

稻壳炭的制备及其对尿素态氮的吸附特性

钟旋, 蒋恩臣, 卢璐璿, 高振楠, 王明峰

引用本文:

钟旋, 蒋恩臣, 卢璐璿, 等. 稻壳炭的制备及其对尿素态氮的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(10): 2150–2158.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0308>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

花生壳生物炭对硝态氮的吸附机制研究

王荣荣, 赖欣, 李洁, 常泓, 张贵龙

农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1727–1734 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0230>

冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响

汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 黄兵, 罗专溪, 陈樑

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 566–573 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0994>

互花米草生物炭的理化特性及其对镉的吸附效应

仇祯, 周欣彤, 韩卉, 张秋卓

农业环境科学学报. 2018, 37(1): 172–178 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0810>

双孢菇菌糠生物炭吸附 Pb^{2+} 机制及其环境应用潜力

张国胜, 程红艳, 张海波, 苏龙, 何小芳, 田鑫, 宁瑞艳

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 659–667 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0961>

不同温度制备香根草生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性与机制

邓金环, 郜礼阳, 周皖婉, 杜伟庭, 蔡昆争, 陈桂葵, 黄飞

农业环境科学学报. 2018, 37(2): 340–349 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1066>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

钟旋, 蒋恩臣, 卢璐璿, 等. 稻壳炭的制备及其对尿素态氮的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(10): 2150–2158.

ZHONG X, JIANG E C, LU L Y, et al. Preparation of rice husk biochar and adsorption characteristics of urea nitrogen[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(10): 2150–2158.



开放科学 OSID

稻壳炭的制备及其对尿素态氮的吸附特性

钟旋^{1,2}, 蒋恩臣², 卢璐璿², 高振楠², 王明峰^{2*}

(1. 佛山市南海区广工大数控装备协同创新研究院, 广东 佛山 528225; 2. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

摘要:为探索热解稻壳生物炭对尿素态氮的吸附特性,采用自制的无轴螺旋连续热解装置制备了热解温度分别为350、450、550℃和650℃的稻壳生物炭(RHB),研究了热解温度对RHB各项理化特性的影响规律,及其对水溶液中尿素态氮的吸附能力,并用吸附动力学模型和吸附等温线模型对尿素态氮的吸附过程进行拟合,结合吸附前后RHB的微观形貌特征,探讨了RHB对尿素态氮的吸附机制。结果表明,RHB的BET比表面积及孔容均随着热解温度的升高而逐渐增大,而平均孔径则逐渐减小;与热解温度为550℃和650℃制得的RHB相比,350、450℃制得的RHB保留了更多数量的酸性含氧有机官能团。650℃制得的RHB对尿素态氮的吸附能力更强(350℃和650℃RHB的平衡吸附量分别为30.59 mg·g⁻¹和33.16 mg·g⁻¹),等温吸附模型拟合及吸附动力学拟合结果表明,RHB对尿素态氮的吸附过程可用Langmuir–Freundlich模型和Elovich模型描述,其对尿素态氮的吸附同时受到物理吸附和化学吸附的作用。RHB对尿素态氮的吸附过程为尿素分子首先通过自由扩散运动穿透液膜表面抵达RHB颗粒表面,并与RHB表面的官能团吸附位点发生化学吸附反应,然后尿素分子从RHB颗粒外表面进入到内部的复杂多孔结构中并被“封锁”于孔隙内部,之后逐渐趋于动态平衡。不同热解温度制得的RHB的吸附机制表现为低热解温度RHB通过表面含氧官能团与尿素分子形成氢键发生化学吸附,而高热解温度制得的RHB通过形成更多的复杂孔隙结构与尿素分子发生物理吸附。

关键词:热解;稻壳生物炭;尿素态氮;吸附动力学;吸附特性

中图分类号:TQ424;X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1672–2043(2021)10–2150–09 **doi:**10.11654/jaes.2021–0308

Preparation of rice husk biochar and adsorption characteristics of urea nitrogen

ZHONG Xuan^{1,2}, JIANG Enchen², LU Luying², GAO Zhenan², WANG Mingfeng^{2*}

(1. Foshan Nanhai Guangdong Technology University CNC equipment Cooperative Innovation Institute, Guangdong, Foshan 528225, China; 2. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: This study investigated the adsorption characteristics of urea nitrogen by using continuous pyrolysis biochar. Rice husk biochar (RHB) was prepared at 350, 450, 550 °C, and 650 °C in a home-made shaftless spiral continuous pyrolysis device. The effects of pyrolysis temperature on the physical and chemical properties of RHB were studied, along with the adsorption capacity of urea nitrogen in an aqueous solution. The adsorption of urea nitrogen was fit using adsorption kinetic and adsorption isotherm models. The mechanism governing the adsorption of urea nitrogen by RHB was explored in combination with the micro-morphology characteristics of RHB before and after adsorption. Brunauer–Emmett–Teller specific surface area and pore volume of RHB increased with a rise in the pyrolysis temperature, while the average pore size decreased gradually. Compared with RHB prepared at 550 °C and 650 °C, RHB prepared at 350 °C

收稿日期:2021–03–15 录用日期:2021–06–09

作者简介:钟旋(1994—),男,硕士研究生,研究方向为生物炭吸附及环境友好型生物炭基肥料研制。E-mail:987815981@qq.com

*通信作者:王明峰 E-mail:wangmingfeng@scau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(51706074);广东省林业科技创新项目(2020KJCX008)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (51706074); Guangdong Forestry Science and Technology Innovation Project (2020KJCX008)

and 450 °C retained more acidic oxygen-containing organic functional groups. The adsorption capacity of RHB prepared at 650 °C for urea nitrogen was stronger (the equilibrium adsorption capacity of RHB at 350 °C and 650 °C was 30.59 mg·g⁻¹ and 33.16 mg·g⁻¹, respectively). The results of isothermal adsorption model and adsorption kinetics fittings showed that the adsorption of urea nitrogen by RHB could be described by the Langmuir Freundlich and Elovich models. The adsorption of urea nitrogen by RHB was simultaneously affected by physical adsorption and chemical adsorption. This study revealed the following adsorption process: Urea molecules first penetrate the surface of the liquid film through free diffusion to reach the surface of RHB particles. The molecules chemically adsorb with the adsorption sites of functional groups on the RHB surface. The urea molecules then move from the surface of the RHB particles to the inner complex porous structure and are "blocked" inside the pores. Ultimately, a dynamic equilibrium is established. Furthermore, the adsorption mechanism of RHB varied at different pyrolysis temperatures. At a low pyrolysis temperature, RHB forms hydrogen bonds with urea molecules through surface oxygen-containing functional groups and chemical adsorption. At a high pyrolysis temperature, RHB physically adsorbs to urea molecules through the formation of more complex pore structures.

