



### 芦苇生物质炭对镉的吸附及机制

郭琳颖, 王凯男, 王梦寒, 仇祯, 张秋卓

引用本文:

郭琳颖, 王凯男, 王梦寒, 等. 芦苇生物质炭对镉的吸附及机制[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(1): 66–73.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0347>

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### 褐煤基材料对Cd<sup>2+</sup>的吸附机制

暴秀丽, 张静静, 化党领, 杨秋云, 宋晓燕, 王代长, 刘世亮

农业资源与环境学报. 2017, 34(4): 343–351 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0136>

#### 载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究

蒋艳红, 李安玉, 严发, 邓华

农业资源与环境学报. 2018, 35(6): 559–567 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0298>

#### 高酸度芦苇活性炭的制备及其吸附性能

傅成锴, 郭千里, 梁成博, 郭子彰, 张成禄

农业资源与环境学报. 2017, 34(2): 175–181 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0275>

#### 刺桐生物炭对水中氨氮和磷的吸附

刘项, 南红岩, 安强

农业资源与环境学报. 2018, 35(1): 66–73 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0111>

#### 餐厨垃圾生物质炭制备及其吸附水中亚甲基蓝性能

张新旺, 李保鹏, 沈建国, 臧志林, 马小涵, 辛言君

农业资源与环境学报. 2019, 36(1): 115–120 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0315>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郭琳颖, 王凯男, 王梦寒, 等. 芦苇生物质炭对镉的吸附及机制[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(1): 66-73.

GUO Lin-ying, WANG Kai-nan, WANG Meng-han, et al. Adsorption mechanisms of cadmium onto reed-derived biochar[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(1): 66-73.

## 芦苇生物质炭对镉的吸附及机制

郭琳颖<sup>1</sup>, 王凯男<sup>1</sup>, 王梦寒<sup>1</sup>, 仇 楨<sup>1</sup>, 张秋卓<sup>1,2\*</sup>

(1. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海 200241; 2. 崇明生态研究院, 上海 200062)

**摘要:**为解决重金属废水处理问题,寻求芦苇的新型资源化利用途径,采用限氧热解方法在不同温度下制备芦苇生物质炭(RBC)。在对芦苇生物质炭进行元素分析的基础上,进行吸附动力学实验和等温吸附实验,并通过扫描电镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)和X射线衍射(XRD)等表征方法,探究不同热解温度对RBC吸附Cd<sup>2+</sup>的影响及吸附机制。结果表明:RBC对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程更符合准二级吸附动力学方程,Langmuir等温吸附模型能更好描述RBC对Cd<sup>2+</sup>的吸附;500℃下制备得到的RBC产率较高,Cd<sup>2+</sup>吸附量最大,理论吸附量可达39.05 mg·g<sup>-1</sup>;吸附Cd<sup>2+</sup>后,RBC表面生成粒状结构,XRD谱图出现CdCO<sub>3</sub>和CdSiO<sub>3</sub>晶型的峰,推断Cd<sup>2+</sup>分别能与CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>形成沉淀。研究表明,芦苇生物质炭的最优热解温度为500℃,此温度下产率最高,对Cd<sup>2+</sup>的吸附能力最强,吸附Cd<sup>2+</sup>的机制可能为阳离子交换、沉淀吸附、络合和Cd<sup>2+</sup>-π金属键合共同作用。

**关键词:**芦苇;生物炭;镉;吸附机制

中图分类号:X13;X71 文献标志码:A 文章编号:2095-6819(2020)01-0066-08 doi: 10.13254/j.jare.2018.0347

### Adsorption mechanisms of cadmium onto reed-derived biochar

GUO Lin-ying<sup>1</sup>, WANG Kai-nan<sup>1</sup>, WANG Meng-han<sup>1</sup>, QIU Zhen<sup>1</sup>, ZHANG Qiu-zhuo<sup>1,2\*</sup>

(1. Shanghai Key Lab for Urban Ecological Processes and Eco-Restoration, School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Institute of Eco-chongming, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of heavy metal-contaminated wastewater and to find a novel application for reeds, reed-derived biochar(RBC) was synthesized at different pyrolysis temperatures under limited oxygen conditions. Elemental analysis, adsorption kinetics, and isothermal models were used to explore the adsorption mechanism. The effects of different pyrolysis temperatures on the adsorption of Cd<sup>2+</sup> onto RBC were investigated by SEM-EDS, FTIR, and XRD. The results showed that the adsorption of Cd<sup>2+</sup> fitted a pseudo-second-order model, but could be better described by Langmuir models. RBC synthesized at 500℃ had a high yield and the largest theoretical Cd<sup>2+</sup> adsorption capacity, which was as high as 39.05 mg·g<sup>-1</sup>. SEM images showed a granular structure on the surface of RBC after adsorption and, according to the XRD spectra, peaks of CdCO<sub>3</sub> and CdSiO<sub>3</sub> crystalline forms appeared. It was, therefore, inferred that Cd<sup>2+</sup> could precipitate with CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> respectively. In this study, the adsorption mechanism of Cd<sup>2+</sup> onto reed biochar was systematically described as the common result of cation exchange, precipitation adsorption, complexation, and Cd-π metal bonding interaction.

