

## 改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

引用本文:

温嘉伟, 王辉, 张浩, 等. 改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附性能分析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1088–1096.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 双孢菇菌糠生物炭吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 机制及其环境应用潜力

张国胜, 程红艳, 张海波, 苏龙, 何小芳, 田鑫, 宁瑞艳

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 659–667 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0961>

### 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附研究

蒋子旻, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

### 丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子

孟佑婷

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 859–865 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1033>

### 微波加热硝酸氧化改性稻壳基生物质炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和亚甲基蓝的吸附作用

车晓冬, 丁竹红, 胡忻, 陈逸珺

农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1773–1780 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0285>

### 微生物陈化可提升麦秆水热炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附性能

花昀, 刘杨, 冯彦房, 何华勇, 杨根, 杨林章, 薛利红

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1613–1622 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0008>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

温嘉伟, 王辉, 张浩, 等. 改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能分析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1088–1096.

WEN Jia-wei, WANG Hui, ZHANG Hao, et al. Preparation of modified palm fiber biochars and their adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  in solution[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(5): 1088–1096.



开放科学 OSID

# 改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附性能分析

温嘉伟<sup>1</sup>, 王辉<sup>1\*</sup>, 张浩<sup>1</sup>, 姜军<sup>2</sup>

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471023; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘要:**为提高生物质炭对重金属的吸附性能,以棕榈树纤维为原材料制备了棕榈树纤维生物质炭(NPB)、KOH活化正交优化生物质炭(PB)及负载改性纳米二氧化硅生物质炭(PBS)。分别采用红外光谱、扫描电镜等对制备的生物质炭进行表征,比较了其碘吸附值大小及对水中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附效果,并分析了吸附动力学和等温吸附特性。结果表明:PB、PBS较NPB增加了表面吸附位点,比表面积、总孔体积及最大吸附容量显著增加,PB吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的过程符合准二级动力学模型,PBS吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的过程符合准一级动力学模型,PB、PBS对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附容量分别为  $110.89$ 、 $151.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;通过比较Langmuir和Freundlich模型拟合方程相关参数可知,PB、PBS对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程为匀质、单双层同时进行,更加符合Langmuir方程。研究表明,PBS对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能最好(较PB吸附性能提升了1.37倍),负载改性效果显著,具有良好的应用潜力。

**关键词:** 棕榈树纤维;生物质炭;负载改性;吸附;  $\text{Pb}^{2+}$

中图分类号: TQ424; X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)05-1088-09 doi:10.11654/jaes.2020-1252

## Preparation of modified palm fiber biochars and their adsorption of $\text{Pb}^{2+}$ in solution

WEN Jia-wei<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1\*</sup>, ZHANG Hao<sup>1</sup>, JIANG Jun<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** In order to improve the heavy metal adsorption performance of biochars, we prepared palm fiber biochar (NPB), KOH-activated orthogonal optimized biochar (PB), and loaded modified nano silica biochar (PBS) from palm fiber as a raw material. The prepared biochars were characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, and iodine adsorption values and  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption properties in water were compared. We also analyzed adsorption kinetics and isothermal adsorption characteristics. The results showed that compared with NPB, PB and PBS had a significantly larger number of surface adsorption sites and significantly higher specific surface area, total pore volume, and maximum adsorption capacity. The  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption process of PB corresponded to a quasi-second-order kinetic model, whereas that of PBS was in line with a quasi-first-order kinetic model. The maximum  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption capacities of PB and PBS were  $110.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $151.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. Furthermore, a comparison of the parameters of Langmuir and Freundlich model fitting equations indicated that the adsorption process of Pb and PBS on  $\text{Pb}^{2+}$  is homogeneous, with single and double layers simultaneously, which is more consistent with the Langmuir equation. The findings of this study indicate that PBS has the best  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption performance among the assessed biochars, which is 1.37 times higher than that PB, and has a significant load modification effect. Accordingly, the PBS biochar would have good application potential.

**Keywords:** palm fiber; biochar; load modification; adsorption;  $\text{Pb}^{2+}$

收稿日期: 2020-10-29 录用日期: 2021-01-27

作者简介: 温嘉伟(1996—),男,河南封丘人,硕士研究生,研究方向为重金属污染修复。E-mail: wenjw959@163.com

\*通信作者: 王辉 E-mail: wanghui\_peony@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471256);河南省科技攻关项目(192102110050)

**Project supported:** The National Natural Science Foundation of China (41471256); Henan Province Science and Technology Research Project (192102110050)

我国生物质资源丰富,其中农林废弃物作为一大类生物质资源因诸多因素制约并未充分利用,造成了严重的资源浪费<sup>[1]</sup>。生物质炭(Biochar)是在厌氧或缺氧和相对低温的( $<800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )条件下,将生物质原料经过热解炭化后产生的一种高比表面积和孔径的富炭物质<sup>[2-3]</sup>。生物质炭因具有丰富的微孔结构、大量的含氧官能团、巨大的比表面积等优异特性而被人们广泛关注<sup>[4]</sup>。但与活性炭相比,生物质炭的吸附能力、微孔结构的发达程度、比表面积的大小等特性仍有待提升。因此,如何有效提高生物质炭的吸附性能是目前研究的主要方向。

近年来,国内外学者对如何通过改性等方法提高生物质炭的吸附性能进行了大量探索。Yang等<sup>[5]</sup>用 $HNO_3$ 对生物质炭进行活化改性,增加其含氧官能团,极大提高了对 $Cu^{2+}$ 的吸附能力。Regmi等<sup>[6]</sup>利用KOH活化改性制备的生物质炭更易于吸附水中的重金属Cd、Cu,且改性后生物质炭的吸附能力是未改性生物质炭的2.4倍。通常,生物质炭复合材料的吸附能力远高于单一原材料所制备的生物质炭<sup>[7]</sup>。吕双<sup>[8]</sup>制备的 $Fe_3O_4$ 基纳米复合材料可大幅提高对 $Cu^{2+}$ 的吸附性能。Zhou等<sup>[9]</sup>采用浸渍/烧结方法制备的二氧化锰-生物质炭复合材料(FMBC),对 $Cu^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的最大吸附容量分别比原始生物质炭提高了3倍和5倍。纳米二氧化硅比表面积大且拥有丰富的羟基官能团,经表面修饰后可以吸附多种有害物质<sup>[10]</sup>。Brown等<sup>[11]</sup>制备的巯基修饰二氧化硅纳米材料可以吸附 $Hg^{2+}$ ,肖文香<sup>[12]</sup>制备的巯基修饰的二氧化硅材料对 $Pb^{2+}$ 具有较好的吸附效果。这些研究均采用物理化学方法改性或对其负载制备复合吸附材料,但将两种方法相结合的研究目前仍鲜有报道。本研究通过将相同的棕榈树纤维在不同温度条件下制备生物质炭,以产出生物质炭的碘吸附值为标准,对比选择最优材料对其进行活化改性及纳米二氧化硅负载改性以提高生物质炭的吸附性能。研究改性前后生物质炭的理化性质,并通过等温吸附和动力学吸附试验,分析改性生物质炭在含重金属溶液中的吸附机理和吸附容量,以期今后的实际应用提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 原材料采集和生物质炭的制备

