

朱司航, 赵晶晶, 楚龙港, 等. 纳米羟基磷灰石改性生物炭对铜的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 2092–2098.

ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, CHU Long-gang, et al. Comparison of copper adsorption onto unmodified and nano-hydroxyapatite-modified wheat straw biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10): 2092–2098.

纳米羟基磷灰石改性生物炭对铜的吸附性能研究

朱司航^{1,2,3}, 赵晶晶^{1,2,3}, 楚龙港¹, 尹英杰¹, 陈冲^{1,2,3}, 商建英^{1,2,3*}

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2. 教育部植物-土壤相互作用重点实验室, 北京 100193; 3. 农业部华北耕地保育重点实验室, 北京 100193)

摘要: 为了提高生物炭对重金属铜的吸附能力, 选取小麦秸秆作为原料, 将不同比例纳米羟基磷灰石与秸秆混合均匀, 在 600 ℃ 高温限氧条件下制备了羟基磷灰石改性生物炭材料, 比较了生物炭和生物炭改性材料对铜的吸附特性, 同时分析了两者的表面特征等。结果表明: 热重分析显示, 生物炭表面附着纳米羟基磷灰石可以提高生物炭的热稳定性; 扫描电子显微镜分析显示, 纳米羟基磷灰石可以较为均匀地附着在生物炭表面, 但同时会伴随不同程度的聚集现象; 接触角测试结果显示, 生物炭表面附着纳米羟基磷灰石可降低其疏水性; 生物炭和生物炭改性材料对铜的吸附符合伪二级动力学模型, 生物炭改性材料可使铜的吸附速率提高 7.69%~130.77%; 生物炭和生物炭改性材料对不同浓度的铜吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 对铜的最大吸附量分别为 32.65 mg·g⁻¹ 和 57.01 mg·g⁻¹。

关键词: 纳米羟基磷灰石; 小麦秸秆; 生物炭; Cu²⁺; 吸附

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)10-2092-07 **doi:** 10.11654/jaes.2017-0525

Comparison of copper adsorption onto unmodified and nano-hydroxyapatite-modified wheat straw biochar

ZHU Si-hang^{1,2,3}, ZHAO Jing-jing^{1,2,3}, CHU Long-gang¹, YIN Ying-jie¹, CHEN Chong^{1,2,3}, SHANG Jian-ying^{1,2,3*}

(1. College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, Beijing 100193, China; 3. Key Laboratory of Arable Land Conservation (North China), Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China)

Abstract: To improve wheat straw biochar's removal ability of copper from polluted water and soils, wheat straw biochar was modified using nano-hydroxyapatite. The characteristics of unmodified and nano-hydroxyapatite-modified wheat straw biochars were analyzed, and batch and kinetic adsorption experiments were conducted. The results showed that the nano-hydroxyapatite coating was uniformly attached to the surface and improved the thermal stability of the wheat straw biochar. All three concentrations of the nano-hydroxyapatite coating decreased the hydrophobicity of the biochar. The nano-hydroxyapatite coating increased the adsorption rate of copper by 7.69%~130.77%. The maximum adsorption capacity of nano-hydroxyapatite-modified wheat straw biochar increased from 32.65 mg·g⁻¹ without coating to 57.01 mg·g⁻¹ with 0.5% coating. Copper adsorption onto unmodified and nano-hydroxyapatite-modified wheat straw biochars were well fitted by the pseudo-second-order kinetics and Langmuir adsorption models.

Keywords: nano-hydroxyapatite; wheat straw; biochar; Cu²⁺; adsorption

铜是生命所必需的微量元素, 作为多种酶组分之一, 其参与很多生理代谢过程, 但同时也是一种具有潜在毒性的元素, 是土壤和地下水的主要污染重金属^[1]。目前, 重金属铜废水处理包括物理、化学

和生物等方法, 例如化学沉淀法、氧化还原法、离子交换法、膜分离技术及吸附法。在这些方法中, 吸附法具有容易操作、简易高效等特点, 具有广阔的应用前景^[1]。过去几十年中已经研制了大量吸附剂, 由

收稿日期: 2017-04-11 录用日期: 2017-07-28

作者简介: 朱司航(1990—), 男, 黑龙江牡丹江人, 博士研究生, 研究方向为土壤和地下水污染修复研究。E-mail: zhushang0453@163.com

* 通信作者: 商建英 E-mail: jyshang@cau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41501232); 国家级创新训练项目(201710019065)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41501232); National Innovation Training Program, China(201710019065)

