

# 生物炭老化对土壤中 $Cd^{2+}$ 的吸附性能及机制研究

齐国翠<sup>1,2</sup>, 曹晶潇<sup>1</sup>, 吴旋艳<sup>1</sup>, 潘彦米<sup>1</sup>, 刘昕怡<sup>1</sup>, 黄诗珊<sup>1</sup>, 许仁智<sup>3</sup>

- (1. 河池学院 化学与生物工程学院 广西蚕桑生态学与智能化技术应用重点实验室, 广西 宜州 546300;  
2. 河池学院 化学与生物工程学院 微生物及植物资源开发利用广西高校重点实验室, 广西 宜州 546300;  
3. 桂林理工大学 环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:**生物炭老化后会对土壤重金属固定化作用的稳定性和持久性产生影响,导致其钝化性能发生变化。研究了以花生壳(peanut shell, PS)为原料,在温度 600 °C、缺氧条件下采用热解法制备花生壳生物炭(PSB),并采用模拟田间氧化、浸出、酸化方式对 PSB 进行老化,制备了氧化生物炭(OPSB)、浸出生物炭(LPSB)、酸化生物炭(APSB)。通过等温吸附模型、动力学模型,以及 FT-IR 和 XRD 探讨了 3 种老化方式对生物炭吸附  $Cd^{2+}$  效应和机制的影响。结果表明:氧化老化过程能明显促进含氧官能团(—COOH、—OH 等)在生物炭表面的积累,提升 OPSB 对  $Cd^{2+}$  的吸附性能,使  $Cd^{2+}$  吸附量提高 10.13%;浸出老化后生物炭的官能团含量无明显变化,但大量可溶性矿物流失,使 LPSB 对  $Cd^{2+}$  的吸附性能大幅下降,吸附量降低 13.35%;酸化老化会影响生物炭表面对  $Cd^{2+}$  的吸附活性,导致 APSB 对  $Cd^{2+}$  的吸附量降低 26.52%;4 种生物炭对  $Cd^{2+}$  的吸附过程均为有效吸附,其中,OPSB 对  $Cd^{2+}$  的吸附亲和力最优,其次为 PSB、LPSB 和 APSB;在低 pH 条件下,Langmuir 等温吸附模型能更好地拟合 4 种生物炭对  $Cd^{2+}$  的吸附过程;同时,4 种生物炭对  $Cd^{2+}$  的吸附过程均以物理静电吸附为主导,适合用准一级动力学模型描述。

**关键词:**生物炭老化;吸附;重金属;镉;机制;氧化;酸化;浸出

**中图分类号:**TF819.2;TQ424;O647.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)04-0437-09

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2024.04.013

农林废弃生物质在限氧条件下经热化学转化得到的生物炭,具有丰富的含氧官能团、多孔结构、芳香性结构等,是一种呈碱性且吸附能力极强的多功能材料<sup>[1-3]</sup>,能通过吸附、沉淀,以及阳离子- $\pi$  作用等降低重金属的生物有效性<sup>[4-6]</sup>,在修复和治理重金属污染土壤过程中发挥巨大潜力<sup>[7-11]</sup>。生物炭吸附固定重金属的相关研究主要集中在对生物炭进行正向改性,进而增强对重金属的吸附效果等方面,如酸碱改性、氧化改性、微波改性、金属氧化物改性等多种方式<sup>[12-17]</sup>。然而,生物炭在自然环境中必定受到物理、化学、生物等各方面作用影响而发生老化现象,而老化可能会改变生物炭性质,进而影响其对重金属的固定作用<sup>[18-21]</sup>。不同老化作用下,生物炭的性质变

化和对重金属的固定能力均会受到影响,一般表现为抑制作用或促进作用。老化会降低生物炭 pH、CEC 和比表面积,使含氧官能团峰强度发生改变、Zeta 电位升高,从而降低其对  $Cd^{2+}$  的吸附性能;而干湿循环和冻融循环老化小麦秸秆生物炭可增加其表面含氧官能团含量和丰度,进而提高对 Cd 的固定效果<sup>[22]</sup>。此外,生物炭原材料和制备条件不同会引起老化后生物炭对重金属的吸附性能差异显著。如升高制备温度后,老化的竹子生物炭芳香性和  $\pi$  电子含量降低致使其对 Cu(II) 的吸附性能下降<sup>[23]</sup>,而老化后的甘蔗秸秆生物炭对砷的吸附性能则会提高<sup>[24]</sup>;另外,空心莲子草生物炭经  $HNO_3/H_2SO_4$  酸化老化处理后,羧基官能团减少,对 Pb(II) 的吸附固定作用减

