

刘杰, 施胜利, 贾月慧, 等. 不同热解温度生物炭对Pb(Ⅱ)的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2586–2593.

LIU Jie, SHI Sheng-li, JIA Yue-hui, et al. Effect of the pyrolysis temperature on biochar adsorption of Pb²⁺[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(11): 2586–2593.

不同热解温度生物炭对Pb(Ⅱ)的吸附研究

刘杰¹, 施胜利¹, 贾月慧^{1*}, 高凡¹, 梁琼¹, 苏世鸣², 杨建军², 曾希柏², 王滔¹

(1.北京农学院植物科学技术学院/农业应用新技术北京市重点实验室, 北京 102206; 2.中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘要:以稻壳(RH)和棉花秸秆(CS)为原料,在300、400、500、600、700℃下制备了生物炭,研究不同添加量、不同初始pH、吸附时间对生物炭吸附水溶液中Pb²⁺的影响。结果表明:生物炭添加量越大对Pb²⁺的去除效果越好;热解温度越高,达到同样去除效果所需生物炭的量越少;吸附效果与溶液的pH呈正相关,pH在4~7的范围内,高温生物炭去除Pb²⁺的效果更好。生物炭对Pb²⁺的吸附更符合拟二级动力学模型($R^2 \geq 0.992$),热解温度越高,吸附速率越快,同时中温(500℃)和高温(600、700℃)生物炭对Pb²⁺的平衡吸附量不低于49.0 mg·g⁻¹。制备稻壳和棉花秸秆生物炭较合适的温度是500℃。

关键词:热解温度;稻壳;棉花秸秆;生物炭;Pb²⁺;吸附

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)11-2586-08 doi:10.11654/jaes.2018-0900

Effect of the pyrolysis temperature on biochar adsorption of Pb²⁺

LIU Jie¹, SHI Sheng-li¹, JIA Yue-hui^{1*}, GAO Fan¹, LIANG Qiong¹, SU Shi-ming², YANG Jian-jun², ZENG Xi-bai², WANG Tao¹

(1. New Technological Key Laboratory of Agricultural Application in Beijing/Plant Science and Technology College, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: To investigate the effects of additive amounts, initial pH, and adsorption duration on Pb²⁺ adsorption, we prepared the biochars from rice husk and cotton straw at 300, 400, 500, 600, and 700 °C. The results showed that the amount of Pb²⁺ adsorbed was gradually enhanced with the increasing rate of biochars and was higher with the higher pyrolysis temperature at the same rate of biochars. The adsorption effect was positively correlated with the pH of the solution and better especially in the range of pH 4~7. The fitting curves of Pb²⁺ adsorption by biochars were better by the quasi-second-order kinetic model ($R^2 \geq 0.992$) than the quasi-first-order kinetic model. The higher the pyrolysis temperature, the faster the adsorption rate. Meanwhile, the equilibrium adsorption capacity of Pb²⁺ by biochars reached no less than 49.0 mg·g⁻¹ at medium temperature (500 °C) and high temperature (600 °C and 700 °C). The suitable temperature for preparing rice husk and cotton stalks is about 500 °C.

Keywords: pyrolysis temperature; rice husk; cotton straw; biochar; Pb²⁺; adsorption

收稿日期:2018-07-11 录用日期:2018-10-22

作者简介:刘杰(1982—),男,湖南衡南人,讲师,主要从事土壤肥力及重金属污染修复研究。E-mail:jiel@bua.edu.cn

*通信作者:贾月慧 E-mail:yhjia@bua.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0800305);北京农学院蔬菜产业技术提升协同创新中心资助项目(XT201801)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2018YFD0800305); Innovation Center of Vegetable Industry Technology Promotion, Beijing University of Agriculture (XT201801)