于目前吸附剂成本较高、选择性低等原因,其应用受到一定的限制,因此急需遴选出一种高效重金属铜吸附剂^[2-3]。

高温限氧条件下产生的生物炭(BC)是一种价格低廉、制备简单的环境友好多孔材料。其元素组成主要为碳、氢、氧、氮等,有机碳质量分数可达 70%~80%^[4]。其中以烷基和芳香结构为主要成分^[5]。但由于 BC 是一种粗犷的富碳材料,其所具有的物化性质较为复杂,难以有较突出的化学功能性质,并且其对 Cu^{2+} 的吸附容量低,因此在环境应用中受到了一定的局限,需要进一步的改进^[6]。夏靖靖等^[7]以废弃松木屑为原料制备了生物炭,并采用六亚甲基四胺对其进行改性,改性后生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量可达到 $47.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。王旭峰等^[8]使用 KMnO_4 对玉米芯生物炭进行改性处理,改性玉米芯生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量是改性前的 2.06 倍。

纳米羟基磷灰石(nano-hydroxyapatite, nano-HAP)由于比表面积巨大,其结构中的 Ca^{2+} 易被二价重金属离子替换,因此 nano-HAP 具有很高的重金属吸附性能^[9]。HAP 具有成本较低、储藏丰富、结构独特和对人体、植物无毒无害等特点,已被研究者广泛认为是低成本、环境友好的替代吸附剂^[10]。然而,如果将 nano-HAP 直接应用于环境中会造成负面影响,例如:降低土壤有机质含量、破坏土壤营养元素均衡、较难从水体中去除等^[11-12]。因此需要一种骨架材料支撑和分散这种纳米颗粒。为了提高 BC 吸附 Cu^{2+} 的能力,并降低环境风险,本研究选用 nano-HAP 对 BC 进行改性处理,制作生物炭复合材料。

本文以小麦秸秆为原料,将其与不同比例 nano-HAP 混匀,在 600°C 条件下制成纳米羟基磷灰石生物炭复合材料(HBC)。通过热力学分析(TGA)、扫描电子显微镜(SEM)来表征 BC 和 HBC 的热力学稳定性与结构特征。开展 BC 和 HBC 对 Cu^{2+} 的吸附动力学和平衡实验,以期利用低成本 nano-HAP 提高生物炭对 Cu^{2+} 的吸附效率。

1 材料与方法

1.1 纳米羟基磷灰石改性生物炭的制备

实验所用纳米羟基磷灰石(nano-HAP, 60 nm),购于南京埃普瑞纳米材料有限公司。分别准确称取 1、2、5、10 g nano-HAP,置于 1000 mL 容量瓶中定容,转移至 1000 mL 烧杯中超声 20 min 制成 nano-HAP 悬浊液待用。小麦秸秆产自河南郑州,使用去离子水

将小麦秸秆清洗干净,进行干燥处理后经粉碎机粉碎并过 10 目筛。称取 25.00 g 小麦秸秆,粉碎至粒径小于 2 mm,使其完全浸没在 1000 mL nano-HAP 悬浊液中(nano-HAP 分别占小麦秸秆质量的 0.1%、0.2%、0.5%和 1%),使用磁力搅拌器搅拌 1 h,待小麦秸秆与 nano-HAP 悬浊液充分混合后,将固液混合物放入烘箱烘干,制得 nano-HAP 和秸秆混合材料。将混合材料装入直径 10 cm、高 15 cm 的圆柱形不锈钢钢罐中压实,使 N_2 流通量保持在 $250 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率下通入管式马弗炉中,以 600°C 热解 1 h,待炉内冷却至室温,得到 HBC。用抽滤法将其用超纯水洗至中性, 80°C 烘干,即得到实验所用复合材料 HBC,研磨后过 120 目筛备用。按复合材料 nano-HAP 占小麦秸秆质量不同分别标记为 0.1% HBC、0.2% HBC、0.5% HBC、1% HBC。按上述步骤除去改性环节制得 BC。

1.2 HBC 特征分析

BC 和 HBCs 基本理化性质(表 1)的测定分析及结构表征方法如下:干重度=生物炭总量/生物炭体积 $\times 100\%$;pH 值:称取 1.0 g 生物炭于 15 mL 聚乙烯离心管中,加入 10 mL 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液,振荡 2 min,静置 30 min,然后用 pH 计测定溶液 pH 值;灰分测定:称取 2.00 g BC 和 HBCs 置于坩埚中,在 750°C 马弗炉中热解 6 h,自然冷却后称重,然后再放入 750°C 马弗炉热解 30 min,冷却后称重,如此反复,直至前后两次称重相差小于 0.0005 g ,即为灰分质量;表面结构观察:使用扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM430, 美国 FEI 公司)对 BC 和 HBCs 表观形貌进行观察。

1.3 BC 和 1%HBC 的热重分析

热重分析(TGA)用热重分析仪(TGA/DSC1, 梅特勒-托利多公司)进行测定。实验取小麦秸秆与 1% nano-HAP 混合物质 2~3 mg 样品置于氧化铝坩埚中,在 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 空气流中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率升温到 700°C 。

