

杨婷婷, 孟莉蓉, 李 晖, 等. 两种生物炭对 Pb 的吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8):1627-1633.

YANG Ting-ting, MENG Li-rong, LI Hui, et al. Adsorption of Pb by biochars derived from two types of biomass[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8): 1627-1633.

两种生物炭对 Pb 的吸附特性研究

杨婷婷¹, 孟莉蓉¹, 李 晖², 吴继阳¹, 尹微琴¹, 王圣森¹, 侯建华¹, 王小治^{1,3*}

(1.扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127; 2.扬州市环境保护局, 扬州 225002; 3.江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 南京 210095)

摘要:以木子壳、米糠为前驱体, 650 °C制备生物炭, 通过扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射仪和比表面积分析仪等手段表征其物理化学性质, 探究粒径、矿物组分、初始浓度及时间等因素对生物炭吸附 Pb²⁺效果的影响。结果表明, 木子壳生物炭比表面积虽小于米糠生物炭, 但对溶液中 Pb²⁺有很强的吸附效果, 等温吸附曲线符合 Langmuir 吸附模型, 最大吸附量达 165.62 mg·g⁻¹, 明显高于米糠生物炭(58.92 mg·g⁻¹)。同时 XRD 分析显示木子壳生物炭含大量矿物组分且吸附 Pb²⁺后有沉淀生成。

关键词:木子壳; 生物炭; 吸附; Pb²⁺

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2017)08-1627-07 **doi:**10.11654/jaes.2017-0276

Adsorption of Pb by biochars derived from two types of biomass

YANG Ting-ting¹, MENG Li-rong¹, LI Hui², WU Ji-yang¹, YIN Wei-qin¹, WANG Sheng-sen¹, HOU Jian-hua¹, WANG Xiao-zhi^{1,3*}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Jiangsu 225127, China; 2.Yangzhou Environmental Protection Bureau, Yangzhou, 225002; 3.Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization, Nanjing 210095, China)

Abstract: Two raw materials, i.e., rice bran and camellia shell, were used to produce biochars via pyrolysis at 650 °C. The physical and chemical properties of biochars were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analyses. The effects of particle size, mineral composition, contact time, and initial Pb²⁺ concentration on Pb²⁺ adsorption by biochars were examined. The results showed that compared to rice bran-derived biochar, camellia shell-derived biochar had smaller specific surface area, but was more effective in removing heavy metals from aqueous solutions. The adsorption isotherm of Pb²⁺ by camellia shell-derived biochar fit the Langmuir model well, and the adsorption capacity was 165.62 mg·g⁻¹, which was higher than that of rice bran-derived biochar (58.92 mg·g⁻¹). The results of XRD analysis showed that camellia shell-derived biochar contained a large amount of mineral components and appeared as a precipitate after adsorption.

Keywords: camellia shell; biochar; adsorption; Pb²⁺

生物炭是将生物质在完全或部分缺氧条件下, 较高温度(通常≤700 °C)热解所得的富碳固体产物^[1-2], 按其材料来源可分为木炭、稻壳炭、果壳炭、动物粪便炭等。生物炭由于具有较大的比表面积及表面所含丰

富官能团等特性, 成为污染环境治理的重要材料^[3]。随着重金属污染现状日益严峻, 生物炭作为一种高效吸附剂受到越来越多的关注^[4-5]。

生物炭的吸附性能与其元素组成和化学性质密

收稿日期: 2017-03-04

作者简介: 杨婷婷(1993—), 女, 安徽淮北人, 硕士研究生, 从事环境修复材料和废弃物资源化利用研究。E-mail: 122590998@qq.com

* 通信作者: 王小治 E-mail: xzwang@yzu.edu.cn

基金项目: 江苏省社会发展项目(BE2015661); 江苏省六大人材高峰项目(2013-NY-017); 江苏省环境材料与工程重点实验室项目; 江苏省研究生科研创新计划项目(SJLX16-0599)

Project supported: Social Development Program of Jiangsu Province, China(BE2015661); Six Talent Peaks Project of Jiangsu Province, China(2013-NY-017); The Key Laboratory of Environmental Material and Engineering of Jiangsu Province, China; The Research Innovation Program for Graduate Students of Jiangsu Province, China(SJLX16-0599)

切相关,而生物质原料、热解条件等因素都影响生物炭的性质,导致吸附效果差异显著^[6-7]。目前对生物炭吸附性能和机制的探讨结果不一。陈再明等^[8]研究指出水稻秸秆生物炭中 SiO₂ 对 Pb²⁺ 的吸附具有重要贡献;安增莉等^[9]研究指出,生物炭通过表面含氧官能团为 Pb²⁺ 提供吸附位点。因此,对不同生物炭在环境中的行为机理仍需进一步探究。

