

肖 瑶, 葛成军, 张 丽, 等. 木薯渣基生物质炭对水中 Cd²⁺ Cu²⁺的吸附行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8): 1587-1594.
 XIAO Yao, GE Cheng-jun, ZHANG Li, et al. Adsorption performance of Cd²⁺ and Cu²⁺ in aqueous solution by biochars prepared from manioc wastes[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(8): 1587-1594.

木薯渣基生物质炭对水中 Cd²⁺ Cu²⁺的吸附行为研究

肖 瑶¹, 葛成军^{1,2}, 张 丽¹, 李昉泽¹, 岳 林¹, 俞花美^{1,2*}

(1.海南大学环境与植物保护学院, 海口 570228; 2.海口市环境毒理学重点实验室, 海口 570228)

摘要:以木薯渣为原料,制备不同温度(350、450、550 °C)的生物质炭(BC350、BC450、BC550),对其性质进行表征,探究吸附时间、溶液初始浓度、温度、pH对生物质炭吸附 Cd²⁺、Cu²⁺作用的影响。结果表明:生物质炭对 Cd²⁺、Cu²⁺的吸附平衡时间随着生物质炭热解温度的升高而缩短,伪二级动力学模型能较好地描述吸附动力学特性($R^2>0.983$)。吸附等温线符合 Freundlich 模型和 Langmuir 模型,但 Freundlich 模型拟合的线性更好, R^2 分别在 0.951~0.998 和 0.992~0.998 之间,说明生物质炭对 Cd²⁺、Cu²⁺的吸附为多层吸附。 $\lg K_F$ 值表示吸附能力,随生物质炭热解温度的升高而增大,说明 BC550 吸附效果最好,对 Cd²⁺、Cu²⁺的最大吸附量分别为 15.55 和 5.44 mg·g⁻¹。生物质炭对 Cd²⁺、Cu²⁺的吸附具有自发的特性,吸附量随 pH 的增加先增加后下降,最适 pH 分别为 5.5 和 6.5。

关键词:木薯渣;生物质炭;Cd²⁺;Cu²⁺;吸附

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)08-1587-08 doi:10.11654/jaes.2016-0557

Adsorption performance of Cd²⁺ and Cu²⁺ in aqueous solution by biochars prepared from manioc wastes

XIAO Yao¹, GE Cheng-jun^{1,2}, ZHANG Li¹, LI Fang-ze¹, YUE Lin¹, YU Hua-mei^{1,2*}

(1.College of Environment and Plant Protection, Hainan University, Haikou 570228, China; 2.Key Laboratory of Environmental Toxicology in Haikou, Haikou 570228, China)

Abstract:Three types of biochars(BC350, BC450 and BC550) were prepared by pyrolyzing manioc wastes at different temperatures(350, 450 and 550 °C). The characteristics of biochars and the influential factors of Cd²⁺ and Cu²⁺ to biochars in aqueous(such as contact time, initial concentration, temperature and pH value) were investigated. The results showed that the adsorption balance time of Cd²⁺ and Cu²⁺ reduced with the increase of pyrolysis temperature. The adsorption kinetics' data were fitted greatly to the pseudo-second-order model ($R^2=0.983$). Adsorption isothermal of Cd²⁺ and Cu²⁺ onto biochars fitted well with both Freundlich and Langmuir model. The Freundlich model was better in the two models with R^2 in 0.951~0.998 and 0.992~0.998 for Cd²⁺ and Cu²⁺, respectively, which also indicated that Cd²⁺ and Cu²⁺ were adsorbed onto the biochar by interaction via multilayer. The $\lg K_F$ was an important parameter to represent adsorption capacity, which increased with the increasing pyrolysis temperature. This indicated that the adsorption capacity of BC550 was the best in the three types of biochars. The maximum adsorption amounts of Cd²⁺ and Cu²⁺ were 15.55 and 5.44 mg·g⁻¹ respectively. The adsorption of two heavy metals on biochars was a spontaneous process. The adsorption capacity of Cd²⁺ and Cu²⁺ to biochars increased initially and then decreased with the increase of pH value. The optimum pH values of Cd²⁺ and Cu²⁺ to biochars in aqueous were 5.5 and 6.5, respectively.

Keywords:manioc waste; biochar; Cd²⁺; Cu²⁺; adsorption

收稿日期:2016-04-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21467008, 21367011);海南省教育厅高校科研重点项目(Hjsk2013-05);海南省自然科学基金项目(713183)