**Keywords:** reed; biochar; cadmium; adsorption mechanism

收稿日期:2018-12-04 录用日期:2019-03-06

作者简介:郭琳颖(1998—),女,湖南郴州人,本科生,研究方向为固体废弃物的资源化利用。E-mail: linyingguo98@163.com

\*通信作者:张秋卓 E-mail: qzhzhang@des.ecnu.edu.cn

基金项目:崇明生态研究院自由项目(ECNU-IEC-201901);上海市科委科技基金项目(17295810603, 17DZ1202804, 18295810400)

**Project supported:** Institute of Eco-chongming Project(ECNU-IEC-201901); The Shanghai Committee of Science and Technology, China(17295810603, 17DZ1202804, 18295810400)

生物质炭是生物质在乏氧或绝氧的条件下高温裂解制备得到的富碳产物,裂解制备温度通常低于700℃。其原料来源广泛,制备工艺简单,目前已有大量通过如玉米秸秆<sup>[1]</sup>、互花米草<sup>[2]</sup>等废弃物和农林副产物制备生物质炭的研究实例。生物质炭比表面积大、孔隙结构发达且具有多种化学特征键,如典型的羧基、羟基、酚羟基、脂族双键及芳香性结构,具有强大的吸附能力和环境稳定性,对Cr(Ⅲ)<sup>[3]</sup>、As(Ⅱ)<sup>[4]</sup>等重金属及菲(PHE)和1,1-二氯乙烯(1,1-DCE)<sup>[5]</sup>等有机物均有极强的吸附能力。

我国目前镉污染严重,废水中镉污染主要来自工业,电镀、电池、金属加工和印刷电路板工业的废水中均含有镉<sup>[6]</sup>。镉在环境中不能降解,并且可通过河流、地下水等在环境中传输,因此镉在水体中的去除十分重要。芦苇是常见的禾本科多年生挺水草本植物,纤维素含量高、生长速度快,在自然更替的湿地生态系统下会产生大量堆积,凋落的芦苇秸秆如果不及时清理,会对环境造成污染<sup>[7]</sup>。由于芦苇综合利用成本高,其利用率较低,造成了大量资源浪费。而芦苇制备生物质炭可实现废弃芦苇的资源化利用。

生物质炭吸附镉的机制主要有物理吸附、络合、离子交换、沉淀和静电相互作用等<sup>[8]</sup>。目前已有学者对芦苇生物质炭吸附废水中污染物的吸附效应进行研究:吴晴雯等<sup>[9]</sup>讨论了芦苇生物质炭对水中重金属Ni<sup>2+</sup>的吸附特性,认为吸附过程由膜扩散和内扩散共同控制;Peng等<sup>[10]</sup>研究了pH、无机组分和溶解性有机碳(DOC)对芦苇生物质炭吸附五氯苯酚(PCP)的影响,发现其吸附机理主要是 $\pi$ - $\pi$ 键和疏水作用。Wang等<sup>[11]</sup>研究了单宁酸(TA)对芦苇生物质炭吸附水中亚甲基蓝(MB)的影响,研究表明在TA存在下,其最大吸附量为77.35 mg·g<sup>-1</sup>,远高于许多文献报道的吸附剂。生物质炭吸附重金属离子的吸附机理与静电、氢键、离子交换、 $n$ - $\pi$ / $\pi$ - $\pi$ 相互作用等有关。研究表明生物质炭的吸附机制与污染物的种类有关,此外热解温度也会影响生物质炭的元素组成,从而影响吸附性能<sup>[12]</sup>。然而目前对芦苇生物质炭吸附水体中镉的效应(特别是最优热解温度下)的研究还比较少,对其吸附镉的机制研究还不够深入。

本研究以废弃芦苇为生物质原料,在不同热解温度下制备生物质炭,测定其比表面积及元素变化,以含镉溶液为背景,通过拟合吸附动力学方程,探究制备芦苇生物质炭的最优温度;通过扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍

射(XRD)等分析手段讨论芦苇生物质炭的结构和性质,并探究其吸附镉的机制,为芦苇生物质炭吸附镉的效应研究提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 芦苇生物质炭的采集和热重分析

选用芦苇(*Phragmites communis*)茎秆制备生物质炭,芦苇采于上海鸚鵡洲湿地公园。用剪刀将风干芦苇齐根剪下带回实验室,剔除石子等杂物后用去离子水洗涤干净,将芦苇茎秆剪成5~7 cm的小段,放入65℃烘箱48 h后取出,用研磨式粉碎机充分搅碎,过100目筛后密封备用。采用TGA热重分析仪(Pyris 1 TGA,美国)测定样品热重曲线并绘制微商热重曲线。

### 1.2 芦苇生物质炭的制备和特性表征

采用限氧升温法制备生物质炭。称取一定质量芦苇样品铺满坩埚,置于真空管式高温烧结炉(GSL-1600X,中国),通入氮气5 min以排出管式炉中的空气,分别设置不同的炭化温度400、500、600、700℃,升温速率为5℃·min<sup>-1</sup>,保持炭化温度2 h,加热过程中以1 L·min<sup>-1</sup>的速率通氮气营造缺氧条件。待样品自然冷却后取出,将样品研磨过100目筛即制得芦苇生物质炭,以下简称RBC400、RBC500、RBC600、RBC700。

分别对不同热解温度下的生物质炭进行表征。生物质炭产率参照《木炭和木炭试验方法》(GB/T 17664—1999)测定;pH测定:0.5 g生物质炭放入10 mL去离子水中,振荡30 min,静置10 min,pH计测定悬浮液pH值<sup>[13]</sup>;采用元素分析仪(Vario Micro Cube,德国)测定生物质炭中C、H、O、N元素含量。

采用比表面积及孔隙测定仪(ASAP2020,美国)测定生物质炭比表面积、孔隙体积及孔径分布,设置氮吸附/解吸等温线条件为196℃、10<sup>-6</sup>~1相对压力之间<sup>[14]</sup>;采用傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet iS5,美国)定性分析不同热解温度及最优热解温度下芦苇生物质炭吸附镉前后表面官能团的变化,扫描区域为4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>;用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800,日本)分析最优热解温度下生物质炭吸附镉前后的形貌变化;通过高温XRD仪器(D8 Advance,德国)获得相同样品的XRD光谱,设置扫描角度2 $\theta$ 为5°~90°,扫描速度为10°·min<sup>-1</sup>。

