68.72 mg/L,其中 1.5 g 与 2.0 g 处理组的平衡浓度接近,吸附效果差异不显著,表明该体系下的有效投加量约为 1.5 g。继续增加投加量受限于浓度梯度驱动的扩散作用减弱,吸附增量极为有限。

2.3.3 TN 去除效果

图 10a 展示了不同棉秆生物炭添加量对实际沼液中 TN 的效果,不同小写字母表示处理间差异显著($p < 0.05$)。1.0、1.5、2.0 g 处理组 TN 单位吸附量分别为 59.84、58.92、48.01 mg/g,去除率分别为 41.57%、61.41%和 66.71%,呈现单位吸附量下降而去除率上升的趋势,可归因于吸附位点竞争、浓度梯度减弱及颗粒团聚的共同作用。低投加量时,单

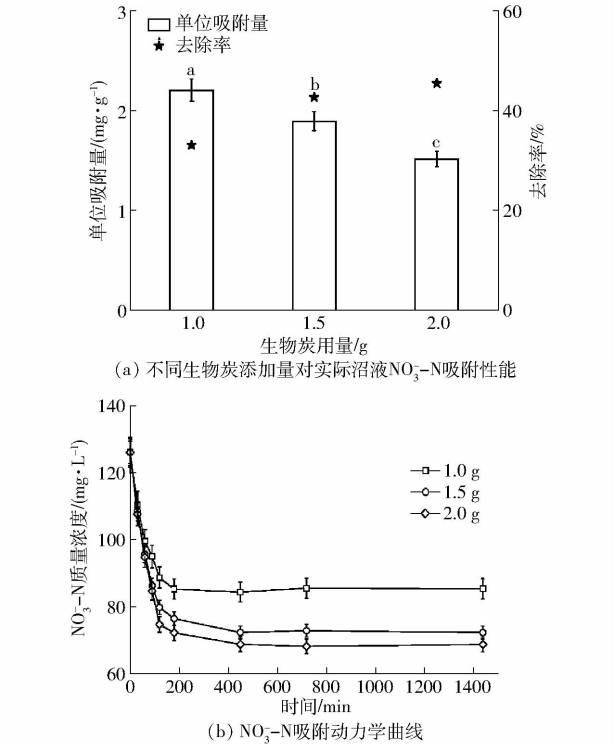


图 9 不同生物炭添加量对实际沼液 NO₃⁻-N 的吸附效果

Fig. 9 Effect of different biochar dosages on NO₃⁻-N adsorption from actual biogas slurry

位质量生物炭所承载的活性位点相对于吸附物质总量更为充裕,从而保障了吸附平衡时的充分去除;随着投加量增加,颗粒间竞争加剧,部分生物炭因距离污染物分子较远或被遮挡而无法有效利用活性位点,同时高投加量下浓度梯度减弱、扩散驱动力不足,颗粒团聚进一步导致内部活性位点被包裹,仅外层颗粒参与吸附,从而削弱单位质量吸附效率^[38]。吸附动力学曲线(图 10b)显示,TN 浓度在 0 ~ 120 min 内快速下降,180 min 后各处理组基本达到吸附平衡。1.0 g 处理组吸附效果最差,平衡浓度为 624.57 mg/L;1.5 g 与 2.0 g 处理组效果较好,平衡浓度分别为 411.24、364.91 mg/L,两者差异不大,表明当投加量达到 1.5 g 时已接近该体系下的有效投加量阈值。

2.3.4 TP 去除效果

不同添加量下棉秆生物炭对实际沼液中 TP 的吸附效果如图 11a 所示,不同小写字母表示处理间差异显著($p < 0.05$)。随着添加量由 1.0 g 增至 1.5 g,TP 去除率由 26.76% 升至 36.67%,单位吸附量由 1.61 mg/g 降至 1.47 mg/g;进一步增至 2.0 g 时,去除率升至 38.63%,单位吸附量降至 1.16 mg/g。TP 吸附机理与含氮污染物存在本质差异,主要依赖表面金属氧化物(铁、铝、钙)与磷酸根的络合反应,以及表面羟基与磷酸根之间的配体交换作用^[39]。低添加量下金属离子相对充足,单位吸附量较高;高添

