

# 牛粪源和木源生物炭对 Pb( II )和 Cd( II )的吸附机理研究

夏广洁<sup>1</sup>, 宋 萍<sup>1</sup>, 邱宇平<sup>1,2\*</sup>

(1.浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032; 2.同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘 要:**在 700 °C 热解条件下制得牛粪源生物炭(DMBC)和木源生物炭(WC)。研究了二者对水体中 Pb( II )和 Cd( II )的吸附去除能力,分析了相关污染物去除机理。结果表明:DMBC 的比表面积和碳元素含量均远小于 WC,但去除效率却远高于后者。FTIR 光谱分析和 XRD 分析表明,DMBC 中含有大量矿物组分(如磷等),易与重金属离子生成沉淀。因此在吸附去除过程中发挥主导作用的是沉淀机制。Pb( II )和 Cd( II )在 DMBC 上的竞争吸附和单组分吸附结果类似,验证了该结论的正确性。而 Pb( II )和 Cd( II )在 WC 上的单组分和双组分吸附结果相差较大,这说明重金属离子在 WC 上的吸附是以表面吸附为主。以上研究证实,牛粪源生物炭比木源生物炭更适合用于水体中各类重金属污染物的去除。

**关键词:**生物炭;重金属离子;pH;吸附;沉淀

中图分类号:X71 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)03-0569-07 doi:10.11654/jaes.2014.03.025

## Sorption of Pb( II ) and Cd( II ) by Manure-and Wood-derived Biochars

XIA Guang-jie<sup>1</sup>, SONG Ping<sup>1</sup>, QIU Yu-ping<sup>1,2\*</sup>

(1.College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2.College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

**Abstract:** Biochars have been used to remove and/or fix pollutants in the environment. In this study, removal mechanisms of Pb( II ) and Cd( II ) from aqueous solutions by two types of biochars produced from dairy manure(DMBC) and wood(WC) at 700 °C were examined. Compared to WC, DMBC had smaller specific surface area and less carbon content, but was more effective in removal of heavy metals from aqueous solutions. FTIR and XRD analyses showed that DMBC contained mineral phosphorus, which might precipitate heavy metal ions. This mechanism was supported by the similar results obtained from single and combined sorption of Pb( II ) and Cd( II ). However, much lower sorption of metals on WC in coexistence than in single indicated that WC adsorbed metals primarily through surface adsorption. Our research shows that dairy manure-derived biochar could be applied to remove heavy metal ions from waters.

**Keywords:** biochar; heavy metals; pH; adsorption; precipitation

生物炭(biochar, BC)是环境生物物质在低温(一般<700 °C)缺氧条件下制得的富碳残体物质<sup>[1-3]</sup>。制备生物炭的前体物质包括植物组织(如木屑和秸秆等)和生物质废弃物(如动物粪便等)<sup>[4-7]</sup>。近年来,生物炭被广泛用于水体及土壤中各类有机污染物的去除与固定<sup>[8-12]</sup>。随着重金属污染的日益加剧,生物炭用作低成本、高效率吸附剂的研究越来越受到关注<sup>[13]</sup>。如有

学者报道了生物炭对环境中 Cd( II )的吸附行为<sup>[14]</sup>。然而,不同原材料和不同热解温度/时间下制得的生物炭,其元素含量、比表面积、孔结构及表面官能团差异较大,有可能使其对重金属污染物的去除效果存在较大差异<sup>[15-17]</sup>。此外,pH 等环境条件也是影响处理效果的重要因素<sup>[2-3]</sup>。因此,不同生物炭在不同环境中的作用机理还需进一步研究。

为此,本文以牛粪和木屑为原料,在 700 °C 条件下制成生物炭,在此基础上探明溶液 pH 分别为 2.0 和 4.6 时两种生物炭对单组分和双组分 Pb( II )和 Cd( II )的吸附去除能力,讨论分析两种生物炭在不同 pH 环境下对溶液中重金属的吸附去除机理,为将

收稿日期:2013-11-06

基金项目:国家自然科学基金(21177113)

作者简介:夏广洁(1988—),女,硕士研究生,主要从事环境污染化学研究。E-mail:xiagj\_0812@163.com

\* 通信作者:邱宇平 E-mail:ypqiu@zjut.edu.cn

来的实际应用提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与材料

仪器:原子吸收光谱仪(AAS-800),自动比表面积及中孔/微孔分析仪(ASAP-2020),元素分析仪(Flash EA 1112),离子色谱仪(DIONEX ICS 1000),X射线衍射仪(X'Pert PRO),傅立叶变换显微红外光谱仪(Nicolet 6700),低速离心机(LD5-2A),恒温摇床(HZ-9310K),电子分析天平(BS-224S),Milli-Q超纯水系统,pH计(PHS-3C)。

