

水洗处理对秸秆生物质炭吸附解吸 Cd²⁺和 Pb²⁺的特性影响

来雪慧^{1,2}, 王芳丽³, 张玉薇¹, 赵婉辰¹, 闫彬¹, 吴宏梅¹

(1. 太原工业学院 环境与安全工程系, 山西 太原 030008; 2. 太原师范学院 地理科学学院, 山西 晋中 030619;
3. 青岛农业大学 资源与环境学院, 青岛市农村环境工程研究中心, 山东 青岛 266109)

摘要: 水洗处理在不影响生物质炭性质的前提下, 可以去除附着在其表面的热解副产物, 从而保证对重金属离子的去除能力。以小麦和玉米秸秆为原料, 比较两种秸秆类生物质炭对溶液 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附解吸特点及其水溶性盐分含量的影响。结果表明, 小麦和玉米秸秆生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附过程均更好地符合准二级动力学方程和 Langmuir 方程。小麦秸秆生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的最大吸附量达 12.82 mg g⁻¹ 和 9.91 mg g⁻¹, 为玉米秸秆吸附量的 1.31 ~ 1.76 倍和 1.06 ~ 1.53 倍。洗脱水溶性盐分可以降低生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附, 水洗后小麦秸秆和玉米秸秆生物质炭对 Cd²⁺的最大吸附量分别降低 42.36% 和 60.13%, 对 Pb²⁺的最大吸附量分别降低 29.47% 和 62.72%。水洗处理提高了两种秸秆生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的解吸率, 其中小麦秸秆生物质炭提高幅度较大, 由原来对 Cd²⁺的解吸率为 1.84% ~ 13.05% 提高到 7.88% ~ 20.19%, 对 Pb²⁺的解吸率为 1.57% ~ 11.82% 提高到 6.34% ~ 16.94%。因此, 可溶性盐分在秸秆生物质炭吸附 Cd²⁺和 Pb²⁺的过程中具有重要作用, 该研究结果将为制备高效修复重金属污染土壤的生物质材料提供技术支撑。

关键词: 水洗; 秸秆生物质炭; Cd²⁺; Pb²⁺; 吸附/解吸

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0564-3945(2021)03-0686-09

DOI: [10.19336/j.cnki.trtb.2020092301](https://doi.org/10.19336/j.cnki.trtb.2020092301)

来雪慧, 王芳丽, 张玉薇, 赵婉辰, 闫彬, 吴宏梅. 水洗处理对秸秆生物质炭吸附解吸 Cd²⁺和 Pb²⁺的特性影响 [J]. 土壤通报, 2021, 52(3): 686 - 694

LAI Xue-hui, WANG Fang-li, ZHANG Yu-wei, ZHAO Wan-chen, YAN Bin, WU Hong-mei. Effects of Water Washed Biochar Types Derived from Different Straw Materials on the Adsorption/Desorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021, 52(3): 686 - 694

生物质炭是生物质材料在缺氧且温度小于 700 °C 的条件下通过热裂解得到的含碳固体物质^[1-2], 具有大量孔隙结构, 且比表面积大, 生物化学稳定性良好^[3-4], 在环境污染治理中逐渐得到广泛应用。例如, 以猕猴桃修剪枝为原料制备的生物质炭可以作为处理 Cd²⁺和 Pb²⁺复合污染废水的吸附剂^[5]; 采用限氧热解方法制备的芦苇生物质炭对废水中 Cd²⁺的最大吸附量达 39.05 mg g⁻¹^[6]。生物质材料在热解中除了生成含碳固体物质外, 还会生成如水溶性盐分、焦油、醋液等液态物质和其它气态副产物^[7-9]。其中, 可溶性盐分、焦油和醋液等液态物质会附着在生物质炭表面, 同时由于其化学性质不稳定容易发生变化^[10], 进而影响生物质炭对废水中重金属离子的吸附效果。因此, 在研究生物质炭对重金属离子的吸附效果时, 需要在不影响生物质炭理化性质的前提下去除可溶

性盐分等副产物。

生物质在不同制备条件 (如生物质材料粒径、氧气量和热解温度等) 下, 热解得到的产物组成和性质会表现出一定的差异性^[11-12], 导致不同制备条件下的研究结果无法直接对比。如有研究发现玉米秸秆在 350 ~ 500 °C 热裂解制成的生物质炭对溶液中 Cd²⁺的最大吸附量为 26.32 mg g⁻¹^[13]; 但也有研究表明在 350、450、550 和 650 °C 热裂解制备的玉米秸秆生物质炭对 Cd²⁺的最大吸附量分别是 30.675 mg g⁻¹、17.301 mg g⁻¹、28.986 mg g⁻¹ 和 29.940 mg g⁻¹^[14]。为了排除外在因素的干扰, 且更准确地研究生物质炭本身对废水中重金属离子的吸附效果, 需要去除附着在生物质炭表面的热解副产物。有研究表明洗脱去除可溶性盐分导致水稻、小麦和玉米秸秆对 Cd²⁺的最大吸附量分别降低 52.6%、72.75% 和 72.8%,

收稿日期: 2020-09-23; **修订日期:** 2021-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41701562)、山西省高等学校科技创新项目 (2019L0917) 和太原工业学院第三届青年学科带头人支持计划资助

作者简介: 来雪慧 (1984-), 女, 山西大同人, 博士, 副教授, 硕导, 主要从事农业面源污染及水污染控制。E-mail: laixuehui2010@163.com

同时洗脱作用可以提高秸秆生物质炭对 Cd²⁺的解吸率^[15]。另外, 生物质原料和炭化工艺等因素也可以影响生物质炭的结构和组成^[16-17]。目前的研究多集中在水洗处理对灰分和矿质养分明显不同的秸秆和畜禽粪便生物质炭的影响, 缺少同类生物质炭的比较研究。因此, 本文选取小麦和玉米秸秆制备的生物质炭, 比较不同秸秆生物质炭对水溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附解吸效果以及水溶性盐对其的影响, 为排除外在影响因素, 进而更为准确地研究不同秸秆类生物质炭本身吸附废水中重金属离子的效果提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 秸秆生物质炭的制备

