

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.03.007

## 花生壳-磷矿粉共热解生物质炭的 制备及吸附实验

丁桢岑, 季伟伟, 成悦, 胡浩, 邵敏, 万玉山

(常州大学 环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 将花生壳生物炭与磷矿粉采用不同质量比进行共热解制备得到共热解生物炭, 通过批量实验探究了溶液 pH、生物炭投加量、初始重金属离子浓度、吸附时间对共热解生物炭吸附  $Pb^{2+}$  的影响, 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型以及准一级和准二级吸附动力学模型拟合分析。结果表明, 共热解生物炭吸附  $Pb^{2+}$  的适宜 pH 为 5。生物炭投加量为 2 g/L, 吸附时间为 120 min 条件下,  $Pb^{2+}$  达到吸附平衡后, 质量比为 1:1 时吸附量最大, 吸附量为 62.44 mg/g, 且吸附过程符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级吸附动力学模型。综上所述, 所制备的花生壳-磷矿粉共热解生物炭对  $Pb^{2+}$  的吸附能力明显优于花生壳生物炭, 具有广阔的研究前景。

**关键词:** 花生壳生物炭; 铅; 磷矿粉; 共热解; 吸附

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)03-0052-09

## Preparation and adsorption of biochar from co-pyrolysis of peanut shell and phosphate rock powder

DING Zhencen, JI Weiwei, CHENG Yue, HU Hao, SHAO Min, WAN Yushan

(School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The co-pyrolytic biochar was prepared by co-pyrolysis of peanut shell biochar and phosphate rock powder with different weight ratios. The influences of solution PH value, biochar dosage, initial concentration of heavy metal ions and adsorption time on the adsorption of  $Pb^{2+}$  by co-pyrolytic biochar were investigated through batch experiments. Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models as well as quasi-first-order and quasi-second-order adsorption kinetic models were used for fitting analysis. The results showed that the optimum pH value of co-pyrolysis biochar for  $Pb^{2+}$  adsorption

收稿日期: 2022-10-01。

基金项目: 江苏省研究生实践创新资助项目(SJCX21\_1263)。

作者简介: 丁桢岑(1998—), 女, 江苏南京人, 硕士生。通信联系人: 万玉山(1969—), E-mail: wanyushan@cczu.edu.cn

引用本文: 丁桢岑, 季伟伟, 成悦, 等. 花生壳-磷矿粉共热解生物质炭的制备及吸附实验[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(3): 52-60.

was 5. Under the conditions of biochar dosage of 2 g/L and adsorption time of 120 min,  $\text{Pb}^{2+}$  reached adsorption equilibrium, the maximum adsorption capacity was 62.438 mg/g, and the adsorption process was in accordance with Freundlich isothermal adsorption model and quasi-second-order adsorption kinetics model. The results showed that the adsorption capacity of co-pyrolysis of peanut shell and phosphate rock powder to  $\text{Pb}^{2+}$  was obviously better than that of peanut shell biochar, which had broad research prospects.

**Key words:** peanut shell biochar; Pb; ground phosphate rock; co-pyrolysis; adsorption

生物炭的制备原料与制备条件决定了生物炭的性质。研究表明磷酸盐对生物炭制备过程中的物理与化学性质会产生一定的影响。例如, 纳米羟基磷灰石生物炭可促进  $\text{Pb}^{2+}$  与碳酸盐结合从而帮助  $\text{Pb}^{2+}$  向残渣态转化, 显著降低  $\text{Pb}^{2+}$  在土壤中的迁移性和生物有效性<sup>[1-4]</sup>。此外, 纳米羟基磷灰石生物炭 (nHAP@BC) 能有效地减少植物对铅的积累。用 nHAP@BC 修复铅污染土壤, 不仅提高了土壤肥力, 有利于种植, 而且避免了磷的过量释放<sup>[5]</sup>。用磷肥处理土壤中铅的研究结果表明, 磷肥通过将有效态  $\text{Pb}^{2+}$  转化为残渣态  $\text{Pb}^{2+}$ , 从而显著降低土壤中  $\text{Pb}^{2+}$  的毒性<sup>[6]</sup>。但研究大部分都集中在单一态的磷酸盐或碳酸盐与生物炭共热解过程中性能的变化, 缺乏对磷酸盐-碳酸盐复合材料与生物炭共热解过程中性能的变化以及在环境方面应用的研究。

