

腐植酸和巯基改性生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附性能和机制研究

来张汇, 张小龙, 何慕雨, 方若超, 孙盛进

引用本文:

来张汇, 张小龙, 何慕雨, 方若超, 孙盛进. 腐植酸和巯基改性生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附性能和机制研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 2049–2058.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0119>

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 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子暘, 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>

微生物陈化可提升麦秆水热炭对 Cd^{2+} 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>

$\text{CO}_2\text{-N}_2$ 气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附 Cd^{2+} 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>

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 Pb^{2+} 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>

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

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877–1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

来张汇, 张小龙, 何慕雨, 等. 腐植酸和巯基改性生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附性能和机制研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 2049–2058.

LAI Z H, ZHANG X L, HE M Y, et al. Adsorption performance and mechanism of biochar modified by humic acid and thiol for Cd^{2+} removal in water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 2049–2058.

腐植酸和巯基改性生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附性能和机制研究

来张汇¹, 张小龙^{2,3}, 何慕雨¹, 方若超⁴, 孙盛进¹

(1. 深圳市龙华排水有限公司, 广东 深圳 518110; 2. 广东省深圳生态环境监测中心站, 广东 深圳 523950; 3. 碧兴物联科技(深圳)股份有限公司, 广东 深圳 523950; 4. 南昌大学资源环境与化工学院, 南昌 330038)

摘 要:本研究以水稻秸秆为原料制备生物炭(BC300), 通过使用腐植酸和3-巯丙基三甲氧基硅烷(3-MPTS)丰富其表面官能团, 得到腐植酸改性生物炭(HBC300)和巯基改性生物炭(SBC300)两种改性生物炭, 分析改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附能力, 借助 FT-IR、XPS 和 Boehm 滴定等表征手段和密度泛函理论(DFT)计算探究改性生物炭的理化性质及官能团对吸附 Cd^{2+} 的作用。结果表明: 改性过程改变了生物炭的理化性质, HBC300 表面增加了一COOH 和—OH 官能团, 而 SBC300 表面—COC、—CO 和—SH 官能团增多。通过丰富其生物炭表面官能团提升了生物炭对 Cd^{2+} 吸附反应速率和吸附性能, 表现出改性生物炭在水中去除 Cd^{2+} 的潜力。其中, SBC300 对 Cd^{2+} 吸附效果最佳, 其最大平衡吸附容量为 $49.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 但吸附反应速率小于 HBC300, 符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型, 此吸附过程为单分子层吸附并受化学吸附控制。表征数据及 DFT 计算拟合数据结果表明, 生物炭表面修饰官能团加快了对 Cd^{2+} 吸附反应速率, 但—COC 和—CO 官能团限制了 SBC300 对 Cd^{2+} 的吸附反应速率。

关键词: 改性生物炭; Cd^{2+} ; 吸附机制; DFT 计算

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)09-2049-10 doi:10.11654/jaes.2023-0119

Adsorption performance and mechanism of biochar modified by humic acid and thiol for Cd^{2+} removal in water

LAI Zhanghui¹, ZHANG Xiaolong^{2,3}, HE Muyu¹, FANG Ruochao⁴, SUN Shengjin¹

(1. Long Hua Drainage, Shenzhen 518110, China; 2. Shenzhen Ecological Environment Monitoring Center Station, Shenzhen 523950, China; 3. Bixing IoT Technology (Shenzhen) Co Ltd, Shenzhen 523950, China; 4. School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330038, China)

Abstract: This study presents the preparation of biochar(BC300) using rice straw as raw material, and the modification of its surface with humic acid and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, providing two modified biochars: HBC300 and SBC300, respectively. Herein, the ability of the modified biochars to adsorb Cd^{2+} was analyzed, and the physicochemical properties of the modified biochars and the effects of functional groups on the adsorption of Cd^{2+} were explored using Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Boehm titration, and density functional theory (DFT) calculations. The results showed that the modification process changed the physicochemical properties of biochar. The HBC300 surface presented an increased number of —COOH and —OH functional groups, while in the SBC300 surface, the number of —COC, —CO, and —SH functional groups increased. By enriching the surface functional

收稿日期: 2023-02-21 录用日期: 2023-04-28

作者简介: 来张汇(1995—), 男, 山西晋城人, 硕士研究生, 助理工程师, 研究方向为水污染治理。E-mail: 870810038@qq.com

基金项目: 国家重点研发计划重大科学仪器设备开发重点专项(2017YFF0408500)

Project supported: National Key Research & Development Plan Major Scientific Instrument and Equipment Development Key Project(2017YFF0408500)

groups of biochar, the adsorption reaction rate and adsorption performance of biochar for Cd^{2+} were improved, showing the potential of modified biochar to remove Cd^{2+} from water. Among them, SBC300 showed the best adsorption performance on Cd^{2+} , with a maximum equilibrium adsorption capacity of $49.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, but an adsorption reaction rate lower than that of HBC300. SBC300 conformed to the Pseudo-second-order kinetic equation and Langmuir isothermal adsorption model. The adsorption process consisted of a monolayer adsorption controlled by chemical adsorption. The characterization and DFT calculation fitting data results showed that the functional groups of surface-modified biochar accelerated the adsorption reaction rate of Cd^{2+} ; however, $-\text{COC}$ and $-\text{CO}$ functional groups limited the adsorption reaction rate of SBC300 to Cd^{2+} .

Keywords: modified biochar; Cd^{2+} ; adsorption mechanism; DFT calculation

生物炭是一种在缺氧条件下通过高温分解产生的有机富碳物质,它具有制备简单、成本低、能有效吸附重金属等特点,现已广泛用于对水中 Cd^{2+} 的吸附^[1]。然而,由于其比表面积小、表面含氧官能团含量较低,对重金属离子的吸附效果不佳^[2]。因此,需要采取相应措施对生物炭表面进行改性,增大其比表面积,丰富其表面官能团种类和含量,提高其对 Cd^{2+} 的选择性吸附能力。