铅(Pb)是自然界中普遍存在的一种重金属污染物,广泛存在于水体、土壤及大气中,通过饮用水或食物链等途径进入人体并累积,给人体健康带来威胁^[1]。特别是近几年精炼铅技术的迅速发展,铅被广泛用于焊接、印染、皮革等行业中,大量的铅通过大气沉降、污水排放等方式进入环境,铅污染事件时有发生^[2-3]。因此,如何降低铅污染风险是当前人们关注的热点问题。自从南美亚马逊流域发现“印第安黑土”中有人为添加木炭使得土壤肥力稳定、作物高产的现象以来,这种含碳化合物就成了研究热点,并称之为生物炭^[4]。生物炭是生物质(如农作物秸秆、木材废弃物、动物组织、畜禽粪便等)在部分或完全缺氧的条件下热解(<700℃)形成的一种固态、难溶、稳定而又高度芳香化富含碳的材料,因其具有多级孔隙结构、巨大的比表面积、丰富的官能团以及高度的稳定性和离子交换能力,常作为吸附剂被广泛用于去除水体中的重金属离子^[5]。很多研究表明生物炭对重金属的去除效果由生物炭的原材料^[6]、热解温度^[7]、环境中的pH以及添加量^[8]等因素决定。水稻壳和棉花秸秆是两种易得、量大的作物残体,将其制成生物炭不仅能提高资源利用率,更可为循环、可持续农业提供新的思路。前人对这两种材料在300~700℃下制备的生物炭进行了研究^[9-10],发现制备温度影响着生物炭的pH、孔隙结构、官能团的种类、数量等特性,但针对在这一范围内的生物炭吸附Pb²⁺的效果报道很零散。续晓云^[11]研究表明350℃的稻壳生物炭对Pb²⁺吸附效果比200℃要好,曹玮等^[12]研究了400℃稻壳生物炭吸附Pb²⁺的效果,孔德花等^[13]对650℃下的棉花秸秆生物炭吸附Pb²⁺的特性进行了研究,但在300~700℃范围内的两种材料生物炭吸附Pb²⁺的效果未见报导。因此,本文通过在不同热解温度下(300、400、500、600、700℃)制备稻壳(RH)和棉花秸秆(CS)生物炭,研究其不同添加量、初始溶液pH和吸附时间对溶液中Pb²⁺的吸附效果,为农业废弃物资源的高效利用和重金属的污染防治提供相应

的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 原料来源

稻壳采购于安徽省淮南市郊区,棉花秸秆采购于河北省三河市郊区的农村。

1.1.2 生物炭的制备

将原料进行清洗,把棉花秸秆切成2 cm小段。在65~70℃下分别将稻壳、棉花秸秆小段烘干。然后装入瓷坩埚,置于马弗炉中,升温速率设置为15℃·min⁻¹,分别升至300、400、500、600、700℃下裂解3 h,并以2 mL·min⁻¹速度通氮气(N₂)以保证厌氧条件[热解温度太低(<300℃),结构变化不明显,温度太高(>700℃),微孔结构发生熔融^[14]]。在60℃真空干燥箱中干燥24 h后自然降至室温,研磨、过筛(100目),保存在棕色试剂瓶中备用。将稻壳(Rice husk, RH)、棉花秸秆(Cotton straw, CS)在不同热解温度下制备的生物炭分别记为RH300、RH400、RH500、RH600、RH700和CS300、CS400、CS500、CS600、CS700。

1.1.3 生物炭理化性质测定

pH的测定:准确称取2.000 g生物炭加入烧杯中,然后加入50 mL超纯水,加热煮沸5 min,其上放一蒸发皿。过滤,将最初的5 mL滤液弃去,剩余滤液冷却至室温。参考《木质活性炭实验方法 pH值的测定》(GB/T 12496—1999)^[15]方法,用电极法(梅特勒FE20 Plus)测定,每组实验重复3次。

比表面积(Brunauer, Emmett and Teller, BET)及孔径分布测定^[16]:采用GB/T 19587—2004气体吸附BET法。将所有的样品在150℃真空条件下脱气2 h,然后以N₂为吸附气体,在1.036 0×10⁵ Pa饱和蒸汽压下用比表面积分析仪(ASAP 2020,分辨率为0.001 mmHg, 0~950 mmHg压力范围,美国MICROMERIT-ICS公司生产)测定、计算比表面积及各级孔径。其理化性质见表1。

表1 生物炭的理化性质
Table 1 Characterisation of biochars

指标	RH300	RH400	RH500	RH600	RH700	CS300	CS400	CS500	CS600	CS700
pH	5.31	6.49	8.19	9.20	9.42	6.61	8.51	9.72	10.24	10.42
BET/m ² ·g ⁻¹	78.4	101.3	292.6	377.7	406.2	35.3	117.5	300.1	500.8	553.7
平均孔径/nm	3.697	3.670	3.772	3.815	3.820	3.417	3.065	4.096	3.807	3.785
微孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	0.009	0.008	0.015	0.032	0.049	0.010	0.011	0.013	0.014	0.052

1.2 测定项目与方法

1.2.1 生物炭不同添加量对Pb²⁺吸附性能的影响

准确称取25、50、100、150、200 mg生物炭分别装入50 mL离心管中,然后加入25 mL 100 mg·L⁻¹的Pb(NO₃)₂溶液,用0.1 mol·L⁻¹的HNO₃和NaOH调节pH=5.0,混匀后加盖密封,放到(25±1)℃振荡器中避光振荡(200 r·min⁻¹)24 h(通过预实验发现,24 h内不同生物炭对Pb²⁺的吸附已完全达到平衡,故吸附实验均选择24 h作为平衡时间)。然后以4000 r·min⁻¹离心15 min,将上清液用0.45 μm尼龙滤膜过滤,用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定上清液中Pb²⁺的浓度。每个样品设置3次重复,同时设置一组对照(不加生物炭)样品。