我国作为农业大国,每年向环境中排放大量农业废弃物^[10],造成生物质资源的浪费并加剧对环境的污染。米糠是草本植物的副产品,含丰富纤维素^[11];木子树是典型的木本植物,木子壳作为茶油加工的副产品,主要分布于我国南方各省,含有大量木质素且具有独特的物理结构。本文以木子壳和米糠为原料制备生物炭,研究生物炭对水中 Pb²⁺ 的吸附去除效果,并结合多种表征手段,比较草本类生物炭与木本类生物炭之间理化性质差异及对 Pb²⁺ 可能存在的不同吸附机制,以期对生物炭原料的选取和环境中重金属污染的治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭制备方法

木子壳取自江西省吉安市,米糠取自江苏省扬州市汊河某村庄。将木子壳、米糠清洗后分别填满于不锈钢饭盒中,于烘箱中 80 °C 烘干,再放入气氛炉通入氮气 10 min 驱赶氧气,然后于 650 °C 缺氧条件下炭化 2 h,炭化后冷却至室温,研磨后过 60 目筛,制得的木子壳生物炭和米糠生物炭分别命名为 CSBC 和 RC。

1.2 生物炭表征方法

通过木子壳、米糠灼烧前后的质量损失计算生物炭的产率。称取 1 g 生物炭,敞口放入马弗炉内,于 800 °C 灰化 4 h,根据灼烧前后质量平衡计算灰分含量;称取 2 g 生物炭于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 去离子水,振荡 10 min,静置 30 min,测量 pH 值;用元素分析仪 (Vario EL cube) 测定生物炭中 C、H、O、N 的百分含量;用 X-ray 能谱仪 (S-4800II) 分析生物炭元素组成;对样品进行喷金处理,用扫描电子显微镜 (S-4800II) 观察生物炭的表面形貌;采用比表面积及孔径分析仪 (ASAP 2460) 对两种生物炭的比表面积及孔径进行测定;用显微红外光谱仪 (Cary 610/670) 测定生物炭的表面官能团;采用 X 射线粉末衍射仪 (D8-ADVANCE) 分析生物炭的矿物组分;采用激光粒度仪 (Mastersizer 3000) 对生物炭进行粒径分析;生物炭吸附 Pb²⁺ 后滤液用原子吸收分光光度计测 Ca²⁺

和 Mg²⁺ 的浓度,火焰光度计测 K⁺ 浓度。

1.3 生物炭对水中重金属的吸附研究

1.3.1 吸附动力学实验

称取 0.03 g 生物炭样品于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 59.21 mg·L⁻¹ Pb²⁺ 实验溶液,背景电解质 NaNO₃ 浓度为 0.01 mol·L⁻¹,用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 或 0.1 mol·L⁻¹ HCl 调节 pH 至 5.0,置于 25 °C 水浴振荡 (180 r·min⁻¹),分别于 30 min 及 1、2、3、6、12、24、36、48 h 取样,用 0.45 μm 滤膜过滤,采用原子吸收分光光度计测定滤液中 Pb²⁺ 的浓度。所有试验均平行进行 3 次。

分别选择准一级动力学模型(1)、准二级动力学模型(2)来拟合生物炭对 Pb²⁺ 的吸附量随时间的变化关系,公式如下:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t) \quad (2)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时生物炭对重金属的吸附量, mg·g⁻¹; t 为吸附时间, h; k_1 (h⁻¹)、 k_2 (g·mg⁻¹·h⁻¹) 分别为准一级、准二级动力学方程的反应速率常数。

1.3.2 等温吸附实验

溶液初始 pH 为 5.0 时,调节 Pb²⁺ 的质量浓度分别为 20、40、60、80、100、120 mg·L⁻¹ (0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 作背景电解质),置于 25 °C 水浴振荡 24 h (180 r·min⁻¹),之后用 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中 Pb²⁺ 的浓度。所有试验均平行 3 次。

分别用 Freundlich 模型(3)和 Langmuir 模型(4)对生物炭在 25 °C 对 Pb²⁺ 的吸附等温线进行拟合,其公式分别为:

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e \quad (3)$$

$$C_e / q_e = 1 / (b \cdot q_m) + C_e / q_m \quad (4)$$

式中: C_e 表示平衡时的溶液浓度, mg·L⁻¹; K_f 是吸附容量参数, mg·g⁻¹; n 是 Freundlich 常数, 表示吸附强度; q_m 为最大吸附量, mg·g⁻¹; 参数 b (L·mg⁻¹) 可表征吸附材料表面的吸附位点对重金属离子亲和力的大小。