Keywords: pyrolysis; rice husk biochar; urea nitrogen; adsorption kinetics; adsorption characteristics

氮是许多农作物生长的必备营养因素,同时也是评价水体环境质量的重要指标^[1]。水质恶化与氮的过量排放密切相关,有研究表明,尿素态氮是很多有害藻类优先选择和利用的氮源,同时其还会促进某些藻类生物的新陈代谢。当水中氮含量超过 0.2~0.3 mg·L⁻¹ 时会导致水体富营养化,这不仅会破坏水体生态系统^[2],而且还会造成严重的环境污染和经济损失^[3-5]。工业废水和生活废水的大量排放,特别是尿素肥料的过量使用已成为水体中最主要的氮污染源^[6]。当尿素施入土壤后,受到脲酶抑制剂的作用,尿素水解时间延长,导致很大一部分尿素未经农作物吸收而以分子态尿素形式存留于土壤中或直接径流入湖泊或海洋^[7]。因此,在将被污染的水体排入湖泊或者海洋之前,通过开发有效的氮回收/去除技术对改善水体环境具有非常重要的意义^[8-9]。

生物炭是生物质在无氧或限氧条件下经过中低温热解后得到的固体产物,其具有比表面积大、孔隙结构发达、表面官能团丰富等优良特性^[10-11],被认为是一种高效去除有机化合物、重金属离子等水体污染物的吸附剂^[12-14]。利用生物炭去除或者回收氮素是一项新兴且有前景的技术,与传统吸附剂相比具有成本低、环境友好等特点^[15]。生物炭输入土壤后,能够提高土壤的固氮能力,减少氮素的流失,降低氮素直接径流入湖,从而达到减少面源污染的目的^[16]。已有研究主要集中于生物炭对离子态氮的吸附,例如,索桂芳等^[17]、杜衍红等^[18]研究了生物炭类型、生物炭用量、吸附时间、初始浓度等对吸附 NH₄⁺-N 的影响;宋婷婷等^[19]利用相关经验公式建立了生物炭对 NH₄⁺-N 的动力学吸附模型以及吸附等温线模型,并发现生物炭对 NH₄⁺-N 的吸附主要由单分子层化学吸附起主导作用;JASSAL 等^[20]的研究表明,不同热解温度制备的

畜禽粪便和松木屑生物炭对 NO₃⁻-N 的吸附效果差异不明显,但当两种生物炭混合后会使吸附值从 21 mg·g⁻¹ 降低到 2.5 mg·g⁻¹。

生物炭对尿素态氮的吸附是提高土壤固氮能力、减少氮素流失的主要原因之一,因此,探究生物炭对尿素态氮的吸附机制非常必要。然而,目前国内外有关生物炭对尿素态氮吸附的研究未见报道。本研究以秸秆废弃物——稻壳为原料,利用连续热解装置制备不同热解温度的稻壳炭(RHB),探讨了热解温度对生物炭各项理化性质的影响规律,开展了 RHB 对尿素态氮的吸附试验,并进行了 RHB 对尿素态氮的等温吸附模型及吸附动力学模型拟合研究;通过对比分析吸附前后 RHB 的微观形貌特征,揭示了 RHB 对尿素态氮的吸附机制,从而为生物炭提高土壤固氮能力提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 稻壳炭的制备及表征

稻壳取自广东省梅州市,试验开始前,将稻壳置于鼓风干燥箱中 60 °C 烘干 24 h 至恒质量,然后取烘干后的稻壳原料采用自制的无轴螺旋连续热解装置进行热解^[21],热解终温分别为 350、450、550 °C 和 650 °C,热解后的生物炭用无水乙醇重复洗涤 3 次以除去表面附着的焦油或木醋液,再用去离子水重复冲洗 3 次,最后在 80 °C 下烘干 12 h 后密封保存。

稻壳炭(RHB)的工业分析测定参照 GB/T 28731—2012,采用全自动工业分析仪(长沙友欣仪器制造有限公司, YX-GYFX7701)进行测定;利用接触角测试仪(Dataphysics OCA 20)采用坐滴法对不同热解温度生物炭进行接触角测试,测试前将粉碎后过 100 目筛的生物炭均匀黏附于载玻片上的双面胶上,测试液为

去离子水, 体积为 3 μL ; 称取 $(0.2 \pm 0.001) \text{ g}$ RHB, 在 N_2 为脱附气, 温度为 77 K 条件下, 采用 N_2 吸附 BET 法 (ASAP 2460, Micromeritics) 测定 RHB 的比表面积、孔径和孔容; 采用压片法, 利用傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker vertex 70) 对 RHB 进行红外光谱特征分析。

1.2 吸附等温线和吸附动力学研究

吸附等温线试验: 称取 $(0.1 \pm 0.0005) \text{ g}$ 过 200 目筛的 RHB 依次加入到装有 50 mL 的质量浓度分别为 25、50、100、200、300、400、500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的尿素溶液的具塞三角瓶中, 然后将三角瓶放入摇床中, 设定摇床转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度为 25°C , 振荡时间为 24 h, 振荡结束后取出三角瓶, 过滤、离心后取滤液, 参考 GB/T 23348—2009, 采用紫外分光光度法测定尿素的浓度^[22], 每组试验重复 3 次, 结果取其平均值。RHB 对尿素态氮的吸附量 (Q_e) 的计算如公式 (1) 所示。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 为吸附前尿素溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附后尿素溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为 RHB 的质量, g; V 为尿素溶液的体积, L。

