沸石改性生物炭对重金属Pb(Ⅱ)的吸附性能及其机理

李俊杰, 汪玉瑛, 黄嘉琪, 程凯, 吕豪豪, 何莉莉, 俞娟

引用本文:
李俊杰, 汪玉瑛, 黄嘉琪, 等. 沸石改性生物炭对重金属Pb(Ⅱ)的吸附性能及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(12): 3230-3240.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2024-0802

李俊杰, 汪玉瑛, 黄嘉琪, 等. 沸石改性生物炭对重金属Pb(Ⅱ)的吸附性能及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(12): 3230-3240.
LI J J, WANG Y Y, HUANG J Q, et al. Modified zeolite biochar for the adsorption performance and mechanism of heavy metal Pb(Ⅱ)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2025, 44(12): 3230-3240.

开放科学OSID

沸石改性生物炭对重金属Pb(Ⅱ)的吸附性能及其机理

李俊杰[1], 汪玉瑛[2], 黄嘉琪[1], 程凯[3], 吕豪豪[2], 何莉莉[2], 俞娟[1*]

(1.北京理工大学珠海学院, 广东 珠海 519088; 2.浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021; 3.安徽科技学院资源与环境学院, 安徽 滁州 311300)

摘 要: 为探究沸石改性生物炭对重金属Pb(Ⅱ)污染水体处理的效果及其机制,采用一步共热解法制备了不同沸石添加比例的沸石改性生物炭,并选取稻壳作为生物炭前驱体,利用比表面积(BET)、扫描电镜及能谱(SEM-EDS)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对沸石改性生物炭复合材料进行表征,并探究了在不同pH值(pH 2.0~6.0)、反应时间(0~24 h)、初始Pb(Ⅱ)浓度(10~80 mg·L^{-1})及离子强度(0~0.5 mol·L^{-1} NaCl)条件下,改性生物炭对Pb(Ⅱ)的吸附行为。结果显示,沸石颗粒与生物炭复合成功,稻壳炭与沸石-生物炭复合材料在溶液pH值为6.0时对Pb(Ⅱ)的去除率最高,最优反应时间为12~24 h,最优Pb(Ⅱ)溶液初始浓度为25~65 mg·L^{-1}。未改性生物炭(BC)、ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1对Pb(Ⅱ)的吸附过程更符合准二级动力学模型,Freundlich模型能更好地拟合ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1对Pb(Ⅱ)的吸附等温过程。电解质NaCl浓度为0和0.001 mol·L^{-1}时,BC和ZR1∶2对Pb(Ⅱ)的去除效果最佳且无显著差异,但随着NaCl浓度增大,吸附剂对Pb(Ⅱ)的去除率呈先降后升的趋势。研究表明,沸石改性生物炭是高效的重金属Pb(Ⅱ)吸附材料,其最优质量比为1∶2,吸附性能优于未改性稻壳炭。通过优化制备条件和吸附参数,可实现Pb(Ⅱ)污染水体的有效治理。

关键词: 沸石;生物炭;Pb(Ⅱ);吸附性能;一步共热解法
中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2025)12-3230-11 doi:10.11654/jaes.2024-0802

Modified zeolite biochar for the adsorption performance and mechanism of heavy metal Pb(Ⅱ)

LI Junjie[1], WANG Yuying[2], HUANG Jiaqi[1], CHENG Kai[3], LÜ Haohao[2], HE Lili[2], YU Juan[1*]

(1. Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Zhuhai 519088, China; 2. Institute of Environment, Resource, Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 3. College of Resource and Environment, Anhui Science and Technology University, Chuzhou 311300, China)

Abstract: To investigated the remediation performance and mechanisms of zeolite-modified biochar composites for Pb(Ⅱ)-contaminated water treatment. Zeolite-biochar composites with different mass ratios were synthesized via one-step co-pyrolysis using rice husk as the biomass precursor. Comprehensive characterization was conducted employing brunauer-emmett-teller (BET) analysis, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The adsorption behavior was evaluated under varying environmental conditions including solution pH (2.0-6.0), contact time (0-24 h), initial Pb(Ⅱ) concentrations (10-80 mg·L^{-1}), and ionic strength (0-0.5 mol·L^{-1} NaCl). Experimental results demonstrated successful composite formation with optimal Pb(Ⅱ) removal efficiency observed at pH 6.0. The optimal parameters were identified as 12-24 h contact time and 25-65 mg·L^{-1} initial Pb(Ⅱ) concentration. Adsorption kinetics for BC, ZR1∶1, ZR1∶2, and ZR2∶1 composites followed pseudo-second-order models, while the Freundlich isotherm model best described the multilayer adsorption process. Notably, NaCl concentration exhibited a biphasic effect on Pb(Ⅱ) removal efficiency, showing comparable

收稿日期: 2024-09-25 **录用日期:** 2025-02-28
作者简介: 李俊杰(2002—),男,广东广州人,主要研究方向为环境科学。E-mail: lijunjie_2025@163.com
***通信作者:** 俞娟 E-mail:15296@bitzh.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金项目(42307300)
Project supported: National Natural Science Foundation of China(42307300)

performance at 0 and 0.001 mol·L^{-1}, followed by a characteristic decrease-increase pattern with increasing ionic strength. The 1∶2 zeolite-biochar composite demonstrated superior adsorption capacity compared to unmodified biochar. This research provides an optimized strategy for Pb(Ⅱ) contamination remediation.

Keywords: zeolite; biochar; Pb(Ⅱ); adsorption; one-step co-pyrolysis

Pb(Ⅱ)在环境中的大量积累会对生态环境构成威胁,且其可通过食物链等累积危害人体健康。目前含铅废水的常用处理方法有化学沉淀、吸附、离子交换和电化学技术等[1]。其中吸附法操作简便、成本低且效率高,是最有前景的方法之一。碳基材料如生物炭,是重金属废水处理的理想吸附剂[2]。生物炭具有不溶性、高芳香性、高碳含量[3]、较大比表面积和发达孔结构等特点,同时富含矿物成分和极性官能团,在处理水体重金属污染中展现出高效特性[4]。但其在实践应用中仍面临难题[5]:如生物炭的吸附效果受共存物质干扰;处理高浓度重金属废水时其吸附容量易饱和,需频繁更换[6]。因此对生物炭进行改性成为研究热点[7]。目前,膨润土-生物炭复合材料已用于处理水污染物[8],以凹凸棒土、高岭土、蛭石等黏土矿物[9]改性的生物炭也被用作土壤重金属钝化剂[10]。

沸石作为矿物材料,其硅氧和铝氧四面体结构呈弱电性[11],巨大比表面积和丰富孔道结构具备对阳离子的强吸附力[12]。相较壳聚糖改性聚丙烯等材料[13],将沸石用于生物炭的改性,能有效结合沸石的离子交换性和生物炭的高含碳量及多孔性。因此,本研究采用限氧炭化法,将沸石与稻壳按不同质量比混合共热改性,制备沸石-生物炭复合材料[14]。并经等温吸附试验,采用平衡振荡法,研究改性前后生物炭在不同pH值、反应时间、初始Pb(Ⅱ)浓度、离子强度等条件下对重金属Pb(Ⅱ)吸附特征的影响,探究其吸附热力学及动力学特征和吸附机理,确定最佳吸附条件范围,优化复合材料最佳配比。

1 材料与方法

1.1 供试材料

沸石产自河北,购于网上。稻壳收集于浙江省农业科学院杨度试验基地。$Pb(NO_3)_2$、NaOH、NaCl为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。所有化学溶液均使用超纯水制备。

1.2 稻壳炭的制备

稻壳烘干处理后备用。将破碎处理的稻壳装入石英坩埚,采用限氧炭化法在气氛保护箱式炉中以5 ℃·min^{-1}加热至500 ℃,恒温2 h,制得未改性的稻壳炭,标记为BC。样品自然冷却至室温后,研磨通过100目筛,备用。