材料与药品:生物炭(DMBC,WC), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯), $\text{NaNO}_3$ (分析纯), $\text{NaN}_3$ (分析纯),硝酸(分析纯)。

生物质炭的制备:将晒干的牛粪及杉木在密闭缺氧条件下于马弗炉中700℃高温烧制4h,取出冷却至室温后研磨过100目筛,命名为DMBC和WC。

### 1.2 生物质炭的表征

#### (1)比表面积及孔结构测定

两种生物质炭的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )和孔体积测定方法如下:在液氮温度为77K时,用氮气作吸附质,样品分析前先在100℃下真空脱气12h,通过美国Micromeritics公司ASAP-2020M+C型自动吸附仪测定样品的孔结构;采用相对压力 $P/P_0=0.975$ 时的吸附量来计算微孔的体积。

#### (2)Boehm滴定

生物质炭表面含氧官能团用Boehm滴定法<sup>[18]</sup>测定。各取4份0.10g的DMBC、WC于100mL的锥形瓶中,分别加入50mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、NaOH和HCl,于25℃下在恒温摇床中振荡48h后,在低速离心机上以4000 r·min<sup>-1</sup>离心10min,用移液枪精确量取滤液10mL至100mL锥形瓶中,随后加入20mL超纯水,滤液中过量的酸碱分别用已经标定过的0.05 mol·L<sup>-1</sup> NaOH和HCl滴定,测定生物质炭吸附HCl( $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ )的量,计算出单位质量生物质炭所消耗的HCl( $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ )的量,按上述原理计算相应表面酸性官能团的数量。

#### (3)元素分析

利用元素分析仪(Flash EA 1112)测定生物炭的C、H、N含量,O的含量由总量减去C、H、N的含量得到。

水溶性 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和水溶性 $\text{CO}_3^{2-}\text{-C}$ 测定方法如下:将5g生物炭加入50mL超纯水中,于25℃下在恒温

摇床中震荡1h后,在高速离心机上以11000 r·min<sup>-1</sup>离心20min,后将上清液过0.45 μm的膜,将滤液保存,后用离子色谱法测其 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 的含量<sup>[19]</sup>。

### 1.3 静态平衡试验

#### (1)不同pH与生物质炭对吸附的影响

以0.01 mol·L<sup>-1</sup>的 $\text{NaNO}_3$ 为背景液,配制两组一定浓度梯度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,精确称取0.10g左右DMBC或WC,后用0.1 mol·L<sup>-1</sup>的HCl或NaOH溶液调节pH,以保证吸附平衡后溶液pH为2.0和4.6。调好后放在恒温摇床中25℃下150 r·min<sup>-1</sup>平衡24h。平衡后取出在低速离心机上以4000 r·min<sup>-1</sup>离心10min,上清液取出后部分用硝酸将pH调至<2.0,用原子吸收光谱仪测定Pb与Cd的含量,剩余上清液过0.45 μm膜后,滤液保存留待用离子色谱法测其 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 的含量<sup>[20]</sup>,滤渣用超纯水洗过后在110℃下真空烘干,留待傅里叶红外光谱(FTIR)和X-ray diffraction(XRD)分析。

#### (2) $\text{Pb}(\text{II})$ 与 $\text{Cd}(\text{II})$ 的竞争吸附

以0.01 mol·L<sup>-1</sup>的 $\text{NaNO}_3$ 为背景液,配制一组与单金属吸附实验相同浓度梯度并同时含 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的双组分溶液,后面步骤同上。

## 2 结果及分析

### 2.1 生物质炭的表征

DMBC与WC的比表面积、官能团数量等部分物化特性如表1和表2所示。

DMBC的比表面积(165.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)远远小于WC(401.1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),微孔体积(0.02 m<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)也只是WC(0.15 m<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)的14%。元素分析表明WC的含碳量高达79.4%,而DMBC的含碳量只有27.6%,这可能与