目前,已有许多研究探讨了不同的生物炭改性方法对其吸附性能的影响,如酸碱处理、氧化还原处理等^[3]。其中,巯基改性和腐植酸改性是两种常用的改性方式,通过在生物炭表面引入巯基官能团,增强对 Cd^{2+} 的静电吸附作用^[4]。依据路易斯酸碱理论和软硬酸碱理论,巯基易与溶液中金属阳离子(如 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 等)结合^[5]。腐植酸中的各种高活性含氧官能团可经离子交换作用和络合作用与重金属结合,有效吸附环境中的重金属^[6-7]。研究表明,腐植酸可有效吸附水中 Cd^{2+} ^[8]。此外,腐植酸还可改善吸附材料的理化性质,并提升对重金属的吸附性能。研究表明腐植酸海泡石复合材料可有效促进游离态镉向稳定态镉转化^[9]。综上所述,通过丰富生物炭官能团类型与含量可扩大其在环境污染治理中的应用,也成为去除水中重金属的重要技术手段。但这两种生物炭在对 Cd^{2+} 的吸附性能和机制等方面仍需要深入系统地研究。

生物炭对 Cd^{2+} 的吸附是一个复杂的物理化学过程,涉及静电吸附作用、络合作用、离子交换作用和沉淀作用等物理化学作用^[10],但鲜有研究探讨生物炭在对 Cd^{2+} 吸附过程中的微观机理。密度泛函理论(DFT)是一种基于多电子体系电子结构量子力学的计算方法,可模拟吸附材料和污染物之间的相互作用,揭示吸附过程中的能量变化、电荷转移和分子结构变化,具有应用范围广、算法简单等优点^[11],近年来,已广泛运用于研究吸附材料在吸附过程中的相关吸附机制。已有文献通过该计算方法揭示了不同改

性 MOFs 材料对全氟辛烷磺酸盐吸附机理^[12]。

本文以水稻秸秆为原材料制备生物炭(BC300),通过使用腐植酸和 3-巯丙基三甲氧基硅烷(3-MPTS)丰富其表面官能团,分别得到 HBC300 和 SBC300 两种改性生物炭,系统性地比较了三种不同生物炭对 Cd^{2+} 的吸附动力学和等温吸附特性,为改性生物炭在环境污染治理中的应用提供理论依据和技术支持。同时,采用一系列理化表征方法,结合泛函理论(DFT 计算),进一步分析了吸附过程中吸附反应速率和能量变化,揭示了生物炭吸附 Cd^{2+} 微观吸附机理,为后续优化生物炭的制备和改性条件提供了依据和指导,为进一步探索生物炭在其他领域的应用提供了参考方向。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

本实验所用水稻秸秆购自江西省南昌市郊区,硝酸镉、硝酸钠、硝酸、氢氧化钠、乙醇、氨水、3-巯丙基三甲氧基硅烷(3-MPTS)和腐植酸均购于西陇科学股份有限公司,均为分析纯。

1.2 改性生物炭的制备

生物炭的制备方法:称取适量水稻秸秆烘干粉碎后,置于坩埚内。基于之前研究^[13],选择 300°C 的马弗炉中热解 3 h,待其冷却后取出,用超纯水反复冲洗至滤液 pH 恒定,于 60°C 烘箱内干燥至质量恒定,研磨过 100 目筛,记为 BC300。储存于棕色干燥器内备用。

巯基改性生物炭的制备方法:将 6.0 g BC300、228.0 mL 乙醇和 7.2 mL 超纯水置于三口烧瓶内。向烧瓶内通入氮气,将 4.8 mL 3-MPTS 逐滴加入反应容器内,磁力搅拌 6 h 后,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将悬浮液的 pH 调整到 9.5,24 h 后,用乙醇反复洗涤 3 遍,并冷冻干燥至质量恒定^[1-2],获得巯基改性生物炭,记为 SBC300,储存于棕色干燥器内备用。

腐植酸改性生物炭的制备:称取 3.0 g 腐植酸置

于圆底烧瓶内,量取0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 750 mL 置于烧瓶内,用0.1 mol·L⁻¹ HNO₃调节溶液 pH 至 7.0±0.1。准确称取 30.0 g BC300 加入溶液内,以 170 r·min⁻¹ 转速 25 ℃ 条件下振荡 24 h,静置 48 h。用超纯水反复洗涤 3 次至滤液 pH 恒定,冷冻干燥至质量恒定,得到腐植酸改性生物炭^[3],记为 HBC300,储存于棕色干燥器内备用。

1.3 改性生物炭的表征

采用比表面及孔隙度测试仪(JW-BK132F型,北京精微高博科学技术有限公司)测定 BC300、HBC300 和 SBC300 的比表面积;其灰分的测定参考《木炭和木炭试验方法》(GB/T 17664—1999);采用元素分析仪(EL III 型,埃类特材料科技公司)测定其 C、H、N 和 S 的元素含量,O 元素含量由质量平衡计算所得:O%=1-C%-N%-S%-Ash%;使用智能型傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet5700型,美国热电尼高力公司)和 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB250Xi 型,赛默飞世尔有限公司)测定其表面官能团组成,并利用 Boehm 滴定法测定其官能团含量。

1.4 吸附动力学实验

使用硝酸镉配制 1 000 mg·L⁻¹ 的标准溶液。称取 20 mg 生物炭样品于 50 mL 离心管内,加入 20 mL 50 mg·L⁻¹ Cd²⁺ 溶液,背景电解质 NaNO₃ 的浓度为 0.01 mol·L⁻¹,用 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 或 NaOH 溶液调节悬浮液的 pH 至 5.5±0.1,分别在 0.5、1、1.5、2、4、6、12、24 h 和 48 h 取样,所得悬浮液用 0.22 μm 滤膜过滤,得到待测液。

为比较不同生物炭吸附 Cd²⁺ 的特性,应用准一级、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程,方程分别如下:

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附量,mg·g⁻¹; q_e 为 t 时刻平衡吸附量,mg·g⁻¹; k_1 为准一级动力学速率常数,h⁻¹; k_2 为准二级动力学方程速率常数,g·mg⁻¹·h⁻¹; k_p 为颗粒内扩散方程速率常数; C 为常数; t 为吸附时间,h。

1.5 等温吸附实验

悬浮液的初始 pH 为 5.5 时,调节 Cd²⁺ 的质量浓度分别为 5、20、50、100、200 mg·L⁻¹,以 180 r·min⁻¹ 转速 25 ℃ 条件下振荡 24 h 取样,测定生物炭对 Cd²⁺ 的等温吸附。

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合 3 种生物炭在 25 ℃ 下对 Cd²⁺ 的吸附等温线,模型分别如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

