

doi: 10.12029/gc20220509001

杨育振,高宝龙,黄屹,肖德长,陈飞,罗恒,李丽芬,吴刚. 2023. 中高热解温度下秸秆基生物炭对铅、镉的吸附特性研究[J]. 中国地质, 50(1): 52–60.

Yang Yuzhen, Gao Baolong, Huang Yi, Xiao Dechang, Chen Fei, Luo Heng, Li Lifan, Wu Gang. 2023. The adsorption characteristics of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by straw based biochars generated at medium–high pyrolysis temperatures[J]. *Geology in China*, 50(1): 52–60(in Chinese with English abstract).

## 中高热解温度下秸秆基生物炭对铅、镉的吸附特性研究

杨育振<sup>1,2</sup>,高宝龙<sup>1,2</sup>,黄屹<sup>1,2</sup>,肖德长<sup>1,2</sup>,陈飞<sup>1,2</sup>,罗恒<sup>1,2</sup>,李丽芬<sup>1,2</sup>,吴刚<sup>1,2</sup>

(1. 中国冶金地质总局中南地质调查院,湖北 武汉 430080;2. 中国冶金地质总局矿产资源研究院,北京 101300)

**摘要:**【研究目的】热解温度和原材料对秸秆基生物炭吸附重金属性能的影响。【研究方法】本文以玉米秸秆和水稻秸秆作为原料,在限氧条件下,通过热解法于中温(450℃)和高温(600℃)下制备秸秆基生物炭 S450、S600、Y450 和 Y600,研究不同类型生物炭的材料表面特性差异及对溶液中  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  吸附特性的影响。【研究结果】结果表明,热解温度对生物炭理化性质影响明显,随着热解温度的升高,产率下降,碳元素含量增大,氮、氢和氧元素含量有所降低,而且比表面积、总孔体积和平均孔径均有所减小。4 种秸秆基生物炭对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附以化学沉淀反应为主,随着热解温度的升高,生物炭对  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的吸附量和吸附速率也随之增大,而且玉米秸秆生物炭对  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的吸附量明显高于水稻秸秆生物炭的吸附量。【结论】4 种生物炭对溶液中  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附分别为多层吸附和单分子层吸附,而且热解温度较高的秸秆基生物炭均表现出对重金属  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  更强的吸附能力。研究结果可为秸秆资源化利用、重金属污染及环境修复提供参考。

**关键词:**热解温度;秸秆生物炭; $Pb^{2+}$ ; $Cd^{2+}$ ;吸附;废水;土壤;环境地质调查工程

**创 新 点:**不同类型原材料生物炭对重金属离子的差异化吸附及竞争吸附;制备温度对生物炭吸附重金属离子的影响。

中图分类号:X505; X71

文献标志码:A

文章编号:1000–3657(2023)01–0052–09

## The adsorption characteristics of $Pb^{2+}$ and $Cd^{2+}$ by straw based biochars generated at medium-high pyrolysis temperatures

YANG Yuzhen<sup>1,2</sup>, GAO Baolong<sup>1,2</sup>, HUANG Yi<sup>1,2</sup>, XIAO Dechang<sup>1,2</sup>,  
CHEN Fei<sup>1,2</sup>, LUO Heng<sup>1,2</sup>, LI Lifan<sup>1,2</sup>, WU Gang<sup>1,2</sup>

(1. Central South Geological Survey Institute, China Metallurgical Geology Bureau, Wuhan 430080, Hubei, China; 2. Institute of Mineral Resources Research, China Metallurgical Geology Bureau, Beijing 101300, China)

**Abstract:** This paper is the result of environmental geological survey engineering.

**[Objective]** Effect of pyrolysis temperature and raw materials on adsorption of heavy metals by straw-based biochar. **[Methods]**

收稿日期:2022–05–09;改回日期:2022–08–20

基金项目:湖北省自然资源科技项目(ZRZY2020KJ05)资助。

作者简介:杨育振,男,1986年生,学士,高级工程师,主要从事矿产和环境地球化学调查研究工作;E-mail:527657213@qq.com。

通讯作者:高宝龙,男,1979年生,博士,正高级工程师,主要从事矿产勘查及应用地球物理研究工作;E-mail:45371309@qq.com。

Corn straw and rice straw were used as raw materials to prepare straw based biochars (i.e. S450, S600, Y450, Y600) under anoxic conditions at 450°C and 600°C. And the differences in their surface characteristics and their adsorption capacity for  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in solutions were studied. **[Results]** The results showed that the pyrolysis temperature had a significant effect on the physicochemical properties of different biochars. With the increase of pyrolysis temperature, the C contents of biochars increased, but N, H, O contents decreased. Besides, their specific surface area, total pore volume and average pore diameter all showed a decreased tendency. As the result of the increase of pyrolysis temperature, the adsorption capacity and rate of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  increased. Meanwhile, the adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  of corn straw biochar was significantly higher than that of rice straw biochar. The adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by the four biochars was dominated by chemical precipitation. **[Conclusions]** The adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  was mainly multilayer and monolayer adsorption, respectively. Straw based biochars with higher pyrolysis temperature had higher adsorption capacity for  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ . This study is useful for straw resource utilization and heavy metal pollution remediation.

**Key words:** pyrolysis temperature; straw based biochar;  $Pb^{2+}$ ;  $Cd^{2+}$ ; adsorption; wastewater; soil; environmental geological survey engineering

**Highlights:** Differential and competitive adsorption of heavy metal ions by different types of raw materials biochar; Effect of preparation temperature on adsorption of heavy metal ions by biochar.

