

# 生物炭-膨润土共改性及其铅离子吸附与稳定化研究

肖瑶<sup>1</sup>, 吴中杰<sup>2</sup>, 崔美<sup>3</sup>, 苏荣欣<sup>3,4</sup>, 谢连科<sup>2</sup>, 黄仁亮<sup>4</sup>

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 国网山东省电力公司电力科学研究院, 济南 250002; 3. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 4. 天津大学 海洋科学与技术学院, 天津 300072)

**摘要:** 重金属污染具有高毒性、持久存留和生物积累等特性, 严重危害人体健康和生态安全。本研究通过氯化钙对玉米芯残渣和膨润土混合物进行碱改性, 在无氧条件下高温煅烧制备了一种碱改性生物炭-膨润土复合物(CaO-Bent-CB)。该复合物的比表面积高, 达到 441.1 m<sup>2</sup>/g, 明显高于直接煅烧制备的生物炭(132.7 m<sup>2</sup>/g)和碱改性生物炭(177.2 m<sup>2</sup>/g)。进一步评价了该复合物对水中铅离子吸附性能, 结果表明在水中铅离子浓度为 120 mg/L, 膨润土与玉米芯残渣质量比为 1:5, 用量为 1 g/L 条件下, 吸附 6 h 后铅离子去除率达 98%, 吸附量为 109.6 mg/g, 均高于生物炭(13.4 mg/g)、膨润土(72.9 mg/g)和碱改性生物炭(86.9 mg/g)。此外, 采用 CaO-Bent-CB 对铅离子污染土壤进行稳定化处理, 当土壤中铅离子浓度为 2200 mg/kg, CaO-Bent-CB 用量为土壤干重的 8%时, 在 pH=3.2 的硫酸-硝酸浸提液中浸出 12 h, 酸浸出铅离子浓度低至 4.5 mg/L, 低于危险废物鉴别标准值(5 mg/L)。上述研究结果表明这种生物炭-膨润土共改性复合物在重金属污染水体和土壤修复中具有很好的应用前景。

**关键词:** 玉米芯残渣; 生物炭; 粘土; 重金属; 土壤修复

中图分类号: X52; X533 文献标志码: A

## Co-modification of Biochar and Bentonite for Adsorption and Stabilization of Pb<sup>2+</sup> ions

XIAO Yao<sup>1</sup>, WU Zhongjie<sup>2</sup>, CUI Mei<sup>3</sup>, SU Rongxin<sup>3,4</sup>, XIE Lianke<sup>2</sup>, HUANG Renliang<sup>4</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Shandong Electric Power Research Institute of Chinese Power Company, Jinan 250002, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 4. School of Marine Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Heavy metals can seriously endanger human health and the ecological environment due to their toxicity, persistence, and bioaccumulative nature. In this study, an alkali-modified biochar-bentonite composite (CaO-Bent-CB) was prepared by alkali modification of corncob residues and bentonite mixture by calcium chloride and calcination at high temperature under anaerobic conditions. The CaO-Bent-CB composite has a specific surface area of 441.1 m<sup>2</sup>/g, which is significantly higher than CB (132.7 m<sup>2</sup>/g) and CaO-CB (177.2 m<sup>2</sup>/g). Meanwhile, the adsorption performance of CaO-Bent-CB to lead ions in water was evaluated. The results showed that the removal efficiency reached 98% after 6 h-adsorption, and the adsorption capacity was 109.6 mg/g when the concentration of lead ion was 120 mg/L,

收稿日期: 2020-12-30; 收到修改稿日期: 2021-01-25; 网络出版日期: 2021-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(21976132); 国家电网公司科学技术项目(520626190015)

National Natural Science Foundation of China (21976132); Science and Technology Project of State Grid Corporation of China (520626190015)

作者简介: 肖瑶(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: xiaoyao950827@gmail.com

XIAO Yao (1995-), female, Master candidate. E-mail: xiaoyao950827@gmail.com

通信作者: 黄仁亮, 副教授. E-mail: tjuhl@tju.edu.cn

HUANG Renliang, associate professor. E-mail: tjuhl@tju.edu.cn

the weight ratio of bentonite to corncob residues was 1:5, and the dosage was 1 g/L. The adsorption capacity of CaO-Bent-CB was higher than that of CB (13.4 mg/g), bentonite (72.9 mg/g) and CaO-CB (86.9 mg/g). Moreover, the lead ion contaminated soil was stabilized by CaO-Bent-CB. When the concentration of lead ion in soil is 2200 mg/kg, and the loading of CaO-Bent-CB is 8% of soil, the concentration of lead ions in acid leachate ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ , pH=3.2, 12 h-soaking) is 4.5 mg/L, which is lower than the standard value of hazardous waste identification (5 mg/L). The results show that CaO-Bent-CB has a great potential in the water treatment and heavy metals removal in soil.

