

炭化苹果枝皮和木材对水中硝态氮和铵态氮的差异吸附

石钧元, 荀咪, 崔迎宾, 卢蕾, 王泽鹏, 张玮玮, 杨洪强

(山东农业大学园艺科学与工程学院, 作物生物学国家重点实验室, 山东 泰安 271018)

摘要: 将苹果枝条的皮层和木材部分开后在 450 °C 下低氧加热制得炭化枝皮和炭化木材, 分析其超微结构及对铵态氮和硝态氮的吸附。结果表明, 苹果枝皮比其木材部分的纤维素含量高, 有更多的微观孔洞和沟壑, 炭化后纵向沟壑和孔隙更发达。炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的饱和吸附量分别为 24.11, 12.93 mg/g, 炭化木材的相应参数分别为 22.24, 11.99 mg/g, 炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附能力均比炭化木材的更强。两者对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量比对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的更大, 吸附过程均能采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型、准二级动力学模型和 Elovich 模型拟合。炭化枝皮的吸附能力比炭化木材更强, 与其原料纤维素含量高及微观沟壑发达有关。

关键词: 苹果枝; 炭化; 超微结构; 氮素; 吸附; 纤维素

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2020)02-0253-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.02.036

Differential Adsorption of Nitrate Nitrogen and Ammonium Nitrogen in Water by Carbonized Apple Bark and Wood

SHI Junyuan, XUN Mi, CUI Yingbin, LU Lei, WANG Zepeng, ZHANG Weiwei, YANG Hongqiang

(State Key Laboratory of Crop Biology, College of Horticulture Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018)

Abstract: The bark and wood of the apple branches were separated and then made them into carbonized bark and wood in low oxygen at 450 °C. The ultrastructural and adsorption to $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ of them were investigated. The results showed that the cellulose content in carbonized bark was higher than that in carbonized wood, and there were more microscopic holes and gullies in the carbonized bark, and the longitudinal gullies and pores were more developed after carbonization. The saturated adsorption capacity of the carbonized bark to $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ was 24.11 mg/g and 12.93 mg/g, respectively; while the corresponding parameter of the carbonized wood was 22.24 mg/g and 11.99 mg/g, respectively, and carbonized bark had stronger adsorption capacity to $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ than that of carbonized wood. The adsorption capacities of these two kinds of materials to $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ were greater than those to $\text{NO}_3^- - \text{N}$. Freundlich and Langmuir isothermal adsorption models, pseudo second-order kinetic model and Elovich model could be used to fit the adsorption processes. Carbonized bark had stronger adsorption capacity, which was related to its higher cellulose content and more developed microscopic gullies.

Keywords: apple branches; carbonization; ultrastructure; nitrogen; adsorption; cellulose

氮素化肥是农业增产增收的重要支撑,但在实际生产中往往会出现过量施用问题,这些过量施用的氮素化肥通过淋洗和挥发等途径进入水体和大气,对环境安全构成了严重威胁^[1-3]。吸附是减少环境氮素和其他污染物的作用途径之一。生物质材料在炭化后会形成巨大的比表面积和发达的孔隙度,对铵态氮和硝态氮有良好吸附作用,但其吸附性能明显受炭化温

度和制备原料的影响^[4-6]。我国作为世界第一苹果生产大国,在果树整形修剪过程中,每年都有大量枝条被剪下而丢弃在果园,或者直接被焚烧,给生态环境带来极大的安全隐患,也造成了严重的资源浪费。

果树枝条富含木质素和纤维素,将完整果树枝条炭化后施入土壤可改善土壤微生物群落结构,促进植株生长发育,提高氮素利用效率等^[7-10],这些作用与

收稿日期: 2019-08-21

资助项目: 国家自然科学基金项目(31772251, 31372016); 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2018ZC08N3)

第一作者: 石钧元(1994—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事果园环境与果树生理研究。E-mail: sjy13176698835@163.com

通信作者: 杨洪强(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事果树生理生态和果园土壤研究。E-mail: hqyang@sdau.edu.cn

炭化生物质的特性及其对氮素的吸附性能有关^[4-6]。不同于秸秆等生物质,果树枝条具有木材和皮层两大部分,两部分在结构和成分上明显不同,炭化后的性能及其对氮素的影响也必然存在差异。硝态氮(NO_3^--N)和铵态氮(NH_4^+-N)是生产中最常用的氮素化肥,本研究将苹果枝条的木材部分和皮层部分分开,分析炭化后它们对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的吸附规律和差异性,为促进果园废弃物的资源化利用及防止环境污染提供依据。

1 材料与方法

1.1 炭化木材和炭化枝皮的制备

2017 年 12 月收集冬季修剪下来的一年生苹果枝条,去除浮尘,将其木材部分与皮层部分离后风干,用去离子水清洗 2~3 次,烘干(105 ℃、8 h)并粉碎,然后分别在 450 ℃下低氧加热 1 h 后制成炭化木材和炭化枝皮,冷却后过筛并用去离子水洗涤,在 105 ℃烘箱内烘至恒重,密封干燥保存备用。

1.2 吸附试验

1.2.1 吸附液 常温下将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (分析纯)和 KNO_3 (分析纯)溶解于去离子水中,分别配制成 1 200 mg/L 的母液,将母液逐级稀释成不同浓度的铵氮(NH_4^+-N)和硝氮(NO_3^--N)工作溶液待用。