1.4 HBCs 接触角测定

接触角测定采用滴法测量。将待测固体平躺放置在样品台上,将 $2.0 \mu\text{L}$ 超纯水滴在样品平面上,使

表 1 BC 和 HBCs 的特征分析

Table 1 Characteristics of BC and HBCs

特征	BC	0.1%HBC	0.2%HBC	0.5%HBC	1%HBC
干重度	0.571	0.583	0.602	0.631	0.690
灰分含量/%	26.60	25.35	23.93	23.24	22.79
pH 值	10.69 ± 0.03	10.30 ± 0.02	10.21 ± 0.03	9.91 ± 0.01	9.81 ± 0.02

液滴与样品台上的待测固体触碰,此时采用接触角测量仪(JC2000C,上海中晨数字技术设备有限公司)测量水与生物炭之间的接触角。

1.5 吸附动力学实验

准确称取 3.80 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,配制成 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 标准储备液,以 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 为背景电解质。将标准储备液稀释成 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液进行吸附动力学实验,使用 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 和 NaOH 将 pH 值调节至 6.0 ± 0.1 ,每组实验重复 3 次。将 0.05 g BC 和 HBCs 与 10 mL Cu^{2+} 稀释溶液(炭:水=1:200)共同加入到 15 mL 的聚乙烯离心管中,并置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡箱中,以 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率分别振荡 2、6、12、24、36、48、60、72、84 h,使用 0.22 μm 无机滤膜过滤混合液,过滤后使用火焰原子吸收分光光度计(A3,北京普析通用仪器有限责任公司)测定溶液中 Cu^{2+} 的浓度。

分别采用伪一级动力学方程(1)和伪二级动力学方程(2)拟合实验结果:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

式中: t 为吸附反应时间, h; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; q_e 为达到平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k_1 和 k_2 分别为伪一级吸附速率常数和伪二级吸附速率常数, h^{-1} 和 $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1.6 吸附等温实验

将 Cu^{2+} 标准储备液分别稀释成 20、50、100、150、200、300、400、500、800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,使用 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 和 NaOH 将 pH 值调节至 (6.0 ± 0.1) ,每组实验重复 3 次。称取 0.05 g BC 和 HBCs 于 15 mL 聚乙烯离心管中,再加入上述不同浓度的 Cu^{2+} 稀释溶液,置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡箱中 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡 72 h。用 0.22 μm 无机滤膜过滤混合液,过滤后使用火焰原子吸收分光光度计测定溶液中 Cu^{2+} 的浓度。

采用 Langmuir 等温吸附模型(3)和 Freundlich 等温吸附模型(4)对实验结果进行拟合:

$$q_e = \frac{KQ C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附达到平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q 为吸附材料对 Cu^{2+} 的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡时溶液中 Cu^{2+} 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K 和 K_f 分别为 Langmuir 吸附平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 和 Freundlich 吸附平衡常数。

1.7 数据分析

使用 SPSS 20.0 进行数据分析,使用 Sigmaplot 12.5 进行模型拟合。

2 结果与分析

2.1 热重分析

图 1 表示小麦秸秆和 nano-HAP(1%)小麦秸秆混合物在 50~700 $^{\circ}\text{C}$ 间的热重分析比较。热解过程分为四个阶段:第一阶段:50~100 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,秸秆表面水分蒸发损失,质量下降不明显;第二阶段:100~350 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,秸秆表面官能团开始裂解,裂解按半纤维素、纤维素、木质素依次发生,并形成新的基团^[13-14];第三阶段:温度为 350~500 $^{\circ}\text{C}$,秸秆生物质热解速度最快,生物质开始炭化,羟基基本脱除完成;第四阶段:温度高于 500 $^{\circ}\text{C}$,作为 BC 裂解的最终阶段,表面碳骨架开始消失,BC 失重逐渐不明显,芳化缩聚反应继续进行,整个炭化过程渐渐完成^[13,15]。

小麦秸秆和 nano-HAP(1%)小麦秸秆混合物在前两个阶段相对稳定,表明它们含有少量的水或表面官能团。与小麦秸秆相比,nano-HAP(1%)小麦秸秆混合物在第三阶段显示出更好的热稳定性。使用 50% 重量损失点作为比较点,发现 nano-HAP(1%)小麦秸秆混合物的温度比小麦秸秆的温度约高 80 $^{\circ}\text{C}$,表明 nano-HAP 附着在生物炭表面可以保护生物炭免受热降解,这与一些研究结果一致^[16-17]。

2.2 接触角

接触角可以用来描述液体与固体的润湿状态,接触角越小表示液体在固体表面的铺展越好。因此,液滴在生物炭表面的接触角越小,液滴与生物炭的接触面积越大,铺展效果越好。图 2 为 BC 和 HBCs 与水之间的接触角。BC 与水之间的接触角为 $122.6^{\circ} \pm 4.7^{\circ}$,而

