DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.07.2015121103

王璐,赵保卫,马锋锋,等.马铃薯秸秆生物炭对黄土吸附 Cd(II)的影响[J].环境化学,2016,35(7):1422-1430

WANG Lu, ZHAO Baowei, MA Fengfeng, et al. Effects of biochar derived from potato straw on adsorption of Cd (II) onto loess [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7):1422-1430

马铃薯秸秆生物炭对黄土吸附 Cd(II)的影响*

王 璐 赵保卫** 马锋锋 许仁智 李烨炜

(兰州交通大学环境与市政工程学院,兰州,730070)

摘 要 为了探究来源于本地农业废弃物的生物炭对区域重金属污染黄土吸附固定化修复的可行性,本文采用批量平衡实验法,研究了马铃薯秸秆生物炭、黄土和生物炭与黄土混合物(加炭黄土)吸附重金属 Cd(II)的性能,考察了吸附时间、初始 Cd(II)浓度和溶液 pH 值对吸附过程的影响,并利用红外光谱、X-射线衍射分析等方法对吸附前后的生物炭和黄土分别进行表征.结果表明,生物炭、黄土、加炭黄土对 Cd(II)的吸附等温模式符合 Langmuir 模型,在 25 ℃下的最大吸附量分别为 15.60、7.87、12.40 $mg \cdot g^{-1}$,吸附动力学数据满足准二级动力学方程,溶液初始 pH 值对 Cd(II)的吸附过程影响较大,2 < pH < 4 和 6 < pH < 8 时,吸附量增加速率很快,而 4 < pH < 6 时,吸附量平缓上升.表征结果说明离子交换和阳离子- π 作用为生物炭对 Cd(II)的主要吸附机制,而黄土对 Cd(II)的吸附主要归因于石英、高岭石等黏土矿物以及有机质中的羧基基团.对比动力学和等温吸附数据可得,在实验研究范围内,生物炭的添加使黄土对 Cd(II)的吸附能力分别提高了 41.50%和 49.94%.因此,在一定条件下,生物炭的输入可有效提高黄土对 Cd(II)的吸附固定化能力.

关键词 黄土, 生物炭, 吸附, Cd(**I**).

Effects of biochar derived from potato straw on adsorption of Cd(II) onto loess

WANG Lu ZHAO Baowei** MA Fengfeng XU Renzhi LI Yewei (School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China)

Abstract: In order to investigate the feasibility of adsorption-immobilization remediation for heavy metal-contaminated loess soils using biochars originated from the local agricultural wastes, the adsorption of Cd(Π) onto the biochar derived from potato straw, loess and loess with the biochar was investigated. The biochar and loess before and after adsorption were characterized by X-ray diffraction(XRD) and FTIR spectra. The influences of contact time, pH value of solution and initial Cd(Π) concentration on the adsorption were studied by batch adsorption experiment. The results indicated that the adsorption isotherms for all three adsorbents were well fitted with Langmuir model and the maximum adsorption capacities were 15.60, 7.87, 12.40 mg·g⁻¹ at 25 $^{\circ}$ C, respectively. The adsorption kinetics were well described by pseudo-second kinetic model. The solution pH exhibited a significant impact on adsorption. The adsorption capacity increased rapidly when the pH increased

²⁰¹⁵年12月11日收稿(Received: December 11, 2015).

^{*} 国家自然科学基金(21167007,41261077),高等学校博士学科点专项科研基金(20136204110003),兰州交通大学青年科学基金(2013015)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21167007, 41261077) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20136204110003) and the Youth Scientific Funds of Lanzhou Jiaotong University (2013015).

^{* *} 通讯联系人, Tel: 0931-4938017, E-mail: baoweizhao@ mail.lzjtu.cn

from 2 to 4 and from 6 to 8. When the pH values increosed from 4 to 6, the adsorption capacity increased gradually. The characterization results indicated that ion exchange and cation- π interaction were the main adsorption mechanisms of Cd(II) onto biochar. The adsorption of Cd(II) onto loess could be attributed to the clay minerals including quartz, kaolinite and the carboxyl groups in organic matter. According to the data from kinetics and isotherms, the adsorption capacity of Cd(II) onto loess increased by 41.50% and 49.94% respectively when the loess was mixed with biochar within the experimental study, which showed that the amendment of biochar could effectively improve the adsorption capacity of loess to Cd(II) under above conditions.

Keywords: loess, biochar, adsorption, Cd(II).

近年来,重金属污染形势日趋严峻,尤其是在水体和土壤中的积累、迁移和富集,严重威胁到生态环境与人类健康.而重金属在土壤中的生物有效性和迁移性,不仅与重金属的性质和浓度有关,更与其形态以及土壤的吸附固定能力有关.