1.2.2 吸附等温线测定 将 0.1 g 炭化木材(或炭化枝皮)加入到 100 mL 锥形瓶中,分别加入 50 mL 不同浓度(10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800, 1 000, 1 200 mg/L)的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 KNO_3 溶液,每个处理 3 次重复,用 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节吸附液 pH 至 7.0 ± 0.3 ,置于恒温振荡箱中(25 ℃)150 r/min 振荡 48 h,待吸附平衡后将炭化木材和炭化枝皮过滤,测定滤液中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的浓度。按照公式(1)计算单位质量炭化木材和炭化枝皮对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的吸附量。同时,利用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行数据拟合,以平衡溶液浓度为横坐标,吸附量为纵坐标绘制吸附等温曲线。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

Langmuir 模型:
$$q_e = \frac{KC_eQ_m}{1 + KC_e} \tag{2}$$

Freundlich 模型:
$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{3}$$

式中: q_e 为单位质量炭化木材和炭化枝皮吸附平衡 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的量(mg/g); C_0 为溶液中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的起始浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡后溶液中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的浓度(mg/L); V 为吸附平衡溶液体积(L); m 为炭化木材(或炭化枝皮)的添加量(g); K 为吸附平衡常数(L/mg), K 越大吸附能力越强; Q_m 为单分子吸附

NH_4^+-N 或 NO_3^--N 时的最大吸附量(mg/g); K_f 与吸附剂的吸附亲和力有关,一般随温度升高而减小; n 表示吸附过程的支持力, n 值越大,吸附性能越好,当 $n < 1$ 时,吸附难以进行。

1.2.3 吸附动力学试验 将炭化木材(或炭化枝皮)分别称取 0.1 g,加入浓度为 800 mg/L 的 50 mL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 KNO_3 溶液于 100 mL 锥形瓶中,每个处理 3 次重复,用 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节吸附液 pH 至 7.0 ± 0.3 ,在 25 ℃环境下的恒温振荡箱中振荡,分别于 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 min 时取出样品,过滤后测定滤液中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的浓度。带入公式(4)计算得到不同时间的 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 吸附量。分别用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程对研究数据进行拟合,分析炭化木材和炭化枝皮吸附 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的时间与吸附量之间的关系,推断吸附反应机制。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{4}$$

准一级动力学方程:
$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \tag{5}$$

准二级动力学方程:
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

Elovich 动力学方程:
$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln t \tag{7}$$

公式(4)中: q_t 为 t 时刻单位质量炭化木材(或炭化枝皮)吸附平衡 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的量(mg/g); C_0 为溶液中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的起始浓度(mg/L); C_t 为 t 时刻吸附平衡后溶液中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的浓度(mg/L); V 为吸附平衡溶液体积(L); m 为炭化木材(或炭化枝皮)的添加量(g); K_1 代表准一级动力学模型吸附速率常数(min^{-1}); K_2 代表准二级动力学模型吸附速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$); α_E 为初始吸附速率常数($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$); β_E 为解吸速率常数(g/mg)。

1.3 pH 对炭化木材和炭化枝皮吸附能力的影响

分别称取 0.1 g 炭化木材和炭化枝皮,置于 50 mL 浓度为 800 mg/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 KNO_3 吸附液中,用 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节吸附液 pH 分别至 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0,在 25 ℃环境下的恒温振荡箱中振荡,过滤炭化木材和炭化枝皮后,测定滤液中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的含量,并计算单位质量炭化木材和炭化枝皮的吸附量。每个处理 3 次重复。

1.4 指标测定方法

在炭化前对木材和枝皮中的木质素、纤维素和半纤维素的含量分别用浓硫酸法、72%浓硫酸水解法和

2M 盐酸水解法测定^[11-12]。

炭化材料中的 C、H、N、S 的含量用 ECS4024 型元素分析仪进行测定,O 元素含量基于质量守恒定律采用差减法计算: $O\% = 100\% - (C + H + N + S + ash)\%$ ^[13-14];BET 比表面积用康塔 IQ 型全自动比表面及孔隙分析仪测定;灰分含量测定采用缓慢灰化法^[15];pH 采用 pH 计测定。

炭化木材和炭化枝皮等电位点(pH_{pzc})的测定:参照 Essandoh 等^[16]、宋婷婷等^[6]方法,向 50 mL 的锥形瓶中加入 25 mL NaCl(0.1 mol/L)溶液,用 HCl 或 NaOH 调节 pH 分别至 2,4,6,8,10,12,用 N₂ 吹 10 min 以去掉溶液中的 CO₂,此时的 pH 计作 pH_0 ,将 0.1 g 的炭化木材(或炭化枝皮)分别加入锥形瓶中,振荡 24 h 后将炭化材料过滤,测定滤液 pH,计作 pH_f ,分别以 $(pH_0 - pH_f)$ 为纵坐标, pH_0 为横坐标,其中 $pH_0 - pH_f = 0$ 即为炭化材料的等电点,计作 pH_{pzc} 。

SEM 检测(扫描电子显微镜):采用 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜,先将炭化材料放入镀膜机内进行镀膜,之后将其放入载物台并用导电胶将其固定后装入机箱,旋转载物台,从不同侧面(与维管束延伸方向垂直的一面为横切面、平行的为纵剖面)观察炭化木材和炭化枝皮的大小、形状和表面特性等,同时进行图像采集。

溶液铵态氮(NH₄⁺—N)和硝态氮(NO₃⁻—N)浓度分别采用靛酚蓝比色法^[17]和酚二磺酸比色法^[18]测定。

1.5 数据处理

采用 Microsoft Excel 2007 进行数据处理,Origin 8.5 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 木材与枝皮中木质素、纤维素和半纤维素含量组成

