

岳林,邢巧,吴晓晨,等. 甘蔗渣基生物质炭对溶液中 Cd(II) 的吸附解吸作用[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(3): 216-220.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.03.059

# 甘蔗渣基生物质炭对溶液中 Cd(II) 的吸附解吸作用

岳林<sup>1</sup>, 邢巧<sup>2,3</sup>, 吴晓晨<sup>3</sup>, 葛成军<sup>1</sup>, 俞花美<sup>1</sup>, 符博敏<sup>1</sup>, 李昉泽<sup>1</sup>

(1. 海南大学环境与植物保护学院/海口市环境毒理学重点实验室, 海南海口 570228;

2. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004; 3. 海南省环境科学研究院, 海南海口 571126)

**摘要:**以典型南方农业废弃物甘蔗渣为前驱物, 于 350、450、550 ℃ 限氧条件下制备 3 种生物质炭, 分别标记为 BC350、BC450、BC550, 研究其对溶液中 Cd(II) 的吸附解吸特性, 并探讨了 pH 值对吸附过程的影响。结果表明: 伪二级动力学模型能较好地描述生物质炭对 Cd(II) 的吸附动力学过程, 其理论平衡吸附量 ( $q_e$ ) 大小顺序为 BC550 > BC450 > BC350; 生物质炭对 Cd(II) 的吸附过程可采用 Freundlich 模型 (平均  $R^2$  为 0.997 9) 和 Langmuir 模型 (平均  $R^2$  为 0.997 8) 进行拟合, Langmuir 模型可更好地描述 Cd(II) 在 3 种生物质炭上的解吸过程 (平均  $R^2$  为 0.924 0); 生物质炭对 Cd(II) 的吸附与解吸过程是不可逆的, 存在着明显的迟滞效应 ( $HI$  为 1.347 ~ 1.944), 并表现为负滞后效应; 生物质炭对 Cd(II) 的吸附量随溶液初始 pH 值的增大呈现先增加后减少的趋势, pH 值为 6 时吸附量最大。因此, 甘蔗渣基生物质炭能够强烈吸持溶液中的 Cd(II) 且具明显的解吸迟滞效应, 可作为外源 Cd(II) 去除的良好环境功能材料。

**关键词:** 甘蔗渣; 生物质炭; 吸附; 解吸; Cd(II)

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)03-0216-05

随着电镀、冶金、印染、有色金属生产等工业活动的兴起, 重金属污染形势严峻。重金属可通过食物链在动物、人体内累积, 危害人类健康<sup>[1-2]</sup>。人们对重金属污染尤其是镉污染的担忧日益增加, 如著名八大公害事件之一——由 Cd 引起的骨痛病、广州“镉米”事件和广西龙江河突发镉污染事件等, 其危害程度取决于其存在化学形态和浓度。目前, 水体和土壤中重金属去除方法主要包括吸附法、化学沉淀法、絮凝法、电解法、离子交换法、膜分离法、生物修复法等<sup>[3-5]</sup>。吸附法作为修复环境中重金属污染的一种经济有效的方法, 受到广泛关注; 而吸附法中新型廉价环保吸附材料的开发是目前国内外学者的研究热点。

生物质炭 (biochar, 简称 BC) 是在缺氧条件下将生物质裂解炭化产生的一类多孔结构和高比表面积的难溶物质。生物质炭因其具有特殊的理化性质, 在环境污染修复领域具有良好的应用潜力<sup>[6-7]</sup>。相关研究表明, 以玉米秸秆、树皮及木材为前驱物制备的生物质炭能较好地吸附  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{As}^{3+}$ <sup>[8]</sup>, 而竹炭对水溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等具有良好的吸附效果<sup>[9]</sup>。此外有研究报道, 以动物粪便为前驱物制备的生物质炭能够有效固定铜、镉、镍和铅离子<sup>[10]</sup>。生物质炭除了对水体中的重金属具有良好的吸附固定效果, 对土壤中的重金属同样具有良好的修复效应<sup>[11]</sup>。Méndez 等研究发现水稻秸秆生物质炭能将老化土中铅离子和铜离子的浓度明显降低<sup>[9]</sup>。Beesley 等的研究结果证实硬木基生物质炭可较好地固定环境中的 Cu(II)、Cd(II)、Zn(II) 和 As(II)<sup>[12]</sup>。

