

铜改性生物炭在砂柱中单独运移及与Cr (VI)共运移

顾鑫锋, 潘慧, 张连毅, 丁竹红

引用本文:

顾鑫锋, 潘慧, 张连毅, 丁竹红. 铜改性生物炭在砂柱中单独运移及与Cr (VI)共运移[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 352–361.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0579>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯对喹诺酮在饱和多孔介质中运移的影响

曹慧慧, 吴鸣, 程洲, 胡晓农, 莫测辉

农业环境科学学报. 2022, 41(3): 597–605 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0681>

典型微塑料对环丙沙星在多孔介质运移的影响

陈燕娜, 吴鸣, 程洲, 胡晓农

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 400–407 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0883>

氧化石墨烯对铅在饱和多孔介质中运移的影响

陈亚妮, 董姝楠, 孙媛媛, 施小清, 徐红霞, 吴吉春

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1392–1397 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.023>

亚硒酸盐在不同理化性质土壤中运移规律研究

刘冠男, 薛薇, 孙春美, 李德先, 刘新会

农业环境科学学报. 2016, 35(3): 485–491 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.03.011>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子阳, 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>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

顾鑫锋, 潘慧, 张连毅, 等. 镧改性生物炭在砂柱中单独运移及与Cr(VI)共运移[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 352–361.

GU X F, PAN H, ZHANG L Y, et al. Transport of single La-modified biochar in a sand column and its co-transport with Cr(VI) [J].

Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(2): 352–361.



开放科学 OSID

镧改性生物炭在砂柱中单独运移及与Cr(VI)共运移

顾鑫锋, 潘慧, 张连毅, 丁竹红*

(南京工业大学环境科学与工程学院, 南京 211816)

摘要:为探究稀土金属改性生物炭在土壤-地下水中的运移行为,本研究选择常见稀土元素镧制备改性生物炭,并经球磨后制成镧改性生物炭细颗粒(La-BC),采用柱实验分别从流速、pH、离子强度和腐植酸浓度4个方面来研究La-BC单独运移和与Cr(VI)共运移时其在饱和均质石英砂介质中的运移和滞留规律。研究表明:流速从 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 增至 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,单独运移实验出液中La-BC的质量回收率由58.0%增至73.4%,共运移实验出液中La-BC的质量回收率为78.7%~80.1%。pH从5升至7时,La-BC单独运移及共运移时的穿透曲线的相对浓度(C_i/C_0)峰值分别从0.66增至0.93和从0.80增至0.85。离子强度增至 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,La-BC单独运移时的 C_i/C_0 峰值降低至0.05,与Cr(VI)共运移时La-BC的穿透峰值为0.81~0.75。腐植酸浓度由0增至 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,La-BC单独运移及与Cr(VI)共运移时出水中La-BC质量回收率分别减少了约13个和3个百分点。相较于La-BC单独运移,共运移中Cr(VI)的存在除了在中性实验条件下抑制La-BC运移能力外,其余实验条件下皆促进了La-BC在饱和和介质中的运移。因此,较低的流速、较低的pH环境、一定的离子强度及腐植酸浓度有助于改性生物炭的滞留稳定。

关键词: 镧改性生物炭; Cr(VI); 石英砂介质; 共迁移; 滞留; 土壤; 地下水

中图分类号: TQ424; X505 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)02-0352-10 doi:10.11654/jaes.2022-0579

Transport of single La-modified biochar in a sand column and its co-transport with Cr(VI)

GU Xinfeng, PAN Hui, ZHANG Lianyi, DING Zhuhong*

(School of Environmental Science & Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: In order to investigate the transport of rare earth metal-modified biochar in soil-groundwater, lanthanum, a common rare earth element, was used to prepare modified biochar in this study. The lanthanum-modified biochar was then ball-milled to obtain fine biochar particles (La-BC). The transport and retention of La-BC alone (single-transport), and together with Cr(VI) (co-transport), in a saturated quartz sand column were studied at different conditions of flow rate, pH, ionic strength, and humic acid concentration. The results showed that the mass recovery of La-BC in the effluent increased from 58.0% to 73.4% in single-transport and ranged from 78.7% to 80.1% in co-transport when flow rate was increased from $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ to $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The peak relative concentration (C_i/C_0) values of La-BC breakthrough curves in single-transport and co-transport increased from 0.66 to 0.93 and from 0.80 to 0.85 when pH increased from 5 to 7. The peak C_i/C_0 values of La-BC breakthrough curves were reduced to 0.05 in single-transport when ionic strength increased to $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and to 0.81–0.75 in co-transport. The mass recovery in the effluent was reduced by about 13 percentage points and about 3 percentage points in single-transport and co-transport when humic acid concentration increased from 0 to $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Compared with single-transport, the existence of Cr(VI) in co-transport inhibited transport of La-BC under neutral conditions in a saturated medium and promoted its transport under other experimental conditions. Therefore, appropriately low flow rate, low pH, a certain ionic strength, and humic acid concentration contribute to the retention and stabilization of the modified biochar.

Keywords: La-modified biochar; Cr(VI); quartz sand media; co-transport; retention; soil; groundwater

收稿日期: 2022-06-08 录用日期: 2022-08-29

作者简介: 顾鑫锋(1997—),男,江苏南通人,硕士研究生,从事污染物在土壤及地下水中的运移行为研究。E-mail: 18752015699@163.com

*通信作者: 丁竹红 E-mail: dzuhong@njtech.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1800600); 国家自然科学基金项目(21677075)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2018YFC1800600); The National Natural Science Foundation of China(21677075)

