

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2024.05.037

果菜秸秆生物炭吸附设施土壤硝态氮性能与机制研究

杨慧华¹ 刘红叶¹ 张 晗¹ 王仕娟¹ 翟合生² 魏 珉¹ 张大龙¹

(1. 山东农业大学园艺科学与工程学院, 泰安 271018; 2. 山东省莘县农业农村局, 莘县 252423)

摘要: 在农业生产中, 过量偏施氮肥导致的硝酸盐富集是次生盐渍化、酸化等土壤障碍的重要诱因。生物炭因良好的吸附特性逐渐成为缓解盐渍化的土壤调理剂, 但果菜秸秆生物炭对硝酸盐等离子的吸附研究鲜见报道。以甜椒、番茄和茄子3种果菜秸秆为原料热解制备生物炭, 进行硝态氮吸附试验。通过扫描电镜(SEM)和傅里叶近红外光谱(FTIR)等技术对生物炭吸附前、后表面形貌、官能团等进行表征分析, 利用吸附动力学模型和等温吸附模型等进行拟合分析, 综合模型参数和形貌表征解析果菜秸秆生物炭的吸附性能和机制。研究表明, 3种果菜秸秆生物炭对硝态氮均具有一定吸附能力, 茄子秸秆生物炭吸附能力最强, 最大理论平衡吸附量为114.788 mg/g, 其次为番茄(29.736 mg/g)和甜椒(9.759 mg/g); 茄子和甜椒秸秆生物炭吸附性能优于玉米、稻壳等大田作物秸秆生物炭, 吸附过程符合准二级动力学模型, 受化学键吸附、表面吸附和内扩散吸附过程的控制, 番茄秸秆生物炭吸附过程符合准一级动力学模型, 主要为物理吸附; FTIR分析显示, 3种生物炭均含有羟基、甲基、亚甲基、羧基和羰基官能团, 除此之外, 甜椒和茄子秸秆生物炭还含有醚键, 番茄秸秆生物炭含有醇羟基。因此, 3种果菜秸秆生物炭对硝态氮均具有吸附能力, 茄子秸秆生物炭吸附能力最强, 受孔隙填充、官能团和络合作用等多种理化机制的影响, 具有消减土壤次生盐渍化的潜力。本研究对盐渍化土壤修复和果菜秸秆资源化利用具有理论意义。

关键词: 果菜秸秆; 生物炭; 硝态氮; 动力学; 等温吸附模型; 设施土壤; 次生盐渍化

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2024)05-0386-09

OSID:



Adsorption of Nitrate Nitrogen by Solanaceous Vegetables Straw-derived Biochar

YANG Huihua¹ LIU Hongye¹ ZHANG Han¹ WANG Shijuan¹ ZHAI Hesheng² WEI Min¹ ZHANG Dalong¹

(1. College of Horticultural Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China

2. Authority of Agricultural and Rural of Shexian of Shandong Province, Shexian 252423, China)

Abstract: Nitrogen fertilizer was excessively applied in the agricultural production, which resulted in soil secondary salinization and deterioration. Biochar has been gradually applied in soil restoration due to adsorption capacity. However, solanaceous vegetables straw-derived biochar was rarely reported. The present study aimed to explore the effect of solanaceous vegetables straw-derived biochar on adsorption of nitrate nitrogen and mitigation of soil secondary salinization. Straws of sweet pepper, tomato and eggplant were prepared as biochar by pyrolysis. Adsorption and mechanism for nitrate nitrogen removal by experimental solanaceous vegetables straw biochar was examined. Surface morphology and functional groups were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform near-infrared spectroscopy (FTIR). The adsorption process of nitrate nitrogen was simulated and fitted by kinetic model and isothermal adsorption model. The adsorption mechanism of biochar was analyzed according to morphology and model parameters. All of the experimental solanaceous vegetables straw-derived biochar showed adsorption capacity of nitrate nitrogen. The maximum adsorption capacity of eggplant, tomato and sweet pepper straw-derived biochar were 114.788 mg/g, 29.736 mg/g and 9.759 mg/g, respectively. The adsorption processes of eggplant and sweet pepper straw biochar were well fitted by quasi-second-order kinetic model, which was controlled by the integrated adsorption of chemical bond, microporefilling and internal diffusion. The adsorption process of tomato straw biochar was well fitted by the

收稿日期: 2023-12-20 修回日期: 2024-03-02

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2023TZXD026)、山东省农业重大技术协同推广计划项目(SDNYXTTG-2023-04)和宁夏回族自治区重点研发计划项目(2023BCF01042)

作者简介: 杨慧华(2000—),女,硕士生,主要从事设施障碍土壤修复研究,E-mail: y17861857148@163.com

通信作者: 张大龙(1988—),男,讲师,博士,主要从事设施蔬菜研究,E-mail: zdl0531@126.com

quasi-first-order kinetic model, which was mainly physical adsorption. Functional groups such as hydroxyl group, methyl group, methylene, carboxyl group and carbonyl group were observed in experimental biochar, according to FTIR analysis. Additionally, ether bonds were observed in eggplant and sweet pepper straw biochar and alcohol hydroxyl groups were observed in tomato straw biochar. Therefore, adsorption capacity of nitrate nitrogen was observed in the experimental solanaceous vegetables straw biochar. The eggplant straw biochar had the greatest adsorption capacity of nitrate nitrogen, which was affected by various physicochemical mechanisms such as pore filling, functional groups and complexation. The results demonstrated that eggplant straw biochar had great potential in amendments of secondary salinization soil. The present study provided insight into the effective utilization of solanaceous vegetables straw and soil remediation in crop production.