根据吸附等温线测试结果, 分别采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Langmuir-Freundlich 模型进行拟合, 拟合公式依次如公式 (2)~公式 (4) 所示。

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_1} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{K_P q_m C_e^{n_2}}{1 + K_P C_e^{n_2}} \quad (4)$$

式中: q_e 表示生物炭对尿素的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)、 K_F ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)、 K_P ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别表示各等温方程的关联参数; q_m 表示 Langmuir 等温方程的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 表示尿素溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; n_1 和 n_2 表示吸附剂的强度。

吸附动力学试验: 称取 $(0.1 \pm 0.0005) \text{ g}$ 过 200 目筛的 RHB 加入到装有 50 mL 质量浓度为 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素溶液的具塞三角瓶中, 然后将三角瓶转移到摇床中, 设定摇床转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度为 25°C , 分别振荡 0.25、0.5、0.75、1、2、3、4、8、24 h 后, 取出三角瓶并快速通过中速滤纸过滤获得滤液, 离心后测定滤液中尿素的浓度, 每组试验重复 3 次, 结果取其平均值。根据吸附动力学测试结果, 分别采用 First order 模型、Second order 模型和 Elovich 模型进行拟合, 拟合公式依次如公式 (5)~公式 (7) 所示。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

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

$$q_t = \frac{\ln(1 + \alpha \beta t)}{\beta} \quad (7)$$

式中: k_1 (h^{-1}) 和 k_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 分别为 First-order 和 Second order 模型的吸附速率常数; α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 和 β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) 分别为 Elovich 模型的初始吸附速率常数和吸附剂表面覆盖程度; q_t 和 q_e 分别表示 t 时刻 RHB 对尿素的吸附量和饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3 吸附前后 RHB 的微观形貌特征分析

采用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日立公司, 日本) 对吸附前后 RHB 的微观形貌进行分析, 具体测试方法为: 测试前将样品均匀涂抹于导电胶上并对样品表面作喷金处理, 然后将处理后的样品放置于扫描电镜上观察, 测试工作电压为 2 kV, 分别取放大倍数为 3 500、8 000、12 000 倍的照片进行对比分析。

2 结果与讨论

2.1 RHB 的物理化学特性

2.1.1 RHB 的基本物理特性

表 1 为不同热解温度下 RHB 的生物炭质量产率、工业分析组分、比表面积和孔容等的测试结果。RHB 的生物炭质量产率随着热解温度的升高从 41.68% 降低到 29.00%, 挥发分含量随着热解温度的升高从 30.61% 降低到 12.27%, 而灰分和固定碳的含量则随着温度的升高分别从 24.14% 增加到 34.62% 以及从 41.79% 增加到 50.84%。稻壳热解过程中先后经历了失水阶段、预热解阶段、热解阶段和燃烧阶段, 在失水阶段, 稻壳中的自由水随着温度的升高而逐渐被破坏并以水蒸气的形式逸散出去, 而结合水不易被破坏, 含量基本维持不变; 进一步升高温度后, 稻壳中的半纤维素、纤维素以及木质素 3 组分被逐步分解成小分子物质并以挥发分的形式释放出去, 并且温度越高 RHB 的芳香化程度越高, 因此 RHB 的挥发分含量随着温度的升高而减小, 而固定碳含量随着热解温度的升高而增大。

RHB 的 BET 比表面积以及孔容均随着热解温度的升高而增大, 分别由 $420 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 增大到 $1580 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 由 $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 增大到 $3.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 而平均孔径则随着热解温度的升高而逐渐减小, 由 37.42 nm 减小至 15.80 nm, 说明在试验温度范围内, 升高热解温度有助于增大 RHB 的比表面积、提高孔数量、减小孔

表1 不同热解温度RHB的基本物理特性

Table 1 Basic physical characteristics of RHB at different pyrolysis temperatures

项目 Item	350 ℃ 稻壳炭 RHB-350	450 ℃ 稻壳炭 RHB-450	550 ℃ 稻壳炭 RHB-550	650 ℃ 稻壳炭 RHB-650
生物炭质量产率/%	41.68	36.79	34.40	29.00
挥发分/%	30.61	22.71	16.22	12.27
灰分/%	24.14	27.94	31.21	34.62
固定碳/%	41.79	46.54	49.77	50.84
BET比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	420	680	1 020	1 580
平均孔径/nm	37.42	31.56	29.94	15.80
孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.15	0.23	1.57	3.26

径等,从而达到改善表面结构特性的效果。

2.1.2 RHB的亲疏水特性

材料表面接触角的大小能够反映材料的亲疏水性能,当接触角 $>90^\circ$ 时,材料表现出疏水性,角度越大,疏水性越强;当接触角 $<90^\circ$ 时,材料表现出亲水性,角度越小,亲水性越强。不同热解温度RHB的接触角如图1所示。经过热解后的RHB的接触角均大于 90° ,且接触角随着热解温度的升高由 124.02° 增加到 130.56° ,表明热解后的RHB均表现为疏水特性,并且疏水性能随着热解温度的升高而增强。

2.1.3 FTIR分析

不同热解温度RHB的FT-IR图谱如图2所示。在 $3\,417$ 、 $1\,701$ 、 $1\,564\sim 1\,601$ 、 $1\,088\text{ cm}^{-1}$ 以及 798 cm^{-1} 处观察到的吸收峰属于RHB的O—H、C=O、C=C、Si—O以及C—H的伸缩振动峰^[23],当热解温度在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时,RHB中的3组分未被完全分解,因此保