小麦秸秆与玉米秸秆采自山西省太原市尖草坪区北固碾农业种植区, 将种植区内收集的秸秆剔除残叶, 清洗至无杂物, 自然风干。将干燥的秸秆切成小段, 通过粉碎机粉碎过筛, 过 20 目筛。将过筛后的秸秆颗粒装入坩埚中, 压实加盖, 置于马弗炉中炭化。当温度升至 500 °C 后保持该温度 2 h, 然后冷却至室温, 得到小麦和玉米秸秆生物质炭, 磨细过 100 目筛, 依次记作 WSB 和 CSB, 待用。

1.2 秸秆生物质炭洗脱处理

分别称取 1.0 g 过筛生物质炭于 500 ml 锥形瓶中, 加入 300 ml 去离子水, 混匀。将锥形瓶中混合液置于 25 °C 恒温振荡箱中, 以 150 r min⁻¹ 振荡 40 min, 然后将溶液真空抽滤, 重复进行 6~8 次, 直到滤液 pH 值达到中性。将洗好的生物质炭在 55 °C 条件下烘干一定时间, 到生物质炭重量达到恒重为止, 取出待用。洗脱后的小麦秸秆和玉米秸秆生物质炭分别标记为 W-WSB 和 W-CSB。

1.3 分析方法

生物质炭 pH 值采用去离子水 (m : v = 1 : 20) 浸提, pH 计测定; 有机碳含量采用重铬酸钾氧化外加热法测定^[13]; 阳离子交换量 (CEC) 采用 1 mol L⁻¹ 乙酸铵交换法测定^[13]; 灰分含量根据《GBT 17664—1999 木炭和木炭实验方法》测定^[14]; 生物质炭的孔隙结构采用 V-Sorb2800P 型号比表面积仪分析^[15]。

1.4 吸附试验

利用 CdN₂O₆·4H₂O 和 Pb(NO₃)₂ 配置质量浓度为 1 g L⁻¹ 的镉母液和铅母液, 按照试验需要稀释成质量浓度为 5、10、20、40、50、80、100、150、200 mg L⁻¹ 的 Cd²⁺和 Pb²⁺溶液, 用 0.01 mol L⁻¹ 的

NaNO₃ 作为背景电解质。不同质量浓度的 Cd²⁺和 Pb²⁺溶液用 0.1 mol L⁻¹ 的 HNO₃ 和 NaOH 调节 pH 至 5.0, 如果 pH 值发生轻微变化, 继续微调。

1.4.1 动力吸附试验 分别称取 0.1 g 生物质炭 WSB、CSB、W-WSB 和 W-CSB 于离心管中, 加入 25 mL 浓度为 100 mg L⁻¹ 的 Cd²⁺和 Pb²⁺溶液, 每个试样分别设置 3 个平行样。将加入生物质炭的溶液于 25 °C 条件下, 以 180 r min⁻¹ 分别震荡 0、20、40、60、80、100、120、150、240 和 300 min 后, 取出将溶液通过 0.45 μm 滤膜, 利用原子吸收光谱仪 (A3 普析通用) 测定溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的浓度。

生物质炭对溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的动力吸附过程采用准一级动力学方程、准二级动力学方程^[18] 和 Web-Morris 颗粒内扩散模型^[19] 进行拟合, 拟合方程如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

$$Q_t = K_w t^{1/2} + b \quad (3)$$

式中: k_1 表示准一级速率常数, min⁻¹; k_2 为准二级速率常数, mg g⁻¹ min⁻¹; K_w 表示吸附颗粒内扩散速率常数, mg g⁻¹ min^{0.5}, 与边界层厚度 (mg g⁻¹) 成正比关系; t 为反应时间, min; Q_t 和 Q_e 分别表示反应 t 时刻和吸附平衡时的吸附量, mg g⁻¹。

1.4.2 等温吸附试验 将镉母液和铅母液稀释成质量浓度为 5、10、20、40、50、80、100、150、200 mg L⁻¹ 的 Cd²⁺和 Pb²⁺溶液。分别称取 0.1 g 生物质炭 WSB、CSB、W-WSB 和 W-CSB 于离心管中, 加入 25 ml 不同质量浓度的 Cd²⁺和 Pb²⁺溶液, 每个试样分别设置 3 个平行样。将加入生物质炭的溶液置于 25 °C 恒温振荡箱中, 以 180 r min⁻¹ 分别震荡 120 min 后, 过 0.45 μm 滤膜, 利用原子吸收光谱仪 (A3 普析通用) 测定溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的浓度。

生物质炭对溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的等温吸附过程采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程^[18] 进行拟合, 拟合方程如下:

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

$$Q_e = K_F \times C_e^n \quad (5)$$

式中: C_e 表示吸附平衡后溶液中剩余 Cd²⁺和 Pb²⁺浓度, mg L⁻¹; Q_e 和 Q_{\max} 分别表示平衡吸附量和最大吸附量, mg L⁻¹; B 表示与吸附强度有关的常数; K_F 表示 Freundlich 常数。

1.4.3 解吸试验 将吸附试验过滤之后的生物质炭用去离子水淋洗,置于 50 ml 离心管中,再用 25 ml 浓度为 0.1 mol L⁻¹ 的 NaNO₃ 溶液将生物质炭少量多次洗入离心管中,混匀。将离心管放入 25 °C 恒温振荡箱,以 180 r min⁻¹ 的速度震荡 120 min,将混合液过 0.45 μm 滤膜,通过原子吸收光谱仪(A3 普析通用)测定溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的浓度。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭的理化性质

表 1 为生物质炭的基本理化性质。由表可知,洗脱前 WSB 和 CSB 的 pH 值均大于 10.0,两者之间无显著性差异;CSB 的有机碳含量为 580.50 g kg⁻¹,

