

不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附

李瑞月, 陈 德, 李恋卿*, 潘根兴, 陈建清, 郭 虎

(南京农业大学农业资源与生态环境研究所, 南京 210095)

摘 要:为研究秸秆生物炭的性质特征对其吸附重金属的影响,在限氧条件下将粉碎的小麦、水稻、玉米秸秆于 450°C 热裂解制备三种秸秆炭。研究了三种秸秆炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特性,并对其性质特征进行了测定分析。结果表明:三种秸秆炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型,小麦、水稻、玉米三种秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附速率分别为 0.044 、 0.019 、 $0.012 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,对 Cd^{2+} 的吸附速率分别为 0.195 、 0.164 、 $0.070 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。三者对不同浓度下 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,小麦、水稻、玉米三种秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附容量分别为 99.65 、 110.31 、 $88.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对 Cd^{2+} 的吸附容量分别为 30.64 、 29.39 、 $21.47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;在溶液 pH 2.5~3.5 时,三者对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率急剧增加。小麦和水稻秸秆炭含有较高的碳酸盐、磷酸盐等无机矿物组分以及相对较高的阳离子交换量,对溶液中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除可能是由于化学沉淀作用较强烈,而玉米秸秆炭的有机碳及官能团含量较高,孔隙结构较好,比表面积大,可能主要通过表面吸附及官能团的络合作用去除溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 。

关键词:作物秸秆;生物炭; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ;吸附

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)05-1001-08 doi:10.11654/jaes.2015.05.025

Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} in Aqueous Solution by Biochars Derived from Different Crop Residues

LI Rui-yue, CHEN De, LI Lian-qing*, PAN Gen-xing, CHEN Jian-qing, GUO Hu

(Institute of Resource, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Three kinds of crop residues, including wheat straw, rice straw, and maize stalk, were used to generate biochars at pyrolysis temperature of 450°C . The biochars obtained were employed to study Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption. Results showed that the sorption kinetics of Pb^{2+} and Cd^{2+} on biochar particles followed pseudo second order kinetic model. The adsorption rates of Pb^{2+} by wheat straw biochar (WSB), rice straw biochar (RSB) and maize stalk biochar (MSB) were 0.044 , 0.019 and $0.012 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and 0.195 , 0.164 and $0.070 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for Cd^{2+} , respectively. Isothermal adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by WSB, RSB and MSB fitted well with Langmuir equation. The maximum sorption capacity of Pb^{2+} by WSB, RSB and MSB was 99.65 , 110.31 and $88.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, and 30.64 , 29.39 , and $21.47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cd^{2+} , respectively. The removal rates of metals from solution increased dramatically when the initial pH increased from 2.5 to 3.5. The removal mechanism of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution might be chemical precipitation with CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_2 in WSB and RSB, while through adsorption on the surface of MSB particles with high amount of functional groups.

Keywords: crop residue; biochar; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; adsorption

秸秆等生物质在完全或部分缺氧条件下热解,除生成 CO_2 、可燃性气体、挥发性油类和焦油类物质,还产生含碳丰富、难溶、稳定、高度芳香化的固体物质,被称为生物炭(Biochar)^[1-2]。近年来,生物炭主要用

于增加土壤碳汇和提升土壤肥力^[3],同时由于其具有较高的 pH、较大的孔隙度以及丰富的含氧官能团,对水、土壤或沉积物中的极性或非极性有机污染物以及重金属有较好的吸附固定作用,也成为污染环境治理的重要材料^[4-7]。

不同原料制备的生物质炭的孔隙结构、表面性质、pH 及养分含量等性质存在一定的差异,而这些特性是影响生物炭吸附能力的关键因素。竹炭、果壳炭、木屑炭等生物炭,具有丰富的孔隙结构、较高的比表面积($200\sim 400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),同时含有多种含氧官能

收稿日期:2014-11-07

基金项目:公益性行业(农业)科研专项经费项目子课题(201303095-11);农业科技成果转化资金项目(2013GB23600666)

作者简介:李瑞月(1988—),女,河北邯郸人,硕士研究生,研究方向为土壤环境。E-mail:2012103104@njau.edu.cn

*通信作者:李恋卿 E-mail:lqli@njau.edu.cn

团,但其灰分低、阳离子交换量和交换性阳离子的含量也较低^[2],其吸附性能主要与孔结构和表面化学结构相关^[8]。畜禽粪便制备的生物质炭比表面积较低($< 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),但其灰分含量高,含有大量的磷酸盐和碳酸盐,而 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 可以和重金属离子产生沉淀^[9],所以其吸附性能主要归因于溶液中重金属离子与灰分中的可溶性盐组分形成了沉淀。来源于农作物秸秆的生物质炭具有相对较高的比表面积($20 \sim 90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、丰富的含氧官能团,同时其灰分中含有较多的无机矿物盐组分,但目前对其吸附性能及机理的研究结论不一。刘莹莹等^[10]研究指出,玉米秸秆炭由于有机碳含量高,对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 离子的去除率较高;陈再明等^[11]研究指出水稻秸秆热裂解过程中产生的 SiO_2 对 Pb^{2+} 的吸附起了重要的作用;戴静等^[12]研究指出溶液中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 是通过与生物炭中的 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 SiO_4^{4-} 发生沉淀反应而被去除。不同作物间养分吸收、土壤种植类型以及水肥管理措施均存在差异,从而造成不同作物源生物炭的结构特性及元素含量存在差异,目前关于秸秆生物炭的性质特征对重金属吸附特性的影响还没有系统的对比研究。

