

朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):179-185.

ZHU Yin-tao, LI Ye-dong, WANG Ming-yu, et al. Adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization on zinc[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):179-185.

玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究

朱银涛¹, 李业东^{1,2}, 王明玉¹, 马秀兰^{1*}, 张秋萍¹, 王玉军^{1*}

(1.吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2.长春市环境保护局净月经济开发区分局, 长春 130122)

摘要:为研究玉米秸秆碱化处理制备的生物炭对模拟废水中 Zn 的吸附特性,以玉米秸秆为原料制备玉米秸秆生物炭(BC),同时对玉米秸秆进行碱化浸渍处理来获得碱化改性生物炭(K-BC),并在此基础上研究了 BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附动力学、吸附热力学以及 pH 对其吸附的影响,结合元素分析、比表面积孔径测定、扫描电镜及红外光谱等表征来分析其对 Zn 的吸附差异。结果表明:当 Zn 浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附过程由快速吸附和慢速吸附 2 个阶段组成,且符合准二级动力学吸附模型;BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附量随温度(288~318 K)和 Zn 浓度($10 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的增加而增加,其中 K-BC 对 Zn 的理论饱和吸附量大于 BC,且由 Freundlich 模型对吸附过程进行描述较为合适;热力参数表明 BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附为自发、吸热和无序度增加的过程;在 pH 2.0~5.0 范围内,当 pH 为 5.0 时 K-BC 对 Zn 的吸附量最大,吸附率接近 50%。由 BC 和 K-BC 结构表征及理化特性差异可以推知,这 2 种生物炭对 Zn 吸附差异来源于其比表面积、孔隙结构和芳香结构之间的差异。

关键词:玉米秸秆;生物炭;碱化改性;锌;吸附;表征

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)01-0179-07 doi:10.11654/jaes.2017-0917

Adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization on zinc

ZHU Yin-tao¹, LI Ye-dong^{1,2}, WANG Ming-yu¹, MA Xiu-lan^{1*}, ZHANG Qiu-ping¹, WANG Yu-jun^{1*}

(1.College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2.Environmental Protection Bureau of the Changchun Jingyue Economic Development Zone, Changchun 130122, China)

Abstract: The adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization treatment to simulated wastewater were studied. Corn-stalk biochar(BC) and alkaline-modified biochar(K-BC) were prepared using corn stalks and alkalinized impregnated corn stalks, respectively. The effects of BC and K-BC on the adsorption kinetics, Zn adsorption thermodynamics, and pH on Zn adsorption were investigated. Simultaneously, adsorption mechanisms and differences of Zn by BC and K-BC were characterized using elemental analysis, specific surface area pore size determination, scanning electron microscopy (SEM), and fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The results indicated that adsorption process of Zn on BC and K-BC were consisted of the rapid and slow section at Zn concentration of $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the quasi-second-order kinetic adsorption model could describe the adsorption process effectively. The adsorption capacity of Zn on BC and K-BC increased with increasing temperature from 288 K to 318 K and Zn concentrations from $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to $120 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the adsorption process was well fitted to the Freundlich equation. Thermodynamic parameters revealed that Zn adsorption by BC and K-BC was a feasible, spontaneous, and endothermic process with an increase in disorder. Over a pH range of 2.0~5.0, the adsorption capacity of K-BC to Zn was the highest, and the adsorption rate was close to 50% at pH=5.0. According to the structural characterization and physical and chemical properties of BC and K-BC, differences in Zn adsorption by BC and K-BC were derived from their specific surface area, pore structure, and fragrance structure.

Keywords: corn stalk; biochar; alkaline modification; zinc; adsorption; characterization

收稿日期:2017-06-29 录用日期:2017-09-12

作者简介:朱银涛(1992—),男,浙江宁波人,硕士研究生,从事废物处理与资源化研究。E-mail:751247791@qq.com

*通信作者:王玉军 E-mail:jlndwangyujun@163.com 马秀兰 E-mail:491277643@qq.com

基金项目:吉林省科技发展计划项目(20150412004XH,20180101086JC);吉林省教育厅科技项目(2016-190)

Project supported: The Science and Technology Development Plan Project of Jilin Province (20150412004XH, 20180101086JC); The Science and Technology Project of Jilin Province Department of Education (2016-190)