表1 DMBC和WC的表面特性及元素分析

Table 1 Surface characteristics and elemental analysis of DMBC and WC

| 吸附剂                                   | DMBC    | WC      |
|---------------------------------------|---------|---------|
| 比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>  | 165.7   | 401.1   |
| 微孔体积/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> | 0.02    | 0.15    |
| 元素分析                                  |         |         |
| C/%                                   | 27.6    | 79.4    |
| H/%                                   | 0.7     | 1.3     |
| O/%                                   | 1.5     | 0.8     |
| C+H+O/%                               | 29.8    | 81.5    |
| 水溶 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\%$     | 0.002 8 | 0.003 1 |
| 水溶 $\text{CO}_3^{2-}\text{-C}/\%$     | 0       | 0.08    |

表 2 DMBC 和 WC 的表面官能团浓度

Table 2 Concentrations of surface functional groups of

| DMBC and WC                              |      |      |
|------------------------------------------|------|------|
| 表面酸碱度/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ | DMBC | WC   |
| 羧基                                       | 0.02 | 0.01 |
| 内酯基                                      | 0.61 | 0.01 |
| 羟基                                       | 0.07 | 0.32 |
| 总酸度                                      | 0.70 | 0.34 |
| 总碱度                                      | 1.80 | 1.08 |

两种生物炭的前体材料有关,WC 是由木材烧制而成,而 DMBC 却是由牛粪烧制而成。

C、H、O 三种元素占了 WC 比重的 81.5%,而只占了 DMBC 的 29.8%。另外,两种生物炭中水溶  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量都较少(表 3),可能是因为 P 与其中的 Ca、Mg 结合生成结晶,如  $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>[13]</sup>,但吸附后的溶液中却含有大量的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ,尤其是 DMBC(表 3),可能是平衡后溶液 pH 的降低使 DMBC 上的部分结晶分解出来导致的,这间接表明两种生物炭中均含有较大量的 P,尤其是 DMBC;WC 中含有较大量的  $\text{CO}_3^{2-}\text{-C}$ ,而 DMBC 中几乎为零,这与其含 C 量较少相符。

由 Boehm 滴定数据(表 2)得知,两种炭均有较高

表 3 生物炭吸附后溶液中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{CO}_3^{2-}\text{-C}$  的含量Table 3 Contents of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  and  $\text{CO}_3^{2-}\text{-C}$  in aqueous solution after Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) sorption by biochars

| 项目           | DMBC                           |                                | WC                             |                                |
|--------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|              | $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\%$ | $\text{CO}_3^{2-}\text{-C}/\%$ | $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\%$ | $\text{CO}_3^{2-}\text{-C}/\%$ |
| pH=2.0 Pb    | 1.28                           | 0                              | 0.28                           | 0                              |
| pH=2.0 Cd    | 1.29                           | 0                              | 0.30                           | 0                              |
| pH=2.0 Pb+Cd | 1.36                           | 0                              | 0.33                           | 0                              |
| pH=4.6 Pb    | 1.11                           | 0                              | 0.08                           | 0                              |
| pH=4.6 Cd    | 1.18                           | 0                              | 0.26                           | 0                              |
| pH=4.6 Pb+Cd | 0.87                           | 0                              | 0.21                           | 0                              |

的总碱度,尤其是 DMBC,酸性基团量较少,因此两种炭都表现出较强的碱性。

## 2.2 不同 pH 与生物质炭对吸附的影响

由图 1-a 和图 1-b 得,DMBC 在两种 pH 下对 Pb(Ⅱ)的去除能力都远远大于 WC,这与 DMBC 比表面积远小于 WC 的结果(表 1)相悖。虽然 DMBC 的表面酸性基团 2 倍于 WC,有助于 DMBC 对重金属的吸附,但依然无法解释 DMBC 对 Pb(Ⅱ)超强的吸附能力。因为牛粪制成的生物炭 P 含量都较高<sup>[21]</sup>,这通过生物炭吸附前后水溶  $\text{PO}_4^{3-}$  的含量也得到证实(表 3),

