

兰 天, 张 辉, 刘 源, 等. 玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附特征与机制[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(2): 368-375.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2016.02.021

玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附特征与机制

兰 天^{1,2}, 张 辉³, 刘 源^{1,3}, 赵 文¹, 张玲玲¹, 朱治强¹, 吴蔚东¹

(1. 海南大学热带作物种质资源保护与开发利用教育部重点实验室, 海南 海口 570228; 2. 海南省耕地保育重点实验室, 海口 571100; 3. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 以玉米秸秆为原料, 在 350 ℃、低氧条件下热解制备生物炭, 考察了吸附时间、重金属离子的初始浓度、溶液的初始 pH 值等因素对生物炭吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 特征的影响。结果表明, 准二级动力学方程能很好地反映低浓度条件下玉米秸秆生物炭对单一、复合污染溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附过程, 玉米秸秆生物炭对单一、复合污染溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附以化学吸附为主。Langmuir 模型能够更好地描述单一污染条件下玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 的吸附行为, 而对于单一污染条件下 Cu^{2+} 以及复合污染条件下 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的等温吸附, Freundlich 模型明显优于 Langmuir 模型。当溶液 pH 值从 3 上升到 4 时, 玉米秸秆生物炭对单一污染条件下 Pb^{2+} 的去除率明显增加, 当溶液的初始 pH 达到 6 时玉米秸秆生物炭对单一、复合污染条件下 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子去除率的增长趋势逐渐平缓。通过连续解吸试验发现, 不同初始浓度下 (0~400 mg/L) 各种吸附方式对吸附总量的贡献率会不断变化, 低浓度条件下以氢键吸附为主, 随着初始浓度的上升, 物理吸附的贡献率不断升高, 取代了氢键吸附的主导地位。

关键词: 生物炭; 铅; 铜; 单一污染; 复合污染; 吸附

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2016)02-0368-08

Adsorption characteristics and mechanisms of Pb^{2+} and Cu^{2+} on corn straw biochar

LAN Tian^{1,2}, ZHANG Hui³, LIU Yuan^{1,3}, ZHAO Wen¹, ZHANG Ling-ling¹, ZHU Zhi-qiang¹, WU Wei-dong¹

(1. Key Laboratory of Protection and Utilization of Tropical Crop Germplasm Resources, Ministry of Education, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Hainan Key Laboratory of Arable Land Conservation, Haikou 571100, China; 3. Institute of Agricultural Resource and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Adsorption behaviors of Pb^{2+} and Cu^{2+} on corn straw biochar affected by initial solution pHs, adsorption time durations, and initial heavy metal concentrations were investigated. The process of Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorbed on biochar in the solution with single or compound pollution followed the pseudo-second-order kinetics model under low initial concentrations, which was characterized by chemical adsorption. The

adsorption of Pb^{2+} by biochar in single pollution solution fitted Langmuir model, while for the adsorption of Cu^{2+} in signal pollution solution or Pb^{2+} and Cu^{2+} in compound pollution solution, Freundlich model performed better. The removal rate of metals was elevated dramatically when the initial pH of single pollution solution increased from 3 to 4, except for Cu^{2+} . When the initial pH climbed beyond 6, the removal rates of Pb^{2+} and Cu^{2+} increased slowly. The sequential desorption test indicated that ad-

收稿日期: 2015-10-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21467007); 海南省耕地保育重点实验室 (筹建) 开放基金项目 (KFZ-J20150203)

作者简介: 兰 天 (1992-), 男, 内蒙古凉城人, 硕士, 主要从事土壤污染修复与研究工作。 (E-mail) lantiancnm@163.com

通讯作者: 吴蔚东, (E-mail) wdwu@hainu.edu.cn

sorption manners varied with the initial concentrations. The hydrogen bonding dominated the adsorption under low initial concentration of heavy metal, however the contribution of physical adsorption increased with initial concentration.

Key words: biochar; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; single pollution; compound pollution; adsorption

近年来,随着工农业的快速发展,大量重金属进入到环境中,在生态系统中不断富集,毒性不断增强,对环境造成了不同程度的污染。水体和土壤中的重金属污染由于其持久性和生物富集性等原因,对人类及动植物危害极大。环境中的铅、铜含量超标会影响动植物生长,严重时会导致其死亡;重金属通过食物链进入人体,能干扰人体正常的生理功能,对人体健康造成危害^[1]