1.2.2 不同溶液pH值对Pb²⁺吸附性能的影响

准确移取25 mL浓度为100 mg·L⁻¹的Pb(NO₃)₂溶液,加入50 mL的离心管中,用0.1 mol·L⁻¹的HNO₃和NaOH调节pH分别为4、5、6、7。准确称取50 mg生物炭样品放入离心管中,充分混合后加盖密封,置于(25±1)℃振荡器中避光振荡(200 r·min⁻¹)24 h,然后以4000 r·min⁻¹离心15 min,将上清液用0.45 μm尼龙滤膜过滤,测定上清液中Pb²⁺的浓度(测定方法同1.2.1)。每个处理设置3次重复,同时设置一组对照(不加生物炭)样品。

1.2.3 不同吸附时间对Pb²⁺吸附性能的影响

准确称取50 mg生物炭样品放入50 mL塑料离心管中,加入25 mL 100 mg·L⁻¹的Pb(NO₃)₂溶液,振荡混合后加盖密封,置于振荡器中于(25±1)℃下恒温避光振荡(200 r·min⁻¹),用0.1 mol·L⁻¹的HNO₃和NaOH调节pH=5.0。反应进行至10、20、30 min和1、2、3、6、12、18、24 h时停止振荡,以4000 r·min⁻¹离心15 min,将上清液用0.45 μm尼龙滤膜过滤,测定上清液中Pb²⁺的浓度(测定方法同1.2.1)。每个处理设置3次重复,同时设置一组对照(不加生物炭)样品。

1.3 数据分析及计算方法

1.3.1 Pb²⁺去除率的计算

$$\text{Pb}^{2+}\text{去除率} = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100\%$$

式中:ρ₀和ρ_e分别为Pb²⁺吸附前后的质量浓度,mg·L⁻¹。

1.3.2 Pb²⁺吸附量的计算

$$Q_e = V(\rho_0 - \rho_e) / m \times 100\%$$

式中:Q_e为Pb²⁺的吸附量,mg·g⁻¹;ρ₀为吸附前Pb²⁺的质量浓度,mg·L⁻¹;ρ_e为吸附后Pb²⁺的质量浓度,mg·L⁻¹;V为溶液的体积,L;m为生物炭的添加量,g。

1.3.3 吸附动力学方程拟合

利用Lagergren动力学方程^[17]拟一级动力学方程和拟二级动力学方程描述生物炭吸附Pb²⁺的动力学过程的方程如下:

拟一级动力学方程:

$$Q_t = Q_e(1 - \exp^{-K_1 t})$$

拟二级动力学方程:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

式中:Q_t为t时刻Pb²⁺的吸附量,mg·g⁻¹;t为时间,min;Q_e为平衡时Pb²⁺的吸附量,mg·g⁻¹;K₁为一级动力学反应速率常数,min⁻¹;K₂为二级动力学反应速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹。

采用Microsoft Excel 2010、Origin 8.5等进行有关数据、模型的计算与处理。

2 结果与分析

2.1 添加量对生物炭吸附Pb²⁺的影响

当溶液pH为5时,随着生物炭添加量增加,Pb²⁺去除率增加(图1)。林宁等^[18]认为生物炭量越大吸附Pb²⁺的位点和活性基团就越多,因此去除率就会越高。添加量从25 mg到200 mg,RH300的Pb²⁺去除率从24.59%升至95.63%,CS300和CS400也从30.96%和43.36%提高到99.18%和99.79%。50 mg的添加量下RH300对Pb²⁺的去除率为53.29%,RH400为76.21%,RH500为93.92%,RH600和RH700都已达到98%以上。棉花秸秆生物炭加入25 mg,CS600和CS700去除Pb²⁺就已达100%,CS500为85.66%,CS400和CS300分别为30.96%和43.36%。可见热解温度越高,生物炭去除Pb²⁺的效果越好;同时在相同热解温度和添加量下,棉花秸秆生物炭对Pb²⁺的去除率高。因此材料和热解温度影响着生物炭吸附Pb²⁺的效果,这与前人^[19-20]的研究结果一致。尽管热解温度越高去除效果越好,但是高温会消耗更多的热量,从经济角度出发,500℃左右是这两种材料制备生物炭的合适温度,这也验证了Yuan等^[21]的结论:认为500℃是制备生物炭的合适温度。

2.2 初始pH对生物炭吸附Pb²⁺的影响

不同初始pH下,生物炭吸附Pb²⁺的结果见图2。RH300、RH400、RH500、RH600、CS300和CS400随着pH值升高,Pb²⁺的去除率也增加;RH700、CS600、CS700在pH4~7的范围内,Pb²⁺去除率接近100%,CS500也达到了95%。在同一pH值条件下,热解温

