



热解温度对生物炭吸附铵态氮的影响

吕志伟¹, 罗春红², 金梅娟¹, 陶玥玥¹, 施林林¹, 李 茹¹, 陆长婴¹, 王海候^{1*}

(1. 江苏太湖地区农业科学研究所 / 国家土壤质量相城观测实验站, 江苏 苏州 215100;

2. 太仓市沙溪镇农村工作局, 江苏 太仓 215400)

摘要: 为探究热解温度对生物炭吸附铵态氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 的影响, 提升生物炭的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附性能, 试验以量大面广的废弃木荷树枝为原料, 设置热解温度为 450、550、650℃ 的 3 个试验处理, 分别以 T450、T550、T650 命名, 测定不同处理下生物炭的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量、解吸量、阳离子交换量 (CEC), 并利用碘吸附量、亚甲基蓝吸附量分别表征生物炭物理、化学吸附能力。结果表明: 相较于 T550、T650 处理, T450 处理下的生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 表现出更强的吸附能力, 其中在 50 mL 浓度为 500 mg/L 的氯化铵溶液中添加生物炭, T450 处理下的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达到 77.8%, 显著高于 T550 (去除率 74.5%)、T650 (去除率 71.3%) 处理, 后经 50 mL 浓度为 1 mol/L 的氯化钾溶液洗解后, T450 处理下仅有总吸附量 71.3% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被解吸出来, 而 T550、T650 处理下生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸固能力明显降低, 分别有高达 87.5%、95.3% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被解吸至溶液中; 相关性分析显示, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附性能的提升与 CEC、亚甲基蓝吸附量呈极显著、显著的正相关线性关系, 而与碘吸附量呈极显著的负相关线性关系, T450 处理下生物炭的 CEC、亚甲基蓝吸附量显著高于 T550、T650 处理 ($P<0.05$), 而 T550、T650 处理下生物炭则拥有较高的碘吸附量; 在实际应用, 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 能力较强的 T450 处理生物炭, 在 30 h 内对河流中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达 48.2%。综上所述, 升高热解温度会降低生物炭的离子交换能力、化学吸附作用, 从而不利于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附, 若以提升 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附性能为目标, 相较于 550、650℃, 选择 450℃ 进行生物炭的制备更具优势。

关键词: 生物炭; 热解温度; 铵态氮; 吸附性能; 吸附途径

生物炭是一种由生物质在缺氧或无氧条件下经高温热解获得的固体材料^[1], 以其性质稳定、结构多孔、比表面积大和表面官能团丰富等特点被认为是一种优良的吸附载体^[2-3]。近年来, 随着规模化、集约化农业的快速发展, 铵态氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 成为农业领域备受关注的面源污染物之一^[4], 其大量进入环境后引发的水体富营养化和土壤酸化等问题日益受到关注^[5]。目前, 利用生物炭可有效进行 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染的治理, 但相关研究显示, 并非所有类型生物炭都适用于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附, 受原

料^[6]、制备条件^[7-8]等因素的影响, 具有不同结构和性质的生物炭往往在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附效果上存在较大的差异^[9], 例如, 纪文婕等^[10]在 450℃ 下对稻秸秆进行热解, 发现生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的最大吸附量可达 6.9 mg/g, 且主要吸附途径为单分子层化学作用; 杜衍红等^[11]研究表明, 500℃ 下热解的稻壳炭孔隙丰富、比表面积大, 主要以液膜扩散、表面吸附、颗粒内部扩散等物理吸附作用对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进行吸附, 最大吸附量达 81.2 mg/kg。上述研究揭示了生物炭吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的途径及效果, 在诸多涉及原料、制备条件的研究中, 热解温度被认为是影响生物炭物理、化学吸附作用强弱的关键因素^[12-13], 遂推测造成吸附效果差异的主要原因与不同热解温度下生物炭主要吸附途径的改变有关, 但由于上述试验条件的不同, 有关不同热解温度下生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力的具体差异及原因仍未明确。因此, 明确生物炭的“热解温度-主要吸附途径-吸附目标”之间的匹配性不仅有助于优化生物炭的制备工艺, 提高其在农业污染

收稿日期: 2024-08-02; 录用日期: 2024-11-27

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目-江苏现代农业产业单项技术研发项目 [CX (22) 3126]; 苏州市农业科学院科研基金项目 (23028); 苏州市姑苏乡土人才培养计划科研项目 (22037)。

作者简介: 吕志伟 (1996-), 研究实习员, 硕士研究生, 主要从事农业农村有机废弃物资源化处理和再利用技术研究。E-mail: 1419204507@qq.com。