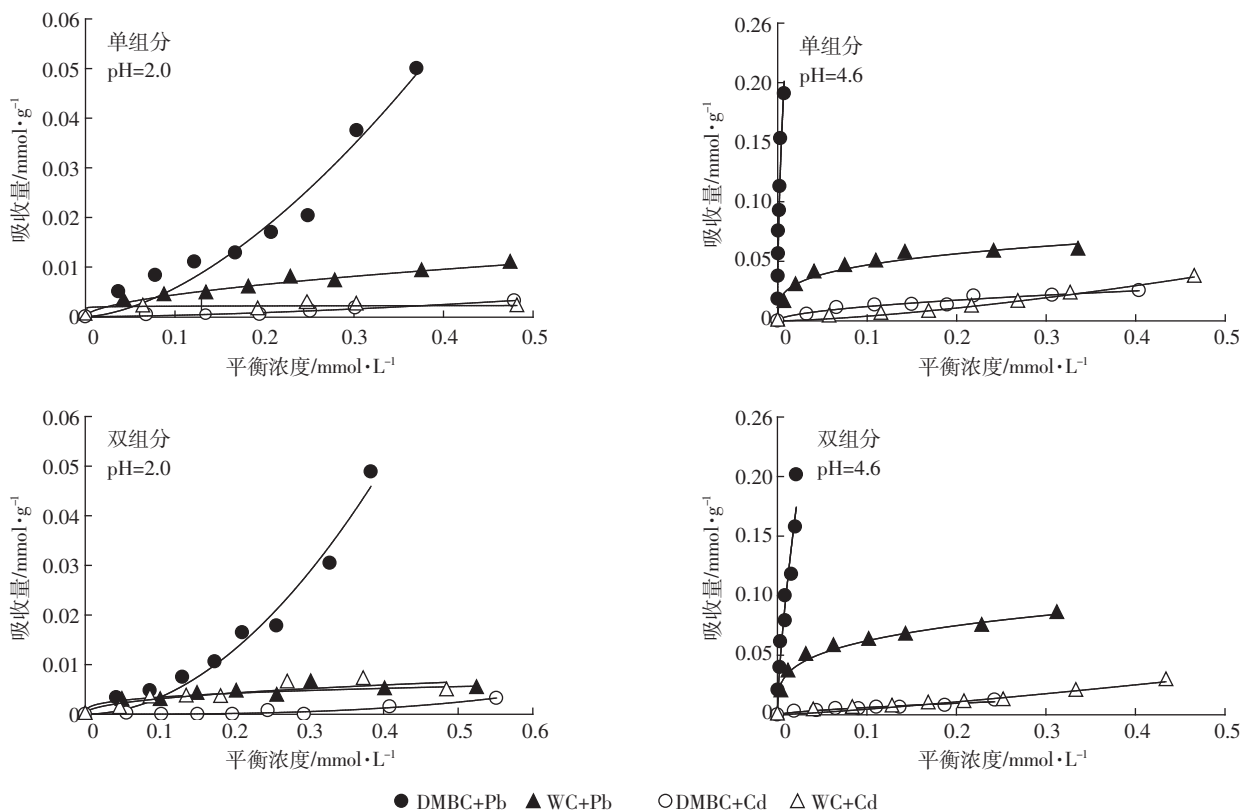


图 1 两种生物炭在两种 pH 下对 Pb(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)的单/双组分吸附行为

Figure 1 Sorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) by DMBC and WC in single and combined metal solutions at pH=2.0 and pH=4.6

我们推测 DMBC 对 Pb(II) 的去除中伴随有 Pb(II) 的沉淀过程,即 Pb(II) 可以通过与生物炭中的矿物组分 ( $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 相结合产生沉淀<sup>[13]</sup>。上述推测通过 FTIR 分析和 XRD 得以确认(图 2 和图 3)。图 2-a 中,在两种 pH 下,Pb(II) 和 Cd(II) 在 DMBC 上的吸附诱导  $\text{PO}_4^{3-}$  的峰由  $1090\text{ cm}^{-1}$  分别转移到了  $1099$ 、 $1089\text{ cm}^{-1}$  和  $1095\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  的峰由  $1446\text{ cm}^{-1}$  和  $875\text{ cm}^{-1}$  分别转移到了  $1384\text{ cm}^{-1}$  和  $797$ 、 $790$ 、 $795\text{ cm}^{-1}$ <sup>[13,19,21]</sup>。同时 XRD 分析图 3-a 中显示在  $2\theta=20.8$ 、 $27\sim 28$  和  $42$  处有  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  生成,在  $2\theta=40$  处有  $\text{PbCO}_3$  生成,图 3-c 中显示有少量  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{CdCO}_3$  生成。而两种金属在 WC 上的吸附并未显示有  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的峰,虽然吸附前后溶液中的较少量水溶  $\text{PO}_4^{3-}$ (表 3) 表明木炭中含有较少量的  $\text{PO}_4^{3-}$ ,并且图 3-a 和图 3-b 中  $\text{pH}=4.6$  时有  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  和  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  的峰,但可能因为量较少,FTIR 分析中并未被测出。