本试验生物质炭制备原材料为2019年4月于河南科技大学校园内采集的棕榈树纤维,将原材料清洗干净、烘干,经机器研磨后得到原材料粉末,将粉末放

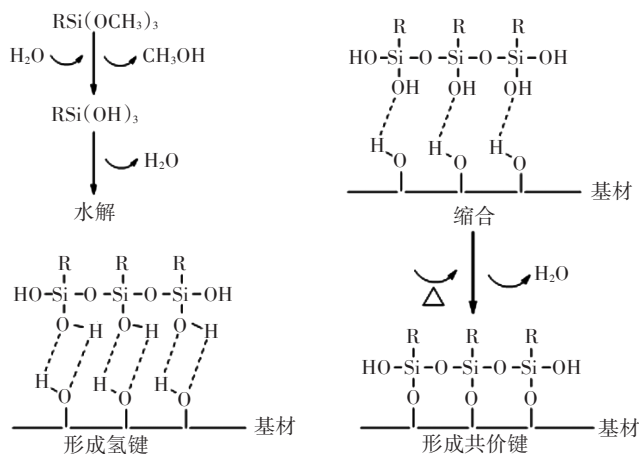
入陶瓷坩埚中,加盖并用锡箔纸密封包严,经抽真空程序后在控温马弗炉中炭化。以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保温1 h后,保持原有升温速率升温至指定温度( $300$ 、 $350$ 、 $400$ 、 $450$ 、 $500$ 、 $550$ 、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),炭化1.5 h<sup>[13]</sup>,当温度降至室温后取出。采用HCl溶液浸泡处理去除灰分,经蒸馏水冲洗、过滤后于电热恒温干燥箱中 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥2 h,待冷却即制得棕榈树纤维生物质炭(Plam-Biochar),用聚氯乙烯塑料袋密封保存备用。

### 1.2 生物质炭KOH活化及正交优化

通过测定不同温度下所制备出生物质炭的碘吸附值,选取碘吸附值最大的棕榈树纤维生物质炭进行KOH活化及正交优化。选取KOH作为活化剂,将炭碱比、活化温度和活化时间作为3因素,进行 $L_9(3^3)$ 正交表试验,对制备的生物质炭进行优化,将未活化棕榈树纤维生物质炭标记为NPB、经KOH活化后的棕榈树纤维生物质炭标记为PB。

### 1.3 生物质炭-纳米二氧化硅负载改性

对PB表面进行负载改性<sup>[14-15]</sup>。用无水乙醇配制质量浓度为2%的纳米二氧化硅溶液,加入PB并在气浴恒温振荡器中室温条件下振荡4 h,经抽滤、洗涤、烘干后,采用HCl溶液活化12 h再次抽滤、洗涤、烘干<sup>[16]</sup>。硅烷偶联剂负载改性的理如图1所示,将硅烷偶联剂( $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷)置于容量瓶中,加入无水乙醇定容。将活化后的原材料加入改性剂溶液,放入恒温振荡器中振荡。之后经过滤、冲洗、抽滤、洗涤、烘干得到负载纳米二氧化硅的棕榈树纤维



图中R基团表示巯基( $-SH$ )

The R group in the figure represents the sulphhydryl group( $-SH$ )

图1 硅烷偶联剂负载改性原理

Figure 1 Principle of load modification of silane coupling agent

生物质炭,装入聚氯乙烯塑料袋中密封保存,记为PBS。

#### 1.4 生物质炭样品的性质与表征

通过傅里叶红外光谱仪(Nicolet 5700 Spectrometer),在波谱 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内扫描,并辅以X射线能谱(System SIX型)分析,以验证改性前后生物质炭的表面基团及元素变化情况;采用X射线衍射仪(Bruker D8 Advance)检测样品的晶体结构;通过扫描电镜(JSM-5610LV型)观察改性前后样品形状和表面特征的变化;采用比表面积与孔隙率测定仪(ASAP 2020 V4.03型)测定改性前后生物质炭的比表面积与孔隙结构参数的变化。

#### 1.5 吸附试验

默认试验条件:采用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配制不同浓度的 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液;配制 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaNO}_3$ 为背景溶液;配制 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{HNO}_3$ 溶液和 $\text{NaOH}$ 溶液用于调节溶液pH;振荡时温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,振荡速率为 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,振荡时间为 $0.5\sim 12\text{ h}$ ,振荡时各锥形瓶均采用封口膜封住瓶口,以减少实际环境对溶液pH产生的影响, $\text{Pb}^{2+}$ 溶液浓度采用火焰原子吸收分光光度计(TAS-990AFG)进行测定。

##### 1.5.1 动力学吸附

配制 $25\text{ mL}$ 浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液,调节pH至4,温度设为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。称取 $0.100\text{ g}$ 生物质炭于各锥形瓶中,分别振荡 $0.5、1、2、4、8、12\text{ h}$ ,过滤测定 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液浓度。

##### 1.5.2 等温吸附

分别配制 $25\text{ mL}$  $\text{Pb}^{2+}$ 浓度为 $50、100、200、400、500、600、700、800、900、1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液,调节pH至4.0,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。分别称取 $0.100\text{ g}$ 生物质炭于锥形瓶中,振荡 $12\text{ h}$ ,过滤测定。

##### 1.5.3 pH对吸附效果的影响

配制 $25\text{ mL}$ 浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液,分别将pH调节至 $2、3、4、5、6$ ,温度设为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。称取 $0.100\text{ g}$ 生物质炭于锥形瓶中,振荡 $12\text{ h}$ ,过滤测定。