通讯作者: 王海候, E-mail: wanghaihou@126.com。

防治中的应用效果,而且对于推动农业废弃物的资源化利用和促进我国农业向绿色高质量转型具有重要的意义。为此,本研究以量大面广的废弃木荷树枝为原料,通过设置不同的热解温度,探究生物炭吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的能力对热解温度的响应规律,明确不同热解温度下生物炭物理、化学吸附作用与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力的关系,以期为农业废弃物的绿色高效应用及农业面源污染防控提供理论依据与技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料、试剂与设备

本试验以废弃木荷树枝为原料,基本性质如表 1 所示,经过自然风干后,使用切割粉碎机进行粒径为 1 ~ 2 cm 的粉碎,后放置于 50℃烘箱中烘干至恒重,备用。

试验相关试剂:无水硫代硫酸钠、盐酸、碘,

表 1 试验原料的基本性质

试验原料	含水率 (%)	pH 值	灰分含量 (%)	碳元素含量 (%)	氢元素含量 (%)	氧元素含量 (%)	氮元素含量 (%)
木荷树枝	9.57	4.43	0.08	46.50	6.63	46.77	0.10

购买于国药集团化学试剂有限公司;可溶性淀粉,购于西陇科学股份有限公司;均为分析纯。配置溶液用水均为去离子水。

试验涉及到生物炭制备、吸附性能测定的主要仪器信息如下:马弗炉 (SX2-4-10A 型,张家港市天源机械制造有限公司)、紫外分光光度计 (Evo-lution201 型,美国赛默飞)、阳离子交换量测定仪 (Kjeflex K-360 型,瑞士步琦)。

1.2 试验设计

试验设置 3 个热解温度处理,其中热解温度分

别为 450、550、650℃,以 T450、T550、T650 命名,每个处理设置 3 次重复。具体处理方法如下:称取 200 g 炭化原料置于炭化罐中 (图 1),旋紧螺纹盖密封后放置于马弗炉中,按 10℃/min 的升温速率进行升温,当马弗炉开始加热时,炭化罐内部空气受热可由外排管排出,此时罐内可形成氧气含量极低的环境,从而实现原料的炭化,当原料在目标温度下完全炭化后,立即将炭化罐取出并冷却降温,装取炭化产物,粉碎过 0.180 mm 筛后干燥保存,备用。

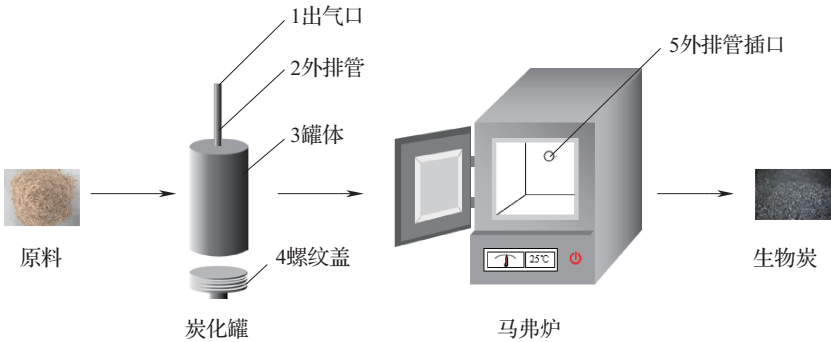


图 1 生物炭制备流程及装置图

1.3 测定指标与方法

1.3.1 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量

取 3 g 样品 (称准至 0.01 g) 于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 浓度为 500 mg/L 的氯化铵溶液,调节溶液 pH 至 6,在 25℃条件下以 180 r/min 的速度振荡 24 h,之后分离上清液,于流动分析仪中测定上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度。

$$Q_1 = \frac{(C_1 - C_2) \times V_1}{M} \tag{1}$$

$$R_1 = \frac{Q_1 \times M}{C_1 \times V_1} \times 100 \tag{2}$$

式中, Q_1 为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量, mg/g; R_1 为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率, %; C_1 为原溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度, mg/L; C_2 为添加生物炭后溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度, mg/L; V_1 为原溶液的体积, L; M 为添加生物炭的质量, g。

1.3.2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 解吸量

通过测定不同处理下生物炭解吸 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的能力,可更加全面地反映不同热解温度对生物炭吸

固能力的影响。将 1.3.1 中经过吸附后的生物炭进行解吸试验,使用 1 mol/L 的氯化钾溶液 50 mL 进行浸提,在 25℃ 条件下以 180 r/min 的速度振荡 24 h,之后分离上清液,于流动分析仪中测定上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度。

$$Q_2 = \frac{C_3 \times V_2}{M} \quad (3)$$

式中, Q_2 为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 解吸量, mg/g; C_3 为解吸后溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度, mg/L; V_2 为解吸溶液的体积, mL; M 为添加生物炭的质量, g。

$$R_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \times 100 \quad (4)$$

$$R_3 = 100 - R_2 \quad (5)$$

式中, R_2 为解吸量占原吸附量的百分比, %; R_3 为未解吸量占原吸附量的百分比, %; Q_2 为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 解吸量, mg/g; Q_1 为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量, mg/g。

