任春燕,郭 堤,刘翔宇,等.猕猴桃木生物质炭对溶液中 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附及应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1982–1990. REN Chun-yan, GUO Di, LIU Xiang-yu, et al. Application of biochar derived from kiwi pruning branches for Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption in aqueous solutions [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1982–1990.

猕猴桃木生物质炭对溶液中Cd²⁺、Pb²⁺的吸附及应用研究

任春燕,郭 堤,刘翔宇,李荣华,杜 娟,张增强*

(西北农林科技大学资源环境学院,陕西 杨凌 712100)

摘 要:为探讨生物质炭对废水中重金属的吸附性能,以猕猴桃修剪枝为原料制备生物质炭,通过静态吸附法研究了其对复合溶液中Cd²⁺、Pb²⁺的吸附,探究了溶液初始浓度、吸附时间、pH值及生物质炭投加量对溶液中Cd²⁺、Pb²⁺吸附效果的影响,同时采用扫描电镜(SEM)和傅里叶红外光谱(FTIR)对吸附前后的生物质炭结构进行了表征,并讨论了其对养殖废水和垃圾渗滤液中Cd²⁺和Pb²⁺的吸附能力。结果表明:猕猴桃木生物质炭具有多孔结构和多种表面官能团。Cd²⁺、Pb²⁺的最优吸附条件是pH为4~6,120 min吸附达到平衡,最佳投加量分别为4.0、3.0 g·L⁻¹,最大吸附量分别为9.35、65.9 mg·g⁻¹。生物质炭对Cd²⁺、Pb²⁺的吸附过程用准二级动力学方程能较好地描述;在25℃条件下,生物质炭对Cd²⁺的吸附用Langmuir方程能更好地描述,其理论最大吸附量达13.1 mg·g⁻¹,而生物质炭对Pb²⁺的吸附过程用Freundlich方程能更好地描述。猕猴桃木生物质炭可作为处理轻度重金属复合污染废水的吸附剂。

关键词:猕猴桃修剪枝;生物质炭;吸附;镉-铅复合溶液

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)08-1982-09 doi:10.11654/jaes.2019-0012

Application of biochar derived from kiwi pruning branches for Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption in aqueous solutions

REN Chun-yan, GUO Di, LIU Xiang-yu, LI Rong-hua, DU Juan, ZHANG Zeng-qiang*

(College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: This research aims to investigate the effect of biochar derived from kiwi pruning branches on Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solutions. The affecting factors including initial concentration, adsorption time, initial pH, and sorbent dosage were investigated in batch experiments. The adsorption capacity of biochar for Cd^{2+} and Pb^{2+} from aquaculture wastewater and landfill leachate was tested. The biochar before and after adsorption was characterized using scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results indicated that kiwi pruning branches biochar had high porous structure and abundant surface functional groups. The optimal conditions for Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption were pH 4~6 with 120 min contact time (reached equilibrium). The optimal sorbent dosages were 4.0 g \cdot L^{-1} for Cd^{2+} and $3.0 \text{ g} \cdot L^{-1}$ for Pb^{2+} , and the maximal adsorption capacity was recorded at 9.35 and 65.9 mg \cdot g⁻¹, respectively. Additionally, Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption onto biochar followed a pseudo second order model. The adsorption characteristics of Cd^{2+} were well described by the Langmuir equation with a theoretical maximum adsorption capacity of 13.1 mg \cdot g⁻¹, whereas the Freundlich equation was more appropriate for Pb^{2+} adsorption. Overall, the kiwi pruning branches biochar shows higher adsorption performance and potential application in Cd^{2+} and Pb^{2+} removal from wastewater.

Keywords: kiwi pruning branches; biochar; adsorption; Cd-Pb compound solution

*通信作者:张增强 E-mail:zhangzq58@126.com

收稿日期:2019-01-04 录用日期:2019-04-23

作者简介:任春燕(1995—),女,硕士研究生,研究方向为水体及土壤重金属污染修复。E-mail:renchunyan_123@163.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0801101)

Project supported : The National Key R&D Program of China (2017YFD0801101)

随着工业化的发展,大量重金属污染物被排放到 环境中,导致我国土壤和水体重金属污染问题日益突 出。重金属污染不仅影响农作物产量,而且可以通过 食物链对生态环境、食品安全和人体健康构成严重威 胁¹¹¹。因此,寻找高效合理的方法修复环境重金属污 染已成为当今迫切需要解决的难题。