1.3 沸石-生物炭复合材料的制备

通过混合共热解,将沸石粉末与破碎处理的稻壳按沸石质量∶稻壳质量=1∶1、1∶2、2∶1分别均匀混合,步骤同1.2,制得3种沸石-生物炭复合材料,分别标记为ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1处理。

1.4 稻壳炭和沸石-生物炭复合材料理化性质的测定

采用X射线衍射仪(布鲁克D8,德国)、扫描电子显微镜(Sigma 300,蔡司,德国)、X射线谱仪(Sigma 300,蔡司,德国)、傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET 6700,赛默飞,美国)分析晶形结构、表面形貌、元素组成及表面官能团[15]。采用比表面积及孔径分析仪(3Flex 5.02,Micromeritics,美国)分析比表面积、孔隙体积及孔径。采用元素分析仪(Vario Isotope Cube)分析C、H、N和S含量,并经灰分校正后得出O元素的含量[16]。取0.500 0 g BC、ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1分别溶于10 mL去离子水,振荡10 min后过滤,使用pH计(Mettler Toledo FE28)分别测定滤液pH。将样品放入恒质量的坩埚称量后,分别放入800 ℃的马弗炉敞口煅烧2 h至恒质量,冷却后再次称量以计算灰分含量。

1.5 吸附实验

1.5.1 Pb(Ⅱ)储备液的配制

取1.598 5 g $Pb(NO_3)_2$于烧杯并加入适量蒸馏水,搅拌后转入1 000 mL容量瓶,配制1 000 mg·L^{-1} Pb(Ⅱ)储备液,室温保存待用。

1.5.2 溶液pH对吸附的影响

稀释Pb(Ⅱ)储备液至50 mg·L^{-1}[Pb(Ⅱ)溶液V],使用0.1 mol·L^{-1} NaOH调节pH至2.0、3.0、4.0、5.0、6.0。分别取0.05 g改性前后的吸附剂置于离心管,加入40 mL Pb(Ⅱ)溶液V,于25 ℃,180 r·min^{-1}振荡24 h后过滤,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定滤液Pb(Ⅱ)浓度,确定最适pH值。

1.5.3 反应时间对吸附的影响

使用0.1 mol·L^{-1} NaOH调节至最适pH值,分别取0.05 g改性前后的吸附剂置于离心管,加入40 mL Pb(Ⅱ)溶液V,于25 ℃,180 r·min^{-1}分别振荡10 min、30 min、1 h、3 h、5 h、7 h、12 h、24 h后过滤,测定滤液

Pb(Ⅱ)浓度。

1.5.4 初始浓度对吸附的影响

稀释Pb(Ⅱ)储备液分别至10、25、35、50、65、80 mg·L^{-1},使用0.1 mol·L^{-1} NaOH调节至最适pH值,分别取0.05 g改性前后的吸附剂置于离心管,加入40 mL Pb(Ⅱ)溶液V,于25 ℃,180 r·min^{-1}振荡24 h后过滤,测定滤液Pb(Ⅱ)浓度。

1.5.5 离子强度对吸附的影响

以NaCl作为电解质,分别配制0、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 mol·L^{-1} NaCl及50 mg·L^{-1} Pb(Ⅱ)的混合溶液,使用0.1 mol·L^{-1} NaOH调节至最适pH值。分别取0.05 g BC和改性后吸附效果最佳的吸附剂于离心管,加入40 mL Pb(Ⅱ)溶液V,于25 ℃,180 r·min^{-1}振荡24 h后过滤,测定滤液Pb(Ⅱ)浓度。

1.6 吸附动力学研究

将所得实验数据分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型[13]进行拟合,方程如式(1)、式(2)所示。

$$\lg(q_e-q_t)=\lg q_e-\frac{tk_1}{2.303} \quad (1)$$

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

式中:q_e和q_t分别表示达到吸附平衡和时间t时的吸附量,mg·g^{-1};k_1表示准一级吸附速率常数,min^{-1};k_2表示准二级吸附速率常数,g·mg^{-1}·min^{-1}。

1.7 吸附等温线研究

Langmuir模型模拟均质表面单分子层吸附且无相互影响,吸附剂表面呈现出饱和时,吸附容量达至峰值。Freundlich模型描述非均质表面多分子层吸附现象[17]。Langmuir模型方程如式(3)、式(4)所示;Freundlich模型方程如式(5)、式(6)所示。

$$q_e=\frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (3)$$

转换成线性方程为:

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{1}{q_{max}K_L}+\frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

$$q_e=K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

转换成线性方程为:

$$\lg q_e=\lg K_F+\frac{1}{n}\lg C_e \quad (6)$$

式中:q_e为平衡吸附量,mg·g^{-1};C_e为平衡溶液浓度,mg·L^{-1};q_{max}为最大吸附量,mg·g^{-1};K_L、K_F、n为吸附常数。

1.8 解吸及循环实验

分别取一定量吸附Pb(Ⅱ)后的生物炭于离心管中,加入40 mL 0.1 mol·L^{-1} HCl溶液,25 ℃下振荡12 h后离心,测定解吸后溶液Pb(Ⅱ)浓度。循环试验采用吸附-脱附循环法,在相同条件下重复5次。用0.1 mol·L^{-1} HCl和纯水洗涤剩余固体两次,再次加入40 mL Pb(Ⅱ)溶液V,重复上述步骤。5次循环后,分析滤液中Pb(Ⅱ)浓度变化。

1.9 数据处理

利用Excel计算平均值,Origin绘图,Adobe Photoshop处理SEM图像。

2 结果与讨论

2.1 稻壳炭和沸石-生物炭复合材料的基本理化性质

如表1所示,4种吸附剂均呈碱性,BC的pH值最高(9.61),ZR2∶1最低(8.11)。沸石-生物炭复合材料在热解过程中,沸石受生物质炭化的影响,ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1的碱性相对BC有所降低,这与邓朝霞等[18]的研究结果相符。生物炭的碱性源于其热解过程中形成的含氧官能团在溶液中释放的碱性物质[19]。较高的pH值可使生物炭在吸附中缓冲溶液的酸度[20],碱性环境能减少H^+与金属离子的竞争,提升吸附材料对Pb(Ⅱ)的吸附率。电导率BC最高(1 875.67 μS·cm^{-1})、ZR2∶1最低(202.03 μS·cm^{-1})。沸石改性后,复合材料的电导率降低,这与生物质和矿物的种类有关。生物炭电导率与其表面可溶性盐含量相关,高电导率表明含更多可溶性盐,利于离子交换吸附Pb(Ⅱ),但也可能降低选择性[21]。灰分BC最低(37.28%),ZR2∶1最高(83.52%),说明沸石中含有丰富的矿物质。灰分含量越高,生物炭中的矿物质越丰富,从而提供了额外的吸附位点,增强了对Pb(Ⅱ)的化学吸附和络合作用[22]。

H/C原子比能反映吸附剂的芳香性,比值越低,芳香性越强。O/C原子比指示吸附剂的极性,比值越高则极性越大。从表2可知,BC的C含量最高(51.98%),O含量(43.17%)、H/C和O/C的比值(0.07和0.83)最低,表明BC具有较高芳香性[23]和较低极

表1 吸附剂的基本理化性质

Table 1 Adsorbent's basic physicochemical properties

吸附剂 Adsorbent	pH	电导率EC/(μS·cm^{-1})	灰分 Ash content/%
BC	9.61	1 875.67	37.28
ZR1∶1	8.33	344.33	76.28
ZR1∶2	8.22	457.67	66.45
ZR2∶1	8.11	202.03	83.52

性。相反,ZR2∶1的C含量最低(10.61%),O含量(85.89%)、H/C和O/C的比值(0.30和8.10)最高,表明ZR2∶1的芳香性较低,极性较高,含有较多的极性官能团。研究表明,对于富含芳香碳的BC,其芳香性通过提供稳定的π-π堆积作用,与污染物形成强吸附力[24]。而对于ZR2∶1,尽管其芳香性较低,但由于极性官能团的存在,能与极性金属离子形成更稳定的化学键[25]。