比 CSB 含量高 4.45% ($P < 0.05$); WSB 和 CSB 的阳离子交换量 (CEC) 分别为 74.37 cmol kg⁻¹ 和 76.79 cmol kg⁻¹,两者显著差异 ($P < 0.05$); WSB 的灰分含量则高于 CSB,但无显著性差异。

生物质炭被洗脱后,除有机碳含量增加外,生物质炭的 pH 值、CEC 和灰分含量均有所降低(表 1)。水洗脱后两种生物质炭的 pH 值表现为由碱性趋于中性。与未洗炭相比,洗脱后的生物质炭有机碳含量均明显增加 ($P < 0.05$),分别增加 8.89% 和 18.12%。洗脱后的生物质炭 CEC 和灰分含量则显著降低 ($P < 0.05$),两种生物质炭的 CEC 含量分别降低 2.11 倍和 2.91 倍,同时灰分含量分别降低 51.49% 和 81.20%。

表 1 不同生物质炭的理化性质
Table 1 Basic properties of biochar types treated with different methods

生物质炭 Biochar	pH 值 pH value	有机碳 Organic carbon (g kg ⁻¹)	CEC (cmol(+) kg ⁻¹)	灰分含量 Ash content (%)
WSB	10.30 ± 0.19 Aa	555.77 ± 8.15 Bb	74.37 ± 4.46 Ab	21.42 ± 1.22 Aa
CSB	10.04 ± 0.07 Aa	580.50 ± 12.74 Ba	76.79 ± 3.52 Aa	18.70 ± 1.29 Aa
W-WSB	7.41 ± 0.13 Ba	605.20 ± 9.41 Ab	23.94 ± 2.66 Ba	14.14 ± 1.35 Ba
W-CSB	7.21 ± 0.08 Bb	685.67 ± 10.60 Aa	19.66 ± 2.10 Bb	10.32 ± 1.30 Bb

注: WSB 和 CSB 分别代表小麦秸秆和玉米秸秆生物质炭; W-WSB 和 W-CSB 分别代表水洗小麦秸秆和水洗玉米秸秆生物质炭; 不同大写字母表示同种秸秆生物质炭不同处理之间存在显著差异 ($P < 0.05$); 不同小写字母表示同种处理不同秸秆生物质炭之间存在显著差异 ($P < 0.05$)。下同。

2.2 生物质炭的孔隙结构

表 2 为两种生物质炭的比表面积、总孔体积和平均孔径。可以看出,水洗处理前,WSB 的 BET 比表面积和总孔体积均显著高于 CSB ($P < 0.05$); 虽然 WSB 的平均孔径也高于 CSB,但无显著性差异。与未洗炭相比,两种水洗炭的比表面积和总孔体积

均显著增加 ($P < 0.05$)。水洗后的小麦秸秆生物质炭表面积和总孔体积比未洗炭分别提高 26.93% 和 63.31%,总孔体积则分别增加 38.96% 和 44.75%。水洗前后玉米秸秆炭的平均孔径有显著性差异 ($P < 0.05$),水洗后孔径减小 2.63%; 但水洗前后小麦秸秆炭的平均孔径无显著性差异。

表 2 不同生物质炭的比表面积、总孔体积和平均孔径
Table 2 The surface area, total pore volume and average pore size of different types of biochar

生物质炭 Biochar	BET 比表面积 BET surface area (m ² g ⁻¹)	总孔体积 Total pore volume (m ² g ⁻¹)	平均孔径 Average pore size (nm)
WSB	19.79 ± 0.39 Bb	0.0326 ± 0.0010 Ba	5.86 ± 0.11 Aa
CSB	20.36 ± 0.26 Ba	0.0324 ± 0.0010 Ba	5.32 ± 0.06 Ab
W-WSB	25.12 ± 0.26 Ab	0.0453 ± 0.0020 Aa	5.22 ± 0.06 Ba
W-CSB	33.25 ± 0.27 Aa	0.0469 ± 0.0017 Aa	5.18 ± 0.10 Aa

2.3 生物质炭对溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的动力学吸附

图 1 为不同生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的动力学吸附曲线。由图可以看出,生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的动力学吸附过程表现为快速吸附和慢速吸附两个阶段。未经水洗的 WSB 和 CSB 生物质炭在吸附前 120 min 对 Cd²⁺的吸附容量分别为 12.76 mg g⁻¹ 和 7.41 mg g⁻¹,对 Pb²⁺的吸附容量分别为 9.82 mg g⁻¹ 和 6.62 mg g⁻¹,

均达到最大吸附容量的 95% 以上。水洗后生物质炭 W-WSB 和 W-CSB 在前 80 min 对 Cd²⁺的吸附容量分别为 7.15 mg g⁻¹ 和 2.95 mg g⁻¹,对 Pb²⁺的吸附容量为 6.84 mg g⁻¹ 和 2.09 mg g⁻¹,其中 W-CSB 对 Pb²⁺的吸附容量达到最大吸附容量的 81.96%,其它情况下均达到最大吸附容量的 95% 以上。这可能是由于生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附主要有物理吸附和化学吸

附两种作用^[20], 吸附初始阶段的生物炭表面有较多的待被吸附活性位点, 表现为对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速率较快。随着吸附时间的增加, 生物炭表面的活性位点逐渐变少, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 需要扩散到生物炭内表面和孔隙中来结合位点, 因此吸附速率较慢, 此时生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附以化学吸附为主。