Key words: solanaceous vegetables straw; biochar; nitrate nitrogen; kinetics; isothermal adsorption models; greenhouse soil; soil secondary salinization

0 引言

设施蔬菜为高度集约化栽培,水肥投入量大,加之缺乏淋洗,导致养分在耕层大量富集,产生土壤次生盐渍化^[1]。次生盐渍化是导致设施土壤障碍的重要因素,由于盐离子浓度过高,植株根系吸水和呼吸等生理代谢活动受阻,生长缓慢。中国科学院南京土壤研究所对我国设施土壤盐分和肥力状况进行了 Meta 分析,发现其盐分组成主要是 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 Na^+ 等,其中 NO_3^- 排名首位^[2]。氮肥过量施用现象普遍,硝态氮富集是造成设施土壤次生盐渍化的重要原因,并会进一步导致土壤酸化和蔬菜硝酸盐超标等,制约设施蔬菜产业可持续发展。作为秸秆等农林生物质在高温缺氧或限氧条件下热裂解而成的富碳材料,生物炭富含植物生长所需大量和中微量元素,具有孔隙结构丰富、比表面积大、官能团丰富等特点,在固碳减排、土壤修复等方面逐渐引起重视^[3-4]。生物炭发达的孔隙结构和丰富的官能团使其具有良好的吸附能力,在去除无机离子、重金属离子和有机污染物等方面效果良好^[5-9]。

生物炭可以吸附土壤中冗余氮、磷等营养元素,延缓养分在土壤中的释放,因此,生物炭能够抑制养分淋溶流失并消减面源污染和次生盐渍化,提高氮素等养分的有效性和吸收利用效率^[10-13]。生物炭的吸附特性与其丰富的孔隙结构和官能团密切相关,通过静电吸附、 $\pi-\pi$ 键和氢键作用可进一步增强对离子的吸附作用。虽然生物炭对硝态氮等离子的吸附功能已被大量研究证实,但大多基于小麦、玉米和水稻等大田作物秸秆制备的生物炭,番茄、甜椒和茄子等果菜秸秆生物炭的研究则鲜见报道。随着果菜栽培面积的不断扩大,秸秆问题日益严重,果菜秸秆废弃物含水率高、农药残留高和碳氮比低的特殊性使得其资源化利用难度相对较高,随意堆积或直接还田容易导致病菌、农药残留等有害物质污染

生态环境^[14]。我国果菜秸秆量大,可以为生物炭制备提供丰富原料,成为果菜秸秆资源化利用的有效途径,初步研究证实果菜秸秆生物炭可有效提高土壤肥力,缓解设施连作障碍,但对土壤冗余硝态氮和次生盐渍化的消减效应仍不清晰^[15]。

本文以番茄、茄子和甜椒 3 种果菜秸秆为原料,热解制备生物炭,并进行硝态氮吸附试验,通过扫描电镜 (SEM)、傅里叶近红外光谱 (FTIR) 等技术对生物炭吸附前、后表面形貌和官能团等进行表征分析,利用吸附动力学模型和等温吸附模型等进行拟合和参数分析,综合模型参数和形貌等表征解析果菜秸秆生物炭的吸附性能和机制。

1 材料与方法

1.1 生物炭制备

番茄、甜椒和茄子秸秆采收于莱芜安信农业科技有限公司。植株收获后,去除根、叶和果实,将茎秆自然风干,用超纯水洗涤去除表面杂质,放置干燥箱中 75℃ 杀青 30 min, 105℃ 干燥 24 h, 粉碎至长度小于 2 cm。将秸秆装入坩埚中,密闭压实,铝箔纸包裹后置于马弗炉中高温限氧热解,热解温度和保持时间等参照前期优化参数^[15]。冷却至室温 (20℃) 取出,过 100 目筛,密封保存,番茄、甜椒和茄子秸秆生物炭分别记作 FBC、TBC 和 QBC。

1.2 生物炭形貌表征和理化性质测定

使用 SU8220 型扫描电子显微镜 (日本日立公司) 和 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国赛默飞公司) 分析生物炭表面形貌和官能团,使用 BSD-PM 型比表面积和孔径分析仪分析比表面积、孔径以及孔体积。将生物炭与超纯水以固液比 2.5 g/mL 混合,采用 PHSJ-3F 型 pH 计测定上清液 pH 值。

1.3 生物炭添加量、反应时间和吸附温度试验

1.3.1 生物炭添加量

分别称取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g 生物炭于

100 mL 离心管,加入 50 mL KNO_3 溶液,其中 NO_3^- -N 初始质量浓度为 120 mg/L,置于 100 mL 离心管中,放入恒温振荡培养箱中,在 25℃ 和 150 r/min 条件下振荡 24 h,用 0.45 μm 孔径滤膜过滤,用 UV-1800 型紫外分光光度计(日本岛津公司)在 220 nm 和 275 nm 下测定滤液中 NO_3^- -N 质量浓度,生物炭对 NO_3^- -N 的吸附量和吸附率计算公式为^[16]

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

$$R_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 Q_e ——吸附材料对 NO_3^- -N 的平衡吸附量, mg/g

C_0 ——吸附溶质初始质量浓度, mg/L

C_e ——吸附溶质平衡质量浓度, mg/L

V ——溶液体积, L

m ——吸附材料添加质量, g

R_e ——吸附率, %

根据吸附量和吸附率确定 3 种生物炭的适宜添加量。

1.3.2 反应时间

按照筛选的适宜添加量称取生物炭于 100 mL 离心管中,加入 50 mL KNO_3 溶液,其中 NO_3^- -N 初始质量浓度为 120 mg/L,置于 100 mL 离心管中,放入恒温振荡培养箱,在 25℃ 和 150 r/min 条件下,分别于 10、20、30、60、90、120、150、180、360、540、720、1 440 min 后取样。根据上述方法测定吸附量和吸附率,确定适宜反应时间。

1.3.3 吸附温度

按照筛选的适宜添加量称取生物炭于 100 mL 离心管中,加入 50 mL KNO_3 溶液于 100 mL 离心管,其中 NO_3^- -N 初始质量浓度分别为 5、15、30、60、120 mg/L,置于恒温振荡培养箱中,分别在 25、35、45℃ 下振荡 24 h,根据上述方法测定吸附量和吸附率,确定适宜温度。

1.4 吸附动力学试验

NO_3^- -N 溶液初始质量浓度为 120 mg/L,按照最适量添加生物炭,在 10 ~ 1 440 min 内连续测定 NO_3^- -N 滤液质量浓度随时间的变化量,采用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合与分析^[17],推断吸附反应机制,其公式分别为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中 Q_t —— t 时刻的吸附量, mg/g

K_1 ——准一级吸附速率常数, min^{-1}

K_2 ——准二级吸附速率常数, min^{-1}

1.5 等温吸附试验

NO_3^- -N 溶液初始质量浓度分别为 5、15、30、60、120 mg/L,按照最适量添加生物炭,采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合和分析^[18],公式分别表示为