收稿日期:2024-01-05

基金项目:河池学院校级科研项目(2020XJZC003);自治区级大学生创新创业训练计划立项项目(S202310605093, S202210605114X)。

第一作者简介:齐国翠(1989—),女,硕士,讲师,主要研究方向为重金属污染修复治理。

通信作者简介:许仁智(1990—),男,硕士,讲师,主要研究方向为环境污染控制。E-mail: xurnzh@163.com。

弱<sup>[25]</sup>。自然环境中的生物炭主要受到酸化、降雨淋洗和氧化3种老化作用影响,但目前有关老化后的生物炭对重金属吸附固定能效和机制间的差异分析研究较少,有必要进行深入分析探究。

因此,试验先采用人工模拟老化方式获得花生壳生物炭(PSB),之后考察了PSB经双氧水氧化老化、去离子水浸出、强酸酸化处理后的氧化生物炭(OPSB)、浸出生物炭(LPSB)、酸化生物炭(APSB)对土壤中 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附性能,并通过表征,以及动力学和等温吸附试验,研究了不同老化方式对生物炭吸附土壤中重金属的影响机制,以期为提高农林废弃生物质的利用率提供技术参考,同时为应用生物炭修复重金属污染土壤的时效研究提供依据。

## 1 试验部分

### 1.1 原料、试剂与仪器

试验用花生来自广西崇左市,剥壳处理。

主要试剂:硝酸镉(四水),分析纯;硝酸、浓硫酸、过氧化氢、氢氧化钠,均为优级纯。

仪器与设备:傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700型,美国赛默飞世尔科技),火焰原子吸收光谱仪(WFX-110B型,北京北分瑞利),X射线衍射仪(MiniFlex600型,理学电企),马弗炉(SX2-2.5-10N型,上海齐欣),恒温振荡器(ZWY-1102C型,上海智城),pH计(pHS-3C型,上海智光),恒温鼓风干燥箱(DHG-9245A型,上海齐欣)。

### 1.2 生物炭的制备与表征

将花生壳清洗、风干、研磨过60目筛后装入坩埚中压实,加盖密封并用锡箔纸包裹严实,置于马弗炉内,在600℃、缺氧条件下炭化4h,制得花生壳生物炭(PSB)。

称取2份25.000g PSB,分别放入锥形瓶中,按照固液质量体积比1g/80mL分别加入去离子水、20% $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸(体积比1/3),使PSB悬浮在2种溶液中;之后将锥形瓶置于水浴恒温箱中在70℃下静置6h,过滤,用去离子水反复清洗直至滤液pH趋于稳定,滤渣于105℃下避光干燥后得LPSB、APSB。

称取25.000g PSB放入锥形瓶中,按照固液质量体积比1g/10mL加入15% $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液,使PSB浸入溶液中;之后将锥形瓶置于70℃水浴

恒温箱中放置6h,过滤,并用去离子水反复清洗直至滤液pH趋于稳定,滤渣在105℃下避光干燥后得OPSB。

生物炭的pH依据《木质活性炭试验方法 pH值的测定》(GB/T 12496.7—1999)测定;表面官能团采用溴化钾压片法,用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定;生物炭样品的内部结晶结构采用X射线衍射仪(XRD)定量分析。

### 1.3 生物炭对镉的吸附动力学试验

配制pH=5.0、质量浓度100mg/L的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液;分别量取5份0.200g生物炭于250mL的锥形瓶中,加入50mL $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,振荡使二者混合均匀。在恒温振荡箱中于25℃、搅拌速度200r/min条件下进行吸附试验,在吸附阶段于0~240min吸附时间范围有梯度取出,用0.45 $\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤,分析滤液中 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度。

配制pH分别为2.0、3.0、4.0、6.0、7.0,质量浓度为100mg/L的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,重复上述试验步骤,考察pH对生物炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的影响。

采用准一级、准二级动力学模型对试验数据进行拟合,绘制拟合曲线,计算拟合相关系数。

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}); \quad (1)$$

准二级动力学模型:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

式中: $q_t$ —吸附 $t$ 时间的 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附量,mg/g; $q_e$ —吸附平衡时 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附量,mg/g; $t$ —吸附时间,min; $k_1$ —准一级动力学吸附速率系数, $\text{min}^{-1}$ ; $k_2$ —准二级动力学吸附速率系数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

### 1.4 生物炭对镉的等温吸附试验

分别称取0.200g的PSB、LPSB、APSB、OPSB并置于250mL的锥形瓶中,加入pH=5.0、质量浓度分别为0、10、30、50、100、200、400mg/L的含 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液50mL,在恒温振荡箱中于25℃、搅拌速度200r/min条件下振荡24h,之后用0.45 $\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤,分析滤液中 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度。

以上试验中, $\text{Cd}^{2+}$ 浓度采用火焰原子分光光度计进行测定。每一个样品均进行3组平行试验,结果取平均值。每组试验均选用镉标准溶液(GSS-14,中国地质科学院地球物理地球化学勘

查研究所)进行质量控制,镉回收率在 95%~105%之间。

试验采用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型对试验数据拟合,绘制拟合曲线,计算拟合相关系数。