留了较多的酸性含氧有机基团,如O—H和C=O;而热解温度高于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,RHB的热解程度加剧,3组分基本被分解为小分子气体(如CO、CO₂和H₂等)逸散出去,因此含氧基团基本消失。另外,随着热解温度的升高,RHB在 $1\,564\sim 1\,601\text{ cm}^{-1}$ 处的C=C峰随着热解温度的升高而逐渐向右偏移,表明热解温度的升高使得RHB的芳香化程度进一步加强。

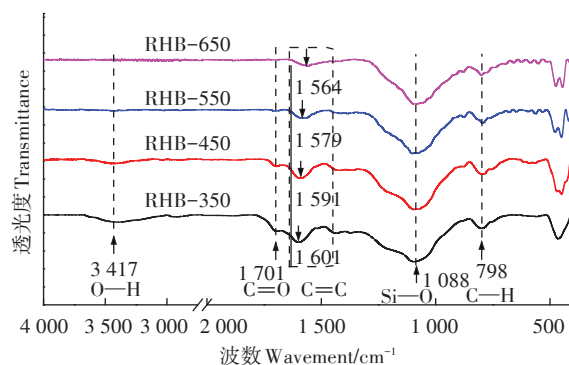


图2 不同热解温度RHB的FT-IR图谱

Figure 2 FT-IR spectra of RHB at different pyrolysis temperatures

2.2 RHB对尿素态氮的吸附

2.2.1 吸附等温线

表2为不同热解温度RHB对尿素态氮的吸附等温线测试结果,由表可知,当尿素溶液浓度从 $25\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,24 h后RHB-650对尿素态氮的平衡吸附量也从 $0.13\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $30.52\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这说明尿素分子的移动需要更高的浓度作为转移的驱动力,高尿素溶液浓度可进一步促进尿素分子被RHB吸附。从反应平衡的原理也可知,当可逆反应达到平衡后,通过增大吸附质(尿素)浓度,可使平衡向吸附剂(RHB)的方向移动。正是由于生物炭对尿素的吸附反应存在部分可逆性,提高吸附质的浓度才可以提高RHB的吸附容量及吸附效率^[24]。此外,通过比较不同热解温度RHB对尿素态氮的平衡吸附量可以发现,当尿素溶液浓度小于等于 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,热解温度对RHB吸附尿素态氮的平衡吸附量的影响不显著,而当尿素溶液浓度在 $400\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,尿素态氮的平衡吸附量随着热解温度的升高而增大,这与JASSAL等^[20]的研究结果一致。结合不同热解温度RHB的平均孔径、比表面积和孔容测试结果可知,RHB-650的平均孔径最小,比表面积和孔容最大,这表明其可为尿素分子提供更多的吸附位点,从而使高温热解RHB具备更高的平衡吸附量^[25]。

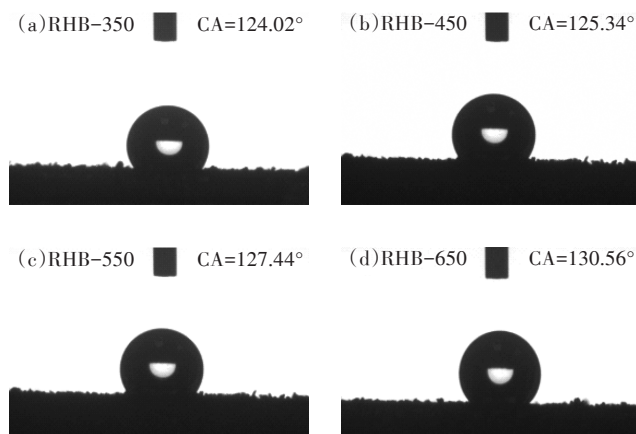


图1 不同热解温度RHB的接触角拍摄图

Figure 1 Contact angle of RHB images of RHB at different pyrolysis temperatures

表2 不同尿素溶液浓度下RHB对尿素态氮的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 2 Adsorption value of urea nitrogen by RHB at different concentrations

稻壳炭 RHB	25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
RHB-350	0.31	0.88	5.50	10.32	16.40	21.94	27.01
RHB-450	0.26	0.50	5.23	10.34	16.44	21.99	29.56
RHB-550	0.18	0.26	5.10	11.19	16.69	22.25	30.51
RHB-650	0.13	0.23	5.06	11.35	16.81	23.17	30.52

尿素态氮的吸附等温线模型拟合结果如表3和图3(a)所示。本研究选用的3种拟合模型中,Langmuir为单分子层物理吸附模型,该模型假设吸附剂与吸附

质分子间无任何作用力,吸附仅发生在吸附剂表面;而Freundlich则为多分子层化学吸附模型,该模型常用于描述吸附剂与吸附质之间存在的化学作用;Langmuir-Freundlich模型表示吸附行为由物理-化学作用共同完成。由表3可知,3种模型对不同热解温度RHB的尿素吸附量的数据拟合的 R^2 均大于0.9,其中Langmuir-Freundlich模型对RHB的尿素吸附量拟合程度最高($R^2=0.997$),表明RHB对尿素态氮的吸附同时受到物理吸附和化学吸附的共同作用^[20]。