生物质炭是有机生物质(秸秆、木屑、动物粪便 等)在完全或部分缺氧的状态下经高温热解炭化产生 的一类高度芳香化的黑色产物[2],具有孔隙结构发 达、比表面积大、含氧官能团丰富等特点。目前,利用 秸秆、污泥、畜禽粪便、稻壳等原料制备生物质炭进行 重金属离子吸附方面的研究较多,不同原料制备的生 物质炭表面结构、理化性质等差异显著,其对污染物 的吸附性能也存在较大差别[3-4]。例如,耿勤等[5]发现 采用玉米秸秆和稻壳制备生物质炭对 Cd²⁺的吸附量 分别为4.88 mg·g⁻¹和5.02 mg·g⁻¹。谢超然等⁶⁶发现以 核桃青皮为原料制备的生物质炭对溶液中Pb2+和Cu2+ 的最大吸附量分别可达476.2 mg·g⁻¹和153.9 mg·g⁻¹。 张小玲等四发现在500℃下制备的玉米秸秆生物质炭 对 Cd²⁺和 Pb²⁺的饱和吸附量分别为 9.44、50.7 mg·g⁻¹, 是300℃下制备的生物质炭饱和吸附量的2倍。而张 越等^[8]以废弃松木屑为原料制备的生物质炭,并用氨 气、硝酸、硫化钠和溴水分别对其进行表面改性后发 现,氨气改性生物质炭对Cd²⁺的吸附性能最好,最大 吸附量可达12.3 mg·g⁻¹。由此可见,生物质炭吸附重 金属的能力与生物质炭的原材料种类及改性方法等 均有密切关系。

当今,我国资源日趋紧张,实现农业废弃物的资 源化利用无疑具有十分重要的现实意义。我国猕猴 桃种植面积和产量均位居世界第一,其中陕西省种植 面积达6.7万hm²,产量120多万t,接近全球的1/3,成 为世界最大的猕猴桃生产基地¹⁹。同时,每年因修剪 或品种更新产生的废弃枝条数量也随之增加,这些修 剪枝一般被农户直接焚烧或堆置形成农业固体废弃 物,造成了巨大的资源浪费和环境污染。因此,如果 将猕猴桃枝条炭化后作为吸附剂,不仅能减少CO2的 排放,还能实现农业废弃物的资源化利用,在区域化 环境改善和资源利用上有着深远的意义。由于生物 质炭原材料来源广泛、种类多、成本低,已有大量学者 对植物残体或农业废弃物制成的生物质炭作为吸附 材料处理重金属污染废水,且大多集中于小麦、水稻、 玉米秸秆等制成的生物质炭对某一种或几种单一重 金属的吸附。而生活废水中重金属离子并非单一存 在,往往为多种重金属混合,例如,畜禽养殖废水中重 金属(铜、砷、锌、铅及镉等)等含量低却是高危害的污 染物。然而迄今,利用猕猴桃修剪枝制备的生物质 炭对重金属污染废水吸附能力的研究鲜有报道。

本研究以废弃的猕猴桃(Actinidia chinensis)修剪 枝为原料制备所用生物质炭,作为吸附剂吸附溶液中 共存的Cd²⁺、Pb²⁺,探讨其在不同条件下(初始浓度、吸 附时间、pH值及投加量)对Cd²⁺、Pb²⁺的吸附特性,并 将其应用于实际废水处理。本研究旨在为猕猴桃修 剪枝资源化处理与利用提供方案,并为猕猴桃木生物 质炭修复重金属污染的水体及土壤奠定理论基础和 提供技术参考。

1 材料和方法

1.1 生物质炭的制备

猕猴桃修剪枝采自西北农林科技大学农业试验 站某猕猴桃果园(34°17′58″N,108°5′2″E)。修剪枝 先后用自来水和蒸馏水冲洗干净,并剪成3~5 cm的 小段置于80℃的烘箱中烘干,然后放入立式管式炉 (SK2-2-10,南京)中,在通氮条件下于550℃热解2 h^{110]}。待热解结束后,样品自然冷却至室温,收集所得 产物进行粉碎、研磨,过100目筛,即制得猕猴桃木生 物质炭。

1.2 生物质炭的表征

生物质炭的微观形貌和组织结构采用扫描电子显微镜(SEM)(S-4800,日本)进行测定,生物质炭比表面积和孔径采用比表面积及孔径分析仪(V-Sorb 2800P, 北京)测定,生物质炭的表面酸碱基团含量采用 Boehm 滴定法测定^[11],生物质炭表面的化学官能团变化用傅 里叶红外光谱仪(FTIR)(TENSOR27,德国)测定^[12],吸 附前后样品采用 KBr 压片法抽样扫描分析。

1.3 吸附试验

由分析纯 Cd(NO₃)₂·4H₂O、PbNO₃配制 Cd²⁺和 Pb²⁺ 复合溶液(其中 Cd²⁺:500 mg·L⁻¹, Pb²⁺:1000 mg·L⁻¹), 然后用1 mol·L⁻¹的 NaOH 和 HNO₃溶液调其 pH 至 4.0±0.2,贮存于4 ℃冰箱中。试验时所需不同浓度的 重金属溶液均用定量的标准溶液,再用蒸馏水稀释 所得。