1.4 数据统计

实验数据采用 Microsoft Excel 进行平均值和标准差的计算,采用 Jade 5.0 对材料进行物相分析,采用 Origin 8.5 进行方程的拟合和绘图。

2 结果与分析

2.1 生物炭性质表征

两种生物炭的粒径分布见图 1。CSBC 和 RC 的中

值粒径(d_{50})分别为 57.45、91.70 μm , CSBC 相比于 RC 粒径较小,而吸附材料的粒径大小可能影响吸附性能,主要体现在吸附速率和吸附容量上。

生物炭的产率、灰分、pH、比表面积及总孔体积等表面特性列于表 1。CSBC 灰分含量达到 30.9%,高于 RC 的 26.3%;CSBC 和 RC 均呈碱性,RC 的 $\text{pH} > 10$,表现出较强碱性;CSBC 的比表面积($13.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)远远小于 RC($138.11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),CSBC 总孔体积($0.0151 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)只是 RC($0.0785 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)的 19%。这主要与两种生物炭前体材料有关,木子壳含有较多的木质素,孔隙结构主要为毛细孔,炭化后生物炭表面保留部分微孔,而米糠类生物质含有大量纤维素及较大孔隙结构,使得炭化后比表面积较大。

CSBC 和 RC 主要元素组成见表 2。元素分析表明两种生物炭的 C 含量较高,O、H、N 及矿物元素含量相对较少。CSBC 的含 C 量高达 68.22%,而 RC 含 C 量为 56.56%。通过各元素原子个数比可粗略反应有机元素的组成形式,H/C 可以反映芳香性,比值越

小芳香性越强,炭材料结构越稳定^[12];O/C、(N+O)/C 可反映材料的亲水性和极性^[13],二者越高说明亲水性和极性越强。两种生物炭 H/C 值均较低,分别为 0.032 和 0.014,说明 CSBC 和 RC 有较稳定结构,CSBC 的 O/C、(N+O)/C 值分别为 0.230、0.236,均大于 RC,表明 CSBC 亲水性和极性高于 RC。

生物炭上的无机矿物组分对重金属吸附起重要作用^[14]。从表 2 可明显看出,CSBC 所含无机矿物元素更丰富。CSBC 中 P 含量略低于 RC,K 含量为 10.50%,远高于 RC 的 1.29%,且含有 RC 中未检测出的 Mn、Ca 等元素。

由图 2 扫描电镜照片可见,两种生物炭均有明显孔隙结构,表面为非均匀态分布,且出现一些气孔和分散的小颗粒物。相比较,RC 表面较平整光滑,出现明显管状结构和少量孔状结构。由图 2(上)可观察到 CSBC 的 C 骨架和表面分布的灰分颗粒,这些外层颗粒物质可直接与水、土壤接触作用^[15]。

2.2 吸附动力学

利用 Lagergren 准一级动力学方程和准二级动力学方程得到的拟合曲线如图 3 所示,相应的拟合参数

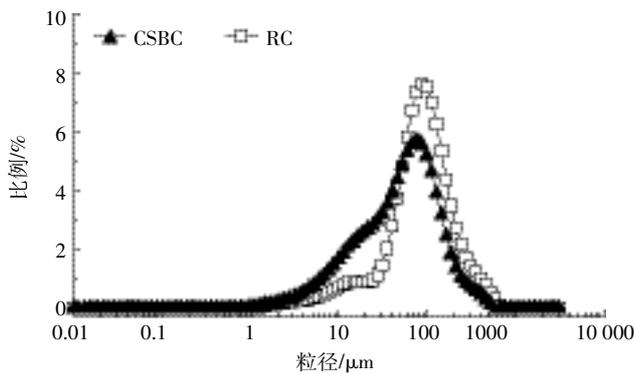


图 1 两种生物炭的颗粒粒径分布

Figure 1 Particle size distribution of CSBC and RC

表 1 CSBC 和 RC 的表面特性

Table 1 Surface characteristics of CSBC and RC

样品	产率/%	灰分/%	pH	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
CSBC	34.51	30.9	8.90	13.36	0.015 1
RC	37.69	26.3	10.09	138.11	0.078 5