1.3.3 阳离子交换量

阳离子交换量是生物炭重要的化学性质之一,可反映生物炭通过离子交换途径进行物质化学吸附的能力。参考《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243—1999)进行测定^[14]。

1.3.4 物理化学吸附能力

(1) 碘吸附量: 碘吸附量是一项表征生物炭中大于 1.0 nm 微孔数的指标,生物炭微孔越发达,其通过孔隙截留等物理作用进行物质吸附的能力越强^[15-16],因此选择碘吸附量表征生物炭的物理吸附能力,具体测定方法参照《木质活性炭试验方法·碘吸附量的测定》(GB/T 12496.8—2015)进行^[17]。

(2) 亚甲基蓝吸附量: 亚甲基蓝是一种含芳香环、氨基的阳离子物质,不但易与生物炭表面官能团负离子发生离子交换反应,存在的氨基会与生物炭的羟基、羧基和酚羟基形成氢键,芳香结构之间的 $\pi-\pi$ 相互作用能促进染料分子在生物炭表面的固定^[18]。因此,亚甲基蓝吸附量越大说明生物炭通过上述氢键、 $\pi-\pi$ 效应、离子交换等化学作用进行物质吸附的能力越强。为此,本试验采用亚甲基蓝表征生物炭的化学吸附能力,具体方法参照《木质活性炭试验方法·亚甲基蓝吸附量的测定》(GB/T 12496.8—2015)进行^[19]。

1.3.5 实际应用效果

基于上述结果,选择吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 能力较强的 T450 处理生物炭为净水材料,开展水体净化试

验。试验以苏州当地 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度近地表 V 类水标准的河水(平均 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度 1.74 mg/g)为处理对象,如图 2 所示,在直径为 80 cm、高度为 120 cm 的塑料桶中,自下而上填充净水材料,填充高度为 80 cm,为保证净水过程水流畅通,将生物炭与海绵间隔填充,生物炭与海绵厚度均为 10 cm。容器顶端敞开,河水从容器顶部进入,经过滤层,自导流管流出,导流管位于距底部 5 cm 处、直径为 2 cm。

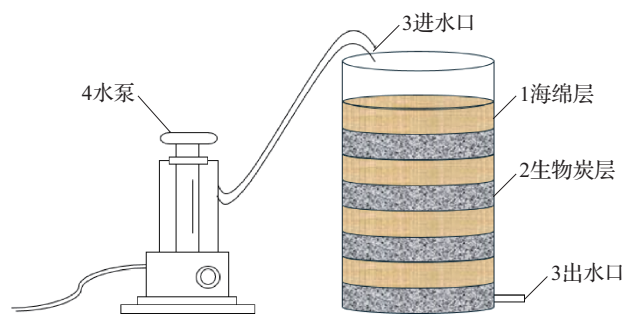


图2 净化流程及装置图

试验选择晴朗天气进行,自上午 8:00 开始,先将出水口关闭,利用水泵将河水泵入容器中,当内部水体完全浸没净水材料后,保证桶内液面维持在 80 cm 以上,分别于当天 10:00、14:00 及第 2 d 10:00、14:00 在出水口取水样,带回实验室进行 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的测定。

1.4 数据处理及统计分析

数据整理使用 Excel 2013,图片绘制及线性拟合使用 Origin 2019,使用 SPSS 20.0 对数据进行单因素方差分析、Dunnett's t 检验(双侧)、相关性分析,处理间均值差异显著性检验使用 LSD 法。

2 结果与分析

2.1 不同热解温度对生物炭吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响

由图 3 可知,随热解温度的升高,生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量呈逐渐下降的趋势,且各处理间的吸附量存在显著差异($P < 0.05$),其中 T450 处理生物炭的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量为 6.48 mg/g、T550 处理为 6.21 mg/g、T650 处理为 5.94 mg/g。根据 1.3.1 中公式(2)计算不同热解生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率,发现 T450、T550、T350 处理的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别达到 77.8%、74.5%、71.3%,适当降低热解温度有助于提升生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果。