**Key words:** corncob residue; biochar; clay; heavy metal; soil remediation

近年来,随着工业的快速发展与长期的人为活动,含重金属离子工业废水的不达标排放对水体和土壤造成了严重污染<sup>[1]</sup>,导致镉大米、血铅超标、水体砷超标等事件频发。重金属具有持久存留、难以降解、生物积累的特性<sup>[2]</sup>,严重危害人体健康和生态安全<sup>[3]</sup>。其中,铅离子( $\text{Pb}^{2+}$ )污染受到广泛关注<sup>[4]</sup>。例如,过量的铅会降低土壤质量和肥力,进而影响植物的生长和农作物的产量<sup>[5]</sup>;Chen 等<sup>[6]</sup>研究显示斑马鱼的胚胎暴露于低剂量的铅环境,斑马鱼的行为和学习能力会受到影响。此外,铅中毒会导致成年人出现脑损伤、精神障碍、高血压以及肾脏问题<sup>[7]</sup>,并且影响儿童智力和身体发育,造成注意力和学习能力下降<sup>[8]</sup>。

吸附是一种去除重金属的有效方法,常见的吸附剂有粘土<sup>[9]</sup>、活性炭<sup>[10]</sup>、石墨烯<sup>[11]</sup>、MOFs 材料<sup>[12]</sup>、沸石<sup>[13]</sup>、二氧化硅<sup>[14]</sup>等,这些吸附剂经常被用于水处理中,但吸附效率仍有待提高<sup>[15]</sup>。生物炭是一种在缺氧或无氧条件下,经碳化和热化学转化衍生而来的富碳多孔物质<sup>[16]</sup>。相较于其它吸附剂,生物炭具有更高的芳香性以及大量官能团<sup>[17]</sup>,能够高效去除重金属。因此,生物炭以其可再生、来源广及高效的吸附能力得到了广泛关注。

用于制备生物炭的材料来源比较广泛,农业活动产生的有机废弃物如秸秆、稻草、粪便、木屑、果壳以及污泥等均可以作为制备生物炭的原料<sup>[18]</sup>。但在实际应用中,重金属类型、土壤质地、pH、温度等多种因素都可能会降低生物炭的性能<sup>[19]</sup>。因此,研究者通过各种改性方法来提高生物炭的实际应用性能。大量研究表明经过改性的生物炭通常具有更大的比表面积及更高的离子、分子吸附能力<sup>[20]</sup>。常见的改性方法包括酸/碱改性、金属氧化物改性、黏土矿物改性<sup>[21]</sup>等。例如, Muhammad 等<sup>[22]</sup>用 NaOH 溶液处理稻米和棉秸秆,然后将其浸泡在硝酸 Fe-Co 溶液或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中,通过慢速热解过程制得改性生物炭,发现其对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  有良好的吸附效果,吸附量分别高出原始生物炭的 23%~83% 和 17%~556%;Agrafioti 等<sup>[23]</sup>用 CaO 改性浸渍稻壳和城

市固废,结果表明改性后的生物炭吸附能力显著增强,对  $\text{As}^{5+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$  的去除率可达 95%;Wang 等<sup>[24]</sup>通过磁力搅拌将烧制后的花生壳分别与高岭土和膨润土混合得到两种黏土生物炭,二者对废水中的  $\text{Cr}^{6+}$  均有较强的吸附能力,且高岭土生物炭的吸附能力明显强于膨润土生物炭。

本研究采用氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )对玉米芯残渣和膨润土混合物进行碱改性,在无氧条件下高温煅烧制备了一种碱改性生物炭-膨润土复合物(CaO-Bent-CB)。通过 BET、XRD、SEM 和 FT-IR 等手段表征分析了 CaO-Bent-CB 的理化特性。进一步,选取  $\text{Pb}^{2+}$  作为重金属代表,评价了该复合物对水中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能和土壤中  $\text{Pb}^{2+}$  的稳定性能。

## 1 实验方法

### 1.1 材料与仪器

玉米芯残渣(经硫酸水解后去除木糖)购自山东龙力生物科技股份有限公司,溴化钾(KBr, 优级纯)、氯化钙二水合物( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯)购自天津科密欧化学试剂有限公司,钠基膨润土(分析纯)购自天津元立化工有限公司,硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ , 分析纯)、浓硝酸( $\text{HNO}_3$ , 优级纯)和浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 优级纯)购自天津江天化工技术有限公司,铅标准溶液(1000 mg/L)购自上海安谱实验科技有限公司。实验中溶液的配制均使用去离子水。

SK-G06123K-2-420 真空管式炉(天津中环电炉股份有限公司); SW22 振动水浴槽(北京优莱博技术有限公司); WGLL-65BE 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司); AS700 型 pH 计(亚速旺上海商贸有限公司)。

### 1.2 生物炭-膨润土复合物制备

将玉米芯残渣自然风干,粉碎后过 20 目筛( $<0.85$  mm)。过筛后的玉米芯残渣置于 60 °C 的烘箱中烘干以达到恒定重量。称取 1:5(w/w)的膨润土和玉米芯残渣,与 0.5 mol/L  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  按 1:20 g/mL

的固液比进行混合, 并剧烈搅拌 4 h, 抽滤后在 60 °C 的烘箱中干燥 12 h 以上达到恒重。再将其置于管式炉中以 10 °C/min 的升温速率加热至 600 °C 并保持 1 h, 即得到生物炭-膨润土复合物 (CaO-Bent-CB), 此过程中持续通入氮气保持无氧条件。作为对照组还制备了 CB 和 CaO-CB, 氯化钙改性与煅烧过程同上。

### 1.3 结构表征

将一定量的不同生物炭添加到 10 mL 去离子水中振荡 2 h, 离心后测量上清液的 pH。用 AUTOSORB IQ 全自动比表面积及孔隙度分析仪(美国安东帕康塔仪器公司)测定生物炭的 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积。用 IRAffinity-1S 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪(日本株式会社岛津制作所)分析生物炭的分子结构, 扫描范围 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ 。通过 D8-Focus X 射线衍射仪(XRD, 布鲁克公司)测定生物炭的晶相结构。将干燥的样品安装在平坦的支架上, 并用工作在 40 kV/40 mA 的 Cu K $\alpha$  源进行检测, 扫描范围( $2\theta$ )为 10°~60°。用 Regulus 8100 扫描电子显微镜(SEM, 日本日立)观察生物炭的表面形貌。