本研究利用限氧控温炭化法以甘蔗渣为原材料, 分别于 350、450、550 ℃ 热解温度下制备 3 种生物质炭, 以 Cd(II) 为重金属代表, 采用批量平衡吸附方法, 研究生物质炭对溶液中 Cd(II) 的吸附去除性能, 并探讨其吸附机理, 以期对重金属污染废水修复提供一定的理论依据。

收稿日期: 2016-07-26

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 21467008、21367011); 海南省自然科学基金 (编号: 413123)。

作者简介: 岳林 (1992—), 男, 四川广元人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生态学。E-mail: 282626679@163.com。

通信作者: 俞花美, 博士, 副教授, 主要研究方向为污染物环境行为。E-mail: yuhuamei3007@163.com。

[19] 孙优善, 孙鹤鲲, 王学昌, 等. 胶州湾近岸海域水质状况调查与评价[J]. 海洋湖沼通报, 2007(4): 93-97.

[20] 徐佳奕, 徐兆礼. 三沙湾浮游动物生态类群演替特征[J]. 生态学报, 2013, 33(5): 1413-1424.

[21] 陈亚瞿, 徐兆礼, 王云龙, 等. 长江口河口锋区浮游动物生态研究种类组成、群落结构、水系指示种[J]. 中国水产科学, 1995, 2(1): 59-63.

[22] 王尔栋, 王钟, 陈国华, 等. 珊瑚对型轮虫和丰年虫无节幼体的捕食机制初探[J]. 水产养殖, 2014, 35(1): 1-4.

[23] 范晓鹏, 沈温芬. 池塘原生动物的多样性研究[C]//中国原生动

物学会第十一次学术讨论会论文摘要汇编. 武汉: 中国原生动物学会, 2001.

[24] 方艳红, 王崇, 王文君, 等. 大渡河河口春秋季节原生动物的群落结构[J]. 水生态学杂志, 2014, 35(4): 29-34.

[25] 柯志新, 黄良民, 谭桦辉, 等. 三亚珊瑚礁分布海区浮游生物的群落结构[J]. 生物多样性, 2011, 19(6): 696-701.

[26] 吴利, 冯伟松, 张堂林, 等. 春、秋季太湖浮游动物群落特征及其与环境因子的关系[J]. 水生态学杂志, 2011, 32(2): 31-37.

[27] 崔毅, 陈碧鹃, 马绍赛. 乳山湾浮游植物与环境因子的相关关系研究[J]. 应用生态学报, 2000, 11(6): 935-938.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试试剂: Cd 标准溶液购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院; 浓度为 1 000 μg/mL; 介质为 10% HCl; 生产批号

表 1 生物质炭的基本理化性质

生物质炭	灰分 (%)	pH 值	CEC (cmol/kg)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	元素分析 (%)				官能团 (cmol/g)				
					C	H	N	S	碱性基团	酸性基团	羧基	内酯基	酚羟基
BC350	5.97	5.56	110.52	110.52	73.14	1.75	2.44	1.12	0.44	4.13	0.71	0.23	3.18
BC450	6.45	6.44	160.36	160.36	68.86	1.42	2.33	1.11	0.56	2.60	0.51	0.05	2.04
BC550	7.96	8.92	298.40	298.40	84.83	1.41	2.22	1.56	0.86	1.44	0.02	0.18	1.24

1.2 试验方法

1.2.1 生物质炭的制备 将采集的甘蔗渣自然风干,使其含水率保持在约 10%,用粉碎机进行粉碎,使得甘蔗渣样品粒径小于 3 mm; 将其盛入瓷坩埚,盖紧密封,置于马弗炉内,采用程序升温法进行炭化,升温速率设为 10 ℃/min,温度升温至 200 ℃后,保持 2 h 预炭化; 继续程序升温,分别升温到 350、450、550 ℃,并保持温度 3 h 炭化; 自然冷却至室温,研磨过筛(100 目),干燥封存备用。

