

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

引用本文:

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 等. 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9): 1877-1887.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子旸,徐敏,伍钧 农业环境科学学报.2021,40(4):876-883 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中Pb²⁺的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军 农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088-1096 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252

CO2-N2气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd2+的影响

周红卫,陈振焱,胡超,张亚平,顾东清 农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605-1612 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406

微生物陈化可提升麦秆水热炭对Cd²⁺吸附性能

花昀, 刘杨, 冯彦房, 何华勇, 杨根, 杨林章, 薛利红 农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1613-1622 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0008

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽,李雪,寇志健,王军强,尚小清,陈超 农业环境科学学报.2021,40(4):866-875 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156



关注微信公众号,获得更多资讯信息

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 等. 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9): 1877-1887. HE Y L, SONG N N, LIN D S, et al. Oxidative aging process of biochar and its adsorption mechanism for cadmium[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(9): 1877-1887.



氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒1,2, 宋宁宁3, 林大松1,2*, 孙约兵1,2, 王芳丽3

(1.农业农村部环境保护科研监测所,农业农村部产地环境污染防控重点实验室,天津 300191;2.农业农村部环境保护科研监测 所,天津市农业环境与农产品安全重点实验室,天津 300191;3.青岛农业大学资源与环境学院/青岛市农村环境工程研究中心, 山东 青岛 266109)

摘 要:为研究氧化老化过程对生物炭性质及其对镉(Cd²⁺)吸附能力的影响及机制,以过氧化氢(H₂O₂)化学氧化方法模拟稻壳生物炭在自然环境中的氧化老化过程,通过等温吸附试验研究氧化老化过程对生物炭吸附Cd²⁺能力的影响,运用扫描电镜和能谱分析(SEM-EDS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和¹³C核磁共振技术探究氧化老化过程中生物炭对Cd²⁺的吸附机制。结果表明:氧化老化过程中生物炭的元素组成和比表面积变化不明显,但含氧基团增多,芳香性增强。老化前后生物炭对Cd²⁺的吸附均符合准二级动力学模型,但氧化老化过程抑制了稻壳生物炭对Cd²⁺的吸附能力,在298 K时,Langmuir预测Cd²⁺在生物炭上的最大吸附量分别为未老化生物炭(BC,21.48 mg·g⁻¹)>氧化老化1次生物炭(OBC1,15.07 mg·g⁻¹)>氧化老化2次生物炭(OBC2,7.56 mg·g⁻¹)>氧化老化3次生物炭(OBC3,7.51 mg·g⁻¹)。生物炭吸附Cd²⁺的机理主要有表面络合作用、阳离子-π作用和离子交换作用,氧化老化后碱金属元素的变化抑制了表面吸附作用。

关键词:生物炭;老化;镉;吸附性能;机制

中图分类号:X505 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)09-1877-11 doi:10.11654/jaes.2021-0310

Oxidative aging process of biochar and its adsorption mechanism for cadmium

HE Yulei^{1,2}, SONG Ningning³, LIN Dasong^{1,2*}, SUN Yuebing^{1,2}, WANG Fangli³

(1. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3.Qingdao Rural Environmental Engineering Research Center, School of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: To study the effects of the aging process on the properties of biochar and its ability and mechanism of cadmium (Cd^{2+}) adsorption, the hydrogen peroxide chemical oxidation method was used to simulate the aging process of rice husk biochar in the natural environment. An isothermal adsorption experiment was conducted to study the effects of the oxidative aging process on the ability of biochar to adsorb Cd^{2+} . Scanning electron microscopy and energy spectrum analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, and ¹³C nuclear magnetic resonance technology were used to explore the Cd^{2+} adsorption mechanism of biochar during oxidative aging. The results showed that the elemental composition and specific surface area of biochar did not change significantly during the oxidative aging process, whereas the oxygen–containing groups and the aromaticity increased. The adsorption of Cd^{2+} on biochar before and after aging was in line with the

收稿日期:2021-03-15 录用日期:2021-05-10

作者简介:何玉垒(1995—),男,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染与修复研究。E-mail:yuleihe555@126.com

^{*}通信作者:林大松 E-mail:lindasong608@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41877403)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41877403)

quasi-second-order kinetic model, but the oxidative aging process inhibited the Cd²⁺ adsorption capacity of rice husk biochar. The maximum Cd²⁺ adsorption capacity of the biochar predicted by the Langmuir isotherm at 298 K was in the order of unaged biochar(21.48 mg·g⁻¹)>oxidative aging biochar 1(15.07 mg·g⁻¹)>oxidative aging biochar 2(7.56 mg·g⁻¹)>oxidative aging biochar 3(7.51 mg·g⁻¹). The Cd²⁺ adsorption mechanism of biochar mainly included surface complexation, cation- π interaction, and ion exchange, and the change in alkali metal elements in the oxidative aging process inhibited surface adsorption.