磷矿粉是一种长期有效且廉价的磷肥, 主要由磷酸盐和碳酸盐组成<sup>[7-8]</sup>。针对修复土壤和水中重金属污染, 特别是  $\text{Pb}^{2+}$  污染处理方面的应用报道较多, 主要是由于  $\text{Pb}^{2+}$  易与磷矿粉中的磷酸盐形成不溶性磷酸铅化合物<sup>[9-11]</sup>。基于上述研究, 假设花生壳与磷矿粉共热解可能对生物炭去除  $\text{Pb}^{2+}$  有促进作用, 但是目前并没有相关研究<sup>[12-14]</sup>。

1 材料与方法

1.1 实验材料

花生壳和磷矿粉为网上采购, 将花生壳用纯净水浸泡洗净后烘干, 粉碎后过孔径 0.15 mm 的筛, 再用去离子水浸泡 24 h 去除可溶性杂质与悬浮物质, 过滤烘干后备用。使用的磷矿粉主要由氟磷灰石和碳酸钙镁组成。

1.2 实验仪器与试剂

实验所用硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、硝酸铅( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )均购自国药集团。实验所用仪器见表 1。

表 1 实验仪器  
Table 1 Experimental apparatus

仪器名称	型号	生产厂家
pH 计	PHS-3C	艾普
天平	YH-A2003	英衡
孔径 0.15 mm 的筛	—	浙江上虞市道墟鉴湖仪器筛具厂
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
高分辨透射电子显微镜	JEM-2100	日本电子株式会社
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS50	美国-Thermo fisher
X 射线粉末衍射仪	D/MAX2500	日本理学公司
多站扩展式比表面与孔隙度分析仪	ASAP2460	美国麦克仪器公司

### 1.3 生物炭制备

生物炭是在具有温度控制程序的管式炉中通过无氧条件制备。管式炉烧制过程中以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度将温度升至  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 接着将温度保持在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  2 h。原材料放入石英舟前, 将花生壳和磷矿石粉在容器中按照  $m(\text{花生壳}):m(\text{磷矿石粉})=1:0, 1:1, 2:1$  的比例充分混合, 标记为 BC, PBC1, PBC2, 烧制结束冷却至室温后取出生物炭, 最终获得的样品研磨过孔径  $0.15\text{ mm}$  的筛, 密封干燥保存。

### 1.4 生物炭表征

用高分辨透射电子显微镜获取生物炭表面形貌; 用多站扩展式比表面与孔隙度分析仪进行氮气等温吸附-解吸实验, 测定孔径和比表面积; 采取傅里叶变换红外光谱仪以及 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 分析生物炭及其吸附铅后的物相组成。

### 1.5 批量吸附实验

#### 1.5.1 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液的配制

精密称取  $0.1598\text{ g}$  硝酸铅, 置于  $1\text{ }000\text{ mL}$  容量瓶中, 加硝酸  $5\text{ mL}$  和去离子水  $50\text{ mL}$  溶解后, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 作为  $1\text{ }000\text{ mg/L}$  的储备液。

#### 1.5.2 pH 影响因素实验

在  $15\text{ mL}$  离心管中加入生物炭和  $10\text{ mL}$   $\text{Pb}^{2+}$  溶液, 3 种生物炭添加量为  $2\text{ g/L}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  初始质量浓度为  $150\text{ mg/L}$ , 用  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH 至 2, 3, 4, 5, 6, 恒温 ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 振荡  $24\text{ h}$  ( $120\text{ r/min}$ ),  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤后测定滤液中  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度。计算不同 pH 下, 生物炭对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量, 每个吸附实验均重复 3 次。

#### 1.5.3 生物炭投加量影响因素实验

在  $15\text{ mL}$  离心管中加入生物炭和  $10\text{ mL}$   $\text{Pb}^{2+}$  溶液, 设置  $\text{Pb}^{2+}$  的初始质量浓度为  $150\text{ mg/L}$ , 3 种生物炭投加量分别为 1, 2, 3, 4,  $5\text{ g/L}$ , 用  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH 为 5, 恒温振荡  $24\text{ h}$  ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $120\text{ r/min}$ )。用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤, 测量滤液中  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度, 每个吸附实验均重复 3 次。