生物炭(Biochar, BC)是生物质在较低温度(一般<700 ℃)限氧条件下热解制得的富碳残体物质^[1-3].通常具有高度芳香化的结构,孔隙结构发达,比表面积大,有良好的吸附性和稳定性,从而被用作一种新型吸附材料^[4-5].此外,生物炭本身还是一种良好的土壤改良剂.已有研究表明,生物炭的输入能增大土壤微生物群落的丰度和土壤整体的吸附能力^[6].Fellet等^[7]利用果树枝干制成的生物炭来修复矿井残渣污染土,发现可以增加土壤的 pH 和 CEC 并降低 Cd、Pb 和 Zn 的生物可利用性.而 Beesley等^[8]研究生物炭对土壤中 Cu、Zn、Cd 和 As 迁移性的影响,结果发现 Cd 和 Zn 的溶解性和迁移性均显著降低,而 Cu 和 As 则显著提高.但是已有的研究大多数是针对酸性土壤而言,关于生物炭对碱性土壤重金属的固定化的修复作用却鲜有报道^[9],且黄土作为西北地区典型的区域性土,其对重金属的吸附机制以及生物炭施加后与黄土之间的相互作用的认识尚不完全,亟待研究和探讨.

西北内陆地区土壤大多为黄土,持水性差,有机质含量很低,土壤贫瘠,土壤的自净能力较差.马铃薯是我国甘肃省主要的经济作物,每年产量高达 1211 万吨,其中大部分秸秆因缺乏有效的处理途径而闲置或焚毁,不仅污染环境而且存在很大的资源浪费.若将废弃秸秆资源化利用,热解制备成生物炭并施加于黄土中,不仅为废弃物的循环利用探索了新途径,而且通过初步探索生物炭的施用对黄土吸附重金属性能的影响,为生物炭技术在污染土壤的修复与治理方面的应用提供了必要的理论支持.

吸附作为固定化的核心内容,属于一种界面化学反应,是重金属形态转化的基础.因此本研究以马铃薯秸秆为原料,于 300 $\mathbb C$ 和 500 $\mathbb C$ 下制备生物炭,以 10%的比例与黄土混合,优选之后和单一的黄土与生物炭进行对比,依次考察吸附时间、 $Cd(\mathbb I)$ 溶液的初始浓度和溶液 pH 值对 $Cd(\mathbb I)$ 吸附过程的影响.结合吸附前后的表征结果来探讨黄土、生物炭、加炭黄土对 $Cd(\mathbb I)$ 的吸附机制.以期为重金属污染黄土的生物炭吸附固定化修复技术提供参考依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

 $Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O_3NaNO_3$ 、NaOH 和 HNO₃均为分析纯,实验用水均为去离子水.FA2004N 电子天平 (上海精密科学仪器有限公司);pH 计(PHS-3C 型,上海仪电科学仪器股份有限公司);THZ-82A 气浴恒温振荡器(江苏丹阳门石英玻璃厂);原子吸收分光光度计(美国瓦里安 Spectrum AA110/220 型).

1.2 原料采集和预处理

马铃薯(Solanum tuberosum L.) 秸秆采自甘肃省定西市通渭县某农田.将采集到的马铃薯秸秆用自来水洗净、风干并剪成 10 cm 左右的小段,放入烘箱中过夜干燥,烘干后取出,经研磨机粉碎后保存于干燥器中备用.黄土取自兰州交通大学后山 0—20 cm 的表层土壤,去除石块、枯枝落叶、根茎等杂质,晾晒,风干后过 3 mm 孔径筛,混匀,再过 80 目筛,以 Loess 标记,装入棕色广口瓶中备用.所用黄土的基本理化性质通过实验测得如表 1 所示.

表 1 黄土的基本性质

Table 1 Basic parameters of loess

有机质 Organic matter/ (mg·g ⁻¹)	阳离子交换量 Cation exchange capacity/ (cmol·kg ⁻¹)	рН	电导率 Electric conductivit/ (ms•cm ⁻¹)	Cd 含量 Cadmium content/ (mg·kg ⁻¹)	比表面积 Specific surface area/ (m²·g⁻¹)
9.2	5.4	8.23	0.929	0.28	8.0321

1.3 生物炭的制备与优选

生物炭的制备采用限氧热解法.将预处理过的马铃薯秸秆粉末过 40 目筛,混匀装入坩埚中,压实密封.置于马弗炉中在 300 \mathbb{C} 与 500 \mathbb{C} 下限氧热解 6 h,冷却至室温后取出,于研钵中研磨均匀,再过 80 目筛,并用 1 $\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ 的 HCl 洗 3 次以除灰分,过滤后用去离子水洗至中性.在 70—80 \mathbb{C} 烘干后装于棕色广口瓶中备用.制得的生物炭标记为 BPS300 与 BPS500.

设置溶液中 Cd(II)浓度为 10、30、50、80、100、200、300、500 mg·L⁻¹.分别称取 0.1000 g 生物炭和加炭黄土(文献中生物炭一般以 2%—10%的比例与黄土混合^[10],为了减小称量误差,本研究选取生物炭与黄土的质量比为 1:10,标记为 LBPS300 和 LBPS500),pH 值调至 5.0,在上述 8 个浓度梯度下进行静态吸附实验,测定滤液中 Cd(II)的浓度,计算吸附量.通过比较,选取吸附量更大的 BPS300 和 LBPS300 作为马铃薯秸秆生物炭和加炭黄土的代表进行后续的生物炭表征及吸附实验.生物炭的灰分含量、元素组成、比表面积等列于表 2.