生物炭是生物质材料在高温低氧条件下热解产生的一种稳定、高度芳香化、富含碳元素的固态物质^[2]。生物炭施入土壤中不仅可以提高土壤碳汇,还能提高土壤的保水保肥能力,增加作物产量^[3-5];由于其比表面积大,离子交换能力强,同时含有丰富的含氧官能团,生物炭也被当做一种吸附剂用于去除环境中的有机、无机污染物^[6-7]。生物炭作为新型重金属吸附剂与其他材料相比有着造价低廉、吸附能力强、结合方式稳定等优势,利用生物炭作为重金属污染修复材料越来越受到人们的重视。Xu 等发现利用牛粪在 350 °C 下制得的生物炭对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量分别为 54.4 mg/g、32.8 mg/g、51.4 mg/g,明显高于商品活性炭的吸附量^[8]。生物炭之所以对重金属有巨大的吸附能力,是因为其本身含有丰富的极性官能团,例如羧基、羟基、氨基等,这些官能团对生物炭去除溶液中重金属离子起着很大作用^[9]。戴静等通过 X 射线衍射 (XRD) 方法分析发现,溶液中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 是通过与生物炭中的碳酸盐、硅酸盐以及磷酸盐发生沉淀反应而被去除^[10]。大多数研究者发现生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附过程能够用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合^[11]。安增莉等的研究结果表明生物炭对 Pb^{2+} 的吸附动力学拟合符合 Lagergren 准二级动力学方程,其吸附速率主要由化学吸附决定^[12]。这些工作主要集中于单一污染条件下不同种类生物炭吸附重金属的特征以及机理,对于复合污染条件下生物炭对重金属的吸附特征报道较少,对于生物炭吸附重金属的机制缺乏定量研究。

本试验以玉米秸秆为原料,在 350 °C 条件下制备玉米秸秆生物炭,研究单一、复合污染条件下玉米

秸秆生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特征,通过连续解吸试验研究不同吸附浓度下各种吸附方式对吸附总量的贡献,定量分析玉米秸秆生物炭吸附重金属的机制,以期筛选高效、稳定的重金属吸附材料提供依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备与表征

将干燥的玉米秸秆粉碎过 2 mm 筛,放入马弗炉中 350 °C 条件下热解 2 h,冷却后取出,研磨过 0.25 mm 筛,储存在干燥器中备用。利用元素分析仪 (EA2400,美国 PE 公司产品) 测定生物炭中 C、H、N、S 和 O 元素含量^[13],通过 Boehm 滴定法分析生物炭含氧官能团含量^[14],采用 1 mol/L 中性乙酸氨法测定生物炭中的阳离子交换量 (CEC),灼烧法测定灰分^[15]。将制备好的玉米秸秆生物炭分散于铜柱导电胶表面,样品表面喷金处理使其导电,用扫描电镜日立 (Hi-tachi) S-3000N 观察生物炭表面形貌。比表面积及孔径分布采用全自动比表面积、微孔孔隙和化学吸附仪 (SA3100,美国 Beckman Coulter 公司产品) 测定。表面含氧官能团用 FTIR 光谱仪 (EA2400 II,德国 Bruker 公司产品) 扫描定性。

1.2 吸附试验

吸附动力学拟合:用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 配制质量浓度为 20 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 溶液,以 0.01 mol/L NaNO_3 为背景电解质,用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH 调节溶液 pH 至 5.0;称取 0.050 0 g 生物炭于 50 ml 离心管中,分别加入 25 ml 上述铅溶液和铜溶液,放入 25 °C 恒温振荡箱中 200 r/min,分别振荡 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、40 min、60 min 和 2 h、4 h、8 h、12 h、16 h、24 h,过滤后用火焰原子吸收法测定溶液中的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 浓度。采用 Lagergren 准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对动力学吸附结果进行拟合,准一级动力学方程为 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$,准二级动力学方程为 $t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e) t$,其中, q_e 为平衡吸附量 (mg/g), q_t 为 t 时刻玉米秸秆生物炭对重

金属离子的吸附量(mg/g), k_1 为准一级动力学方程反应速率常数(h^{-1}), k_2 为准二级动力学方程反应速率常数 $[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})]$ ^[16]。

pH 值对吸附的影响试验: 用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH 将质量浓度为 40 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 溶液分别调至 pH 值为 3、4、5、6、7、8, 称取 0.050 g 玉米秸秆生物炭于 50 ml 离心管中, 分别加入 25 ml 以上不同 pH 的铅、铜溶液, 放入 25°C 恒温振荡箱中 200 r/min 振荡 24 h , 过滤测定^[17]。