1.2.2 吸附动力学 分别准确称取 0.1 g 3 种温度生物质炭(BC350、BC450、BC550)样品于 50 mL 塑料管中,加入 25 mL 80 mg/L Cd(Ⅱ)的 CdCl<sub>2</sub> 溶液(含 0.01 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液作支持电解质),并用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 溶液将 pH 值调为 6。拧紧瓶盖,于 200 r/min 下 25 ℃恒温避光震荡,分别在 0.3、0.7、1.0、1.5、2.0、3.0、5.0、7.0、11.0、15.0、22.0、31.0、48.0 h 时取出,于 9 000 r/min 下离心 10 min,取上清液过 0.2 μm 滤膜,测定滤液中 Cd(Ⅱ)的浓度,并以差减法计算吸附量。

1.2.3 吸附-解吸等温线 往盛有 0.1 g 生物质炭样品的离心管中分别加入 25 mL 浓度梯度为 0.5、1.0、2.5、4.0 和 5.0 mmol/L 的 Cd(Ⅱ)溶液(含 0.01 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液),并将溶液 pH 值调至 6。在 25 ℃下恒温振荡 24 h,取出后置于离心机在 9 000 r/min 离心 10 min,上清液过 0.2 μm 滤膜待测。弃去吸附试验后离心管中的残液,加入 0.1 mmol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液 25 mL,继续 25 ℃恒温振荡 24 h,待解吸平衡后于 9 000 r/min 离心 10 min,取上清液过滤膜,分别根据吸附解吸前后 Cd(Ⅱ)浓度的变化计算得到生物质炭的吸附量和解吸量。

1.2.4 pH 值的影响 分别称取 0.1 g 不同生物质炭于离心管中,加入 25 mL 含 0.01 mol/L NaNO<sub>3</sub> 的 1 mmol/L pH 值分别为 2、4、6、7、8 的 Cd(Ⅱ)溶液。于 25 ℃恒温振荡 24 h 后 9 000 r/min 离心 10 min,取上清液过滤并测定其浓度。

1.3 Cd(Ⅱ)的测定

采用火焰原子吸收分光光度计(SOLAAR M6, Thermo Fisher Scientific, USA)对溶液中 Cd(Ⅱ)的浓度进行测定。

1.4 数据分析

所有检测的数据都重复 3 次,所有处理均独立重复 3 次,以其平均值作为测定结果,采用 Excel 2007 和 Origin 8.0 软件对数据进行处理和图表制作。

2 结果与分析

2.1 生物质炭对溶液中 Cd(Ⅱ)吸附动力学

由图 1 可知,所有生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附过程都经历

为 16022983。

生物质炭:制炭前驱材料为市售甘蔗(海南产)榨汁后剩余的残留物,采用程序升温的方法,分别于 350、450、550 ℃下缺氧热解制备 3 种类型生物质炭(并标记为 BC350、BC450、BC550),其基本理化性质见表 1。

了快速吸附、慢速吸附和平衡吸附这 3 个阶段。生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附在前 3 h 内非常迅速,溶液中 Cd(Ⅱ)浓度急剧降低,3 种生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附量分别达到了平衡吸附量的 61.4%、64.4%、80.3%,这可能是由于溶液中 Cd(Ⅱ)的浓度梯度导致驱动力的增加以及初始生物质炭表面的吸附位点较为充足<sup>[13]</sup>。3 h 后达到吸附平衡的第 2 个阶段,表现为吸附速率逐渐降低,吸附量缓慢增加,22 h 后吸附量基本保持不变,达到吸附平衡,可见生物质炭到达吸附平衡所需要的时间长于其他吸附剂<sup>[14]</sup>。为保证生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附完全达到平衡,后续试验使用的平衡时间均设为 24 h。生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附表现出一个先快后慢到趋于平衡的过程,这可能是由于生物质炭表面含有的吸附位点是有限的;随着吸附过程的不断持续进行,Cd(Ⅱ)慢慢填充入炭的许多孔隙中;Cd(Ⅱ)在炭孔隙中的传质速率变得缓慢,与此同时固液相会对 Cd(Ⅱ)产生排斥,使得 Cd(Ⅱ)越来越难与剩余的吸附位点结合,导致吸附速率下降,最终吸附位点达到饱和,吸附达到平衡<sup>[15]</sup>。徐楠楠等研究发现玉米秸秆生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附动力过程中得到了类似的结论<sup>[16]</sup>。此外,生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附量随着热解温度的升高而增大,这可能是因为高温制备的生物质炭表面具有更多的吸附位点,可为 Cd(Ⅱ)与生物质炭之间的吸附提供更多的机会<sup>[17]</sup>。