作者简介:肖 瑶(1995—),女,山西临汾人,研究方向为污染物环境行为。E-mail:xiaoy0105@163.com

*通信作者:俞花美 E-mail:yuhuamei3007@163.com

生物质炭(Biochar, BC)是生物质在限氧和相对低温(通常<700 °C)的条件下热解炭化产生的一种富碳物质^[1]。由于其原料来源广泛,制备工艺相对简单,比表面积大、孔隙度高使其具有良好的吸附性能,广泛应用于改良土壤、管理废物、减缓气候变化和生产能源^[2-3]。冶炼等工业废水的随意排放、不合理的污水灌溉等人类活动使得大量的重金属通过各种途径进入到土壤和水体中,造成环境污染。 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 作为常见重金属污染物可以通过直接饮用或食物链的蓄积对人类健康产生较大的威胁。因此,国内外对高效去除溶液中重金属的方法进行了大量研究,如化学沉淀、阳离子交换、膜分离和吸附^[4-6]。吸附经济高效且环境稳定性较好,广泛应用于水体污染物的修复,目前主要研究的吸附剂有活性炭、农业废弃物、碳纳米管等^[7-9],但某些吸附剂成本高、效率低,应用受到限制。研究表明,生物质炭可以强烈地吸附水中的重金属^[10]。500 °C下制得的甘蔗渣生物质炭对 Pb^{2+} 的去除量达到了 $86.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[11];900 °C下制备的污泥生物质炭在固液比(g·mL)为0.2%时,对 Cd^{2+} 取得了最大吸附量 $42.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12]。同时,不同原料和热解温度的生物质炭,比表面积、阳离子交换量、表面官能团种类和含量等理化性质存在差异,对污染物的吸附性能不同。450 °C下制备的小麦、水稻、玉米生物质炭对 Cd^{2+} 的吸附量分别为 30.64 、 29.39 、 $21.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[13];600 和 400 °C下制备的胡麻秸秆生物质炭对 Cu^{2+} 的最大吸附量分别为 $9.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[14]。

木薯作为热带地区重要的非粮食作物之一,种植面积不断增大。从2004年到2013年,中国木薯的收获面积从24.58万hm²增加到28.56万hm²,鲜薯的总产量从381.57万t上升到459.85万t^[15]。我国木薯主要用作饲料及加工生产淀粉和酒精,大规模的种植和加工利用产生大量的木薯渣等废弃物,约占原料的15%。我国对木薯渣的利用程度很低,只有部分应用于肥料和燃料^[16]。然而,木薯渣堆肥产生的沼气残渣和燃料预处理接触的有毒物质会造成环境污染^[17]。据报道^[18],木薯渣主要含有38.41%淀粉、46.38%纤维素、3.27%粗脂肪、2.76%粗蛋白和1.82%灰分,是一种具有广阔开发利用前景的生物材料。木薯渣产量大、价格低廉,碳含量达到了41.65%,可制备生物质炭作为吸附剂,缓解木薯渣的堆置问题。

关于生物质炭对重金属吸附特性的研究较多^[13,19],但大多数生物质炭的原材料为小麦、玉米、水稻等农作物秸秆,对木薯渣基生物质炭的研究较少。由于土

壤类型、水肥管理措施及不同作物的养分吸收存在差异,因而造成不同来源的生物质炭的元素含量和结构特性不同。本文以热带地区常见的农业废弃物木薯渣为原材料,以 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 为目标污染物,研究不同温度下制备的生物质炭对水中重金属的吸附行为,以期为木薯渣的资源化高效利用和生物质炭治理水中重金属污染提供参考。

1 材料与方法

1.1 生物质炭的制备和表征

采用持续升温限氧法制备生物质炭,具体方法如下:用粉碎机将风干的木薯渣粉碎,填满压实于瓷坩埚,加盖密封,置于马弗炉中以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至200 °C,灼烧2 h,实现预炭化,然后以同样升温速度分别升至350、450、550 °C热解炭化3 h,冷却后研磨过100目筛备用,分别标记为BC350、BC450和BC550。

生物质炭的灰分含量由灼烧法测定。pH按1:20的固液比与去离子水振荡混匀后,静置半小时测定上清液的pH值。采用元素分析仪测定C、H、N元素含量,O元素的含量可通过总量减去C、H、N元素的含量得到。生物质炭的阳离子交换量采用氯化钡-硫酸强迫交换法测定。比表面积采用静态氮吸附仪测定。表面官能团采用Boehm滴定法定量测定,酸性基团由NaOC₂H₅中和,碱性基团由HCl中和。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附动力学

以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景电解质,分别配置50 mg·L⁻¹的CdCl₂和CuCl₂溶液,调节pH分别为5.5和6.5。称取0.100 0 g不同生物质炭于50 mL离心管中,加入10 mL上述溶液,保证固液比为1 g:100 mL,每组3个平行,密封后在25 °C下以150 r·min⁻¹振荡0、20、40 min和1、1.5、3、5、7、10、14、18、24、32 h。随后以3000 r·min⁻¹离心10 min,取上清液过0.45 μm滤膜后用火焰原子吸收分光光度计测定。

1.2.2 吸附等温线

以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景电解质,配置 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 浓度分别为10、20、50、80、100 mg·L⁻¹溶液,调节pH分别为5.5和6.5。称取0.100 0 g不同生物质炭于50 mL离心管中,加入10 mL上述溶液,每组3个平行,在25 °C下以150 r·min⁻¹振荡32 h。随后以3000 r·min⁻¹离心10 min,取上清液过0.45 μm滤膜后待测。