### 1.4 水中 Pb<sup>2+</sup>吸附实验

量取 120 mL 铅标准溶液, 用去离子水定容至 1 L, 得到浓度为 120 mg/L 的含铅水溶液。取 40 mg 吸附剂(CB, CaO-CB 或 CaO-Bent-CB)加入 40 mL 上述铅溶液中, 并置于摇床中以 150 r/min 速度振荡 6 h 后过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜, 采用电感耦合等离子体/光发射光谱法(ICP-OES)检测滤液中铅的浓度。

铅离子的去除率  $R$  (%)和吸附容量  $Q$  (mg/g)按下式计算:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (2)$$

其中,  $C_0$  (mg/L)是初始铅浓度,  $C$  (mg/L)是反应后 Pb<sup>2+</sup> 浓度,  $V$  (L)是含铅溶液的体积,  $m$  (g)是吸附剂的添加量。

吸附动力学按式(3)计算对应的吸附量  $Q_t$  (mg/g):

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (3)$$

其中,  $C_t$  (mg/L)是  $t$  时刻溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的浓度。

等温吸附实验按式(4)计算平衡时的吸附量  $Q_e$  (mg/g):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (4)$$

其中,  $C_e$  (mg/L)是达到吸附平衡时溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的浓度。

### 1.5 土壤中 Pb<sup>2+</sup>稳定化实验

重污染土壤中的 Pb<sup>2+</sup>经常会超过《危险废物鉴

别标准 浸出毒性鉴别(GB 5085.3-2007)》标准限值<sup>[25]</sup>, 为了测试生物炭对土壤中 Pb<sup>2+</sup>的稳定化能力, 在污染土壤(铅含量 2200 mg/kg)中分别加入 8%(w/w)的稳定剂(CB, CaO-CB 或 CaO-Bent-CB), 参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法(HJ 299-2007)》进行 Pb<sup>2+</sup>酸浸出测试, 即将质量比为 2:1 的浓硫酸和浓硝酸混合液添至去离子水中(1 L 水约 2 滴混合液), 配制成 pH 为 3.2±0.05 的浸提液。将土壤和浸提液按固液比 1:20 混合, 置于 25 °C 摇床中以 150 r/min 速度振荡 12 h 后过 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜, 稀释后用 ICP-OES 检测滤液中的 Pb<sup>2+</sup>浓度。所有实验均重复 3 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭的结构特性

实验测试了不同生物炭的 pH, 结果显示 CB 的 pH 是 7.02, CaO-Bent-CB 的 pH 显著提高至 11.03, 表明经碱改性后 pH 大幅提高。经计算, CaO-Bent-CB 复合物中 CaO 和膨润土的负载量分别为 14.7% 和 29.7%(w/w)。

表 1 总结了 CB、CaO-CB 和 CaO-Bent-CB 的比表面积和平均孔径。由表 1 可知, CaO-Bent-CB 的 BET 比表面积为 441.06  $\text{m}^2/\text{g}$ , 明显大于 CB(132.72  $\text{m}^2/\text{g}$ )和 CaO-CB(177.22  $\text{m}^2/\text{g}$ )。与未处理的 CB 相比, CaO-Bent-CB 的比表面积提高了近 3 倍。此外, CaO-CB 和 CaO-Bent-CB 的平均孔径接近, 均高于原始 CB。结果表明碱改性有助于增大生物炭的孔径, 提高比表面积; 加入膨润土后, 比表面积进一步提高。Zhao 等<sup>[26]</sup>研究表明热解温度高低对生物炭的比表面积有较大的影响, 但是高温又会减少生物炭上的官能团并降低产率。而膨润土中含有多种矿物元素, 具有较大的表面积和丰富的过渡孔<sup>[27]</sup>, 结果显示添加的膨润土并未堵塞生物炭的孔口<sup>[28]</sup>。

三种生物炭的表面形貌如图 1 所示。由图 1(a)可以看出 CB 表面较为平整, 具有明显的多层均质薄片结构。由图 1(b)可以看出浸泡过 CaCl<sub>2</sub> 的 CB 表面上负载有 CaO 颗粒, 表明 CB 被成功改性为

表 1 不同生物炭的比表面积和孔径

Table 1 Specific surface area and pore size of biochars

| Sample      | Specific surface area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Average pore width/nm |
|-------------|--|-----------------------|
| CB          | 132.72   | 3.06                  |
| CaO-CB      | 177.22   | 3.63                  |
| CaO-Bent-CB | 441.06   | 3.78                  |

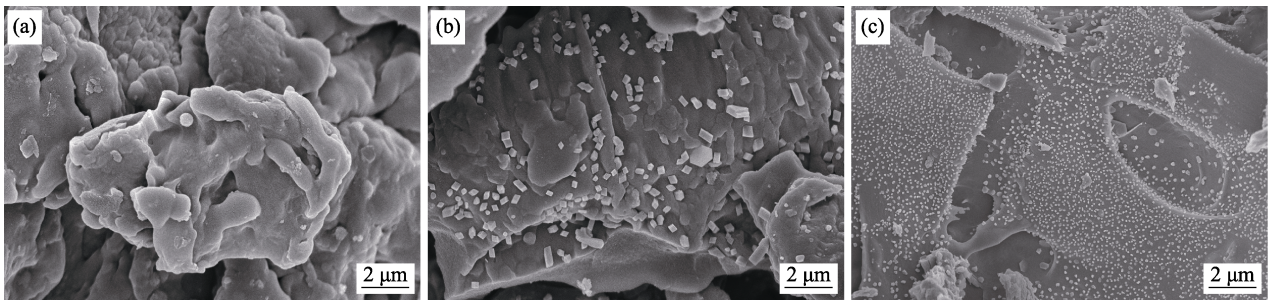


图 1 三种生物炭的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of three biochars  
(a) CB; (b) CaO-CB; (c) CaO-Bent-CB