作为一种优良的吸附材料,生物炭在环境污染治理中被广泛研究。改性生物炭对污染物的吸附能力优于原始生物炭^[1],因此应用研究更多,尤其是金属改性的生物炭,其对部分阴离子的吸附能力与未改性生物炭相比有很好的提升。研究者通过将钙、镁、铝、铁等金属负载到生物炭上,得到的改性生物炭提高了对磷酸根等阴离子的吸附性能^[2]。Qian等^[3]的研究发现铁改性的水稻秸秆生物炭对Cr(VI)的吸附量达到未改性生物炭的21倍。近年来镧、铈等常见稀土元素作为生物炭改良剂也进入了研究者的视线。研究发现稀土改性生物炭对污染物有较好的去除效果。Liao等^[4]研究了镧改性的菠萝皮生物炭对磷的吸附能力,结果发现镧改性生物炭的吸附能力提升了约27倍。李锦等^[5]研究发现载镧或载铈生物炭对污染水体中的As(V)具有较强的吸附能力。Jia等^[6]制备了镧改性铂球纤维生物炭(La-TC),并探究其对磷酸盐的吸附性能,研究发现,La-TC对磷酸盐的饱和吸附量为148.1 mg·L⁻¹,且具有较宽的pH(3~9)吸附稳定性。因此,稀土改性生物炭的优良性能为应用于地下水原位修复提供了可能性。

原位修复过程中,不可避免会有部分生物炭细颗粒组分分离,并发生各种运移行为,从而对土壤环境造成影响。研究发现,2 a的过程中生物炭可在土壤中向下迁移30 cm,且50 a可在土壤中迁移140 cm^[7-8]。对生物炭运移行为的研究,有助于优化原位修复设计。目前,原始生物炭穿透行为已得到较多探讨^[9-12]。如研究发现生物炭在多孔介质中的运移与滞留行为受孔隙水流速、pH、离子强度和天然有机质等因素影响^[12-13]。生物炭的粒径也会对其运移能力产生影响。粒径小于10 μm的生物炭细颗粒^[13-14]具有更强的运移能力^[15]。Cao等^[16]的研究表明,随着流速的增大、pH的增大和离子强度的降低,纳米生物炭的运移能力增强。Wang等^[12]的研究发现生物炭细颗粒的运移能力随腐植酸浓度的增加而增强。Yang等^[17]的研究证实了中碱性的环境有助于生物炭细颗粒的运移。此外,也有研究表明共存的污染物也可能对生物炭的运移产生影响。如Zhao等^[11]的研究发现共存的磺胺二甲嘧啶和环丙沙星抑制了生物炭细颗粒在酸性及中性环境中的运移。然而,对于改性生物炭在土壤-地下水环境中运移行为的研究还不足;此外,对共存污染物对生物炭细颗粒运移影响的研究大多关注于有机污染物,而对阴离子型重金属污染物的相关研究尚未系统开展,还有待于进一步研究。

Cr(VI)具有高致癌风险^[18],易溶于水,在土壤-地下水环境中具有较强的运移能力^[19],是我国土壤常见重金属污染物之一。2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,16.1%的土壤样品受到重金属污染,其中Cr的点位超标率为1.1%^[19]。调查表明,我国贵屿的河流沉积物中Cr浓度比美国环境保护局发布的土壤污染风险阈值高1 338倍^[20-21]。本文以对Cr(VI)有良好吸附性能的镧改性生物炭为研究对象,通过室内柱实验,探究流速、pH、离子强度、腐植酸浓度对镧改性生物炭的单独运移行为及Cr(VI)对其运移行为和滞留行为的影响,以期预测土壤-地下水环境中改性生物炭的运移行为提供基础数据与参考。

1 材料与方法

1.1 镧改性生物炭的制备

将购买的小麦秸秆生物炭(300℃,智联科技有限公司)研磨,过80目筛。筛后的生物炭和0.35%的氯化镧溶液以1:20(m:V)的比例混合,边搅拌边调节混合液pH=10,50℃下恒温振荡24 h,微波(350 W)10 min^[22-23]。抽滤去除上清液,剩余固体清洗3次,于80℃下烘干,得到镧改性生物炭备用。室温下,将镧改性的生物炭用行星式球磨机进行机械球磨。研磨球与生物炭的质量比为10:1,主盘转速为300 r·min⁻¹,研磨12 h,每3 h反转一次研磨方向。研磨结束后将生物炭过200目筛,制得镧改性生物炭细颗粒(La-BC)。在固液比为1:40(m:V)条件下,测得La-BC的pH为8.61,电导率为287 μS·cm⁻¹。采用改进的BOEHM间接滴定法^[24]定量测得La-BC表面的总酸性含氧官能团的量为0.931 mmol·g⁻¹,其中羧基占比为11.8%,内脂基占比为82.1%,酚基占比为6.09%。采用改良的漂移法^[25]测得石英砂和La-BC的等电点分别为2.32和7.53。采用激光粒径分析仪(Malvern M2000,英国)测得La-BC的平均粒径为2.12 μm。

1.2 吸附实验

在不同pH(5、7)下进行La-BC对Cr(VI)的吸附实验,Cr(VI)初始浓度为200 mg·L⁻¹,La-BC的投加量为1 g·L⁻¹,实验温度为(30±2)℃。样品振荡24 h后过0.45 μm滤膜,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 5300DV, PerkinElmer, 美国)测定滤液中Cr(VI)的浓度。平行3份。

1.3 柱运移实验

石英砂柱的准备:以40~60目的石英砂(0.250~0.425 mm)作为填料进行柱实验。使用前,用10%的

HNO₃浸泡石英砂24 h,然后用自来水和去离子水将石英砂洗至中性,且电导率接近纯水。之后,将石英砂于80 ℃烘干,储存备用。实验采用高12.5 cm、直径2.5 cm的有机玻璃柱。柱进出水口处均放置200目的筛绢。湿法填装砂柱所用的石英砂质量均值为91.5 g,平均孔隙度为0.45。柱运移实验中砂柱均采用下进上出的模式。用以NO₃⁻为示踪剂获得的砂柱的弥散系数拟合穿透曲线。