### 1.3 芦苇生物质炭对镉的吸附作用研究

#### 1.3.1 吸附动力学实验

分别称取0.2 g不同热解温度的芦苇生物质炭于

200 mL锥形瓶中,初始镉浓度设为  $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,添加  $\text{Cd}^{2+}$  溶液至 200 mL,背景电解质  $\text{NaNO}_3$  浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将锥形瓶置于磁力搅拌器上  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  恒温振荡搅拌,分别于 5、10、20、30、40 min 及 1、2、4、8、16、24 h 时用一次性无菌注射器取溶液 200  $\mu\text{L}$ ,在烧杯中稀释至 10 mL 后过  $0.45 \mu\text{m}$  微孔滤膜,之后利用原子吸收光谱仪(ContrAA 700,德国)测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

利用准一级动力学方程和准二级动力学方程对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量随时间的变化进行拟合,描述芦苇生物质炭的吸附动力学过程;利用内扩散模型对不同热解温度下的生物质炭内扩散过程进行拟合,分析是否发生了内扩散。方程如下:

准一级动力学方程:

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

准二级动力学方程:

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

式中: $q_t$ 和 $q_e$ 分别是 $t$ 时刻的吸附量和平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$ 为时间, min;  $k_1$ 为准一级吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ 为准二级吸附速率常数,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  [16]。

内扩散模型:

$$q = k_{id} t^{1/2} + C \quad (3)$$

式中: $q$ 为单位质量吸附剂吸附量,  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_{id}$ 为颗粒内扩散速率常数,  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ;  $t$ 为反应时间, min;  $C$ 是与边界层厚度有关的常数,  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  [17]。

### 1.3.2 等温吸附实验

称取 0.2 g 生物质炭样品于 200 mL 锥形瓶中。溶液的初始 pH 值为 5.5,背景电解质  $\text{NaNO}_3$  浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,调节  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度分别为 5、10、30、60  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,将锥形瓶置于磁力搅拌器上  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  恒温振荡 24 h 后取样。

根据测定的  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度和平衡浓度计算生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量。

$\text{Cd}^{2+}$  的平衡吸附量( $q_e$ )、吸附率( $R$ )的计算公式及等温吸附模型方程式如下:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (4)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (5)$$

Langmuir 等温吸附模型:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: $C_0$ 、 $C_e$ 和 $C_t$ 分别为 $\text{Cd}^{2+}$ 的初始浓度、平衡浓度和 $t$ 时间浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $m$ 为芦苇生物质炭的质量, g;  $V$ 为  $\text{Cd}^{2+}$  溶液体积, L;  $q_e$ 是吸附平衡时的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_m$ 是最大的单层吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $K_L$ 为 Langmuir 吸附常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$ 为 Freundlich 吸附系数,  $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $n$ 为吸附线性相关程度 [16]。

### 1.4 数据分析

所有实验均重复 3 次,取平均值为最终结果,用 Microsoft Excel 2016 软件进行数据处理与分析,Origin 9.1 软件绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 芦苇生物质炭的元素组成和基本理化性质

不同热解温度下芦苇生物质炭的元素组成和基本理化性质如表 1 所示,热解温度由  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  升至  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , C 含量提高了 7.17 个百分点, O 和 H 含量分别减少了 4.71、2.14 个百分点, O、H 的减少主要是因为样品在热解过程中纤维素、半纤维素等发生脱水、脱羧基等反应。生物质炭的芳香性和极性可分别用 C/H 和 (O+N)/C 描述 [18]。随着热解温度的升高,芦苇生物质炭的 C/H 增大, (O+N)/C 减小,芦苇生物质炭芳香性增强,极性减弱。 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 芦苇生物质炭呈碱性, pH 由 7.58 升高到 9.48, 至  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时呈强碱性,这可能由于生物质炭的热解伴随着脱水、脱羧基等反应,

表 1 芦苇生物质炭的性质和元素组成

Table 1 Properties and elemental composition of the reed biochar

热解温度 Pyrolysis temperature/ $^\circ\text{C}$	元素组成 Elemental composition						物理性质 Physical properties				产率 Productivity/%
	C/%	N/%	H/%	O/%	C/H	(O+N)/C	pH	BET 比表面积 BET surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔容积 Micropore volume/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 Average pore width/nm	
400	59.47	1.20	3.46	35.88	17.21	0.62	7.58	8.238	0.002	1.72	37.35
500	61.52	0.77	2.96	34.75	20.76	0.58	8.39	20.842	0.009	3.00	36.26
600	64.25	0.67	1.75	33.34	36.72	0.53	8.86	170.559	0.068	1.68	33.70
700	66.64	0.88	1.32	31.17	50.62	0.48	9.48	236.092	0.087	1.95	30.50

导致酸性基团减少, pH 变大, 这与后文 FTIR 光谱图酸性基团波峰的变化一致。芦苇生物质炭的这一特性可用于修复酸性土壤。

芦苇生物质炭(RBC)的产率随着热解温度的升高而下降, 其中 500~700 °C 产率下降明显, 说明该温度区间是生物质炭原料损失的关键区间。4 个温度下的芦苇生物质炭样品平均孔径表现为 RBC500>RBC700>RBC400>RBC600, RBC500 平均孔径为 3.00 nm, 达到中孔水平。由表 1 可知 BET 比表面积和微孔容积均表现为 RBC700>RBC600>RBC500>RBC400。通过以上结果可以看出, 随着热解温度的升高, 生物质炭可以拥有更大的比表面积和微孔容积。