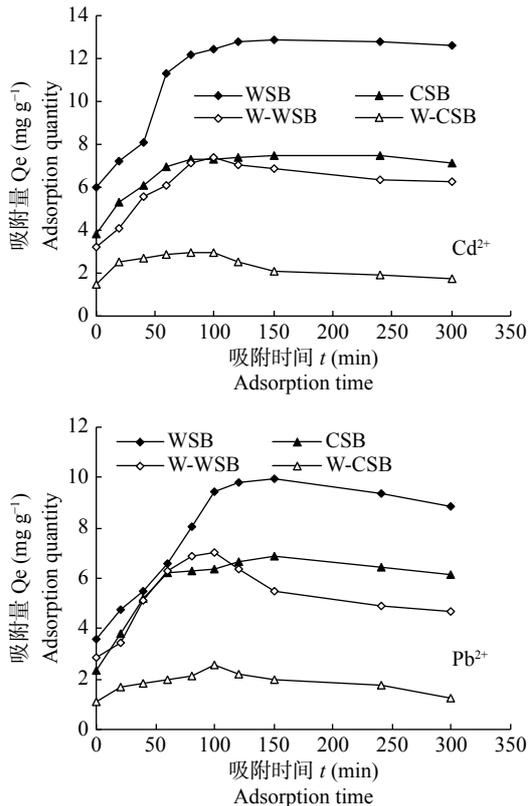


图1 不同生物质炭水洗前后对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的动力学吸附曲线
Fig.1 Kinetic adsorption curves of Cd^{2+} and Pb^{2+} in different biochar types before and after water washing

通过准一级动力学模型(式1)、准二级动力学模型(式2)和Web-Morris颗粒内扩散模型(式3)对生物炭吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的动力学过程进行拟合, 结果如图2所示。由图可知, 除水洗玉米秸秆炭对 Pb^{2+} 的一级动力学拟合方程相关系数 R^2 为 0.8275, 未洗炭和水洗小麦秸秆炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的准一级和二级吸附动力学方程相关系数 R^2 均达到 0.90 以上。水洗玉米秸秆炭对 Pb^{2+} 的Web-Morris颗粒内扩散模型拟合的相关系数 R^2 为 0.9951, 高于准二级动力学方程拟合系数。未洗炭和水洗小麦秸秆炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的Web-Morris颗粒内扩散模型拟合度均低于准二级动力学方程。同时准二级动力学方程拟合所得的平衡吸附量与实测值更为接近, 说明水洗前后生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的动力学吸附过程更符合准二级动力

学模型。

表3为吸附动力学方程对不同生物质炭吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 结果的拟合参数。可以看出, 水洗前生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附在 150 min 左右达到平衡, 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速率表现为 $\text{CSB} > \text{WSB}$, 其中CSB对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速率分别为 $0.0226 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 和 $0.0163 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 为 WSB 的 4.26 倍和 2.43 倍。水洗处理后, 生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附仍然在 150 min 左右达到平衡。但与未洗炭相比, 水洗后的生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速率均有所提高。与未洗炭相比, 水洗玉米秸秆炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速率分别提高了 1.41 倍和 1.26 倍; 水洗小麦秸秆炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速率分别提高了 2.02 倍和 1.43 倍。根据准二级动力学模型拟合结果可知, 秸秆生物炭炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附速率大小依次为 $\text{W-C-SB} > \text{CSB} > \text{W-W-SB} > \text{WSB}$, 水洗后生物炭的吸附速率高于水洗前, 这是因为生物炭含有较多的灰分, 通过水洗可以对覆盖或堵塞生物炭表面和孔隙的灰分进行洗除^[21-22], 从而导致 W-C-SB 对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速率最高。

2.4 生物炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的等温吸附

图3为水洗处理前后不同生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的等温吸附曲线。由图可知, 在 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 平衡溶液浓度低于 50 mg L^{-1} 时, 未洗炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量随溶液浓度增加迅速增加; 当溶液浓度高于 50 mg L^{-1} 时, 表现为随溶液浓度增加, 生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附容量增幅不明显, 并逐渐趋于稳定; 当溶液浓度为 100 mg L^{-1} 时, 生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量达到最大值。水洗炭在平衡溶液 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度低于 40 mg L^{-1} 时, 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量急剧增加; 当平衡溶液浓度高于 40 mg L^{-1} , 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附容量逐渐稳定。

表4为生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的Langmuir和Freundlich吸附方程拟合参数。可以看出, 与Freundlich方程相比, 水洗前后秸秆生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附过程更符合Langmuir方程。Langmuir方程中B值表示与吸附强度有关的常数, B值越大说明生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的亲合力越大。水洗处理前, WSB对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的Langmuir吸附方程B值为 0.1467 L mg^{-1} 和 0.1011 L mg^{-1} , CSB为 0.1020 L mg^{-1} 和 0.0879 L mg^{-1} , 表现为WSB对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的亲合力高于CSB, 且WSB和CSB对 Cd^{2+} 的亲合力高于