生物炭细颗粒运移实验:首先通入背景溶液稳定砂柱,然后注入La-BC或La-BC+Cr(VI)混合液,再切换为背景溶液冲洗砂柱,最后注入纯水冲洗。通过自动收集器收集流出液,每个样品6 mL。流出液中La-BC浓度用分光光度法测定^[16],Cr(VI)的浓度经0.22 μm滤膜过滤后用ICP-OES测定。运移实验结束后将实验砂柱均匀拆分成5段,低温烘干后加入20 mL的纯水,250 r·min⁻¹、25 ℃振荡2 h,取上清液测定La-BC在砂柱中的滞留量。运移实验的影响因素分别为流速(1.0、1.5、2.5 mL·min⁻¹),pH(5、7),离子强度(IS,0、1.0、5.0 mmol·L⁻¹ CaCl₂),腐植酸浓度(HA,0、5.0、10.0 mg·L⁻¹)。单独运移实验条件组合记为Di,共运移实验条件组合记为Gi,i=1,2,……,8,具体见表1。实验中,Cr(VI)溶液浓度为20 mg·L⁻¹,La-BC浓度为100 mg·L⁻¹。Cr(VI)和La-BC预混48 h,制备稳定混合悬液。平行两份。

表1 柱实验条件

Table 1 Column experiment conditions

实验编号 Experiment number	流速 Flow rate/(mL·min ⁻¹)	pH	离子强度 Ionic strength/(mmol·L ⁻¹)	腐植酸浓度 Humic acid concentration/(mg·L ⁻¹)
D1	1.0	5	0	0
D2	1.5	5	0	0
D3	2.5	5	0	0
D4	1.5	7	0	0
D5	1.5	5	1.0	0
D6	1.5	5	5.0	0
D7	1.5	7	0	5.0
D8	1.5	7	0	10.0
G1	1.0	5	0	0
G2	1.5	5	0	0
G3	2.5	5	0	0
G4	1.5	7	0	0
G5	1.5	5	1.0	0
G6	1.5	5	5.0	0
G7	1.5	7	0	5.0
G8	1.5	7	0	10.0

1.4 数据拟合

采用非平衡两点动力学模型^[126]拟合穿透曲线:

$$\beta R_d \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \times \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) \quad (1)$$

$$(1-\beta)R_d \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (2)$$

$$R_d = 1 + \rho K_d / \theta \quad (3)$$

$$\beta = (\theta + f\rho K_d) / (\theta + \rho K_d) \quad (4)$$

$$T = vt/L \quad (5)$$

$$P = vL/D \quad (6)$$

$$Z = x/L \quad (7)$$

$$\omega = \alpha(1-\beta)R_d L/v \quad (8)$$

式中: R_d 为阻滞因子; β 为瞬时吸附位点所占分数; f 为平衡交换点的比例; K_d 为分配系数,cm³·g⁻¹; θ 为孔隙率; ρ 为介质容重,g·cm⁻³; C_1 、 C_2 为平衡和非平衡位点溶质浓度,无量纲; T 为无量纲运移时间; v 为平均线性孔隙水速度,cm·min⁻¹; L 为一维砂柱高度,cm; P 为Peclet数; D 为弥散系数,cm²·min⁻¹; Z 为无量纲运移距离; x 为运移距离,cm; ω 为传质系数; α 为一级动力学速率常数,min⁻¹。

2 结果与分析

2.1 La-BC对Cr(VI)的吸附

pH为5、7时La-BC对Cr(VI)的吸附量如图1所示。随着pH的升高,La-BC对Cr(VI)的吸附量下降。当pH=5时,La-BC对Cr(VI)的吸附量可以达到13.8 mg·g⁻¹。而当pH为中性时,La-BC对Cr(VI)的吸附量为2.54 mg·g⁻¹。