式中: q_m 为理论最大吸附量,mg·g⁻¹; C_e 为吸附平衡后溶液浓度,mg·L⁻¹; b 为 Langmuir 方程参数,L·mg⁻¹; k_f 为 Freundlich 方程参数,mg^{1-1/n}·L^{1/n}·g⁻¹。

上述所有实验重复 3 次。所得待测液加入适量硝酸稀释,使待测液 pH 值小于 2。待测液 Cd²⁺ 的浓度使用电感耦合等离子体发射光谱(ICAP7400 型,赛默飞世尔有限公司)测定。

1.6 DFT 计算

本文选用七元芳环石墨结构作为生物炭模型^[14],记为 BC,根据表征数据结果,采用羧基、醚、巯基、羟基和羰基等特征官能团修饰生物炭表面。使用 Material Studio 软件中的 DMol3 模块来进行。目前 DFT 理论中常用的能量交换相关泛函(XC Functional),均无法考虑非键力作用,而本文以原子间的相互作用为研究内容,非键力的作用不可忽略,因此本文在研究生物炭活性基团与 Cd²⁺ 的吸附时,均采用 Grimme 方法进行 DFT 色散修正^[15]。

所得数据结果处理采用 Excel 2021、SPSS 27 软件,绘图和方程拟合采用 Origin 2022 软件。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的基本性质

生物炭(BC300)的比表面积、总孔体积和平均孔径分别为 3.02 m²·g⁻¹、0.002 6 cm³·g⁻¹ 和 22.85 nm。经化学改性后,腐植酸改性生物炭(HBC300)的比表面积和总孔体积都比 BC300 高出了很多,分别增至 6.95 m²·g⁻¹ 和 0.011 2 cm³·g⁻¹,巯基改性生物炭(SBC300)比表面积和总孔体积分别为 6.96 m²·g⁻¹、0.010 8 cm³·g⁻¹。SBC300 和 HBC300 二者相比,其比表面积、总孔体积和平均孔径相差较小。这一现象可能是在化学改性过程中清除了堵塞在 BC300 孔隙中的焦油颗粒物,使改性生物炭比表面积和总孔体积增大。元素分析表明(表 1),SBC300、HBC300 与 BC300 相比,其 C 含量增加,灰分含量减少,可能是 BC300 中的矿物质成分、可溶性有机物和胶体在改性过程中释放所致^[16]。SBC300 的 S 含量增加,其 O/C 比和(N+O)/C 比在增大,表明巯基不仅成功修饰于 SBC300 表面,相应

表1 生物炭的基本性质
Table 1 Basic properties of biochars

吸附剂 Adsorbent	比表面积 BET area/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积 Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Pore volume/nm	灰分 Ash content/%	C/%	H/%	O/%	N/%	S/%	H/C	O/C	(N+O)/C
BC300	3.02	0.002 6	22.850	18.78±0.19a	52.23±0.08c	4.09±0.04c	22.41±0.09b	1.84±0.03a	0.65±0.02b	0.078	0.429	0.464
HBC300	6.95	0.011 2	6.473	16.20±0.42b	55.14±0.01a	4.24±0.03b	22.80±0.45a	1.62±0.01b	—	0.077	0.413	0.443
SBC300	6.96	0.010 8	6.209	16.53±0.04b	53.29±0.05b	4.60±0.00a	23.13±0.03a	1.65±0.01b	0.80±0.01a	0.086	0.434	0.465

注: 同列中的不同小写字母使用单因素方差分析进行了显著性差异检验, 显著性水平为 $P<0.05$ 。
Note: different lowercase letters within a column are investigated for significant differences using one-way ANOVA at a $P<0.05$ level of significance.

含氧官能团也在改性过程中增多, 其疏水性和极性在增大^[17]。而HBC300的H/C比、O/C比和(N+O)/C均降低, 表明腐植酸已修饰于生物炭表面。改性后其极性减小, 芳香性增强, 稳定性增大。

2.2 FTIR 分析

位于790、1 090、1 620、1 700、2 925 cm⁻¹和3 430 cm⁻¹处的特征峰分别对应—CH、—C—O、—COO、—C=O、—CH₃和—OH的伸缩振动峰, 见图1。经化学改性后, SBC300和HBC300与BC300相比, 在HBC300中的FTIR光谱图中在2 375 cm⁻¹和2 850 cm⁻¹处出现新的特征峰, 分别为—CO₂、—CH₂伸缩振动峰^[18], 且—C—O、—COO和—C=O的峰强度增强, 表明经腐植酸改性后, 含氧官能团已成功修饰于HBC300表面。SBC300在880 cm⁻¹处出现新的特征峰, 为—Si—C键伸缩振动峰^[17], 表明SBC300经改性后3-MPTS修饰在生物炭表面, 但并未发现—SH键特征峰, 有可能是修饰于SBC300中的巯基含量低于仪器检测限。

2.3 XPS 分析

分别对BC300、HBC300和SBC300进行XPS分析。如图2a所示, BC300的O1s谱图中位于531.5、

532.5 eV和533.4 eV处的结合能, 分别对应C=O、C—OH/C—O—C和—COO特征峰^[19]。在HBC300中的O1s谱图中(图2b), 其—COO官能团含量从27.7%升至43.1%, 而在SBC300 O1s谱图中(图2c), 其C—OH、C—O—C官能团含量从35.3%升至50.3%, 与FTIR分析结果一致。与SBC300对比, BC300和HBC300的S2p峰较弱(图2d和2e), 表明这两种生物炭的硫含量较低。且在SBC300的S2p谱图中(图2f)位于163.1、164.2 eV和168.7 eV, 分别对应—SH、C—S/C=S和硫氧化物的特征峰^[20], 表明巯基官能团成功修饰于SBC300表面。

2.4 Boehm 滴定分析

由图3所示, 3种生物炭的酸性官能团总量要多于碱性官能团数量, 且SBC300和HBC300的酸性官能团总量和碱性官能团数量与BC300相比均在增大, 而BC300中的酚羟基数量均高于SBC300和HBC300, 表明生物炭经改性后, 其表面含氧官能团逐渐增多, 有利于对Cd²⁺的吸附。HBC300与SBC300相比, HBC300的羧基含量高于SBC300, 而内酯基和酚羟基含量在SBC300中含量较高。