**About the first author:** YANG Yuzhen, male, born in 1986, bachelor, senior engineer, engaged in mineral and environmental geochemical survey; E-mail: 527657213@qq.com.

**About the corresponding author:** GAO Baolong, male, born in 1979, doctor, professor level senior engineer, engaged in mineral exploration and applied geophysics; E-mail: 45371309@qq.com.

**Fund support:** Supported by Natural Resources Science and Technology project of Hubei Province (No.ZRZY2020KJ05).

## 1 引言

随着中国工业化发展与革新,在提高生产力的同时,还伴随着次生环境问题。以铅(Pb)、镉(Cd)为主的重金属广泛存在于电池、皮革、采矿和冶金等工业废水中,但因其环境中无法被生物利用或代谢,会通过食物链累积富集,最终对人体产生毒性和致癌性(Yoon et al., 2017; Lin et al., 2022)。Pb和Cd已经成为中国局部地区的典型重金属污染物,在土壤、沉积物、水体和植物中均有不同程度的分布,对人体健康和生态环境造成了极大影响(Liu et al., 2020; 杨育振等, 2020, 2021; 王昌宇等, 2021; 尹德超等, 2022)。因此,重金属污染的高效处置一直是中国环境污染治理领域的热点之一。常见的重金属废水治理手段有化学沉淀、吸附、离子交换和膜过滤等,其中吸附法具有较高的吸附容量、吸附剂制备简单、不产生二次污染的优势,是对环境友好的技术之一(Kaur et al., 2021; Cheng et al., 2022)。在众多吸附剂的选择中,包括生物炭、碳气凝胶、碳纳米管和石墨烯在内的碳基吸附材料具备丰富的孔隙结构和较大的比表面积,在重金属废水吸附过程中表现出卓越性能(Yang et al., 2019)。

生物炭是一种细颗粒状木炭,由生物质材料在限氧或无氧条件下热解产生,含有丰富的有机官能团(羧基、羰基、内脂基、羟基等)、无机矿物组分以及芳香结构,且原材料分布广泛,近年来在土壤固碳、温室气体减排、固体废弃物资源化利用等领域被广泛研究和应用(Lehmann et al., 2006, 2011)。此外,中国作为世界农业生产大国,拥有丰富的生物质废弃物,每年产生的各类农作物秸秆总量约7亿t,其中水稻、小麦、玉米等农作物秸秆约5亿t(刘莹莹等, 2012; 李瑞月等, 2015)。然而目前,农作物秸秆的处置是中国正面临的一大难题。利用农作物秸秆制备生物炭,可以缓解焚烧处置过程引起的环境影响,同时,生物炭作为良好的吸附剂解决水体重金属污染问题,也有利于重金属回收再利用。

近年来,已有研究人员对不同类型秸秆生物炭吸附特性进行了详尽的研究(Poucke et al., 2018),但在制备温度、原材料及吸附剂种类等多因素影响下,生物炭表面特征及吸附特性研究仍较为有限。为此,本文选用水稻和玉米两种常见的粮食作物秸秆,分别在中温(450°C)和高温(600°C)条件下热解制备生物炭成品,对其产率、孔隙参数等物理特性及元素组成、表面官能团等化学特性进行表征,并

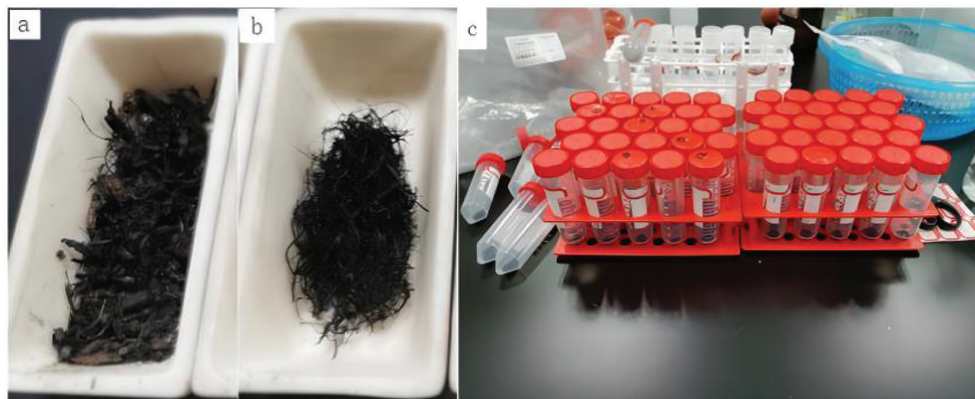


图1 生物炭样品和实验过程照片

a—玉米秸秆生物炭;b—水稻秸秆生物炭;c—吸附实验

Fig.1 Photos of biochar samples and experimental process

a—Corn straw biochar; b—Rice straw biochar; c—Adsorption experiment

通过建立等温吸附和吸附动力学模型分别探究其对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附性能,以此分析中温及高温秸秆生物炭对重金属  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附机理,为农业废弃物资源化以及生物炭处理重金属污染提供实验依据和数据支撑。

## 2 材料与方法

### 2.1 生物炭的制备与表征

水稻秸秆和玉米秸秆采集于湖北省阳新县,将秸秆粉碎后用纯水洗净烘干,置于高温管式炉(OTF-1200X)中,设置升温速率为  $10^{\circ}C/min$ ,于中温( $450^{\circ}C$ )和高温( $600^{\circ}C$ )条件下恒温热解 6 h,期间通入  $N_2$  限氧,  $N_2$  流量为  $100 mL/min$ ,结束后冷却至室温取出(图1)。制备完成后,将所得生物炭使用玛瑙研钵研磨过 100 目筛,储存备用。根据生物质原材料和热解温度的不同,4种秸秆生物炭分别记为 S450(水稻,  $450^{\circ}C$ )、S600(水稻,  $600^{\circ}C$ )、Y450(玉米,  $450^{\circ}C$ )和 Y600(玉米,  $450^{\circ}C$ )。