表2 吸附剂的元素组成

Table 2 Elemental composition of the adsorbent

吸附剂 Adsorbent	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%	H/C	O/C
BC	51.98	3.79	0.81	0.25	43.17	0.07	0.83
ZR1∶1	15.44	3.34	0.28	0.18	80.76	0.22	5.23
ZR1∶2	29.09	3.64	0.44	0.20	66.63	0.13	2.29
ZR2∶1	10.61	3.14	0.20	0.16	85.89	0.30	8.10

沸石、BC、ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1的比表面积、总孔隙体积、孔径数见表3。BC的比表面积最小(7.50 $m^2·g^{-1}$),沸石最大(39.56 $m^2·g^{-1}$),反映了沸石自身具有高吸附量的特征[26]。ZR1∶2的比表面积为15.75 $m^2·g^{-1}$,较BC提高了8.25 $m^2·g^{-1}$,表明改性使生物炭的比表面积增大,吸附面积增大,吸附性增强,同时孔隙度增大,孔隙结构更发达[27]。傅里叶红外光谱结果显示沸石-生物炭复合材料的表面官能团增多,为重金属Pb(Ⅱ)的吸附提供了更多位点。

如图1所示,4种吸附剂均呈束状结构,ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1表面附着有沸石颗粒。BC表面较粗糙,存在杂乱的孔隙和碎屑[28];ZR1∶1表面大部分光滑,但也存在大小和形状不一的孔隙;ZR1∶2表面粗糙,有蜂窝状孔隙,部分沸石颗粒附着在生物炭表面,部分嵌入其孔隙中;ZR2∶1表面较光滑,均匀附着许多沸石颗粒。根据能量色散光谱分析结果(图2)可知,改性前BC的C、O和N含量最高,改性后ZR1∶1、ZR1∶2、ZR2∶1中C、O和Si的含量最高,原因是沸石

表3 吸附剂的比表面积及孔结构参数

Table 3 Surface area and pore structure parameters of the adsorbent

吸附剂 Adsorbent	BET比表面积 BET surface area/($m^2·g^{-1}$)	总孔隙体积 Pore volume/($cm^3·g^{-1}$)	孔径 Pore size/nm
沸石	39.56	0.074	7.44
BC	7.50	0.023	12.23
ZR1∶1	9.00	0.025	11.46
ZR1∶2	15.75	0.032	8.15
ZR2∶1	9.38	0.038	16.15

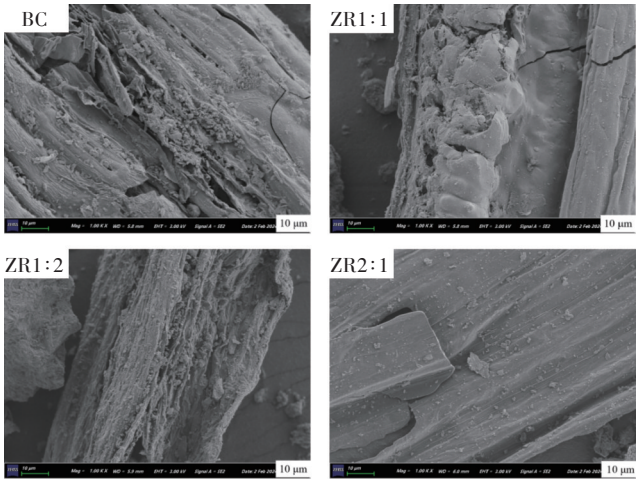

图1 吸附Pb(Ⅱ)前BC、ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1的扫描电镜图

Figure 1 SEM of BC, ZR1∶1, ZR1∶2, and ZR2∶1 before adsorption of Pb(Ⅱ)

的主要成分含Si、O元素,沸石的添加使改性后生物炭的Si、O含量升高。SEM-EDS结果表明改性实验成功,沸石颗粒与稻壳炭结合良好,这与Ahmad等[29]和Mosa等[30]的研究结果一致。

如图3所示,BC于2θ=22°处出现一个宽峰,该特征衍射峰代表C;2θ=28.316°处出现的尖锐衍射峰是石英结构SiO_2的主峰。ZR1∶1、ZR1∶2和ZR2∶1均出现多个尖锐衍射峰,同样在2θ=22°、2θ=26°、2θ=30°处较为明显。2θ=22°和2θ=26°处的衍射峰代表无机矿物组分SiO_2,2θ=30°处是$CaCO_3$的衍射峰,复合材料的SiO_2特征峰增多,说明沸石改性为生物炭引入的Si元素以SiO_2的形式存在[31],复合材料结合了沸石与生物炭的两种特征峰。

如图4所示,BC主要在3 459、1 593、1 438、1 096、802、462 cm^{-1}处有较强的吸收峰;ZR1∶1主要在3 454、1 644、1 082、793、468 cm^{-1}处有较强的吸收峰;ZR1∶2的主要吸收峰在3 438、1 618、1 082、794、464 cm^{-1};ZR2∶1的主要吸收峰在3 445、1 631、1 080、794、605、468 cm^{-1}。4种吸附剂均在3 500~3 200 cm^{-1}处出现O—H伸缩振动吸收峰,在1 725~1 500 cm^{-1}处出现C═O或C═C伸缩振动吸收峰。BC在波长为1 438 cm^{-1}处出现了—CH_2—基团的吸收峰[32]。3种沸石-生物炭复合材料在1 150~1 050 cm^{-1}处存在Si—O—Si伸缩振动吸收峰,790 cm^{-1}附近有Si—O或Al—O伸缩振动吸收峰和500~400 cm^{-1}处有Si—O或Al—O弯曲振动吸收峰,这与沸石中的硅铝酸盐有关,且与X射线光谱分析结果一致,说明沸石改性生物炭成功,复合材料结合了沸石与稻壳炭的两种特性;ZR2∶1在