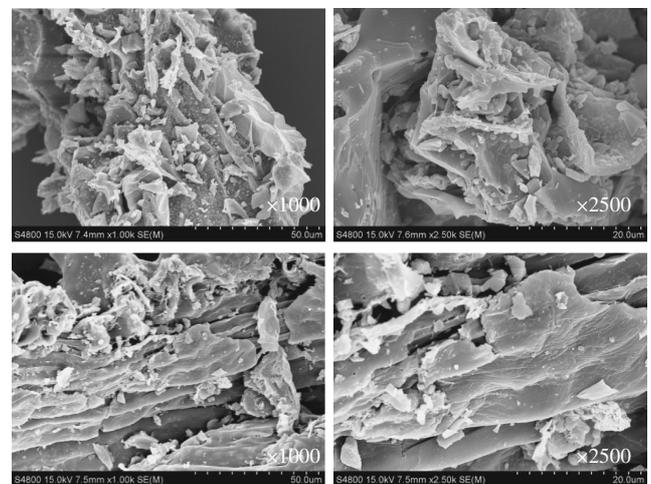


图 2 木子壳生物炭(上)和米糠生物炭(下)的形态结构扫描电镜照片($\times 1000$ 倍和 $\times 2500$ 倍)

Figure 2 SEM of CSBC(above) and RC(below)($\times 1000$ and $\times 2500$)

表 2 CSBC 和 RC 的元素分析

Table 2 Elemental analysis of CSBC and RC

样品	元素组成/%									元素质量比		
	C	H	O	N	P	K	Mn	Ca	H/C	O/C	(N+O)/C	
CSBC	68.22	2.22	15.68	0.44	0.17	10.50	0.85	1.55	0.032	0.230	0.236	
RC	56.56	0.80	8.76	0.62	0.59	1.29	—	—	0.014	0.155	0.166	

见表3。由图3可看出,生物炭对Pb²⁺的吸附为前快后慢的动力学过程,在24h时基本完成对Pb²⁺的平衡吸附,且CSBC对Pb²⁺的吸附量明显大于RC。在吸附初期,CSBC对Pb²⁺的吸附作用随着时间延长快速增长,1h时吸附量已达到平衡时的66.07%。由表3知,虽然二级动力学方程对RC拟合系数R²为0.9701,但该模型计算出的q_e理论值与实际吸附量53.18 mg·g⁻¹相差较远,相比之下RC可以用一级动力学方程拟合。准二级动力学方程能较好描述CSBC对Pb²⁺的吸附过程,R²为0.9093,明显高于一级动力学方程,且平衡吸附量更接近实际吸附量70.75 mg·g⁻¹,说明CSBC对Pb²⁺的吸附主要以化学吸附为主^[6]。这两种方程的拟合结果均说明CSBC对Pb²⁺的吸附强度和吸附容量大于RC。

2.3 等温吸附

生物炭在25℃下对Pb²⁺的等温吸附曲线见图4。当溶液Pb²⁺浓度在0~80 mg·L⁻¹范围时,吸附量随着浓度升高迅速增大,随着溶液浓度进一步增大,吸附量趋于平衡。

等温吸附曲线用Freundlich和Langmuir方程进行拟合,拟合参数列于表4。该方程假定在材料表面存在着大量的吸附活性中心,吸附后表面的活性吸附中心被占满,吸附达饱和,吸附质通过吸附作用在材料表面单分子层分布^[17]。相比较发现,Langmuir模型拟合系数R²较高,与实测数据点吻合程度好,能更好地描述2种生物炭的等温吸附行为。本实验中CSBC的最大吸附量q_m可达165.62 mg·g⁻¹,明显高于RC