从表 1 可以看出,木材和枝皮中均含有大量纤维

素,其中枝皮纤维素相对含量达 66.30%,木材纤维素相对含量达 41.04%。木质素主要存在于木材中,木材中木质素含量是枝皮部中木质素含量的 6.28 倍。对于半纤维素而言,木材和枝皮中含量无显著差异,但木材部中半纤维含量略高。

表 1 木材部和枝皮部的木质素、纤维素和半纤维素质量分数

单位:%			
材料	木质素	纤维素	半纤维素
木材部	24.57±1.14a	41.04±1.39b	13.45±1.27a
枝皮部	3.91±0.12b	66.30±0.93a	12.83±1.54a

注:表中数据为平均值±标准差;同列不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

2.2 木材与枝皮的微观结构

在炭化前对木材和枝皮的粉末进行 SEM 观察($\times 800$ 倍)(图 1),结果显示,木材和枝皮粉末微体均表现为棒状,其中,木材粉末大多为表面光滑的类圆柱体,有少许的表皮翻起或开裂(图 1A),而枝皮粉末表面呈现出规则的孔洞和沟壑(图 1B);此外,从体积上来看,木材粉末的微体结构比枝皮粉末的更大。

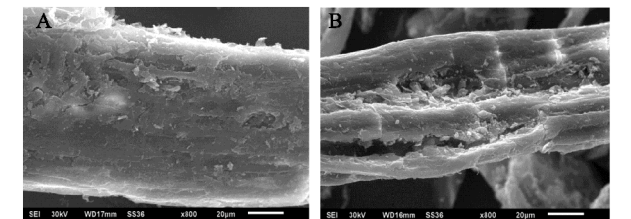


图 1 扫描电镜下木材部和枝皮部粉末的微观结构

2.3 炭化木材与炭化枝皮的基本理化性质

由表 2 可知,炭化木材产率和 C 元素含量高于炭化枝皮,灰分含量、H、N、O 元素的含量和 pH 低于炭化枝皮,其中炭化木材 C 元素相对含量达 82.15%,是炭化枝皮的 1.2 倍,炭化枝皮 pH 为 12.36,炭化木材灰分含量只有炭化枝皮的 16.8%;2 种炭化材料的 S 元素含量无明显差别。炭化木材 H/C、O/C、(N+O)/C 均低于炭化枝皮。此外,炭化枝皮的 BET 比表面积比炭化木材的高 36.55%。

表 2 炭化木材和炭化枝皮的基本理化特性

材料	产率/%	元素组成/%					灰分/%	原子比			pH	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
		C	H	N	S	O		H/C	O/C	(N+O)/C		
炭化木材	32.17±1.75a	82.15±2.43a	3.01±0.15a	1.28±0.13b	0.32±0.03a	11.23±1.98b	2.01±0.19b	0.04±0.00b	0.14±0.02a	0.15±0.02b	9.47±0.18b	40.38±1.92b
炭化枝皮	28.02±1.84b	68.96±4.97b	3.32±0.31a	2.93±0.58a	0.32±0.04a	12.47±1.38a	12.00±0.91a	0.05±0.00a	0.18±0.02a	0.22±0.03a	12.36±1.19a	55.14±3.95a

2.4 炭化木材与炭化枝皮的微观结构

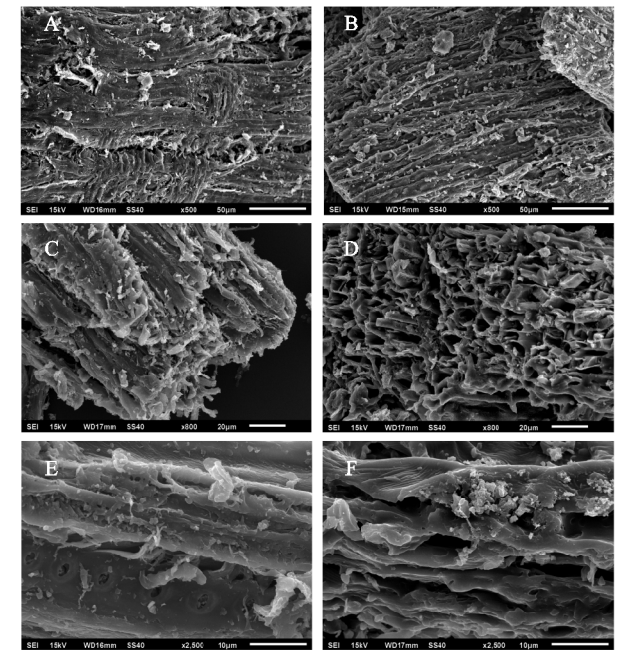
扫描电子显微镜图片可以直观反映炭化木材和炭化枝皮的微观表面特征。从图 1 可以看出,炭化枝皮微观表面粗糙,纵向沟壑丰富(图 2B),而炭化木材微观表面相对完整,纵向沟壑较少(图 2A);从横切面看,炭化枝皮存在比较规则且发达的管状孔隙(图 2D),而炭化木材的端部破坏比较严重,多呈现杂乱无序的坍塌现象(图

