

球磨小麦秸秆生物炭吸附铅性能及影响因素

曹澄澄¹, 曹苓玉¹, 徐利群^{1,2}, 戴欢涛¹

¹徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州

²无锡新视野环保有限公司, 江苏 无锡

Email: caochc@163.com

收稿日期: 2021年1月2日; 录用日期: 2021年2月2日; 发布日期: 2021年2月10日

摘要

本文制备了球磨秸秆生物炭, 并进行了红外光谱和孔隙结构表征, 研究了球磨生物炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附动力学、吸附等温线, 考察了pH值、离子浓度、种类等因素对生物炭吸附 Pb^{2+} 的影响。结果表明, 球磨生物炭有着丰富的表面官能团, 有利于吸附重金属, 对铅的最大吸附量达93.0 mg/g。准二级动力学模型和Langmuir方程能较好地拟合球磨生物炭吸附重金属 Pb^{2+} 。在pH = 6时球磨生物炭吸附 Pb^{2+} 的吸附量最高, 而 Na^+ 和 Ca^{2+} 对球磨生物炭吸附 Pb^{2+} 均呈现抑制作用。

关键词

球磨, 生物炭, 吸附, 重金属, Pb^{2+}

Adsorption Performance of Ball-Milling Wheat Straw Biochar to Lead and Its Influencing Factors

Chengcheng Cao¹, Lingyu Cao¹, Liqun Xu^{1,2}, Huantao Dai¹

¹School of Environmental Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou Jiangsu

²Wuxi New Horizon Environmental Protection Co., Ltd., Wuxi Jiangsu

Email: caochc@163.com

Received: Jan. 2nd, 2021; accepted: Feb. 2nd, 2021; published: Feb. 10th, 2021

Abstract

Ball-milling straw biochar was prepared and characterized by infrared spectroscopy and pore structure. The adsorption kinetics and isotherm of ball-milling biochar for heavy metal Pb^{2+} were

文章引用: 曹澄澄, 曹苓玉, 徐利群, 戴欢涛. 球磨小麦秸秆生物炭吸附铅性能及影响因素[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(1): 32-38. DOI: 10.12677/aep.2021.111004

studied. The effects of pH value, ion concentration, and ion species on Pb^{2+} adsorption were investigated. The results showed that the ball-milling biochar had abundant surface functional groups, which were favorable for the adsorption of heavy metals, and the maximum adsorption capacity of lead reached 93.0 mg/g. The quasi-second-order kinetic model and Langmuir equation can fit the adsorption of heavy metal Pb^{2+} by ball-milling biochar well. The adsorption capacity of ball-milling biochar for Pb^{2+} reached maximum at pH = 6, while both Na^+ and Ca^{2+} had adverse effect on the Pb^{2+} adsorption.

Keywords

Ball Milling, Biochar, Adsorption, Heavy Metal, Pb^{2+}

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水中重金属难以被降解，会在环境中大量累积，最终通过迁移或食物链进入人体对人体健康造成严重危害[1]。进入人体的重金属不再以离子形态呈现，而是大部分与人体内的有机成分结合成金属螯合物或金属络合物，也可与人体的蛋白质、核糖、维生素、激素反应，从而使上述物质丧失或改变了原来的生理化学性质，从而导致人体产生病变。铅是常见的重金属，铅会对人体的中枢和外周神经、血液、内分泌、心血管、免疫和生殖等系统产生毒害[2] [3]。吸附是水中重金属的主要控制方法之一[4]，生物炭是一种新兴吸附剂，具大比表面积、富含官能团，带有正、负两种电荷，对分子、阴离子、阳离子、极性与非极性物质有吸附作用[5] [6]。已有研究表明，生物炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子具有强烈的吸附效果，吸附特性因重金属和生物炭的不同而不同[7] [8]。

生物炭原材料来源广泛，其中作物秸秆是一种面广量大的廉价原材料[9]，而球磨是一种后处理生物炭提高其性能的有效方法[11]，Lyu 等发现球磨秸秆生物炭具有更大的比表面积和更多的酸性官能团，球磨后生物炭对重金属 Ni 的吸附量提高了 10 倍[11]；Cao 等研究也发现球磨后小麦秸秆生物炭对铅的吸附效果可提高 13% [12]。然而，目前球磨秸秆生物炭对 Pb 吸附特性的研究还较少。因此，本文研究了球磨秸秆生物炭对水中重金属 Pb 的吸附性能，这对提高秸秆利用水平和重金属污染治理均具有重要的价值。