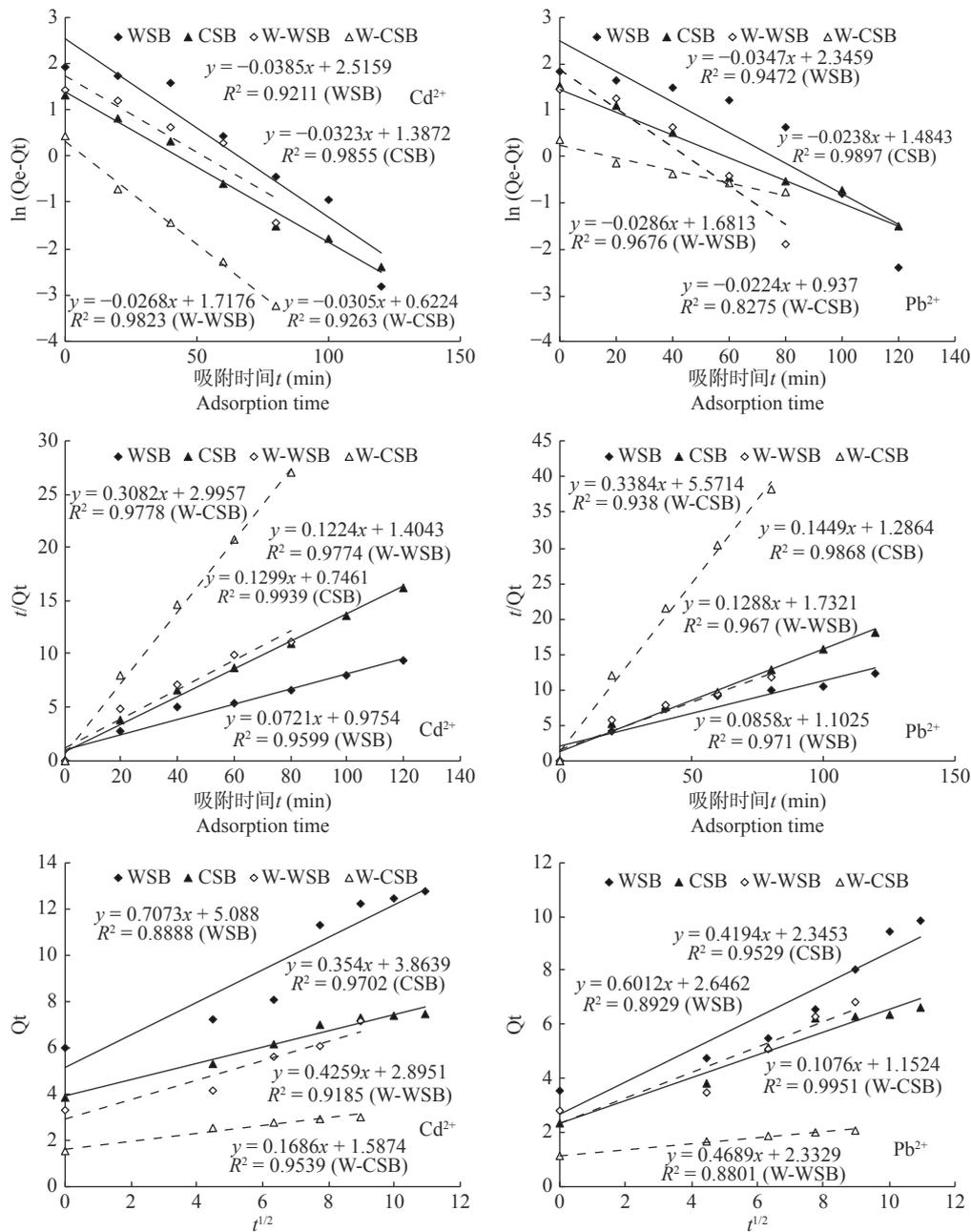


图 2 水洗前后生物质炭不同动力学模型拟合曲线

Fig.2 Different dynamic model fitting curves of different biochar types before and after water washing

表 3 不同生物质炭水洗前后对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附动力学拟合参数

Table 3 Regression parameter of kinetic equation for the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by different biochar types before and after water washing

生物质炭 Biochar	重金属离子 Heavy metal ion	准一级动力学模型 Pseudo-first order kinetic model			准二级动力学模型 Pseudo-second order kinetic model			Web-Morris颗粒内扩散模型 Web-Morris interior diffusion equation	
		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	K _w (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	R ²
WSB	Cd ²⁺	12.38	0.0385	0.9211	13.87	0.0053	0.9599	0.7073	0.8888
	Pb ²⁺	10.44	0.0347	0.9472	11.66	0.0067	0.9710	0.6012	0.8929
CSB	Cd ²⁺	4.00	0.0323	0.9855	7.70	0.0226	0.9939	0.3540	0.9702
	Pb ²⁺	4.41	0.0238	0.9897	6.90	0.0163	0.9868	0.4194	0.9529
W-WSB	Cd ²⁺	5.57	0.0268	0.9823	8.17	0.0107	0.9774	0.4259	0.9185
	Pb ²⁺	5.37	0.0286	0.9676	7.76	0.0096	0.9670	0.4689	0.8801
W-CSB	Cd ²⁺	1.86	0.0305	0.9263	3.24	0.0318	0.9778	0.1686	0.9539
	Pb ²⁺	2.55	0.0224	0.8275	2.96	0.0205	0.9380	0.1076	0.9951

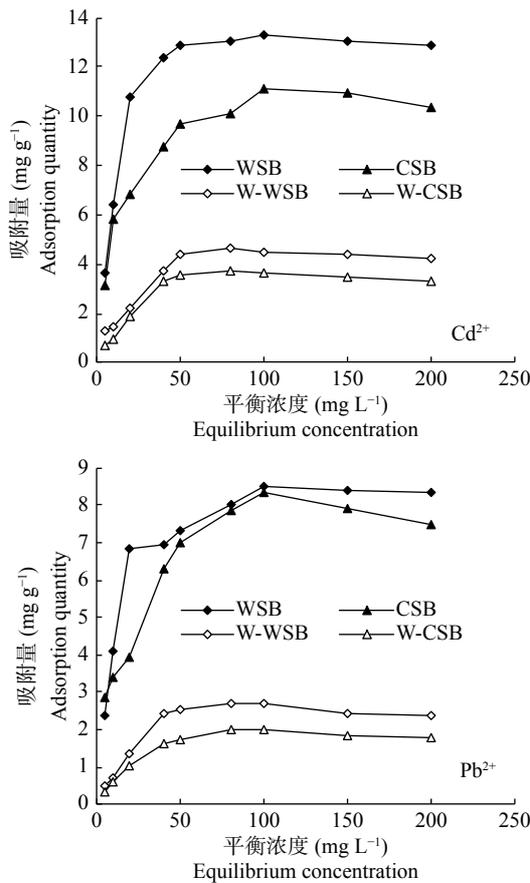


图3 水洗前后不同生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的等温吸附曲线
Fig.3 Isothermal adsorption curves of Cd²⁺ and Pb²⁺ by different biochar types before and after water washing

Pb²⁺。当溶液平衡浓度为 100 mg L⁻¹ 时, 生物质炭对 Cd²⁺的最大吸附量以 WSB 为较高, 达到 13.32 mg g⁻¹; CSB 对 Cd²⁺的最大吸附量为 11.09 mg g⁻¹; WSB 和 CSB 对 Pb²⁺的最大吸附量分别为 8.52 mg g⁻¹ 和 8.35 mg g⁻¹。与未洗炭相比, 水洗生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附强度和最大吸附量均呈现降低趋势 (表 4), 但 W-WSB 的吸附能力仍然高于 W-CSB, 对 Cd²⁺的吸附强度大于 Pb²⁺。当平衡溶液浓度为