2.2.2 吸附动力学

RHB对尿素态氮吸附的动力学曲线是用于描述吸附量随时间变化的过程,针对试验数据采用动力学

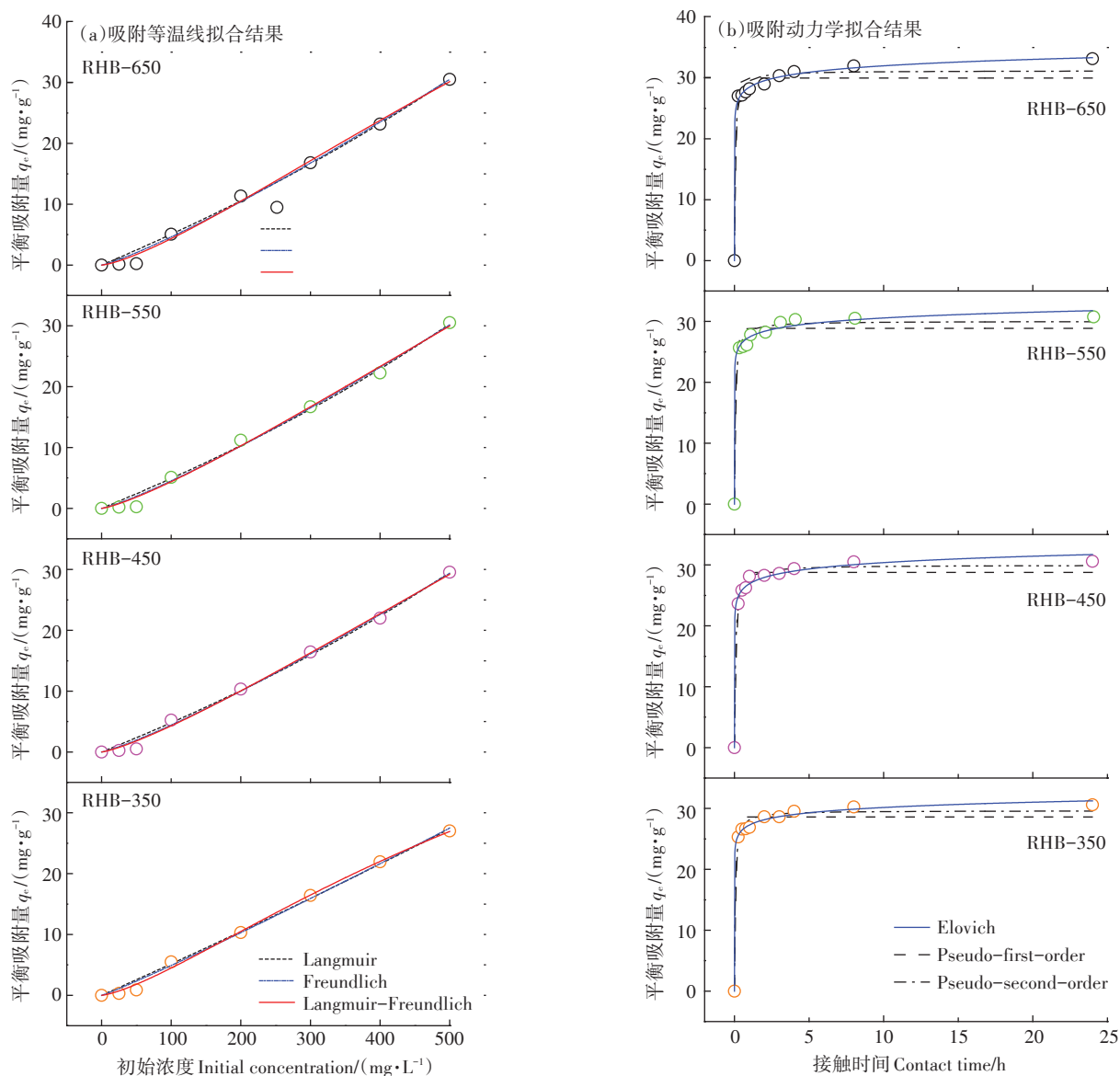


图3 RHB对尿素炭氮吸附等温线及吸附动力学的模型拟合结果

Figure 3 Model fitting results of nitrogen adsorption isotherms and kinetics of urea carbon on rice husk carbon

表3 不同热解温度RHB对尿素态氮的吸附等温线模型拟合结果

Table 3 Fitting results of the adsorption isotherm model of urea nitrogen with different pyrolysis temperature of RHB

稻壳炭 RHB	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	K_L	q_m	R^2	K_F	n_1	R^2	K_P	q_m	n_2	R^2
RHB-350	-1.39×10^{-4}	-367.54	0.966	3.52×10^{-2}	0.93	0.928	1.24×10^{-4}	72.93	1.36	0.997
RHB-450	-4.39×10^{-4}	-104.84	0.972	1.98×10^{-2}	0.85	0.916	5.62×10^{-5}	233.67	1.26	0.996
RHB-550	-4.52×10^{-4}	-103.79	0.958	1.98×10^{-2}	0.85	0.922	5.52×10^{-5}	236.81	1.27	0.994
RHB-650	-4.17×10^{-4}	-116.33	0.949	2.09×10^{-2}	0.85	0.931	7.02×10^{-5}	125.59	1.35	0.996

模型进行拟合,其中 First-order 和 Second-order 分别是用于描述吸附质在固体吸附物质单核、双核的吸附模型,Elovich 模型是用于描述吸附质在非均匀固体吸附剂表面的化学吸附行为。尿素态氮在不同热解温度 RHB 上的吸附量随时间的变化曲线如图 3(b) 所示,采用 First-order、Second-order 以及 Elovich 模型的拟合结果见表 4。结果表明,不同热解温度 RHB 对尿素态氮的吸附在 24 h 内基本达到饱和,平衡吸附量 q_e 介于 $28.61 \sim 31.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其中 RHB-650 对尿素态氮的平衡吸附量最大,RHB-350 对尿素态氮的平衡吸附量最小。由表 4 可知,对比 3 种动力学模型,Elovich 的模型能更好地描述尿素态氮在不同热解温度 RHB 样品上的动力学吸附过程($R^2=0.994 \sim 0.998$),其次是 Second-order 动力学模型($R^2=0.983 \sim 0.995$)和 First-order 动力学模型($R^2=0.963 \sim 0.978$),这说明 RHB 对尿素态氮的吸附受多种吸附机制的影响,既存在物理吸附也存在化学吸附,该结果也与吸附等温线的试验分析结果一致^[26]。通过 Elovich 模型的拟合结果可以发现,RHB 对尿素态氮的吸附速率常数(α)随着热解温度的升高而逐渐减小,说明低热解温度制备的 RHB 对尿素态氮吸附达到平衡所需的时间更短,这主要是因为低热解温度制备的 RHB 颗粒的表面保留了更多的含氧官能团,其更容易与尿素分子发生表层化学吸附,从而使其吸附速率更大。而高热解温度制备的 RHB 的芳香化程度和疏水效应增强,化学吸附效应下降,但是其 BET 比表面积与孔容更大,使得原来被矿物质覆盖的吸附位点暴露出来并产生了更多的孔