随着工业化的快速发展,矿物开采、金属冶炼、尾矿堆放等一系列工业生产中所产生的含重金属废水会通过不同途径进入水体和土壤环境中^[1-2],给人类的身心健康带来了严重的危害,因此亟需研发出针对含重金属废水的作用效果明显、成本低廉、便于操作的治理技术。吸附法是去除废水中重金属较为常见的方法之一^[3],特别是近些年随着利用生物基质加工生物炭技术的兴起,生物炭吸附剂因其廉价易得、吸附效果显著、可资源化等优势而被广泛应用于氮磷面源污染减控、重金属污染治理、有机物污染修复等^[4]方面。

当前,国内外已有大量利用生物基质加工成生物炭来吸附废水中低浓度有毒污染物等的相关研究^[5-7],但一般情况下由生物基质加工成的生物炭对重金属的吸附量要比传统活性炭小得多^[8]。因此如何提高生物炭吸附性能成为研究的热点。有研究发现生物炭对重金属的吸附性能不仅取决于其孔隙结构,同时也依靠于其表面化学特性^[9-11]。通过碱化处理可以改变生物炭的表面理化性质,进而提高其对重金属吸附能力^[12],如 Ding 等^[13]研究发现经 NaOH 改性后的山核桃生物炭对 Zn 的最大吸附量提高了 2.5 倍以上, Li 等^[14]也发现采用碱化浸渍法制备的油菜秸秆生物炭对 Cd 的吸附量是未经改性的 2 倍以上。然而目前多数学者对生物炭碱化改性研究集中于生物炭化后的碱处理,而关于生物炭化前的碱化改性鲜见报道。

因此,本文以废弃的玉米秸秆为生物质原料来制备初始生物炭,同时又以碱化浸渍过的玉米秸秆为原料来制备碱化改性生物炭(以下统称为“碱化炭”),并将这两种生物炭作为吸附剂,研究其对模拟废水中 Zn 的吸附特性,并通过比较两者之间的结构特征以及理化特性来分析其对 Zn 在吸附特性上的差异,以期为改性生物炭应用于废水中重金属污染去除奠定基础理论和提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

主要仪器: SX2-15-10 型马弗炉(江苏征飞电炉厂); TDL-40B 型低速台式离心机(上海安亭科学仪器厂); ZD-85 气浴恒温振荡器(金坛市瑞华仪器有限公司); pHS-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); Vario-EL-III 元素分析仪(德国 Elementar 公司); 3H-2000P 比表面积、孔径分析仪

(北京贝士德公司); SS-550 型扫描电镜(日本岛津公司); IRTracer-100 红外光谱仪(日本岛津公司)。

主要试剂: Zn 粉、KOH、HCl、NaOH、NaNO₃, 均为分析纯试剂,北京化工厂提供。

1.2 碱化炭的制备方法

以过 20 目筛的玉米秸秆为原料,于马弗炉(450 °C, 2 h)热解,热解结束后,待样品冷却至室温,过 60 目筛得到原始玉米秸秆生物炭,并标记为 BC。

玉米秸秆碱化浸渍处理:将 10 g 过 20 目筛的玉米秸秆放入 250 mL 烧杯中,并添加 150 mL 15% 的 KOH 静置 24 h,每 8 h 搅拌一次,过滤,用去离子水冲洗表面残留的 KOH,经 85 °C 烘干后,于马弗炉(450 °C, 2 h)热解,热解结束过 60 目筛得到碱化炭,并标记为 K-BC。

1.3 吸附试验

吸附试验均在恒温避光、150 r·min⁻¹ 气浴振荡条件下进行。Zn 溶液由 Zn 粉溶于盐酸中后用水稀释配制而成,以 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaNO₃ 为背景电解质溶液。生物炭吸附剂添加量为 1.25 g·L⁻¹,溶液 pH 用 0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 NaOH 溶液调节。

吸附动力学试验:分别于 50 mL 聚乙烯离心管中添加一定量的 BC 和 K-BC 样品,加入 pH 为 5.0、浓度为 60 mg·L⁻¹ 的 Zn 溶液,25 °C 振荡,分别于 0、5、10、30、60、120、240、480、720、1440 min 取样。以 4000 r·min⁻¹ 离心后取上清液用原子吸收分光光度计测定 Zn 的浓度。

吸附热力学试验:分别于 50 mL 聚乙烯离心管中添加一定量的 BC 和 K-BC,加入 pH 值为 5.0、初始浓度为 10、30、50、70、90、120 mg·L⁻¹ 的 Zn 溶液,分别置于 288、303、318 K 条件下振荡 360 min 至吸附平衡,其余同上。

不同 pH 值对 Zn 吸附的影响:分别于 50 mL 聚乙烯离心管中添加一定量的 BC 和 K-BC,在 25 °C、Zn 浓度为 60 mg·L⁻¹ 条件下,调节溶液 pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0 和 6.0,振荡 360 min 至吸附平衡,其余同上。