表 2 生物炭的理化性质及比表面积

						*				
	质量组成/%						原子比			마キ로테
吸附剂	Mass composition	Atomic ratio			比表面积 Specific surface					
Adsorbent	С	Н	N	s	0	灰分 Ash content	H/C	(O+N)/C	рп	area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$

0.0732

0.288

5.31

33.4

Table 2 Primary properties and surface area of biochar

1.4 生物炭和黄土的表征

54.2

3.97

3.02

0.817

12.6

生物炭的元素组成采用元素分析仪(vario EL, Element)测定,生物炭和黄土比表面积采用全自动比表面积仪(ASAP2020 M+C, Micromeritics)测定,表面含氧官能团利用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific)扫描定性,矿物相组分通过 X-射线衍射分析仪(XRD)(Bruker D8 Advance)测定.

25.4

1.5 吸附实验方法

BPS300

本实验中所有 Cd(II) 溶液均含 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ NaNO}_3$ 作背景电解质,称取 0.1000 g 生物炭、黄土或加炭黄土于 50 mL 锥形瓶中,分别加入一定质量浓度的 Cd(II) 溶液,其中溶液的 pH 值分别用 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ NaOH 和 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ HNO $_3$ 调节,溶液体积均为 20 mL.在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 $150 \text{ } \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率放入振荡箱中振荡一定时间取出,过 $0.45 \text{ } \mu \text{m}$ 滤膜,测定滤液中 Cd(II) 的浓度,所有实验均平行 3 %.

质量控制:(1)将20 mL 质量浓度为50 mg·L⁻¹的 Cd(\mathbb{I})溶液加入50 mL 的锥形瓶,不加吸附剂,以检测实验过程中 Cd(\mathbb{I})离子在锥形瓶和滤膜上的吸附.(2)将20 mL 去离子水加入已添加0.1000 g 生物炭、黄土或加炭黄土的锥形瓶,以测定吸附剂是否会释放出 Cd(\mathbb{I})离子.(3)在锥形瓶中只加入20 mL 去离子水,监测实验过程是否受到污染.

1.6 分析计算方法

Cd(Π)浓度用原子吸收分光光度计于 228.8 nm 波长处测定,火焰类型为乙炔-空气.每次测定,仪器均需在 4 个浓度梯度(0、1、3、5 mg·L⁻¹)下自动绘制标准曲线,其 R^2 均在 0.9999 左右,确保测试结果的准确性.吸附剂对Cd(Π)的吸附容量 Q(mg·g⁻¹)通过 Cd(Π)的初始浓度(C_0)和平衡浓度(C_0)、溶液体积(V)及吸附剂的质量(C_0),结合相关公式计算得出.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 溶液 pH 值的影响

溶液 pH 值会影响重金属在溶液中的存在形态、吸附剂表面的电荷、离子化程度及表面官能团的形态,是影响吸附的重要因素之一 $^{[11]}$.Cd($^{[I]}$)的初始浓度设为 50 mg·L $^{-1}$,调节 pH 值为 2.0—8.0(不同 pH 值条件下 Cd($^{[I]}$)的主要形态有 Cd $^{2+}$ 、CdOH $^{+}$ 和 Cd(OH) $_2$ 等 3 种,在本实验研究的 pH 范围内,Cd($^{[I]}$)主要以 Cd $^{2+}$ 和 CdOH $^{+}$ 形式存在,在溶液 pH > 8 时,Cd($^{[I]}$)会与溶液中的 OH $^{-}$ 发生沉淀,进而影响本实验吸附量的考察),25 $^{\infty}$ 下恒温振荡 14 h.BPS300、LBPS 和 Loess 对 Cd($^{[I]}$)的吸附量与溶液 pH 值的关系如图 1 所示。由图 1 可知,溶液初始 pH 对 Cd($^{[I]}$)的吸附过程影响较大。2 < pH < 4 时,3 种吸附剂对 Cd($^{[I]}$)的吸附量增加幅度较大,在 pH = 4 时,BPS300、LBPS 和 Loess 对 Cd($^{[I]}$)的吸附量分别为 5.52、4.26、3.61 mg·g $^{-1}$,当 4 < pH < 6 时,吸附量的增加速度减慢,基本处于平缓上升阶段,此时的吸附量大小顺序依然是 BPS300 > LBPS > Loess,而在 6 < pH < 8 时,吸附量又开始显现出快速增长的趋势。由图 1 可知,2 < pH < 8 的吸附过程中,生物炭的添加将黄土对 Cd($^{[I]}$)的吸附量提高了约 14%。

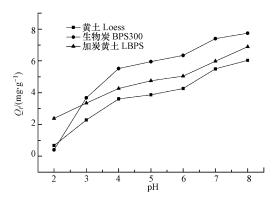


图 1 生物炭、黄土及加炭黄土对 $\operatorname{Cd}(II)$ 的吸附量随 pH 值的变化

Fig.1 Change of adsorption of Cd(${
m II}$) onto biochar, loess and loess with biochar with pH

当溶液 pH 值很低时,在生物炭表面,H⁺与 Cd²⁺产生了强烈的竞争作用,没有足够的吸附点位来供 Cd(\mathbb{I})发生吸附反应,所以吸附量较低.此外,当溶液 pH 值较小时,生物炭表面的酸性含氧官能团带正电,与 Cd(\mathbb{I})产生静电排斥力,从而抑制了生物炭对 Cd(\mathbb{I})的吸附^[12].随着 pH 值升高,溶液中 OH⁻浓度逐渐增大,与生物炭表面的 H⁺结合,减少了 Cd²⁺与 H⁺间的静电排斥作用,H⁺的竞争作用也逐渐减弱^[13],使 Cd(\mathbb{I})很容易与生物炭表面带负电荷的结合位点相结合,从而吸附量增大.

