

四种生物质炭的表面特性及其对水溶液中镉-阿特拉津的吸附性能研究

曹美珠¹, 潘丽萍², 张超兰^{1*}, 杨惟薇¹, 魏嘉鸣¹, 张飞龙¹, 韦艳红¹

(1.广西大学环境学院, 南宁 530004; 2.广西大学农学院, 南宁 530004)

摘要: 选用甘蔗叶、木薯秆、水稻秸秆和蚕沙作为原料, 分别在 300、700 °C 下限氧控温热解制备生物质炭, 采用电镜扫描 (SEM) 观察生物质炭表面孔隙结构, 用红外光谱 (FTIR)、Boehm 滴定方法对表面官能团的种类和含量进行分析, 并研究不同生物质炭在不同镉 (Cd)-阿特拉津 (AT) 初始浓度、不同 pH 值下对 Cd、AT 的吸附特征。结果发现, 同种原材料制备的生物质炭, 高温条件 (700 °C) 热解与低温 (300 °C) 相比, 表面的官能团数量较少, 但孔隙结构更加明显。不同生物质炭对 Cd 和 AT 的吸附符合准二级动力学方程, 拟合系数均大于 0.998。生物质炭能有效吸附水溶液中的 Cd 和 AT, 初始浓度越大, 吸附量越大, 且高温炭的单位吸附量大于低温炭。相同材料制备的生物质炭在溶液 pH=6 时对 Cd 的吸附量高于 pH=4 时的吸附量, 而对 AT 的吸附能力则是在低 pH 值时较大。高温制备的水稻秸秆炭和蚕沙炭对 Cd 的吸附效果较明显, 甘蔗叶炭对 AT 的吸附量最大。

关键词: 生物质炭; 热解; 吸附; 镉; 阿特拉津

中图分类号: X171.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)12-2350-09 doi:10.11654/jaes.2014.12.011

Surface Characteristics of Four Biochars and Their Adsorption of Cd and Atrazine in Aqueous Solution

CAO Mei-zhu¹, PAN Li-ping², ZHANG Chao-lan^{1*}, YANG Wei-wei¹, WEI Jia-ming¹, ZHANG Fei-long¹, WEI Yan-hong¹

(1.School of Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2.Agricultural College, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Biochars have recently been used to remediate water contaminated by heavy metals and organic pollutants. In this paper, four biochars derived from organic wastes (sugarcane top, cassava stem, rice straw and silkworm excrement) collected from Guangxi were selected to examine their pore structure by Scanning Electron Microscope (SEM), type and quantity of total oxygen-containing functional groups via Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Boehm titration, and adsorption characteristics of Cd²⁺ and atrazine (AT) at different initial concentrations of Cd and AT and different pH values. Biochars obtained at high pyrolytic temperature (700 °C) had more pores and basic functional groups but fewer acid functional groups than those at low pyrolytic temperature (300 °C). The adsorption of Cd and AT by the biochars could be well characterized with pseudo-second-order kinetic model. The Cd and AT adsorption increased with initial concentrations of Cd and AT. The adsorption efficiencies of Cd and AT were greater for biochars at 700 °C than 300 °C. Biochars adsorbed more Cd but less AT at pH 6 than pH 4. Rice straw- and silkworm excrement-derived biochars had greater adsorption capacity for Cd²⁺, while sugarcane top derived-biochar had more adsorption for AT.

Keywords: biochar; pyrolysis; adsorption; cadmium; atrazine

目前,我国土壤在重金属和持久性有机污染物的污染方面形势不容乐观^[1]。2012年1月,广西河池市

龙江河突发镉污染事件,之后又爆广州“镉米”事件,人们对镉污染的担忧日益增加。不仅是重金属,一些农药、化肥等伴生的有机污染物也不断进入环境^[2],这些污染物的扩散严重破坏生态平衡,威胁人类健康。生物质炭以其稳定的结构、巨大的比表面积和多孔性等特点,对有机污染物和重金属有强烈的吸附作用,其吸附作用已成为农业和环境科学研究的热点^[3]。以小麦秸秆、玉米秸秆和花生壳制备的生物质炭在投加量为 6 g·L⁻¹ 时,3 种生物质炭对水溶液中 Cd²⁺ 的去除

收稿日期:2014-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41461091); 广西自然科学基金项目 (2014GXNSFAA18039); 广西有色金属及特色材料加工重点实验室项目 (GXKFJ12-15); 广西大学科研基金项目 (XJZ130367)

作者简介: 曹美珠 (1989—), 女, 山西晋中人, 硕士研究生, 从事环境污染控制与修复研究。E-mail: cmzgx@163.com

*** 通信作者:** 张超兰 E-mail: zhangcl@gxu.edu.cn

率均在 90%以上^[4];小麦秸秆生物质炭对 Cr(VI)的最大吸附量达到 35.778 mg·g⁻¹^[5]。生物质炭通过表面吸附和分配作用能强烈吸附水溶液中的 Hg(II)、As(III)、Pb(II)和 Cd(II)等金属离子^[6],并能高效去除菲、萘、蒽、苊、芘^[7-8],对水溶液中的西维因、阿特拉津、毒死蜱^[9-11]等有机农药也具有有良好的吸附效果。松针生物质炭能吸附水中的 4-硝基甲苯,且随着炭化温度的升高,生物质炭的吸附能力增强^[12];在低 pH 条件下,生物质炭对毒莠定的吸附作用更好^[13];450 ℃的牛粪炭添加量为 5%时可固定阿特拉津和铅^[14]。可见吸附行为受材料、制备温度影响,其吸附效果与生物质炭的表面结构、性质有关。目前,利用不同种类有机废弃物在不同热解温度下制备的生物质炭已有报道,但对生物质炭加入含有重金属与有机污染物的水溶液中吸附影响因素的研究还鲜有文献报道。

