

# 法国梧桐叶片炭和枝条炭对水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附特性影响

温尔刚<sup>1</sup>, 赵伟宁<sup>2</sup>, 杨兴<sup>3,4</sup>, 郭佳<sup>5</sup>, 秦华<sup>1</sup>, 王海龙<sup>1,4</sup>

(1. 浙江农林大学环境与资源学院, 杭州 311300; 2. 河南省洛宁县农业局, 河南 洛宁 471700;  
3. 浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 杭州 311300; 4. 佛山科学技术学院广东省生物炭工程技术研究中心,  
广东 佛山 528000; 5. 诚邦生态环境股份有限公司, 杭州 310008)

**摘要:** 以法国梧桐叶片和枝条为原料在 500 °C 下通过限氧裂解法制成生物质炭, 进而采用批量吸附法探究了不同溶液初始 pH、吸附时间、溶液初始  $\text{Pb}^{2+}$  浓度对生物质炭吸附效果的影响, 并通过拟合吸附动力学曲线和吸附等温线方法初步研究吸附机理。结果表明, 与法国梧桐枝条炭相比, 叶片炭矿质元素组成相对较为复杂, 官能团种类较丰富。2 种生物质炭均在吸附时间为 24 h 时、初始 pH 为 5 时达到最大吸附量, 叶片炭的最大吸附量比法国梧桐枝条炭高 25.6%。2 种生物质炭的动力学吸附过程均符合准二级动力学方程, 表明吸附速率主要受化学因素控制; 2 种生物质炭的吸附等温线更符合 Langmuir 模型, 吸附以单分子层为主, 也存在层间扩散的多分子层吸附。综上所述, 2 种生物质炭均能较好地吸附水溶液中的  $\text{Pb}^{2+}$ , 叶片炭的吸附效果比枝条炭更明显, 在实际生产中可以将法国梧桐修剪枝和落叶炭化后用于铅污染水体修复。

**关键词:** 生物质炭; 园林废弃物; 重金属; 吸附; 污染水体

**中图分类号:** X712; S792.37      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-2242(2019)02-0309-08

**DOI:** 10.13870/j.cnki.stbcbx.2019.02.047

## Effect of Biochars Derived from *Platanus Orientalis* Branches and Leaves on the Adsorption of $\text{Pb}^{2+}$ in Aqueous Solution

WEN Ergang<sup>1</sup>, ZHAO Weining<sup>2</sup>, YANG Xing<sup>3,4</sup>, GUO Jia<sup>5</sup>, QIN Hua<sup>1</sup>, WANG Hailong<sup>1,4</sup>

(1. School of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300;  
2. Agricultural Bureau of Luoning County, Luoning, Henan 471700; 3. Key Laboratory of Soil Contamination  
Bioremediation of Zhejiang Province, Hangzhou 311300; 4. Biochar Engineering Technology Research Center of Guangdong  
Province, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000; 5. Chengbang Eco-Environment Co., Ltd., Hangzhou 310008)

**Abstract:** In the present study, two biochars derived from *Platanus orientalis* Linn branches and leaves respectively were prepared by pyrolysis at the temperature of 500 °C under the oxygen-limited condition. The batch equilibration method was used to determine the effects of different factors, such as contact time, initial  $\text{Pb}^{2+}$  concentration and initial solution pH on  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption capacity on the biochars. The characteristics of adsorption isotherms and adsorption kinetics were analyzed to reveal associated mechanisms. The results showed that the mineral elements and functional groups were more abundant in the leaf biochar than those in the branch biochar. The maximum adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  on both biochars occurred at the initial pH 5 after 24 hours, and the adsorption capacity of the leaf biochar was 25.6% greater than that of the branch biochar. The adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  could be described well by the pseudo-second-order kinetics, indicating that the adsorption process was mainly controlled by precipitation. The adsorption isotherms demonstrated that the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  to the biochars fitted Langmuir model better than Freundlich model. Therefore, monolayer adsorption was proposed as the dominant adsorption process, although the multilayer adsorption was also present. In conclusion, both biochars had good capacity for adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  in water, and the leaf biochar was more effective than the branch biochar.

收稿日期: 2018-10-22

资助项目: 国家自然科学基金面上项目(21577131, 21876027); 广东省自然科学基金重点项目(2017A030311019); 浙江省自然科学基金重点项目(LZ15D010001)

第一作者: 温尔刚(1995—), 男, 硕士研究生, 主要从事水土环境保护研究。E-mail: 475184933@qq.com

通信作者: 王海龙(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水土资源利用与生态环境修复研究。E-mail: hailong@zafu.edu.cn

**Keywords:** biochar; green waste; heavy metals; adsorption; waste water

随着我国工业的迅速发展,越来越多含重金属离子的工业废水排放不达标,对土壤和水体造成了严重污染<sup>[1]</sup>。在这些重金属中,铅污染尤为突出,毒性相当大,是著名的“五毒”之一<sup>[2]</sup>。我国铅污染事件屡见不鲜<sup>[3]</sup>,铅污染状况已严重危害到农业生产和人类生命健康<sup>[4]</sup>。因此,寻求一种合理、有效的水体铅污染治理方法已经迫在眉睫。在众多方法中,吸附法因其操作简便、运行成本低、二次污染小等特点,被认为是一种较有应用潜力的水体重金属去除方法<sup>[5]</sup>。近年来,寻找性能优异、制备简便的吸附材料是目前众多学者研究的重点方向。