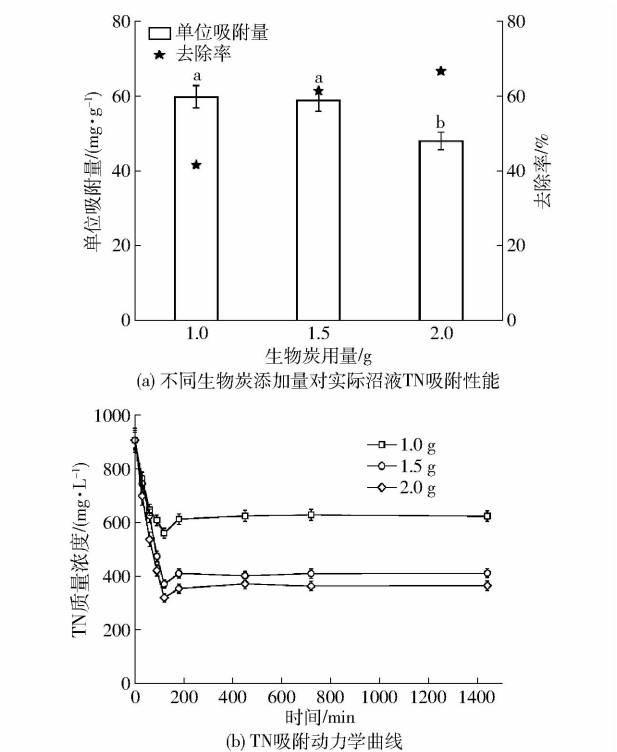


图 10 不同生物炭添加量对实际沼液 TN 的吸附效果
Fig. 10 Effect of different biochar dosages on TN adsorption from actual biogas slurry

加量下活性位点竞争加剧、扩散驱动力减弱,单位吸附量随之下降。吸附动力学曲线(图 11b)显示,TP 吸附速率显著快于含氮污染物,这与其吸附机理密切相关。由于磷酸根与金属离子的络合及沉淀反应速率较快,前 30 min 内吸附速率达到最高,120 min 后吸附趋于饱和,180 min 后基本达到平衡。不同添加量对比表明,1.5 g 与 2.0 g 处理组的平衡浓度分别为 27.55 mg/L 和 26.51 mg/L,两者差异较小,说明当添加量达到 1.5 g 时已接近该体系的有效投加量阈值,继续增加添加量难以进一步降低磷浓度,吸附效率进入平台期。此外,实际沼液中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和有机酸根会竞争生物炭表面 Ca^{2+} / Mg^{2+} 活性位点,削弱沉淀及配体交换对磷酸根的固定作用,因此在实际沼液体系中,生物炭对总磷的吸附性能显著低于模拟沼液。

2.3.5 COD 去除效果

不同生物炭添加量对实际沼液中 COD 的去除率及单位吸附量如图 12a 所示,不同小写字母表示处理间差异显著($p < 0.05$)。1.0、1.5、2.0 g 处理组单位吸附量分别为 595.54、443.85、350.60 mg/g,去除率分别为 55.72%、62.29% 和 65.61%。这一趋势与已有研究一致,COD 去除率与投加量呈正相关,而单位吸附量随投加量增加而下降,主要归因于吸附位点竞争加剧及浓度梯度减弱。由于实际沼液含腐殖质胶体与多价金属阳离子,胶体有机质可在

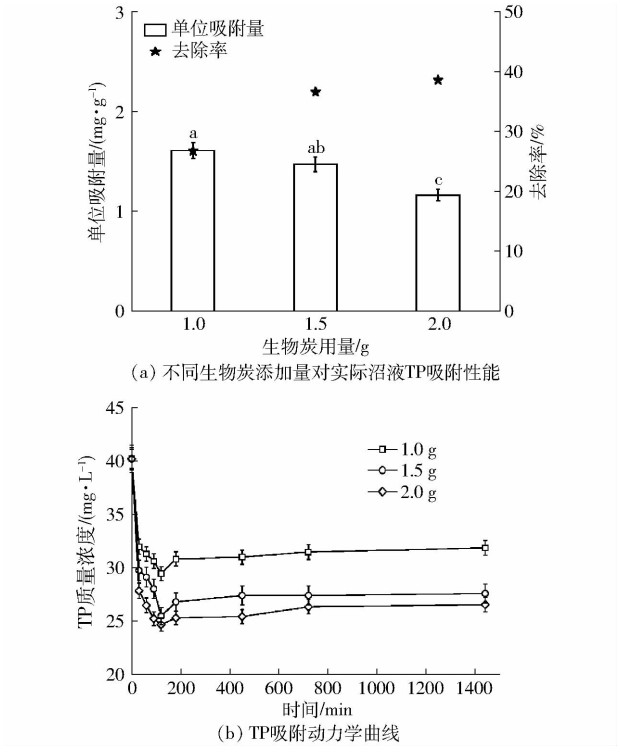


图 11 不同生物炭添加量对实际沼液 TP 的吸附效果
Fig. 11 Effect of different biochar dosages on TP adsorption from actual biogas slurry