1.4 结构表征及理化特性测定

生物炭灰分含量和 pH 大小均参照《木炭和木炭试验方法》(GB/T 17664—1999)进行测定。生物炭表面 C、N、H、O 的含量采用 Vario-EL-III 元素分析仪进行测定,其中 O 用减法法得到^[15]。比表面积和孔隙结构采用比表面积、孔径分析仪进行测定^[16]。生物炭表面各官能团的分布情况采用红外光谱仪进行测量^[16]。生物炭的微观结构表征变化情况采用扫描电镜进行

测定^[17]。

1.5 数据分析

溶液的吸附量用质量平衡方程(1)来计算:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_t 为 t 时刻 Zn 的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为初始的 Zn 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻 Zn 平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为 Zn 溶液体积, mL; m 为 BC 与 K-BC 的质量, mg。

吸附动力学数据采用准一级动力学方程(2)和准二级动力学方程(3)来进行拟合。

$$q_t = Q_{e,1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{Q_{e,2}^2 k_2 t}{1 + Q_{e,2} k_2 t} \quad (\text{非线性形式}) \quad (3)$$

式中: q_t 为 t 时刻 Zn 的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $Q_{e,1}$ 和 k_1 是准一级动力学常数, 分别代表 Zn 的吸附平衡量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和吸附速率常数(min^{-1}); $Q_{e,2}$ 和 k_2 是准二级动力学常数, 分别代表 Zn 的吸附平衡量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

吸附等温数据采用 Langmuir 方程(4)和 Freundlich 方程(5)来进行拟合:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{非线性形式}) \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{非线性形式}) \quad (5)$$

式中: q_e 为 Zn 的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 和 K_L 是 Langmuir 模型参数, 分别代表 Zn 最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和吸附能量($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_F 和 n 是 Freundlich 模型参数, 分别代表 Zn 吸附容量 $[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}]$ 和吸附强度。

吸附热力学参数即标准自由能变(ΔG^0 , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、标准焓变(ΔH^0 , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和标准熵变(ΔS^0 , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)采用经典的热力学方程(6)~(8)进行计算:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_t)V}{C_t m} \quad (6)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

式中: K_d 是热力学平衡常数, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; R 是理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 是反应温度, K; ΔH^0 和 ΔS^0 值分别为 $\ln K_d - T^{-1}$ 关系图中直线的斜率和截距。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

图 1 为吸附时间对 Zn 吸附效果的影响。结果表明, 当 Zn 初始浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BC 和 K-BC 这两

种生物炭对 Zn 的吸附过程类似, 整个吸附过程均分为快速吸附和慢速吸附两个阶段。在前 120 min 内, K-BC 对 Zn 的吸附速率明显高于 BC, 但随着吸附时间的增加, 吸附速率逐步减缓, 于 360 min 后对 Zn 的吸附量达到最大值且达到吸附平衡。

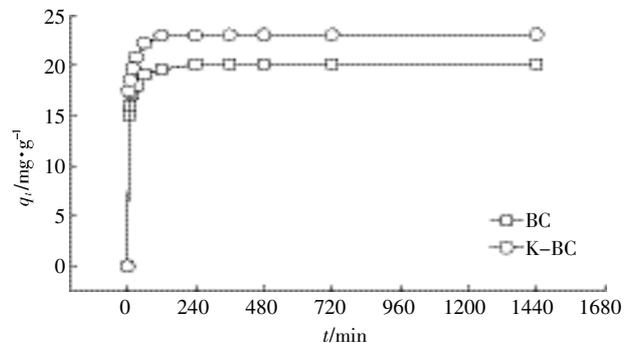


图 1 吸附时间对 Zn 吸附效果的影响

Figure 1 Effect of contact time on the adsorption of Zn

表 1 为 BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附动力学参数结果。拟合结果表明, 吸附动力学数据均能被准一级动力学方程和准二级动力学方程较好地拟合, 其相关系数 r 均在 0.978 8 以上。两种方程相比较, 准二级动力学方程拟合效果更好, 其相关系数在 0.995 5~0.995 9 之间, 说明准二级动力学方程更能够真实地反映这两种生物炭对 Zn 的吸附行为, 也由此推断其对 Zn 的吸附并不是单一吸附的过程, 而是由多重吸附过程(外部液膜扩散、表面吸附以及颗粒内扩散)组成的^[18]。

表 1 BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption of Zn on BC and K-BC

样品	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$Q_{e,1}/$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_1/$ min^{-1}	r	$Q_{e,2}/$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2/$ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	r
BC	19.3	0.256	0.978 8**	19.9	0.024 7	0.995 5**
K-BC	22.2	0.258	0.979 8**	22.9	0.022 1	0.995 9**

注: r 为相关系数, **表示极显著相关($P \leq 0.01$)。下同。

Note: r stands for correlation coefficients, **indicate statistical significance at $P \leq 0.01$. The same below.