本文以广西典型有机废弃物甘蔗叶、木薯杆、水稻秸秆和蚕沙作为制炭材料,以镉(Cd)代表重金属,阿特拉津(Atrazine,AT)代表有机污染物,研究不同材料、不同温度(300 ℃和 700 ℃)下制备的生物质炭的特性及其对水中重金属和有机农药复合污染的吸附影响因素,为生物质炭应用于复合污染土壤治理提供一定的参考,为以有机废弃物为原料制备生物质炭的资源化利用提供有效依据。

1 材料与方法

1.1 生物质炭的制备与表征

甘蔗叶和木薯杆采自广西武鸣某农场,水稻秸秆采自广西大学农学院实验基地,蚕沙购买于广西宜州,属于二龄蚕沙。甘蔗叶、木薯杆和水稻秸秆洗净后 65 ℃烘干,备用。使用马弗炉充氮气缺氧炭化 5 h 烧制,炭化温度分别为 300 ℃和 700 ℃。冷却后取出,混匀研磨过 100 目筛,甘蔗叶炭、木薯杆炭、水稻秸秆炭和蚕沙炭分别标记为 BCst-300、BCst-700、BCcs-300、BCcs-700、BCrs-300、BCrs-700 和 BCse-300、BCse-700,备用。

取部分生物质炭样品用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液处理 4 h,重复 3 次去除灰分,全部过滤后,再用去离

子水冲洗至中性,放入干燥器,60 ℃烘干,贮存,吸附实验备用。

生物炭的有机碳含量采用重铬酸钾容量法(外加热法)测定,阳离子交换量采用乙酸钠法测定,结果见表 1。表面形态通过电镜扫描观察^[15],表面官能团利用 FTIR 光谱仪(Nicolet Nexus 470,美国 Nicolet 公司)扫描^[16]定性,用 Boehm^[17]滴定法定量测定。

1.2 吸附实验

称取一定量的 CdCl₂·2.5H₂O,用超纯水溶解制得 1000 mg·L⁻¹ 的 CdCl₂ 储备液;称取一定质量阿特拉津原药,用甲醇(色谱纯)溶解并定容为 1000 mg·L⁻¹ 的 AT 储备液。将上述两种储备液按一定比例混合后再以 0.01 mol·L⁻¹NaNO₃ 为背景溶液稀释,稀释后混合溶液中(pH=6)Cd-AT 的含量分别为 8.0、20.0、30.0 mg·L⁻¹。

1.2.1 Cd-AT 在两种生物质炭上的吸附动力学研究

采用恒温批处理平衡法研究 300 ℃和 700 ℃制备的两种类型生物质炭(BCst、BCse)对 AT-Cd 的吸附动力学特性。称取 0.1 g 生物质炭于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 20 mg·L⁻¹ 的 Cd-AT 复合溶液,往复振荡 2、5、10、30、60、120、150 min 后,5000 r·min⁻¹ 离心 10 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,测定滤液中 Cd、AT 浓度。所得数据利用 Lagergren 准一级吸附动力学方程和准二级吸附动力学方程^[18]来拟合不同生物质炭吸附 Cd-AT 的动力学特征。

准一级吸附动力学方程: $\ln(q_{1e}-q_t)=\ln q_{1e}-k_1 t$

准二级吸附动力学方程: $\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2 \cdot q_{2e}^2}+\frac{1}{q_{2e}} t$

式中: q_{1e} 、 q_{2e} 和 q_t 分别为吸附平衡和 t 时刻的吸附量,mg·g⁻¹; t 为吸附时间,min; k_1 为准一级吸附速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级吸附速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹。

1.2.2 不同初始浓度对生物质炭吸附 Cd、AT 的影响

称取 BCst-300、BCst-700、BCcs-300、BCcs-700、BCrs-300、BCrs-700、BCse-300、BCse-700 0.1 g 于 100 mL 离心管中,分别加入 8、20、30 mg·L⁻¹ 的 Cd-AT 混合溶液 50 mL,往复振荡 2 h 后取出,5000 r·min⁻¹ 离心 10 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,滤液中 Cd 浓度

表 1 供试生物炭的主要特性

Table 1 Main characteristics of biochars studied

特性参量	300 ℃				700 ℃			
	BCst	BCcs	BCrs	BCse	BCst	BCcs	BCrs	BCse
TOC/g·kg ⁻¹	500.58	528.19	331.14	227.79	669.47	692.00	499.46	368.16
CEC/cmole·kg ⁻¹	25.46	33.04	40.15	59.58	20.45	23.01	28.90	39.61

用火焰原子吸收分光光度计(AA-7000,日本岛津)测定,AT浓度用HPLC(LC-20AD,日本岛津)测定。根据吸附前后浓度差计算生物质炭对Cd和AT的吸附量。实验重复3次。

1.2.3 pH值对生物质炭吸附Cd-AT的影响

称取0.1 g生物质炭(同1.2.2)于100 mL离心管中,加入浓度为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cd-AT混合使用溶液50 mL,以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 为背景溶液,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 调节背景溶液pH值分别为4.0和6.0。往复振荡2 h后取出, $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min,上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,测定滤液中Cd、AT浓度。

1.3 分析方法

Cd的测定:火焰原子吸收分光光度计。

AT的测定:高效液相色谱工作使用的色谱柱为AGLIENT SB-C18柱,流动相为甲醇:水=60:40,流速为 $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温为 40°C ,检测波长为228 nm,进样量为 $20 \mu\text{L}$ 。采用外标法由色谱处理软件根据峰

