

仇 祯, 周欣彤, 韩 卉, 等. 互花米草生物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.

## 互花米草生物炭的理化特性及其对镉的吸附效应

仇 祯, 周欣彤, 韩 卉, 张秋卓\*

(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)

**摘要:**为确定制备互花米草生物炭的最优热解温度,并了解其对镉的吸附特性,以崇明东滩入侵种互花米草为原料,分析了不同热解温度下生物炭的稳定性、基本理化特性及其对镉的吸附能力,通过吸附动力学拟合、扫描电镜、红外光谱,研究互花米草生物炭对镉吸附特性及吸附前后生物炭的形貌及结构变化。结果表明,450 °C热解 15 min 时制备的生物炭可达吸附平衡,吸附量最大为 20.576 mg·g<sup>-1</sup>。互花米草生物炭对镉的吸附满足二级动力学方程式,以化学吸附为主。电镜扫描镉吸附后互花米草生物炭发现粒状突起,红外光谱显示羟基、羧基等含氧官能团发生较大变动。由此可见,450 °C制备的互花米草生物炭具有良好镉吸附效应,羟基、羧基等含氧官能团对生物炭吸附镉发挥主要作用,部分镉在生物炭表面发生表层吸附,且可能形成 Cd<sup>2+</sup>复合体。

**关键词:**互花米草;生物炭;镉;吸附

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)01-0172-07 doi:10.11654/jaes.2017-0810

### Properties of *Spartina alterniflora* Loisel. derived-biochar and its effect on cadmium adsorption

QIU Zhen, ZHOU Xin-tong, HAN Hui, ZHANG Qiu-zhuo\*

(Shanghai Key Lab for Urban Ecological Processes and Eco-Restoration, School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

**Abstract:** Heavy-metal contamination is an important environmental problem due to the accumulation of toxic metals in humans via the food chain. In recent years, biochar has emerged as an efficient tool for the removal of heavy metals with advantages over other biomaterials. In this study, *Spartina alterniflora* Loisel., which is an alien invasive species and grows in Dongtan wetland, Chongming, Shanghai, was used to produce biochar. The optimum temperature for biochar production was selected based on basic properties, adsorption ability for cadmium, and stability at different pyrolysis temperatures. A scanning electron microscope (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to observe morphology and to analyze different functional groups involved in cadmium adsorption of prepared biochar, respectively. The results showed that the Cd<sup>2+</sup> adsorption capacity of biochar prepared at 450 °C was up to 20.576 mg·g<sup>-1</sup> in only 15 min. The adsorption of cadmium by biochar followed the second order kinetic equation, and chemical adsorption was the main adsorption pattern. SEM images showed granular protrusions of cadmium adsorption in *Spartina alterniflora* biochar, while FTIR revealed remarkable changes in hydroxyl, carboxyl, and other oxygen-containing functional groups in the cadmium adsorbed by biochar. It was also possible that adsorption of cadmium occurred on the surface of biochar due to the formation of a cadmium-biochar compound system. These results demonstrated that *Spartina alterniflora* biochar is effective for metals adsorption.

**Keywords:** *Spartina alterniflora* Loisel.; biochar; cadmium; adsorption

收稿日期:2017-06-07 录用日期:2017-08-23

作者简介:仇 祯(1993—),女,浙江温州人,硕士研究生,主要研究方向为生物质能源开发利用技术。E-mail:qzxiaoxiannv@163.com

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

基金项目:国家自然科学基金项目(31400513);上海市科委长三角科技联合公关项目(17295810600);上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室开放课题(SHUES2016B01)

Project supported: National Natural Science Foundation of China(31400513); Shanghai Science and Technology Committee(17295810600); Shanghai Key Lab for Urban Ecological Processes and Eco-Restoration(SHUES2016B01)

近年来,利用农作物残体、畜禽粪便等生物质废弃物制备生物炭已获得国内外学者的广泛关注<sup>[1]</sup>。同时,因生物炭含碳量高、孔隙丰富、吸附能力强,目前已被应用于吸湿剂、土壤改良剂、除味剂、重金属吸附稳定剂等诸多领域<sup>[2]</sup>。不同热解温度制备生物炭的表面性质和空隙结构等性质存在很大差异,而这些性质是影响其吸附性能的控制因素<sup>[3]</sup>。

