

车晓冬, 丁竹红, 胡 忻, 等. 微波加热硝酸氧化改性稻壳基生物质炭对 Pb(II)和亚甲基蓝的吸附作用[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9):1773–1780.

CHE Xiao-dong, DING Zhu-hong, HU Xin, et al. Sorption and co-sorption of methylene blue and Pb(II) onto rice husk-based biochars modified by nitric acid via microwave heating[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(9):1773–1780.

微波加热硝酸氧化改性稻壳基生物质炭对 Pb(II)和亚甲基蓝的吸附作用

车晓冬¹, 丁竹红^{2*}, 胡 忻³, 陈逸珺³

(1.南京工业大学市政工程系, 南京 211816; 2.南京工业大学环境科学系, 南京 211816; 3.南京大学现代分析中心, 南京 210093)

摘 要:通过研究四种改性生物质炭吸附重金属离子 Pb(II)和阳离子型染料亚甲基蓝的动力学效应、等温吸附效应、溶液初始 pH 效应和共吸附效应,探讨微波辅助加热在生物质炭氧化改性中的作用。结果表明,改性稻壳基生物质炭能够有效吸附 Pb(II)和亚甲基蓝,吸附容量显著高于初始生物质炭。Langmuir 方程和 Freundlich 方程能很好地拟合改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(II)和亚甲基蓝的等温数据($R^2>0.90$)。改性生物质炭吸附 Pb(II)和亚甲基蓝的动力学研究显示,改性稻壳基生物质炭对 Pb(II)和亚甲基蓝的吸附主要发生在前 2 h 内,吸附过程符合伪二级动力学模型。随着溶液中 pH 的增大, Pb(II)的去除率迅速增加,并在 pH6 时达到最大,亚甲基蓝的去除率在实验 pH 范围内也随 pH 缓慢上升,在 pH 为 8~9 时达到最大并逐渐趋于平衡。Pb(II)和亚甲基蓝的共吸附效应表明,随着摩尔比值[MB/Pb(II)]的增大,亚甲基蓝抑制了改性稻壳基生物质炭对 Pb(II)的吸附。微波加热硝酸氧化改性显著提高 600 °C 热裂解生物质炭对 Pb(II)的吸附性能和 300 °C 热裂解生物质炭对亚甲基蓝的吸附性能。

关键词:生物质炭;等温吸附;动力学吸附;共吸附

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)09-1773-08 doi:10.11654/jaes.2016-0285

Sorption and co-sorption of methylene blue and Pb(II) onto rice husk-based biochars modified by nitric acid via microwave heating

CHE Xiao-dong¹, DING Zhu-hong^{2*}, HU Xin³, CHEN Yi-jun³

(1.Department of Municipal Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2.Department of Environmental Science, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 3.State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Biochars derived from various biomass feedstocks through slow pyrolysis/carbonization in an oxygen limited environment have been considered as promising low-cost and sustainable sorbents for organic and inorganic contaminants' removal from aqueous solution. The related researches show that appropriate chemical modification of the pristine biochars will improve its adsorption capacity greatly. In this work, rice husk, a common agricultural by product, was chosen as a feedstock to prepare biochars through the pyrolysis at 600 °C and 300 °C under oxygen-limited conditions. The resulting pristine biochars were oxidated by nitric acid via microwave heating and water-bath heating, respectively, to obtain four kinds of modified biochars. Then, the batch adsorption experiments of a cationic dye-methylene blue (MB) and a heavy metal ion-Pb(II) onto the modified biochars were carried out to compare the adsorption effect of different biochars. The results indicated that the modified biochars exhibited greater adsorption capacity for Pb(II) and MB than the pristine biochars, and the experimental

收稿日期:2016-03-05

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划培育项目(91543129)

作者简介:车晓冬(1990—),女,硕士研究生,主要从事改性生物质炭吸附重金属和有机污染物的研究。E-mail:chexiaodong151@163.com

* 通信作者:丁竹红 E-mail:dzhuhong@njtech.edu.cn

data could be well fitted by the Langmuir and Freundlich isotherm model ($R^2 > 0.90$). Kinetic data showed that the adsorption of Pb(II) and MB onto the modified biochars followed well with the pseudo-second order kinetic model, and the adsorption reached equilibrium in about 2 h. In the pH range of 2–6, the removal of Pb(II) increased with the increase of solution pH and reached the maximum at pH 6. The removal rates of MB also increased with pH increasing from 4 to 8, and the maximum value was observed at pH 8. The co-adsorption experimental results showed that the adsorption of Pb(II) onto modified biochars was greatly decreased with increasing molar ratio of MB/Pb(II), suggesting the possible competitive adsorption of MB and Pb(II) onto biochars. Biochars modified with different heating methods had different adsorption performances for Pb(II) and MB.