等温吸附试验: 用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 配制质量浓度为 20 mg/L 、 40 mg/L 、 80 mg/L 、 140 mg/L 、 220 mg/L 、 320 mg/L 、 400 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 溶液, 以 $0.01 \text{ mol/L NaNO}_3$ 为背景电解质, 用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH 调节溶液 pH 至 5.0; 称取 0.050 g 生物炭于 50 ml 离心管中, 分别加入 25 ml 以上不同浓度的铅、铜溶液, 放入 25°C 恒温振荡箱中 200 r/min 振荡 24 h , 过滤测定。分别用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合玉米秸秆生物炭在 25°C 下对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附等温线。Langmuir 模型理论的假设条件为, 在均一表面进行的单分子层吸附, 且被吸附分子之间无任何相互作用; Freundlich 模型描述的是多层吸附, 在高浓度时吸附容量持续增加, 常用于描述物理吸附。表达公式如下: Langmuir 方程为 $q_e = k \cdot q_m \cdot C_e \cdot (1 + k \cdot C_e)^{-1}$, Freundlich 方程为 $q_e = K_F \cdot C_e^n$, 式中, q_e 为平衡时的吸附量(mg/g), q_m 为最大吸附容量(mg/g), C_e 为平衡时的溶液浓度(mg/L), k 为 Langmuir 平衡参数(L/mg), n 为 Freundlich 平衡参数(表示吸附强度), K_F 为吸附容量(mg/g)^[18]。

1.3 连续解吸试验

将等温吸附试验吸附平衡的样品经风干之后加入提取剂, 在 25°C 条件下振荡, 进行连续提取, 每步提取后离心(5000 r/min , 10 min), 过滤, 滤液用原子吸收法测定 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的浓度。连续解吸方法如下: (1) 物理吸附态解吸, 加入 25 ml 去离子水在 25°C 条件下振荡 2 h ; (2) 离子交换态解吸, 加入 $8 \text{ ml CH}_3\text{COONH}_4$ (1 mol/L , $\text{pH} = 7$) 溶液在 25°C 条件下振荡 6 h ; (3) 氢键结合态解吸, 加入 $10 \text{ ml CH}_3\text{COOH}$ (4.37 mol/L) + $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (0.04 mol/L) 在 25°C 条件下振荡 5 h ; (4) 络合态解吸, 加入 10 ml 焦磷酸钠(0.1 mol/L) 溶液在 25°C 条件下振荡 5 h ^[19]。

1.4 数据统计

吸附动力学曲线和等温吸附曲线的拟合使用 Origin8.0 软件。

2 结果与分析

2.1 玉米秸秆生物炭的理化特性

本研究所制备的玉米秸秆生物炭元素组成为: C(68.87%)、H(3.25%)、N(0.98%)、S(0.28%)、O(24.1%), 其中 C、H、O 三种元素占玉米秸秆生物炭总比重的 96.22% , 玉米秸秆生物炭灰分含量为 12.32% 。玉米秸秆生物炭阳离子交换量为 55.68 mmol/g 。图 1 为玉米秸秆生物炭的红外光谱图, 波数 3419 cm^{-1} 处出现的是羟基伸缩振动宽峰, 2924 cm^{-1} 处为脂肪性 CH_2 的不对称峰, 1606 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 1384 cm^{-1} 处为酚羟基的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, 1103 cm^{-1} 、 795 cm^{-1} 和 469 cm^{-1} 处对应的是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰^[13]。玉米秸秆生物炭表面酸性基团含量为: 羟基 0.65 mmol/g 、羧基 0.98 mmol/g 、内脂基 0.09 mmol/g , 碱性基团含量为 1.58 mmol/g , 这为玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的化学吸附提供了条件。

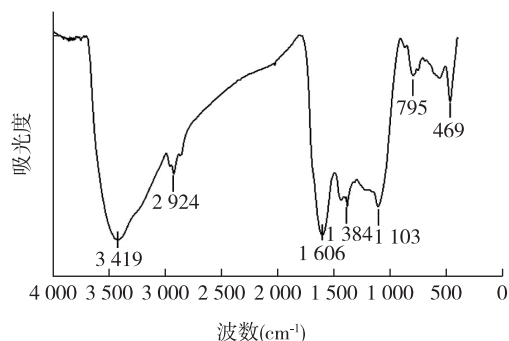


图 1 玉米秸秆生物炭的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of corn straw biochar

扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)图像(图2)表明, 玉米秸秆生物炭是由许多不规则的板状和多孔结构组成。玉米秸秆生物炭比表面积为 $34.66 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔隙体积是 $0.051 \text{ cm}^3/\text{g}$, 说明制备的玉米秸秆生物炭具有多孔结构。

2.2 玉米秸秆生物炭的吸附动力学特征

图 3 为玉米秸秆生物炭在单一污染和复合污染条件下对水溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附量随时间的变化曲线。不同污染条件下玉米秸秆生物炭对