4种生物炭的物理及化学特性表征方法如下:

(1)产率:通过热解前后样品的质量比计算生物炭产率。(2)元素含量:采用 Elementar Vario EL cube 元素分析仪测定生物炭样品中 N、C、H、O 元素的相对百分含量。(3)无机组分含量:将待测样品加酸,用电热板消解后定容,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行测试。(4)比表面积及孔径分布:以氮气为吸附介质,采用麦克 ASAP2460 全自动比表面及孔隙度分析仪对生物炭样品测试其孔隙

特征,包括比表面积、孔体积、微孔体积、平均孔径。(5)表面官能团分布:选用 Thermo Scientific Nicolet 6700 的傅立叶红外光谱仪进行官能团测定,在  $25^{\circ}C$ 、波数范围为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  条件下,采用溴化钾压片法对生物炭样品进行扫描。

### 2.2 吸附动力学实验

分别称取生物炭样品 0.1 g,放入 50 mL 离心管中,分别加入 25 mL、pH 为  $5\pm 0.05$  的  $400\text{ mg/L}$   $Pb(NO_3)_2$  溶液和  $50\text{ mg/L}$  的  $CdCl_2$  溶液,以  $0.01\text{ mol/L}$   $NaNO_3$  溶液作为背景电解质,用以提供必要的离子强度。摇匀后将样品放入恒温振荡器中,在  $30^{\circ}C$ 、 $150\text{ r/min}$  的条件下振荡 5、10、30、60、180 min,取出并用  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,测定上清液中对离子浓度(图1)。实验过程中均设有平行对照组以保证实验结果的可靠性。样品中  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  含量用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试。动力学吸附实验采用 Lagergren 准一级动力学模型(公式1)、准二级动力学模型(公式2)对吸附结果进行拟合。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

式中:  $Q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $Q_t$  为  $t$  时刻对应的吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{h}$ ;  $k_1$  为准一级吸附速率常数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级吸附速率常数  $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 。

### 2.3 等温吸附实验

分别称取生物炭样品 0.1 g,放入 50 mL 离心管中,再向其中分别加入 25 mL、pH 为  $5.0\pm 0.05$  的不同



初始浓度的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液(200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L, 800 mg/L)和 $CdCl_2$ 溶液(10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L),以0.01 mol/L  $NaNO_3$ 溶液作为背景电解质,用以提供必要的离子强度。摇匀后将样品放入恒温振荡器中,在30℃, 150 r/min的条件下振荡24 h,取出并用0.45  $\mu m$ 微孔滤膜过滤,测定上清液中对应离子浓度。实验过程中均设有平行对照组以保证实验结果的可靠性。样品中 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 含量用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试。采用Langmuir模型(公式4)和Freundlich模型(公式5)对生物炭样品等温吸附 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的实验数据进行拟合,生成等温吸附曲线。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (3)$$

$$Q_e = \frac{Q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad (4)$$

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

式中: $Q_e$ 为平衡吸附量,mg/g; $C_0$ 为吸附质溶液的初始浓度,mg/L; $C_e$ 为吸附平衡时的溶液浓度,mg/L; $V$ 为溶液体积,L; $M$ 为吸附剂(生物炭)的质量,g; $Q_{max}$ 为生物炭饱和和吸附量,mg/g; $b$ 为Langmuir吸附常数,L/mg; $K_f$ 为Freundlich等温常数; $n$ 为吸附强度。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 生物炭的物理及化学特性

生物炭成品产率及C、N、H、O相对含量如表1所示,两种不同秸秆制备的生物炭产率在25%~33%,相同温度条件下,S450和S600产率略高于Y450和Y600,且产率均随着热解温度的升高有一定程度降低。随着热解温度的升高,生物炭中C元素含量升高,而N、H、O各元素含量相对减少,表明生物质材料在厌氧热解过程中伴随着长链的裂解和稠环的形成,使制得的生物炭更加稳定,符合传统木质素生物质制

备生物炭的特征(Knudsen et al., 2004; Ro et al., 2010; Ye et al., 2015)。生物炭中原子比H/C、O/C和(O+N)/C常用于表征生物炭样品的芳香性、亲水性与极性,由表1可知H/C、O/C数值随着热解温度的升高而减小,表明秸秆生物炭中含氧物质和脂肪族化合物减少,其芳香性更强,而亲水性下降,(O+N)/C的变化则表明秸秆生物炭的亲水性和极性随热解温度的升高而有所降低(Gunasekara et al., 2003; Chen et al., 2005; Chen et al., 2014)。

4种生物炭的比表面积和孔径参数如表2所示,结果表明S450和S600比表面积明显大于Y450和Y600,随着热解温度的升高,比表面积、总孔体积和平均孔径均有所减小,微孔体积则变化不大,与已有研究结果不完全一致(Wang et al., 2019)。分析其原因,在低温热解条件下,生物炭逐步形成较为完善的孔隙结构,但随着热解温度的升高,生物炭内部相邻孔壁塌陷,部分微孔结构容易扩展为中孔和大孔,从而出现相关参数随着温度升高反而有所降低的现象,这与生物质原材料种类、制备条件等有关(廖希凯等,2015; Sarfraz et al., 2019)。

