DOI:10.13671/j.hjkxxb.2015.0634
谢超然,王兆炜,朱俊民,等.2016.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,36(4):1190-1198
Xie C R,Wang Z W, Zhu J M, *et al*. 2016.Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut green husk [J].Acta Scientiae Circumstantiae,36(4):1190-1198

核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究

谢超然,王兆炜*,朱俊民,高俊红,张涵瑜,谢晓芸,金诚

兰州大学资源环境学院, 甘肃省环境污染预警与控制重点实验室, 兰州 730000

收稿日期:2015-06-04　　**修回日期**:2015-08-13　　**录用日期**:2015-08-29

摘要:采用 500 ℃限氧裂解法将农林废弃物核桃青皮制成核桃青皮生物炭,进行了核桃青皮生物炭对铅、铜的批量吸附实验.同时,利用扫描电镜、FTIR 红外等方法探讨了核桃青皮炭吸附 Pb^{2+}、Cu^{2+}的特性,探究了吸附时间、溶液初始浓度、吸附温度、吸附剂投加量、溶液初始 pH 等因素对核桃青皮生物炭吸附 Pb^{2+}、Cu^{2+}作用的影响,讨论了吸附动力学特性及吸附等温特性.结果表明:温度 298.15 K、pH 为 3~6 条件下,核桃青皮生物炭吸附 Pb^{2+}和 Cu^{2+}在 20 min 内即可达到吸附平衡,核桃青皮炭最佳投加量分别为 0.8、1.5 $g\cdot L^{-1}$,最大吸附量分别为 476.190、153.846 $mg\cdot g^{-1}$;吸附过程符合准二级动力学方程,等温吸附曲线符合 Langmuir 方程,说明其吸附过程主要是近似单分子层的化学吸附.

关键词:生物炭;核桃青皮;吸附;铅;铜

文章编号:0253-2468(2016)04-1190-09　　**中图分类号**:X703　　**文献标识码**:A

Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut green husk

XIE Chaoran,WANG Zhaowei*,ZHU Junmin,GAO Junhong,ZHANG Hanyu,XIE Xiaoyun,JIN Cheng

College of Earth and Environmental Sciences,Gansu Key Laboratory of Environment Pollution Prediction and Control,Lanzhou University,Lanzhou 730000

Received 4 June 2015; **received** in revised form 13 August 2015; **accepted** 29 August 2015

Abstract: In this study, the adsorptions of Pb^{2+} and Cu^{2+} in aqueous solutions by biochar derived from walnut green husk at pyrolysis temperature of 500 ℃ were evaluated. The characteristics of adsorbent before and after adsorption were mainly observed by Scanning Electron Microscope and FTIR spectra. The effects of contact time, initial Pb^{2+} and Cu^{2+} concentration, temperature of experiment, adsorbent dose and initial pH in batch sorption experiments were investigated. The sorption capability was evaluated by adsorption kinetics and isotherm models. The maximum Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption capacity of walnut green husk biochar reached 476.190 and 153.846 $mg\cdot g^{-1}$, respectively. The optimum adsorption conditions were found to occur at reaction time of 20 min, 0.8 (Pb^{2+}), 1.5 (Cu^{2+}) $g\cdot L^{-1}$ adsorbent dose and initial pH 3~6. Furthermore, the adsorption kinetics was best fitted by the pseudo-second order model, while the adsorption equilibrium was best described by linear and Langmuir isotherms. This indicated that Pb^{2+} and Cu^{2+} ions were adsorbed onto the walnut green husk biochar by chemical interactions via monolayer.

Keywords: biochar; walnut green husk; adsorption; lead; copper

1　引言(Introduction)

不合理的重金属开采与冶炼、固体废弃物处置、污水灌溉、农药和肥料施用等活动及大气沉降等因素导致大量重金属进入水体和土壤环境,严重危害公众健康和生态系统安全.作为常见重金属污染物的铅和铜,它们可通过直接饮用或食物链进入人体从而给人体健康带来极大危害(Järup,2003; Aksu *et al.*,2005).吸附法被认为是较好的去除环境中重金属的方法(Demirbas,2008).近年来,利用原料广泛、成本低、具有较高环境稳定性的生物炭吸附污染物受到了广大学者的青睐(孙红文等,2013; Ahmad *et al.*,2014; Mohan *et al.*,2014).

生物炭已广泛应用于水体中多种重金属

基金项目:国家自然科学基金(No.21307050);兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金(No.lzujbky-2014-129,lzujbky-2015-214)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21307050) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. lzujbky-2014-129, lzujbky-2015-214)

作者简介:谢超然(1990—),女,E-mail:xiechr14@lzu.edu.cn;*通讯作者(责任作者),E-mail:wangzw@lzu.edu.cn

Biography: XIE Chaoran(1990—), female, E-mail: xiechr14@lzu.edu.cn; * **Corresponding author**, E-mail: wangzw@lzu.edu.cn

(Uchimiya *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2011; Trakal *et al.*,2011; Zhang *et al.*,2013; Mohan *et al.*,2014)和农药、染料、POPs (Ogbonnaya *et al.*,2013; Mohan *et al.*,2014)及抗生素(Yao *et al.*,2013)等无机和有机污染物的吸附去除,这些研究表明,生物炭具有良好的吸附去除污染物的性能.