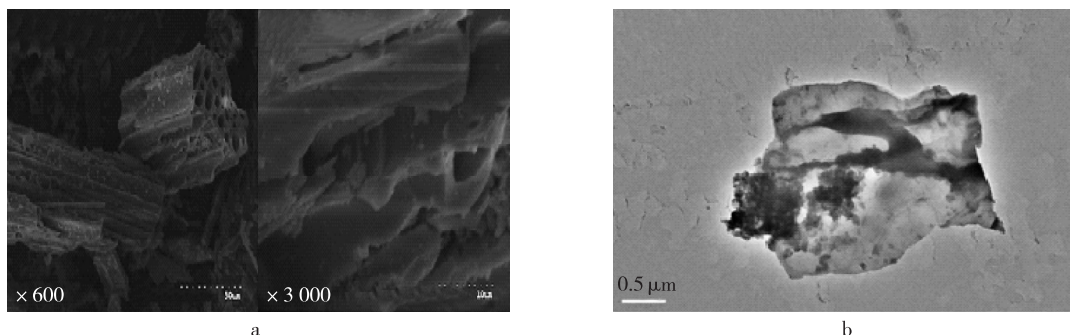
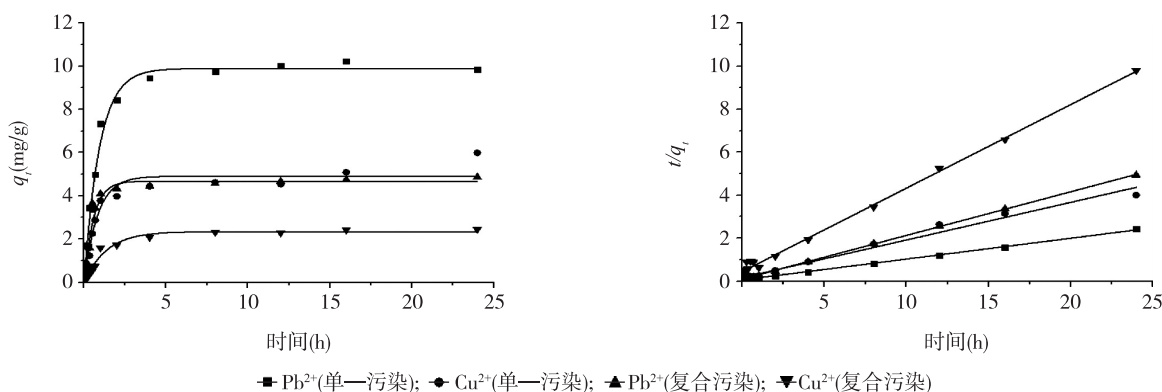


图2 玉米秸秆生物炭表面形态的扫描电镜(a)与透射电镜(b)图

Fig.2 SEM (a) and TEM (b) images of corn straw biochar



q_t 为 t 时刻玉米秸秆生物炭对重金属离子的吸附量。

图3 玉米秸秆生物炭吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的动力学曲线Fig.3 Kinetics curve of Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorptions on corn straw biochar

Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的吸附均在 24 h 左右达到平衡。玉米秸秆生物炭在单一污染和复合污染条件下对 Pb^{2+} 的实际平衡吸附量分别为 9.84 mg/g 和 4.72 mg/g, 对 Cu^{2+} 的吸附量分别为 4.66 mg/g 和 3.14 mg/g。为了能定量地表示混合条件对玉米秸秆生物炭吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的影响, 以混合体系和单一体系下平衡吸附量之和为 100%, 计算混合和单一体系下平衡吸附量所占的百分数, 以此为指标来定量分析复合污染的影响^[20]。结果显示, 玉米秸秆生物炭在单一污染条件下对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的平衡吸附量所占百分比分别为 67.58% 和 59.74%, 在复合污染条件下对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的平衡吸附量所占百分比分别为 32.42% 和 40.26%。

在准二级动力学模型的拟合参数中, 玉米秸秆生物炭在复合污染条件下吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的 k_2 值分别为 0.025 g/(mg·h)、0.083 g/(mg·h), 均大于各离子在单一污染条件下的 k_2 值(表 1)。

说明玉米秸秆生物炭在复合污染条件下对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的吸附速率大于在单一污染条件下对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的吸附速率。石夏颖等研究了 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 复合污染条件下油料作物生物炭对 Cu^{2+} 的动力学吸附过程, 发现油料作物生物炭在复合污染条件下对 Cu^{2+} 的吸附速率比单一污染条件下对该金属离子的吸附速率慢^[20]。

2.3 溶液初始 pH 值对玉米秸秆生物炭吸附效果的影响

在单一和复合污染条件下玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的去除率均随着初始 pH 值的增加而逐渐增大(图 4)。当初始溶液 pH=3 时, 玉米秸秆生物炭对单一污染条件下 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的去除率要高于复合污染条件下对这两种重金属离子的去除率, 大小顺序为 Cu^{2+} (69.39%, 单一污染) > Pb^{2+} (64.87%, 单一污染) > Cu^{2+} (49.91%, 复合污染) > Pb^{2+} (23.25%, 复合污染)。当溶液 pH 值从 3 上升