1.2.3 温度、pH 的影响

以 BC550 为例,探讨温度对生物质炭吸附 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的影响。以 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 为背景电解质,配置 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 溶液(0~100 mg·L⁻¹),调节 pH 分别为 5.5 和 6.5。称取 0.100 0 g BC550 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 上述溶液,每组 3 个平行,分别在 15、25、35 °C 下以 150 r·min⁻¹ 振荡 32 h。随后以 3000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜后待测。另外,配置 50 mg·L⁻¹ 的 CdCl₂ 和 CuCl₂ 溶液,分别调节 pH 到 2.0、3.0、4.0、5.0、5.5、6.5、7.0 和 7.5。称取 3 种供试生物质炭,在 25 °C 下振荡,其余步骤同上,研究 pH 对生物质炭吸附重金属的影响。

1.3 数据处理

1.3.1 吸附动力学

吸附动力学研究分别采用伪二级动力学方程(式 1)、Elovich 方程(式 2)和颗粒内扩散方程(式 3)进行:

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

$$q_t = a + b \ln t \quad (2)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg·g⁻¹; k_2 为伪二级反应速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量,mg·g⁻¹; a 是反应与初始速度有关的常数; b 是与吸附活化能有关的常数; k_p 为内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$; C 是与吸附剂厚度、边界相关的常数。

1.3.2 等温吸附模型

等温吸附研究分别采用 Freundlich 方程(式 4)、Langmuir 方程(式 5)进行模型拟合,具体公式如下:

$$\lg q_e = \lg K_F + \left(\frac{1}{n} \right) \lg C_e \quad (4)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{1}{K_L Q_{\max}} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

式中: q_e 是平衡时的吸附量,mg·g⁻¹; K_F 和 $\frac{1}{n}$ 分别表示吸附能力和有利吸附趋势的常量; C_e 是平衡时的溶液浓度,mg·L⁻¹; Q_{\max} 为吸附平衡时的最大吸附量,mg·g⁻¹;

K_L 是 Langmuir 吸附常数。

1.3.3 吉布斯自由能方程

根据 Freundlich 模型拟合参数 $\lg K_F$ 值,运用吉布斯自由能方程分析温度对平衡吸附系数的影响,相关参数的计算公式如下:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

式中: K 为平衡吸附常数,即 Freundlich 常数 K_F ; ΔG° 为吸附标准吉布斯自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH° 是吸附标准焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS° 代表吸附标准熵变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; R 是气体摩尔常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 是绝对温度, K 。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭的表征

生物质炭的基本性质如表 1 所示。从表 1 可以看出,随着热解温度的升高,生物质炭的比表面积和阳离子交换量(CEC)显著增大。和 BC350 相比,BC550 的比表面积和 CEC 分别上升了 2.48 倍和 2.33 倍。比表面积的增大意味着生物质炭孔隙度增大,CEC 越大,生物质炭表面所带的负电荷越多,对重金属离子的静电吸附作用越强^[20]。生物质炭含氧官能团数量和灰分均可影响其 CEC,含氧官能团使生物质炭表面带有负电荷,从而表现出较高的 CEC 量,灰分的主要组分为无机矿物质,也可能对生物质炭的阳离子交换能力造成一定影响^[21]。生物质炭的 pH 随着热解温度的升高而增大,可能是因为部分矿质元素的碳酸盐和氧化物存在于灰分中,在水溶液中显碱性,所以 pH 随灰分含量的增加而增大。C 含量随温度的升高呈现上升趋势,H、O、N 含量则呈下降趋势,这可能是因为生物质炭在升温热解过程中,有机组分在不断富 C,H、O、N 则随着热解温度的升高而挥发。H/C、(O+N)/C 可以用来表示生物质炭的芳香性和极性,H/C 比值越小芳香性越高,(O+N)/C 比值越大极性越大。BC350、BC450、BC550 的 H/C 和(O+N)/C 的值分别为 0.061、0.050、0.035 和 7.029、5.222、4.666,表明随着裂解温

表 1 生物质炭的基本性质

Table 1 The basic properties of biochars

温度 Temperature/°C	元素含量 Element content/g·kg ⁻¹				比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	pH	灰分 Ash/%	CEC/cmol·kg ⁻¹
	C	H	O	N				
350	585.21	35.73	236.15	15.01	48.19	6.08	12.79	23.19
450	635.60	32.03	155.40	13.27	80.56	7.24	16.37	32.81
550	689.30	24.62	102.30	12.58	167.55	7.41	17.12	77.27

度的升高,生物质炭的芳香性增强,极性下降,疏水性增强。

生物质炭表面官能团如图1所示。由图可知,随着热解温度的升高,生物质炭表面的碱性基团含量上升,酸性基团含量下降,由于测得的酸性基团的总量等于羧基、内酯基和酚羟基含量的总和,所以内酯基和酚羟基含量下降是酸性官能团总量下降的主要原因。生物质炭表面丰富的羧基、酚羟基等含氧官能团能与金属离子形成稳定的表面络合物,且酸性官能团在pH较高时可发生解离,具有一定的阳离子交换特征,可以促进对较强极性化合物的吸附。