生物质炭是生物残体在缺氧条件下高温热解后生产的一类稳定的、高度芳香化的、富含碳素的固体物质。生物质炭作为一种新型环保吸附剂,因其成本相对较低,且具有比表面积大、吸附性能强、吸附容量大等特点,使其在解决重金属污染的应用中比活性炭或其他吸附剂更具有优势,尤其在未来环境领域和农业领域中具有重要的潜在应用价值<sup>[6]</sup>。目前,以生物质炭作为吸附剂处理水体中重金属污染问题已有诸多研究报道。朱俊民等<sup>[7]</sup>利用芹菜为原料制备的生物质炭作为吸附剂,其对水溶液中铅离子具有较好的吸附效果;张连科等<sup>[8]</sup>研究发现,胡麻和油菜秸秆生物质炭对水溶液中  $Pb^{2+}$  的最大吸附量高达 220.07, 307.59 mg/g。此外,也有较多学者在生物质炭对重金属吸附机理方面进行了较多探讨和研究。其中,赵保卫等<sup>[9]</sup>发现,生物质炭表面的羟基和羧基参与了其对  $Cu^{2+}$  吸附过程;唐登勇等<sup>[10]</sup>以芦苇秸秆为原料制成生物质炭探讨其吸附机理,发现芦苇秸秆生物质炭对重金属的吸附机理主要是离子交换。然而,由于不同原料制备的生物质炭的理化性质差异较大,其对重金属的吸附效果和机理也不同。目前,相关研究主要以利用农业废弃物为原料制备的生物质炭为研究对象,而以园林废弃物为原料制成生物质炭对水体中重金属去除效果的研究还鲜见报道,同一种园林废弃物不同部位制备的生物质炭对水溶液中重金属去除效果的差异更鲜见报道。

园林废弃物是指园林植物自然凋落或人工修剪所产生的树叶、枝条、残花和果实等植物残体。园林

废弃物含 K、Na、Ca、Mg 等元素,具有养分含量高、有害成分低、可利用性强等特点<sup>[11]</sup>。我国是全世界园林废弃物产生量最大的国家,据 2017 年 3 月全国绿化委员会办公室发布的《2016 年中国国土绿化状况公报》显示,截止到 2016 年底,全国城市建成绿地率达 36.4%;人均公园绿地面积达 13.5 m<sup>2</sup>。城市建成绿地达 197.1 万 km<sup>2</sup>,城市公园绿地达 64.1 万 km<sup>2</sup><sup>[12]</sup>。随着城市绿地的不断增加,随之而来的是大量待处理的园林废弃物。据统计,北京、广州、上海等地每年均可产生 10 万 t 以上的园林废弃物<sup>[13]</sup>。目前处理园林废弃物的主要方法是将其作为一般城市垃圾进行填埋和焚烧,这不仅对城市环境造成了污染,更是对资源的浪费。随着生物质炭研究的不断发展,将园林废弃物热解制备成生物炭是实现其资源化利用的一个重要途径。

本文以典型园林废弃物法国梧桐为原材料,将其叶片和枝条在 500 ℃ 条件下热解 2 h 制备成生物质炭,并利用制得的生物质炭进行批量吸附试验,研究这 2 种生物质炭在不同溶液初始 pH、吸附时间、溶液初始  $Pb^{2+}$  浓度等条件下对水中铅离子的吸附性能的差异,进而通过研究吸附等温线和吸附动力学特征初步探讨其吸附机理,探究利用法国梧桐炭修复水体重金属污染的可行性,以期利用园林废弃物生物质炭在水污染修复和土壤污染修复的推广利用提供理论依据和科学参考。

1 材料与方法

1.1 法国梧桐叶片炭和枝条炭的制备

本研究选取的园林绿化废弃物法国梧桐(*Platanus orientalis*)由杭州市园林绿化修剪产生,采集时间为 2015 年 11 月。将植物凋落物的枝条和叶片分开,分别置于烘箱中在 65 ℃ 条件下烘干至恒重,并分析 2 种生物质的理化性质(表 1)。分别称取一定量烘干处理后的生物质原材料于热解炉中,使热解炉内保持在缺氧条件下。设置炭化炉的升温速率为 25 ℃/min,到达 500 ℃ 后停留 2 h,使样品充分热解反应。到达预定热解时间后,将生物质炭自然冷却至室温后烘干称重,制得 2 种生物质炭,将生物质炭研磨分别过 10 目和 100 目筛后备用,法国梧桐叶片炭的 pH 为 9.07,枝条炭的 pH 为 8.80,其比表面积分别为 18.72,10.92 m<sup>2</sup>/g。

表 1 生物质原材料的基本性质 单位: %

| 生物质原材料 | 工业分析 |       |      |      | 元素分析  |      |      |      |       |
|--------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|
|        | 水分   | 挥发分   | 灰分   | 固定碳  | 碳     | 氢    | 氮    | 硫    | 氧     |
| 法国梧桐叶片 | 8.95 | 76.40 | 7.33 | 7.32 | 46.43 | 5.21 | 0.83 | 0.23 | 47.30 |
| 法国梧桐枝条 | 3.03 | 89.60 | 1.40 | 5.96 | 45.13 | 5.92 | 0.42 | 0.04 | 48.49 |

## 1.2 生物质炭理化性质的测定与表征

采用元素分析仪(Vario ELIII, Elementar 公司, 德国)测定生物质炭中 C、H、N、S 元素的含量, 根据差减法计算得出 O 元素含量; 采用能谱仪(Aztec X-MaxN, 牛津仪器公司, 美国)测定生物质炭表面某点位的元素组成; 采用扫描电镜(SU-8010, 日立公司, 日本)测定生物质炭表面的孔隙结构和形态特征; 利用傅里叶红外光谱仪(FTIR)定性分析 2 种生物质炭表面官能团的差别。灰分含量采用干烧法测定; 挥发分含量通过样品灼烧前后质量差计算, 固定碳含量采用差减法获得<sup>[14]</sup>。

## 1.3 吸附试验方法

1.3.1 溶液 pH 对吸附效果的影响 分别称取 0.05 g 法国梧桐叶片炭和枝条炭投加到 25 mL 浓度为 0.4 g/L 的  $Pb^{2+}$  溶液中, 调节溶液初始 pH 分别至 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 于 25 ℃ 恒温条件下在摇床中以 180 r/min 振荡, 24 h 后取出样品用 0.45  $\mu m$  孔径的微孔滤膜抽取滤液, 测定滤液中  $Pb^{2+}$  的浓度。

1.3.2 吸附动力学试验 分别称取 0.05 g 叶片炭和枝条炭投加到 25 mL 浓度为 0.4 g/L 的  $Pb^{2+}$  溶液中, 调节溶液 pH 至 5.0, 于 25 ℃ 恒温条件下在摇床中以 180 r/min 分别振荡 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20 h, 取出样品后用 0.45  $\mu m$  孔径的微孔滤膜抽取滤液, 测定溶液中  $Pb^{2+}$  的浓度。