1.3.1 吸附时间对Cd2+、Pb2+吸附的影响

取 100 mL Cd²⁺-Pb²⁺复合溶液(其中 Cd²⁺:50 mg· L⁻¹,Pb²⁺:100 mg·L⁻¹)于 250 mL 锥形瓶中,生物质炭投 加量为4g·L⁻¹,测定时间设置7个(30、60、90、120、 240、720、1440 min),然后置于 25 ℃、120 r·min⁻¹恒温

农业环境科学学报 第38卷第8期

水浴振荡器中振荡120 min,过滤后用原子吸收分光 光度计(Z-2000,日本)测定滤液中Cd²⁺、Pb²⁺浓度,并 计算吸附量和去除率。

1.3.2 溶液初始浓度对Cd2+、Pb2+吸附的影响

分别取初始浓度为25(50)、37.5(75)、50(100)、 62.5(125)、75(150)mg·L⁻¹的Cd²⁺(Pb²⁺)复合溶液 100mL于250mL锥形瓶中,生物质炭投加量为4g· L⁻¹,平衡时间为120min,其余同上。

1.3.3 不同 pH 值对 Cd²⁺、Pb²⁺吸附的影响

取 100 mL Cd²⁺-Pb²⁺复合溶液(其中 Cd²⁺:50 mg· L⁻¹, Pb²⁺:100 mg·L⁻¹)于 250 mL 锥形瓶中,分别调节溶 液的 pH 为 2、3、4、5、6,生物质炭投加量为 4 g·L⁻¹,平 衡时间为 120 min,其余同上。

1.3.4 不同投加量对 Cd2+、Pb2+吸附的影响

取 100 mL Cd²⁺-Pb²⁺复合溶液(其中 Cd²⁺:50 mg·L⁻¹, Pb²⁺:100 mg·L⁻¹)于 250 mL 锥形瓶中,分别设置5 个不同投加量(1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 g·L⁻¹),平衡时间 为 120 min,其余同上。

1.4 实际废水吸附

试验所用废水分别采自当地某养殖厂废水和垃 圾填埋场渗滤液,养殖厂废水颜色呈深灰色,渗滤液 呈深黄褐色。经测定,养殖厂废水pH为7.95,Cd含 量为0.05 mg·L⁻¹,Pb含量为1.40 mg·L⁻¹,超出《污水综 合排放标准》(GB 8978—1996)40%;渗滤液pH为 4.60,Cd含量为0.16 mg·L⁻¹,Pb含量为0.72 mg·L⁻¹,分 别超出《生活垃圾填埋场控制标准》(GB 16889—2008) 15倍和6.2倍。分别称取0.4g生物质炭于100 mL的两 种废水中,于25 ℃、120 r·min⁻¹下振荡2 h后过滤,用原 子吸收分光光度计测定滤液中Cd²⁺、Pb²⁺浓度。

1.5 数据计算

生物质炭对溶液吸附量和去除率可以通过式(1) 和式(2)^[13]计算得到:

$$q_t = \frac{\left(C_0 - C_t\right)V}{m} \tag{1}$$

$$Q_{t} = \frac{C_{0} - C_{t}}{C_{0}} \times 100\%$$
 (2)

式中: q_t 为吸附剂在t时刻的吸附量,mg·g⁻¹; Q_t 为吸附 剂在t时刻的去除率,%; C_0 为初始溶液浓度,mg·L⁻¹; C_t 为t时刻平衡浓度,mg·L⁻¹;V为溶液体积,L;m为生 物质炭的质量,g。

生物质炭吸附重金属离子的动力学过程采用准 一级动力学方程(式3)、准二级动力学方程(式4)和 颗粒内扩散方程(式5)来描述^[14]:

$$\ln\left(Q_{\rm e} - Q_t\right) = \ln Q_{\rm e} - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{Q_{i}} = \frac{1}{k_{2}Q_{e}^{2}} + \frac{t}{Q_{e}}$$
(4)

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} \tag{5}$$

式中: Q_e 为吸附剂达到平衡时刻的吸附量,mg·g⁻¹; Q_t 为t时刻的吸附量,mg·g⁻¹; k_1 为准一级动力学速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹; k_2 为准二级动力学速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹; k_{id} 为颗粒内扩散模型速率常数,g·mg⁻¹·min^{-0.5};t为平衡吸附时间,min。

恒定温度条件下固体表面发生的吸附现象,可以用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程来线性表征 其表面吸附量和介质中溶质平衡浓度之间的关系, Langmuir方程和 Freundlich 方程如式(6)、(7)所示^[13]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \tag{6}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \tag{7}$$

式中: Q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg·g⁻¹; Q_m 为最大吸附量,mg·g⁻¹; C_e 为吸附平衡时的浓度,mg·L⁻¹; K_L 为Langmuir常数,L·mg⁻¹; K_F 为Freundlich常数,mg·L^{1/n}(g·mg^{1/n});n为Freundlich吸附等温模型的经验常数。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭的结构表征