表 1 准一级动力学方程和准二级动力学方程对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附的拟合参数Table 1 Fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models for Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorptions

金属离子	实际平衡 吸附量 (mg/g)	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		q_e (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$]	R^2
Pb^{2+} (单一污染)	9.84	9.89	1.061	0.987 7	10.34	0.019	0.996 9
Cu^{2+} (单一污染)	4.66	4.90	1.217	0.943 1	4.93	0.037	0.997 9
Pb^{2+} (复合污染)	4.72	4.68	1.732	0.946 5	5.72	0.025	0.991 5
Cu^{2+} (复合污染)	3.14	2.35	0.727	0.975 9	2.58	0.083	0.994 8

q_e 为平衡吸附量, k_1 为准一级动力学方程反应速率常数, k_2 为准二级动力学方程反应速率常数。

到 4 时,玉米秸秆生物炭对单一污染条件下 Pb^{2+} 的去除率明显增加。当溶液的初始 pH 值达到 6 时,玉米秸秆生物炭对单一、复合污染条件下 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的去除率的增长趋势逐渐平缓。初始 pH 值达到 8 时,去除率达到最大,大小顺序为 Pb^{2+} (96.06%, 单一污染) > Pb^{2+} (95.71%, 复合污染) > Cu^{2+} (78.50%, 单一污染) > Cu^{2+} (78.22%, 复合污染)。

玉米秸秆生物炭吸附重金属离子前、后溶液 pH 的关系如图 5 所示。在溶液初始 pH 值由 3 上升到 4 的时候,终点 pH 值也随之明显上升,然而当初始 pH 值继续上升,终点 pH 值的增加趋势变得平缓。

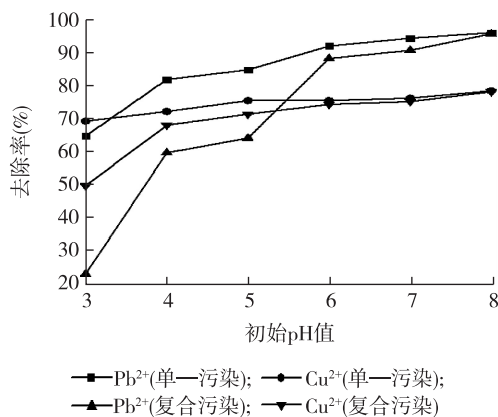


图 4 初始 pH 值对玉米秸秆生物炭的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 去除率的影响
Fig.4 Effect of initial pH value of the solution on removal rates of Pb^{2+} and Cu^{2+} by corn straw biochar

2.4 玉米秸秆生物炭的吸附等温线

图 6 为玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附量随溶液中重金属离子平衡质量浓度的变化曲线。对重金属离子吸附模型进行 Langmuir 和 Freundlich 拟合,拟合后的模型参数见表 2。比较两种模型拟合线性决定系数 (R^2) 可知,Langmuir 模型能够更好地

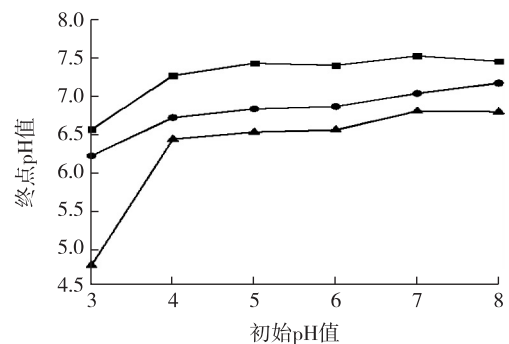
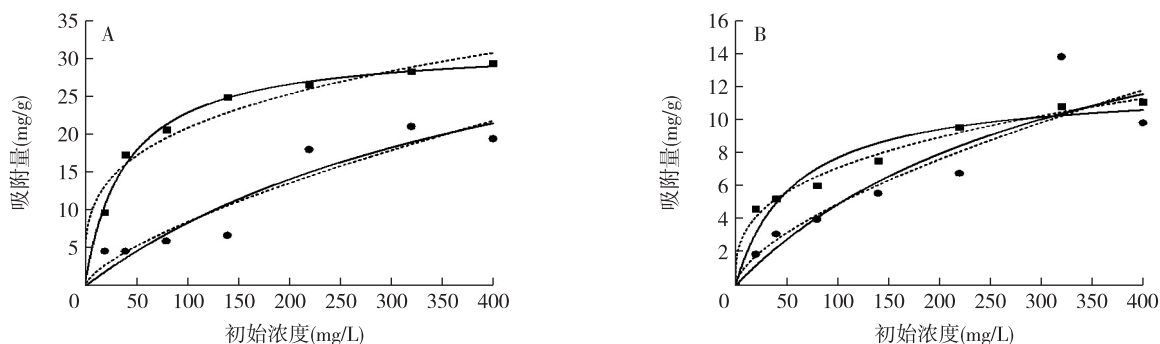