在重金属吸附方面,研究表明,生物炭对土壤镉污染吸附颇有成效。Komkiene 等<sup>[4]</sup>发现,通过苏格兰松和银桦制备的生物炭能有效降低重金属镉的浓度。高译丹等<sup>[5]</sup>通过室内培养试验,发现土壤添加生物炭后,可显著降低土壤可交换态镉比例,增加碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态镉比例,从而降低土壤重金属的生物有效性。Li 等<sup>[6]</sup>比较了玉米秸秆生物炭和硬木生物炭对土壤中镉稳定性的影响,3年盆栽实验表明,硬木生物炭使土壤镉浓度和吸收量先降后升,而秸秆生物炭施加则使土壤中镉浓度逐年下降。

互花米草(*Spartina alterniflora* Loisel.)原产北美东岸,是当地盐沼优势种<sup>[7]</sup>。由于适应性强,并具有很强的促泥沙沉降功能,互花米草被引入到许多河口湾和海湾的潮间带<sup>[8-10]</sup>。上海市崇明东滩是国际重要湿地(编号 1144),也是中国生物多样性的关键地区之一<sup>[11]</sup>。由于自然传播和人为种植,互花米草在崇明东滩快速扩散,正在大量竞争取代潮间带的优势植物——海三棱藨草,对东滩造成严重入侵<sup>[12]</sup>。利用东滩泛滥的互花米草制备生物炭,不仅可以作为废弃资源的出路,有助于控制崇明互花米草入侵现状,而且制备的生物炭可应用于重金属镉的修复,对土壤重金属污染修复具有重要意义。

本研究对采自崇明东滩的互花米草进行热解特性分析,并通过元素组成、孔径分布特征、吸附率等指标,研究不同热解温度对互花米草生物炭吸附镉性能的影响。此外,在最优热解温度下,通过吸附动力学拟合、扫描电镜、红外光谱分析等手段,探索互花米草生物炭对镉的吸附机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 互花米草原料的采集与热重分析

生物炭原材料为互花米草(*Spartina alterniflora* Loisel.),禾本科米草属,多年生湿生草本植物。本试验互花米草于2017年3月采自崇明东滩北八渡水闸滩涂处。将互花米草带回实验室,剔除砂砾、石子、尘

土等杂物后,用去离子水仔细清洗后切割至2~3 cm。洗净的样品放入烘箱中65℃烘干48 h,经研磨式粉碎机磨粉,过100目孔径筛后密封备用。

采用TGA热重分析仪(Pyris 1 TGA,美国)测定样品热重曲线,微商热重曲线由热重数据进行处理绘制<sup>[13]</sup>。

### 1.2 互花米草生物炭的制备与表征

称取一定质量样品于瓷坩埚中,放入真空管式高温烧结炉(GSL-1600X,中国),分别保持350、400、450、500、550℃和600℃炭化2 h,自然冷却至室温后取出称重。升温前充入炉腔2倍体积的氮气,加热过程中以1 L·min<sup>-1</sup>速度充入氮气,以持续保持炉内氮气体积来营造缺氧限氧条件。真空管式高温烧结炉升温速率设置为10℃·min<sup>-1</sup>。

制得不同热解温度生物炭后,分别对其进行表征:采用元素分析仪(VARIO MICRO CUBE,德国)测定生物炭中C、H、N元素含量;pH测定:0.5 g生物炭放入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>[14]</sup>;采用比表面积及孔隙测定仪(ASAP2020,美国)测定生物炭比表面积和孔径;生物炭产率和灰分参照文献[15]测定。

### 1.3 互花米草生物炭对镉的吸附作用研究

在350、400、450、500、550、600℃6种热解温度下,分别取0.5 g制备的生物炭样品于1000 mL烧杯中,添加500 mL Cd<sup>2+</sup>溶液,背景电解质NaNO<sub>3</sub>的浓度为0.01 mol·L<sup>-1</sup>。吸附反应于磁力搅拌器上25℃恒温搅拌完成。用一次性无菌注射器取样后过0.45 μm微孔滤膜,利用火焰原子吸收光谱仪(ContrAA 700,德国)测定滤液中Cd<sup>2+</sup>质量浓度(mg·L<sup>-1</sup>)<sup>[16]</sup>。设3个平行处理,并重复2次。

吸附率试验及动力学吸附试验中Cd<sup>2+</sup>溶液浓度为2.0 mg·L<sup>-1</sup>,自加入时刻起4 h内每隔15 min取样,4 h后每隔2 h取样,吸附反应总时长为24 h。

等温吸附试验初始浓度分别为0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 mg·L<sup>-1</sup>,吸附反应24 h后取样。

Cd<sup>2+</sup>的平衡吸附量( $q$ )、吸附率( $R$ )及等温吸附模型方程式由以下公式计算:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{C_e} + \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$q = KC^n \quad (4)$$