2.5 生物炭对Cd²⁺的吸附动力学

图4a为BC300、SBC300和HBC300对水中Cd²⁺的吸附量随着反应时间(0~48 h)递进的变化趋势。在初始阶段, 3种生物炭吸附剂对Cd²⁺的吸附量均随着反应时间的递进快速增大。随着时间递进, 生物炭对Cd²⁺吸附速率逐渐减小, 最终其对Cd²⁺的吸附量达到稳定。吸附过程中, BC300和SBC300于0~12 h内快速增加, 可能是因为吸附主要发生于生物炭外表面, 并且其表面具有丰富的活性吸附位点。随着吸附反应进行, Cd²⁺逐渐扩散至生物炭表面孔隙中, 进一步与其孔隙内部活性吸附位点结合, 其对Cd²⁺的吸附速率也随之降低。

通过比较不同生物对Cd²⁺的吸附能力, SBC300可显著提升原生物炭的吸附能力, 其最大吸附量是

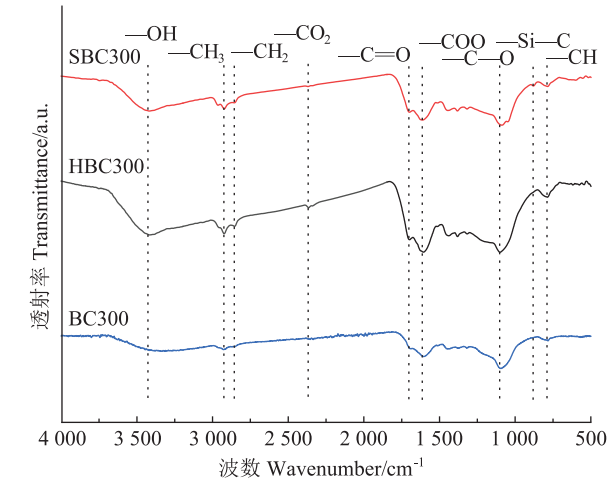


图1 生物炭的红外光谱图
Figure 1 Infrared spectrum of biochars

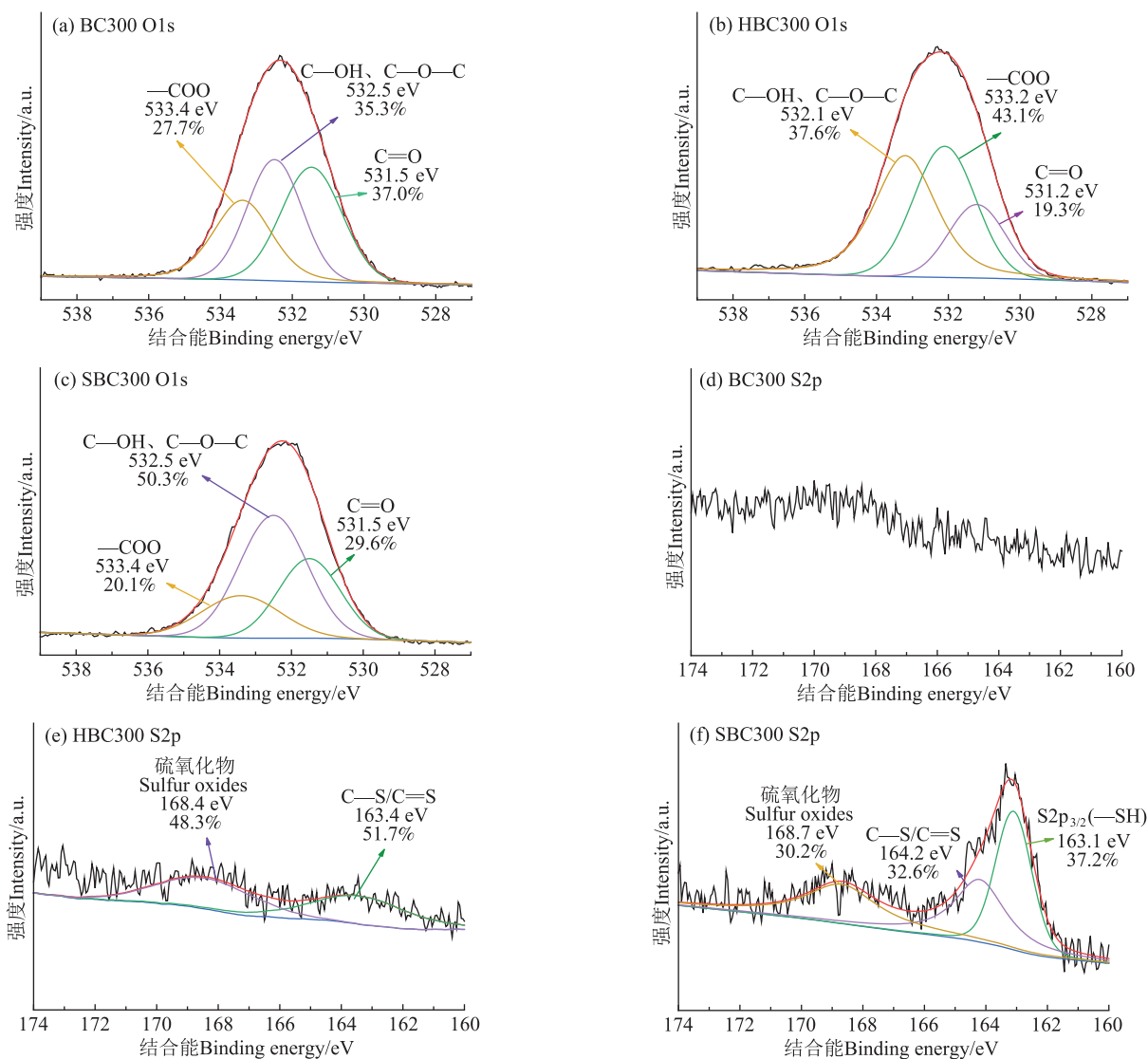


图2 生物炭的XPS图谱

Figure 2 XPS spectra of biochars

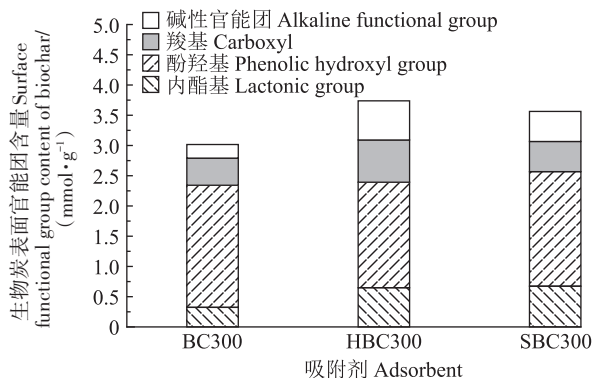


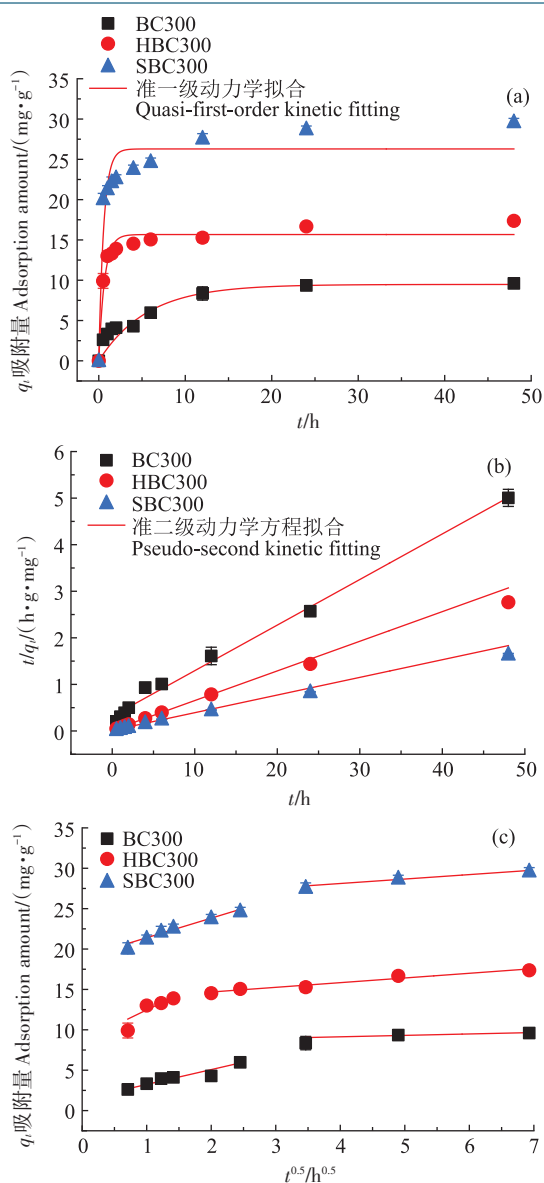
图3 生物炭的表面官能团含量

Figure 3 Contents of the surface functional groups of biochars

BC300的2.6倍。与SBC300和BC300相比,HBC300在4 h时对 Cd^{2+} 的吸附已经达到吸附反应平衡阶段,

其吸附反应速率大于SBC300,可能是生物炭表面静电作用、离子交换作用和溶液扩散作用所致^[21]。HBC300也增大了BC300对 Cd^{2+} 的吸附量,其最大吸附量是BC300的1.5倍,但是,其吸附量远小于SBC300对 Cd^{2+} 的吸附量。

采用准一级动力学方程和准二级动力学方程以深入分析3种生物炭对 Cd^{2+} 的吸附过程。拟合数据及相应参数如图4a、图4b和表2所示。由表2中的判定系数 R^2 可知,准二级动力学方程中各 R^2 值(0.993~0.999)均大于准一级动力学方程中的 R^2 值(0.898~0.964),表明准二级动力学方程能较好地拟合3种生物炭对 Cd^{2+} 的吸附过程,进一步表明3种生物炭对 Cd^{2+} 的吸附受限于生物炭与 Cd^{2+} 结合后形成的共价键和离子交换的作用^[22],并反映了生物炭对 Cd^{2+} 的吸附