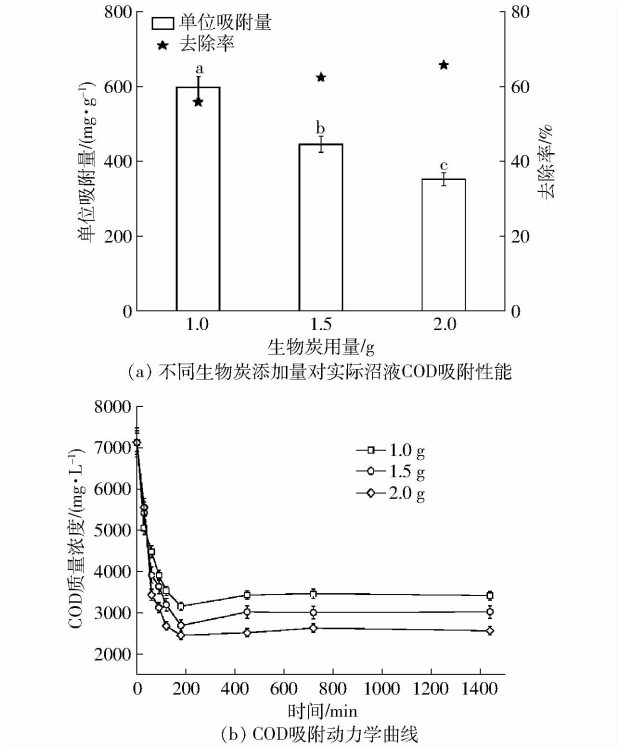


图 12 不同生物炭添加量对实际沼液 COD 的吸附效果
Fig. 12 Effect of different biochar dosages on COD adsorption from actual biogas slurry

炭孔隙多层沉积,金属离子强化共聚吸附,多重协同作用提升 COD 捕获容量,生物炭对实际沼液 COD 吸附性能显著优于模拟沼液。从吸附动力学曲线(图 12b)可见,各投加量处理组均呈现快速吸附、逐

渐趋缓、趋于平衡 3 个阶段特征。在 0 ~ 100 min 内,COD 浓度快速下降,这是因为吸附初期生物炭表面活性位点充足、浓度梯度大,传质驱动力强;随后吸附速率逐渐减缓,180 min 后各处理组基本达到吸附平衡。2.0 g 添加量下平衡时 COD 浓度最低,为 2 563.46 mg/L,1.5 g 次之,为 3 019.58 mg/L。

2.3.6 吸附后生物炭微观表征

扫描电镜图像显示,随着生物炭添加量从 1.0 g 增至 2.0 g,材料表面微观形貌发生明显变化,如图 13 所示(注:CSB500 代表热解温度为 500℃ 的棉秆生物炭,前缀数字 1、1.5、2 表示添加量(g),后缀 500 和 2 000 表示扫描电镜放大倍数)。当添加量为 1.0 g 时,生物炭表面密集覆盖颗粒状沉积物与絮状团聚体,孔隙结构几乎完全堵塞,表明单位质量材料吸附污染物量较高,表面活性位点被充分利用;当添加量增至 2.0 g 时,表面仍可见清晰孔隙结构和相对光滑的炭基质,仅局部存在少量吸附沉积物,说明材料尚未达到吸附饱和状态。这一形貌演变规律与前文中单位吸附量随生物炭