Keywords: biochar; aging; cadmium; adsorption properties; mechanism

镉是一种高毒性的重金属元素,其在环境中具有 持久性、不可降解性和迁移能力强等特点^[1-2]。近年 来,随着我国工业的迅速发展,有色金属冶炼、电镀和 染料生产等行业的废水排入地面水或渗入地下水,导 致土壤和水体 Cd²⁺污染日益严重,进而对人类健康造 成严重威胁^[3]。生物炭因具有丰富的多孔结构、较大 的比表面积和较强的吸附能力,常被用于去除土壤和 水体中的重金属^[4]。

生物炭进入环境后在自然力的作用下逐渐发生 老化作用,其理化性质及结构会随时间的推移发生不 同程度的改变,从而影响生物炭环境功能的发挥。各 种自然力包括冻融交替(由温度变化引起)、干湿循环 (由降雨事件引起)、光化学降解(由阳光照射引起)、 轻度氧化(由大气氧、根系分泌物或微生物引起),均 会导致生物炭的物理化学性质发生显著变化,同时生 物炭与重金属的结合也会受环境影响而发生变化的。 生物炭钝化修复中影响土壤重金属稳定性的重要因 素依次是土壤pH值、土壤质地、老化时间。除土壤 特性外,老化时间是影响生物炭钝化土壤重金属稳定 性的首要因素。化学氧化作用能够更好地模拟生物 炭在土壤中的老化过程,与其他氧化剂(如硝酸、硫酸 等)相比,过氧化氢(H₂O₂)能减少沉淀、络合等复杂的 干扰反应。同时,不同老化次数可表示老化时间的长 短。为了研究生物炭对重金属污染修复的长期影响, 需要对重金属与老化生物炭的相互作用进行更多的 研究。QIAN等⁷⁷的研究发现,当生物炭用模拟酸雨老 化后,表面引入的大量含氧官能团促进了对重金属 Al3+、Cd2+的吸附。陈昱等[8]用高温老化方式对浮萍生 物炭进行处理发现,老化后生物炭表面形成的更多的 羧基,促进了生物炭对Cd²⁺的吸附。FRIŠTÁK等¹⁹用 H₂O₂模拟生物炭老化过程,发现Cd²⁺在氧化生物炭上 的吸附量有所增加,而氧化生物炭对Cu²⁺的吸附能力 降低。CIBATI等^[10]的研究发现,化学氧化作用降低 了Cu²⁺和Zn²⁺在高温生物炭上的吸附。然而关于生物 炭在时间尺度上老化特征的改变及这些变化对生物 炭吸附重金属影响的研究,目前国内还鲜有报道,且

现有的结果仍然存在一定的争议。

本试验以稻壳为原料,选择H₂O₂作为氧化剂模 拟生物炭的化学老化过程,研究不同化学氧化程度 (H₂O₂氧化1、2、3次)对稻壳生物炭表面性质和结构 组成的影响。开展对Cd²⁺的批量吸附实验明确老化 生物炭对水溶液中Cd²⁺的吸附特性,并结合扫描电子 显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、全自动比表面积与孔隙 度分析仪(BET)、傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR)和 固态¹³C核磁共振分析仪(¹³C NMR)对样品结构进行 表征分析,探究氧化老化对生物炭吸附Cd²⁺的影响机 制,以期为生物炭的实际应用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本研究选用的稻壳生物炭购自合肥德博生物能 源科技有限公司,工业制备温度为500~600℃。将生 物炭用研钵磨细后过60目筛,得到颗粒均匀的生物 炭样品装瓶备用,标记为BC。

1.2 生物炭老化样品的制备

选择 H₂O₂氧化法模拟生物炭的老化过程,以 15%的H₂O₂处理代表生物炭的老化程度。具体试验 过程如下:称取一定量的生物炭置于500 mL锥形瓶 中,加入15%的H₂O₂溶液,生物炭和氧化剂比例为1: 10(*m*/*V*),80 ℃水浴加热6h。氧化后将样品过滤并 用去离子水洗涤2~3次,然后在105 ℃下烘干,此为1 次氧化过程。对过滤后的生物炭分别重复1次和2 次,以实现2次和3次氧化过程,氧化后的生物炭分别 标记为OBC1、OBC2、OBC3。

1.3 生物炭的表征

采用元素分析仪(CHN-O-Rapid, Heraeus)测定 生物炭中C、H、N、O元素的百分含量;采用比表面积 及孔隙测定仪(ASAP 2020,美国)测定生物炭比表面 积和孔径;采用扫描电镜观察生物炭表面形貌特征变 化;利用FTIR光谱仪KBr混合压片法扫描生物炭,分 析生物炭表面官能团,扫描范围为4000~400 cm⁻¹。 使用固体核磁共振分析仪获得生物炭样品¹³C NMR 谱图,脉冲序列 cpmas,样品管 3.2 mm,转速 15 kHz, 接触时间 5 ms,弛豫延迟 2 s,累加次数 512次。