4种生物炭样品的红外光谱图如图2所示,同种生物质材料制备出的生物炭样品特征吸收峰较为接近,表明其表面官能团种类大致相同。4种生物炭在470.55  $cm^{-1}$ 、798.38  $cm^{-1}$ 和1087.67  $cm^{-1}$ 的3个特征峰均归属于Si-O-Si,由其峰值可见,在高温条件下,秸秆生物炭 $SiO_2$ 含量明显增加(Yang et al., 2008)。在1618.01  $cm^{-1}$ 左右均出现的吸收峰可能是C=O、C=C振动产生,且对应芳香族特征,随着温度的升高,生物炭芳香化程度增强,这与前面元素分析结果保持一致。在3500  $cm^{-1}$ 左右,S450、S600和Y600均出现3个吸收峰,而Y450只在3452  $cm^{-1}$ 出现1个吸收峰,这是由于酚羟基中羟基振动产生,出现3个峰可能是样品干燥不彻底或吸水导致,

表1 4种秸秆生物炭的产率及元素分析

Table 1 The productivity and elemental analysis of four biochars

样品	产率/%	C、N、H、O所占质量分数/%				原子比		
		N	C	H	O	H/C	O/C	(O+N)/C
S450	32.7	1.81	44.18	2.91	14.06	0.07	0.32	0.36
S600	29.3	1.36	52.51	2.33	9.48	0.04	0.18	0.21
Y450	27.1	3.16	56.8	6.35	16.1	0.11	0.28	0.34
Y600	25.6	2.09	63.4	3.93	12.43	0.06	0.2	0.23

表2 四种秸秆生物炭的比表面积、孔体积及平均孔径  
Table 2 Specific surface area, pore volume and average pore size of four biochars

样品名称	BET比表面积	总孔体积	微孔体积	平均孔径/nm
	/( $m^2/g$ )	/( $cm^3/g$ )	/( $cm^3/g$ )	
S450	264.8736	0.139975	0.082924	2.1138
S600	218.0784	0.109446	0.072284	2.0075
Y450	22.4246	0.014851	0.004407	2.6491
Y600	10.1417	0.00878	0.005563	1.7314

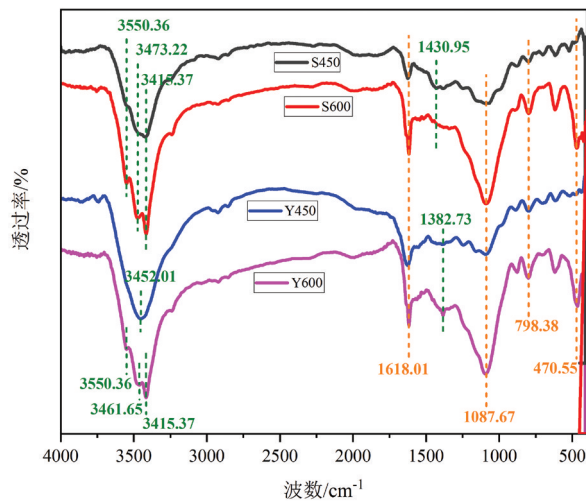


图2 S450、S600和Y450、Y600的红外光谱图

Fig.2 FT-IR Spectra of S450, S600, Y450 and Y600

Y450中则不存在其他杂峰。S450在 $1430.95\text{ cm}^{-1}$ 左右出现的吸收峰,可能为纤维素、半纤维素和木质素中O-H、C=O和C-H基团(Keiluweit et al., 2010)。

### 3.2 生物炭对溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的动力学吸附

吸附动力学是确定吸附速率的重要特性,吸附速率往往与吸附质和吸附剂的相互作用以及外界环境因素有关。从图3可以看出,在0~10 min内,4种生物炭对 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附量随着时间的延长迅速增加,在10~60 min内吸附量增加趋势明显放缓,

在60 min时,溶液中对离子浓度已无明显变化,表明在60 min时吸附已经基本达到平衡。初始阶段吸附主要发生在生物炭表面,随着吸附反应的进行,重金属离子逐渐扩散进入生物炭的内部,使得传质作用有所减慢。

将4种生物炭对 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附结果采用准一级和准二级动力学模型进行线性拟合,结果见表3。对比 $R^2$ 大小可知,准二级动力学模型对4种生物炭吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的拟合结果更好,可推测出此吸附过程的吸附机理主要为化学沉淀反应。在生物炭中存在着多种矿物组分,能够溶解在水环境中释放出磷酸根、碳酸根等多种阴离子,从而与重金属离子产生共沉淀作用(Baig et al., 2014)。通过吸附速率常数 $k_2$ 的大小可以看出,热解温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的生物炭对 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附速率要高于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的生物炭的吸附速率,这一点在生物炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附过程中表现尤为明显,与已有的研究结论一致(吴敏等, 2013;黄华等, 2014)。

### 3.3 生物炭对溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的等温吸附

生物炭的等温吸附过程常用Langmuir和Freundlich模型拟合,其中Langmuir方程是理论推导公式,假定固体表面有大量的吸附活性中心,当吸附活性中心被全部占据,即达到最大吸附量,表示满足理想情况下在均质表面上吸附单分子层且彼此之间没有相互作用的单层吸附;而Freundlich方程