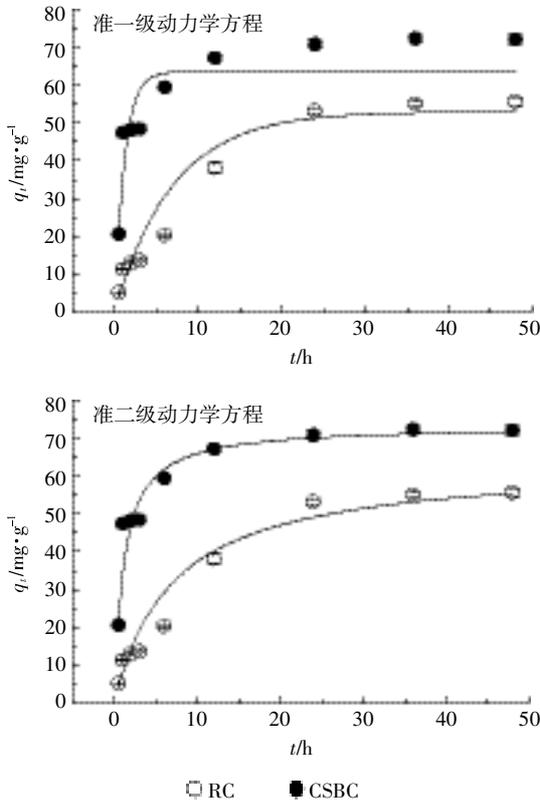


图3 生物炭吸附Pb²⁺的动力学曲线

Figure 3 Kinetics of Pb²⁺ adsorption by biochars

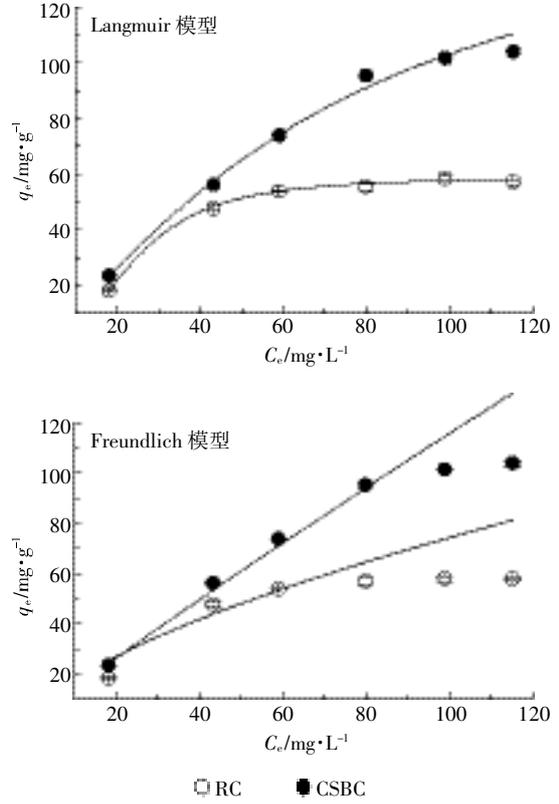


图4 生物炭对Pb²⁺的吸附等温线

Figure 4 Isotherms of Pb²⁺ adsorption by biochars

表3 生物炭对Pb²⁺的吸附动力学方程拟合参数

Table 3 Kinetic parameters of Pb²⁺ adsorption by biochars

样品	Pb ²⁺ 初始浓度/ mg·L ⁻¹	实际平衡吸附 量/mg·g ⁻¹	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
			q _e /mg·g ⁻¹	k ₁ /h ⁻¹	R ²	q _e /mg·g ⁻¹	k ₂ /g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹	R ²
CSBC	59.21	70.75	67.192 1	0.737 1	0.798 8	72.26	0.014 6	0.909 3
RC	59.21	53.18	57.578 5	0.094 1	0.973 4	71.16	0.001 3	0.970 1

表4 生物炭对Pb²⁺的吸附等温线拟合参数

Table 4 Parameters of isotherms for Pb²⁺ adsorption by biochars

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
CSBC	165.62	0.003 2	0.998 8	1.63	0.926 3	0.987 1
RC	58.92	1.179 3	0.999 6	4.07	0.630 7	0.847 6

($q_m=58.92 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。

2.4 生物炭吸附 Pb²⁺前后结构表征

生物炭吸附 Pb²⁺前后的 FTIR 谱图如图 5 所示。CSBC 和 RC 分别在 1544、1546 cm⁻¹ 处均出现苯环或芳香族的特征峰,且在吸附 Pb²⁺后吸收峰发生位移且峰强降低;两种生物炭所含 CO₃²⁻峰吸附作用后峰强减弱,分别由 833、794 cm⁻¹ 转移到 838、809 cm⁻¹。CSBC 在 1407 cm⁻¹ 处对应的峰为 C=O 伸缩振动峰^[18],且吸附后峰强削弱并发生位移,而 RC 没有出现对应峰。Pb²⁺在 RC 上的吸附作用诱导 PO₄³⁻的峰由 1081 cm⁻¹ 迁移到 1095 cm⁻¹,且峰强发生明显降低,464 cm⁻¹ 处 Si-O-Si 吸收振动峰峰强也发生明显减弱^[8]。