1.4 吸附试验

1.4.1 吸附动力学试验

称取2g生物炭/氧化生物炭置于500 mL烧杯中, 放入磁子后置于磁力搅拌器上,加入初始Cd²⁺质量浓 度为100 mg·L⁻¹的Cd(NO₃)₂溶液500 mL,为了更好 地模拟酸性Cd²⁺污染废水未调节溶液 pH,背景电解 质NaNO₃的浓度为0.01 mol·L⁻¹,室温25 ℃条件下以 220 r·min⁻¹连续搅拌24 h。在搅拌开始的第1、3、5、 10、20、30、60、120、180、240、360、540、720、1440 min 取样,用0.45 μm滤膜过滤,随后用火焰原子吸收光 谱仪测定Cd²⁺质量浓度。

1.4.2 等温吸附试验

称取0.08 g生物炭/氧化生物炭样品于50 mL离心 管中,分别加入20 mL不同 Cd²⁺质量浓度(30、60、80、 100、120、150 mg·L⁻¹)的溶液,加盖密封,置于恒温 (10、25、45 ℃)培养振荡箱中,以220 r·min⁻¹振荡24 h 后取出,过0.45 μm滤膜至聚乙烯离心管中,加1%浓 HNO₃酸化,用火焰原子吸收光谱仪测定 Cd²⁺质量浓度。

1.5 数据处理

生物炭/氧化生物炭对溶液中Cd²⁺吸附量(q)的计 算公式为:

 $q = [(C_0 - C_t)V]/m$

式中: C_0 和 C_t 分别为吸附前及吸附t时刻时溶液中 Cd²⁺的质量浓度,mg·L⁻¹;V为溶液体积,L;m为吸附 剂用量,g。

采用准一级动力学方程(Pseudo-first-order)和 准二级动力学方程(Pseudo-second order)进行非线性 拟合。

准一级动力学方程:q_=q_e(1-e^{-K,t})

准二级动力学方程:
$$q = \frac{K_2 q_e t}{1 + K_2 q_e t}$$

式中:t为吸附时间, \min ; K_1 为准一级动力学方程速率 常数, \min^{-1} ; K_2 为准二级动力学方程速率常数,g· $mg^{-1} \cdot min^{-1}; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时 Cd²⁺的 吸附量, mg \cdot g^{-1}。$

采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对试验中的吸附曲线进行拟合。

Langmuir:
$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Freundlich: $q_e = K_F C_e^n$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 Cd^{2*} 的浓度,mg·L⁻¹; Q_m 为最大吸附量,mg·g⁻¹; K_L 为表征吸附剂和吸附质之间亲和力的参数,L·mg⁻¹; K_F 为表征Freundlich吸附容量的参数,mg·L^{1/n}·g⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征与分析

2.1.1 元素组成分析

生物炭和氧化生物炭的组成分析见表1。化学 氧化后,氧化生物炭的C含量均高于生物炭,与HUA 等凹的研究结果一致。化学氧化作用降低了OBC1的 0含量,说明氧化1次过程中发生了脱水反应,相反, 增加了OBC2和OBC3的O含量。生物炭的碳化水平 和有机质芳香性大小可以用H/C原子比评价,较低的 H/C比值意味着较高的碳化水平和芳香性[12],由表1 数据可看出,化学氧化作用均降低了生物炭的H/C原 子比,表明氧化生物炭碳化程度升高,有机组分的芳 香性也增强。O/C和(O+N)/C原子比可作为评价生 物炭极性和亲水性的指标^[13]。OBC1的O/C和(O+N)/ C比值均下降,说明氧化1次,生物炭的亲水性和极性 减弱;而OBC2和OBC3的O/C和(O+N)/C比值均升高 且相等,说明随着氧化次数的增加,生物炭的亲水性 和极性增强[14],其表面含氧官能团增多,这与黄兆琴 等¹¹⁵的研究结果一致。灰分含量的大小表现为OBC1 (40.014%) >BC (39.866%) >OBC3 (39.823%) >OBC2 (39.796%),生物炭的高灰分含量(约为40%)和低碳 含量(约为49%),可能掩盖了生物炭的原子比例的变 化16。总体来看,不同氧化次数处理条件下,生物炭的

Table 1	The element	content o	of original	and	oxidized	biochar
TUDIO I	rno oromoni	contont o	i originati	unu	OATGINGG	DIOUIIUI

生物炭	Ę	元素组成Elemer	ntal composition/%	6	原子比 Atomic ratio			灰分
Biochars	С	Ν	Н	0	H/C	O/C	(O+N)/C	Ash content/%
BC	48.80	0.30	1.28	9.35	0.31	0.14	0.15	39.866
OBC1	50.74	0.33	1.19	9.05	0.28	0.13	0.14	40.014
OBC2	50.28	0.33	1.18	10.48	0.28	0.16	0.16	39.796
OBC3	49.73	0.33	1.25	10.49	0.30	0.16	0.16	39.823