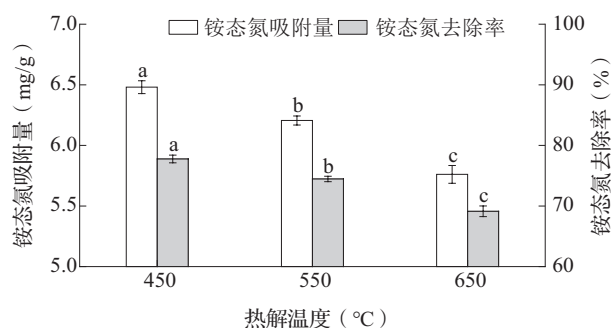


图3 不同热解温度处理下生物炭的铵态氮吸附量及去除率

注：柱上不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

为进一步反映生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附能力，使用了 1 mol/L 的氯化钾溶液对吸附过 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的生物炭进行洗解，解吸量占比越高说明该处理下生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的结合能力越弱。如图 4 所示，T450 处理下仅有 71% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被解吸到溶液中，而在 T550、T650 处理下，解吸量的占比快速升高，其中在 T650 处理下有高达 95% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被解吸出来，反观未解吸量则表现为 $\text{T450} > \text{T550} > \text{T650}$ 。上述结果说明，相较 T550、650 处理，T450 处理下生物炭吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 更难被解吸出来，进一步说明 T450 处理下生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的结合能力更强。

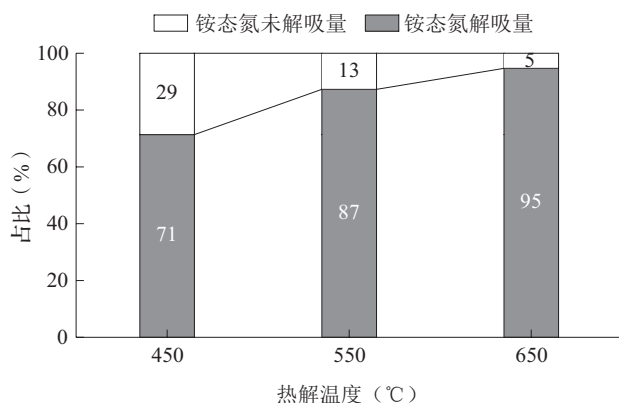


图4 不同热解温度处理下生物炭的铵态氮吸附量与未解吸量的占比关系

2.2 不同热解温度处理下生物炭的阳离子交换量

阳离子交换量是生物炭重要的化学性质之一，可反映生物炭通过离子交换途径进行物质化学吸附的能力。如图 5 所示，不同热解温度下生物炭的阳离子交换量表现为 $\text{T450} > \text{T550} > \text{T650}$ ，且处理间差异显著 ($P < 0.05$)，其中 T450 处理生物炭的阳离子交换量为 6.86 cmol/kg，较 T450 处理，T550、T650

处理的阳离子交换量分别下降 20.9%、44.1%，上述结果说明提高热解温度会降低生物炭的离子交换能力，削弱生物炭通过化学作用进行物质吸附的能力。

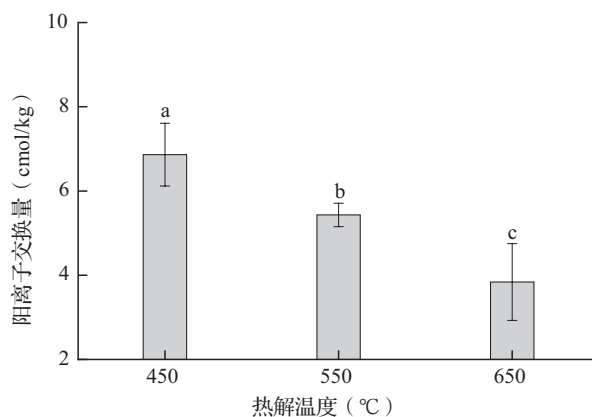


图5 不同热解温度处理下生物炭的阳离子交换量

2.3 不同热解温度处理下生物炭的物理及化学吸附能力

生物炭的碘吸附量越高，表示生物炭的微孔结构越发达，对表征生物炭物理吸附能力的变化具有一定作用。如图 6 所示，T650 处理的碘吸附量最大、T550 处理其次，T450 处理最小，其中较 T650、T550 处理，T450 处理生物炭碘吸附量存在明显下降，上述结果表明，T650、T550 处理下拥有更多的微孔结构，说明随热解温度的升高，生物炭通过孔隙截留等物理作用进行物质吸附能力在逐渐上升。

生物炭通过氢键、 $\pi-\pi$ 效应、离子交换等化学作用对亚甲基蓝进行吸附，其吸附量可反映生物炭化学吸附能力。如图 6 所示，生物炭对亚甲基蓝吸附量由大到小的顺序依次为 T450、T550、T650，较 T450 处理，T550、T650 处理的生物炭对亚甲基蓝的吸附量显著下降，降幅分别为 15.6%、23.2%，结合图 5 的结果，进一步说明随着热解温度的升高，生物炭通过氢键、 $\pi-\pi$ 效应、离子交换等化学作用进行物质吸附能力在不断下降。综上所述，随热解温度的升高，生物炭的 2 种吸附作用呈现一个交替变化的趋势。