2.2 吸附等温线

不同温度条件下, BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附等温线如图 2 所示。结果表明, 当各改性生物炭投加量均为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 与 BC 相比, K-BC 对 Zn 的吸附量有较明显增加。随着 Zn 浓度的升高, BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附量也随之增加。另外, 随温度的增加, Zn 在 BC 和 K-BC 上的吸附量也增加, 表明温度升高能够提高生物炭对 Zn 吸附能力。

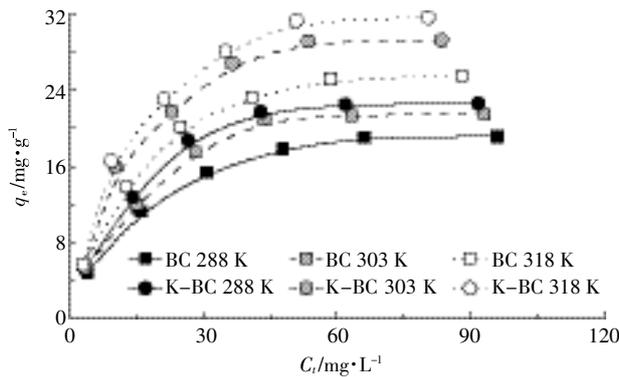


图2 不同温度条件下BC和K-BC对Zn的吸附等温线
Figure 2 Adsorption isotherm of Zn on BC and K-BC at different temperatures

表2为BC和K-BC吸附Zn的Langmuir和Freundlich吸附等温线参数。根据Langmuir和Freundlich方程对Zn吸附等温线拟合结果表明,上述2种等温吸附模型对Zn吸附拟合效果均比较理想,其相关系数 r 都在0.9295以上。其中,与Freundlich方程作比较,BC和K-BC对Zn的吸附均以Langmuir方程拟合效果为更优,其拟合的相关系数 r 在0.9859~0.9960之间。根据Langmuir方程可知,各改性生物炭对Zn的吸附能力表现为K-BC>BC,K-BC和BC对Zn的最大吸附量(即 q_m)分别在27.2~37.8 mg·g⁻¹和22.9~30.5 mg·g⁻¹之间。考虑Langmuir模型是以基于吸附剂表面均匀、每个吸附分子占据一个吸附位和吸附分子之间无相互作用力为前提的理想型单层化学吸附模型^[19],故推出对Zn的吸附过程更适合用Freundlich模型来进行描述。

表3为BC和K-BC热力参数。结果表明,在初始Zn浓度(10~120 mg·L⁻¹)范围内,BC的 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 值分别为-19.9~-12.6、9.49~12.37 kJ·mol⁻¹和76.8~96.4 J·mol⁻¹·K⁻¹,K-BC的 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 值分别为-22.3~-13.3、6.15~17.25 kJ·mol⁻¹和82.1~117.1 J·mol⁻¹·K⁻¹。在试验温度(288~318 K)范围内, ΔG^0 值<

0、 ΔH^0 值>0和 ΔS^0 值>0,表明Zn在BC和K-BC表面上的吸附是自发、吸热和无序的过程^[20]。

2.3 pH对Zn吸附的影响

图3为不同pH条件下BC和K-BC对Zn的吸附量及吸附率的变化情况。结果表明,随pH的增大,BC和K-BC对Zn的吸附率和吸附量呈先增加后降低的趋势。在pH为2.0~6.0范围内,当pH为5.0时,Zn的吸附率和吸附量均达到最大值,其中K-BC对Zn的吸附量为23.16 mg·g⁻¹,对Zn的吸附率接近50%。不同初始pH下生物炭对Zn的吸附作用有较大的影响,是因为当pH值较低时,溶液中大量存在的H⁺会与Zn²⁺存在竞争吸附^[21],生物炭表面吸附点位上的负电荷会依靠静电作用吸附H⁺,从而降低了Zn²⁺在生物炭上的吸附效率;但随着pH的升高,H⁺逐步下降,更多位于生物炭表面与孔隙结构上的吸附点位得以充分暴露,从而增加表面负电荷密度,给Zn²⁺提供了更多的结合空间,从而提高了对Zn的吸附率。