农业环境科学学报 第40卷第9期

原子比变化不明显,这可能和生物炭原料特性有关^[17]。 2.1.2 孔径分布和N₂吸附-脱附等温线

根据N2吸附-脱附等温线,用BET公式获得的比 表面积OBC1(306.88 m²·g⁻¹)>OBC3(282.56 m²·g⁻¹)≈ OBC2 (281.56 m² · g⁻¹) > BC (266.02 m² · g⁻¹), 总孔容 OBC1 (0.153 cm³ · g⁻¹) > OBC3 (0.148 cm³ · g⁻¹) \approx OBC2 (0.146 cm³·g⁻¹)>BC(0.133 cm³·g⁻¹)。氧化前后生物 炭的吸附脱附等温线更符合 [型吸附等温线,]型吸 附等温线通常反映的是微孔材料上微孔填充的现象, 饱和吸附值等于微孔的填充体积,因此说明生物炭和 氧化生物炭中微孔占主导。由图1(a)可看出,生物 炭和氧化生物炭的吸附曲线和脱附曲线都不能完全 重合,出现了滞后环。根据滞后环的形状可以判断滞 后环均属于H4型滞后环,说明生物炭和氧化生物炭 内的孔属于狭窄的楔形孔。图1(b)为氧化前后生物 炭的微孔孔径分布,由NLDFT计算的微孔孔径为BC (1.393 nm) > OBC1 (1.297 nm) > OBC2 (0.906 nm) =OBC3(0.906 nm)。化学氧化后, OBC1的 BET 值增 加,微孔孔径减小,可能是因为生物炭表面杂质颗粒 去除并且形成了新的微孔结构[18]。随着氧化次数的 增加,生物炭比表面积和孔容比OBC1略有减小,说

明过度氧化导致生物炭表面结构部分坍塌^[19],或者是 生物炭溶解性有机物的溶出堵塞了生物炭的孔隙^[20]。 2.2 老化生物炭对 Cd²⁺的吸附特性

2.2.1 吸附动力学

生物炭和氧化生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量随时间的变 化情况见图 2,相关参数见表 2。由图 2 可知,生物炭和 氧化生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量均先快速增大后趋于稳 定,在约 4 h 时达到吸附平衡; BC 的饱和吸附量高于 OBC1、OBC2 和 OBC3, BC 对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 13.55 mg \cdot g⁻¹,分别是 OBC1、OBC2、OBC3 的 4.6、3.8、 3.26 倍。

由表2可知,与准一级动力学拟合参数相比,准二 级动力学拟合的BC、OBC1、OBC2和OBC3对Cd²⁺吸附 的 R^2 值分别达到0.965、0.898、0.782和0.862,拟合理 论平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 分别为13.23、2.76、3.09 mg·g⁻¹和 3.64 mg·g⁻¹,与试验测定值较接近,说明准二级动力 学更能准确描述氧化前后生物炭对Cd²⁺的吸附,因此 可推测氧化前后生物炭吸附Cd²⁺的过程主要以化学 吸附为主。

2.2.2 吸附等温线

吸附等温线可描述平衡吸附量随 Cd²⁺浓度的变



图1 老化前后生物炭的 N2吸附-脱附曲线和 NLDFT 孔径分布



2021年9月

表2 Cd²⁺的吸附动力学相关参数

Table 2 Kinetic parameters of adsorption on Cd2+

生物炭	准一级动力学模型"	显著性水平						
Biochars	$q_{ m e,cal}/(m mgullet g^{-1})$	K_1/\min^{-1}	R^2	$q_{ m e,cal}/({ m mg} \cdot { m g}^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	Significance level	Number of samples
BC	12.73	0.069	0.919	13.23	0.009	0.965	<i>P</i> <0.05	14
OBC1	2.58	0.041	0.824	2.76	0.020	0.898	P<0.05	14
OBC2	2.95	0.151	0.650	3.09	0.077	0.782	P<0.05	14
OBC3	3.47	0.155	0.748	3.64	0.065	0.862	P<0.05	14



图 2 生物炭和氧化生物炭对 Cd²⁺的吸附动力学方程拟合 Figure 2 Kinetics of Cd²⁺ adsorption by original and oxidized biochar

化趋势,判断吸附剂与吸附质的作用类型。通过生物 炭和氧化生物炭对 Cd²⁺的吸附等温线(图 3)可以看 出,不同氧化次数下获得的生物炭对 Cd²⁺表现出相似 的特性,即随着溶液浓度的升高吸附量增加,在低浓 度段(0~80 mg·L⁻¹),Cd²⁺的吸附量随着溶液浓度的升 高逐渐增大,当浓度进一步增大时(80~150 mg·L⁻¹), Cd²⁺在生物炭上的吸附量趋于平衡。

Langmuir和Freundlich方程常用来描述重金属在 碳质材料、土壤和无机矿物上的吸附,图3为两种方 程的拟合结果,相关的拟合参数见表3。比较两个模 型的 R²发现,BC和OBC3对Cd²⁺的吸附过程更符合 Langmuir模型,表明BC和OBC3的吸附过程为单分子 层吸附,吸附剂表面的官能团是吸附过程中的主要吸 收部位,该过程是在静电作用和氢键作用下进行 的^[21];而OBC1和OBC2的吸附过程更符合Freundlich 模型,表明OBC1和OBC2的吸附行为发生了改变,该 过程为多层吸附,这可能是氧化老化过程中生物炭孔 径结构、表面含氧官能团和碱金属元素变化所致。