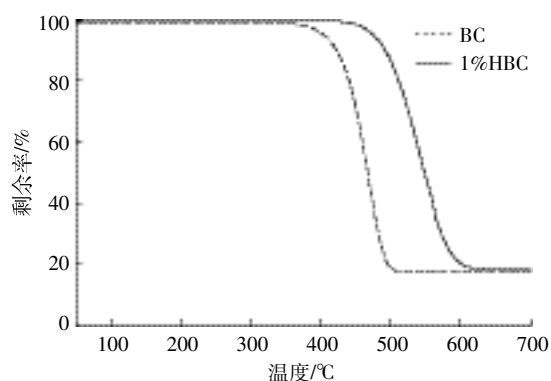


图 1 BC 和 1%HBC 热重分析比较

Figure 1 TGA profiles of BC and 1%HBC

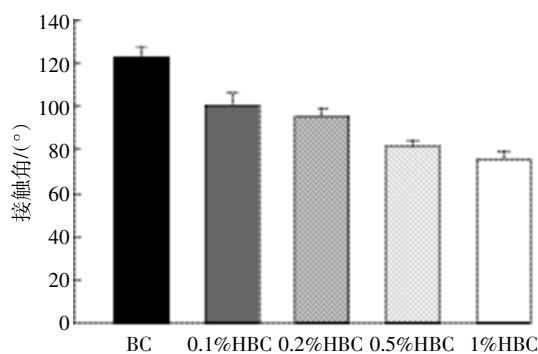


图2 BC 和 HBCs 与水的接触角

Figure 2 Contact angles of BC and HBCs with water

HBCs 与水之间的接触角范围在 76.02° ~ 100.65° 之间。这说明 HBC 亲水性明显高于未改性 BC。

由于 HAP 表面有很多的羟基基团, 因此具有亲水性^[18]。BC 表面由于富含芳香、酯、醚、胺、酰胺等基团, 使其具有疏水性^[19-20]。而将 nano-HAP 附着在 BC 表面时, BC 表面被纳米粒子覆盖, 使其具有一定的亲水性。

2.3 扫描电子显微镜分析(SEM)

图 3 显示 BC 和 HBCs 的表面结构差异。图 3a 为 0.5% HBCs, 在较低倍数下观察(200 倍)的 SEM 图

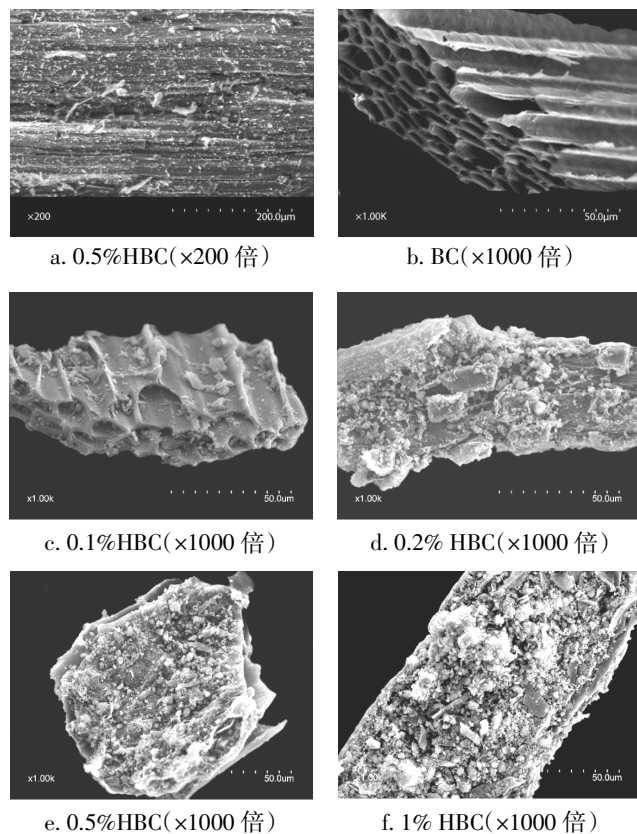


图3 BC 和 HBCs 的 SEM 图像

Figure 3 SEM images of BC and HBCs

像, 可见有白色颗粒较为均匀地附着在生物炭表面。图 3b 显示小麦秸秆经炭化作用生成的 BC 表面光滑, 纵剖面呈鱼骨状, 表面孔隙结构非常丰富, 且排列有序, 大部分生物质结构得以基本保留, 这种多孔结构有利于 Cu^{2+} 的吸附^[21]。图 3c 至图 3e 显示为 0.1%、0.2%、0.5% 三种比例 nano-HAP 成功附着在 BC 表面和孔径内部, HBC 表面较为粗糙。附着 nano-HAP 数量较适中, 有颗粒出现, 但伴随有少量聚集现象发生。图 3f 显示为 1% nano-HAP 附着在 BC 表面, nano-HAP 出现明显聚集现象。聚集现象是由于 nano-HAP 之间具有的范德华力和氢键等作用力, 会使其聚集形成微米颗粒, 降低复合物生物材料性质表达。

