

文章编号:0559-9350(2017)03-0325-09

农沟底泥和水稻秸秆热解制备生物碳球及其氨氮吸附研究

陈成广¹, 周树峰¹, 胡保卫², 徐立红³, 盛国栋⁴

(1. 绍兴文理学院 元培学院建筑工程系, 浙江 绍兴 312000; 2. 绍兴文理学院 生命科学学院, 浙江 绍兴 312000;
3. 绍兴市环境监测中心站, 浙江 绍兴 312000; 4. 绍兴文理学院 化学化工学院, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 将农沟底泥和按其与水稻秸秆质量比 20:1、10:1、20:3、5:1 掺混的 4 种样品均制成 $\phi 5$ mm 小球, 600 °C 缺氧热解 4 h 成生物碳球, 分别标记为 SS-0、SS-50、SS-100、SS-150、SS-200。通过元素分析、BET- N_2 、SEM、FTIR 及 Boehm 滴定法等表征了生物碳球的组成与结构, 利用序批实验研究了其对氨氮的吸附动力学和等温吸附模型, 考察了水温对吸附的影响。结果表明, 添加水稻秸秆有利于增加生物碳球通透性和亲水性, 提高其传质性能。表面酸性含氧官能团分别为 $2.74 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.88 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.71 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。动力学研究表明, SS-0 吸附氨氮符合准一级动力学方程, 而准二级动力学方程能较好地描述 SS-50、SS-100、SS-150 和 SS-200 的吸附过程, 除了内扩散外, 还存在其他过程共同控制吸附速率。等温吸附曲线均符合 Langmuir 方程, 高温有利于吸附。生物碳球对氨氮具有较好的吸附能力, 在农田排水的氨氮治理方面有广阔的应用前景。

关键词: 农沟底泥; 水稻秸秆; 生物碳球; 氨氮; 吸附

中图分类号: S157.1

文献标识码: A

doi: 10.13243/j.cnki.slxb.20160805

1 研究背景

氨氮是水体富营养化的常见污染物, 农业面源为其重要的污染源。我国农业生产过程中氮肥使用量较大, 约占世界氮肥使用总量的 36.9%^[1], 而氮肥施入农田后被作物吸收、利用的仅占其施用量的 40%~50%^[2]。大量含氮化肥从农田流失, 经沟渠径流进入附近水体造成污染^[3]。据统计, 农田养分流失对周边河流、湖泊富营养化的贡献率高达 27%^[4], 氨氮是农田排水无机氮污染的主要形态^[5]。“十二五”期间, 我国已经将氨氮纳入污染物总量控制指标体系, 采取有效措施治理水体中氨氮污染具有十分重要的现实意义。

生物碳是生物质材料在缺氧或无氧条件下低温(一般 < 700 °C)热解制备而成的富碳固体^[6], 具有较大的比表面积、孔隙率以及极强的吸附能力^[7]。研究表明, 生物碳是理想的土壤改良剂, 添加至土壤中, 可以提高土壤养分, 改善土壤结构和微生物生态^[8]。李亮亮等^[9]研究发现, 添加 2.5% 和 5% 玉米芯生物碳后促进了含有肉桂酸的土壤酶活性, 增加了土壤中细菌数量, 减少了真菌数量。然而, 生物碳应用于水处理方面, 目前主要集中于水体中有机污染物和重金属的吸附去除^[10-12]。

沟渠是农田系统的重要组成部分, 而农沟底泥具有营养盐的“汇”与“源”功能。有研究表明, 农沟底泥对农田排水氨氮存在着显著的吸附作用^[13]。但是, 采用农沟底泥作为原料热解制备生物碳, 并作为水体氨氮的吸附材料在国内外尚未见报道。此外, 笔者研究发现, 水稻秸秆覆盖裸田对农田氨氮流失具有明显减轻作用, 削减率高达 65.4%^[14]。因此, 本文以农沟底泥掺混农业废弃生物质水稻秸秆为原料, 在 600 °C 下缺氧热解制备生物碳球吸附材料, 并通过序批实验, 研究其对水体氨

收稿日期: 2016-07-28; 网络出版日期: 2016-11-08

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1882.TV.20161108.0907.002.html>

基金项目: 绍兴市科技计划项目(2014B70041、2014B70049); 浙江省大学生科技创新活动计划项目(2015R428027)