2C);从纵切面及在更高倍数下看,炭化枝皮孔径比炭化木材的更大,管状孔隙结构破裂或坍塌,存在许多结构散乱无序的缝隙(图 2E、图 2F)。

2.5 炭化木材与炭化枝皮对 NH₄⁺—N 和 NO₃⁻—N 的等温吸附

2.5.1 炭化木材和炭化枝皮对 NH₄⁺—N 的等温吸附 图 3 显示,炭化木材和炭化枝皮对 NH₄⁺—N 的

吸附量均随吸附液初始浓度增加而增加,炭化木材和炭化枝皮分别在 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附液浓度为 800,600 mg/L 时接近吸附饱和,此时炭化木材对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 饱和和吸附量为 22.24 mg/g,低于炭化枝皮此时的饱和和吸附量 24.11 mg/g;在其他浓度下,炭化木材对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量也低于炭化枝皮。



注:A、B 分别为炭化木材和炭化枝皮微体结构($\times 500$ 倍);C、D 分别为炭化木材和炭化枝皮横切面($\times 800$ 倍);E、F 分别为炭化木材和炭化枝皮纵切面($\times 2\,500$ 倍)。

图 2 扫描电镜下炭化木材和炭化枝皮的微观结构

Langmuir 模型主要反映均一的单分子层化学吸附,Freundlich 模型主要反映非均一的多分子层物理吸附。利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对炭化木材和炭化枝皮吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的热力学行为进行拟合(图 4)并计算回归参数(表 3)可知,Langmuir 模型和 Freundlich 模型对炭化木材和炭化枝皮吸附

行为的拟合度均较高, R_F^2 和 R_L^2 均大于 0.98,达到显著相关水平,并且 Freundlich 模型拟合曲线与 Langmuir 模型拟合曲线几乎重合,说明炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 既存在单分子层化学吸附也存在多分子层物理吸附。

此外,根据 Langmuir 模型拟合曲线计算的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最大吸附量(Q_m)和吸附平衡常数(K)均是炭化枝皮高于炭化木材(表 3),说明炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力均比炭化木材的更强。根据 Freundlich 模型拟合曲线计算的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附亲和力(K_f)和吸附过程的支持力(n),也显示出炭化枝皮比炭化木材对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 有更强的吸附能力。

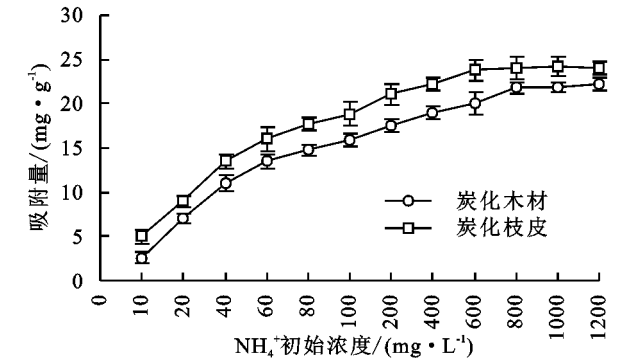


图 3 炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附等温线

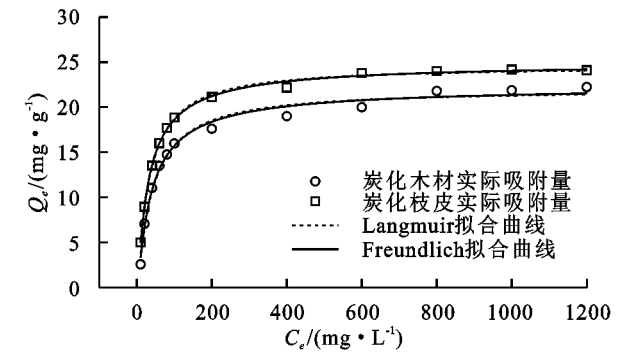


图 4 炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附等温模型拟合曲线

材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L^2	K_f	n	R_F^2
炭化木材	21.9919	0.0173	0.9812	22.4537	1.0303	0.9868
炭化枝皮	24.5844	0.0228	0.9973	25.0301	1.0402	0.9981

表 3 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在炭化木材和炭化枝皮上的等温吸附模型参数

2.5.2 炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的等温吸附 炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附等温线图 5,二者均在吸附液浓度为 600 mg/L 时接近吸附饱和,此时饱和和吸附量分别为 11.99,12.93 mg/g,且在其他浓度范围内炭化枝皮对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附量均大于炭化木材。

2 种炭化材料对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合曲线(图 6)和参数计算结果(表 4)显示, R_F^2 和 R_L^2 均 > 0.98 ,达到显著相关水平,说明 2 种模型均可以较好地拟合炭化木材和炭化枝皮对

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的等温吸附过程,暗示炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附同对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附类似,也是多分子层物理吸附和单分子层化学吸附同时存在的。

从表 4 还可以看出,根据 Langmuir 模型拟合曲线计算的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 理论最大吸附量(Q_m)和吸附平衡常数(K),炭化枝皮均略高于炭化木材,说明炭化枝皮对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附能力均比炭化木材的更强;根据 Freundlich 模型拟合曲线计算的对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附亲和力(K_f)和吸附过程的支持力(n),也显示出炭化枝皮比炭化木材对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 有更强的吸附性能。