根据Langmuir等温吸附模型计算,当温度为298



1881

www.ger.org.cn

农业环境科学学报 第40卷第9期

				U				e	
生物炭 Biochars	T/V	Langmuir			Freundlich			显著性水平	样点个数
	<i>1</i> /K	$K_{\rm L}/({\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1})$	$Q_{\rm m}/({\rm mg} \cdot {\rm g}^{\scriptscriptstyle -1})$	R^2	$K_{\rm F}/({ m mg} \cdot { m L}^{1/n} \cdot { m g}^{-1})$	n	R^2	Significance level	Number of samples
BC	283	0.050	15.46	0.813	4.068	0.252	0.725	P<0.05	5
	298	0.243	21.48	0.823	11.308	0.141	0.715	P<0.05	5
	318	1.541	20.10	0.823	15.361	0.069	0.896	P<0.05	5
OBC1	283	0.866	14.77	0.844	8.102	0.147	0.942	P<0.05	5
	298	1.253	15.07	0.823	8.798	0.135	0.877	P<0.05	5
	318	2.285	16.89	0.846	10.298	0.132	0.897	P<0.05	5
OBC2	283	0.066	6.70	0.841	1.938	0.239	0.862	P<0.05	5
	298	0.090	7.56	0.821	2.644	0.207	0.829	P<0.05	5
	318	0.077	8.26	0.823	2.570	0.228	0.790	P<0.05	5
OBC3	283	0.050	5.75	0.815	1.336	0.276	0.902	P<0.05	5
	298	0.044	7.51	0.856	1.505	0.303	0.847	P<0.05	5
	318	0.039	8.43	0.853	1.517	0.322	0.819	P<0.05	5

表 3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程相关参数 Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm equation fitting for Cd²⁺

K时,BC对Cd²⁺的吸附量最大,低温(283 K)和高温 (318 K)对BC吸附Cd²⁺均有抑制作用,低温对BC吸 附Cd²⁺的抑制作用最明显,说明BC吸附Cd²⁺的较适 合温度为298 K;当温度为298 K时,生物炭氧化前后 对Cd²⁺的Q_m表现为BC(21.48 mg·g⁻¹)>OBC1(15.07 mg·g⁻¹)>OBC2(7.56 mg·g⁻¹)>OBC3(7.51 mg·g⁻¹)。 Freundlich等温吸附模型中K_F值越大,吸附能力越 大^[22]。除BC在283 K时的K_F值外,生物炭的K_F值均 随着氧化次数的增加而减小,这进一步说明了随着氧 化次数的增加,生物炭对Cd²⁺的吸附固定能力减弱。 *n*为吸附质分子与吸附剂表面作用强度相关的参数。 当*n*=1时公式即为线性模型,*n*<1时公式代表的是非 线性模型,*n*越小吸附等温线的非线性越强。生物炭 的*n*值均小于0.33,说明该吸附为非线性吸附,表明 生物炭对Cd²⁺的吸附是多种混合机制。

2.3 吸附机制分析

2.3.1 SEM-EDS分析

为了说明生物炭中矿物与Cd²⁺之间的相互作用, 对吸附Cd²⁺前后的生物炭进行了SEM-EDS分析。由 图4可知,随着氧化次数的增加,生物炭的孔径结构 遭到破坏,且表面光滑程度增加,其中OBC2的表层 结构发生明显的脱落现象。从EDS能谱图中可以看 出,生物炭表面主要由C、O、Si和碱金属(Ca、K、Mg) 组成,且表面碱金属(Ca、K、Mg)原子百分比之和随氧 化次数的增加表现为BC(0.27%)>OBC1(0.23%)> OBC2(0.14%)>OBC3(0.08%)。由图5可知,生物炭 吸附Cd²⁺后,BC表面聚集众多颗粒物且附着有蜘蛛 网状的络合物,这与仇祯等^[23]研究 Cd²⁺吸附前后的生物炭 SEM 形貌表征结果一致。从 EDS 能谱图中可以 看出,随着氧化次数的增加,生物炭吸附 Cd²⁺后表面 Cd²⁺的峰值明显降低,且 Cd²⁺吸附点位附近碱金属 (Ca、K、Mg)原子百分比也逐渐降低,说明碱金属元素 对生物炭吸附 Cd²⁺有影响。