隙内物理吸附位点^[27],从而使得其 q_e 更大、吸附平衡时间更长。此外,RHB 的平均孔径均大于尿素分子的直径,这为尿素分子在孔隙内的扩散提供了通道,因此生物炭对尿素的吸附还可能受到粒子内部扩散的影响^[28]。

2.3 吸附尿素态氮前后 RHB 的微观形貌分析

图 4 为不同热解温度 RHB 的 SEM 图,由图可知,当热解温度为 350 °C 时,RHB 的表面较为平整,并可以观察到少量直径介于 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的大孔结构,随着热解温度的逐渐升高,越来越多的气体小分子从生物质表面逸散出去,使得 RHB 表面的孔隙数量逐渐增多、孔径逐渐减小;当热解温度继续升高至 650 °C 时,RHB 的部分孔结构开始坍塌,同时,在孔骨架上以及孔道内表面形成了更多的孔径小于 $1 \mu\text{m}$ 的介孔和微孔,这些介孔和微孔数量的增加是造成 RHB 比表面积、孔容随着热解温度升高而增大的主要原因^[29]。由此可见,当热解温度低于 550 °C 时,RHB 的孔隙结构以大孔为主,表面较为平整,当热解温度在 550 °C 以上时,RHB 的大孔逐渐坍塌并转化为孔径更小的微孔和介孔,从而可以获得比表面积以及孔容更大的 RHB。

吸附尿素后不同热解温度 RHB 的 SEM 图如图 5 所示。可以发现,不同热解温度 RHB 吸附尿素后,生物炭与尿素之间的结合形态存在很大的差异。RHB-350 和 RHB-450 吸附后的孔隙结构不明显,但其表面覆盖有大量呈碎片、晶体状的尿素,这主要是因为当热解温度在 450 °C 以下时,RHB 的表面存在大

表4 不同热解温度RHB对尿素态氮的吸附动力学模型拟合结果

Table 4 Fitting results of the adsorption kinetic model of urea nitrogen with different pyrolysis temperature of RHB

稻壳炭 RHB	First-order			Second-order			Elovich		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
RHB-350	28.61	8.06	0.978	29.64	0.63	0.993	3.12×10^9	0.79	0.998
RHB-450	28.78	6.17	0.978	29.98	0.44	0.995	8.02×10^8	0.66	0.997
RHB-550	28.86	7.89	0.964	30.04	0.55	0.988	6.84×10^8	0.73	0.994
RHB-650	29.97	8.43	0.963	31.19	0.56	0.983	2.02×10^8	0.66	0.998

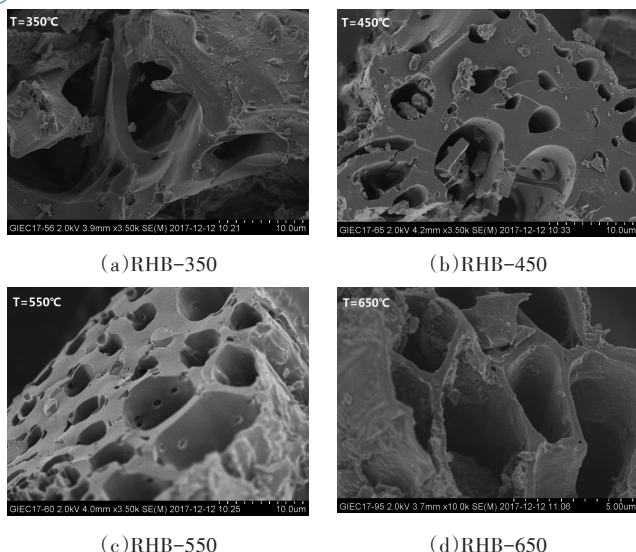
图4 吸附前不同热解温度RHB的SEM图($\times 3\ 500$)

Figure 4 SEM images of RHB at different pyrolysis temperatures before adsorption($\times 3\ 500$)

量的O—H和—COOH等酸性含氧官能团(图2),这些含氧官能团通过与尿素分子中的—NH₂官能团间产生氢键而实现化学吸附^[26]。而对于吸附后的RHB-550和RHB-650,可以明显观察到生物炭的多孔结构,大量小颗粒晶体状的尿素进入RHB孔隙内,进一步比较吸附后的RHB-550和RHB-650可以发现,RHB-650表面孔结构的孔径更小,且孔道内充满尿素。

2.4 RHB对尿素态氮的吸附机制

分析RHB吸附尿素态氮对评估生物炭的土壤应用及对环境的影响具有一定的实践意义。基于上述分析结果可知,在低尿素溶液浓度下,热解温度对RHB吸附尿素态氮的平衡吸附量的影响不显著,而当浓度在 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,尿素态氮的平衡吸附量随着热解温度的升高而增大。基于此,对RHB吸附尿素态氮进行了相关吸附机制的推导,RHB对尿素态氮的吸附过程可以分为两个阶段:第一阶段是边界层快速扩散阶段,尿素分子通过自由扩散运动到RHB颗粒上形成的尿素“微液膜”表面并穿透液膜表面抵达RHB颗粒表面,再与RHB表面的官能团吸附位点发生化学吸附反应;第二阶段为颗粒内缓慢扩散过程,尿素分子从RHB颗粒外表面进入到内部的复杂多孔结构中并被“封锁”于孔隙内部,然后逐渐趋于动态平衡。