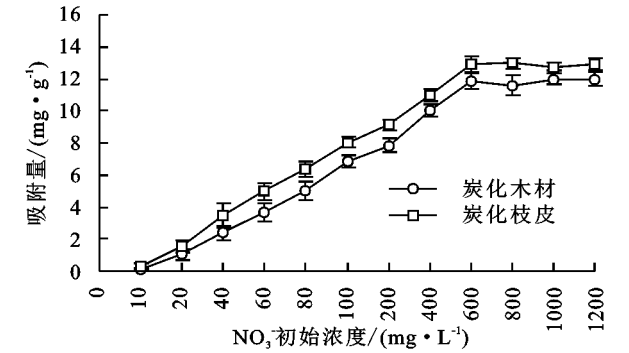


图5 炭化木材和炭化枝皮对 NO₃⁻-N 的吸附等温线

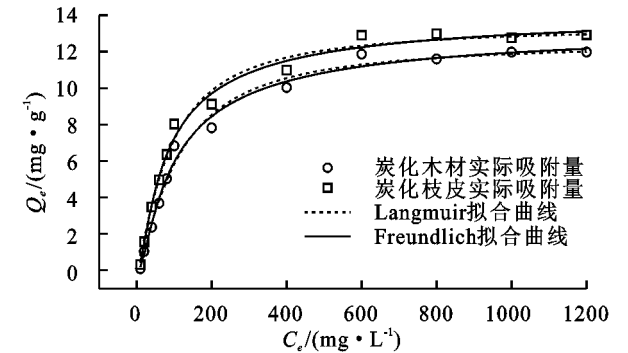


图6 炭化木材和炭化枝皮对 NO₃⁻-N 吸附等温模型拟合曲线

表4 NO₃⁻-N 在炭化木材和炭化枝皮上的等温吸附模型参数

材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K/(L \cdot mg^{-1})$	R_L^2	K_f	n	R_F^2
炭化木材	12.5540	0.0021	0.9865	13.4542	1.0151	0.9894
炭化枝皮	13.4412	0.0034	0.9872	14.2536	1.0170	0.9902

2.6 炭化木材与炭化枝皮对 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的吸附动力学特征

2.6.1 炭化木材和炭化枝皮对 NH₄⁺-N 的吸附动力学 从图 7 可以看出,在浓度为 800 mg/L 的吸附体系中,炭化木材和炭化枝皮对 NH₄⁺-N 的吸附量随反应时间延长而逐渐增加,二者均在 150 min 左右达到吸附平衡。采用准一级动力学、准二级动力学和 Elovich 方程对结果进行非线性拟合(表 5)表明,Elovich 模型对 2 种炭化材料吸附 NH₄⁺-N 的动力学过程拟合度最高(R^2 均>0.98),其次是准二级动力学模型(R^2 均>0.98),准一级动力学模型的拟合度最低。因此,Elovich 模型和准二级动力学模型可以更加准确地描述本研究中 2 种炭化材料对水溶液中 NH₄⁺-N 的吸附动力学过程。

此外,对于 Elovich 模型中的参数 α_E 、 β_E 而言,炭化枝

皮的对应值均大于炭化木材,表明炭化枝皮对 NH₄⁺-N 的吸附速率和解吸速率均大于炭化木材;分析准二级动力学模型拟合计算的相关参数,其中,理论最大吸附量(Q_m)表现为炭化枝皮>炭化木材;对于吸附速率常数(K_2)而言,炭化木材与炭化枝皮相差不大,炭化枝皮的值略低,由此也显示出炭化枝皮对 NH₄⁺-N 的吸附速率更快。

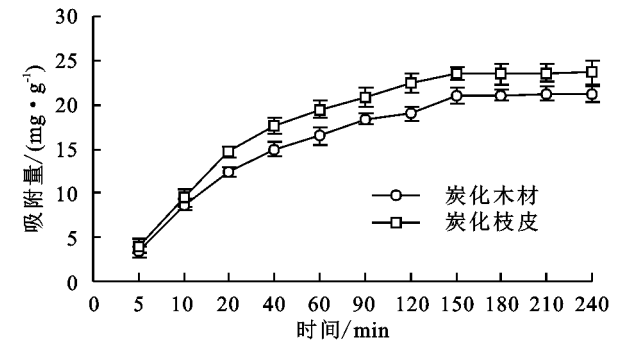


图7 炭化木材和炭化枝皮对 NH₄⁺-N 的吸附动力学曲线

表5 NH₄⁺-N 在炭化木材和炭化枝皮上的吸附动力学参数

材料	准一级模型			准二级模型			Elovich 模型		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	$\alpha_E/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	$\beta_E/(g \cdot mg^{-1})$	R^2
炭化木材	20.2143	0.0402	0.9467	22.9397	0.0022	0.9828	2.1643	3.5999	0.9946
炭化枝皮	22.8127	0.0436	0.9660	25.7370	0.0021	0.9880	3.3874	3.8949	0.9895

2.6.2 炭化木材和炭化枝皮对 NO₃⁻-N 的吸附动力学特征 从图 8 可以看出,炭化木材在接近 120 min 时达到平衡吸附量,而炭化枝皮在 150 min 时才逐渐接近吸附平衡。3 种动力学方程的非线性拟合结果显示,Elovich 动力学模型对 2 种炭化材料吸附 NO₃⁻-N 的过程拟合度最高(R^2 >0.98),准二级动力学模型次之(R^2 均>0.97),准一级动力学模型对两者吸附 NO₃⁻-N 的过程拟合度最低(R^2 均<0.97)。

吸附动力学参数(表 6)显示,在 Elovich 模型中,炭化枝皮的参数 α_E 、 β_E 对应值均大于炭化木材,表明炭化枝皮对 NO₃⁻-N 的吸附速率和解吸速率均大

于炭化木材;对于准二级动力学模型,理论最大吸附量(Q_m)表现为炭化枝皮>炭化木材,说明炭化枝皮对 NO₃⁻-N 的吸附能力更强,二者的吸附速率常数(K_2)大小相等,显示炭化枝皮与炭化木材对 NO₃⁻-N 的吸附速率无明显差别。