表3 BC和K-BC吸附Zn的热力学参数
Table 3 The thermodynamic parameters for adsorption of Zn on BC and K-BC

样品	C_0 / mg·L ⁻¹	ΔH^0 / kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	ΔG^0 /kJ·mol ⁻¹		
				288 K	303 K	318 K
BC	10	10.76	96.4	-17.0	-18.4	-19.9
	30	10.46	90.6	-15.6	-17.0	-18.4
	50	12.37	94.5	-14.8	-16.3	-17.7
	70	10.76	86.7	-14.2	-15.5	-16.8
	90	10.09	82.0	-13.5	-14.7	-16.0
	120	9.49	76.8	-12.6	-13.8	-14.9
K-BC	10	6.15	82.1	-17.5	-18.7	-19.9
	30	17.25	117.1	-16.5	-18.2	-20.0
	50	11.19	93.5	-15.7	-17.2	-18.6
	70	11.84	107.3	-19.1	-20.7	-22.3
	90	13.46	96.1	-14.2	-15.7	-17.1
	120	11.98	87.6	-13.3	-14.6	-15.9

表2 BC和K-BC吸附Zn的Langmuir和Freundlich等温线参数
Table 2 Langmuir and Freundlich models for adsorption of Zn by BC and K-BC

样品	温度/K	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
		q_m /mg·g ⁻¹	K_L /L·mg ⁻¹	r	n	K_F /mg·g ⁻¹ ·(mg·L ⁻¹) ^{-1/n}	r
BC	288	22.9	0.065	0.996 0**	2.289	4.186	0.952 4**
	303	26.1	0.067	0.985 9**	2.859	4.892	0.935 4**
	318	30.5	0.072	0.995 5**	2.803	5.686	0.948 7**
K-BC	288	27.2	0.072	0.989 4**	2.890	5.271	0.929 5**
	303	35.4	0.074	0.990 5**	2.710	6.360	0.933 3**
	318	37.8	0.078	0.995 0**	2.711	6.926	0.945 5**

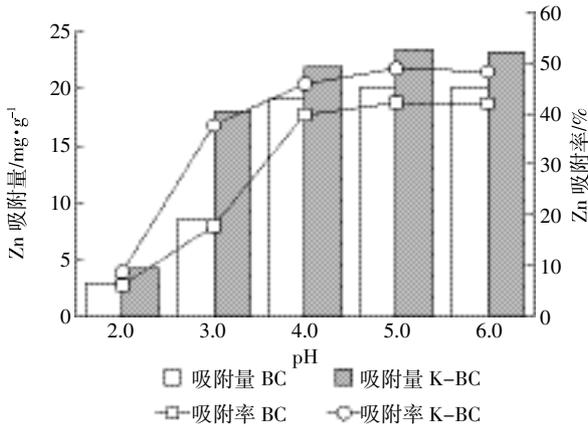


图3 不同pH值条件下BC和K-BC对Zn的吸附量及吸附率
Figure 3 Adsorption capacity and adsorption rate of Zn on BC and K-BC at different pH values

2.4 BC和K-BC结构表征及理化特性

2.4.1 红外光谱表征

图4为BC和K-BC的红外光谱。与BC相比较,K-BC表面主要吸附峰发生了一定的变化:3400 cm⁻¹处来源于分子间氢键缔合的醇、酚的-OH伸缩振动峰明显被削弱;分别表征不对称脂族C-H和-CH₂-对称脂族C-H伸缩振动的2920 cm⁻¹和2850 cm⁻¹吸收峰降低;表征羧基C=O伸缩振动的1720 cm⁻¹吸收峰增强;1620~1400 cm⁻¹之间苯环或芳香杂环C=C、C=O的伸缩振动峰增加,其中表征芳香C=C伸缩振动的1425 cm⁻¹吸收峰明显增强并与表征醇的-OH面内弯曲振动的1362 cm⁻¹吸收峰发生合并;另外,表征无机硅酸盐Si-O键伸缩振动的1060 cm⁻¹和793 cm⁻¹吸收峰也均有明显增强。

表4为BC和K-BC主要吸收峰相对强度半定量分析结果,能够对其两者官能团数量进行定量比较。其中(2920+2850)/1720比值用以反映生物炭的氧化程度,(2920+2850)/(1620+1425)比值用于反映生

