

花生壳生物炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附及影响因素分析

刘 立, 赵美花, 张朝升, 许 莹, 蔡彩媛
(广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 以花生壳生物炭为吸附材料,通过批量试验探究了 pH 值、生物炭投加量、初始重金属离子浓度、吸附时间对生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响,并利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型、准一级和准二级吸附动力学模型分别进行等温吸附和吸附动力学分析。结果表明,花生壳生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的适宜 pH 值分别为 4.5~5.5 和 5~6。在 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始浓度分别为 100 和 75 mg/L,花生壳生物炭投加量分别为 2 和 6.25 g/L,吸附时间分别为 480 和 900 min 条件下, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 达到吸附平衡时的吸附量分别为 49.32 和 11.35 mg/g,且吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级吸附动力学模型。同时发现,花生壳生物炭能更快更好地吸附 Pb^{2+} 。

关键词: 花生壳生物炭; 铅; 铜; 等温吸附模型; 吸附动力学模型

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0058-05

Analysis of Performance and Influencing Factors of Pb^{2+} and Cu^{2+} Adsorption by Peanut Shell Biochar

LIU Li, ZHAO Mei-hua, ZHANG Chao-sheng, XU Ying, CAI Cai-yuan
(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The effects of pH value, biochar dosage, initial concentration of heavy metal ion, and adsorption time on the adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} by peanut shell biochar were studied. The Langmuir and Freundlich isothermal adsorption model, the pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetics models were utilized to analyze the processes of isothermal and kinetic adsorption, respectively. Results showed that the suitable solution pH for the adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} was 4.5–5.5 and 5–6 respectively. When the initial concentrations of Pb^{2+} and Cu^{2+} were 100 mg/L and 75 mg/L, the peanut shell biochar dosages were 2 g/L and 6.25 g/L, and the adsorption times were 480 min and 900 min, the adsorption capacities were 49.32 mg/g and 11.35 mg/g, respectively. Furthermore, the adsorption process was fitted well by the Langmuir isothermal adsorption model and the pseudo-second-order adsorption kinetics model. The peanut shell biochar demonstrated high efficiency in the adsorption of Pb^{2+} .

Key words: peanut shell biochar; lead; copper; isothermal adsorption model; adsorption kinetics model

随着我国工业化的迅猛发展,重金属废水污染 成为亟待解决的问题之一。由于重金属的毒性较大

且会富集在生物体内,因此对人类健康造成了极大的威胁^[1]。生物活性炭具有丰富的表面官能团、巨大的比表面积、丰富的孔隙结构等优点,用于治理重金属废水的前景广阔^[2-5]。铅是一种毒性极大的重金属,虽然铜的毒性相对较小,但是过量富集仍然对人体有害。花生壳作为廉价易得的工农业固体废物,仅有极少部分用于饲料和功能物的提取等,大部分都被焚烧或者丢弃。将花生壳在限氧或者无氧环境中高温裂解制备成富含碳的稳定生物炭,既可解决花生壳的处理处置问题,还可以修复环境^[6,7]。

笔者选择已实现工业化生产的花生壳生物炭作为试验材料,研究了其对铅和铜的吸附性能,并采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型、准一级和准二级吸附动力学模型进行拟合分析,旨在为通过固体废物制备的生物炭处理重金属废水奠定基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为过 60 目尼龙筛的生物炭。其以花生壳粉为原料,在连续竖式生物质炭化炉中经 350 ~ 500 °C 热裂解所得。

试验试剂: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HNO_3 、铅标准溶液、铜标准溶液。

重金属离子储备液:称取 1.599 1 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯),溶解于超纯水中,并定容至 1 L,配制成 1 000 mg/L 的 Pb^{2+} 储备液;准确称取 3.781 3 g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),溶于超纯水中,再定容至 1 L,配制成 1 000 mg/L 的 Cu^{2+} 储备液。储备液避光保存于容量瓶中,根据试验现用现配。

试验设备:恒温气浴摇床、pH 计、原子吸收光谱仪(AAS)、电子天平等。

1.2 试验方法

1.2.1 分析方法

采用 pH 计检测生物炭的 pH 值,采用场发射扫描电子显微镜观察生物炭的形貌和结构,采用红外光谱仪在 400 ~ 4 000 cm^{-1} 处对生物炭进行扫描,采用 X 射线粉末衍射仪分析生物炭的结构,采用乙炔火焰原子吸收分光光度计测定 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 浓度。

1.2.2 影响因素分析

采用超纯水稀释 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 储备液至所需浓度,加入适量花生壳生物炭,用橡胶塞盖紧后放入恒温气浴摇床中,以 170 r/min 的转速在 25 °C 条件下振荡,反应一定时间后用 0.45 μm 尼龙滤膜过滤水