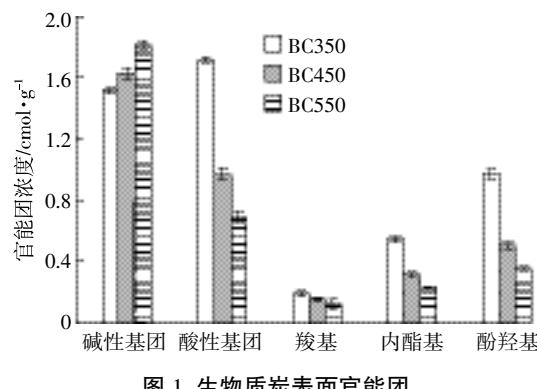


图1 生物质炭表面官能团

Figure 1 The functional groups on surface of biochars

2.2 吸附动力学

生物质炭对水中Cd²⁺和Cu²⁺的吸附动力曲线如图2和图3所示。结果表明,生物质炭对Cd²⁺和Cu²⁺的吸附过程主要经历了快速吸附、慢速吸附两个较为明显的阶段,但各个阶段所处时间略有差异。在前2 h内,由于吸附初期两种重金属浓度梯度较大且重金属很快到达吸附剂表面的活性位点,生物质炭对重金属的吸附非常迅速。随着反应的进行,生物质炭表面有限的吸附位点逐渐被占据,生物质炭表面和溶液中金属离子浓度差的降低以及已被生物质炭表面吸附的金属离子向生物质炭内部扩散的速率降低,使得吸附量增加的趋势逐渐减缓,最终吸附位点饱和,达到吸附平衡。不同种类的生物质炭吸附达到平衡的时间不同,BC550对两种重金属的吸附在5 h就达到了平衡,BC450在24 h达到平衡,而BC350在32 h才达到平衡。这可能是由于高温制得的生物质炭表面含有更多的吸附位点,为重金属的吸附提供了更多的机会。

采用伪二级动力学模型、Elovich模型和颗粒内扩散模型拟合得到的结果参数如表2所示。由表2可知,Cd²⁺和Cu²⁺在生物质炭上的吸附用伪二级动力学

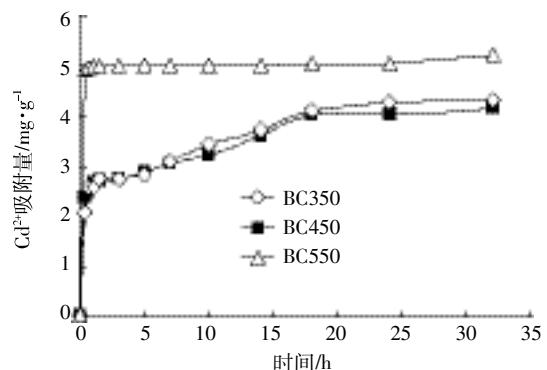


图2 Cd²⁺在生物质炭上的吸附动力学

Figure 2 Kinetics of Cd²⁺ adsorption by biochars

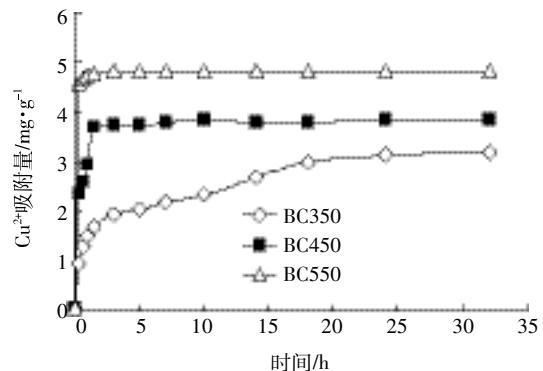


图3 Cu²⁺在生物质炭上的吸附动力学

Figure 3 Kinetics of Cu²⁺ adsorption by biochars

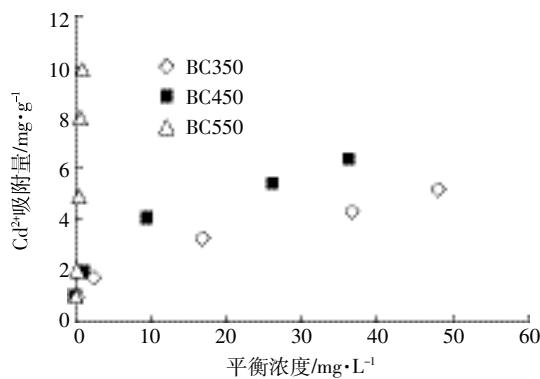
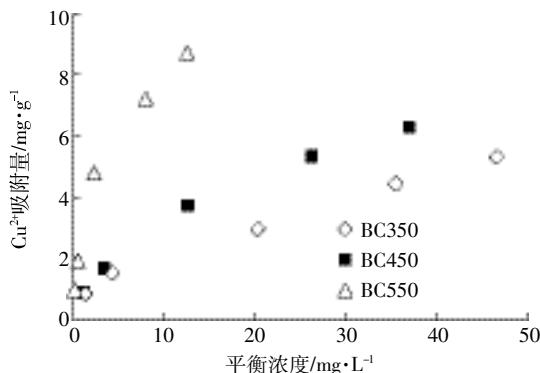
模型描述拟合效果最好,相关系数分别在0.983~1.000和0.987~1.000之间,整体上高于其他两种模型的拟合系数。试验所得BC350、BC450、BC550对Cd²⁺和Cu²⁺的平衡吸附量依次为4.11、4.32、5.18 mg·g⁻¹和3.16、3.78、4.81 mg·g⁻¹,所得的吸附量与模拟结果非常接近,表明伪二级动力学方程能更好地描述生物质炭对Cd²⁺和Cu²⁺的吸附动力学过程,说明生物质炭对两种重金属的吸附为化学吸附与物理扩散并存。伪二级动力学模型涵盖了吸附的全过程,如外部液膜扩散、表面吸附以及颗粒内扩散等,因而能更全面地解释两种金属离子在生物质炭上的吸附机理。在本研究中,颗粒内扩散方程的截距不为0,即没有经过原点,表明颗粒内扩散不是吸附过程唯一的限速步骤,颗粒内扩散模型中的C值越大,说明液膜扩散在限速步骤中作用越大^[22],由表2可知C值随着热解温度的增大而增大,表明液膜扩散对高温制备的生物质炭作用更大。