1.3.3 吸附等温试验 分别称取 0.05 g 叶片炭和枝条炭投加到 25 mL 初始浓度分别为 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 g/L 的  $Pb^{2+}$  溶液中, 调节溶液 pH 至 5.0, 于 25 ℃ 恒温条件下在恒温摇床中以 180 r/min 振荡 24 h, 取出样品后用 0.45  $\mu m$  孔径的微孔滤膜抽取滤液, 测定溶液中  $Pb^{2+}$  的浓度<sup>[15]</sup>。

## 1.4 数据分析

1.4.1 去除率与吸附量 平衡时生物质炭对  $Pb^{2+}$  的去除率、单位生物质炭的重金属吸附量计算公式为:

$$R_e = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V / M \quad (2)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / M \quad (3)$$

式中:  $R_e$  为去除率(%);  $Q_t$  为  $t$  时刻生物质炭的吸附量(mg/g);  $C_t$  为  $t$  时刻溶液中  $Pb^{2+}$  的浓度(mg/L);  $Q_e$  为平衡时生物质炭吸附溶液中重金属的量(mg/g);  $C_0$  为初始溶液的重金属离子质量浓度(mg/L);  $C_e$  为平衡时溶液的重金属离子质量浓度(mg/L);  $V$  为溶液的体积(L);  $M$  为生物质炭质量(g)。

1.4.2 吸附动力学 准一级线性方程(公式 4)、准二级线性方程(公式 5)和颗粒内扩散线性方程(公式

6) 分别为:

$$1/Q_t = K_1 / (Q_e t) + 1/Q_e \quad (4)$$

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (5)$$

$$Q_t = K_p t^{0.5} + C \quad (6)$$

式中:  $t$  为吸附时间;  $Q_t$  为  $t$  时刻生物质炭的吸附量(mg/g);  $Q_e$  为平衡时单位生物质炭吸附溶液中重金属的量(mg/g);  $K_1$  为准一级反应速率常数( $h^{-1}$ );  $K_2$  为准二级反应速率常数(mg/(g·h));  $K_p$  为颗粒内扩散速率常数(mg/(g·h<sup>0.5</sup>))。

1.4.3 等温吸附模型 采用 Langmuir 方程(公式 7)和 Freundlich 方程(公式 8)对试验结果进行拟合。

Langmuir 方程线性式:

$$C_e / Q_e = 1 / (K_L Q_m) + C_e / Q_m \quad (7)$$

Freundlich 方程线性式:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \ln C_e / n \quad (8)$$

式中:  $Q_m$  为生物质炭的重金属离子饱和吸附量(mg/g);  $K$  为吸附速率常数(L/mg);  $K_F$  为生物质炭的吸附容量大小;  $n$  为吸附系数, 是代表吸附强度的量,  $1/n < 1$  时表示吸附能很好地进行,  $1/n > 2$  时表示吸附很难进行<sup>[16]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 生物炭的表征

2.1.1 工业分析和元素分析 法国梧桐叶片炭和枝条炭的元素分析和工业分析结果见表 2。与生物质原材料(表 1)相比, 热解后得到的生物质炭含 C 量增加, H 和 O 含量降低, 固定碳含量明显增加, 灰分含量增加, 挥发分含量明显降低。这是由于在高温热解过程中, 经过一系列脱水、脱羟基等过程后, 生物质炭中的 H 和 O 元素等以气体的形式逐渐挥发, 而 K、Ca 等元素以灰分的形式富集。法国梧桐叶片炭中的灰分含量远大于枝条炭, 是其 2.8 倍, 固定碳含量则比枝条炭低 45.4%。Yang 等<sup>[17]</sup>研究表明, 生物质炭灰分含量与其原材料灰分含量呈显著正相关( $P < 0.01$ )。因此, 生物质炭原材料中梧桐叶片的灰分高于枝条是导致 2 种炭灰分差异的主要原因, 而生物质炭固定碳含量的差异则是由于梧桐叶片和枝条中半纤维素、纤维素和木质素含量的差异导致的<sup>[17]</sup>。潘萌娇<sup>[18]</sup>研究发现, 黄栌树叶炭灰分和挥发分含量均明显高于黄栌树枝炭, 而黄栌树枝炭中的固定碳含量更高, 此结果与本研究结果一致。叶片炭的 H/C 和 O/C 较大, 说明其热解过程中有气态烷烃或轻质芳烃的生成, 芳香化程度较高; 而(O+N)/C 较大, 则说明其极性较大<sup>[19]</sup>。

2.1.2 扫描电镜分析 从生物质炭的扫描电镜图

(图 1)可以看出,500 ℃下制备的法国梧桐叶片炭主要呈块状和粒状,相较于枝条炭,孔状结构较少;而法国梧桐枝条炭横截面呈蜂窝状,表面有明显的管束结构,且排列均匀。枝条炭有蜂窝状结构的原因是由于在炭化过程中,保留了生物质原有的管状结构,其多孔结构的形成可能是由于生物质原材料自身存在海绵结构<sup>[20]</sup>;而梧桐叶片中并没有明显管状结构

表 2 生物质炭的工业分析与元素分析

| 生物质炭 | 工业分析/% |      |      | 元素分析/% |     |     |     |      | 原子比 |     |         |
|------|--------|------|------|--------|-----|-----|-----|------|-----|-----|---------|
|      | 灰分     | 挥发分  | 固定碳  | 碳      | 氢   | 氮   | 硫   | 氧    | H/C | O/C | (O+N)/C |
| 叶片炭  | 16.8   | 38.2 | 40.5 | 65.1   | 3.1 | 1.3 | 0.2 | 30.3 | 0.6 | 0.4 | 0.4     |
| 枝条炭  | 6.0    | 31.3 | 58.9 | 78.8   | 3.1 | 1.1 | 0.1 | 16.9 | 0.5 | 0.2 | 0.2     |