Keywords: biochar; adsorption isotherm; adsorption kinetics; co-sorption

生物质在完全或部分缺氧条件下热解,可以产生含碳丰富、难溶、稳定、高度芳香化的固体物质即生物质炭^[1-3]。研究表明生物质炭对有机染料以及重金属离子具有较好的吸附效果^[4]。如山核桃木、苔藓和松针吸附亚甲基蓝和刚果红^[5]、玉米秸秆吸附 Cd(II)^[6]、芦苇秸秆吸附 Ni(II)^[7]等研究都显示生物质炭具有良好的吸附特性。生物质炭原材料的来源较广泛,其中常见的农林废弃物是生物质炭广受关注的重要来源之一^[8-11]。因为农林废弃物制备生物质炭不仅降低碳排放,而且也会减少雾霾污染的重要污染源之一的秸秆燃烧。

虽然大量文献报道了农林废弃物制备的生物质炭能吸附重金属离子和有机染料,但其吸附性能有限,而生物质炭改性能较大地提高其吸附性能^[12]。常见改性方法有化学法、物理法、微波处理法、浸渍法等^[12]。研究表明硝酸氧化改性可提高生物质炭吸附效果,如张扬等^[13]利用 HNO₃ 改性玉米芯生物炭,发现其对氨氮吸附能力显著提高。Gokce 等^[12]研究了利用 HNO₃ 改性茶叶生物质炭,发现改性后的生物质炭对亚甲基蓝的吸附量有了大幅度的提高。El-Hendawy 等^[14]研究了 HNO₃ 改性的玉米芯生物质炭对亚甲基蓝和 Pb(II) 吸附效应,结果显示改性后生物质炭对于亚甲基蓝的吸附量明显优于各对照组生物质炭。目前在改性处理过程中一般均通过加热增加处理体系的反应温度。常规的加热方式是由外部热源通过热辐射由表及里的传导式加热,大多数物体内部的热传导很慢,最终达到整体均匀加热所需的时间就很长;微波加热是材料在电磁场中由介质损耗而引起的体加热,有利于物体内部温度的上升,所以微波加热效率高与常规加热^[15-17]。加热方式不同是否会影响改性效果?目前生物质炭硝酸氧化活化主要采用传统的水浴加热,对硝酸氧化活化生物质炭的微波辅助加热研究较少,有待进一步研究。此外,目前生物质炭对有机染料或重金属离子吸附研究较多,而对有机染料和重金属离子共吸附研究相对缺乏。

因而,本文以农林废弃物稻壳为生物质原料,在 600 °C 和 300 °C 下分别热裂解制备初始生物质炭,进而利用微波加热硝酸氧化活化获得改性生物质炭,同时以传统水浴加热硝酸氧化制备的改性生物质炭作为对照。研究不同加热方式获得的改性稻壳基生物质炭对有机染料亚甲基蓝和无机重金属离子 Pb(II) 吸附的等温线、吸附动力学以及 pH 对吸附的影响效应,同时关注亚甲基蓝与 Pb(II) 的共吸附效应,为新型低成本改性生物质炭制备提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验以常见的农林废弃物稻壳为原料。将稻壳清洗自然晾干后粉碎,超纯水清洗后,在恒温干燥箱中 75 °C 烘干。置于马弗炉中限氧条件下 600 °C 和 300 °C 分别灼烧 2 h 和 4 h,取出后先用自来水清洗,再用蒸馏水充分洗涤,在恒温干燥箱中 75 °C 烘干,然后置于密封袋中标记并保存,分别标记为 D600 和 D300。

染料亚甲基蓝(分析纯, Sigma-Aldrich, 简称 MB),以超纯水配置 2000 mg·L⁻¹ 储备液,实验时再按所需浓度稀释。Pb(NO₃)₂ 购自国药集团(分析纯),以超纯水配置 5000 mg·L⁻¹ Pb(II) 储备液,实验时再按所需浓度稀释。用乙醇配置浓度为 1% 的酚酞作为酸碱指示剂。

1.2 样品处理

样品分两种方法制备(表 1): (1) 微波加热法。将 600 °C 和 300 °C 制备的生物质炭和浓度为 2 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 溶液、超纯水(制备对照组)按固液比 1:10 (g·mL⁻¹) 置于密封微波消解罐中,温度设定为 150 °C,反应时间设定为 30 min,待反应过后取出静置,先用自来水清洗数遍,再用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 清洗,然后用超纯水洗至中性。在恒温干燥箱中 75 °C 烘干后置于密封袋中,标记为 W600、W300 并保存,相应的未加 HNO₃ 溶液的对照组记为 W600D、W300D。 (2) 水浴加热法。将 600 °C 和 300 °C 制备的生物质炭,用浓度为 2 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 溶液和超纯水(作为对

表1 稻壳基生物质炭改性方法

Table 1 Modification of the rice husk-based biochars

生物质炭	加热方法	HNO ₃ 浓度/ mol·L ⁻¹	固液比/ g·mL ⁻¹	温度/℃	标记
D600	微波加热	2.0	1:10	150	W600
		0		150	W600D
	水浴加热	2.0		100	B600
		0		100	B600D
D300	微波加热	2.0	1:10	150	W300
		0		150	W300D
	水浴加热	2.0		100	B300
		0		100	B300D

对照组)按固液比 1:10 置于烧杯中,将烧杯放在电垫板上,温度设定为 100 ℃,加热 4 h,待反应过后静置,先用自来水清洗数遍,再用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 清洗,然后用超纯水洗涤至中性。在恒温干燥箱中 75 ℃烘干后置于密封袋中,标记为 B600、B300 并保存,相应的对照组记为 B600D、B300D。

1.3 吸附试验方法

本文批吸附试验主要包括初始浓度效应吸附实验、吸附动力学实验、溶液初始 pH 效应吸附实验以及 Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝共存时的吸附实验。具体操作步骤:称取 0.025 g 生物质炭置于 50 mL 离心管中,然后向各离心管中加入设定浓度、pH 值的 25 mL Pb(Ⅱ)或 MB 溶液,室温振荡到试验设定时间后取下并离心,取上清液过 0.45 μm 滤膜,保存待测。溶液 pH 用 0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 调节。