面积进行定量。

1.4 数据分析

实验数据使用SPSS17.0软件、Origin8.0软件和Excel进行统计分析。采用One-way ANOVA单因素方差分析及多重比较(LSD)方法对数据进行差异显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭表征

图1为高温和低温下制备的生物质炭的扫描电镜图。通过对比发现在相同的放大倍数下,高温炭比低温炭孔隙结构更加发达。 300°C 下,甘蔗叶炭和木薯秆炭表面都已出现明显的管状结构,且排列较均匀;水稻秸秆炭和蚕沙炭则出现少许孔状结构,但蚕沙炭仍保留原有的团状结构。温度增至 700°C 时,水稻秸秆炭孔隙结构明显,且孔径较小,而蚕沙炭则变得松散,出现层状结构,孔隙更明显;甘蔗叶炭和木薯

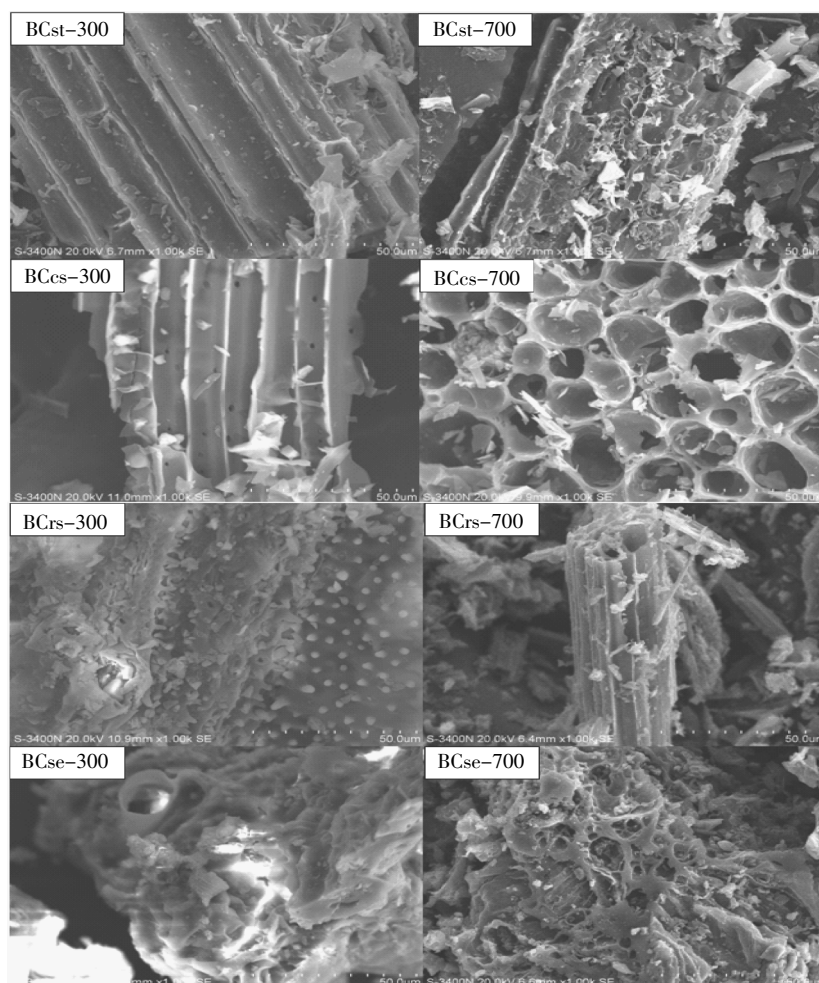


图1 300°C 和 700°C 生物质炭的SEM图(1000倍)

Figure 1 SEM images of biochars generated at 300°C and 700°C (1000x magnifications)

秆炭管壁则变薄,孔径变小,其中甘蔗叶炭表面大孔的开口变大,有些大孔已被烧蚀,而木薯秆炭管壁横截面出现小孔。

利用傅立叶红外光谱仪(FTIR)定性分析生物质炭表面官能团种类,结果如图 2。图 2 显示不同材料相同温度制备的生物质炭的特征吸收峰基本相同,表明几种生物质炭表面基团种类大致相同,但甘蔗叶炭和蚕沙炭在波长 1442 cm^{-1} 处有吸收峰,说明有 $-\text{CH}_2-$ 以及长链的饱和烷烃存在,官能团较水稻秸秆炭和木薯秆炭更为丰富。不同温度下制备的生物质炭在波长 3430 、 1820 、 1650 、 1100 、 782 cm^{-1} 均有吸收峰,表明生物炭表面含有酚羟基、羧基、酯羰基、吡啶等官能团。正是这些极性基团的存在使生物质炭具有较大的阳离子交换容量^[19-22]。高温和低温制备的生物质炭表面官能团也存在一些差异。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备的四种生物质炭在 2920 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 的振动峰是由烷烃中的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动产生,而 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备的生物质炭,随着纤维素等有机质彻底分解,在 2920 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 的振动峰消失,表明烷基基团缺失,生物质炭的芳香化程度增强;在 1650 cm^{-1} 处的吸收峰减弱,说明高温使生物质炭的羧基、羰基进一步热解而减少。不同材料制备的生物质炭表面官能团也存在差异, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下

制备的水稻秸秆炭和蚕沙炭与木薯秆炭和甘蔗叶炭相比,在 1820 cm^{-1} 处的振动峰相对明显,说明羟基和羧基由于高度内酯化而发生更显著的扭曲,极性更强,芳香环发育更加完善。