式中:  $C_0$ 、 $C_e$  和  $C_t$  分别为  $Cd^{2+}$  的初始浓度、平衡浓度和  $t$  时刻浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $V$  为  $Cd^{2+}$  溶液体积,  $L$ ;  $q$  和  $q_{max}$  分别为平衡吸附量和最大吸附量,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $b$  是 Langmuir 常数, 表示吸附强度;  $K$  是 Freundlich 吸附系数, 表示吸附容量,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $n$  是 Freundlich 常数, 表示吸附强度。

#### 1.4 最优热解温度下互花米草生物炭的吸附性能研究

##### 1.4.1 互花米草生物炭对镉的吸附动力学实验

选择吸附性能较为良好的互花米草生物炭, 对其  $Cd^{2+}$  吸附量随时间的变化进行一级和二级动力学方程拟合<sup>[17]</sup>:

一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} q_e^2 + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

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,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $t$  为时间,  $min$ ;  $k_1$  为一级吸附速率系数,  $min^{-1}$ ;  $k_2$  为二级吸附速率系数,  $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ 。

##### 1.4.2 互花米草生物炭的形貌与结构表征

利用扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800, 日本) 对镉吸附前后生物炭的形貌进行表征; 利用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS5, 美国) 定性分析生物炭吸附镉前后表面官能团的变化情况。

#### 1.5 数据统计分析

所有实验均重复 3 次, 以平均值作为测定结果。用 Microsoft Excel 2016 软件进行数据处理与分析, 用 Origin 9.1 软件绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 互花米草热重分析

互花米草的热重曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 互花米草的热解过程可以分为三个阶段: 失水阶段 ( $0 \sim 200 \text{ } ^\circ\text{C}$ )、热解阶段 ( $200 \sim 400 \text{ } ^\circ\text{C}$ )、炭化阶段 ( $>400 \text{ } ^\circ\text{C}$ )。其中炭化阶段生物炭表面官能团数量减少, 残留下来的表面官能团多为芳环共轭稳定结构, 炭的芳香度提高<sup>[18]</sup>。500  $^\circ\text{C}$  以后, 生物炭基本稳定。

在热解阶段, 互花米草质量损失率为 65% 以上, 在 324  $^\circ\text{C}$  处出现最大质量损失峰。林珈羽等<sup>[19]</sup>对麦秆、稻秆和松木屑进行了热重分析, 发现 DTG 曲线中三者最大峰值对应的温度分别是 310、320、360  $^\circ\text{C}$ 。由

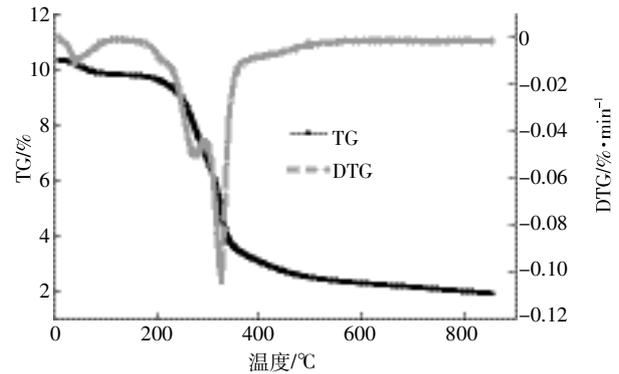


图 1 互花米草的热重曲线

Figure 1 TG/DTG curves of *Spartina alterniflora* Loisel.

此可见, 麦秆、稻秆的热稳定性与互花米草相差不大, 但都略低于松木屑。这可能与麦秆、稻秆、互花米草属禾本科, 松木屑属木本科有关<sup>[20]</sup>。此外, 互花米草纤维素、半纤维素以及木质素起始热解温度分别在 200、294、394  $^\circ\text{C}$  左右<sup>[21]</sup>。

### 2.2 互花米草生物炭的基本性质

不同热解温度下互花米草生物炭的基本性质如表 1 所示。350~600  $^\circ\text{C}$ , C 含量提高 25.51%, O 和 H 含量分别减少了 11.5% 和 6.13%, 这是由于原料中纤维素、半纤维素和木质素在热解过程中发生脱水、脱羧基等反应, 失去大量的 O 和 H 元素。C/H 和 (O+N)/C 可分别用于描述生物炭的芳香性和极性<sup>[22]</sup>。随温度变化, 本研究生物炭的 C/H 增大, (O+N)/C 减小。生物炭 pH 值随热解温度的升高而增大, 与酸性基团变化趋势一致<sup>[23]</sup>。同时, 生物炭产率随着热解温度的升高不断下降, 其中 350~450  $^\circ\text{C}$  产率下降明显, 这是由于互花米草的主要成分纤维素、半纤维素等物质大多在低温阶段分解。