作者简介: 陈成广(1983-), 男, 浙江苍南人, 硕士, 讲师, 主要从事环境污染检测与治理研究。E-mail: salen1983@163.com

通信作者: 胡保卫(1968-), 男, 浙江绍兴人, 博士, 教授, 主要从事水污染控制研究。E-mail: huw@usx.edu.cn

氮的吸附性能, 构建吸附动力学模型和等温吸附模型, 考察温度对生物碳球吸附氨氮效果的影响, 以为生物碳球在农田排水中氨氮的治理应用提供理论参考。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料 本研究将农田沟渠底泥按一定质量比掺混水稻秸秆作为原料制备生物碳球。农沟底泥与水稻秸秆均取自绍兴市越城区某农田。农沟底泥取回后于 105 °C 鼓风烘干 24 h, 并检出其中杂草等杂物, 研磨, 过 100 目筛备用, 其基本理化性质为: pH5.31, 有机质含量 50.8 g·kg⁻¹, 全氮 3.47 g·kg⁻¹, 铵态氮 94.24 mg·kg⁻¹, 硝态氮 9.35 mg·kg⁻¹。水稻秸秆取回后经自来水洗涤去除表面杂质, 晒干, 剪短, 于 80 °C 鼓风充分干燥, 用微型植物粉碎机粉碎后过 80 目筛, 并保存于广口瓶内, 备用。实验中所用化学试剂均为分析纯。

2.2 生物碳球的制备及理化表征分析

2.2.1 生物碳球的制备 将 5 份各 1 kg 的农沟底泥粉末样品分别掺入 0、50、100、150 和 200 g 的水稻秸秆粉末样品, 混匀, 加入少量蒸馏水后采用 LD-88A 制丸机制成粒径为 5 mm 的颗粒小球。再放入石英舟中, 并置于 BTF-1200C 真空管式炉内, 通氮气 300 mL·min⁻¹ 保持缺氧条件下, 以 9 °C·min⁻¹ 的升温速率加热至 600 °C 恒温 4 h, 然后继续在氮气氛围中待自然冷却至室温后取出, 用去离子水于 53 kHz 下超声清洗至 pH 中性。最后于 105 °C 鼓风烘干 24 h, 称重, 制成生物碳球成品, 如图 1 所示, 并将其分别编号为 SS-0、SS-50、SS-100、SS-150、SS-200。

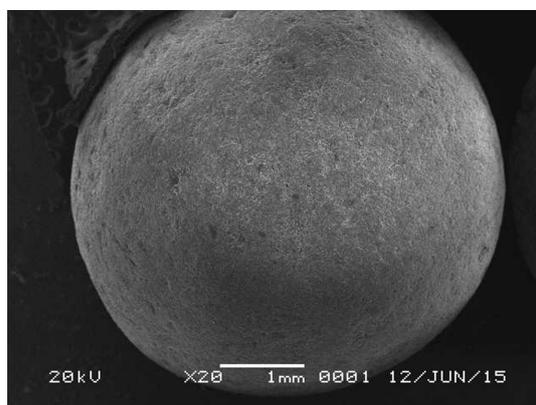


图1 生物碳球外观

2.2.2 生物碳的理化表征分析 生物碳中 C、H、N、O 元素含量采用 EA3000 元素分析仪(意大利 Euro vector 公司)进行测定; 比表面积及孔隙分布采用 Empyrean 比表面积和孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司)测试; 表面形貌采用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(日本电子 JEOL)分析; 透射红外谱在 NEXUS 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力)上测试; 生物碳球的表面酸性含氧官能团数量采用 Boehm 滴定法测定^[15], 实验重复 3 次取平均值; 参照文献[16], 传质性测定: 于 50 mL 去离子水中加入 1 mL 0.1% 亚甲基蓝溶液配成测试液, 并放入 10 颗生物碳球, 静置 24 h 后, 以去离子水为参比, 在 665nm 处分别测定生物碳球所在亚甲基蓝测试液的吸光度和原测试液的吸光度, 以两者差值计算生物碳球吸附的亚甲基蓝百分比, 实验重复 3 次取平均值; 机械强度系数测定: 将 10 颗生物碳球放入 100 mL 锥形瓶, 加入 50 mL 去离子水, 以 120 r·min⁻¹ 恒温振荡, 观察 24 h 后完好生物碳球数量的百分比, 以此表示生物碳球的机械强度系数。

2.3 生物碳球的氨氮吸附性能测定

2.3.1 氨氮吸附动力学测定 由 30 mg·L⁻¹ 的氯化铵溶液作为氨氮模拟废水, 取 200 mL 放入 250 mL 的锥形瓶中, 加入 4 颗已称重的生物碳球作为吸附剂, 封口, 在 25 °C 恒温下以 120 r·min⁻¹ 不断地振荡废水溶液, 分别于 5 min、10 min、30 min、50 min、70 min、1.5 h、2 h、6 h、12 h 和 24 h 时取废水样测定其氨氮浓度, 并与原模拟废水的氨氮含量进行比较, 从而计算出生物碳球的氨氮吸附量。通过准一级、准二级动力学方程及颗粒内扩散方程对实验所得数据进行拟合, 以确定最佳的吸附动力学模型。

2.3.2 氨氮吸附等温线测定 取 8 只 250 mL 的锥形瓶, 分别加入 100 mL 由不同浓度氯化铵溶液配制的氨氮模拟废水, 各加入 4 颗已称重的生物碳球作为吸附剂, 25 °C 恒温下以 120 r·min⁻¹ 不断地振荡废水溶液, 待吸附平衡后取废水样测定其氨氮浓度, 并与原模拟废水的氨氮含量进行比较, 从而计算出生物碳球的氨氮吸附量。计算公式如下:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