2.7 吸附液 pH 对炭化木材和炭化枝皮吸附行为的影响

吸附液 pH 对炭化木材和炭化枝皮吸附 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的影响较大(图 9)。在吸附液浓度为 800 mg/L 的体系中,2 种炭化材料对 NH₄⁺-N 的吸附量均随吸附液 pH 的增加而逐渐增加,当吸附液 pH 为 13.0

时,吸附量达到最大,此时炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量分别为 30.17,33.57 mg/g;在吸附液 pH 接近中性时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附量增加趋势比较平缓;当 $\text{pH} > 9.0$ 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附量大幅增加。相同 pH 时,炭化木材对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量比炭化枝皮略低(图 9a)。

吸附液 pH 对炭化木材和炭化枝皮吸附 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 特征的影响与对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 影响相反,在吸附液 pH 为 1.0 时,炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附量达到最大,分别为 16.98,18.04 mg/g;当 $\text{pH} > 9.0$ 时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 吸附量急剧下降;在 $\text{pH} \leq 9.0$ 时,炭化木材对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$

N 的吸附量比炭化枝皮略低(图 9b)。

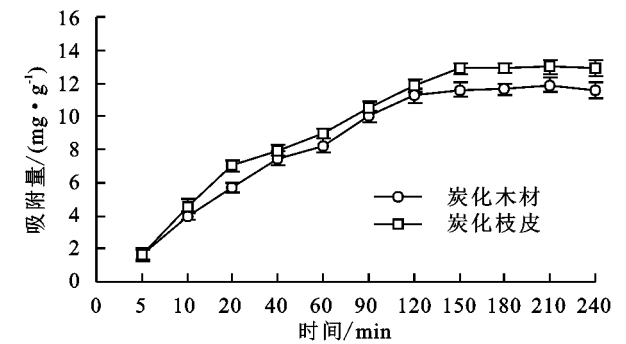


图 8 炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附动力学曲线

表 6 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在炭化木材和枝皮部炭上的吸附动力学参数

材料	准一级模型			准二级模型			Elovich 模型		
	$Q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_1 /$ min^{-1}	R^2	$Q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$\alpha_E /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\beta_E /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2
炭化木材	11.5371	0.0277	0.9653	13.4336	0.0025	0.9846	-1.6143	2.5419	0.9832
炭化枝皮	12.5545	0.0285	0.9354	14.5369	0.0025	0.9711	-1.1276	2.6506	0.9824

由图 10 可知,炭化木材和炭化枝皮的等电点 (pH_{pzc}) 分别为 6.57,7.24,在该 pH 时,炭化木材和炭化枝皮表面的正负电荷几乎相等,若超过该 pH,表明炭化

材料表面呈负电荷,则更有利于溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 等阳离子的吸附;反之若低于该 pH,则更利于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 等阴离子的吸附。

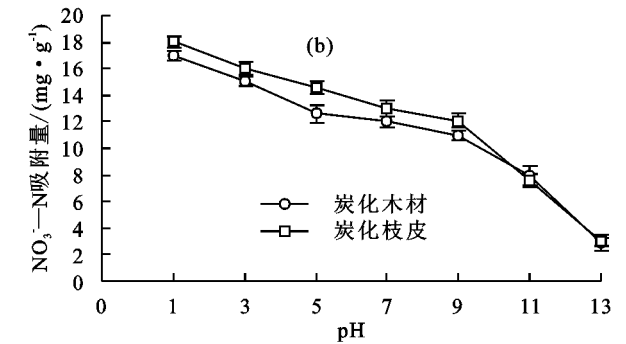
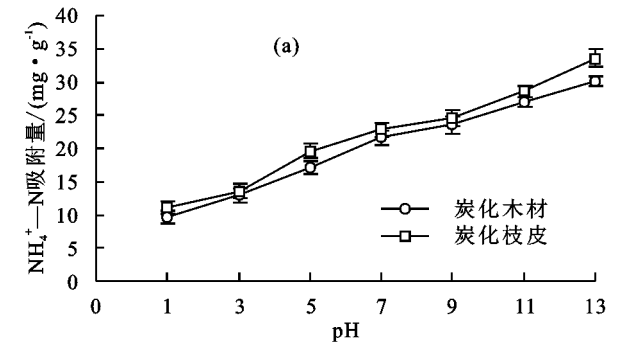


图 9 吸附液 pH 对炭化木材和炭化枝皮吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的影响

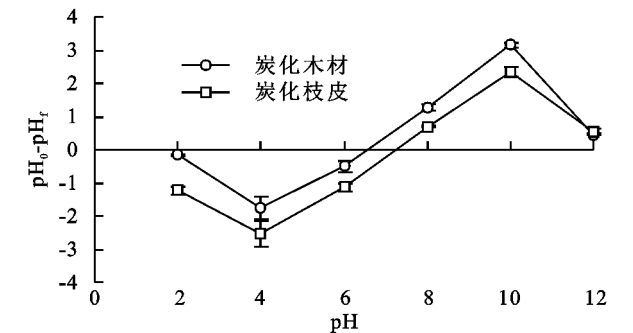


图 10 炭化木材和炭化枝皮等电点 (pH_{pzc}) 测定曲线

3 讨论

3.1 炭化木材和炭化枝皮的基本性质

苹果枝条的木材部分(木质部)和皮层部分在物质组成(表 1)和微观结构(图 1)上有很大差异,其中,木材部分主要是木质素,枝皮中主要为纤维素。因此,炭化木材主要由木质素炭化而成,炭化枝皮主要由纤维素炭化产生,它们的基本理化特性和微观结构因原料主成分的差异而明显不同(表 2、图 2),这导致它们对氮素的吸附性能明显不同。