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \frac{\ln C_e}{n} + \ln K_f \quad (6)$$

式中 K_L ——与吸附自由能有关的 Langmuir 模型常数, L/mg

Q_m ——Langmuir 模型中吸附在平衡状态下的最大单分子吸附量, mg/g

n ——Freundlich 浓度指数, g/L

K_f ——Freundlich 常数, mg/g

1.6 热力学吸附试验

在吸附过程中,温度的变化可以引起吉布斯自由能 ΔG 、焓变 ΔH 、熵变 ΔS 等热力学参数的变化,可以推测作用力的大小和性质^[19]。在 3 种生物炭吸附不同浓度 NO_3^- -N 过程中, ΔG 可通过不同温度下 $\ln K$ 值求得, ΔH 和 ΔS 通过不同温度和吸附量线性拟合求得, ΔH 和 ΔS 满足公式

$$K = Q_e / C_e \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

$$\ln K = \Delta S / R - \Delta H / (RT) \quad (9)$$

式中 K ——平衡吸附系数, L/g

R ——气体常数,取 8.314 J/(mol·K)

T ——热力学温度, K

1.7 数据分析

使用 Microsoft Excel 2010 处理数据和制图,采用 SPSS 19.0 软件进行单因素 ANOVA 显著性分析 ($P < 0.05$) 和相关性分析。采用 Origin 2021 软件对吸附动力学和吸附等温线进行拟合。

2 结果与分析

2.1 果菜秸秆和生物炭理化性质

3 种果菜秸秆及生物炭理化性质如表 1 所示,3 种秸秆纤维素和木质素含量均较高,茄子和甜椒秸秆纤维素和木质素质量分数显著高于番茄秸秆。3 种秸秆热解炭化后均具有较高的比表面积, QBC 秸秆生物炭比表面积最大,其次为 TBC 和 FBC; FBC 孔径最大, FBC 孔径最小,具有微孔结构; 3 种生物炭均呈碱性, FBC 的 pH 值最高, QBC 和 TBC 秸秆生物炭次之(表 1)。

表1 果菜秸秆和生物炭理化性质

Tab. 1 Physicochemical properties of solanaceous vegetable straw and biochar

参数	数值		
	番茄	甜椒	茄子
秸秆纤维素质量分数/%	(22.23 ± 0.71) ^b	(23.30 ± 0.60) ^{ab}	(23.68 ± 0.25) ^a
秸秆木质素质量分数/%	(10.64 ± 0.26) ^b	(13.12 ± 0.14) ^a	(13.47 ± 0.27) ^a
生物炭比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	(12.43 ± 0.04) ^c	(18.56 ± 0.20) ^b	(47.26 ± 0.12) ^a
生物炭平均孔径/nm	(10.51 ± 0.10) ^a	(9.58 ± 0.06) ^b	(6.19 ± 0.04) ^c
生物炭 pH 值	(10.40 ± 0.05) ^a	(9.45 ± 0.03) ^c	(9.60 ± 0.06) ^b

注:表中同行数据后不同字母表示差异显著。

2.2 生物炭添加量和反应时间对吸附特性的影响

TBC、FBC 和 QBC 的添加量对 NO₃⁻-N 吸附量和吸附率的影响如图 1 所示,3 种生物炭对 NO₃⁻-N 的吸附量与吸附率的变化趋势相反。在低用量范围内,随着生物炭添加量的增大,其提供的吸附位点

相应增多,生物炭施用量与 NO₃⁻-N 的吸附量成正比;吸附位点达到饱和之后,不再吸附 NO₃⁻-N (图 1)。综合考虑生物炭经济利用效率、吸附量和吸附率等参数,确定 TBC、FBC、QBC 的最适添加质量为 0.2、0.4、0.2 g。

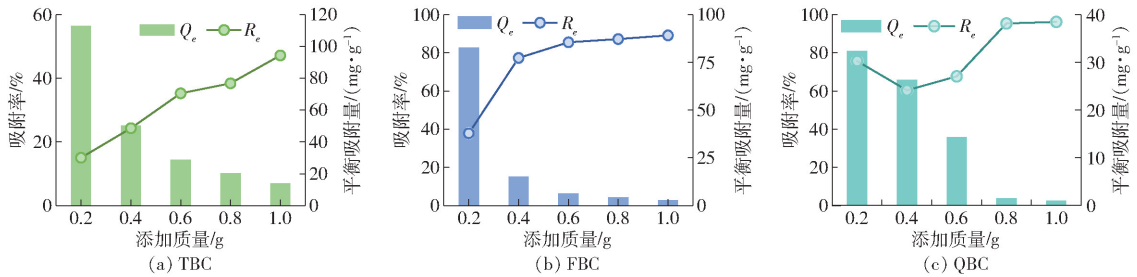


图1 3种生物炭添加质量对硝态氮吸附率和吸附量的影响

Fig. 1 Effects of biochar addition amount on nitrate nitrogen adsorption rate and adsorption amount

反应时间对 NO₃⁻-N 吸附量的影响如图 2 所示,3 种生物炭对 NO₃⁻-N 都有一定的吸附能力,在反应初期,生物炭表面有大量的吸附位点,同时 NO₃⁻-N 浓度较高,3 种生物炭对 NO₃⁻-N 的吸附量均是初期显著增加,后期趋于平缓;在 540 min 时,TBC 对 NO₃⁻-N 的吸附量降低,并且出现解吸反应。FBC 在整个吸附

过程中,前期吸附较快,NO₃⁻-N 首先被吸附在吸附剂外表面或者官能团等发生了强烈的相互作用,吸附后期,表面吸附位点趋于饱和,吸附幅度开始变缓,可能吸附点逐渐被填满,官能团等被 NO₃⁻-N 占用。QBC 对 NO₃⁻-N 的吸附在 720 min 时逐渐达到平衡,吸附位点被填满,吸附趋势达到一个相对平衡的状态。