Langmuir 等温吸附模型:

$$q_e = \frac{k_L q_m \rho_e}{1 + k_L \rho_e}; \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$q_e = k_F \rho_e^{\frac{1}{n}}. \quad (4)$$

式中: $q_e$ —吸附平衡时 Cd<sup>2+</sup> 吸附量,mg/g; $\rho_e$ —吸附平衡时溶液中 Cd<sup>2+</sup> 质量浓度,mg/L; $\rho_0$ —Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度,mg/L; $q_m$ —Cd<sup>2+</sup> 最大吸附量,mg/g; $k_L$ —Langmuir 等温吸附常数,L/mg; $k_F$ —Freundlich 等温吸附常数,mg<sup>1-1/n</sup>·L<sup>1/n</sup>·g<sup>-1</sup>; $n$ —与吸附强度有关的经验指数。

分离因子  $R_L$  可用于判断吸附材料是否有效吸附污染物;当  $0 < R_L < 1$  时,说明吸附作用为有利吸附;当  $R_L > 1$  时,吸附作用为不利吸附;当  $R_L = 1$  时,吸附行为属于线性吸附;当  $R_L = 0$  时,吸附行为属于不可逆吸附<sup>[26]</sup>。 $R_L$  计算公式为:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \rho_0}. \quad (5)$$

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 pH 对老化生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响

pH 对生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响试验结果如图 1 所示。

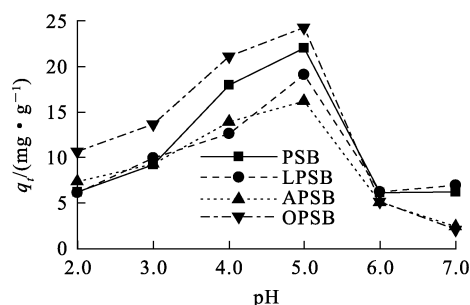


图 1 pH 对生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响

由图 1 看出,生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随 pH 升高呈先升高后降低趋势;pH 在 2.0~3.0 范围内,4 种生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量均较低,可能是

由于生物炭释放的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等阳离子与 Cd<sup>2+</sup> 竞争有效的吸附位点所致<sup>[27]</sup>;当 pH 从 3.0 升至 5.0 时,Cd<sup>2+</sup> 吸附量快速升高,这可能是随 pH 升高,生物炭表面负电荷密度增加,使得生物炭与 Cd<sup>2+</sup> 之间的静电斥力降低,同时羟基和羧基逐渐脱质子化,加强了生物炭含氧基团与 Cd<sup>2+</sup> 的离子交换所致<sup>[28]</sup>;pH 大于 5.0 时,溶液中游离 OH<sup>-</sup> 开始与 Cd<sup>2+</sup> 发生反应生成沉淀,使 Cd<sup>2+</sup> 浓度下降,导致生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量降低<sup>[29]</sup>,这与文献<sup>[30]</sup>中的结论相吻合。

由图 1 还可看出:pH=5.0 时,LPSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量比 PSB 低 13.35%,这是因为在浸出老化过程中,去离子水会带走大量灰分造成大量可溶性矿物流失<sup>[31]</sup>,而 PSB 本身含丰富的无机可溶性矿物质及大量含氧官能团可强化与重金属的配合作用<sup>[32]</sup>;pH=5.0 时,APSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量也比 PSB 低 26.52%,这是由于经高温炭化的生物炭表面利于吸附 Cd<sup>2+</sup>,而 Cd<sup>2+</sup> 的活性基团易受强酸改性影响<sup>[33]</sup>,PSB 经酸化老化后,表面引入了大量 H<sup>+</sup>,对生物炭的芳香性结构产生明显影响,从而抑制了生物炭阳离子 Cation- $\pi$  吸附机制;相较其他 3 种生物炭,在 pH 考察范围内,OPSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量始终最大,pH 从 2.0 升至 5.0,OPSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量升高 10.13%,这主要是因为 PSB 经 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化后,其表面的配合作用、离子交换作用增强,促进了生物炭对无机组分的吸附<sup>[30]</sup>。

4 种生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 后溶液 pH 均发生变化,结果见表 1。可以看出:PSB、LPSB 吸附 Cd<sup>2+</sup> 后溶液 pH 均升高,而 APSB、OPSB 吸附后溶液 pH 均降低。在初始溶液 pH 为 5.0 时,生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 后溶液 pH 变化最大,PSB、LPSB 吸附后溶液 pH 分别升高 39.80%、14.00%,APSB、OPSB 吸附后溶液 pH 降低 27.00%、18.60%。低 pH 下,吸附后溶液 pH 变化的原因有两方面:一方面可能是生物炭表面与 Cd<sup>2+</sup> 发生离子交换的碱性离子(如 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)进入溶液使 pH 升高<sup>[30,34]</sup>;另一方面可能是生物炭表面的含氧官能团(如-COOH,-OH)与 Cd<sup>2+</sup> 发生配合作用所释放 H<sup>+</sup> 使溶液 pH 降低<sup>[35-36]</sup>。PSB 吸附 Cd<sup>2+</sup> 后溶液 pH 明显高于 LPSB,这与未经清洗的 PSB 中灰分含量较高关系较大。