图 5 玉米秸秆生物炭吸附重金属离子前、后溶液 pH 值的变化
Fig.5 Changes of solution pH before and after adsorption of heavy metal solutions by corn straw biochar

描述单一污染条件下玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 的等温吸附行为,而对于玉米秸秆生物炭吸附单一污染条件下的 Cu^{2+} 和复合污染条件下的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的等温吸附描述, Freundlich 模型明显优于 Langmuir 模型。

2.5 重金属离子的初始浓度对玉米秸秆生物炭吸附机制的影响

玉米秸秆生物炭在溶液中吸附重金属离子的方式分为物理吸附、离子交换、氢键结合和络合。连续解吸试验结果表明,不同初始浓度条件下,各种吸附方式对吸附总量的贡献率存在差异(图 7)。低浓度条件下玉米秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的吸附均以氢键吸附为主,物理吸附对吸附总量的贡献率很低。随着溶液中重金属离子初始浓度的升高,物理吸附的贡献率也随之升高,氢键结合的贡献率不断下降。在 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 单一、复合污染条件下,离子交换和络合对玉米秸秆生物炭吸附重金属离子的贡献率随初始浓度的变化较为平缓。



A图中: — 为Langmuire 模型; ---为Freundlich 模型; ■ 为 Pb^{2+} (单一污染); ● 为 Pb^{2+} (复合污染)
B图中: — 为Langmuire 模型; ---为Freundlich 模型; ■ 为 Cu^{2+} (单一污染); ● 为 Cu^{2+} (复合污染)

图6 玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} (a)、 Cu^{2+} (b) 的等温吸附线

Fig.6 Adsorption isotherm of Pb^{2+} (a) and Cu^{2+} (b) by corn straw biochar

表2 玉米秸秆生物炭等温吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich isotherms for Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption by corn straw biochar

金属离子	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m (mg/g)	k (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n (g/L)	R^2
Pb^{2+} (单一污染)	31.97	0.025	0.994 4	5.721	0.281	0.966 0
Cu^{2+} (单一污染)	12.20	0.017	0.939 0	1.528	0.335	0.988 0
Pb^{2+} (复合污染)	45.47	0.002	0.859 6	0.370	0.681	0.899 3
Cu^{2+} (复合污染)	21.36	0.003	0.840 1	0.268	0.633	0.843 5

q_m 为最大吸附容量, k 为 Langmuir 平衡参数, K_F 为吸附容量, n 为 Freundlich 平衡参数。

3 讨论

玉米秸秆生物炭的吸附动力学试验结果说明,复合污染条件下, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子之间产生了竞争吸附,两种离子对吸附作用相互抑制,铜对铅的抑制作用比铅对铜的抑制作用强,这可能是由于初始溶液中 Cu^{2+} 的物质量浓度大于 Pb^{2+} 的物质量的浓度 ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 大约为 3.26 倍)。采用 Lagergren 准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附结果进行拟合,由拟合结果可知 4 种吸附方式准二级动力学方程的决定系数 (R^2) 均在 0.991 5 以上,并且大于各自相对应的准一级动力学方程的决定系数,准二级动力学方程能更好地反映玉米秸秆生物炭对单一和复合污染条件下 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的吸附过程。因此,在溶液 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子浓度为 20 mg/L 的条件下,玉米秸秆生物炭的吸附方式以化学吸附为主。

当溶液 pH 值较低时,吸附剂表面阳离子占主导地位,氢离子与重金属离子竞争,生物炭对重金属的吸附能力较弱,随着 pH 值逐渐增加,吸附剂表面的阴离子逐渐增多,对重金属离子的吸附能力逐渐

