

棉秆和油页岩共热解生物炭的氨氮吸附性能研究

亚力昆江·吐尔逊*, 张凯悦, 高志伟, 王珂, 钟梅, 代正华, 李建, 刘洋

(新疆大学 化工学院 新疆煤炭清洁转化与化工过程实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:使用棉秆(CS)和油页岩(OS)为原料,采用共热解的方式制备了共热解生物炭,探究了对氨氮的吸附性能。考察了不同热解时间、CS和OS比例、热解温度、CS的粒径对共热解生物炭的氨氮吸附量的影响规律,确定了最佳制备条件,并研究了吸附动力学和吸附等温线模型。研究表明,棉秆和油页岩共热解后生物炭的结构特性和表面形貌有较大改善,对氨氮的吸附能力有明显的提高。最佳的制备条件是热解温度为 500 °C、 $m(\text{棉秆}):m(\text{油页岩})=3:1$ 、热解时间为 30 min 和 CS 的粒径为 0.20~0.30 mm。在投加量为 10.0 g/L、pH 9.0 时,最佳条件所制备炭的吸附量为 4.89 mg/g,是棉秆生物炭的 2.2 倍。吸附过程以准二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型描述。吸附机制主要包括为离子交换、静电吸附和配位作用。

关键词:生物炭;共热解;油页岩;棉秆;氨氮吸附

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)05-0039-08

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0817

Investigation of the Ammonia Nitrogen Adsorption Properties of co-Pyrolysis Biochar Derived from Cotton Stalk and Oil Shale YALKUNJAN Tursun*, ZHANG Kai-yue, GAO Zhi-wei, WANG Ke, ZHONG Mei, DAI Zheng-hua, LI Jian, LIU Yang (Xinjiang Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process, College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: By utilizing cotton stalk (CS) and oil shale (OS) as raw materials, co-pyrolysis biochar was prepared by co-pyrolysis, followed by an investigation into its ammonia nitrogen. Various factors such as pyrolysis time, CS and OS ratio, pyrolysis temperature, and CS particle size were examined to optimize the adsorption capacity of the co-pyrolysis biochar for ammonia nitrogen. Additionally, the adsorption kinetics and adsorption isotherm models were also analyzed. The results revealed a significant enhancement in the structural and surface morphology of co-pyrolysis biochar derived from cotton stalks and oil shale, thereby increasing its adsorption capacity for ammonia nitrogen. The optimal preparation conditions included a pyrolysis temperature of 500 °C, a mass ratio of cotton stalk to oil shale of 3:1, pyrolysis time of 30 min, and a CS particle size of 0.20~0.30 mm. Under the conditions of 10.0 g/L adsorbent dosage and pH 9.0, the adsorption capacity of the biochar prepared under the optimal conditions reached 4.89 mg/g, which was 2.2 times higher than that of cotton stalk biochar. The adsorption process followed pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm adsorption model. The primary mechanism involved in the adsorption process were ion exchange, electrostatic adsorption, and complexation.

Key words: biochar; co-pyrolysis; oil shale; cotton stalk; ammonia nitrogen adsorption

生物炭是生物质经过高温热解产生的富含碳元素的物质,因其成本低廉而在环境修复中备受关注。生物炭具有优越的理化特性,如碳含量高、孔结构发达和丰富的含氧官能团也使生物炭适合作为吸附剂^[1]。生物炭可以通过各种机制吸附营养离子,如离子交换、表面沉淀等^[2]。原始生物炭在吸附和除污方面潜力弱,逐渐采用了多种改性方法来提高吸附和除污能力,如酸碱活化、金属盐浸渍等处理来提升生物炭的吸附能力^[1]。新疆是我国棉花主要生产地,2022 年新疆棉花总产量占我国棉花产量的 90.2%,棉花采收过程中产生的大量棉秆(Cotton Stalk, CS)生物质废弃物资

源十分丰富^[3]。棉秆主要以饲料加工、燃料化、肥料化、露天焚烧等几种方式处理掉,从而导致资

收稿日期:2023-12-07;网络首发日期:2024-02-08

基金项目:新疆维吾尔自治区重点实验室开放课题项目(2021D04013);国家自然科学基金项目(22068036, 21766037)。

作者简介:亚力昆江·吐尔逊(1984-),男,维吾尔族,新疆乌鲁木齐人,博士,副教授,研究方向为生物质和煤热化学转化, E-mail: yalkunjan54@aliyun.com。

引用本文:亚力昆江·吐尔逊,张凯悦,高志伟,等.棉秆和油页岩共热解生物炭的氨氮吸附性能研究[J].化学试剂, 2024, 46(5): 39-46。

源的浪费^[4]。通过棉秆制备生物炭,可以更有效的利用棉秆资源,从而避免浪费。

研究证明,利用含金属固体燃料或天然矿物对生物炭进行改性作吸附剂有良好的吸附效果。Jiang 等^[5]研究表明生物炭对氮的吸附量与 Mg 的负载密切相关,其中木薯生物炭可以达到 24.04 mg/g。油页岩(Oil Shale, OS)作为一种富含金属的化石燃料,其主要成分含有大量的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO 等矿物^[6]。Wang 等^[7]研究表明煤矸石改性生物炭在热解温度为 700 ℃时,对磷酸盐吸附量为 4.0 mg/g,是未改性生物炭的 4.6 倍。袁志强^[8]研究表明油页岩与生物质共热解过程中促进了纤维素断裂,表面官能团与金属发生催化裂化反应,造成挥发分的大量脱除,有利于产生孔隙度高的固体半焦,产物表面电荷的基本性质和官能团也会发生一定的变化。