## 2.2 吸附动力学实验

图 1 为热解温度对芦苇生物质炭 Cd<sup>2+</sup> 吸附量的影响, 4 种芦苇生物质炭吸附量的大小顺序为 RBC500>RBC700>RBC600>RBC400。RBC700 吸附量较高, 是因为比表面积和总孔容积大, 有较多的吸附位点; RBC600 的比表面积较大但吸附量较小, 推测是吸附

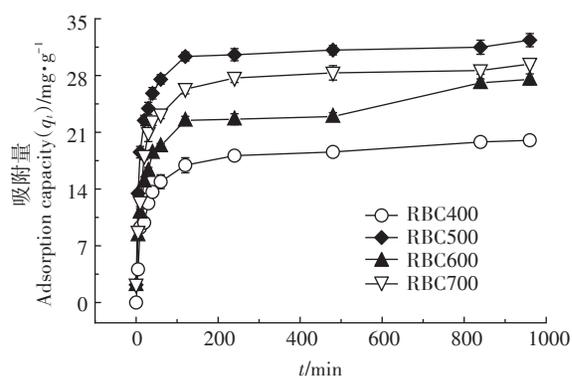
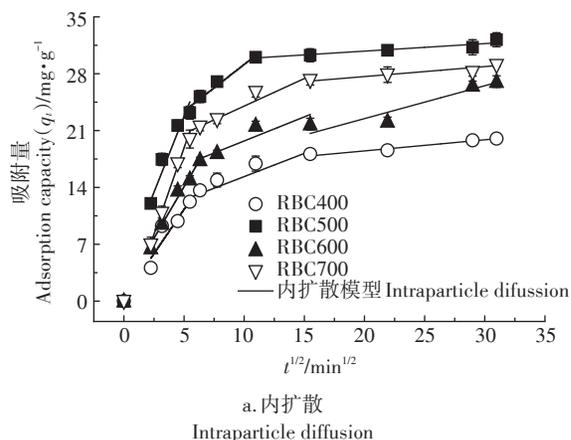
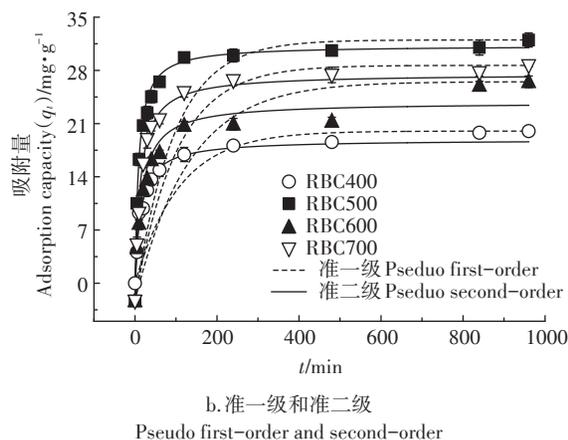


图 1 芦苇生物质炭的吸附量

Figure 1 The adsorption capacity of reed biochar



a. 内扩散  
Intraparticle diffusion



b. 准一级和准二级  
Pseudo first-order and second-order

图 2 芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的吸附动力学方程拟合

Figure 2 Adsorption kinetics of Cd<sup>2+</sup> on reed biochar

的活性中心并未均匀地分布在其表面, 各部分表面活性程度不同<sup>[19]</sup>; RBC500 比表面积 (20.842 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 较低却有较高吸附量, 这可能是由于表面官能团或矿物组分通过络合或沉淀提高了吸附量<sup>[20]</sup>。

图 2a 为采用内扩散模型对吸附实验数据进行拟合得到的多线性图, 可以观察到, RBC400、RBC500、RBC600、RBC700 的三个线性区域分别对应于三个扩散过程, 最初的、最快速的线性区域与 Cd<sup>2+</sup> 从溶液中迁移到生物质炭表面的外表面吸附有关; 第二线性区域与 Cd<sup>2+</sup> 逐渐扩散到生物质炭的孔中有关; 最终的平衡过程可能涉及 Cd<sup>2+</sup> 由较大孔向较小孔的扩散过程, 扩散速度非常缓慢。内扩散模型强调了 Cd<sup>2+</sup> 与生物质炭表面和内部的活性位点上发生结合的各个过程, 但内扩散拟合图上的直线均未过原点, 说明内扩散作用不是唯一的控制步骤。因而采用准一级和准二级动力学方程, 计算在一定时间内单位质量生物质炭上的自由活性位点的数目。

图 2b 给出了 RBC400、RBC500、RBC600、RBC700 的吸附动力学模拟图, 可以观察到, 芦苇生物质炭在最初的 100 min 内吸附量增长较快, 180 min 后基本平衡, 4 种芦苇生物质炭均能较好地拟合吸附动力学方程, 但准二级动力学方程的拟合系数更高, R<sup>2</sup> 均大于 0.990, 实验实际所得的平衡吸附量也更接近准二级动力学方程计算所得理论值, 表明活性化学吸附是 RBC 吸附 Cd<sup>2+</sup> 的主要限速步骤, 这与王震宇等<sup>[21]</sup>研究花生壳生物质炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附结果相同。

综上所述, 芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的过程可以分为三个步骤: ① Cd<sup>2+</sup> 扩散至芦苇生物质炭表面; ② 一部分 Cd<sup>2+</sup> 通过与活性位点结合被吸附在芦苇生物质炭表面; ③ 未被表面吸附的 Cd<sup>2+</sup> 向孔道扩散被吸附在