2.4 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)

傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征 BC、nano-HAP 和 0.5% HBC 表面的官能团种类, 如图 4 所示。BC 和 0.5% HBC 材料官能团的特征吸收峰位置基本相同, 说明其表面官能团种类大致相同, 但特征吸收峰数量存在差异。

通常波数 1020 cm^{-1} 附近峰为 PO_4^{3-} 的振动所产生, 波数 1100 cm^{-1} 附近的吸收峰被认为是脂肪醚类的伸缩所产生, 波数 1600 cm^{-1} 附近的峰为共轭酮、醌类的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩产生, 波数 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰被认为是酚式羟基 OH 伸缩振动产生的吸收峰^[22-23]。BC 和 0.5% HBC 均在波数 1100 、 1600 、 3400 cm^{-1} 附近有吸收峰, 说明 BC 和 0.5% HBC 的表面均有芳香基团、脂肪醚类、羰基、酚羟基等官能团存在。0.5% HBC 和 nano-HAP 相比均在 1025 cm^{-1} 附近产生吸收峰, 这是由于 PO_4^{3-} 的伸缩产生的, 而 BC 不具有此基团。这表明 0.5% HBC 表面存在 nano-HAP 的特征峰, 因此 nano-HAP 成功附着在 BC 表面。

2.5 吸附动力学实验

图 5 显示 BC 和 HBCs 对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附量

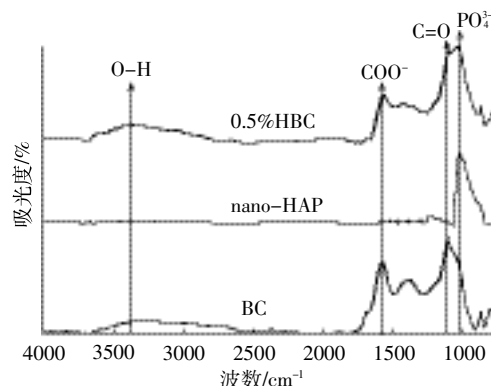


图4 三种材料的 FTIR 谱图

Figure 4 FTIR spectra of three materials

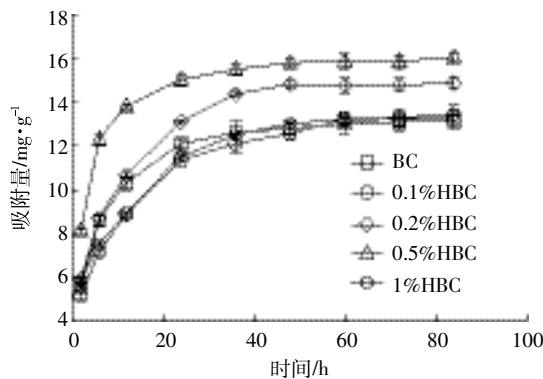


图 5 BC 和 HBCs 对 Cu²⁺的吸附量与时间之间的关系
Figure 5 Cu²⁺ adsorption kinetics of BC and HBCs

随着时间的变化曲线,该曲线反映了吸附速率变化与吸附量的变化。由图可知,BC 和 HBCs 吸附 Cu²⁺可分为快反应、慢反应和吸附平衡 3 个阶段,0~20 h 左右为快反应阶段,吸附量达到饱和吸附量的 80%以上,此后 20~40 h 为慢反应阶段,40~50 h 为达到吸附平衡阶段。其中快反应阶段,在 12 h 中,0.5%HBC 吸附速率最快,0.1%HBC 和 1%HBC 吸附速率较慢。在吸附平衡阶段,BC 到达平衡时间最短,但对 Cu²⁺的吸附能力较弱,0.5%HBC 对 Cu²⁺的吸附能力最强,0.2% HBC 次之,其余两种材料吸附能力与 BC 相似。

采用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对 Cu²⁺吸附结果进行线性拟合,结果见表 2。在 BC 和 HBCs 中,与伪一级动力学模型相比,其吸附过程更符合伪二级动力学模型,拟合系数 R^2 均大于 0.93。伪二级动力学模型拟合得到的吸附速率常数 k_2 可以反映吸附过程的快慢,动力学速率常数值越大,表明吸附过程进行得越快,达到平衡所需时间越短。从表 2 中可知,BC 对 Cu²⁺的吸附速率低于 HBC 组 7.69%~130.77%;在 HBC 组中,吸附速率大小依次为 0.5% HBC>0.2%HBC>1%HBC>0.1% HBC,且 1% HBC 和 0.1%HBC 吸附速率差异不显著,这与图 5 得出的结果相一致。0.5%HBC 的平衡吸附量最大,比 BC 提高