我国具有丰富的生物质废弃物,每年产生的各类农作物秸秆总量在 7 亿 t 左右^[13],其中水稻、小麦、玉米等大宗农作物秸秆在 5 亿 t 左右^[10]。因此,本文选择小麦、水稻、玉米三种生产量最高的秸秆生物炭作为研究对象,研究了其对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特性,分析了生物炭的表面官能团、孔隙结构等表面特性以及碳酸盐、磷硅酸盐等矿质组分对不同生物炭吸附性能的影响,以期为生物炭高效治理重金属污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备与表征

将干燥的小麦秸秆、水稻秸秆及玉米秸秆粉碎,过 2 mm 筛,装入直径 10 cm、高 15 cm 的不锈钢罐中,压实,加盖,然后放入马弗炉中 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下裂解,50 min 后取出放入真空干燥器中,冷却至室温,将制得

的生物质炭磨细过 100 目筛,得到小麦、水稻、玉米秸秆炭(分别记作 WSB、RSB、MSB),备用。其基本理化性质(表 1)的测定分析及结构表征方法如下:

pH 值:炭水比为 1:20^[14],振荡 30 min 后过滤,用 pH 计测定。

有机碳:重铬酸钾氧化外加热法测定。

生物炭的阳离子交换量(CEC):按 Gaskin^[15]的研究方法进行测定。称取过 0.83 mm 筛的生物质炭 0.500 g,先用 100 mL 去离子水分 5 次淋洗,每次 20 mL,目的是为了减少炭中可溶性盐的干扰;然后用 100 mL pH7.0 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸钠溶液淋洗生物炭 5 次,每次 20 mL,确保可交换位点被 Na^+ 饱和;再用 100 mL 的无水乙醇淋洗生物炭 5 次,每次 20 mL,以洗去多余的 Na^+ ;最后用 100 mL pH7.0 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液淋洗生物炭 5 次,每次 20 mL,收集滤液并用火焰光度计测定溶液中的 Na^+ 浓度,根据 Na^+ 浓度计算生物炭的 CEC。

速效磷(AP)采用 NaHCO_3 浸提-钼锑抗比色法测定;有效硅(Si)采用柠檬酸浸提-硅钼蓝比色法;碳酸根(CO_3^{2-})采用中和滴定法^[16]。

比表面积及孔径分布:以氮气为吸附介质,采用 V-Sorb 2800 比表面及孔径分析仪对三种生物炭的比表面积及孔径进行测定。

表面结构的观察:采用型号为日立 S-3000N 的扫描电镜对三种生物炭的表观形貌进行观察。

表面官能团的测定:三种炭的透射红外光谱在 TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)上测试,取适量干燥样品以重量比 1:200 与无水 KBr 混合,在玛瑙研钵中研磨均匀,压片后测试。

1.2 吸附实验

动力学吸附:用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 分别配制质量浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液和质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液,以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 为背景电解质,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 至 5.0;称取 0.100 0 g 生物炭于 50 mL 三角瓶中,分别加入 25 mL 上述铅溶液和镉溶液,放入 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振

表 1 三种生物炭的基本性质
Table 1 Basic properties of three biochars

生物炭 Biochars	产率 Recovery rate/ %	pH	有机碳 Organic carbon/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	灰分 Ash/ %	速效磷 Available P/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	二氧化硅 SiO_2 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	碳酸根 CO_3^{2-} / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	阳离子交换量 CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$
WSB	34.71	9.93	616.93	28.60	742.16	813.08	26.40	62.60
RSB	35.33	10.09	513.71	30.12	1 153.35	688.87	12.00	86.74
MSB	36.25	9.90	653.63	27.63	223.14	517.82	7.20	56.96

注:WSB 代表小麦秸秆炭;RSB 代表水稻秸秆炭;MSB 代表玉米秸秆炭。下同。

荡箱中 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下分别振荡 5、15、30、60 min 和 2、4、8、12 h, 过滤后用普析 A3 火焰原子吸收分光光度计测定溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{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, 其表达式如下:

准一级动力学方程^[17]:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (1)$$

准二级动力学方程^[18]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

颗粒内扩散方程^[19]:

$$Q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (3)$$

式中: $k_1 (\text{h}^{-1})$ 、 $k_2 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ 、 $k_p (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5})$ 分别为准一级、准二级速率常数以及颗粒内扩散系数; t 为反应时间, h; Q_t 、 Q_e 分别为 t 时刻对应的吸附量和吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

等温吸附: 分别配制 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅、镉储备液并分别稀释至所需质量浓度, Pb^{2+} 溶液的初始质量浓度为 10、25、50、100、200、400、600、800、1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 溶液的初始质量浓度为 5、10、15、25、50、80、100、150、200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 为背景电解质, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 至 5.0; 称取 0.100 0 g 生物质炭于 50 mL 三角瓶中, 分别加入 25 mL 上述不同质量浓度的铅、镉溶液, 于 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 12 h, 过滤测定。