式中： q_t 为生物碳球t时刻对氨氮的吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； C_0 、 C_t 分别为初始、t时刻废水样氨氮的浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； V 为废水样的体积，mL； m 为生物碳球的投加量，g。

2.3.3 测定方法 参照《水和废水监测分析方法(第四版)》中相关规定^[17]，氨氮采用纳氏试剂光度法测定，以二氯化汞-碘化钾-氢氧化钾溶液配制纳氏试剂，水样测定前加入 ZnSO_4 溶液并调pH值至10.5，絮凝沉淀后倾取上清液作试样，于420 nm波长下，用10 mm比色皿测量吸光度。测定仪器为UV-2102PCS型紫外可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司，波长精度为 ± 0.3 nm)，实验重复3次取平均值。

3 实验结果与分析

3.1 生物碳的理化性质及表征分析 取水稻秸秆粉末样品放入石英舟，置于真空管式炉内，通氮气并在600 °C下热解4 h，制得水稻秸秆生物碳。水稻秸秆生物碳及生物碳球的物理化学性质见表1。

表1 水稻秸秆生物碳及生物碳球的物理化学性质

样品	C/%	H/%	O/%	N/%	H/C	O/C	比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	平均孔径/nm	传质性/%	机械强度 系数/%
水稻秸秆生物碳	54.65	1.38	8.37	0.22	0.03	0.15	5.47	74.59	/	/
SS-0	1.33	0.21	1.86	未检出	0.16	1.40	10.60	15.88	14	100
SS-50	1.88	0.17	2.41	未检出	0.09	1.28	9.31	14.39	52	100
SS-100	2.27	0.20	3.05	未检出	0.09	1.34	10.21	13.26	26	100
SS-150	3.35	0.31	4.14	未检出	0.09	1.24	10.57	11.07	33	100
SS-200	3.76	0.43	5.55	未检出	0.11	1.48	10.43	13.68	38	100

从表1可以看出，水稻秸秆生物碳C、H、N和O的含量要明显高于农沟底泥生物碳(即SS-0)，但其H/C和O/C原子比较低，仅为0.03和0.15，说明水稻秸秆在600 °C缺氧热解制备生物碳过程中形成了较多的芳香环结构，这是因为固体热解产物的含碳量越高，H/C比和O/C比越低，则其芳香性提高，极性下降^[18]。

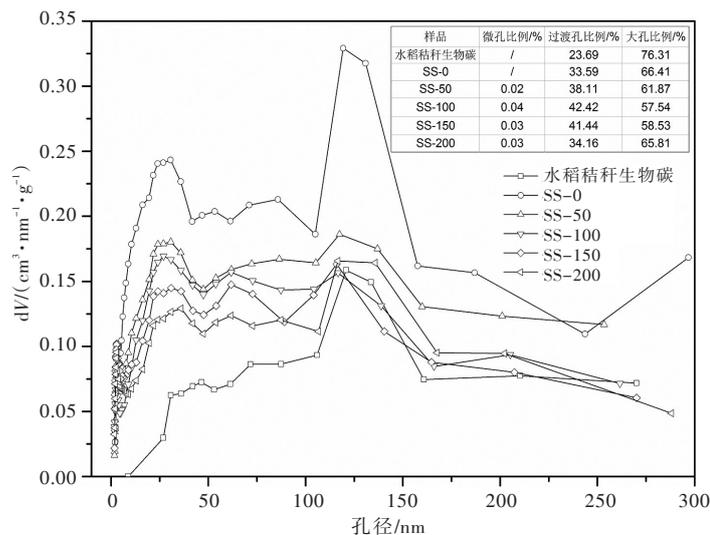


图2 秸秆生物碳及生物碳球的孔径分布

结合生物碳的BET- N_2 全孔分析结果(图2)和扫描电镜结果(图3)还可以发现，水稻秸秆生物碳形貌结构内外表面相对光滑，孔径在100 nm以上的大孔居多，占比高达76.31%，平均孔径为74.59 nm，而农沟底泥生物碳表面则较为粗糙，孔径为2~100 nm的过渡孔数量有所增加，占比达33.59%，孔