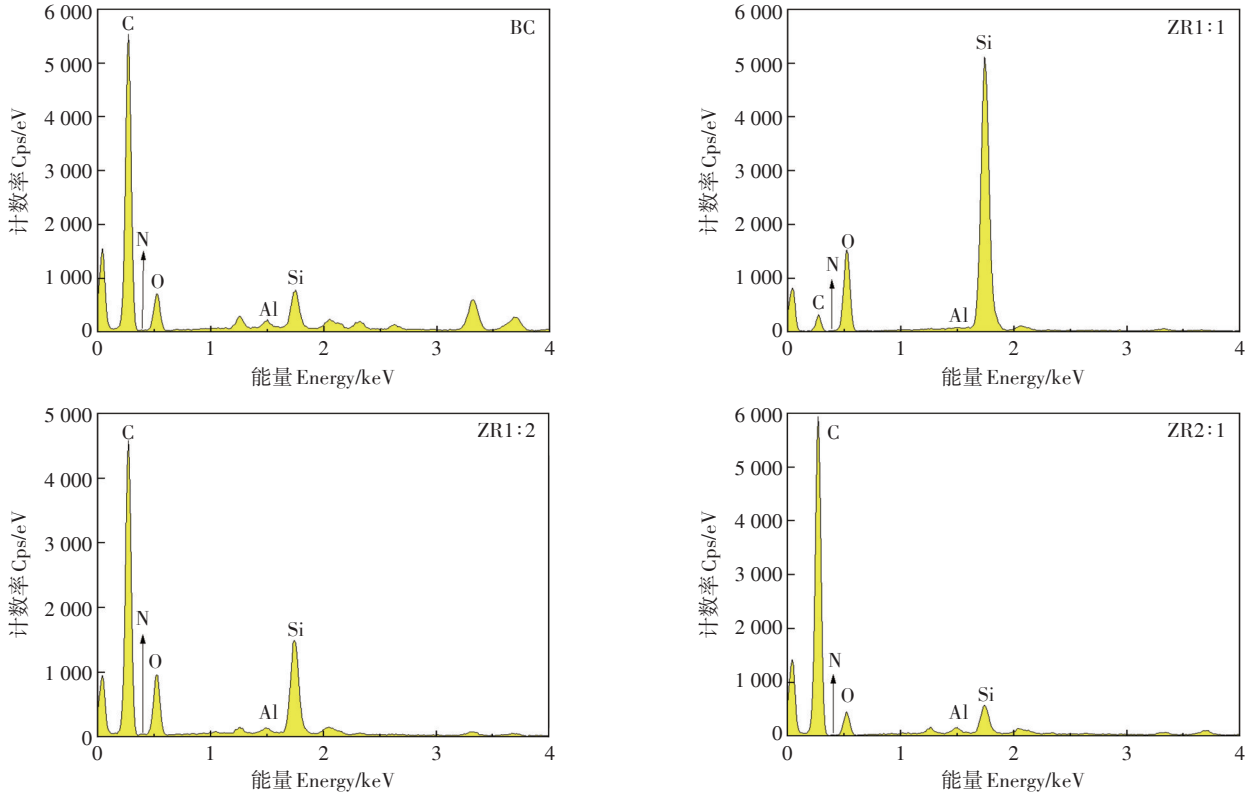

图2 吸附Pb(Ⅱ)前BC、ZR1:1、ZR1:2和ZR2:1的能量光谱色散结果

Figure 2 EDS results of BC, ZR1:1, ZR1:2, and ZR2:1 before adsorption of Pb(Ⅱ)

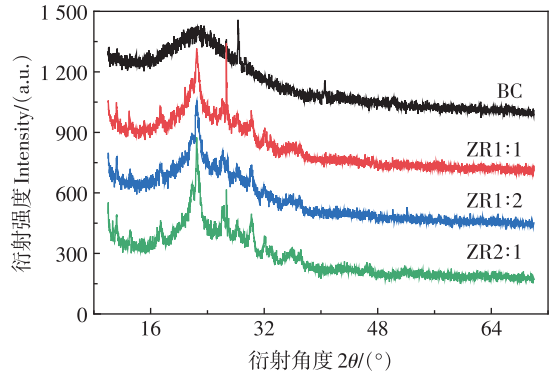

图3 吸附Pb(Ⅱ)前BC、ZR1:1、ZR1:2和ZR2:1的X射线衍射图

Figure 3 XRD pattern of BC, ZR1:1, ZR1:2, and ZR2:1 before adsorption of Pb(Ⅱ)

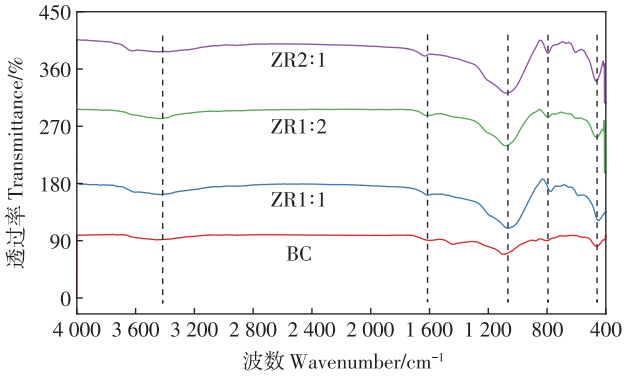

图4 吸附Pb(Ⅱ)前BC、ZR1:1、ZR1:2和ZR2:1的傅里叶红外光谱图

Figure 4 FTIR graph of BC, ZR1:1, ZR1:2, and ZR2:1 before adsorption of Pb(Ⅱ)

605 cm^{-1}处出现C—H弯曲振动或C—C键振动吸收峰。从傅里叶红外光谱结果得出，复合材料不仅保留了沸石较为稳定的特性，还结合了稻壳炭的—COOH、—OH等含氧官能团[33]，从而有利于去除重金属Pb(Ⅱ)。

2.2 稻壳炭和沸石-生物炭复合材料的吸附性能

2.2.1 溶液pH对吸附Pb(Ⅱ)的影响

预实验表明，pH>6.0会产生$Pb(OH)_2$沉淀，原因是溶液中的铅主要以Pb^{2+}、$Pb(OH)^+$、$Pb(OH)_2$、$Pb(OH)_3^-$、$Pb(OH)_4^{2-}$等形式存在，随着pH增大，OH^-浓度也增大，产生沉淀[34]，从而影响生物炭对Pb(Ⅱ)的吸附[35]。因此本实验调节初始溶液pH值介于2.0~6.0。

图5表明4种吸附剂在pH为2.0和3.0时对Pb(Ⅱ)的吸附效果整体偏差，其中去除率最低为BC(11.59%)，该溶液中H^+含量高，Pb(Ⅱ)与H^+相互竞争

吸附位点[36],吸附效果不佳。在低pH值范围,沸石-生物炭复合材料对Pb(Ⅱ)的吸附效果优于BC,是由于前者的比表面积更大,为Pb(Ⅱ)提供了更多吸附位点。pH为4.0~6.0时,各吸附剂对Pb(Ⅱ)的去除率随pH的增加而增大;pH为6.0,4种材料对Pb(Ⅱ)的吸附效果均最佳,故将pH 6.0作为后续实验探究的定量条件。

2.2.2 反应时间对吸附Pb(Ⅱ)的影响

图6反映BC和沸石-生物炭复合材料在不同反应时间下对Pb(Ⅱ)的去除率及其变化规律。4种吸附剂对Pb(Ⅱ)的吸附速率很快,仅10 min对Pb(Ⅱ)的去除率即可达到80%以上。随着反应时间的增加,各吸附剂对Pb(Ⅱ)的去除率逐渐增大,BC、ZR1:1、ZR1:2和ZR2:1在12 h时对Pb(Ⅱ)的去除率分别为91.51%、91.06%、92.37%和90.34%;反应时间至24 h时,BC对Pb(Ⅱ)的去除率略有上升,而ZR1:2和ZR2:1对Pb(Ⅱ)的去除率均下降,原因是后者在12~24 h间发生了解吸;ZR1:1在反应24 h时对Pb(Ⅱ)的去除率达到最高(93.31%)。故后续实验选择反应时间为24 h。

2.2.3 溶液初始浓度对吸附Pb(Ⅱ)的影响

随着初始浓度的升高,4种吸附剂对Pb(Ⅱ)的平衡吸附量均增大(图7)。由于吸附剂的吸附位点较多,初始浓度提升,使得吸附剂与吸附质间的接触面增大;当初始浓度低时,吸附位点充足,Pb(Ⅱ)与吸附剂表面的阳离子进行离子交换,竞争不明显,吸附量持续增大[37]。然而吸附位点有限,随初始浓度升高吸附竞争增强,吸附达到平衡[38]。当Pb(Ⅱ)溶液浓度为10 mg·L^{-1},Pb(Ⅱ)的吸附量最小,且随初始浓度的增加而吸附量增大;浓度为80 mg·L^{-1}时,4种吸附剂对Pb(Ⅱ)的吸附量最大。结合去除率分析,吸附