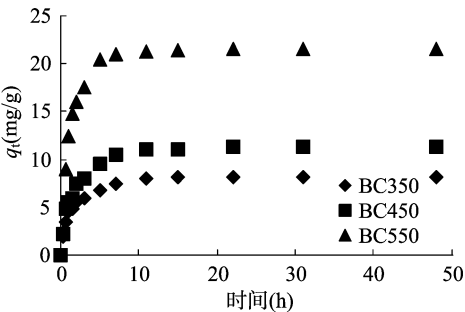


图 1 Cd(Ⅱ)在 3 种生物质炭上的吸附动力学曲线

为了探讨生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附机理,采用伪二级吸附动力学模型、Elovich 模型和颗粒内扩散模型对吸附动力学数据进行拟合分析。3 种模型公式分别为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t; \tag{1}$$

$$q_t = a + b \ln t; \tag{2}$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + c_o. \tag{3}$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量(mg/g);  $q_e$  为平衡吸附量(mg/g);

$k_2$  为伪二级反应速率常数[ $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ]; $a$  是与反应初始速度有关的常数; $b$  是与吸附活化能有关的常数; $k_p$  为内扩散速率常数[ $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{min}^{1/2})$ ],其值越大表明吸附质越易在吸附剂内部扩散; $c$  代表与吸附剂厚度和边界相关的常数。

由表 2 中相关系数( $R^2$ )可知,伪二级动力学方程拟合生物质炭对  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附动力学过程最优,相关系数在 0.997~0.999 之间,与潘丽萍等研究结果<sup>[18]</sup>相符合。表明对  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附是由生物质炭表面可用活性位点主导,而不是溶液中  $\text{Cd}(\text{II})$  的浓度<sup>[19]</sup>。伪二级动力学模型拟合得到的理论平衡吸附量( $q_e$ )与实际值相当,更进一步证实该模型在描述生物质炭对  $\text{Cd}(\text{II})$  吸附动力学特征上的优越性;越高温度条件下制备生物质炭的  $q_e$  越大,这很大程度是因为比表面积随热解温度的升高而增大,进而为  $\text{Cd}(\text{II})$  提供更多的吸附位点

表 2  $\text{Cd}(\text{II})$  在生物质炭上的吸附动力学参数

生物质炭	伪二级动力学模型			Elovich 模型			颗粒内扩散模型		
	$q_e(\text{mg/g})$	$k_2[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})]$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$	$k_p[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})]$	$c$	$R^2$
BC350	9.615	0.064	0.999	4.125	1.515	0.980	1.072	3.458	0.800
BC450	12.821	0.055	0.998	5.738	2.045	0.958	1.414	4.935	0.746
BC550	22.222	0.092	0.997	14.600	2.423	0.892	1.598	13.870	0.633