据报道^[19],炭化过程中半纤维素和纤维素失重温度在 220~400 ℃,木质素失重温度在 160~900 ℃,木质素比半纤维素和纤维素热分解更困难,热解产生的固体残渣也更多。由于果树枝条木材部分的木质素含量高于皮层而纤维素含量低于皮层部分,因此,450 ℃下炭化木材的产率高于炭化枝皮(表 2)。枝条皮层部分主要由韧皮部构成,韧皮部中的筛管是植物体运输有机物的渠道,比木材部分含有更多的可溶性糖、蛋白质和脂类,这必然会使炭化枝皮的 H、O、N 含量均高于炭化木材。此外,炭化木材的 O/C、(N+O)/C 和 H/C 比值均低于炭化枝皮(表 2),这会使其亲水性和极性低于炭化枝皮,而稳定性高于炭化枝皮。

3.2 炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附特性

生物质炭化后会形成巨大的比表面积和发达的孔隙度,可以提供更多的吸附位点,而且其表面丰富的含氧官能团能够与溶液中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 通过静电吸附而形成离子键等^[20],这些特性必然使炭化木材

和炭化枝皮能够有效吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 进而阻控土壤中氮素的流失。等温吸附显示, Langmuir 和 Freundlich 2 种模型均可以较好地拟合炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附情况 (R^2 均 > 0.98), 且 Langmuir 模型的参数理论最大吸附量 (Q_m) 与试验值非常接近(图 4、表 3、图 6、表 4), 说明 Langmuir 模型可以更准确预测 2 种炭化材料对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 饱和吸附量。Freundlich 模型的拟合度较 Langmuir 模型略高, 显示 Freundlich 模型能够更好地反映炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附过程。

在 Langmuir 模型中, 参数 K 值的大小是表征吸附表面强度的常数, 其值越大, 表明吸附剂与吸附质之间结合的稳定性越强^[5, 21]; 同时, 当 $0 < K < 1$ 时为有利吸附^[22]。而本研究结果的 K 值均为 $0 \sim 1$ (表 3、表 4), 表明炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附均为有利吸附, 且炭化枝皮 $>$ 炭化木材, 表明炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的结合稳定性更强。在 Freundlich 模型中, 参数 n 值均大于 1, 表明 2 种炭化材料对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附行为都是容易进行的, 为有利吸附^[23], 且炭化枝皮 $>$ 炭化木材, 显示炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附行为更容易进行。

枝皮粉末在炭化前就已经比木材粉末的沟壑和孔状结构更加发达, 这使得枝皮粉末在炭化后的孔径比炭化木材更大、孔隙更发达(图 1、图 2); 而且, 炭化后炭化枝皮的 BET 比表面积(55.14)也大于炭化木材(40.38)(表 2), 发达的孔隙度会提供更多的吸附位点, 增加吸附量, 从而使炭化枝皮表现出更强的吸附能力。有研究^[24]表明, 炭化生物质的吸附能力与其灰分含量可能呈正相关, 而炭化枝皮灰分含量高于炭化木材(表 2), 这应是炭化枝皮表现出更强的吸附能力的原因之一。此外, 从本研究结果来看, 不论是炭化木材还是炭化枝皮, 均是对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 表现出更强的吸附能力, 这应在于 2 种炭化材料表面富含更多负电荷, 对阳离子有更强的吸附作用^[25]。

炭化木材和炭化枝皮吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的动力学特征可反映吸附过程的吸附速率和平衡时间。Elovich 模型对两者吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的过程的拟合度最高, 说明炭化木材和炭化枝皮在整个吸附过程中具有均匀分布的表面吸附能^[26]。准二级动力学模型包含了吸附的所有过程, 如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等过程^[23], 本研究中炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附动力学特征与准二级动力学模型有较高的拟合度, 说明其吸附行为是物理—化学复合过程^[26], 这进一步佐证了炭化木材

和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附行为是多分子层物理吸附和单分子层化学吸附同时存在的。此外, Elovich 模型和准二级动力学模型的相关参数 α_E 、 β_E 和 K_2 均表明炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附速率更快(表 5、表 6), 这是由于炭化枝皮能够提供更多的吸附位点, 从而加快炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附速率。准二级动力学模型计算的相关参数 (K_2) 显示, 二者对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附速率没有差别(表 6), 可能在于 450 °C 制成的炭化材料本身对于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附能力较弱。

在 pH 较低时, 炭化生物质表面官能团会被质子化, 易与阳离子形成静电排斥^[27]; 且此时溶液中 H^+ 含量较高, 会与溶液中 NH_4^+ 相互竞争 2 种炭化材料表面的吸附位点, 从而降低炭化生物质对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附^[20]。在 pH 较高时, 炭化生物质表面官能团会被去质子化, 其表面呈现负电荷, 离子间竞争力减弱, 被占据的吸附位点释放出来, 利于吸附阳离子^[28]。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 解离的 NH_4^+ 是典型的阳离子, 在 pH 较高时更易被吸附。pH 对炭化生物质吸附 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的影响与之相反, 低 pH 有利于生物炭吸附带负电的 NO_3^- ^[29], 高 pH 下炭化生物质表面负电荷增多, 对 NO_3^- 静电排斥力加强, 并且较多的 OH^- 与 NO_3^- 竞争吸附位点^[30], 从而减少炭化生物质对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附量。而本研究进一步对 2 种炭化材料的等电位点进行测定, 其结果也可解释这一现象, 在 pH 分别大于 6.57 和 7.24 时, pH 溶液 $>$ pH 炭化材料, 此时炭化材料的表面呈现负电荷, 因此更有利于炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附; 同理, 当 pH 分别小于 6.57 和 7.24 时, 更有利于炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附^[6, 31]。此外, 本研究所用炭化木材和炭化枝皮的 pH 均较高, 尤其是炭化枝皮, pH 达 12.36(表 2), 因此, 两者对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量都大于对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附量, 而且炭化枝皮的效果更突出。