2.2 La-BC单独运移穿透曲线

La-BC在砂柱中的穿透曲线见图2。如图2(a)所示,不同流速下的La-BC有相似的运移趋势,基本没有拖尾现象。随着流速的增加,La-BC达到穿透点

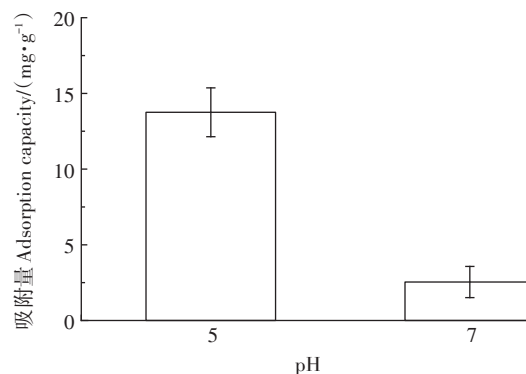


图1 不同pH条件下La-BC对Cr(VI)的吸附

Figure 1 Adsorption of Cr(VI) by La-BC at different initial pH

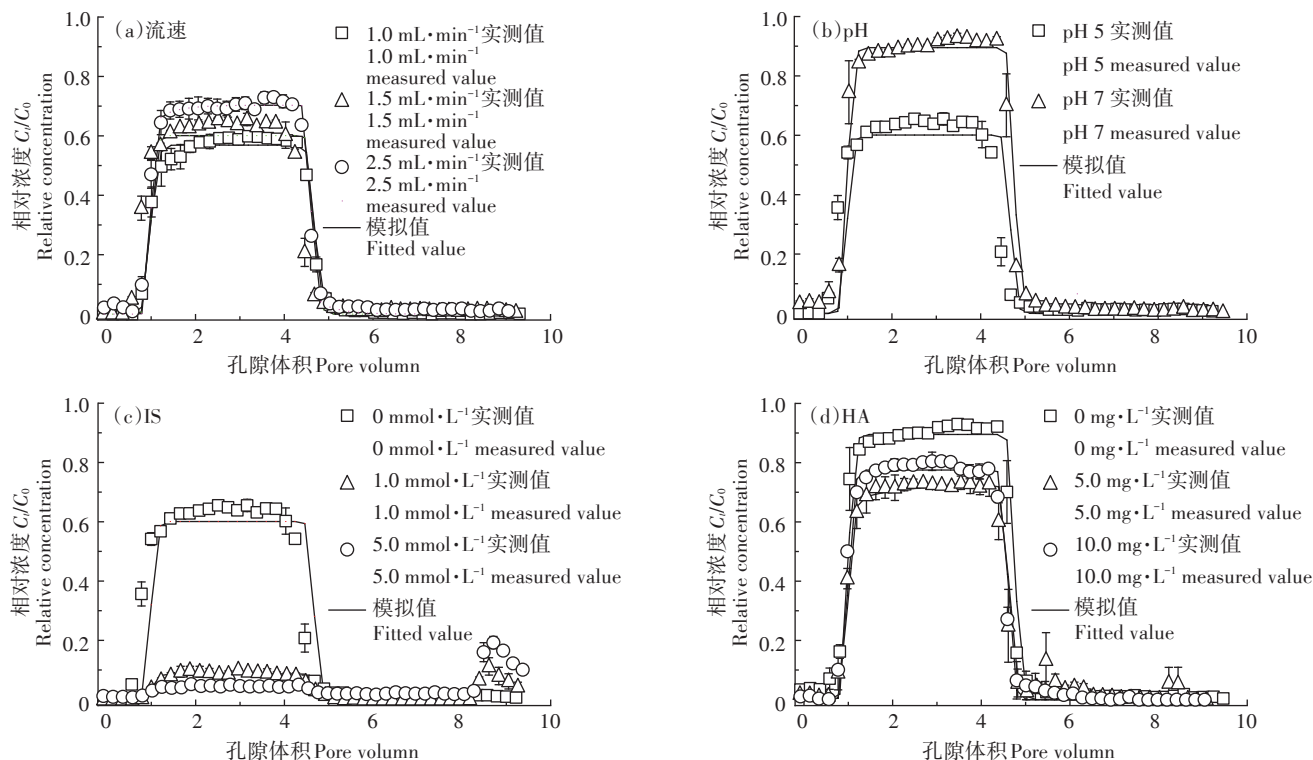


图2 不同流速、pH、离子强度和腐植酸浓度条件下La-BC的穿透曲线

Figure 2 Breakthrough curves of La-BC at different flow rates, pH, IS and HA concentrations

的时间从69.8 min减少到25.8 min。出流液中La-BC的最大相对浓度(C/C_0)从0.60升高到0.73,有明显的升高。出流液中La-BC的质量回收率由58.0%增至73.4%,表明随着流速的增加,La-BC的运移能力也有明显的提高。如图2(b)显示,溶液pH对于La-BC在砂柱中的运移有明显的影响。随着pH的升高,La-BC的运移能力显著增强。当pH为5和7时,两者的穿透趋势相似,都在30 min左右到达穿透点。随pH由5升至7,La-BC的最大 C/C_0 从0.66增至0.93,出流液质量回收率从64.2%增加到93.2%。如图2(c)显示La-BC在不同IS下的运移能力由大到小依次为 $0 > 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} > 5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,且随着IS的增加,最后用纯水冲洗时出现的小峰也会变大。IS为0、1、5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出流液中La-BC的最大 C/C_0 分别为0.66、0.10和0.05,出流液质量回收率减少了约53.0%。如图2(d)显示,HA浓度为0、5.0、10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,La-BC的最大 C/C_0 分别为0.93、0.73和0.81,出流液质量回收率分别为93.2%、75.2%和79.9%。HA的存在抑制了La-BC的运移,但随着HA浓度的增加,阻碍运移的影响减弱。

2.3 La-BC与Cr(VI)共运移的穿透曲线

La-BC与Cr(VI)共运移的穿透曲线见图3。如图

3(a)和图3(b)显示,不同流速条件下La-BC与Cr(VI)共运移过程中La-BC到达穿透点的时间较La-BC单独运移时有所提前。出流液中的La-BC质量回收率也有所提高,为78.7%~80.1%,涨幅随着流速的增加而减小。与La-BC单独运移不同,La-BC与Cr(VI)共运移过程中不同流速下出流液中的La-BC的质量回收率较为接近,说明流速条件基本不会对La-BC在多孔介质中的运移量造成影响。如图3(c)显示,pH由5升至7时,La-BC的穿透峰值从0.80升至0.85,质量回收率从78.7%提高到83.4%。La-BC的运移能力随着pH的升高而有所提高。与La-BC单独运移相比,pH为5时,Cr(VI)的存在增加了La-BC的运移[图3(d)],而当pH为7时,两者均有一定程度的下降,此时Cr(VI)的存在抑制了La-BC的运移。如图3(e)和图3(f)显示,不同IS条件下,La-BC的穿透峰值分别为0.81、0.75和0.76,出流液中La-BC的质量回收率分别为78.7%、72.9%和76.9%。共运移实验中电解质的存在同样阻碍了La-BC的运移。当IS为1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,La-BC的运移能力最差。与La-BC单独运移实验相比,Cr(VI)的存在使La-BC的迁移性增强,增长幅度随IS的增加而增加,纯水洗脱出现的小峰也随之逐渐消失。如图3(g)和图3(h)所示,不同HA浓度下,

