

两种秸秆生物炭对 Cd 的吸附特征研究

沈贤城¹, 司马小峰^{1,2*}, 孟玉¹, 吴东彪¹, 于鹏¹, 李堃¹

(1. 安徽省城建设计研究院股份有限公司, 合肥 230051; 2. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要: 为探究两种作物秸秆生物炭对废水中镉的吸附, 利用系统的吸附试验, 分析稻秸秆与麦秸秆在不同温度下热解制得的生物炭对废水中镉的吸附性能和作用机理。结果显示, 600 °C 热解得到的稻秸秆生物炭对镉的吸附效果最好, 理论最大单层吸附量可达 250 mg·g⁻¹, 吸附动力学研究显示在 60 min 内可将溶液镉浓度由 101.60 mg·L⁻¹ 降低至 2.65 mg·L⁻¹, 去除率达到 97.39%。600 °C 下制得的稻秸秆生物炭对镉污染废水的快速净化主要是通过生物炭表面的物理吸附和化学作用共同完成的。

关键词: 镉; 生物炭; 废水; 吸附

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2021)05-0829-05

Study on cadmium adsorption characteristics of two kinds of straw biochar

SHEN Xiancheng¹, SIMA Xiaofeng^{1,2}, MENG Yu¹, WU Dongbiao¹, YU Peng¹, LI Kun¹

(1. Anhui Urban Construction Design Institute Co. Ltd, Hefei 230051; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: The research aimed to explore the adsorption of cadmium from wastewater by biochar of two crops straw. The systematic adsorption experiments were conducted to analyze the adsorption performance and mechanism of cadmium in wastewater from biochar prepared by pyrolysis of rice straw and wheat straw at different temperatures. The theoretical maximum adsorption capacity of cadmium to rice straw biochar prepared at 600 °C is 250 mg·g⁻¹. And the adsorption kinetics study showed that the concentration of cadmium in the solution could be reduced from 101.60 mg·L⁻¹ to 2.65 mg·L⁻¹ within 60 min, which the removal rate reached 97.39%. The results suggested that the rapid purification of cadmium polluted wastewater by rice straw biochar prepared at 600 °C is mainly accomplished by physical adsorption and chemical mechanisms on the surface of biochar.

Key words: cadmium; biochar; wastewater; adsorption

随着我国社会经济的快速发展, 矿石开采、化工和电镀等行业产生的废气、废渣、废水导致水体镉 (Cd) 污染严重^[1]。通过水和食物链进入生物系统的 Cd 经逐级放大后对生物体内的代谢系统有不可逆转的毒害作用^[2]。传统净化含镉废水的离子交换、化学沉淀、反渗透及膜分离等方法因高成本和高复杂性限制了其在工程上的应用^[3]。生物炭对镉污染废水具有吸附性能好、见效快、操作简单、材料来源广和成本低等特点, 逐渐引起国内外学者的关注^[3-5]。

生物炭是生物质在缺氧下经高温热解后得到的富碳颗粒^[6], 其孔隙结构发达、比表面积大且表面

含氧官能团丰富, 且在水环境中能够稳定存在^[7-8]。研究表明生物炭巨大的比表面积可促进对 Cd 的表面吸附^[9], 丰富的含氧官能团可与 Cd²⁺发生络合和共沉淀作用^[10]。热解温度和生物质原料是影响生物炭孔隙结构和表面理化性质的两大重要因素^[11-12]。一般来说, 生物炭的比表面积、孔隙结构和 pH 等随着热解温度的升高而增加, 这些因素有利于生物炭对 Cd 的吸附, 但是高温同样降低生物炭的表面官能团数量, 削弱对 Cd 的吸附^[11,13]。因此, 探索热解条件是提高生物炭吸附镉的重要因素。水稻和小麦是我国重要的农作物, 如何有效利用每年产生的巨量稻秸秆与麦秸秆已成为亟需解决的问题。