(1)初始浓度吸附试验(等温吸附)中,Pb(Ⅱ)的浓度设为 25、50、100、150、200、250 mg·L⁻¹,MB 的浓度设为 0.5、2、10、25、50、75 mg·L⁻¹,溶液 pH 均定为 5.5,振荡时间均为 24 h。

(2)吸附时间效应实验(吸附动力学)中,振荡时间均设定为 5、15、30、45、60、120、240、360、480、720、1440 min,Pb(Ⅱ)浓度设为 50 mg·L⁻¹,溶液 pH 设定为 5.5,MB 浓度根据样品的等温吸附性能将 W600 组、B600 组设定为 25 mg·L⁻¹,W300 和 B300 设定为 50 mg·L⁻¹,溶液 pH 设定为 5.5。

(3)溶液初始 pH 效应试验中,Pb(Ⅱ)和 MB 溶液 pH 范围分别设定为 2~7 和 4~9,Pb(Ⅱ)浓度设定为 50 mg·L⁻¹,MB 浓度根据样品的等温吸附性能将 W600 组、B600 组设定为 25 mg·L⁻¹,W300 组和 B300 组设定为 50 mg·L⁻¹,振荡时间均定为 24 h。

(4)共吸附实验中,Pb(Ⅱ)浓度固定为 25 mg·L⁻¹,

MB 与 Pb(Ⅱ)的摩尔比为 0.025:1、0.05:1、0.15:1、0.5:1、1:1、1.25:1、1.5:1,振荡时间设定为 8 h,pH 定为 5.5。待吸附到设定时间后取出上清液 0.5 mL 置于离心管中,滴加 HNO₃ 后置于水浴锅中 80 ℃加热 4 h,然后滴加 H₂O₂,继续加热至溶液无色。冷却至室温,定溶、静置 12 h,测定消解溶液中 Pb(Ⅱ)的浓度。另取 2 mL 上清液置于离心管中测定 MB 的含量。将不加 MB 的 25 mg·L⁻¹ Pb(Ⅱ)吸附组设为对照组。

分别用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Opatima 5300, PerkinElmer, USA)和紫外-可见分光光度计(MB 测定波长为 663 nm)分别测定溶液中的 Pb(Ⅱ)和 MB,通过吸附前后 Pb(Ⅱ)和 MB 浓度的变化计算改性稻壳基生物质炭对 Pb(Ⅱ)和 MB 的去除率以及吸附量。每个处理重复 3 次,文中数值为 3 次重复的平均值。

采用 KBr 压片法,利用傅里叶红外光谱(美国 NICOLET 公司)定性分析改性稻壳基生物质炭官能团。利用 Boehm 滴定法^[18-19]对改性稻壳基生物质炭表面酸性官能团的含量进行滴定分析。取 0.1 g 改性稻壳基生物质炭按固液比 1:25(m/V)分别加入到浓度为 0.002 5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,混合振荡 24 h 后取出上清液。上清液中过量的 NaOH 用 0.05 mol·L⁻¹ HCl 滴定至终点。根据差值计算改性稻壳基生物质炭表面酸性官能团的含量。

2 结果与讨论

2.1 改性稻壳基生物质炭官能团分析

将改性组和对照组稻壳基生物质炭进行傅里叶红外官能团分析,以检测生物质炭表面官能团,结果见图 1。

由图 1 可以看出,位于波数为 3410 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 O-H 的伸缩振动吸收峰^[20],从对照样来看,600 ℃灼烧的生物炭在此处并未出现吸收峰,说明 600 ℃灼烧下生物炭发生脱羟基反应。300 ℃灼烧的生物炭经微波加硝酸处理和水浴加硝酸处理后吸收峰都明显加强;600 ℃灼烧的生物炭经微波加硝酸处理和水浴加硝酸处理后在此处出现了吸收峰,这说明微波加硝酸处理和水浴加硝酸处理都能使生物炭的羟基增加。位于波数为 2931 cm⁻¹ 附近的吸收峰为芳香烃中 C-H 的振动吸收峰^[21],此吸收峰只在 300 ℃生物炭样品中出现,且硝酸处理的生物炭吸收峰要明显强于未处理的。位于波数为 1600、1640、1705 cm⁻¹ 附近的若干吸收峰为 COOH 的振动吸收峰。微波加硝酸和水浴加硝酸处理后生物炭在此处的吸收峰明显