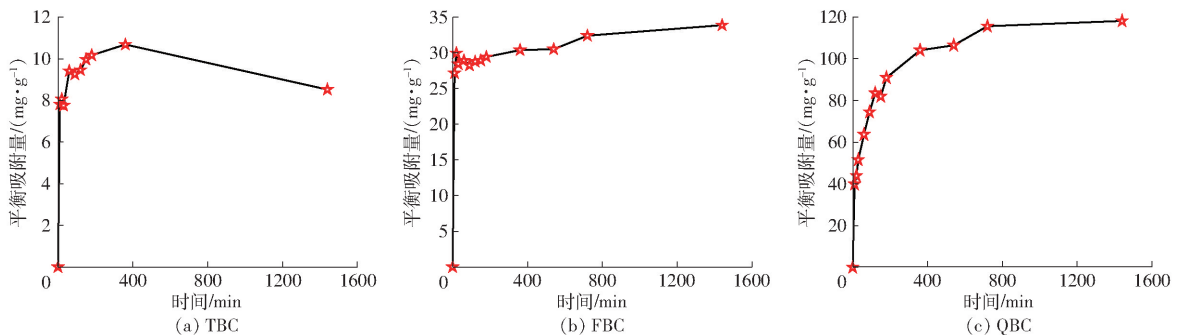


图2 反应时间对吸附性能的影响

Fig. 2 Effects of processing time on adsorption properties

2.3 FTIR 分析

由图 3(A 表示吸附后)可知,TBC 在 1382 cm⁻¹ 处吸收峰明显增强,这是由硝酸根的反对称伸缩振动导致的,825 cm⁻¹ 处出现一个吸收峰,为硝酸根的面外弯曲振动。TBC-A 在 1384 cm⁻¹ 处出现了一个小吸收峰,这是由硝酸根的反对称伸缩振动导致

的,825 cm⁻¹ 处出现一个吸收峰,为硝酸根的面外弯曲振动。

由图 3b 可知,FBC 在 3417 cm⁻¹ 附近的宽吸收峰为 O—H 伸缩振动,3000~2800 cm⁻¹ 处的吸收峰为甲基、亚甲基 C—H 的伸缩振动,1600 cm⁻¹ 处的宽吸收峰为苯环骨架伸缩振动和羧酸根反对

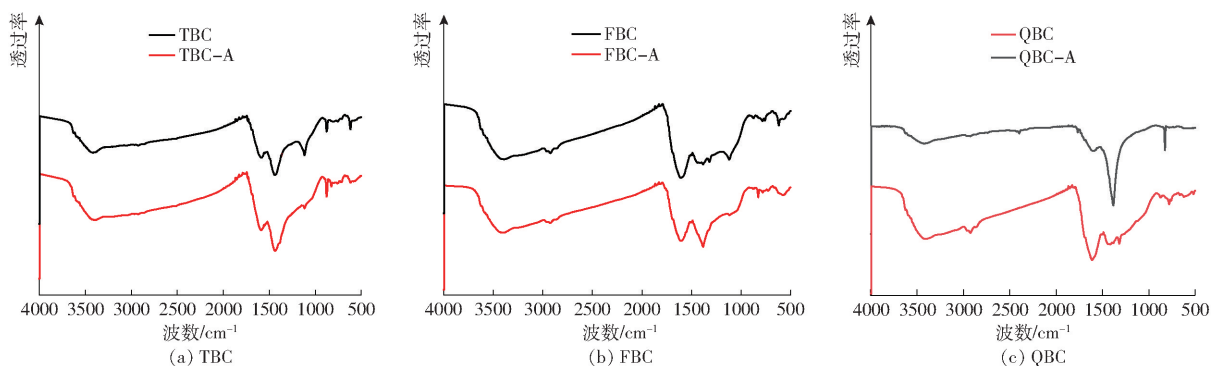


图3 生物炭吸附前、后的 FTIR 图谱对比

Fig. 3 Comparison of FTIR spectra between raw and adsorbed biochar

称伸缩振动, $1\ 381\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为甲基对称变角振动, $1\ 318\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—N 伸缩振动或 O—H 的面内弯曲振动, $1\ 118\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C=O 伸缩振动, FBC-A 曲线在 $1\ 382\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰明显增强, 这是由硝酸根的反对称伸缩振动导致的, $825\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一个吸收峰, 为硝酸根的面外弯曲振动。

由图 3c 可知, QBC 在 $3\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 附近的宽吸收峰为 O—H 伸缩振动, $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为甲基、亚甲基 C—H 的伸缩振动, $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰为苯环骨架振动和羧酸根反对称伸缩振动, $1\ 419\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 =CH₂ 的变角振动,

$1\ 318\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—H 的弯曲振动或 O—H 的面内弯曲振动, QBC-A 在 $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰明显增强, 这是由硝酸根的反对称伸缩振动导致的, $825\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一个吸收峰, 为硝酸根的面外弯曲振动。

2.4 表面形态

3 种生物炭吸附前、后的 SEM 微观形貌如图 4 所示。3 种生物炭在吸附 NO₃⁻-N 前, 外表面光滑, 结构较完整, 有明显的断裂痕, 并且还具有一部分碎屑物(图 4a~4c); 吸附后, 可以看到生物炭表面均覆有白色结晶状物质, 为 NO₃⁻-N 表面吸附(图 4d~4f)。