La-BC的穿透曲线较为接近,穿透曲线的 C/C_0 峰值为0.81~0.85,质量回收率为80.8%~83.4%。随着HA浓

度的增大,La-BC的运移能力受到抑制,这一现象与La-BC单独运移时HA抑制其运移的结论一致。而与

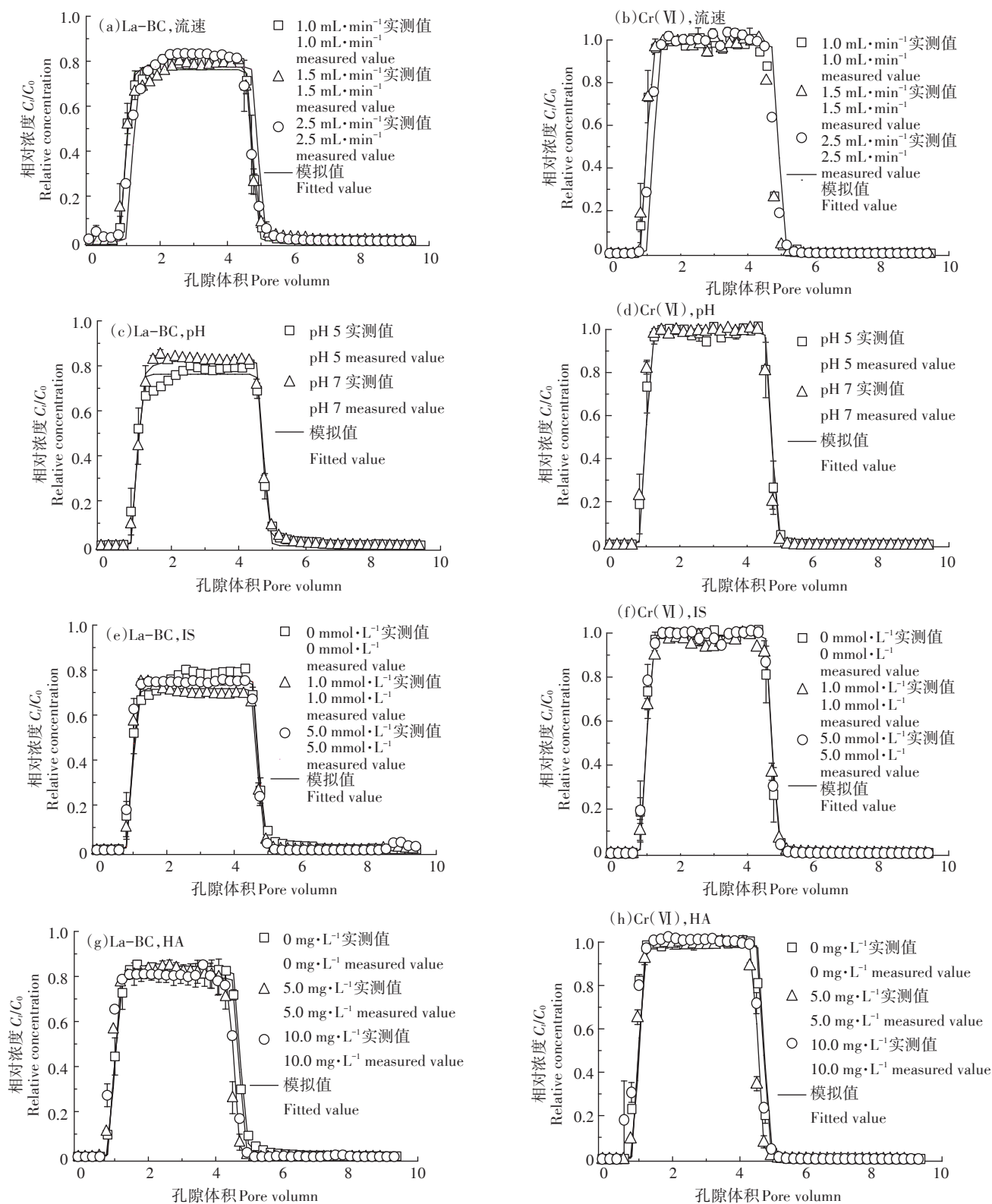


图3 流速、pH、离子强度和腐植酸浓度对La-BC与Cr(VI)共运移影响

Figure 3 Effects of flow rate, pH, IS and HA concentration in La-BC with Cr(VI) co-transport

La-BC单独运移相比,在HA存在的条件下,Cr(VI)的存在促进了La-BC的运移。

2.4 La-BC在砂柱中的滞留

单独和共运移时La-BC在砂柱中的滞留情况如图4所示。La-BC在砂柱中的滞留量随着砂柱深度的增加而递增,La-BC主要滞留在砂柱的入口处(-10.0~-12.5 cm),且在第二层(-2.5~-5.0 cm)、第三层(-5.0~-7.5 cm)和第四层(-7.5~-10.0 cm)中的滞留量差距较小。当没有Cr(VI)存在时,28.0%~60.0%的La-BC滞留在砂柱的入口处,13.0%~26.0%的La-BC滞留在砂柱第四层,而在砂柱出口处(-2.5~0 cm)La-BC的滞留量为3.6%~9.9%。Cr(VI)存在时,37.0%~60.0%的La-BC滞留在入口处,随着土柱深度的减小,La-BC的滞留量逐渐减小,只有2.9%~7.6%的La-BC滞留在出口处。La-BC在砂柱中的不同滞留行为,表明吸附了Cr(VI)的La-BC更容易被滞留在砂柱的入口处。无论是否存在Cr(VI),La-BC在砂柱每层中的滞留量几乎都随着流速和pH的升高而减少,随IS的升高而升高。总体而言,在相同实验条件下Cr(VI)的存在使得La-BC在砂柱中的滞留量更少,这与其在砂柱中的穿透曲线一致。