表 1 4 种生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 后的溶液 pH 变化

吸附前溶液	吸附后溶液			
	PSB	LPSB	APSB	OPSB
2.0	2.12	2.02	1.84	2.00
3.0	4.17	3.56	3.15	3.23
4.0	5.78	5.42	3.31	4.02
5.0	6.99	5.70	3.65	5.93
6.0	6.79	5.80	3.93	6.54
7.0	7.11	6.63	4.20	6.15

## 2.2 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 前、后的 FT-IR 分析

pH = 5.0 条件下, 4 种生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup>

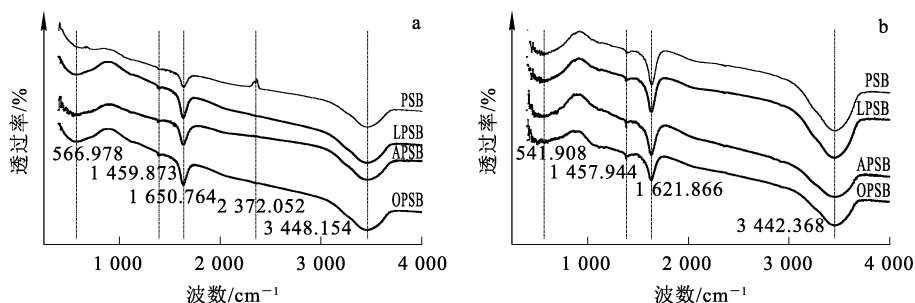


图 2 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 前(a)、后(b)的 FT-IR 图谱

由图 2(b) 看出: 4 种生物炭的官能团种类与吸附前的基本一致, 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 后官能团峰值均发生了偏移, 3 448、1 650、1 459、566 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰偏移至 3 442、1 621、1 457、541 cm<sup>-1</sup> 处; LPSB 和 OPSB 振动峰强度略微降低, APSB 振动峰强度明显增强, 表明老化作用在一定程度上可增强生物炭表面与 Cd<sup>2+</sup>

(pH = 5.0) 前、后的 FT-IR 分析结果如图 2 所示。

由图 2(a) 看出: 4 种生物炭在 3 448、1 650、1 459、566 cm<sup>-1</sup> 处有明显的峰出现, 分别为—OH (包括酚羟基)、C=O、COO—和 Si—O—Si 的特征振动峰<sup>[37]</sup>; 相较于 PSB, 老化后的 3 种生物炭的官能团种类变化不明显, 但振动峰强度均有所增强, 特别是在 1 650 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰增强更为明显, 表明老化过程可能使生物炭表面的含氧基团增加, 如引入的 C=O、—NO<sub>2</sub> 等<sup>[38-39]</sup>。

之间的配合作用, 促进离子交换反应潜力, 生物炭表面的一OH、C=O、—COOH 等参与了对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程, 即含氧官能团与 Cd<sup>2+</sup> 发生了配合作用或离子交换反应<sup>[40-41]</sup>。

## 2.3 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 前、后的 XRD 分析

用 X-射线衍射仪对吸附 Cd<sup>2+</sup> 前、后的 4 种生物炭进行表征, 结果如图 3 所示。

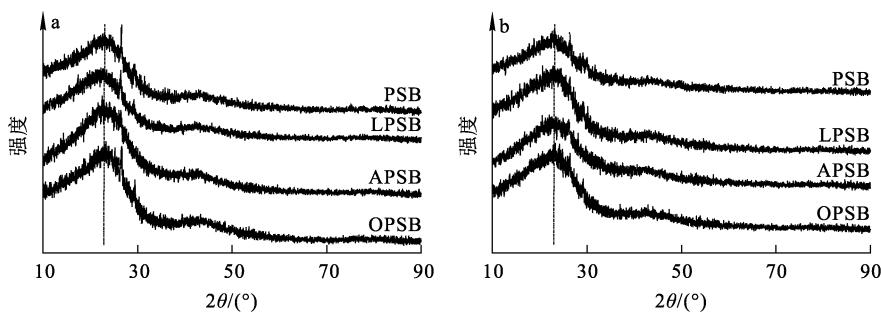


图 3 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> (pH = 5.0) 前(a)、后(b)的 XRD 图谱

由图 3 看出: 吸附 Cd<sup>2+</sup> 后的 4 种生物炭的衍射峰都没有发生明显变化, 说明生物炭在 pH = 5.0 最佳吸附条件下均未形成新的晶状沉淀物,