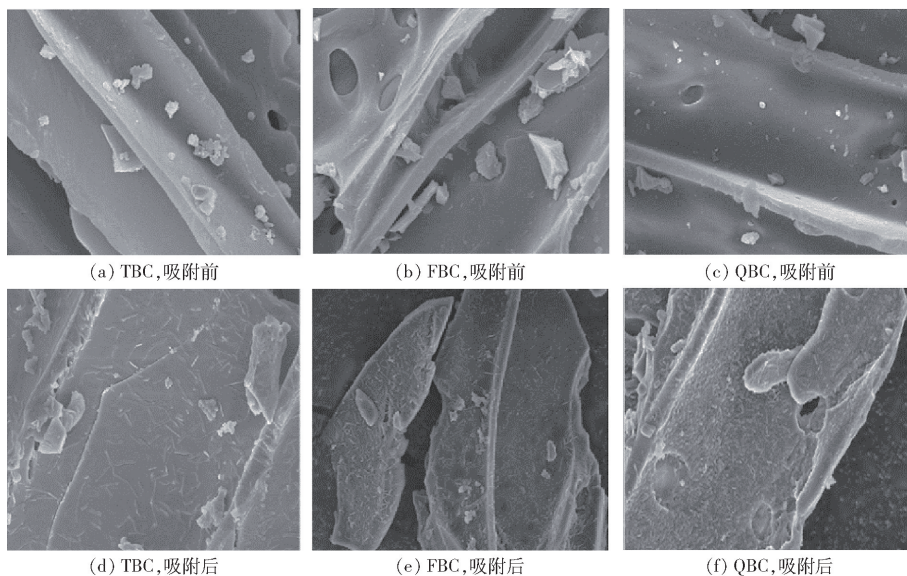


图4 生物炭吸附前、后 SEM 微观形貌对比

Fig. 4 Comparison of SEM images between raw and adsorbed biochar

2.5 吸附动力模拟

采用准一级动力学和准二级动力学模型对吸附试验数据进行拟合分析, 吸附动力学拟合曲线如图 5 所示, 吸附动力学决定系数如表 2 所示。由表 2 决定系数 R^2 可知, TBC 和 QBC 的吸附过程更符合准二级动力学模型, 说明该吸附过程主要是化学吸附, 受化学键吸附、表面吸附和内扩散吸

附过程的控制; FBC 吸附过程更符合准一级动力学模型, 主要为物理吸附; QBC 的吸附能力最强, 其理论最大平衡吸附量 Q_e 为 $114.788\ \text{mg/g}$, 远大于 FBC ($29.736\ \text{mg/g}$) 和 TBC ($9.759\ \text{mg/g}$), QBC 对 NO₃⁻-N 的吸附速率常数也大于 FBC 和 TBC(表 2)。

2.5.1 等温吸附

TBC、FBC 和 QBC 对 NO₃⁻-N 的等温吸附过程符

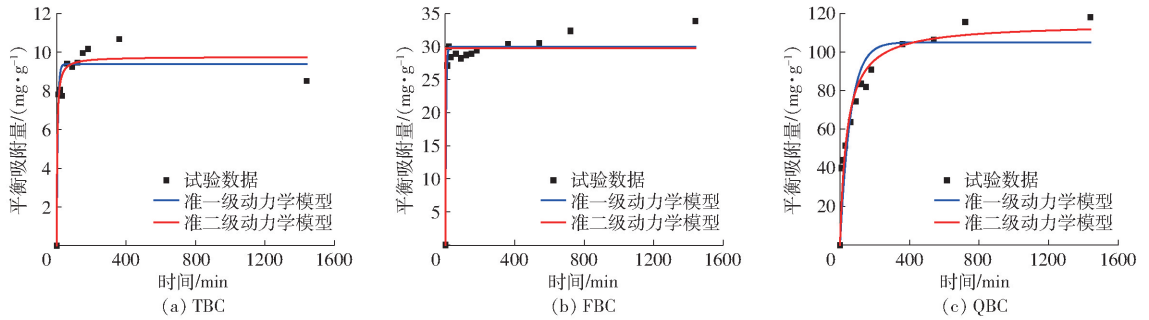


图 5 生物炭吸附硝态氮动力学拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of nitrate nitrogen adsorption kinetics of biochar

表 2 准一级和准二级动力学模型参数

Tab. 2 Parameters of quasi-first-order and quasi-second-order kinetic models

生物炭	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$Q_{e1}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_1/$ min^{-1}	R_1^2	$Q_{e2}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_2/$ min^{-1}	R_2^2
TBC	9.382	0.146	0.912	9.759	0.030	0.941
FBC	29.999	0.235	0.961	29.736	1.734	0.951
QBC	105.063	0.017	0.881	114.788	2.202	0.957

合 Langmuir 和 Freundlich 模型,拟合精度良好(表 3)。由等温吸附拟合曲线和模型系数可知,在不同温

表 3 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

Tab. 3 Langmuir and Freundlich model parameters

生物炭	温度/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R_1^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R_2^2
TBC	25	0.002 2	17.518 4	0.924 3	0.052 1	0.890 0	0.999 5
	35	5.197 5	12.738 3	0.924 4	9.117 3	0.121 3	0.539 5
	45	1.341 4	0.014 6	0.986 6	0.503 4	1.218 1	0.989 4
FBC	25	1.190 7	455.091 5	0.989 2	0.056 0	0.990 3	0.989 2
	35	20.558 8	7.518 8	0.806 2	6.389 4	0.080 1	0.892 6
	45	0.110 6	26.926 4	0.917 4	1.811 8	0.611 0	0.935 4
QBC	25	0.012 5	38.728 7	0.820 5	0.867 7	0.724 3	0.845 0
	35	4.066 6	2.741 3	0.893 9	2.211 8	0.074 2	0.831 9
	45	0.016 8	67.864 2	0.906 9	0.661 6	0.912 0	0.937 5

2.5.2 吸附热力学

根据式 (7) ~ (9) 计算质量浓度 30、60、120 mg/L 的吉布斯自由能 (ΔG)、焓变 (ΔH)、熵变 (ΔS),结果如表 4 所示。在 25、35、45 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\Delta G < 0$, FBC、TBC 和 QBC 对 NO_3^- -N 的吸附是自发进行的过程,由其余各参数可知,FBC、TBC 和 QBC 在吸附 NO_3^- -N 过程中, $\Delta G > 0$,吸附过程不是自发进行的(表 4)。 ΔH 为正值,说明 FBC、TBC 和 QBC 对 NO_3^- -N 的吸附过程是一个吸热的过程, ΔH 为负值,说明 FBC、TBC 和 QBC 对 NO_3^- -N 的吸附过程是一个放热反应,升温不利于吸附的进行, ΔH 为 0,吸附处于一个平衡的状态; ΔH 的绝对值处于 0 ~ 40 kJ/mol 范围时,该吸附属于物理吸附, ΔH 的绝对值在 40 ~ 418 kJ/mol 范围时,该吸附为化学吸附,因

度下,随着 NO_3^- -N 初始浓度的增加,各生物炭吸附量均随之增加:TBC 在 35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附 NO_3^- -N,随着吸附位点的饱和,吸附达到平衡,吸附符合 Langmuir 模型,倾向于单分子层吸附;TBC 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附 NO_3^- -N,吸附更符合 Freundlich 模型,更倾向于双分子层吸附;FBC 在 35 $^{\circ}\text{C}$ 和 45 $^{\circ}\text{C}$ 下吸附 NO_3^- -N,吸附更符合 Freundlich 模型,更倾向于双分子层吸附;QBC 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附 NO_3^- -N,吸附更符合 Freundlich 模型,更倾向于双分子层吸附,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下符合 Langmuir 模型,更倾向于单分子层吸附(图 6)。