对于黄土而言,溶液 pH 越大,吸附反应越激烈,但不同溶液 pH 值下其对 Cd(Π)的吸附机理各不相同.在 pH < 4 时,黄土对 Cd(Π)的吸附量持续稳定的增长,结合后面的表征结果分析可以看出,此时的吸附机理主要是 Cd(Π)与黄土中有机质中的羧基发生相互作用(经滴定实验测定,黄土的酸性官能团含量为 0.942 mmol·g⁻¹,碱性官能团含量为 2.367 mmol·g⁻¹).随着 pH 值的升高,黄土中某些黏土矿物(高岭土等)对 Cd(Π)的吸附作用逐渐增强.有研究发现在 pH > 4.0 时,高岭土对 Cd(Π)的吸附才刚刚开始.此外,Cd(Π)还会以离子交换的形式或者是与黄土表面带永久电荷的点位结合形成外层络合物.反应方程式如下:

$$2(\equiv SOK) + Cd^{2+} \longrightarrow \equiv SOCdOS \equiv +2K^{+}$$
 (1)

$$2(\equiv SO^{-}) + Cd^{2+} \longrightarrow \equiv SOCdOS \equiv$$
 (2)

2.2 吸附时间的影响

Cd(II)的初始浓度设为 50 mg·L⁻¹,pH 值调至为 5.0,测定时间分别为 0.17、0.33、0.5、0.67、0.83、1、3、6、10、14、18、24 h,在 25 ℃恒温下振荡,生物炭、黄土和加炭黄土对 Cd(II)的吸附量随时间的变化曲线如图 2 所示.由图 2 可知,吸附过程呈现一个先快后慢的趋势.在初期,随着吸附时间的延长,无论是BPS300、Loess,还是 LBPS,其对 Cd(II)的吸附量增加速度很快,随后吸附量增加速度逐渐减慢.这可能

是因为黄土和生物炭外表面对 Cd(II) 的吸附已经接近饱和,此时的反应速率主要是被重金属离子在微孔内的扩散速度所控制 $[^{14}]$.黄土对 Cd(II) 的吸附在 1 h 时基本达到平衡,而 BPS300 和 LBPS 到达吸附平衡的时间略长一些,大约是 6 h 左右.整个吸附过程中,LBPS 和 BPS300 对 Cd(II) 的吸附量比较接近,并且生物炭将黄土对 Cd(II) 的吸附量提高了 41.5%左右,表明生物炭的添加增大了黄土对Cd(II) 的吸附能力.这可能来自于以下几方面原因:(1) 生物炭输入到土壤中,因其自身的多孔结构,增加了土壤的孔隙度,从而提高了土壤的吸附能力.(2) 生物炭表面具有较高的负电荷密度和大量含氧基团(经滴定实验测定,BPS300 的酸性官能团含量为 5.25 mmol·g $^{-1}$,碱性官能团含量为 2.25 mmol·g $^{-1}$),可以同时增加土壤对重金属的静电吸附和专性吸附能力 $^{[15]}$.

35 卷

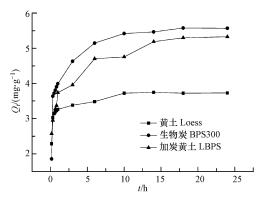


图 2 生物炭、黄土及加炭黄土对 Cd(II)的吸附量随时间的变化

Fig.2 Change of adsorption of Cd(II) onto biochar, loess and loess with biochar with time

为了研究生物炭、黄土以及加炭黄土对 Cd(II)的吸附机理,选用常见的准一级和准二级动力学方程对实验数据进行拟合和回归处理.方程如下:

准一级:
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \cdot t \tag{3}$$

准二级:
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{4}$$

式中, Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻的吸附量和平衡时的吸附量($\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1}$);t 为时间(h); k_1 为一级吸附速率常数 (h^{-1}); k_2 为二级吸附速率常数($\operatorname{g} \cdot (\operatorname{mg} \cdot \operatorname{h})^{-1}$).

表 3 给出了由准一级动力学方程和准二级动力学方程得到的拟合曲线相应参数.其中, BPS300、LBPS 和 Loess 的准二级动力学方程的相关系数 R^2 分别为 0.9997、0.9985 和 0.9982,均大于准一级动力学方程的 R^2 ,因此,准二级有较好的拟合效果,并且根据准二级动力学方程得出的平衡吸附量(计算 Q_e)非常接近于实测数据(实验 Q_e).这表明, Cd(II) 在生物炭、黄土、加炭黄土上的吸附动力学特征更符合准二级动力学方程,即化学吸附是控制吸附反应速率决定性的因素.