度越高,生物炭对 Pb^{2+} 的去除率越高;RH300和CS300的 Pb^{2+} 去除率最低,即使pH为7时也仅为30.44%和60.42%。同时除RH400与CS400对 Pb^{2+} 的去除率相差不大以及RH700与CS700都接近100%外,pH=4时RH500和RH600对 Pb^{2+} 的去除率分别为55.84%和66.10%,而CS500和CS600的去除率分别为88.88%和96.33%,棉花秸秆生物炭去除 Pb^{2+} 的效果明显高于稻壳生物炭。

2.3 生物炭对 Pb^{2+} 的吸附动力学

吸附动力学是描述吸附相中的物质在吸附剂表面的扩散过程,这一过程决定着被吸附物质在固液表面相互作用的时间^[22]。本试验研究了25℃下,水稻壳和棉花秸秆生物炭对 Pb^{2+} 吸附量随时间的变化(图3)。随着温度的升高,两种材料生物炭吸附 Pb^{2+} 的规律非常相似,都表现为初始阶段 Pb^{2+} 的吸附量急速上升,高温(>600℃)和中温(500℃)生物炭在0~1 h内吸附量就达到总量($50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)的95%以上,2 h吸附基本达到平衡;低温(300、400℃)生物炭的吸附量在0~2 h上升也非常迅速,但18 h后才渐趋平衡,而且平衡吸附量较高温和中温生物炭低(表2)。

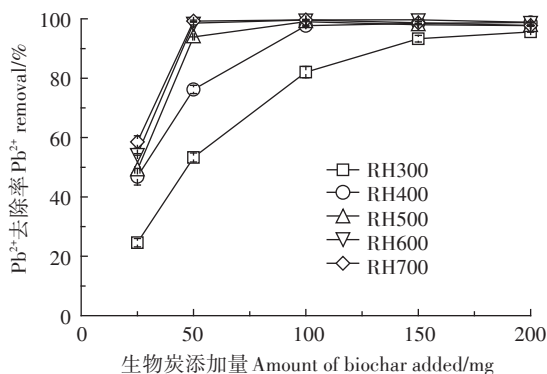


图1 pH=5时生物炭添加量对 Pb^{2+} 去除率的影响

Figure 1 Effect of biochar addition on the Pb^{2+} removal (pH=5)

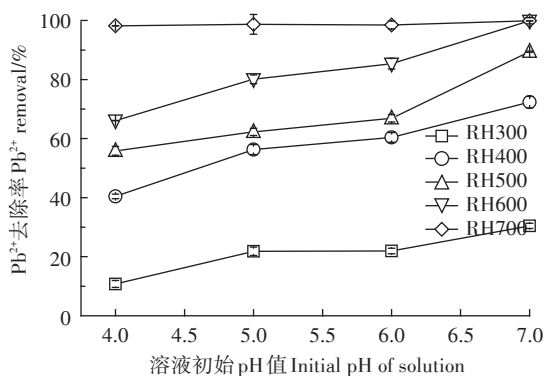


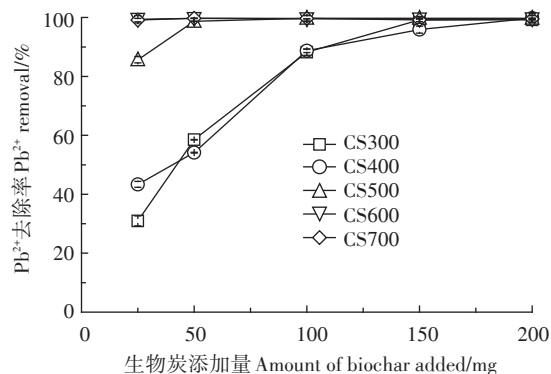
图2 溶液pH值对 Pb^{2+} 去除率的影响

Figure 2 Effect of the solution pH on the Pb^{2+} removal

用 Q_t 和 t/Q_t 对 t 分别作图,利用 Lagergren 拟一级动力学方程和拟二级动力学方程得到的拟合曲线及参数见图3、图4和表2。生物炭吸附 Pb^{2+} 的拟二级动力学方程相关性系数 R^2 均高于相应拟一级动力学方程的相关性系数,并且其值均大于0.990,实际吸附量 Q_e 与拟二级动力学方程计算得到的平衡吸附量 Q_e 更接近,说明棉花秸秆和水稻壳生物炭吸附 Pb^{2+} 的过程更符合拟二级动力学模型,这与郭素华^[23]、张越等^[24]对水稻秸秆生物炭吸附 Pb^{2+} 的研究结果一致。拟一级反应动力学模型所假定的吸附过程是以物理扩散为主,主要由界面两侧重金属离子的浓度差决定,而拟二级反应动力学模型所假定的吸附过程有物理扩散,更有化学反应的参与,过程更加复杂。本实验中生物炭对 Pb^{2+} 吸附过程符合拟二级反应动力学模型,说明该吸附既有物理吸附也有化学吸附,并且化学吸附是吸附速度的限速步骤^[25]。