2.1.1 生物质炭基本性质

表1为猕猴桃木生物质炭的pH、比表面积及表 面官能团含量。显然,猕猴桃木生物质炭呈碱性,比 表面积较大,碱性基团含量略高于酸性基团含量。一 般认为,表面酸性基团主要来自羧基、酚羟基等酸性

Table 1 Properties of biochar									
性质 Properties	рН	比表面积 Specific surface area/ m ² •g ⁻¹	孔容 Pore volume/ cm ³ ·g ⁻¹	碱性基团 Alkaline groups/ mmol·g ⁻¹	酸性基团 Acid groups/ mmol・g ⁻¹	基团总和 Total groups/ mmol·g ⁻¹			
猕猴桃木生物质炭 Kiwi pruning branches biochar	11.4	15.7	0.125	5.36	4.85	10.2			

表1 生物质炭的性质

含氧官能团,而碱性基团来源较广,对于含N量不高的生物质炭其表面高度共轭的芳香结构是其呈碱性的主要原因^[15]。

2.1.2 扫描电镜分析

如图1所示为生物质炭吸附前后放大1000倍的 扫描电镜图。由图2(a)可见,吸附前生物质炭结构 比较疏松,有层状结构出现且表面凹凸不平,孔壁较 薄,并含有大量微孔,呈蜂窝形分布。图2(b)为吸附 重金属离子后的生物质炭,其表面孔隙分布有序,层 间紧密联系,表面附着大量细小颗粒物,由此推测生 物质炭对重金属离子的吸附发生在生物质炭表面^[16]。 这与程启明等^[17]研究花生壳生物质炭对 Cd²⁺吸附前 后扫描电镜图得到的结果类似。

2.1.3 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

图 2 为猕猴桃木生物质炭吸附 Cd²⁺和 Pb²⁺前后的 傅里叶红外光谱(FTIR)图谱。吸附前后不同的红外 特征吸收峰揭示吸附过程表面官能团改变从而判断 吸附过程^[18]。由图中可以看出,猕猴桃木生物质炭表 面存在较多吸收峰,说明它含有丰富的官能团。







4500 4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 波数 Wave number/cm⁻¹





2362 cm⁻¹和2349 cm⁻¹处出现了吸收峰,这可能是由 于空气中的CO2吸附到催化剂上引起了CO2的吸收 峰。对比吸附前后FTIR图谱变化,多处吸收峰发生 明显位移。其中,位于3200~3500 cm⁻¹附近出现较宽 的吸收峰,这是自由羟基(-OH)键的伸缩振动,吸附 后-OH特征波峰由 3410 cm⁻¹移到 3420 cm⁻¹, 推测此 时-OH被Cd²⁺和Pb²⁺占据,分子内氢键作用力减小, 可见吸附过程中存在离子交换作用[19];1651 cm⁻¹和 1735 cm⁻¹处的吸收峰属于芳香(C=C)环在C=O和-OH上的伸缩振动^[18]:1380~1470 cm⁻¹波数范围内重叠 的吸收光谱可能是由醛基(-CHO)和C=C-H中C-H-表面羟基的面内变形振动形成,表明芳香类化合物提 供的 π 电子与 Cd²⁺和 Pb²⁺形成能量较小的稳定结 构^[20],此时波峰由1402 cm⁻¹移到1426 cm⁻¹;另外, 1066 cm⁻¹和1035 cm⁻¹处可能是酯基、酸酐与醇基等 的 C-O 伸缩振动峰^[20];在 700~900 cm⁻¹ 为吡啶、吲哚 等芳香化合物和杂环化合物中C-H键的吸收振动 区[21]。由此可见,该生物质炭是由高度芳香化和杂环 化结构组成,同时说明阳离子- π 作用存在于生物质 炭对 Cd2+和 Pb2+吸附过程中[22],这为猕猴桃木生物质 炭吸附重金属离子提供了基础。

2.2 不同吸附条件对Cd²⁺、Pb²⁺吸附的影响

2.2.1 溶液初始浓度对Cd2+、Pb2+吸附的影响

如图 3(a)、图 3(b)为不同溶液初始浓度下,生物 质炭对 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附效果。由图中可以看出,随着 溶液初始浓度的增大,生物质炭对 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附量 在逐渐增大,当 Cd²⁺浓度达到 75 mg·L⁻¹、Pb²⁺浓度达 到 150 mg·L⁻¹时,生物质炭吸附量趋于平衡,分别达 到 12.6、97.6 mg·g⁻¹。生物质炭对 Cd²⁺的去除率随着 溶液初始浓度的增加而缓慢下降,当溶液中 Cd²⁺浓度 为 100 mg·L⁻¹时去除率降至 25.5%。然而,当溶液中 Pb²⁺浓度在 50~150 mg·L⁻¹范围内变化时,生物质炭对 Pb²⁺的去除率变化很小;当 Pb²⁺浓度达到 150 mg·L⁻¹ (去除率为 97.6%)时,去除率呈现急速下降趋势。随 着溶液浓度的升高,生物质炭表面可充分吸附重金属 离子,从而吸附量逐渐增加;当溶液浓度达到一定量 时,生物质炭表面的吸附位点逐渐吸附饱和,因此吸 附量趋于稳定^[23]。