在农业生产中,氮是一种必需的营养物质。氮肥的使用在提高经济收益的同时,能够有效地保障作物的生产。然而,氮肥施用率低的主要原因是农业土壤中的氮元素会因土壤流动、侵蚀和浸出而消失在周围环境中^[9]。由于其发达的孔隙结构,生物炭可以用作肥料的营养载体,吸收营养物质,减缓土壤中氨氮等营养物质的释放和浸出^[10]。陈薇杨等^[11]研究表明油葵秸秆、扁桃核和核桃壳在 300 ℃下制备的生物炭对氨氮的吸附分别为 0.951 2、0.954 8 和 0.608 5 mg/g。He 等^[12]研究表明镁改性生物炭对氨氮的吸附量可以达到 37.72 mg/g,同时具有一定的缓释性能,从而为植物的生长提供帮助。Lehmann 等^[13]研究表明生物炭配施肥料可以有效提升土壤中氮肥利用效率。生物炭的使用,更好地保持土壤肥力,提高肥料利用效率和持水保水能力、消减氮的流失量^[9]。因此,通过使用农业废弃物制备生物炭来吸附氨氮,不仅可以改善土壤性质并减少氨氮的流失,实现资源的再生利用,有利于环境保护,还可促进生态农业的循环发展,是实现碳中和、碳达峰的有效技术途径之一。

基于此,考虑到固体废物的吸附性能、成本和资源利用,采用棉秆和油页岩共热解制备生物炭,通过考察生物炭的热解条件(热解时间和热解温度)、CS 和 OS 的比例和 CS 粒径,提高棉秆和油页岩共热解生物炭的吸附性能,从而生产一种成本低廉的生物炭用于吸附氨氮和改善土壤,为土

壤提供氨氮养分。以此为棉秆的资源化和氨氮吸附提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

OTF-1200X 型管式炉(合肥科晶材料技术有限公司);SHA-B 型恒温振荡器(金坛市医疗仪器厂);T6 型新世纪紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);S210-K 型 pH 计(上海梅特勒-托利多有限公司);Vario MACRO cube 型有机元素分析仪(德国元素 Elementar 公司);LEO-1430VP 型扫描电镜(SEM-EDS, 荷兰 Phenom 公司);VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 德国 Bruker 公司)。

氯化铵、乙醇、硫酸、氧化镁、氢氧化钠、水杨酸、酒石酸钾钠、次氯酸钠、亚硝基铁氰化钠、氢氧化钾、溴百里酚蓝、盐酸(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 共热解生物炭的制备

1.2.1 预处理

棉秆(CS)选自新疆泽普县农田,将其粉碎过筛后,取粒径为 0.15~0.85 mm 的 CS 备用;油页岩(OS)来自新疆吉木萨尔县,将其破碎筛分后,取粒径小于 0.074 mm 的 OS 备用。将原料于 105 ℃烘干 8 h 至恒重为止,密封保存。

1.2.2 碳化

首先,将 CS 和 OS 以不同质量比进行湿法混合,加入等体积的去离子水并搅拌均匀,并在 80 ℃的烘箱中干燥备用(分别表示 1CS2OS、1CS1OS、2CS1OS、3CS1OS 和 4CS1OS)。再将 10.0 g 混合原料放入刚玉反应舟(100 mm×40 mm×20 mm)中,并置于管式炉反应器的低温入口处,在反应开始前,使用 150 mL/min 氮气吹扫 30 min 来排空管式炉反应器中的空气。然后,待管式炉反应器温度达到预设目标温度(450、500、550、600、650、700 ℃)时,迅速用推杆将反应舟推至管式炉的恒温区。最后,待热解反应达到预定时间(10、20、30、40、50 min)后,迅速将反应舟拉出至管式炉反应器的入口处,在氮气气氛下冷却至室温,称量后置于样品瓶中。以原料质量比 $m(\text{棉秆}):m(\text{油页岩})=1:2, 1:1, 2:1, 3:1$ 和 $4:1$ 分别对共热解后的生物炭命名为 1CS2OS、1CS1OS、2CS1OS、3CS1OS 和 4CS1OS。棉秆生物炭和油页岩半焦制备方式、条件与共热解生物炭

相同,记为 1CS00S 和 0CS10S。

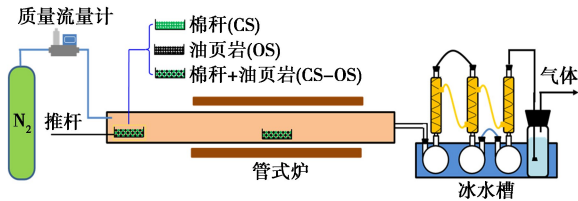


图 1 生物炭制备装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of biochar preparation device