WANG等[24]的研究表明,生物炭的矿物成分对重 金属 Cd²⁺吸附的贡献超过 90%。NOVAK 等^[13]和 ZHANG等^[25]的研究表明,生物炭表面吸附的Cd²⁺的量 等于废水中释放的金属阳离子(例如K⁺、Ca²⁺、Na⁺和 Mg²⁺)的总和。ZHANG等^[26]的研究发现,Cd²⁺与生物 炭表面阳离子交换后,与生物炭表面官能团发生络合 作用。本研究 EDS 能谱图结果显示, 随着氧化次数的 增加,生物炭表面Cd2+含量逐渐下降,与前面等温吸 附试验结果相一致,可能是因为随着氧化次数的增 加,水洗的次数也不断增加,生物炭表面碱金属(Ca、 Mg、K等)不断减少^[27],导致生物炭对Cd²⁺的吸附量不 断减小。这说明无机碱金属元素在生物炭对 Cd²⁺的 吸附中占有重要地位。同时与OBC1相比,OBC2对 Cd²⁺的吸附量显著下降,可能是因为生物炭的表面结 构遭到破坏,抑制了生物炭对Cd²⁺的吸附。HUA等[11] 的研究也证实Cd²⁺与金属阳离子之间的交换作用是 生物炭去除水溶液中重金属的重要机制。

2.3.2 碳谱分析

固体¹³C核磁共振谱图结果如图6所示,其化学 位移主要归属为烷基碳(0~45×10⁻⁶、甲氧基碳45× 10⁻⁶~63×10⁻⁶、碳水化合物63×10⁻⁶~93×10⁻⁶、芳香碳



图4 生物炭吸附 Cd²⁺前的 SEM-EDS 图 Figure 4 SEM and EDS of original and oxidized biochar before adsorption of Cd²⁺

93×10⁻⁶~148×10⁻⁶、氧取代芳香碳148×10⁻⁶~165×10⁻⁶、 羧基炭165×10⁻⁶~187×10⁻⁶和羰基碳187×10⁻⁶~220× 10^{-6[28]}。从图6可看出,在125×10⁻⁶处附近有明显的主 峰,表明生物炭主要由芳香碳组成。化学氧化后,随 着氧化次数的增加,生物炭的芳香化程度逐渐提高。 ZHANG等^[28]的研究发现生物炭芳香碳组分含量的增 加与生物炭的碳化程度提高有关,这与本研究元素分 析中OBC1的H/C原子比下降的结果一致。HARVEY 等^[29]的研究表明,对于以羧基和芳香结构官能团为主 的生物炭,其对重金属的吸附更倾向于偶极-偶极相 互作用(如阳离子-π)。生物炭芳香结构可作为电子 供体与Cd²⁺产生配键作用,其具有一定的静电作用成 分^[30]。生物炭的芳香性越强,给电子能力越强,该作 用越明显^[31]。吸附Cd²⁺后,生物炭的芳香组分峰强均 增加,说明生物炭芳香结构与Cd²⁺发生了反应。 2.3.3 FTIR分析

图 7 为生物炭和氧化生物炭吸附前后的红外光 谱图,其中3 434 cm⁻¹附近的峰是羟基(—OH)的伸缩 振动,2 927 cm⁻¹附近的峰为亚甲基(—CH₂)的伸缩振 动,1 582 cm⁻¹附近的峰是芳香环 C=C、C=O的伸缩 振动,1 418 cm⁻¹附近的峰为苯酚的 O—H弯曲^[32]或 C—O的伸缩振动,1 094 cm⁻¹附近的峰是 C—O—C的 伸缩振动,500~900 cm⁻¹之间的吡啶、吲哚等芳香化 和杂环化合物振动峰十分明显,表明生物炭具有高度 芳香化和杂环化的结构,这为生物炭发生阳离子-π 作用提供了基础。463 cm⁻¹处为无机矿物 Si—O—Si 的 Si—O 对称伸缩振动峰^[33],表明生物炭的原料二氧 化硅含量较高。从图7中可以看出,不同氧化次数条

www.aer.org.cn



图5 生物炭吸附Cd²⁺后的SEM-EDS图

Figure 5 SEM and EDS of original and oxidized biochar after adsorption of Cd^{2+}





件下,生物炭的官能团发生了一定的变化。在化学氧化1次时,OBC1 芳环结构中C=C和C=O键增强,随



Figure 7 FTIR spectra of original and oxidized biochar

着氧化次数的增加,OBC2芳环伸缩振动逐渐增强,说明化学氧化增加了生物炭表面羧基(--COOH)等官

2021年9月 何玉垒,等:氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

能团,与XUE等^[34]的研究结果相一致,同时OBC2芳 香环C=C、C=O的伸缩振动的增加,带动了在1094 cm⁻¹处C-O-C振动峰振幅^[5]的明显增加,表明生物 炭的醚键官能团增加。此外,OBC2和OBC3中的苯 酚O-H弯曲峰逐渐消失,可能是因为化学氧化使生 物炭表面羟基转化成了羧基^[8]。