目前,利用生物炭吸附重金属方面的研究较多是利用秸秆(Ahmad *et al.*,2012;黄华等,2014)、污泥(Zhang *et al.*,2013; Chen *et al.*,2015)、畜禽粪便(Song *et al.*,2012)、稻壳(Masulili *et al.*,2010)等.而不同原料制备的生物炭表面结构、理化性质等差异显著,其对污染物的吸附性能存在较大差别(蒋艳艳等,2013; Ahmad *et al.*,2014;黄华等,2014; Luo *et al.*,2015).我国核桃种植已有两千多年的历史,目前,我国废弃的核桃青皮年产量在 35 万 t 以上(赵岩等,2008).关于核桃青皮的利用主要在医药、农药、色素提取等方面(赵岩等,2008),在环境污染治理方面的研究鲜见报道.

因此,本实验以核桃青皮为原料,采用限氧裂解法制备生物炭,开展核桃青皮生物炭对铅、铜的批量吸附实验,同时利用扫描电镜、FTIR 红外对吸附前后的样品结构进行表征分析,探究其对水溶液中铅和铜的吸附特性及影响因素(吸附时间、溶液初始浓度、吸附温度、吸附剂投加量、溶液初始 pH 等),并以动力学模型和等温吸附模型对实验数据进行拟合,以期筛选出能够准确反映核桃青皮生物炭吸附铅和铜的动力学方程及等温吸附模型,从而为核桃青皮的资源化利用及重金属污染防治提供理论依据.

2　材料与方法(Materials and methods)

2.1　生物炭的制备

以从兰州农贸市场采回的核桃青皮为原料,采用 500 ℃限氧裂解法(陈再明等,2013)制备生物炭.将核桃青皮用超纯水清洗至超纯水清澈无杂质,置于通风阴暗处自然风干,粉碎过 20 目筛(0.85 mm),得到黄褐色粉末状核桃青皮粉末备用.将足量的已制备的核桃青皮粉末置于马弗炉(KS-5D-12,上海鸿都电子科技有限公司)中,在限氧条件下,500 ℃热解 6 h,待自然冷却至室温后取出,过 100 目筛,制得核桃青皮生物炭,其产率为 31.19%,pH 为 10.38.

2.2　生物炭结构表征

主要利用低真空扫描电子显微镜(SEM)(JSM-5600LV,日本电子光学公司)观察生物炭颗粒外观形貌;利用 FTIR 光谱仪(NEXUS 670,美国 Nicolet)KBr 压片法扫描定性分析吸附前后生物炭表面官能团的变化.

2.3　批量吸附实验

将一定量的核桃青皮生物炭加入到由 $Pb(NO_3)_2$、$Cu(NO_3)_2$ 配置的一定初始质量浓度的重金属溶液中,在 25 ℃避光、180 $r\cdot min^{-1}$ 的条件下恒温振荡.

动力学实验使用的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 初始浓度分别为 500 $mg\cdot L^{-1}$ 和 200 $mg\cdot L^{-1}$,吸附剂投加量为 1 $g\cdot L^{-1}$,测定时间设置 14 个(0、5、10、20、40、60、90、120、150、180、210、240、300、360 min).等温吸附曲线分别在 288.15、298.15、308.15 K 下测定,Pb^{2+} 初始浓度分别为 300、400、500、600、700、800、900 $mg\cdot L^{-1}$,Cu^{2+} 初始浓度分别为 50、100、150、200、250、300、400 $mg\cdot L^{-1}$,生物炭投加量为 1 $g\cdot L^{-1}$,平衡时间为 360 min.吸附剂投加量影响实验中,Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 初始浓度分别为 500 $mg\cdot L^{-1}$ 和 200 $mg\cdot L^{-1}$,共设置 9 个不同的投加量(0.5、0.8、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4 $g\cdot L^{-1}$),平衡时间为 360 min.pH 影响实验中,用 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的 HNO_3 和 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的 NaOH 调节初始浓度分别为 500 $mg\cdot L^{-1}$ 和 200 $mg\cdot L^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 溶液的 pH,共涵盖 1.5~6.0 的 8 个数据点(Pb^{2+} 溶液调 pH 为 1.47、1.96、2.37、2.87、3.68、4.84、5.41、6.05;Cu^{2+} 溶液调 pH 为 1.61、2.09、2.72、3.30、3.73、4.19、5.12、5.74),生物炭投加量为 1 $g\cdot L^{-1}$,平衡时间为 360 min.吸附实验设置相应初始浓度的重金属溶液为对照,以扣除管壁吸附的影响.每个样点做两次平行.吸附后以 4000 $r\cdot min^{-1}$ 离心 5 min 后过滤,收集滤液,用火焰原子吸收分光光度计(Thermo ICE3000)测定滤液中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的质量浓度.

2.4　数据处理

2.4.1　吸附量　吸附 t 时,吸附剂核桃青皮炭对重金属的吸附效果用吸附量 Q_t 和去除率 E 来衡量,其计算公式如下:

$$Q_t = (C_i - C_t) \times V/m \quad (1)$$

$$E = (C_i - C_t)/C_i \times 100\% \quad (2)$$

式中,Q_t 为吸附 t 时吸附剂吸附重金属的吸附量($mg\cdot g^{-1}$);E 为去除率;C_i、C_t 分别为溶液中重金属离子的初始浓度、t 时刻溶液中重金属离子的浓度($mg\cdot L^{-1}$);V 为加入重金属溶液的体积(mL);m 为投加吸附剂的质量(mg).