CaO-CB。由图 1(c)可以看出添加膨润土后 CB 表面负载的颗粒粒径变小且分布更加均匀,可能是钠基膨润土跟钙离子发生离子交换,使得在后续煅烧过程中形成更多更细的氧化钙粒子,进一步增大 CaO-Bent-CB 的比表面积。

CB、CaO-CB 和 CaO-Bent-CB 的 XRD 图谱如图 2 所示。CB 中可以观察到  $2\theta=28^\circ, 41^\circ$  和  $50^\circ$  处的峰<sup>[29]</sup>。被  $\text{CaCl}_2$  浸泡后的 CaO-CB 中可以观察到  $2\theta=37^\circ$  和  $54^\circ$  的 CaO 的特征峰<sup>[30]</sup>,表明经高温煅烧后  $\text{CaCl}_2$  会脱水为 CaO 并附着在生物炭上。在添加膨润土的 CaO-Bent-CB 中也可以在  $2\theta=29^\circ$  处观察到膨润土的特征峰<sup>[31]</sup>,表明膨润土与生物炭已混合均匀。

CB、CaO-CB 和 CaO-Bent-CB 的 FT-IR 光谱图如图 3 所示。在  $3415\text{ cm}^{-1}$  处的强峰与  $-\text{OH}$  的拉伸振动相关,  $2920\sim 2850\text{ cm}^{-1}$  区间内的小峰表明存在脂肪族的  $\text{C}-\text{H}$ <sup>[32]</sup>,  $1701\sim 1370\text{ cm}^{-1}$  区间的峰表明存在  $\text{C}=\text{O}$ 、芳香族的  $\text{C}=\text{C}$ <sup>[33]</sup>和  $-\text{COO}-$ <sup>[34]</sup>,  $1130\sim 780\text{ cm}^{-1}$  区间的峰表明存在  $\text{C}-\text{O}$  和芳香族  $\text{C}-\text{H}$ <sup>[35]</sup>,  $1056$  和  $795\text{ cm}^{-1}$  处的峰分别对应  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的伸缩振动<sup>[36]</sup>。CaO-CB 在  $1560\sim 780\text{ cm}^{-1}$  区间的峰强度较 CB 有所减弱,表明 CaO 的附着减少了生物炭上的官能团数量,而 CaO-Bent-CB 在该区间的峰强度有所增加可能是由于添加的膨润土具有丰富的官能团增强了生物炭的芳香性。

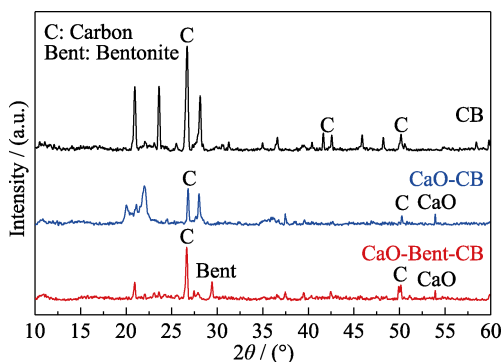


图 2 CB、CaO-CB 和 CaO-Bent-CB 三种生物炭的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of CB, CaO-CB and CaO-Bent-CB

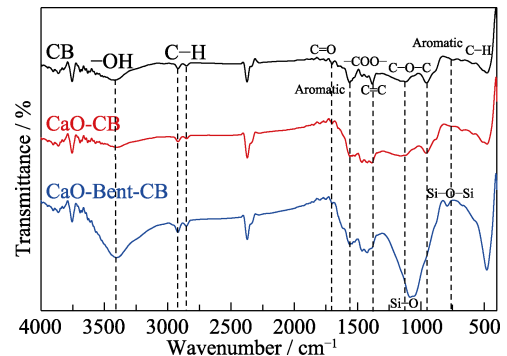


图 3 CB、CaO-CB 和 CaO-Bent-CB 三种生物炭的红外光谱图  
Fig. 3 FT-IR spectra of CB, CaO-CB and CaO-Bent-CB

## 2.2 生物炭对水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附性能

本实验制备了不同种类的生物炭,选取 CB、Bentonite、CaO-CB 和 CaO-Bent-CB 四种吸附剂进行吸附实验,结果如图 4 所示,可以看出 CaO-Bent-CB 对水中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量为  $109.6\text{ mg/g}$ ,去除率达到 98%,吸附性能明显优于其它三种吸附剂,这是由于负载 CaO 为 CB 增加了更多碱性官能团,从而增强了对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力,且膨润土具有大量的官能团以及较大的比表面积,使得改性后的生物炭吸附性能更强。

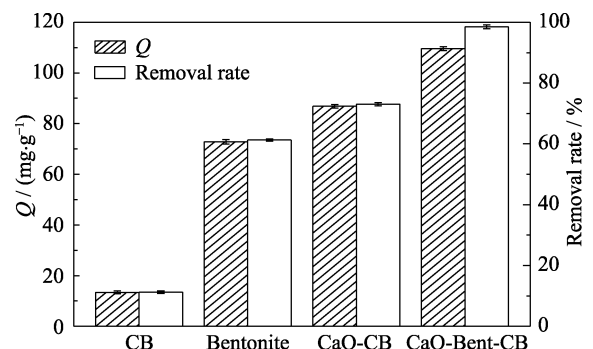


图 4 不同吸附剂对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  吸附容量及去除率的影响  
Fig. 4 Effect of different adsorbents on the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  in the solution

