

花生壳和松木屑制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附研究

周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 储刚, 梁妮, 吴敏*

昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500

摘要: 为了深入了解生物炭施用对重金属环境行为和风险的影响, 研究了生物炭吸附 Cu^{2+} 的机理。以花生壳和松木屑为原料, 采用限氧升温炭化法, 在 200~500 °C 热裂解制得 8 种生物炭, 并通过元素分析仪、傅立叶变换红外光谱分析 (FITR) 和扫描电镜-能谱分析 (SEM/EDS) 对其进行了表征。同时, 采用批试验方法研究了生物炭对 Cu^{2+} 吸附行为。研究结果表明, (1) 热解温度越高, 灰分含量越多, pH 增大, 生物炭芳香化程度越高, 比表面积更大; (2) Cu^{2+} 在生物炭上的吸附动力学划分为快吸附和慢吸附两个一级动力学阶段, 其中快室是生物炭表面含氧官能团如羧基 (-COOH)、酚羟基 (-OH) 等与重金属离子相互作用的吸附, 慢速室是生物炭通过颗粒内扩散作用被生物炭吸附; (3) FM 模型更适合于对花生壳和松木屑制备的生物炭吸附 Cu^{2+} 的数据进行拟合, 所得非线性指数 (n) 的值在 0.23~0.67 之间且随热解温度升高 n 值越来越小; (4) 在热解温度为 200~500 °C, 花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量先下降后增加且 PS5 对 Cu^{2+} 的吸附性能最佳; 而松木生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量没有明显的规律性变化, 但 PC2 对 Cu^{2+} 的吸附性能最佳。

关键词: 生物炭; Cu^{2+} ; 吸附作用

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2016.03.023

中图分类号: X71; X72

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2016) 03-0523-08

引用格式: 周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 储刚, 梁妮, 吴敏. 花生壳和松木屑制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. 生态环境学报, 2016, 25(3): 523-530.

ZHOU Dandan, WU Wenwei, ZHAO Jing, CHU Gang, LIANG Ni, WU Min. Study on the Adsorption of Cu^{2+} to Biochars Produced from Peanut Shells and Pine Chips [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(3): 523-530.

与有机污染物不同, 铜进入环境中很难被微生物或化学方法去除 (Ozaki et al., 2003), 因而易在环境中积累 (Wang et al., 2015), 对环境及生物的危害极大 (Luke et al., 2011)。因此, 迫切需要对重金属的环境行为进行研究, 以指导其风险控制。

生物炭是生物质经过热解后形成的具有多孔特性的木炭, 可以改善土壤养分 (Uzoma et al., 2011)、增强固碳能力 (陈威等, 2015) 和微生物群落稳定性 (Jiang et al., 2016)。此外, 由于其具有丰富的含氧官能团和多孔结构及丰富的阳离子交换量等 (Chen et al., 2015), 生物炭对重金属有很强的吸附能力 (刘莹莹等, 2012)。目前, 大部分研究主要集中于生物炭对重金属污染物吸附特性 (李力等, 2012; Zheng et al., 2013) 的研究, 而有关其吸附动力学过程及其吸附特性研究报道较少。

中国农业生物质资源丰富, 花生壳产量每年约 1.8×10^6 t (刘德军等, 2012), 除少量用作粗饲料外, 大部分被烧掉或直接扔掉, 既浪费资源, 又污染环

境。同时, 中国还是木材及木制品加工大国, 但木材的综合利用率低, 每年产生大量的采伐剩余物, 在造成林业资源浪费的同时还污染环境。生物炭技术为解决这些生物质资源的浪费及其引起的环境问题提供了有效的途径。

基于此, 本研究利用花生壳和松木屑在不同热解温度下制备的生物炭, 研究其对 Cu^{2+} 吸附的动力学过程及其吸附特性。

1 材料与方法

1.1 生物炭

本研究利用花生壳 (PS) (取自云南省昆明市干货市场) 和松木屑 (PC) (取自云南昆明市某木材加工厂) 为原料, 采用限氧升温炭化法 (Chun et al., 2004), 于 200、300、400、500 °C 在马弗炉中热解 4 h 制得生物炭, 自然冷却后, 研磨过 60 目筛 (0.25 mm), 储存于干燥器中备用。PS 和 PC 生物炭分别标记为 PSX 和 PCX, X 为热解温度。利用元素分析仪 (vario MICRO cube, Elementar, 德国) 测定生物炭中 C、H、O 和 N 含量, 通过全自

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (41303092)

作者简介: 周丹丹 (1984 年生), 女, 博士研究生, 研究方向为土壤环境化学。E-mail: 01yongheng@163.com

*通讯联系人。吴敏, E-mail: kustless@gmail.com

收稿日期: 2016-02-21

动物理化学吸附仪(ASAP2020M, Micromeritics, 美国)利用 N_2 测定生物炭比表面积 S_{BET} 。扫描电镜(SEM)-能谱(EDS)分析:采用(VEGA3 SBH, Czech Republic)扫描电镜于不同放大倍数观察生物炭样品表面特征,分析其孔隙结构。利用能谱仪(Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)的“面扫描”技术对生物炭样品特定大小的区域进行测定,获得该区域生物炭的主要元素组成。生物炭样品与 KBr 充分研磨混合并压片,于傅立叶红外光谱(Varian640-IR)上测定分析,扫描区域为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} (吴诗雪等, 2015)。pH 用 pH 计(AB15, Fisher Scientific, America)测定(Park et al., 2014)。灰分含量采用灼烧法(Alberto et al., 2015)。

1.2 吸附实验方法

(1) 铜储备液($1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)配置:采用硝酸铜在 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ 溶液中配制 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 铜储备溶液,硝酸铜为优级纯。