2.4.2 吸附动力学 准一级动力学方程(式(3))、准二级动力学方程(式(4)、(5))和颗粒内扩散方程(式(6))分别如下所示:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t/2.303 \quad (3)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (4)$$

$$h_0 = k_2 Q_e^2 \quad (5)$$

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} \quad (6)$$

式中,Q_t和Q_e分别为t时刻和吸附平衡时生物炭对重金属的吸附量($mg \cdot g^{-1}$);t为吸附时间(min);k_1、k_2和k_{id}分别为准一级、准二级和颗粒内扩散模型的速率常数,其单位分别为min^{-1}、$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$、$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$;$h_0$为吸附的初始速率($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$).

2.4.3 等温吸附模型 采用 Langmuir 方程(式(7)、(8))和 Freundlich 方程(式(9))进行等温吸附模拟.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_l} \quad (7)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_l C_i} \quad (8)$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (9)$$

式中,C_e、Q_e分别为平衡吸附浓度($mg \cdot L^{-1}$)与平衡吸附量($mg \cdot g^{-1}$);R_L为分离因子;C_i为溶液中重金属离子的初始浓度($mg \cdot L^{-1}$);Q_m为生物炭饱和吸附量($mg \cdot g^{-1}$);K_l和K_f、$1/n$分别为 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的吸附常数.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 生物炭的表征及吸附机理

3.1.1 扫描电镜分析 扫描电镜通常用于样品的结构形貌分析.通过扫描电镜结果(图 1)可以看出,核桃青皮炭在吸附重金属离子前具有较多不平整的孔隙,其较高的比表面积更有利于吸附污染物(Chen *et al.*,2011).在吸附重金属离子后,其表面附着的颗粒物明显增加,大量的小颗粒团聚集在其表层,说明重金属离子在核桃青皮炭表面发生吸附作用.程启明等(2014)对比生物炭吸附前后的 SEM 电镜图也得到类似的结果.

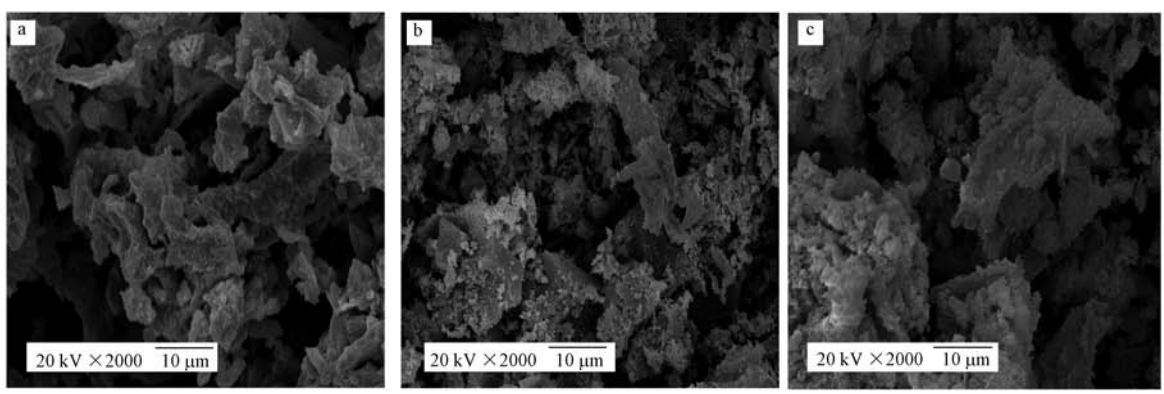


图 1 核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}吸附前后场发扫描电镜图(a.核桃青皮炭;b.核桃青皮炭吸附 Pb^{2+}后;c.核桃青皮炭吸附 Cu^{2+}后;×2000 倍)

Fig.1 SEM images of adsorbent before and after adsorption (×2000)

3.1.2 FTIR 红外分析 核桃青皮炭吸附重金属离子前后的 FTIR 谱图如图 2 所示.核桃青皮炭表面具有丰富的官能团:—OH(3418.9 cm^{-1})、芳香酸类—COOH(1697.4 cm^{-1})、酰胺类伸缩振动的 C═O 基(1650.8cm^{-1})、—$(OH)_2$取代的蒽醌(1623.1 cm^{-1})、NH_4^+(1396.4 cm^{-1})、R—COOH(1274.4 cm^{-1})、脂肪醚类(1121.7 cm^{-1})、伯醇—OH(1050.3 cm^{-1})、芳香类化合物吡啶和吲哚等(900 ~ 670 cm^{-1})(卢涌泉等,1989; Mukome *et al.*,2013),这为核桃青皮生物炭吸附 Pb^{2+}和 Cu^{2+}提供了基础.对比核桃青皮炭吸附前后的 FTIR 谱图变化可以看出,核桃青皮炭在吸附重金属后官能团特征峰发生明显变化,其中,位于 3418.9 cm^{-1}处的—OH 在生物炭吸附重金属时能够提供氢键作用(Chen *et al.*,2011),核桃青皮炭吸附 Pb^{2+}和 Cu^{2+}后—OH 特征波峰减弱甚至消失,说明吸附后—OH 分别被 Pb^{2+}和 Cu^{2+}占据,分子内—OH 中的分子内氢键作用力减小,可见离子交换存在于核桃青皮炭吸附 Pb^{2+}和 Cu^{2+}的过程中(李力等,2012).同时,NH_4^+可解离出 H^+与重金属离子之间发生离子交换.本实验中测定

了生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 前后溶液中 K^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}浓度的变化,吸附后溶液中 K^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}浓度较吸附前有所增加,进一步说明了离子交换作用的存在.核桃青皮炭表面表示 C=O、—COOH 含氧官能团的特征峰及 900~670 cm^{-1}之间的吡啶、吲哚等芳香化和杂环化合物的振动峰变化也十分明显,说明核桃青皮炭具有高度芳香化和杂环化结构,其丰富的含氧官能团、芳香类化合物提供的 π 电子与重金属 Pb^{2+}、Cu^{2+}形成稳定结构(Yenisoy-Karakaş *et al.*,2004; 王震宇等,2014),可以定性判定阳离子-π 作用存在于核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}吸附过程中.陈再明等(2013)也证实了吸附剂吸附重金属离子的机理主要为重金属与芳香结构和含氧官能团(—OH、$—COO^-$、$—O^-$)发生阳离子-π 和离子交换作用.