Cd<sup>2+</sup> 与生物炭表面官能团之间主要发生配合作用和静电作用<sup>[42]</sup>; 在 2θ 为 26°~27° 范围内, PSB、LPSB、OPSB 的图谱中出现了明显的特征衍射

峰,这可能是生物质在高温下发生热解炭化,导致碳酸盐类物质析出, CaCO<sub>3</sub> 衍射峰凸显所致<sup>[43]</sup>;而 APSB 未出现特征峰,可能是“强酸制弱酸”,即由酸性较强的硫酸和硝酸将碳酸盐置换成弱酸和弱酸盐,而碳酸不稳定会分解成 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,从而使碳酸盐物相减少甚至消失<sup>[44]</sup>;吸附 Cd<sup>2+</sup> 后 PSB、LPSB、APSB、OPSB 的 XRD 图谱中并未出现新衍射峰,但相对于吸附前的生物炭,吸附后的

碳酸盐类衍射峰减弱,表明生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 吸附过程可能有生物炭骨架断裂,碳酸盐类物质析出较少<sup>[45]</sup>。

## 2.4 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的动力学研究

绘制 pH=5.0 最佳条件下 4 种生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的动力学曲线,并根据式(1)、(2)对动力学数据进行拟合,拟合曲线如图 4 所示,拟合参数见表 2。

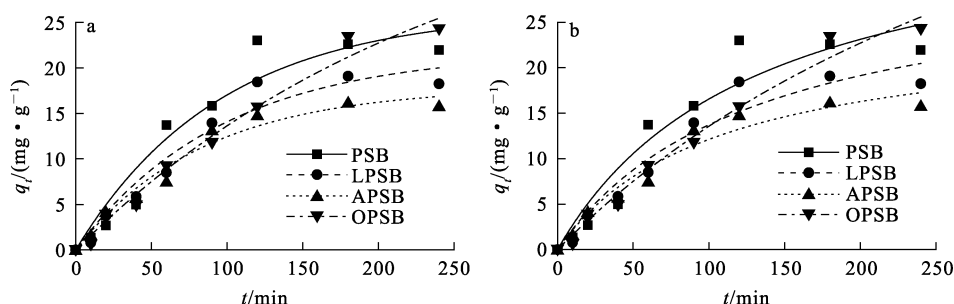


图 4 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的准一级(a)、准二级(b)动力学拟合曲线

由图 4 看出:4 种生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随吸附时间延长逐渐增大后趋于平衡。PSB、LPSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附均在 120 min 时达到平衡, Cd<sup>2+</sup> 平衡吸

附量分别为 23.021 3、18.248 8 mg/g; APSB、OPSB 则在吸附进行 180 min 时达到平衡,对 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量分别为 16.180 0、24.248 8 mg/g。

表 2 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的动力学拟合参数

生物炭	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
PSB	24.762 9	0.017 8	0.936	28.803 1	0.000 01	0.897
LPSB	16.088 7	0.015 4	0.959	24.525 0	0.000 01	0.905
APSB	17.827 5	0.016 0	0.973	20.788 1	0.000 02	0.933
OPSB	25.523 1	0.018 0	0.953	27.445 7	0.000 01	0.924

由表 2 看出:4 种生物炭的对 Cd<sup>2+</sup> 的理论吸附量分别为 24.762 9、16.088 7、17.827 5、25.523 1 mg/g,与吸附量试验值 23.021 3、18.248 8、16.180 0、24.248 8 mg/g 相近;4 种生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的准一级动力学模型拟合相关系数比准二级动力学模型高,说明准一级动力学模型的拟合效果更好;准一级动力学模型是基于物理吸附过程的,说明 4 种生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附行为以物理静电吸附为主<sup>[46]</sup>。准一级动力学模型中, $k_1$  越大说明吸附达到平衡的速率越快<sup>[47]</sup>,可见,OPSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附达到平衡的速率最快。

## 2.5 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度对吸附的影响

pH=5.0 条件下, Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度对生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响试验结果如图 5 所示。可以看出,随 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度增大,4 种生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 平衡吸附量先升高后趋于稳定; Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度为 200 mg/L 时, PSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量达 43.36 mg/g,随 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度继续增大, PSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量变化不大; LPSB 和 OPSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量分别在 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度为 200 mg/L 时达到平衡,此时, APSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量为 24.99 mg/g,之后随 Cd<sup>2+</sup> 初始浓度增大, APSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量无明显变化。