由表2可以看出,对于Cd²⁺,25℃下,Langmuir和 Freundlich等温吸附模型的 R^2 均大于0.95,但根据 Langmuir等温吸附模型计算得到的饱和吸附量 Q_m 为 13.1 mg·g⁻¹,与试验所得Cd²⁺的饱和吸附量 $Q_e(12.4$ mg·g⁻¹)接近,表明生物质炭对Cd²⁺的吸附用Langmuir



图 3 生物质炭对不同溶液初始浓度下 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附效果(a、b)和 Langmuir(c、d)、Freundlich(e、f)吸附等温线模型 Figure 3 Adsorption effect of biochar on Cd²⁺ and Pb²⁺(a, b) at different initial concentration and Langmuir(c, d), Freundlich(e, f) isotherm models

表2 /	生物质炭吸附	Cd^{2+} Pb^{2}	*的等温线参数
122	王彻灰吸吸的	ca 'in	的守洫线梦奴

Table 2	Adsorption	isotherm	parameters	of bic	ochar o	on Cd ²⁺	and Pb ²
---------	------------	----------	------------	--------	---------	---------------------	---------------------

重金属离子 温度/℃ Heavy metal ions Temperature	温度/℃	Langmuir	参数 Langmuir param	eters	Freundlich 参数 Freundlich parameters		
	Temperature	$Q_{ m m}/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	$K_{\rm L}/{ m L} \cdot { m mg}^{-1}$	R^2	$K_{\mathrm{F}}/\mathrm{mg}^{1-n} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{L}^{-n}$	1/n	R^2
Cd^{2*}	25	13.1	0.324	0.957 1	11.1	0.03	0.951 4
Pb^{2+}	25	122.0	0.029	0.881 6	54.8	0.12	0.981 1

等温吸附模型拟合效果更优,该吸附过程近似单分子 层吸附。而对于 Pb²⁺的吸附, Freundlich 等温吸附模 型的 $R^2(0.9811)$ 明显高于 Langmuir 等温吸附模型的 $R^2(0.8816)$,表明生物质炭对 Pb²⁺的吸附更符合 Freundlich 等温吸附模型,即该吸附存在着多分子层 吸附。Freundlich等温吸附模型中,1/n是表示吸附强 度的参数,当1/n<1时有利于吸附。生物质炭吸附 Pb²⁺时参数1/n(0.12)介于0.1~1,表明生物质炭对Pb²⁺ 的吸附能力较强,吸附更易进行。 2.2.2 吸附时间对Cd²⁺、Pb²⁺吸附的影响

图 4(a)、图 4(b)为生物质炭对 Cd²⁺、Pb²⁺吸附量 随时间的变化关系。由图可知,生物质炭对Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附量和去除率均随着时间的延长而增大。当吸 附时间为90min时,吸附量和去除率的增长速率均接 近平缓状态;吸附时间为120 min时,吸附基本达到平 衡,生物质炭对Cd²⁺、Pb²⁺吸附量分别为9.40、65.7 mg· g⁻¹,去除率达到37.6%、98.5%。这是由于刚开始时溶 液液相主体与生物质炭表面重金属离子传质动力较 大,重金属离子优先吸附于生物质炭颗粒的表面,该 过程较快,效果也较为明显:但随着吸附过程的进 行,传质动力不断减小,当生物质炭表面的吸附趋于 平衡时,金属离子开始渗透到颗粒物内部的孔隙结 构中,生物质炭表面的吸附位点与重金属离子接触 时间延长,所以该过程相对较缓慢。这与谢超然等⁶⁰ 采用核桃青皮炭吸附溶液中Pb²⁺和Cu²⁺的研究结果 一致,均出现刚开始时吸附速率显著提高而后缓慢 达到平衡。

为了更准确地反映吸附动力学过程,用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型来拟 合猕猴桃木生物质炭对 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附动力学过程。 拟合结果见表3,由表中可以看出,准一级动力学模 型和颗粒内扩散模型得出的 R²均较低,说明这两种 模型不适用于生物质炭对 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附。而准二 级动力学模型能够很好地拟合生物质炭对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附,其*R*²均大于 0.98,且由拟合数据得出的平衡 吸附量分别为 9.51、65.9 mg·g⁻¹,试验所得数据分别为 9.35、65.9 mg·g⁻¹,二者符合程度较好,说明生物质炭 对 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附符合准二级动力学模型。准一级 动力学模型只适合描述吸附初始阶段的动力学模型, 而准二级动力学模型能够很好地描述吸附全过程,包 括外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等,该吸附 过程既存在物理吸附也存在化学吸附,并且化学吸附 为吸附速率控制步骤,比如络合和沉淀反应^[24],因此 准二级动力学模型能够更加真实地反映生物质炭对 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附动力学机制。张越等^[8]研究松木屑生 物质炭对 Pb²⁺的吸附也得出相似的结果。