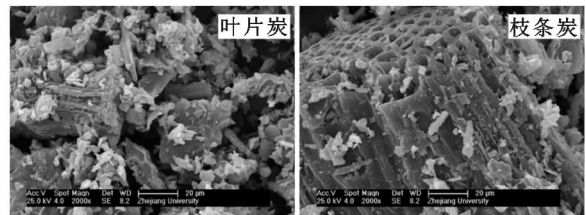
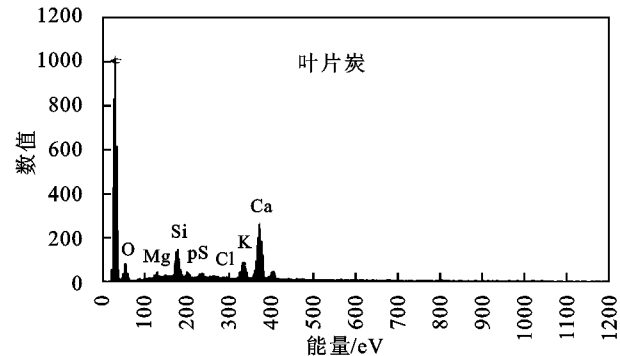


图 1 生物质炭在扫描电镜下的形貌特征

2.1.3 能谱分析 由生物质炭的 X 射线光子能量谱图(图 2)可知,法国梧桐枝条炭的元素组成种类较少,C元素是构成物质的最主要元素,其含量高达



90.26%;法国梧桐叶片炭表面的矿质元素组成较枝条炭更为复杂,有镁、硅、氯、硫等元素检出,碳和磷的含量则较枝条炭较低。一般而言,落叶期的树叶会富集较多的矿质元素,与树枝相比具有较高的矿质元素含量,这是叶片炭灰分含量高于枝条炭的主要原因<sup>[22]</sup>。而叶片炭中的矿质元素含量较高也使其含有较高的灰分含量,这些灰分溶于水后会使溶液中的 pH 上升,这也是叶片炭的 pH 高于梧桐炭的主要原因<sup>[19]</sup>。

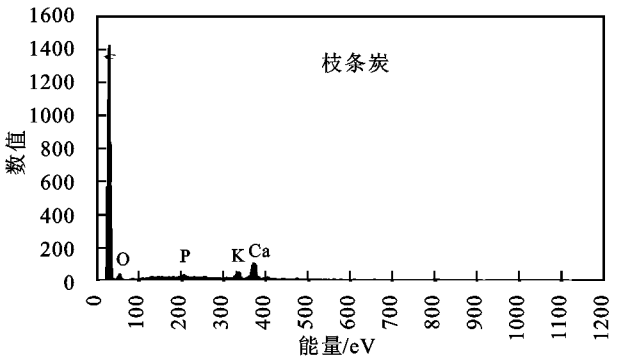


图 2 生物质炭的 X 射线光子能量谱

2.1.4 傅里叶红外光谱分析 由图 3 可知,2 种生物质炭表面均有多种有机官能团检出,生物质炭表面官能团是影响其对重金属吸附性能的重要因素之一<sup>[23]</sup>。通常将红外光谱的吸收峰分为 2 大区域,特征区范围为 4 000~1 330 cm<sup>-1</sup>,指纹区范围为 1 330~400 cm<sup>-1</sup><sup>[24]</sup>。由图 3 可以看出,2 种生物质炭在 1 050 cm<sup>-1</sup>处有较弱的吸收峰,此处为 Si—O—Si 键的收缩振动峰;在 1 576~1 448 cm<sup>-1</sup>处可能为芳香性中的 C=C 振动峰;而出现在 650~1 000 cm<sup>-1</sup>的峰一般为不饱和烃中 C—H 的伸缩振动峰。此外,法国梧桐枝条炭在 2 380 cm<sup>-1</sup>处有存在吸收峰,说明生物质炭表面存在脂肪类 C—H 和 C=O 官能团<sup>[25]</sup>;法国梧桐叶片炭 3 600 cm<sup>-1</sup>附近有较弱的吸收峰,这归属于羧基中的 O—H 键的伸缩振动<sup>[7]</sup>。法国梧桐叶片炭各特征峰振动强度明显大于枝条炭,这与元素含量

分析中 H/C 和 O/C 的结果一致,两者均说明叶片炭的芳香化程度比较高。另有研究<sup>[26]</sup>表明,生物质炭表面含氧官能团的减少会增强生物质炭的疏水性,不利于其对重金属污染物的吸附。