#### 1.5.4 初始质量浓度影响因素实验

在  $15\text{ mL}$  离心管中加入生物炭和  $10\text{ mL}$   $\text{Pb}^{2+}$  溶液, 设置  $\text{Pb}^{2+}$  初始质量浓度分别为 20, 30, 40, 60, 80, 100, 150,  $200\text{ mg/L}$ 。用  $1\text{ mol/L}$  的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH 为 5, 生物炭投加量为  $2\text{ g/L}$ , 恒温振荡  $24\text{ h}$  ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $120\text{ r/min}$ )。用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤, 测量滤液中  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度, 每个吸附实验均重复 3 次。

#### 1.5.5 吸附时间影响因素实验

将  $\text{Pb}^{2+}$  初始质量浓度设置为  $150\text{ mg/L}$ , 在  $15\text{ mL}$  离心管中加入  $2\text{ g/L}$  生物炭样品, 再加入  $\text{Pb}^{2+}$  溶液  $10\text{ mL}$ , 溶液初始 pH 用稀  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节为 5。将样品按顺序依次放入  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴恒温振荡器上, 振荡 10, 30,  $45\text{ min}$  及 1, 2, 3,  $4\text{ h}$  后取样, 取  $10\text{ mL}$  溶液过  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜至  $15\text{ mL}$  离心管中, 平衡后的滤液收集用于研究  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附动力学特征, 每个吸附实验均重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的形貌结构

BC, PBC1 的 SEM 图如图 1 所示,可以看出 BC 与 PBC1 中有大量的通道,但孔径并不相同,说明有了磷矿粉的加入导致孔径在热解过程中发生了变性。此外,PBC1 的表面相较 BC 更为破碎,表面附着碎屑与颗粒,推测其是磷矿粉颗粒。

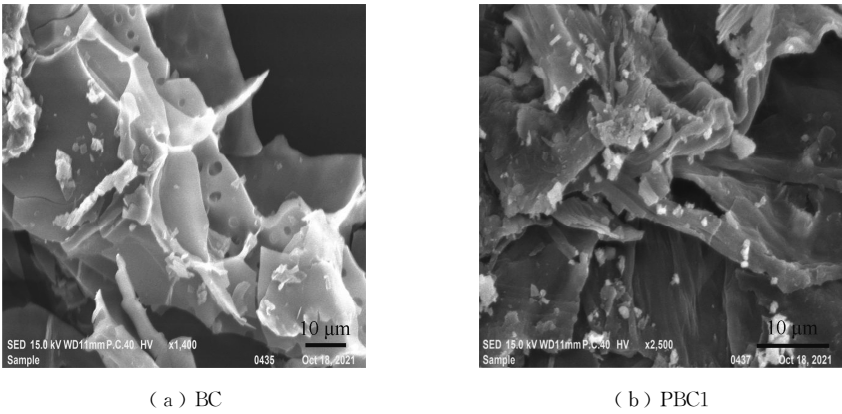


图 1 BC 及 PBC1 的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of BC and PBC1

通过氮气吸附和解吸实验分析材料的结构和性能。如图 2 和图 3 可知,PBC1 的吸脱附曲线属于 IV 型吸附等温线,说明 PBC1 是具有层状结构的介孔材料,且生物炭拥有较多的微孔结构。随着磷矿粉加入,生物炭比表面积和孔体积增大,孔径上升,说明 PBC1 相比于 BC 属于比表面积更高、孔容更大的吸附材料,见表 3。

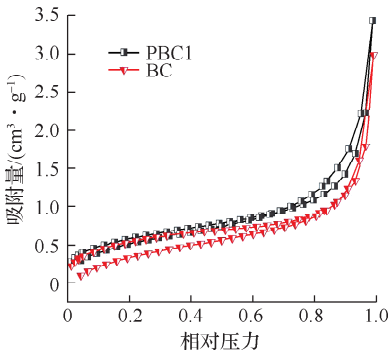


图 2 BC 和 PBC1 的氮气吸脱附曲线

Fig.2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of BC and PBC1

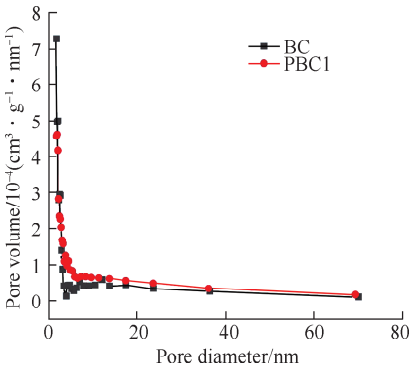


图 3 BC, PBC1 孔径分布曲线

Fig.3 Pore size distribution curve of BC, PBC1

表 3 BC, PBC1 的比表面积、孔体积和平均孔径  
Table 3 Specific surface areas, pore volume and average size of BC, PBC1