3 讨论

从本试验结果看,无论是添加量还是溶液酸碱度



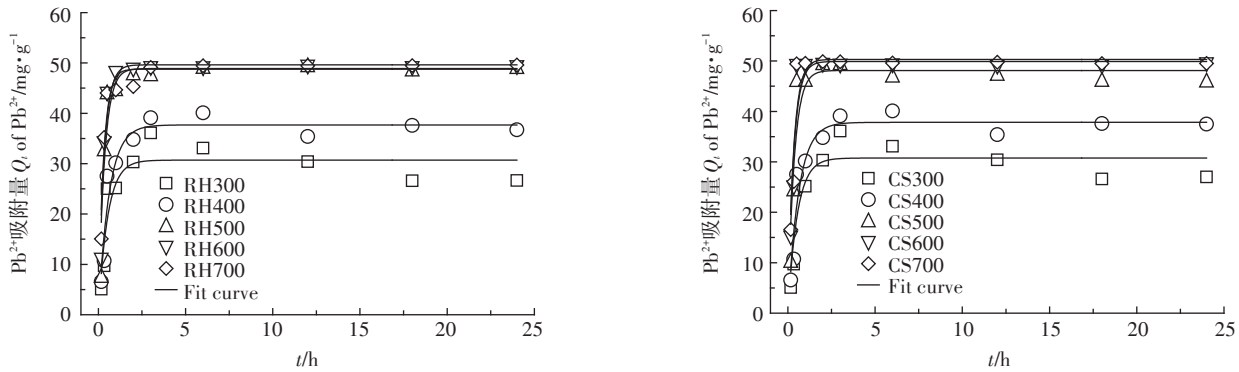


图 3 生物炭对 Pb²⁺ 吸附的拟一级动力学特征

Figure 3 Pseudo first-order kinetics analysis for Pb²⁺ adsorption by biochars

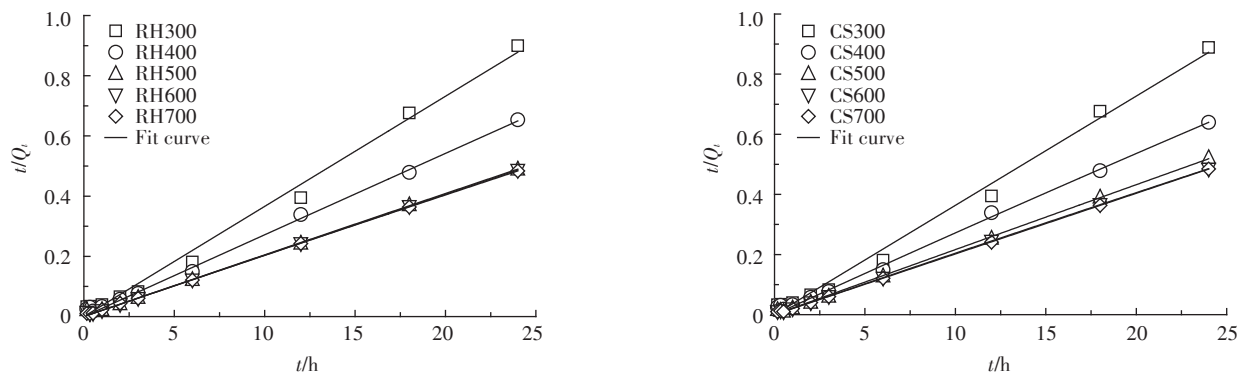


图 4 生物炭对 Pb²⁺ 吸附的拟二级动力学特征

Figure 4 Pseudo second-order kinetics analyses for Pb²⁺ adsorption by biochars

表 2 生物炭对 Pb²⁺ 的吸附动力学特征

Table 2 Kinetic parameters of Pb²⁺ removal by biochars

生物炭 种类	实际平衡吸附量 $Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	一级动力学方程			二级动力学方程		
		K_1/min^{-1}	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
RH300	27.89	1.87	30.70	0.820	3.22×10^{-4}	27.59	0.992
RH400	36.56	1.64	37.69	0.919	2.35×10^{-4}	36.85	0.996
RH500	49.00	2.83	48.89	0.870	3.39×10^{-4}	49.06	0.998
RH600	49.17	3.07	49.63	0.907	2.81×10^{-4}	49.26	0.999
RH700	49.49	3.37	48.76	0.917	6.37×10^{-4}	49.21	0.999
CS300	27.90	1.86	30.75	0.823	3.53×10^{-4}	27.80	0.992
CS400	30.17	1.58	37.56	0.920	3.35×10^{-4}	31.85	0.996
CS500	49.17	2.74	48.11	0.859	4.13×10^{-4}	49.12	0.998
CS600	49.41	3.00	49.90	0.812	7.58×10^{-4}	49.51	0.999
CS700	49.51	3.09	50.30	0.869	5.29×10^{-4}	49.67	0.999