国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 把吸附剂的孔径按照大小分为三类: 微孔 ( $D < 2 \text{ nm}$ )、中孔 ( $2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$ ) 和大孔 ( $D > 50 \text{ nm}$ )<sup>[24]</sup>。如表 1 所示, BET 比表面积与微孔容积存在一致性, 热解温度为 450  $^\circ\text{C}$  和 550  $^\circ\text{C}$  下制备互花米草生物炭具有较大 BET 比表面积和微孔容积。随着温度的升高, 微孔壁可能会发生一定程度坍塌, 生物炭中支链碳原子结构断裂, 微孔扩展成中孔, 使得微孔平均孔径略微减小, 但增加了总孔体积<sup>[20, 25]</sup>。由不同热解温度制备互花米草生物炭的 BET 比表面积和孔径表现可见, 450  $^\circ\text{C}$  制备的生物炭具备较强的吸附潜力。

### 2.3 互花米草生物炭对镉的吸附作用

图 2 为不同温度互花米草生物炭对  $Cd^{2+}$  吸附率。

表1 互花米草生物炭的基本性质

Table 1 Properties of prepared biochar

热解温度/°C	N/%	C/%	H/%	O/%	C/H	(O+N)/C	pH 值	BET 比表面积/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	微孔容积/ cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	总孔容积/ cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	微孔平均 孔径/nm	产率/%
350	0.61	55.28	3.90	40.21	14.16	0.74	6.15	4.485	0.010	0.047	1.35	54.42
400	0.54	58.39	3.43	37.64	17.04	0.65	7.93	3.630	0.009	0.057	1.63	49.73
450	0.55	61.57	3.63	34.25	16.95	0.57	8.25	6.009	0.040	0.075	1.40	46.79
500	0.39	63.26	3.12	33.23	20.26	0.53	8.24	3.680	0.009	0.080	1.44	44.62
550	0.45	66.83	2.59	30.13	25.80	0.46	9.97	7.319	0.043	0.096	1.38	43.61
600	0.39	68.22	2.23	29.16	30.64	0.43	9.81	5.859	0.014	0.098	1.35	42.87

不同热解温度的生物炭对镉吸附效果存在较大差异。在吸附实验初始 40 min, 350、400、600 °C 热解温度下的吸附速率大, 450 °C 次之, 500、550 °C 相对较弱。24 h 后吸附相对平衡, 350、400、450 °C 吸附率高, 550 °C 次之, 500、600 °C 吸附效果差。350、400 °C 吸附较快且吸附平衡量大, 可能是因为 350、400 °C 制备生物炭比表面积、微孔容积小, 但含氧官能团丰富, 因此 40 min 内吸附速率大<sup>[23]</sup>; 600 °C 吸附快, 可能与所制备的生物炭 pH 较高有关。生物炭表面负电荷增加, H<sup>+</sup> 减少, H<sup>+</sup> 与 Cd<sup>2+</sup> 之间竞争作用减弱, 生物炭与 Cd<sup>2+</sup> 静电作用增强, 因此短时吸附量大<sup>[26]</sup>, 但吸附量极低可能与含氧官能团贫乏有关; 450 °C 吸附相对稳定, 500 °C 吸附效果不理想。

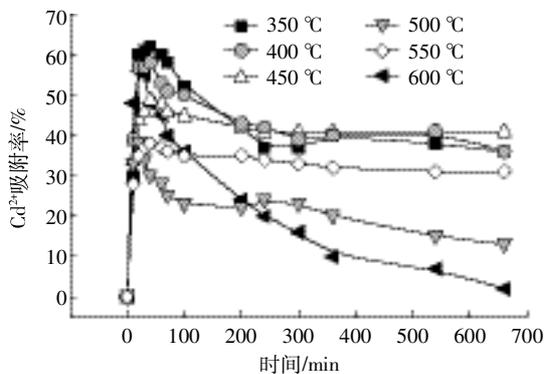
图2 不同热解温度下生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附率Figure 2 Adsorption rate of Cd<sup>2+</sup> on biochar produced at different temperatures

表2 为不同热解温度互花米草生物炭吸附镉的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的相关参数, 可见 350、400、450 °C 互花米草生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附均能较好地用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合, 以表面吸附为主。 $q_{\max}$  是吸附性能的重要指标, 不同热解温度互花米草对应  $q_{\max}$  趋势与镉吸附率一致。与其他原材料生物炭对比发现, 400、450 °C 互花米草生物炭最大吸附