4 结论

- (1) 苹果枝皮比其木材部分有更多微观孔洞和沟壑, 炭化后纵向沟壑和孔隙更发达, 两者的差异更大;
- (2) 炭化枝皮的吸附能力比炭化木材更强, 两者对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量均大于对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附量;
- (3) 炭化木材和炭化枝皮对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附过程均能用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型、准二级动力学方程和 Elovich 模型较好拟合;
- (4) 苹果枝皮比其木材部分的纤维素含量高, 炭化枝皮的吸附能力强于炭化木材与其原料纤维素含量高及微观沟壑发达有关。

参考文献:

- [1] Zhang X X, Yin S, Li Y S, et al. Comparison of greenhouse gas emissions from rice paddy fields under different nitrogen fertilization loads in Chongming Island, Eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 381-388.
- [2] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327 (5968): 1008-1010.
- [3] Jin X C, Xu Q J, Hang C Z. Current status and future tendency of lake eutrophication in China[J]. *Science in China (Series C: Life Sciences)*, 2005, 48(S2): 948-954.
- [4] Weber K, Quicker P. Properties of biochar[J]. *Fuel*, 2018, 217: 240-261.
- [5] 武丽君, 王朝旭, 张峰, 等. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2016, 36 (1): 74-81.
- [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] 闫丽娟, 杨洪强, 苏倩, 等. 施用炭化苹果枝粉末对平邑甜茶生长及根系构型的影响[J]. *园艺学报*, 2014, 41(7): 1436-1442.
- [8] 曹辉, 李燕歌, 周春然, 等. 炭化苹果枝对苹果根区土壤细菌和真菌多样性的影响[J]. *中国农业科学*, 2016, 49 (17): 3413-3424.
- [9] Cao H, Feng F, Xun M, et al. Effect of carbonized apple wood on nitrogen-transforming microorganisms and nitrogen oxides in soil of apple tree root zone[J]. *European Journal of Soil Science*, 2018, 69(3): 545-554.
- [10] Cao H, Ning L F, Xun M, et al. Biochar can increase nitrogen use efficiency of *Malus hupehensis* by modulating nitrate reduction of soil and root[J]. *Applied Soil Ecology*, 2019, 135: 25-32.
- [11] 波钦诺克, 荆家海, 丁钟荣. 植物生物化学分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [12] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. *粮食与饲料工业*, 2005(8): 40-41.
- [13] Nocentini C, Certini G, Knicker H, et al. Nature and reactivity of charcoal produced and added to soil during wildfire are particle-size dependent[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(7): 682-689.
- [14] Calvelo Pereira R, Kaal J, Camps Arbestain M, et al. Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 42(11): 1331-1342.
- [15] Uchimiya M, Hiradate S, Antal M J. Influence of carbonization methods on the aromaticity of pyrogenic dissolved organic carbon[J]. *Energy and Fuels*, 2015, 29 (4): 2503-2513.
- [16] Essandoh M, Wolgemuth D, Jr C U P, et al. Adsorption of metribuzin from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic sustainable low-cost biochar adsorbents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(5): 4577-4590.
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [18] 宋歌, 孙波, 教剑英. 测定土壤硝态氮的紫外分光光度法与其他方法的比较[J]. *土壤学报*, 2007, 44(2): 288-293.
- [19] Yang H P, Yan R, Chen H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12/13): 1781-1788.
- [20] 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.
- [21] 邢英, 李心清, 周志红, 等. 生物炭对水体中铵氮的吸附特征及其动力学研究[J]. *地球与环境*, 2011, 39(4): 511-516.
- [22] 邵云, 陈静雯, 王温澎, 等. 四种有机物料对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9): 1858-1867.
- [23] 王荣荣, 赖欣, 李洁, 等. 花生壳生物炭对硝态氮的吸附机制研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(9): 1727-1734.
- [24] 颜钰, 王子莹, 金洁, 等. 不同生物质来源和热解温度条件下制备的生物炭对菲的吸附行为[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(9): 1810-1816.
- [25] 李美璇, 王观竹, 郭平. 生物炭对冻融黑土中铵态氮和硝态氮淋失的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35 (7): 1360-1367.
- [26] 王彤彤, 马江波, 曲东, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 2161-2171.
- [27] Abdel-Fattah T M, Mahmoud M E, Ahmed S B, et al. Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 22: 103-109.
- [28] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 854-862.
- [29] Bock E, Smith N, Rogers M, et al. Enhanced nitrate and phosphate removal in a denitrifying bioreactor with biochar[J]. *Journal of Environment Quality*, 2015, 44 (2): 605-613.
- [30] Chintala R, Mollinedo J, Schumacher T E, et al. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 179: 250-257.
- [31] Wang X H, Song R H, Yang H C, et al. Fluoride adsorption on carboxylated aerobic granules containing Ce (III)[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 127: 106-111.