孔道内部。

### 2.3 等温吸附实验

为了进一步探究芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的机理, 用等温吸附曲线对吸附实验结果进行拟合, 如图3和表2所示。Langmuir 模型的决定系数 R<sup>2</sup> 为 0.970~1.000, Freundlich 模型的决定系数 R<sup>2</sup> 为 0.895~0.947, 因此 RBC 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附, 表明吸附是单层的, 吸附质分子与吸附中心碰撞才会发生吸附, 一个吸附质只能占据一个吸附中心<sup>[19]</sup>, 此结果也与吸附动力学的分析结果相同, Langmuir 模型拟合得到, RBC500 的最大理论吸附容量为 39.05 mg·g<sup>-1</sup> (表2)。

在4个热解温度下, RBC500 的吸附量最高, 由内扩散模型和 Langmuir 的 K<sub>L</sub> 值可以看到 RBC500 的吸附速率快, 且制备产率高, 同时耗能低, 兼具环境效益和经济效益, 因此可以认为 500 °C 是制备芦苇生物质炭的最优温度。

### 2.4 芦苇生物质炭的红外光谱分析

不同热解温度下制备的生物质炭的红外光谱及 RBC500 吸附 Cd<sup>2+</sup> 后的红外光谱如图4所示。波数为 3420 cm<sup>-1</sup> 的宽带与 -OH 振动有关, 其峰值强度随热解温度的升高而降低, 表明 -OH 在较高温度下发生

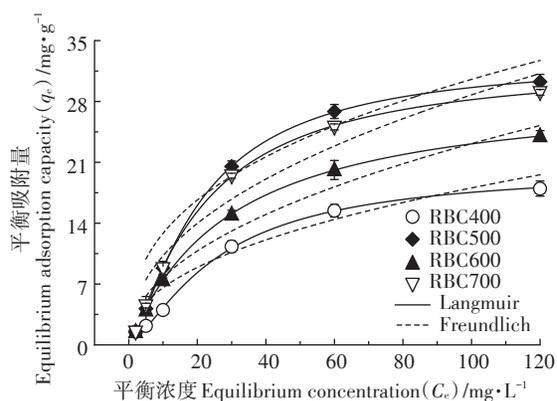


图3 芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的等温吸附曲线

Figure 3 Adsorption isotherms of Cd<sup>2+</sup> on reed biochar

表2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附曲线拟合参数

Table 2 Isotherm parameters of Langmuir and Freundlich models

吸附剂 Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	q <sub>m</sub> / mg·g <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> / L·mg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> / mg <sup>1-1/n</sup> ·L <sup>1/n</sup> ·g <sup>-1</sup>	1/n	R <sup>2</sup>
RBC400	24.02	0.028	0.970	1.974	0.533	0.925
RBC500	39.05	0.033	0.986	3.636	0.459	0.895
RBC600	30.30	0.033	1.000	2.839	0.458	0.947
RBC700	36.77	0.034	0.994	3.581	0.452	0.916

了烧损。吸附后 -OH 峰的移动表明 Cd<sup>2+</sup> 与 -OH 可能发生了络合, 进行表面吸附。-OH 峰的移动说明在吸附过程中存在氢键的作用<sup>[21]</sup>。2923 cm<sup>-1</sup> 的峰与脂肪族 CH<sub>2</sub> 基团的伸缩振动有关<sup>[11]</sup>, 随着热解温度的升高, 脂肪族基团逐渐减弱, 至 600 °C 时消失, 这可能由于多糖的芳构化脱水所致<sup>[22]</sup>。吸附 Cd<sup>2+</sup> 后, 波数为 2892 cm<sup>-1</sup> 的 CH<sub>2</sub> 伸缩振动移动到 2913 cm<sup>-1</sup> 且峰强增强, 这是极性官能团增强的芳环伸缩振动所致<sup>[14]</sup>。1624 cm<sup>-1</sup> 左右通常为丙酮、醛、内酯或羧基的 C=O 伸缩振动峰, 在 RBC 吸附后峰强增强。表明 -COOH、-OH 等官能团的存在可能是 RBC 吸附 Cd<sup>2+</sup> 的原因<sup>[23]</sup>。芳香结构可提供 π 电子, 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<sup>[24]</sup>, 氢键与 Cd-π 键的相互作用促进 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程。1455 cm<sup>-1</sup> 处为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 结构<sup>[20]</sup>, 吸附后峰强显著增强且向低波数方向移动, 这可能是形成了金属碳酸盐结构。880~780 cm<sup>-1</sup> 波段是 Si-O-Si 的对称拉伸振动<sup>[25]</sup>, 吸附后峰强增强, 可能形成了金属硅酸盐沉淀物。

### 2.5 芦苇生物质炭吸附镉前后 SEM 形貌表征

从 RBC500 的 SEM 形貌表征能够看出, 芦苇生物质炭在吸附前后发生了很大的变化: 吸附前生物质炭的炭化温度为 500 °C, 大部分形成有机挥发物, 故为多孔结构, 孔隙均匀完整, 从显微照片 (图5) 可以看出, 生物质炭的外表面充满了空腔; 相对于原始生物质炭, 吸附后生物质炭表面及孔隙均出现明亮的颗粒, 对这些颗粒进行 EDS 元素分析, 结果见图6。该白色颗粒状晶体含有 Cd 及大量的 C、O 元素和 Si 等多种矿物元素, 结合 FTIR 光谱图的官能团分析, 初步推断其为 Cd<sup>2+</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 共同形成的颗粒。