收稿日期: 2020-09-28

基金项目: 合肥市 2018 年博士后工作站科研项目 (合人社秘[2018] 548 号) 资助。

作者简介: 沈贤城, 助理工程师。E-mail: xcshen@mail.ustc.edu.cn

* 通信作者: 司马小峰, 博士, 高级工程师。E-mail: smxf2013@mail.ustc.edu.cn

本研究通过系统的吸附试验,研究稻秸秆和麦秸秆在不同温度下热解得到的生物炭材料对水溶液中 Cd 的去除效果,以期为废弃作物秸秆资源化应用于 Cd 污染废水的高效净化提供科学依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

稻秸秆和麦秸秆分别取自安徽六安农田和安徽淮北农田,去离子水洗净,105℃烘干至恒重,粉碎过120目筛后备用。

生物炭通过马弗炉制备,具体操作步骤为:将过筛后的生物质粉末放入坩埚中,使其充满整个坩埚并压实,加盖密封,于缺氧条件下保持目标温度(400℃、500℃和600℃)2h后关闭电源,继续保持缺氧状态直至温度降至室温,得到的碳化产物经研磨后为最终样品^[14]。生物炭根据原料和热解温度分别命名为WC-400、WC-500、WC-600、RC-400、RC-500、RC-600,WC表示麦秸秆生物炭,RC表示稻秸秆生物炭,数字代表热解温度。利用元素分析仪(Vario EL III, Elementar, 德国)测定材料中C、H、N和O元素的含量,采用物理化学吸附仪(Tristar II 3020, Micromeritics, 美国)利用N₂吸脱附法测定生物炭的孔结构参数。

试验所用到的化学药品均购自国药集团化学试剂有限公司。试验用水为去离子水。

1.2 项目测定与方法

1.2.1 pH测定 生物炭样品的pH值由pH计测定,分别称取1.00g生物炭,按1:20的固液比加入去离子水,25℃下以180r·min⁻¹振荡1h后,测定样品溶液的pH值,每个样品设置2个重复^[15]。

1.2.2 灰分含量测定 生物炭样品的灰分含量利用灼烧法测定,分别称取2.5g生物炭置于马弗炉中,于700℃下灰化至恒重,灰分含量依据公式(1)进行计算:

$$X = (m_3 - m_1) / m_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为坩埚质量; m_2 为生物炭试样的质量; m_3 为灰化后灰分和坩埚的总质量。试验中每组样品设置2个重复。

1.3 试验设计

100mg的生物炭分别加入50mL的Cd溶液中,以0.01mol·L⁻¹的NaCl作为背景电解质,于25℃、180r·min⁻¹条件下避光恒温振荡。

每组试验均设置2个重复,样品经处理后由电感耦合等离子体发射光谱仪测定Cd含量,每个检

测重复3次并取平均值作为测定结果。

1.3.1 吸附动力学试验 Cd的初始质量浓度为100mg·L⁻¹,Cd溶液的pH为6.40。吸附振荡时,分别于0min、10min、30min、60min、120min、240min、360min和480min取样2mL,过0.45μm的水膜后,吸取1mL水样经4%的稀盐酸稀释5倍后保存于4℃冰箱中至测样。

生物炭对Cd的吸附量 q_e 按公式(2)计算:

$$q_e = V(C_0 - C_e) / m \quad (2)$$

式中 q_e 为单位质量生物炭吸附溶液中Cd的量(mg·g⁻¹); C_0 为初始溶液的Cd质量浓度(mg·L⁻¹); C_e 为取样溶液的Cd质量浓度(mg·L⁻¹); V 为溶液的初始体积,本研究为50mL; m 为生物炭的初始质量,本研究为100mg。

1.3.2 吸附等温线试验 Cd的初始质量浓度分别为1400mg·L⁻¹、800mg·L⁻¹、400mg·L⁻¹、200mg·L⁻¹、100mg·L⁻¹、0mg·L⁻¹,Cd溶液的pH为6.30~6.70,吸附振荡24h后取样过0.45μm的水膜,滤液经4%的稀盐酸适当稀释后保存于4℃冰箱中至测样。