重金属Cd²⁺负载后,生物炭的红外峰发生一定 的移动。例如 BC 的—OH 峰吸附 Cd²⁺后由 3 432 cm⁻¹ 移至3 434 cm⁻¹, 酚羟基(ph-OH)由1 390 cm⁻¹移 至 1.418 cm^{-1} ,并且波峰减弱,说明 Cd²⁺与牛物炭上 的--OH发生了络合或离子交换作用,这与XU等^[35]的 研究结果相一致:在1094 cm⁻¹(C--O/P--O/Si--O) 处^[36]的峰值偏移了两个单位,同时OBC2和OBC3在 该处的峰出现了明显的增强[37],可能是因为硅酸盐 或磷酸盐在生物炭上与Cd²⁺形成了络合物和沉淀^[38]。 除了BC外,OBC1、OBC2和OBC3的表面官能团在吸 附Cd²⁺之后都发生了一定程度的迁移。金属阳离子 与芳香结构上的孤对电子有良好的配位亲和力[39], BC、OBC1和OBC3在1582 cm⁻¹附近的芳香环C=C、 C=O吸附Cd²⁺后产生强烈的吸收峰,且BC、OBC1、 OBC2和OBC3在1582 cm⁻¹附近吸收峰发生移动,表 明生物炭的芳香结构参与Cd²⁺的吸附反应。同时生 物炭在500~900 cm⁻¹之间的芳香化和杂环化合物的 振动峰也有明显的变化,说明芳香类和杂环化合物 提供的 π 电子与Cd²⁺形成稳定的结构。综上所述, 吸附机制主要包括酚羟基交换和阳离子--π键作用。 2.3.4 老化作用对生物炭吸附Cd²⁺的影响

图 8 为化学氧化老化作用影响生物炭吸附 Cd²⁺ 的机制。生物炭吸附 Cd²⁺的机理为阳离子-π作用、表 面络合作用和阳离子交换作用。化学氧化后,生物炭 的芳香性增强,从而使芳香类和杂环化合物提供的π 电子对 Cd²⁺的吸附作用增强,表面含氧官能团(如羧 基)的增加为生物炭与Cd²⁺之间提供了更多的吸附位 点,使其与Cd²⁺之间的络合能力增强。但氧化老化抑 制了生物炭对Cd²⁺的吸附,这与FRIŠTÁK等^[9]的研究 结果不一致,可能是因为生物炭表面碱金属元素和 Cd²⁺吸附点位附近碱金属元素含量随着氧化次数的 增加逐渐降低,进而抑制了阳离子交换作用。等温吸 附试验表明,在298 K和318 K,生物炭对Cd²⁺的吸附 量随着氧化次数的增加逐渐降低,说明阳离子交换作 用是生物炭吸附Cd²⁺的主要作用,从而使生物炭对 Cd²⁺的吸附量降低。

3 结论

(1)氧化老化作用对生物炭的元素组成、比表面 积影响较小,促进了生物炭表面含氧官能团的形成, 增强了生物炭的芳香性。

(2)氧化老化抑制了生物炭对 Cd²⁺的吸附能力, 且随老化时间延长抑制作用增强;吸附过程符合准二 级动力学模型,主要以化学吸附为主;BC和 OBC3 对 Cd²⁺的吸附主要是单分子层吸附,OBC1和 OBC2则是 多层吸附。

(3)老化生物炭对Cd²⁺的吸附机制主要包括表面 络合作用、阳离子-π作用和离子交换作用。

参考文献:

 SONG Z G, LIAN F, YU Z H, et al. Synthesis and characterization of a novel MnOx-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in





Figure 8 The schematic graph of Cd²⁺ adsorption on biochars as affected by aging

www.aer.org.cn

1886 JER

农业环境科学学报 第40卷第9期

aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242:36-42.

- [2] DENG Y, HUANG S, DAVID A, et al. Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single- and binary-metal systems[J]. *Chemosphere*, 2019, 218:308-318.
- [3] KASUYA M. Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan[J]. Water Science and Technology, 2000, 42(7/8):147-154.
- [4] WARNOCK D D, LEHMANN J, KUYPER T W, et al. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms[J]. *Plant and Soil*, 2007, 300:9–20.
- [5] WANG L W, O' CONNOR D, RINKLEBE J, et al. Biochar aging: Mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 (23):14797-14814.
- [6] YUAN C, GAO B, PENG Y, et al. A meta-analysis of heavy metal bioavailability response to biochar aging: Importance of soil and biochar properties[J]. Science of the Total Environment, 2021, 756: 144058.
- [7] QIAN L B, CHEN M F, CHEN B L. Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(5):1130–1138.
- [8] 陈昱, 梁媛, 郑章琪, 等. 浮萍生物炭的老化作用对其性质及对Cd(Ⅱ) 吸附的影响[J]. 环境工程, 2016, 34(10):60-64. CHEN Y, LIANG Y, ZHENG Z Q, et al. Influnce of biochar aging on its properties and Cd(Ⅱ) adsorption[J]. Environmental Engineering, 2016, 34(10): 60-64.
- [9] FRIŠTÁK V, FRIESL-HANL W, WAWRA A, et al. Effect of biochar artificial ageing on Cd and Cu sorption characteristics[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 159:178-184.
- [10] CIBATI A, FOEREID B, BISSESSUR A, et al. Assessment of Miscanthus×giganteus derived biochar as copper and zinc adsorbent: Study of the effect of pyrolysis temperature, pH and hydrogen peroxide modification[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 162:1285-1296.
- [11] HUA Y, ZHENG X B, XUE L H, et al. Microbial aging of hydrochar as a way to increase cadmium ion adsorption capacity: Process and mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300:122–708.
- [12] ZHANG H M, GENG G, WANG J, et al. The remediation potential and kinetics of cadmium in the green alga *Cladophora rupestris*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(1):775–783.
- [13] NOVAK J M, LIMA I, XING B, et al. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand[J]. Annals of Environmental Science, 2009, 3:195–206.
- [14] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹.水稻秸秆生物碳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 Z M, CHEN B L, ZHOU D D. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(1):9-19.
- [15] 黄兆琴, 胡林潮, 程德义, 等. 化学老化后稻壳生物炭理化性质的 改变及微观结构表征[J]. 环境化学, 2019, 38(8):1735-1744. HUANG Z Q, HU L C, CHENG D Y, et al. Characterization of physicochemical properties and microstructure of rice husk-derived biochar after chemical aging[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(8):