增强^[21]。当溶液 pH 小于生物炭的零电荷点 (pH_{pzc}) 时,生物炭表面带正电,与铜离子之间是静电斥力,减少了生物炭表面对 Cu^{2+} 的静电作用,生物炭表面的负电荷量随着 pH 的增大而增加,静电斥力也随之减弱, Cu^{2+} 可以扩散到吸附材料的表面,使得静电作用增大更利于对 Cu^{2+} 的吸附^[16]。当溶液 pH 小于 5 时, Pb^{2+} 占主导地位,当 pH 增大时 Pb^{2+} 的水解产物 PbOH^+ 逐渐增加,使得重金属离子更容易被吸附^[22]。另外,随着 pH 的升高, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 与一些阴离子发生沉淀反应也是影响去除率的主要因素。在 pH 升高的过程中, Cu^{2+} 与溶液中的阴离子反应,会生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 、碳酸盐以及磷酸盐沉淀,影响了 Cu^{2+} 的去除率^[23]。夏广洁等通过红外光谱 (FTIR) 和 X 射线衍射 (XRD) 方法研究发现,在溶液 pH = 4.6 的条件下, Pb^{2+} 与生物炭表面的阴离子反应,生成了一定量的 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 沉淀,同时,利用 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的容积常数以及溶液中 Pb^{2+} 的浓度计算可得知 Pb^{2+} 开始沉淀的初始 pH 值^[24]。生物炭吸附重金属离子前、

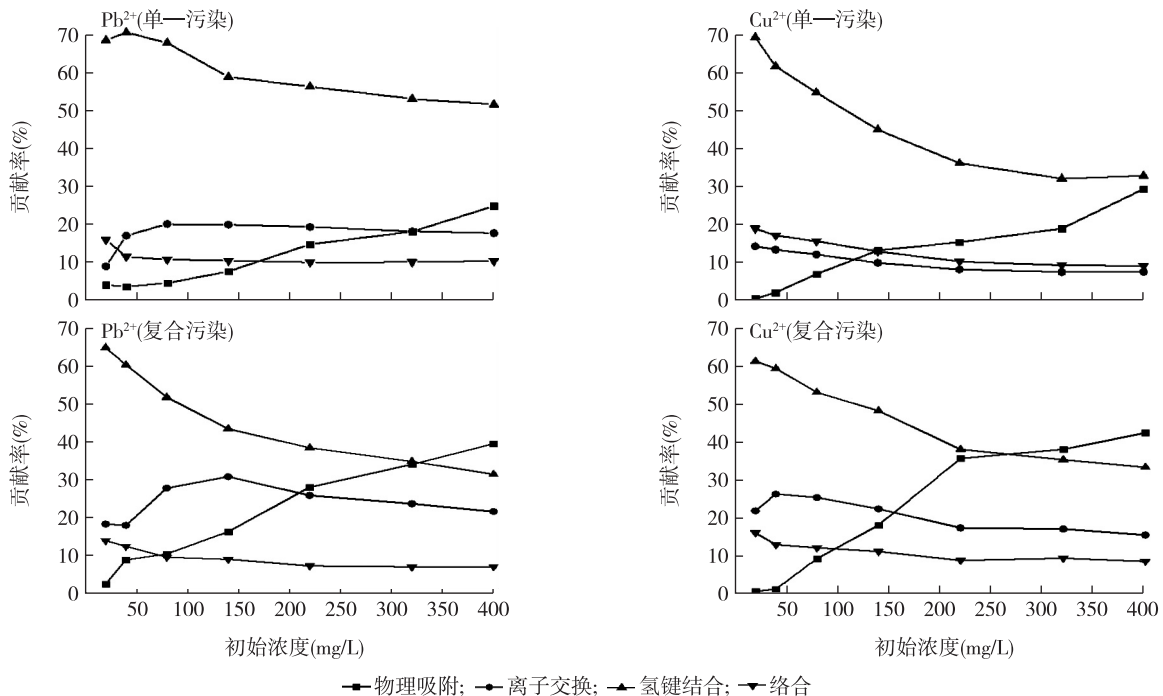


图 7 重金属离子的初始浓度对不同吸附方式贡献率的影响

Fig.7 Effect of initial concentration of heavy metal ions on the contribution of different adsorption methods

后溶液 pH 的关系说明,当 pH 达到一定范围时,初始溶液 OH^- 离子继续增加不会使反应终结时溶液中的 OH^- 离子有明显增加,那么,这部分 OH^- 离子可能与溶液中的 H^+ 发生了中和反应或者与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子发生反应。

Langmuir 模型能够更好地描述单一污染条件下玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 的等温吸附行为,而对于其他 3 种情况下等温吸附的描述, Freundlich 模型明显优于 Langmuir 模型。这说明玉米秸秆生物炭对于单一污染条件下 Pb^{2+} 的吸附属于单分子层吸附,对于单一污染条件下 Cu^{2+} 以及复合污染条件下 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附是多层吸附,在高浓度时吸附容量会持续增加^[25]。通过比较最大吸附量(q_m)可知,生物炭对 Pb^{2+} 的最大吸附量远大于对 Cu^{2+} 的最大吸附量,这可能与两种离子的水化热有关,金属离子的水化热越大时,水合金属离子越难脱水,更加不易与生物炭表面发生点位反应,难以被生物炭吸附;同时,由于 Pb^{2+} 的电负性大于 Cu^{2+} ,一般情况下电负性越大,重金属元素与生物炭表面或内部氧原子形成的共价键就越强^[10]。