2. 实验材料与方法

2.1. 实验仪器与药剂

行星球磨仪(XQM-2)，长沙天创粉末技术有限公司；傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet IS10)，美国赛默飞世尔科技公司；孔径与比表面积分析仪(kubo X1000)，北京彼奥德电子技术有限公司；原子吸收光谱仪(ICE 3000)，美国赛默飞世尔科技公司；实验所用硝酸铅、氯化钠、二水合氯化钙均为分析纯，溴化钾为光谱纯。

2.2. 生物炭制备

将小麦秸秆洗净、干燥后剪切并粉碎过 40 目筛备用。采用限氧热解法制备生物炭，取预处理后的秸秆放入带盖坩埚中，移入马弗炉分别在 300℃、450℃、600℃热解 3 h。分别取上述生物炭进行球磨，生物炭用量为 3 g，投加玛瑙球质量为 165 g，球磨转速 112 r/min，球磨时间 5 h。所得球磨生物炭根据热解温度分别标记为 QM300、QM450、QM600。

2.3. 吸附容量

称取 25 mg 生物炭于离心管，加入 50 mL 浓度为 100 mg/L 的铅溶液，而后移入摇床以 120 r/min 在摇床中吸附 48 h。取出离心管并以 0.45 μm 滤膜过滤溶液，利用原子吸收光谱仪测定吸附后溶液浓度。

2.4. 吸附动力学

称取 0.5 g 的生物炭置于棕色玻璃瓶中，向棕色玻璃瓶中放入 1 L 浓度为 100 mg/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，将玻璃瓶置于恒温磁力搅拌器，在 25 $^\circ\text{C}$ 、120 r/min 条件下搅拌。在设置时间点取样，过滤后通过原子吸收光谱仪测定其浓度。

2.5. 吸附等温线

称取 25 mg 生物炭置于离心管，分别放入 50 mL 不同浓度(0 mg/L、20 mg/L、60 mg/L、100 mg/L、160 mg/L、320 mg/L、400 mg/L)的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，在温度 25 $^\circ\text{C}$ 下，放入摇床吸附 48 h 至平衡。取出离心管经滤膜过滤后测定溶液浓度。

2.6. 影响因素试验

影响因素试验中 pH 值分别为 2、3、4、5、6、7，钠与钙离子浓度分别为 0 mol/L、0.01 mol/L、0.03 mol/L、0.05 mol/L、0.08 mol/L、0.1 mol/L，试验操作步骤同 2.5。

3. 结果与讨论

3.1. 样品表征

从表 1 可以看出，球磨小麦生物炭的比表面积介于 17.52~186.69 m^2/g ，孔体积介于 0.0369~0.0845 cm^3/g ，该两项孔结构参数均随着生物炭热解温度的增加而增大，生物炭比表面积和孔体积的增大原因是随热解温度的提高，生物质原材料中含氧有机质在热解碳化过程中会发生氧化反应，会造成碳元素的蚀刻从而衍生发育出丰富的孔隙结构，另外，热解气体产物的析出也会形成孔道。随着热解温度的提高有机质碳化以及氧对碳元素的蚀刻更充分，因此所得生物炭比表面积和孔体积更大。与文献相比，球磨后生物炭的比表面积高于原始生物炭，这主要是因为球磨过程的机械撞击下，生物炭颗粒粒径变小外比表面积有了大幅提高[13]。此外，球磨也可以使堵塞生物炭孔隙的物质脱落，使生物炭的内部孔隙暴露出来从而提高其比表面积、增大孔体积。此外，由表 1 也可以看出，热解温度也影响着孔径尺寸，温度越高孔径越小。

Table 1. Pore properties of biochar

表 1. 生物炭孔隙性质

材料	比表面积(m^2/g)	孔体积(cm^3/g)	平均孔半径(nm)
QM300	17.52	0.0369	2.88
QM450	33.12	0.0247	1.09
QM600	186.69	0.0845	1.03

球磨生物炭的红外光谱表明(图 1)，不同热解温度下所得球磨生物炭的红外光谱相似，这反映出同一原材料所制备的生物炭中官能团类型基本相同，但数量却有明显差异。红外光谱测试结果表明，随着热解温度的升高在 1790 cm^{-1} 处的 C=O、1100 cm^{-1} 处的 C-O 伸缩振动以及在 1604 cm^{-1} 、1596 cm^{-1} 、1480 cm^{-1}