按公式(2)计算得到生物炭对Cd的吸附量 q_e ,再用Langmuir(公式(3))和Freundlich(公式(4))两种吸附等温线模型对Cd的吸附量进行模拟,公式如下:

$$C_e/q_e = C_e/q_{max} + 1/(K_L \times q_{max}) \quad (3)$$

$$\lg q_e = \lg k_f + 1/n \times \lg C_e \quad (4)$$

其中 C_e (mg·L⁻¹)和 q_e (mg·g⁻¹)分别代表吸附平衡时水相和固相中Cd的浓度, K_L 是与吸附自由能相关的Langmuir常数, q_{max} (mg·g⁻¹)表示对Cd的理论最大吸附量; n 与 K_f 分别代表Freundlich的吸附系数和线性指数。Langmuir和Freundlich两种等温线模型的参数分别通过对 C_e/q_e 与 C_e ,和 $\lg q_e$ 与 $\lg C_e$ 作线性图计算得出。

1.4 数据处理与分析

利用Excel 2007和Origin8软件对所得的数据进行处理和制图,所有的误差均用标准差(SD)表示,试验数据统计分析采用软件SPSS 13.0,用one-way ANOVA (analysis of variance, HSD 检验法)进行显著性差异检验, $P \leq 0.05$ 时认为差异显著。

2 结果与分析

2.1 原料及温度对生物炭性质的影响

生物炭样品的性质见图1,原料和热解温度对生物炭的性质均有影响。图1(a)显示,热解原料相同时,生物炭的pH值随着热解温度的升高而增大。热解温度相同时,稻秸秆生物炭的pH值高于

麦秸秆生物炭, 400 °C 时二者差异最显著。

灰分是生物炭的无机组成部分, 生物炭样品灰分含量如图 1 (b) 所示, 热解原料相同时, 生物炭的灰分随着热解温度的升高而增大; 热解温度相同时, 稻秸秆生物炭的灰分含量明显高于麦秸秆生物炭。

秸秆生物质在高温碳化过程中, 有机组分发生裂解产生稳定的生物炭骨架和易挥发的小分子物质, 随着不稳定小分子物质的挥发, 生物质中的 Na、K、Ca、Mg 等碱性组分大量析出^[16-17], Ca、Mg 与 PO_4^{3-} 形成稳定、难溶的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等矿物晶体附着在骨架表面^[18], Na、K 等元素则直接促

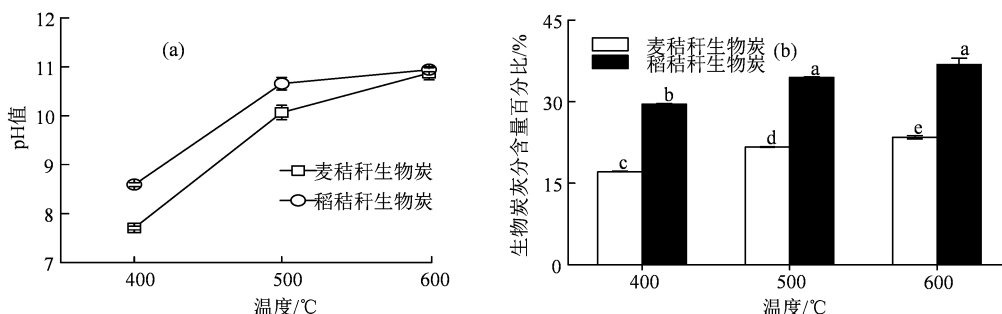
进生物炭 pH 值的升高。由于无机元素经过形态转化依然滞留在生物炭上, 间接提高了生物炭的灰分含量^[9]。热解温度增大到 600 °C 时, 受到可裂解有机组分及碱性元素含量的限制, 生物炭的 pH 值和灰分含量受温度影响的程度明显降低。