表 2 BC 和 HBCs 对 Cu²⁺的吸附动力学模型参数

Table 2 Sorption kinetic models for Cu²⁺ adsorption on BC and HBCs

材料	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
	k_1/h^{-1}	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
BC	0.135	12.65	0.943	0.013	13.98	0.992
0.1%HBC	0.138	12.68	0.889	0.014	13.96	0.963
0.2%HBC	0.151	14.43	0.907	0.024	15.74	0.975
0.5%HBC	0.309	15.45	0.924	0.030	16.37	0.999
1%HBC	0.149	12.81	0.832	0.016	13.95	0.935

17.10%,但 BC、1%HBC 及 0.1%HBC 3 组平衡吸附量间差异不显著。这说明 nano-HAP 附着的量多少对复合材料吸附能力影响较大。

2.6 吸附平衡实验

图 6 为 BC 和 HBCs 对水溶液中 Cu²⁺的吸附量随溶液平衡浓度的变化曲线。图中显示,对 Cu²⁺的吸附能力顺序为 0.5%HBC>0.2%HBC>0.1%HBC>BC>1% HBC。当 Cu²⁺的平衡浓度小于 200 mg·L⁻¹ 时,BC 和 HBCs 对 Cu²⁺的吸附量随 Cu²⁺的平衡浓度增加急剧增加,BC、0.1%HBC、1%HBC 3 组在 200 mg·L⁻¹ 时,吸附量趋于平衡;0.2%HBC 和 0.5%HBC 在 300 mg·L⁻¹ 左右达到吸附平衡。

BC 和 HBCs 对溶液中 Cu²⁺的吸附采用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型对吸附等温实验结果进行拟合,以说明 BC 和 HBCs 对溶液中 Cu²⁺的吸附机制,拟合结果及相关参数见表 3。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型中,BC 和 HBCs 对 Cu²⁺的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型。最大吸附量表现为 0.5%HBC>0.2%HBC>0.1%HBC>BC>1% HBC,这与图 6 得到的结果相一致。在 Freundlich 等温吸附模型中 K_f 值越大,吸附能力越大^[25-26]。由表 3 可

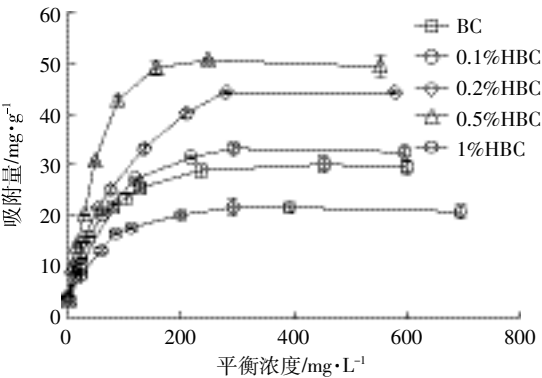


图 6 BC 和 HBCs 对 Cu²⁺吸附量与平衡浓度间的关系
Figure 6 Adsorption isotherms of Cu²⁺ on BC and HBCs

表 3 BC 和 HBCs 对 Cu²⁺的吸附等温线模型参数

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich models for Cu²⁺ adsorption on BC and HBCs

材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K/L\cdot\text{mg}^{-1}$	$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	K_f	n	R^2
BC	0.025	32.65	0.979	6.913	4.09	0.904
0.1%HBC	0.013	48.49	0.978	4.845	3.83	0.928
0.2%HBC	0.014	51.89	0.929	7.654	3.45	0.934
0.5%HBC	0.026	57.01	0.945	10.457	3.69	0.887
1%HBC	0.026	23.53	0.943	5.776	4.59	0.899

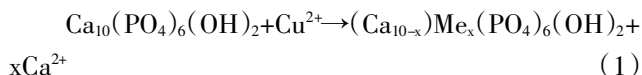
知,除 1%HBC 外,随 nano-HAP 附着数量增加, K_f 值升高,说明 HBC 对 Cu^{2+} 的吸附固定能力强于 BC。

在 Langmuir 等温吸附参数中,0.5%HBC 对 Cu^{2+} 的最大吸附量达到 $57.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而未经改性的 BC 达到 $32.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附性能提高 74.61%。1%HBC 对 Cu^{2+} 的最大吸附量最少,为 $23.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这可能是因为过多的 nano-HAP 附着在 BC 表面,覆盖了 BC 原有的吸附位点;nano-HAP 之间具有范德华力和氢键等作用力,使之聚集形成微米颗粒,降低自身比表面积,减少复合物生物材料性质表达,进而降低对 Cu^{2+} 的吸附能力。因此对纳米颗粒物的选择和用量,对合成生物炭纳米复合材料与提升其吸附能力至关重要。