由图 1-a 和 1-b 比较可知,两种生物炭在  $\text{pH}=4.6$  时对两种重金属离子的吸附量远大于  $\text{pH}=2.0$  时。这是因为随着溶液  $\text{pH}$  的升高,炭表面酸性官能团的

去质子能力增强<sup>[22]</sup>,导致炭表面的负电荷量增加<sup>[23]</sup>,从而有助于重金属离子的吸附。溶液中除  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  外,还有其他形态的 Pb(II) 和 Cd(II) 存在。借助 MINTEQA2 模拟计算,表 4 列出了不同  $\text{pH}$  条件下,单组分 Cd(II) 和 Pb(II) 的存在形态及比例<sup>[24]</sup>。 $\text{pH}$  升高后,带正电荷的金属离子所受的排斥力随溶液中  $\text{H}^+$  减少而减小<sup>[14]</sup>,同时溶液中有部分  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  分别转化为  $\text{PbOH}^+$  和  $\text{CdOH}^+$ (表 4),使重金属离子更容易被吸附<sup>[23]</sup>。此外,随着  $\text{pH}$  的升高,沉淀也是一种不能忽略的重要因素,吸附量的增大也有部分是重金属与生物炭中的矿物组分生成沉淀导致,这一结论从 FTIR 和 XRD 分析图得到确认。图 2-b、3-b 和 3-c 中, $\text{pH}=2.0$  时,WC 与重金属无沉淀生成,而  $\text{pH}=4.6$  时生成一定量的  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  和部分  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

### 2.3 Pb(II) 与 Cd(II) 的竞争吸附

由图 1 可知,两种  $\text{pH}$  条件下,两种重金属离子在 DMBC 上的单组分吸附与竞争吸附规律几乎相同,这意味着二者基本不存在竞争关系,因此,我们推测 DMBC 去除溶液中 Pb(II) 和 Cd(II) 的过程中,沉