进一步用 Boehm 滴定法对生物质炭表面含氧官能团进行定量分析,结果如图 3 所示。高温制备的生物质炭其表面含氧官能团总量均少于低温制备的生物质炭。生物质炭的酸性含氧官能团主要为酚羟基、内酯基和羧基,在低温($300\text{ }^{\circ}\text{C}$)制备的生物质炭中,除蚕沙炭外,其他生物质炭表面的酸性含氧官能团总

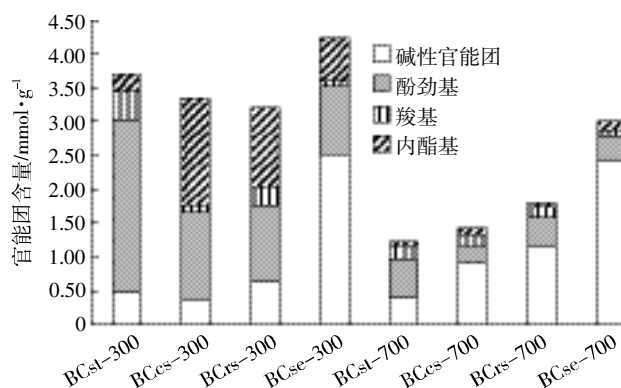


图 3 不同生物质炭表面含氧官能团含量

Figure 3 Contents of oxygen-containing groups in different biochars

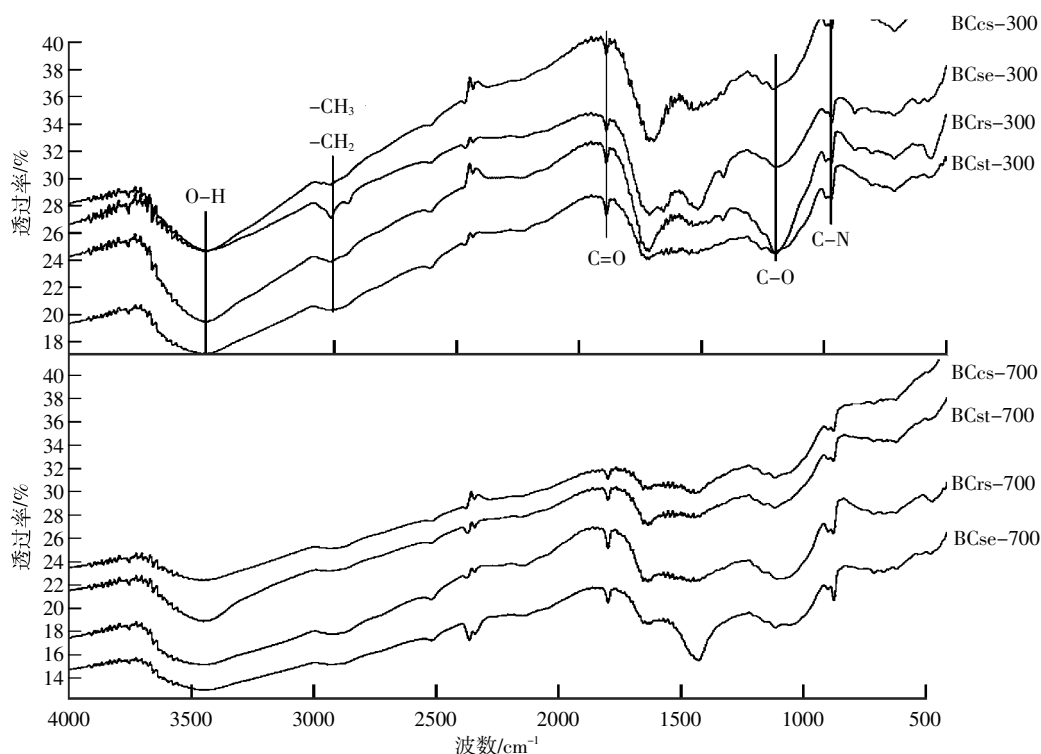


图 2 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生物质炭的红外吸收光谱

Figure 2 FTIR spectrogram of biochars generated at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

量均高于碱性含氧官能团。四种低温炭官能团总量表现为 BCse-300>BCst-300>BCcs-300>BCrs-300。随温度的升高,各生物质炭表面的碱性官能团比例均上升,而酸性官能团减少,除 BCst-700 的碱性官能团低于酸性官能团外,其他生物质炭表面的酸性含氧官能团总量均低于碱性含氧官能团,其中 BCse-700 官能团总量最高,其次是 BCrs-700、BCcs-700 和 BCst-700。

2.2 生物质炭对水溶液中 Cd-AT 的吸附

2.2.1 两种生物质炭对 Cd-AT 的吸附动力学

图 4a 显示,两种温度下制备的甘蔗叶炭和蚕沙炭对溶液中 Cd 的吸附在 30 min 左右即基本达到平衡,这与米糠炭^[23]和小麦秸秆炭对金属离子^[4]的吸附平衡时间相近。而生物质炭对 AT 的吸附平衡时间更长(图 4b),且高温和低温制备的炭对 AT 的吸附平衡时间存在明显差异,低温炭的吸附平衡时间为 60 min 左右,而高温炭吸附平衡时间则需要 120 min 左右。