表 3 生物炭、黄土及加炭黄土吸附 Cd(Ⅱ)的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of adsorption of Cd(II) onto biochar, loess and loess with biochar

		准一组	吸动力学模型		准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model			
吸附剂 Adsorbent	实验 $Q_{ m e}$	Pseudo-first	order kinetic	model				
	Experimental Q_e $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	计算 $Q_{ m e}$ Calculated $Q_{ m e}$ $({ m mg}\cdot{ m g}^{-1})$	$k_1/$ (h^{-1})	R^2	计算 $Q_{\rm e}$ Calculated $Q_{\rm e}/({ m mg}\cdot{ m g}^{-1})$	k_2 / $(g \cdot (mg \cdot h)^{-1})$	R^2	
BPS300	5.58	2.03	0.180	0.7181	5.65	0.459	0.9997	
Loess	4.01	0.822	0.0452	0.2814	3.96	0.774	0.9982	
LBPS	5.33	1.84	0.118	0.4901	5.39	0.344	0.9985	

由表 3 中参数 k_2 的大小可知,黄土对 Cd(II)的吸附速率最大,最先达到平衡,这可能是因为随着吸附时间的增加,黄土中的某些有机组分(比如稳定性高、表面活性强的天然有机质)以及一些黏土矿物(针铁矿等)会同时与 Cd(II)发生沉淀或表面络合反应,从而达到较大的吸附速率[16].而加炭黄土吸附

速率缓慢可能是由于生物炭的输入会与黄土自身的腐殖质、黏土矿物等进行相互作用,随着吸附时间的增加,这种相互作用可能会改变黄土原有的理化性质,从而达到吸附平衡的时间也会随之延长^[9],而这种吸附速率呈现的顺序和图 2 中的平衡时间也是相互吻合的.

2.3 Cd(Ⅱ)初始浓度的影响

Cd(\blacksquare)溶液的初始浓度设为 10、30、60、80、100、200、300、500 mg·L⁻¹,溶液 pH 值调至为 5.0,25 ℃ 恒温下振荡 14 h,生物炭、黄土和加炭黄土对 Cd(\blacksquare)的吸附量与溶液初始浓度的关系如图 3 所示.由图 3可知,吸附剂对 Cd(\blacksquare)的吸附量与溶液的初始浓度密切相关.生物炭、黄土以及加炭黄土对 Cd(\blacksquare)的吸附量均随着溶液初始浓度的增加而增加,当初始浓度为 10—200 mg·L⁻¹时,吸附量增加速率较快,在 300—500 mg·L⁻¹时,吸附基本达到平衡,这与其它有关 Cd(\blacksquare)的吸附文献报道是一致的 $^{[13,16]}$.在溶液浓度为 500 mg·L⁻¹时,BPS300、LBPS 和 Loess 对 Cd(\blacksquare)的吸附量分别为 15.60、12.40、7.87 mg·g⁻¹,这可能是由于在低浓度下,生物炭表面的大量活性位点去竞争有限的 Cd(\blacksquare)离子,吸附不饱和,使得单位质量生物炭吸附的 Cd(\blacksquare)量较少.随着 Cd(\blacksquare)初始浓度的增加,固液界面的浓度梯度增大,促进了重金属离子由溶液向固体表面的迁移,从而生物炭对 Cd(\blacksquare)的吸附量达到最大 $^{[14]}$.总体来看,LBPS 和BPS300 对 Cd(\blacksquare)的吸附量依然呈现比较接近的趋势,生物炭的添加使黄土对 Cd(\blacksquare)的吸附能力提高了 49.94%,并且 Cd(\blacksquare)浓度越大,提高幅度越大.因此在实际应用中,可以考虑在高浓度 Cd(\blacksquare)污染的碱性土壤中添加生物炭来提高土壤的吸附能力.

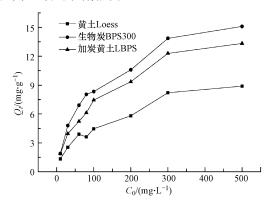


图 3 生物炭、黄土及加炭黄土对 Cd(Ⅱ)的吸附量随溶液中 Cd(Ⅱ)的初始浓度的变化

Fig.3 Effect of initial concentration on adsorption of Cd(II) onto biochar, loess and loess with biochar

吸附等温线是描述体系中吸附剂表面与溶液中吸附质数量关系的曲线.分别采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型对等温吸附实验数据进行拟合,方程如下:

Freundlich:
$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e \tag{5}$$

Langmuir:
$$\frac{C_e}{Q_o} = \frac{1}{(b \cdot Q_m)} + \frac{C_e}{Q_m}$$
 (6)

式中, Q_e 表示平衡时的吸附量($mg \cdot g^{-1}$); C_e 表示平衡时的溶液浓度($mg \cdot L^{-1}$); K_f 是吸附容量($L \cdot mg^{-1}$);n是 Freundlich 常数,表示吸附强度; Q_m 为最大吸附量($mg \cdot g^{-1}$);参数 b 可表征吸附材料表面的吸附点位对重金属离子亲和力的大小($L \cdot mg^{-1}$).