的变化,生物炭对 Pb²⁺ 的去除都与制备温度有关,前人^[19-20]的研究也已证实了这一点。前期的 SEM 研究已表明^[9]:随着热解温度升高,生物炭多孔结构逐渐形成,400 ℃和 500 ℃时稻壳生物炭有大量微孔出现,600 ℃时棒状结构明显,700 ℃时破碎坍塌;棉花秸秆在 600 ℃时有大量微孔结构,700 ℃时结构破碎。安

增莉^[6]研究发现,水稻秸秆生物炭随着热解温度升高(280~700 ℃),晶体化孔结构出现,600 ℃时出现微孔,继续升温其结构坍塌。利用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 吸收峰面积可以确定官能团的变化。研究发现^[9]:制备温度越高,羟基(-OH、C-H)峰越小,芳香烃(C=C)峰却在增加,说明脂肪族在消失,芳香结构骨

架在形成。高凯芳等^[26]的研究也证实了这一点。结构的变化,会引起比表面积的变化。从表1可以看出,热解温度越高,两种材料生物炭比表面积越大,RH700比表面积是RH300的5.2倍,CS700是CS300的15.7倍;RH的平均孔径随温度的变化不大,两种材料微孔体积到700℃时都达到了最高。这点从生物炭对Pb²⁺的吸附速率也能得到证实。高温生物炭初期(0.5 h内)的吸附速率近似直线上升(图3)。吸附首先发生在外表面,表面积越大,吸附速率也就越高^[27],随后吸附速度减缓。根据国际理论与应用化学联合会(IUPAC)的孔隙分类标准^[28],本实验中生物炭平均孔径为3.0~4.1 nm,属于中孔(2~50 nm)范围,Pb²⁺的直径为0.238 nm,远低于生物炭的平均孔径,所以Pb²⁺能够进入孔隙并不断填充,形成生物炭对Pb²⁺的吸附^[29]。

通过动力学方程拟合结果可知(图3、图4),生物炭对Pb²⁺的吸附不仅有物理吸附,还有复杂的化学吸附。FTIR的结果^[9]已表明稻壳和棉花秸秆生物炭上含有酚羟基(-OH)和羧基(-COOH)等酸性官能团,它们解离出负电位点可以与Pb²⁺产生静电作用。Lu等^[30]在研究污泥生物炭时已证实羧基和羟基等对Pb²⁺的去除发挥着重要的作用。灰分中含有的大量Ca、Mg、K、Na、Si等阳离子是生物炭pH较高的直接原因^[31],本试验中低温RH300和CS300(pH分别为5.31和6.61)的酸性到高温RH700和CS700(pH分别为9.42和10.42)的强碱性证实了这些离子的存在,并随温度升高而发生了累积,且它们主要以CO₃²⁻、SiO₃²⁻、PO₄³⁻的无机盐形式存在^[32],而这些盐又可以与Pb²⁺形成化学沉淀,从而降低Pb²⁺的溶解度。官能团解离的数量和化学沉淀的发生强弱与体系pH密切相关,有研究发现在0.01 mol·L⁻¹的NaNO₃溶液中,pH<7.0时,Pb²⁺主要是以Pb²⁺、PbNO₃⁺、Pb(NO₃)₂、PbOH⁺等几种形式存在,生物炭表面的有效活性位点被H⁺所占据,且H₃O⁺与Pb²⁺竞争生物炭表面的孔道位置,进一步降低生物炭对Pb²⁺的吸附^[33]。当溶液pH>7时,Pb²⁺将转化为Pb(OH)₂而沉淀^[34],从而提高了对Pb²⁺的去除。本试验中,高温生物炭都呈碱性或强碱性,进入溶液后pH升高,这不仅加速酸性官能团的解离,提高负电位点的数量,而且促进了Pb²⁺化学沉淀的发生。因此高温(600、700℃)生物炭吸附Pb²⁺的速率最高,达到平衡用时最短,而低温(300、400℃)生物炭吸附速率相对较慢,平衡时间较长。当然这与官能团对Pb²⁺的吸附本身就是可逆的有一定关系,也与生物炭上阳离