#### 1.6 数据分析

采用Excel 2019进行数据处理,利用Origin 8.0制图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度制备生物质炭碘吸附值分析

对不同温度下制备出的NPB进行碘吸附值的分析测定,结果如图2所示。随着炭化温度的增加,

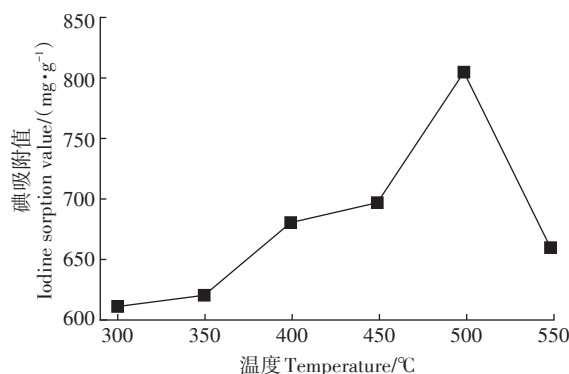


图2 不同温度制备出生物质炭的碘吸附值

Figure 2 The iodine adsorption value of biochar prepared at different temperatures

NPB的碘吸附值先增加后降低,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大碘吸附值,为 $807.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此,选取 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下制备的NPB作为KOH活化改性探究的原材料。

### 2.2 棕榈树纤维生物质炭KOH活化及正交优化

由表1可知,对于指标碘吸附值因素的主次顺序为炭碱比(A)>时间(C)>温度(B),同时在 $\text{C}_2、\text{A}_3、\text{B}_2$ 优水平条件下制备的碘吸附值最大。因此,KOH活化棕榈树纤维生物质炭的最佳工艺条件为:活化温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间 $90\text{ min}$ ,炭碱比 $1:3$ 。在上述3种最佳优水平工艺下制备的PB碘吸附值为 $1\,628.55\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表1 棕榈树纤维生物质炭碘吸附正交实验

Table 1 Orthogonal experiment on adsorption of iodine from palm fibre biochar

| 序号<br>Number   | A:炭碱比<br>A:Carbon<br>alkali than | B:温度<br>B:Temperature/<br>°C | C:时间<br>C:Time/min | 碘吸附值<br>Iodine adsorption<br>value/(mg·g <sup>-1</sup> ) |
|----------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|
| 1              | 1:1                              | 600                          | 60                 | 709.19                                                   |
| 2              | 1:2                              | 700                          | 90                 | 1 387.56                                                 |
| 3              | 1:3                              | 800                          | 120                | 1 210.64                                                 |
| 4              | 1:1                              | 600                          | 90                 | 1 407.76                                                 |
| 5              | 1:2                              | 700                          | 120                | 1 399.38                                                 |
| 6              | 1:3                              | 800                          | 60                 | 1 337.43                                                 |
| 7              | 1:1                              | 600                          | 120                | 1 439.15                                                 |
| 8              | 1:2                              | 700                          | 60                 | 1 381.50                                                 |
| 9              | 1:3                              | 800                          | 90                 | 1 347.26                                                 |
| k <sub>1</sub> | 1 102.46                         | 1 185.37                     | 1 142.71           | —                                                        |
| k <sub>2</sub> | 1 381.52                         | 1 389.48                     | 1 380.86           | —                                                        |
| k <sub>3</sub> | 1 389.30                         | 1 298.44                     | 1 349.72           | —                                                        |
| R              | 286.84                           | 204.11                       | 238.15             | —                                                        |
| 主从顺序           | —                                | A>C>B                        | —                  | —                                                        |
| 优水平            | A <sub>3</sub>                   | B <sub>2</sub>               | C <sub>2</sub>     | —                                                        |



## 2.3 生物质炭样品的性质与表征性状

### 2.3.1 生物质炭红外光谱(FTIR)分析

利用傅里叶变换红外光谱仪对NPB、PB、PBS 3种生物质炭进行测定。分析3种样品的表面官能团种类,并辅以X射线能谱(EDS)分析进行比较。由图3可知,在 $2924$ 、 $1430\text{ cm}^{-1}$ 处有C—H伸缩振动<sup>[17-18]</sup>;在 $3400\text{ cm}^{-1}$ 附近有一OH与—NH的伸缩振动形成的多重吸收峰<sup>[19-20]</sup>。PBS在 $480$ 、 $1100.8\text{ cm}^{-1}$ 附近发现Si—O—Si、Si—O—C伸缩峰<sup>[21]</sup>。在 $2557.1\text{ cm}^{-1}$ 附近有S—H伸缩振动峰,说明硅烷偶联剂中—SH成功嫁接到了生物质炭结构上,这与EDS分析结果中O、Si和S元素种类增加一致。

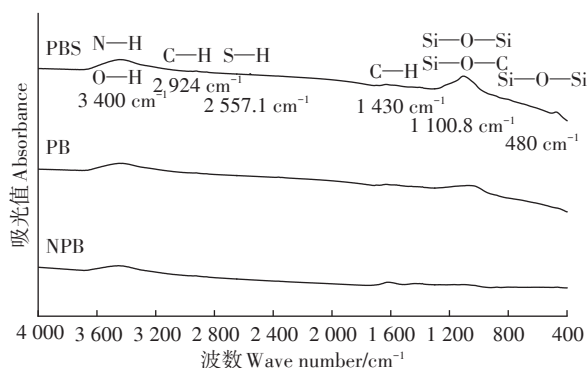


图3 不同生物质炭红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra of different biochar

### 2.3.2 X射线衍射(XRD)检测分析

分别对NPB、PB、PBS及负载改性时所用纳米二氧化硅进行了XRD检测分析。根据图4可知,NPB呈现无定型结构,在 $2\theta=23^\circ$ 附近出现了明显的馒头峰, $2\theta=43^\circ$ 附近出现并不显著的馒头峰,分别对应石墨结构的(002)和(100)晶面,这表明NPB具有一定的石墨化结构;在KOH高温活化下生物质炭结构遭到强碱侵蚀形成PB,石墨化结构被部分破坏;SiO<sub>2</sub>原材料在 $2\theta=21^\circ$ 附近出现了明显的馒头峰,但并未出现品质物体的尖锐衍射峰,且其他位置无明显特征衍射峰,这说明负载的SiO<sub>2</sub>为无定形结构材料,将其负载至PB后形成PBS,同样出现了以 $2\theta=21^\circ$ 为中心的但峰强度弱于SiO<sub>2</sub>的馒头峰,结合扫描电镜(SEM)及FTIR分析中Si—O—Si的出现可知纳米二氧化硅已成功负载到棕榈树纤维生物质炭中。