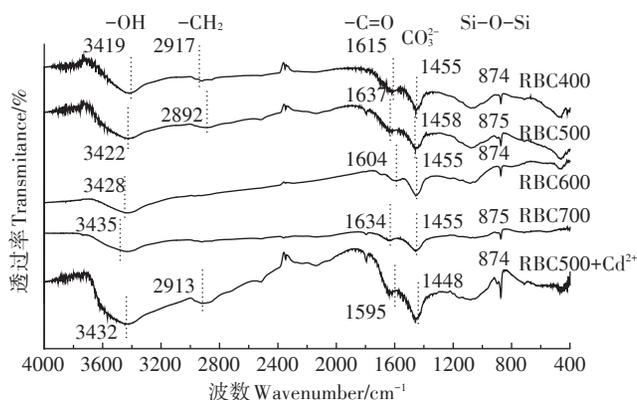


图4 不同热解温度下芦苇生物质炭和吸附 Cd<sup>2+</sup> 后的 RBC500 的红外光谱图

Figure 4 FTIR image for reed biochars of different pyrolysis temperature and RBC500 image after adsorption

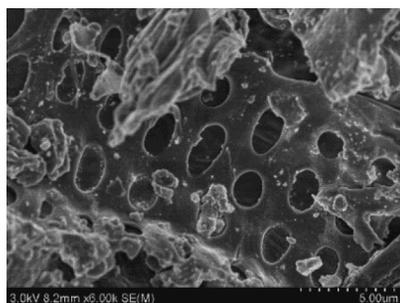


图5 吸附前芦苇生物质炭的SEM形貌表征( $\times 6000$ 倍)  
Figure 5 SEM morphology of reed biochar before adsorption  
( $\times 6000$  times)

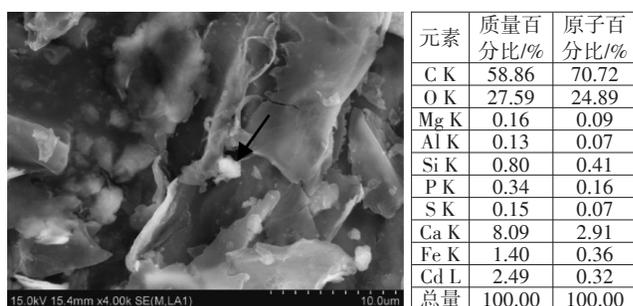


图6 吸附后芦苇生物质炭的EDS分析( $\times 4000$ 倍)  
Figure 6 EDS analysis of reed biochar after adsorption  
( $\times 4000$  times)

为了进一步探究芦苇生物质炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的机制,对吸附前后的RBC500进行XRD分析。如图7所示,吸附前芦苇生物质炭中含有大量的KCl和NaCl结晶,吸附后这两种晶体减少或消失,说明在吸附过程中发生了离子交换。吸附后XRD谱图显示有  $\text{CdCO}_3$  和  $\text{CdSiO}_3$  的峰出现,表明通过SEM-EDS鉴定的白色颗粒沉淀物是  $\text{CdCO}_3$  和  $\text{CdSiO}_3$ ,其中  $\text{CdCO}_3$  的谱线最为典型,表明  $\text{CdCO}_3$  是沉淀作用产生的主要化合物, $\text{Cd}^{2+}$  与RBC中的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  矿物质共沉淀是吸附机制之一。

## 2.6 芦苇生物质炭的吸附机制探究

从傅立叶红外光谱图可以看出,芦苇生物质炭表面含氧基团随温度变化的趋势显著,随着温度的升高,生物质炭表面含氧基团的数量减少。生物质炭中的  $-\text{OH}$  可能与重金属发生络合,吸附后位于  $3422\text{ cm}^{-1}$  的  $-\text{OH}$  移动到  $3432\text{ cm}^{-1}$ ,波峰增强,证明了这一表面吸附的存在<sup>[26]</sup>。虽然RBC500的比表面积及微孔容积较小,但是含氧官能团较多,能暴露出更多的活性位点与污染物络合,且具有较高的产率,因此,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下制成的芦苇生物质炭性能较好。

芦苇生物质炭原料中含有大量的KCl和NaCl结

晶,此外,根据EDS元素分析,生物质炭中还含有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等金属阳离子,用芦苇生物质炭进行溶液  $\text{Cd}^{2+}$  吸附时可以将这些阳离子释放出来,通过离子交换固定  $\text{Cd}^{2+}$ 。Zhang等<sup>[27]</sup>发现  $\text{Cd}^{2+}$  与含氧基团(如羧基、羟基和羰基)的表面络合最有可能通过  $\text{Cd}^{2+}$  与生物质炭中所含的复合金属阳离子发生交换,  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{CaCO}_3$  生成  $\text{CdCO}_3$ 。Gao等<sup>[23]</sup>计算了  $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  对  $300$ 、 $500$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$  热解温度下制得的稻草生物质炭  $\text{Cd}$  吸附容量的贡献率,分别为  $69.0\%$ 、 $66.7\%$ 、 $79.2\%$ ,这表明阳离子交换在吸附过程中起重要作用,  $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  在离子交换过程中占主导地位。

$\text{Cd}^{2+}$  可与多种矿物相沉淀促进吸附过程<sup>[28]</sup>。通过FTIR、EDS和XRD谱图进行综合分析,判断芦苇生物质炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的沉淀机制主要是形成了  $\text{CdCO}_3$  和  $\text{CdSiO}_3$  两种结晶,这与Gao等<sup>[23]</sup>、Xu等<sup>[29]</sup>的研究结果一致。Zhang等<sup>[28]</sup>在毛竹生物质炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  后的炭表面也发现了  $\text{CdCO}_3$  结晶,并提出  $\text{CO}_3^{2-}$  来自于生物质炭表面方解石( $\text{CaCO}_3$ )等碳酸盐矿物,而方解石不能溶解,因此  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的沉淀作用发生在生物质炭表面。