表 4 给出了用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型对等温吸附实验结果进行拟合后得到的相关参数.Langmuir 吸附方程假定由大量吸附活性中心组成固体表面,当这些表面吸附活性中心占满时,吸附量即达到饱和值,并且吸附质在吸附剂表面的分布形式为单分子层.而 Freundlich 等温方程描述的则是多层吸附,在高浓度时吸附量会保持一直增加的趋势.由表 4 可知,Freundlich 和 Langmuir 均能较好地拟合,相关系数 R^2 均超过了 0.9.但相比之下,Langmuir 方程的拟合效果更好一些,Loess、BPS300 和 LBPS 的 R^2 分别为 0.9699、0.9977 和 0.9861.并且由 Langmuir 方程计算出来的最大吸附量 Q_m 更符合实验测试值.因此,生物炭、黄土和加炭黄土对 Cd(II) 的等温吸附过程均类似于单分子层吸附.

表 4	生物炭	苗十及力	n炭苗+吸附	. Cd(II)的等温吸附参数
1X T	1.101/00	, R / \ / \	H///C PR//X_M]	Gut II	/ H J TT IIIII // K H J / S & X

Table 4 Par	ameters of	adsorption	of C	d(II) onto	biochar.	loess and	loess with	biochar
-------------	------------	------------	------	-------	--------	----------	-----------	------------	---------

吸附剂		lich 等温模型 h isotherm mod	el		Langmuir 等温模型 Langmuir isotherm model			
Adsorbent	$K_{\rm f}$ / (L·mg ⁻¹)	n	R^2	$Q_{\mathrm{m}}/$ $(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	<i>b</i> ∕ (L•mg ⁻¹)	R^2		
BPS300	0.736	1.95	0.9523	15.60	0.0137	0.9977		
Loess	1.38	4.08	0.9256	7.87	0.0230	0.9699		
LBPS	0.651	1.97	0.9826	12.40	0.0190	0.9861		

2.4 吸附剂吸附前后的表征

2.4.1 生物炭和黄土的 XRD 分析

X-射线衍射主要用来判断和分析样品中晶体物质的微观结构.图 4 中 a 和 b 分别为生物炭和黄土对Cd(II) 吸附前后的 X-射线衍射图谱.由图 4 可知, BPS300 表现出很高的晶型结构, 矿物组分含量较高.然而 BPS300 吸附 Cd(II) 前后的图谱并没有太大的差异, 这说明生物炭与 Cd(II) 没有生成新沉淀, BPS300 对 Cd(II) 的吸附主要归因于离子之间的静电或配位作用, 即离子交换和阳离子-π 作用有可能是 BPS300 吸附 Cd(II) 的主要机制.BPS300 在 $2\theta = 26.54^{\circ}(d=3.3558 \text{ Å})$ 处的强峰说明 SiO, 的存在.

通过对黄土的 XRD 图谱分析并与 JADE5.0 卡片对比可知,黄土中的主要矿物成分有石英、钠长石、高岭石和针铁矿等.黄土在吸附 Cd(\mathbb{I})前后的图谱中的衍射峰发生了细微的变化.位于 2θ = 23.520°、36.540°处的衍射峰在吸附 Cd(\mathbb{I})后消失了,而在 2θ = 27.400°、28.190°、30.880°处,吸附后出现了新的衍射峰.通过软件分析,位于 27.400°、28.190°以及 30.880°处的衍射峰与 CdSiO₃或 CdAl₂(SiO₄)₂有关,可能是 Cd(\mathbb{I})与黄土中的铝硅类黏土矿物反应形成^[16].

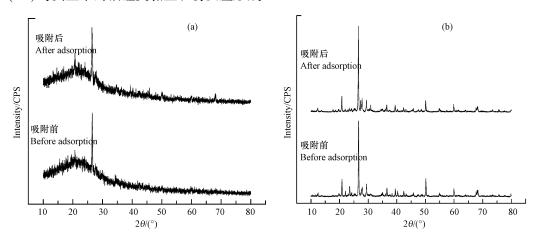


图 4 BPS300(a)和 Loess(b)吸附 Cd(Ⅱ)前后的 XRD 图

Fig.4 XRD spectra of BPS300(a) and loess(b) before and after adsorption of Cd($\rm II$)

2.4.2 生物炭和黄土的 FTIR 表征

傅里叶红外光谱分析法(FTIR)主要是判断官能团的存在和种类以及物质的结构变化.图 5 中 a、b分别为生物炭和黄土吸附 Cd(II)前后的红外吸收图谱.可以看到,生物炭和黄土的特征吸收图谱差别很大.