材料	比表面积/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
BC	1.947 5	0.002 150	4.416 8
PBC1	2.076 6	0.005 314	10.236 6

## 2.2 生物炭红外光谱分析

图 4 为 BC 和 PBC1 的红外光谱。在 BC 红外光谱图中,其在 3 422, 2 922, 2 851, 2 367, 1 629, 1 383, 1 261, 1 114, 1 032  $\text{cm}^{-1}$  处存在明显的吸收峰,其中 3 422  $\text{cm}^{-1}$  处的宽吸收峰为—OH 伸缩振动; 2 922, 2 851  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—H 对称和反对称伸缩振动; 2 367  $\text{cm}^{-1}$  处分裂吸收峰为空气中  $\text{CO}_2$  干扰引起; 1 629  $\text{cm}^{-1}$  处比较强的吸收峰为生物炭羧基 C=O 伸缩振动; 1 383  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—H 弯曲振动; 1 261, 1 114, 1 032  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—O 伸缩振动峰,以上特征峰与生物炭的特征结构相吻合。

在 PBC1 的红外谱中,可以发现,相比 BC 红外光谱,其在 1 127  $\text{cm}^{-1}$  处产生了比较强的吸收峰,在 618, 609  $\text{cm}^{-1}$  处产生新的吸收峰,这些吸收峰变化均为磷矿粉离子团  $[\text{PO}_4]^{3-}$  中 P—O 键的反对称伸缩振动和弯曲振动产生,存在明显的新吸收峰,说明磷矿粉成功负载在了生物炭上。

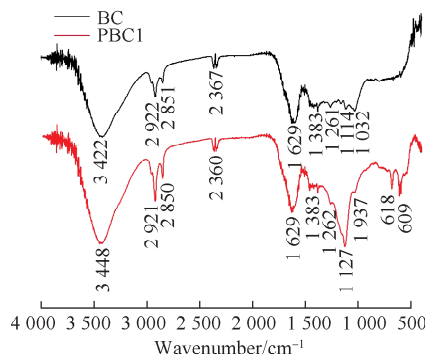


图 4 BC 和 PBC1 的红外光谱

Fig.4 FT-IR image of BC and PBC1

## 2.3 pH 的影响

pH 对生物炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量在  $\text{pH} < 5$  前随着 pH 的升高而升高,于  $\text{pH} = 5$  时达到峰值 58.27  $\text{mg/g}$ ,但当  $\text{pH} > 5$  时,  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量开始降低。因为 pH 较低时,生物炭表面的基团会质子化,溶液中游离态氢离子含量高,会与重金属离子竞争生物炭的吸附位点降低对溶液中重金属阳离子的吸附<sup>[15]</sup>。随着 pH 不断升高,溶液中的  $\text{Pb}^{2+}$  会发生沉淀,不利于生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附<sup>[16]</sup>。因此, pH 过高或过低都不利于吸附  $\text{Pb}^{2+}$ ,后续实验的 pH 应控制在  $\text{pH} = 5$ 。

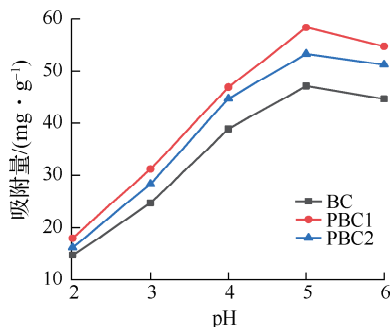


图 5 pH 对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附的影响

Fig.5 Effect of pH on removal rates of  $\text{Pb}^{2+}$

## 2.4 投加量的影响

不同投加量对生物炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  产生的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,当溶液质量浓度一定时,  $\text{Pb}^{2+}$  去除率随着投加量的增高而增高,最高可达 74.68%。但当投加量超过 3  $\text{g/L}$  时,去除率反而略有下降,这是因为生物炭呈碱性,当投加量增多时反而会产生沉淀,堵塞生物炭吸附孔洞,阻止  $\text{Pb}^{2+}$  与生物炭相结合,使得生物炭的吸附能力下降。而生物炭的吸附量从图 6 中可知,当投加量为 2  $\text{g/L}$  时达到峰值 56.40  $\text{mg/g}$ ,但当投加量超过