1.3 生物炭的表征

根据 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》^[14]测定样品中灰分的含量;将生物炭与去离子水以固液比 1:15(g/g)混合,使用 pH 计测量;通过有机元素分析仪进行元素分析,氧元素通过差减法来计算;通过 SEM-EDS 观察表面形貌并分析元素成分,样品喷金处理,放大倍数 2 000 倍;使用 FT-IR 测试生物炭的官能团结构进行分析,使用 KBr 压片法,样品和 KBr 比例为 1:200,在红外灯照射下进行充分研磨,扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹。

1.4 生物炭零电点的测定

生物炭零电点测定^[15]:用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 将溶液调至 pH 2~12 共 11 个梯度,将 0.06 g 样品加入到 10 mL 的上述溶液中,随后放入 25 °C 恒温振荡器中振荡 24 h,测量出最终的 pHe,通过最终 pHe 和初始 pH 值作图,得到 pH_{pzc} 值。

1.5 氨氮吸附实验

氨氮吸附测定:取 0.10 g 共热解生物炭置于锥形瓶中,加入 10 mL (100 mg/L) NH₄Cl 溶液 (pH 9),放入恒温摇床中在 25 °C 下恒温振荡 24 h,随后用 0.25 μm 滤膜取上清液,参照水杨酸分光光度法 (HJ 536—2009) 来测定氨氮^[16]。调

节溶液至 pH 3~10,分析溶液 pH 对吸附实验的影响。

在不同的吸附时间 (5、15、30、60、120、240、480、960 和 1 440 min) 取样,测定生物炭对氨氮的吸附量,分析其吸附动力学。动力学分析采用准一级 (式 (1)) 和准二级 (式 (2)) 吸附动力学模型对实验数据进行拟合^[17]。

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

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

式中:q_t 和 q_e 分别为 t 时刻及吸附平衡时的氨氮吸附量,mg/g;k₁ 和 k₂ 分别为准一级和准二级常数。

通过改变 NH₄Cl 溶液浓度 (10、25、50、100、200 和 300 mg/L) 测定了吸附等温线。吸附等温线模型采用 Langmuir (式 (3)) 和 Freundlich (式 (4)) 吸附等温模型进行拟合^[18]。

$$Q_e = (KQ_0 c_e)/(1 + Kc_e) \quad (3)$$

$$Q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (4)$$

式中:Q₀ 为最大吸附量,mg/g;K 和 K_f 分别为 Langmuir 和 Freundlich 模型的平衡系数;n 为 Freundlich 模型吸附强度参数。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的特性分析

表 1 为热解温度为 500 °C、CS 粒径为 0.20~0.30 mm 和热解时间为 30 min 下所制备生物炭的产率、pH 值、元素 (C、H、O、N、S) 含量和灰分等基本理化性质。可以看出,随着 OS 比例逐渐增高,共热解生物炭的产率和灰分逐渐增高,是由于 OS 中含有 SiO₂ 和金属氧化物而导致的。1CS00S 的 pH 10.32,随着 OS 比例逐渐增大,pH 值逐渐降低,降至最低 pH 8.94。生物炭的元素 (C、H、O、N、S) 含量也发生明显改变,C 和 H 元素会随着 OS 比例的增加而降低。H/C 和 O/C 随着 OS 比例的增加,呈上升趋势。

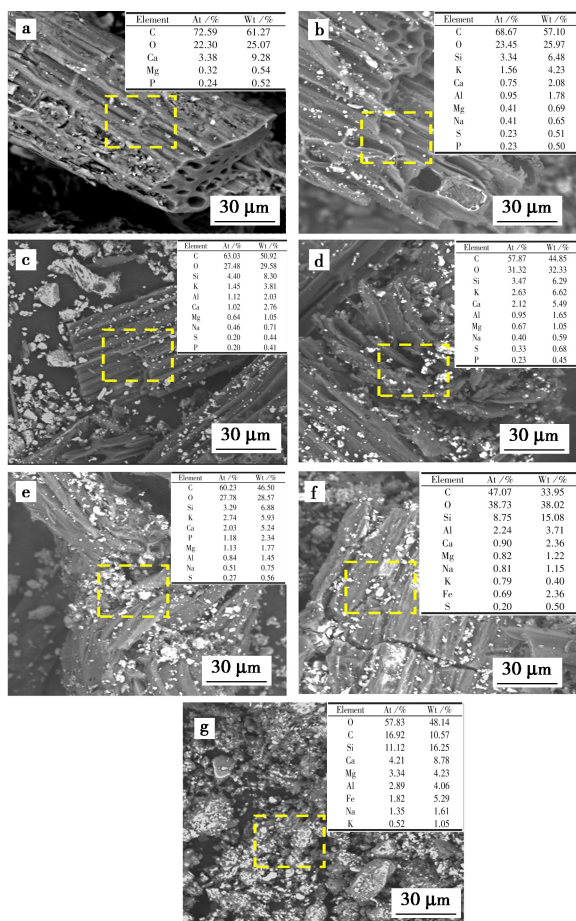
表 1 生物炭的基本理化性质^注

Tab.1 Basic physicochemical properties of biochar

生物炭样品	产率/%	pH 值	元素分析/% ,d					灰分/%	原子比	
			C	H	O*	N	S		H/C	O/C
1CS00S	33.92	10.32	66.11	2.25	18.13	0.67	0.45	11.84	0.41	0.21
4CS10S	44.53	10.21	49.38	1.89	27.91	0.97	0.46	40.96	0.45	0.44
3CS10S	48.87	9.87	42.99	1.85	30.11	0.95	0.46	43.96	0.51	0.52
2CS10S	51.22	9.35	33.06	1.31	27.36	0.96	0.45	57.38	0.47	0.62
1CS10S	57.53	9.21	24.74	1.09	24.54	0.9	0.47	64.78	0.52	0.74
1CS20S	69.52	9.02	17.44	0.80	17.67	0.82	0.51	68.02	0.55	0.75
0CS10S	88.36	8.94	8.66	1.09	15.22	4.07	0.48	70.52	1.51	1.31