此,FBC、TBC 和 QBC 对 NO_3^- -N 的吸附既存在物理吸附又存在化学吸附。在 QBC 吸附初始质量浓度为 30 mg/L 的 NO_3^- -N 中, $\Delta S < 0$,说明 QBC 在吸附过程中是一个系统自由度减小的过程,固液界面上的分子运动处于一个有序状态, $\Delta S > 0$,该吸附过程是一个系统自由度增加的过程,固液界面上的分子运动处于一个无序状态,整体表现为温度升高、熵增加。

3 讨论

研究发现甜椒、番茄和茄子 3 种果菜秸秆的纤维素和木质素含量均较高,将其高温热解制备成生物炭后,均具有微孔结构和较高的比表面积,通过硝态氮吸附试验发现,甜椒、番茄和茄子 3 种果菜秸

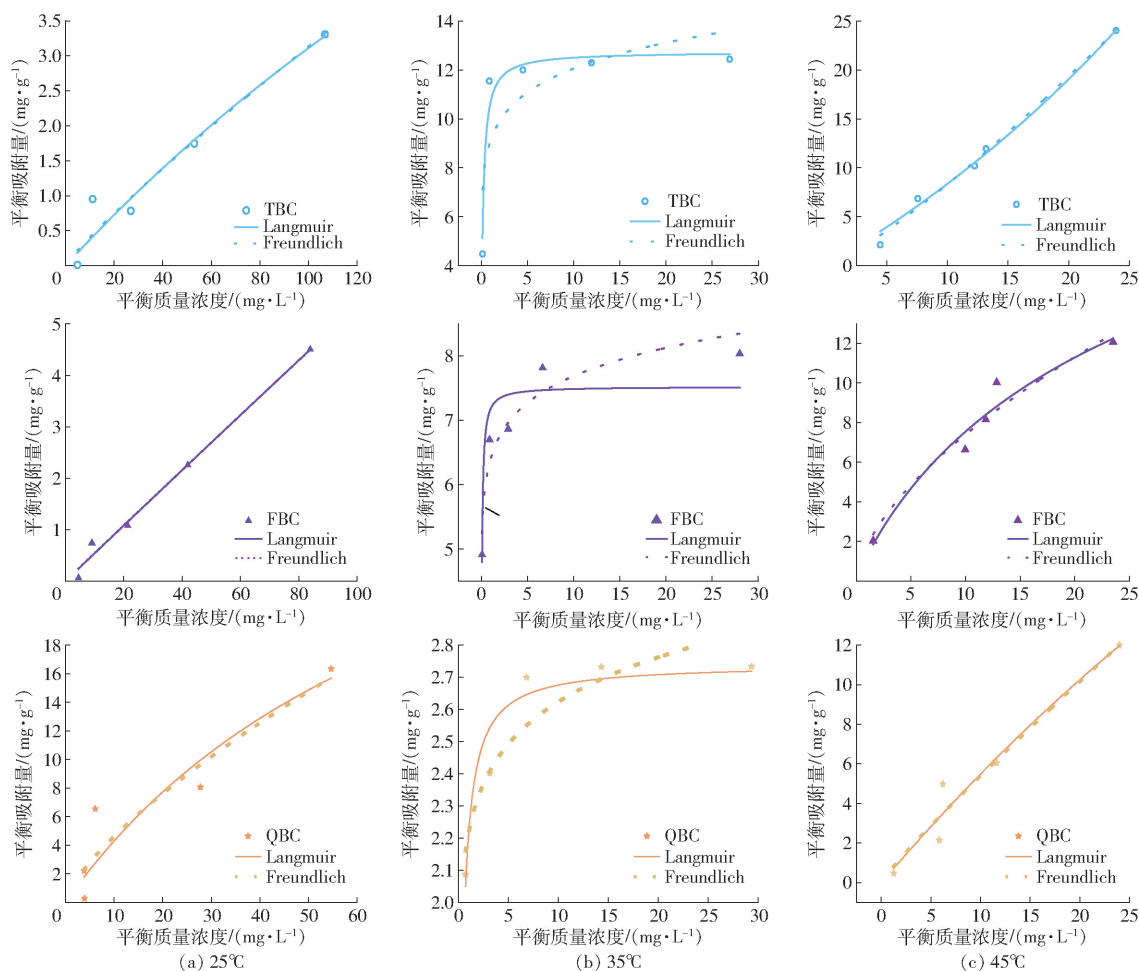


图6 生物炭吸附硝态氮等温拟合曲线

Fig.6 Isothermal fitting curves of nitrate nitrogen adsorption by biochar

表4 3种生物炭对硝态氮吸附的热力学相关参数

Tab.4 Thermodynamic parameters of adsorption of nitrate nitrogen by three biochar types

生物炭	初始质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
				25°C	35°C	45°C
QBC	30	-39.00	-129.73	-0.17	2.37	0.58
	60	39.37	118.08	3.04	4.24	1.73
	120	108.90	345.074	2.30	6.08	1.83
TBC	30	0	126.51	8.76	-2.51	0.48
	60	132.01	419.24	8.46	-0.08	0.26
	120	137.83	436.05	8.61	1.97	-0.01
FBC	30	0	76.40	7.40	-2.19	0.99
	60	0	88.27	7.24	-0.41	0.66
	120	89.34	276.85	7.25	3.20	1.77

秆生物炭对硝态氮均具有吸附特性,QBC 吸附性能最优,其理论最大吸附量与吸附速率均远大于 TBC 和 FBC。因此,热解炭化是果菜秸秆生物炭资源化利用的有效途径,在土壤改良方面具有一定潜力,仍需进一步结合栽培试验进行验证。

3种果菜秸秆生物炭,尤以 QBC 吸附性能最强,其次为 FBC 和 TBC,QBC 和 FBC 最大吸附量优于玉米秸秆和稻壳生物炭^[20-21],在吸附硝态氮、提高氮素吸收利用效率和消滅次生盐渍化等方面具有