2.2.3 pH对Cd²⁺、Pb²⁺吸附的影响

当溶液 pH > 7.0 时,溶液中 Cd²⁺、Pb²⁺大多以 Cd(OH)₂、Pb(OH)₂沉淀形式存在,可能干扰判断生物 质炭的实际吸附率,并且随着 pH的提高,水解作用的 效果将会大于吸附效果^[25],因此本试验中将 pH 值范 围设定在 2.0~6.0。图 5 为生物质炭在溶液不同 pH 值 条件下对 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附量和去除率的影响。随着 溶液 pH 值的升高,生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附量和 去除率均增大。当溶液 pH 从 2 升高至 6 时,Cd²⁺的吸 附量从 2.14 mg·g⁻¹增至最大值 7.34 mg·g⁻¹,去除率从



图4 吸附时间对Cd²⁺、Pb²⁺吸附效果的影响

Figure 4 Effect of contact time on the adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+}

表3	生物质炭吸附	Cd^{2+}	Pb^{2+}	的吸	附动	力学	₽参数
----	--------	-----------	-----------	----	----	----	-----

Table 3	Adsorption	kinetics	parameters o	f biochar	on Cd ²⁺	and Pb ²⁺
---------	------------	----------	--------------	-----------	---------------------	----------------------

重金属离子 Heavy metal ions	准一级动力学模型 Pseudo-first order model		准二级动力学模型 Pseudo-second order model			颗粒内扩散模型 Intraparticle diffusion model		
	k_1/\min^{-1}	R^2	$Q_e/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$k_2/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1}$	R^2	$Q_l/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$k_2/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-0.5}$	R^2
Cd^{2+}	0.015 2	0.936 8	9.51	0.070	0.987 1	9.22	0.842	0.843
Pb^{2+}	0.005 8	0.881 4	65.9	0.046	0.999 9	64.5	5.888	0.875



Figure 5 Effect of pH value on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺

8.55% 提高至 29.4%。同样, Pb2+的吸附量从 9.43 mg· g⁻¹ 增至49.7 mg · g⁻¹, 去除率从18.9% 提高至99.3%。 在 pH=4.0 时, 生物质炭对 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附基本达到 平衡。pH值由2变化到6,溶液中H⁺含量降低,Cd(Ⅱ) 和 Pb(Ⅱ)的存在形态也发生变化。当溶液 pH小于 4.0时,部分Cd²⁺与Pb²⁺以[Cd(OH)]⁺、[Pb(OH)]⁺的形 态存在,生物质炭表面的含氧基团一般以-COOH、-OH 等形式存在,溶液中H*的浓度相对较高,生物质炭基 团可能和溶液中H⁺反应为-OH[±]、-COOH[±]等带电的 正离子,使生物质炭表面带正电,溶液中重金属离子 也带正电,同性电荷之间由于静电斥力作用相互排 斥;同时H*与Cd2+和Pb2+竞争吸附生物质炭的碱性基 团,使得在低pH值下生物质炭对Cd²⁺和Pb²⁺吸附量降 低^[26]。反之,随着溶液pH升高,溶液中H⁺含量逐渐减 少,H*的竞争作用逐渐减弱,而且生物质炭的去质子 化作用使得其表面带负电,静电吸引的能力随着 pH 值的增加而增强,从而吸附效率增加[27]。试验数据表 明在弱酸性(pH为4~6)条件下,猕猴桃木生物质炭对 Cd2+和 Pb2+均具有较好的吸附性能,该吸附反应适应 的pH范围较广,这有利于将猕猴桃木生物质炭应用 于实际中。

2.2.4 投加量对Cd2+、Pb2+吸附的影响

生物质炭在不同投加量下对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附效 果如图 6 所示。由图中看出,随着投加量的增加,生 物质炭对 Cd^{2+} 的吸附量从 16.8 mg·g⁻¹下降至 3.65 mg· g⁻¹,对 Pb²⁺的吸附量从 113.2 mg·g⁻¹下降至 26.6 mg· g⁻¹。当生物质炭投加量分别为 4.0、3.0 g·L⁻¹时,生物 质炭对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附效果趋于平衡,吸附效果最 佳,分别达 3.95 mg·g⁻¹和 44.0 mg·g⁻¹。生物质炭对 Cd^{2+} 的去除率从 24.8% 提高至 46.9%,平衡时去除率 达到45.0%;而生物质炭对Pb²⁺的去除率从84.9%升 至99.6%,平衡时去除率达98.9%。这是由于当溶液 中金属离子的浓度一定时,生物质炭投加量越大,总 官能团数和可供吸附重金属的吸附位点增加,从而生 物质炭所吸附的重金属离子也增加,去除率随之升 高^[28]。在吸附过程中,吸附效果与吸附剂和沉淀有效 接触面积有着非常密切的关系,当生物质炭投加量较 少时,生物质炭颗粒能与溶液接触充分,但当生物质