图4 生物炭吸附Cd²⁺的动力学曲线Figure 4 Kinetics of Cd²⁺ adsorption by biochars

由化学吸附占主导作用^[2]。

为了进一步研究Cd²⁺在生物炭的吸附过程中的控速步骤与吸附机理,采用颗粒内扩散方程来拟合吸附动力学数据(图4c和表2)。3种生物炭对Cd²⁺的吸附过程均分为两个阶段:第一阶段主要是Cd²⁺扩散至生物炭表面的吸附活性位点,这一阶段的斜率较大,反应速率较快,吸附量快速增大,这与图4a的结果一致。第二阶段是吸附平衡阶段,其吸附活性位点达到饱和,吸附量趋于稳定。

2.6 生物炭对Cd²⁺的等温吸附

图5a描述了3种生物炭的吸附量随Cd²⁺平衡浓度变化的曲线。当Cd²⁺的平衡浓度小于50 mg·L⁻¹时,

BC300和HBC300对Cd²⁺的吸附量急剧增加,当Cd²⁺的平衡浓度大于50 mg·L⁻¹时,其对Cd²⁺的吸附量达到稳定。然而SBC300在Cd²⁺平衡浓度位于50~100 mg·L⁻¹浓度区间时,其吸附量仍显著增加,当平衡浓度大于100 mg·L⁻¹,其对Cd²⁺的吸附反应趋于平衡。与BC300相比,SBC300和HBC300的吸附能力增加的百分比为:SBC300比BC300高350%,HBC300比BC300高100%。当Cd²⁺的平衡溶液浓度小于10 mg·L⁻¹时,HBC300和SBC300对Cd²⁺的吸附率达到了99%以上。当Cd²⁺初始浓度在0~200 mg·L⁻¹浓度区间内,3种生物炭对Cd²⁺的吸附能力依次排序为:SBC300>HBC300>BC300。

由表3及图5可知,与Freundlich吸附等温线模型(图5c)相比,Langmuir吸附等温线模型(图5b)可更好地拟合3种生物炭对Cd²⁺的等温吸附,此外,Langmuir吸附等温线模型拟合对Cd²⁺的最大吸附容量(Q_m)与平衡吸附容量接近,其最大吸附容量(Q_m)排列顺序如下:SBC300(49.5 mg·g⁻¹)>HBC300(21.0 mg·g⁻¹)>BC300(12.3 mg·g⁻¹)。这表明该化学吸附过程可能发生在生物炭的均质表面上且是单层吸附^[23]。