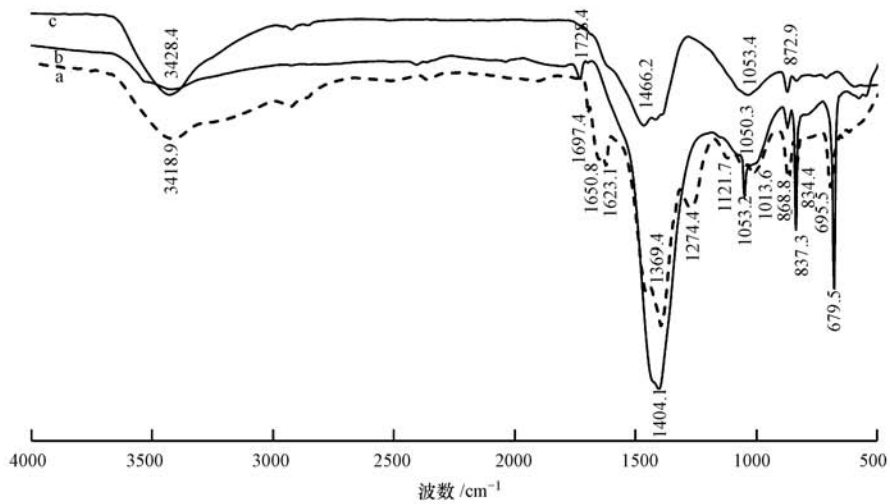


图 2　核桃青皮炭(a)吸附 Pb^{2+}(b)、Cu^{2+}(c)后的 FTIR 谱图对比

Fig.2　FTIR spectrograms of walnut green husk biochar before and after the absorption of Pb^{2+} and Cu^{2+}

3.2　核桃青皮生物炭对溶液中 Pb^{2+}、Cu^{2+}的吸附性能

3.2.1　*动力学吸附曲线*　核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}的吸附量随时间的变化曲线如图 3 所示.核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}的吸附速率较快,吸附 5 min 时,吸附量已达到饱和吸附量的 95.03%、75.56%,20 min 内即可达到吸附平衡.由于吸附开始时吸附剂表面的吸附位点较多,不存在重金属离子之间的竞争作用,而吸附剂的吸附位点是有限的,随着吸附位点逐渐达到饱和时,吸附率取决于重金属离子从吸附剂外部进入内部点位的速度(马静,2007),所以,核桃青皮炭吸附 Pb^{2+}和 Cu^{2+}时,都是在吸附刚开始时吸附效率显著增加,而后缓慢增加直至达到吸附平衡.

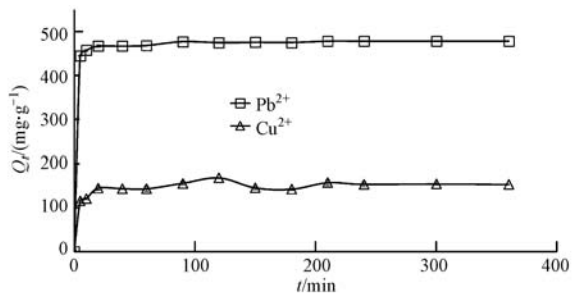


图 3　吸附时间对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}吸附效果的影响

Fig.3　Effects of contact time on the sorption of Pb^{2+} and Cu^{2+}

分别以准一级动力学、准二级动力学及颗粒内扩散方程对吸附动力学数据进行拟合,通过拟合参数(表 1)可知,准一级动力学模型计算出的平衡浓度与实验值相差较大,其可决系数 R^2最低,说明该模型不适用于核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}的吸附.而准二级动力学能够很好地拟合核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}的吸附(R^2均大于 0.997),且拟合数据所得的饱和吸附量(476.190、153.846 $mg·g^{-1}$)与实测数据(477.327、155.653 $mg·g^{-1}$)符合程度最好,表明核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}的吸附主要受化学吸附的控制(Lu *et al.*,2011),与花生壳和中药渣对Cd(Ⅱ)的吸附结果相似(王震宇等,2014).通过与此前报道的生物炭吸附剂对比发现,核桃青皮生物炭吸附 Pb^{2+}和 Cu^{2+}时平衡时间较短,吸附量远高于由水稻秸秆、污泥、硬木、牛粪等制备的生物炭(表 2).