表2 等温吸附模型相关参数

Table 2 Parameters in isothermal adsorption models

T/°C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b$	$R^2$	$K/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$n$	$R^2$
350	0.968	0.387	0.878	0.687	1.970	0.910
400	17.387	0.535	0.987	0.860	1.803	0.995
450	20.576	5.648	0.954	2.362	1.315	0.949
500	0.040	0.107	0.026	0.044	1.189	0.317
550	1.653	0.557	0.294	0.846	1.547	0.773
600	0.426	0.143	0.979	0.345	5.198	0.900

量明显高于棉花秸秆生物炭<sup>[16]</sup>、小麦秸秆生物炭<sup>[26]</sup>、板栗皮<sup>[27]</sup>、杏仁壳<sup>[28]</sup>等材料对镉的的吸附量, 且具有较大吸附强度和吸附容量。

结合生物炭本身稳定性及基本性质分析结果, 本文认为 450 °C 为制备互花米草生物炭的最优热解温度, 因而, 进一步分析了最优热解温度下的生物炭吸附性能。

#### 2.4 最优热解温度下互花米草生物炭的吸附性能

图3 为 450 °C 制备互花米草生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附动力学方程拟合结果, 其中一级动力学曲线的  $R^2$  为 0.984 3, 二级动力学曲线的  $R^2$  为 0.999 7。由式(1)及式(2)分别计算得到一级动力学和二级动力学速率常数  $k_1$  和  $k_2$ , 分别为 0.009 min<sup>-1</sup> 和 0.287 9 g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。

由此可见, 在最优热解温度下制备的互花米草生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附更符合二级动力学方程, 表明此吸附过程以化学吸附为主。这与 Tay 等<sup>[29]</sup>和 Rao 等<sup>[30]</sup>的结果相一致。

对比最优热解温度下制备生物炭对镉吸附前后的红外光谱图发现: 镉吸附后, 波数为 3400 cm<sup>-1</sup> 附近的宽峰为羟基(-OH)的伸缩振动, 波数为 1435 cm<sup>-1</sup> 的醇(-COH)面内弯曲移动到 1459 cm<sup>-1</sup>, 波数为 1103 cm<sup>-1</sup> 的-OH 伸缩移动到 1098 cm<sup>-1</sup>, 并且波峰减弱<sup>[31]</sup>。

2925  $\text{cm}^{-1}$  和 2854  $\text{cm}^{-1}$  为亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)的伸缩振动, 吸附后吸收峰均减弱甚至消失, 说明吸附过程中其表面的长链饱和烷烃断裂, -CH<sub>2</sub>-发挥了作用<sup>[32]</sup>。1595  $\text{cm}^{-1}$  处代表反对称的-COO<sup>-</sup>或者芳香 C=C 键存在。在波数为 799、781  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为无机矿物 Si-O-Si 振动峰<sup>[31]</sup>。因此, 生物炭在吸附过程中, Cd<sup>2+</sup>与生物炭表面的某些基团, 特别是羧基、羟基发生了一定的化学作用。

对镉吸附前后的生物炭进行 SEM 形貌表征, 如图 5 所示。可以发现, 吸附前生物炭表面较为光滑, 聚

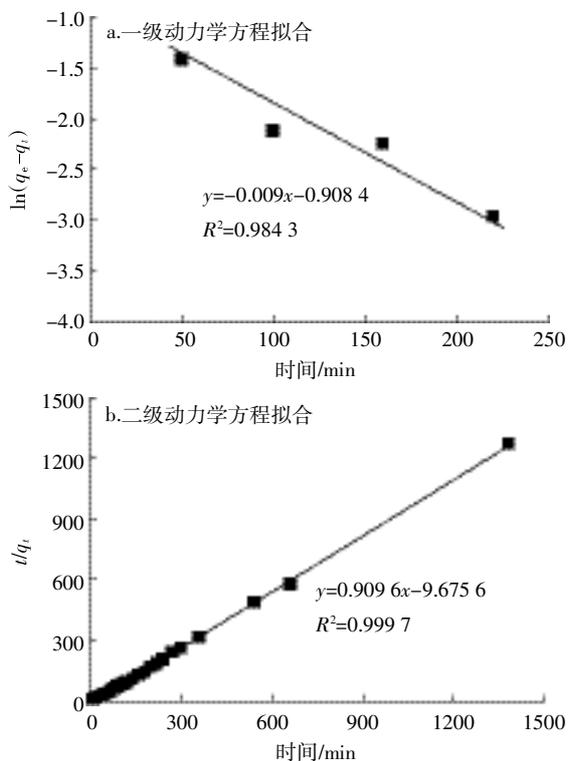


图 3 生物炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附动力学方程拟合  
Figure 3 Kinetics of biochar adsorption on Cd<sup>2+</sup>