较大潜力。

有研究表明,玉米秸秆生物炭对硝态氮的最大吸附量只有 15.04 mg/g ^[20],远不如番茄秸秆生物炭和茄子秸秆生物炭对硝态氮的吸附量,而稻壳生物炭对硝态氮的吸附量为 2.10 mg/g ^[21],吸附性能远低于果菜秸秆生物炭。综合理化性状、形貌表征及吸附模型参数,推测果菜秸秆生物炭对硝态氮的吸附机制如图7所示,与其微观结构和官能团等关系密切。在结构方面,QBC 的比表面积远大于 TBC 和

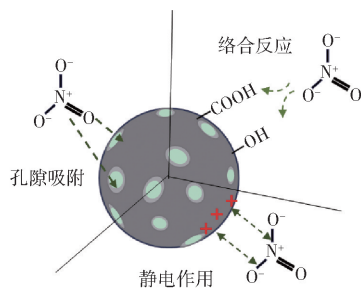


图7 果菜秸秆生物炭对硝态氮的吸附机制

Fig. 7 Potential mechanism of nitrate nitrogen adsorption by solanaceous vegetable straw-derived biochar

FBC, 而孔径最小, 具有更加丰富的孔隙结构, 表面较平整, 可以暴露出更多的吸附位点, 有利于化学键的结合, 为物理和化学吸附奠定了良好的基础。通过动力学模型分析发现, 吸附过程分为快速吸附和缓慢吸附 2 个阶段, 前期生物炭表面的吸附位点较多, 吸附速率较快, 趋于饱和后, 表面的吸附位点变少, 吸附速率变慢。FBC 吸附过程倾向于准一级动力学模型, 主要依赖于孔隙填充的物理吸附, QBC 则符合准二级动力学模型, 说明对硝态氮的吸附为物理和化学协同吸附机制, 除孔隙填充的物理扩散过程外, QBC 具有丰富的官能团, 提供了更多吸附点位, 进而提高了 $\pi - \pi$ 键作用和氢键作用等^[22]。分析 3 种生物炭吸附硝态氮前、后的 FTIR 图谱可知, TBC 表面具有含氧官能团, 在 3424 cm^{-1} 处有宽阔的吸收峰, —OH 有明显的伸缩振动, 可与硝酸根通过静电吸附作用结合成离子键; FBC 在 1600 cm^{-1} 处有苯环和羧基的存在, 在 1118 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O 伸缩振动, $700 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰也有明显的振动, 表明生物炭具有杂环化和高度芳香化的结构, 为生物炭吸附提供 $\pi - \pi$ 电子作用; QBC 在 1318 cm^{-1} 处有 —COOH 的弯曲振动或 —OH 的面内弯曲振动, 说明有氢键的作用力存在 (图 7)。 O—H 的存在导致氢键的形成, C—H 和 C—O 能够增强离子交换作用和 $\pi - \pi$ 电子作用, 有

利于离子与官能团产生络合作用, 增强吸附性能^[23-24]。

原材料、热解温度和工艺流程等也会影响生物炭的微观结构和官能团等, 进而影响生物炭对硝态氮的吸附性能。在不同的温度下, TBC、FBC 和 QBC 对硝态氮的吸附机制也存在差异, Langmuir 模型适用于吸附质在开放表面的单分子层物理吸附, Freundlich 模型适用于吸附剂非均匀表面的多分子层吸附平衡的模拟^[25]。生物炭对氮的吸附机制存在较大差异, Freundlich 模型多分子层吸附过程^[26-27]和 Langmuir 模型单层吸附^[28]均有报道。

综上所述, 3 种果菜秸秆生物炭对硝态氮具有一定的吸附效果, 茄子秸秆生物炭吸附能力最强, 受孔隙填充、官能团和络合作用等多种理化作用机制的影响, 在消减土壤氮淋失和次生盐渍化等方面具有良好的应用潜力。

4 结论

(1) 3 种果菜秸秆生物炭对硝态氮均具有一定的吸附效果, QBC 吸附能力最强, 显著优于 TBC 和 FBC。

(2) TBC 和 QBC 的吸附过程更符合准二级动力学模型, 该吸附过程主要是化学吸附, 受化学键吸附、表面吸附和内扩散吸附的控制; FBC 吸附过程更符合准一级动力学模型, 主要为物理吸附。

(3) 3 种生物炭均包含羟基、甲基、亚甲基、羧基和羰基等官能团, 除此之外, TBC 和 QBC 还含有醚键, FBC 含有醇羟基。

(4) 3 种生物炭对硝态氮的吸附过程分为快速吸附和缓慢吸附 2 个阶段, 前期主要为孔隙填充和表面吸附的物理吸附过程, 后期主要为官能团主导的化学吸附, 包括离子交换、 $\pi - \pi$ 键作用和氢键作用等。

参 考 文 献

- [1] 高新昊, 张英鹏, 刘兆辉, 等. 种植年限对寿光设施大棚土壤生态环境的影响[J]. 生态学报, 2015, 35(5):1452-1459. GAO Xinhao, ZHANG Yingpeng, LIU Zhaohui, et al. Effects of planting years on soil ecological environment of Shouguang greenhouse[J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(5):1452-1459. (in Chinese)
- [2] 张金锦, 段增强. 设施菜地土壤次生盐渍化的成因、危害及其分类与分级标准的研究进展[J]. 土壤, 2011, 43(3):361-366. ZHANG Jinjin, DUAN Zengqiang. Research progress on the causes, hazards, classification and classification criteria of secondary salinization in vegetable plots[J]. Soils Science, 2011, 43(3):361-366. (in Chinese)
- [3] 陈温福, 张伟明, 孟军. 生物炭与农业环境研究回顾与展望[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):821-828. CHEN Wenfu, ZHANG Weiming, MENG Jun. Review and prospect of biochar and agroenvironment[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(5):821-828. (in Chinese)
- [4] 李文杰, 左翔之, 王建, 等. 生物炭施用土壤的固碳减排效应及机制[J]. 中国环境科学, 2023, 43(11):5913-5923. LI Wenjie, ZUO Xiangzhi, WANG Jian, et al. Effect and mechanism of carbon sequestration and emission reduction in biochar applied soil[J]. China Environmental Science, 2023, 43(11):5913-5923. (in Chinese)
- [5] INYANG M, GAO B, ZIMMERMAN A, et al. Sorption and cosorption of lead and sulfapyridine on carbon nanotube-modified biochars[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(3):1868-1876.