注: * 差减法;d 代表干燥基。

图 2 为不同 CS 与 OS 比例生物炭在 2000 倍下的 SEM。随着 CS 与 OS 质量比的变化而呈现出不同的形貌。从图中可以看出,1CS0OS 是一种多孔的絮状结构,而 0CS1OS 的表面粗糙,呈现出团聚状。相对于共热解生物炭来说,油页岩颗粒嵌在生物炭的表面和孔隙中,使吸附活性位点充分暴露,可能有利于增加氨氮的吸附。随着油页岩比例的逐渐加大,共热解生物炭的表面附着的油页岩颗粒逐渐增多,其表面越来越粗糙。从 EDS 中可以看出,生物炭组成的主要成分为 C 和 O,随着 OS 比例增加,检测到氧元素含量也逐渐增加,和 OS 的高灰分对应。同时,OS 中含有大量的硅、钙、镁、铝、铁等元素,通过共热解将油页岩颗粒负载在生物炭上,提供了更多的金属元素和氧元素,与表 1 中随着 OS 的增加,O/C 比例逐渐增大相对应。



a.1CS0OS;b.4CS1OS;c.3CS1OS;d.2CS1OS;e.1CS1OS;

f.1CS2OS;g.0CS1OS

热解温度:500℃;热解时间:30 min;

CS 粒径:0.20~0.30 mm(下同)

图 2 生物炭的 SEM-EDS

Fig.2 SEM-EDS of biochar

图 3 为不同 CS 与 OS 生物炭的 FT-IR 谱图。在 3 672~3 260 cm^{-1} 处为—OH 或—NH 的伸缩振动^[19],其吸收峰较小,这是因热解过程中不同类型羟基的分解和水分的脱除,其又随着 OS 比例的增多吸收峰逐渐变弱。1 576 cm^{-1} 处为 C=O 的反对称伸缩^[20],随着混合物中 OS 比例的增加,波峰逐渐降低。在共热解生物炭中,芳香族的 C=C 吸收峰(1 434 cm^{-1})、Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰(1 099 cm^{-1})、Si—O 的对称伸缩振动峰(790 cm^{-1})和 PO_4^{3-} 吸收峰(586 cm^{-1})随着 CS 量降低而明显增强^[19-21]。除此之外,470 cm^{-1} 处的吸收峰是 Mg—O^[5],吸收峰随着 OS 的加入逐渐增强。

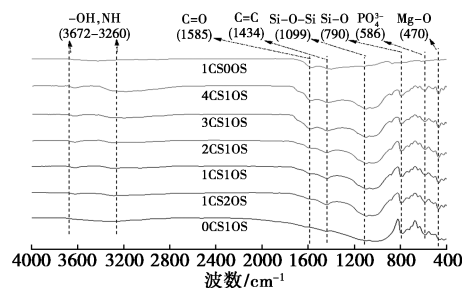


图 3 生物炭的 FT-IR 谱图

Fig.3 FT-IR spectra of biochar

2.2 氨氮吸附实验分析

图 4a 为不同热解温度、 $m(\text{CS}):m(\text{OS})=3:1$ 、CS 粒径为 0.20~0.30 mm 和热解时间为 30 min 下的共热解生物炭对氨氮吸附容量的影响。可以看出,热解温度逐渐升高,其吸附容量先升后降,当热解温度为 500℃时,对氨氮的吸附容量最大。油页岩最佳热解温度区间为 450~500℃^[22],在 450℃时油页岩热解程度较低,从而导致了氨氮的吸附容量低。而在高温时,CS 和 OS 共热解使其表面官能团热解,如 C=O 的断裂重组和—COOH 的脱羧^[19],与氨氮发生配位作用和离子交换的官能团数量逐渐降低,使得其对氨氮的吸附容量降低。图 4b 为不同 CS 与 OS、热解温度为 500℃、CS 粒径为 0.20~0.30 mm 和热解时间为 30 min 下的共热解生物炭对氨氮吸附容量的影响。可以看出,随着 CS 比例逐渐增加,其吸附容量先升后降, $m(\text{CS}):m(\text{OS})=3:1$ 时,对氨氮的吸附容量达到最大。丰富的含氧官能团和金属矿物质离子可以与氨氮分别发生配位作用和离子交换^[23]。从图 3 的 FT-IR 中可知,CS 的比例增加时,共热解生物炭的表面官能团丰富度逐