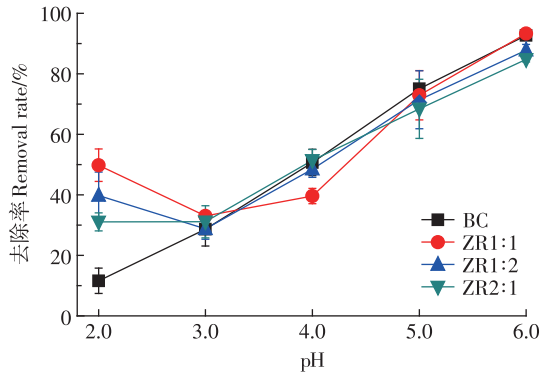

图5 pH对吸附剂吸附Pb(Ⅱ)的影响

Figure 5 Effects of pH on the adsorption of Pb(Ⅱ) by the adsorbent

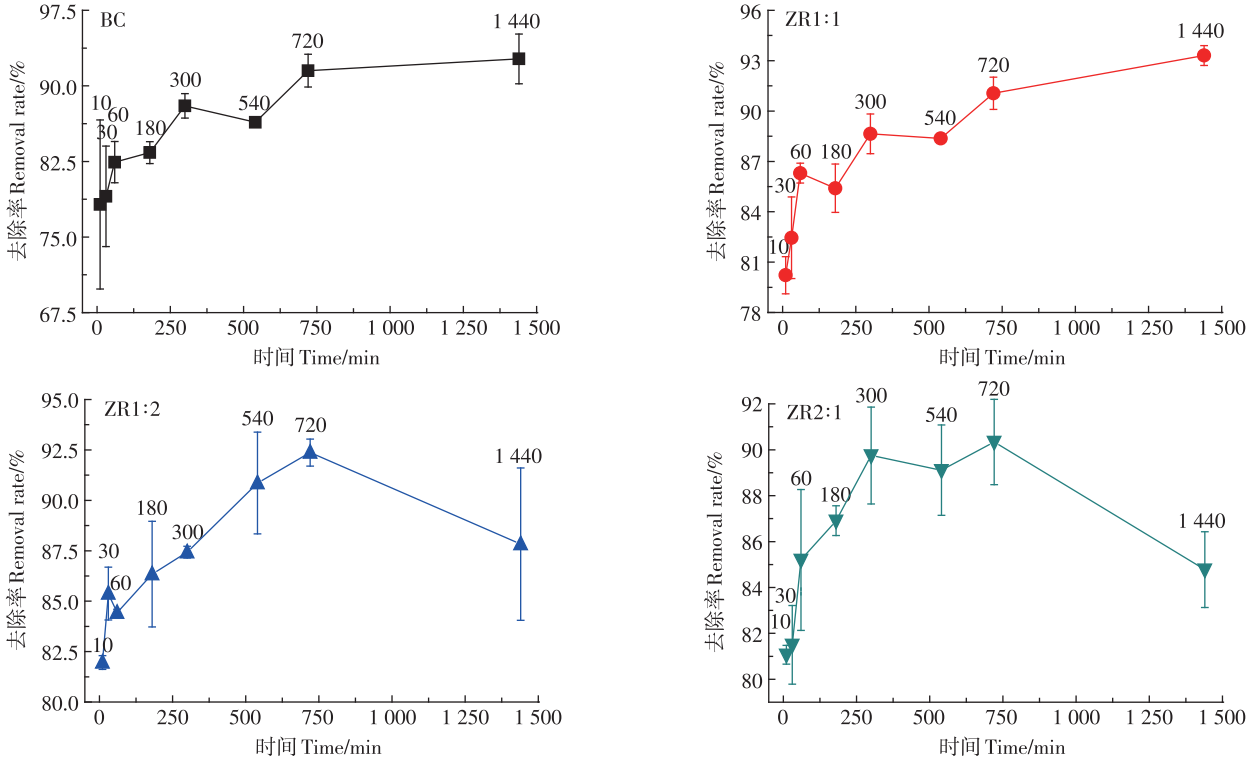

图6 反应时间对吸附剂吸附Pb(Ⅱ)的影响

Figure 6 Effects of reaction time on the adsorption of Pb(Ⅱ) by the adsorbent

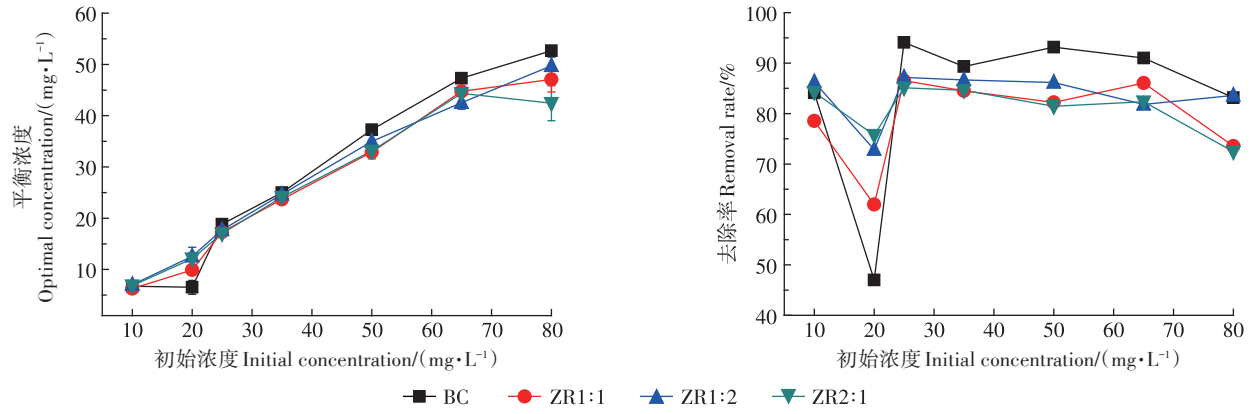

图7 铅溶液初始浓度对吸附剂吸附Pb(Ⅱ)的影响

Figure 7 Effects of the initial concentration of lead solution on the adsorption of Pb(Ⅱ) by the adsorbent

Pb(Ⅱ)的最优初始浓度为25~65 mg·L⁻¹,后续实验中选择铅溶液初始浓度为50 mg·L⁻¹。

2.2.4 吸附动力学

分别采用准一级动力学模型(图8a)和准二级动力学模型(图8b)拟合BC和沸石-生物炭复合材料对Pb(Ⅱ)的吸附特征,分析水溶液中Pb(Ⅱ)的吸附动力学行为,各拟合参数见表4。4种吸附剂对Pb(Ⅱ)的吸附过程均符合准二级动力学模型,且准二级动力学计算所得理论吸附量与实际吸附量更吻合,表明4种吸附剂吸附Pb(Ⅱ)时发生了化学吸附与物理吸附[39]。

2.2.5 吸附等温线

分别采用Langmuir(图9a)和Freundlich模型(图9b)对4种材料吸附Pb(Ⅱ)的数据进行拟合,各拟合参数见表5。通过比较两种模型的R^2可知,Freundlich模型更适合描述ZR1:1、ZR1:2和ZR2:1对Pb(Ⅱ)的吸附特性,说明这3种复合材料对Pb(Ⅱ)的吸附属于多分子层吸附过程[40]。

表4 吸附动力学模型拟合参数

Table 4 Parameters of the adsorption kinetics model fitting

吸附剂 Adsorbent	实验参数 Experimental parameter		准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic equation			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic equation		
	pH	$q_{e,exp}$/(mg·g⁻¹)	k_1/(min⁻¹)	$q_{e,cal}$/(mg·g⁻¹)	R^2	k_2/(g·mg⁻¹·min⁻¹)	$q_{e,cal}$/(mg·g⁻¹)	R^2
BC	6.0	37.1	0.003 6	6.728	0.940 5	0.002 0	37.15	0.999 2
ZR1:1	6.0	37.4	0.002 7	5.128	0.937 6	0.002 4	37.33	0.999 5
ZR1:2	6.0	37.0	0.001 2	2.233	0.026 47	−0.016 0	35.46	0.999 1
ZR2:1	6.0	36.0	0.000 78	1.382	−0.082 03	−0.003 8	34.21	0.998 7