(2) 生物炭对铜的吸附动力学:利用含 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ 的背景溶液稀释铜储备液至溶液中 ρ_{Cu} 为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 或者 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液调节溶液的 pH 值到 4.0 ± 0.05 。以 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的固液比(即 1 g 生物炭样品, 1 L Cu^{2+} 溶液),称取生物炭样品 240 mg 于 240 mL 带螺口的棕色玻璃样品瓶中,加入 240 mL $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cu}^{2+}$ 溶液。螺口的棕色玻璃样品瓶在 $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 恒温振荡箱中,以 120 rpm 振荡,分别在 $0.5、1、2、4、8、12、24、36、48、60、72\text{ h}$ 时取样,于 2000 rpm 离心 10 min ,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜,利用火焰原子吸收光谱仪(FAAS)(Z-2000, Hitachi, 日本)测定滤液中 Cu^{2+} ,通过方程(1)计算不同吸附时间生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量。

$$w_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \times 1000 \quad (1)$$

其中, w_t 为 t 时刻生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; ρ_0 和 ρ_t 分别为初始和 t 时刻溶液中 Cu^{2+} 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL ; m 为生物炭质量, mg 。

(3) 生物炭对铜的吸附等温线:利用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ 的背景溶液将铜储备溶液稀释至溶液中 ρ_{Cu} 为 $1\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。每个吸附曲线包括 8 个浓度,每个浓度至少进行了两个重复实验。按照 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的固液比,称取生物炭于 8 mL 螺口玻璃样品瓶中,分别加入 8 mL $1\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液(pH 为 4.0 ± 0.05)。螺口玻璃样品瓶在 $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 恒温振荡箱中,以 120 rpm 振荡,振荡 48 h ,于 2500 rpm

离心 10 min ,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜,利用火焰原子吸收光谱仪(FAAS)(Z-2000, Hitachi, 日本)测定滤液中 Cu^{2+} ,通过方程(2)计算在不同初始 ρ_{Cu} 下,生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量。

$$w_e = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \times 1000 \quad (2)$$

其中, w_e 为吸附平衡时生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; ρ_0 和 ρ_t 分别为初始和吸附平衡时溶液中 Cu^{2+} 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL ; m 为生物炭质量, mg 。

吸附等温线以 Langmuir(3)和 Freundlich(4)模型拟合,公式分别如下:

$$w_e = \frac{w_m K_L \rho_e}{(1 + K_L \rho_e)} \times 1000 \quad (3)$$

$$\log w_e = \log K_F + n \log \rho_e \quad (4)$$

式中, w_e 和 w_m 分别为固体平衡吸附量和最大吸附量, $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$; ρ_e 为吸附平衡时溶液中 Cu^{2+} 的质量浓度, $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$; K_L 为 Langmuir 模型吸附系数, $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$; K_F 为 Freundlich 模型吸附系数, $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^n$; n 为 Freundlich 常数。

由于数据点的数量和模型中系数的数量是不同的,常用的确定系数 r^2 不能直接进行比较(Pan et al., 2010)。通过式(5)将 r^2 转化为 r_{adj}^2 进行比较:

$$r_{adj}^2 = 1 - \frac{(1 - r^2)(m - 1)}{m - b - 1} \quad (5)$$

式中, m 是用于拟合的数据点数量; b 方程中系数的数量。

2 结果与讨论

2.1 生物质及其制备的生物炭特性

生物质(花生壳和松木屑)及其制备的生物炭物理化学性质见表 1。随热解温度的升高,生物炭产率下降的幅度逐渐减小,表明生物质原料热解程度越来越难;生物炭 C 含量和比表面积(S_{BET})不断增加,而 O 和 H 含量逐渐降低,说明高温生物炭的碳化程度更高(Keiluweit et al., 2010);同时,生物炭的 O/C、(O+N)/C 和 H/C 比值逐渐降低,表明了高温生物炭含氧官能团较少,芳香结构更完整(Wang et al., 2013)。花生壳生物炭和松木生物炭的 pH 分别在 $6.03\sim 10.11$ 和 $4.78\sim 7.66$ 之间,且随着热解温度的升高而增大,这可能是生物质原料在热解过程中,其所含的矿质元素被积累(Gaskin et al., 2008),灰分含量升高,从而导致生物炭呈碱性,这与多数研究相一致(Yuan et al., 2011)。