2.5 穿透曲线的数值拟合

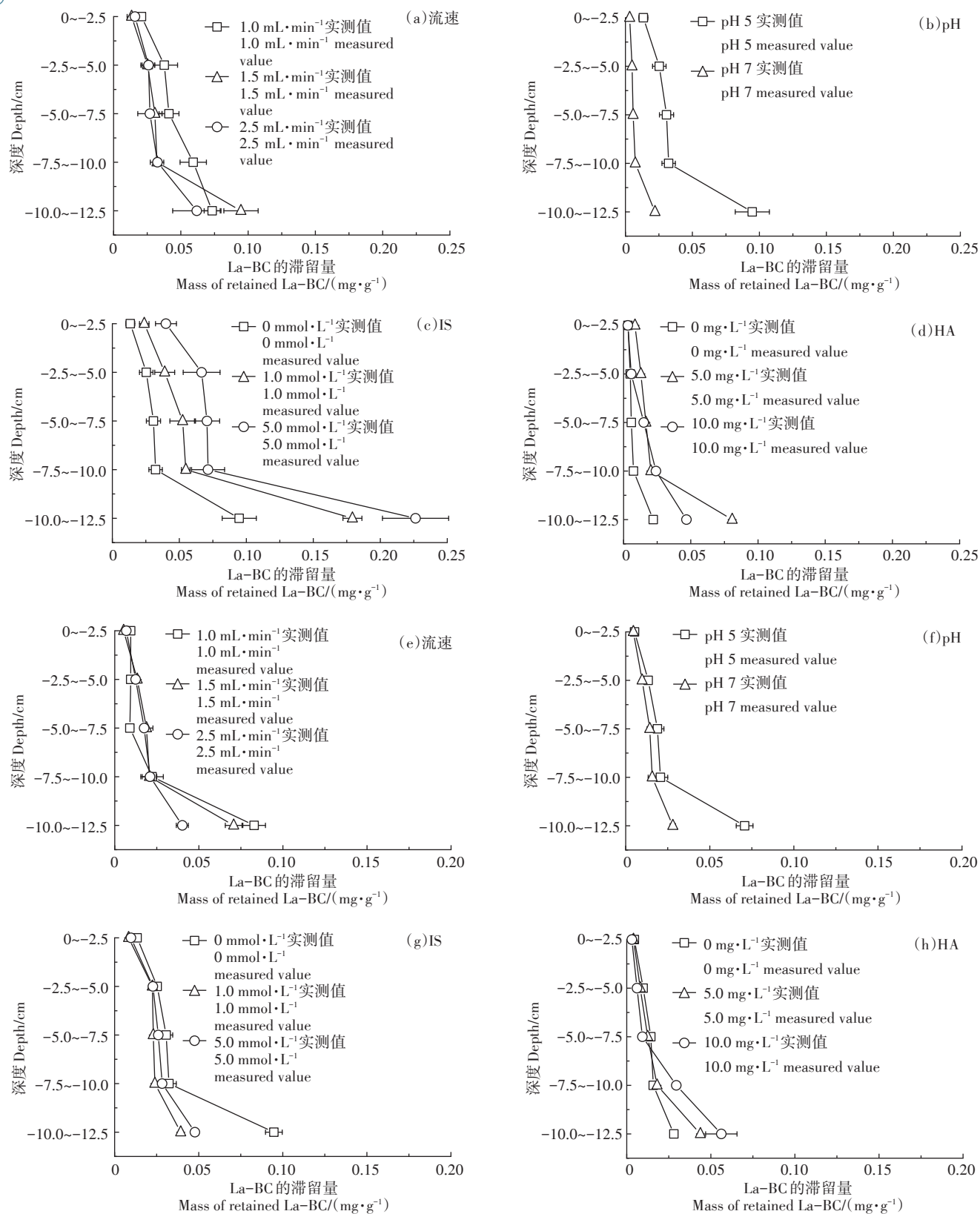
用非平衡两点模型(TSM)拟合得到的参数如表2

所示,模型对La-BC的穿透曲线有较好的拟合效果($R^2>0.90$)。模拟得到的 R_d 的变化趋势与研究结果基本吻合。 $R_d>1$,说明石英砂介质对La-BC有一定的吸附作用,致使其在砂柱中沉积。特别地,单独运移中La-BC在IS为1.0、5.0 mmol·L⁻¹条件下的 R_d 分别为3.11和21.5,明显大于其余条件下的值。这表明随着IS的增大,La-BC运移受阻增强,与实验结果一致。pH为7时(G4),Cr(VI)存在时La-BC的 R_d 为1.26,较其单独运移时大,也符合实验结果。TSM拟合得到的 β 均小于1,表明石英砂对La-BC的吸附发生在速率限制区域。模型拟合结果中的 ω 均远小于100,说明运移过程中占主导作用的依旧为吸附位点差异造成的非平衡性。

计算得到的 K_d 无明显变化规律。对于La-BC的单独运移而言, K_d 与IS呈正相关。IS从0增至5 mmol·L⁻¹, K_d 从0.179 cm³·g⁻¹增加到6.200 cm³·g⁻¹,说明砂介质对La-BC的吸附作用随IS的增加而增强。而在共运移过程中 K_d 则与IS呈负相关,不能很好地解释实验现象。因而单一的吸附机制不能很好地解释La-BC的运移过程,在运移过程中可能还有应变机制的控制。除La-BC单独运移的流速1.0 mL·min⁻¹条件下外, f 和 α 都比较小。La-BC在石英砂表面几乎不存在瞬时平衡吸附,绝大部分吸附受速率限

表2 La-BC运移实验数据的非平衡两点模型的拟合
Table 2 Fitting of La-BC transport using non-equilibrium two-site model

实验编号 Experimental number	平均线性速率(v) Average linear velocity/(cm·min ⁻¹)	阻滞因子(R_d) Retardation factor	分配系数(K_d) Partition factor	瞬时吸附位点分数(β) Instantaneous adsorption site fraction	传质系数(ω) Mass transfer coefficient	一级动力学速率常数(α) Primary kinetic rate constant/min ⁻¹	平衡交换点分数(f) Equilibrium exchange site fraction	R^2
D1	0.45	1.01	0.003	0.999	0.038	1.360	0.899	0.989
D2	0.68	1.60	0.179	0.624	0.019	0.002	—	0.965
D3	1.10	1.69	0.206	0.593	0.023	0.003	0.003	0.989
D4	0.69	1.01	0.003	0.999	0.028	0.153	0.099	0.973
D5	0.68	3.11	0.635	0.322	0.169	0.004	0.001	0.915
D6	0.69	21.5	6.200	0.046	0.140	0.001	—	0.976
D7	0.67	1.44	0.133	0.695	0.017	0.002	0.002	0.979
D8	0.66	1.52	0.156	0.659	0.018	0.002	0.003	0.983
G1	0.46	1.04	0.012	0.961	0.009	0.008	—	0.997
G2	0.69	1.86	0.262	0.539	0.029	0.002	0.003	0.990
G3	0.96	1.77	0.229	0.564	0.016	0.001	—	0.935
G4	0.69	1.26	0.075	0.792	0.024	0.005	—	0.994
G5	0.68	1.80	0.238	0.556	0.001	0.001	0.001	0.987
G6	0.69	1.24	0.072	0.809	0.015	0.004	0.013	0.985
G7	0.65	1.18	0.055	0.845	0.015	0.004	—	0.970
G8	0.68	1.68	0.204	0.596	0.007	0.001	0.002	0.953



(a)、(b)、(c)和(d)为单独运移, (e)、(f)、(g)和(h)为与Cr(VI)共运移
(a), (b), (c) and (d) are single transport, (e), (f), (g) and (h) are co-transport with Cr(VI)