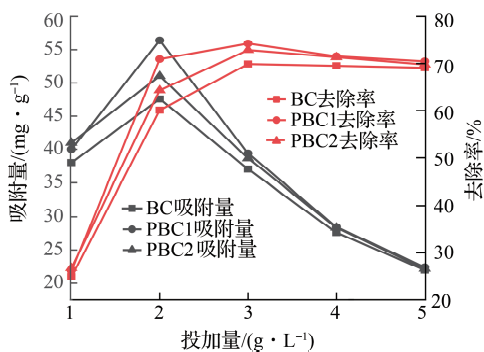


图 6 投加量对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附的影响

Fig.6 Effect of peanut shell biochar dosage on removal rates of  $\text{Pb}^{2+}$

2 g/L 时吸附量却开始下降。因此为了兼顾吸附量与去除率, 后续实验的最佳投加量应选择 2 g/L。

## 2.5 初始质量浓度的影响

不同  $\text{Pb}^{2+}$  初始质量浓度对生物炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  产生的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 当  $\text{Pb}^{2+}$  初始质量浓度增加时, 吸附量与去除率呈相反趋势, 随着吸附量逐步增加, 去除率却呈现下降趋势。 $\text{Pb}^{2+}$  初始质量浓度从 20 mg/L 增加到 200 mg/L 时, BC, PBC1, PBC2 吸附量由 9.30, 9.75, 9.59 mg/g 升至 55.65, 62.44, 59.70 mg/g, 而去除率却不断下降。这是由于, 在其他条件不变的情况下,  $\text{Pb}^{2+}$  初始质量浓度较低, 而投加量较多, 所以  $\text{Pb}^{2+}$  可以快速与生物炭中的吸附孔洞结合, 因此  $\text{Pb}^{2+}$  的去除率也随之提高了。但当  $\text{Pb}^{2+}$  初始质量浓度增加, 生物炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  逐渐达到饱和状态, 因此去除率降低。由于初始溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度较低, 因此生物炭单位面积上的  $\text{Pb}^{2+}$  吸附量并不高; 而随着  $\text{Pb}^{2+}$  初始溶液中铅离子增加, 之前生物炭上没能与  $\text{Pb}^{2+}$  相结合的吸附孔洞开始与  $\text{Pb}^{2+}$  发生吸附反应, 因此生物炭吸附量可以不断增加直至饱和状态<sup>[17]</sup>。

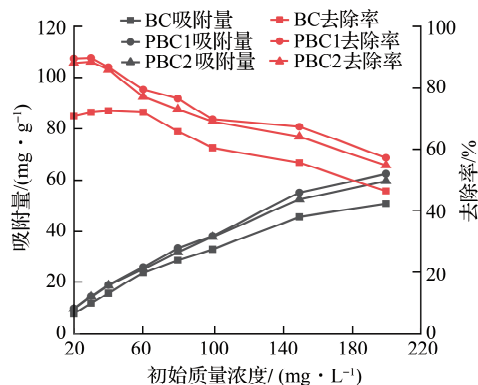


图 7 初始质量浓度对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附的影响

Fig.7 Effect of initial concentration on removal rates of  $\text{Pb}^{2+}$

## 2.6 吸附时间的影响

在不同时间条件下生物炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的不同反应如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 在其他条件不变的情况下, BC, PBC1 及 PBC2 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附均呈现稳步上升后趋于稳定的趋势, 吸附时间超过 2 h 时, 对  $\text{Pb}^{2+}$  的去除率最高能稳定在 80% 以上。这表明 3 种生物炭均在 2 h 时吸附达到饱和稳定, 因此后续实验的反应时间选定为 2 h。

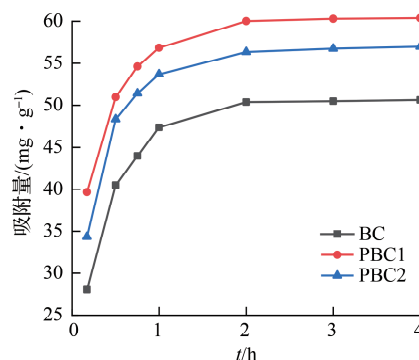


图 8 时间对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附的影响

Fig.8 Effect of time on  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption

## 2.7 等温吸附模型

3 种生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附等温式用 Langmuir 和 Freundlich 模型模拟, 拟合方程见式 (1) 和 (2), 拟合曲线如图 9 所示, 拟合参数见表 4。

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

式中:  $Q_e$  为吸附平衡时生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量, mg/g;  $C_e$  为平衡液中的  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度, mg/L;  $Q_m$  为生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的理论最大吸附量, mg/g;  $K_L$  为吸附平衡常数, L/mg;  $K_F$  为平衡常数, mg/g;  $n$  为异质性指标。

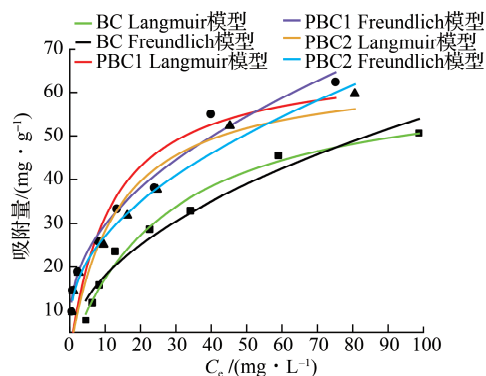


图 9 生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的等温吸附模型

Fig.9 The sorption isotherm of  $\text{Pb}^{2+}$  by biochar

表 4 生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附等温线参数

Table 4 Adsorption isotherm parameters of biochar for  $\text{Pb}^{2+}$

生物炭	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Freundlich			Langmuir		
		$R^2$	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$n$	$R^2$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
BC	50.645	0.960	5.986	0.478	0.986	0.037	64.499
PBC1	62.438	0.975	13.389	0.359	0.871	0.087	67.767
PBC2	59.703	0.985	11.778	0.373	0.888	0.767	65.256

由表 4 可知，单一花生壳生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量为  $64.499 \text{ mg/g}$ ，共热解生物炭 PBC1 和 PBC2 对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量为  $67.767$ ， $65.256 \text{ mg/g}$ ，PBC1 的吸附量更高。BC 的 Langmuir 方程拟合的相关系数较高，表明单一花生壳生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附更加符合 Langmuir 等温吸附方程，说明花生壳生物炭表面结构较均衡单一，因此其吸附过程更加趋向于单分子层吸附。共热解生物炭 PBC1，PBC2 的 Freundlich 方程拟合的系数更高，说明有了磷矿粉的加入后，生物炭表现出了多分子层吸附的效果，生物炭的吸附位点拥有了不同的亲和力，并且亲和力更强的吸附位点会优先被占据。表中  $K_F$  值代表了吸附亲和力，BC 的吸附亲和力明显低于 PBC1 和 PBC2，其中 PBC1 的  $K_F$  值最高。 $n$  反映了吸附剂与吸附质间作用力的强弱，其中在  $0.1 \sim 0.5$  时，吸附剂与吸附质作用力较强<sup>[18]</sup>，表 4 中生物炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的  $n$  值基本处于  $0.1 \sim 0.5$ ，因此 3 种生物炭对水中  $\text{Pb}^{2+}$  都具有较强吸附性能，这可能与吸附过程存在化学作用有关。综上所述，相比于 BC，PBC1 的吸附效果明显更好。

## 2.8 吸附动力学模型

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型<sup>[19]</sup>对生物炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的过程进行拟合，见式（3）和式（4），拟合曲线如图 10 所示，拟合参数见表 5。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中： $t$  为吸附时间，s； $q_e$  为平衡吸附容量， $\text{mg/g}$ ； $q_t$  为  $t$  时刻的吸附容量， $\text{mg/g}$ ； $K_1$  为一阶速率常数， $\text{min}^{-1}$ ； $K_2$  为二阶速率常数， $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