2.2 生物质炭对溶液中  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附等温线

由图 2 可知, $\text{Cd}(\text{II})$  在 3 种生物质炭上的吸附等温线均呈现相对线性。生物质炭是高度非均质性的材料,主要由碳化组分和未碳化组分组成<sup>[21]</sup>,因此生物质炭有 2 个主要的吸附域:一是类似“橡胶态”的“软碳”领域,它的特点是以分配作用为主,表现为线性吸附;二是类似“玻璃态”的“硬碳”领域,以孔隙填充为主,呈现出非线性等温线<sup>[22]</sup>。因此,生物质炭对  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附以分配作用为主。同时,随着热解温度的升高,生物质炭对  $\text{Cd}(\text{II})$  的亲合力逐渐增大,表现为  $\text{BC550} > \text{BC450} > \text{BC350}$ ,这与生物质炭的比表面积变化趋势相一致。

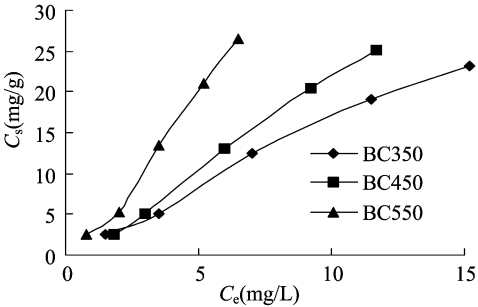


图2  $\text{Cd}(\text{II})$  在 3 种生物质炭上的吸附等温线

采用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对吸附-解吸数据进行拟合。2 种模型表达式如下:

$$\lg C_s = \lg K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \lg C_e; \tag{4}$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{1}{K_L Q_{\max}}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right). \tag{5}$$

表 3  $\text{Cd}(\text{II})$  在 3 种生物质炭上的吸附等温参数

生物质炭	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	$\lg K_F$	$1/n$	$R^2$	$K_L$	$Q_m(\text{mg/g})$	$R^2$
BC350	-0.477 1	1.013 0	0.998 0	0.001 1	61.250 4	0.999 6
BC450	-0.329 6	0.998 7	0.997 6	0.006 0	82.644 6	0.996 4
BC550	-0.175 1	1.009 2	0.998 2	0.005 1	126.582 3	0.997 3

和接触面积<sup>[20]</sup>。伪二级动力学模型的假设是吸附过程由物理扩散、化学吸附组成,描述了吸附所有过程,是一个非常复杂的过程,结果也说明本研究中的生物质炭对  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附过程不仅包括快、慢吸附阶段,也同时包括物理和化学吸附过程。对比伪二级动力学反应速率常数( $k_2$ )可知,这 3 种生物质炭的吸附反应速率存在差异, $\text{Cd}(\text{II})$  在 BC550 上的吸附反应速率最快,这可能与炭微孔结构和表面性质存在一定关系。

Elovich 模型主要适用于拟合包括一系列反应机制的复杂吸附过程。由其拟合的相关系数(0.892~0.980)可知,Elovich 模型也能较好地描述生物质炭吸附  $\text{Cd}(\text{II})$  的动力学过程。从颗粒内扩散模型拟合的相关系数(0.633~0.800)可知,颗粒内扩散模型拟合生物质炭吸附  $\text{Cd}(\text{II})$  的动力学过程较差。

式中: $C_s$  为平衡时的吸附量( $\text{mg/g}$ ); $C_e$  为平衡溶液中  $\text{Cd}(\text{II})$  的浓度( $\text{mg/L}$ ); $K_F$  是与吸附剂吸附容量和吸附强度有关的常数,与吸附速率成正相关; $n$  为 Freundlich 方程常数; $K_L$  表示吸附表面强度的常数; $Q_{\max}$  为生物质炭的最大吸附量( $\text{mg/g}$ )。解吸参数以添加“.des”表示。