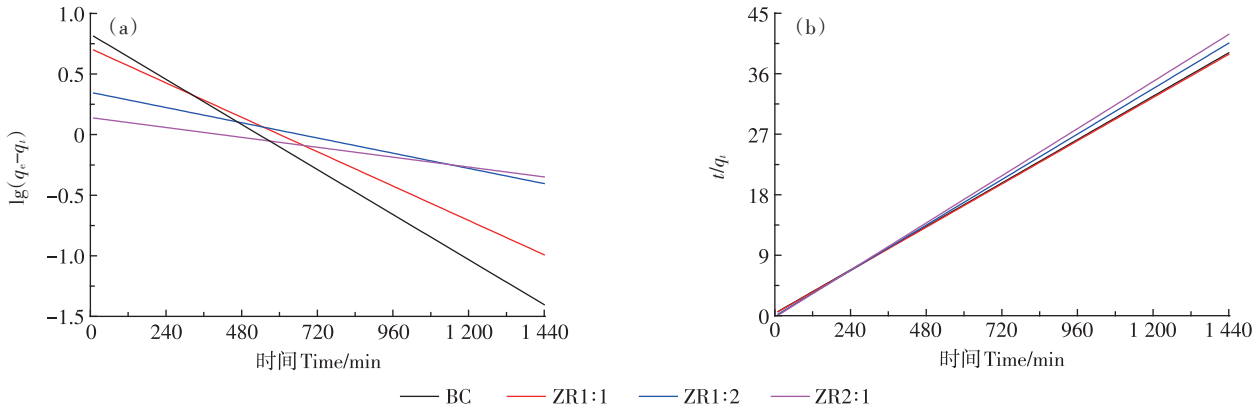

图8 吸附动力学模型拟合曲线

Figure 8 Fitting curves of adsorption kinetics models

2.2.6 离子强度的影响

如图10所示,随着NaCl浓度从0增至0.01 mol·L^{-1},BC和ZR1:2对Pb(Ⅱ)的去除率分别从92.72%、91.65%下降至64.88%和66.06%,这种现象与Na^+、Pb^{2+}竞争吸附位点及双电层效应削弱静电引力导致的抑制作用[21]有关。当NaCl浓度进一步升高时,去除率呈回升趋势,该机制涉及多路径协同作用。高浓度Na^+压缩吸附剂表面双电层,降低静电排斥力,促使Pb^{2+}通过物理吸附和疏水作用附着于表面[41];同时,Cl^-与Pb^{2+}形成的可溶性络合物与吸附剂中矿物组分SiO_2、$CaCO_3$发生配位和沉淀反应,X射线衍射分析中吸附后出现的$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$特征峰(图11a)也印证了该化学沉淀的强化[34]。

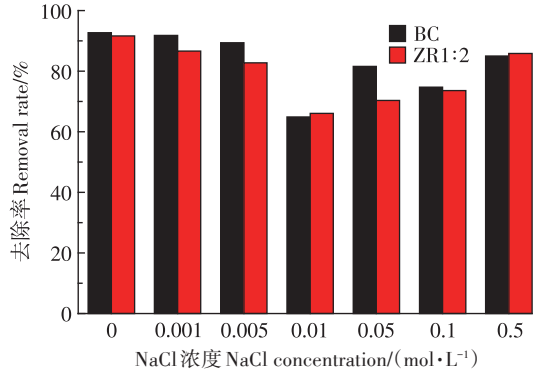

图10 不同浓度电解质NaCl对吸附剂吸附Pb(Ⅱ)的影响

Figure 10 Effects of different concentrations of electrolyte NaCl on the adsorption of Pb(Ⅱ) by the adsorbent

2.3 吸附机理

生物炭去除重金属涉及多种机制,包括重金属与阴离子的沉淀,重金属与阳离子间的离子交换[22],以及金属离子与官能团的络合作用[42]等。X射线衍射检测结果显示,BC和ZR1:2吸附Pb(Ⅱ)的样品出现许多新的峰(图11a),这些峰对应的水白铅矿[$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$],是Pb(Ⅱ)与生物炭在吸附过程中释放的可溶性阴离子结合而产生的沉淀[43]。XPS分析(图11b)进一步证明,吸附后的BC及ZR1:2表面含有Pb元素,这说明重金属Pb(Ⅱ)通过沉淀、静电相互作用吸附在了BC及ZR1:2的表面。对比ZR1:2(图1)与ZR1:2-Pb(图12)的扫描电镜图像可以看出,吸附后孔隙结构不复存在,而大量的铅散布其中,由此可知,孔隙在吸附过程中发挥了一定作用[26]。

2.4 解吸及循环实验结果

如图13a所示,ZR1:2的解吸率为69.55%,略高于BC(62.15%)。随着循环次数增加(图13b),两者吸附效率的逐步下降与部分吸附位点的不可逆结

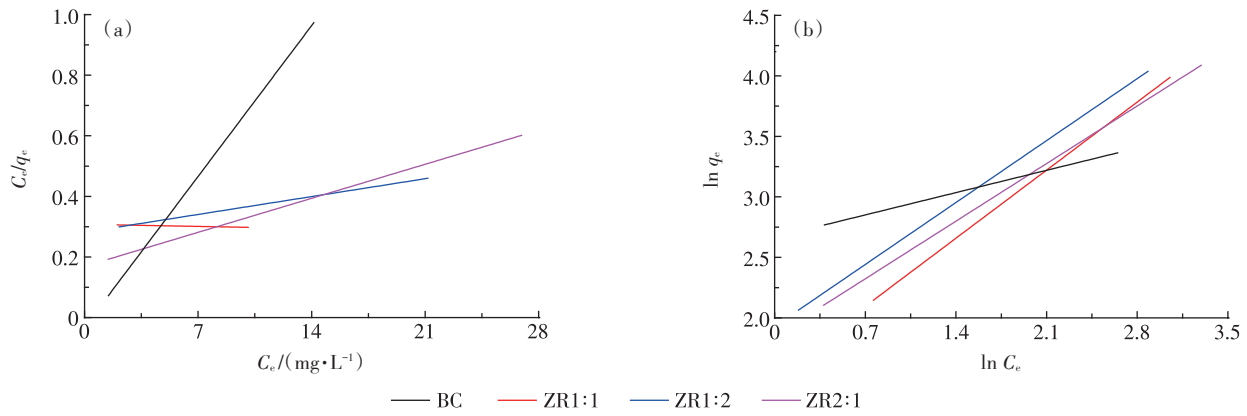

图9 吸附等温线模型拟合曲线

Figure 9 Fitting curves of adsorption isotherm models

表5 吸附等温线拟合参数

Table 5 Parameters of the adsorption isotherm fitting

吸附剂 Adsorbent	Langmuir参数 Langmuir parameter			Freundlich参数 Freundlich parameter		
	K_L/(L·mg⁻¹)	q_{max}/(mg·g⁻¹)	R^2	K_F/(mg·g⁻¹)(L·mg⁻¹)$^{1/n}$	n	R^2
BC	−2.228	14.06	0.185 3	14.39	3.80	−0.112 9
ZR1:1	0.036 4	118.7	−0.119 5	4.63	1.24	0.537 2
ZR1:2	0.063 6	95.60	0.400 6	6.89	1.37	0.836 1
ZR2:1	0.094 9	62.34	0.681 3	6.33	1.47	0.746 6

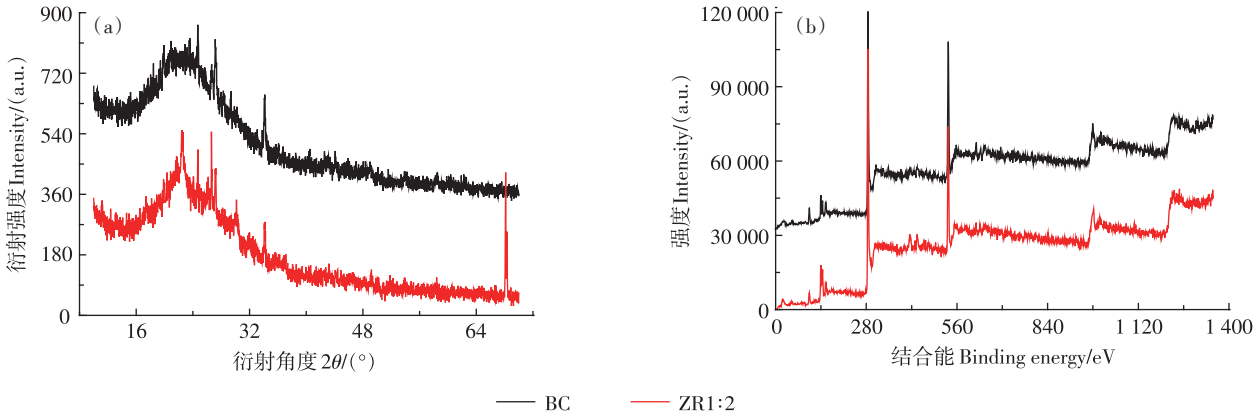

图11 吸附Pb(Ⅱ)后BC和ZR1:2的X射线衍射及X射线光电子能谱图

Figure 11 XRD and XPS spectra of BC and ZR1:2 after adsorption of Pb(Ⅱ)