将 Cd、AT 在生物质炭上的吸附过程用准一级吸附动力学方程和准二级吸附动力学方程进行拟合,所得方程参数见表 2。Cd 和 AT 在生物质炭上的吸附过程能很好地用准二级动力学方程来拟合,且 r^2 均大于 0.997;准二级吸附动力学方程计算出的理论平衡吸附量非常接近实际平衡吸附量,说明生物质炭对 Cd 和 AT 的吸附过程既包括物理吸附也存在化学吸附,且分为快、慢两个反应阶段^[24]。0~30 min 生物炭对 Cd 的吸附为快吸附,30 min 后为慢吸附;0~60 min 生物炭对 AT 的吸附为快吸附,60 min 后为慢吸附。但不同生物质炭的吸附反应速率存在差异,对比 k_2 值可知,BCse-300>BCst-700>BCst-300>BCse-700,说明 BCse-300 吸附 Cd 的速率最大,最早达到吸附平衡。AT 的吸附速率中 BCst-300 的 k_2 值最大,最早达到

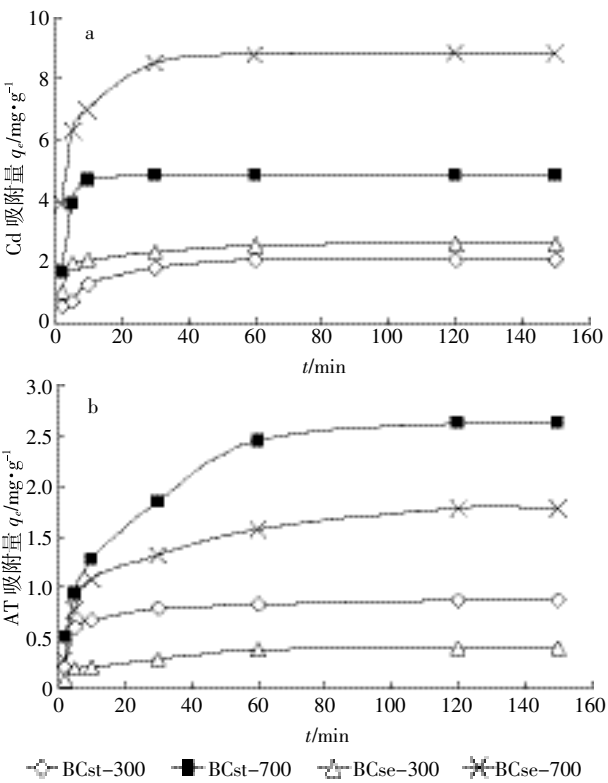


图 4 添加生物质炭后 Cd-AT 的吸附动力学
Figure 4 Sorption kinetics of Cd and AT by biochars

吸附平衡,而 BCst-700 最后达到吸附平衡,与实际吸附过程一致。

2.2.2 初始浓度对不同生物质炭吸附 Cd-AT 的影响

四种材料制备的生物质炭对 Cd 和 AT 的吸附量均随着初始浓度的升高而增加。对于 Cd(图 5),BCst-300、BCcs-300、BCrs-300、BCse-300 从初始浓度 8.0 mg·L⁻¹ 增加到 30.0 mg·L⁻¹,其吸附量分别增加了 1.09、0.88、2.17、1.11 mg·g⁻¹,而 BCst-700、BCcs-700、BCrs-700、BCse-700 分别增加了 3.83、3.64、6.04、4.91 mg·g⁻¹。可见,四种材料中以水稻秸秆炭对 Cd 的吸附

表 2 准一级吸附动力学方程和准二级吸附动力学方程拟合 Cd、AT 吸附的参数
Table 2 Parameters of Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic models for Cd and AT adsorption

生物质炭	污染物质	实际平衡吸附量/ mg·g ⁻¹	准一级吸附动力学方程			准二级吸附动力学方程		
			$q_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	r^2	$q_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	r^2
BCst-300	AT	0.876	0.517	0.049	0.884	0.900	0.26	0.999
BCst-700		2.623	2.601	0.055	0.900	2.841	0.03	0.998
BCse-300		0.403	0.338	0.043	0.980	0.430	0.24	0.997
BCse-700		1.784	1.900	0.052	0.934	1.901	0.05	0.998
BCst-300	Cd	2.076	1.126	0.066	0.799	2.222	0.06	0.998
BCst-700		4.888	1.075	0.081	0.944	5.000	0.12	0.999
BCse-300		2.606	1.677	0.084	0.983	2.674	0.13	0.999
BCse-700		8.840	4.478	0.082	0.995	9.090	0.05	0.999

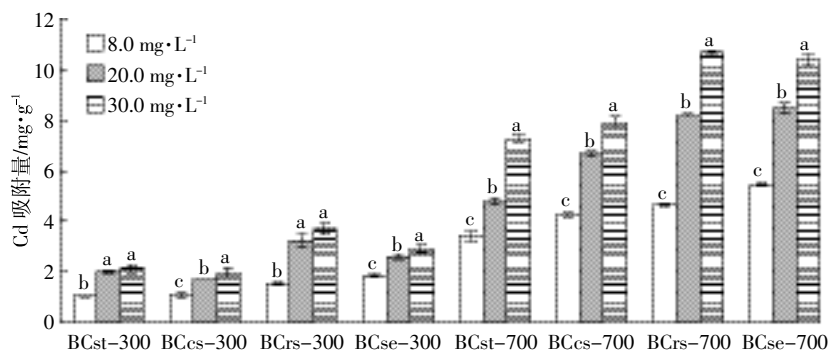
能力最强,BCrs-700 和 BCrs-300 在溶液初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附量比初始浓度为 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附量分别提高了 56.54% 和 58.77%。而对于 AT(图 6), 这几种生物炭的增加幅度相对较小,BCst-300、BCcs-300、BCrs-300、BCse-300 从初始浓度 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $30.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 吸附量分别增加了 0.50、0.47、0.93、0.47 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 BCst-700、BCcs-700、BCrs-700、BCse-700 分别增加了 1.59、1.64、1.47、1.21 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过分析发现,对 AT 吸附量最大的是 BCst-700,但不同浓度间增幅最大的是木薯秆炭,BCcs-700 和 BCcs-300 分别提高了 65.07% 和 54.04%。可见浓度的变化对木薯秆炭吸附 AT 影响较大。