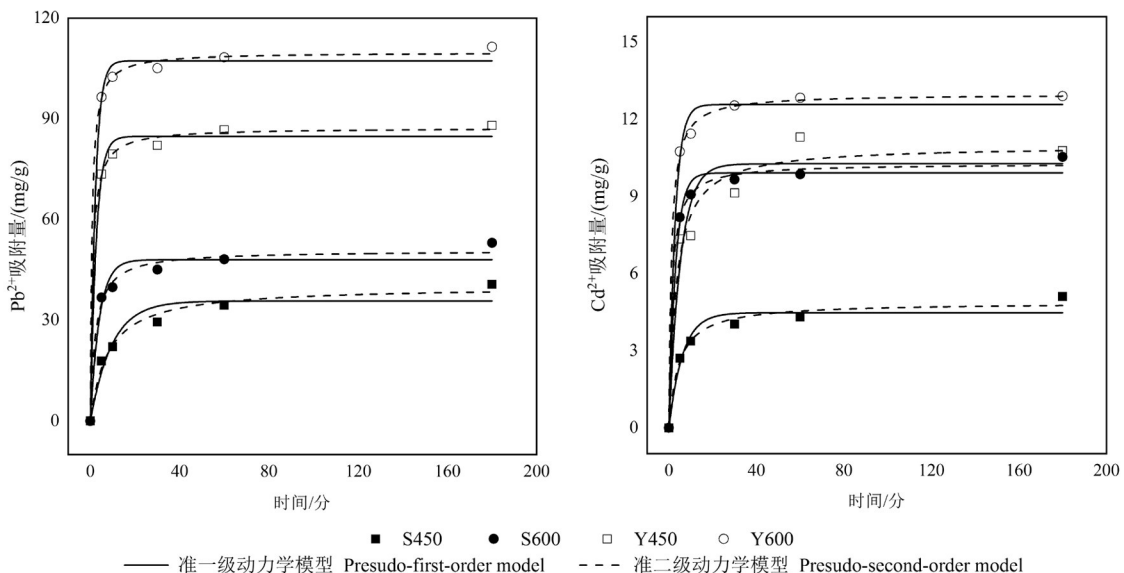


图3 不同吸附时间下4种秸秆炭 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附曲线

Fig.3 The curves of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption by four biochars under different adsorption time

表3 4种秸秆炭对Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的吸附动力学方程拟合参数Table 3 Fitting parameters of kinetic equations for Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> adsorption by four biochars

生物炭	金属离子	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		Q <sub>e</sub> /(mg/g)	k <sub>1</sub> /h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> /(mg/g)	k <sub>2</sub> /[g/(mg·h)]	R <sup>2</sup>
S450	Pb <sup>2+</sup>	35.736	0.240	0.927	40.083	0.003	0.980
S600		48.038	0.575	0.960	50.757	0.009	0.987
Y450		84.760	0.889	0.992	87.269	0.012	0.998
Y600		107.261	1.026	0.995	109.770	0.013	0.999
S450	Cd <sup>2+</sup>	4.486	0.370	0.946	4.881	0.046	0.981
S600		9.920	0.759	0.989	10.283	0.074	0.997
Y450		10.275	0.439	0.922	10.980	0.028	0.963
Y600		12.578	0.826	0.991	12.984	0.069	0.999

属于经验公式,没有最大吸附量,适用于物理吸附、化学吸附及溶液吸附,通常被用来描述多层吸附,吸附质的吸附量随着吸附剂浓度的升高而增大。

Freundlich等温吸附模型能够更好描述4种生物炭对溶液中Pb<sup>2+</sup>的等温吸附过程,表明该吸附主要为多层吸附。随着热解温度的升高,相同生物质原料的生物炭对Pb<sup>2+</sup>的吸附量均逐渐增大。Langmuir等温吸附模型能够更好描述4种生物炭对溶液中Cd<sup>2+</sup>的等温吸附过程,表明该吸附主要为单分子层吸附,对比4种生物炭,其吸附容量Y600>Y450>S600>S450。吸附曲线及拟合结果分别见图4和表4。

从上述结果可以看出,对于相同的生物质原料,升高热解温度有助于提高生物炭对Pb<sup>2+</sup>的吸附容量,而且在相同热解温度下,玉米秸秆生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量大于水稻秸秆生物炭。与前人已有研究结果相比,Y450和Y600对Cd<sup>2+</sup>的吸附量大于棉花秸秆生物炭(Q<sub>e</sub>=10 mg/g)、臭氧活性炭(Q<sub>e</sub>=13.4 mg/g)、松树皮生物炭(Q<sub>e</sub>=5.4 mg/g)以及小麦秸秆生物炭(Q<sub>e</sub>=6.0 mg/g)等,表明秸秆基生物炭作为吸附剂的巨大潜力(Sánchez-Polo and Rivera-Utrilla, 2002; Mohan et al., 2007; 刘莹莹等, 2012; 郭文娟等, 2013)。

### 3.4 生物炭吸附重金属机理探讨

生物炭的吸附特性一方面与其物理性质(表面积和孔结构)和化学性质(表面化学性能)有关,另一方面则与生物炭中含有的碳酸盐、磷酸盐等灰分以及二氧化硅等无机矿物组分有关。本实验研究结果表明玉米秸秆和水稻秸秆生物炭对Cd<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>有着良好的吸附性能。FTIR及4种生物炭的动力学吸附模型拟合结果说明其吸附过程受化学吸附机理控制。生物炭中一般含有碳酸盐、磷酸盐等灰分以及二氧化硅等无机矿物组分,可能与重金属离子生成沉淀,附着在生物炭的表面或悬浮在溶液中,例如PbCO<sub>3</sub>等(Inyang et al., 2011, 2012)。生物炭表面的官能团可以与重金属发生表面络合作用,生成配位化合物,这在生物炭对重金属的吸附机理中也较为常见,例如生物炭表面羧基、酚类和乳酸官能团与重金属的络合等(Mohan et al., 2007; Peng et al., 2017)。