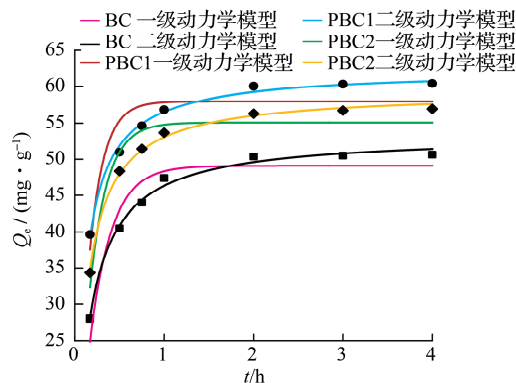


图 10 生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附动力学模型

Fig.10 Adsorption kinetics model of  $\text{Pb}^{2+}$  by biochar

表 5 生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption by biochar

生物炭	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$R^2$	$K_1/\text{min}^{-1}$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
BC	0.921	4.161	49.079	0.991	0.122	53.383
PBC1	0.832	6.141	58.023	0.993	0.161	62.216
PBC2	0.918	5.197	55.084	0.995	0.141	59.396

生物炭吸附动力学参数由生物炭的物理和化学特性决定<sup>[20]</sup>。吸附动力学描述了生物炭的吸附效率，而生物炭的吸附效率决定了吸附过程的持续时间<sup>[21]</sup>。从生物炭吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的 2 种动力学模型拟合结果和相关参数可以看出，3 种生物炭的准一级动力学参数  $R^2$  均较低，而准二级动力学方程拟合后  $R^2$  大于 0.990，明显高于准一级，且拟合出的平衡吸附量相较于准一级更接近实测值，说明 3 种生物



炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附均更符合准二级动力学模型, 吸附过程均以化学吸附为主。

## 2.9 吸附机理分析

样品 BC 以及 BC-Pb 的 XRD 衍射图如图 11 所示, 除了  $23^\circ$  代表无定型炭的衍射峰外, 还出现了属于  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}$  以及  $\text{CaCO}_3$  两种物质的衍射峰。

样品 PBC1 以及 PBC1-Pb 的 XRD 衍射图如图 12 所示, 由图 12 可知, 2 个样品均展示出属于  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  以及  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$  这 4 种物质的衍射特征峰, 其中  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$  为磷矿粉的特征峰, 表明磷矿粉已成功附着于生物炭上。此外, PBC1 在吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后, 由于添加了磷矿粉, 光谱中出现了  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  的新峰, 并且  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  的溶解度非常低<sup>[22]</sup>, 因此, PBC1 对 Pb 的固定作用更强。

## 3 结论

研究重点探讨了混合了不同比例的磷矿粉后, 花生壳-磷矿粉共热解生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能, 并对吸附过程的吸附等温线、动力学方程及作用机理进行了探讨, 得出以下结论: ① 投加量为 2 g/L

的 3 种生物炭对初始 pH 为 5 的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液具有良好的去除性能, 最佳平衡吸附时间均为 120 min。研究显示, 3 种生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的去除过程满足准二级动力学方程, 吸附反应以化学吸附为主; 单一花生壳生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附更符合 Langmuir 模型 ( $R^2=0.986$ ), 计算可得其对  $\text{Pb}^{2+}$  的平衡吸附容量分别为 64.499 mg/g; 共热解生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附更符合 Freundlich 模型 ( $R^2>0.970$ )。② 生物炭对水中  $\text{Pb}^{2+}$  的去除过程以化学沉淀为主, 多项研究指出, 生物炭表面含有大量含氧官能团, 如  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COH}$  等<sup>[23]</sup>, 这些官能团均为  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附提供了丰富的结合位点, 且共热解生物炭由于磷矿粉的加入, 使得  $\text{Pb}^{2+}$  转化为更加稳定的磷氯铅矿, 因此可以更有效去除溶液中  $\text{Pb}^{2+}$ 。

综上所述, 花生壳-磷矿粉共热解生物炭表现出了相比于花生壳生物炭更高的吸附量和去除率, 对于生物炭高效去除  $\text{Pb}^{2+}$  有极大潜力, 后续应进一步研究其共热解生物炭对复合离子的吸附效率。

## 参考文献:

- [1] CHEN M Q, WANG J, ZHANG M X, et al. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(1): 145-150.
- [2] RAWAL A, JOSEPH S D, HOOK J M, et al. Mineral-biochar composites: molecular structure and porosity[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7706-7714.
- [3] VIGLAŠOVÁ E, GALAMBOŠ M, DANKOVÁ Z, et al. Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal[J]. Waste Management, 2018, 79: 385-394.