1735-1744.

- [16] HALE S E, HANLEY K, LEHMANN J, et al. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(24):10445–10453.
- [17] 孙克静,张海荣,唐景春.不同生物质炭原料水热生物炭特性的研究[J].农业环境科学学报,2014,33(11):2260-2265. SUN K J, ZHANG H R, TANG J C. Properties of hydrochars from different sources of biomass feedstock[J]. Journal of Agro – Environment Science, 2014, 33(11):2260-2265.
- [18] TAN L S, MA Z H, YANG K Q, et al. Effect of three artificial aging techniques on physicochemical properties and Pb adsorption capacities of different biochars[J]. Science of the Total Environment, 2020, 699(10):134-223.
- [19] KHALID RM, BAI Y F, AZIZ R, et al. Biochar amendment improves alpine meadows growth and soil health in Tibetan plateau over a three year period[J]. Science of the Total Environment, 2020, 717(15):135– 296.
- [20] MIA S, DIJKSTRA F A, SINGH B. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(15): 8359– 8367.
- [21] YAO L W, ZHAO Z J, ZHAO L F, et al. Evaluation of adsorption of cadmium onto ferrihydrite-humic acid coprecipitation[J]. Science of Advanced Materials, 2019, 11(9):1232–1240.
- [22] YOON K, CHO D W, TSANG D C W, et al. Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246:69–75.
- [23] 仇祯, 周欣彤, 韩卉, 等. 互花米草生物炭的理化特性及其对镉的 吸附效应[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):172-178. QIU Z, ZHOU X T, HAN H, et al. Properties of Spartina alterniflora Loisel. derived-biochar and its effect on cadmium adsorption[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(1):172-178.
- [24] WANG Z Y, LIU G C, ZHENG H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177:308-317.
- [25] ZHANG H M, GENG G, WANG J J, et al. The remediation potential and kinetics of cadmium in the green alga *Cladophora rupestris*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(1):775–783.
- [26] ZHANG F, WANG X, YIN D X, et al. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth(*Eichornia crassipes*)[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 153(15):68-73.
- [27] XU Y L, CHEN B L. Organic carbon and inorganic silicon speciation in rice-bran-derived biochars affect its capacity to adsorb cadmium in solution[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(1):60-70.
- [28] ZHANG G X, ZHANG Q, SUN K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10):2594–2601.
- [29] HARVEY O R, HERBERT B E, RHUE R D, et al. Metal interactions

2021年9月 何

何玉垒,等:氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13):5550–5556.

- [30] UCHIMIYA M, LIMA I M, KLASSON T, et al. Immobilization of heavy metal ions(Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(9):5538-5544.
- [31] 王震宇, 刘国成, MONICA X, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(Ⅱ) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12):4735-4744. WANG Z Y, LIU G C, MONICA X, et al. Adsorption of Cd(Ⅱ) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [32] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4):1247-1253.
- [33] 徐义亮. 生物炭的制备热动力学特性及其对镉的吸附性能和机理 [D]. 杭州:浙江大学, 2013. XU Y L. Thermodynamic properties of biochar preparation and sorption characteristics and mechanisms of cadmium onto biochars[D]. Hangzhou; Zhejiang University, 2013.
- [34] XUE Y W, GAO B, YAO Y, et al. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar(hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch

and column tests[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200: 673-680.

- [35] XU X Y, CAO X D, ZHAO L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars[J]. *Chemo-sphere*, 2013, 92(8):955-961.
- [36] DAS D D, SCHNITZER M I, MONREAL C M, et al. Chemical composition of acid-base fractions separated from biooil derived by fast pyrolysis of chicken manure[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(24): 6524–6532.
- [37] 李金阳, 郭海燕, 沈飞, 等. 水稻秸秆及其厌氧消化残渣生物炭对Cd(Ⅱ)吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3):585-591.
 LIJY, GUOHY, SHENF, et al. Removal of aqueous Cd(Ⅱ) by biochar derived from rice straw and its anaerobically digested residue[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(3):585-591.
- [38] CAO X D, MA L, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9):3285-3291.
- [39] YU W C, LIAN F, CUI G N, et al. N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2018, 193:8–16.