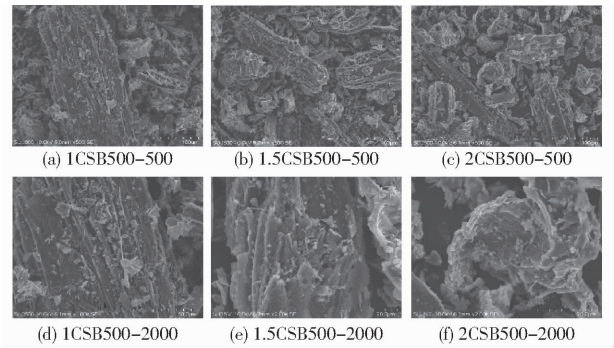


图 13 不同添加量下吸附后生物炭的微观结构

Fig. 13 Microstructure of biochar after adsorption at different dosages

添加量增加而降低的趋势相一致。低添加量下单位吸附量高,表面沉积显著;高添加量下单位吸附量低,表面相对清洁。

综上,在生物炭吸附实际沼液处理过程中,各污染物的去除率随生物炭添加量增加而上升,单位吸附量则相反,这主要归因于低添加量下活性位点利用率高、高添加量下竞争吸附增强、浓度梯度减弱及颗粒团聚。该体系下的有效添加量阈值为 1.5 g,继续增加添加量对去除效果的提升有限。综合吸附性能与材料经济性,采用 500℃ 热解制备的棉秆生物炭在 1.5 g 添加量下对各污染物均表现出良好的综合去除能力,具备实际工程应用潜力。

3 结论

(1) 在模拟沼液体系中,CSB600、CSB500、CSB500、CSB600 和 CSB700 处理组分别对 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、TN、COD 和 TP 的吸附效果最佳,单位吸附量分别为 8.65、27.0、68.66、181.02、3.36 mg/g。CSB500 虽未在任一污染物上达到峰值,但对各类污染物均表现出良好的综合去除能力,吸附性能较为均衡。

(2) 在模拟沼液条件下,未改性生物炭表面化学吸附位点有限,吸附动力学符合准一级动力学模型,表明污染物去除主要依赖孔隙填充、表面扩散等物理机制。

(3) 采用模拟废水筛选出的 500℃ 棉秆生物炭处理实际沼液时,随添加量增加去除率上升、单位吸附量下降,有效添加量阈值为 1.5 g,继续增加添加量对去除效果提升有限,该添加量兼具优良的吸附性能与材料经济性。

参 考 文 献

[1] 郭春春,郭亭,王亮才,等. 不同微藻培养处理下餐厨垃圾沼液氨吹脱剩余液净化效果研究[J]. 农业机械学报, 2024, 55(增刊2): 330-339.
Guo Chunchun, Guo Ting, Wang Liangcai, et al. Purification effects of ammonia stripping residual liquid from anaerobic digestion food effluent by two microalgae cultivation[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(S2): 330-339. (in Chinese)

[2] Wang Z, Liu T, Duan H, et al. Post-treatment options for anaerobically digested sludge: current status and future prospect[J]. Water Research, 2021, 205: 117665.

[3] 刘晟. 氨吹脱耦合陶瓷膜分离装置处理餐厨垃圾沼液工艺性能研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2023.
Liu Sheng. Technological performance of ammonia stripping coupled ceramic membrane separation device for treatment of kitchen waste biogas slurry[D]. Beijing: China Agricultural University, 2023. (in Chinese)

[4] Zhao X, Ji M, Bai H, et al. Potential of biochar production and carbon emission mitigation through co-pyrolysis of cotton straw and mulch film waste in Xinjiang, China[J]. Agricultural Ecology and Environment, 2025, 2(1): e003.

[5] Cai C, Wang Z, Ma L, et al. Cotton stalk valorization towards bio-based materials, chemicals, and biofuels: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 202: 114651.

[6] Yuan X, Wang Q, Wang Z, et al. Optimization of mixed-based biochar preparation process and adsorption performance of lead and cadmium[J]. Sustainability, 2023, 15(15): 11579.

[7] Podder A, Reinhart D, Goel R. Integrated leachate management approach incorporating nutrient recovery and removal[J].