2.4 生物炭的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力与物理、化学吸附作用的关系

图 7 为生物炭 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力与表征物理、化学吸附作用指标的相关关系，由图 7 可知， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量与阳离子交换量和亚甲基蓝吸附量（表征

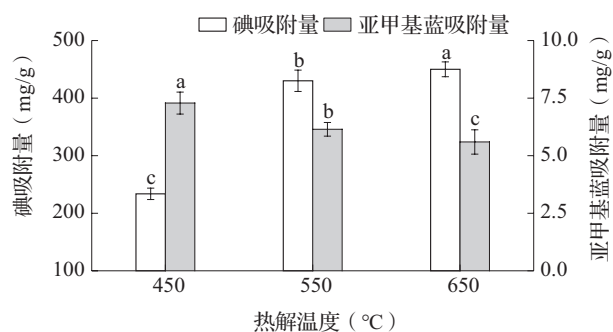


图6 不同热解温度处理下生物炭的碘、亚甲基蓝吸附量

化学吸附作用)呈极显著和显著的线性正相关(图7a、b),而与碘吸附量(表征物理吸附作

用)呈极显著线性负相关(图7c),说明生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附更偏向于通过化学吸附途径实现。进一步分析 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 解吸能力与相关作用的关系发现,未解吸量与阳离子交换量和亚甲基蓝吸附量呈显著和极显著的线性正相关,而与碘吸附量呈极显著线性负相关(图7d、e、f),上述结果说明通过化学作用吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被牢牢固定在生物炭中,而通过物理作用吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 则容易被洗解出来,进一步说明阳离子交换量大、化学吸附作用强的生物炭更适合 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附。