处的芳香环上的 C=C 振动均有所减弱, 这可能与高温下有机质中 O 元素蚀刻 C 元素有关, 这与生物炭孔隙结构分析结果相一致。

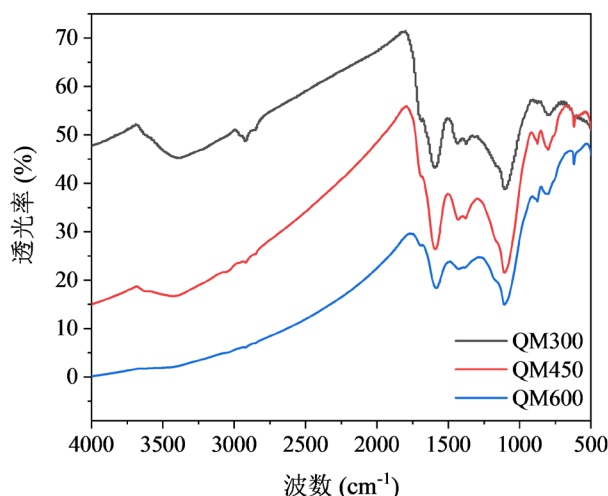


Figure 1. Infrared spectra of biochar
图 1. 生物炭的红外光谱图

3.2. 吸附容量和吸附动力学

生物炭 QM300、QM450、QM600 对 Pb^{2+} 的吸附量分别为 85.1 mg/g、93.0 mg/g、83.5 mg/g, 高于文献中报道的原始生物炭对铅的吸附[14], 有文献报道同样制备条件下松木生物炭对铅的吸附量只有 34.9~62.8 mg/g [15]。分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合球磨生物炭对 Pb^{2+} 的吸附动力学, 结果如表 2 所示。准二级动力学模型拟合的 R^2 (0.9051~0.9724) 高于准一级动力学方程 R^2 (0.7961~0.9146), 且准二级动力学模型理论计算出的平衡吸附量与实验测得的吸附容量更接近。因此, 该吸附更符合准二级动力学模型, 由此推断该吸附过程受二种以上主要因素影响。

Table 2. Adsorption kinetic parameters of Pb^{2+} on ball-milling biochar
表 2. 球磨生物炭对铅的吸附动力学参数

吸附剂	一级动力学方程			二级动力学方程			实验吸附量 mg/g
	$K_1/(h^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_2/(g \cdot h^{-1} \cdot mg^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	
QM300	0.0372	78.95	0.9146	0.0006	81.84	0.9724	85.1
QM450	0.0303	83.59	0.7961	0.0004	87.26	0.9051	93.0
QM600	0.0451	76.84	0.8174	0.0008	79.34	0.9202	83.5

3.3. 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验结果进行拟合, 研究球磨生物炭对 Pb^{2+} 的吸附。Langmuir 等温线模型的假定是吸附过程中吸附质单层吸附在吸附剂表面的均位点上, 并且吸附表面上的每个分子都具有相同的吸附活化能。Freundlich 等温线模型则多用于描述在非理想状态下发生在非均匀表面的多层吸附现象。

由表 3 可以看出, Langmuir 和 Freundlich 模型均可以较好的拟合生物炭对 Pb^{2+} 的吸附。其中, Langmuir 等温线方程对实验数据的拟合参数 R^2 (0.9685~0.9896) 高于 Freundlich 模型 R^2 (0.9145~0.9266), 因此,

Langmuir 模型对吸附的拟合程度略优于 Freundlich 模型, 表明球磨生物炭对铅离子的吸附更趋于单分子层吸附。

Table 3. Fit parameters of Langmuir and Freundlich models for biochar adsorption of Pb^{2+}
表 3. 生物炭吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	K_F (L/mg)	N (g/L)	R^2
QM300	0.34	113.16	0.9896	38.21	4.38	0.9266
QM450	0.34	115.36	0.9685	52.28	6.34	0.9145
QM600	0.07	139.22	0.9840	53.24	6.56	0.9154