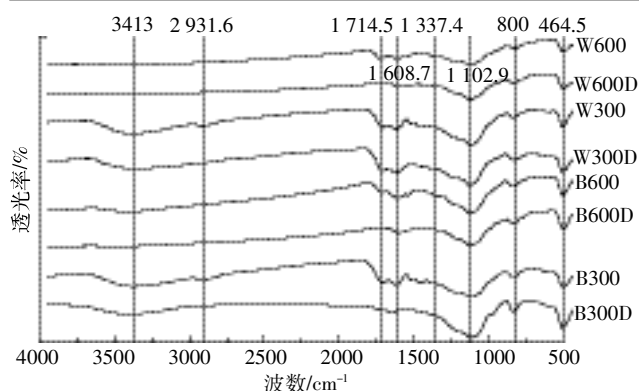


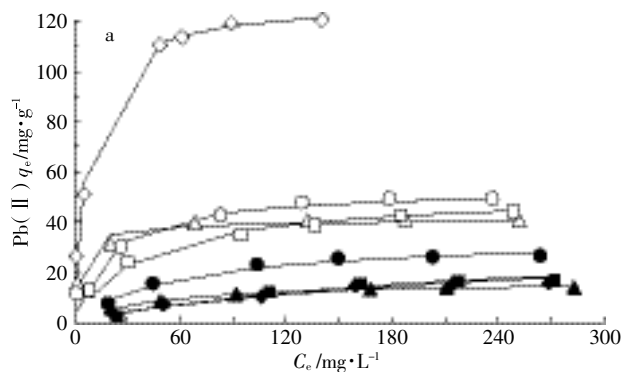
图1 改性稻壳基生物质炭及其对照组红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of the modified and control biochars

加强了,说明硝酸处理提高了生物炭中羧基的含量。位于波数为 1099 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为 C-O 伸缩振动峰和环状 C-O-C 不对称面外伸缩振动峰^[22], $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧的生物炭在此处的吸收峰要明显弱于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧的生物炭,说明灼烧温度升高生物炭中 C-O 结构减少;相比较对照样,硝酸处理后的生物炭在此处的吸收峰并没有明显增强,这说明硝酸处理并没有改变生物炭中 C-O 结构。

利用 Boehm 滴定法对改性稻壳基生物质炭进行返滴定试验,测试表面官能团的含量。测试结果:W600、W600D、W300、W300D、B600、B600D、B300 和 B300D 的酸性官能团含量分别为:1.19、0.17、1.26、0.70、0.79、0.18、1.28 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.63\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备的改性稻壳基生物质炭的酸性官能团含量低于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备的改性稻壳基生物质炭,改性组生物质炭比对照组生物质炭的酸性官能团量多。

2.2 初始浓度对改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(II)、MB 的影响



◇ W600 ● W600D △ W300 ▲ W300D □ B600 ■ B600D ◇ B300 ■ B300D — Langmuir

图2 初始浓度对改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(II) 和 MB 的影响

Figure 2 Effects of initial concentrations of Pb(II) and MB on their sorption onto the control and modified biochars

由图 2a 可以看出,改性稻壳基生物质炭对 Pb(II) 和 MB 的吸附量随着平衡浓度的升高而增大。W600 对 Pb(II) 的吸附量显著高于其他稻壳基生物质炭(图 2a)。由图 2b 可以看出,W300 和 B300 对 MB 的吸附量显著优于 W600 和 B600。无论是吸附 Pb(II) 还是 MB,改性稻壳基生物质炭的吸附量都显著优于对照组生物质炭。可能是由于生物质在改性的过程中加入的硝酸使得生物质炭氧化,提高了生物质炭表面的酸性含氧官能团,也大大提高了其对 Pb(II) 和 MB 的吸附效果^[14,23]。

为了进一步探讨四种改性稻壳基生物质炭的吸附过程,我们用 Langmuir 方程(公式 1)和 Freundlich 方程(公式 2)对 Pb(II) 和 MB 的吸附等温线进行拟合。

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (2)$$

式中: C_e 为吸附达到平衡时溶液的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为吸附达到平衡时吸附剂的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 为吸附剂的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 是与生物质炭吸附相关的 Langmuir 等温常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 是与结合能相关的 Freundlich 等温常数, $\text{L}^{1/n}\cdot\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

由表 2 可以看出,Langmuir 方程和 Freundlich 方程都能够比较好地描述改性稻壳基生物质炭对 Pb(II) 和 MB 的吸附特征。通过相关系数比较可以看出,Langmuir 方程更加适合描述其吸附规律。表 2 中的 K_L 与吸附强度有关, K_L 值越大,表明吸附强度越大^[1]。Freundlich 方程中的 n 值可作为介质对重金属离子吸附作用强弱的指标^[24-25], n 值越大,则表示生物质炭对重金属离子吸附作用力愈强^[3]。由表 2 可以看出,改性

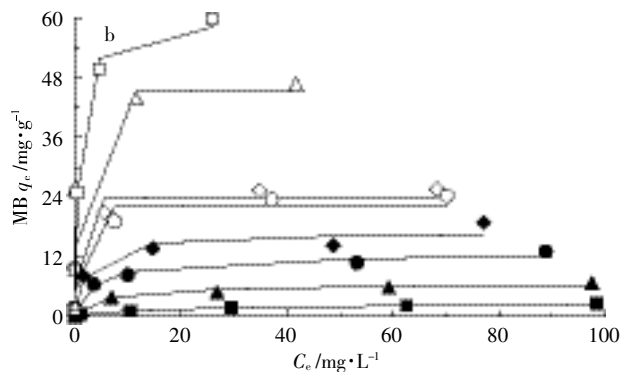


表2 改性稻壳基生物质炭对 Pb(Ⅱ)和 MB 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数

Table 2 Isothermal parameters for adsorption of Pb(Ⅱ) and MB onto the pristine and modified biochars