子- π 作用有关^[35]。无论是从结构的形成还是官能团类型、数量来看,500℃是稻壳和棉花秸秆生物炭形成的适宜温度。

两种材料生物炭对Pb²⁺的吸附存在差异,达到相同吸附效果时CS用量较少,而且速度较快,其原因可能与比表面积有关,因为除CS300比RH300比表面积低外,其余温度下的生物炭CS都高于RH;也可能与生物炭含有的阳离子种类和数量有关,阳离子种类和数量不同,其pH就会有差异,CS的pH都高于同温度下的RH,说明棉花秸秆生物炭中的无机离子含量可能高于稻壳生物炭;当然还可能与官能团有关,FTIR的结果^[9]表明RH上有SiO₂吸收峰,其他官能团的种类二者差异不大,尽管有研究表明SiO₂对Pb²⁺的去除也有一定作用^[36],但决定Pb²⁺吸附强弱的是羧基、酚羟基的数量。因此,要揭示这两种生物炭吸附Pb²⁺的机理还需要通过等温吸附曲线阐述能量的变化和吸附、沉淀发生的具体过程^[37],利用X射线衍射光谱(XRD)和射线光电子能谱(XPS)等技术分析生物炭上化学成分和数量,才能研究的更深入、透彻。

4 结论

(1)两种材料生物炭的制备温度越高,吸附性能越好,吸附速率越快;相同温度下,棉花秸秆生物炭对Pb²⁺的去除率比稻壳生物炭高;制备稻壳和棉花秸秆生物炭较合适温度是500℃。

(2)两种材料的生物炭对Pb²⁺的吸附是“先快后慢”的动力学过程,更符合拟二级动力学模型,其R²均 ≥ 0.992 。生物炭的比表面积、官能团种类、数量和化学沉淀是影响吸附速率的主要因素。中温(500℃)和高温(600、700℃)生物炭对Pb²⁺的平衡吸附量不低于49.0 mg·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Balari A, Schiewer S. Assessment of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(3): 577-581.
- [2] 杨婷婷. 不同生物炭的制备及对水土环境中重金属铅、铬的修复[D]. 扬州:扬州大学, 2017.
YANG Ting-ting. Preparation of different biochars and its immobilization for Pb, Cr in contaminated water and soil[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2017.
- [3] 杜霞, 赵明静, 马子川, 等. 不同生物质为原料的热解生物炭对Pb²⁺的吸附作用[J]. *燕山大学学报*, 2016, 40(6): 552-560.
DU Xia, ZHAO Ming-jing, MA Zi-chuan, et al. Adsorption properties for Pb²⁺ removal onto biochars from different sources of biomass feed-