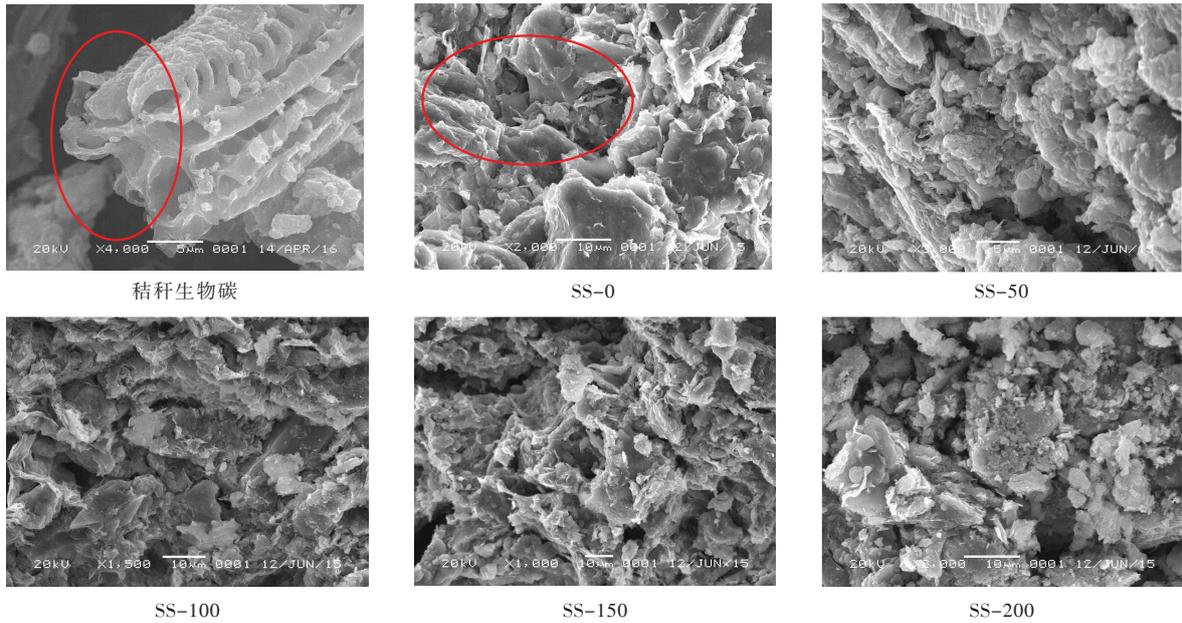


图3 秸秆生物碳及生物碳球的SEM图

径相对减小，平均孔径为 15.88 nm，这就造成了农沟底泥生物碳的比表面积相比水稻秸秆生物碳的较大。然而，添加了一定量水稻秸秆后热解制备的生物碳球相比纯农沟底泥制备的生物碳球 (SS-0)，其传质性能提高不少，其中，SS-50 生物碳球的传质性高达 52%，这说明适量水稻秸秆的添加，增加了支撑生物碳球内部空间的骨架结构，有利于提高生物碳球的孔隙率，增加其通透性。此外，本文热解制备的生物碳球机械强度较高，抗水冲击力强，在去离子水中 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡 24 h 后其完好率均达 100%。

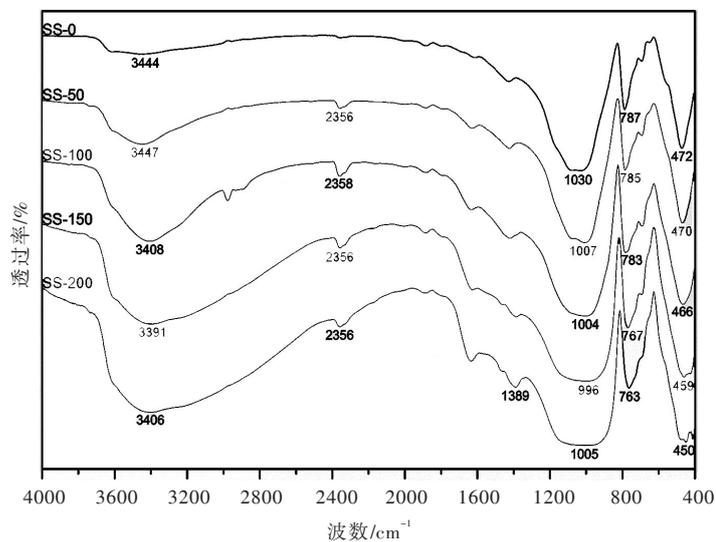


图4 生物碳球的红外谱图

用红外光谱分析生物碳球，得到图4的结果。根据图4可知， $3000 \sim 3665 \text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收峰为羟基的O—H的伸缩振动引起^[19]，随着生物碳球中水稻秸秆添加量的增加，该吸收峰强度明显增强，而且分子间氢键向多分子缔合形式($3400 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$)即多聚体变化，反映了生物碳球中纤维素等有机质含量在增大。在 2356 cm^{-1} 附近，SS-50、SS-100、SS-150 和 SS-200 均出现了苯环上的=C—H伸缩振动吸收峰，而SS-0未有此现象，说明水稻秸秆的添加，使生物碳球引入了芳香性环状结构，而该结构在反应中不易被破坏，因此添加了水稻秸秆的生物碳球稳定性更强。此外，5种生物碳球在 1005 cm^{-1} 附近均出现了醇的C—O伸缩振动吸收峰，并且吸收强度较大，其中，SS-0还