由表 3 可知,2 个模型都可很好地拟合  $\text{Cd}(\text{II})$  在生物质炭上的吸附过程。由相关系数可知,BC350 对  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附采用 Langmuir 拟合效果更佳,而 Freundlich 模型较好地描述 BC450 和 BC550 对  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附等温线。已有研究表明,Freundlich 方程常数  $n$  可以反映吸附等温线的类型,当  $1/n < 1$  时,吸附等温线为 L 型等温线; $1/n > 1$  时,属 S 型吸附等温线; $1/n = 1$  时,则为线性等温线<sup>[23]</sup>。 $\text{Cd}(\text{II})$  在 BC350、BC450 和 BC550 上的  $1/n$  值分别为 1.031 0、0.998 7、1.009 2,均趋近于 1,表明这 3 种生物质炭对  $\text{Cd}(\text{II})$  的吸附均趋于线性,且吸附过程由分配作用主导,这与吸附等温线是相一致的。Freundlich 常数  $\lg K_F$  值表征吸附剂的吸附能力, $\lg K_F$  越大吸附能力越强。生物质炭的吸附能力与制备温度成正比,即  $\text{BC550} > \text{BC450} > \text{BC350}$ ,这可能是由生物质炭比表面积增大和芳香性增加造成。Langmuir 模型最大吸附量参数  $Q_m$  随生物质炭热解温度的升高而增大,这可能由于生物质炭比表面积越大, $\text{Cd}(\text{II})$  越充分接触生物质炭表面并进入其孔隙内部被有效地吸附<sup>[24]</sup>。

2.3 生物质炭对溶液中  $\text{Cd}(\text{II})$  的解吸等温线

由图 3 可知,生物质炭对  $\text{Cd}(\text{II})$  的解吸量随制备温度的升高而减少,不易被解吸的  $\text{Cd}(\text{II})$  与生物质炭上的高能位点

相结合,并以专性吸附为主,可降低重金属的生物有效性<sup>[25]</sup>。解吸等温线与吸附等温线呈现明显差异,表明生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附与解吸过程并非是可逆的,存在明显的迟滞效应。采用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对其解吸数据进行拟合,由表 4 可知,Langmuir 模型描述 Cd(Ⅱ)在 3 种生物质炭上的解吸过程更优( $R^2=0.879\sim0.976$ )。

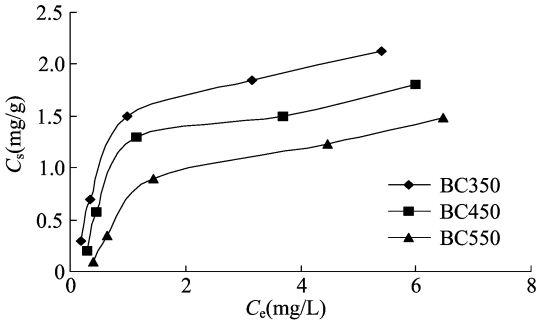


图3 Cd(Ⅱ)在 3 种生物质炭上的解吸等温线

表 4 Cd(Ⅱ)在 3 种生物质炭上的解吸参数

生物质炭	Freundlich 模型			Langmuir 模型			HI
	lgK <sub>F, des</sub>	1/n <sub>des</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>L, des</sub>	Q <sub>m, des</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	
BC350	-0.004	0.535	0.907	0.527	3.460	0.976	1.944
BC450	-0.130	0.575	0.867	0.221	4.854	0.917	1.762
BC550	-0.361	0.746	0.848	-0.119	-3.175	0.879	1.347

现解吸滞后效应。

2.4 pH 值对生物质炭吸附 Cd(Ⅱ)的影响

重金属形态和吸附剂表面某些官能团的电离状态都会不同程度受到 pH 值的影响<sup>[28]</sup>。如图 4 所示,溶液初始 pH 值对生物质炭吸附 Cd(Ⅱ)的吸附量呈现先增加后减少的趋势。当 pH 值从 2 升至 6 时,BC350、BC450 和 BC550 对 Cd(Ⅱ)的吸附量分别从 2.38、7.89、15.45 mg/g 升至 11.36、15.26、21.79 mg/g;当 pH 值为 6~8 时,生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附量反而随 pH 值的增大呈现下降的趋势,由此可得出 pH 值为 6 时生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附效果最好。pH 值较低时,存在大量的氢离子与 Cd(Ⅱ)抢夺生物质炭表面的吸附位点,故生物质炭的吸附量降低;此外,由于 pH<sub>溶液</sub><pH<sub>pzc</sub>,使得生物质炭表面带正电,与溶液中的 Cd(Ⅱ)存在相互排斥作用<sup>[29]</sup>。随着 pH 值的升高,溶液中氢氧根离子浓度升高,会与生物质炭表面的氢离子结合,从而减少 Cd(Ⅱ)与生物质炭之间的静电排斥作用<sup>[30]</sup>;同时,生物质炭去质子化程度增强,表面负电荷增加,使 Cd(Ⅱ)很容易与生物质炭表面带负电荷的结合位点相结合,进而吸附量增大<sup>[31-32]</sup>。