- stock[J]. *Journal of Yanshan University*, 2016, 40(6):552-560.
- [4] 林雪原, 荆延德, 巩晨, 等. 生物炭吸附重金属的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2014, 6(5):83-87.
- LIN Xue-yuan, JING Yan-de, GONG Chen, et al. Research progress on the sorption of heavy metals by biochar[J]. *Environmental pollution and Prevention*, 2014, 6(5):83-87.
- [5] 蒋艳艳, 胡孝明, 金卫斌. 生物炭对废水中重金属吸附研究进展[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(13):2984-2988.
- JIANG Yan-yan, HU Xiao-ming, JIN Wei-bin. Advances on absorption of heavy metals in the waste water by biochar[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2013, 52(13):2984-2988.
- [6] 安增莉. 生物炭的制备及其对Pb(II)的吸附特性研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2011.
- AN Zeng-li. Biochar preparation and its Pb²⁺ adsorption characteristics [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2011.
- [7] 赵丽芳. 热解温度对生物炭性质及其重金属吸附特性的影响[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- ZHAO Li-fang. Effects of pyrolysis temperature on biochar properties and its heavy metal adsorption characteristics[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016.
- [8] Wang H Y, Gao B, Wang S S, et al. Removal of Pb(II), Cu(II), Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197:356-362.
- [9] Jia Y H, Shi S L, Liu J, et al. Study of the effect of pyrolysis temperature on the Cd²⁺ adsorption characteristics of biochar[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(7):1019.
- [10] 李凤娟, 李铁虎, 周岭, 等. 棉秆活性炭的制备及其结构表征[J]. 炭素技术, 2016, 35(1):20-23.
- LI Feng-juan, LI Tie-hu, ZHOU Ling, et al. Preparation and structure characterization of activated carbon from cotton stalk[J]. *Carbon Techniques*, 2016, 35(1):20-23.
- [11] 续晓云. 生物炭对无机污染物的吸附转化机制研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- XU Xiao-yun. The sorption and transformation of inorganic contaminants by biochars and the underlying mechanisms[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- [12] 曹玮, 周航, 邓贵友, 等. 改性谷壳生物炭负载磁性Fe去除废水中Pb²⁺的效果及机制[J]. 环境工程学报, 2017, 3(3):1437-1444.
- CAO Wei, ZHOU Hang, DENG Gui-you, et al. Effects and mechanisms of magnetic iron supported on rice husk biochar removing Pb²⁺ in wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 3(3):1437-1444.
- [13] 孔德花, 胡孝明, 金卫斌. 生物炭对重金属离子Pb²⁺和Cd²⁺的吸附作用研究[J]. 内蒙古石油化工, 2015(1):11-13.
- KONG De-hua, HU Xiao-ming, JIN Wei-bin. Preparation of cotton stalk-based biochar and its application in adsorption of heavy metal ion Pb²⁺ and Ca²⁺ [J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2015(1):11-13.
- [14] 林贵英, 陈伟, 刘文质, 等. 热解温度对稻壳生物炭特性的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2017, 48(4):456-461.
- LIN Gui-ying, CHEN Wei, LIU Wen-zhi, et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar from rice husk [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2017, 48(4):456-461.
- [15] 国家质量技术监督局. 木质活性炭实验方法 pH 值的测定 GB/T 12496.7—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- The Quality and Technology Supervision Bureau. Test methods of wooden activated carbon—determination of pH GB/T 12496.7—1999 [S]. Beijing: China Standards Press, 1999.
- [16] 李忠全. ISO 9277—1995《体吸附 BET 法测定固体物质的比表面积》[J]. 粉末冶金工业, 1996, 6(2):38-43.
- LI Zhong-quan. ISO 9277—1995 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 1996, 6(2):38-43.
- [17] 王震宇, 刘国成, Minca Xing, 等. 不同热解温度生物炭对Cd²⁺的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12):4735-4744.
- WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, et al. Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [18] 林宁, 张晗, 贾珍珍, 等. 不同生物质来源生物炭对Pb(II)的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5):992-998.
- LIN Ning, ZHANG Han, JIA Zhen-zhen, et al. Adsorption of Pb(II) by biochars derived from three types of biomass[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5):992-998.
- [19] 朱宝华, 周宇照, 王维大. 芦苇秸秆生物炭吸附铅的动力学与等温线[J]. 湿法冶金, 2016, 35(4):297-303.
- ZHU Bao-hua, ZHOU Yu-zhao, WANG Wei-da. Adsorption kinetic and isotherm of lead ions onto reed straw derived-biochar[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2016, 35(4):297-303.
- [20] 朱俊民, 王兆炜, 高俊红, 等. 蔬菜废弃物基生物炭对铅的吸附特性[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(1):232-239.
- ZHU Jun-min, WANG Zhao-wei, GAO Jun-hong, et al. Study on the adsorption property Pb²⁺ in the waste vegetable-based bio-charcoal [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(1):232-239.
- [21] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3):3488-3497.
- [22] El-ashtouky S Z, Amin N K, Abdel Wanab O. Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent[J]. *Desalination*, 2008, 223(1):162-173.
- [23] 郭素华. 生物炭对铅、锌污染土壤的修复作用[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2015.
- GUO Su-hua. Effects of biochar on lead or zinc contaminated soil[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2015.
- [24] 张越, 林珈羽, 刘沅, 等. 生物炭对铅离子的吸附性能[J]. 化工环保, 2015(2):177-181.
- ZHANG Yue, LIN Jia-yu, LIU Yuan, et al. Adsorption capability of biochar to lead ion[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015(2):177-181.
- [25] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat[J]. *Water Research*, 2000, 34(3):735-742.
- [26] 高凯芳, 简敏菲, 余厚平, 等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭

- 表面官能团的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(8):1663-1669.
- GAO Kai-fang, JIAN Min-fei, YU Hou-ping, et al. Effects of pyrolysis temperatures on the biochars and its surface functional groups made from rice straw and rice husk[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(8):1663-1669.
- [27] 张淑琴, 童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(4):91-94.
- ZHANG Shu-qin, TONG Shi-tang. The adsorption studies of activated carbon for heavy metal ions of lead, cadmium and copper[J]. *Environmental Science and Management*, 2008, 33(4):91-94.
- [28] 吴明铂, 郑经堂, 邱介山. 多孔炭物理化学结构及其表征[J]. 化学通报, 2011, 7(7):617-627.
- WU Ming-bo, ZHENG Jing-tang, QIU Jie-shan. Physical and chemical structures of porous carbon and their characterizations[J]. *Chemistry*, 2011, 7(7):617-627.
- [29] Ngan W S W, Hanafiah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10):3935-3948.
- [30] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, et al. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3):854-862.
- [31] Cao X, Ma L, Cao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9):3285-3291.
- [32] 姚 旭. 生物炭基本性质与氮素吸附特征研究[D]. 扬州:扬州大学, 2016.
- YAO Xu. Study on the basic properties and nitrogen adsorption characteristics of biochar[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2016.
- [33] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12):2459-2463.
- ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2459-2463.
- [34] 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.
- [35] Ma J C, Dougherty D A. The cation- π interaction[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(5):1303-1324.
- [36] 李瑞月, 陈 德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中Pb²⁺、Cd²⁺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 Pb²⁺ and Cd²⁺ in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5):1001-1008.
- [37] 刘国成. 生物炭对水体和土壤环境中重金属铅的固持[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- LIU Guo-cheng. Immobilization of Pb²⁺ in contaminated waters and soils by biochars[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.