可能存在 C—O—C 基团($1\ 031\ \text{cm}^{-1}$)^[20]。763~787 cm^{-1} 是苯环的 C—H 面外变形振动吸收峰, 可以确定本文热解制备的生物碳球中苯环的取代类型为 1, 3 二取代。466 cm^{-1} 附近的吸收峰对应的是 Si—O—Si 的振动吸收峰^[21], 而生物碳球中 Si—O—Si 的峰则代表了灰分^[22]。

通过 Boehm 滴定法对生物碳球表面酸性含氧官能团的含量进行了测定。结果显示, SS-0、SS-50、SS-100、SS-150 和 SS-200 生物碳球表面酸性含氧官能团含量分别为 2.74、2.88、3.71、3.36 和 3.03 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对比 SS-0 生物碳球, 可以发现水稻秸秆的添加, 增加了生物碳球表面酸性含氧官能团的含量, 而酸性含氧官能团含量的增加则可以提高生物碳的亲水性, 增加生物碳的阳离子交换能力, 有利于对氨氮的吸附^[23]。

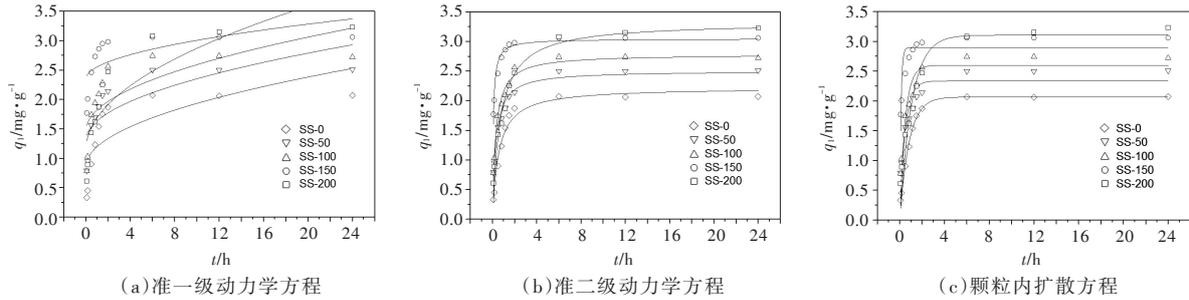


图5 生物碳球吸附氨氮的动力学曲线

3.2 生物碳球的氨氮吸附实验

3.2.1 吸附动力学分析 图5反映了生物碳球对氨氮的吸附量与吸附时间的关系。由图5可知, 生物碳球对氨氮均呈正吸附, 吸附量随时间延长先呈上升趋势, 后逐渐趋于平衡。2 h 之前氨氮吸附增量明显, 6 h 之后吸附量基本稳定, 故后续实验取 6 h 为氨氮吸附平衡时间。

参照准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程^[24], 采用 Origin8.6 软件对生物碳球吸附氨氮的实验数据进行拟合分析。

准一级动力学方程表达式为:

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (2)$$

准二级动力学方程表达式为:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

颗粒内扩散方程表达式为:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为经过时间 t 时和吸附平衡时生物碳球对氨氮的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, h ; k_1 、 k_2 和 k_i 分别为准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散方程的速率常数, 其单位分别为 h^{-1} 、 $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1}$; C 为常数。

实验数据拟合结果列于表2。通过拟合参数(表2)可知, 准一级、准二级动力学均能较好地描述 SS-0 生物碳球对氨氮的吸附行为, 但吸附反应更符合准一级动力学方程, 可能其吸附过程中受

表2 动力学方程的拟合参数

生物碳球	准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内扩散方程		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1})$	R^2	$k_i/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1})$	C	R^2
SS-0	2.066	1.185	0.991	2.221	0.792	0.975	0.342	0.851	0.526
SS-50	2.334	2.052	0.838	2.504	1.351	0.962	0.333	1.300	0.591
SS-100	2.597	2.066	0.893	2.783	1.221	0.978	0.358	1.459	0.514
SS-150	2.898	8.748	0.772	3.045	4.391	0.951	0.210	2.340	0.380
SS-200	3.103	0.934	0.929	3.322	0.425	0.969	0.547	1.138	0.722

颗粒内传质阻力的影响较大。然而，对于 SS-50、SS-100、SS-150 和 SS-200 生物碳球，准二级动力学方程拟合的结果较准一级动力学方程的理想，氨氮的理论吸附容量与实验测得的数据基本一致，表明其主要受表面化学吸附过程控制，符合农田排水沟渠底泥吸附氨氮主要以化学吸附和离子交换为主的特征^[25]。此外，从方程拟合的相关性系数 R^2 值来看颗粒内扩散方程并不适合描述本文生物碳球对氨氮的吸附过程，但若其拟合的曲线通过原点，则速控步骤为颗粒内扩散，若不通过原点，则表示还有其他过程共同控制反应速率^[26]。由表 2 和图 5c 可以看出，颗粒内扩散方程中常数 C 都不为 0，即曲线均未经过原点，说明生物碳球吸附氨氮的速率可能是由表面化学吸附与颗粒内扩散共同控制。