- Waste Management, 2020, 102: 420–431.
- [8] Mancuso G, Habchi S, Maraldi M, et al. Comprehensive review of technologies for separate digestate treatment and agricultural valorisation within circular and green economy[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 409: 131252.
- [9] 杨选民, 王雅君, 邱凌, 等. 温度对生物质三组分热解制备生物炭理化特性的影响[J]. *农业机械学报*, 2017, 48(4): 284–290.
- Yang Xuanmin, Wang Yajun, Qiu Ling, et al. Effect of temperature on physicochemical properties of biochar prepared by pyrolysis of three components of biomass[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(4): 284–290. (in Chinese)
- [10] Ighalo J O, Ogunniyi S, Adeniyi A G, et al. Competitive adsorption of heavy metals in a quaternary solution by sugarcane bagasse-LDPE hybrid biochar: equilibrium isotherm and kinetics modelling[J]. *Chemical Product and Process Modeling*, 2023, 18(2): 231–246.
- [11] Soni H, Bhattu M, Bechelany M, et al. Biochar beads as emerging adsorbents for water purification: mechanisms, performance, and applications[J]. *RSC Advances*, 2026, 16(17): 15814–15830.
- [12] Jiang Y, Li A, Deng H, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 276: 183–189.
- [13] Luo Q, Deng Y, Li Y, et al. Effects of pyrolysis temperatures on the structural properties of straw biochar and its adsorption of tris-(1-chloro-2-propyl) phosphate[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 25711.
- [14] Shen Z, Hou D, Jin F, et al. Effect of production temperature on lead removal mechanisms by rice straw biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 751–758.
- [15] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247–1253.
- [16] Yin Q, Liu M, Ren H. Removal of ammonium and phosphate from water by Mg-modified biochar: influence of Mg pretreatment and pyrolysis temperature[J]. *BioResources*, 2019, 14(3): 6203–6218.
- [17] Zhao F, Tang L, Song W, et al. Predicting and refining acid modifications of biochar based on machine learning and bibliometric analysis: specific surface area, average pore size, and total pore volume[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 948: 174584.
- [18] Du L, Han H, Li A, et al. Evolution of biochar structure and its impact on volatile adsorption and reforming during char-recycled pyrolysis[J]. *Energy Material Advances*, 2025, 6: 0167.
- [19] Zhang S, Wang L, Zhang Y, et al. Effect of hydroxyl functional groups on SO₂ adsorption by activated carbon[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108727.
- [20] Aghoghovwi M P, Hardie A G, Rozanov A B. Characterisation, adsorption and desorption of ammonium and nitrate of biochar derived from different feedstocks[J]. *Environmental Technology*, 2022, 43(5): 774–787.
- [21] Song H, Wang J, Garg A, et al. Exploring mechanism of five chemically treated biochars in adsorbing ammonium from wastewater: understanding role of physiochemical characteristics[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14(5): 5847–5859.
- [22] Fan W, Zhou M, Song W, et al. Nitrogen and oxygen isotopes of shale nitrate recorded soil nitrate biogeochemistry under arid paleoclimates[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2025, 39(6): e2024GB008419.
- [23] Kua H W. Ascertaining the role of mesopores and macropores in capturing carbon dioxide in multi-hierarchical biochar sorbent: a theoretical and experimental approach[J]. *Biochar*, 2026, 8(1): 33.
- [24] Xie T, Reddy K R, Wang C, et al. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(9): 939–969.
- [25] Khudairi B M, Ibrahim K, Abdelhafez A. Influence of pyrolysis temperature on the adsorption efficiency of date palm's petiole biochar for N and P in aqueous solutions[J]. *Biochar and Compost Technology*, 2025, 1(1): 56–71.
- [26] Yang Z, Chen J. Preparation, characterization and adsorption performance of reed biochar[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2017, 62: 1243–1248.
- [27] Wei L, Zhang Y, Han Y, et al. Effective abatement of ammonium and nitrate release from sediments by biochar coverage[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 899: 165710.
- [28] Kohira Y, Fentie D, Lewoyehu M, et al. Elucidation of ammonium and nitrate adsorption mechanisms by water hyacinth biochar: effects of pyrolysis temperature[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2025, 32(2): 762–782.
- [29] Pan F, Wei H, Huang Y, et al. Biochar-enabled phosphorus recovery from aqueous: advances, applications and challenges [J]. *Environmental Research*, 2025, 285(15): 122329.
- [30] Chen M, Liu Y, Pan J, et al. Low-cost Ca/Mg co-modified biochar for effective phosphorus recovery: adsorption mechanisms, resourceful utilization, and life cycle assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 157993.
- [31] Han J, Lee S, Hyun S, et al. Phosphate sorption mechanisms in biochar: insights from depth profiling of porous structure across pH and pyrolysis conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2025, 418: 131953.
- [32] Selvam S M, Behera B, Chauhan A, et al. Sustainable approach of modified biochar based adsorbents towards enhanced

phosphorus removal from wastewater[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025, 188: 107020.

[33] Yang F, Zhang Q, Jian H, et al. Effect of biochar-derived dissolved organic matter on adsorption of sulfamethoxazole and chloramphenicol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122598.