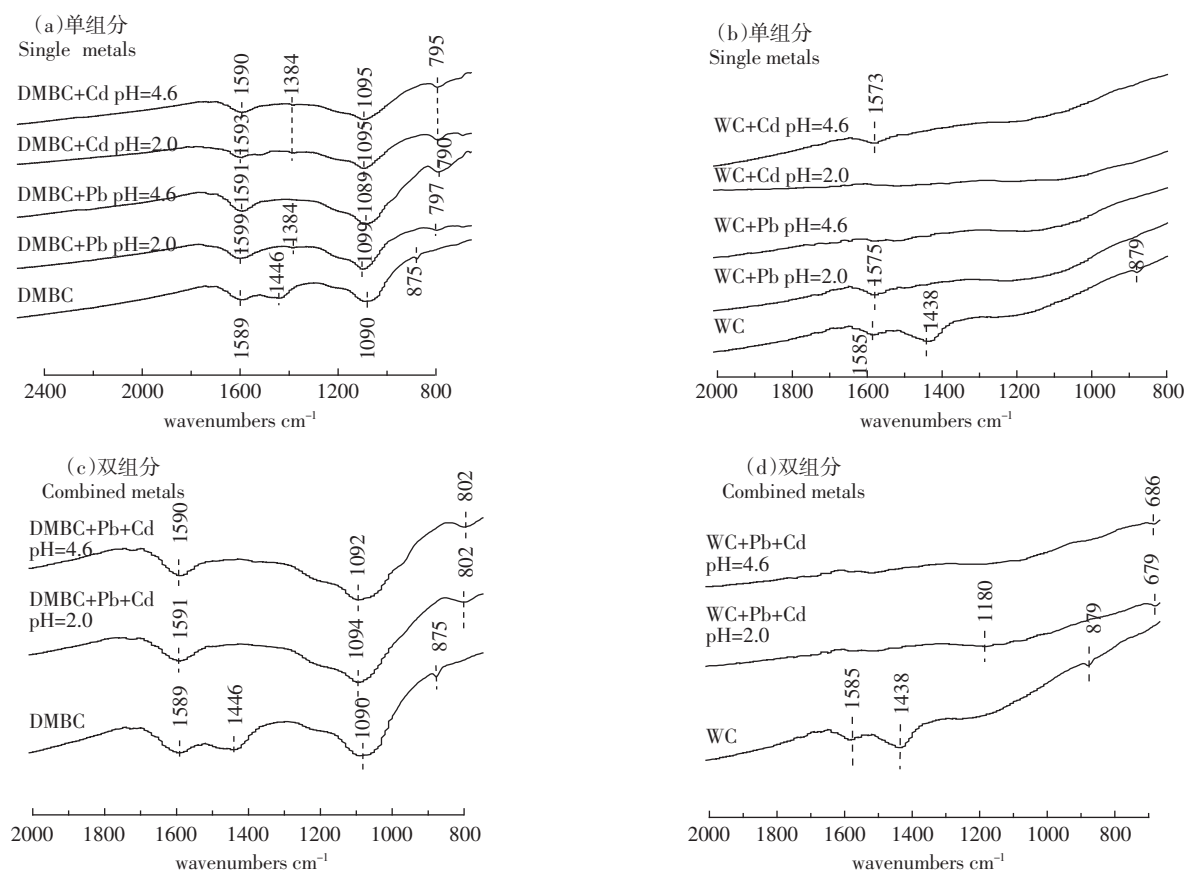


图 2 吸附前后两种生物炭的红外谱图

Figure 2 FTIR spectra of DMBC and WC before and after metal sorption

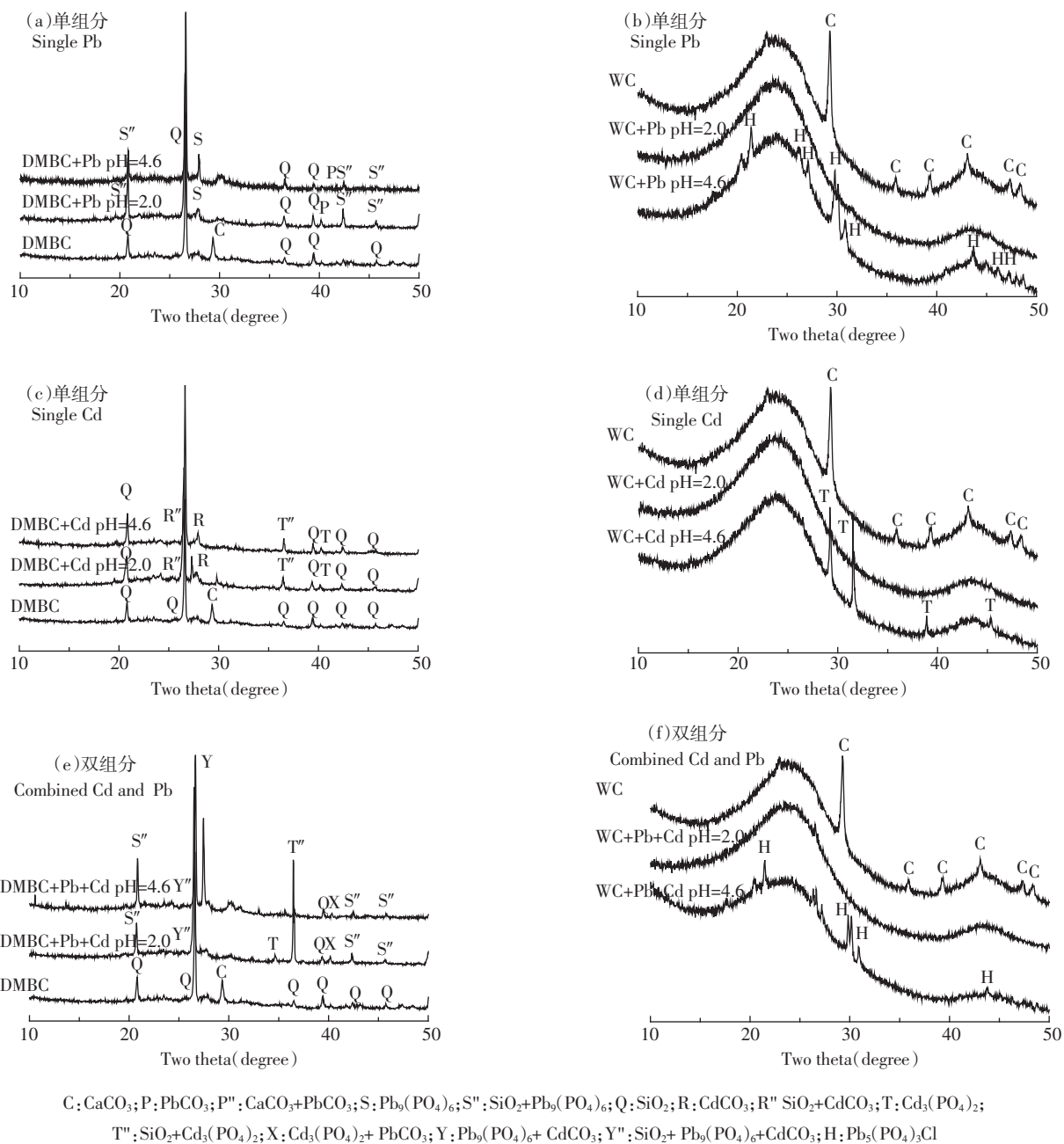


图3 吸附前后两种生物炭的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of DMBC and WC before and after metal sorption