另外,生物炭对重金属的作用机理还有物理吸附、离子交换以及静电吸附等。物理吸附是一个相对较弱的过程,涉及到重金属向吸附材料的孔隙中扩散运动,然后在其表面沉积,吸附材料的孔径分布和表面积是物理吸附的重要影响因素(Kruk et

表4 4种秸秆生物炭对Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>等温吸附的拟合参数Table 4 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models for adsorption isotherms of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on four biochars

生物炭	金属离子	Langmuir模型			Freundlich模型		
		Q <sub>max</sub> /(mg/g)	b/(L/mg)	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
S450	Pb <sup>2+</sup>	111.180	0.019	0.773	4.547	24.505	0.957
S600		118.588	0.272	0.517	8.481	56.362	0.815
Y450		107.962	0.020	0.857	4.970	27.150	0.972
Y600		124.925	0.054	0.570	5.228	36.544	0.866
S450	Cd <sup>2+</sup>	7.703	1.407	0.940	5.383	4.025	0.890
S600		21.363	1.383	0.998	2.552	10.405	0.922
Y450		24.395	1.339	0.866	2.213	11.988	0.767
Y600		42.536	0.999	0.966	1.383	22.112	0.933



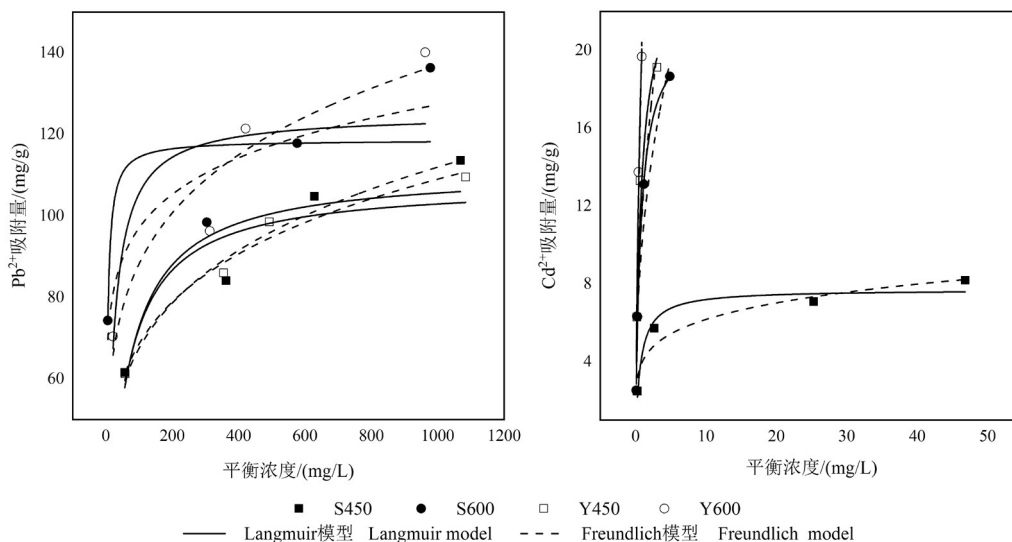


图4 不同初始浓度下4种秸秆生物炭对 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的吸附曲线  
Fig.4 The curves of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  adsorption by four biochars under different initial metal concentrations

al., 1999; Zuo, 2018)。

重金属与质子在羧基、羟基等含氧官能团上的离子交换是碳吸附剂吸附重金属的主要机制之一。在离子交换过程中,生物炭对重金属的吸附量在很大程度上取决于金属污染物的离子尺寸和生物炭的表面官能团化学性质。阳离子交换量(CEC)和溶液的pH值是影响生物炭对重金属吸附性能的重要因素(Wang et al., 2011; Dong et al., 2018)。

带正电荷的重金属离子和带负电荷的生物炭表面,容易产生静电吸附作用,尤其是生物炭表面存在官能团的时候,由于大多数生物炭表面电荷的不同,静电吸附对吸附量的贡献程度也存在较大差异,这与溶液的pH值和生物炭材料的等电点有关(Dong et al., 2011; Mukherjee et al., 2011; Lü et al., 2018)。

除此以外,4种生物炭材料对 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的吸附量差异较为明显,这可能与两种离子的水合离子半径有关。在水环境条件下,金属阳离子均以水合金属离子形式存在,水合离子半径越大,水化能力越强,则越难以被外界吸附质材料所吸附。 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的水合离子半径分别为0.410 nm和0.426 nm,因此相比之下, $Cd^{2+}$ 更难以被外界所吸附(Tansel et al., 2006)。

## 4 结 论

采用450℃和600℃作为热解温度,以玉米秸秆和水稻秸秆为原料,制得秸秆基生物炭,考察其表

面特征及对重金属 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的吸附效果,得出结论如下:

(1)随着热解温度的升高,产率下降,碳元素含量增大,其中Y600含碳比例高达63.4%,氮、氢和氧元素含量有所降低,而且比表面积、总孔体积和平均孔径均有所减小,Si-O-Si含量明显增加。

(2)4种生物炭对 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的吸附过程以化学作用为主,其中玉米秸秆生物炭对 $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的吸附量明显高于水稻秸秆生物炭的吸附量,且随着热解温度升高有所增大。在体系中 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的初始浓度为400 mg/L和50 mg/L时,Y600对相应离子吸附量分别可达109.77 mg/g和12.98 mg/g。