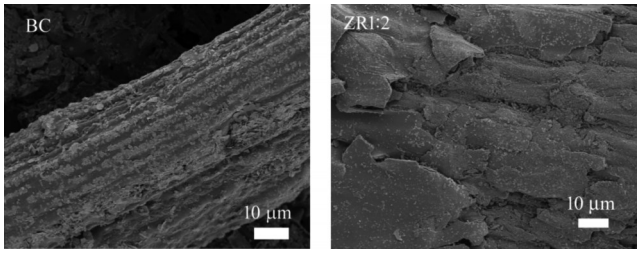

图12 吸附Pb(Ⅱ)后BC和ZR1:2的扫描电镜图

Figure 12 SEM of BC and ZR1:2 after adsorption of Pb(Ⅱ)

合[38]以及结构损伤有关。在首次循环中,BC和ZR1:2对Pb(Ⅱ)的去除率分别为89.40%和91.14%,表现出极强的初始吸附能力。解吸后BC表面孔隙结构因酸蚀作用部分塌陷,碎屑增多,导致有效吸附位点减少;ZR1:2的蜂窝状孔隙虽受到轻微破坏,但沸石颗粒仍牢固附着于生物炭表面,其硅铝骨架在酸性条件下的稳定性有效减缓了结构劣化。至第5次循环,Pb(Ⅱ)的去除率分别降至26.53%和27.66%,两种吸附剂仍具有一定的残余吸附能力。BC的吸附性能下降较快,其吸附Pb(Ⅱ)的量在第1次至第2次循环中大幅下降至57.92%,随后每次以约10%递减。相比之下,ZR1:2在各次循环中对Pb(Ⅱ)的去除率均高于BC且下降相对平缓,前3次循环后对Pb(Ⅱ)的去除率保持在60%左右,凸显出更好的长效稳定性。

3 结论

(1)沸石改性生物炭ZR1:2在Freundlich模型中的最大吸附容量达95.60 mg·g^{-1},较未改性稻壳炭BC的14.06 mg·g^{-1}上升了约5.8倍;同时其比表面积(15.75 m^2·g^{-1})与总孔隙体积(0.032 cm^3·g^{-1})分别提高了110%和39.1%,吸附能力增强。

(2)沸石-生物炭复合材料的吸附过程符合准二级动力学模型和Freundlich等温模型,体现了多分子层吸附中沸石硅铝骨架的离子交换、表面含氧官能团络合及沉淀等协同作用。

(3)ZR1:2在5次吸附-解吸循环后仍保持一定的去除率,得益于其自身高灰分含量与沸石骨架所具

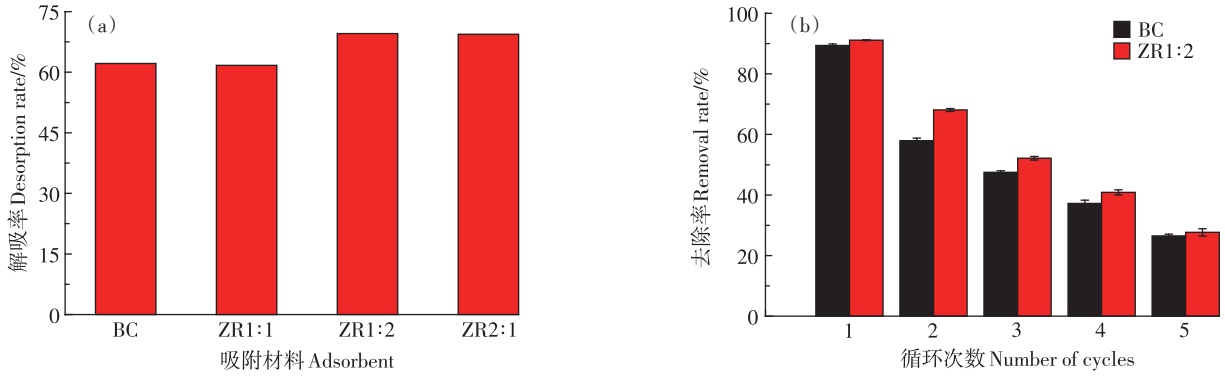

图13 解吸实验及BC和ZR1:2去除Pb(Ⅱ)的循环实验比较

Figure 13 Comparison of desorption experiments and recycling experiments for Pb(Ⅱ) removal by BC and ZR1:2

备的抗酸蚀性。

(4)沸石与稻壳质量比为1∶2条件下制得的ZR1∶2,在pH=6.0、初始浓度50 mg·g^{-1}、反应时间24 h下,比BC可更高效去除重金属Pb(Ⅱ)。

参考文献:

[1]古小超, 梅鹏蔚, 张震, 等. 含铅废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(12):14-19. GU X C, MEI P Y, ZHANG Z, et al. Research progress on treatment technology of lead-bearing wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(12):14-19.

[2] 张绍鹏, 建伟伟, 马丹竹, 等. 碳基及碳基复合材料吸附剂对VOCs吸附性能研究进展[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2021, 41(1):30-36. ZHANG S P, JIAN W W, MA D Z, et al. Research progress of adsorption properties of carbon adsorbents for VOCs[J]. *Journal of Liaoning Shihua University*, 2021, 41(1):30-36.

[3] 薛江鹏, 蔡吉祥, 李有文, 等. 生物炭及其复合材料的制备及对镉的吸附研究进展[J]. 炭素技术, 2024, 43(4):11-17. XUE J P, CAI J X, LI Y W, et al. Research progress in the preparation and cadmium adsorption performance of biochar and its composites[J]. *Carbon Techniques*, 2024, 43(4):11-17.

[4] JIN Q, WANG Z X, FENG Y M, et al. Grape pomace and its secondary waste management: biochar production for a broad range of lead(Pb) removal from water[J]. *Environmental Research*, 2020, 186:109442.

[5] 胥瑞晨, 逄勇. 稻壳生物炭对水中低浓度Pb(Ⅱ)的吸附特性[J]. 工业水处理, 2020, 40(3):35-38. XU R C, PANG Y. Adsorption characteristics of rice husk biochar on low-concentration Pb(Ⅱ) from water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(3):35-38.

[6] 张运春. 生物炭在去除废水中重金属的应用现状[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(9):6-12. ZHANG Y C. Current status of biochar in the removal of heavy metals from wastewater[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 40(9):6-12.

[7] FAN Z X, ZHANG Q, LI M, et al. Investigating the sorption behavior of cadmium from aqueous solution by potassium permanganate-modified biochar: quantify mechanism and evaluate the modification method[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(9): 8330-8339.

[8] IM S J, HASHIMOTO M, GERNER M Y, et al. Defining CD8$^+$ T cells that provide the proliferative burst after PD-1 therapy[J]. *Nature*, 2016, 537(7620):417-421.

[9] 田振华, 薛胜平. 凹凸棒石改性及其修复重金属污染土壤的研究[J]. 应用化工, 2019, 48(4): 883-887. TIAN Z H, XUE S P. Attapulgite modification and its research of repairing the soil of heavy metal contaminated[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(4): 883-887.

[10] 郑凯旋, 刘祎丹, 王洋洋. 改性生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 当代化工研究, 2020(17):110-111. ZHENG K X, LIU Y D, WANG Y Y. Research progress of modified biochar in remediation of heavy metal pollution in soil[J]. *Modern Chemical Research*, 2020 (17):110-111.

[11] 历新宇, 许景哲, 姜男哲. 以天然硅铝质黏土矿物为原料制备沸石分子筛及其应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3):572-580. LI X Y, XU J Z, JIANG N Z. Synthesis and application of zeolite from natural silicoaluminous clay minera[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(3):572-580.

