

# 花生壳与花生壳生物炭对镉离子吸附性能研究

程启明<sup>1,3</sup>, 黄青<sup>1\*</sup>, 刘英杰<sup>1,2</sup>, 廖祯妮<sup>1</sup>

(1.中国科学院城市环境研究所 城市环境与健康重点实验室, 福建 厦门 361021; 2.同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 3.广西大学农学院, 南宁 530004)

**摘要:**将花生壳(PS)改性制备成花生壳生物炭(PSB),研究了吸附时间(10~5760 min)、吸附剂用量(0.1~5 g)、镉离子溶液初始 pH 值(1~8)和浓度(10~800 mg·L<sup>-1</sup>)等因素对 Cd<sup>2+</sup>去除效率的影响;利用场发射扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)与模型拟合分析,探讨了 PS 和 PSB 的吸附性能与机理。实验结果表明,PS 和 PSB 是优良的生物质基吸附材料;pH 为 5.0、Cd<sup>2+</sup>溶液浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>、吸附剂添加量为 4 mg·mL<sup>-1</sup>时,PS 的去除效率为 93.33%,PSB 的去除效率为 99.51%;吸附容量分别可达 26.88 mg·g<sup>-1</sup>、28.99 mg·g<sup>-1</sup>;Freundlich 与 Langmuir 吸附模型均能较好地描述 PS 和 PSB 对 Cd<sup>2+</sup>的等温吸附过程,以 Freundlich 模型略优。SEM 电镜扫描和 FTIR 图谱分析表明 PS 和 PSB 对镉的吸附主要为多分子层的表层络合吸附;SEM 分析表明 PS 和 PSB 在吸附 Cd<sup>2+</sup>以后表面具有大量的颗粒附着物;FTIR 分析表明 PS 与 PSB 吸附镉的主要机理为络合反应,PS 参与络合反应的主要官能团为-CHO、-C=O、-OH 和-P=O,PSB 参与络合反应的主要官能团为-C=C-、-C≡C-、-C≡N 和-OH 等官能团。

**关键词:**花生壳;花生壳生物炭;镉;傅里叶红外;等温吸附模型;生物质基材料

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)10-2022-08 doi:10.11654/jaes.2014.10.020

## Adsorption of Cadmium( II ) on Peanut Shell and Its Biochar

CHENG Qi-ming<sup>1,3</sup>, HUANG Qing<sup>1\*</sup>, LIU Ying-jie<sup>1,2</sup>, LIAO Zhen-ni<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Urban Environment & Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3.Guangxi University, Nanning 530004, China )

**Abstract:** Peanut shell is waste from agriculture and industry. This study was conducted to investigate the potential of peanut shell(PS) and its biochar(PSB) to remove cadmium(Cd<sup>2+</sup>) from aqueous solution under different conditions including pH, initial Cd<sup>2+</sup> concentrations, adsorbent doses and time. The surface characteristics and mechanism of Cd adsorption were also investigated using scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), BET specific surface area analyses and model simulation. Both PS and PSB were excellent adsorbents for Cd<sup>2+</sup>. At pH 5, 10 mg·L<sup>-1</sup> of Cd<sup>2+</sup> concentration and 4 mg·mL<sup>-1</sup> of adsorbent, Cd<sup>2+</sup> removal efficiencies were 93.33% and 99.51% for PS and PSB, respectively. The maximum adsorption for Cd<sup>2+</sup> was respectively 26.88 mg·g<sup>-1</sup> and 28.99 mg·g<sup>-1</sup> for PS and PSB. Freundlich and Langmuir models could be used to describe the adsorption data, with the former better than the latter. The adsorption was mainly polymolecular layer adsorption and the complexation was one of the adsorption mechanisms. The main functional groups involved in the complexation were -CHO, -C=O, -OH and -P=O for PS; while -C=C-, -C≡C-, -C≡N and -OH for PSB. The SEM and FTIR analyses showed that a lot of particles or ash substances were deposited on the surface of PS and PSB after adsorption of Cd<sup>2+</sup>.

**Keywords:** peanut shells(PS); peanut shell derived biochar(PSB); cadmium( II ); Fourier Transform infrared spectroscopy(FTIR); isotherm models; biomass-based material

镉是一种具有金属光泽的非典型过渡性重金属,镉污染主要源于矿山开采、化工、电镀等行业的“三

废”,通过水和食物链进入生物系统逐级放大进而对相关生物甚至人造成难以逆转的伤害。镉的生物蓄积性强、毒性持久、具有致畸、致癌、致突变(“三致”)作用;摄入过量的镉通常导致肝、肾、骨、睾丸、脑屏障等免疫系统、心血管系统、中枢神经系统损伤,进而引发记忆力衰退、智力低下以及其他多种疾病<sup>[1-2]</sup>。然而,通常镉污染水体治理主要基于物理或化学原理采用如

收稿日期:2014-05-09

基金项目:国家科技支撑计划项目(2014BAD14B04);中国科学院重点部署项目(No.KZZD-EW-16-02)

作者简介:程启明(1988—)男,硕士研究生,从事城市与城郊生态环境保护与生态高值农业研究。

\*通信作者:黄青 E-mail:qhuang@iue.ac.cn

离子交换法<sup>[3]</sup>、化学沉淀法<sup>[4]</sup>、电化学法<sup>[5]</sup>、反渗透法<sup>[6]</sup>、膜分离法<sup>[7]</sup>等,这些方法通常存在成本高或适用范围窄,或容易造成二次污染等问题。