稻秸秆及麦秸秆的有机组成元素含量如表 1 所示, 稻秸秆的 C、H、O 均低于麦秸秆, RC-600 材料的 C、H、O、N 总含量约 65.197%, 明显低于 WC-600 材料的 83.445%, 表明在相同的热解温度下, 稻秸秆析出的碱性组分含量相对高于麦秸秆, 论证了图 1 中相同的热解温度下稻秸秆生物炭的 pH 值和灰分含量均高于麦秸秆生物炭。

表 1 不同生物质材料的元素分析

Table 1 Elemental analysis of different biomass materials

项目	N [%]	C [%]	H [%]	O [%]
稻秸秆	0.79	40.44	5.675	39.494
麦秸秆	0.33	43.89	5.991	43.899
RC-600	0.73	48.06	1.884	14.953
WC-600	0.69	63.72	2.056	16.979



(a) 原料和热解温度对生物炭 pH 影响; (b) 原料和热解温度对生物炭灰分影响。不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图 1 生物炭性质

Figure 1 Properties of biochar

表 2 不同生物炭材料的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of different biochar materials

项目	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
RC-400	5.801	0.012	83.798
RC-500	14.165	0.020	56.500
RC-600	165.525	0.090	21.761
WC-600	168.811	0.091	21.573

2.2 生物炭对 Cd 的吸附动力学研究

生物炭对 Cd 的吸附动力学研究如图 2 (a) 所示, 不同条件下得到的生物炭对 Cd 的吸附均在 120 min 时几乎达到平衡, 但是平衡时的吸附量表现出一定的差异, 如图 2 (b) 所示。热解原料相同时, 生物炭对 Cd 的吸附量随热解温度的升高而增大; 热解温度相同时, 稻秸秆生物炭对 Cd 的吸附量较

麦秸秆生物炭高。因此, RC-600 材料对 Cd 的吸附量最高, 达到 $50.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

生物炭对 Cd 的吸附涉及表面物理吸附和化学吸附, 化学吸附主要表现在溶液中的 Cd 可与生物炭中的 Na、K、Ca、Mg 等矿物元素发生阳离子交换, 也可与生物炭表面带负电的含氧官能团发生络合作用^[11-12]。

生物炭的比表面积如表 2 所示, RC-500 材料的比表面积和总孔容略高于 RC-400 材料, 明显低于 RC-600 材料, 结合 WC-600 材料的孔结构参数, 可推断出 600 °C 有利于生物炭孔隙的进一步发育, 根据图 2 (b) 可知, 拥有巨大比表面积的 RC-600 材料对 Cd 的吸附仅略高于 RC-500 材料, 而 RC-500 材料对 Cd 的吸附量明显高于 RC-400 材料, 说明生物炭表面析出的矿物元素与 Cd 发生的化学吸附可能起

到更重要的作用。当热解温度提高至 600 °C 时, RC-600 材料中析出的矿物元素含量不再发生明显变化, 致使 RC-600 材料对 Cd 的吸附量与 RC-500 材料相比仅表现出微弱的差异。结合表 1 分析中稻秸秆析出的碱性组分含量相对高于麦秸秆, 合理解释了与 RC-600 材料拥有类似孔隙结构的 WC-600 材料对 Cd 的吸附量明显低于 RC-600 材料, 这也进一步论证了化学作用在生物炭对 Cd 吸附过程的重要性。