(3)根据等温吸附实验拟合结果,4种生物炭对 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的吸附分别为多分子层吸附和单层吸附,且热解温度影响明显,在后续工作中可开展对相关吸附机理的进一步探讨。

**致谢:**感谢中国地质调查局发展研究中心孙海瑞在本文撰写过程中给出的指导建议。

## References

- Baig S A, Zhu J, Muhammad N, Sheng T T, Xu X H. 2014. Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As (III, V) adsorption from aqueous solutions[J]. Biomass and Bioenergy, 71: 299–310.
- Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, Zhu L Z, Xing B S. 2005. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant

- cuticular materials: Role of polarity and accessibility[J]. *Environmental Science & Technology*, 39(16): 6138–6146.
- Chen T, Zhang Y X, Wang H T, Lu W J, Zhou Z Y, Zhang Y C, Ren L L. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 164(7): 47–54.
- Cheng S, Zhao S D, Guo H, Xing B L, Liu Y Z, Zhang C X, Ma M J. 2022. High-efficiency removal of lead/cadmium from wastewater by MgO modified biochar derived from crofton weed[J]. *Bioresource Technology*, 343: 126081.
- Dong L H, Hou L A, Wang Z S, Gu P, Chen G Y, Jiang R F. 2018. A new function of spent activated carbon in BAC process: Removing heavy metals by ion exchange mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 359(5):76–84.
- Dong X L, Ma L Q, Li Y C. 2011. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1/3): 909–915.
- Gunasekara A S, Simpson M J, Xing B S. 2003. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 37(5): 852–858.
- Guo Wenjuan, Liang Xuefeng, Lin Dasong, Xu Yingming, Wang Lin, Sun Yuebing, Qin Xu. 2013. Adsorption of  $Cd^{2+}$  on biochar from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 34(9): 3716–3721 (in Chinese with English abstract).
- Huang Hua, Wang Yaxiong, Tang Jingchun, Zhu Wenyong. 2014. Properties of maize stalk biochar produced under different pyrolysis temperatures and its sorption capability to naphthalene[J]. *Environmental Science*, 35(5): 1884–1890 (in Chinese with English abstract).
- Inyang M, Gao B, Ding W C, Pullammanappallil P, Zimmerman A R, Gao X D. 2011. Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse[J]. *Separation Science & Technology*, 46(12): 1950–1956.
- Inyang M, Gao B, Yao Y, Xue Y W, Zimmerman A R, Pullammanappallil P, Gao X D. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. *Bioresource Technology*, 110: 50–56.
- Kaur M, Tewatia P, Rattan G, Singhal S, Kaushik A. 2021. Diamidoximated cellulosic bioadsorbents from hemp stalks for elimination of uranium (VI) and textile waste in aqueous systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 417(5): 126060.
- Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, Kleber M. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 44(4): 1247–1253.
- Knudsen J N, Jensen P A, Lin W G, Frandsen F J, Johansen K D. 2004. Sulfur transformations during thermal conversion of herbaceous biomass[J]. *Energy Fuels*, 18(3): 810–819.
- Kruk M, Jaroniec M, Gadkaree K P. 1999. Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions[J]. *Langmuir*, 15(4): 1442–1448.
- Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: A review[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2): 403–427.
- Lehmann J, Rillig M C, Thies J, Masiello C A, Hockaday W C, Crowley D. 2011. Biochar effects on soil biota: A review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9): 1812–1836.
- Li Ruiyue, Chen De, Li Lianqing, Pan Genxing, Chen Jianqing, Guo Hu. 2015. Adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 34(5): 1001–1008 (in Chinese with English abstract).
- Liao Xikai, Man Xiaoyuan, Ning Xunan, Wu Junji, Wang Yujie, Sun Jian. 2015. Effects of carbonization temperature on characteristics of activated carbon from waste filter bag[J]. *Acta Scientiarum Circumstantiae*, 35(11): 3775–3780 (in Chinese with English abstract).
- Lin S W, Yang X, Liu L H, Li A Y, Qiu G H. 2022. Electrosorption of cadmium and arsenic from wastewaters using nitrogen-doped biochar: Mechanism and application[J]. *Journal of Environmental Management*, 301: 113921.
- Liu R P, Xu Y N, Zhang J H, Wang W K, Elwardany R M. 2020. Effects of heavy metal pollution on farmland soils and crops: A case study of the Xiaoqinling Gold Belt, China[J]. *China Geology*, 3: 402–410.
- Liu Yignying, Qin Haizhi, Li Lianqing, Pan Genxing, Zhang Xuhui, Zheng Jinwei, Han Xiaojun, Yu Xinyan. 2012. Adsorption of  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 21(1): 146–152 (in Chinese with English abstract).
- Lu D, Liu Y, Zhou J S, Yang K L, Lou Z M, Baig S A, Xu X H. 2018. Application of EDTA-functionalized bamboo activated carbon (BAC) for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions[J]. *Applied Surface Science*, 428: 648–658.
- Mohan D, Pittman C U, Bricka M, Smith F, Yancey B, Mohammad J, Steele P H, Alexandre-Franco M F, Gómez S V, Gong H. 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 and Interface Science*, 310(1): 57–73.
- Mukherjee A, Zimmerman A R, Harris W. 2011. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars[J]. *Geoderma*, 163(3/4): 247–255.
- Peng W J, Li H Q, Liu Y Y, Song S X. 2017. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 230: 496–504.
- Poucke R V, Ainsworth J, Maesele M, Ok Y S, Meers E, Tack F M G. 2018. Chemical stabilization of Cd-contaminated soil using biochar[J]. *Applied Geochemistry*, 88: 122–130.
- Ro K S, Cantrell K B, Hunt P G. 2010. High-temperature pyrolysis of



- blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(20): 10125–10131.
- Sánchez- Polo M, Rivera- Utrilla J. 2002. Adsorbent- adsorbate interactions in the adsorption of Cd(II) and Hg(II) on ozonized activated carbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 36(17): 3850–3854.
- Sarraz R, Li S W, Yang W H, Zhou B Q, Xing S H. 2019. Assessment of physicochemical and nutritional characteristics of waste mushroom substrate biochar under various pyrolysis temperatures and times[J]. *Sustainability*, 11(1): 1–14.
- Tansel B, Sager J, Rector T, Garland J, Strayer R F, Levine L, Roberts M, Hummerick M, Bauer J. 2006. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes[J]. *Separation & Purification Technology*, 51(1): 40–47.
- Wang Changyu, Zhang Surong, Liu Jihong, Xing Yi, Li Mingze, Liu Qingxue. 2021. Pollution level and risk assessment of heavy metals in a metal smelting area of Xiong'an New District[J]. *Geology in China*, 48(6): 1697–1709 (in Chinese with English abstract).
- Wang H T, Keller A A, Clark K K. 2011. Natural organic matter removal by adsorption onto magnetic permanently confined micelle arrays[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 194: 156–161.
- Wang X D, Li C X, Li Z W, Yu G W, Yang Y. 2019. Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and risk evaluation of heavy metals in biochar derived from textile dyeing sludge[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168: 45–52.
- Wu Min, Ning Ping Wu Di. 2013. Heavy metal sorption characteristics of biochars derived from Dianchi Lake sediment[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2: 102–106 (in Chinese with English abstract).
- Yang H, Xu R, Xue X M, Li F T, Li G T. 2008. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2): 690–698.
- Yang X D, Wan Y S, Zheng Y L, He F, Yu Z B, Huang J, Wang H L, Ok Y S, Jiang Y S, Gao B. 2019. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 366(15): 608–621.
- Yang Yuzhen, Liu Senrong, Fei Xinqiang, Li Lifan, Xiao Mingshun, Gao Baolong. 2020. Study on the occurrence and transformation of cadmium in soil-rice around the Daye Tonglushan mining area[J]. *Resources Environment & Engineering*, 34(1): 46–49 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yuzhen, Liu Senrong, Yang Yong, Li Lifan, Liu Shenghua, Kang Yihua, Fei Xinqiang, Gao Yunliang, Gao Baolong. 2021. Heavy metals in peri-urban soil of Huangshi: Their distribution, risk assessment, and source identification[J]. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 45(5): 1147–1156 (in Chinese with English abstract).
- Ye L Y, Zhang J M, Zhao J, Luo Z M, Tu S, Yin Y W. 2015. Properties of biochar obtained from pyrolysis of bamboo shoot shell[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114: 172–178.
- Yin Dechao, Qi Xiaofan, Wang Yushan, Xu Rongzhen, An Yonghui, Wang Xuqing, Geng Hongjie. 2022. Geochemical characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Baiyangdian Lake, Xiong'an New Area[J]. *Geology in China*, 49(3): 979–992(in Chinese with English abstract).
- Yoon K, Cho D W, Tsang D C W, Bolan N, Rinklebe J, Song H. 2017. Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water[J]. *Bioresource Technology*, 246: 69–75.
- Zuo S. 2018. A review of the control of pore texture of phosphoric acid-activated carbons[J]. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 33(4): 289–302.

## 附中文参考文献

- 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 徐应明, 王林, 孙约兵, 秦旭. 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.
- 黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英. 2014. 不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能[J]. *环境科学*, 35(5): 1884–1890.
- 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 潘根兴, 陈建清, 郭虎. 2015. 不同作物秸秆生物炭对溶液中  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 34(5): 1001–1008.
- 廖希凯, 满小媛, 宁寻安, 巫俊楫, 王玉洁, 孙健. 2015. 炭化温度对废旧布袋制备活性炭性能的影响及其表征[J]. *环境科学学报*, 35(11): 3775–3780.
- 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 潘根兴, 张旭辉, 郑金伟, 韩晓君, 俞欣研. 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.
- 王昌宇, 张素荣, 刘继红, 邢怡, 李名则, 刘庆学. 2021. 雄安新区某金属冶炼区土壤重金属污染程度及风险评价[J]. *中国地质*, 48(6): 1697–1709.
- 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)*, (2): 102–106.
- 杨育振, 刘森荣, 费新强, 李丽芬, 肖明顺, 高宝龙. 2020. 大冶铜绿山矿区周边土壤-水稻中镉赋存状态及转化迁移规律研究[J]. *资源环境与工程*, 34(1): 46–49.
- 杨育振, 刘森荣, 杨勇, 李丽芬, 刘圣华, 亢益华, 费新强, 高云亮, 高宝龙. 2021. 黄石市城市边缘区土壤重金属分布特征、风险评价及溯源分析[J]. *物探与化探*, 45(5): 1147–1156.
- 尹德超, 祁晓凡, 王雨山, 徐蓉楨, 安永会, 王旭清, 耿红杰. 2022. 雄安新区白洋淀表层沉积物重金属地球化学特征及生态风险评价[J]. *中国地质*, 49(3): 979–992.