但当 pH 值进一步增大时,溶液中的 Cd(Ⅱ)会以 CdOH<sup>+</sup>和 Cd(OH)<sub>2</sub> 形态存在,Cd(Ⅱ)与 OH<sup>-</sup>会发生沉淀反应,使得生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附量降低<sup>[33]</sup>。

3 结论

3 种生物质炭(BC350、BC450 和 BC550)对 Cd(Ⅱ)的吸附均表现出先快后慢至趋于平衡的过程,22 h 后吸附量基本保持不变。伪二级动力学方程能较好地描述吸附量与吸附时间的关系,表明 Cd(Ⅱ)在生物质炭上的吸附是一个复杂的过程。

为了定量描述 Cd(Ⅱ)在这 3 种生物质炭上的解吸滞后现象,采用滞后系数(HI)来解释,其公式如下:

$$HI = \frac{1/n_{des}}{1/n_{ads}} \tag{6}$$

式中:1/n<sub>des</sub>和 1/n<sub>ads</sub>分别为吸附和解吸 Freundlich 常数。

若 HI<0.7,表示存在正迟滞效应,说明吸附质不易从吸附剂中解吸出来;如果 0.7≤HI≤1,表明无解吸迟滞现象;而当 HI>1 时,表示发生了负迟滞效应,表明吸附质易从吸附剂中解吸出来<sup>[26]</sup>。由表 4 可知,Cd(Ⅱ)在 3 种生物质炭上的 HI 值在 1.347~1.944 之间,均大于 1,表明 Cd(Ⅱ)在生物质炭上存在负迟滞效应,且迟滞效应随热解温度的升高而增大,即 BC550>BC450>BC350。解吸滞后可能是由于微孔填充所致,同时吸附剂的微孔形状和大小会因与溶液的接触而发生改变<sup>[27]</sup>。Cd(Ⅱ)在吸附过程不断进入生物质炭的微孔中,造成微孔结构变形,吸附达到平衡后,Cd(Ⅱ)开始从微孔中释放出来,易变形的微孔恢复到原形,此过程会产生迟滞作用,导致部分 Cd(Ⅱ)不能释放出来,从而出

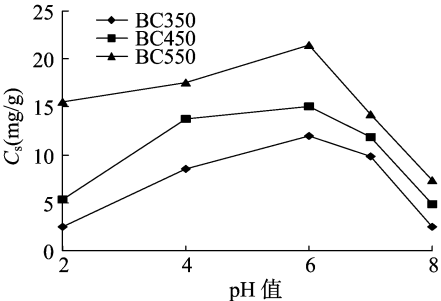


图4 pH 值对 Cd(Ⅱ)在 3 种生物质炭上吸附效果的影响

生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附等温线均呈现相对线性,表明其吸附过程以分配作用为主。Langmuir 模型能较好地描述 BC350 对 Cd(Ⅱ)的吸附过程,而 BC450 和 BC550 对 Cd(Ⅱ)的吸附等温线采用 Freundlich 模型拟合的效果更佳。生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附能力随制备温度的升高而增强。

Cd(Ⅱ)在生物质炭上的解吸量随热解温度的升高而减少。生物质炭对 Cd(Ⅱ)的吸附与解吸过程是不可逆的,存在着明显的迟滞效应,并表现为负迟滞效应,且迟滞效应随生物质炭热解温度的升高而增大。

溶液的 pH 值对生物质炭吸附 Cd(Ⅱ)的性能影响较大。Cd(Ⅱ)在生物质炭上的吸附量随 pH 值的增大呈现先增加后减少的趋势。生物质炭对 Cd(Ⅱ)吸附效果最佳的 pH 值为 6。