3.4. pH 影响

由图 2 可以看出 XM 球磨炭对 Pb^{2+} 的吸附容量在 pH 为 6 时最大, 随着 pH 的增长, 球磨生物炭对 Pb^{2+} 的吸附量总体呈现增大趋势。当 pH 为 2~3 时, 球磨生物炭对 Pb^{2+} 的吸附容量较低, 分析其原因可能是 pH 值能影响体系中重金属离子的化学形态和生物炭表面的电荷分布状态。当溶液的 pH 值低于生物炭表面电荷零点(pH_{pzc})时, 多数生物炭表面的官能团被质子化[16], 生物炭表面带正电, 不利于吸附同样带正电荷的重金属离子。当 pH 值 $> pH_{pzc}$ 时, 生物炭表面带负电荷, 容易吸收铅离子。

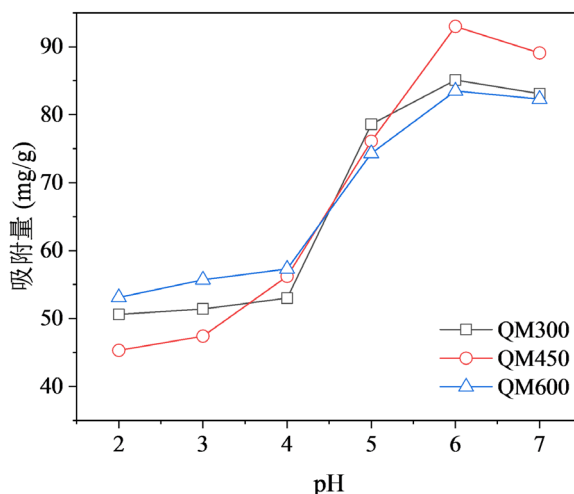


Figure 2. Influence of pH value on the adsorption of Pb^{2+} by ball-milling biochar
图 2. pH 值对球磨生物炭吸附 Pb^{2+} 的影响

3.5. 阳离子的影响

不同浓度的 Na^+ 和 Ca^{2+} 对球磨生物炭吸附 Pb^{2+} 的影响如图 3 所示, 随着阳离子浓度的不断增加, 球磨生物炭对 Pb^{2+} 的吸附容量呈现下降趋势。在钠离子的影响下吸附容量下降了 14.3%~17.6%, 在钙离子的影响下吸附容量下降了 45.9%~65.4%, 由此可见二价钙离子对球磨生物炭吸附 Pb^{2+} 的影响要高于一价钠离子。另外, 阳离子对生物炭吸附铅离子的影响原因可能是溶液中的钠、钙离子会抢占球磨生物炭表面的吸附点位和离子交换点[17], Na^+ 和 Ca^{2+} 与 Pb^{2+} 的竞争吸附导致溶液中阳离子浓度越高, 生物炭对铅的吸附容量越低。

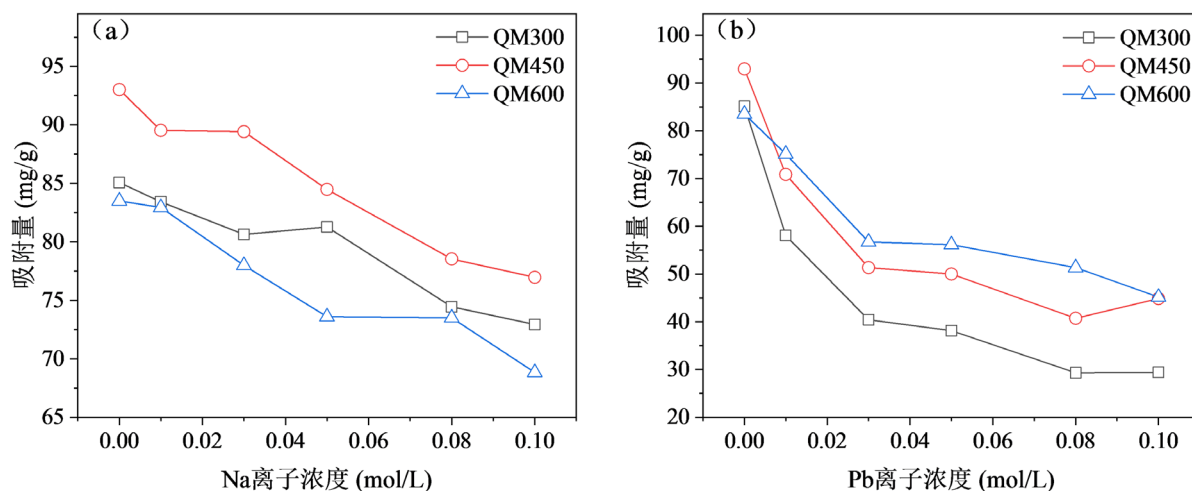


Figure 3. Influence of ion concentration on the adsorption of Pb²⁺ by ball-milling biochar