总体来看,对比相同浓度下不同生物炭对 Cd-AT 的吸附效果发现, $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度且同种温度下,四种生物炭对 Cd 和 AT 的吸附量相差不大, 浓度越高不同生物炭的吸附量差异越显著。通过图 5 和图 6 可以发现,浓度从 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 对 Cd-AT 的吸附量增幅比从 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $30.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的增幅大,说明高浓度较易达到吸附饱和,且

生物炭对 Cd 的吸附量比 AT 的大。

2.2.3 溶液 pH 值对不同生物质炭吸附 Cd-AT 的影响

溶液的 pH 值不同,直接影响溶液中生物质炭对 Cd 和 AT 的吸附(图 7 和图 8)。在 pH 值不同的溶液中, 生物质炭对 Cd 和 AT 的吸附能力也表现为高温生物质炭高于低温生物质炭,但是 pH 对生物质炭吸附 Cd 和吸附 AT 的影响明显不同。对于相同材料制备的生物质炭,在本实验 pH 下,提高溶液的 pH 值有利于生物质炭对 Cd 的吸附, 与 pH=4 时相比, pH=6 时不同生物质炭对 Cd 的吸附量增加了 20%~58%。这是因为在 pH 值较低条件下,溶液中的 H^+ 与 Cd^{2+} 存在竞争吸附,离子交换和阳离子- π 作用都被抑制,对 Cd^{2+} 的吸附作用下降。通常, pH 值降低对农药的吸附作用会增强。与 pH=6 相比, pH=4 时各种生物质炭对 AT 的吸附量增加了 10%~40%。这可能是因为 AT 是一种弱碱性化合物,当溶液 pH 值接近或低于其 pK_a 值(1.68)时,阿特拉津在溶液中以分子形态为主^[25],但以阳离子形态存在的量会增加,所以吸附量增大。可见, 偏中性条件有利于生物质炭对 Cd 的吸附,而



图中字母表示同种生物质炭在不同浓度溶液中的吸附量的差异水平, $P < 0.05$, 下同

Different small letters mean significant difference between different concentrations for the same biochar at 0.05 level, the same as below

图 5 溶液初始浓度对生物质炭吸附 Cd 的影响

Figure 5 Effects of initial solution Cd concentrations on Cd adsorption by biochars

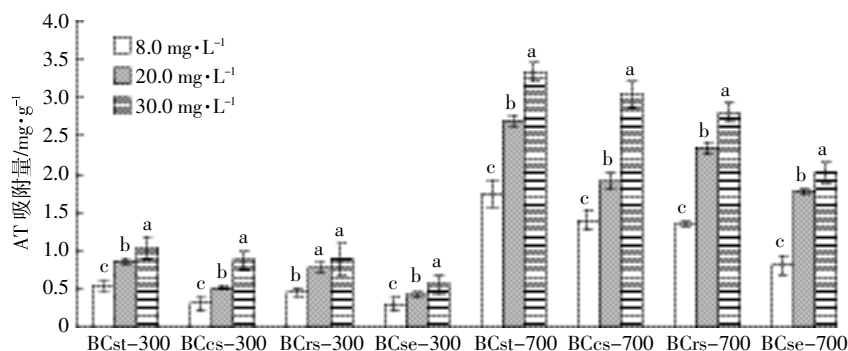


图 6 溶液初始浓度对生物质炭吸附 AT 的影响

Figure 6 Effects of initial solution AT concentrations on AT adsorption by biochars