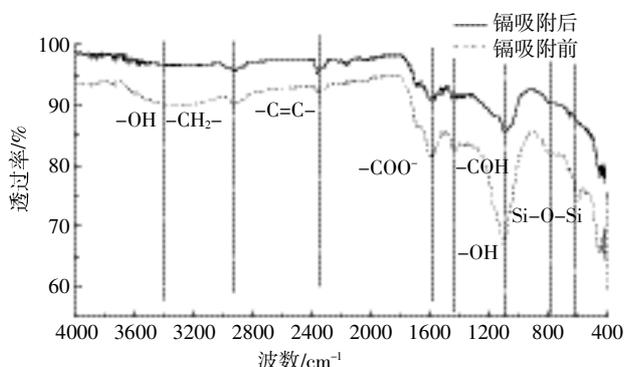


图 4 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup>前后的红外光谱图  
Figure 4 FTIR spectra of biochar before and after adsorption of Cd<sup>2+</sup>

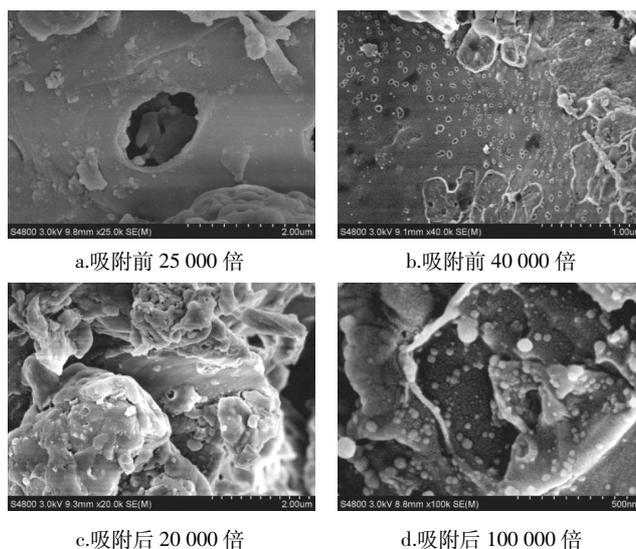


图 5 生物炭的 SEM 形貌表征  
Figure 5 SEM morphology of biochar

集物少且存在较多孔隙; 吸附后的生物炭表面及孔径内部有明显的粒状凸起, 说明发生表层吸附<sup>[27]</sup>。

### 3 讨论

#### 3.1 热解温度对互花米草生物炭吸附镉性能的影响

热解温度是影响生物炭炭化的主要因素。由热重曲线可见, 互花米草中木质素自 394  $^{\circ}\text{C}$ 起发生脱水反应, 部分羟基、羰基等官能团发生化学键断裂过程, 生成小分子化合物, 或发生如环化、芳构化等热缩聚反应, 进一步形成多环芳香化结构<sup>[18]</sup>。生物炭的芳香性增大, 稳定性提高; 而极性相应减小, 含氧官能团分解和损失<sup>[33]</sup>, 这与 Cantrell 等<sup>[34]</sup>的研究一致。因此, 随着热解温度的升高, 生物炭芳香性、pH 上升, 极性、产率下降, 官能团种类减少。

BET 比表面积和孔径是表征生物炭吸附性能的重要指标<sup>[35]</sup>。结合图 2、表 2 总体来看, 试验初始 20 min 内生物炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量随着时间增加尤其明显, 吸附速率与微孔平均孔径呈一定正相关。40 min 后, 吸附达到一定程度的平衡, 吸附速率明显减小, 甚至出现吸附量下降的情况, 这可能是由于 Cd<sup>2+</sup>在吸附开始时只是附着于生物炭外表面且未发生较为稳固的结合, 使得 Cd<sup>2+</sup>易从生物炭外表面脱落重新回到溶液中。这类吸附属物理吸附, 较不稳定<sup>[16]</sup>。随着吸附的进行, Cd<sup>2+</sup>逐渐由外表面进入大孔, 再由过渡孔深入到微孔中, 重金属在内孔中传质速度逐渐减慢, 吸附速率下降<sup>[36]</sup>。吸附实验开始 1 d 后, 吸附量相对稳定。相比而言, BET 比表面积、微孔容积对最终镉吸附量