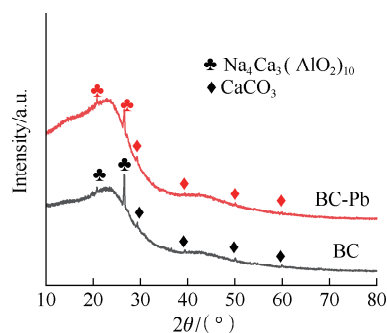


图 11 BC 吸附铅前后的 XRD 曲线

Fig.11 XRD curves of BC before and after adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$

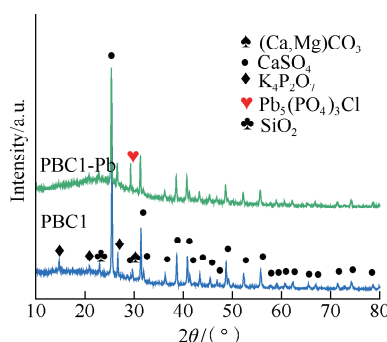


图 12 PBC1 吸附铅前后的 XRD 曲线

Fig.12 XRD curves of PBC1 before and after adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$



- [4] YAO Y, GAO B, FANG J E, et al. Characterization and environmental applications of clay-biochar composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 136-143.
- [5] YANG Z M, FANG Z Q, ZHENG L C, et al. Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 132: 224-230.
- [6] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1189-1194.
- [7] JIANG G J, LIU Y H, HUANG L, et al. Mechanism of lead immobilization by oxalic acid-activated phosphate rocks [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(5): 919-925.
- [8] SABIHA J, WAHEED S, SIDDIQUE N, et al. Elemental analysis of phosphate rocks; for sustainable agriculture in Pakistan[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008, 278(1): 17-24.
- [9] CAO X D, WAHBI A, MA L N, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 555-564.
- [10] CHEN S B, ZHU Y G, MA Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134(1/2/3): 74-79.
- [11] GARRIDO F, ILLERA V, CAMPBELL C G, et al. Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam, and phosphoric rock[J]. European Journal of Soil Science, 2006, 57(2): 95-105.
- [12] HASHIMOTO Y, TAKAOKA M, OSHITA K, et al. Incomplete transformations of Pb to pyromorphite by phosphate-induced immobilization investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy[J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 616-622.
- [13] YAN Y B, QI F J, SESHADRI B, et al. Utilization of phosphorus loaded alkaline residue to immobilize lead in a shooting range soil[J]. Chemosphere, 2016, 162: 315-323.
- [14] ZENG G M, WAN J, HUANG D L, et al. Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: the mechanisms for Phosphate-induced Pb immobilization in soils; a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 339: 354-367.
- [15] WANG H Y, GAO B, WANG S S, et al. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from  $\text{KMnO}_4$  treated hickory wood[J]. Bioresource Technology, 2015, 197: 356-362.
- [16] WANG Q, WANG B, LEE X Q, et al. Sorption and desorption of Pb(II) to biochar as affected by oxidation and pH [J]. Science of the Total Environment, 2018, 634: 188-194.
- [17] 张杰, 贺敏婕, 陈可欣, 等. 马缨丹生物炭对水中 Pb(II) 污染的吸附研究[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 122-127.
- [18] 朱俊波, 赵建兵, 周世萍, 等. 花生壳生物炭去除水中铅镉离子的性能及吸附机理研究[J]. 西南林业大学学报(自然科学版), 21(3): 1-9.
- [19] YANG Y, WEI Z B, ZHANG X L, et al. Biochar from alternanthera philoxeroides could remove Pb(II) efficiently [J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 227-232.
- [20] OFOMAJA A E, UNUABONAH E I, OLADOJA N A. Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(11): 3844-3852.
- [21] BETTS A R, CHEN N, HAMILTON J G, et al. Rates and mechanisms of  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption on a meat and bonemeal biochar[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24): 14350-14357.
- [22] TOPOLSKA J, MANECKI M, BAJDA T, et al. Solubility of pyromorphite  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  at 5—65° C and its experimentally determined thermodynamic parameters[J]. Chem Thermodyn, 2016, 98: 282-287.
- [23] 李燕, 陈梅芹, 乔艳辉, 等. 废白土-花生壳生物炭吸附剂的制备及对 Pb(II) 的吸附[J]. 材料导报, 2022, 36(6): 1-6.

(责任编辑:李艳,周安迪)