在 BPS300 图谱区中,位于 3399.9 cm⁻¹处的吸收峰为酚式羟基—OH 的伸缩振动所产生^[17],位于 2919.7 cm⁻¹和 2858.3 cm⁻¹两处的吸收峰为长链饱和烷烃中的— CH_2 —伸缩振动产生,1699.0 cm⁻¹和 1612.2 cm⁻¹两处分别为酯基或醛基上 C =O 和芳环上 C =C 的伸缩振动峰.1284.4 cm⁻¹附近的吸收峰被认为是来自于羧基中—COO—的反对称伸缩振动;1122.4 cm⁻¹处的吸收峰都是酚类和氢氧基团中的 C—O 伸缩振动所产生;534.2 cm⁻¹的附近为吡啶、呋喃等杂环化合物的振动峰^[18].通过以上分析可以推断出马铃薯秸秆生物炭含有丰富的羧基、内酯基和酚羟基等官能团,并且具有高度芳香和杂环化的结构.这些为生物炭表面发生离子交换吸附和阳离子- π 作用吸附提供了基础.而与生物炭吸附 Cd(II) 后

的图谱对比后可知,BPS300 含氧官能团的峰特征发生了明显的变化,包括波数变大,峰强降低,振幅减小等.其中 3399.9 cm⁻¹和 2919.7 cm⁻¹的峰明显削弱,并分别迁移至 3436.6 cm⁻¹和 2923.6 cm⁻¹处.这说明吸附过程中 Cd(Π)与—OH 中的 H⁺和—CH₂—中的 H⁺发生了离子交换.而 1284.4 cm⁻¹和 1122.4 cm⁻¹附近的吸收峰的明显减弱及迁移说明 BPS300 表面的羧基和酚基也参与了 Cd(Π)的吸附反应.而 534.2 cm⁻¹处小而密集的吸收峰迁移至 655.7 cm⁻¹处左右说明 BPS300 中的芳香环与 Cd(Π)形成稳定的结构,进而定性说明了阳离子- π 作用在吸附过程中的存在.

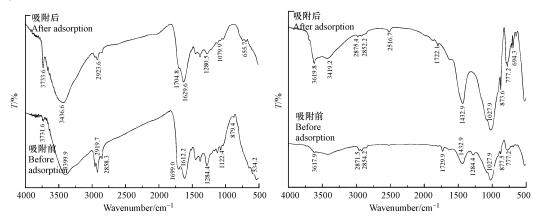


图 5 BPS300(a)和 Loess(b)吸附 Cd(Ⅱ)前后的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra scan of BPS300(a) and loess(b) before and after adsorption of Cd(II)

在黄土红外图谱中,在 3617.9 cm⁻¹处出现强度较弱的波峰,有研究鉴定这是黄土中的高岭石晶格内部上—OH 的伸缩振动所引起的特征吸收峰.2854.2 cm⁻¹附近的两处依然较弱的吸收峰是—CH 官能团的吸收振动所引起的 $^{[19]}$.1729.9 cm⁻¹和 1432.9 cm⁻¹处的吸收峰较为显著,与方解石对应的官能团相关,在 1027.9 cm⁻¹有一处较宽的吸收峰,被认为是 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰 $^{[20]}$.777.2 cm⁻¹处为石英的特征吸收峰.通过与黄土吸附 Cd(\mathbb{I})后的图谱对比可知,2871.5 cm⁻¹、1729.9 cm⁻¹、1432.9 cm⁻¹几处峰在吸附前后并没有太大的变化,说明—CH 官能团以及黄土中的方解石等可能都没有对 Cd(\mathbb{I})的吸附过程产生贡献,而位于 694.2 cm⁻¹处的新峰被认为是 SiO₄的振动所引起,它可能与石英颗粒的水解反应有关,有研究发现 OH⁻和 H₃O⁺均可催化导致石英水解,结合黄土的 XRD 分析结果可以推断,CdAl₂(SiO₄)₂应该是黄土中粉质石英水解产物与 Cd(\mathbb{I})反应所生成,而 CdSiO₃则应该是黏土矿物吸附所致.具体反应方式如下:

$$SiO_2 + H_2O \longrightarrow SiO_3^{2-} + 2H^+$$
 (7)

$$SiO_3^{2-} + Cd^{2+} \longrightarrow CdSiO_3$$
 (8)

$$\equiv SOH + Cd^{2+} \longrightarrow \equiv SOCd^{+} + H^{+}$$
(9)

而 1284.4 cm⁻¹处的吸收峰在吸附 Cd(\mathbb{I})后消失了,此处的吸收峰与黄土中天然有机质成分中的 羧基官能团(—COOH)相关[21],Cd(\mathbb{I})与其的相互作用可用下式表示:

$$-COOH + Cd^{2+} \longrightarrow -COOCd^{+} + H^{+}$$
(10)

FITR、XRD 分析表明,生物炭对 Cd(\blacksquare)的吸附机制主要是表面的羧基、羟基和酚基以及 π 共轭芳香结构与 Cd(\blacksquare)分别发生离子交换和阳离子- π 作用,而黄土对 Cd(\blacksquare)的吸附主要是黄土中的石英、高岭石等黏土矿物以及天然有机质中的羧基官能团的贡献.

3 结论(Conclusion)

- (1) 马铃薯秸秆生物炭、黄土和加炭黄土对 Cd(II)的吸附平衡时间分别是 6 h、1 h 和 6 h.吸附动力学的数据表明,生物炭的输入将黄土对 Cd(II)的吸附能力提高了 41.5%,拟合结果符合准二级动力学方程,相关系数 $R^2 > 0.9980$,证明其吸附速率主要是由化学吸附决定.
 - (2) 生物炭、黄土和加炭黄土对 Cd(Ⅱ)的吸附量随溶液中 Cd(Ⅱ)初始浓度的增大而增大,在

- 300—500 mg·L⁻¹时,吸附基本达到平衡.吸附数据表明生物炭将黄土对 Cd(II)的吸附能力提高了 49.94%,并且 Cd(II)浓度越大,提高幅度越大.吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程,说明三者对 Cd(II)的吸附均类似于单分子层吸附.
- (3) 随着溶液初始 pH 的增加,3 种吸附剂对 Cd(II)的吸附量大小顺序是 BPS300 > LBPS > Loess,并且均呈现先快后慢再快的上升趋势,在 2 < pH < 8 的吸附过程中,生物炭的添加将黄土对 Cd(II)的吸附量提高了约 14%.