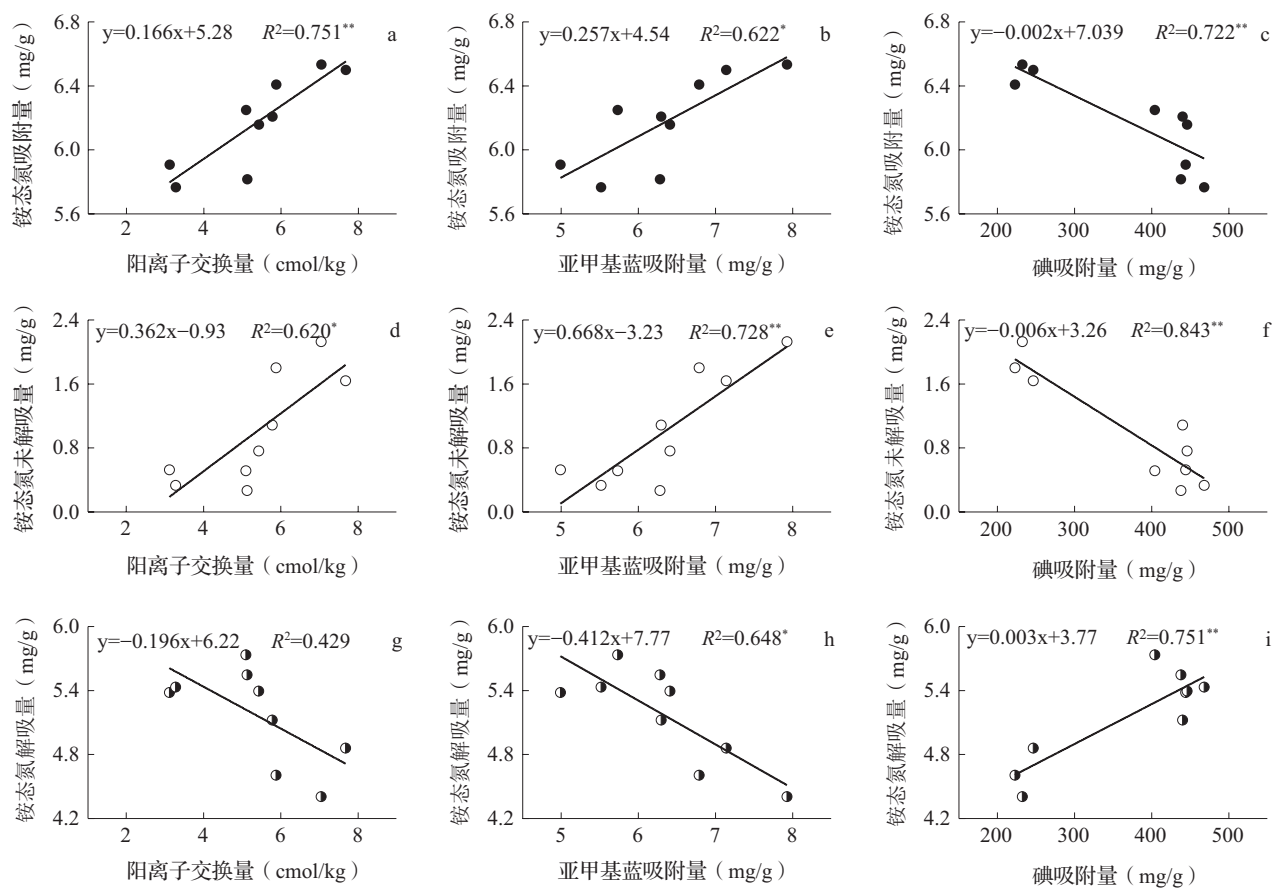


图7 生物炭的铵态氮吸附能力与物理、化学吸附作用的关系

注: * 和 ** 分别表示相关指标在 0.05 和 0.01 水平上相关性显著。

2.5 实际应用效果

前期室内试验结果显示, T450 处理下生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 具有较强的吸附能力, 为进一步验证该处理生物炭在实际场景中的应用效果, 试验以河水为净化目标, 通过添加 T450 处理生物炭开展 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染净化效果试验, 如图8所示, 在

净化 2 h 后, 生物炭对河流水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率达到 41.7%, 伴随着净化时间的延长, 在净化 6 h 后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率升高至 71.5%, 而后逐渐降低, 保持在 38.4% 左右, 总体上, 净化后水体中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度较净化前降低了 0.84 mg/L, 30 h 内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均去除率达到 48.2%。

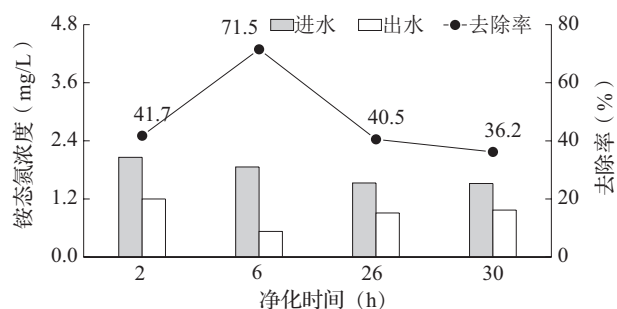
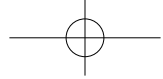


图8 净化不同时间后河流水中铵态氮的含量及去除效果

3 讨论

生物炭能否高效发挥吸附性能,不但与自身的结构、性质有关,还取决于自身吸附特性与吸附目标的匹配程度^[9, 20]。目前,生物炭通过物理、化学途径对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进行吸附的研究均有报道^[21-22],但具体何种吸附作用对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附更为重要还存在一定争议。热解温度作为制备条件之一,会直接影响生物炭的比表面积、孔隙结构、官能团丰富度等,进而改变生物炭物理、化学吸附作用的强弱,最终导致生物炭在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力方面产生巨大的差异。因此,明确不同热解温度下生物炭的主要吸附途径与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附关系对于生物炭制备参数的优化及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的高效吸附具有重要的意义。

本研究对表征物理、化学吸附作用指标进行测定(图5、6),结果显示,随热解温度的升高,生物炭的化学吸附能力在不断下降,而通过孔隙截留等物理吸附途径进行物质吸附的能力在不断升高,其中T450处理下生物炭的阳离子交换量、化学吸附能力之所以显著高于T550、T650,与低温下原料无法充分热解、逸散有关,滞留在生物炭表面的物质为其提供了丰富的官能团^[23],从而为生物炭拥有强大的化学吸附能力提供了可能^[24-25]。图7分析结果显示,生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量与化学吸附能力呈正相关关系,而与物理吸附能力呈负相关关系,说明生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附更偏向于通过化学吸附途径实现,与黄家威等^[21]、纪文婕等^[10]研究一致,进一步解释了T450处理下生物炭拥有较高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量、去除率的原因。同时,相关研究表明,化学吸附作用是吸附物质-吸附剂之间的强结合,并伴随着氢键、配位键及 π 键的形成^[26],这种吸附一般是不可逆的,T450处理下吸附在生物炭中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 仅有