渐增加,而金属氧化物的含量却逐渐减少,所以 $m(\text{CS}):m(\text{OS})=3:1$ 为最佳比例。而 1CS0OS 对氨氮的吸附容量为 2.22 mg/g 。0CS1OS 是负值代表释放氨氮,其单位释放量为 0.29 mg/g 。由元素分析可知 0CS1OS 具有一定的含氮量,在 FT-IR 中 $3\,672\sim3\,260 \text{ cm}^{-1}$ 处有一 NH 的伸缩振动峰,在 0CS1OS 中可能存在一定量游离的铵根离子,从而导致半焦在低浓度含氮溶液中,出现释放氮的结果。当 $m(\text{CS}):m(\text{OS})=3:1$ 时对氨氮的吸附量远超过 1CS0OS 和 0CS1OS,是相同条件下制备 1CS0OS 的 2.2 倍。图 4c 为不同热解时间、热解温度为 500°C 、CS 粒径为 $0.20\sim0.30 \text{ mm}$ 和 $m(\text{CS}):m(\text{OS})=1:1$ 下的共热解生物炭对氨氮的吸附容量的影响。可以看出,随热解时间的不断增加,对氨氮的吸附容量不断升高。当热解时间为 30 min 时,对氨氮的吸附容量达到 3.43 mg/g ,随着热解时间继续延长吸附能力基本保持不变。葛丽炜等^[24]研究表明,高温下,生物质在短时间内已经达到最大程度的热解,增加热解时间对它的热解没有影响。因此最佳热解时间为 30 min ,在 30 min 后增加其热解时间对其影响较小。图 4d 为不同 CS 的粒径、热解温度为 500°C 、 $m(\text{CS}):m(\text{OS})=3:1$ 和热解时间为 30 min 下的共热解生物炭对氨氮吸附容量的影响。可以看出,CS 的粒径为 $0.15\sim0.20 \text{ mm}$ 时,其对氨氮的吸附容量

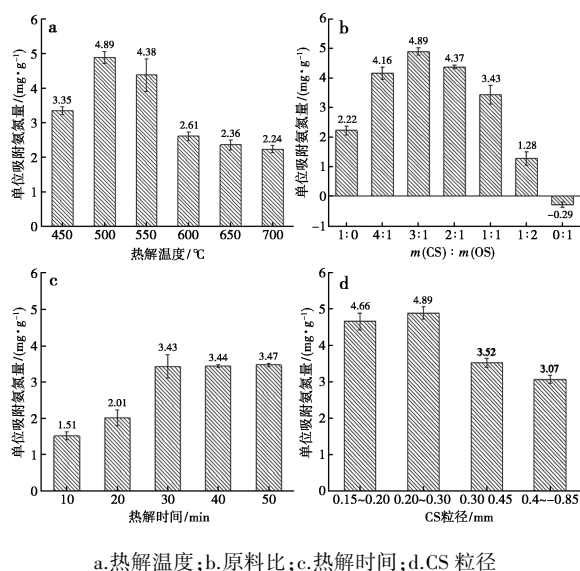


图 4 不同条件下制备的共热解生物炭对氨氮吸附容量的影响

Fig.4 Effect of co-pyrolysis carbon prepared under different conditions on the adsorption capacity of ammonia nitrogen

为 4.66 mg/g ,略小于 CS 粒径为 $0.20\sim0.30 \text{ mm}$ 的吸附容量,在 CS 粒径为 $0.20\sim0.30 \text{ mm}$ 时,对氨氮的吸附容量为最大。当 CS 粒径大于 0.30 mm 时,粒径增大而其吸附能力降低。该规律与 He 等^[12]研究结果一致,生物炭会随着粒径的变小,吸附能力逐渐增强。综上所述,在热解时间为 30 min , $m(\text{CS}):m(\text{OS})=3:1$,热解温度为 500°C ,CS 粒径为 $0.20\sim0.30 \text{ mm}$ 时,达到最佳热解条件,吸附容量为 4.89 mg/g 。

2.3 投加量对单位氨氮吸附量的影响

由图 5 可知,随着生物炭投加量逐渐增加,吸附容量逐渐降低,对溶液的去除率逐渐升高。当投加量为 $0.01\sim0.10 \text{ g}$ 时,单位吸附容量迅速下降,而去除率逐渐升至 48.9% ;当 3CS1OS 的投加量为 $0.10\sim0.30 \text{ g}$ 时,单位吸附容量逐渐缓慢下降,对溶液的去除率逐渐升高,达到 71.42% 。当 3CS1OS 在低投加量下,没有足够的吸附位点来吸附水中的氨氮,吸附易饱和,因此去除率不高。所以,将选用 0.10 g 为最佳投加量。

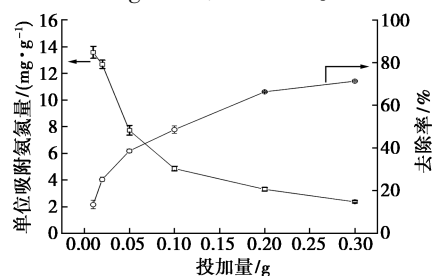


图 5 3CS1OS 的投加量对氨氮吸附量和去除率的影响

Fig.5 Influence of 3CS1OS dosage on ammonia nitrogen adsorption capacity and removal rate