表 1 吸附动力学参数

Table 1 Fitness of dynamics models for Pb^{2+} and Cu^{2+} sorption on biochar

重金属离子	初始浓度	准一级动力学模型			准二级动力学模型				颗粒内扩散模型		
	C_0/(mg·L^{-1})	Q_e/(mg·g^{-1})	k_1/min^{-1}	R^2	Q_e/(mg·g^{-1})	k_2/(mg·g^{-1}·min^{-1})	R^2	h_0/(mg·g^{-1}·min^{-1})	k_{id}/(mg·g^{-1}·min$^{-0.5}$)	Q_t/(mg·g^{-1})	R^2
Pb^{2+}	500	45.040	0.024	0.789	476.190	0.003	1.000	680.270	1.248	458.8	0.839
Cu^{2+}	200	44.045	0.005	0.470	153.846	0.003	0.997	71.005	2.517	114.1	0.871

表 2 不同源制备的生物炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附能力比较

Table 2 Comparison of sorption capacity of walnut green husk biochar with selected biochars derived from different materials

重金属离子	生物炭制备源	平衡时间/h	最大吸附量/(mg·g^{-1})	文献来源
Pb^{2+}	污泥	4	30.88	Lu *et al.*,2011
	巴西阔叶硬木	5	47.66	Shen *et al.*,2015
	水稻秸秆	4	104.17	李瑞月等,2015
	花生壳	0.083	45.45	刘莹莹等,2015
	核桃青皮	0.333	476.190	本研究
Cu^{2+}	硬木	4	6.79	Chen *et al.*,2011
	玉米秸秆	8	12.52	Chen *et al.*,2011
	牛粪	10	54.4	Xu *et al.*,2013
	互花米草	30	48.49	Li *et al.*,2013
	核桃青皮	0.333	153.846	本研究

3.2.2 等温吸附曲线 图 4 为核桃青皮炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量随溶液初始浓度的变化曲线.溶液中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始浓度与平衡吸附量之间密切相关.当 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始质量浓度分别小于 600、200 mg·L^{-1}时,吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的平衡吸附量随溶液初始浓度的增加而增加,当溶液浓度进一步增大时,平衡吸附量基本保持不变,即达到吸附平衡.这可解释为当溶液的初始浓度较低时,吸附剂能够提供充足的吸附位点、活性基团,而随着溶液初始浓度的不断增加,吸附位点逐渐饱和,活性基团相对减少,则吸附剂达到吸附饱和(El-Ashtoukhy *et al.*,2008).且由图 4 可知,随着温度的升高,核桃青皮炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量也随之增加.这说明吸附为吸热过程,高温有利于核桃青皮炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附,与在较低温度下更容易进行的物理吸附不同(魏建文等,2014),这也表明核桃青皮生物炭主要依靠化学行为吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+}.这一结果与之前的研究相类似(Chen *et al.*,2011;徐楠楠等,2014).

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程常用来描述一定温度下吸附质和吸附剂之间的分配行为(近藤精一等,2006).本研究采用这 2 种等温吸附模型对实验数据进行拟合(图 5、图 6),拟合参数见表 3,

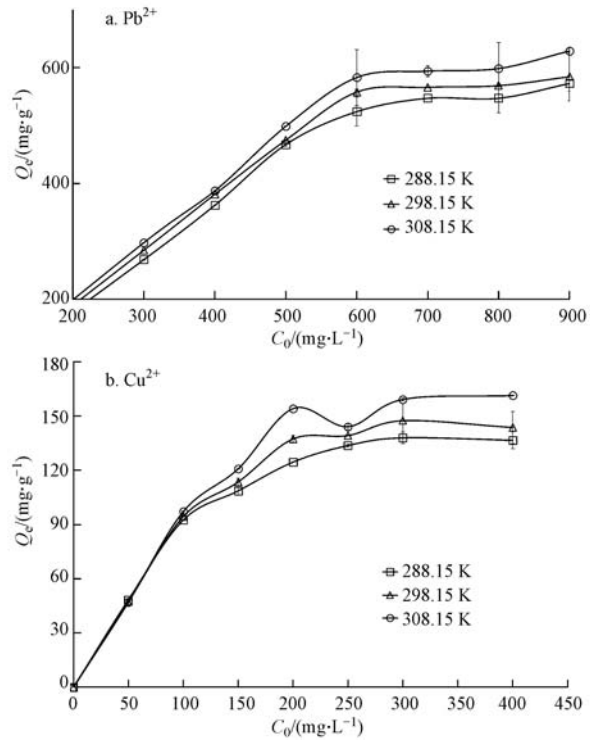


图 4 不同温度下初始浓度对 Pb^{2+}(a)和 Cu^{2+}(b)吸附的影响

Fig.4 Effects of initial concentration on the sorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} at different temperatures

以期说明核桃青皮炭对溶液中 Pb^{2+}、Cu^{2+} 的吸附机制.相较于 Freundlich 模型,核桃青皮炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附都更好地符合 Langmuir 模型,且由 Langmuir 模型计算得到的饱和吸附量与实验所得数据相差不大,说明核桃青皮炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附近似单分子层吸附.Liu 等(2009)、张双圣等(2011)在研究生物炭吸附 Pb^{2+} 时也得到了相似结论.无量纲参数分离因子 R_L 可用来进一步表述吸附剂的吸附性能(Mohan *et al.*,2007;张再利等,2010;魏建文等,2014):不利吸附($R_L>1$);有利吸附($0<R_L<1$);线性吸附($R_L=1$);不可逆吸附($R_L=0$).由表 3 可以看出,在 Langmuir 模型中核桃青皮炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附的 R_L 值均在 0~1 之间,表明 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 在核桃青皮炭上的吸附均为有利吸附.