近年来,生物质及生物质基高性能吸附材料用于废水的处理成为国内外研究的热点。由于生物质基材料来源广泛、品种多、成本低,吸附设备简单易操作、见效快、吸附量大,尤其适宜低浓度重金属废水的处理<sup>[8-9]</sup>,近年已有不少利用工农业生物质废弃物或其改性材料进行相关的开发研究,如稻秆<sup>[10]</sup>、茶叶<sup>[11]</sup>、改性豆秆<sup>[12]</sup>、改性玉米芯<sup>[13]</sup>、改性稻壳<sup>[14]</sup>等。

花生壳为一种很容易大量获得的廉价工农业生物质废弃物。除少部分花生壳作为粗饲料外,大量的花生壳被当作燃料或是废弃物处置,造成极大的资源浪费。有学者<sup>[15-18]</sup>对花生壳或花生壳生物质基作为吸附材料处理废水开展过探讨,但由于吸附容量小或花生壳改性材料成本较高,实际推广应用很少。然而重金属离子废水的治理一直期待吸附容量更大以及成本更低的吸附材料,在重金属废水中的应用范围及其机理还有待进一步研究<sup>[19]</sup>。因此,本研究通过简单经济高效的改性方式获得性能优良的花生壳生物质基吸附材料,并进一步全面及量化地研究花生壳与花生壳生物炭对废水中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能,探究其吸附作用机理,从反应时间、吸附材料剂量、pH 值、吸附质  $\text{Cd}^{2+}$  浓度的响应等方面,通过模型拟合、场发射扫描电镜(SEM)、傅里叶红外(FTIR)和比表面积分析对其吸附机理进行探讨,以期对工农业生物质基废弃物材料的资源高值化利用提供参考或借鉴,同时为 Cd 污染水体与场地的治理或修复提供一种备选方案。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

花生壳购自厦门本地花生油加工厂。将花生壳用超纯水清洗3次,于80℃烘箱中烘干,用中药粉碎机粉碎过10目尼龙网筛,得到灰黄色颗粒状花生壳粉末(PS)备用。另外,将足够的花生壳置于马沸炉中,通氮气20min,然后以20℃·min<sup>-1</sup>的速率升温至500℃,于500℃厌氧条件下保持4h;待碳化结束自然冷却至室温,制得花生壳生物炭,将其粉碎过10目筛后得花生壳生物质基改性吸附材料(PSB)备用。

### 1.2 供试试剂

用  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  与2%的稀硝酸溶液配制成10 g·L<sup>-1</sup>  $\text{Cd}^{2+}$  储备液,4℃保存备用;将储备液逐级稀释成不同浓度的  $\text{Cd}^{2+}$  工作溶液浓度。 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、NaOH、36%

的 HCl 为国药集团分析纯;68%的  $\text{HNO}_3$  为德国 Merck 公司优级纯,所有试剂配置用水均为 Milli-Q 18.0 MΩ 超纯水。

### 1.3 实验仪器

安捷伦 7500C 型电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-MS),M6 型原子吸收光谱仪(AAS),Thermo Scientific Nicolet IS10 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国 ASAP 2020 比表面积与孔隙度吸附仪;超纯水系统,电子天平,高速中药粉碎机,PB-10 型 pH 计,恒温鼓风干燥箱,振荡培养箱。

### 1.4 实验设计

#### 1.4.1 时间对吸附效果影响分析

分别称取 0.2 g PS 和 PSB,置于 100 mL 离心管中,加入 pH 为 5.0 浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液 50 mL,于室温条件下在振荡器中以 200 r·min<sup>-1</sup> 分别振荡 10、20、40、60、90、120、180、360、720、1440、2880、5760 min 后过滤,每个梯度 3 个平行。

#### 1.4.2 吸附剂用量对去除效率分析

分别称取 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0、5.0 g PS 和 PSB,置于 100 mL 离心管中,加入 pH 为 5.0 浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液 50 mL,于室温条件下在振荡器中以 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 24 h 后过滤,每个梯度 3 个平行。

#### 1.4.3 pH 值对吸附效率影响分析

分别称取 0.2 g 制备好的 PS 和 PSB,置于 100 mL 离心管中,加入 pH 分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液 50 mL,于室温条件下在振荡器中以 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 24 h 后过滤,每个梯度 3 个平行。

#### 1.4.4 吸附等温实验

分别称取 0.2 g PS 和 PSB,置于 100 mL 离心管中,加入 pH 为 5.0 浓度分别为 10、20、50、100、200、500、800 mg·L<sup>-1</sup> 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液 50 mL,于室温条件下在振荡器中以 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 24 h 后过滤,每个梯度 3 个平行。

#### 1.4.5 镉离子检测

将经过 PS 和 PSB 吸附前后的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液过滤,用 AAS 或 ICP-MS 测定溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度。

#### 1.4.6 吸附材料表面结构与吸附基团分析

将吸附前后的 PS 和 PSB 经恒温干燥后,均匀粘在含导电胶的样品台上,喷金处理后使用扫描电镜进行扫描,对比二者表面的微观结构差异;同时,对于干燥吸附前后的 PS 和 PSB 采用 KBr 压片法进行 FTIR 光

谱分析(波数为 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ );最后,将干燥的 PS 和 PSB 利用 ASAP 2020 比表面积与孔隙度吸附仪分析其比表面积。

## 1.5 数据处理

### 1.5.1 吸附数值计算

实验数据应用 Office 2007 和 SigmaPlot 10.0 进行分析及图表处理。

吸附材料的吸附效果分别用去除效率和吸附量来衡量,其计算公式如下:

$$\text{去除效率 } E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸附量 } q_e = (C_0 - C_e) V / m \quad (2)$$