项目	吸附剂	Langmuir			Freundlich		
		$q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F / \text{L}^{n-1} \cdot \text{mg}^{1-n} \cdot \text{g}^{-1}$	n	R^2
Pb(Ⅱ)	W600	128	0.14	0.98	40.6	4.26	0.95
	W600D	31.5	0.01	0.96	0.83	1.85	0.95
	W300	40.4	0.30	0.96	18.5	6.54	0.90
	W300D	16.2	0.02	0.98	2.46	3.17	0.92
	B600	52.8	0.06	0.96	16.9	4.95	0.93
	B600D	33.9	0.02	0.98	3.36	2.60	0.90
	B300	51.1	0.03	0.98	9.70	3.64	0.96
	B300D	32.2	0.01	0.95	0.70	1.72	0.92
MB	W600	24.0	18.5	0.95	12.7	5.08	0.90
	W600D	16.7	0.62	0.96	5.87	3.61	0.94
	W300	45.6	15.3	0.88	24.0	4.74	0.81
	W300D	6.40	0.24	0.95	2.15	3.85	0.98
	B600	22.4	12.9	0.93	10.8	4.59	0.90
	B600D	12.4	0.32	0.97	4.13	3.70	0.96
	B300	59.7	1.75	0.98	28.0	3.61	0.93
	B300D	2.78	0.07	0.98	0.48	2.65	0.99

稻壳基生物质炭的吸附性能远好于对照组生物质炭。

2.3 吸附时间对改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(Ⅱ)、MB 的影响

由图 3a 和图 3b 可知,随着时间的延长,改性稻壳基生物质炭对于 Pb(Ⅱ)和 MB 的吸附量都不断增加。在 2 h 内吸附率快速增长,随着吸附时间的延长吸附量几乎保持不变,使得吸附基本处于饱和平衡状态。在吸附的初始阶段,溶液中吸附剂表面的吸附空位较多,Pb(Ⅱ)和 MB 容易与这些空位点结合,吸附过程容易进行,因而吸附速率较大;而随着溶液中 Pb(Ⅱ)和 MB 的浓度减小,吸附过程的驱动力有所减小,同时,吸附过程也不仅仅是表面作用,Pb(Ⅱ)和 MB 开始由改性稻壳基生物质炭的孔隙向内部迁移、扩散,因而吸附率下降;到吸附后期,吸附剂表面的吸附空位逐渐减少,吸附也渐渐趋近平衡^[26-27]。

为了更好地探讨改性稻壳基生物质炭对 Pb(Ⅱ)和 MB 的动力学吸附特性,以常用的伪一级动力学和伪二级动力学方程对改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(Ⅱ)和 MB 的数据进行拟合。通过比较其相关的参数来确定更合适的动力学模型。伪一级动力学一般适合用来描述吸附初始阶段,伪二级动力学则解释整个吸附过程的吸附行为。伪一级动力学方程(3)、伪二级动力学

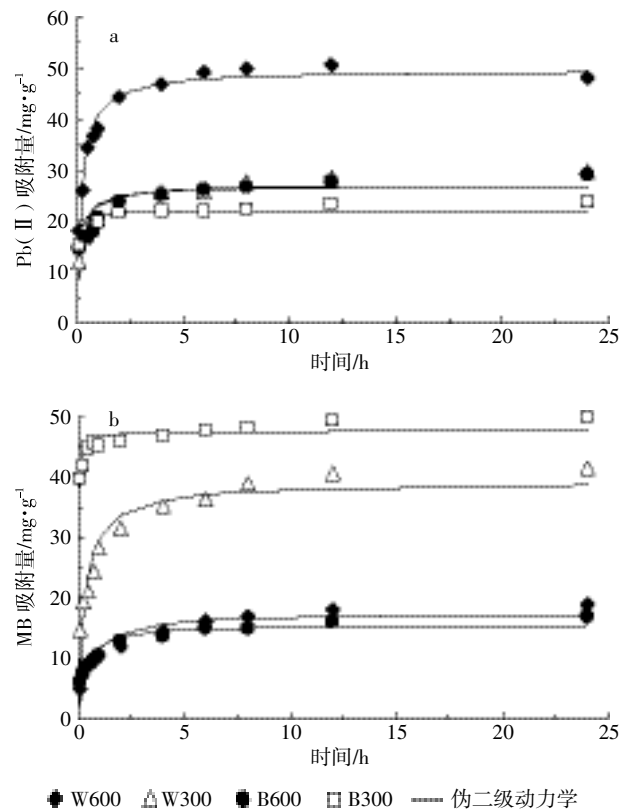


图3 吸附时间对改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(Ⅱ)和 MB 的影响
Figure 3 Effects of contact time on adsorption of Pb(Ⅱ) and MB on the modified biochars

方程(4)可以表示为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

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

式中: q_e 、 q_t 分别为平衡时和经 t 时间时吸附剂的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

比较两组相关系数 R^2 可知, 伪二级动力学方程更加适合描述改性稻壳基生物质炭对 Pb(Ⅱ)和 MB 的吸附过程,同时根据伪二级动力学方程所得到的 q_e 也与实验所得的 q_e 接近(表3)。

2.4 溶液 pH 值对改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(Ⅱ)和 MB 的影响

由图 4(a)可以看出,初始 pH 对四种改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(Ⅱ)的去除率影响显著,随着 pH 的升高,去除率在不断增加,在 pH 为 6~7 时吸附效果最好。溶液 pH 对 W600、W300、B600 和 B300 吸附 Pb(Ⅱ)的影响总体变化趋势相似,并且 W600 的去除率始终最大, B300 始终最小。pH 为 2~4 时, W600 的去除率增加最为显著,由 26.0%增至 92.6%。W300、