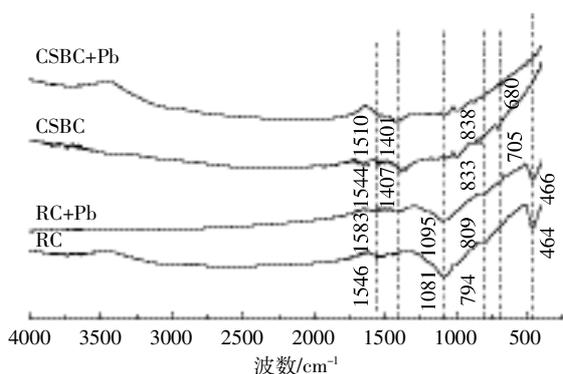


图5 吸附前后两种生物炭的红外谱图

Figure 5 FTIR spectra of CSBC and RC before and after the adsorption of Pb²⁺

生物炭 X 射线衍射图谱如图 6 所示,吸附 Pb²⁺前后两种生物炭 XRD 谱图发生较明显变化。CSBC 矿物组成较 RC 丰富,RC 矿物含量较少,除在 2θ 为 22.5° 位置形成一个对应涡轮层碳半晶体结构的宽峰^[19],未检测出其余特征峰。XRD 分析图 6a 中显出吸附 Pb²⁺后 RC 在 2θ 为 24.6°、27.11°、34.1°、40.4° 等处的峰显示有 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ 生成;图 6b 中吸附作用后 CSBC 在 2θ 为 19.7°、27°、34.1°、36° 等处的峰有 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ 生成,在 2θ 为 24.6°、42.9°、46.6°、48.7° 处的峰显示有 PbCO₃ 生成,而 CSBC 表面原有的 KHCO₃ 基本消失, Ca(H₂PO₂)₂ 部分消失。上述结果表明,两种生物炭在吸附过程中生成了新的矿物相,RC 主要形成 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂,

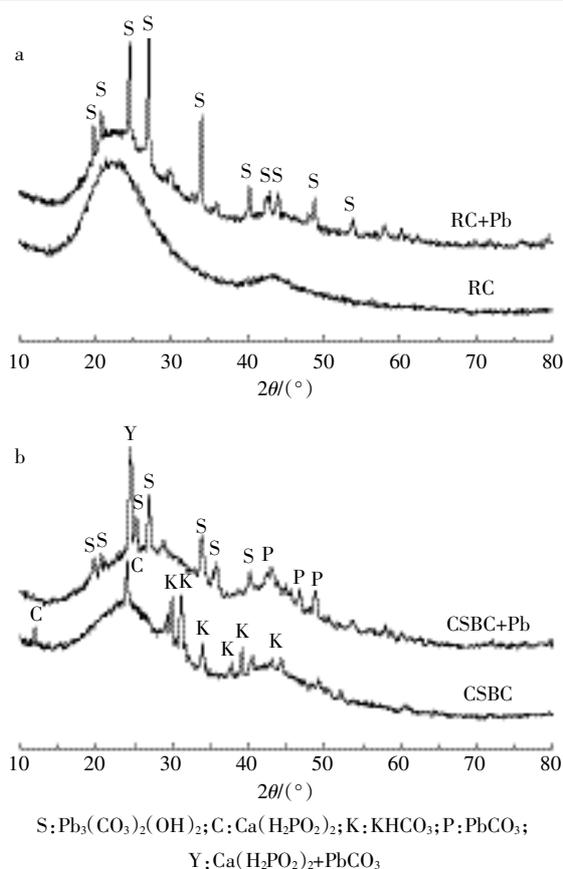


图6 吸附前后两种生物炭的 XRD 谱图

Figure 6 XRD patterns of CSBC and RC before and after the adsorption of Pb²⁺

CSBC 主要生成 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ 和 PbCO₃。

3 讨论

本实验中 RC 和 CSBC 均有丰富孔隙结构及较好的亲水性和稳定性,CSBC 含有丰富的无机矿物元素、较小的粒径结构,对 Pb²⁺具有较强吸附性能,Langmuir 方程拟合的最大吸附量可达 165.62 mg·g⁻¹,不仅远高于 RC 的 58.92 mg·g⁻¹,同时高于污泥生物炭对 Pb²⁺的最大吸附量 34.5 mg·g⁻¹^[20],及陈再明等^[8]研究中 500 °C 制备的水稻秸秆生物炭对 Pb²⁺的最大吸附量 85.7 mg·g⁻¹,与现有研究中一些无机矿物、生物炭及活性炭相比,CSBC 显现出良好的吸附性能^[8,21-23],而 CSBC 比表面积(13.36 m²·g⁻¹)远小于 RC(138.11 m²·g⁻¹)。这表明生物炭对重金属离子的吸附容量与其比表面积不成正比,夏广杰等^[24]研究中也发现这一现象。因此生物炭对重金属离子的吸附行为可能与其化学性能和矿物组成密切相关。

粒径大小显著影响生物炭的吸附性能^[25],Raposo 等^[26]研究中活性炭对亚甲基蓝的吸附量与粒径呈线

性关系,李政剑等^[27]研究表明随着粒径减小,吸附剂对污染物的吸附速率和吸附容量出现不同程度的增加。本实验中 CSBC 的中值粒径 57.45 μm , 小于 RC 的 91.70 μm ,且 CSBC 的吸附速率与吸附容量均高于 RC,与上述研究结果一致。粒径较小时,水相中目标污染物到达吸附剂表面的距离减小且有效接触面积增大,单位时间到达材料表面吸附位点的污染物增多,虽然较小粒径有助于生物炭对重金属的吸附,但依然不足以解释 CSBC 对 Pb^{2+} 较高的吸附能力。