图4 La-BC在砂柱中的分布

Figure 4 Distribution of La-BC in sand column

制。石英砂介质的吸附点位为一级动力学吸附点位,且一级动力学速率小,即La-BC在砂柱中的吸附速率慢。

3 讨论

3.1 La-BC对Cr(VI)的吸附效果

溶液初始pH为5时La-BC对Cr(VI)的吸附量高于在pH为7时的吸附量。Gan等^[27]的研究也表明改性Zn-生物炭纳米复合材料对Cr(VI)的吸附量随pH的升高而降低。pH通常被认为是生物炭吸附Cr(VI)的关键因素。当溶液中 $1.0 < \text{pH} < 6.0$ 时,Cr主要以 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在。当 $\text{pH} > 6.0$ 时,则Cr主要以 CrO_4^{2-} 的形式存在。pH较低时生物炭表面的羧基和羟基趋向于质子化,可能会通过静电吸引提高Cr(VI)的去除率^[28]。此外,随着pH的升高, OH^- 可能与Cr(VI)阴离子竞争吸附位点,从而导致吸附量降低^[29]。

3.2 不同因素对La-BC运移的影响

实验所设的流速、pH、IS和HA浓度都会对La-BC的运移能力产生一定的影响。流速增加促进La-BC运移的原因可能是由于随着流速的增加,La-BC在砂柱中的停留时间减少,与石英砂接触的概率减小^[30],其沉积在石英砂表面的概率也随之变小。此外,低流速下水流与石英砂之间的剪切力提供的动能无法克服La-BC与砂粒之间的引力,可能致使La-BC更容易沉积在石英砂表面。在较低pH的条件下,La-BC表面正电荷增加(实验中pH均低于其等电点),倾向于在带负电荷的石英砂的表面沉积,故而此时La-BC易在砂柱中滞留。Yang等^[17]的研究结果也表明,随着pH的升高,生物炭在砂柱中的运移能力提高。IS变化对La-BC在多孔介质中运移的影响与Cao等^[16]的研究结果相同,电解质的存在明显增加了La-BC在砂柱中的沉积量。这可能是由于电解质的二价阳离子能够与表面羧基或羟基配合,具有强桥接交联作用,可以作为生物炭在介质表面沉积的桥梁^[31],使得La-BC粒子之间更易结合在一起并更容易结合在石英砂介质表面。此外,沉积在石英砂表面的La-BC可能为后面溶液中的La-BC提供了更多的沉积位点,使得流出液中的La-BC减少。研究发现HA的存在抑制了La-BC的运移,这一现象与Yang等^[32]、Gui等^[33]的研究结果相反。这可能是由于La-BC等电点较高,在pH为7的条件下低浓度的HA提供的负电荷^[17]使得La-BC的双电层压缩而易发生团聚^[34],从而使得La-BC运移能力变弱。随着HA浓度的增加,

La-BC继续吸附HA表面负电荷的量增加^[35],抑制作用减弱。

3.3 共存Cr(VI)对La-BC运移的影响

La-BC与Cr(VI)共运移时,除了水动力学和化学条件会影响La-BC运移,共存的Cr(VI)同样会对La-BC的运移产生一定影响。研究发现在大多数的实验条件下Cr(VI)的存在会促进La-BC在石英砂介质中的运移。一方面可能是由于La-BC在吸附Cr(VI)的过程中表面正电荷减少、负电荷增加^[36],使得其在石英砂负电荷表面的吸附减少,从而促进其运移;另一方面,混合液中存在的Cr(VI)的伴随阳离子在运移过程中可能占据石英砂吸附位点^[37],使其提供给La-BC沉积的位点减少,进而在一定程度上促进了La-BC的运移。在pH为7时,Cr(VI)的存在使La-BC的运移受到抑制。这可能是由于中性条件下,La-BC对Cr(VI)的吸附量少,Cr(VI)在溶液中的持留在一定程度上增大了溶液的离子强度。La-BC的双电子层受到压缩^[34],进而降低了La-BC的运移能力。

IS变化时,共运移过程中La-BC的运移无明显变化规律。其穿透曲线形状变化可能受非动力学阻滞机制^[38]控制。实验表明,溶液IS在 $0 \sim 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间可能存在一个奇点,当IS大于这个奇点时会使得稳定的La-BC出现聚集的倾向,而若IS大于 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有可能会使La-BC重新稳定。

4 结论

(1)流速和pH的增加均能促进镧改性生物炭(La-BC)在石英砂介质中的单独运移;离子强度和腐植酸浓度的增加则会抑制La-BC的运移。

(2)在Cr(VI)与La-BC共运移过程中,La-BC的运移量随流速和pH的升高而增加;随腐植酸浓度的升高而减小;但随着离子强度的增大,阻碍La-BC运移的能力减小。

(3)当体系中存在Cr(VI)时,其对La-BC在砂柱中的运移能力有明显的影响。当pH升高到7时,Cr(VI)抑制了La-BC在砂柱中的运移,而在其他各实验条件下,Cr(VI)的存在增强了La-BC的运移能力。

(4)在中性偏酸环境中共运移时,流出液中Cr(VI)的含量减少,有利于降低Cr(VI)运移风险。

综上所述,适当较低的流速环境、较低的pH环境、一定的离子强度及腐植酸浓度有助于镧改性生物炭的滞留,降低其运移潜力。

参考文献:

- [1] 牛一帆, 王盼, 高鹏, 等. 功能性生物炭的制备及其去除水中污染物的应用研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(2): 118-127, 150. NIU Y F, WANG P, GAO P, et al. Preparation of functional biochar and its application in the removal of contaminants from aqueous solutions[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science)*, 2022, 47(2): 118-127, 150.
- [2] 向速林, 龚聪远. 金属改性生物炭对磷的吸附研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(4): 1088-1093, 1100. XIANG S L, GONG C Y. Research progress of phosphorus adsorption by metal modified biochar[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(4): 1088-1093, 1100.
- [3] QIAN L B, LIU S N, ZHANG W Y, et al. Enhanced reduction and adsorption of hexavalent chromium by palladium and silicon rich biochar supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 428-436.
- [4] LIAO T, LI T, SU X, et al. La(OH)₃-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 207-213.
- [5] 李锦, 祖艳群, 李刚, 等. 载镧或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制[J]. 环境科学, 2018, 39(5): 2211-2218. LI J, ZU Y Q, LI G, et al. Mechanism of As(V) removal from water by lanthanum and cerium modified biochars[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(5): 2211-2218.
- [6] JIA Z, ZENG W, XU H, et al. Adsorption removal and reuse of phosphate from wastewater using a novel adsorbent of lanthanum-modified platanus biochar[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 140: 221-232.
- [7] LEIFELD J, FENNER S, MULLER M. Mobility of black carbon in drained peatland soils[J]. *Biogeosciences*, 2007, 4(3): 425-432.
- [8] MAJOR J, LEHMANN J, RONDON M, et al. Fate of soil-applied black carbon: Downward migration, leaching and soil respiration[J]. *Global Change Biology*, 2010, 16(4): 1366-1379.
- [9] WANG D, ZHANG W, HAO X, et al. Transport of biochar particles in saturated granular media: Effects of pyrolysis temperature and particle size[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 821-828.
- [10] CASTAN S, SIGMUND G, HUEFER T, et al. Biochar particle aggregation in soil pore water: The influence of ionic strength and interactions with pyrene[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2019, 21(10): 1722-1728.
- [11] ZHAO K, GAO L, ZHANG Q, et al. Accumulation of sulfamethazine and ciprofloxacin on grain surface decreases the transport of biochar colloids in saturated porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 125908.
- [12] WANG D, ZHANG W, ZHOU D. Antagonistic effects of humic acid and iron oxyhydroxide grain-coating on biochar nanoparticle transport in saturated sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5154-5161.
- [13] ZHANG W, NIU J, MORALES V L, et al. Transport and retention of biochar particles in porous media: Effect of pH, ionic strength, and particle size[J]. *Ecohydrology*, 2010, 3(4): 497-508.
- [14] YANG W, SHANG J, LI B, et al. Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(23): 2484-2522.
- [15] CHEN M, WANG D, YANG F, et al. Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230(17): 540-549.
- [16] CAO G, SUN J, CHEN M, et al. Co-transport of ball-milled biochar and Cd²⁺ in saturated porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125725.
- [17] YANG M, LI Z, LIU Y, et al. Impacts and mechanisms of natural organic matter and pH on the transport of nanobiochar[J]. *Geoscience*, 2018, 32(1): 113-120.
- [18] MOHANMMADI A A, ZAREIA A, MAJIDI S, et al. Carcinogenic and non-carcinogenic health risk assessment of heavy metals in drinking water of Khorramabad, Iran[J]. *MethodsX*, 2019, 6: 1642-1651.
- [19] HUABC B, SHAOA S, NIAD H, et al. Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266(3): 114961.
- [20] WONG C S, DUZGOREN-AYDIN N S, AYDIN A, et al. Evidence of excessive releases of metals from primitive e-waste processing in Guiyu, China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(1): 62-72.
- [21] ALABI O A, BAKARE A A, XU X, et al. Comparative evaluation of environmental contamination and DNA damage induced by electronic-waste in Nigeria and China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 423: 62-72.
- [22] ESMERALDA V A, LITZA H V, LUIS F C, et al. Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 455: 194-202.
- [23] WANG L, WANG J, HE C, et al. Development of rare earth element doped magnetic biochars with enhanced phosphate adsorption performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 561: 236-243.
- [24] SCHONHERR J, BUCHHEIM J R, SCHOLZ P. Boehm titration revisited(Part I): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials[J]. *Journal of Carbon Research*, 2018, 4(2): 21-34.
- [25] JIMÉNEZ-CEDILLO M J, OLHUIN M T, FALL C, et al. As(III) and As(V) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from *Petroselinum crispum* (parsley)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 117: 242-252.
- [26] ZHAN X, TONG J, HU B, et al. Adsorption and desorption for dynamics transport of hexavalent chromium[Cr(VI)] in soil column[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(1): 459-468.
- [27] GAN C, LIU Y, TAN X, et al. Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(44): 35107-35115.
- [28] SHI S Q, YANG J K, LIANG S, et al. Enhanced Cr(VI) removal from

- acidic solutions using biochar modified by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ particles[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629:499–508.
- [29] WANG W, LI M, ZENG Q. Column adsorption of chromium(VI) by strong alkaline anion-exchange fiber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(5):1733–1738.
- [30] MITTELMAN A M, FORTNER J D, PENNELL K D. Effects of ultraviolet light on silver nanoparticle mobility and dissolution[J]. *Environmental Science–Nano*, 2015, 2(6):683–691.
- [31] WANG M, GAO B, TANG D, et al. Concurrent aggregation and transport of graphene oxide in saturated porous media: Roles of temperature, cation type, and electrolyte concentration[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235:350–357.
- [32] YANG W, WANG Y, SHANG J, et al. Antagonistic effect of humic acid and naphthalene on biochar colloid transport in saturated porous media[J]. *Chemosphere*, 2017, 189:556–564.
- [33] GUI X, SONG B, CHEN M, et al. Soil colloids affect the aggregation and stability of biochar colloids[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771:145414.
- [34] ATTARD P. Recent advances in the electric double layer in colloid science[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001, 6(4):366–371.
- [35] WANG Y, BRADFORD S A, SHANG J. Release of colloidal biochar during transient chemical conditions: The humic acid effect[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260:114068.
- [36] JIN R, LIU Y, LIU G, et al. Influence of chromate adsorption and reduction on transport and retention of biochar colloids in saturated porous media[J]. *Colloids and Surfaces A–Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 597:124791.
- [37] YIN W, GUO Z, ZHAO C, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous media by biochar derived from mixture biomass precursors of *Acorus calamus* Linn. and feather waste[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 140:86–92.
- [38] BABAKHANI P, BRIDGE J, DOONG R A, et al. Continuum-based models and concepts for the transport of nanoparticles in saturated porous media: A state-of-the-science review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246:75–104.

(责任编辑:李丹)