式中: $E$  为去除效率,%; $q_e$  为  $e$  时刻吸附材料的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $C_0$  为溶液中待分析离子的初始浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_e$  为吸附  $e$  时刻溶液中的离子浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  为离子溶液的体积, L;  $m$  为投加吸附材料的质量, g。

### 1.5.2 等温吸附模型拟合

基于吸附学科应用广泛的单分子吸附 Langmuir 模型与多分子层吸附 Freundlich 模型对 PS 和 PSB 材料的等温吸附过程分别进行拟合分析,以无量纲参数分离因子来分析 PS 与 PSB 材料的吸附性能,其公式如下:

$$C_e / Q_e = 1 / Q_{\max} K_L + C_e / Q_{\max} \quad (3)$$

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (4)$$

$$K_L = 1 / (1 + b C_0) \quad (5)$$

式中: $C_0$  为初始溶液的金属离子浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_e$  为吸附平衡时溶液的金属离子浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $Q_e$  为金属离子的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $Q_{\max}$  为金属离子的最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为表征吸附能力的 Langmuir 吸附常数;  $K_f$  为表征吸附能力的 Freundlich 吸附等温常数;  $1/n$  为 Freundlich 模型中表示吸附强度的参数,  $n$  为 2~10 之间的常数;当  $0 < K_L < 1$  表明有利于吸附;  $K_L > 1$ , 表示不利于吸附;  $K_L = 1$  属于线性分配;  $K_L$  趋于 0 表示不可逆吸附。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS 和 PSB 吸附时间对吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的影响

PSB 在吸附 48 h 达到最高  $21.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在吸附 10 min 时其吸附量为  $13.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 为最大吸附量的 63.96%, 吸附 12 h 达到最大吸附量的 88.83%, 吸附 24 h 达到最大吸附量的 94.51%, 吸附 96 h 比 48 h 略有下降, 即 PSB 随着吸附时间延长而增加, 最后趋于稳定; PS 则随着吸附时间的增加吸附量则逐步下降, PS 最大吸附量为  $13.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明 PSB 对于溶液中

$\text{Cd}^{2+}$  的去除能力比 PS 要强 1.6 倍(图 1)。推测 PS 吸附这种情况是表面的物理化学吸附过程, 在吸附初期, PS 表面的酚羟基、氨基等与水溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  离子具有较好的交换、结合能力, 交换结合位点较多, PS 吸附处于动态吸附的正向吸附; 随着时间的推移, 正向吸附速率减小, 同时 PS 表面带负电基团如  $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CHO}$  等与  $\text{Cd}^{2+}$  结合较弱, 在后期随着被交换下来的  $\text{H}^+$  增多, 导致原来弱吸附的  $\text{Cd}^{2+}$  逐渐被解吸下来。因此, PS 随着时间的延长吸附量下降, 直到解吸速率与吸附速率相等即达到动态平衡。李光林等<sup>[20]</sup>研究认为胡敏酸在特定时间吸附量达最大后有所下降, 是由于反应初期  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{H}^+$  竞争结合相同位点, 溶液中  $\text{H}^+$  浓度处于上升, 直至最后趋于稳定与本研究结果一致。PSB 随时间延长吸附量逐渐升高并于 12 h 开始稳定, 推测 PSB 吸附机理与 PS 一样是表面的物理化学吸附, 24 h 后吸附容量逐步升高是由于  $\text{Cd}^{2+}$  从表面进入到微孔中,  $\text{Cd}^{2+}$  在其中移动较慢, 吸附容量相应地随时间缓慢增加直至饱和。

### 2.2 PS 和 PSB 吸附剂量对 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附的影响

PS 在实验剂量为  $100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时对溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的去除效率为 91.83%; PSB 剂量为  $16 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时去除效率为 98.96%, PSB 剂量在  $40 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  去除效率为 99.85%, 即可将  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的镉离子溶液降低到  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2)。去除效率随着 PS 和 PSB 吸附剂量增加而上升, 推测是源于吸附剂量的增加总比表面积和总官能团数的增加所致。实验结果还显示, 吸附材料吸附容量大时对单位体积  $\text{Cd}^{2+}$  溶液中去除效率较低, 去除效率较高时吸附材料的吸附容量相对较小。丁洋等<sup>[21]</sup>在研究板栗内皮对镉的去除时观测到与本研究类似的结论。最后结果显示, PSB 比 PS 的吸附去除效率更高, 推测除 PSB 比 PS 在总比表面积和总

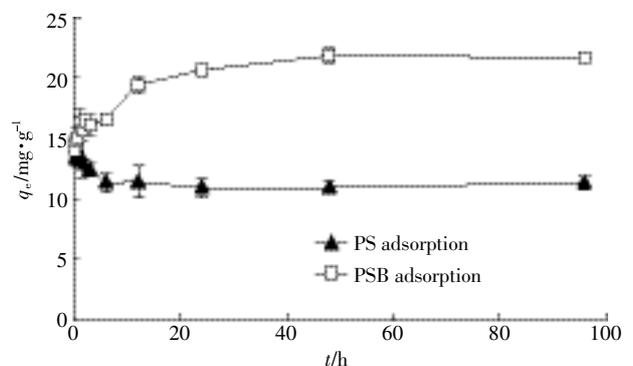


图 1 吸附时间对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附效果的影响

Figure 1 Adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  as function of time