2.7 官能团对生物炭吸附Cd²⁺的作用

生物炭表面官能团通过络合、静电和离子交换等作用与Cd²⁺相结合^[24]。目前已有研究表明,生物炭吸附Cd²⁺的主要机制是与其表面官能团的相互作用^[22]。虽然其对Cd²⁺的吸附受其比表面积和孔径的影响,但这一作用不如表面官能团对Cd²⁺的吸附作用。因此,本文借助DFT计算分析不同官能团对Cd²⁺吸附的影响。由FTIR和XPS光谱的分析,选取羧基、醚、巯基、羟基和羰基等5种官能团对Cd²⁺吸附的影响。采用结合能 E_{int} 定量分析生物炭表面官能团对Cd²⁺性能的影响,其计算方法如下:

$$E_{int} = E_{total} - E_{BC} - E_{Cd}$$

式中: E_{total} 表示最终吸附构型的总能量,kcal·mol⁻¹; E_{BC} 表示最终吸附构型中生物炭的能量,kcal·mol⁻¹; E_{Cd} 表示最终吸附构型中Cd²⁺的能量,kcal·mol⁻¹。当 E_{int} 为负值时,该吸附反应为放热反应,其数值越大,官能团与Cd²⁺结合越强烈^[25]。

图6所示,不同官能团修饰的生物炭吸附Cd²⁺后得到的稳定态结合物的结合能按以下顺序排列:(I)BC—COC—Cd(-249.21 kcal·mol⁻¹)<BC—CO—Cd(-247.38 kcal·mol⁻¹)<BC—O—Cd(-245.17 kcal·mol⁻¹)<BC—COO—Cd(-244.33 kcal·mol⁻¹)<BC—S—Cd(-238.63 kcal·mol⁻¹),其中吸附所得稳定态化合物中Cd与之间

表2 生物炭对Cd²⁺的吸附动力学拟合参数Table 2 Kinetic fitting parameters for Cd²⁺ adsorption by biochars

模型 Model	模型参数 Model parameter	BC300	HBC300	SBC300
准一级动力学方程 Pseudo-first order kinetic	$q_{m1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	9.477±0.334	15.700±0.463	26.300±1.070
	k_1/h^{-1}	0.179±0.023	1.510±0.268	1.740±0.435
	R^2	0.964	0.936	0.898
准二级动力学方程 Quasi-second-order kinetic equation	$q_{m2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	10.200±0.318	15.700±0.185	26.400±0.859
	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	0.030±0.007	0.249±0.069	0.107±0.039
	R^2	0.993	0.993	0.999
颗粒内扩散方程 Modified intra-particle diffusion model	$K_{p1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5})$	1.840	3.860	2.430
	C_1	1.400	8.590	19.000
	R_i^2	0.945	0.745	0.968
	$K_{p2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5})$	0.176	0.580	0.551
	C_2	8.430	13.500	25.900
	R_i^2	0.645	0.964	0.959

的键距排列顺序如下:(Ⅱ)BC—CO—Cd(2.480 Å)<BC—COO—Cd(2.765 Å)<BC—COC—Cd(2.970 Å)<BC—S—Cd(3.192 Å)<BC—O—Cd(3.329 Å)。通过比较含有不同官能团修饰生物炭与Cd²⁺的结合能,其大小均为负值,表明生物炭对Cd²⁺的吸附反应过程为放热反应;BC—COC—Cd和BC—CO—Cd结合能数值较低,表明BC—COC和BC—CO与Cd²⁺结合程度低于BC—OH、BC—COOH和BC—SH。从吸附反应后得到稳定态结合物可知BC—COO—Cd中O—Cd键的键距短于BC—S—Cd中的S—Cd键的键距,且在稳态化合物中O—Cd键与生物炭共面,表明BC—COOH更易与Cd²⁺反应^[25]。综上所述,HBC300中的一COOH官能团含量高于SBC300,SBC300表面—COC和—CO官能团含量多于HBC300,表明生物炭的吸附反应速率与其表面修饰官能团种类有关,—COC和—CO官能团的存在限制了SBC300对Cd²⁺的吸附反应速率,但—SH官能团的存在,SBC300的吸附量显著多于HBC300。

由图7可知,不同官能团的静电势大小顺序按如下排列:BC—CO<BC—COOH<BC—COC<BC—OH<BC—SH。其中,—CO官能团表面生物炭处的静电势最低,因Cd²⁺的电子密度较低,Cd²⁺可快速与BC—CO中的含氧官能团结合。但其生物炭芳环结构表面处的静电势显著高于其余4种官能团生物炭芳环表面结构处静电势,芳环结构表面 π 电子对减少,抑制 π 电子对与Cd²⁺结合,影响生物炭对Cd²⁺的吸附。BC—COC与BC—CO表面静电势分布相似。与BC—COC、BC—CO相比,其余3种官能团修饰生物炭芳环结构表面静电势为负值,表明经官能团修饰后,生物炭芳

环结构和官能团表面均可作为Cd²⁺提供活性吸附位点。由此可知,经官能团修饰后,生物炭表面 π 电子对与官能团表面电子供体基团可为Cd²⁺提供活性吸附位点,增强了生物炭对Cd²⁺静电吸附作用^[14]。由表征和吸附数据表明,HBC300表面含氧官能团主要为—COOH,可以通过提供更多的离子交换和络合活性位点,加快Cd²⁺的吸附反应进程,加快其对Cd²⁺的吸附反应速率,SBC300中—CO和—COC的官能团含量较多,其芳环结构表面静电势较高,减弱了表面 π 电子对对Cd²⁺静电吸附作用,影响Cd²⁺的吸附反应速率,但并未影响SBC300对Cd²⁺的吸附容量。综上所述,生物炭芳环结构 π 电子对对Cd²⁺的静电吸附作用可影响生物炭对Cd²⁺的吸附反应速率。

3 结论

(1)生物炭经3-巯丙基三甲基硅烷(SBC300)和腐植酸(HBC300)改性后,其理化性质发生明显改变,SBC300和HBC300两种改性生物炭具有更高的比表面积、孔体积,且含氧官能团的种类与数目增大。其中,SBC300中存在的主要官能团为—COC、—CO和—SH₂;HBC300中存在的主要官能团为—COH和—COOH。