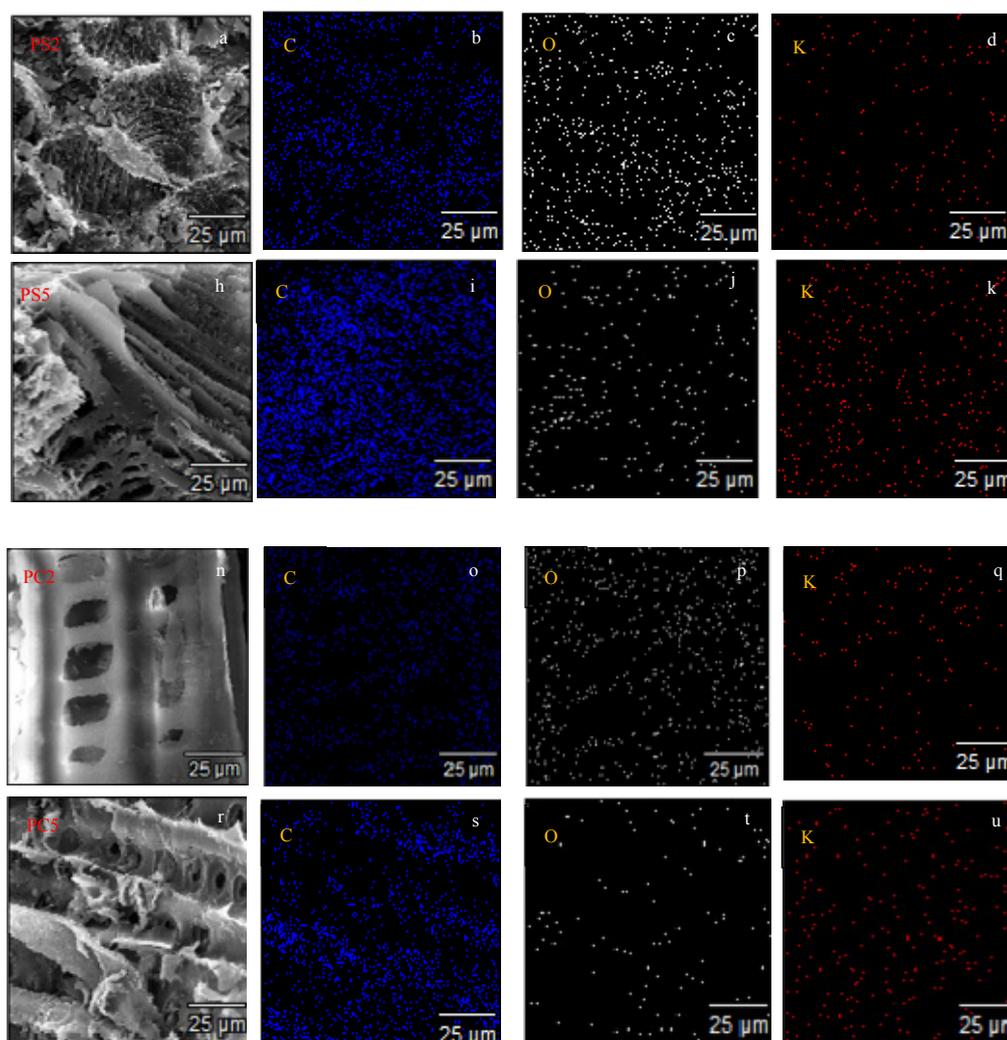
表 1 生物质及其制备生物炭的物理化学性质
Table 1 Physical and chemical properties of biomass and their biochars

Biochar	$S_{\text{BET}}^a/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	w(ash)/%	pH	w(element)/%					Element ratio		
				N	C	H	S	O	H/C	O/C	(O+N)/C
PC2	8.66	0.5±0.1	4.98±0.01	0.15	49.6	5.60	0.01	40.9	1.36	0.61	0.61
PC3	9.43	1.3	5.47±0.06	0.19	68.6	4.16	0.01	25.1	0.73	0.26	0.27
PC4	11.2	1.5	6.52±0.07	0.24	72.8	3.20	0.01	19.4	0.53	0.20	0.20
PC5	114	2.2	7.66±0.12	0.24	86.4	3.18	0.07	14.2	0.44	0.13	0.13
PS2	3.86	4.3±0.1	6.48±0.01	1.13	53.1	5.87	0.13	38.2	1.33	0.50	0.52
PS3	4.53	9.0±0.5	7.64±0.04	1.4	65.2	4.05	0.24	22.2	0.74	0.26	0.28
PS4	5.93	10.1±0.2	9.48±0.07	1.27	73.8	3.45	0.05	18.1	0.56	0.18	0.19
PS5	135	12.3±0.2	10.11±0.01	1.21	75.9	2.69	0.11	12.1	0.43	0.12	0.13

pH 和灰分测定样品重复数 $n=2$ ；元素分析和比表面积测定样品重复数 $n=1$ ； S_{BET}^a 表示 Brunauer-Emmette-Teller (BET) 比表面积， $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

利用扫描电镜对松木生物炭和花生壳生物炭表面形态进行观察，结果如图 1。从图中可以观察到低温生物炭和高温生物炭的表面均表现为非均匀分布。低温生物炭的表面结构基本保持了生物质原料的表面形态且整洁度较差，孔隙结构不发达，

而高温生物炭的表面形态则更加整洁均匀，空隙结构丰富且有序性高，同时能谱面扫描图像也表明生物炭中存在着不同的无机组分，并随着热解温度的升高，生物炭矿物组分中 K、Ca 和 Mg 含量增加，这表明生物质原料在炭化过程中其无机矿物组分



样品重复数 $n=1$

图 1 PS2 (a~f), PS5 (h~m), PC2 (n~q) 及 PC5 (r~u) 的 SEM 和 EDS 图

Fig. 1 SEM and EDX spectra of PS2 (a~f), PS5 (h~m), PC2 (n~q) and PC5 (r~u)

则以灰分形式被保留下来。

通过傅立叶红外光谱 (FTIR) 来表征生物质原料 (PS 和 PC) 及其不同热解温度的生物炭的表面含氧官能团种类, 结果如图2所示。生物质原料 (PS 和 PC) 及其制备的生物炭的表面含氧官能团种类差别不大, 但其所含的不同含氧官能团的吸光度却略有差别, 表明生物质原料及其制备的生物炭中不同含氧官能团的含量存在差异。同种生物质原料, 随着热解温度的变化, 生物炭的含氧官能团的种类和数量均发生变化。随着热解温度的升高, 生物炭中位于波数3 800~3 200 cm^{-1} 的羟基 (Chen et al., 2008) 伸缩振动峰减小, 尤其是在高温下, 这是因为在炭化过程中, 生物质发生脱水和脱羟基作用, 使得羟基大量减少, 吸收峰则明显变弱。此外,