物理吸附是由吸附质与吸附剂之间范德华力产

生的,结合力较弱,属于可逆过程;离子交换是由于重金属离子与生物炭表面的阳离子发生交换而引起的;氢键结合是由于 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 在水溶液中形成水合物 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 与生物炭表面的含氧官能团之间的氢键作用而产生;络合态吸附的产生是因为重金属离子在生物炭表面发生了配位反应。当溶液初始浓度较低时,生物炭对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的吸附以氢键作用为主。随着溶液初始浓度的升高,生物炭对单一污染条件下 Pb^{2+} 的吸附仍然以氢键作用为主,但氢键作用的贡献率有所下降,物理吸附的贡献率有所上升;然而,对于单一污染条件下的 Cu^{2+} 以及复合污染条件下的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 来说,氢键结合的主导作用不断下降,物理吸附的作用不断上升。在高浓度条件下生物炭对复合污染 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的吸附中,主要作用方式为物理吸附。

参考文献:

- [1] JIANG T Y, JIANG J, XU R K, et al. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar[J]. Chemosphere, 2012, 89(3): 249-256.
- [2] BASTOS A C, PRODANA M, ABRANTES N, et al. Potential risk of biochar-amended soil to aquatic systems: an evaluation

- based on aquatic bioassays [J]. *Ecotoxicology*, 2014, 23 (9): 1784-1793.
- [3] 彭辉辉, 刘 强, 荣湘民, 等. 生物炭、有机肥与化肥配施对春玉米养分利用及产量的影响[J]. *南方农业学报*, 2015, 46 (8): 1396-1400.
- [4] SINGH B P, COWIE A L, SMERNIK R J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46 (21): 11770-11778.
- [5] 郑 悦, 郑桂萍, 赵 洋, 等. 生物炭对粳稻垦鉴稻 5 号穗部性状及产量的影响[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43 (6): 59-62.
- [6] ZHOU Y, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231: 512-518.
- [7] 杨晓庆, 侯仔尧, 常梦婷, 等. 生物炭对镉污染土壤的修复研究[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43 (6): 335-337.
- [8] XU X, CAO X, ZHAO L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2013, 20 (1): 358-368.
- [9] LU H, ZHANG W, YANG Y, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Res*, 2012, 46 (3): 854-862.
- [10] 戴 静, 刘阳生. 四种原料热解产生的生物炭对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2013, 49 (6): 1075-1082.
- [11] DO X H, LEE B K. Removal of Pb^{2+} using a biochar-alginate capsule in aqueous solution and capsule regeneration[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 131: 375-382.
- [12] 安增莉, 侯艳伟, 蔡 超, 等. 水稻秸秆生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2011 (11): 1851-1857.
- [13] AHMAD M, LEE S S, DOU X, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 118: 536-544.
- [14] BOEHM H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. *Carbon*, 1994, 32: 759-769.
- [15] AL-WABEL M I, AL-OMRAN A, EL-NAGGAR A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 131: 374-379.
- [16] 李瑞月, 陈 德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34 (5): 1001-1008.
- [17] 尚婷婷, 赵保卫, 马锋锋, 等. 胡麻秸秆生物炭、黄土及加炭黄土吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的特性研究[J]. *兰州交通大学学报*, 2015, 34 (3): 145-152.
- [18] PARK J H, CHOPPALA G, LEE S J, et al. Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soils[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2013, 224 (12): 1711-1722.
- [19] ANDREAS R, ZHANG J. Characteristics of adsorption interactions of cadmium(II) onto humin from peat soil in freshwater and seawater media [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 92 (3): 352-357.
- [20] 石夏颖. 油料作物生物炭的制备、表征及其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
- [21] 丁文川, 杜 勇, 曾晓岚, 等. 富磷污泥生物炭去除水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的特性研究[J]. *环境化学*, 2012 (9): 1375-1380.
- [22] XIA K, BLEAM W, HELMKE P A. Studies of the nature of Cu^{2+} and Pb^{2+} binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (11): 2211-2221.
- [23] KARAMI N, CLEMENTE R, MORENO-JIMENEZ E, et al. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 191 (1-3): 41-48.
- [24] 夏广洁, 宋 萍, 邱宇平. 牛粪源和木源生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33 (3): 569-575.
- [25] 郭素华, 许中坚, 李方文, 等. 生物炭对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附特征[J]. *环境工程学报*, 2015, 9 (7): 3215-3222.

(责任编辑: 张震林)