(2)通过系统分析三种生物炭对Cd²⁺吸附能力,其过程可分为表面吸附和吸附平衡两个阶段,准二级动力学方程可更好地描述其吸附过程,等温吸附曲线更符合Langmuir模型,表明三种吸附过程均为单分子层吸附,其理论最大平衡吸附量分别为:12.3、21.0 mg·g⁻¹和49.5 mg·g⁻¹,表现出改性生物炭在水中去除Cd²⁺的巨大潜力。其中,SBC300对Cd²⁺吸附效果最

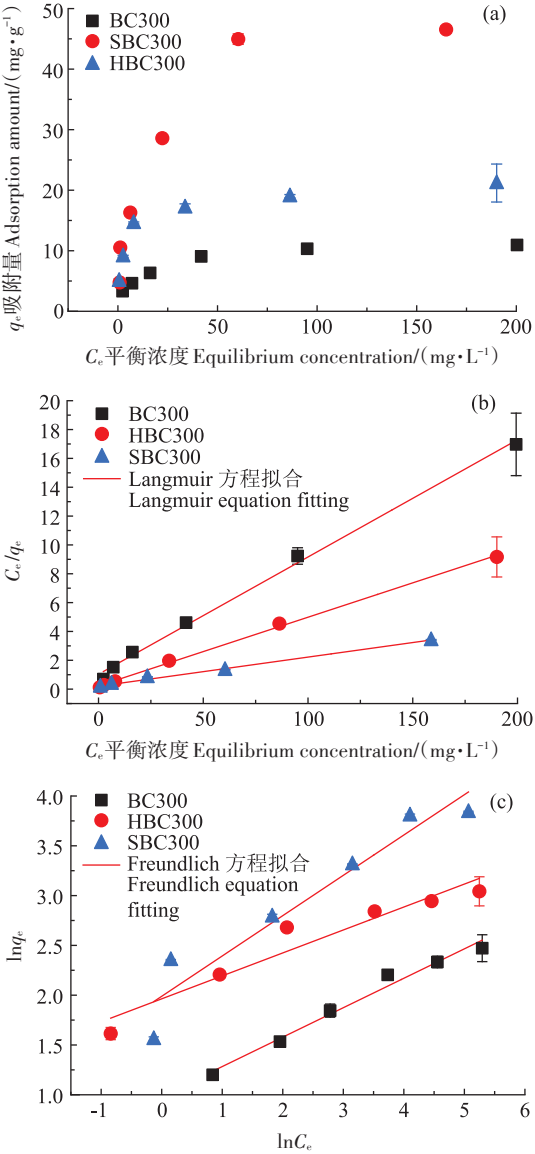


图5 生物炭对Cd²⁺的吸附等温线
Figure 5 Adsorption isotherms of Cd²⁺ by biochars

佳,但SBC300对Cd²⁺吸附反应速率低于HBC300。
(3)通过FTIR、XPS和Boehm滴定等表征手段,结合密度泛函理论计算探究改性生物炭对Cd²⁺的吸附机制,结果表明不同官能团对Cd²⁺的结合能和静电

势不同,—COOH和—SH官能团对Cd²⁺的结合能较高,其对Cd²⁺的吸附能力也较大,具体表现在表面官能团与Cd²⁺结合后形成的共价键、键距和空间结构上的差异,进而影响了生物炭芳环结构表面π电子对与Cd²⁺结合的静电吸附作用。

(4)通过比较不同官能团修饰生物炭与Cd²⁺反应时的反应速率,发现—CO和—COC官能团的存在限制了SBC300对Cd²⁺的吸附反应速率,而—COOH官能团的存在加快了HBC300对Cd²⁺的吸附反应速率。

参考文献:

[1] SHAKOOR M B, ALI S, RIZWAN M, et al. A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2020, 22(2): 111–126.
[2] LI B, YANG L, WANG C Q, et al. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes[J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 332–340.
[3] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(5): 1503–1513. SUN J C, ZHOU D D, WANG W, et al. Research progress on modification of biochar and its adsorption and degradation behavior[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(5): 1503–1513.
[4] HUANG Y, GONG Y, TANG J, et al. Effective removal of inorganic mercury and methylmercury from aqueous solution using novel thiol-functionalized graphene oxide/Fe–Mn composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 130–139.
[5] JIANG L, LI S, YU H, et al. Amino and thiol modified magnetic multi-walled carbon nanotubes for the simultaneous removal of lead, zinc, and phenol from aqueous solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 369: 398–413.
[6] DU Q, ZHANG S, SONG J, et al. Activation of porous magnetized biochar by artificial humic acid for effective removal of lead ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122115.
[7] ZHANG S, DU Q, CHENG K, et al. Efficient phosphorus recycling and heavy metal removal from wastewater sludge by a novel hydrothermal humification-technique[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124832.
[8] 陈荣平, 张银龙, 马爱军, 等. 腐植酸改性及其对镉的吸附特性[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2014, 57(4): 102. CHEN R P, ZHANG Y L, MA A J, et al. Study on the modification of humic acid

表3 生物炭对Cd²⁺的吸附等温线拟合参数
Table 3 Isotherm fitting paraments for Cd²⁺ adsorption of biochars

吸附剂 Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$k_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/(mg^{1-\frac{1}{n}} \cdot L^{\frac{1}{n}} \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
BC300	12.3±0.362	0.078 8±0.018 4	0.996	2.69±0.193	0.295	0.981
HBC300	21.0±0.417	0.217 0±0.083 8	0.998	7.12±0.752	0.230	0.929
SBC300	49.5±2.070	0.099 4±0.031 7	0.993	7.31±1.300	0.405	0.923