我们推测 CSBC 吸附过程中无机矿物组分发挥了主导作用。CSBC 中含有丰富无机矿物元素,包括 Ca、Mg、Mn 等(表 2),朱丽珺等^[28]研究中 δMnO_2 对 Pb^{2+} 最大吸附量可达 294 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,因此一些矿物元素可显著提高生物炭的吸附性能。XRD 分析显示 CSBC 本身具有丰富矿物组分,吸附后表面原来存在的矿物相大部分消失,出现 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 两种新矿物相,可能是 Pb^{2+} 与 CSBC 中的磷酸盐和碳酸盐作用生成的沉淀。这与林宁等^[29]的研究结果类似,她发现生物炭可能通过 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)$ 等矿物组分与 Pb^{2+} 发生共沉淀作用,从而使被 RC 吸附的 Pb^{2+} 生成 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 。这说明 CSBC 对 Pb^{2+} 吸附效果好的原因可能是 Pb^{2+} 在其表面吸附后进一步转化为 PbCO_3 ,增强了吸附效果。生物炭吸附重金属后溶液中 Mg^{2+} 含量很小,难以检出,而 CSBC 处理的 Ca^{2+} 浓度升高至 1.66 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,明显高于 RC 的 0.49 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,CSBC、RC 处理的 K^+ 浓度分别为 31.1、14.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均显著高于吸附前溶液 K^+ 浓度(8.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。这说明木子壳生物炭在吸附重金属发生离子交换、沉淀作用时释放出大量矿物离子,与 XRD 分析中 CSBC 表面原来存在的 KHCO_3 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 两种矿物相大部分消失结果一致,进一步证明了矿物组分在吸附过程中的重要作用。除表面矿物组分外,表面含氧官能团和 π 共轭结构也为吸附提供了位点^[30]。FTIR 谱图显示有机碳组分在吸附过程中的作用,CSBC 和 RC 位于 833、794 cm^{-1} 的 CO_3^{2-} 峰吸附作用后峰强减弱并发生迁移,同时 1544、1546 cm^{-1} 处峰强减弱,说明 C=C 中 π 电子与 Pb^{2+} 发生阳离子- π 作用^[31-32]。

本研究结果显示,尽管 CSBC 的比表面积远小于 RC,但由于 CSBC 含有较丰富的无机矿物元素且粒径较小,其对 Pb 的吸附能力显著高于 RC。将茶油加工的废弃物木子壳制备成生物炭进行资源化利用,作为环境修复材料用于重金属污染环境的治理,具有广阔的应用前景。

4 结论

(1)木子壳生物炭比表面积远小于米糠生物炭,但前者粒径较小且含有丰富无机矿物组分。

(2)两种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附可用 Langmuir 等温方程较好拟合,木子壳生物炭对 Pb^{2+} 具有较强的吸附性能,最大吸附量达 165.62 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,明显高于米糠生物炭(58.92 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),且吸附反应速率较快。

(3)生物炭的无机矿物组分对重金属吸附起重要作用,吸附后生物炭表面生成新矿物相。

(4)木子壳生物炭比米糠生物炭更适合作为环境重金属污染物的高效去除剂。

参考文献:

- [1] Gaunt J L, Lehmann J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestrations and pyrolysis bioenergy production[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(11):4152-4158.
- [2] Brewer C E, Schmidt K, Satrio J A, et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28(3):386-396.
- [3] Cui L Q, Li L Q, Zhang A F, et al. Biochar amendment greatly reduces rice Cd uptake in a contaminated paddy soil: A two-year field experiment[J]. *Bio-Resources*, 2011, 6(3):2605-2618.
- [4] 赖长鸿, 颜增光, 廖博文, 等. 皇竹草生物炭的结构特征及其对 Cr(VI)的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6):1188-1193. LAI Chang-hong, YAN Zeng-guang, LIAO Bo-wen, et al. Structural feature and chromium(VI) adsorption of biochar derived from *Pennisetum hybridum*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6):1188-1193.
- [5] 杨璋梅. 生物炭修复 Cd, Pb 污染土壤的研究进展[J]. 化工环保, 2014, 34(6):525-532. YANG Zhang-mei. Research progresses in remediation of Cd, Pb contaminated soils by biochar[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, 34(6):525-532.
- [6] Kim W W, Shim T, Kim Y S, et al. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138(2):266-270.
- [7] Kolodynska D, Wnetrzak R, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197(29):295-305.
- [8] 陈再明, 方远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4):769-776. CHEN Zai-ming, FANG Yuan, XU Yi-liang, et al. Adsorption of Pb^{2+} by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4):769-776.
- [9] 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 char-

- acteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11):1851-1857.
- [10] 刘洪凤, 俞镇慌. 秸秆纤维性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(2):123-127.
LIU Hong-feng, Yu Zhen-huang. Properties of straw fiber[J]. *Journal of Dong Hua University(Natural Science)*, 2002, 28(2):123-127.
- [11] 吕莹果, 季慧, 张晖, 等. 米糠资源的综合利用[J]. 粮食与饲业, 2009(4):19-22.
LÜ Ying-guo, JI Hui, ZHANG Hui, et al. Comprehensive utilization of rice bran resources[J]. *Cereal & Feed Industry*, 2009(4):19-22.
- [12] 简敏菲, 高凯芳, 余厚平. 不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5):1757-1765.
JIAN Min-fei, GAO Kai-fang, YU Hou-ping. Effects of different pyrolysis temperatures on the preparation and characteristics of bio-char from rice straw[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(5):1757-1765.
- [13] Singh B, Singh B P, Cowie A L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(6/7):516-525.
- [14] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 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^{2+} and Cd^{2+} in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5):1001-1008.
- [15] 黄华, 王雅雄, 唐景春, 等. 不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能[J]. 环境科学, 2014, 35(5):1884-1890.
HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, et al. Properties of maize stalk biochar produced under different pyrolysis temperatures and its sorption capability to naphthalene[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(5):1884-1890.
- [16] 胡秋婵, 王宁, 符浩, 等. 苯胺-4,4-二氨基酚共聚物吸附水中 $Hg(II)$ 的动力学和热力学研究[J]. 环境化学, 2010, 29(6):1043-1047.
HU Qiu-chan, WANG Ning, FU Hao, et al. Kinetics and thermodynamics of $Hg(II)$ adsorption onto poly(aniline-co-2,4-diaminophenol)[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6):1043-1047.
- [17] 张希衡. 水污染控制工程[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003:199-209.
ZHANG Xi-heng. Water pollution control engineering[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003:199-209.
- [18] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan, 2009:1-81.
- [19] 黄柱坚, 朱子懿, 吴学深, 等. 皇竹草生物炭的结构特征及对重金属吸附作用机制[J]. 环境化学, 2016, 35(4):766-772.
HUANG Zhu-jian, ZHU Zi-yao, WU Xue-shen, et al. Adsorption of heavy metals by biochar derived from *Pennisetum sinense* Roxb [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(4):766-772.
- [20] 丁文川, 杜勇, 曾晓岚, 等. 富磷污泥生物炭去除水中 $Pb(II)$ 的特性研究[J]. 环境化学, 2012, 31(9):1375-1380.
DING Wen-chuan, DU Yong, ZENG Xiao-lan, et al. Aqueous solution $Pb(II)$ removal by biochar derived from phosphorus-rich excess sludge[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9):1375-1380.
- [21] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(9):3285-3291.
- [22] Yang H, Xu R, Xue X X, et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2):690-698.
- [23] 朱丽珺. 不同林分类型土壤及主要组分对重金属吸附特性研究[D]. 南京:南京林业大学, 2007.
ZHU Li-jun. Soil heavy metal adsorption characteristic under different types of forests or soil main component[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2007.
- [24] 夏广杰, 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.
- [25] Muller B R. Effect of particle size and surface area on the adsorption of albumin-bonded bilirubin on activated carbon[J]. *Carbon*, 2010, 48(12):3607-3615.
- [26] Raposo F, De M A, Borja R, et al. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3):291-299.
- [27] 李政剑, 石宝友, 苏宇, 等. 粉末活性炭粒径对水中菲吸附动力学的影响效应研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1):67-72.
LI Zheng-jian, SHI Bao-you, SU Yu, et al. Effect of particle size on adsorption kinetics of phenanthrene in water by powered activated carbon[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1):67-72.
- [28] 朱丽珺, 张金池, 宰德欣, 等. 水热法合成 $\delta-MnO_2$ 及其对重金属 Pb^{2+} 的吸附作用[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(4):20-23.
ZHU Li-jun, ZHANG Jin-chi, ZAI De-xin, et al. Adsorption of Pb^{2+} by crystal δ -manganese dioxide prepared by hydrothermal method[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(4):20-23.
- [29] 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.
- [30] 李力. 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. Adsorption mechanisms of cadmium(II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.
- [31] Ma C, Dougherty D A. The cation- π interaction[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(5):1303-1324.
- [32] Chen B, Chen Z, Lü S, et al. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2):716-723.