RHB是一种典型的介孔结构(平均孔径为 $2\sim 50\text{ nm}$)材料,但随着热解程度的增加,不同热解温度的

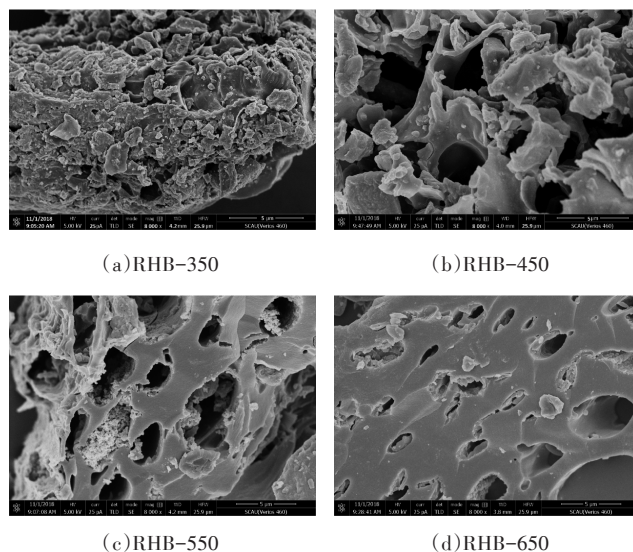


图5 吸附后不同热解温度RHB的SEM图

Figure 5 SEM images of RHB at different pyrolysis temperatures after adsorption

RHB的理化特性也呈现出较大的差异。低热解温度下,RHB表面保留了大量的O—H、—COOH等酸性含氧官能团,这些官能团通过与尿素分子产生氢键而发生化学吸附^[26,30],使得尿素分子覆盖于RHB表面(图5a和图5b)。随着热解温度的升高,RHB表面的含氧官能团逐渐消失,化学吸附效应降低,但其比表面积和孔容不断增大为尿素分子提供了更多的孔隙内物理吸附位点,并促进更多的尿素分子吸附于孔隙内形成孔隙填充(图5c和图5d),此时RHB对尿素态氮的物理吸附作用逐渐占据主导,因此较大的比表面积和高吸附量之间的关系,也是造成高热解温度下的RHB具备更好的尿素态氮吸附性能的主要原因。具体吸附机理见图6。

3 结论

(1)通过连续热解装置制备的稻壳炭的生物炭质量产率、挥发分含量、平均孔径随着热解温度的升高而逐渐减小,而固定碳含量、BET比表面积、孔容随着热解温度的升高而逐渐增大;酸性含氧官能团数量随热解温度的升高而逐渐减少。

(2)当尿素溶液浓度在 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时,热解温度对稻壳炭吸附尿素态氮的平衡吸附量的影响不显著,而当浓度在 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,尿素态氮的平衡吸附量随着热解温度的升高而增大,当尿素溶液浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,稻壳炭对尿素态氮的平衡吸附量为 $28.61\sim 31.19\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

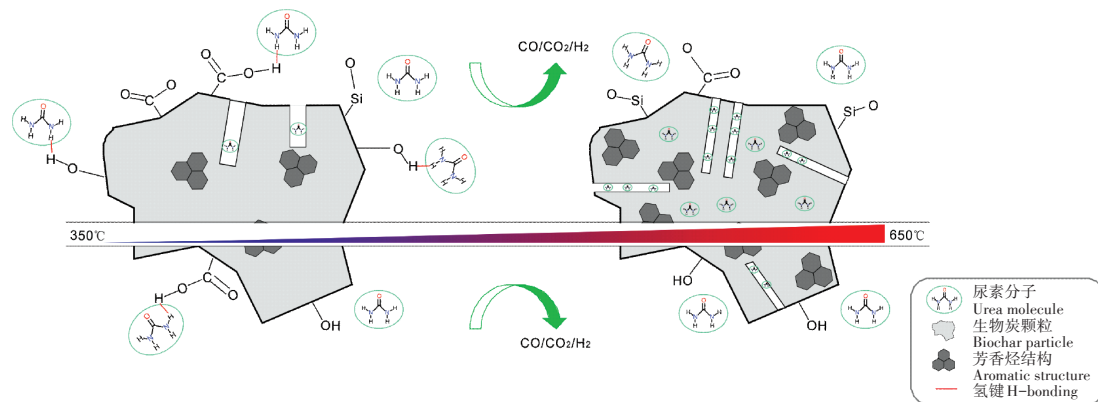


图6 RHB对尿素态氮的吸附机制示意图

Figure 6 Schematic diagram of mechanism of the urea nitrogen adsorbed by RHB

(3) 稻壳炭吸附尿素态氮的过程反应动力学符合 Elovich 模型, 吸附等温线符合 Langmuir-Freundlich 模型, 表明其吸附过程受到物理吸附及化学吸附的共同作用。此外, 生物炭对尿素的吸附还受到粒子内部扩散的影响。

(4) 稻壳炭吸附尿素态氮的过程中主要涉及两方面机理: 低热解温度稻壳炭通过表面含氧官能团与尿素分子形成氢键而发生化学吸附; 高热解温度稻壳炭通过形成更多的复杂孔隙结构与尿素分子形成物理吸附, 并将尿素分子“封锁”于孔隙内。

参考文献:

- [1] 洗超凡, 潘雪莲, 甄泉, 等. 城市生态系统污染氮足迹与灰水足迹综合评价[J]. 环境科学学报, 2019, 39(3): 985-995. XIAN C F, PAN X L, ZHEN Q, et al. Integrated assessments of nitrogen pollution footprints and grey water footprints in the urban ecosystem[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(3): 985-995.
- [2] BOGARD M J, DONALD D B, FINLAY K, et al. Distribution and regulation of urea in lakes of central north America[J]. *Freshwater Biology*, 2012, 57(6): 1277-1292.
- [3] 黄俊, 张朝能, 宁平, 等. 滇池流域水体氮磷富营养化试验研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2018, 43(6): 109-112. HUANG J, ZHANG Z N, NING P, et al. An eutrophication experiment on nitrogen and phosphorus in rivers of Dianchi catchment[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science)*, 2018, 43(6): 109-112.
- [4] 李玲, 周金龙, 齐万秋, 等. 和田河流域绿洲区地下水“三氮”污染状况及影响因素[J]. 环境化学, 2019, 38(2): 1-8. LI L, ZHOU J L, QI W Q, et al. Pollution status and influencing factors of “Three-Nitrogen” in groundwater of oasis area in Hotan River basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(2): 1-8.
- [5] 蒋倩文, 刘锋, 彭英湘, 等. 生态工程综合治理系统对农业小流域氮磷污染的治理效应[J]. 环境科学, 2019, 40(5): 1-12. JIANG Q W,