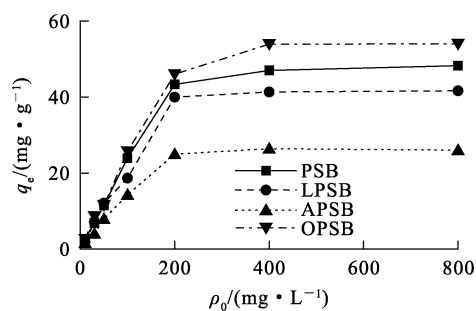


图 5 初始质量浓度对生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响

### 2.6 生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的等温吸附试验

根据式(3)、(4)对图 5 数据进行等温吸附拟合,拟合曲线如图 6 所示,拟合参数见表 3。

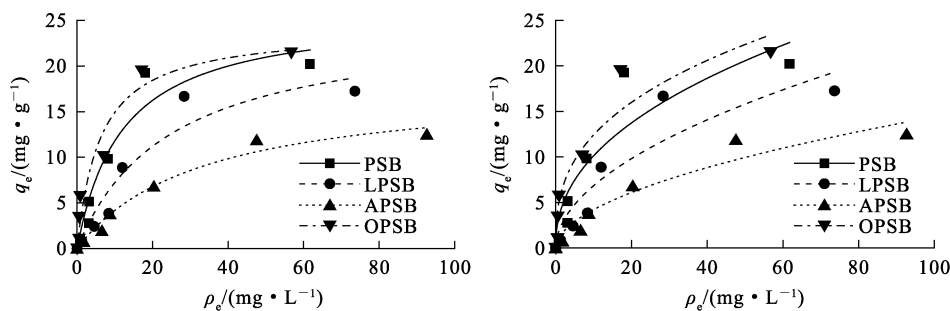


图 6 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的 Langmuir(a)、Freundlich(b)等温吸附模型拟合曲线

表 3 生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 等温吸附拟合参数

生物炭	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$k_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$	$k_F/(mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1})$	$n$	$R^2$
PSB	0.083	26.020	0.935	3.674	0.440	0.831
LPSB	0.041	24.937	0.917	2.071	0.519	0.840
APSB	0.030	17.969	0.975	1.232	0.534	0.925
OPSB	0.162	24.118	0.942	5.357	0.365	0.909

### 3 结论

研究了花生壳生物炭(PSB)、氧化生物炭(OPSB)、浸出生物炭(LPSB)、酸化生物炭(APSB)对土壤中 Cd<sup>2+</sup> 的吸附性能及机制,得出如下结论:

1)生物炭对土壤中 Cd<sup>2+</sup> 的吸附性能受 pH 影响显著,吸附量随 pH 升高呈先升高后降低趋势。pH 从 3.0 升至 5.0,生物炭表面负电荷密度增加,降低了与 Cd<sup>2+</sup> 之间的静电斥力,同时羟基和羧基逐渐脱质子化,加强了生物炭含氧基团与

由表 3 看出:4 种生物炭吸附对 Cd<sup>2+</sup> 的 Langmuir 等温吸附模型的相关系数 R<sup>2</sup> 与 Freundlich 模型相比略高,说明 Langmuir 等温吸附模型能更好地拟合 PSB、LPSB、APSB、OPSB 生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程;拟合最大吸附量分别为 26.020、24.937、17.969 和 24.118 mg/g,与试验所得的最大吸附量(22.021、19.080、16.180 和 24.249 mg/g)接近,表明 4 种生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 主要以表面吸附为主<sup>[37,48]</sup>;Langmuir 模型拟合所得参数 k<sub>L</sub> 越大,说明生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附亲和力越大<sup>[27,49]</sup>,排序为 OPSB>PSB>LPSB>APSB。经计算,无量纲参数分离因子 R<sub>L</sub> 都小于 1,表明 4 种生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附均为有效吸附。

Cd<sup>2+</sup> 的离子交换,4 种生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量迅速增大;pH 大于 5.0 时,溶液中游离 OH<sup>-</sup> 开始与 Cd<sup>2+</sup> 发生反应生成沉淀,使 Cd<sup>2+</sup> 浓度下降,导致生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量降低。

2)不同老化过程会造成生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 吸附的显著差异。氧化老化可促进含氧官能团(-COOH、-OH 等)在生物炭表面的积累,使 Cd<sup>2+</sup> 吸附量升高 10.13%;浸出老化后可溶性矿物流失,使 Cd<sup>2+</sup> 吸附量降低 13.35%;酸化老化影响生物炭表面对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附活性,使 Cd<sup>2+</sup> 吸附量降低 26.52%。

3)在 pH=5.0 条件下,PSB、OPSB、LPSB、APSB 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程均以物理静电吸附为主,且均为有效吸附,对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附亲和力排序为 OPSB>PSB>LPSB>APSB,吸附过程均适于用准一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型描述。

实际环境介质性质复杂且重金属复合污染特征明显,生物炭对金属离子的吸附机制因竞争吸附、离子价态、环境性质等的影响差异显著,因此,老化后生物炭在不同环境介质中的吸附性能及变化,特别是其界面微环境与重金属间的交互作用仍有待进一步深入研究。