80 mg L⁻¹ 时, W-WSB 对 Cd²⁺和 Pb²⁺的最大吸附量为 4.76 mg g⁻¹ 和 2.69 mg g⁻¹, 比未洗炭降低了 1.86 倍和 2.30 倍; W-CSB 对 Cd²⁺和 Pb²⁺的最大吸附量比未洗炭降低了 1.98 和 3.13 倍。

生物质炭吸附 Cd²⁺和 Pb²⁺的机理主要包括离子交换、化学沉淀、物理吸附和络合反应等, 其中离子交换和化学沉淀在生物质炭吸附 Cd²⁺和 Pb²⁺中起主要作用^[23-24]。本研究结果表明, 小麦秸秆生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附量大于玉米秸秆。有研究表明施加小麦秸秆生物质炭导致可交换态 Cd 含量和 Pb 含量分别降低 8.0% ~ 44.6% 和 14.2% ~ 50.3%^[25]; 添加玉米秸秆生物质炭可使有效态 Cd 含量和 Pb 含量降低 0.3 ~ 0.4 mg kg⁻¹ 和 7.2 ~ 10.8 mg kg⁻¹^[26], 进一步说明小麦秸秆生物质炭对 Cd 和 Pb 的吸附作用大于玉米秸秆炭。与未洗炭相比, 两种生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附量均降低, 同时也有研究发现水洗处理后小麦秸秆炭对 Pb²⁺的最大吸附量降低 77.6%^[27]。这是由于生物质中含有一定量灰分, 灰分中的 CO³⁻、PO³⁻等可以与溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺发生沉淀作用^[28-29], 同时 Ca²⁺、Mg²⁺和 K⁺等盐基离子还可以与 Cd²⁺、Pb²⁺进行离子交换吸附^[30]。研究表明水洗后小麦秸秆生物质炭的灰分含量降低^[31], 本文研究结果发现水洗生物质炭的灰分含量分别比未洗炭减少 33.93% 和 44.81%, 研究结论一致。本研究中的生物质炭可溶性盐分被洗脱后, 对溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附量反而减少。虽然水洗处理可以提高两种生物质炭的总孔体积, 但水洗后生物质炭对重金属离子的吸附量表现为降低趋势, 说明可溶性盐分在吸附过程中起了相当重要的作用, 且这种作用高于总孔体积的吸附能力。

2.5 生物质炭对溶液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的等温解吸

图 4 为水洗前后不同生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的

表 4 生物质炭对 Cd²⁺和 Pb²⁺的等温吸附拟合参数

Table 4 Regression parameters of Langmuir and Freundlich models for the isothermal adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by different biochar types

生物质炭 Biochar	重金属离子 Heavy metal ion	Langmuir方程 Langmuir isotherm			Freundlich方程 Freundlich isotherm		
		Q _{max} (mg g ⁻¹)	B (L mg ⁻¹)	R ²	n	K _F	R ²
WSB	Cd ²⁺	13.62	0.1467	0.9959	0.3154	3.1150	0.7637
	Pb ²⁺	8.89	0.1011	0.9976	0.3129	1.9517	0.8127
CSB	Cd ²⁺	11.29	0.1020	0.9954	0.3062	2.5404	0.8639
	Pb ²⁺	8.31	0.0879	0.9878	0.3138	1.7594	0.8990
W-WSB	Cd ²⁺	4.76	0.0773	0.9851	0.3879	0.7234	0.8635
	Pb ²⁺	2.69	0.0751	0.9711	0.4735	0.2871	0.8176
W-CSB	Cd ²⁺	3.79	0.0756	0.9753	0.4550	0.4359	0.8251
	Pb ²⁺	2.01	0.0709	0.9771	0.4677	0.2167	0.8390

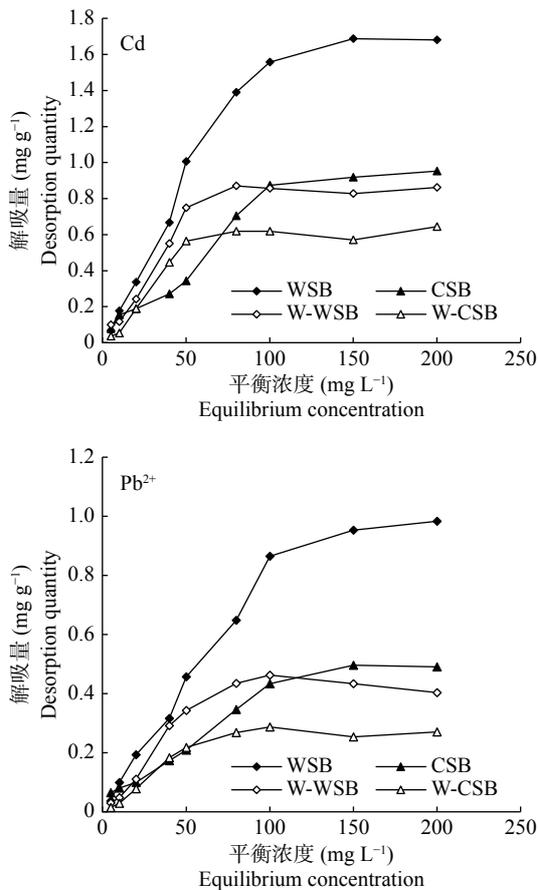


图 4 水洗前后不同生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的等温解吸曲线
Fig.4 Isothermal desorption curves of Cd^{2+} and Pb^{2+} by different biochar types before and after water washing

等温解吸曲线。由图可以看出，当溶液浓度低于 80 mg L^{-1} ，未洗生物质炭对 Cd^{2+} 的解吸量显著增加；当溶液平衡浓度低于 100 mg L^{-1} ，WSB 和 CSB 对 Pb^{2+} 的解吸量急剧增加。水洗处理后，当平衡浓度低于 50 mg L^{-1} ，两种水洗炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸量增加明显，随着溶液浓度的增加，高于 50 mg L^{-1} 后 W-WSB 和 W-CSB 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸量逐渐稳定。