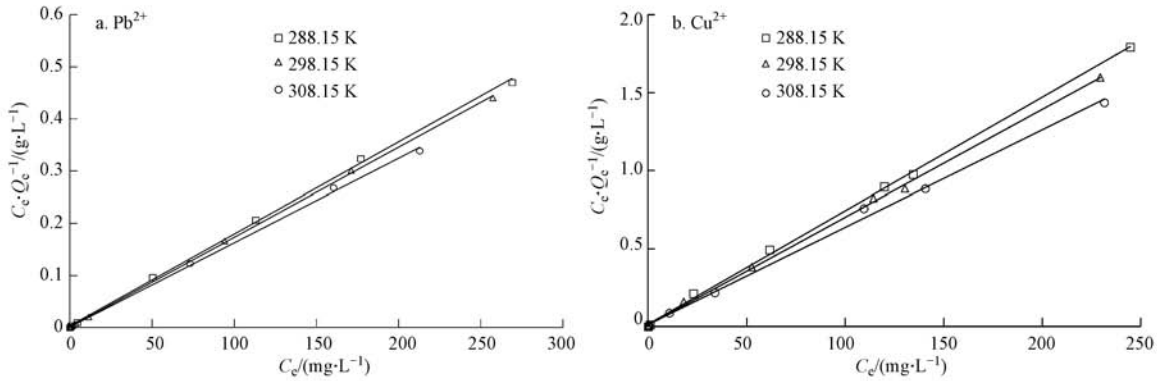


图 5　核桃青皮炭吸附 Pb^{2+}(a)和 Cu^{2+}(b)的 Langmuir 吸附等温线

Fig.5　Langmuir isotherm of Pb^{2+}(a) and Cu^{2+}(b) adsorption

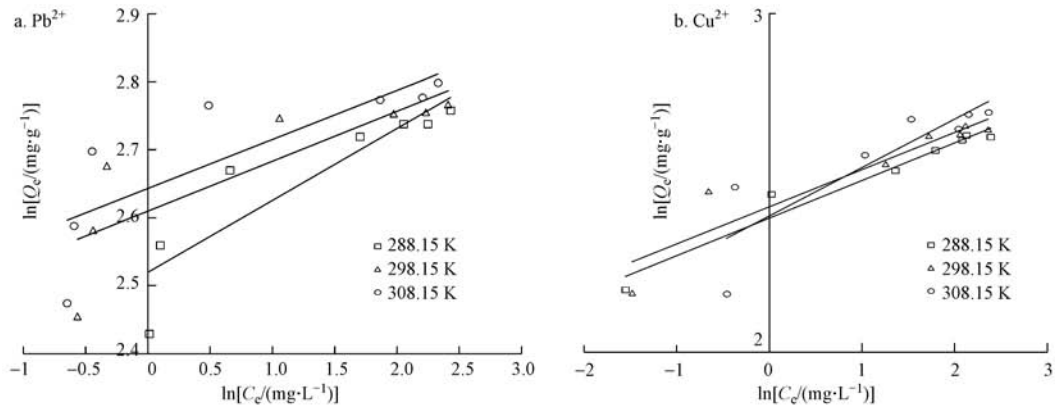


图 6　核桃青皮炭吸附 Pb^{2+}(a)和 Cu^{2+}(b)的 Freundlich 吸附等温线

Fig.6　Freundlich isotherm of Pb^{2+}(a) and Cu^{2+}(b) adsorption

表 3　等温吸附模型拟合参数

Table 3　Fitness of isotherm models for Pb^{2+} and Cu^{2+} sorption on biochar

重金属离子	温度/K	Langmuir 模型				Freundlich 模型		
		Q_m/(mg·g^{-1})	K_l/(L·mg^{-1})	R^2	R_L	K_f/(mg^{1-n}·g^{-1}·L^{-n})	n	R^2
Pb^{2+}	288.15	555.555	0.545	0.9992	0.0022~0.0060	330.978	9.442	0.811
	298.15	588.235	1.545	0.9997	0.0008~0.0021	407.098	13.586	0.694
	308.15	625.000	1.454	0.9991	0.0008~0.0022	439.642	13.869	0.649
Cu^{2+}	288.15	136.986	0.453	0.9990	0.0054~0.0422	78.632	8.992	0.956
	298.15	144.927	0.696	0.9991	0.0035~0.0279	84.918	9.115	0.872
	308.15	161.290	0.462	0.9975	0.0053~0.0414	79.836	7.007	0.758

3.2.3　*吸附剂投加量对吸附的影响*　吸附剂的投加量是影响吸附特性最重要的因素之一(El-Ashtoukhy *et al.*,2008).核桃青皮炭对重金属离子的去除率随着吸附剂投加量的增加而增加,但其对重金属离子的吸附量却逐渐减小(图 7).这主要是由于吸附剂投加量的增加,总官能团数和有效的吸附点位增加,因此,重金属离子的去除率也随之增加(Pellera *et al.*,2012; 丁春霞等,2014),而吸附量随着吸附剂投加量的增加而减小,可能与吸附剂的溶解性、结合位点之间的静电感应和排斥作用有关(王国惠等,2009).综合核桃青皮炭的投加量对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率及吸附容量的考虑,确定核桃青皮炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 时最佳投加量分别为 0.8、1.5 g·L^{-1}.