生物质炭富含芳香结构,具有芳香族  $\pi$  体系,可提供  $\pi$  电子与  $\text{Cd}^{2+}$  相互作用<sup>[30]</sup>。Harvey等<sup>[31]</sup>提出阳离子- $\pi$  键是低极性生物质炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的主要机制。在FTIR光谱中, $\text{CH}_2$ 峰( $2892\text{ cm}^{-1}$ )在吸附  $\text{Cd}^{2+}$  后出现蓝移,峰宽展宽,峰强增强, $\text{C}=\text{O}$ 峰( $1624\text{ cm}^{-1}$ )在吸附后峰强更明显,这些意味着更多的芳香族官能团参与RBC的吸附,因此推断  $\text{Cd}^{2+}$ - $\pi$  的相互作用可能在芦苇生物质炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  时起重要作用,这与张倩等<sup>[32]</sup>研究黍糠、菜籽饼生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附机制一致。

综上,芦苇生物质炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的机制(图8)归纳为①  $\text{Cd}^{2+}$  与生物质炭表面的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  发生共沉淀,

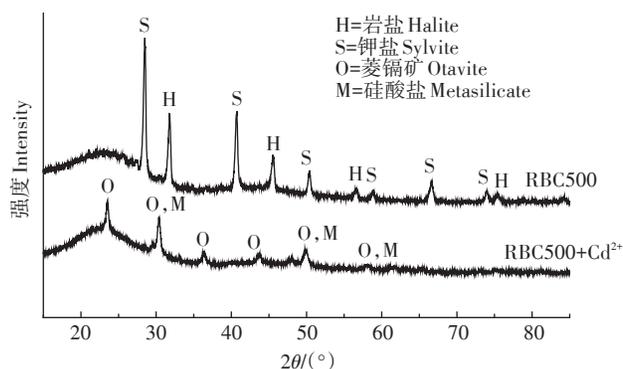


图7 吸附前后RBC500的XRD分析

Figure 7 XRD analysis of RBC500 before and after adsorption

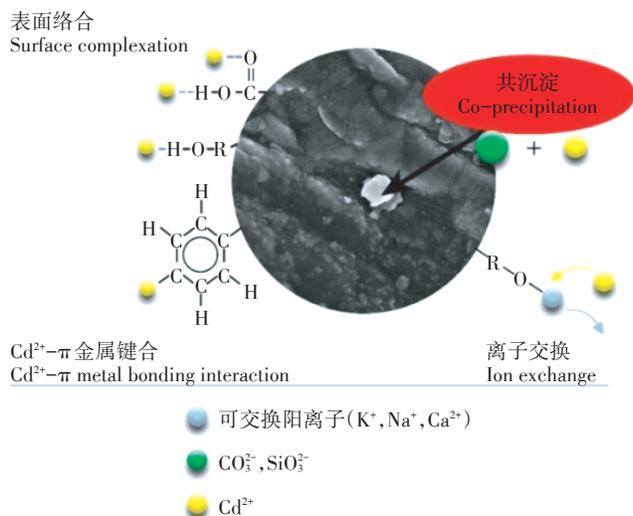


图8 芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 机理示意图

Figure 8 The schematic illustration for adsorption mechanisms of Cd<sup>2+</sup> on reed biochar

进而将 Cd<sup>2+</sup> 固定于表面；② Cd<sup>2+</sup> 与羟基络合发生表面吸附；③ Cd<sup>2+</sup> 与生物质炭中的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等阳离子进行离子交换；④ Cd<sup>2+</sup>-π 的键合作用能够提高芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的能力。

### 3 结论

(1) 热解温度对芦苇生物质炭的性能有很大的影响,随着热解温度升高,芦苇生物质炭 pH 升高,芳香性增强,极性减弱,稳定性增强,官能团种类减少,产率下降。

(2) 不同热解温度下芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的能力表现为 RBC500>RBC700>RBC600>RBC400; Cd<sup>2+</sup> 在芦苇生物质炭上的吸附符合准二级动力学方程,且存在内扩散。

(3) 芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 符合 Langmuir 等温吸附模型,最大理论吸附量为 39.05 mg·g<sup>-1</sup>, 500 °C 是最优热解温度。

(4) 芦苇生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 有以下 4 种机制: 阳离子交换, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 Cd<sup>2+</sup> 的共沉淀作用, 羟基与 Cd<sup>2+</sup> 络合作用以及 Cd<sup>2+</sup>-π 重金属键合作用。

#### 参考文献:

[1] 张 燕, 铁柏清, 刘孝利, 等. 玉米秸秆生物质炭对稻田土壤砷、镉形态的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(2): 715-721.  
ZHANG Yan, TIE Bo-qing, LIU Xiao-li, et al. Effects of waterlogging and application of bio-carbon from corn stalks on the physico-chemical properties and the forms of arsenic and cadmium in arsenic and cadmium-contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38