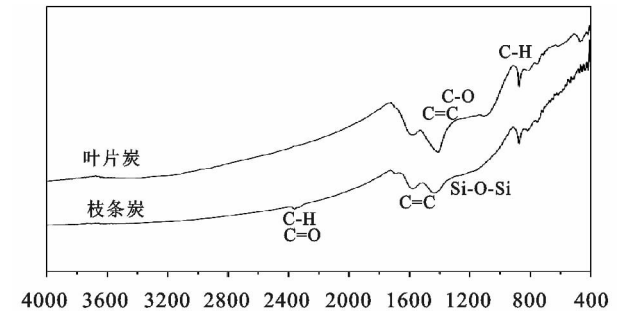


图 3 生物质炭的红外图谱

2.2 溶液 pH 对 Pb<sup>2+</sup> 吸附效果的影响

pH 是影响生物质炭吸附重金属的重要因素,它影响着吸附剂的表面电荷、溶液中离子化程度和重金

属离子的形式<sup>[25]</sup>。当 pH 较大时,  $\text{Pb}^{2+}$  会与溶液中的  $\text{OH}^-$  反应而产生沉淀, 因此本试验选择在  $\text{pH} < 6$  的环境下进行。法国梧桐叶片炭和枝条炭在不同溶液 pH 条件下对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附量见图 4。当 pH 在 3~5 时, 吸附量随 pH 的升高而增大, 并在 pH 为 5 时, 2 种生物质炭对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量均达到最大, 法国梧桐枝条炭的最大吸附量为 115.47 mg/g, 叶片炭的最大吸附量达到 145.04 mg/g, 比枝条炭高 25.60%。pH 在 3~4 时, 吸附量较低, 这是因为 pH 较低时, 溶液中存在大量的  $\text{H}^+$ , 会与  $\text{Pb}^{2+}$  的结合位点形成竞争吸附, 生物质炭表面带负电荷的吸附位点被  $\text{H}^+$  占据而带正电荷, 导致  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附位点减少, 并与  $\text{Pb}^{2+}$  间形成静电斥力, 使得  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量保持在一个较低的水平<sup>[27]</sup>; 当 pH 在 4~5 时, 生物质炭对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量迅速升高, 随着溶液 pH 提高, 溶液中  $\text{H}^+$  对  $\text{Pb}^{2+}$  的竞争吸附能力逐渐减弱, 静电吸引增强, 进而使  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量增加<sup>[28]</sup>。当  $\text{pH} > 5$  时, 吸附量随 pH 的升高而下降, 这可能是由于  $\text{OH}^-$  浓度增加导致  $\text{Pb}^{2+}$  发生水解, 形成羟基络合物稳定存在于溶液中, 从而导致吸附量显著降低<sup>[29]</sup>。与枝条炭相比, 叶片炭表面较多的官能团数量可通过与溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  产生氢键配位或离子交换等方式实现对其更好地吸收<sup>[15]</sup>。另外, 由于叶片炭中含有大量的矿质元素, 而水溶液中的  $\text{Pb}^{2+}$  会与这些矿质元素产生沉淀而导致水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  浓度降低。因此, 当溶液 pH 在 4~5 时, 生物质炭对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附效果较好, 且在相同 pH 条件下, 法国梧桐叶片炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附较枝条炭效果更好。

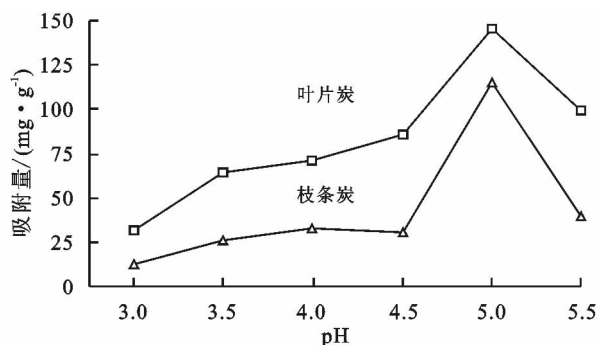


图4 溶液 pH 对生物质炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  效果的影响

### 2.3 吸附时间对 $\text{Pb}^{2+}$ 去除效果的影响

由生物质炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附曲线可知, 吸附过程分为快速吸附和慢速吸附 2 个阶段(图 5)。在吸附试验持续 1 h 时, 法国梧桐枝条炭对  $\text{Pb}^{2+}$  表现出较大的吸附能力, 此时的吸附量为平衡吸附量的 60.05%。此后, 法国梧桐枝条炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附速率逐渐减慢, 并在 2~8 h 内吸附量缓慢增长至饱和, 饱和吸

附量为 123.08 mg/g。法国梧桐叶片炭在 2 h 时的吸附量达到平衡吸附量的 65.58%, 随后在 2~12 h 内吸附量缓慢增加至饱和, 饱和吸附量为 245.35 mg/g, 法国梧桐叶片炭的饱和吸附量比枝条炭高 99.34%。在快速吸附过程中, 吸附量迅速上升可能是由吸附剂与吸附质之间的范德华力造成的, 是快速物理吸附占主导的; 在慢速吸附过程中, 随着吸附位点逐渐达到饱和, 吸附量上升变得缓慢, 此过程主要是以表面吸附为主的化学吸附过程为主<sup>[30]</sup>。

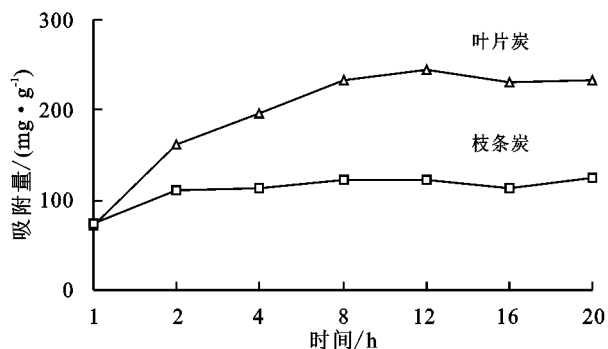


图5 吸附时间对生物质炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  效果的影响

### 2.4 吸附动力学研究

为了进一步反映生物质炭对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附动力学特性, 分别采用准一级线性方程、准二级线性方程和颗粒内扩散线性方程对吸附动力学试验数据进行拟合。由表 3 可知, 准二级线性方程的相关系数明显大于准一级线性方程, 且用准二级线性方程得出的平衡吸附量与实际吸附量更接近。因此准二级线性方程能够较好地反映 2 种生物质炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程, 且说明其吸附过程主要受化学吸附控制。准二级动力学模型可以描述化学吸附的所有过程, 包括外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等, 能够较好地描述快速与慢速相互叠加的吸附过程<sup>[31]</sup>。准二级线性方程中, 法国梧桐叶片炭和枝条炭的平衡吸附量分别为 263.16, 136.99 mg/g, 叶片炭的平衡吸附量高于枝条炭。叶片炭和枝条炭的吸附速率  $K_2$  分别为 0.000 2, 0.000 7  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ , 与实际吸附过程相符(图 6)。为了进一步研究生物质炭对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程, 本研究结合颗粒内扩散方程对 2 种生物质炭的吸附结果进行拟合。从图 6 可以看出, 生物质炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附曲线为一条不通过原点的直线, 说明颗粒内扩散不是控制吸附过程的唯一因素, 而是由外部液膜扩散和颗粒内扩散联合控制<sup>[32]</sup>。由实际吸附过程和曲线拟合结果可得, 法国梧桐叶片炭对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附平衡时间较长, 但相同时间的吸附量和平衡吸附量都远大于枝条炭。与枝条炭相比, 其对  $\text{Pb}^{2+}$  的物理吸附和化学过程均较强烈, 平衡吸附量也相对较大。