图 3. 离子浓度对球磨生物炭吸附 Pb²⁺的影响

4. 结论

1) 球磨改性可使秸秆生物炭具有更大的比表面积从而促进对铅的吸附，球磨秸秆生物炭对铅的吸附量可达到 93.0 mg/g，高于文献中报道的原始生物炭对铅的吸附量。

2) 球磨小麦生物炭对 Pb²⁺的吸附过程更符合准二级动力学和 Langmuir 方程，表明球磨小麦生物炭对铅的吸附受 2 种以上主要因素影响并以单分子层吸附为主。

3) 溶液 pH 值会影响生物炭表面质子化程度，低 pH 值不利于生物炭对重金属的吸附。另外，钙离子和钠离子也均会因为竞争作用而抑制生物炭对 Pb²⁺的吸附。

参考文献

- [1] 杨晶, 李丽, 季必霄, 等. 生物炭吸附废水中重金属研究进展[J]. 能源环境保护, 2020, 34(6): 1-7.
- [2] 王路星, 周新涛, 罗中秋, 等. 农林废弃物吸附废水中重金属 Pb²⁺的性能及机理研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(17): 17115-17123.
- [3] Nitika, S., Abhishek, K., Kumar, G.V., *et al.* (2018) Biochemical and Molecular Bases of Lead-Induced Toxicity in Mammalian Systems and Possible Mitigations. *Chemical Research in Toxicology*, **31**, 1009-1021. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00193>
- [4] 于天宇, 胡思雨. 水体重金属污染现状及治理方法概述[J]. 建筑与预算, 2019(6): 75-78.
- [5] 赵伟繁, 戴亮, 王刚, 等. 污泥生物炭重金属吸附剂的制备及改性研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(11): 11083-11088+11115.
- [6] 魏忠平, 朱永乐, 赵楚峒, 等. 生物炭吸附重金属机理及其应用技术研究进展[J]. 土壤通报, 2020, 51(3): 741-747.
- [7] 林雪原, 荆延德, 巩晨, 等. 生物炭吸附重金属的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(5): 83-87.
- [8] 汪振文, 王会才, 杨继斌, 等. 吸附法去除水中重金属复合污染物的研究状况[J]. 稀有金属, 2020, 44(1): 87-99.
- [9] 占国艳, 陈振宁, 童非, 等. 不同秸秆材料与制备工艺下生物炭性质及对土壤重金属的钝化效应[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(1): 86-95.
- [10] Wang, B., Gao, B. and Wan, Y. (2019) Comparative Study of Calcium Alginate, Ball-Milled Biochar, and Their Composites on Aqueous Methylene Blue Adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 11535-11541. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1497-1>
- [11] Lyu, H., *et al.* (2018) Effects of Ball Milling on the Physicochemical and Sorptive Properties of Biochar: Experimental Observations and Governing Mechanisms. *Environmental Pollution (Barking, Essex)*, **233**, 54-63.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.037>

- [12] Cao, Y., *et al.* (2018) Carbonization and Ball Milling on the Enhancement of Pb(II) Adsorption by Wheat Straw: Competitive Effects of Ion Exchange and Precipitation. *Bioresource Technology*, **273**, 70-76.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.065>
- [13] 刘露. 机械球磨法改性生物炭材料研究进展[J]. 四川化工, 2019, 22(3): 14-16.
- [14] 常帅帅, 张学杨, 王洪波, 等. 秸秆生物炭对 Pb²⁺的吸附性能及影响因素研究[J]. 环境科技, 2019, 32(6): 23-28.
- [15] 常帅帅, 张学杨, 王洪波, 等. 木屑生物炭的制备及其对 Pb²⁺的吸附特性研究[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(3): 37-44.
- [16] 陈可欣, 贺敏婕, 张杰, 等. 水体典型污染物的生物炭去除机理研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(12): 12058-12064.
- [17] 史娜. 关于生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 农业技术与装备, 2020(7): 150+152.