淀机制发挥了主导作用。XRD 分析为我们提供了沉淀生成的相关证据。例如:单组分 Pb(II)吸附后(图 3-a),  $2\theta=20.8^\circ$ 、 $27^\circ \sim 28^\circ$ 、 $42^\circ$  处和  $2\theta=40^\circ$  处的峰显示在 DMBC 上分别有  $\text{Pb}_9(\text{PO}_4)_6$  和  $\text{PbCO}_3$  生成;同样单组分 Cd(II)吸附后(图 3-c),  $2\theta=27^\circ \sim 28^\circ$  和  $2\theta=37^\circ$ 、 $40^\circ$  处的峰也显示在 DMBC 上有少量  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{CdCO}_3$  生成。而竞争吸附的结果表明(图 3-e), 四种矿物质沉淀在 DMBC 上均有生成, 这证明了对 DMBC 而言, 沉淀机制不论对于单组分和双组分体系, 都是去除重

金属的主导机制。

相比较而言, Pb(II)和 Cd(II)在 WC 上的双组分吸附与单组分吸附结果相差较大(图 1), 表明两种重金属离子在吸附去除过程中存在竞争关系。以  $\text{pH}=2.0$  时的结果为例, XRD 分析表明单双组分条件下无任何沉淀生成, 这意味着污染物去除的主要机理是表面吸附, 在双组分条件下, Pb(II)和 Cd(II)共同竞争生物炭表面的吸附位点, 因而导致吸附量较单组分时有所下降。

表 4 不同 pH 下,0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 溶液中 Cd(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)的形态分布  
Table 4 Species of Cd(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) in 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> solution at different pH

| Cd(Ⅱ)/%                                | pH       |          |          |          |          |          |          |
|----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                        | 2.00     | 3.00     | 4.00     | 4.60     | 5.00     | 6.00     | 7.00     |
| Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq) | 0.010 04 | 0.010 04 | 0.010 04 | 0.010 04 | 0.010 04 | 0.010 03 | 0.010 03 |
| Cd(OH) <sub>2</sub> (aq)               | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 3  |
| Cd(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>       | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 0  |
| Cd(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>      | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 0  |
| Cd <sup>2+</sup>                       | 97.744 0 | 97.744 0 | 97.744 0 | 97.744 0 | 97.744 0 | 97.738 0 | 97.688 0 |
| Cd <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>       | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 02 | 0.000 21 |
| CdNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>         | 2.246 00 | 2.246 00 | 2.246 00 | 2.246 00 | 2.246 00 | 2.245 80 | 2.244 60 |
| CdOH <sup>+</sup>                      | 0.000 00 | 0.000 01 | 0.000 06 | 0.000 23 | 0.000 57 | 0.005 73 | 0.057 29 |

| Pb(Ⅱ)/%                                         | pH       |          |          |          |          |          |          |
|-------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                                 | 2.00     | 3.00     | 4.00     | 4.60     | 5.00     | 6.00     | 7.00     |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)          | 0.145 74 | 0.145 74 | 0.145 72 | 0.145 64 | 0.145 49 | 0.143 31 | 0.124 12 |
| Pb(OH) <sub>2</sub> (aq)                        | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 47 | 0.040 76 |
| Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 |
| Pb <sup>2+</sup>                                | 90.194 0 | 90.192 0 | 90.178 0 | 90.134 0 | 90.040 0 | 88.678 0 | 76.710 0 |
| Pb <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>                | 0.000 00 | 0.000 02 | 0.000 18 | 0.000 72 | 0.001 80 | 0.017 48 | 0.130 79 |
| Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 01 | 0.063 86 |
| Pb <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 00 | 0.000 01 | 0.056 02 |
| PbNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>                  | 9.659 80 | 9.659 80 | 9.658 20 | 9.653 40 | 9.643 40 | 9.498 20 | 8.221 20 |
| PbOH <sup>+</sup>                               | 0.000 17 | 0.001 67 | 0.016 73 | 0.066 55 | 0.167 00 | 1.644 72 | 14.227 4 |