#### 参考文献:

- [1] 吴宇茜,韩琳希,钱敏,等.化学老化对 Zn 改性生物炭性质及吸附 Pb<sup>2+</sup> 的影响[J].中国环境科学,2024,44(2):803-813.
- [2] 姜晶,邓精灵,盛光遥.生物炭老化及其对重金属吸附影响研究进展[J].生态环境学报,2022,31(10):2089-2100.
- [3] 王重庆,王晖,江小燕,等.生物炭吸附重金属离子的研究进展[J].化工进展,2019,38(1):692-706.
- [4] FOONG S Y, CHAN Y H, CHIN B L F, et al. Production of biochar from rice straw and its application for wastewater remediation: an overview [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 360. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2022. 127588.
- [5] YUAN C P, GAO B L, PENG Y T, et al. A meta-analysis of heavy metal bioavailability response to biochar aging: importance of soil and biochar properties[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 756. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2020. 144058.
- [6] DENG Y Y, HUANG S, LAIRD D A, et al. Adsorption behavior and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single- and binary-metal systems [J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 308-318.
- [7] 邓晓,武春媛,杨桂生,等.椰壳生物炭对海南滨海土壤的改良效果[J].生态环境学报,2022,31(4):723-731.
- [8] 张苏明,张建强,周凯,等.铁基改性椰壳生物炭对砷的吸附效果及机制研究[J].生态环境学报,2021,30(7):1503-1512.
- [9] WANG H, ZHOU L, DAN Y T, et al. Impact of pyrolysis temperature and application amount of sewage sludge biochar on the speciation and bioavailability of Cd and Pb in paddy soil[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2022, 233(6): 1-14.
- [10] XUE C, ZHU L, LEI S C, et al. Lead competition alters the zinc adsorption mechanism on animal-derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2019. 136395.
- [11] XIANG Y J, XU Z Y, WEI Y Y, et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: mechanisms and influencing factors[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 237: 128-138.
- [12] CHU G, ZHAO J, HUNG Y, et al. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240(6): 1-9.
- [13] ZHANG C, ZENG G M, HUANG D L, et al. Biochar for environmental management: mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 902-922.
- [14] ZUO X J, LIUZG, CHEN M D. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations on copper removal using the modified hydrothermal biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 207: 262-267.
- [15] KUAN W H, HUANG Y F, CHANG C C, et al. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse by using microwave heating [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 324-329.
- [16] LI X P, WANG C B, ZHANG J G, et al. Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: a critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2019. 134847.
- [17] YIN Z, XU S, LIU S, et al. A novel magnetic biochar prepared by K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>-promoted oxidative pyrolysis of pomelo peel for adsorption of hexavalent chromium [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 300 (12). DOI: 10. 1016/j. biortech. 2019. 122680.
- [18] LIAO W, ZHANG X, KE S J, et al. Effect of different biomass species and pyrolysis temperatures on heavy metal adsorption, stability and economy of biochar [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 186. DOI: 10. 1016/j. indcrop. 2022. 115238.
- [19] LIU L, YUAN M, WANG X R, et al. Biochar aging: properties, mechanisms, and environmental benefits for adsorption of metolachlor in soil [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24. DOI: 10. 1016/j. eti. 2021. 101841.
- [20] WANG L W, O'CONNOR D, RINKLEBE J, et al. Biochar aging: mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 14797-14814.
- [21] XING D, CHENG H G, NING Z P, et al. Field aging declines the regulatory effects of biochar on cadmium uptake by pepper in the soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 321. DOI: 10. 1016/j. jenvman. 2022. 115832.
- [22] YANG K, WANG X L, CHENG H F, et al. Effect of aging on stabilization of Cd and Ni by biochars and enzyme activities in a historically contaminated alkaline agricultural soil simulated with wet-dry and freeze-thaw cycling [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268. DOI: 10. 1016/j. envpol. 2020. 115846.
- [23] NIE T T, HAO P L, ZHAO Z D, et al. Effect of oxidation-