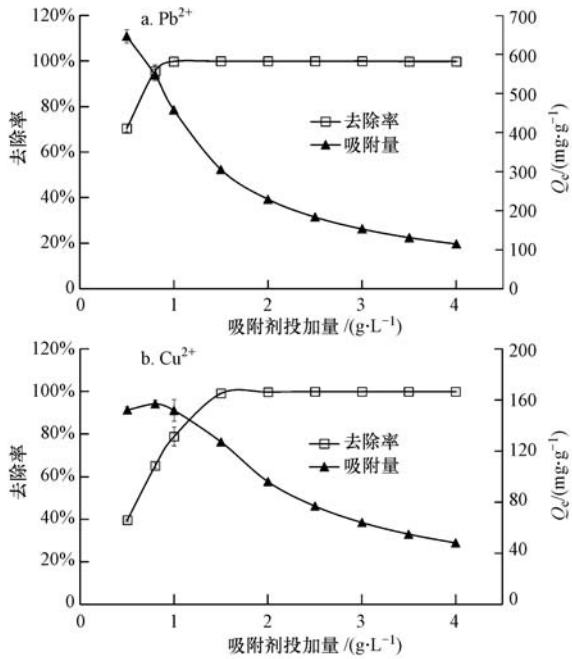


图 7 吸附剂投加量对 Pb^{2+}(a)和 Cu^{2+}(b)吸附的影响

Fig.7 Effects of adsorbent dosage on the sorption of Pb^{2+}(a) and Cu^{2+}(b)

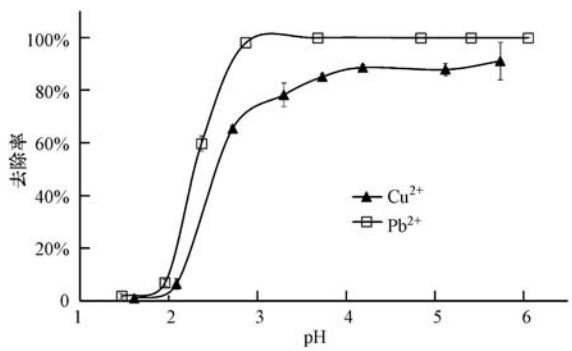


图 8 pH 对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}吸附效果的影响

Fig.8 Effect of the initial solution pH on Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption capacities

3.2.4 *溶液初始 pH 对吸附的影响* pH 通过影响生物炭的表面电荷、矿物组分的溶解、重金属离子的存在形式,进而影响生物炭对重金属的吸附(Ho, 2005; Kołodyńska *et al.*,2012;郭文娟等,2013).核桃青皮炭对溶液中 Pb^{2+}和 Cu^{2+}的去除率在不同初始 pH 下的变化如图 8 所示.弱酸及中性条件下,核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}均具有较好的吸附性能.Chen 等(2011)在生物炭吸附 Cu^{2+}和 Zn^{2+}的研究中也得到了类似的结果.较酸性范围内,溶液中含有大量的 H^+,无论是生物炭表面的含氧官能团点位吸附还是 π 共轭点位吸附,直径较小的 H^+与重金属离子之间存在着很强的竞争关系,因此,Pb^{2+}和 Cu^{2+}的吸附被抑制(Liu *et al.*,2009;徐啸等,2010).随 pH 值的升高,核桃青皮炭表面所带的负电荷和表面有机官能团的酸离解度增加,且 pH 值的升高更有利于重金属离子水解(李瑞月等,2015),这些因素都导致核桃青皮炭对 Pb^{2+}、Cu^{2+}的去除率随着溶液初始 pH 值的升高呈明显增加趋势. 实验数据表明,pH 在3~6 之间核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}具有很好的去除效果,该吸附反应适应的 pH 范围较宽,这有利于将核桃青皮炭运用于实际中.

4 结论(Conclusions)

1)核桃青皮经炭化后含有丰富的官能团,其吸附 Pb^{2+}、Cu^{2+}的主要机理是阳离子-π 和离子交换作用.在 298.15 K,较广 pH 范围(3~6)下,核桃青皮炭吸附 Pb^{2+}和 Cu^{2+}时在 20 min 内即可达到平衡,最佳投加量分别为 0.8、1.5 g·L^{-1},最大吸附量分别为 476.190、153.846 mg·g^{-1},且随着温度的升高,吸附量也略有增加.这有利于将核桃青皮生物炭应用于实际中.

2)准二级动力学(R^2>0.997)和 Langmuir 方程(R^2>0.997)能够很好地描述核桃青皮炭对 Pb^{2+}和 Cu^{2+}的吸附过程,说明其吸附过程主要是近似单分子层的化学吸附.

责任作者简介:王兆炜(1978—),男,博士,副教授,主要从事土壤及场地污染风险评估与治理修复研究.E-mail:wangzw@lzu.deu.cn.

参考文献(References):

Ahmad M, Lee S S, Dou X, *et al.* 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water[J]. Bioresource Technology, 118: 536-544

Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. Chemosphere, 99(3): 19-33

Aksu Z, İşoğlu İ A. 2005. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp[J]. Process Biochemistry, 40(9): 3031-3044

Chen T, Zhou Z, Xu S, *et al.* 2015. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge[J]. Bioresource Technology, 190: 388-394

Chen X, Chen G, Chen L, *et al.* 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 102(19): 8877-8884

陈再明,陈宝梁,周丹丹.2013.水稻秸秆生物碳的结构特征及其对有

机污染物的吸附性能[J].环境科学学报,33(1): 9-19

程启明,黄青,刘英杰,等.2014.花生壳与花生壳生物炭对镉离子吸附性能研究[J].农业环境科学学报,33(10): 2022-2029

Demirbas A. 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 157: 220-229

丁春霞,何紫君,郑琛,等.2014.HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附研究[J].农业环境科学学报,33(9):1755-1761

El-Ashtoukhy E S, Amin N K, Abdelwahab O. 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent[J].Desalination,223(1/3):162-173

郭文娟,梁学峰,林大松,等.2013.土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J].环境科学,34(9): 3716-3721