表 3 生物质炭对水溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的吸附动力学参数

| 生物质炭<br>种类 | 准一级线性方程                      |       |                                   | 准二级线性方程                                             |       |                                   | 颗粒内扩散方程                                             |       |
|------------|------------------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|-------|
|            | $K_1/$<br>(h <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | $Q_e/$<br>(mg · g <sup>-1</sup> ) | $K_2/$<br>(mg · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | $Q_e/$<br>(mg · g <sup>-1</sup> ) | $K_p/$<br>(mg · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> ) | $R^2$ |
| 叶片炭        | 3.031                        | 0.931 | 312.5                             | 0.0002                                              | 0.991 | 263.160                           | 36.072                                              | 0.721 |
| 枝条炭        | 0.733                        | 0.872 | 133.3                             | 0.0007                                              | 0.978 | 136.990                           | 10.824                                              | 0.627 |

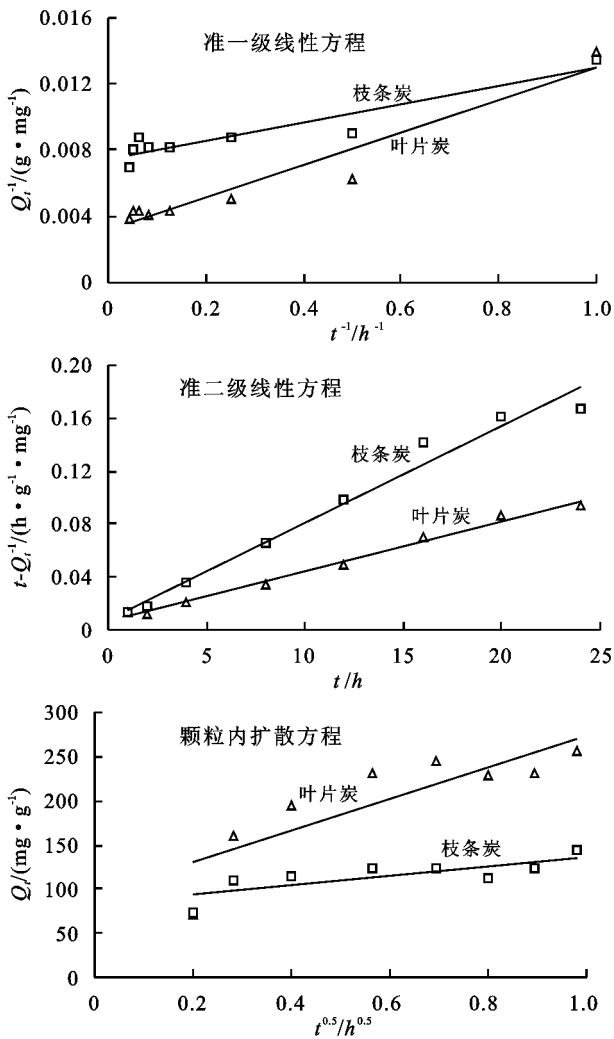


图 6 生物质炭对水溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的吸附动力学曲线

2.5 吸附等温线

由图 7 可知,溶液中 Pb<sup>2+</sup> 初始浓度与平衡吸附量之间关系密切,生物质炭对 Pb<sup>2+</sup> 溶液平衡吸附量随初始溶液中 Pb<sup>2+</sup> 浓度的增大而增加,增加的速度先快后慢,这可能是受到单分子层吸附的影响<sup>[20]</sup>。2 种生物质炭的吸附过程基本一致,在 Pb<sup>2+</sup> 初始浓度低于 100 mg/L 时,2 种生物质炭的平衡吸附量基本一致,随着溶液中 Pb<sup>2+</sup> 初始浓度的增大,法国梧桐叶片炭对 Pb<sup>2+</sup> 的平衡吸附量逐渐大于枝条炭。

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对 Pb<sup>2+</sup> 吸附动力学试验数据进行拟合,拟合参数见表 4,拟合结果见图 8。结果表明,2 种模型都能较好地描述吸附过程,说明整个吸附过程既有物理吸附又有化学吸附<sup>[33]</sup>。法国梧桐叶片炭和枝条炭在

Langmuir 等温吸附模型上的最大吸附量分别为 238.10,149.25 mg/g,法国梧桐叶片炭对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量显著高于枝条炭,该结果与试验数据结果一致。Langmuir 等温吸附模型方程的相关系数高于 Freundlich 等温吸附模型方程,可能是由于在生物质炭对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附过程中,以生物质炭表面发生的单分子层吸附为主,同时也存在部分 Pb<sup>2+</sup> 向层间扩散发生的多分子层吸附<sup>[15]</sup>。在 Freundlich 等温吸附模型拟合参数中,法国梧桐叶片炭和枝条炭的吸附指数  $n$  分别为 3.210 3,4.434 5,  $1/n < 1$ ,说明该反应易于进行。秦婷婷等<sup>[34]</sup> 研究花椰菜生物质炭对水中 Pb<sup>2+</sup> 的等温吸附模型发现整个吸附过程既有物理吸附又有化学吸附,生物质炭对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附为优惠吸附,与本文研究结果一致。

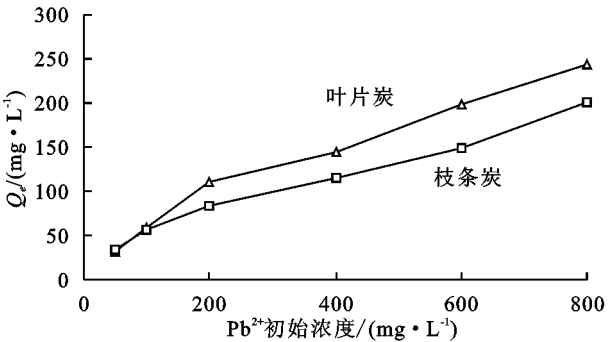


图 7 溶液初始浓度对生物质炭吸附 Pb<sup>2+</sup> 的影响

综上所述,法国梧桐叶片炭和枝条炭作为吸附剂对水溶液中 Pb<sup>2+</sup> 都具有较好的吸附效果,且叶片炭效果优于枝条炭,这与 2 种生物质炭的基本理化性质关系密切。一方面法国梧桐叶片炭的比表面积较枝条炭大,在吸附过程中能提供更多的吸附位点和更强的范德华力<sup>[35]</sup>,增强其物理吸附的效果;另一方面,法国梧桐叶片炭表面较多的矿质元素和官能团,能有效促进其对水溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的化学吸附<sup>[36]</sup>,使得叶片炭对水溶液中 Pb<sup>2+</sup> 有更好的吸附效果。