2.3 吸附等温线

生物质炭对水中Cd²⁺和Cu²⁺的吸附等温线如图4

表 2 Cd²⁺和 Cu²⁺在生物质炭上的吸附动力学参数Table 2 The parameters for adsorption kinetics of Cd²⁺ and Cu²⁺ on biochars

重金属 Heavy metal	生物质炭 Biochar	伪二级动力学模型 Pseudo-second-order model			Elovich 模型 Elovich model			颗粒内扩散模型 Particle diffusion model		
		$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	R^2	a	b	R^2	$k_p/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$	C	R^2
Cd ²⁺	BC350	3.40	8.594	0.983	2.471	0.474	0.889	0.436	2.023	0.959
	BC450	4.12	28.916	0.992	2.536	0.384	0.881	0.356	2.165	0.966
	BC550	5.00	1.9×10^9	1.000	0.662	6.021	0.763	0.013	4.947	0.403
Cu ²⁺	BC350	3.28	0.028	0.987	1.395	0.483	0.970	0.425	0.099	0.959
	BC450	3.81	0.018	0.999	2.987	0.311	0.725	0.226	2.854	0.486
	BC550	4.81	0.009	1.000	4.693	0.045	0.762	0.033	4.673	0.516

图 4 Cd²⁺在生物质炭上的吸附等温线Figure 4 Isothermal adsorption of Cd²⁺ by biochars图 5 Cu²⁺在生物质炭上的吸附等温线Figure 5 Isothermal adsorption of Cu²⁺ by biochars

和图 5 所示。由图可知,三种生物质炭对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附量均表现为随平衡浓度的增加而增加,原因是金属离子初始浓度越高,生物质炭表面和溶液中金属离子的表面浓度差越大,从而促进生物质炭对重金属的吸附。溶液浓度刚开始升高时,溶液中单位体积内金属离子的数量增加,在单位时间内与生物质炭表面的接触几率增大,从而使吸附量增加,当金属离子达到一定的平衡浓度时,较多金属离子吸附到生物质炭表面导致生物质炭活性下降,吸附趋于饱和^[23]。

Freundlich 和 Langmuir 模型拟合吸附数据的结果见表 3, 比较两种模型拟合的相关系数可以看出: Langmuir 和 Freundlich 等温方程均能表征生物质炭对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附特征, 但 Freundlich 等温方程能更好地描述, 相关系数分别在 0.951~0.998 和 0.992~0.998 之间, 说明生物质炭对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附均为多层吸附, 在高浓度时吸附容量会持续增加, 但 Cui 等^[24]的研究发现湿地植物制得的生物质炭对 Cd²⁺ 的吸附更符合 Langmuir 模型, 佟雪娇^[25]研究花生秸秆炭、大豆秸秆炭和油菜秸秆炭对水体中 Cu²⁺ 的吸附特性时也发现 Langmuir 模型的拟合效果最佳。这可能是因为不同的生物质炭表面的理化特征(如官能团组成、孔隙结构、比表面积等)不同。不同初始浓度下,三种生物质炭对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的实际平衡吸附量总体上大于理论单层饱和吸附量 Q_m , 说明已经发生了多层吸附现象。比较 Langmuir 模型的最大吸附量和 Freundlich 常数 $\lg K_F$ 值, 总体来说, 高温制备的生物质炭对 Cd²⁺、Cu²⁺ 的吸附能力更强, 与前人的研究结果相类似^[26]。这可能是因为随着热解温度的升高, 生物质炭的比表面积和灰分含量增加, 较高的比表面积可以提供更多的吸附位点, 灰分含量的增加可能会影响阴离子在生物质炭上的吸附^[27]。同时, 生物质炭表面所带的负电荷随阳离子交换量的增大而增多, 从而加强金属离子与生物质炭表面负电荷的静电吸引作用^[20]。Freundlich 模型拟合的 $1/n$ 都小于 1, 即 n 都大于 1, 说明木薯渣基生物质炭对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附属于优惠吸附^[28]。由表 3 可知, BC550 对 Cd²⁺、Cu²⁺ 的最大吸附量分别为 $15.55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 刘莹莹等^[29]发现花生壳生物质炭对 Cd²⁺ 的最大吸附量为 $6.29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 赵保卫等^[14]发现胡麻油渣生物质炭对 Cu²⁺ 的最大吸附量为 $4.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 Chen 等^[12]研究的废水污泥生物质炭对 Cd²⁺ 的最大吸附量为 $42.80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附量差异较大的原因一方面与生物质炭的结构和