### 2.3.3 SEM与EDS分析

由图5a可知,NPB表面较为光滑,呈现蜂窝状骨架结构<sup>[22]</sup>,蜂窝状结构中存在大量的微孔区,同时表

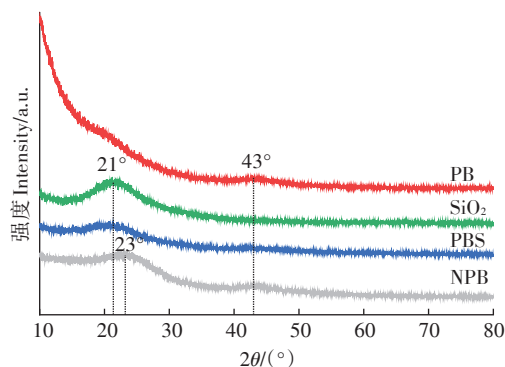


图4 样品的XRD图谱

Figure 4 XRD patterns of samples

面存有颗粒状物质紧密排列,NPB存在较明显的孔隙结构。经KOH活化后(图5b),PB表面存在不同程度的刻蚀,变稍粗糙,原有颗粒状物质大部分被去除,材料更细碎,蜂窝状结构中存在大量微孔且更粗糙,因此具有巨大的比表面积和孔隙结构,并为生物质炭负载纳米二氧化硅提供了场所。图5c中有簇状小颗粒物附着在PBS孔隙及表面,此时生物质炭表面粗糙不平,且外表面出现了一些细小颗粒。

结合表2中EDS分析可知:NPB中C、O、Si是主要构成元素,其含量分别为34.63%、48.56%、16.81%。经KOH活化为PB后,C元素含量升高为78.11%;O、Si元素含量下降为18.86%、1.20%,由此可知经KOH活化后去除的原有颗粒状物质为SiO<sub>2</sub>;KOH改性滞留的K元素含量为1.11%,另外有Cl和Al元素检出,但检出含量相对较低。PBS元素组成种类较PB及NPB增加, $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷偶联剂SH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>中巯基(—SH)对重金属离子具有极强亲合力,将巯基接枝到纳米二氧化硅表面,从而进一步增强PBS对重金属的吸附能力。因此,PBS中S元素的含量增加为6.97%。而O、Si元素含量增加至30.31%、16.23%,结合图5c中表面增加的簇状小颗粒状物质及FTIR中发现的Si—O—Si可知纳米二氧化硅已成功负载到棕榈树纤维生物质炭中。

### 2.3.4 比表面积和孔径分布(BET)

比表面积和孔隙结构是分析生物质炭吸附性能的重要指标之一,在吸附过程中,大孔、中孔和微孔所起到的作用各不相同,大孔和中孔起到传输吸附质的作用,微孔主要起到吸附污染物因子的作用<sup>[23-24]</sup>。本试验对活化前后棕榈树纤维生物质炭进行表征,分析了比表面积及孔隙度的变化,为后期生物质炭吸附重金属机理提供理论支撑。