3.2.2 吸附等温线分析 分别配制氯化铵浓度为 50、35、30、25、20、15、10 和 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮模拟废水，研究生物碳球达到吸附平衡时的氨氮吸附量与溶液中氨氮浓度之间的关系。图 6 为生物碳球对氨氮的等温吸附曲线。由图 6 可以发现，生物碳球对氨氮的平衡吸附量随溶液初始浓度的增加而增加。

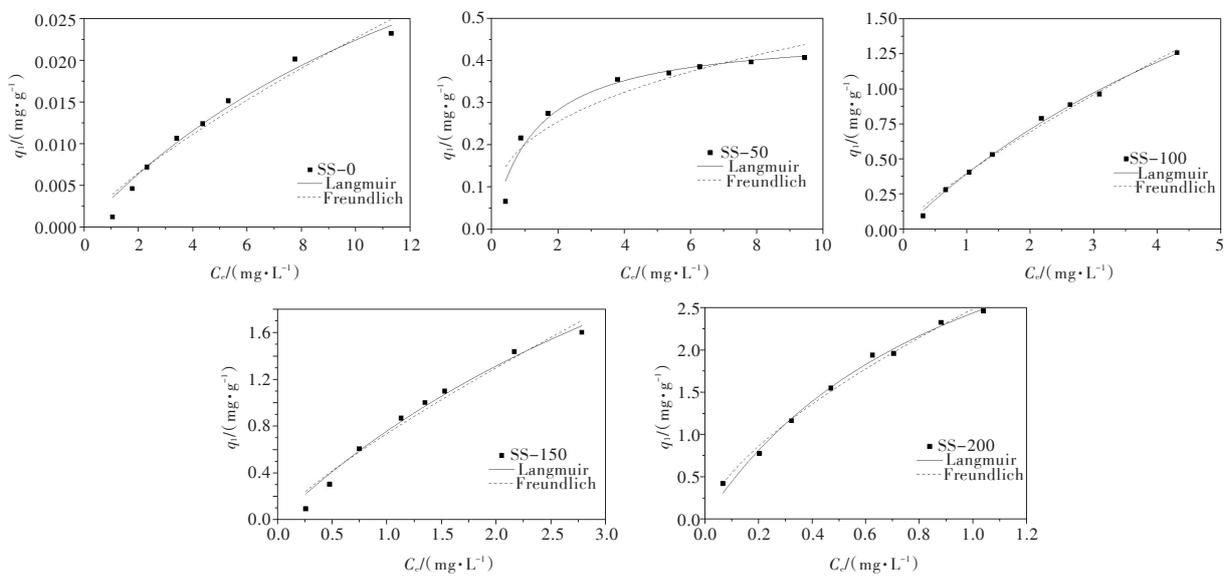


图 6 生物碳球对氨氮的等温吸附曲线

将生物碳球达到吸附平衡时的氨氮吸附量与此时溶液的氨氮浓度等实验数据用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程进行拟合。

Langmuir 方程表达式为：

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Freundlich 方程表达式为：

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中： q_e 为平衡吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； q_m 为饱和吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 等温方程的常数，其单位分别为 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ ； C_e 为吸附平衡时溶液中 NH_4^+ 的浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； n 为与生物碳球吸附强度有关的常数。

运用 Origin8.6 软件分析，方程拟合参数见表 3。比较表 3 中两种吸附等温方程拟合的相关性系数 R^2 值，可以发现 Langmuir 方程能更好地描述生物碳球对氨氮的吸附过程，并且实际平衡吸附量 q_e 均小于理论饱和吸附量 q_m ，说明该吸附过程属于表面均匀的单分子层吸附^[27]。随着水稻秸秆添加量的增大，生物碳球对氨氮的饱和吸附量不断增加，其中 SS-200 的饱和吸附量最大，达到 $6.038 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外，文献[24]研究表明，Freundlich 方程中 $1/n$ 的数值能反映生物碳对氨氮吸附的难易程度，当 $0.1 < 1/n < 1$ 时表明其易于吸附， $1/n$ 值越小，吸附效果越好。由表 3 可知，本文 Freundlich 方程的 $1/n$ 值均小于 1，而且等温吸附曲线均呈向上凸形，按 BDDT 分类^[28]，属于类型 I，说明生物碳球对氨氮

表3 Langmuir和Freundlich吸附等温方程的拟合参数

生物碳球	Langmuir等温方程			Freundlich等温方程		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
SS-0	0.049	0.100	0.992	0.005	0.659	0.990
SS-50	0.467	0.763	0.961	0.200	0.349	0.868
SS-100	3.662	0.120	0.996	0.398	0.800	0.991
SS-150	4.975	0.180	0.981	0.736	0.820	0.967
SS-200	6.038	0.591	0.972	2.266	0.778	0.951