3 结论

(1)牛粪源生物炭的比表面积远小于木源生物炭,但前者对水体中重金属污染物的去除能力要远大于后者。这主要是因为前者含有大量矿物组分,易与重金属污染物形成沉淀。

(2)溶液 pH 越高,生物炭对两种重金属的去除效果越好。因为随着 pH 的升高,生物炭表面与金属离子之间的静电作用增强。此外,pH 升高有助于沉淀,也是产生这种差别的重要原因。

(3)Pb(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)竞争吸附和单组分吸附的结果进一步证实,牛粪源生物炭对污染物的去除是以沉淀机制为主,而木源生物炭是以表面吸附为主。

(4)牛粪源生物炭比木源生物炭更适合作为环境重金属污染物的高效去除剂。

参考文献:

[1] Johannes L, Stephen J. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan, 2009.

[2] Uchimiya M, Bannon D I. Solubility of lead and copper in biochar-amended small arms range soils: Influence of soil organic carbon and pH [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61: 7679 –

7688.

[3] WANG Xue-song, MIAO Hua-hua, HE Wen, et al. Competitive adsorption of Pb(Ⅱ), Cu(Ⅱ), and Cd(Ⅱ) ions on wheat-residue derived black carbon[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56 (3): 444–449.

[4] Mohan D, Pittman J, Bricka M, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310 (1): 57–73.

[5] 吴 成, 张晓丽, 李关宾. 黑炭吸附汞砷铅镉离子的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 770–774.

WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Sorption of Hg<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by black carbon[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 770–774.

[6] HAN Xuan, LIANG Cheng-feng, LI Ting-qiang, et al. Simultaneous removal of cadmium and sulfamethoxazole from aqueous solution by rice straw biochar[J]. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE B (Biomedicine & Biotechnology)*, 2013, 14(7): 640–649.

[7] Uchimiya M, Cantrell K B, Hunt P G, et al. Retention of heavy metals in a Typic Kandiodult amended with different manure-based biochars[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1138–1149.

[8] Manuel A E, Eugenio L P, Elena M C, et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2008, 123(4): 247–260.

[9] ZHU Dong-qiang, Pignatello J J. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon assisted by graphite as a model

- [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7):2033–2041.
- [10] SHENG Guang-yao, YANG Ya-ning, HUANG Min-sheng, et al. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(3):457–463.
- [11] 周尊隆, 卢媛, 孙红文. 菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3):476–480.
- ZHOU Zun-long, LU Yuan, SUN Hong-wen. Sorption kinetics isotherms of phenanthrene in charcoals with different properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(3):476–480.
- [12] Ahmad M, Lee S S, DOU Xiao-min, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 536–544.
- [13] XU Xiao-yun, CAO Xin-de, ZHAO Ling, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1):358–368.
- [14] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(Ⅱ)的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2277–2283.
- LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(Ⅱ) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277–2283.
- [15] XU Xiao-yun, CAO Xin-de, ZHAO Ling. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8):955–961.
- [16] Kim W W, Shim T, Kim Y S, et al. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138:266–270.
- [17] Kolodynska D, Wnetrzak R, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197:295–305.
- [18] 毛磊, 童仕唐, 王宇. 对于活性炭表面含氧官能团分析的 Boehm 滴定法的几点讨论[J]. 炭素技术, 2011, 30(2):17–19.
- MAO Lei, TONG Shi-tang, WANG Yu. Discussion on the Boehm titration method used in analysis of surface oxygen functional groups on activated carbon[J]. *Carbon Techniques*, 2011, 30(2):17–19.
- [19] CAO Xin-de, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5222–5228.
- [20] Phosphorus[M]//Page A L, et al(eds) Methods of soil analysis: part 2 chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy, WI, USA, 1982.
- [21] CAO Xin-de, MA Le-na, LIANG Yuan, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11):4884–4889.
- [22] QIU Yu-ping, CHENG Hai-yan, XU Chao, et al. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(Ⅱ) adsorption[J]. *Water Research*, 2008, 42(3):567–574.
- [23] LU Huan-liang, ZHANG Wei-hua, YANG Yu-xi, et al. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3):854–862.
- [24] Barnum D. Hydrolysis of Cations. Formation constants and standard free energies of formation[J]. *Inorganic Chemistry*, 1983, 22(16):2297–2304.