官能团数更大外,还在于PSB改性后呈碱性,部分[OH]<sup>-</sup>与之发生了沉淀反应,进而促进了溶液中Cd<sup>2+</sup>的去除。

### 2.3 溶液 pH 对 Cd<sup>2+</sup>吸附的影响

pH 处于 1.0~2.0 之间时,吸附量与 pH 值无关,PS 与 PSB 对 Cd<sup>2+</sup>吸附差异不明显;当 pH 处于 2.0~4.0 时,随着初始溶液 pH 的增加吸附效率急剧增加;pH 为 4.0~8.0 时,吸附去除效率几乎无变化,表明该吸附反应适应的 pH 范围较宽(图 3)。推测在低 pH 条件下,溶液中大量存在的 H<sup>+</sup>竞争有限的结合位点,使得吸附量减少;随着 pH 上升,H<sup>+</sup>量减少,吸附剂表面结合位点暴露,负电荷密度增大,吸附容量也随之增加;当 pH>8.0 时,基于溶液中[OH]<sup>-</sup>会与Cd<sup>2+</sup>反应产生沉淀而去除一部分,故在本研究中未进行相关研究。在初始浓度、生物量、时间等其他条件不变的情况下,溶液 pH 对 PS 和 PSB 吸附去除 Cd<sup>2+</sup>有较大影响,因此溶液 pH 值是影响 PS 和 PSB 吸附 Cd<sup>2+</sup>的最重要因素之一。李力等<sup>[22]</sup>与谭光群等<sup>[23]</sup>分别在对小麦秸秆和玉米秸秆的 Cd<sup>2+</sup>吸附性能中观测到类似的趋势,他们认为 pH 升高,溶液中 H<sup>+</sup>含量减少,H<sup>+</sup>竞争

作用减弱,使更多带负电荷的官能团暴露出来而有利于金属离子结合。即表明 PS 和 PSB 吸附 Cd<sup>2+</sup>的最佳 pH 在 4.0~8.0 之间,故本研究中后续实验 pH 控制为 5.0。

### 2.4 PS 与 PSB 对 Cd<sup>2+</sup>的等温吸附研究

PS 与 PSB 吸附容量随溶液中 Cd<sup>2+</sup>浓度的升高而增加(图 4)。初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 时,PS 的去除效率为 93.33%,PSB 的去除效率为 99.51%,Cd<sup>2+</sup>的浓度达到 800 mg·L<sup>-1</sup> 时,PS 的去除效率为 12.46%,PSB 的去除效率为 14.43%,表明溶液中 Cd<sup>2+</sup>浓度低时去除效率较高,Cd<sup>2+</sup>浓度高时去除效率降低,PS 与 PSB 适合低浓度 Cd<sup>2+</sup>离子的吸附去除。张再利等<sup>[16]</sup>在 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 等金属离子去除研究中得到与本研究相似的结论。

采用 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 模型<sup>[24-26]</sup>对 Cd<sup>2+</sup>吸附平衡浓度与 PS 或 PSB 的吸附容量拟合结果表明:Langmuir 和 Freundlich 模型均能较好地表征拟合 PS 与 PSB 对 Cd<sup>2+</sup>吸附性能,对 Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量分别为 26.88、28.99 mg·g<sup>-1</sup> (表 1 及图 5、6),PS 与 PSB 能较好地吸附 Cd<sup>2+</sup>。在不同材料间,当 n 值接近