有较好的吸附能力。

3.2.3 温度对吸附效果的影响 取100 mL 30 mg·L⁻¹的氯化铵溶液放入250 mL的锥形瓶中，加入4颗生物碳球，以120 r·min⁻¹不断地振荡溶液，并分别将其置于10、15、20、25、30、35和40℃恒温条件，以模拟农田排水的水温，待生物碳球达到吸附平衡时测定其氨氮的吸附量，实验结果如图7所示。

由图7可知，水温在10~40℃之间，温度越高，生物碳球对氨氮的吸附量也越大，这说明该吸附过程为吸热过程，高温有利于生物碳球对氨氮的吸附。此外，与SS-0对比发现，添加了水稻秸秆的生物碳球其氨氮吸附量明显上升，这也表明生物碳球主要依靠化学行为吸附氨氮，水稻秸秆的添加使生物碳球引入了更多的亲水性基团，增强了其吸附氨氮的能力，这与文中图4生物碳球的FTIR图谱分析结果相一致。

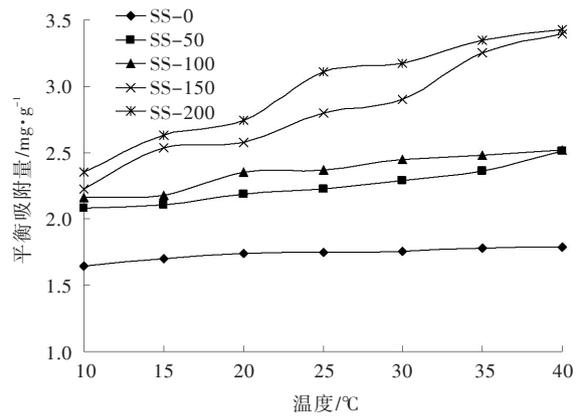


图7 温度对氨氮吸附效果的影响

4 结论

本文以农沟底泥掺混水稻秸秆为原料，在600℃下缺氧热解制备生物碳球，分析了其理化表征特性，考察了其对氨氮的吸附行为，并研究了温度对吸附效果的影响，得出以下结论：

(1) 适量水稻秸秆的添加，增加了支撑生物碳球内部空间的骨架结构，有利于提高生物碳球的孔隙率，增加通透性，从而提高其传质性能。

(2) 红外光谱分析发现，水稻秸秆的添加，使生物碳球引入了更多的羟基和芳香环结构，提高了其亲水性，并且稳定性更强，另外，添加水稻秸秆后生物碳球表面酸性含氧官能团数量也有增加，SS-0、SS-50、SS-100、SS-150和SS-200生物碳球表面酸性含氧官能团含量分别为2.74、2.88、3.71、3.36和3.03 mmol·L⁻¹。

(3) 吸附动力学研究表明，SS-0生物碳球对氨氮的吸附反应较符合准一级动力学方程，而对于SS-50、SS-100、SS-150和SS-200生物碳球，准二级动力学方程能较好地描述其吸附氨氮过程，其主要受表面化学吸附过程控制。颗粒内扩散方程表明，除了内扩散外，还存在其他过程共同控制生物碳球吸附氨氮的速率。

(4) 吸附等温方程研究表明，Langmuir方程能更好地描述生物碳球对氨氮的吸附过程，而且该吸附过程属于表面均匀的单分子层吸附。温度对吸附效果的影响表明，生物碳球对氨氮的吸附过程为吸热过程，高温有利于吸附。

(5) 农沟底泥和水稻秸秆取材方便，成本低廉，将其制备成生物碳球不仅能变废为宝，而且在农田排水的氨氮治理方面具有广阔的应用前景。当然，生物碳球对氨氮的吸附机理复杂，灰分及晶格结构等均会影响其吸附效果，这些有待后续进一步研究。

参 考 文 献:

- [1] 吕学研, 吴时强, 戴江玉, 等. 不同灌溉模式下太湖流域稻田土对氨氮的吸附特性[J]. 水资源与水工程学报, 2016, 27(1): 227-231.
- [2] 陈林兴, 胡志华, 孙建国. 稻田灌水量与化肥流失关系的研究[J]. 中国农村水利水电, 2008(3): 51-54.
- [3] 徐立红, 陈成广, 胡保卫, 等. 基于流域降雨强度的氮磷输出系数模型改进及应用[J]. 农业工程学报, 2015, 31(16): 159-166.
- [4] 李海波, 吕学东, 王洪, 等. 稻田退水沟渠去除氮磷的强化措施及其应用概述[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(20): 4985-4989.
- [5] 赵冬, 颜廷梅, 乔俊, 等. 稻季田面水不同形态氮素变化及氮肥减量研究[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 743-749.
- [6] BARROW C J. Biochar: potential for countering land degradation and for improving agriculture[J]. Applied Geography, 2012, 34: 21-28.
- [7] JOSEPH S D, CAMPS-ARBESTAIN M, LIN Y, et al. An investigation into the reactions of biochar in soil[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48(7): 501-515.
- [8] ENNIS C J, EVANS A G, ISLAM M, et al. Biochar: carbon sequestration, land remediation, and impacts on soil microbiology[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, 42(22): 2311-2364.
- [9] 李亮亮, 李天来, 臧健, 等. 生物炭对加入外源肉桂酸土壤酶活性、微生物结构及土壤养分的影响[J]. 华北农学报, 2013, 28(3): 210-216.
- [10] 张继义, 蒲丽君, 李根. 秸秆生物炭质吸附剂的制备及其吸附性能[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊2): 104-109.
- [11] 李登勇, 吴超飞, 韦朝海, 等. 柚子皮生物炭质对4-氯硝基苯的吸附动力学及吸附平衡特征[J]. 环境工程学报, 2010, 4(3): 481-486.
- [12] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 9-19.
- [13] 季现超, 李海波, 余艳艳, 等. 河口区稻田退水后沟渠底泥氨氮的吸附行为[J]. 中国农学通报, 2015, 31(32): 148-153.
- [14] 陈成广, 赵轻舟, 胡保卫. 双季晚稻田灌溉径流氮磷分布特征研究[J]. 水利学报, 2013, 44(2): 238-242.
- [15] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769.
- [16] 李婧, 党志, 郭楚玲, 等. 复合固定化法固定微生物去除茚[J]. 环境化学, 2012, 31(7): 1036-1042.
- [17] 国家环境保护总局, 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] CANTRELL K B, HUNT P G, UCHIMIYA M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. Bioresource Technology, 2012(107): 419-428.
- [19] CHEN B L, ZHOU D D, ZHU L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14): 5137-5143.
- [20] KANG S, XING B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(1): 134-140.
- [21] YANG H, XU R, XUE X M, et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 690-698.
- [22] 李沛辰, 毋伟, 张丰松, 等. 秸秆生物炭的结构特征及其对17 β -雌二醇的吸附性能[J]. 环境科学研究, 2015, 28(8): 1260-1266.
- [23] WAHAB M A, BOUBAKRI H, JELLALI S, et al. Characterization of ammonium retention processes onto Cacyus leaves fibers using FTIR, EDX and SEM analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012 (241/242): 101-109.

- [24] 张扬, 李子富, 张琳, 等. 改性玉米芯生物碳对氨氮的吸附特性[J]. 化工学报, 2014, 65(3): 960-966.
- [25] 张燕, 祝惠, 阎百兴, 等. 排水沟渠炉渣与底泥对水中氮、磷截留效应[J]. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1005-1010.
- [26] MA Z H, LI Q, GAO Y, et al. Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw[J]. The Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1209-1217.
- [27] 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.
- [28] QADEER R. Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nitric acid medium[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 293(1/3): 217-223.

Preparation of biochar ball with agricultural ditch sediment and rice straw by pyrolysis and adsorption of ammonium

CHEN Chengguang¹, ZHOU Shufeng¹, HU Baowei², XU Lihong³, SHENG Guodong⁴

(1. Department of Architectural Engineering, Yuanpei College, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China;

2. College of Life Science, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China;

3. Shaoxing Environmental Monitoring Center, Shaoxing 312000, China;

4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Agricultural ditch sediments were mixed with rice straw according to their ratios of mass, five treatments including no rice straw addition, and mass ratios of agricultural ditch sediment and rice straw were 20:1, 10:1, 20:3, 5:1, then all the samples were made into particle balls, of which the size was 5 mm, finally, they were prepared at 600°C by anaerobic pyrolysis 4h into biochar balls, and respectively marked as SS-0, SS-50, SS-100, SS-150, SS-200. Elemental analysis, BET-N₂ surface area (SA) and porosity analysis, scanning electron microscope, FTIR spectra analysis and Boehm titration were used to characterized their physicochemical properties. Sequencing batch experiments were conducted to investigate ammonium adsorption performance of biochar balls, to build the kinetics models and adsorption isotherm models, and also to research the effects of water temperature on ammonium adsorption. The results revealed that rice straw addition was beneficial to increase the permeability and hydrophilic of biochar balls, and enhanced their mass transfer performance, which were 14%, 52%, 26%, 33% and 38% for SS-0, SS-50, SS-100, SS-150 and SS-200 samples, respectively; while the amounts of acidic functional groups were 2.74, 2.88, 3.71, 3.36 and 3.03 mmol·L⁻¹, respectively. The results for fitting experimental data of adsorption process with kinetics models show that SS-0 biochar ball is more aligned with pseudo-first-order kinetic equation, however, the adsorption of ammonium on SS-50, SS-100, SS-150 and SS-200 biochar balls follows pseudo-second-order kinetic equation well, in addition to the intra-particle diffusion, there are other common controlling ammonium adsorption rates of biochar balls. Moreover, Langmuir equation could accurately describe the adsorption isotherms of ammonium on biochar balls. The indexes of Freundlich isotherms equation are all less than 1, which show that the absorptions are endothermic processes, and high temperature is beneficial to the adsorption of ammonium.

Keywords: agricultural ditch sediment; rice straw; biochar ball; ammonium; adsorption

(责任编辑: 李福田)