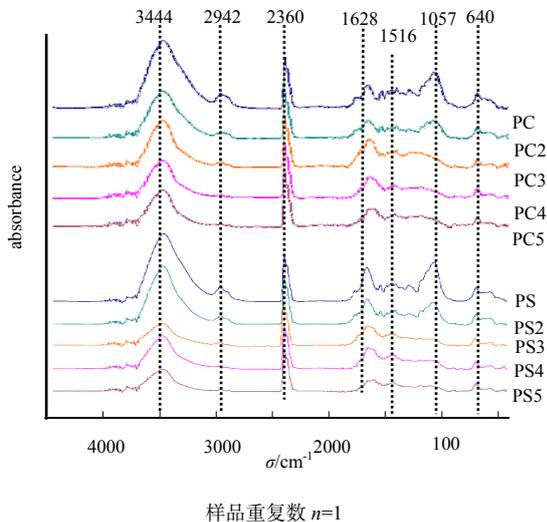
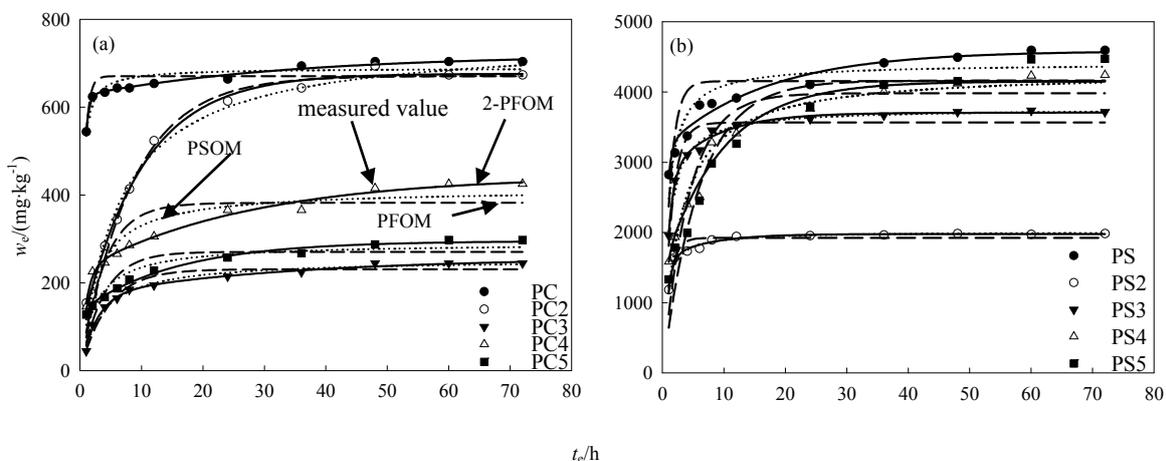


图2 两种原料及制备的生物炭的傅立叶红外光谱图
Fig. 2 Stacked FTIR spectra of biochars and two raw materials (PS and PC)

热解温度由200 $^{\circ}\text{C}$ 升至300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 生物炭羟基吸收峰的变化最明显, 这与生物质原料在300 $^{\circ}\text{C}$ 开始明显脱水有关。当温度超过300 $^{\circ}\text{C}$ 后, 2 942和2 904 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2$ 的C-H 反对称伸缩振动峰消失, 而芳香族CH 振动峰 (640 cm^{-1}) 则逐渐变明显, 表明了热解温度越高, 生物炭所含的非极性脂肪族官能团则越少, 芳香性越强。热解温度升高, 位于波数1 628 cm^{-1} 的羧基和酮类中的C=O 或芳香环中C=C 伸缩振动峰降低, 这是因为羧基和酮类中的C=O 容易被热解生成气体或液体副产物 (Lu et al., 2012)。随热解温度的升高, C=C (1 516和1 512 cm^{-1}) 伸缩震动峰逐渐降低, 当热解温度超过300 $^{\circ}\text{C}$ 后, C=C 伸缩震动峰消失。热解温度超过200 $^{\circ}\text{C}$ 后, 生物炭中 PO_4^{3-} (1 057 cm^{-1}) 伸缩震动峰消失 (Bustin et al., 1999), 可能由于高温生物炭中 PO_4^{3-} 形成磷酸盐晶体, 从而使其嵌入生物炭孔隙中而难以被检测。

2.2 生物炭对铜的吸附动力学

本研究以拟一级动力学方程、改进后的拟二级动力学方程和双室动力学方程拟合生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附动力学过程, 其结果如图3所示。从图3中可以看出, Cu^{2+} 在松木生物炭和花生壳生物炭上的吸附动力学过程: 在吸附前8 h, 2种生物质原料及其制备的8种生物炭对 Cu^{2+} 吸附量迅速增加; 此后, 随着吸附时间的增加, 生物炭对 Cu^{2+} 的吸附仍保持呈逐渐增加趋势, 但其增加幅度较前8 h 明显下降 (如: PC2和PS2在开始8 h 内对 Cu^{2+} 吸附量分别占了其总吸附量的61.5%和95.5%), 并且在48 h 内均达到吸附平衡状态, 在48~72 h 内生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量略有不同, 但无明显的差异, 说明生物炭对 Cu^{2+} 的吸附过程出现“前快后慢”现象。利用



(a) 松木屑及其制备的生物炭; (b) 花生壳及其制备生物炭
(a) PC and PC biochar; (b) PS and PS biochar

图3 PFOM、PSOM 和 2-PFOM 对 Cu^{2+} 的吸附动力学拟合结果

Fig. 3 The fitting results of sorption kinetics of Cu using PFOM, PSOM and 2-PSOM