[12] 张铭金, 陈雷, 易德莲, 等. 天然纳米矿物坡缕石在不同条件下的活化与相变[J]. 矿物岩石, 2021, 41(3):572-580. ZHANG M J, CHEN L, YI D L, et al. Activation and phase transition of natural nano-mineral palygorskite under different conditions[J]. *Mineral and Rock*, 2021, 41(3):572-580.

[13] 李婉君, 马德彪. 沸石改性聚丙烯酰胺复合材料对铜的吸附性能研究[J]. 山东化工, 2023, 52(23):65-67. LI W J, MA D B. The adsorption property of zeolite modification polyacrylamide composites for Cu^{2+}[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(23):65-67.

[14] 王耀, 梅向阳, 段正洋, 等. 生物炭及其复合材料吸附重金属离子的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(10):135-143. WANG Y, MEI X Y, DUAN Z Y, et al. Advances in adsorption of heavy metals ions by biochar and its composites[J]. *Materials Guide*, 2017, 31(10): 135-143.

[15] 王吟, 熊扬, 孙凤玲, 等. 超声辅助高吸附型复合凝胶的制备及对水中Pb(Ⅱ)的响应和去除性能[J]. 物理化学学报, 2016, 32(10): 2563-2573. WANG Y, XIONG Y, SUN F L, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of a superabsorbent composite hydrogel for the responsive and removal properties of Pb(Ⅱ)[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(10):2563-2573.

[16] 张军, 王薇, 储刚, 等. 生物炭中溶解性有机质与Cu(Ⅱ)的络合机制研究[J]. 材料导报, 2021, 35(22):22160-22165. ZHANG J, WANG W, CHU G, et al. Complexation between Cu(Ⅱ) and dissolved organic matter from biochar[J]. *Materials Reports*, 2021, 35 (22):22160-22165.

[17] 张心瑜. 生物炭对模拟废水中U(Ⅵ)的吸附动力学与热力学研究[J]. 广州化工, 2023, 51(24):66-69. ZHANG X Y. Adsorption kinetics and thermodynamics analysis of U(Ⅵ) in simulated wastewater[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2023, 51(24):66-69.

[18]邓朝霞, 顾尚义, 程红光. 沸石-生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附及再利用的实验研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2022. DENG Z X, GU S Y, CHENG H G. Experimental study on the adsorption and reuse of phosphate in water solution by zeolite-biochar composite material[D]. Guiyang:Guizhou University, 2022.

[19] 王月瑛, 吕贻忠. 酸洗处理对生物质炭表面吸附特性及光谱特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10):3292-3296. WANG Y Y, LÜ Y Z. Effect of acid elution on the surface structure characteristics and spectral characteristics of biochars[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(10):3292-3296.

[20] LIAO W X, THOMAS S C. Biochar particle size and post-pyrolysis mechanical processing affect soil pH, water retention capacity, and plant performance[J]. *Soil Systems*, 2019, 3(1):14.

[21] 林雪原, 荆延德, 巩晨, 等. 生物炭吸附重金属的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(5):83-87. LIN X Y, JING Y D, GONG C, et al. Research progress on the sorption of heavy metals by biochar[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(5):83-87.

[22] 任洁青. 改性稻壳生物炭对镉的吸附固定作用研究[D]. 太原:太

原理工大学, 2020. REN J Q. Study on Cd(Ⅱ) adsorption and immmobilization characteristics of modified rice husk-derived bioschars[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.

[23] LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for environmental management: an introduction[M]//Biochar for Environmental Management. London: Routledge, 2015: 33-46.

[24] WASILEWSKA M, DERYLO-MARCZEWSKA A, MARCZEWSKI A W. Comprehensive studies of adsorption equilibrium and kinetics for selected aromatic organic compounds on activated carbon[J]. *Molecules*, 2024, 29(9): 2038.

[25] CASTAN S, SIGMUND G, HÜFFER T, et al. The importance of aromaticity to describe the interactions of organic matter with carbonaceous materials depends on molecular weight and sorbent geometry[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, 22(9): 1888-1897.

[26] 崔光, 郭宜娇, 陈斌, 等. 沸石的结构和应用[J]. 北京信息科技大学学报(自然科学版), 2017, 32(4): 54-58. CUI G, GUO Y J, CHEN B, et al. Structure and applications of porous zeolite[J]. *Journal of Beijing Information Science & Technology University*, 2017, 32(4): 54-58.

[27] MA J C, HUANG W, ZHANG X S, et al. The utilization of lobster shell to prepare low-cost biochar for high-efficient removal of copper and cadmium from aqueous: sorption properties and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104703.

[28] 林颖华. 生物炭修复土壤重金属污染机理探讨[J]. 文摘版: 自然科学, 2016(3): 162. LIN Y H. Discussion on the mechanism of biochar in remediating soil heavy metal pollution[J]. *Abstracts: Science*, 2016(3): 162.

[29] AHMAD M, USMAN A R A, RAFIQUE M I, et al. Engineered biochar composites with zeolite, silica, and nano-zerovalent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(15): 15136-15152.

[30] MOSA A, EL-GHAMRY A, TOLBA M. Biochar-supported natural zeolite composite for recovery and reuse of aqueous phosphate and humate: batch sorption-desorption and bioassay investigations[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 19: 100807.

[31] RAJAPAKSHA A U, CHEN S S, TSANG D C W, et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification[J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 276-291.

[32] CHEN B L, CHEN Z M, LV S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 716-723.

[33] TAKAYA C A, FLETCHER L A, SINGH S, et al. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 518-527.

[34] 邓云, 陈建国, 徐卫东. 稻壳粉吸附铅、镉离子能力研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(增刊2): 146-149. DENG Y, CHEN J G, XU W D. Study on adsorptive performance of plumbum, cadmium ions by rice husk[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(Suppl 2): 146-149.

[35] 段雪艳. 改性生物炭对水体和土壤中铅的吸附研究[D]. 西安: 长安大学, 2022. DUAN X Y. Adsorption of lead in water and soil by modified biochar[D]. Xi'an: Changan University, 2022.

[36] 常帅帅. 微波生物炭制备及其对铜、铅和镉吸附行为和机理研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2020. CHANG S S. Preparation of microwave biochar and its adsorption behavior and mechanism for copper, lead, and cadmium[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2020.

[37] 姚书恒, 姜小祥, 沈德魁, 等. 稻壳活性炭对Cr(Ⅵ)离子吸附过程的机理[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, 45(3): 515-520. YAO S H, JIANG X X, SHEN D K, et al. Mechanism of removal of Cr(Ⅵ) ions in water by activated carbon prepared from rice husk[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2015, 45(3): 515-520.

[38] 汤睿, 王忠凯, 刘坤, 等. 磁性有机膨润土对Cu(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)的竞争吸附[J]. 非金属矿, 2019, 42(4): 77-81. TANG R, WANG Z K, LIU K, et al. Competitive adsorption of Cu(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Mn(Ⅱ) on organically modified magnetic bentonite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(4): 77-81.

[39] KADIRVELU K, NAMASIVAYAM C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(Ⅱ) from aqueous solution[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(2): 471-478.

[40] 林美珊, 郑虹, 王志辉, 等. 改性稻壳炭对Pb^{2+}、Cd^{2+}的吸附特性[J]. 武汉轻工大学学报, 2021, 40(5): 49-60. LIN M S, ZHENG H, WANG Z H, et al. Adsorption characteristics of modified rice husk charcoal to Pb^{2+} and Cd^{2+}[J]. *Journal of Wuhan Polytechnic University*, 2021, 40(5): 49-60.

[41] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 997-1003. WU Z J, LIU H N, ZHANG H F. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 997-1003

[42] 朱永琪, 董天宇, 宋江辉, 等. 生物炭影响土壤重金属生物有效性的研究进展[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(16): 9-14. ZHU Y Q, DONG T Y, SONG J H, et al. Research progress of effect of biochar on heavy metal bioavailability in soils[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, 46(16): 9-14.

[43] MUKHERJEE A, ZIMMERMAN A R, HARRIS W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars[J]. *Geoderma*, 2011, 163(3/4): 247-255.

(责任编辑: 潘淑君)