参考文献:

[1] Xu R, Zhao A, Masud M M. Effect of biochars on adsorption of Cu(Ⅱ), Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) by an oxisol from Hainan, China [M]//Xu J, Wu J, He Y. Functions of natural organer in changing

- enionment. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2013: 983–987
- [2] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409–417.
- [3] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水体中重金属  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附特性[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1703–1709.
- [4] Bhatnagar A, Minocha A K. Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste[J]. Colloids and Surfaces B – Biointerfaces, 2010, 76(2): 544–548.
- [5] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice – straw derived biochar[J]. Chemosphere, 2012, 89(3): 249–256.
- [6] Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio – char yield from pyrolysis of agricultural residues[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72(2): 243–248.
- [7] Jiang J, Xu R K, Jiang T Y, et al. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229(5): 145–150.
- [8] 张启伟, 王桂仙. 竹炭对溶液中汞(II)离子的吸附行为研究[J]. 林业科学, 2006, 42(9): 102–105.
- [9] Méndez A, Gómez A, Paz – Ferreiro J, et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil[J]. Chemosphere, 2012, 89(11): 1354–1359.
- [10] Tong X J, Li J Y, Yuan J H, et al. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2/3): 828–834.
- [11] 杨晓庆, 侯仔尧, 常梦婷, 等. 生物炭对镉污染土壤的修复研究[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(6): 335–337.
- [12] Beesley L, Moreno – Jimenez 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.
- [13] Liu X, Zhang L F. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies[J]. Powder Technology, 2015, 277: 112–119.
- [14] Sui M H, Zhou Y F, Sheng L, et al. Adsorption of norfloxacin in aqueous solution by Mg – Al layered double hydroxides with variable metal composition and interlayer anions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210(6): 451–460.
- [15] 赵凌宇, 王延华, 杨浩, 等. 木屑和稻秆基生物炭对汞的吸附特性比较[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(3): 556–562.
- [16] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 958–964.
- [17] Huang W, Yu H, Weber W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: a comparative analysis of experimental protocols[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 31(1/2): 129–148.
- [18] 潘丽萍. 生物质炭对镉 – 阿特拉津复合污染土壤的修复研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [19] Liu Y. New insights into pseudo – second – order kinetic equation for adsorption[J]. Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 320(1/2/3): 275–278.
- [20] Liu W F, Zhang J, Zhang C L, et al. Sorption of norfloxacin by lotus stalk – based activated carbon and iron – doped activated alumina: mechanisms, isotherms and kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(2): 431–438.
- [21] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14): 5137–5143.
- [22] Xia G, Pignatello J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high – organic soil[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(1): 84–94.
- [23] 关连珠, 赵亚平, 张广才, 等. 玉米秸秆生物质炭对外源金霉素的吸附与解吸[J]. 中国农业科学, 2012, 45(24): 5057–5064.
- [24] 史明, 胡林潮, 黄兆琴, 等. 生物质炭的加入对土壤吸附菲能力以及玉米幼苗对菲吸收量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 912–916.
- [25] 王金贵, 吕家珑, 张瑞龙, 等. 不同温度下镉在典型农田土壤中的吸附动力学特征[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1118–1123.
- [26] Doretto K M P L, Desorption O S. Sulfamethazine and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils[J]. Science of the Total Environment, 2014(476/477): 406–414.
- [27] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y F, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(2): 409–417.
- [28] Sari A, Tuzen M. Removal of mercury(II) from aqueous solution using moss (*Drepanocladus revolvens*) biomass: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 500–507.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Lu H, Zhang W, Yang Y, et al. Relative distribution of  $\text{Pb}^{2+}$  sorption mechanisms by sludge – derived biochar[J]. Water Research, 2012, 46(3): 854–862.
- [32] Li M, Liu Q, Guo L J, et al. Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar[J]. Bioresource Technology, 2013, 141(4): 83–88.
- [33] Chen X, Chen G, Chen L, et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(19): 8877–8884.