表 5 不同初始溶液浓度下水洗前后生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸率

Table 5 The desorption rate of Cd^{2+} and Pb^{2+} with the change of initial concentration by different biochar types before and after water washing

溶液初始浓度 (mg L^{-1}) Initial solution concentration	WSB (%)		CSB (%)		W-WSB (%)		W-CSB (%)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
5	1.84	1.57	2.43	2.28	7.88	6.34	4.93	4.17
10	2.76	2.41	2.65	2.34	7.94	6.63	5.25	4.82
20	3.11	2.82	2.76	2.52	10.83	8.14	9.97	7.36
40	5.38	4.56	3.09	2.75	14.64	12.03	13.32	11.15
50	7.80	6.25	3.52	2.99	16.97	13.47	15.71	12.63
80	10.64	8.07	6.98	4.42	18.83	16.24	16.43	13.49
100	11.69	10.15	7.87	5.18	19.03	17.16	16.97	14.22
150	12.94	11.33	8.42	6.27	18.74	17.83	16.33	13.87
200	13.05	11.82	9.15	6.55	20.19	16.94	19.24	15.25

表 5 为水洗前后不同初始溶液浓度下生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸率。可以看出，在不同溶液浓度下水洗前后不同生物质炭对 Cd^{2+} 的解吸率均高于 Pb^{2+} ，同时水洗小麦秸秆炭和玉米炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸率均高于未洗炭的解吸率，说明水洗处理可以提高生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸效果。水洗处理前 WSB 和 CSB 对 Cd^{2+} 的解吸范围为 $1.84\% \sim 13.05\%$ 和 $2.43\% \sim 9.15\%$ ；对 Pb^{2+} 的解吸范围为 $1.57\% \sim 11.82\%$ 和 $2.28\% \sim 6.55\%$ 。水洗处理后 W-WSB 和 W-CSB 对 Cd^{2+} 的解吸范围为 $7.88\% \sim 20.19\%$ 和 $4.93\% \sim 19.24\%$ ；对 Pb^{2+} 的解吸范围为 $6.34\% \sim 17.83\%$ 和 $4.17\% \sim 15.25\%$ ，小麦秸秆生物质炭解吸率的提高幅度相对高于玉米秸秆生物质炭。

生物质炭对重金属离子的吸附分为静电吸附和非静电吸附两类，通过静电吸附的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 易被溶液中的中性盐解吸出来^[32]。溶液中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 还可以与生物质炭灰分中的 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子形成沉淀物，这部分重金属离子不容易被解吸出来^[33-34]。水洗作用引起生物质炭中无机矿物盐含量降低，非静电吸附作用所占比例随之降低，导致水洗后的秸秆炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸率增大。因此，生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附与其自身的组成成分和灰分含量等因素有关，可以通过进一步研究生物质炭对重金属离子的吸附解吸机理来提高生物质炭对重金属离子的去除效率。

3 结论

(1) 水洗前后生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的动力学吸附过程更符合准二级动力学模型，小麦秸秆生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量大于玉米秸秆炭。未洗小麦秸秆炭 WSB 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量为

12.82 mg g^{-1} 和 9.91 mg g^{-1} 。水洗小麦秸秆炭 W-WSB 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 7.39 mg g^{-1} 和 6.99 mg g^{-1} , 而水洗玉米秸秆炭 W-CSB 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 2.99 mg g^{-1} 和 2.55 mg g^{-1} 。

(2) 水洗前后秸秆生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附过程更符合 Langmuir 方程, 小麦秸秆炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力均高于玉米秸秆炭, 且对 Cd^{2+} 的吸附容量高于 Pb^{2+} 。水洗前, WSB 和 CSB 对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 13.32 mg g^{-1} 和 11.09 mg g^{-1} ; 水洗后 W-WSB 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量为 4.62 mg g^{-1} 和 2.70 mg g^{-1} , W-CSB 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量为 3.77 mg g^{-1} 和 2.02 mg g^{-1} 。

(3) 不同生物质炭对 Cd^{2+} 的解吸率高于 Pb^{2+} , 水洗处理后的生物质炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸率高于水洗处理前, 其中玉米秸秆洗脱前后对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量变化幅度高于小麦秸秆, 而小麦秸秆对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸率变化幅度高于玉米秸秆。

(4) 本文为秸秆生物质炭的研究提供了更为科学可靠的前处理方法, 但不同生物质材料、不同热解条件得到的生物质炭中可溶性盐分的洗脱方法有待更进一步的分析研究。

参考文献:

- [1] 左静, 陈德, 郭虎, 等. 小麦秸秆生物质炭对旱地土壤铅镉有效性及小麦、玉米吸收的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(6): 1133 - 1140.
- [2] 盘丽珍, 许中坚, 伍泽广, 等. 大豆秸秆生物质炭对铅锌尾矿污染土壤的修复作用[J]. *水土保持学报*, 2018, 32(5): 325 - 329, 334.
- [3] Zhu D Q, Kwon S, Pignatello J J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 3990 - 3998.
- [4] 郭悦, 唐伟, 代静玉, 等. 洗脱处理对生物质炭吸附铜离子行为的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7): 1405 - 1413.
- [5] 任春燕, 郭堤, 刘翔宇, 等. 猕猴桃木生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附及应用研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(8): 1982 - 1990.
- [6] 郭琳颖, 王凯男, 王梦寒, 等. 芦苇生物质炭对镉的吸附及机制[J]. *农业资源与环境学报*, 2020, 37(1): 66 - 73.
- [7] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 779 - 785.
- [8] Chu G, Zhao J, Chen F Y, et al. Physico-chemical and sorption properties of biochars prepared from peanut shell using thermal pyrolysis and microwave irradiation[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 372 - 379.
- [9] 侯建伟, 邢存芳, 邓小梅, 等. 不同作物秸秆加工制成生物质炭的理化性质比较研究[J]. *土壤通报*, 2020, 51(1): 130 - 135.
- [10] 周建斌, 张合玲, 叶汉玲, 等. 几种秸秆醋液组分中活性物质的分析[J]. *生物质化学工程*, 2009, 43(2): 34 - 43.
- [11] Yu K F, Zhu H, Li M Y, et al. Preparation of mesoporous biomass carbon derived from corn stalks and formation mechanism[J]. *Chemistry Select*, 2017, 27(2): 8239 - 8246.
- [12] 鲍磊, 白永辉, 李凡. 生物质炭材料的制备及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(7): 54 - 59.
- [13] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 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*, 2012, 21(1): 146 - 152.
- [14] 焦敏, 宋梦来, 赵熙君, 等. 热裂解温度对生物质炭吸附解吸 Cd^{2+} 行为的影响[J]. *土壤通报*, 2020, 51(3): 717 - 724.
- [15] 王敏, 解秋, 卞荣军, 等. 水洗处理对不同原料生物质炭吸附解吸 Cd^{2+} 行为的影响[J]. *土壤通报*, 2018, 49(4): 973 - 979.
- [16] Marco K, Peters N, Mark G J, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247 - 1253.
- [17] 耿勤, 张平, 廖柏寒, 等. 生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1675 - 1679.
- [18] 陈再明, 方远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物质炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附作用及影响因素[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(4): 769 - 776.
- [19] 钟倩倩, 赵雅琴, 吴爱兵, 等. 微波活化稻壳基生物质材料对亚甲基蓝的吸附性能[J]. *过程工程学报*, 2018, 18(6): 1210 - 1218.
- [20] Gümüş D. Biosorptive application of defatted *Laurus nobilis* leaves as a waste material for treatment of water contaminated with heavy metal[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2019, 21(6): 556 - 563.
- [21] 魏啸楠, 张倩, 李孟, 等. 磷酸改性生物炭负载硫化锰去除废水中重金属镉[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5): 2095 - 2102.
- [22] 温尔刚, 赵伟宁, 杨兴, 等. 发过梧桐叶片炭和枝条炭对水中 Pb^{2+} 的吸附特征影响[J]. *水土保持学报*, 2019, 33(2): 309 - 316.
- [23] 徐义亮. 生物炭的制备热动力学特性及其对镉的吸附性能和机理[D]. 浙江大学, 2013.
- [24] 胡世民, 陈效民, 景峰, 等. 添加生物质炭对红壤性水稻土 Cd^{2+} 吸附解吸特性的影响[J]. *水土保持学报*, 2020, 34(2): 360 - 364, 371.
- [25] Cui L Q, Pan G X, Li L Q, et al. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: a five-year field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 93: 1 - 8.
- [26] 胡雪芳, 田志清, 梁亮, 等. 不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3409 - 3417.
- [27] Chen D, Li R, Bian R, et al. Contribution of soluble minerals in biochar to Pb^{2+} adsorption in aqueous solutions[J]. *Bioresources*, 2017, 12(1): 1662 - 1679.
- [28] Xu X, Cao X, Zhao L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2013, 20(1): 358 - 368.

- [29] 戴 静, 刘阳生. 四种原料热解产生的生物炭对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2013, 49(6): 1075 – 1082.
- [30] 李 力, 陆宇超, 刘 娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2277 – 2283.
- [31] 李瑞月, 陈 德, 李恋卿, 等. 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, 2015, 34(5): 1001 – 1008.
- [32] Xu R, Xiao S, Zhao A, et al. Effect of Cr(IV) anions on adsorption and desorption behavior of Cu(II) in the colloidal systems of two authentic variable charge soils[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2005, 284(1): 22.
- [33] 章绍康, 弓晓峰, 申钊颖, 等. 改性凹凸棒土堆土壤中 Cd^{2+} 吸附解吸及钝化效果影响[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 192 – 197.
- [34] 叶碧莹, 柏宏成, 刘高云, 等. 天然有机质不同分子量组分对紫色土镉吸附—解吸的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1963 – 1972.

Effects of Water Washed Biochar Types Derived from Different Straw Materials on the Adsorption/Desorption of Cd^{2+} and Pb^{2+}

LAI Xue-hui^{1,2}, WANG Fang-li³, ZHANG Yu-wei¹, ZHAO Wan-chen¹, YAN Bin¹, WU Hong-mei¹

(1. Department of Environment and Safety Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan, China, 030008; 2. School of Geographic Sciences, Taiyuan Normal University, Jinzhong, 030619, China; 3. Qingdao Rural Environmental Engineering Research Center, School of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Water washing could remove the pyrolysis by-products attached to the surface of biochar when the biochar properties remained unchanged, which would ensure the removal ability of heavy metal. The adsorption and desorption characteristics of Cd^{2+} and Pb^{2+} and the soluble salt contents by different biochar types derived from wheat and rice straw were compared in this study. Results showed that the adsorption processes of Cd^{2+} and Pb^{2+} by biochar were better fitted a pseudo second order kinetic model and a Langmuir equation. The maximum adsorption capacities of biochar from wheat straw on Cd^{2+} and Pb^{2+} were 12.82 mg g^{-1} and 9.91 mg g^{-1} , which were 1.31-1.76 and 1.06-1.53 times than that from rice straw. Removing soluble salt with water washing decreased the adsorption capacities of Cd^{2+} and Pb^{2+} by biochar. After water washing, the maximum adsorption capacities of biochar derived from wheat and rice straw on Cd^{2+} decreased by 42.36% and 60.13%, and the sorption capacities on Pb^{2+} decreased by 29.47% and 62.72%. However, the desorption rates of Cd^{2+} and Pb^{2+} were higher by biochar from wheat straw than that from rice straw. The maximum desorption rates of the un-washed biochar on Cd^{2+} and Pb^{2+} were 1.84%-13.05% and 1.57%-11.82%, while those of the washed biochar were 7.88%-20.19% and 6.34%-16.94%, respectively. Therefore, water soluble salts in biochar play an important role in the adsorption/desorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} . These results would provide technical support to prepare biomass materials for remediation of heavy metal contaminated soil.

Key words: Water washing; Straw biochar; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Adsorption/Desorption

[责任编辑: 张玉玲]