常见的等温吸附模型主要有 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型。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^[15], 可用如下公式进行表示:

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

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^[15], 经验公式如下:

$$Q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

式中: C_e 为吸附平衡后剩余溶液中重金属离子的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 和 $Q_{\max}$ 分别为平衡吸附量和最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 与吸附强度有关, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; n 和 K 为 Freundlich 等温吸附方程参数, 分别与吸附强度和吸附量有关。

溶液初始 pH 值对生物质炭吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的影

响: 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 NaOH 将质量浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液分别调至 pH 为 2.5、3.5、4.5、5.5、6.5, 将质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液分别调至 pH 为 2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5; 称取 0.100 0 g 生物质炭于 50 mL 三角瓶中, 分别加入 25 mL 上述不同 pH 的铅、镉溶液, 25°C 下, $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 12 h, 过滤测定。

2 结果与分析

2.1 生物质炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附

2.1.1 秸秆生物质炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的动力学吸附

图 1 为三种生物质炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量随时间的变化曲线。小麦和水稻秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附在 4 h 左右达到吸附平衡, 对 Cd^{2+} 的吸附在 2 h 左右达到吸附平衡, 而玉米秸秆炭的吸附过程相对较慢, 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附在 8 h 左右达到吸附平衡。

采用准一级、准二级及颗粒内扩散模型对吸附结果进行线性拟合, 由表 2 列出的吸附动力学模型拟合结果可知: 准二级动力学模型拟合结果最好, 其可决系数 R^2 最高 (0.99 以上), 能够较好地反映三种秸秆

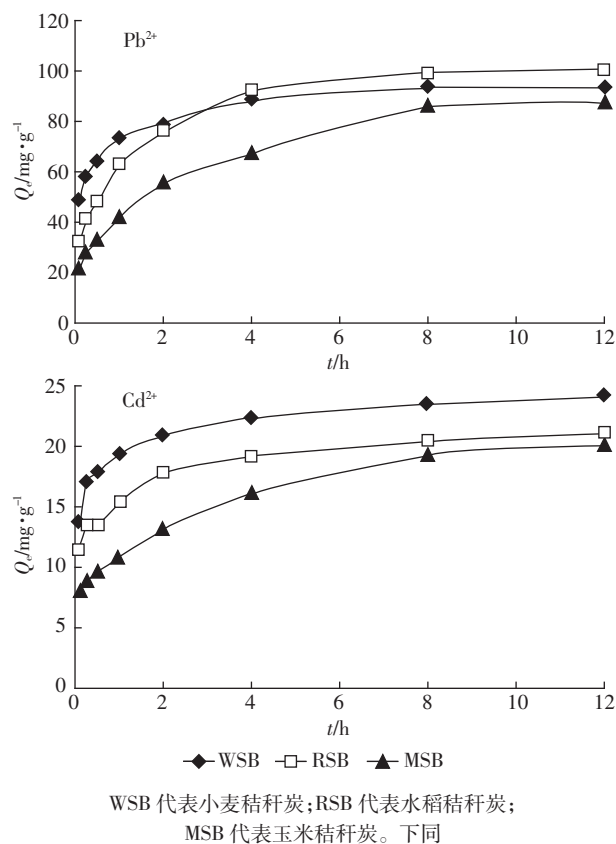


图 1 不同吸附时间下三种秸秆炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附曲线
 Figure 1 Effect of contact time on Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption by biochars

表2 三种秸秆炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数Table 2 Fitting parameters of kinetic equations for Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption on biochars

吸附材料 Adsorbents	金属离子 Metal ions	准一级动力学模型 Pseudo-first-order model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order model			颗粒内扩散方程 Particle diffusion equation	
		$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/h^{-1}	R^2	$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	R^2	$k_p/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5}$	R^2
WSB	Pb^{2+}	35.14	0.181 7	0.862 6	95.23	0.044 1	0.999 4	13.57 5	0.863 2
RSB		59.28	0.177 6	0.877 7	104.17	0.019 2	0.998 4	22.07 8	0.895 2
MSB		65.74	0.329 6	0.976 5	92.59	0.011 9	0.990 6	21.91 3	0.966 2
WSB	Cd^{2+}	13.06	0.069 1	0.801 1	24.39	0.195 0	0.999 3	2.896 5	0.857 1
RSB		15.34	0.059 9	0.828 7	21.32	0.164 0	0.998 9	2.979 8	0.912 5
MSB		12.87	0.195 8	0.987 2	20.79	0.070 1	0.992 0	4.102 6	0.982 6

炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附过程;准一级动力学模型和颗粒内扩散模型对小麦和水稻秸秆炭的拟合结果较差,对玉米秸秆炭的拟合结果相对较好。