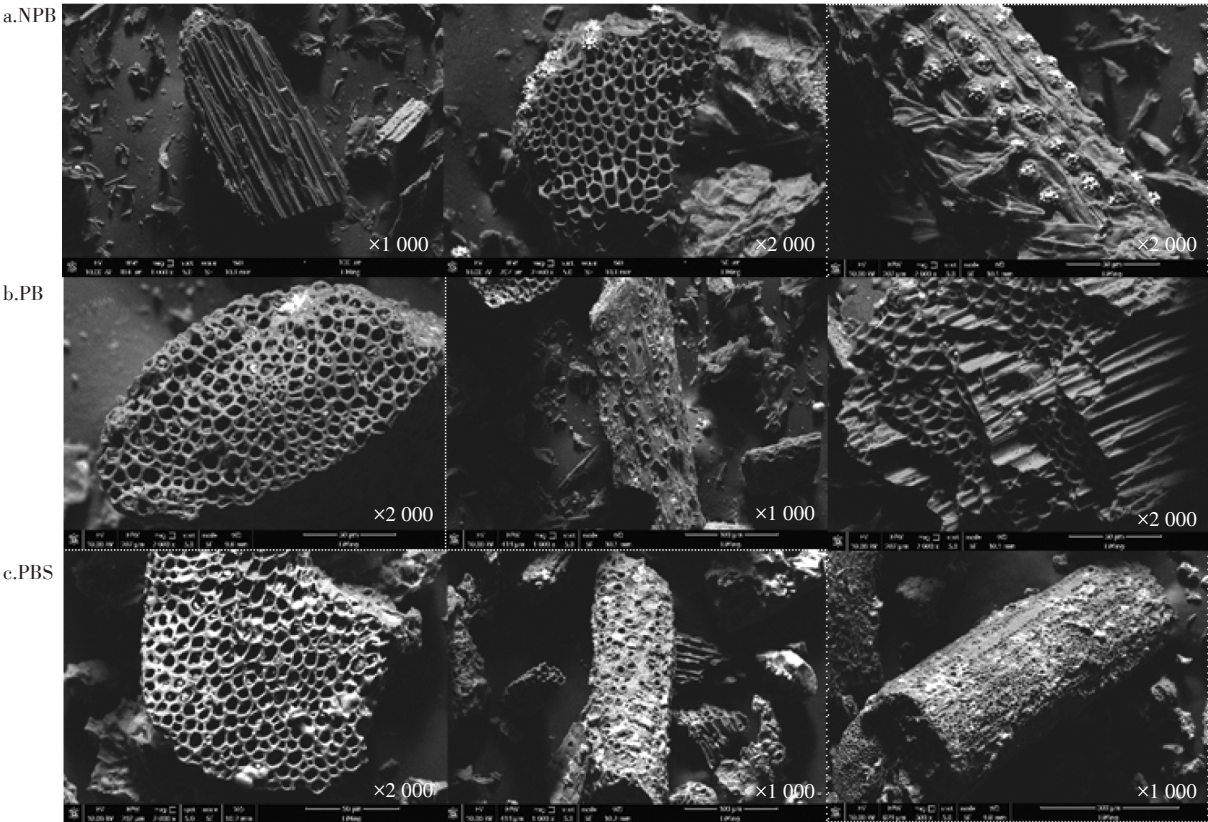


图5 NPB、PB、PBS的扫描电镜图

Figure 5 Scanning electron microscopy (SEM) of NPB, PB and PBS

表2 NPB、PB及PBS表面区域能量色散X射线分析

Table 2 Energy dispersive X-ray analysis of surface areas of NPB, PB and PBS

| 生物质炭<br>Biochars | 元素<br>Elements | 元素浓度<br>Element<br>concentration/% | 强度校正<br>Intensity<br>correction | 质量百分比<br>Weight<br>percent/% | 原子百分比<br>Atomic<br>percent/% |
|------------------|----------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| NPB              | C              | 100.43                             | 0.45                            | 34.63                        | 44.24                        |
|                  | O              | 200.31                             | 0.64                            | 48.56                        | 46.58                        |
|                  | Si             | 100.36                             | 0.93                            | 16.81                        | 9.18                         |
| PB               | C              | 367.01                             | 1.39                            | 78.11                        | 83.61                        |
|                  | O              | 21.69                              | 0.34                            | 18.86                        | 15.15                        |
|                  | Al             | 1.88                               | 0.91                            | 0.61                         | 0.29                         |
|                  | Si             | 3.89                               | 0.95                            | 1.20                         | 0.55                         |
|                  | Cl             | 0.31                               | 0.83                            | 0.11                         | 0.04                         |
| PBS              | K              | 3.90                               | 1.04                            | 1.11                         | 0.36                         |
|                  | C              | 40.57                              | 0.34                            | 46.17                        | 58.76                        |
| PBS              | O              | 35.95                              | 0.46                            | 30.31                        | 28.96                        |
|                  | Si             | 41.16                              | 0.98                            | 16.23                        | 8.83                         |
|                  | S              | 15.55                              | 0.86                            | 6.97                         | 3.32                         |
|                  | K              | 0.43                               | 0.98                            | 0.17                         | 0.07                         |
| PBS              | Ca             | 0.35                               | 0.94                            | 0.15                         | 0.06                         |

(1)N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线

根据IUPAC的吸附等温线及迟滞回线类型<sup>[25]</sup>,结合图6可知,NPB的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线属于IV型。当相对压力较低时,NPB的吸附量随着相对压力的升高而快速增加,此时完成了NPB的单分子层吸附过程,达到了单分子层饱和和吸附量;当相对压力超过0.4时,由于NPB的中孔及大孔发生了毛细凝聚现象,开始出现滞后环(H4类吸附回滞环),进而导致吸附与脱附曲线分离,吸附量随相对压力的持续升高而逐渐变缓,此时开始进行多分子层吸附。从NPB的N<sub>2</sub>吸附-脱附线可以得出,NPB中存在微孔、中孔和大孔。而PB与PBS的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线属于I型。当相对压力较低时,PB与PBS的吸附量随相对压力的升高而快速增加,随后吸附量的增加速率逐渐降低并出现吸附平衡,进而达到吸附饱和。由此可知PB与PBS中以微孔为主并存在少量的中孔。

(2)孔径分析

由图7可以看出,NPB中孔含量较为丰富且集中(2~5 nm),微孔及大孔含量相对较少,故NPB的孔径

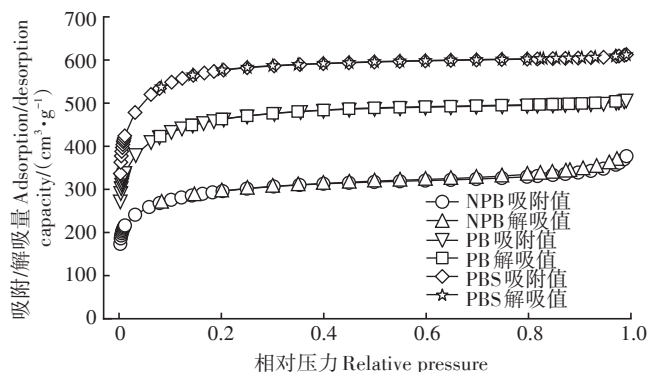
图6 改性前后生物质炭的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线

Figure 6 Adsorption – desorption isotherm of  $\text{N}_2$  from biochar before and after modification

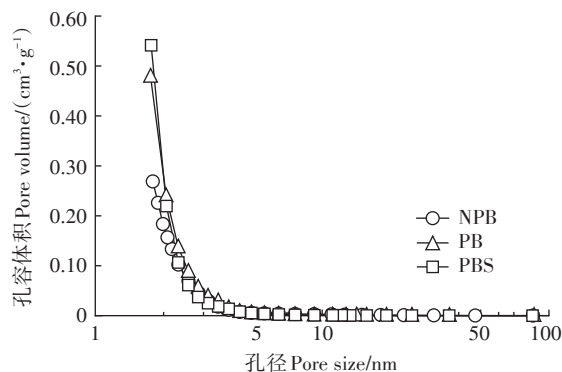


图7 改性前后生物质炭孔径分布

Figure 7 Biochar pore diameter distribution before and after modification

分布线型较为平坦;PB与PBS中存在丰富的微孔(1~2 nm)和大量的中孔(2~8 nm),孔径分布线型与NPB相似。PB与PBS结构中丰富的中孔和微孔结构,极大地提高了生物质炭的比表面积和孔隙率。

### (3) 孔径特性分析

由表3可知,PBS的比表面积为PB、NPB的1.26、1.98倍,总孔体积为PB、NPB的1.14、2.00倍,且PBS的平均孔径分别为PB、NPB的50.5%、79.4%。PB的比表面积和总孔体积较NPB均有提升,说明KOH活化改性过程会在一定程度上增强生物质炭的吸附性能,而PBS的比表面积及总孔体积较PB进一步增加,说明负载纳米二氧化硅改性能够进一步提升生物质炭的吸附性能。田淑艳等<sup>[26]</sup>以棕榈纤维为原材料并采用磷酸为活化剂制备生物质炭,其改性后生物质炭的比表面积达到 $1\,358.48\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,其改性结果与本研究相类似,均达到了增大比表面积的目的,同时一定程度上说明对于棕榈树纤维这一材料采用KOH改性较磷酸改性效果更佳。