Ho Y S.2005.Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent[J].Bioresource Technology,96(11): 1292-1296

黄华,王雅雄,唐景春,等.2014.不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对萘的吸附性能[J].环境科学,35(5): 1884-1890

Järup L.2003.Hazards of heavy metal contamination[J].British Medical Bulletin,68(1): 167-182

近藤精一,石川达雄,安部郁夫.2006.吸附科学[M].北京:化学工业出版社.35-40

蒋艳艳,胡孝明,金卫斌.2013.生物炭对废水中重金属吸附研究进展[J].湖北农业科学,52(13): 2984-2988

Kołodyńska D, Wnętrzak R, Leahy J J, *et al*.2012.Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal [J]. Chemical Engineering Journal,197: 295-305

Li M, Liu Q, Guo L, *et al*.2013.Cu (II) removal from aqueous solution by Spartina alterniflora derived biochar[J]. Bioresource Technology, 141:83-88

Liu Z G, Zhang F S. 2009. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. Journal of Hazardous Materials,167:933-939

Lu H, Zhang W, Yang Y, *et al*.2011.Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J].Water Research,46(3): 854-862

Luo L, Xu C, Chen Z, *et al*.2015.Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types[J]. Bioresource Technology,192: 83-89

李力,陆宇超,刘娅,等.2012.玉米秸秆生物炭对 Cd(II)的吸附机理研究[J].农业环境保护,31(11): 2277-2283

李瑞月,陈德,李恋卿,等.2015.不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+}、Cu^{2+}的吸附[J].农业环境科学学报,34(5): 1001-1008

刘莹莹,秦海芝,李恋卿,等.2012.不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J].生态环境学报,21(1): 146-152

卢涌泉,邓振华.1989.实用红外光谱解析[M].北京:电子工业出版社

Masulili A, Utomo W, Hadi S, *et al*. 2010. Characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in West Kalimantan[J]. Agricultural Science, 2(1): 39-47

Mohan D, Jr P C, Bricka M, *et al*.2007.Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J].Journal of Colloid & Interface Science,310 (1): 57-73

Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, *et al*. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-A critical review [J]. Bioresource Technology,160:191-202

Mukome F N D, Zhang X, Silva L C R, *et al*.2013.Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61 (9): 2196-2204

马静.2007.天然植物材料作为吸附剂处理低浓度重金属废水的研究[D].长沙:湖南大学

Ogbonnaya U, Semple K T. 2013. Impact of biochar on organic contaminants in soil: a tool for mitigating risk? [J].Agronomy,3 (2): 349-375

Park J H, Choppala G K, Bolan N S, *et al*. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J].Plant and Soil, 348(1/2): 439-451

Pellera F M, Giannis A, Kalderis D, *et al*. 2012. Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products[J]. Journal of Environmental Management, 96 (1): 35-42

Shen Z, Jin F, Wang F, *et al*. 2015. Sorption of lead by Salisbury biochar produced from British broadleaf hardwood [J]. Bioresource Technology,553-556

Song W, Guo M.2012.Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,94: 138-145

孙红文,张彦峰,张闻.2013.生物炭与环境[M].北京:化学工业出版社.1-51

Trakal L, Komárek M, Száková J, *et al*.2011.Biochar application to metal-contaminated soil: evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single-and multi-element sorption experiment[J]. Plant Soil Environ,57(8): 372-380

Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, *et al*.2010.Immobilization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,58(9): 5538-5544

Wang S, Gao B, Zimmerman A R, *et al*. 2015. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass[J].Chemosphere: 257-262

王国惠.2009.板栗壳对重金属 Cr(VI)吸附性能的研究[J].环境工程学报,3(5): 791-794

王震宇,刘国成,Xing M, *et al*.2014.不同热解温度生物炭对 Cd(II)的吸附特性[J].环境科学,35(12): 4735-4744

魏建文,韦真周,廖雷,等.2014.氨基修饰介孔分子筛 SBA-15 对水中 Pb(2+)吸附性能[J].环境工程学报,8(5): 1825-1830

Xu X, Cao X, Zhao L, *et al*. 2013. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research,20(1): 358-368

徐楠楠,林大松,徐应明,等.2014.玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及影响因素[J].农业环境科学学报,33(5): 958-964

徐啸,刘伯羽,邓正栋.2010.活性炭吸附重金属离子的影响因素分析[J].能源环境保护,24(2):48-50

Yao H,Lu J,Wu J,*et al*.2013.Adsorption of fluoroquinolone antibiotics by wastewater sludge biochar:role of the sludge source[J].Water,Air,& Soil Pollution,224(1):1-9

Yenisoy-Karakaş S,Aygün A,Güneş M,*et al*.2004.Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics[J].Carbon,42(3):477-484

Zhang W,Mao S,Chen H,*et al*.2013.Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions[J].Bioresource Technology,147:545-552

Zhang X,Wang H,He L,*et al*.2013.Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants[J].Environmental Science and Pollution Research,20(12):8472-8483

张双圣,刘汉湖,张双全,等.2011.污泥吸附剂的制备及其对含 Pb^{2+} 模拟废水的吸附特性研究[J].环境科学学报,31(7):1403-1412

张再利,况群,贾晓珊.2010.花生壳吸 Pb^{2+},Cu^{2+},Cr^{3+},Cd^{2+},Ni^{2+} 的动力学和热力学研究[J].生态环境学报,19(12):2973-2977

赵岩,刘淑萍,吕朝霞.2008.核桃青皮的化学成分与综合利用[J].农产品加工学刊,(11):66-68