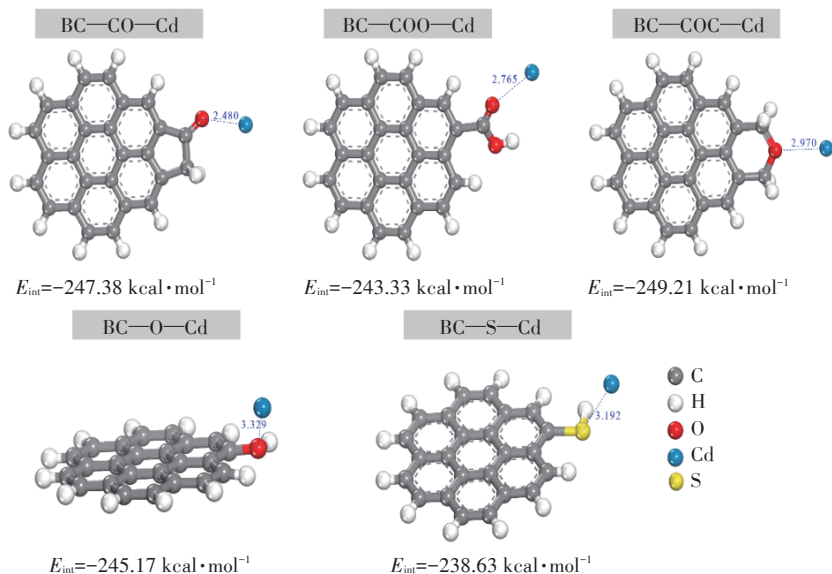
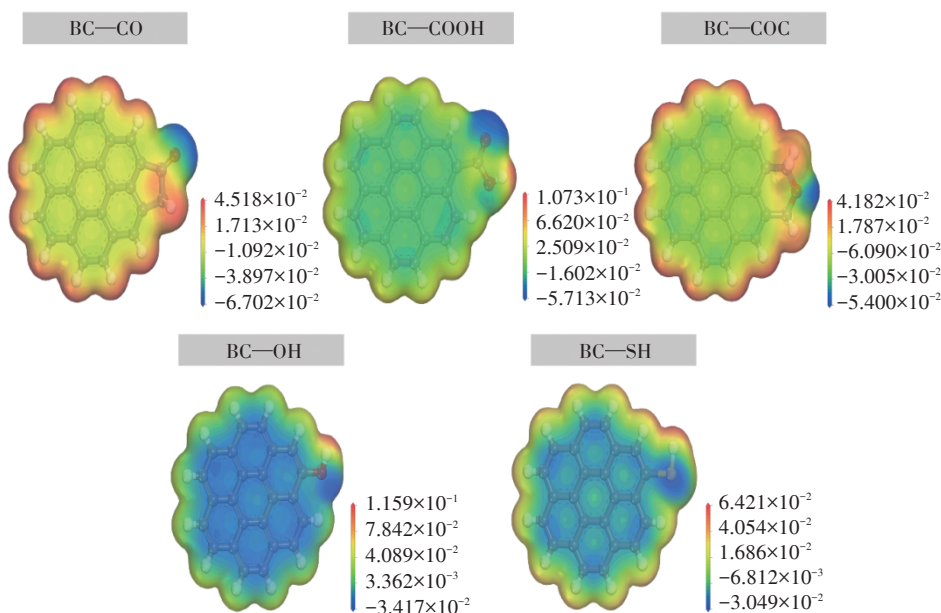
图6 不同官能团吸附 Cd^{2+} 的DFT计算图Figure 6 DFT-computed binding energy profiles of Cd^{2+} with different oxygen-containing functional groups

图7 生物炭表面静电势分布图

Figure 7 Electrostatic potential distribution graph of biochars surface

and its adsorption to cadmium[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition)*, 2014, 57(4):102.

- [9] 温鑫, 谷晋川, 魏春梅, 等. 腐植酸-海泡石复合钝化剂的制备及其对Cd污染土壤的修复[J]. *化工环保*, 2020, 40(5):518-523. WEN X, GU J C, WEI C M, et al. Preparation of humic acid-sepiolite composite passivator and its remediation effect on Cd contaminated soil[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020, 40(5):518-523.
- [10] WANG L, WANG Y, MA F, et al. Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668:1298-1309.

- [11] CHEN Q, ZHENG J, ZHENG L, et al. Classical theory and electron-scale view of exceptional $\text{Cd}(\text{II})$ adsorption onto mesoporous cellulose biochar via experimental analysis coupled with DFT calculations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350:1000-1009.
- [12] LIU K, ZHANG S, HU X, et al. Understanding the adsorption of PFOA on MIL-101 (Cr)-based anionic-exchange metal-organic frameworks: comparing DFT calculations with aqueous sorption experiments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14):8657-8665.
- [13] 来张汇, 吴山, 李涵, 等. 不同热解温度的秸秆源生物炭对 $\text{Cd}(\text{II})$

- 吸附机理[J]. 南昌大学学报(理科版), 2022, 46(4): 446–153.
- LAI Z H, WU S, LI H, et al. Adsorption mechanism reasearch of Cd^{2+} by rice straw biochar at different pyrolysis temperatures[J]. *Journal of Nanchang University(Natural Science)*, 2022, 46(4): 446–453.
- [14] ZHU L, TONG L, ZHAO N, et al. Key factors and microscopic mechanisms controlling adsorption of cadmium by surface oxidized and aminated biochars[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121002.
- [15] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [16] 马洁晨, 汪新亮, 张学胜, 等. 不同热解温度龙虾壳生物炭特征及对 Zn^{2+} 的吸附机制[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(7): 900–908. MA J C, WANG X L, ZHANG X S, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and Zn^{2+} adsorptive mechanism of crayfish shell biochars[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(7): 900–908.
- [17] 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: 19–33.
- [18] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 三版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 203–205. WENG S F, XU Y Z. Fourier transform infrared spectroscopy[M]. 3rd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2019: 203–205.
- [19] WANG C, WANG H, CAO Y. $\text{Pb}(\text{II})$ sorption by biochar derived from *Cinnamomum camphora* and its improvement with ultrasound-assisted alkali activation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 556: 177–184.
- [20] LYU H, XIA S, TANG J, et al. Thiol-modified biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of inorganic Hg^{2+} and organic CH_3Hg^+ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121357.
- [21] NGAMBIA A, IFTHIKAR J, SHAHIB I I, et al. Adsorptive purification of heavy metal contaminated wastewater with sewage sludge derived carbon-supported $\text{Mg}(\text{II})$ composite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 691: 306–321.
- [22] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 265–271.
- [23] CUI X, FANG S, YAO Y, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562: 517–525.
- [24] DONG X, MA L Q, ZHU Y, et al. Mechanistic investigation of mercury sorption by Brazilian pepper biochars of different pyrolytic temperatures based on X-ray photoelectron spectroscopy and flow calorimetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21): 12156–12164.
- [25] ZHANG C, WANG W, DUAN A, et al. Adsorption behavior of engineered carbons and carbon nanomaterials for metal endocrine disruptors: experiments and theoretical calculation[J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 184–194.

(责任编辑:叶飞)