## 2.4 吸附试验分析

### 2.4.1 pH对吸附效果的影响

溶液的pH很大程度上会对生物质炭的吸附性能造成影响,pH通过影响生物质炭的表面电荷、官能团形态及溶液中金属离子的存在形态,进而影响吸附过程和吸附效果<sup>[27-29]</sup>。研究溶液的pH对NPB、PB、PBS吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 产生的影响具有重要意义。由图8可知,生物质炭对 $\text{Pb}^{2+}$ 的去除率随着pH的升高先增加后降低。3种生物质炭对 $\text{Pb}^{2+}$ 的去除率在pH增至4后开始下降;各pH范围内PBS对 $\text{Pb}^{2+}$ 的去除率均高于PB、NPB。在pH为2时,溶液中含有大量的 $\text{H}^+$ ,与生物质炭接触后使生物质炭表面带正电荷,而溶液中重金属

表3 KOH活化改性前后生物质炭的比表面积、总孔体积及平均孔径

Table 3 Specific surface area, total pore volume and average pore size of biochar before and after KOH activation modification

| 生物质炭<br>Biochars | 比表面积<br>Specific surface area/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | 总孔体积<br>Pore volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ | 平均孔径<br>Average pore size/nm |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------|
| NPB              | 1 095.79                                                        | 0.27                                                   | 5.48                         |
| PB               | 1 719.40                                                        | 0.47                                                   | 3.49                         |
| PBS              | 2 167.10                                                        | 0.54                                                   | 2.77                         |

离子也带正电荷,致使生物质炭与重金属产生静电斥力,同时大量 $\text{H}^+$ 与 $\text{Pb}^{2+}$ 竞争生物质炭表面的吸附位点;随着pH升高,溶液中 $\text{H}^+$ 含量减少,静电斥力及竞争吸附效果减弱,带正电荷的 $\text{Pb}^{2+}$ 开始占据生物质炭表面的吸附位点,增大了生物质炭对 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附量;当pH大于4时,溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 逐渐转化为 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,随着溶液中 $\text{OH}^-$ 不断增加, $\text{Pb}^{2+}$ 自由度减少,吸附效果也逐渐下降。

### 2.4.2 动力学吸附试验

PB、PBS对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附量随吸附时间变化的动力学曲线如图9所示。随着吸附时间的增加,PB、PBS对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附量在0~1 h范围内快速上升,在4~8 h时反应基本达到平衡。采用准一级、准二级吸附动力学模型对吸附结果进行非线性拟合,拟合结果的参数见表4。

由表4可知,比较PB的准一级和准二级动力学方程 $R^2$ 发现,PB吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 过程符合准二级动力学方程,此时计算的理论吸附量( $75.97\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )和实际吸附量( $75.35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )接近;比较PBS的准一级和准二级方程 $R^2$ 发现,PBS的准一级动力学方程的拟合系数较准二级动力学方程更大,计算的理论吸附量和实际



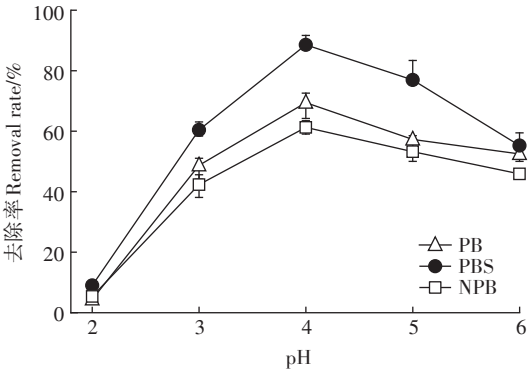


图8 pH对生物质炭吸附效果的影响  
Figure 8 Effect of pH on adsorption of biochar

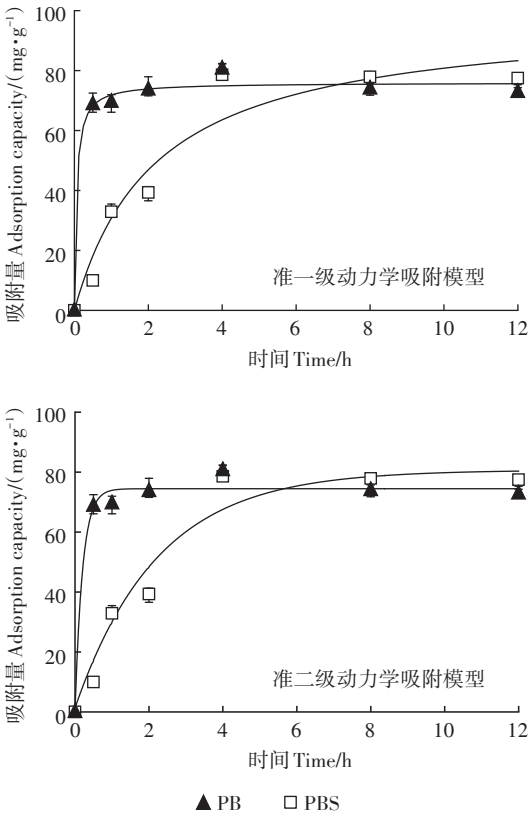


图9 动力学吸附模型拟合图  
Figure 9 Kinetic adsorption model fitting diagram

表5 Langmuir和Freundlich模型拟合PB、PBS吸附Pb<sup>2+</sup>的相关参数

Table 5 Langmuir and Freundlich model were used to fit the parameters of PB and PBS adsorption of Pb<sup>2+</sup>

| 生物质炭<br>Biochars | Langmuir参数<br>Langmuir parameters              |                                                |         | Freundlich参数<br>Freundlich parameters          |      |         |
|------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------|------|---------|
|                  | $Q_m /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $K_L /$<br>( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) | $R^2$   | $K_F /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $n$  | $R^2$   |
| PB               | 122.30                                         | 0.000 18                                       | 0.989 4 | 0.313 4                                        | 1.02 | 0.981 2 |
| PBS              | 160.44                                         | 0.000 23                                       | 0.971 7 | 0.832 6                                        | 1.36 | 0.959 6 |

注:  $Q_m$  为最大吸附容量,  $K_L$  为Langmuir吸附常数,  $K_F$  为Freundlich吸附常数,  $n$  为Freundlich吸附等温模型的经验常数。  
Note:  $Q_m$  is the maximum adsorption capacity,  $K_L$  is the Langmuir adsorption constant,  $K_F$  is the Freundlich adsorption constant, and  $n$  is the empirical constant of Freundlich adsorption isothermal model.