- [6] RAJAPAKSHA A U, VITHANAGE M, ZHANG M, et al. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166:303 – 308.
- [7] INYANG M, GAO B, YAO Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46(4):406 – 433.
- [8] YANG G X, JIANG H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater[J]. *Water Research*, 2014, 48:396 – 405.
- [9] WANG H Y, CHEN S N, LIU H, et al. Maize straw biochar can alleviate heavy metals stress in potato by improving soil health[J]. *South African Journal of Botany*, 2023, 162:391 – 401.
- [10] 刘玉学,刘微,吴伟祥,等. 土壤生物质炭环境行为与环境效应[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(4):977 – 982.
LIU Yuxue, LIU Wei, WU Weixiang, et al. Environmental behavior and effects of soil biochar[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(4):977 – 982. (in Chinese)
- [11] 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.
WANG Rongrong, LAI Xin, LI Jie, et al. Adsorption mechanism of peanut shell biochar for nitrate nitrogen[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(9):1727 – 1734. (in Chinese)
- [12] 李际会,吕国华,白文波,等. 改性生物炭的吸附作用及其对土壤硝态氮和有效磷淋失的影响[J]. *中国农业气象*, 2012, 33(2):220 – 225.
LI Jihui, LÜ Guohua, BAI Wenbo, et al. Adsorption of modified biochar and its effect on leaching of soil nitrate nitrogen and available phosphorus[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2012, 33(2):220 – 225. (in Chinese)
- [13] 农明英,张乃明,史静,等. 外源有机物料对次生盐渍化大棚土壤的改良效果[J]. *中国土壤与肥料*, 2013(6):6 – 10.
NONG Mingying, ZHANG Naiming, SHI Jing, et al. Improvement effect of exogenous organic materials on secondary salinized greenhouse soil[J]. *China Soil and Fertilizer*, 2013(6):6 – 10. (in Chinese)
- [14] 陈云峰,夏贤格,杨利,等. 秸秆还田是秸秆资源化利用的现实途径[J]. *中国土壤与肥料*, 2020(6):299 – 307.
CHEN Yunfeng, XIA Xian'ge, YANG Li, et al. Straw returning to field is a practical way of straw resource utilization[J]. *China Soil and Fertilizer*, 2020(6):299 – 307. (in Chinese)
- [15] 娄洁. 蔬菜秸秆生物炭制备及其改良黄瓜连作土壤的效果研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2023.
LOU Jie. Study on biochar preparation of vegetable straw and its effect on improving continuous cultivation soil of cucumber [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2023. (in Chinese)
- [16] SANGHAMITRA K, GUPTA A K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 122(1–2):93 – 106.
- [17] 安增莉,侯艳伟,蔡超,等. 水稻秸秆生物炭对Pb(II)的吸附特性[J]. *环境化学*, 2011, 30(11):1851 – 1857.
AN Zengli, HOU Yanwei, CAI Chao, et al. Adsorption properties of Pb(II) from rice straw biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11):1851 – 1857. (in Chinese)
- [18] AO Hanting, CAO Wei, HONG Yixia, et al. Adsorption of sulfate ion from water by zirconium oxide-modified biochar derived from pomelo peel[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708:135092.
- [19] TARIQ M, ASAD U K, KQDANDA P R D, et al. Oil tea shell synthesized biochar adsorptive utilization for the nitrate removal from aqueous media[J]. *Chemosphere*, 2022, 307(3):136045.
- [20] 张璐. 玉米秸秆生物炭对氮磷的吸附特性及其对土壤氮磷吸附特性的影响[D]. 长春:吉林大学, 2016.
ZHANG Lu. Nitrogen and phosphorus adsorption properties of corn straw biochar and its effect on soil nitrogen and phosphorus adsorption properties[D]. Changchun: Jilin University, 2016. (in Chinese)
- [21] ENDITA P A P, AURELIA K H, TETSURO F, et al. The effects of rice husk char on ammonium, nitrate and phosphate retention and leaching in loamy soil[J]. *Geoderma*, 2016, 227:61 – 68.
- [22] 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 Guifang, LÜ Haohao, WANG Yuying, et al. Nitrogen adsorption properties of different biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6):1193 – 1202. (in Chinese)
- [23] 刘凌沁,黄亚继,胡华军,等. 流化床制备玉米秸秆生物炭的Pb²⁺吸附特性及机理[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2022, 52(4):666 – 675.
LIU Lingqin, HUANG Yaji, HU Huajun, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Pb²⁺ from corn stalk biochar in fluidized bed[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2022, 52(4):666 – 675. (in Chinese)
- [24] 李际会. 改性生物炭吸附硝酸盐和磷酸盐研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2013.
LI Jihui. Study on adsorption of nitrate and phosphate by modified biochar[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013. (in Chinese)
- [25] 王亚琢,周翔,修磊,等. 高铁酸钾改性生物炭的制备及其对水体中Cd(II)的吸附特性[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(12):2380 – 2386.
WANG Yazhuo, ZHOU Xiang, XIU Lei, et al. Preparation of biochar modified by potassium ferrate and its adsorption properties for Cd(II) in water[J]. *Chinese Journal of Ecology and Environment*, 2021, 30(12):2380 – 2386. (in Chinese)
- [26] 马锋锋,赵保卫,刁静茹,等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. *环境科学*, 2015, 36(5):1678 – 1685.
MA Fengfeng, ZHAO Baowei, DIAO Jingru, et al. Adsorption of ammonia nitrogen from water by bovine dung biochar[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5):1678 – 1685. (in Chinese)
- [27] 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.
WU Lijun, WANG Zhaoxu, ZHANG Feng, et al. Adsorption properties of corn stalk and corn cob biochar for inorganic nitrogen in aqueous solution[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1):74 – 81. (in Chinese)
- [28] 蒋艳红,李安玉,严发,等. 载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2018, 35(6):559 – 567.
JIANG Yanhong, LI Anyu, YAN Fa, et al. Study on nitrogen and phosphorus adsorption properties of banana culm biochar loaded with magnesium[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(6):559 – 567. (in Chinese)