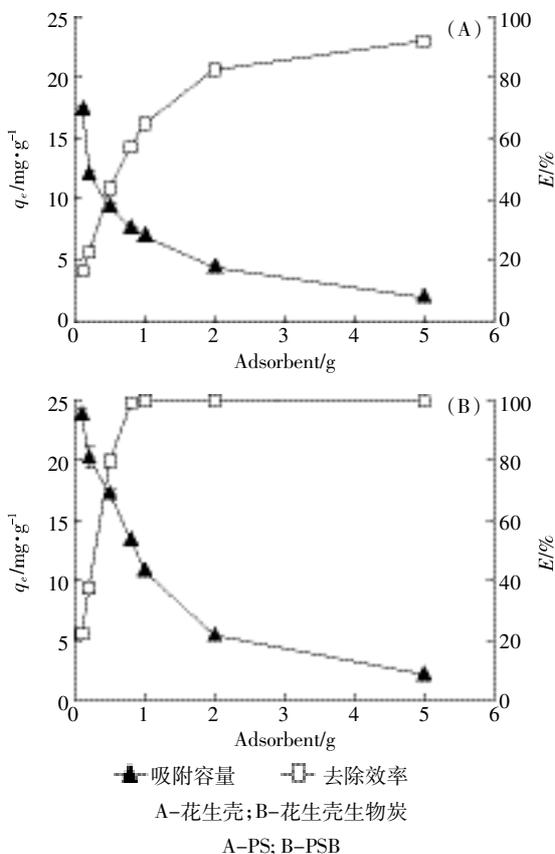


图 2 吸附剂投加量对 Cd<sup>2+</sup>吸附的影响

Figure 2 Adsorption of Cd<sup>2+</sup> as function of adsorbent doses

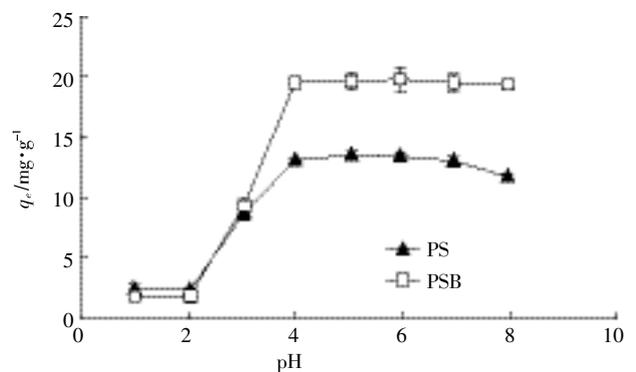


图 3 溶液初始 pH 值对吸附的影响

Figure 3 Effects of initial pH values on Cd<sup>2+</sup> adsorption

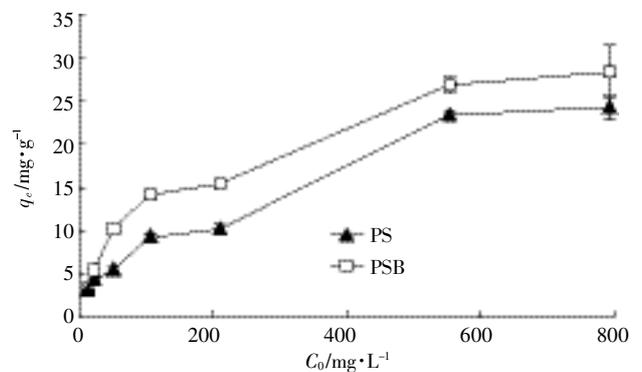


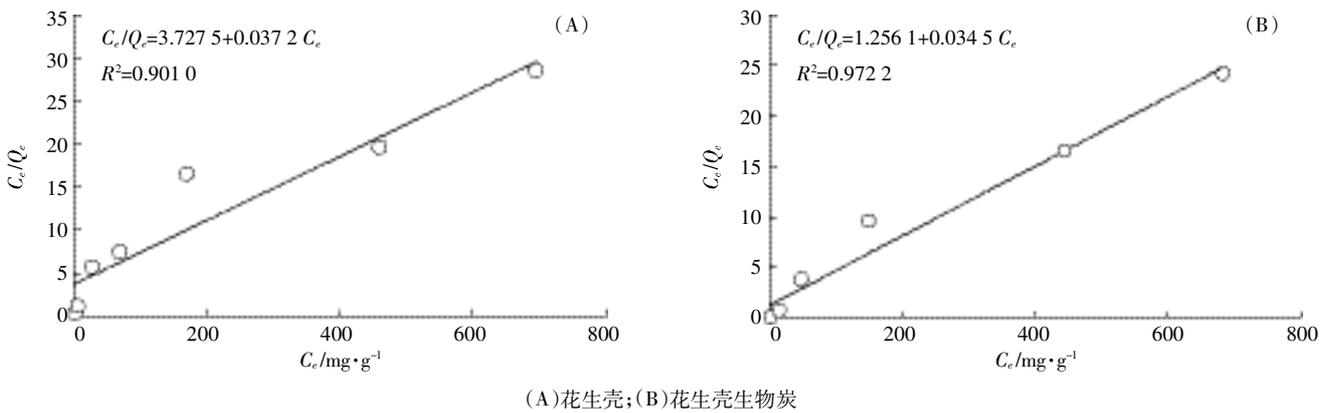
图 4 Cd<sup>2+</sup>初始浓度对吸附剂的影响

Figure 4 Effects of initial Cd<sup>2+</sup> concentrations on adsorption of Cd<sup>2+</sup>

表 1 等温吸附模型拟合参数

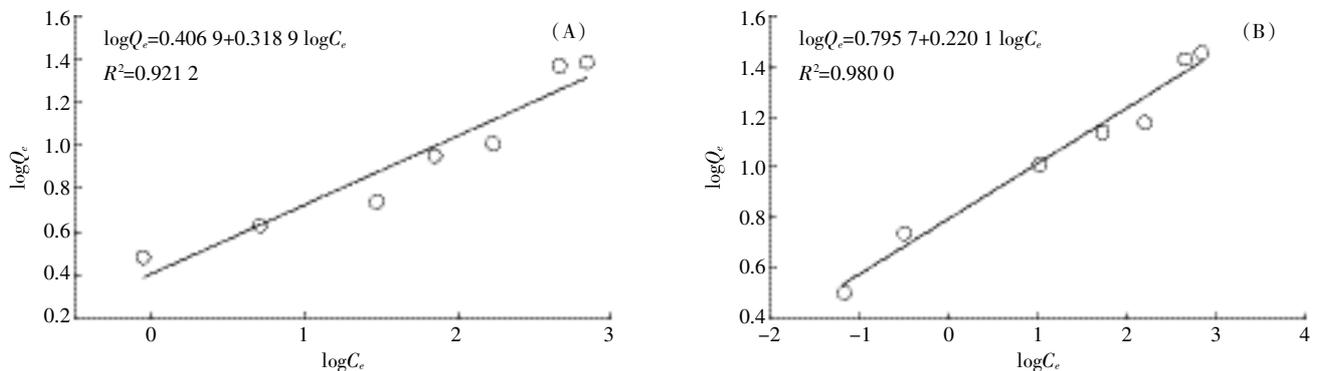
Table 1 Fitness of isotherm models and corresponding parameters

材料 Material	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/L\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$	$K_L/L\cdot\text{g}^{-1}$	$n$	$R^2$
花生壳 PS	26.88	0.010 0	0.901 0	2.552 1	3.14	0.921 2
花生壳生物炭 PSB	28.99	0.796 1	0.972 2	6.247 4	4.54	0.980 0



(A)花生壳;(B)花生壳生物炭

图 5 Langmir 吸附等温线

Figure 5 Langmuir isotherm plot of  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption

(A)花生壳;(B)花生壳生物炭

图 6 Freundlich 吸附等温线

Figure 6 Freundlich isotherm plot of  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption

时,  $K_f$  值与吸附剂吸附容量正相关, PSB 的  $K_f$  值大于 PS, 表明 PSB 对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附容量大于 PS, 与本实验结果一致。