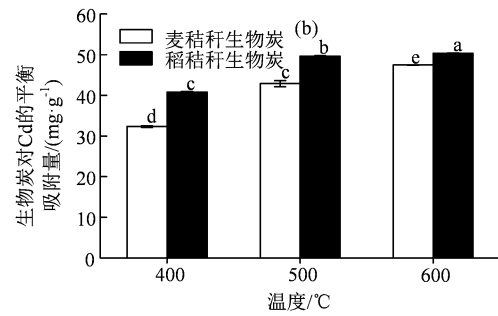
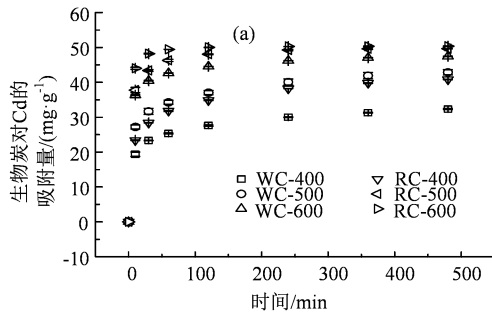


图 2 生物炭对 Cd 的吸附动力学研究

Figure 2 Study on adsorption kinetics of biochar for cadmium

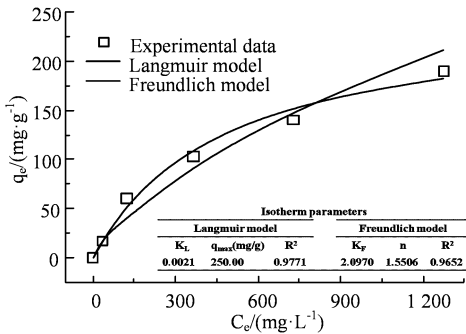


图 3 生物炭对 Cd 的吸附等温线研究

Figure 3 Study on adsorption isotherm of biochar for cadmium

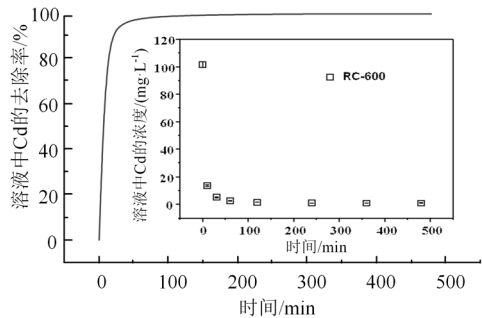


图 4 R-600 材料对溶液 Cd 的去除效果

Figure 4 Removal effect of RC-600 materials on cadmium in wastewater

表 3 不同研究中生物炭对 Cd 的吸附效果

Table 3 adsorption effects of biochar on Cd in different studies

生物质	热解温度/°C	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	吸附效果		
			吸附时间/min	对 Cd 吸附量/($mg \cdot g^{-1}$)	Cd 去除率/%
花生壳 ^[3]	500	28.99	1 440	13.2	/
金鱼藻 ^[11]	500	78.93	480	14.5	92.0
龙葵 ^[20]	550	37.53	180	4.3	72.8
玉米秸秆 ^[21]	550~600	23.50	120	12.7	/
麦秸秆 (本研究)	600	/	360	47.1	92.7
稻秸秆 (本研究)	600	250.00	60	49.5	97.4
			360	50.4	99.1

2.3 生物炭对 Cd 的吸附等温线研究

对 RC-600 材料进行吸附等温线研究, 探究其对不同浓度 Cd 的吸附特性, 并用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合, 结果如图 3。Langmuir 等温线

模型显示, RC-600 材料对 Cd 达到完全单层吸附时的理论最大吸附量是 250 $mg \cdot g^{-1}$, 决定系数为 0.977 1。Freundlich 等温线模型描述的是多层吸附, 该模型与本研究数据模拟的决定系数为 0.965 2, 且

$n > 1$ 。根据决定系数可以得出, Langmuir 模型和 Freundlich 模型均能与该吸附等温线相吻合, 表明 RC-600 材料对 Cd 的吸附行为理论上既有单层吸附也存在多层吸附, 随着溶液中 Cd 浓度的继续增大, 其吸附容量可能会持续增加^[9]。