[34] Zhao Y, Sun J, Cao S, et al. Development of efficient and simple straw biochar; in-depth analysis of its performance and mechanism in eliminating chemical oxygen demand[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2025, 197(8): 921.

[35] Khurshid H, Mustafa M R U, Rashid U, et al. Adsorptive removal of COD from produced water using tea waste biochar[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101563.

[36] Ansari S, Bello-mendoza R, O'sullivan A. Iron-modified barley straw biochar for nitrate and phosphate removal from water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2026,33: 2319 – 2333.

[37] Chang J, Sivasubramanian P, Dong C, et al. Study on adsorption of ammonium and nitrate in wastewater by modified biochar[J]. Bioresource Technology Reports, 2023, 21: 101346.

[38] Shi S, Luo A, Hao J, et al. Three-dimensional mass transfer modeling of hydroquinone adsorption on phragmites australis biochar[J]. Toxics, 2023, 11(7): 639.

[39] Wang H, Dai J, Chen H, et al. Adsorption of phosphate by Mg/Fe-doped wheat straw biochars optimized using response surface methodology: mechanisms and application in domestic sewage[J]. Environmental Engineering Research, 2023, 28(2): 210602.

(上接第 83 页)

[11] Qiu Wen, Liu Ying, Tian Longjin, et al. Cobalt-supported activated biochar in the co-pyrolysis of cattle manure and rice husk[J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers Energy,2023,177(2): 85 – 94.

[12] Cho S H, Lee D J, Kim J Y, et al. Valorization of cattle manure via a thermo-chemical process[J]. Chemical Engineering Journal,2024, 479:147911.

[13] Li Yaguang, Guan Qingqing, Huang Guangyao, et al. Low temperature thermal and solar heating carbon-free hydrogen production from ammonia using nickel single atom catalysts[J]. Advanced Energy Materials,2022,12(45): 2202459.

[14] Tan R, Mu X, Wang X, et al. Breakthrough photothermal ammonia decomposition via low-barrier Ni – CeO_{2-x} interfaces on carbon nanotubes[J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 1 – 9.

[15] Lin L, Li Z, Zheng Y. Synthesis and application in the CO₂ oxidation conversion reaction of hexagonal boron nitride with high surface area[J]. Journal of the American Ceramic Society,2009,92(6): 1347 – 1349.

[16] Kostoglou N, Polychronopoulou K, Rebholz C. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h – BN) nanoplatelets[J]. Vacuum,2015, 112:42 – 45.

[17] HJ 535—2009 水质 氨氮的检测 纳氏试剂分光光度法[S].

[18] 王彩云,王焦飞,张玉洁,等. CaO/HZSM – 5 复合催化剂调控水稻秸秆和 PVC 共热解产物的协同作用研究[J]. 燃料化学学报(中英文),2025,53(1):82 – 95.

Wang Caiyun, Wang Jiaofei, Zhang Yujie, et al. Synergistic effect of CaO/HZSM – 5 composite catalyst in regulating co-pyrolysis products of rice straw and PVC[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025,53(1):82 – 95. (in Chinese)

[19] Wu H, Hanna A M, Jones D D. Thermogravimetric characterization of dairy manure as pyrolysis and combustion feedstocks[J]. Waste Management & Research,2012,30(10): 1066 – 1071.

[20] Takdir S, Hary S, Wahyudi S B, et al. The effect of temperature and addition of CaO to hydrogen production from pattukku coal char gasification[J]. Jurnal Bahan Alam Terbarukan,2018,6(2): 198 – 204.

[21] Luo Y, Chen J, Wang T. Evaluation of the effect of CaO on hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming[J]. ACS Omega,2024,9(5): 5330 – 5337.

[22] Li B, Yang H P, Liu B, et al. Influence of addition of a high amount of calcium oxide on the yields of pyrolysis products and noncondensable gas evolving during corn stalk pyrolysis[J]. Energy & Fuels,2017,31(12): 13705 – 13712.

[23] 辛娅,曹红亮,王殿龙,等.牛粪不同组分的热解特性研究[J]. 农业机械学报,2015,46(5):190 – 195.

Xin Ya, Cao Hongliang, Wang Dianlong, et al. Pyrolysis characteristics of different components of cattle manures[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2015,46(5):190 – 195. (in Chinese)

[24] Fang Q, Sun Q, Ge J, et al. Multidimensional engineering of nanoconfined catalysis: frontiers in carbon-based energy conversion and utilization[J]. Catalysts,2025,15(5): 477.