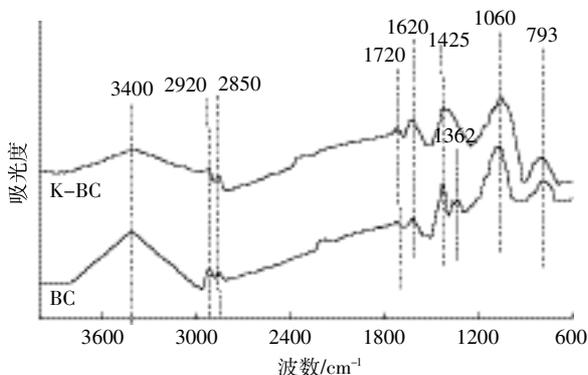


图4 BC和K-BC红外光谱

Figure 4 FTIR of BC and K-BC

物炭的芳香性强弱。结果表明,与BC相比较,K-BC的(2920+2850)/1720和(2920+2850)/(1620+1425)比值均明显降低,表明K-BC所含的羧基、羰基及芳香族结构增加,而脂族C-H相对含量降低,即利用玉米秸秆碱化浸渍来制备生物炭可以促使其芳香化程度提高和选择性地保留其部分含氧基团。李力等^[21]发现阳离子- π 作用是生物炭对重金属吸附主要作用机制之一,即生物炭表面芳香度越高, π 共轭芳香结构越多,阳离子- π 作用越强,阳离子- π 作用对重金属吸附贡献率越大。本研究中K-BC芳香程度更高,可以为阳离子- π 作用提供更多的活性吸附点位,因此K-BC中阳离子- π 作用对Zn的吸附贡献可能高于BC。

此外结合图4和表4可知,与BC相比较,K-BC于1060 cm⁻¹和793 cm⁻¹处表征无机硅酸盐Si-O键伸缩振动峰明显增强且相对强度也有所增加,表明K-BC表面所含的SiO₂高于BC。有研究表明,生物炭表面无机矿物组分SiO₂对吸附重金属有重要的贡献^[22]。陈再明等^[23]研究发现,去除表面矿物后的水稻秸秆生物炭对Pb²⁺的吸附能力显著下降。故由此推知,与BC相比较,K-BC对Zn具有较高吸附量的原因可能是其含有的SiO₂含量相对较高。

2.4.2 扫描电镜表征及比表面积、孔径测定

图5为BC和K-BC的扫描电镜图。如图可见,BC和K-BC这两种生物炭表面的孔隙结构具有明显的差异。从图5(a)可以发现BC孔隙数量较少且分布相对无序,表面存在少量由孔壁烧融下来的碎片颗粒;经碱化处理后K-BC表面形貌发生了较大的变化,由图5(b)观察发现K-BC表面相对较为光滑,出现大量细小孔隙结构,孔状呈蜂窝型,排列较为整齐。

表5为BC和K-BC的比表面积、孔容和孔径表征情况。由表可知K-BC比表面积为29.928 2 m²·g⁻¹,是BC比表面积的近10倍;其微孔体积为0.011 6 mL·g⁻¹,是BC微孔体积的11倍以上;其平均粒径为0.687 8 nm,远小于BC的平均粒径;此外K-BC的微孔体积占其总体积的85%以上,远超过BC微孔体积占总孔体积的比例。这表明与未经任何处理的玉米秸秆相比,经碱化浸渍处理后的玉米秸秆在裂解炭化的过程中,孔隙发育会更完全,微孔数量更多,比表面积更大,这与图5的扫描电镜分析结果一致。生物炭比表面积大小在一定程度上会影响其对重金属的吸附能力^[9]。王彤彤等^[18]研究两种不同原料制备的生物炭对Cu²⁺吸附效果的差异表明,生物炭的比表面积大小是影响其对Cu²⁺吸附性的关键因素,生物炭比表面积

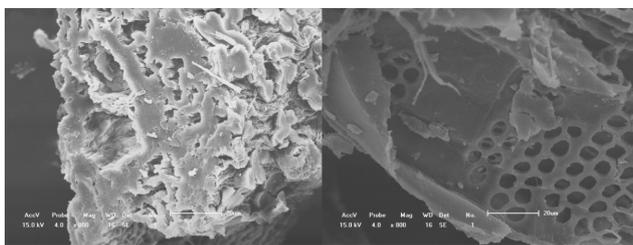
表 4 BC 和 K-BC 的红外光谱主要吸收峰相对强度(半定量)

Table 4 The relative absorption intensity of infrared spectra of BC and K-BC(Semi-quantitative)

样品	相对强度/%								
	3400 cm ⁻¹	2920 cm ⁻¹	2850 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹	1620 cm ⁻¹	1425 cm ⁻¹	1362 cm ⁻¹	1060 cm ⁻¹	793 cm ⁻¹
BC	0.275 5	0.055 5	0.028 7	0.031 3	0.052 8	0.165 1	0.053 4	0.234 8	0.102 9
K-BC	0.137 2	0.051 3	0.019 2	0.056 1	0.126 9	0.234 3	—	0.253 8	0.119 2
样品	比值								
	(2920+2850)/1720				(2920+2850)/(1620+1425)				
BC	2.690 1				0.386 4				
K-BC	1.256 6				0.195 2				

注：“—”代表未检出。

Note: “—”representative not detection.