(2): 715-721.  
[2] 仇 赉, 周欣彤, 韩 卉, 等. 互花米草生物质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 Zhen, ZHOU Xin-tong, HAN Hui, 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.  
[3] 刘中华, 范传芳, 张记市, 等. 啤酒糟及其生物质炭吸附废水中 Cr(VI)[J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版), 2017, 31(4): 19-24.  
LIU Zhong-hua, FAN Chuan-fang, ZHANG Ji-shi, et al. Cr(VI) adsorption from wastewater by brewer's grain and its biochars[J]. *Journal of Qilu University of Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 31(4): 19-24.  
[4] 李 锦, 祖艳群, 李 刚, 等. 载镧或铈生物质炭吸附水体 As(V) 的作用机制[J]. 环境科学, 2018, 39(5): 2211-2218.  
LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, et al. Mechanism of As(V) removal from water by lanthanum and cerium modified biochars[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(5): 2211-2218.  
[5] 吴晴雯, 孟 梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物质炭对水中菲和 1,1-二氯乙烯的吸附特性[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 680-688.  
WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, et al. Sorption characteristics of phenanthrene and 1,1-dichloroethene onto reed straw biochar in aquatic solutions[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(2): 680-688.  
[6] Xu M, Hadi P, Chen G, et al. Removal of cadmium ions from wastewater using innovative electronic waste-derived material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273(3): 118-123.  
[7] 张涵瑜, 王兆炜, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物质炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 689-696.  
ZHANG Han-yu, WANG Zhao-wei, GAO Ju-hong, et al. Adsorption characteristics of norfloxacin by biochars derived from reed straw and municipal sludge[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(2): 689-696.  
[8] Inyang M I, Gao B, Yao Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2016, 46(4): 406-433.  
[9] 吴晴雯, 孟 梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物质炭对水体中重金属 Ni<sup>2+</sup> 的吸附特性[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1703-1709.  
WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, et al. Adsorption behaviors of Ni<sup>2+</sup> onto reed straw biochar in the aquatic solutions[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(9): 1703-1709.  
[10] Peng P, Lang Y H, Wang X M. Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 90: 225-233.  
[11] Wang Y, Zhang Y, Li S Y, et al. Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed derived biochar by tannic acid[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 268(15): 658-666.  
[12] 周涵君, 于晓娜, 孟 琦, 等. 热解温度对油菜秸秆炭理化特性及孔隙结构的影响[J]. 河南农业大学学报, 2018, 52(6): 983-990.  
ZHOU Han-jun, YU Xiao-na, MENG Qi, et al. Physicochemical properties and pore structure of rape straw biochar under different pyrolyzed temperatures[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2018,

- 52(6):983-990.
- [13] 孟 梁,侯静文,郭 琳,等. 芦苇生物质炭制备及其对Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(1):5-8.  
MENG Liang, HOU Jing-wen, GUO Lin, et al. Preparation of reed derived-biochar and its adsorption kinetic of Cu<sup>2+</sup>[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2015, 34(1):5-8.
- [14] Moreno-Barbosa J J, López-Velandia C, Maldonado A D P, et al. Removal of lead( II ) and zinc( II ) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell[J]. *Adsorption*, 2013, 19(2/3/4):675-685.
- [15] 朱宝华,周宇照,王维大. 芦苇秸秆生物质炭吸附铅的动力学与等温线[J]. 湿法冶金, 2016, 35(4):297-302.  
ZHU Bao-hua, ZHOU Yu-zhao, WANG Wei-da. Adsorption kinetic and isotherm of lead ions onto reed straw derived-biochar[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2016, 35(4):297-302.
- [16] Zhao H X, Lang Y H. Adsorption behaviors and mechanisms of florfenicol by magnetic functionalized biochar and reed biochar[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 88:152-160.
- [17] 周 强,段钰锋,冒咏秋,等. 活性炭汞吸附动力学及吸附机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(29):10-17.  
ZHOU Qiang, DUAN Yu-feng, MAO Yong-qiu, et al. Kinetics and mechanism of activated carbon adsorption for mercury removal[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2013, 33(29):10-17.
- [18] 黄 华,王雅雄,唐景春,等. 不同烧制温度下玉米秸秆生物质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.
- [19] 储 伟. 催化剂工程[M]. 成都:四川大学出版社, 2006:44.  
CHU Wei. Catalyst engineering[M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2006:44.
- [20] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5222-5228.
- [21] 王震宇,刘国成,Xing M,等. 不同热解温度生物质炭对Cd( II )的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12):4735-4744.  
WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Xing M, et al. Adsorption of Cd( II ) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [22] Fukushima M, Yamamoto K, Ootsuka K, et al. Effects of the maturity of wood waste compost on the structural features of humicacids[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2):791-797.
- [23] Gao L Y, Deng J H, Huang G F, et al. Relative distribution of Cd<sup>2+</sup> adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272:114-122.
- [24] 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.
- [25] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2版. 北京:化学工业出版社, 2010:377-388.  
WENG Shi-fu. Fourier translation infrared spectroscopy[M]. Second Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:377-388.
- [26] Guo H, Zhang S, Kou Z, et al. Removal of cadmium( II ) from aqueous solutions by chemically modified maize straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115:177-185.
- [27] 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, 153:68-73.
- [28] Zhang C, Shan B Q, Tang W Z, et al. Comparison of cadmium and lead sorption by *Phyllostachys pubescens* biochar produced under a low-oxygen pyrolysis atmosphere[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238:352-360.
- [29] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1):358-368.
- [30] Deng Y Y, Huang S, David A, et al. Quantitative mechanisms of cadmium adsorption on rice straw and swine manure-derived biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 32418-32432.
- [31] Harvey O R, Herbert B E, Rhue R D, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13):5550-5555.
- [32] 张 倩,柳超颖,范子哲,等. 黍糠、菜籽饼生物质炭的制备及其对重金属Cd<sup>2+</sup>的吸附[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(2):664-670.  
ZHANG Qian, LIU Chao-ying, FAN Zi-xi, et al. On the preparation of pyrolysis of the millet bran biochar and the rapeseed cake biochar and their adsorption behavior of Cd<sup>2+</sup>[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(2):664-670.