PFOM、PSOM 及2-PFOM 模型对生物炭吸附溶液中 Cu²⁺的动力学过程拟合模型参数见表2和表3。2-PFOM 的可调可决系数 r^2_{adj} 在0.96~0.99之间, 明显高于 PFOM (0.54~0.98) 和 PSOM (0.85~0.99)。此外, 随着吸附时间的延长, PFOM 和 PSOM 对于时间较长的数据点的拟合表现出较大的偏差, 说明这两种模型对“慢吸附”过程的评估精度普遍偏低(图1); 而2-PFOM 对于吸附时间较长的数据点的拟合偏差较小。因此, 2-PFOM 可以为松木生物炭和花生壳生物炭对溶液中 Cu²⁺的吸附动力学过程提供一个更为令人满意的拟合性能, 拟合结果与其他领域关于2-PFOM (快速和慢速吸附阶段) 的研究较为一致 (Pan et al., 2012; Pan et al., 2006)。

表2 PFOM 和 PSOM 对铜在吸附剂上的吸附动力学的拟合结果
Table 2 Fitting results of Cu sorption kinetics using PFOM and PSOM

Adsorbent	PFOM			PSOM		
	$w_e/(mg \cdot kg^{-1})$	k_1/h^{-1}	r^2_{adj}	$w_e/(mg \cdot kg^{-1})$	k^*_{2a}/h^{-1}	r^2_{adj}
PC	671±9	1.60±0.21	0.64	689±100	3.68±0.56	0.86
PC2	651±11	0.26±0.02	0.98	705±50	0.36±0.03	0.99
PC3	231±6	0.22±0.02	0.95	254±18	0.31±0.03	0.99
PC4	383±20	0.26±0.06	0.72	414±70	0.39±0.08	0.89
PC5	271±14	0.27±0.06	0.70	291±49	0.43±0.08	0.89
PS	4 157±142	0.85±0.18	0.54	4 410±737	1.29±0.23	0.85
PS2	1 925±27	0.93±0.09	0.89	2 011±164	1.65±0.14	0.96
PS3	3 568±65	0.71±0.08	0.89	3 768±189	1.16±0.06	0.99
PS4	3 985±165	0.23±0.04	0.84	4 299±537	0.36±0.05	0.94
PS5	4 167±171	0.17±0.03	0.89	4 299±538	0.36±0.05	0.94

根据生物炭对 Cu²⁺的吸附出现的这种“前快后慢”现象, 可以将生物炭对 Cu²⁺的吸附过程视为双室吸附过程。这种双室吸附过程是通过吸附速率来确定的, 根据吸附速率常数上的差别将双室划分为快速吸附室和慢速吸附室, 其中快速吸附室的速率常数 (k_1) 较大, 慢速吸附室的吸附速率 (k_2) 较小。快速室是生物炭表面含氧官能团如羧基

(-COOH)、酚羟基 (-OH) 等与重金属离子相互作用的吸附, 慢速室是生物炭通过颗粒内扩散对 Cu²⁺的吸附; 并且这两个室不能够被物理分离开。 k_1 大于 0.34, k_2 小于 0.15, 表明快速吸附室和慢速吸附室间具有不同的吸附特征。对 Cu²⁺的快速吸附分布比例参数 f_1 值超过 0.5 的松木生物炭和花生壳生物炭, 且均大于慢速吸附分布比例参数 f_2 值, 表明这两种生物炭对 Cu²⁺的吸附均以快速吸附占主导地位; 而快速吸附分布比例参数 f_1 值小于 0.5 的松木生物炭和花生壳生物炭, 可能是由于生物炭在吸附 Cu²⁺的过程中很难在较短的时间内均匀散布在溶液中, 导致最初的 8 h 内生物炭对 Cu²⁺吸附较少, 故 $f_1 < f_2$ 。

不同热解温度下制备的生物炭对溶液中 Cu²⁺吸附的快慢及达到 90% 吸附量的时间存在很大差异。热解温度在 200~400 °C 之间, 热解温度与松木生物炭对 Cu²⁺吸附达到 90% 吸附量的时间具有显著正相关; 花生壳生物炭对 Cu²⁺吸附达到 90% 吸附量的时间与热解温度呈显著正相关 (图 4)。换句话说, 随着热解温度的升高, 生物炭对 Cu²⁺在生物炭

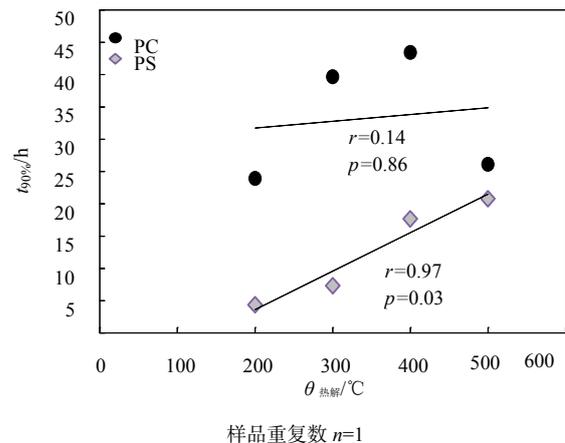


图4 热解温度与吸附量达到 90% 的时间之间的关系
Fig. 4 The relationship between temperature and $t_{90\%}$