准二级动力学模型拟合得到的吸附速率常数 k_2 可以反映吸附过程的快慢,动力学速率常数值越大,表明吸附过程进行得越快,达到平衡所需时间越短。从表2可知: Pb^{2+} 在小麦秸秆炭上的吸附速率较高 ($0.044\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$),远高于在水稻秸秆炭上的吸附速率 ($0.019\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$),而在玉米秸秆炭上的吸附速率最低 ($0.011\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); Cd^{2+} 在小麦秸秆炭 ($0.195\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和水稻秸秆炭 ($0.164\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 上的吸附速率要远高于在玉米秸秆炭 ($0.070\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 上的吸附速率。同时可以看出,三种秸秆炭对 Cd^{2+} 的吸附速率远高于对 Pb^{2+} 的吸附速率。

2.1.2 秸秆生物质炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附

图2为三种秸秆炭的吸附量随溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的平衡质量浓度的变化曲线。当 Pb^{2+} 的平衡质量浓度小于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,生物质炭对铅的吸附量随 Pb^{2+} 平衡质量浓度的增加急剧增加,而当 Pb^{2+} 浓度大于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量趋于平衡;在 Cd^{2+} 平衡质量浓度小于 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,三种秸秆炭对 Cd^{2+} 的吸附量随平衡

质量浓度的升高快速增加,而在 Cd^{2+} 浓度大于 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,生物质炭对镉的吸附增幅变缓。

用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型对吸附结果进行拟合,拟合曲线见图2,拟合结果列于表3。由图2和表3可知,三种秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,对 Cd^{2+} 的吸附同时符合 Langmuir 等温吸附和 Freundlich 等温吸附模型,说明秸秆炭对于 Cd^{2+} 的吸附是多层吸附,在高浓度时吸附容量会持续增加。

由表3可知,水稻秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附容量 $Q_{\max}$ ($110.31\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 最大,小麦秸秆炭 ($99.65\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 次之,玉米秸秆炭 ($91.82\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 最小;小麦和水稻秸秆炭对 Cd^{2+} 的吸附容量为 $30.00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,玉米秸秆炭为 $21.47\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见,小麦秸秆炭和水稻秸秆炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量高于玉米秸秆炭。 b 与吸附强度有关, b 值越大表明吸附强度越大,三种秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附容量和吸附强度都较 Cd^{2+} 高。

2.1.3 秸秆生物质炭在不同初始 pH 条件下对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附

不同初始 pH 条件下3种生物质炭对水溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率见图3。在 pH 为 2.5 时,小麦、水稻

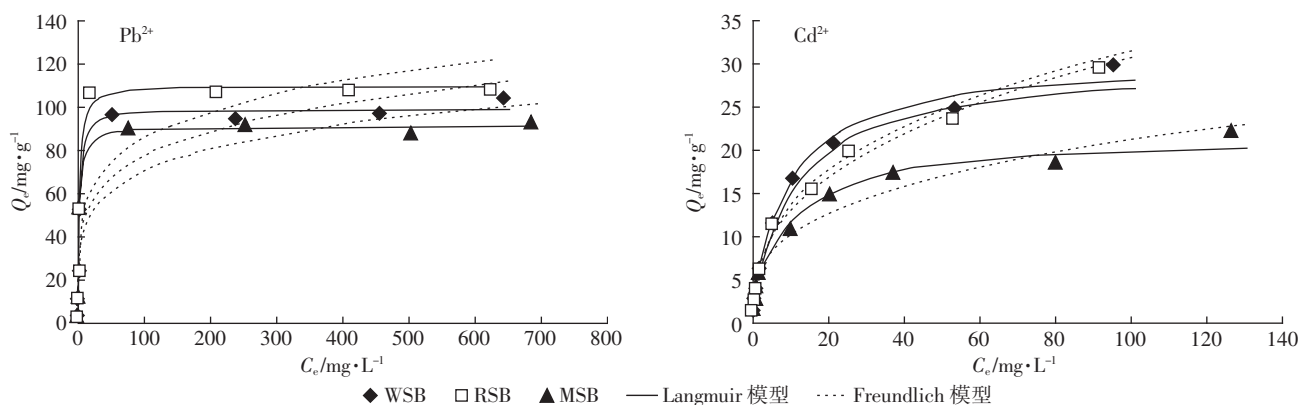
图2 不同初始浓度下三种秸秆炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附曲线Figure 2 Effect of initial metal concentrations on Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption by biochars

表 3 三种秸秆炭对 Pb²⁺、Cd²⁺等温吸附的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models for adsorption isotherms of Pb²⁺ and Cd²⁺ on biochars

吸附材料 Adsorbents	金属离子 Metal ions	Langmuir 参数 Langmuir parameters			Freundlich 参数 Freundlich parameters		
		$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	n	K	R^2
WSB	Pb ²⁺	99.650	0.545	0.973	5.181	32.106	0.873
RSB		110.314	0.614	0.963	5.181	35.333	0.784
MSB		88.821	0.586	0.981	5.263	29.599	0.863
WSB	Cd ²⁺	30.641	0.113	0.986	2.793	6.085	0.971
RSB		29.386	0.104	0.959	2.695	5.586	0.990
MSB		21.472	0.121	0.964	3.205	5.010	0.974