Figure 6 Effect of biochar doses on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺





炭的投加量达到一定数量时,溶液中生物质炭的有效 接触面积不再与投加量成正比,故去除效果也随之变 弱,因此继续增加生物质炭的投加量对去除率的影响 不大^[29]。而随着投加量的增加,在吸附过程中吸附剂 的溶解性、结合位点之间可能发生静电感应及其他相 互作用,如团聚作用等,使得扩散路径增长,吸附剂总 比表面积减小,因此吸附量下降^[30]。

2.3 实际废水的吸附效果

2019年8月

由图 7 可知,养殖废水经生物质炭吸附后 Cd含量由 0.05 mg·L⁻¹降至 0.03 mg·L⁻¹,Pb含量由 1.40 mg·L⁻¹降至 0.25 mg·L⁻¹,Cd²⁺、Pb²⁺去除率分别达到 31.3%、81.9%;渗滤液经生物质炭吸附后 Cd含量由 0.16 mg·L⁻¹降至 0.08 mg·L⁻¹,Pb含量由 0.72 mg·L⁻¹降至 0.28 mg·L⁻¹。经生物质炭处理后养殖废水中 Pb含量达到《国家污水综合排放标准》(GB 8978—1996)要求,渗滤液中 Cd²⁺、Pb²⁺去除率分别达到 48.1%、60.8%,但未达到《生活垃圾填埋场控制标准》(GB 16889—2008)中污染物排放浓度限值,仍需进一步处理。这表明猕猴桃木生物质炭是一种良好的吸附剂,可用于处理低浓度重金属复合污染的实际废水,在未来环境污染修复中具有良好的应用前景。

3 结论

(1)猕猴桃修剪枝经炭化后比表面积较大,孔隙 结构较发达,表面官能团较丰富,有利于吸附重金属 离子。在25 ℃,pH为4~6范围下,猕猴桃木生物质炭 吸附 Cd²⁺(75 mg·L⁻¹)和 Pb²⁺(150 mg·L⁻¹)在120 min 后达到平衡,最佳投加量分别为4.0、3.0 g·L⁻¹,最大吸 附量分别为9.35、65.9 mg·g⁻¹。

(2)吸附动力学试验和等温吸附试验表明,猕猴 桃木生物质炭对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附遵循准二级动力学 模型;Langmuir方程更适于生物质炭对Cd²⁺的吸附过程,说明生物质炭对Cd²⁺的吸附近似单分子层的化学吸附,而Freundlich方程更符合对Pb²⁺的吸附过程,说明生物质炭对Pb²⁺的吸附主要为多分子层的表层络合吸附。

(3)通过实际废水吸附试验,表明猕猴桃木生物 质炭可用于处理轻度重金属污染的废水,对于净化生 活废水具有一定的可行性。

参考文献:

- Wang S, Xu Y, Norbu N, et al. Remediation of biochar on heavy metal polluted soils[C]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 108(4):042113.
- [2] Li R, Wang J J, Gaston L A, et al. An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution[J]. *Carbon*, 2018b 129:674-687.
- [3] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99(3):19-33.
- [4] 吕宏虹, 宫艳艳, 唐景春, 等. 生物质炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8):1429-1440.
 LÜ Hong-hong, GONG Yan-yan, TANG Jing-chun, et al. Progress in preparation and application of biochar and its composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(8):1429-1440.
- [5] 耿 勤,张 平,廖柏寒,等.生物质炭对溶液中Cd²⁺的吸附[C].重 金属污染防治及风险评价研讨会暨重金属污染防治专业委会2013 年学术年会,长沙,2013:291-296.

GENG Qin, ZHANG Ping, LIAO Bai-han, et al. Adsorption of Cd²⁺ by biochar in solution[C]. Seminar on prevention and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution and 2013 Academic Annual Meeting of the Professional Committee for Prevention and Control of Heavy Metal Pollution, Changsha, 2013:291–296.

- [6] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物质炭对重金属铅、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]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 36(4): 1190-1198
- [7] 张小玲, 乔玉辉, 李花粉. 玉米秸秆生物质炭对溶液体系中不同重 金属离子的吸附特性[J]. 中国农业大学学报, 2018, 23(5):15-21. ZHANG Xiao-ling, QIAO Yu-hui, LI Hua-fen. Adsorption characteristics of different heavy metal ions in solution system by biochar from maize straw[J]. Journal of China Agricultural University, 2018, 23(5): 15-21.
- [8] 张 越, 林珈羽, 刘 沅, 等. 改性生物质炭对镉离子吸附性能研究 [J]. 武汉科技大学学报, 2016, 39(1):48-52.