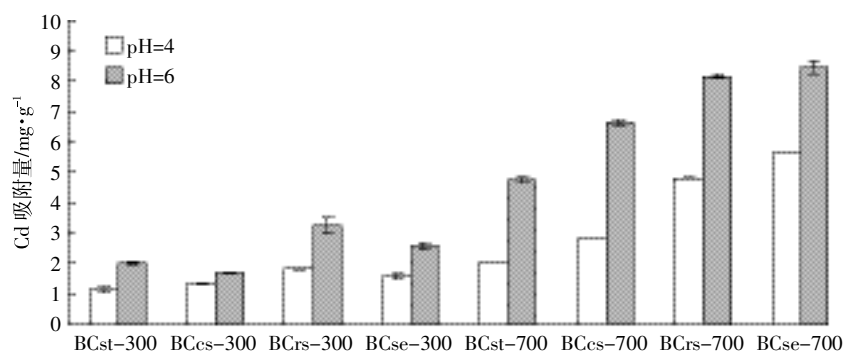


图7 溶液初始 pH 值对生物质炭吸附 Cd 的影响

Figure 7 Effects of initial solution pH on Cd adsorption by biochars

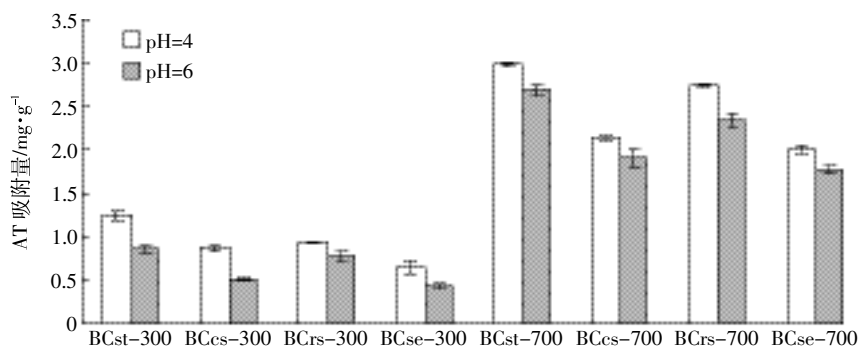


图8 溶液初始 pH 值对生物质炭吸附 AT 的影响

Figure 8 Effects of initial solution pH on AT adsorption by biochars

酸性条件更利于对 AT 的吸附。

2.2.4 四种生物炭对 Cd-AT 的吸附性能比较

通过吸附实验的影响因素探究试验发现,不同温度制备的生物炭对 Cd-AT 的吸附具有明显的差异性。不同初始浓度和 pH 条件下的研究结果发现,700 °C 制备的生物炭对 Cd-AT 的吸附效果均好于 300 °C 制备的生物炭。这是因为高温制备的生物炭孔隙发育更加完善,芳香化程度升高,有机碳含量显著提高,由于在热解过程中的富炭作用使其与低温炭相比吸附能力得以提高。

通过吸附动力学研究发现,生物炭对 Cd-AT 的吸附行为是物理与化学吸附共同作用的结果。随着温度升高,生物炭的阳离子交换量减少,官能团总量减少,但对 Cd 的吸附量增加,表明生物炭对 Cd 的吸附作用机理不仅存在阳离子交换作用和络合作用,表面吸附对 Cd 的影响更大^[26]。通过图 2 和图 3 综合分析发现,与 700 °C 下制备的甘蔗叶炭和木薯秆炭相比,此温度下水稻秸秆炭和蚕沙炭的有机碳含量相对较高,官能团含量较多,极性更强,芳香环发育更完善,阳离子的- π 作用更显著^[27],含氧官能团与 Cd 发生络合反应更强,对 Cd²⁺ 吸附效果最好。

阿特拉津是疏水性有机污染物,加入生物炭后其可能的吸附机理主要为分配作用、疏水作用和静电作用。有研究表明,300 °C 下制备的生物炭对有机污染物的吸附机理主要以分配作用为主,随着温度的升高,生物炭的极性也随之降低^[12]。从 FTIR 图谱可以观察到,700 °C 制备的生物炭在 2920 cm⁻¹ 和 2852 cm⁻¹ 处的峰消失,脂类分配相被去除,分配介质从“软炭”过度到“硬炭”,对 AT 的吸附机理从分配作用转化为表面吸附^[28]。由图 6 可见,700 °C 制备的四种生物炭对 AT 的吸附量较 300 °C 有明显的增加,这可能是因为高温制备的生物炭的有机碳含量增加,芳香化程度加深,孔隙结构更加发达,使得其吸附容量增大,对阿特拉津吸附作用越强。由于 AT 是极性化合物,表面酸性官能团对其吸附影响作用最大。四种材料制备的生物炭中甘蔗叶炭的吸附效果最好,可能是因为甘蔗叶炭的酸性官能团最多,其表面亲水性更强^[2],更有利于 AT 的吸附。

3 结论

(1) 热解温度和原材料都对生物质炭的表面性状有明显影响,高温(700 °C)炭与低温(300 °C)炭相比,

官能团总量减少,碱性官能团比例上升,但孔隙结构较明显。高温下,官能团总量以蚕沙炭(BCse-700)最高,其次是水稻秸秆炭(BCrs-700)、木薯秆炭(BCcs-700)和甘蔗叶炭(BCst-700)。

(2)阿特拉津和镉在两种原材料制备的生物质炭上的吸附过程更符合准二级动力学方程。生物质炭对 Cd 和 AT 的吸附效果除受到制炭温度、原材料影响外,还受到溶液 pH 值和污染物初始浓度的影响;偏中性条件(pH=6)下,更利于生物质炭对 Cd 的吸附,而酸性条件(pH=4)更利于对阿特拉津的吸附;污染物的初始浓度越高,生物质炭的吸附量越大。当 pH 值和初始浓度一致时,高温炭对 Cd、AT 的单位吸附量大于低温炭,其中,水稻秸秆炭(BCrs-700)和蚕沙炭(BCse-700)对镉的吸附能力较强,甘蔗叶炭(BCst-700)对阿特拉津的吸附量较大。

参考文献:

- [1] 唐行灿,张 民. 生物质炭修复污染土壤的研究进展[J]. 环境科学导刊, 2014, 33(1): 17-26.
TANG Xing-can, ZHANG Min. Review on the remediation of contaminated soil by biochar amendment[J]. *Environmental Science Survey*, 2014, 33(1): 17-26.
- [2] 王 宁,侯艳伟,彭静静,等. 生物质炭吸附有机污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2012, 31(3): 287-295.
WANG Ning, HOU Yan-wei, PENG Jing-jing, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3): 287-295.
- [3] 杨基峰,应光国,赵建亮,等. 黑碳对污染物环境地球化学过程的影响[J]. 生态环境, 2008, 17(4): 1685-1689.
YANG Ji-feng, YING Guang-guo, ZHAO Jian-liang, et al. Advance in research on the influence of black carbon on the environmental geochemistry processes of environmental contaminants[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(4): 1685-1689.
- [4] 刘莹莹,秦海芝,李恋卿,等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012(1): 146-152.
LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. The characteristics and adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012(1): 146-152.
- [5] 张继义,梁丽萍,蒲丽君,等. 小麦秸秆热处理生物炭对 Cr(VI)的吸附性能[J]. 兰州理工大学学报, 2011, 37(2): 64-68.
ZHANG Ji-yi, LIANG Li-ping, PU Li-jun, et al. Absorptive capability of Cr(VI) by using heat-treated biological carbon of wheat straw as adsorbent[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2011, 37(2): 64-68.
- [6] Liu Z G, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 933-939.
- [7] Chen B L, Yuan M X. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(1): 62-71.
- [8] 周尊隆,吴文玲,李 阳,等. 3 种多环芳烃在木炭上的吸附/解吸行为[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 813-819.
ZHOU Zun-long, WU Wen-ling, LI Yang, et al. Sorption and desorption behaviors of three PAHs by charcoals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 813-819.
- [9] 余向阳,张志勇,张新明,等. 黑碳对土壤中毒死蜱降解的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1681-1684.
YU Xiang-yang, ZHANG Zhi-yong, ZHANG Xin-ming, et al. Effect of charcoal on the degradation of chlorpyrifos in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5): 1681-1684.
- [10] 张 鹏,武健羽,李 力,等. 猪粪制备的生物质炭对西维因的吸附与催化水解作用[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2): 416-421.
ZHANG Peng, WU Jian-yu, LI Li, et al. Sorption and catalytic hydrolysis of carbaryl on Pig-Manure-Derived biochars [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 416-421.
- [11] Cao X D, Ma L N, Gao B. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [12] 陈宝梁,周丹丹,朱利中,等. 生物炭质吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理[J]. 中国科学: B 辑, 2009, 38(6): 530-537.
CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan, ZHU Li-zhong, et al. The adsorption function and the principle of biomass charcoal adsorbing the organic pollutant in water[J]. *Science in China*, 2009, 38(6): 530-537.
- [13] 吴林强,夏广洁,李 亮,等. pH 及苯影响下生物质炭吸附毒莠定的行为[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1): 69-74.
WU Lin-qiang, XIA Guang-jie, LI Liang, et al. Effect of pH and benzene on picloram adsorption to biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 69-74.
- [14] Cao X D, Ma L N, Liang Y, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4884-4889.
- [15] 韩润平,邹卫华,张敬华,等. 谷壳的差热红外扫描电镜分析及对铜铅离子的生物吸附研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 32-39.
HAN Run-ping, ZOU Wei-hua, ZHANG Jing-hua, et al. Characterization of chaff and biosorption of copper and lead ions from aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(1): 32-39.
- [16] 安增莉,侯艳伟,蔡 超,等. 水稻秸秆生物质炭对 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.
- [17] Boehm. Acidity of carbon characterized by their continuous pH[J]. *Carbon*, 1977, 35(1): 83-94.
- [18] Ho Yuh-Shan, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [19] 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.

- [20] 许金仙, 程贤甦, 陈云平, 等. 高沸醇木质素改性丁腈橡胶[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(5): 1-4.
XU Jin-xian, CHENG Xian-su, CHEN Yun-ping, et al. Modification of NBR with HBS lignin[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2004, 25(5): 1-4.
- [21] 孙 勇, 张金平, 杨 刚, 等. 芦苇黑液木质素制备活性炭吸附废水中的硝基苯[J]. 中华纸业, 2006, 27(5): 65-67.
SUN Yong, ZHANG Jin-ping, YANG Gang, et al. Removal of nitrobenzene in the effluent by activated carbon from reed black liquorlignin[J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2006, 27(5): 65-67.
- [22] 汤烜祎. 改性泥炭吸附水体中疏水性有机污染物及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010: 32-33.
TANG Xuan-yi. Sorption of Hydrophobic organic contaminants from water by modified peat and its mechanism study[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010: 32-33.
- [23] 盛 姣, 贾劲松, 曾桂华, 等. 米糠炭吸附水中镉的研究[J]. 环境科学与管理, 2012, 36(12): 82-84.
SHENG Jiao, JIA Jin-song, ZENG Gui-hua, et al. Absorption of Cd in wastewater by super micro-milling rice bran[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 36(12): 82-84.
- [24] 成杰民, 王汉卫, 周东美. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在改性纳米黑碳表面上的吸附-解吸[J]. 环境科学研究, 2011, 12(24): 1409-1415.
CHENG Jie-min, WANG Han-wei, ZHOU Dong-mei. Adsorption-desorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} on the surface of modified nano scale black carbon[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 12(24): 1409-1415.
- [25] 尹敏敏. 阿特拉津及其降解菌在几种吸附剂上的吸附与共吸附研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011: 18-19.
YI Min-min. The absorption of atrazine and its degrading bacteria on several adsorbent[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011: 18-19.
- [26] 公绪金, 李伟光, 张妍妍, 等. 活性炭吸附水中六价铬机理及影响因素[J]. 山东建筑大学学报, 2011, 26(4): 396-402.
GONG Xu-jin, LI Wei-guang, ZHANG Yan-yan, et al. Adsorption mechanism and influence factors of activated carbons for the removal of chromium(VI) from water[J]. *Journal of Shandong Jianzhu University*, 2011, 26(4): 396-402.
- [27] 李 力, 陆宇超, 刘 娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 $\text{Cd}(\text{II})$ 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.
- [28] 周丹丹. 生物炭质对有机污染物的吸附作用及机理调控[D]. 杭州: 浙江大学, 2008: 50-52.
ZHOU Dan-dan. The adsorption function and the regulation mechanism of biomass charcoal adsorbing the organic pollutant[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008: 50-52.