铅溶液的酸碱度可能会影响改性生物炭的吸附能力, pH ≥ 6 时 Pb<sup>2+</sup> 会形成沉淀, 因此实验考察了 pH 为 2~5 溶液中 CaO-Bent-CB 的吸附性能。由图 5 可以看出, 当溶液 pH 为 5 时, CaO-Bent-CB 的吸附性能最好, 吸附量为 109.6 mg/g, 去除率为 98%, 远高于强酸性条件下的吸附量和去除率, 这可能是由于生物炭对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附作用主要受离子交换作用及 π-共轭体系影响<sup>[37]</sup>。具体来说, 当 pH 较小时, 溶液中存在较多 H<sup>+</sup>, 生物炭表面的官能团主要与 H<sup>+</sup> 结合而抑制了对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附; 随着 pH 增大, 生物炭表面阴离子数量增多, 减弱了 H<sup>+</sup> 的竞争, 从而增强了对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附。同时, 由于 CaO 使复合物表面呈碱性, Pb<sup>2+</sup> 在表面富集并生成 Pb(OH)<sub>2</sub> 等沉淀, 进而可能生成新的矿物<sup>[38]</sup>。

图 6 显示了在 pH=5、不同离子强度条件下 CaO-Bent-CB 对溶液中 Pb<sup>2+</sup> 吸附的影响。由图可见, 提高离子强度(NaNO<sub>3</sub> 浓度), Pb<sup>2+</sup> 吸附量和去除率基本没有变化, 表明在该 pH 下, Pb<sup>2+</sup> 主要通过络合等作用(专属吸附)吸附在 CaO-Bent-CB 表面<sup>[39-40]</sup>。

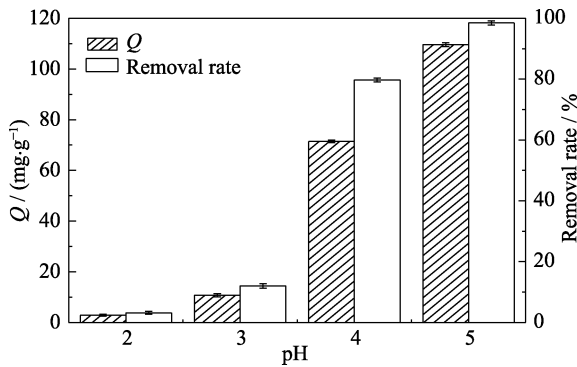


图 5 溶液 pH 对 CaO-Bent-CB 吸附 Pb<sup>2+</sup> 的容量及去除率的影响

Fig. 5 Effect of solution pH on the absorption quantity and removal of Pb<sup>2+</sup> by CaO-Bent-CB

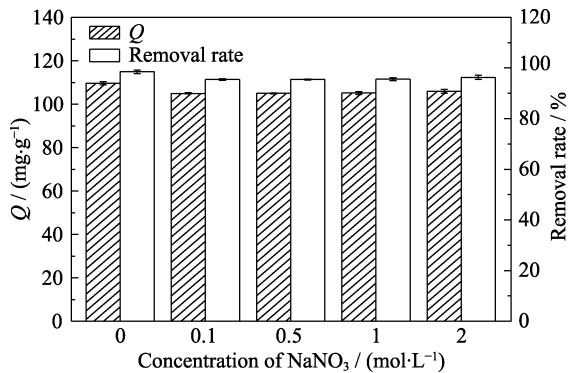


图 6 离子强度对 CaO-Bent-CB 吸附溶液中 Pb<sup>2+</sup> 吸附容量及去除率的影响

Fig. 6 Effect of ionic strength on the removal of Pb<sup>2+</sup> in the solution by CaO-Bent-CB

为了探究膨润土与玉米芯残渣的复合比例对改性生物炭吸附性能的影响, 分别设计了膨润土与玉米芯残渣比例为 1:1、1:2、1:5、1:10 的对比实验, 结果如图 7 所示, 膨润土与玉米芯残渣的比例为 1:5 时, 吸附性能最佳, CaO-Bent-CB 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量为 109.6 mg/g, 去除率达到 98%, 这与 Jing 等<sup>[41]</sup>研究粘土生物炭体系的规律类似, 即过多的膨润土会堵塞生物炭孔, 造成吸附量下降。

### 2.3 吸附动力学与吸附等温线

为了探究生物炭的吸附动力学, 分别使用伪一阶和伪二阶动力学模型以及粒子内扩散动力学模型对实验数据进行拟合分析, 具体见式(5~7)。吸附动力学曲线如图所 8 示, 可以看出前 3 h 吸附速率较快, 随后吸附速率下降趋于平衡。模拟所得参数如表 2 所示。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

$$Q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (7)$$

其中, t (min) 是反应时间, k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、k<sub>id</sub> 分别是伪一阶、伪二阶和粒子内扩散动力学模型常数。

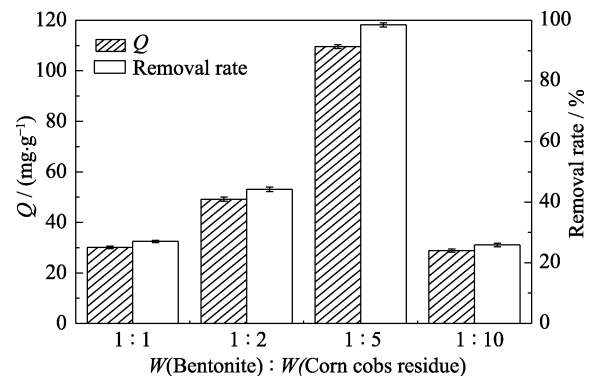


图 7 膨润土添加量对 CaO-Bent-CB 吸附 Pb<sup>2+</sup> 的容量及去除率的影响

Fig. 7 Effect of bentonite loading on the absorption quantity and removal of Pb<sup>2+</sup> by CaO-Bent-CB