表3 改性稻壳基生物质炭对 Pb(Ⅱ)和 MB 的吸附动力学方程拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for the pseudo first-order and second-order kinetic models for adsorption of Pb(Ⅱ) and MB on the modified biochars

项目	吸附剂	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_{\text{e-exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	伪一级方程			伪二级方程		
				$q_{\text{e-cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_{\text{e-cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_2/10^{-5}\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2
Pb(Ⅱ)	W600	50	43.1	47.0	2.73	0.86	49.6	9.30	0.97
	W300	50	28.8	25.3	3.87	0.65	27.0	21.9	0.87
	B600	50	27.2	25.3	3.06	0.42	27.0	19.8	0.72
	B300	50	18.6	20.9	12.8	0.40	22.0	76.0	0.75
MB	W600	25	16.8	16.4	1.28	0.77	17.7	10.7	0.89
	W300	50	41.4	37.2	1.81	0.77	39.1	7.81	0.90
	B600	25	17.9	14.8	1.81	0.74	15.7	19.0	0.88
	B300	50	50.0	46.6	22.4	0.47	47.6	103	0.78

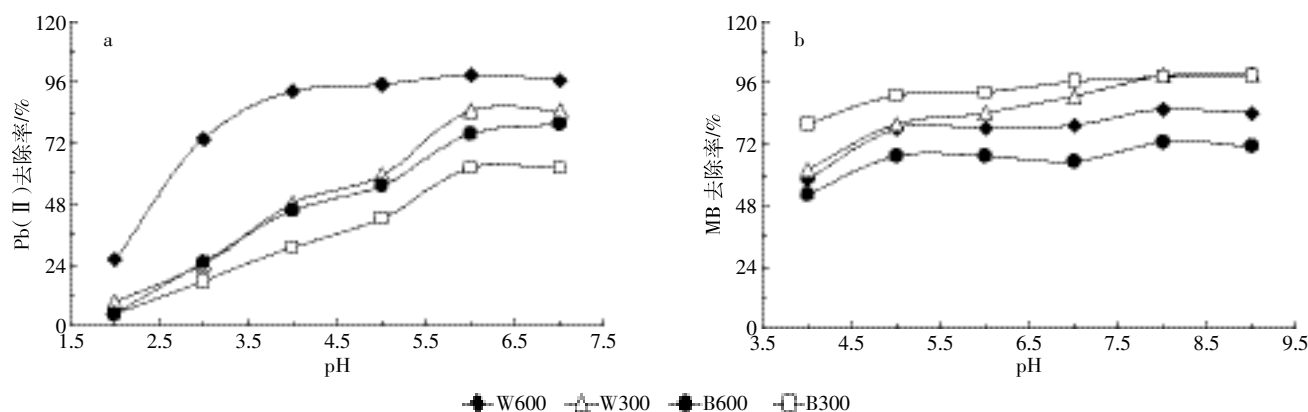


图4 初始 pH 对生物质炭分别吸附 Pb(Ⅱ)和 MB 的影响

Figure 4 Effects of solution pH on adsorption of Pb(Ⅱ) and MB on the modified biochars

B600 去除率都有较为显著的增加,幅度弱于 W600,分别由 9.23%、4.51%增至 48.0%、45.7%,而 B300 相较于前三种,增加幅度最弱,由 4.10%增至 30.8%。在 pH 为 4~6 时,W600 去除率增长缓慢,而 W300、B600、B300 的去除率继续迅速增加。在 pH 为 6~7 时,W600、W300、B600、B300 的去除率不再增加。文献表明,在 pH 值小于 4 时,溶液中的 H^+ 的浓度很高,随着 pH 的升高, H^+ 和 Pb(Ⅱ) 争夺改性生物炭表面的吸附位点的能力降低^[5];而溶液中 OH^- 增加,生物质炭的静电引力增加,同时,Pb(Ⅱ) 可能使 OH^- 生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,从而有利于对 Pb(Ⅱ) 的吸附去除。但去除率上升到一定程度后,随溶液中 Pb(Ⅱ) 降低,与固相表面浓度差减小,因此去除率增加减缓。

由图 4b 可以看出,MB 的吸附去除率随着 pH 的升高去除率不断上升,之后在 pH 为 8~9 时吸附效果最好。W600、W300、B600、B300 对 MB 的去除率大小顺序是 $\text{B300} > \text{W300} > \text{W600} > \text{B600}$ 。其中溶液 pH 对 W300 去除 MB 的影响最大,一直处于明显的上升状

态;B300 去除率一直呈缓慢上升趋势;W600、B600 去除率变化趋势则较为相似,在 pH 为 4~5 时都处于较为明显的上升状态,pH 为 5~7 时变化不大,之后又上升,到 pH 为 8~9 时去除率最大,吸附效果最好。MB 是阳离子型染料,在酸性条件下质子化。这是因为在 pH 呈酸性情况下,改性稻壳基生物质炭吸附溶液中的 H^+ 带有正电荷,这样与带正电荷的 MB 产生静电排斥作用,从而降低吸附效果。当 pH 不断增大时,溶液中的 H^+ 逐渐减少,静电排斥作用不断降低,吸附效果增强。当溶液为碱性时,改性稻壳基生物质炭吸附溶液中的 OH^- ,使得改性稻壳基生物质炭表面形成带负电荷的吸附中心,促进带正电荷的 MB 的吸附,使得吸附效果更好^[12,28]。