表 4 生物质炭吸附 Pb<sup>2+</sup> 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数

| 生物质炭<br>种类 | Langmuir                                                 |                                   |       | Freundlich                        |        |       |
|------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|--------|-------|
|            | $Q_m/$<br>(mg · g <sup>-1</sup> )(L · mg <sup>-1</sup> ) | $K_L/$<br>(L · mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | $K_F/$<br>(L · mg <sup>-1</sup> ) | $n$    | $R^2$ |
| 叶片炭        | 238.10                                                   | 0.0324                            | 0.983 | 35.6376                           | 3.2103 | 0.968 |
| 枝条炭        | 149.25                                                   | 0.0337                            | 0.959 | 36.6238                           | 4.4345 | 0.930 |

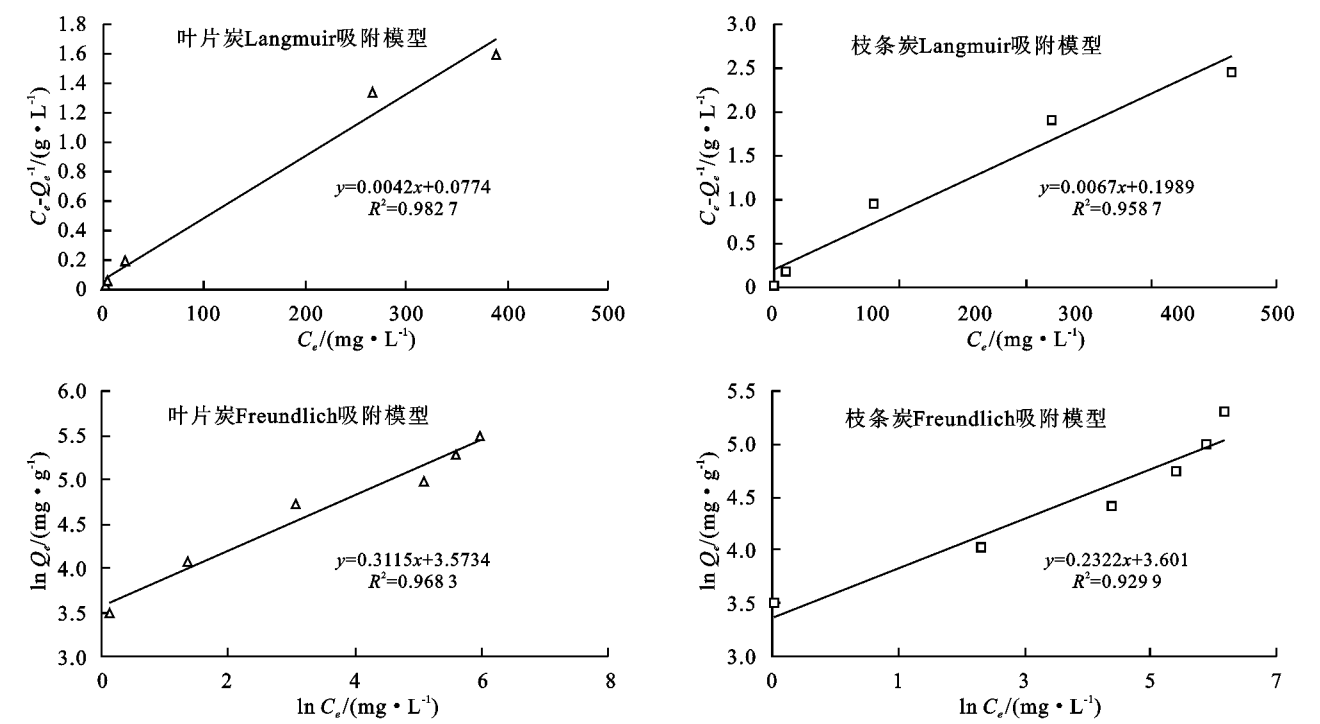


图 8 2 种生物质炭吸附 Pb<sup>2+</sup> 的吸附等温模型拟合曲线

3 结论

(1)与法国梧桐枝条炭相比,法国梧桐叶片炭的元素组成更加复杂,具有更大的比表面积和更丰富的含氧官能团种类,理论上更适合作为吸附剂用于水污染治理。

(2)在溶液初始 pH 为 5 时,法国梧桐叶片炭和枝条炭对水溶液中 Pb<sup>2+</sup> 吸附量均达到最大值,且相同 pH 条件下法国梧桐叶片炭的吸附量大于枝条炭。

(3)法国梧桐叶片炭在 12 h 时达到饱和吸附量,枝条炭在 8 h 时达到饱和吸附量,且准二级动力学模型能够较好地拟合法国梧桐叶片炭和枝条炭对水中 Pb<sup>2+</sup> 的吸附过程。

(4)2 种生物质炭均能较好地吸附水溶液中的 Pb<sup>2+</sup>,且 Langmuir 模型的相关系数高于 Freundlich 模型,整个吸附过程既有物理吸附又有化学吸附,吸附过程以生物质炭表面的单分子层吸附为主。

参考文献:

[1] 陈炳卿,孙长颢. 食品污染与健康[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[2] 姜楠,王鹤立,廉新颖. 地下水铅污染修复技术应用与研究进展[J]. 环境科学与技术,2008,31(2):56-60.

[3] 楼蔓藤,秦俊法,李增禧,等. 中国铅污染的调查研究[J]. 广东微量元素科学,2012,19(10):15-34.

[4] 廖爱民. 我国铅火冶金冶炼技术现状及进展研究[J]. 世界有色金属,2018(1):3-5.

[5] Wang H, Gao B, Wang S, et al. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar

derived from KMnO<sub>4</sub> treated hickory wood[J]. Biore-source Technology,2015,197:356-362.

[6] 陈再明,万还,徐义亮,等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb<sup>2+</sup> 的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报,2012,32(4):769-776.

[7] 朱俊民,王兆炜,高俊红,等. 蔬菜废弃物基生物炭对铅的吸附特性[J]. 安全与环境学报,2017,17(1):232-239.