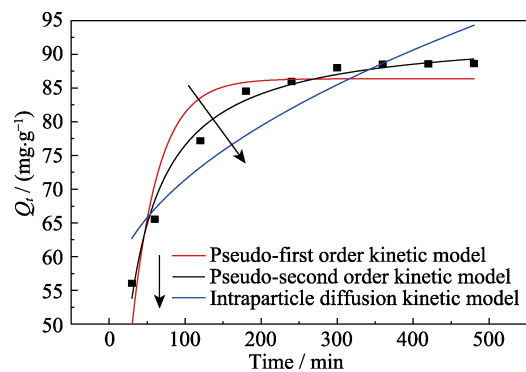


图 8 CaO-Bent-CB 吸附 Pb<sup>2+</sup> 的动力学曲线

Fig. 8 Adsorption kinetic curves for Pb<sup>2+</sup> removal by CaO-Bent-CB



伪二级模型方程的拟合相关系数较高( $R^2 > 0.98$ ), 因此是描述 CB 吸附  $Pb^{2+}$  的最佳模型, 表明 CaO-Bent-CB 吸附  $Pb^{2+}$  的过程主要是由化学吸附主导。

吸附等温线定义了在一定温度下, 吸附剂上被吸附物的量与其浓度的函数关系<sup>[42]</sup>。因此选用 Langmuir, Freundlich, Temkin 等温模型来分析实验结果, 分析过程见式(8~10), 具体热力学参数如表 3 所示, 等温吸附曲线如图 9 所示。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (8)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (10)$$

其中,  $Q_{\max}$  (mg/g) 是生物炭的最大吸附量;  $K_L$  (L/mg) 是 Langmuir 常数;  $K_F$  (mg/g) 是 Freundlich 常数;  $1/n$  是等温线常数;  $B$  是吸附热有关的常数;  $K_T$  (mg/g) 是 Temkin 常数。

由表 3 可知, Langmuir 等温吸附曲线的拟合相关性系数为 0.989, 具有良好的线性关系, 说明 CaO-Bent-CB 对  $Pb^{2+}$  为单层吸附(化学吸附)。

#### 2.4 生物炭对土壤中 $Pb^{2+}$ 的稳定性能

上述实验表明, CaO-Bent-CB 对于水溶液中的  $Pb^{2+}$  有较好的吸附性能。为了进一步验证其在土壤修复中的应用, 对比研究了不同生物炭对于土壤中  $Pb^{2+}$  的稳定效果, 实验结果如图 10 所示。从图 10 可以看出, CB 和 CaO-CB 对土壤中  $Pb^{2+}$  的稳定化效果较差, 均超过了《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 (GB 5085.3-2007)》标准限值 (5 mg/L); 而 CaO-Bent-CB 可使土壤中  $Pb^{2+}$  浓度从 14 mg/L 降低至 4.5 mg/L, 降低了 68.2%, 该浓度低于铅的浸出限值。

添加 CB 和 CaO-CB 均不能有效降低土壤中  $Pb^{2+}$  的酸浸出, 这可能是因为(1)土壤中本身存在的

粘土颗粒与生物炭之间存在竞争吸附<sup>[43]</sup>; (2)生物炭表面吸附的  $Pb^{2+}$  会在酸性条件下浸出, 无法在土壤中稳定; (3)毒性浸出实验采用硫酸和硝酸作为浸提液, 而酸性条件下生物炭的吸附能力会受到限制。

膨润土的存在使得 CaO-Bent-CB 具有更大的比表面积、更多的官能团, 能够通过  $\pi$ -共轭体系或络合等作用将  $Pb^{2+}$  吸附到生物炭表面, 然后在 CaO 的表面通过形成沉淀(例如  $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 、 $PbCO_3$ )<sup>[38]</sup> 进一步增强对  $Pb^{2+}$  的吸附, 因此能够更好地稳定土壤中  $Pb^{2+}$ , 降低其酸浸出。

### 3 结论

研究采用氯化钙对玉米芯残渣和膨润土进行共改性, 通过高温煅烧成功制备了一种碱改性生物炭-膨润土复合物, 并应用于水中  $Pb^{2+}$  的吸附和土壤中  $Pb^{2+}$  的稳定。主要结论如下:

1) 相较于 CB, CaO-Bent-CB 的比表面积从 132.7  $m^2/g$  增大至 441.1  $m^2/g$ , 引入 CaO 和膨润土使得 CaO-Bent-CB 的碱性、平均孔径和比表面积大幅提高;

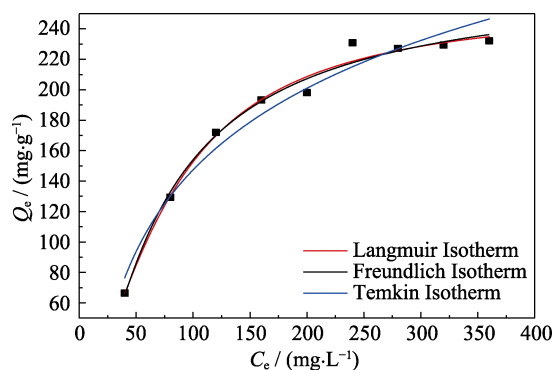


图 9 CaO-Bent-CB 吸附  $Pb^{2+}$  的等温吸附曲线  
Fig. 9 Adsorption isotherm curves for  $Pb^{2+}$  removal by CaO-Bent-CB