吸附量更加接近。  
2.4.3 等温吸附试验

Langmuir 和 Freundlich 模型等温吸附曲线见图10,随着平衡浓度的增大,PB、PBS对Pb<sup>2+</sup>逐渐达到吸附饱和并保持动态平衡。由表5可知,Langmuir模型拟合得到的 $R^2$ 比Freundlich模型更高,这表明Langmuir模型更好地拟合了试验结果。因此,根据Langmuir模型可以得出,PB、PBS对Pb<sup>2+</sup>的最大吸附容量分别为122.30、160.44  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当Langmuir模型中 $K_L$ 值介于0~1时,表明反应易于进行,而PB、PBS的 $K_L$ 分别为0.000 18、0.000 23  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ,表明两种生物质炭的吸附过程较容易进行,且对Pb<sup>2+</sup>的吸附是一个匀质的、单层吸附的过程<sup>[30]</sup>。

在Freundlich模型中,一般认为 $n$ 的值越大,吸附去除性能越强,当 $n$ 为1~2时,吸附较容易进行;而当 $n$ 小于0.5时,吸附则较难进行。从表5可知,PB、PBS吸附溶液中Pb<sup>2+</sup>的 $n$ 值均大于1,表明这两种生物质炭的吸附过程较容易进行,在对Pb<sup>2+</sup>的吸附过程中发生多分子层吸附<sup>[31-32]</sup>。因此,PB、PBS生物质炭吸附Pb<sup>2+</sup>反应较容易进行,吸附过程单双层同时进行。

表4 生物质炭吸附Pb<sup>2+</sup>的吸附动力学模型参数  
Table 4 Adsorption kinetics model parameters of Pb<sup>2+</sup> adsorbed by biochar

| 生物质炭<br>Biochars | 准一级动力学模型参数<br>Quasi-first order dynamic model parameters |                            |         | 准二级动力学模型参数<br>Quasi-second order dynamic model parameters |                                                                    |         |
|------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|---------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------|
|                  | $Q_e /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )           | $K_1 /$<br>$\text{h}^{-1}$ | $R^2$   | $Q_e /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )            | $K_2 /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) | $R^2$   |
| PB               | 74.45                                                    | 4.92                       | 0.984 4 | 75.97                                                     | 0.230 2                                                            | 0.987 7 |
| PBS              | 80.70                                                    | 0.45                       | 0.951 6 | 98.63                                                     | 0.004 6                                                            | 0.927 2 |

注:  $Q_e$  为平衡吸附量,  $K_1$  为准一级吸附速率常数,  $K_2$  为准二级吸附速率常数,  $R^2$  为相关系数。  
Note:  $Q_e$  is the equilibrium adsorption amount,  $K_1$  is the first-order adsorption rate constant,  $K_2$  is the second-order adsorption rate constant,  $R^2$  is the correlation coefficient.



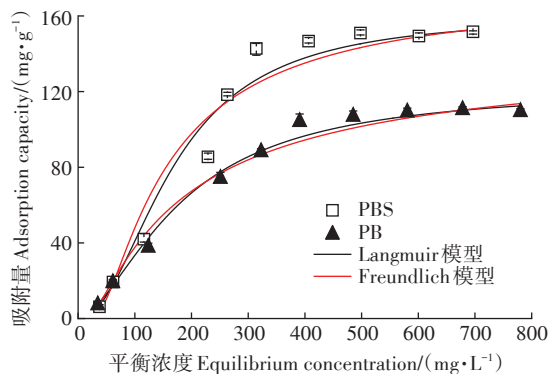


图10 Langmuir和Freundlich模型等温吸附曲线

Figure 10 Langmuir and Freundlich model adsorption isotherm fitting diagram

### 3 结论

(1) 500℃条件下制备出的棕榈树纤维生物质炭经过活化改性后,其碘吸附值可达到 $1\ 628.55\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,活化改性的最佳制备条件为:活化温度700℃,反应时间90 min,炭碱比1:3。

(2) 负载优化改性过程使生物质炭表面的官能团羟基(—OH)和碳氧键(C—O)得到强化,并成功引入巯基(—SH)、硅氧基(Si—O—Si、Si—O—C)。PBS、PB较NPB具有更大的比表面积,3种生物质炭吸附性能依次为PBS>PB>NPB。

(3) PBS的比表面积、总孔体积较PB、NPB均显著增加,平均孔径明显缩小,且出现大量微孔,使得孔径结构更加丰富,为重金属的吸附过程提供了大量的吸附位点,改性效果明显。

(4) PB、PBS吸附 $Pb^{2+}$ 的过程分别符合准二级、准一级动力学方程,PB、PBS对 $Pb^{2+}$ 的吸附过程为匀质、单双层同时进行,且均符合Langmuir方程。PBS对 $Pb^{2+}$ 的吸附性能更好,可用于土壤和水体中的 $Pb^{2+}$ 污染治理。

#### 参考文献:

- [1] 蔡亚庆,仇焕广,徐志刚. 中国各区域秸秆资源可能资源化利用的潜力分析[J]. 自然资源学报, 2011, 26(10): 1637–1646. CAI Ya-qing, QIU Huan-guang, XU Zhi-gang. Evaluation on potentials of energy utilization of crop residual resources in different regions of China[J]. *Journal of Natural Resources*, 2011, 26(10): 1637–1646.
- [2] Lin Y, Munroe P, Joseph S, et al. Chemical and structural analysis of enhanced biochars: Thermally treated mixtures of biochar, chicken litter, clay and minerals[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(36): 35–40.
- [3] Essandoh M, Kunwar B, Pittman C U, et al. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 265: 219–227.