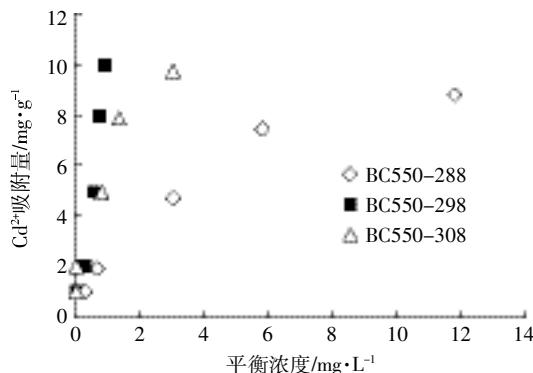
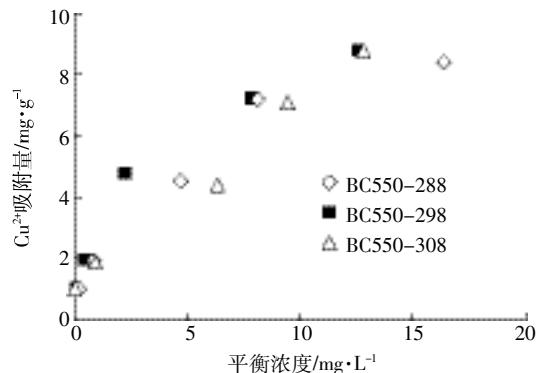
理化性质有关,主要是因为重金属与生物质炭的芳香结构和含氧官能团($-OH$ 、 $-COO^-$ 、 $-O^-$)可以发生阳离子- π 和离子交换作用;另一方面与生物质炭中含有的碳酸盐、磷酸盐等灰分及二氧化硅等无机矿物组分有关^[13],主要原因是重金属可以与这些无机矿物组分产生沉淀而被吸附。

表3 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 在生物质炭上的吸附等温模型参数Table 3 The parameters for adsorption isotherm of Cd^{2+} and Cu^{2+} on biochars

重金属 Heavy metal	生物质炭 Biochar	Freundlich 模型 Freundlich model			Langmuir 模型 Langmuir model		
		lgK_F	$1/n$	R^2	K_L	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
Cd^{2+}	BC350	0.130	0.32	0.994	0.92	3.78	0.969
	BC450	0.230	0.35	0.998	1.31	4.34	0.936
	BC550	0.959	0.99	0.951	0.73	15.55	0.947
Cu^{2+}	BC350	-0.128	0.49	0.993	0.17	4.33	0.969
	BC450	-0.086	0.57	0.998	0.38	2.89	0.972
	BC550	0.457	0.46	0.992	2.25	5.44	0.931

2.4 吸附热力学

不同温度下(288、298、308 K) Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在生物质炭上的等温吸附曲线如图 6 和图 7 所示。298 K 时生物质炭对 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量最大,308 K 次之,288 K 最小。不同温度下生物质炭对重金属的吸附量采用 Freundlich 和 Langmuir 模型进行拟合,其结果见表 4。从表 4 可知,Freundlich 模型较 Langmuir 模型能很好的拟合 3 种温度下重金属在生物质炭上的吸附过程。为阐明 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在生物质炭上的吸附机制,本研究根据 Freundlich 方程拟合参数,运用吉布斯自由能方程(式 6 和式 7)分析温度对平衡吸附系数的影响,参数见表 5。从表 5 可以看出,不同温度下 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在生物质炭上的吉布斯自由能 ΔG° 值均为负值,表明吸附

图 6 不同温度下 Cd^{2+} 在生物质炭上的吸附等温线Figure 6 Isothermal adsorption of Cd^{2+} by biochars at different temperatures图 7 不同温度下 Cu^{2+} 在生物质炭上的吸附等温线Figure 7 Isothermal adsorption of Cu^{2+} by biochars at different temperatures表 4 不同温度下 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 在生物质炭上吸附方程参数Table 4 The parameters for adsorption equation of Cd^{2+} and Cu^{2+} on biochars

重金属 Heavy metal	温度 Temperature/K	Freundlich 模型 Freundlich model			Langmuir 模型 Langmuir model		
		lgK_F	$1/n$	R^2	K_L	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
Cd^{2+}	288	0.339	0.63	0.982	0.30	10.88	0.999
	298	0.959	0.99	0.951	0.73	15.55	0.947
	308	0.779	0.48	0.959	3.33	9.62	0.945
Cu^{2+}	288	0.327	0.52	0.992	0.18	5.96	0.957
	298	0.457	0.46	0.992	2.25	5.44	0.931
	308	0.447	0.35	0.912	10.19	4.12	0.830