表 2 CaO-Bent-CB 吸附  $Pb^{2+}$  的动力学参数

Table 2 Parameters of the kinetic model for the adsorption of  $Pb^{2+}$  by CaO-Bent-CB

| Sample      | $Q_e/(mg \cdot g^{-1})$ | Pseudo first-order kinetic model |                 | Pseudo second-order kinetic model |   | Intraparticle diffusion kinetic model |  |
|-------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---|---------------------------------------|--|
|             |                         | $R^2$                            | $k_1/\min^{-1}$ | $R^2$                             | $k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot \min^{-1/2})$ | $R^2$                                 | $k_{id}/(g \cdot mg^{-1} \cdot \min^{-1/2})$ |
| CaO-Bent-CB | 88.616                  | 0.887                            | 0.0284          | 0.983                             | 0.000484                                  | 0.851                                 | 1.923  |

表 3 CaO-Bent-CB 吸附  $Pb^{2+}$  的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of the adsorption of  $Pb^{2+}$  by CaO-Bent-CB according to models

| Sample      | $Q_{\max}/(mg \cdot g^{-1})$ | Langmuir adsorption model |                        | Freundlich adsorption model |                         | Temkin adsorption model |                         |        |
|-------------|------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|
|             |                              | $R^2$                     | $K_L/(L \cdot g^{-1})$ | $R^2$                       | $K_F/(mg \cdot g^{-1})$ | $R^2$                   | $K_T/(mg \cdot g^{-1})$ | $B$    |
| CaO-Bent-CB | 232.167                      | 0.989                     | 0.00102                | 0.988                       | 1.238                   | 0.968                   | 77.395                  | 0.0671 |

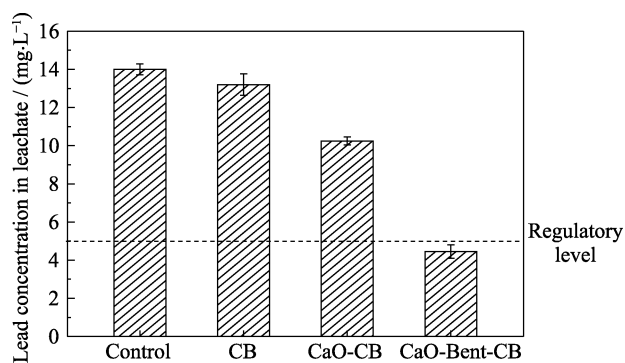


图 10 不同吸附剂对酸浸出液中 Pb<sup>2+</sup>浓度的影响

Fig. 10 Lead concentrations in acid leachate with different adsorbents

2) CaO-Bent-CB 对水溶液中 Pb<sup>2+</sup>的吸附过程符合拟二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 表明 CaO-Bent-CB 吸附 Pb<sup>2+</sup>的过程属于化学吸附, 当膨润土与玉米芯残渣质量比为 1 : 5、溶液 pH 为 5 时, CaO-Bent-CB 的吸附量达 109.6 mg/g, Pb<sup>2+</sup>去除率超过 98%, 最大饱和吸附量达 232.2 mg/g;

3) CaO-Bent-CB 对土壤中 Pb<sup>2+</sup>具有良好的稳定化效果, 在酸浸出实验中, Pb<sup>2+</sup>的浸出浓度从 14 mg/L 降低至 4.5 mg/L, 降低了 68.2%。

## 参考文献:

- [1] SONG B, ZENG G M, GONG J L, *et al.* Evaluation methods for assessing effectiveness of *in situ* remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. *Environment International*, 2017, **105**: 43–55.
- [2] COBBINA S J, DUWIEJUAH A B, QUANSAH R, *et al.* Comparative assessment of heavy metals in drinking water sources in two small-scale mining communities in Northern Ghana. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, **12**(9): 10620–10634.
- [3] XINDE I, GAO B, YAO Y Y, *et al.* Biochar as a lowcost adsorbent for heavy metal removal: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, **46**: 406–433.
- [4] CHEN H M, ZHANG J W, TANG L Y, *et al.* Enhanced Pb immobilization via the combination of biochar and phosphate solubilizing bacteria. *Environment International*, 2019, **127**: 395–401.
- [5] KABIRI P, MOTAGHIAN H, HOSSEINPUR A. Effects of walnut leaves biochars on lead and zinc fractionation and phytotoxicity in a naturally calcareous highly contaminated soil. *Water Air and Soil Pollution*, 2019, **230**(11): 263.
- [6] CHEN J F, CHEN Y H, LIU W, *et al.* Developmental lead acetate exposure induces embryonic toxicity and memory deficit in adult zebrafish. *Neurotoxicology and Teratology*, 2012, **34**(6): 581–586.
- [7] HAO S Y, ZHONG Y J, PEPE F, *et al.* Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on anionic surfactant-templated amino-functionalized mesoporous silicas. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **189**: 160–167.
- [8] SCHETTLER T. Toxic threats to neurologic development of children. *Environmental Health Perspectives*, 2001, **109**: 813–816.
- [9] UDDIN M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **308**: 438–462.
- [10] GUO Z Z, ZHANG X D, KANG Y, *et al.* Biomass-derived carbon sorbents for Cd(II) removal: activation and adsorption mechanism. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(5): 4103–4109.
- [11] WANG X X, LI X, WANG J Q, *et al.* Recent advances in carbon nitride-based nanomaterials for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(3): 260–270.
- [12] WANG X X, YU S J, WANG X K. Removal of radionuclides by metal-organic framework-based materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 17–26.
- [13] DERIKVANDI H, NEZAMZADEH-EJHIEH A. Comprehensive study on enhanced photocatalytic activity of heterojunction ZnS-NiS/zeolite nanoparticles: experimental design based on response surface methodology (RSM), impedance spectroscopy and GC-MASS studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **490**: 652–664.
- [14] MOURHLY A, KHACHANI M, EL HAMIDI A, *et al.* The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO<sub>2</sub> from local pumice rock. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2015, **5**: 35.
- [15] WANG X, FENG J H, CAI Y W, *et al.* Porous biochar modified with polyethyleneimine (PEI) for effective enrichment of U(VI) in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 2020, **708**: 134575.
- [16] KUMAR A, TSECHANSKY L, LEW B, *et al.* Biochar alleviates phytotoxicity in *Ficus elastica* grown in Zn-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 2018, **618**: 188–198.
- [17] HUANG M, LI Z W, LUO N L, *et al.* Application potential of biochar in environment: insight from degradation of biochar-derived DOM and complexation of DOM with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 220–228.
- [18] HOSLETT J, GHAZAL H, AHMAD D, *et al.* Removal of copper ions from aqueous solution using low temperature biochar derived from the pyrolysis of municipal solid waste. *Science of the Total Environment*, 2019, **673**: 777–789.
- [19] SHEN Z T, TIAN D, ZHANG X Y, *et al.* Mechanisms of biochar assisted immobilization of Pb<sup>2+</sup> by bioapatite in aqueous solution. *Chemosphere*, 2018, **190**: 260–266.
- [20] OK Y S, CHANG S X, GAO B, *et al.* SMART biochar technology-A shifting paradigm towards advanced materials and healthcare research. *Environmental Technology & Innovation*, 2015, **4**: 206–209.
- [21] RAJAPAKSHA A U, CHEN S S, TSANG D C W, *et al.* Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 2016, **148**: 276–291.
- [22] RIZWAN M, LIN Q M, CHEN X J, *et al.* Synthesis, characterization and application of magnetic and acid modified biochars following alkaline pretreatment of rice and cotton straws. *Science of the Total Environment*, 2020, **714**: 136532.
- [23] AGRAFIOTI E, KALDERIS D, DIAMADOPOULOS E. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 2014, **146**: 444–450.
- [24] WANG H, YANG N C, QIU M Q. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by biochar-clay derived from clay and peanut shell. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(3): 301–308.
- [25] SHEN Z T, HOU D Y, ZHAO B, *et al.* Stability of heavy metals in soil washing residue with and without biochar addition under accelerated ageing. *Science of the Total Environment*, 2018, **619**: 185–193.
- [26] ZHAO B, O'CONNOR D, ZHANG J L, *et al.* Effect of pyrolysis

- temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **174**: 977–987.
- [27] CHEN Y G, LIAO R P, YU C, *et al.* Sorption of Pb(II) on sodium polyacrylate modified bentonite. *Advanced Powder Technology*, 2020, **31(8)**: 3274–3286.
- [28] JIANG J, XU R K. Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated Ultisol: evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(II) immobilization. *Bioresource Technology*, 2013, **133**: 537–545.
- [29] HAO F H, ZHAO X C, OUYANG W, *et al.* Molecular structure of corn-cob-derived biochars and the mechanism of atrazine sorption. *Agronomy Journal*, 2013, **105(3)**: 773–782.
- [30] ZUO Z L, YU Q B, LUO S Y, *et al.* Effects of CaO on two-step reduction characteristics of copper slag using biochar as reducer: thermodynamic and kinetics. *Energy & Fuels*, 2020, **34(1)**: 491–500.
- [31] CASTRO-CASTRO J D, SANABRIA-GONZALEZ N R, GIRALDO-GOMEZ G I. Experimental data of adsorption of Cr(III) from aqueous solution using a bentonite: optimization by response surface methodology. *Data in Brief*, 2020, **28**: 105022.
- [32] BUDAI A, CALUCCI L, RASSE D P, *et al.* Effects of pyrolysis conditions on Miscanthus and corn-cob chars: characterization by IR, solid state NMR and BPCA analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, **128**: 335–345.
- [33] VU T M, TRINH V T, DOAN D P, *et al.* Removing ammonium from water using modified corn-cob-biochar. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 612–619.
- [34] HU B W, HU Q Y, LI X, *et al.* Rapid and highly efficient removal of Eu(III) from aqueous solutions using graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, **229**: 6–14.
- [35] DONG H R, DENG J M, XIE Y K, *et al.* Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **332**: 79–86.
- [36] ZHANG R, CHEN C L, LI J, *et al.* Preparation of montmorillonite@carbon composite and its application for U(VI) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2015, **349**: 129–137.
- [37] LIU Z G, ZHANG F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167(1/2/3)**: 933–939.
- [38] SUZUKI T, NAKAMURA A, NIINAE M, *et al.* Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: immobilization mechanisms and long-term evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **232**: 380–387.
- [39] DONG L J, WU S Y, LI S B, *et al.* Sorption behaviors and mechanisms of Eu(III) on rice straw-derived biochar. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(3)**: 390–398.
- [40] CHEN Z S, HE J T, CHEN L, *et al.* Sorption and desorption properties of Eu(III) on attapulgite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, **307(2)**: 1093–1104.
- [41] JING Y D, CAO Y Q, YANG Q Q, *et al.* Removal of Cd(II) from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from alternanthera philoxeroides and bentonite. *Bioresources*, 2020, **15(1)**: 598–615.
- [42] TASAR S, OZER A A. Thermodynamic and kinetic evaluation of the adsorption of Pb(II) ions using peanut (*Arachis Hypogaea*) shell-based biochar from aqueous media. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2020, **29(1)**: 293–305.
- [43] SHEN Z T, ZHANG Y Y, JIN F, *et al.* Qualitative and quantitative characterisation of adsorption mechanisms of lead on four biochars. *Science of the Total Environment*, 2017, **609**: 1401–1410.