- [4] 杨萌,邢海,闻秀娟,等. 生物质炭对土壤重金属污染修复作用的研究进展[J]. 贵州农业科学, 2020, 48(4): 153–160. YANG Meng, XING Hai, WEN Xiu-juan, et al. Research progress on effects of biochar on remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2020, 48(4): 153–160.
- [5] Yang G X, Jiang H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater[J]. *Water Research*, 2014, 48: 396–405.
- [6] Regmi P, Moscoso J L G, Kumar S, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 109: 61–69.
- [7] 蒲生彦,上官李想,刘世宾,等. 生物炭及其复合材料在土壤污染修复中的应用研究进展[J]. 生态环境学报, 2019, 28(3): 629–635. PU Sheng-yan, SHANGGUAN Li-xiang, LIU Shi-bin, et al. A review of the application of biochar and its composites in soil remediation[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(3): 629–635.
- [8] 吕双.  $Fe_3O_4$ 基复合吸附剂的制备及其去除水中重金属离子研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016: 3–5. LÜ Shuang.  $Fe_3O_4$ -based nanocomposites: Preparation and its application in adsorption removing of heavy metal ion from aqueous solution[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2016: 3–5.
- [9] Zhou Q, Liao B, Lin L, et al. Adsorption of  $Cu(II)$  and  $Cd(II)$  from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 115–122.
- [10] 张云飞. 二氧化硅纳米颗粒的功能化改性及应用研究[D]. 济南: 济南大学, 2015: 12. ZHANG Fei-fei. The functionalization of silica nanoparticles modified and applied research[D]. Jinan: University of Jinan, 2015: 12.
- [11] Brown J, Richer R, Mercier L. One-step synthesis of high capacity mesoporous  $Hg^{2+}$  adsorbents by non-ionic surfactant assembly[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37(1/2): 41–48.
- [12] 肖文香. 基于巯基功能化介孔硅的 $Pb^{2+}$ 选择性吸附剂[J]. 桂林电子科技大学学报, 2009, 29(3): 264–267. XIAO Wen-xiang.  $Pb^{2+}$  selective adsorbent based on thiol-functionalized mesoporous silica[J]. *Journal of Guilin University of Electronic Technology*, 2009, 29(3): 264–267.
- [13] 李超,吕晓光,林剑,等. 棕榈基活性碳纤维的制备与孔结构表征[J]. 中国科技论文, 2016, 11(22): 2606–2609, 2614. LI Chao, LÜ Xiao-guang, LIN Jian, et al. Preparation and pore characterization of windmill palm-based activated carbon fibers[J]. *China Sciencepaper*, 2016, 11(22): 2606–2609, 2614.
- [14] Zhang M M, Liu Y G, Li T T, et al. Chitosan modification of magnetic biochar produced from *Eichhornia crassipes* for enhanced sorption of  $Cr(VI)$  from aqueous solution[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(58): 46955–46964.
- [15] Yuan J H, Xu R K, Qian W, et al. Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(5): 741–750.
- [16] 刘会媛,李德玲,李星. 硅烷偶联剂KH-560改性纳米二氧化硅[J]. 化学世界, 2011, 52(8): 456–458, 462. LIU Hui-yuan, LI De-

- ling, LI Xing. Surface modification of nano-silica by silane coupling agent KH-560[J]. *Chemical World*, 2011, 52(8):456-458, 462.
- [17] Hu H, Jiang B Q, Zhang J B, et al. Adsorption of perchlorate ion by bio-char produced from *Acidosasa edulis* shoot shell in aqueous solution[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(127):104769-104778.
- [18] Kim K H, Kim J Y, Cho T S, et al. Influence of pyrolysis temperature on physico chemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118:158-162.
- [19] Haddad K, Jellali S, Jeguirim M, et al. Investigations on phosphorus recovery from aqueous solutions by biochars derived from magnesium-pretreated cypress sawdust[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 216(1):305-314.
- [20] Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: Effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4):990-1000.
- [21] Arán D, Antelo J, Fiol S, et al. Influence of feedstock on the copper removal capacity of waste-derived biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212:199-206.
- [22] 方甜甜. 棕榈纤维形貌结构及碱精练和微量组分的分析[D]. 杭州:浙江理工大学, 2019:20-24. FANG Tian-tian. Effect of palm fiber morphology and alkali scouring and trace components[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2019:20-24.
- [23] 唐裕芳, 赵月梅, 李玉芹, 等. 香樟叶生物质炭制备及其吸附孔雀石绿性能研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2020, 42(1):1-6. TANG Yu-fang, ZHAO Yue-mei, LI Yu-qin, et al. Preparation of bio-carbon from *C. Camphora* and its adsorption performance for malachite green[J]. *Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition)*, 2020, 42(1):1-6.
- [24] 林晓芬, 张军, 尹艳山, 等. 氮吸附法和压汞法测量生物质焦孔隙结构的比较[J]. 炭素, 2009(3):34-41. LIN Xiao-fen, ZHANG Jun, YIN Yan-shan, et al. Study on porosity of biomass chars by nitrogen adsorption method and mercury porosimeter[J]. *Carbon*, 2009(3):34-41.
- [25] Giles C H, Macewan T H, Nakhwa S N. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1960, 111:3973-3993.
- [26] 田淑艳, 王津南, 李爱民. 棕榈纤维制备活性炭纤维及其对水中三氯生的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2016, 32(6):511-525. TIAN Shu-yan, WANG Jin-nan, LI Ai-min. Preparation of new activated carbon fiber with palm fiber for adsorption of triclosan from aqueous solution[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2016, 32(6):511-525.
- [27] 赵伟宁. 园林废弃物生物质炭的制备及其对水中铅的吸附效果研究[D]. 杭州:浙江农林大学, 2018:26-29. ZHAO Wei-ning. Production of biochar from urban greenwaste and its efficacy in adsorption of  $Pb^{2+}$  in aqueous solution[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2018:26-29.
- [28] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤pH值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(6):79-83. YANG Xiu-min, REN Guang-meng, LI Li-xin, et al. Effect of pH value on heavy metals form of soil and their relationship[J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26(6):79-83.
- [29] 张亚茹, 张英, 史祥利, 等. pH对生物质炭吸附诺氟沙星和磺胺甲恶唑的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(4):552-561. ZHANG Ya-ru, ZHANG Ying, SHI Xiang-li, et al. Effect of pH on biochar adsorption of norfloxacin and sulfamethoxazole[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(4):552-561.
- [30] 任春燕, 郭堤, 刘翔宇, 等. 猕猴桃木生物质炭对溶液中  $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  的吸附及应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8):1982-1990. REN Chun-yan, GUO Di, LIU Xiang-yu, et al. Application of biochar derived from kiwi pruning branches for  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  adsorption in aqueous solutions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8):1982-1990.
- [31] Hilber I, Wyss G S, Maeder P, et al. Influence of activated charcoal amendment to contaminated soil on dieldrin and nutrient uptake by cucumbers[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9):2224-2230.
- [32] 傅凯放. 造纸黑液木质素活性炭的制备、表征及吸附应用[D]. 济南:山东大学, 2018:46-48. FU Kai-fang. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbons from black liquor[D]. Jinan: Shandong University, 2018:46-48.