参考文献(References)

- [1] JOHANNES L, JOSEPH S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Routledge, 2012.
- [2] UCHIMIYA M, BANNON D I. Solubility of lead and copper in biochar-amended small arms range soils: Influence of soil organic carbon and pH[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(32): 7679-7688.
- [3] WANG X S, MIAO H H, HE W, et al. Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) ions on wheat-residue derived black carbon [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(3): 444-449.
- [4] KUMAR S, MASTO R E, RAM L C, et al. Biochar preparation from *Parthenium hysterophorus* and its potential use in soil application [J]. Ecological Engineering, 2013, 55: 67-72.
- [5] 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.
- [6] KOLB S E, FERMANICH K J, DOMBUSH M E. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(4): 1173-1181.
- [7] FELLET G, MARCHIOL L, DELLE V G, et al. Application of biochar on mine tailings; Effects and perspectives for land reclamation [J]. Chemosphere, 2011, 83(9); 1262-1267.
- [8] BEESLEY L, MORENO-JIMéNEZ E, GOMEZ-EYLES J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. Environmental Pollution, 2010, 158 (6): 2282-2287.
- [9] 尚婷婷, 赵保卫, 马锋锋, 等. 胡麻秸秆生物炭、黄土及加炭黄土吸附 Cu(Ⅱ)的特性研究[J]. 兰州交通大学学报, 2015, 34(3): 145-152.
 - SHANG TT, ZHAO BW, MAFF, et al. Adsorption of Cu (II) on the benne straw biochar, loess and loess with biochar[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2015, 34(3): 145-152 (in Chinese).
- [10] 赵杰. 笋壳炭的制备和表征及其在土壤改良中的应用研究[D]. 厦门: 厦门: 厦门大学硕士学位论文, 2014.

 ZHAO J. Preparation and characterization of biochar derived from bamboo shoot shell and its application in soil amendment[D]. Xiamen: Xiamen University, 2014(in Chinese).
- [11] 李学恒. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 398-401. LI X H. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 398-401 (in Chinese).
- [12] KADIRVELU K, KAVIPRIYA M, KARTHIKA C, et al. Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste [J]. Carbon, 2004, 42(4): 745-752.
- [13] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(Ⅱ)的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2277-2283. LI L, LU Y C, LIU Y, et al. Adsorption mechanisms of cadmium (Ⅱ) on biochars derived from corn straw[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(11): 2277-2283 (in Chinese).
- [14] 石夏颖, 赵保卫, 马锋锋, 等. 油菜 (Brassica campestris L.) 秸秆生物炭对 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 兰州交通大学学报, 2014, 33 (3): 26-30.
 - SHI X Y, ZHAO B W, MA F F, et al. Adsorption of Cr (VI) onto biochar derived from *Brassica campestris* L. straw[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2014, 33(3): 26-30 (in Chinese).
- [15] 唐行灿, 张民. 生物炭修复污染土壤的研究进展[J]. 环境科学导刊, 2014, 33(1): 17-26.

 TANG X C, ZHANG M. Amelioration effect of biochar on contaminated soil[J]. Environmental Science Survey, 2014, 33(1): 17-26 (in Chinese).
- [16] 刘晶晶, 唐晓武, 王艳. Pb(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)在黄土上二元竞争吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(2): 327-333.

 LIU J J, TANG X W, WANG Y. Competitive adsorption behavior and mechanism of loess towards Pb(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Cd(Ⅱ)[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(2): 327-333 (in Chinese).
- [17] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(Ⅱ)的吸附特性[J]. 环境化学, 2011, 30(11): 1851-1857. AN Z L, HOU Y W, CAI C, et al. Adsorption characteristics of Pb(Ⅱ) onto biochar derived from rice straw [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11): 1851-1857 (in Chinese).
- [18] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 958-964. XU N N, LING D S, XU Y M, et al. Adsorption of aquati Cd²⁺ by biochar obtained from corn stover[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(5): 958-964 (in Chinese).
- [19] SMAOUI H, GUERMAZI H, AGNEL S, et al. Structural changes in epoxy resin polymer after heating and their influence on space charges [J]. Polymer International, 2003, 52(8): 1287-1293.
- [20] 范春辉. 西北旱作农田黄土指纹图谱的光谱学鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(6): 1697-1700. FAN C H. The fingerprint spectroscopy identification of northwest dry farmland loess[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33 (6): 1697-1700 (in Chinese).
- [21] BISWAS M, MASUDA J D, MITRA S. Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new one-dimensional polymer [{Cu (4, 4'-bipy)(CH₃COO)₂}·3H₂O]_n[J]. Structural Chemistry, 2007, 18(1): 9-13.