[8] 张连科,刘心宇,王维大,等. 油料作物秸秆生物炭对水体中铅离子的吸附特性与机制[J]. 农业工程学报,2018,34(7):218-226.

[9] 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(24):2888-2893.

[10] 唐登勇,胡洁丽,胥瑞晨,等. 芦苇生物炭对水中铅的吸附特性[J]. 环境化学,2017,36(9):1987-1996.

[11] 王芳,李洪远. 绿化废弃物资源化利用与前景展望[J]. 中国发展,2014,14(1):5-11.

[12] 吴道军,田立超,何薇,等. 园林废弃物资源化应用现状及前景[J]. 绿色科技,2017(23):88-89.

[13] 孙健,罗文遂,汪洋. 园林植物废弃物资源化利用现状与展望[C]. 中国环境科学学会. 2013 中国环境科学学会学术年会论文集(5 卷),2013:5387-5392.

[14] 高凯芳. 原材料和温度对生物炭的理化特性及镉吸附能力的影响研究[D]. 南昌:江西师范大学,2016.

[15] 汲广云,郭明,杨兴,等. 氨基硅烷改性多壁碳纳米管的合成及其对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附性能研究[J]. 环境科学学报,2017,37(6):2171-2180.

[16] 樊伟,卞战强,田向红,等. 氨基硅烷改性氧化石墨对砷的吸附性能[J]. 环境化学,2013,32(5):810-818.

- [17] Yang X, Liu J, Mcgrouter K, et al. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 974-984.
- [18] 潘萌娇. 燕山山脉木材热裂解规律及生物质油特性实验研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2014.
- [19] 杨兴, 黄化刚, 王玲, 等. 烟秆生物质炭热解温度优化及理化性质分析[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2016, 42(2): 245-255.
- [20] 罗煜, 赵立欣, 孟海波, 等. 不同温度下热裂解芒草生物质炭的理化特征分析[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(13): 208-217.
- [21] 罗凯, 陈汉平, 王贤华, 等. 生物质焦及其特性[J]. *可再生能源*, 2007, 25(1): 17-19.
- [22] 刘志龙. 麻栎炭用林种源选择与关键培育技术研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2010.
- [23] 李桥, 高屿涛. 生物质炭对水中重金属吸附研究进展[J]. *低碳世界*, 2016(22): 13-15.
- [24] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [25] 张越, 林珈羽, 刘沅, 等. 改性生物炭对镉离子吸附性能研究[J]. *武汉科技大学学报*, 2016, 39(1): 48-52.
- [26] 王月瑛, 吕貽忠. 酸洗处理对生物质炭表面吸附特性及光谱特性的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10): 3292-3296.
- [27] 温婧, 朱元骏, 张兴昌, 等. 砒砂岩修复晋陕蒙能源区铅污染土壤的研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(3): 873-879.
- [28] 孙红文. 生物炭与环境[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [29] 周以力, 吴建一. 壳聚糖对铅离子吸附的研究[J]. *嘉兴学院学报*, 2003, 15(6): 20-21.
- [30] 梁东旭, 罗春燕, 周鑫, 等. 改性小麦壳对水溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(12): 2364-2371.
- [31] 周尊隆, 卢媛, 孙红文. 菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(3): 476-480.
- [32] Vimonses V, Lei S, Bo J, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 148(2): 354-364.
- [33] 张伟, 王维清, 王德志, 等. 磁性斜发沸石对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(27): 206-208.
- [34] 秦婷婷, 王兆伟, 朱俊民, 等. 花椰菜基生物炭对水中  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(8): 2977-2988.
- [35] 景明. 生物炭对土壤中六价铬和莠去津的吸附锁定作用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- [36] 郭林中, 韦瑞杰, 王海潮, 等. 改性活性炭的制备及其对金吸附性能的研究[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 528-534.

(上接第 302 页)

- [20] 张均, 贺德先, 段增强. 水磷耦合对小麦次生根特殊根毛形态与结构的影响[J]. *生态学报*, 2011, 31(11): 3110-3119.
- [21] 潘晓莹, 武继承. 水肥耦合效应研究的现状与前景[J]. *河南农业科学*, 2011, 40(10): 20-23.
- [22] 陈远学, 周涛, 王科, 等. 施磷对麦/玉/豆套作体系氮素利用效率及土壤硝态氮含量的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(3): 191-196.
- [23] 王艳丽, 刘国顺, 丁松爽, 等. 磷用量对烤烟根系及其与地上部关系的影响[J]. *应用生态学报*, 2015, 26(5): 1440-1446.
- [24] 江厚龙, 徐宸, 汪代斌, 等. 不同磷素水平对烟苗根系生长和光合生理特性的影响[J]. *福建农业学报*, 2015, 30(7): 656-661.
- [25] 宋欣, 孙敏, 高志强, 等. 旱地小麦休闲期覆盖增磷对籽粒蛋白质积累的影响[J]. *激光生物学报*, 2015, 24(4): 390-398.
- [26] 蔡赛男. 不同根构型烤烟对氮素、钾素吸收与利用的研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2015.
- [27] 危锋, 郝明德. 黄土旱塬长期施肥对小麦连作土壤养分和水分的影响[J]. *中国水土保持科学*, 2011, 9(4): 104-109.
- [28] 高艳梅, 孙敏, 高志强, 等. 旱地小麦休闲期覆盖施磷对土壤水库的调控作用[J]. *中国生态农业学报*, 2014, 22(10): 1139-1145.
- [29] Sattelmacher B, Horst W J, Becker H C. Factors that contribute to genetic variation for nutrient efficiency of crop plants[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2010, 157(3): 215-224.
- [30] Ao J H, Fu J B, Tian J A, et al. Genetic variability for root morph-architecture traits and root growth dynamics as related to phosphorus efficiency in soybean[J]. *Functional Plant Biology*, 2010, 37(4): 304-312.
- [31] 何冰, 韩助君, 薛刚, 等. 不同基因型烤烟钾吸收特性差异及吸收机理[J]. *应用生态学报*, 2015, 26(11): 3367-3372.
- [32] 占爱. 提高养分、水分吸收的根系形态和生理调控[D]. 陕西 杨凌: 西北农林科技大学, 2015.