71.3%的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被解吸出来,而T550、T650处理下生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸固能力明显降低,分别有高达87.5%、95.3%的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被解吸至溶液中(图4),说明阳离子交换量大、化学吸附作用强的生物炭不但可吸附大量的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,还能将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 牢牢固定在生物炭中,展现出对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 极强的吸附性能。伴随着热解温度的进一步升高,T550、T650处理下生物炭的化学吸附能力、阳离子交换量在不断下降,对应的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量也在不断降低,造成该变化的主要原因与物质的大量热解有关,研究发现热解原料中的纤维素、半纤维素、木质素在热解温度超过 500°C 后会完全分解^[16],导致官能团丰富度快速下降,不利于化学吸附作用的发挥,但由于高温下物质的充分热解,也促进了T550、T650处理下丰富孔隙的形成,使得生物炭表面暴露了更多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附位点^[27],强大的物理吸附能力使得T550、T650处理生物炭吸附了一定的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,然而图4、7的结果显示,T550、T650处理生物炭的解吸量更大,且这种解吸量与物理吸附能力存在极显著的正相关关系,说明了生物炭通过物理作用固定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的能力较弱。

综合不同热解温度下生物炭的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力及吸附作用,升高热解温度会降低生物炭的阳离子交换能力、化学吸附作用,从而不利于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附,若以提升 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附性能为目标,相较于 550°C 、 650°C ,选择 450°C 进行生物炭的制备更具优势,本研究明确生物炭的“热解温度-主要吸附途径- $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ”之间的匹配性,对实现生物炭制备工艺优化及农业废弃物高效的资源化利用具有协同促进的作用。

4 结论

(1) 相较于T550、T650处理,T450处理下的生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 表现出更强的吸附能力,其中T450处理下的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达到77.8%,显著高于T550(去除率74.5%)、T650(去除率71.3%)处理,后经氯化钾溶液洗解后,T450处理下仅有总吸附量71.3%的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被解吸出来,而T550、T650处理下生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸固能力明显降低,分别有高达87.5%、95.3%的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被解吸至溶液中;

(2) 相关性分析显示, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附性能的提



升与阳离子交换量、亚甲基蓝吸附量呈极显著、显著的正相关线性关系,而与碘吸附量呈极显著的负相关线性关系,T450处理下生物炭的阳离子交换量、亚甲基蓝吸附量显著高于T550、T650处理($P<0.05$),而T550、T650处理下生物炭则拥有较高的碘吸附量;

(3)综上所述,升高热解温度会降低生物炭的阳离子交换能力、化学吸附作用,从而不利于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附,若以提升 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附性能为目标,相较于550、650℃,选择450℃进行生物炭的制备更具优势。

参考文献:

- [1] 何绪生,耿增超,余雕,等.生物炭生产与农用的意义及国内外动态[J].农业工程学报,2011,27(2):1-7.
- [2] 陈温福,张伟明,孟军.农用生物炭研究进展与前景[J].中国农业科学,2013,46(16):3324-3333.
- [3] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: an introduction [J]. Biochar for Environmental Management Science & Technology, 2009, 25(1): 15801-15811.
- [4] 王杰飞,朱潇,沈健林,等.亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降[J].环境科学,2017,38(6):2264-2272.
- [5] 沃飞,陈效民,吴华山,等.太湖流域典型地区农村水环境氮、磷污染状况的研究[J].农业环境科学学报,2007,(3):819-825.
- [6] 宋婷婷,赖欣,王知文,等.不同原料生物炭对铵态氮的吸附性能研究[J].农业环境科学学报,2018,37(3):576-584.
- [7] 郜礼阳,邓金环,唐国强,等.不同温度桉树叶生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及机制[J].中国环境科学,2018,38(3):1001-1009.
- [8] 孙涛,李典鹏,闫翠侠,等.热解温度和时间对秸秆生物炭特性的影响[J].干旱区资源与环境,2019,33(12):110-116.
- [9] 袁帅,赵立欣,孟海波,等.生物炭主要类型、理化性质及其研究展望[J].植物营养与肥料学报,2016,22(5):1402-1417.
- [10] 纪文婕,孙一迪,韩正砥,等.纳米生物炭对铵态氮的吸附-解吸效果研究[J].节水灌溉,2022(12):92-97,102.
- [11] 杜衍红,蒋恩臣,李治宇,等.稻壳炭对铵态氮的吸附机理研究[J].农业机械学报,2016,47(2):193-199,214.
- [12] 张旭,钟舒怡,黄粤林,等.生物炭吸附性能的影响因素及其在土壤中的应用[J].安徽农学通报,2024,30(10):70-77.
- [13] Yu C, Chen X, Li N, et al. Biomass ash pyrolyzed from municipal sludge and its adsorption performance toward tetracycline: effect of pyrolysis temperature and KOH activation [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(54): 81383-81395.
- [14] 中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室.森林土壤阳离子交换量的测定:LY/T 1243—1999[S].北京:国家林业局,1999:125-129.
- [15] 齐菊锐,李陟,许宏鼎,等.多孔炭的物理化学性能对其吸附性能的影响[J].吉林大学学报(理学版),2005,43(1):95-100.
- [16] 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.
- [17] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所.木质活性炭试验方法碘吸附值的测定:GB/T 12496.8—2015[S].北京:中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,国家质量技术监督局,2015:1-12.
- [18] 季雪琴,吕黎,陈芬,等.秸秆生物炭对有机染料的吸附作用及机制[J].环境科学学报,2016,36(5):1648-1654.
- [19] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所.木质活性炭试验方法亚甲基蓝吸附值的测定:GB/T 12496.10—1999[S].北京:国家质量技术监督局,1999:262-264.
- [20] 张千丰,王光华.生物炭理化性质及对土壤改良效果的研究进展[J].土壤与作物,2012,1(4):219-226.
- [21] 黄家威,白嘉骏,关松,等.田间老化生物质炭结构表征及吸附铵态氮效应[J].土壤学报,2023,60(5):1468-1479.
- [22] 彭启超,刘小华,罗培宇,等.不同原料生物炭对氮、磷、钾的吸附和解吸特性[J].植物营养与肥料学报,2019,25(5):1763-1772.
- [23] 季雪琴,孔雪莹,钟作浩,等.秸秆生物炭对疏水有机污染物的吸附研究综述[J].浙江农业科学,2015,56(9):1477-1480,1486.
- [24] 尹晓雯,杨惠敏,吐尔逊·吐尔洪,等.巴旦木壳基生物炭的制备及其吸附性能表征[J].材料科学与工程学报,2021,39(2):322-329.
- [25] 吴丹萍,陈全,李东梅,等.生物炭含氧官能团的生成溯源及其在污染物吸附降解过程中的作用[J].环境化学,2021,40(10):3190-3198.
- [26] 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.
- [27] 索桂芳,吕豪豪,汪玉瑛,等.不同生物炭对氮的吸附性能[J].农业环境科学学报,2018,37(6):1193-1202.