表3 2-PFOM 对铜在吸附剂上的吸附动力学的拟合结果

Table 3 Fitting results of Cu sorption kinetics using 2-PFOM

Adsorbent	2-PFOM						
	$w_e/(mg \cdot kg^{-1})$	f_1	f_2	k_1/h^{-1}	k_2/h^{-1}	$t_{90\%}/h$	r^2_{adj}
PC	720±16	0.87±0.01	0.13±0.01	2.01±0.09	0.03±0.01	8.94	0.99
PC2	691±106	0.82±0.09	0.20±0.06	0.34±0.05	0.04±0.04	23.94	0.99
PC3	258±18	0.66±0.07	0.34±0.05	0.38±0.06	0.06±0.05	39.70	0.98
PC4	445±30	0.51±0.03	0.49±0.03	1.02±0.17	0.04±0.01	43.45	0.98
PC5	295±18	0.45±0.03	0.54±0.03	1.96±0.53	0.07±0.01	26.14	0.98
PS	4 587±311	0.70±0.04	0.30±0.03	1.87±0.37	0.06±0.02	18.36	0.96
PS2	1 980±267	0.82±0.07	0.18±0.07	1.29±0.18	0.15±0.07	4.40	0.97
PS3	3 709±383	0.75±0.05	0.25±0.05	1.12±0.13	0.12±0.04	7.35	0.99
PS4	4 153±561	0.35±0.07	0.65±0.07	2.33±1.89	0.11±0.02	17.68	0.97
PS5	4 153±561	0.35±0.07	0.65±0.07	2.33±1.89	0.11±0.02	20.82	0.97

样品重复数 $n=1$

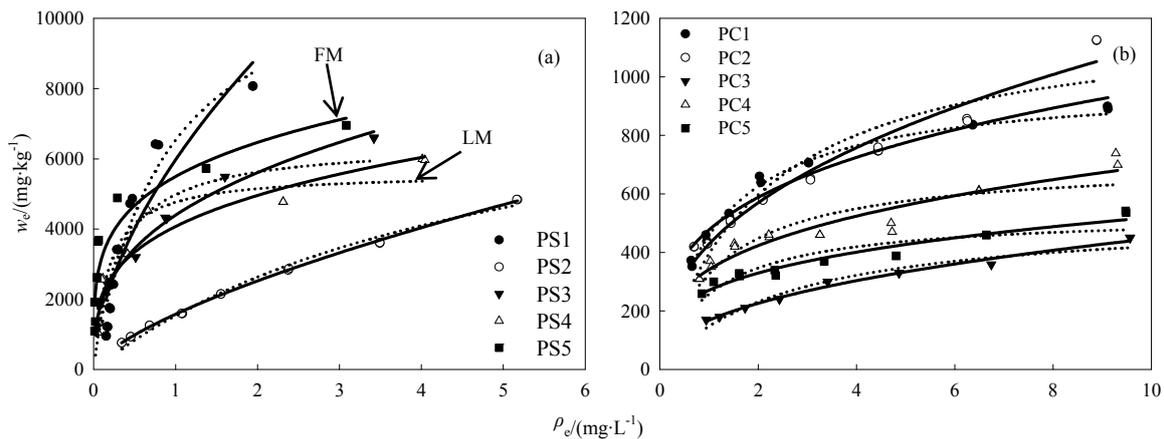
上的总体吸附速率降低,这可以从两方面来解释。一方面,随着热解温度的升高,生物炭表面含氧官能团如羧基(-COOH)、酚羟基(-OH)等含量减少,而这些官能团与重金属离子的吸附能够在较短甚至几分钟的时间内达到平衡(王震宇等,2014)。因此,与高温生物炭相比,低温生物炭可以为快吸附提供了更多的吸附位点,使其总体吸附速率较高。另一方面,随着热解温度的升高,生物炭比表面积增大,颗粒内扩散作用增强,慢吸附对整体吸附的贡献增大,使总体吸附速率降低。

2.3 生物炭对铜的吸附等温线

利用 Langmuir 模型(LM)和 Freundlich 模型(FM)对生物炭(花生壳生物炭和松木生物炭)吸附 Cu²⁺的等温线进行拟合(如图 5),其相应的拟合参数见表 4。对于花生壳生物炭来说,LM 模型对其吸附 Cu²⁺数据的拟合校正相关系数(r_{adj}^2)(0.91~0.99)大于 FM(0.87~0.99),表明 LM 模型更适合于描述花生壳生物炭对 Cu²⁺的吸附。热解温

度高于 300 °C 时,花生壳生物炭对 Cu²⁺吸附的数据更适合于用 FM 模型进行拟合。对于松木生物炭来说,FM 模型对其吸附 Cu²⁺数据的拟合校正相关系数(r_{adj}^2)(0.92~1.00)大于 LM(0.81~0.99),表明 FM 模型更适合于描述松木生物炭对 Cu²⁺吸附,而 FM 模型则更适合对在热解温度较高(≥300 °C)的条件下制备的生物炭对 Cu²⁺的吸附数据进行拟合。FM 模型对由花生壳和松木屑制备的生物炭吸附 Cu²⁺的数据进行拟合所得非线性指数(n)的值在 0.23~0.67 之间(<1.0),且随热解温度的升高 n 值越来越小,这与 Kim et al. (2013) 利用芒草制备的生物炭对 Cd 的吸附研究结果较为一致,说明这两种生物质原料制备的生物炭对 Cu²⁺的吸附具有很强的异质性。

在本研究中,通过计算 0.1 mg·L⁻¹Cu²⁺和 10 mg·L⁻¹Cu²⁺条件下,生物炭对 Cu²⁺吸附的吸附系数(K_d)的值($K_d=w_e/\rho_e$, L·kg⁻¹,表 4)来比较各生物炭对 Cu²⁺的吸附量。随着 ρ_{Cu} 的增加,花生壳生物