从总体上看,随着 pH 增大,改性稻壳基生物质炭对 Pb(Ⅱ) 的去除率显著增加,最后在 pH 为 6 左右时,去除率达到最大且趋于稳定,对 MB 的去除率影响相对较小,除 W300 增长迅速外,其余三种改性稻壳基生物质炭对 MB 的去除率增长较为缓慢,但是都

在pH为8~9时去除率达到最大,吸附效果最好。

2.5 改性稻壳基生物质炭对 Pb(II) 和 MB 共吸附

随着摩尔比值 MB/Pb(II) 的增大,改性稻壳基生物质炭对 Pb(II) 的摩尔吸附量逐渐降低,其中 B300 下降趋势最为显著, W300 和 B600 下降趋势相似且摩尔吸附量相近, W600 最为平缓, 四者的大小顺序为: W600>B600>W300>B300, 在摩尔比值 MB/Pb(II) 为 1.25 处开始达到平衡(图 5a)。Pb(II) 和 MB 的总吸附量除 B600 外, 先缓慢上升, 然后处于平衡趋势。B600 的总吸附量总体处于比较平稳的状态(图 5b)。在等温吸附中 W600、W300、B600 和 B300 改性稻壳基生物质炭对浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 吸附量分别为 0.13 、 0.12 、 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.084 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 图 5a 显示加入 MB 后所有的生物质炭 Pb(II) 的吸附量均小于其相应的对照组吸附量, 因而 Pb(II) 和亚甲基蓝共吸附时可能存在一定竞争性。这可能是因为 MB 初始浓度较低时改性稻壳基生物质炭表面有充足的吸附位点, 对 Pb(II) 的吸附量较大。随着溶液中 MB 的初始浓度升高, MB 与 Pb(II) 争夺改性稻壳基生物质炭上的吸附位点, 改性稻壳基生物质炭对于

MB 的吸附量增幅减缓, 直至吸附平衡。由此, 在溶液中 Pb(II) 初始浓度不变的情况下, 随 MB 的浓度不断升高, 摩尔比值 MB/Pb(II) 的不断增大, 改性稻壳基生物质炭对 Pb(II) 的吸附受到 MB 的影响。

3 结论

(1) 硝酸氧化改性增加生物质炭的酸性含氧官能团的含量。

(2) 改性处理后稻壳基生物质炭对 Pb(II) 和 MB 的吸附明显增加。微波加热硝酸氧化改性能显著提高 600°C 制备的生物质炭对 Pb(II) 的吸附量和 300°C 制备的生物质炭对 MB 的吸附量。

(3) 改性稻壳基生物质炭对于 Pb(II) 和 MB 的等温吸附均能较好地符合 Langmuir 方程。吸附过程均符合伪二级动力学模型。

(4) Pb(II) 和 MB 在改性稻壳基生物质炭的吸附行为呈现 pH 依赖性。

(5) 共吸附效应表明 MB 的存在降低改性稻壳基生物质炭对 Pb(II) 的吸附。

参考文献:

- [1] 李瑞月, 陈 德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb(II)、Cd(II) 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(II) and Cd(II) in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5): 1001-1008.
- [2] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 779-785.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4): 779-785.
- [3] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 958-964.
XU Nan-nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. Adsorption of aquatic Cd(II) by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 958-964.
- [4] 夏广洁, 宋 萍, 邱宇平. 牛粪源和木源生物炭对 Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3): 569-575.
XIA Guang-jie, SONG Ping, QIU Yu-ping. Sorption of Pb(II) and Cd(II) by manure- and wood-derived biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 569-575.
- [5] 吴海露, 车晓冬, 丁竹红, 等. 山核桃、苔藓和松针基生物质炭对亚甲基蓝及刚果红的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1575-1581.
WU Hai-lu, CHE Xiao-dong, DING Zhu-hong, et al. Sorption of methylene blue and congo red on biochars derived from hickories, moss-