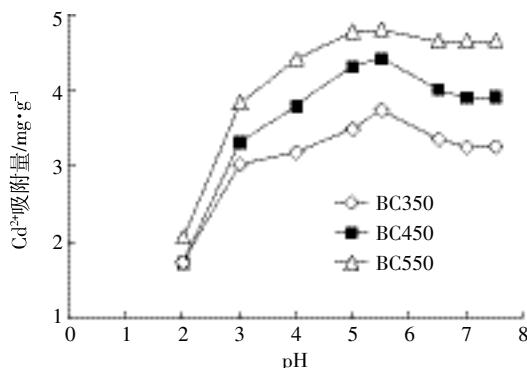
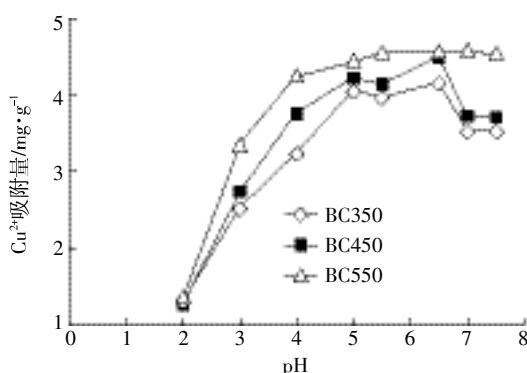
表 5 生物质炭吸附 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的热力学参数Table 5 Thermodynamic parameters for the adsorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} by biochars

重金属 Heavy metal	生物炭 Biochar	$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			$\Delta H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
		288 K	298 K	308 K		
Cd^{2+}	BC550	-1.869	-5.469	-4.593	36.612	0.136
Cu^{2+}		-1.803	-2.607	-2.636	10.059	0.042

过程是自发进行的。吉布斯自由能 ΔG° 绝对值为 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 被认为是划分物理吸附和化学吸附的标准, Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 在生物质炭上的 ΔG° 值范围在 -5.469~1.803 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,表明 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 在生物质炭上的吸附过程主要是物理吸附。 ΔS° 均为正值说明生物质炭吸附重金属之后,表面结构有所改变,固液界面混乱度增加^[26]。

2.5 pH 的影响

pH 通过影响生物质炭的表面电荷、重金属离子的存在形式等对重金属的吸附起重要作用。不同初始 pH 的条件下生物质炭对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量如图 8 和图 9 所示。从图中可以看出,溶液初始 pH 对生物质

图 8 溶液 pH 对生物质炭吸附 Cd²⁺ 的影响Figure 8 The effect of pH on adsorption of Cd²⁺ by biochars图 9 溶液 pH 对生物质炭吸附 Cu²⁺ 的影响Figure 9 The effect of pH on adsorption of Cu²⁺ by biochars

炭吸附 Cd²⁺、Cu²⁺ 影响较大, 吸附量均随着 pH 的增大先上升后降低。Cd²⁺ 的最适 pH 为 5.5。当 pH 为 6.5 时, 生物质炭对 Cu²⁺ 吸附量达到最大, 尤其当 pH 在 2~5 之间, 生物质炭对 Cu²⁺ 吸附的量随 pH 的升高而急剧增大。这是因为在 pH 较低时, 重金属离子与溶液中的 H⁺ 对生物质炭表面的结合位点形成竞争吸附, 随着 pH 的增大, H⁺ 的竞争优势减弱, 更多的结合位点被释放出来, 从而使重金属的吸附量增加。且随着 pH 的增加, 有机官能团的酸解离度增加, 与金属离子的络合能力增强, 使吸附量增加^[13]。之后随着 pH 的增大, 生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量呈下降趋势, 可能是由于 OH⁻ 浓度的增加使得重金属离子与 OH⁻ 结合形成氢氧化物络合物, 从而减小金属离子的自由度, 不利于生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附。

3 结论

(1) 热解温度会影响生物质炭的结构性质, 随着热解温度的升高, 生物质炭的比表面积、pH、灰分含量、阳离子交换量和碱性基团含量增加, 酸性基团含量下降, 极性下降, 芳香性上升。

(2) 木薯渣生物质炭对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附动力学符合伪二级动力学方程; Freundlich 方程和 Langmuir 方程均能较好地描述生物质炭对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的等温吸附, 但 Freundlich 模型明显优于 Langmuir 模型。高温制备的生物质炭(BC550)对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附效果优于低温制备的生物质炭, Langmuir 方程获得其最大吸附量分别为 15.55 mg·g⁻¹ 和 5.44 mg·g⁻¹。

(3) 生物质炭对 Cd²⁺、Cu²⁺ 的吸附为物理吸附与化学吸附共存, 为自发熵增反应; 溶液 pH 显著影响生物质炭对 Cd²⁺、Cu²⁺ 的吸附, 对 Cd²⁺、Cu²⁺ 的最佳吸附 pH 值分别为 5.5 和 6.5。

参考文献:

- [1] 宋延静, 龚俊. 施用生物质炭对土壤生态系统功能的影响[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2010, 26(4): 361~365.
SONG Yan-jing, GONG Jun. The influence on soil ecosystem function applied with biochar[J]. *Ludong University Journal (Natural Science Edition)*, 2010, 26(4): 361~365.
- [2] Bell M J, Worrall F. Charcoal addition to soils in NE England: A carbon sink with environmental co-benefits? [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(9): 1704~1714.
- [3] Lehmann J. Bioenergy in the black[J]. *Frontiers in Ecology & the Environment*, 2007, 5(7): 381~387.
- [4] Jorgensen T C, Weatherley L R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants[J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1723~1728.
- [5] Sud D, Mahaian G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6017~6027.
- [6] Zhang T, Ding L, Ren H. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 911~915.
- [7] Luo X, Zhang Z, Zhou P, et al. Synergic adsorption of acid blue 80 and heavy metal ions(Cu²⁺/Ni²⁺) onto activated carbon and its mechanisms [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 164~174.
- [8] Sadeek A S, Nabel A N, Hassan H H, et al. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 81: 400~409.
- [9] Ihsanullah, Abbas A, Al-Amer A M, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 157: 141~161.
- [10] Mohan D, Kumar H, Sarswat A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 513~528.
- [11] Abdelhafez A A, Li H. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel[J].

- Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016;367–375.
- [12] Chen T, Zhohu Z, Han R, et al. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism[J]. *Chemosphere*, 2015, 134:286–293.
- [13] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5):1001–1008.
LI Rui-yue, CHEN De, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} in aqueous solution by biochars derived from different crop residue[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5):1001–1008.
- [14] 赵保卫, 石夏颖, 马锋锋. 胡麻和油菜生物质炭吸附 $Cu(II)$ 的影响因素及机制[J]. 中国科技论文, 2015, 10(24):2888–2902.
ZHAO Bao-wei, SHI Xia-ying, MA Feng-feng. Influential factors in adsorption of $Cu(II)$ on biochars derived from flax and rape biomasses and mechanisms[J]. *China Sciencepaper*, 2015, 10(24):2888–2902.
- [15] 梁海波, 魏云霞, 黄洁, 等. 世界木薯生产对中国的启示[J]. 中国农学通报, 2016, 32(9):94–99.
LIANG Hai-bo, WEI Yun-xia, HUANG Jie, et al. Enlightenment of world cassava production to China [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(9):94–99.
- [16] 王刚, 李明, 王金丽, 等. 热带农业废弃物资源利用现状与分析: 木薯废弃物综合利用[J]. 广东农业科学, 2011, 38(1):12–14.
WANG Gang, LI Ming, WANG Jin-li, et al. Present situation and analysis on utilization of tropical agricultural wastes resources: Complex use of cassava wastes[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2011, 38(1):12–14.
- [17] Yang B, Wyman C E. Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2008, 2:26–40.
- [18] 陶正毅. 木薯渣功能衍生物的合成、表征及助留助滤性能研究[D]. 华南理工大学, 2012.
TAO Zheng-yi. Synthesis and characterization of cassava dregs derivatives and their application as retention and drainage aids[D]. South China University of Technology, 2012.
- [19] 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 Zeng-li, HOU Yan-wei, CAI Chao, et al. Lead(II) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11):1851–1857.
- [20] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1):102–107.
YANG Jin-yan, YANG Xiao-e, HE Zhen-li, et al. The review of the adsorption-desorption behavior of lead in soil[J]. *Ecological Environment*, 2005, 14(1):102–107.
- [21] 俞花美. 生物质炭对环境中阿特拉津的吸附解吸作用及机理研究[D]. 中国矿业大学(北京), 2014.
YU Hua-mei. Sorption/Desorption characteristics and mechanisms of biochars with atrazine in environment[D]. China University of Mining & Technology, Beijing, 2014.
- [22] Li J, Wang Y, Wang X, et al. Intercalation and adsorption of ciprofloxacin by layered chalcogenides and kinetics study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 453:69–78.
- [23] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物质炭对水体中重金属 Ni^{2+} 的吸附特征[J]. 环境化学, 2015, 453:69–78.
WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, et al. Adsorption behaviors of Ni^{2+} onto reed straw biochar in the aquatic solutions[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 453:69–78.
- [24] Cui X, Hao H, Zhang C, et al. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539:566–575.
- [25] 佟雪娇. 生物质炭对水体/红壤中 $Cu(II)$ 的去除和固定作用[D]. 南京农业大学, 2011.
TONG Xue-jiao. Removal of $Cu(II)$ from aqueous solutions and its fixation in red soil by biochars[D]. Nanjing Agricultural University, 2011.
- [26] 张再利, 况群, 贾晓珊. 花生壳吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 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 kinetics and thermodynamics of adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from peanut shell[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(12):2973–2977.
- [27] Oh T K, Choi B, Shinogi Y, et al. Effect of pH conditions on actual and apparent fluoride adsorption by biochar in aqueous phase[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2012, 223(7):3729–3738.
- [28] 郭素华, 许中坚, 李方文, 等. 生物炭对水中 $Pb(II)$ 和 $Zn(II)$ 的吸附特征[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7):3215–3222.
GUO Su-hua, XU Zhong-jian, LI Fang-wen, et al. Adsorption of $Pb(II)$, $Zn(II)$ from aqueous solution by biochars[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(7):3215–3222.
- [29] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热解生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1):146–152.
LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1):146–152.