ZHANG Yue, LIN Jia-yu, LIU Yuan, et al. Adsorption of cadmium ions by modified biochar[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2016, 39(1):48-52.

1990

农业环境科学学报 第38卷第8期

[9] 段眉会. 陕西猕猴桃产业问题与对策[J]. 西北园艺(综合), 2017 (4):4-5.

DUAN Mei-hui. Problems and countermeasures of kiwi fruit industry in Shaanxi Province[J]. *Northwest Horticulture*(*Synthesis*), 2017(4):4– 5.

- [10] 简敏菲, 高凯芳, 余厚平.不同裂解温度对水稻秸秆制备生物质炭及其特性的影响[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 of biochar from rice straw and its characteristics[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 36(5): 1757-1765.
- [11] Boehm H P, Eley D D. Chemical identification of functional groups[J]. Advances in Catalysis, 1966, 16:179–274.
- [12] Yu K L, Lau B F, Show P L, et al. Recent developments on algal biochar production and characterization[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246:2-11.
- [13] 邓 潇,周 航,陈 珊,等.改性玉米秸秆炭和花生壳炭对溶液中Cd²⁺的吸附[J].环境工程学报,2016,10(11):6325-6331. DENG Xiao, ZHOU Hang, CHEN Shan, et al. Adsorption of Cd²⁺ in solution by modified corn and peanut biochar[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11):6325-6331.
- [14] 何秋香,陈祖亮.柚子皮制备生物质炭吸附苯酚的特性和动力学
 [J].环境工程学报,2014,8(9):3853-3859.
 HE Qiu-xiang, CHEN Zu-liang. Characteristics and kinetics of adsorption of phenol by biochar from pomelo peel[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(9):3853-3859.
- [15] Boehm H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon, 1994, 32(5):759–769.
- [16] Qiu Y, Cheng H, Xu C, et al. Surface characteristics of crop-residuederived black carbon and lead (II) adsorption[J]. Water Research, 2008, 42(3):567–574.
- [17] 程启明,黄 青,刘英杰,等.花生壳与花生壳生物质炭对镉离子吸附性能研究[J].农业环境科学学报,2014,33(10):2022-2029.
 CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIU Ying-jie, et al. Adsorption of cadmium ions by peanut and peanut biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(10):2022-2029.
- [18] Wahab M, Jellali S, Jedidi N. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5070-5075.
- [19] 李 力,陆宇超,刘 娅,等.玉米秸秆生物质炭对Cd(I)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 mechanism of Cd(II) by corn biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31 (11):2277-2283.

- [20] Pakuła M, Walczyk M, Biniak S, et al. Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead (II) or iron (III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(2):209-219.
- [21] Li R, Liang W, Wang J J, et al. Facilitative capture of As(V), Pb(II) and methylene blue from aqueous solutions with MgO hybrid spongelike carbonaceous composite derived from sugarcane leafy trash[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018a, 212:77-87.
- [22] Mukome F N D, Six J, Parikh S J. The effects of walnut shell and wood feedstock biochar amendments on greenhouse gas emissions from a fertile soil[J]. *Geoderma*, 2013, 200/201(27):90–98.
- [23] 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, 21(1):146-152.

LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption characteristics of Cd²⁺ and Pb²⁺ in solution by pyrolytic biochar from different crop raw materials[J]. *Journal of Ecological Environment*, 2012, 21 (1):146–152.

- [24] 王彤彤, 马江波, 曲 东, 等. 两种木材生物质炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. 环境科学, 2017, 38(5):2161-2171.
 WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, et al. Adsorption characteristics and mechanism of copper ions by two kinds of wood biochar
 [J]. Environmental Science, 2017, 38(5):2161-2171.
- [25] 张 越, 林珈羽, 刘 沅, 等. 生物质炭对铅离子的吸附性能[J]. 化 工环保, 2015, 35(2):177-181.

ZHANG Yue, LIN Jia-yu, LIU Yuan, et al. Adsorption of lead ions by biochar[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015, 35 (2):177-181.

- [26] Shen Z, Fei J, Fei W, et al. Sorption of lead by salisbury biochar produced from British broadleaf hardwood[J]. *Bioresour Technology*, 2015, 193:553–556.
- [27] Wang C, Gu L, Liu X, et al. Sorption behavior of Cr(VI) on pineapple-peel-derived biochar and the influence of coexisting pyrene[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2016, 111:78-84.
- [28] 王菁姣. 生物质炭对重金属的吸附作用及腐殖酸的影响[D]. 北京: 中国地质大学, 2015.
 WANG Qing-jiao. Effect of biochar on heavy metal adsorption and humic acid[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015.
- [29] Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, et al. Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste[J]. Carbon, 2004, 42(4): 745-752.
- [30] Tan X, Liu Y, Zeng G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015, 125:70–85.