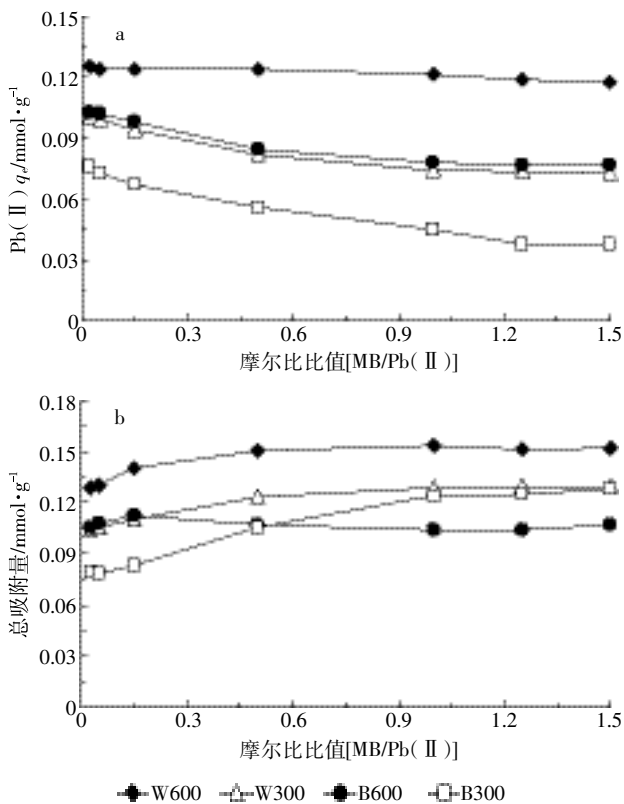


图 5 共吸附对改性稻壳基生物质炭吸附 Pb(II)、MB 的影响

Figure 5 Competitive adsorption of Pb(II) and MB on the modified biochars

- es and pine needles[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(8):1575-1581.
- [6] 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.
- [7] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水体中重金属 Ni(Ⅱ) 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2015, 34(9):1703-1709.
- WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, et al. Adsorption behaviors of Ni(Ⅱ) onto reed biochar in the aquatic solutions[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(9):1703-1709.
- [8] Xu T, Luo L, Luo L, et al. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 414(1):727-731.
- [9] Grisel R J H, Waal J C V D, Jong E D, et al. Acid catalysed alcoholysis of wheat straw: Towards second generation furan-derivatives[J]. *Catalysis Today*, 2014, 223(15):3-10.
- [10] Jia M, Fang W, Bian Y, et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136(3):87-93.
- [11] Liu Z, Han Y, Jing M, et al. Sorption and transport of sulfonamides in soils amended with wheat straw-derived biochar: Effects of water pH, coexistence copper ion, and dissolved organic matter[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2015:1-9.
- [12] Gokce Y, Aktas Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 313(10):352-359.
- [13] 张扬, 李子富, 张琳, 等. 改性玉米芯生物炭对氨氮的吸附特性[J]. *化工学报*, 2014, 65(3):960-966.
- ZHANG Yang, LI Zi-fu, ZHANG Lin, et al. Adsorption characters of ammonium-nitrogen in aqueous solution by modified corn cob biochars[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(3):960-966.
- [14] El-Hendawy A N A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon[J]. *Carbon*, 2003, 41(4):713-722.
- [15] Hoseinzadeh Hesas R, Wan Daud W M A, Sahu J N, et al. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100(6):1-11.
- [16] Wang W, Zhao C, Sun J, et al. Quantitative measurement of energy utilization efficiency and study of influence factors in typical microwave heating process[J]. *Energy*, 2015, 87:678-685.
- [17] Duan X H, Srinivasakannan C, Peng J H, et al. Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(9):3920-3926.
- [18] 毛磊, 童仕唐, 王宇. 对用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] Fidel R B, Laird D A, Thompson M L. Evaluation of modified Boehm titration methods for use with biochars[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(6):1771-1778.
- [20] Vinh N V, Zafar M, Behera S K, et al. Arsenic(Ⅲ) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics studies[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2014, 12(4):1283-1294.
- [21] Jin H, Hanif M U, Capareda S, et al. Copper(Ⅱ) removal potential from aqueous solution by pyrolysis biochar derived from anaerobically digested algae-dairy-manure and effect of KOH activation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 4(1):365-372.
- [22] 翁诗普. 傅立叶变换红外光谱分析[M]. 二版. 北京: 化学工业出版社, 2010:296-297.
- WENG Shi-pu. Fourier transform infrared spectroscopy[M]. 2th Edition. Beijing: Chemical Industry Science Press, 2010:296-297.
- [23] 侯方, 陈明, 佟明友. 硝酸处理对活性炭性质的影响[J]. *化学与生物工程*, 2011, 28(5):70-73.
- HOU Fang, CHEN Ming, TONG Ming-you. Effects of nitric acid treatment on characteristics of activated carbon[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2011, 28(5):70-73.
- [24] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超, 等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究 I. 竞争吸附动力学的竞争规律与竞争系数[J]. *土壤肥料*, 2000(2):30-34.
- LIU Ji-fang, CAO Cui-hua, JIANG Yi-chao, et al. Preliminary study on the dynamics of competitive adsorption of heavy metal ions in soils I. The rules and competitive coefficients in competitive adsorption dynamics[J]. *Soils and Fertilizers*, 2000(2):30-34.
- [25] 于颖, 周启星, 王新, 等. 黑土和棕壤对铜的吸附研究[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(5):761-765.
- YU Ying, ZHOU Qi-xing, WANG Xin, et al. Cu adsorption by phaeozem and burazem[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(5):761-765.
- [26] 党明岩, 张廷安, 王娉, 等. 氯化体系中环硫氯丙烷交联壳聚糖树脂对 Au(Ⅲ) 的吸附特性[J]. *化工学报*, 2007, 58(5):1325-1330.
- DANG Ming-yan, ZHANG Ting-an, WANG Pin, et al. Adsorption of Au(Ⅲ) on chloromethyl chitosan crosslinked chitosan resin in chlorinating system[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2007, 58(5):1325-1330.
- [27] 姜玉, 庞浩, 廖兵. 甘蔗渣吸附剂的制备及其对 Pb(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Cr(Ⅲ) 的吸附动力学研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2008, 47(6):32-37.
- JIANG Yu, PANG Hao, LIAO Bing. Adsorbent preparation using bagasse and the adsorption kinetics of Pb(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Cr(Ⅲ) on it[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2008, 47(6):32-37.
- [28] 刘亚纳, 周鸣, 汤红妍, 等. 亚甲基蓝在污泥活性炭上的吸附[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(7):2339-2344.
- LIU Ya-na, ZHOU Ming, TANG Hong-yan, et al. Adsorption of methylene blue on sludge activated carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(7):2339-2344.