The effect of pyrolysis temperatures on the adsorption of ammonium nitrogen by biochar

LÜ Zhi-wei¹, LUO Chun-hong², JIN Mei-juan¹, TAO Yue-yue¹, SHI Lin-lin¹, LI Ru¹, LU Chang-ying¹, WANG Hai-hou^{1*} (1. Taihu Research Institute of Agricultural Sciences/National Soil Quality Observation and Experimental Station in Xiangcheng, Suzhou Jiangsu 215100; 2. Rural Work Bureau of Shaxi Town, Taicang City, Taicang Jiangsu 215400)

Abstract: In order to explore the effect of pyrolysis temperature on the adsorption of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) by biochar and improve the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption performance of biochar, this experiment used a large amount of agricultural and forestry abandoned *Schima superba* branches as raw materials. Three different pyrolysis temperatures of 450, 550, and 650°C were set up, named as T450, T550, and T650, respectively. The $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption capacity, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ desorption capacity, and cation exchange capacity (CEC) of biochar were measured to further evaluate its adsorption performance. Additionally, the physical and chemical adsorption capacity of biochar was characterized by iodine adsorption capacity and methylene blue adsorption capacity, respectively. The results showed that the T450 treatment exhibited a stronger adsorption capacity for $\text{NH}_4^+\text{-N}$, which was significantly higher than that under T550 and T650 treatments. Specifically, when biochar was added to a 50 mL solution with a concentration of 500 mg/L NH_4Cl , the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate of T450 treatment reached 77.8%, which was significantly higher than that of the T550 (74.5%) and the T650 (71.3%) treatments. Subsequently, after desorption with a 50 mL solution of 1 mol/L KCl, only 71.3% of the total adsorbed amount was desorbed from the biochar at T450 treatment, while the adsorption capacity of biochar treated at T550 and T650 treatments for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was significantly reduced, with as much as 87.5% and 95.3% of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ were desorbed back to the solution, respectively. Correlation analysis indicated that the enhancement of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption performance by biochar was significantly positively correlated with CEC and methylene blue adsorption capacity. In contrast, it showed a significantly negative linear relationship with iodine adsorption capacity. Specifically, the CEC and methylene blue adsorption capacity of T450 treatment were significantly higher than T550 and T650 treatments ($P<0.05$). However, the biochar treated with T550 and T650 showed higher iodine adsorption. In practical application, the removal rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in rivers by T450 biochar with strong $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption capacity reached 48.2% within 30 hours. In summary, increasing the pyrolysis temperature can reduce the ion exchange capacity and chemical adsorption of biochar, which is not conducive to the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$. If the goal is to enhance the adsorption performance for $\text{NH}_4^+\text{-N}$, preparing biochar at 450°C is a more advantageous choice compared to 550 and 650°C.

Key words: biochar; pyrolysis temperature; ammonium nitrogen; adsorption performance; adsorption approach