3 讨论与结论

结合图 2 (a) 的吸附动力学研究, RC-600 材料对 Cd 的吸附分析如图 4 所示, 在 60 min 内 Cd 的去除率为 97.39%, 溶液中的 Cd 浓度由吸附前的 101.60 mg·L⁻¹ 降至 2.65 mg·L⁻¹; 在 360 min 时 Cd 去除率高达 99.09%, 溶液中剩余的 Cd 浓度仅有 0.93 mg·L⁻¹, 此时 RC-600 材料对 Cd 的吸附量是 50.34 mg·g⁻¹, 远低于其单层理论最大吸附量。

为进一步论证 RC-600 材料对 Cd 吸附的效果, 表 3 列举了其他研究中最优条件下生物炭对溶液 Cd 在吸附时间和吸附量方面的对比, 可以看出不同生物炭对 Cd 的吸附效果不同, 本研究中的 RC-600 材料显然对 Cd 的吸附时间更短, 吸附效率更高。

因此, 本研究对含 Cd 废水中 Cd 的去除工艺选择及废弃稻秸秆的资源化利用具有一定的参考价值。

试验结果显示, 原料和热解温度对生物炭的性质和对 Cd 的吸附性能均有较大的影响, 600 °C 制得的稻秸秆生物炭对 Cd 的吸附量最大, 其完全单层理论最大吸附量是 250 mg·g⁻¹。

本研究中 RC-600 材料在 60 min 内可去除 97.39% 的溶液 Cd, 对含 Cd 废水的净化效率明显高于其他生物炭材料。

参考文献:

- [1] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中 Cd²⁺ 的吸附特性研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 551-559.
- [2] 林晓燕, 牟仁祥, 曹赵云, 等. 耐镉细菌菌株的分离及其吸附镉机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1700-1706.
- [3] 程启明, 黄青, 刘英杰, 等. 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, 2014, 33(10): 2022-2029.
- [4] LI D, KE Y, MENG F, et al. Research progress on heavy metal pollution control and remediation[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2013, 17 (2): 76-83.
- [5] 嵇梦圆, 胡逸文, 梁程, 等. 农林废弃物基生物炭对重

- 金属铅和镉的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(1): 106-114.
- [6] International Biochar Initiative. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. IBI Biochar Standards [EB/OL]. [2012-04-05]. https://walkingpointfarms.com/wp-content/uploads/2012/05/Guidelines_for_Biochar_That_Is_Used_in_Soil_Final.pdf.
- [7] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5): 1001-1008.
- [8] 戴静, 刘阳生. 四种原料热解产生的生物炭对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附特性研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2013, 49(6): 1075-1082.
- [9] GAUNT J L, LEHMANN J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(11): 4152-4158.
- [10] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 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, 2013, 34(9): 3716-3721.
- [11] 李旭, 季宏兵, 张言, 等. 不同制备温度下水生植物生物炭吸附 Cd²⁺ 研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(9): 68-73.
- [12] 曹健华, 刘凌沁, 黄亚继, 等. 原料种类和热解温度对生物炭吸附 Cd²⁺ 的影响[J]. 化工进展, 2019, 38(9): 4183-4190.
- [13] 解攀, 张言, 王雪梅, 等. 改性锯末生物炭对水中 As(III) 和 Cd(II) 吸附机制的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(2): 296-301.
- [14] 张燕, 铁柏清, 刘孝利, 等. 玉米秸秆生物炭对稻田土壤砷、镉形态的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(2): 715-721.
- [15] 范家俊. 巯基改性生物炭的制备及其修复重金属污染土壤的研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2019.
- [16] ZHENG H, WANG Z Y, DENG X, et al. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures[J]. Bioresour Technol, 2013, 130: 463-471.
- [17] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [18] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [19] 赵保卫, 石夏颖, 马锋锋. 胡麻和油菜生物质炭吸附 Cu(II) 的影响因素及其机制[J]. 中国科技论文, 2015, 10(24): 2888-2893.
- [20] 邹继颖, 胡良宇, 刘辉, 等. 龙葵生物炭的制备及对重金属镉的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(10): 185-188.
- [21] 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.