Freundlich 模型的  $R^2$  与 Langmuir 模型的  $R^2$  相比略高, 表明 Freundlich 等温线方程模型相当或略优于 Langmuir 等温线方程模型, 即 PS 与 PSB 存在着多分子层吸附, 但是 Langmuir 模型的  $Q_{\max}$  与实验值更接近(图 4)。通过与此前报道的生物基吸附剂对比发现, PS 与 PSB 的吸附容量远高于板栗内皮、稻壳、稻壳生物炭、 $\text{HNO}_3$ (或  $\text{NaOH}$ )改性稻壳、甲醛改性豆壳、吡啶改性豆壳、香蕉皮(表 2)。

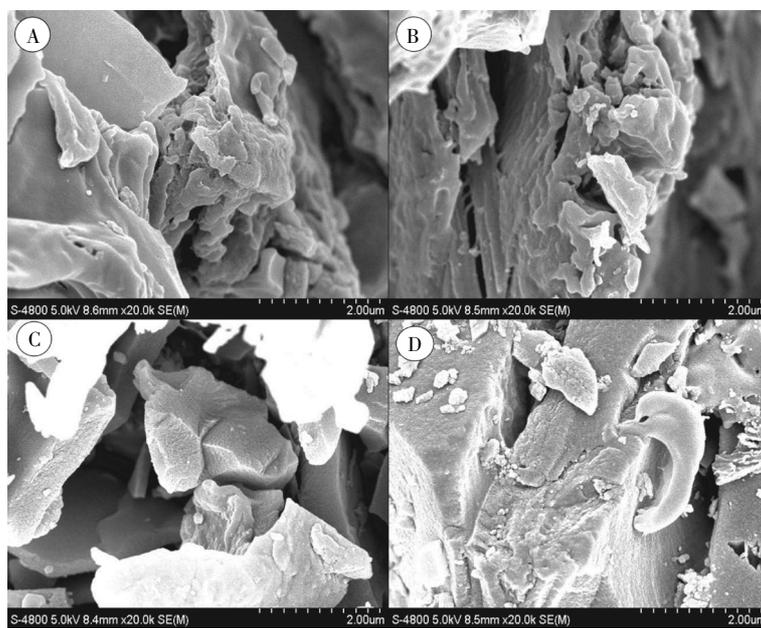
根据无量纲参数分离因子  $K_L$  进行分析<sup>[16]</sup>。PS 和 PSB 的  $K_L$  均在 0~1 之间, 表明 PS 和 PSB 对  $\text{Cd}^{2+}$  有较好的吸附性; PS 的  $K_L$  为 0.0100, 表明 PS 的大多吸附位点为不可逆吸附; 而 PSB 的  $K_L$  为 0.7961, 表明为接近线性的可逆吸附, 且 PSB 的吸附性能优于 PS。

## 2.5 场发射扫描电镜分析

通过 SEM 观察表明, PS 和 PSB 的微观结构在吸附  $\text{Cd}^{2+}$  前表面平整, 颗粒附着物少; 吸附后 PS 与 PSB 材料表面聚集着众多颗粒附着物, 大量颗粒物或粉状物聚集在表层(图 7)。王宁等<sup>[32]</sup>研究认为生物炭吸附能力优于其母体材料与本文的现象一致。丁洋等<sup>[21]</sup>研

表2 各种吸附剂对 Cd<sup>2+</sup>的吸附能力比较Table 2 Comparison of adsorption capacity for Cd<sup>2+</sup> by various adsorbents

吸附剂 Adsorbent	BET Surface Area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	pH	吸附能力 Adsorption capacity/mg·g <sup>-1</sup>	文献来源 Literature sources
板栗内皮		5.0	14.71	[21]
稻壳		5.0	13.89	[27]
稻壳生物炭		6.6~6.8	8.58	[28]
HNO <sub>3</sub> -NaOH 改性稻壳		5.0	14.95	[29]
甲醛改性豆壳		5.0	4.76	[30]
吡啶改性豆壳		5.0	1.82	[30]
香蕉皮		3.0	5.71	[31]
花生壳(PS)	1.294 2	5.0	26.88	本研究
花生壳生物炭(PSB)	1.549 2	8.0	28.99	本研究



花生壳(A-吸附前;B-吸附后);花生壳生物炭(C-吸附前;D-吸附后)  
PS(A-Before; B-After); PSB(C-Before; D-After)

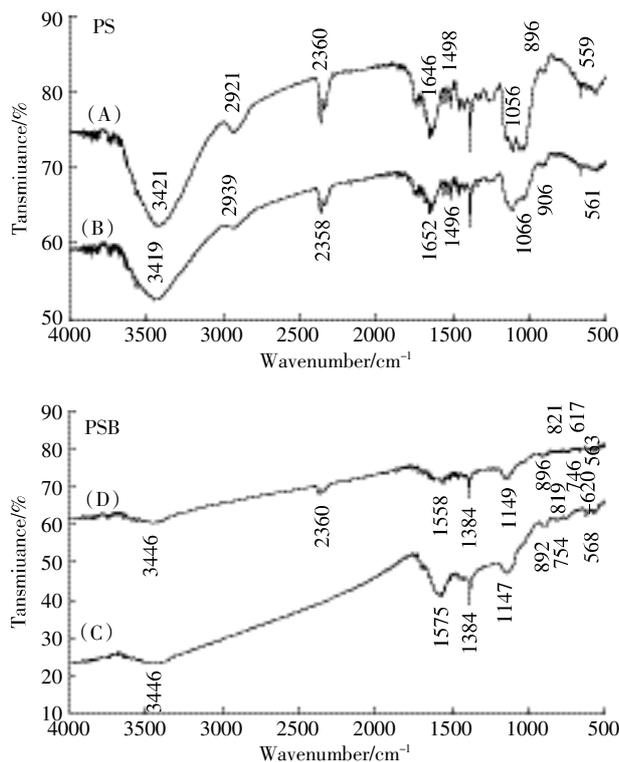
图7 吸附剂对 Cd<sup>2+</sup>吸附前后场发射扫描电镜图(×20 000 倍)Figure 7 SEM images of adsorbents before and after Cd<sup>2+</sup> adsorption(×20 000)