2.4 溶液 pH 对氨氮的吸附影响和零电点的测定

由图 6 可知,随着溶液 pH 值的升高,1CS0OS、0CS1OS 和 3CS1OS 的吸附量逐渐升高。溶液 pH

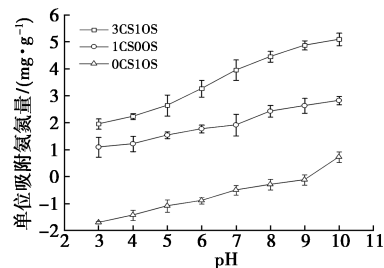


图 6 pH 值对 1CS0OS、0CS1OS 和 3CS1OS 的氨氮吸附容量的影响

Fig.6 Effect of pH value on ammonia nitrogen adsorption capacity of 1CS0OS, 0CS1OS and 3CS1OS

变化,可以影响生物炭表面电荷和氨氮形态,从而影响生物炭对氨氮吸附容量的变化。 pH 值的变化,使得溶液氢离子浓度发生变化,进而使生物炭质子化和去质子化反应的变化,导致了生物炭表面电荷的变化。其中,羟基和羧基对生物炭的吸附有决定性的影响,羟基的数量高于羧基^[21]。随着 pH 值的增加,负电荷浓度增加, NH_4^+ 可以转化为 NH_3 ,静电吸附降低,此时离子交换是主要的吸附机制。

如图 7 所示,零电点 (pH_{pzc}) 也是影响生物炭对氨氮吸附能力的关键参数。当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,带正电荷的 NH_4^+ 被带正电荷的生物炭排斥, H^+ 占据了原属于 NH_4^+ 的部分吸附点位,从而降低了吸附效率^[25]。当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,生物炭的表面带负电荷,易与水溶液中的 NH_4^+ 发生静电吸附,对 NH_4^+ 吸附有利。在此条件下,生物炭吸附氨氮的过程主要通过静电吸引、离子交换和配位作用来增强吸附能力^[26]。

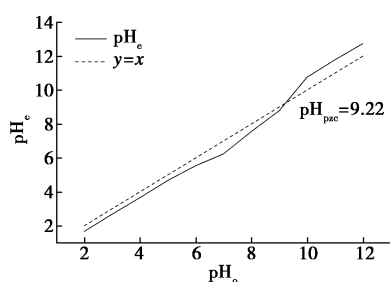


图 7 3CS10S 零电点的测定

Fig.7 Determination of zero electric point of 3CS10S

2.5 吸附动力学分析

由图 8 可知,1CS00S 和 3CS0S 的吸附动力学拟合曲线大体一致,它们的氨氮吸附量随时间的增大,先迅速增加后逐渐趋于平缓。3CS10S 和 1CS00S 在吸附过程中,前 2 h 内,单位氨氮的吸附量迅速增加,从 0 mg/g 分别增加到了 2.75 mg/g

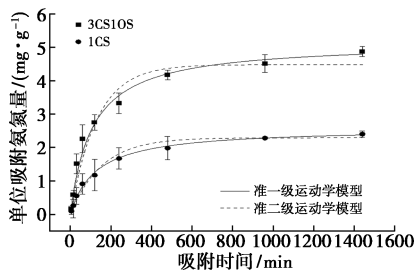


图 8 1CS00S 和 3CS10S 对氨氮的吸附动力学模型拟合曲线

Fig.8 Adsorption kinetic curve of ammonia nitrogen adsorption onto 1CS00S and 3CS10S

和 1.17 mg/g 。在吸附初期受改性生物炭的边界层影响, NH_4^+ 先经外扩散到达表面,通过表面吸附和内扩散进入内部^[25]。在 8 h 后,吸附量保持不变,单位吸附量分别增加到 4.01 mg/g 和 1.98 mg/g ,此时生物炭中吸附电位基本被占用,说明 3CS10S 和 1CS00S 对氨氮的吸附趋于饱和状态。

使用准一级和准二级动力学模型对 1CS00S 和 3CS10S 吸附氨氮的过程进行拟合,模型参数见表 2。3CS10S 和 1CS00S 的准二级动力学模型拟合相关系数 (R^2) 均高于准一级动力学模型,且实验值 q_e 与准二级拟合模型计算值相近,说明吸附过程主要由离子交换的化学过程所控制。因此,表明了 3CS10S 主要以化学吸附为主。

表 2 1CS00S 和 3CS10S 对氨氮的吸附动力学模型拟合参数

Tab.2 Adsorption kinetic parameters of ammonia nitrogen onto 1CS00S and 3CS10S

	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1	q_e	R^2	q_e	k_2	R^2
1CS00S	0.006	2.289	0.995	2.584	0.003	0.999
3CS10S	0.007	4.477	0.979	4.933	0.023	0.995

2.6 吸附等温线分析

由图 9 可知,3CS10S 和 1CS00S 的吸附容量随溶液浓度增大而增大,3CS10S 和 1CS00S 最大吸附量分别为 5.35 mg/g 和 3.00 mg/g 。然而,在氨氮初始浓度较低时, NH_4^+ 初始吸附速率的增加主要是由于水相和固相之间的驱动力所导致^[21]。随着氨氮浓度的逐渐增加,吸附量逐渐达到平衡,是因为共热解生物炭的吸附位点逐渐被 NH_4^+ 所占据,达到饱和。