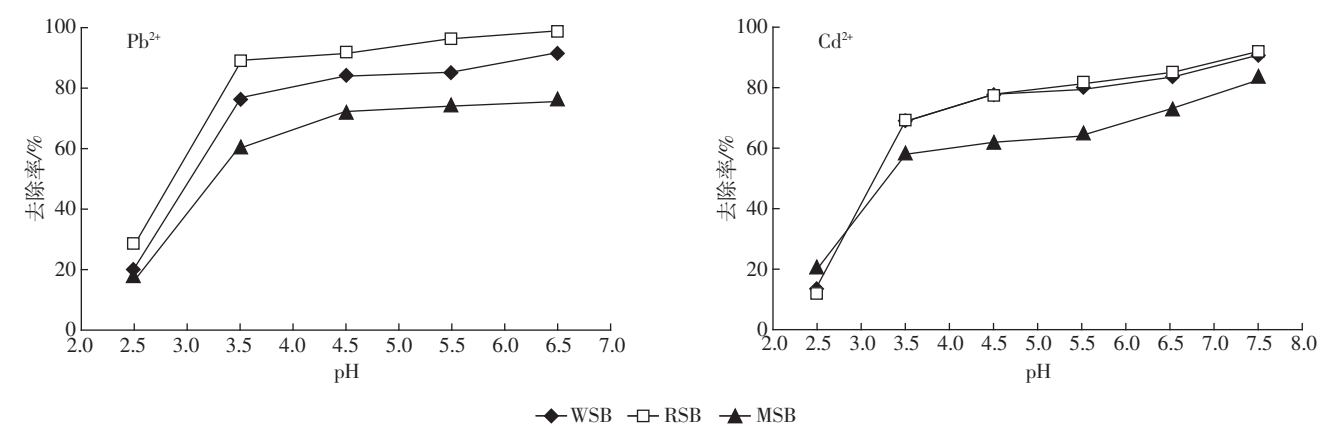


图 3 不同初始 pH 条件下三种秸秆炭对溶液中 Pb²⁺、Cd²⁺的去除率
Figure 3 Effect of initial pH on Pb²⁺ and Cd²⁺ adsorption by biochars

和玉米秸秆炭对 Pb²⁺ 的去除率分别为 20.30%、28.43%和 16.68%，对 Cd²⁺ 的去除率分别为 14.07%、11.85% 和 20.52%；pH 为 2.5 至 3.5 时，三种生物质炭对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的去除率急剧增加；当 pH≥3.5 时，三种生物质炭对 Pb²⁺ 的去除率随溶液 pH 的增大有缓慢增加的趋势，但幅度较小，pH>4.5 时去除率基本趋于稳定。溶液起始 pH 由 3.5 增至 6.5 时，小麦、水稻和玉米秸秆炭对 Pb²⁺ 的去除率分别由 76.26%、89.20%、60.14%增至 91.40%、98.72%、76.04%；三种生物质炭对于 Cd²⁺ 的去除率随着 pH 的增加呈现持续增加的趋势，pH 由 3.5 增至 7.5 时，小麦、水稻、玉米炭对 Cd²⁺ 的去除率分别由 68.87%、68.97%、57.95% 增至 90.04%、91.48%、82.55%。

2.2 生物质炭的结构表征

2.2.1 三种秸秆炭的孔隙结构

表 4 为三种秸秆炭的孔隙结构特征，包括比表面积、总孔体积及平均孔径。三种秸秆炭的比表面积由大到小依次为玉米秸秆炭(47.42 m²·g⁻¹)>水稻秸秆炭(32.22 m²·g⁻¹)>小麦秸秆炭(29.97 m²·g⁻¹)；平均孔径表现为水稻秸秆炭>小麦秸秆炭>玉米秸秆炭；总孔

表 4 三种秸秆炭的比表面积、总孔体积及平均孔径

Table 4 Specific surface area, total pore volume and average pore size of three biochars

生物质炭 Biochars	BET 比表面积 Specific surface area/ m ² ·g ⁻¹	总孔体积 Total pore volume/ m ³ ·g ⁻¹	平均孔径 Average pore size /nm
WSB	29.97	0.052 4	6.999
RSB	32.22	0.063 8	7.925
MSB	47.42	0.062 6	5.277

体积表现为水稻和玉米秸秆炭较小麦秸秆炭高。可知，玉米秸秆炭的比表面积较大、平均孔径较小，其孔隙结构较小麦和水稻秸秆炭好。

2.2.2 三种秸秆炭的表面结构

三种生物质炭微观形貌的扫描电镜表征结果如图 4 所示。通过对比发现，小麦秸秆炭孔隙表面一部分被灼烧，结构出现不完整，矿物质灰分等较多，孔隙偏大；水稻秸秆炭结构紧致、孔隙致密、表面比较粗糙，分布着紧密排列的颗粒状物质，这是因为在稻秆表面有一层致密的组织及表皮，而表皮细胞则由富含 SiO₂ 的硅细胞和栓质细胞组成；玉米秸秆炭结构疏松，可以暴露出更多的活性位点，更利于化学吸附的