- induced aging on the adsorption and co-adsorption of tetracycline and  $\text{Cu}^{2+}$  onto biochar[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 673:522-532.
- [24] SOARES M B, CERRI C E P, DEMATTE J A M, et al. Biochar aging: impact of pyrolysis temperature on sediment carbon pools and the availability of arsenic and lead[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 807. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151001.
- [25] WANG X, JING Y D, CAO Y Q, et al. Effect of chemical aging of alternanthera philoxeroides-derived biochar on the adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. *Water Science and Technology*, 2019, 80(2):329-338.
- [26] 马锋锋, 赵保卫, 念斌. 玉米秸秆生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. *兰州交通大学学报*, 2015, 34(1):125-131.
- [27] 常瑞海. 淋滤、酸化和氧化老化过程对生物炭性质及吸附  $\text{Cd}^{2+}$  行为的影响[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [28] 林肖庆, 吕豪豪, 刘玉学, 等. 生物质原料及炭化温度对生物炭产率与性质的影响[J]. *浙江农业学报*, 2016, 28(7):1216-1223.
- [29] 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.
- [30] CHANG R H, SOHI S P, JING F Q, et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254:113-123.
- [31] 顾博文. 矿物质对生物炭形成过程中碳保留及碳稳定性的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [32] 程婉艺. 改性生物炭有机复合材料的制备及吸附性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [33] 尹晓雯, 杨惠敏, 吐尔逊·吐尔洪, 等. 巴旦木壳基生物炭的制备及其吸附性能表征[J]. *材料科学与工程学报*, 2021, 39(2):322-329.
- [34] LIU L, FAN S. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25:8688-8700.
- [35] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99:19-33.
- [36] XU X Y, CAO X D, ZHAO L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1):358-368.
- [37] CUI X Q, HAO H L, ZHANG C K, et al. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539:566-575.
- [38] VAUGHN SF, KENAR J A, TISSERAT B, et al. Chemical and physical properties of Paulownia elongata biochar modified with oxidants for horticultural applications[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 97:260-267.
- [39] 郝郝. 空心莲子草生物炭老化对茶园土壤中重金属铅吸附作用的影响[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2018.
- [40] 董彩琴. 生物炭及其老化对镉、氨氮吸附机理的影响[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.
- [41] 徐靖文. 铁离子加强生物炭对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的去除机制研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2018.
- [42] 郭文娟. 生物炭对镉污染土壤的修复效应及其环境影响行为[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- [43] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的 XRD 光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10):3355-3359.
- [44] 高超群. 生物炭及其改性材料对铅的吸附研究[D]. 西安: 长安大学, 2018.
- [45] 夏华瑶. 碱土金属碳酸盐晶体的可控生长及其衍生氧化物的制备与吸附应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2020.
- [46] VU T M, TRINH V T, DOAN D P, et al. Removing ammonium from water using modified corn-cob-biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579:612-619.
- [47] TYTLAK A, OLESZCZUK P, DOBROWOLSKI R. Sorption and desorption of  $\text{Cr}(\text{VI})$  ions from water by biochars in different environmental conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22:5985-5994.
- [48] 王宜辰. Freundlich 吸附等温式的理论推导[J]. *烟台师范学院学报(自然科学版)*, 1993(4):76-78.
- [49] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review[J]. *Water Research*, 2017, 120:88-116.

### Adsorption Properties and Mechanism of Biochar Aging on Cd<sup>2+</sup> in Soil

QI Guocui<sup>1,2</sup>, CAO Jingxiao<sup>1</sup>, WU Xuanyan<sup>1</sup>, PAN Yanmi<sup>1</sup>, LIU Xinyi<sup>1</sup>, HUANG Shishan<sup>1</sup>, XU Renzhi<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Bioengineering, Guangxi Key Laboratory of Sericulture Ecology and Applied Intelligent Technology, Hechi University, Yizhou 546300, China;

2. School of Chemistry and Bioengineering, Guangxi Colleges Universities Key Laboratory of Exploitation and Utilization of Microbial and Botanical Resources, Hechi University, Yizhou 546300, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Aging of biochar can affect its stability and persistence of heavy metals immobilizing in soil, resulting in changes in its inertness. Using peanut shell (PS) as raw material, peanut shell biochar (PSB) was prepared by pyrolysis under the condition of 600 °C and hypoxia. Oxidized biochar (OPSB), leached biochar (LPSB) and acidified biochar (APSB) were prepared by simulated field oxidation, leaching and acidification of PSB. The effects of these three aging methods on the adsorption efficiency and mechanisms of Cd<sup>2+</sup> by the biochar were investigated using isothermal adsorption models, kinetic models, FT-IR and XRD. The results show that oxidative aging process can significantly enhance the accumulation of oxygen-containing functional groups (—COOH, —OH, etc.) on the surface of the biochar, thereby increasing the adsorption capacity of OPSB for Cd<sup>2+</sup> by 10.13%. Leaching aging process can not cause significant changes in functional group content but result in substantial loss of soluble minerals, leading to a significant decrease adsorption capacity of LPSB for Cd<sup>2+</sup> by 13.35%. Acidification aging process can affect the adsorptive activity of Cd<sup>2+</sup> on the surface of the biochar, resulting in a reduction in adsorption capacity of APSB for Cd<sup>2+</sup> by 26.52%. All four types of biochar exhibit effective adsorption for Cd<sup>2+</sup>, the OPSB showing optimal affinity followed by PSB, LPSB, and APSB. The Langmuir isothermal adsorption model provides better fitting for describing the Cd<sup>2+</sup> adsorption process by all four types of biochars under low pH conditions. Furthermore, the adsorption processes by all four types of biochars are predominantly governed by physical electrostatic interactions, which is suitable to be described by quasi-first-order kinetic model.

**Key words:** biochar aging; adsorption; heavy metals; cadmium; mechanism; oxidation; acidification; leaching