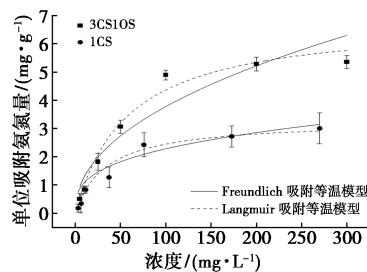


图 9 1CS00S 和 3CS10S 对氨氮的等温吸附模型拟合曲线

Fig.9 Adsorption isotherms curve of ammonia nitrogen onto 1CS00S and 3CS10S

由表 3 可知,3CS10S 的 Langmuir 拟合的相关系数 (R^2) 高于 Freundlich 模型,Langmuir 吸附模型能更准确地拟合 3CS10S 对氨氮的吸附过

程,吸附过程为单分子层吸附,表面所提供的吸附点位逐渐被占据而达到平衡。

表 3 1CS00S 和 3CS10S 对氨氮的吸附等温线拟合参数
Tab.3 Adsorption isotherm parameters of ammonia nitrogen onto 1CS00S and 3CS10S

	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	Q_0	K	R^2	K_f	$1/n$	R^2
1CS00S	3.283	0.029	0.936	0.514	0.323	0.944
3CS10S	6.881	0.017	0.978	0.442	0.465	0.895

2.7 吸附机制分析

前人研究发现,生物炭吸附氨氮的机理有多种,主要包括物理吸附、静电作用、离子交换、配位作用^[23]。根据吸附特性、吸附动力学和吸附等温线模型发现,在碱性条件下 3CS10S 的吸附机制主要为离子交换、配位作用、静电吸引,其中以离子交换等化学吸附为主,如图 10 所示。

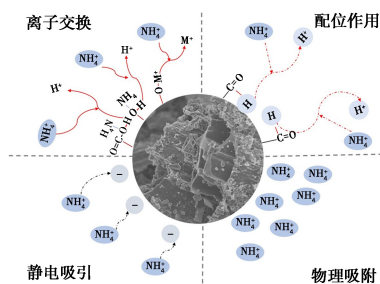
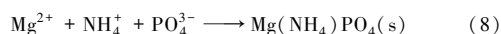
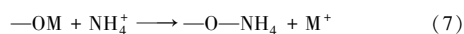
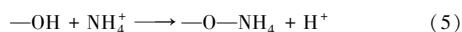


图 10 3CS10S 吸附氨氮涉及到的机制

Fig.10 Mechanism of ammonia nitrogen adsorption by 3CS10S

在氨氮溶液中,3CS10S 对氨氮的吸附机制主要为离子交换,具体反应如式(5)、式(6)、式(7)所示,羟基(—OH)、羧基(—COOH)和金属离子(M)等能够与铵根离子结合形成离子交换^[5,27]。从图 2 的 SEM-EDS 图可以看出,3CS10S 与 1CS00S 相比较,由于油页岩的负载,使得共热解生物炭含有更多的金属元素和磷元素,为吸附提供了更多的离子交换的机会。同时,棉秆和油页岩的灰分中含有 Mg、K、 PO_4^{3-} 等^[6],可能会形成更加稳定的鸟粪石结构 $[Mg(NH_4)PO_4]$,如式(8)所示。



根据图 7 中 3CS10S 的零电点表明,在 pH 2.0~9.22 时,其表面带正电荷,与带正电荷的铵根离子之间存在静电排斥。因此,氨氮的吸附机

制包括配位作用。从图 3 的 FT-IR 可以看出,随着 CS 比例逐渐升高,其 C=O 的峰强逐渐增高,可以与铵根离子形成配位作用^[28]。pH 9.22 时,3CS10S 的电位为零。此时,3CS10S 与铵根离子之间不存在静电效应。因此,pH 9.22 时铵根离子的吸附机制主要与铵根离子形成配合物^[28]。当 pH>9.22 时,3CS10S 的表面带负电荷,有利于 NH_4^+ 与生物炭表面相互吸引^[29],与铵根离子形成静电吸引和配位作用。因此,在碱性条件下,离子交换是 3CS10S 吸附氨氮的主要机制。

3 结论

本文以棉秆和油页岩为原料,通过改变热解温度、混合比例、热解时间和原料粒径制备了共热解生物炭,考察了不同投加量、pH 值以及零电点的测定对共热解生物炭吸附氨氮性能的影响。

3.1 随着混合原料中 OS 比例的增加,共热解生物炭的表面附着的油页岩颗粒逐渐增多,使得充分暴露,同时生物炭表面的金属元素逐渐增多,C=O、C=C、Mg—O 和 Si—O 峰逐渐增大,共热解生物炭官能团更加丰富,从而影响了共热解炭对氨氮的影响。

3.2 共热解生物炭随着热解温度的升高、CS 比例的升高和 CS 粒径的逐渐减小,对氨氮的吸附呈先增后减的趋势,随着热解时间(10~50 min)的不断延长,在研究范围内可确定最佳工艺条件是热解温度 500 ℃、 $m(CS):m(OS)=3:1$ 、热解时间 30 min、CS 粒径为 0.20~0.30 mm,所制备的 3CS10S 对氨氮的吸附量为 4.89 mg/g,是同等条件下 1CS00S 吸附量的 2.2 倍。3CS10S 对氨氮的最佳吸附条件是 pH 9 和投加量为 10 g/L。