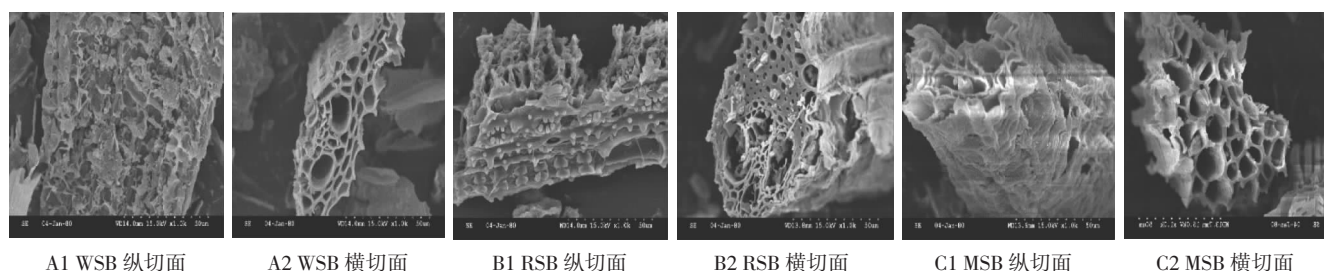


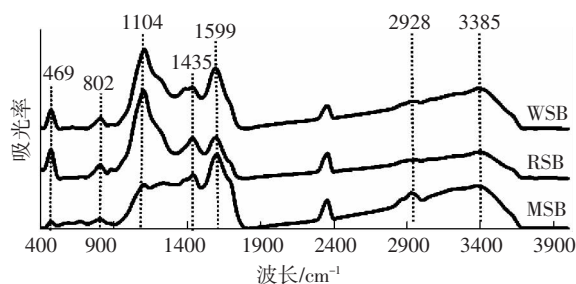
图4 三种秸秆炭的扫描电镜图

Figure 4 SEM images of three biochars

进行,同时可以看出玉米炭疏松的大孔隙中分布着较多的小孔隙,有利于增大其比表面积。

2.2.3 三种秸秆炭的红外光谱

图5为不同生物质炭进行吸附之前的红外光谱图。3200~3665 cm^{-1} 处出现酚羟基或醇羟基的伸缩振动宽峰,2927、2856 cm^{-1} 处分别为脂肪性 CH_2 的不对称和对称 C-H 伸缩振动峰,1440、1600 cm^{-1} 处吸收峰主要是芳环的 C=C、C=O 伸缩振动峰,1104、802、469 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 Si-O-Si 振动吸收^[11]。由图5可以看出,玉米秸秆炭和小麦秸秆炭-OH、C=O 等含氧官能团含量高于水稻秸秆炭。由 Si-O-Si 峰值明显可见,水稻秸秆炭和小麦秸秆炭高于玉米秸秆炭,尤以水稻秸秆炭含量最多。

图5 三种秸秆炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附之前的红外光谱图Figure 5 FTIR spectra of three kinds of biochars before the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+}

3 讨论

三种秸秆炭的吸附动力学特征表明,生物质炭对重金属离子的吸附在初始阶段进行得较快,可能是由于这一阶段的吸附主要发生在生物质炭的外表面上^[20];之后 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 逐渐扩散进入炭孔隙中,进一步与内部表面上的活性位点发生反应,这一吸附过程进行得相对较慢^[21]。国际理论与应用化学联合会(IUPAC)将吸附细孔分为以下三类:孔径>50 nm 的大孔、2~50 nm 的中孔及<2 nm 的微孔^[22]。本研究三种生物质炭的平均孔径在 5~8 nm 之间,属于中孔孔径,中

孔提供了吸附物质到达吸附活性位点的通道,便于较快速达到吸附平衡^[23],本研究中三种秸秆炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附均可在 8 h 内达到吸附平衡。对比三种秸秆炭的动力学吸附特征,发现小麦和水稻秸秆炭两者的吸附过程相似,两者对于 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附速率均较玉米秸秆炭高,其中尤以小麦秸秆炭的吸附速率为最高,三者的动力学吸附过程都能够较好地符合准二级动力学模型,玉米秸秆炭同时还能较好地符合准一级动力学模型和颗粒内扩散模型,说明对于小麦和水稻秸秆炭其吸附过程主要受化学吸附机理的控制^[24]。而对于玉米秸秆炭,其吸附过程除了受到化学吸附机理的控制,扩散也是其限速步骤。玉米秸秆炭的吸附过程与其结构性质相关,小麦和水稻秸秆炭的比表面积较低,孔径较大,而玉米秸秆炭的比表面积相对较高,同时其孔径相对较小,所以孔扩散成为其限速步骤,同时玉米秸秆炭有机碳及官能团含量较高,重金属离子与含氧官能团的络合作用是玉米炭吸附较慢的另一个原因。