究板栗内皮对镉的吸附机理,认为生物质材料或生物炭对重金属离子的吸附能力与材料疏水性、比表面积、孔隙结构、表面官能团组成等相关。

## 2.6 傅立叶红外变换光谱分析

PS 和 PSB 吸附前后材料经 FTIR 分析结果显示,有多处谱带发生明显位移,进一步分析显示多种官能团参与了 Cd<sup>2+</sup>的络合反应。PS 吸附 Cd<sup>2+</sup>后谱带发生较为明显位移的主要有 2921 cm<sup>-1</sup> 移到 2939 cm<sup>-1</sup>、1646 cm<sup>-1</sup> 移到 1652 cm<sup>-1</sup>、1056 cm<sup>-1</sup> 移到 1066 cm<sup>-1</sup> 和 896 cm<sup>-1</sup> 移到 906 cm<sup>-1</sup>;与之对应的烷烃和醛类中的-C-H 与-CHO 基团、-C=O 基、-P=O 基。PSB 吸附 Cd<sup>2+</sup>后有多处谱带发生位移,较为明显的 2360 cm<sup>-1</sup> 峰出现有

双键、三键类中的-C=C-、-C≡C-和-C≡N 的伸缩振动,-N-H 的伸缩振动峰由 1575 cm<sup>-1</sup> 移到 1558 cm<sup>-1</sup>, -P=O 的反对称伸缩振动峰由 892 cm<sup>-1</sup> 移到 896 cm<sup>-1</sup>,醇、酚类和卤素类伸缩振动峰由 754 cm<sup>-1</sup> 移到 746 cm<sup>-1</sup>,620 cm<sup>-1</sup> 移到 617 cm<sup>-1</sup>,568 cm<sup>-1</sup> 移到 563 cm<sup>-1</sup>(图 8)。丁洋等<sup>[21]</sup>研究板栗内皮得出的官能团变化与本文观测到的 PS 结果类似,李力等<sup>[22]</sup>在研究玉米秸秆生物炭对镉的吸附前后官能团变化与本文的 PSB 结果类似,即 Cd<sup>2+</sup>分别与 PS 材料中的-CHO、-C=O、-OH 和-P=O 官能团络合,PSB 吸附镉主要与-C=C-、-C≡C-和-C≡N、-OH、-R 等官能团络合相关。通常-CHO、-C=O、-OH 和-P=O 相对于 C=C-、



花生壳(A-吸附前;B-吸附后);花生壳生物炭(C-吸附前;D-吸附后)  
PS(A-Before; B-After); PSB(C-Before; D-After)

图8 吸附剂吸附镉前后的红外光谱图

Figure 8 FTIR spectra of adsorbents before (b) and after (a)  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption

$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{R}$ 等官能团络合能力要强,而与本文实验结果PSB比PS的去除效率和吸附容量都要高似乎相矛盾。我们推测这种情况除PSB比PS比表面积大与PSB材料呈碱性之外,可能还与单位质量材料表面的官能团密度相关,即影响生物质或生物质基材料对重金属离子的吸附量取决于材料的官能团种类外,还与官能团的密度、比表面积等综合因素相关。

### 3 结论

(1) PS和PSB对 $\text{Cd}^{2+}$ 有良好的吸附去除性能。最佳吸附去除的pH范围为4.0~8.0;在pH为5.0、 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附剂为 $4\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,PS的去除效率为93.33%,PSB的去除效率为99.51%。等温吸附模型拟合结果表明,最大理论吸附量分别为26.88、28.99  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2) Freundlich吸附模型与Langmuir吸附模型均能较好地描述PS和PSB对 $\text{Cd}^{2+}$ 的等温吸附过程。SEM电镜扫描和FTIR图谱分析表明,PS和PSB对镉的吸附主要为多分子层的表层络合吸附去除,PS

参与络合反应的主要官能团为 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{P}=\text{O}$ ,PSB参与络合反应的主要官能团为 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $-\text{OH}$ 等。

### 参考文献:

- [1] Nawrot T S, Staessen J A, Roels H A, et al. Cadmium exposure in the population; From health risks to strategies of prevention[J]. *Biomaterials*, 2010, 23(5):769-782.
- [2] Satarug S, Baker J R, Urbenjapol S, et al. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population[J]. *Toxicology Letters*, 2003, 137(1):65-83.
- [3] 尔丽珠,秦晓丹,张惠源. 离子交换法移动处理重金属废水[J]. *电镀与精饰*, 2007, 29(2):48-51.  
ER Li-zhu, QIN Xiao-dan, ZHANG Hui-yuan. Mobile treatment of waste water containing heavy metal by ion exchange method[J]. *Plating & Finishing*, 2007, 29(2):48-51.
- [4] 郭燕妮,方增坤,胡杰华,等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. *工业水处理*, 2012, 31(12):9-13.  
GUO Yan-ni, FANG Zeng-kun, HU Jie-hua, et al. Research development of treating wastewater containing heavy metals by chemical precipitation process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 31(12):9-13.
- [5] 黄其祥,胡衍华,徐湊友,等. 电镀废水处理技术研究现状及展望[J]. *广东化工*, 2010, 4(37):128-130.  
HUANG Qi-xiang, HU Yan-hua, XU Cou-you, et al. Electroplating wastewater treatment technology research situation and prospect [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 4(37):128-130.
- [6] 黄万抚,徐洁. 反渗透法处理矿山含重金属离子废水的试验研究[J]. *矿业工程*, 2005, 3(4):36-37.  
HUANG Wan-fu, XU Jie. Experimental research of treating exmine wastewater containing heavy metal ions by means of hyperfiltration[J]. *Mining Engineering*, 2005, 3(4):36-37.
- [7] 徐德志,相波,邵建颖,等. 膜技术在工业废水处理中的应用研究进展[J]. *工业水处理*, 2006, 26(4):1-4.  
XU De-zhi, XIANG Bo, SHAO Jian-ying, et al. Application of membrane technology to the industrial wastewater treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2006, 26(4):1-4.
- [8] Li D, Ke Y, Meng F. Research progress on heavy metal pollution control and remediation [J]. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2013, 17(2):76-83.
- [9] Shao H, Chu L, Xu G, et al. Progress in phytoremediating heavy-metal contaminated soils[M]//*Detoxification of Heavy Metals*. Springer Berlin Heidelberg, 2011:73-90.
- [10] Rocha C G, Zaia D A M, Alfaya R V S, et al. Use of rice straw as biosorbent for removal of  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  and  $\text{Hg}(\text{II})$  ions in industrial effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1):383-388.
- [11] Ahluwalia S S, Goyal D. Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution[J]. *Engineering in life Sciences*, 2005, 5(2):158-162.
- [12] Zhu B, Fan T, Zhang D. Adsorption of copper ions from aqueous solu-