3.3 通过 SEM-EDS、零电点的测定、FT-IR、吸附动力学模型和吸附等温线模型表明了 3CS10S 吸附氨氮机制为离子交换、配位作用、静电吸引。3CS10S 对氨氮的吸附符合准二级动力学和 Langmuir 等温线模型,表明了化学吸附和单分子层吸附过程。吸附机制为离子交换、配位作用、静电吸引。

参考文献:

- [1] QIU M, LIU L, LING Q, et al. Biochar for the removal of contaminants from soil and water: A review[J]. *Biochar*, 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115837.
- [2] ZHANG W M, XIU L Q, WU D, et al. Review of biochar

- structure and physicochemical properties[J]. *Acta Agonomica Sinica*, 2020, **47**(1): 1-18.
- [3] 宋日雨, 师勇强, 马雄风, 等. 棉秆无土栽培基质化利用前景与技术分析[J]. *中国棉花*, 2023, **50**(8): 30-34.
- [4] 李飞星. 近 10 年新疆棉花秸秆资源量变化及综合利用现状分析[J]. 2023, **7**: 112-114.
- [5] JIANG Y H, LI A Y, DENG H, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks[J]. *Bioresour. Technol.*, 2019, **276**: 183-189.
- [6] 潘妮. 吉木萨尔油页岩催化热解特性及热解过[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.
- [7] WANG B, MA Y, LEE X, et al. Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer[J]. *Sci. Total Environ.*, 2021, **758**: 143 664.
- [8] 袁忠强. 油页岩与生物质共热解的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [9] 吴蔚君, 徐云连, 邢素林, 等. 生物炭对土壤氮磷转化和流失的影响[J]. *农学学报*, 2018, **8**(9): 20-26.
- [10] 房彬, 李心清, 赵斌, 等. 生物炭对旱作农田土壤理化性质及作物产量的影响[J]. *生态环境学报*, 2014, **23**(8): 1 292-1 297.
- [11] 陈薇杨, 王炳智, 潘凯明, 等. 不同原料低温生物炭的性质及氨氮吸附性能[J]. *中国造纸*, 2023, **42**(7): 20-30.
- [12] HE Z J, CAO H X, LIANG J P, et al. Effects of biochar particle size on sorption and desorption behavior of NH_4^+-N [J]. *Ind. Crop. Prod.*, 2022, **189**: 115 837.
- [13] LEHMANN J, DA SILVA J P, STEINER C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the Central Amazon basin; Fertilizer, manure and charcoal amendments[J]. *Plant Soil*, 2003, **249**(2): 343-357.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的工业分析方法: GB/T 212—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [15] YANG Y, CHUN Y, SHENG G, et al. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon[J]. *Langmuir*, 2004, **20**(16): 6 736-6 741.
- [16] 李继红, 方燕, 李书恒, 等. 水杨酸法检测地表水中氮氮的微观和宏观影响因素研究[C]//2019 年全国学术年会论文集(下册). 昆山市建设工程质量检测中心, 2019: 372-376.
- [17] 张妍杰, 王欢, 蔡玉福, 等. 改性柚子皮生物炭吸附亚甲基蓝性能研究[J]. *化学试剂*, 2022, **44**(6): 822-827.
- [18] 赵卿瑞, 黄钰焜, 张洪培, 等. 铁改性香蒲生物炭吸附去除水中刚果红的研究[J]. *化学试剂*, 2024, **46**(3): 81-90.
- [19] 阿衣克力木·哈山. 油页岩与棉秆共热解特性研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2023.
- [20] 杨乐. 棉秆基炭质材料的制备、结构及吸附特性研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
- [21] CAI Y, ZHU M, MENG X, et al. The role of biochar on alleviating ammonia toxicity in anaerobic digestion of nitrogen-rich wastes: A review[J]. *Bioresour. Technol.*, 2022, **351**: 126 924.
- [22] 丁鑫, 高菲彤, 崔景智, 等. 高温作用下油页岩热解性、裂隙演化与渗流规律研究[J]. *煤炭科学技术*, 2022, **1 591**: 1-8.
- [23] 王硕, 汪雅茹, 尹通, 等. 改性生物炭对水体中氮和磷共去除: 改性方法和吸附机制[J]. *化学试剂*, 2023, **45**(7): 119-127.
- [24] 葛丽炜, 夏颖, 刘书悦, 等. 热解温度和时间对马弗炉制备生物炭的影响[J]. *沈阳农业大学学报*, 2018, **49**(1): 95-100.
- [25] FAN R, CHEN C L, LIN J Y, et al. Adsorption characteristics of ammonium ion onto hydrous biochars in dilute aqueous solutions[J]. *Bioresour. Technol.*, 2019, **272**: 465-472.
- [26] 邓媛方. 附铁生物炭介导高负荷底物厌氧消化特性与代谢机理研究[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2020.
- [27] 赵泽州, 王晓玲, 李鸿博, 等. 生物质炭基肥缓释性能及对土壤改良的研究进展[J]. *植物营养与肥料学报*, 2021, **27**(5): 886-897.
- [28] ZAMA E F, REID B J, ARP H P H, et al. Advances in research on the use of biochar in soil for remediation: A review[J]. *J. Soil. Sediment.*, 2018, **18**(7): 2 433-2 450.
- [29] 尚璐. 改性生物炭吸附水中氮磷性能及其资源化研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.