(a) BC (b) K-BC

图 5 BC 与 K-BC 扫描电镜图(800 倍)

Figure 5 SEM image of BC and K-BC(800 times)

表 5 BC 和 K-BC 比表面积及孔隙结构参数

Table 5 Specific surface area and pore structure parameters

样品	BET 比表面积/ m ² ·g ⁻¹	总孔体积/ mL·g ⁻¹	微孔体积/ mL·g ⁻¹	平均粒径/ nm
BC	3.006 5	0.001 5	0.001 0	1.203 0
K-BC	29.928 2	0.013 6	0.011 6	0.687 8

越大,微孔数量越多,能够提供吸附点位越多,对 Cu²⁺ 的静电吸附能力越强。故由此推测,K-BC 对 Zn 的吸附量优于 BC 的原因在于 K-BC 具有较大的比表面积和较多的微孔结构,能提供更多 Zn 吸附的潜在点位。

2.4.3 pH 及主要成分测定

表 6 为 BC 和 K-BC 的 pH 及主要成分对比。由表可知 K-BC 的 pH 及灰分含量均高于 BC,这是由于碱化浸渍处理后的玉米秸秆表面残留的 K 元素会在炭化的过程中以灰分的形式富集下来,通常灰分含量越高,pH 越高。

表 6 BC 和 K-BC 的 pH 及主要元素组成

Table 6 Main component and pH of BC and K-BC

样品	pH	灰分/%	质量分数/%				摩尔比		
			C	H	N	O	H/C	O/C	(O+N)/C
BC	9.03	17.36	65.35	4.36	2.16	10.77	0.80	0.12	0.18
K-BC	10.41	22.73	67.98	1.09	2.28	5.92	0.19	0.09	0.09

从表还可知,与 BC 相比较,K-BC 的 H/C、O/C 和 (O+N)/C 均下降,说明碱化炭的芳香程度更高,极性更小,这与红外光谱主要吸收峰半定量分析结果相一致,再次佐证 K-BC 表面 π 共轭芳香结构丰富,其芳香杂环化合物提供的 π 电子能与 Zn²⁺ 形成稳定结构,对 Zn 吸附起重要的作用。

3 结论

(1)BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附过程分为快速反应和慢速反应两个阶段,于 360 min 达到吸附平衡,准二级动力学能较好地评价其吸附过程,对 Zn 的平衡吸附量分别为 19.9 mg·g⁻¹ 和 22.9 mg·g⁻¹。

(2)随温度升高和 Zn 浓度的增加,BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附量也增加,结合实际,Freundlich 方程拟合效果最优,且 BC 和 K-BC 对 Zn 的吸附为自发、吸热和无序的过程。

(3)溶液 pH 对吸附过程影响较大,在 pH 为 2.0~6.0 范围,pH 为 5.0 时,K-BC 对 Zn 的吸附效果最佳,吸附率接近 50%。

(4)K-BC 与 BC 对 Zn 的吸附规律相似,但其吸附量大于相应的 BC。这两种生物炭对 Zn 的吸附效果差异来源于其比表面积、孔隙结构和芳香结构之间的差异:即比表面积越大,孔隙结构越丰富,提供的吸附点位越多,对 Zn 的静电吸附能力越强;芳香化程度越高, π 共轭芳香结构越多,阳离子- π 作用越强,Zn²⁺- π 对吸附贡献率越大。

参考文献:

- [1] 宋凤敏,张兴昌,王彦民,等. 汉江上游铁矿尾矿区土壤重金属污染分析[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9):1707-1714.
SONG Feng-min, ZHANG Xing-chang, WANG Yan-min, et al. Heavy metal pollution in soils surrounding an iron tailings in upstream areas of Hanjiang River, Shaanxi Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1707-1714.
- [2] Molina-Villalba I, Lacasaña M, Rodríguez-Barranco M, et al. Biomonitoring of arsenic, cadmium, lead, manganese and mercury in urine and hair of children living near mining and industrial areas[J]. *Chemosphere*, 2015, 124(1):83-91.
- [3] Ai P L, Aris A E. A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater[J]. *Reviews in Environmental Science & BioTechnology*, 2014, 13(2):163-181.
- [4] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99(3):19-33.
- [5] 谢超然,王兆炜,朱俊民,等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(4):1190-1198.
XIE Chao-ran, WANG Zhao-wei, ZHU Jun-min, et al. Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut green husk[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4):1190-1198.
- [6] Clemente J S, Beauchemin S, Mackinnon T, et al. Initial biochar properties related to the removal of As, Se, Pb, Cd, Cu, Ni, and Zn from an acidic suspension[J]. *Chemosphere*, 2017, 170:216-224.
- [7] Khan T A, Mukhlif A A, Khan E A. Uptake of Cu^{2+} and Zn^{2+} from simulated wastewater using muskmelon peel biochar: Isotherm and kinetic studies[J]. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2017, 4(3):236-248.
- [8] 安增莉. 生物炭的制备及其对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附特性研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2011.
AN Zeng-li. Preparation and lead(II) adsorption characteristics of biochar[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2011.
- [9] Wang Z H, Shen F, Shen D K, et al. Immobilization of Cu^{2+} and Cd^{2+} by earthworm manure derived biochar in acidic circumstance[J]. *Journal of Environmental Science*, 2017, 53(3):293-300.
- [10] Kalinke C, Mangrich A S, Marcolino-Junior L H, et al. Biochar prepared from castor oil cake at different temperatures: A voltammetric study applied for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions preconcentration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318:526-532.
- [11] Park J H, Ok Y S, Kim S H, et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2016, 142:77-83.
- [12] Dong H R, Deng J M, Xie Y K, et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron(nZVI) with modified biochar for $\text{Cr}(\text{VI})$ removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 332:79-86.
- [13] Ding Z H, Hu X, Wan Y S, et al. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2016, 33:239-245.
- [14] Li H B, Dong X L, Silva E B D, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178:466-478.
- [15] 陈静文,张迪,吴敏,等. 两类生物炭的元素组分分析及其热稳定性[J]. 环境化学, 2014, 33(3):417-422.
CHEN Jing-wen, ZHANG Di, WU Min, et al. Elemental composition and thermal stability of two different biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(3):417-422.
- [16] 高凯芳,简敏菲,余厚平,等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(8):1663-1669.
GAO Kai-fang, JIAN Min-fei, YU Hou-ping, et al. Effect of pyrolysis temperature on the biochars and its surface functional groups made from rice straw and rice husk[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(8):1663-1669.
- [17] 梁龄予,王耀晶,闫颖,等. 玉米芯吸附水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的特性及 SEM-EDS 表征分析[J]. 生态环境学报, 2015, 24(2):305-309.
LIANG Ling-yu, WANG Yao-jing, YAN Ying, et al. Adsorption property of $\text{Cr}(\text{VI})$ from aqueous solution by corncob and the SEM-EDS analysis on its characters[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(2):305-309.
- [18] 王彤彤,马江波,曲东,等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. 环境科学, 2017, 38(5):2161-2171.
WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, et al. Characteristics and mechanism of copper adsorption from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5):2161-2171.
- [19] 林丽敏,梁新强,周柯锦,等. 氯化钙活化稻草秸秆生物质炭的制备工艺及其吸磷性能研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(4):1176-1182.
LIN Li-min, LIANG Xin-qiang, ZHOU Ke-jin, et al. Preparation of rice straw-derived biochar(RB) activated by CaCl_2 and its adsorption on phosphorus[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4):1176-1182.
- [20] 范世锁,李雪,胡凯,等. 污泥基生物炭吸附重金属 Cd 的动力学和热力学[J]. 环境工程学报, 2016, 10(10):5971-5977.
FAN Shi-suo, LI Xue, HU Kai, et al. Kinetics and thermodynamic adsorption of cadmium by biochar derived from sewage sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(10):5971-5977.
- [21] 李力,陆宇超,刘娅,等. 玉米秸秆生物炭对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2277-2283.
LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment*, 2012, 31(11):2277-2283.
- [22] 简敏菲,高凯芳,余厚平,等. 不同温度生物炭酸化前后的表面特性及镉溶液吸附能力比较[J]. 生态环境学报, 2015, 24(8):1375-1380.
JIAN Min-fei, GAO Kai-fang, YU Hou-ping, et al. Comparison of surface characteristics and cadmium solution adsorption capacity of unacidified or acidified biochars prepared from rice straw under different temperatures[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(8):1375-1380.
- [23] 陈再明,方远,徐义亮,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, XU Yi-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.