三种秸秆炭的等温吸附特征表明,三种秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附符合 Langmuir 等温吸附,对 Cd^{2+} 的吸附既符合 Langmuir 等温吸附又符合 Freundlich 等温吸附。Langmuir 模型适用于单分子层的吸附, Freundlich 模型既能够用于单分子层吸附,也能够用于多分子层吸附,但其适用于低浓度的吸附情况。本研究等温吸附中, Pb^{2+} 浓度范围为 10~1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 浓度范围为 5~200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 的浓度范围较低,可能是其符合 Freundlich 模型的原因。从 Langmuir 模型拟合的最大吸附量来看,小麦和水稻秸秆炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附容量较玉米秸秆炭高。生物质炭的吸附特性一方面与其物理性质(表面面积和孔结构)和化学性质(表面化学性能)有关^[25],另一方面与生物炭中含有的碳酸盐、磷酸盐等灰分以及二氧化硅等无机矿物组分有关, Cao 等^[26]发现牛粪烧制的炭对重金属 Pb^{2+} 产生吸附的主要原因是 Pb^{2+} 与炭中所含有的 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 产生沉淀。

本研究所用的三种生物质炭速效磷含量顺序为水稻秸秆炭>小麦秸秆炭>玉米秸秆炭,碳酸盐和 SiO_2 含量顺序均为小麦秸秆炭>水稻秸秆炭>玉米秸秆炭,说明小麦和水稻秸秆炭含有的相对较高的碳酸盐、磷酸盐以及硅等无机矿物组分可与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 产生沉淀。同时,CEC 越大,生物质炭表面所带负电荷越多,对阳离子的静电吸附作用越强^[27]。三种生物质炭的 CEC 大小顺序为水稻秸秆炭>小麦秸秆炭>玉米秸秆炭,较高的 CEC 会使吸附剂对重金属离子的静电吸附作用较强,所以本研究中水稻秸秆炭和小麦秸秆炭对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附容量较高。生物质炭表面的官能团对其吸附性能有很大的影响,这些官能团主要有羧基、内酯基、酚羟基、羰基^[28],重金属可以和这些官能团发生金属-配体的络合作用^[29],三种秸秆炭中,玉米秸秆炭和小麦秸秆炭有机碳含量较高、含氧官能团较多,结构疏松,暴露出更多的活性位点,更有利于化学吸附的进行。

三种生物质炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率随溶液起始 pH 的增大而增加,pH 在 2.5 至 3.5 时去除率急剧增加,pH ≥ 3.5 时去除率增幅较小。因为在溶液 pH 较低时,炭颗粒表面的吸附位点被大量的 H^+ 所占据,阻碍了 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的靠近,故对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率较小。随着溶液 pH 值的增大,炭表面所带负电荷增加^[29],对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的静电引力增强,同时随 pH 上升,水解、沉淀、专性吸附等对吸附的影响逐渐加强^[30],炭表面带有的 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等有机官能团与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 发生络合反应形成表面络合物,而且随着 pH 升高,有机官能团的酸离解度增加,与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的络合能力增强;另一方面,由于重金属离子本身电子层结构的特点,容易水解,升高 pH 值有利于水解的进行,炭对水解生成的金属羟基离子的吸附亲和力大于自由离子^[31]。在本研究中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的初始浓度分别为 400、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由于 Pb^{2+} 的初始浓度较高,在 pH 为 4.5 左右时便会使生物质炭的吸附位点达到饱和,对 Pb^{2+} 的去除率在 pH 达 4.5 后基本趋于稳定; Cd^{2+} 的浓度相对较低,随着 pH 的增大,进一步水解,不断吸附到生物质炭的活性位点,所以随着 pH 的增加去除率不断增大。

4 结论

450 $^{\circ}\text{C}$ 限氧热裂解制备的三种秸秆炭中,小麦和水稻秸秆炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量较大,吸附速率较高;玉米秸秆炭的吸附量相对较小,吸附速率相对较

低。这可能与小麦和水稻秸秆炭具有较高的碳酸盐、磷酸盐和二氧化硅等无机矿物组分以及较高的阳离子交换量有关。玉米秸秆炭结构疏松、比表面积大、孔隙结构较好、含有较多的含氧官能团,主要通过表面吸附及与官能团的络合作用吸附金属离子。

参考文献:

- [1] Gaunt J L, Lehmann J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestrations and pyrolysis bioenergy production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11):4152-4158.
- [2] 袁金华,徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4):779-785.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4):779-785.
- [3] 张阿凤,潘根兴,李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12):2459-2463.
ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of green house gas and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2459-2463.
- [4] 杨基峰,应光国,赵建亮,等. 黑碳对污染物环境地球化学过程的影响[J]. 生态环境, 2008, 17(4):1685-1689.
YANG Ji-feng, YING Guang-guo, ZHAO Jian-liang, et al. Advance in research on the influence of black carbon on the environmental geochemistry processes of environmental contaminants[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(4):1685-1689.
- [5] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17):4649-4655.
- [6] 崔立强,杨亚鸽,严金龙,等. 生物质炭修复后污染土壤铅赋存形态的转化及其季节特征[J]. 中国农学通报, 2014, 30(2):233-239.
CUI Li-qiang, YANG Ya-ge, YAN Jin-long, et al. Speciation and season change characteristic of lead in contaminated soil with biochar amendment[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(2):233-239.
- [7] Bian R J, Joseph S, Cui L Q, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272:121-128.
- [8] 陈凤婷,李诗敏,曾汉民. 几种植物基活性炭材料的表面结构与吸附性能比较[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(4):340-347.
CHEN Feng-ting, LI Shi-min, ZENG Han-min. Comparison on surface structure and adsorption properties of several types of plant-based carbonaceous adsorbents[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004, 20(4):340-347.
- [9] Xu X Y, Cao X D, Zhao L. 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.
- [10] 刘莹莹,秦海芝,李恋卿,等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1):146-152.

- LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1):146-152.
- [11] 陈再明, 方 远, 陈宝梁, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4):769-776.
- CHEN Zai-ming, FANG Yuan, CHEN Bao-liang, et al. Adsorption of Pb^{2+} by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4):769-776.
- [12] 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.
- DAI Jing, LIU Yang-sheng. Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto biochars derived from pyrolysis of four kinds of biomasses[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2013, 49(6):1075-1082.
- [13] 马 骥. 我国农户秸秆就地焚烧的原因: 成本收益比较与约束条件分析: 以河南省开封县杜良乡为例[J]. 农业技术经济, 2009(2):77-84.
- MA Ji. Reasons on burning straw in situ mainland farmers: Cost-benefit comparison and analysis of constraints; Taking Duryan as an example in Kaifeng, Henan Province[J]. *Agricultural Technology and Economy*, 2009(2):77-84.
- [14] Nguyen B T, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(8):846-853.
- [15] Gaskin J W, Steiner C, Harris K, et al. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use[J]. *Transactions of American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 2008, 51(6):2061-2069.
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000:180-181.
- LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:180-181.
- [17] 余贵芬, 青长乐, 牟树森, 等. 汞在腐植酸上的吸附与解吸特征[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5):601-606.
- YU Gui-fen, QING Chang-le, MOU Shu-sen, et al. Characteristics of mercury adsorption and desorption on humic acids[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(5):601-606.
- [18] 孙 璇, 李恋卿, 潘根兴, 等. 不同作物原料生物质炭对溶液态的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8):1637-1643.
- SUN Xuan, LI Lian-qing, PAN Gen-xing, et al. Adsorption of pyrene from aqueous solution by biochars produced from different crop residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8):1637-1643.
- [19] Weber W J, Morris J C. Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption[J]. *Advances in Water Pollution Research*, 1962(2):231-266.
- [20] 张淑琴, 童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(4):91-94.
- ZHANG Shu-qin, TONG Shi-tang. The adsorption studies of activated carbon for heavy metal ions of lead, cadmium and copper[J]. *Environmental Science and Management*, 2008, 33(4):91-94.
- [21] 吴 成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳吸附汞铅镉离子的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):770-774.
- WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Sorption of Hg^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by black carbon[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):770-774.
- [22] 吴明铂, 郑经堂, 邱介山. 多孔炭物理化学结构及其表征[J]. 化学通报, 2011, 74(7):617-627.
- WU Ming-bo, ZHENG Jing-tang, QIU Jie-shan. Physical and chemical structures of porous carbon and their characterizations[J]. *Chemistry Online*, 2011, 74(7):617-627.
- [23] 王贵珍, 李丽欣, 李永真, 等. 毛竹活性炭制备及其对含苯酚废水吸附的研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(4):700-704.
- WANG Gui-zhen, LI Li-xin, LI Yong-zhen, et al. Study on the preparation of bamboo activated carbon and its phenol adsorption properties[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24(4):700-704.
- [24] 刘振中, 邓慧萍, 詹 健, 等. 改性活性炭除亚砷酸盐的性能研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3):780-786.
- LIU Zhen-zhong, DENG Hui-ping, ZHAN Jian, et al. Arsenite removal performance by modified GAC[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(3):780-786.
- [25] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(1):88-94.
- MENG Guan-hua, LI Ai-min, ZHANG Quan-xing. Studies on the oxygen-containing groups of activated carbon and their effects on the adsorption character[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2007, 23(1):88-94.
- [26] Cao X D, Ma L Q, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43:3285-3291.
- [27] 杨雪燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1):102-107.
- YANG Jin-yan, YANG Xiao-e, HE Zhen-li, et al. Advance in the studies of Pb adsorption and desorption in soils[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(1):102-107.
- [28] Fuertes A B, Arbestain M C, Sevilla M, et al. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonization of corn stover[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48:618-626.
- [29] 佟雪娇, 李九玉, 徐仁扣, 等. 添加农作物秸秆炭对红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(5):37-41.
- TONG Xue-jiao, LI Jiu-yu, XU Ren-kou, et al. Effect of biochars derived from crop straws on $\text{Cu}(\text{II})$ adsorption by red soils[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(5):37-41.
- [30] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(3):331-335.
- ZONG Liang-gang, XU Xiao-yan. Advance in studies of cadmium sorption and desorption in soils[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(3):331-335.
- [31] 张会民, 徐明岗, 吕家珑, 等. pH 对土壤及其组分吸附和解吸镉的影响研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊):320-324.
- ZHANG Hui-min, XU Ming-gang, LÜ Jia-long, et al. A review of studies on effect of pH on cadmium sorption and desorption in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Suppl):320-324.