- LIU F, PENG Y X, et al. Nitrogen and phosphorus removal by integrated ecological engineering treatment system in a small agricultural watershed[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(5): 1-12.
- [6] 韩晓霞, 朱广伟, 许海, 等. 太湖夏季水体中尿素的来源探析[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2547-2556. HAN X X, ZHU G W, XU H, et al. Source analysis of urea-N in Lake Taihu during summer[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2547-2556.
- [7] GLIBERT P M, HARRISON J, HEIL C, et al. Escalating worldwide use of Urea: A Global Change Contributing to Coastal Eutrophication[J]. *Biogeochemistry*, 2006, 77(3): 441-463.
- [8] HE T, XIE D, NI J, et al. Investigating the effect of copper and magnesium ions on nitrogen removal capacity of pure cultures by modified non-competitive inhibition model[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170(4): 479-487.
- [9] YANG Y, LIU J, ZHANG N, et al. Influence of application of manganese ore in constructed wetlands on the mechanisms and improvement of nitrogen and phosphorus removal[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170(4): 446-452.
- [10] LIU Y, LONAPPAN L, BRAR S K, et al. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 60-70.
- [11] 何绪生, 张树清, 余雕, 等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(15): 16-25. HE Xu-sheng, ZHANG S Q, SHE D, et al. Effects of biochar on soil and fertilizer and future research[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(15): 16-25.
- [12] KAVITHA B, REDDY P V L, KIM B, et al. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 227: 146-154.
- [13] YANG X, LU K, MCGROUTHER K, et al. Bioavailability of Cd and Zn in soils treated with biochars derived from tobacco stalk and dead pigs[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(3): 751-762.
- [14] JABLONOWSKI N D, BORCHARD N, ZAJKOSKA P, et al. Biochar-mediated [¹⁴C]atrazine mineralization in atrazine-adapted soils from Belgium and Brazil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,

- 2013, 61(3):512-516.
- [15] VIGLAŠOVÁ E, GALAMBOŠ M, DANKOVÁ Z, et al. Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar / montmorillonite composite for nitrate removal[J]. *Waste Management*, 2018, 79:385-394.
- [16] 董彩琴. 生物炭及其老化对镉、氨氮吸附机理的影响[D]. 武汉: 武汉大学, 2018. DONG C Q. Effects of biochar and its aging process on the adsorption mechanism of cadmium and ammonium[D]. Wuhan: Wuhan University, 2018.
- [17] 索桂芳, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 不同生物炭对氮的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1193-1202. SUO G F, LÜ H H, WANG Y Y, et al. Study on the adsorption properties of nitrogen by different biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1193-1202.
- [18] 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. DU Y H, JIANG E C, LI Z Y, et al. Adsorption mechanism of ammonium nitrogen onto rice husk biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(2): 193-199.
- [19] 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. SONG T T, LAI X, WANG Z W, et al. Adsorption of ammonium nitrogen by biochars produced from different biomasses[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 576-584.
- [20] JASSAL R S, JOHNSON M S, MOLODOVSKAYA M, et al. Nitrogen enrichment potential of biochar in relation to pyrolysis temperature and feedstock quality[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 152(4): 140-144.
- [21] 王明峰, 吴宇健, 蒋恩臣, 等. 无轴螺旋连续热解装置上的生物质热解特性[J]. 农业工程学报, 2015, 31(15): 216-222. WANG M F, WU Yu-jian, JIANG En-chen, et al. Biomass continuous pyrolysis characteristics on shaftless screw conveying reactor[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(15): 216-222.
- [22] 缓释肥料: GB/T 23348—2009[S]. 2009. Slow release fertilizer: GB/T 23348—2009[S]. 2009.
- [23] YU Z, ZHOU L, HUANG Y, et al. Effects of a manganese oxide-modified biochar composite on adsorption of arsenic in red soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 163(11): 155-162.
- [24] 韩子文, 陈威, 任宇亭, 等. 450℃下制备广玉兰落叶生物炭对亚甲基蓝吸附性能及机理的研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2021, 43(3): 264-270. HAN Z W, CHEN W, REN Y T, et al. Adsorption properties and mechanism of methylene blue by deciduous biochar of Guangyulan prepared at 450℃[J]. *Journal of Hubei University(Natural Science)*, 2021, 43(3): 264-270.
- [25] 苏龙, 张海波, 程红艳, 等. 木耳菌糠生物炭对阳离子染料的吸附性能研究[J]. 中国环境科学, 2021, 41(2): 693-703. SU L, ZHANG H B, CHENG H Y, et al. Study on adsorption properties of biochar derived from spent *Auricularia auricula* substrate for cationic dyes[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(2): 693-703.
- [26] XIANG A H, QI R Y, WANG M F, et al. Study on the infiltration mechanism of molten urea and biochar for a novel fertilizer preparation[J]. *Industrial Crops & Products*, 2020, 153(10): 112558.
- [27] 张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 等. 生物炭去灰分对萘和1-萘酚的吸附动力学影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(12): 2806-2814. ZHANG M, LV Y B, ZHU Y T, et al. Effect of deashing treatment on sorption kinetics of naphthalene and 1-naphthol on wheat straw-derived biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(12): 2806-2814.
- [28] YAO Y, GAO B, CHEN J, et al. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8700-8708.
- [29] 王明峰, 陈志文, 蒋恩臣, 等. 桉树热解产物热物性参数演变特性研究[J]. 农业机械学报, 2018, 49(3): 317-321. WANG M F, CHEN Z W, JIANG E C, et al. Thermal parameters properties evolution of eucalyptus pyrolysis bio-char[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(3): 317-321.
- [30] CHEAH W, SIM Y, YEOH F. Amine-functionalized mesoporous silica for urea adsorption[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 175: 151-157.