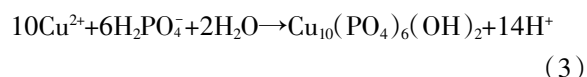
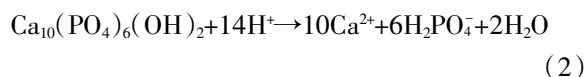
3 讨论

本实验提出一种新型生物炭复合材料,通过混合、热解的方式将 nano-HAP 附着在 BC 表面。与 BC 相比,HBC 内部结构、表面形态、活性位点均发生改变,进而改变比表面积和活性官能团,对 Cu^{2+} 的吸附效果得到提升。

本实验复合材料对 Cu^{2+} 的吸附机理可分为两部分:(1)生物炭通过自身络合作用、沉淀作用、静电作用,对 Cu^{2+} 进行吸附。HBCs 表面脂肪醚类、共轭酮、醌类的官能团和芳香性化合物的存在使其具有高度芳香化结构,其中含氧官能团所提供的 π 电子,在吸附 Cu^{2+} 时可形成稳定化学结构,有利于 Cu^{2+} 的吸附^[23,26-27];(2) nano-HAP 对 Cu^{2+} 的吸附主要包括共沉淀和离子交换两种方式。石和彬等^[28]通过实验观测、计算机模拟等方法,从晶体化学、HAP-水溶液界面化学以及反应热力学等多种角度,阐明了水溶液中的 Cu^{2+} 可以交换 HAP 晶格中的 Ca^{2+} 。根据离子交换基本理论,吸附在 HAP 表面的 Cu^{2+} 会优先替代处于表面的 Ca^{2+} (公式 1)。HAP 与水溶液中的 Cu^{2+} 进行离子交换不仅在热力学上是有利的,而且在晶体结构上也是可行的。



实验选在 pH 值为 (6.0 ± 0.1) 的环境中进行吸附试验,因此部分 nano-HAP 可在酸性环境中溶解而提供磷酸盐(公式 2)^[28],之后这些磷酸盐与 Cu^{2+} 发生沉淀作用(公式 3)^[29]。



在 nano-HAP 表面只有少量 Ca^{2+} 被 Cu^{2+} 取代,这是由于在取代 Cu^{2+} 的过程中,HAP 表面相只含有少量 Cu^{2+} 。由于 Cu^{2+} (0.072 nm) 的半径比 Ca^{2+} (0.099 nm) 小得多,所以用 Cu^{2+} 替换 Ca^{2+} 会使 HAP 晶体结构不稳定。因此,nano-HAP 对 Cu^{2+} 的吸附作用中,与离子交换相比,共沉淀作用占主导地位^[30]。

对于本实验提出的复合材料 HBC 而言,吸附机理较为复杂,采用常规测试手段很难准确描述 HBC 对 Cu^{2+} 吸附的动态过程。要获得 HBC 吸附水溶液中 Cu^{2+} 的确切机制,可能需要借助于高分辨率扫描探针显微技术对 Cu^{2+} 在 HBC 表面吸附特性进行原位分析,同时采用同步辐射高能 XRD 技术或者中子衍射技术分析 Cu^{2+} 在 HBC 内部准确占位和其动态过程。

4 结论

(1)SEM 图分析显示 BC 表面光滑、多孔结构丰富且排列有序;0.2%HAP、0.5%HAP 可较为均匀的附着在 BC 表面;1%HAP 附着在 BC 表面,但发生明显聚集现象。

(2)BC 与水接触角表现为疏水性,在其表面附着 HAP 后疏水性下降,其中 0.5%HAP、1%HAP 表现为亲水性。

(3)伪二级动力学和 Langmuir 等温吸附方程能够很好地描述 BC 和 HBCs 对 Cu^{2+} 的吸附过程,说明其吸附过程主要是近似单分子层的化学吸附。0.2%HBC、0.5%HBC 吸附速率快于 BC,0.5%HBC 对 Cu^{2+} 最大吸附量高于 BC 组 74.61%。

参考文献

- [1] 郑袁明,陈同斌,郑国砥,等.不同土地利用方式对土壤铜积累的影响:以北京市为例[J].自然资源学报,2005,20(5):690-696.
ZHENG Yuan-ming, CHEN Tong-bin, ZHENG Guo-di, et al. Soil copper accumulation under different land usetypes: The case of Beijing [J]. *Journal of Natural Resources*, 2005, 20(5):690-696.
- [2] Abbas A, Al-Amer A M, Laoui T, 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.
- [3] Zhang J, Huang Z H, Lv R, et al. Effect of growing CNTs onto bamboo charcoals on adsorption of copper ions in aqueous solution[J]. *Langmuir: the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2009, 25(1):269-274.
- [4] 于志红,谢丽坤,刘爽,等.生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响[J].生态环境学报,2014,23(5):897-903.
YU Zhi-hong, XIE Li-kun, LIU Shuang, et al. Effects of biochar-manganese oxides composite on adsorption characteristics of Cu in red soil [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(5):897-903.
- [5] Chen X C, Chen G C, Chen L G, et al. Adsorption of copper and zinc by

- biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19):8877–8884.
- [6] 杨 兰, 李 冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应[J]. *环境科学*, 2016, 37(9):3562–3573.
- YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, et al. Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9):3562–3573.
- [7] 夏靖靖, 刘 沅, 童仕唐. 改性生物炭对 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附[J]. *化工环保*, 2016, 36(4):428–433.
- XIA Jing-jing, LIU Yuan, TONG Shi-tang. Adsorption of Ni^{2+} and Cu^{2+} on modified biochar[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2016, 36(4):428–433.
- [8] 王旭峰, 郑立安, 刘 毛, 等. 改性玉米芯生物炭对废水中铜和氨氮的吸附[J]. *工业水处理*, 2017, 37(1):37–41.
- WANG Xu-feng, ZHENG Li-an, LIU Mao, et al. Adsorption characters of Cu^{2+} and NH_4^+-N in wastewater by modified corncob biochar[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(1):37–41.
- [9] Yang Z M, Fang Z Q, Zheng L C, et al. Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2016, 132:224–230.
- [10] Li Y, Wang Z W, Xie X Y, et al. Removal of Norfloxacin from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from potato stem and natural attapulgite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 514:126–136.
- [11] Yang Z M, Fang Z Q, Tsang P E, et al. In situ remediation and phytotoxicity assessment of lead-contaminated soil by biochar-supported nHAP[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182:247–251.
- [12] He M, Shi H, Zhao X Y, et al. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18:657–665.
- [13] 季雪琴, 孔雪莹, 钟作浩, 等. 秸秆生物炭对疏水有机污染物的吸附研究综述[J]. *浙江农业科学*, 2015, 56(7):1114–1118.
- JI Xue-qin, KONG Xue-ying, ZHONG Zuo-hao, et al. Summarization of straw biochar on adsorption of hydrophobic organic pollutants[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2015, 56(7):1114–1118.
- [14] 闫 振. 落叶松树皮热解特性及热解油制胶技术研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2006.
- YAN Zhen. The characteristic of larix gmelini bark pyrolysis and the preparation of pyrolysate adhesive[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2006.
- [15] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 435/436:567–572.
- [16] Zheng Y, Zhang P, Yue H R, et al. Poly(methacrylic acid)-graft- $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ multiwalled nanotubes as a novel nanosorbent for effective removal of Cu^{2+} ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 502:89–101.
- [17] Patescu R E, Simonescu C M, Busuioc L T, et al. Simultaneous removal of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions by nano-hydroxyapatite synthesized by microwave field[J]. *Revista De Chimie*, 2016, 67(10):1899–1905.
- [18] 王 岩. 羟基磷灰石表面改性及相关复合物的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- WANG Yan. Surface modification of hydroxyapatite nanoparticles and research on their composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [19] Kookana R S, Sarmah A K, Van Zwieten L, et al. 3 biochar application to soil: Agronomic and environmental benefits and unintended consequences[J]. *Advances in Agronomy*, 2011, 112:103–143.
- [20] Jin J, Sun K, Wang Z Y, et al. Characterization and phenanthrene sorption of natural and pyrogenic organic matter fractions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5):2635–2642.
- [21] Parmar A, Nema P K, Agarwal T. Biochar production from agro-food industry residues: A sustainable approach for soil and environmental management[J]. *Current Science*, 2014, 107(10):1673–1682.
- [22] 蒋旭涛, 迟 杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(9):1817–1822.
- JIANG Xu-tao, CHI Jie. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9):1817–1822.
- [23] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4):1190–1198.
- XIE Chao-ran, WANG Zhao-wei, ZHU Jun-min, et al. Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut green husk[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4):1190–1198.
- [24] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 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^{2+} by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):958–964.
- [25] Dong X, Ma L Q, Li Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3):909–915.
- [26] 李 力, 陆宇超, 刘 娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 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 Ca^{2+} on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277–2283.
- [27] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1):9–19.
- CHEN Zai-ming, CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1):9–19.
- [28] 石和彬, 钟 宏, 刘 羽, 等. 纳米羟基磷灰石的镉离子吸附性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2012, 34(5):35–41.
- SHI He-bin, ZHONG Hong, LIU Yu, et al. Properties of nano-hydroxyapatite for sorption of aqueous cadmium ion[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2012, 34(5):35–41.
- [29] Rosskopfova O, Galambos M, Ometakova J, et al. Study of sorption processes of copper on synthetic hydroxyapatite[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 293(2):641–647.
- [30] Wakamura M, Kandori K, Ishikawa T. Surface composition of calcium hydroxyapatite modified with metal ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 142(1):107–116.