样品重复数 $n=2$

图 5 花生壳生物炭 (a) 和松木生物炭 (b) 对 Cu²⁺ 的吸附等温线

Fig. 5 Sorption isotherms of Cu²⁺ onto (a) PS and (b) PC

表 4 FM 和 LM 模型对生物炭吸附 Cu²⁺ 等温线拟合参数

Table 4 Fitted parameters of sorption isotherms using FM or LM

Adsorbent	FM				LM					
	logK _F	n	r _{adj} ²	K _d /(L·kg ⁻¹)		w _m /(mg·kg ⁻¹)	K _L /(L·kg ⁻¹)	r _{adj} ²	K _d /(L·kg ⁻¹)	
				0.1	10				0.1	10
PC	2.57±0.01	0.31±0.01	0.96	1.83	0.08	983±39	0.88±0.05	0.99	4.05	0.02
PC2	2.65±0.01	0.38±0.02	0.96	1.89	0.11	1216±166	0.49±0.10	0.87	1.93	0.07
PC3	2.23±0.01	0.42±0.01	1.00	0.65	0.05	528±42	0.39±0.05	0.95	0.58	0.01
PC4	2.54±0.01	0.29±0.02	0.92	1.77	0.07	712±108	0.85±0.17	0.81	2.79	0.13
PC5	2.44±0.01	0.27±0.02	0.95	1.50	0.05	531±76	0.95±0.18	0.82	2.45	0.11
PS*	3.78±0.02	0.57±0.06	0.87	12.6	1.13	12 290±1 226	1.14±0.21	0.94	74.6	0.02
PS2	3.20±0.00	0.67±0.01	1.00	3.40	0.75	9 165±467	0.20±0.03	0.99	3.12	0.00
PS3	3.65±0.02	0.37±0.02	0.97	18.84	0.10	6 464±1 178	3.39±0.78	0.91	169	0.17
PS4	3.62±0.03	0.34±0.04	0.92	18.84	0.90	5 604±773	5.75±0.95	0.93	275	0.22
PS5	3.75±0.04	0.30±0.03	0.92	28.91	1.17	6 340±882	20.2±3.22	0.94	1219	1.36

logK_F 为 Freundlich 模型吸附系数, (mg·kg⁻¹)/(mg·L⁻¹)ⁿ; 样品重复数 $n=2$

炭和松木生物炭的 K_d 值均大幅度下降,这是因为生物炭对 Cu^{2+} 的吸附为非线性吸附(图 3)。从表 4 和图 5 可以看出,对于花生壳生物炭,随着热解温度的升高,花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量先呈现下降趋势,当温度高于 500 °C 时,花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量趋势发生转变,在热解温度为 500 °C 时,花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量最大。这种现象在其他文献中也有报道,如吴敏等(2013)等利用滇池底泥制备的生物炭吸附 Cu^{2+} 其结果表明随热解温度的增加底泥生物炭对铜的最大吸附量降低,在热解温度升高至 400 °C 以上时变化趋势开始转变;而 Uchimiya et al.(2011)利用棉籽壳制备的生物炭吸附重金属的研究结果表明在热解温度升高至 800 °C 时吸附量变化趋势开始发生转变。这种趋势转变现象可以从两个方面进行解释。其一, Cu^{2+} 可能是通过表面络合而被花生壳生物炭吸附,花生壳及其制备的生物炭表面含有较多的含氧官能团,这些官能团易与 Cu^{2+} 发生络合形成表面络合物。随着热解温度的升高,生物炭中 H 和 O 含量减少(表 1),与之相对应的生物炭表面含氧官能团减少(图 2),从而使 Cu^{2+} 在生物炭上的吸附量降低。其二,随热解温度的升高,生物炭比表面积增大,孔填充效应增强,从而增大 Cu^{2+} 在生物炭上的吸附量。松木生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量无明显规律性变化,但在热解温度为 200 °C 时松木生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量最大。

3 结论

(1) 生物炭对铜吸附动力学研究表明:生物炭对 Cu^{2+} 的吸附过程可划分为快吸附和慢吸附两个一级动力学阶段,其中快速吸附阶段是生物炭表面官能团重金属离子直接发生吸附作用,慢速吸附阶段是生物炭通过颗粒内扩散作用被生物炭吸附,且在 48 h 内达到吸附平衡状态。随热解温度的升高,生物炭表面含氧官能团减少,内部孔隙增多,限制了生物炭对 Cu^{2+} 的总体吸附速率,使得生物炭对 Cu^{2+} 吸附达到 90% 吸附量的时间延长。生物炭中含氧官能团种类以及扩散作用是影响吸附过程中快吸附和慢吸附分布比例和速率的主要因素。

(2) 花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量高于松木生物炭,这是因为花生壳灰分含量高于松木生物炭。利用 FM 模型对花生壳和松木屑制备的生物炭吸附 Cu^{2+} 的数据进行拟合所得非线性指数 (n) 的值在 0.23~0.67 之间,且随热解温度的升高 n 值越来越小。此外,随着热解温度的升高,花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量先呈现下降趋势,当热解温度为 500 °C 时,花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量变化趋势发生转变,而松木生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量则无明显规律性

变化。此外,在热解温度为 500 °C 时,花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能最佳;而松木生物炭在热解温度为 200 °C 时对 Cu^{2+} 的吸附性能最佳。

参考文献:

- BUSTIN R M, GUO Y. 1999. Abrupt changes (jumps) in reflectance values and chemical compositions of artificial charcoals an inertinite in coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 38(3-4): 237-260.
- CHEN B L, ZHOU D D, ZHU L Z. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science and Technology*, 42(14): 5137-5143.
- CHEN Z M, XIAO X, CHEN B L, et al. 2015. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures [J]. *Environmental Science and Technology*, 49(1): 309-317.
- CHUN Y, Sheng G, CHIOU C, et al. 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. *Environmental Science and Technology*, 38 (17): 4649-4655.
- GASKIN J W, STEINER C, HARRIS K, et al. 2008. Effect of lowtemperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. *Transaction of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 51(6): 2061-2069.
- JIANG S S, HUANG L B, NGUYEN T A H, et al. 2016. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions [J]. *Chemosphere*, 142: 64-71.
- KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar) [J]. *Environmental Science and Technology*, 44(4): 1247-1253.
- KIM W K, SHIM T, KIM Y S, et al. 2013. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 138: 266-270.
- LU H L, ZHANG W H, YANG Y X, et al. 2012. Relative Distribution of Pb^{2+} Sorption Mechanisms by Sludge-Derived Biochar [J]. *Water Research*, 46(3): 854-862.
- LUKE B, EDUARDO M J, JOSE L G, et al. 2011. A review of biochars, potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, (159): 3269-3282.
- OZAKI T, KIMURA T, OHNUKI T, et al. 2003. Association mechanisms of Europium(III) and Curium(III) with *Chlorella vulgaris* [J]. *Environmental toxicology and chemistry*, 22(11): 2800-2805.
- PARK J, LEE Y, RYU C, et al. 2014. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields [J]. *Bioresource Technology*, 155: 63-70.
- PAN B, XING B S. 2010. Adsorption kinetics of 17 alpha-ethinyl estradiol and bisphenol A on carbon nanomaterials. I. Several concerns regarding pseudo-first order and pseudo-second order models [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 10(5): 838-844.
- PAN B, WANG P, WU M, et al. 2012. Sorption kinetics of ofloxacin in soils and mineral particles [J]. *Environmental Pollution*, 171: 185-190.
- PAN B, XING B S, LIU W X, et al. 2006. Two-compartment sorption of phenanthrene on eight soils with various organic carbon contents [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41(8): 1333-1347.
- UCHIMIYA M, WARTELE L H, KLASSON K T, et al. 2011. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(6): 2501-2510.
- UZOMA K C, INOUE M, ANDRY H, et al. 2011. Effect of cow manure

- biochar on maize productivity under sandy soil condition [J]. *Soil Use and Management*, 27(2): 205-212.
- WANG Z, LIU G, ZHENG H, et al. 2015. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution [J]. *Bioresource Technology*, 177: 308-317.
- WANG Z Y, ZHENG H, LUO Y, et al. 2013. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil [J]. *Environmental Pollution*, 174: 289-296.
- YUAN J. H, XU R K, ZHANG H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 102(3): 3488-3497.
- ZHENG H, WANG Z, ZHAO J, et al. 2013. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures [J]. *Environmental Pollution*, 181: 60-67.
- ALBERTO B C, 王航, 吕春欣, 等. 2015. 不同温度下松木生物质炭对阿特拉津的吸附性能研究[J]. *生态环境学报*, 24(3): 505-510
- 陈威, 胡学玉, 张阳阳, 等. 2015. 水稻秸秆热解生物炭固碳潜力估算[J]. *环境科学与技术*, 38(11): 265-270.
- 刘德军, 邵志刚, 高连兴. 2012. 花生壳挤压破碎力学特性实验[J]. *沈阳农业大学学报*, 43(1): 81-84.
- 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]. *农业环境科学学报*, 31(11): 2277-2283.
- 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 2012. 不同作物原料热解生物炭对溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附特性[J]. *生态环境学报*, 21(1): 146-152.
- 吴敏, 宁平, 吴迪. 2013. 滇池底泥制备的生物炭对重金属的吸附研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 38(2): 102-105.
- 吴诗雪, 王欣, 陈灿, 等. 2015. 凤眼莲、稻草和污泥制备生物炭的特性表征与环境影响解析[J]. *环境科学学报*, 35(12): 4021-4032
- 王震宇, 刘国成, Monica Xing, 等. 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.

Study on the Adsorption of Cu²⁺ to Biochars Produced from Peanut Shells and Pine Chips

ZHOU Dandan, WU Wenwei, ZHAO Jing, CHU Gang, LIANG Ni, WU Min*

Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

Abstract: Biochar is a carbonous material, and has attracted great research attention. In this study, eight biochars from Peanut shell and pine chip prepared at 200~500 °C by oxygen-limited pyrolysis, and characterized for their elemental composition, functional groups, surface area, surface morphology and sorption properties with Cu²⁺. The results showed that with the increase of pyrolysis temperature, ash, pH, BET increased, and the degree of aromatic enhancement. The adsorption of Cu²⁺ on biochars can be divided into in two stages: fast and slow adsorption. The fractions of fast and slow adsorption were dependent on the content of oxygen-containing functional group and the mineral components. Fast sorption compartment was attributed to the direct adsorption of Cu²⁺ on surface acidic functional groups of biochars, and slow sorption compartment was resulted from the adsorption of Cu²⁺ on biochar through particle diffusion. FM model is more suitable for fitting the adsorption of Cu²⁺ on biochars, and the nonlinear index (*n*) values between 0.23~0.67 and decreased with increasing pyrolysis temperature. In addition, following 500 °C, the adsorption capacity of Cu²⁺ on PS biochars decreased with the increase of pyrolysis temperature, but sudden increase the adsorption capacity of Cu²⁺ at 500 °C. The adsorption capacity of Cu²⁺ on PC biochars was no obvious regularity with the increase of pyrolysis temperature. PS5 have the optimum adsorption performance of Cu²⁺ on PS biochars, and PC2 have the optimum adsorption performance of Cu²⁺ on PC biochars.

Key words: biochar; Cu²⁺; adsorption