- tion by citric acid modified soybean straw[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1):300-308.
- [13] Leyva-Ramos R, Bernal-Jacome L A, Acosta-Rodriguez I. Adsorption of cadmium( II ) from aqueous solution on natural and oxidized corncob [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 45(1):41-49.
- [14] Luo X, Deng Z, Lin X, et al. Fixed-bed column study for Cu<sup>2+</sup> removal from solution using expanding rice husk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1):182-189.
- [15] 黄翔,宗浩,陈文祥,等.花生壳对水溶液中铜离子的吸附特性[J].四川师范大学学报:自然科学版,2007,30(3):380-383.  
HUANG Xiang, ZONG Hao, CHEN Wen-xiang, et al. Biosorption of copper( II ) in aqueous solution by peanut-shuck[J]. *Journal of Sichuan Normal University(Natural Science)*, 2007, 30(3):380-383.
- [16] 张再利,况群,贾晓珊.花生壳吸附 Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>的动力学和热力学研究[J].生态环境学报,2010,19(12):2973-2977.  
ZHANG Zai-li, KUANG Qun, JIA Xiao-shan. Study on the kinetics and thermodynamics of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> adsorption onto peanut hull[J]. *Ecology and Environment*, 2010, 19(12):2973-2977.
- [17] Xiang G, Huang Y, Luo Y. Solid phase extraction of trace cadmium and lead in food samples using modified peanut shell prior to determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Microchimica Acta*, 2009, 165(1-2):237-242.
- [18] Li Q, Zhai J, Zhang W, et al. Kinetic studies of adsorption of Pb( II ), Cr( III ) and Cu( II ) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1):163-167.
- [19] Wilson K, Yang H, Seo C W, et al. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(18):2266-2270.
- [20] 李光林,魏世强,青长乐.镉在胡敏酸上的吸附动力学和热力学研究[J].土壤学报,2004,41(1):74-80.  
LI Guang-lin, WEI Shi-qiang, QING Chang-le. Kinetics and thermodynamics of cadmium adsorption on humic acid[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1):74-80.
- [21] 丁洋,靖德兵,周连碧,等.板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J].环境科学学报,2011,31(9):1933-1941.  
DING Yang, JING De-bing, ZHOU Lian-bi, et al. The adsorption of aquatic cadmium( II ) by chestnut inner shell[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(9):1933-1941.
- [22] 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.
- [23] 谭光群,袁红雁,刘勇,等.小麦秸秆对水中 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>的吸附特性[J].环境科学,2011,32(8):2298-2304.  
TAN Guang-qun, YUAN Hong-yan, LIU Yong, et al. Characteristics of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> sorption in aqueous solution by wheat straw[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2011, 32(8):2298-2304.
- [24] Li Q, Chai L, Qin W. Cadmium( II ) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and possible mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197:173-180.
- [25] 苏峰,罗胜联,曾光明,等.海带对镉的吸附动力学与热力学研究[J].环境工程学报,2009,3(5):857-860.  
SU Feng, LUO Sheng-lian, ZENG Guang-ming, et al. Kinetics and thermodynamics of Cd( II ) biosorption onto *Laminaria japonica*[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(5):857-860.
- [26] Vargas A M M, Cazetta A L, Kunita M H, et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2):722-730.
- [27] Ding Y, Jing D, Gong H, et al. Biosorption of aquatic cadmium( II ) by unmodified rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114:20-25.
- [28] Kumar U, Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(1):104-109.
- [29] Rocha C G, Zaia D A M, Alfaya R V S, et al. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu( II ), Zn( II ), Cd( II ) and Hg( II ) ions in industrial effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1):383-388.
- [30] Adediran G O, Tella A C, Mohammed H A. Adsorption of Pb, Cd, Zn, Cu and Hg ions on formaldehyde and pyridine modified bean husks[J]. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 2007, 11(2):153-158.
- [31] Anwar J, Shafique U, Salman M, et al. Removal of Pb( II ) and Cd( II ) from water by adsorption on peels of banana[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(6):1752-1755.
- [32] 王宁,侯艳伟,彭静静,等.生物炭吸附有机污染物的研究进展[J].环境化学,2012,31(3):287-295.  
WANG Ning, HOU Yan-wei, PENG Jing-jing, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3):287-295.