影响更大。微孔容积越大,吸附量越大,可能是因为对镉的吸附主要是表层吸附,与总孔容积关系不大<sup>[27]</sup>。

热解温度通过改变生物炭理化性质影响其吸附性能。BET比表面积和微孔容积提高,吸附性能提高。因此,随着热解温度的升高,生物炭的吸附性能先提升后下降。

### 3.2 互花米草生物炭吸附镉的机理探索

动力学拟合结果显示,互花米草对镉的吸附类型属于化学吸附。红外扫描结果显示,羟基和羧基对镉吸附发挥主要作用。Yang等<sup>[37]</sup>将生物炭运用于土壤中FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>等的吸附,经SEM分析同样发现生物炭表面及孔结构内部有粒状物质存在;进一步经仪器测定分析,发现粒状凸起中包括Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>8</sub>C<sub>11.35</sub>和AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O结构的存在。由此推测,本实验中生物炭表面及孔结构内部存在的表面凸起可能是Cd<sup>2+</sup>复合体。

## 4 结论

(1)热解温度可明显改变互花米草生物炭理化性质。随着热解温度的升高,生物炭芳香性、pH上升,极性、产率下降,官能团种类减少。

(2)不同热解温度通过改变生物炭理化性质及表面孔隙,进而影响其对镉吸附性能。

(3)本试验在450℃时制备互花米草生物炭对镉的吸附效果最佳,反应过程满足二级动力学方程。羟基及羧基对生物炭吸附镉发挥主要作用。镉在生物炭表面发生表层吸附,且有可能形成Cd<sup>2+</sup>复合体。

### 参考文献:

- [1] Hale S E, Lehmann J, Rutherford D, et al. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 46(5):2830-2838.
- [2] Lu X, Romero-Vargas C S, Shaffer D L, et al. *In situ* surface chemical modification of thin-film composite forward osmosis membranes for enhanced organic fouling resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 47(21):12219-12228.
- [3] Xin H, Ding Z H, Zimmerman A R, et al. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis [J]. *Water Research*, 2015, 68:206-216.
- [4] Komkiene J, Baltreinaite E. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions[Cadmium( II ), Copper( II ), Lead( II ), Zinc( II )] from aqueous phase[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2016, 13(2):471-482.
- [5] 高译丹,梁成华,裴中健,等.施用生物炭和石灰对土壤镉形态转化的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(2):258-261.  
GAO Yi-dan, LIANG Cheng-hua, PEI Zhong-jian, et al. Effects of biochar and lime on the fraction transform of cadmium in contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(2):258-261.
- [6] Li H Y, Ye X X, Geng Z G, et al. The influence of biochar species on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 304:40-48.
- [7] 陈正勇,刘金娥.互花米草与江苏海滨土著植物相对竞争力研究[D].南京:南京师范大学,2011:7-17.  
CHEN Zheng-yong, LIU Jin-e. Study on the relative competitiveness of *Spartina alterniflora* and Jiangsu coastal aboriginal plants[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2011:7-17.
- [8] 段琳琳.互花米草与两种本地红树植物竞争的生理生态机理研究[D].桂林:广西师范大学,2015:3-6.  
DUAN Lin-lin. Physiological and ecological mechanism of *Spartina alterniflora* competition with two kinds of native mangrove plants[D]. Guilin:Guangxi Normal University, 2015:3-6.
- [9] 胡忠健,马强,曹浩冰,等.长江口滨海湿地原生海三棱藨草种群恢复的实验研究[J]. *生态科学*, 2016, 35(5):1-7.  
HU Zhong-jian, MA Qiang, CAO Hao-bing, et al. A trial study on revegetation of the native *Scirpus mariqueter* population in the coastal wetland of the Yangtze Estuary[J]. *Ecological Science*, 2016, 35(5):1-7.
- [10] Lonard R I, Judd F W, Stalter R. The biological flora of coastal dunes and wetlands:*Spartina patens* (W. Aiton) G. H. Muhlenberg[J]. *Journal of Coastal Research*, 2017, 26(5):935-946.
- [11] Yang W, Qiao Y J, Li N, et al. Seawall construction alters soil carbon and nitrogen dynamics and soil microbial biomass in an invasive *Spartina alterniflora*, salt marsh in eastern China[J]. *Applied Soil Ecology*, 2017, 110:1-11.
- [12] 陈中义,付萃长,王海毅,等.互花米草入侵东滩盐沼对大型底栖无脊椎动物群落的影响[J]. *湿地科学*, 2005, 3(1):1-7.  
CHEN Zhong-yi, FU Cui-chang, WANG Hai-yi, et al. Effects of *Spartina alterniflora* invasions on the benthic macro-invertebrates community at Dongtan of Chongming Salt Marsh, the Yangtze River Estuary[J]. *Wetland Science*, 2005, 3(1):1-7.
- [13] Datta S, Antos J, Stoeck R. Characterisation of ground tyre rubber by using combination of FT-IR numerical parameter and DTG analysis to determine the composition of ternary rubber blend[J]. *Polymer Testing*, 2017, 59:308-315.
- [14] 孟梁,侯静文,郭琳,等.芦苇生物炭制备及其对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.
- [15] 简敏菲,高凯芳,余厚平.不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(5):1648-1654.  
JIAN Min-fei, GAO Kai-fang, YU Hou-ping. Effects of different pyrolysis temperatures on the preparation and characteristics of bio-char from rice straw[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(5):1648-1654.
- [16] 郭文娟,梁学峰,林大松,等.土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9):3716-3721.

- GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, et al. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> on biochar from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3716-3721.
- [17] Tu Y J, You C F, Chang C K. Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on green manufactured nano-particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235(2):116-122.
- [18] Brewer C E, Schmidt-Rohr K, Satrio J A, et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28(3):386-396.
- [19] 林珈羽, 张越, 刘沉, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构及性质[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6):3200-3206.  
LIN Jia-yu, ZHANG Yue, LIU Yuan, et al. Structure and properties of biochar under different materials and carbonization temperatures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(6):3200-3206.
- [20] Liu W J, Jiang H, Yu H Q. Development of biochar-based functional materials; Toward a sustainable platform carbon material[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22):12251-12285.
- [21] Yoder J, Galinato S, Granatstein D, et al. Economic tradeoff between biochar and bio-oil production via pyrolysis[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(5):1851-1862.
- [22] 黄华, 王雅雄, 唐景春, 等. 不同烧制温度下玉米秸秆生物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.
- [23] 席志楠, 李增波, 王聪颖, 等. 磁性生物炭对水体中砷的去除效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1):176-182.  
XI Zhi-nan, LI Zeng-bo, WANG Cong-ying, et al. The removal effect of magnetic biochar on pyrene in aqueous phase[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1):176-182.
- [24] Deng H, Li G X, Yang H B, et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3):373-381.
- [25] Bruun E W, Ambus P, Egsgaard H, et al. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, 46(1):73-79.
- [26] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, 36(5):1678-1685.  
MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, et al. Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5):1678-1685.
- [27] 丁洋, 靖德兵, 周连碧, 等. 板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(9):1933-1941.  
DING Yang, JING De-bing, ZHOU Lian-bi, et al. The adsorption of aquatic cadmium(II) by chestnut inner shell[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(9):1933-1941.
- [28] Mehrasbi M R, Farahmandkia Z, Taghibeigloo B, et al. Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2009, 199(1/2/3/4):343-351.
- [29] Tay T, Candan M, Erdem M, et al. Biosorption of cadmium ions from aqueous solution onto non-living lichen *Ramalina fraxinea* biomass[J]. *Cleaned; Soil, Air, Water*, 2009, 37(3):249-255.
- [30] Rao K S, Anand S, Venkateswarlu P. Adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution by *Tectona grandis* L.F. (teak leaves powder)[J]. *Bio Resources*, 2010, 5(1):438-454.
- [31] 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.
- [32] 潘丽萍. 生物炭对镉-阿特拉津复合污染土壤的修复研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014:35-40.  
PAN Li-ping. Study on remediation of cadmium and atrazine combined pollution soil by biochars[D]. Nanning: Guangxi University, 2014:35-40.
- [33] 杨兴, 黄化刚, 王玲, 等. 烟秆生物炭热解温度优化及理化性质分析[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2016, 42(2):245-255.  
YANG Xing, HUANG Hua-guang, WANG Ling, et al. Pyrolysis temperature optimization of biochar from tobacco stalk and its physico-chemical characterization[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, 2016, 42(2):245-255.
- [34] Cantrell K B, Hunt P G, Uchimiya M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107(2):419-428.
- [35] Feng Y, Zhang S H, Wu J, et al. Biochar modified by amine improving its adsorption of SO<sub>2</sub>[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(12):195-200.
- [36] 任爱玲, 王启山, 郭斌. 污泥活性炭的结构特征及表面分形分析[J]. 化学学报, 2006, 64(10):1068-1072.  
REN Ai-ling, WANG Qi-shan, GUO Bin. Structure characterization and surface fractal analysis of sludge activated carbon[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(10):1068-1072.
- [37] Yang F, Zhao L, Gao B, et al. The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its effect on biochar stability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5):2264-2271.