样,测定 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的表征

将花生壳生物炭与超纯水按 1 : 20 混合,室温下振荡 30 min,在 3 800 r/min 下离心,取上清液测定花生壳生物炭的 pH 值,结果为 9.98,显碱性。

图 1 为花生壳生物炭的 SEM 照片。可以看出,花生壳生物炭的断面呈现不整齐、表面粗糙的不规则柱状或块状,且具有大量的孔隙结构,这使得生物炭具有较大的比表面积。丰富的多孔结构和较大的比表面积都有利于对重金属污染物的吸附。

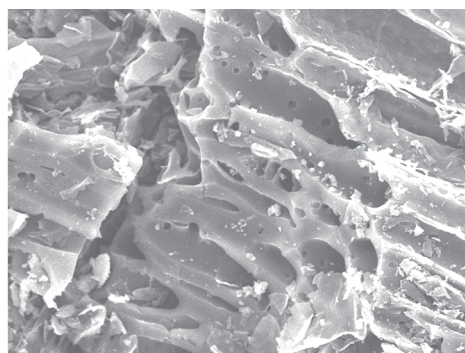


图 1 花生壳生物炭的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of peanut shell biochar

图 2 为花生壳生物炭的 FTIR 图谱。

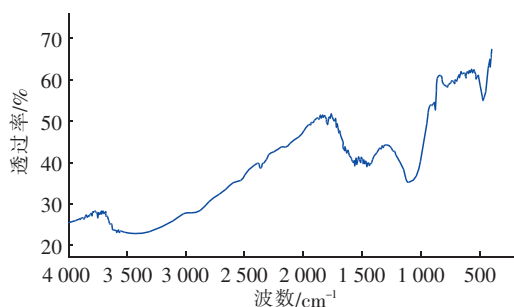


图 2 花生壳生物炭的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectrogram of peanut shell biochar

从图 2 可以看出,花生壳生物炭的表面官能团种类丰富,3 400 cm^{-1} 附近的宽峰由羟基($-\text{OH}$)伸缩振动形成;2 880 cm^{-1} 处的峰由烷基中的 $\text{C}-\text{H}$ (甲基 $-\text{CH}_3$ 和亚甲基 $-\text{CH}_2$) 伸缩振动产生;2 364 cm^{-1} 处为脂肪类 $\text{C}-\text{H}$ 以及 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰;1 795 cm^{-1} 处的吸收峰主要是羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰;1 560 cm^{-1} 处的伸缩振动峰对应 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动;1 433 cm^{-1} 处的伸缩振动峰对应芳香烃的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动;1 105 cm^{-1} 处为酚类 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩

振动峰; 875 cm^{-1} 处的吸附峰表明存在 CO_3^{2-} ; 785 cm^{-1} 处的吸收峰为芳环 C—H 的弯曲振动; 470 cm^{-1} 处为无机矿物 Si—O—Si 的 Si—O 对称伸缩振动峰。

图3为花生壳生物炭的XRD图谱。可知, 2θ 分别为 22° 、 27° 、 60° 处的衍射峰属于 SiO_2 无定型结构; 2θ 为 28° 处的衍射峰属于 KCl 组分, 这与植物生物炭中含有 K 元素一致; 2θ 分别为 30° 、 36.8° 、 39° 、 41° 、 66.7° 处出现了 CaCO_3 衍射峰; 2θ 为 43° 处的衍射峰显示生物炭上有 MgO ; 2θ 分别为 46° 、 50.6° 处的衍射峰显示存在 CaO 。

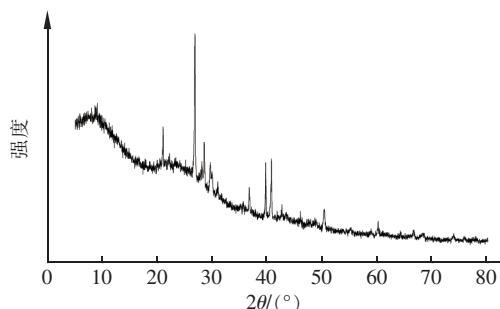


图3 花生壳生物炭的XRD图谱

Fig. 3 XRD spectrogram of peanut shell biochar

综上所述,花生壳生物炭显碱性,具有比表面积大、孔隙丰富、表面含有丰富官能团和矿质元素等优点。

2.2 影响因素分析

2.2.1 pH 值

取 200 mL 浓度分别为 100 和 75 mg/L 的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 溶液,用 0.1 mol/L 的 HNO_3 或 NaOH 调节 pH 值,分别加入 0.4 和 1.25 g 的花生壳生物炭,分别振荡 480 和 900 min, pH 值对花生壳生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响如图4所示。

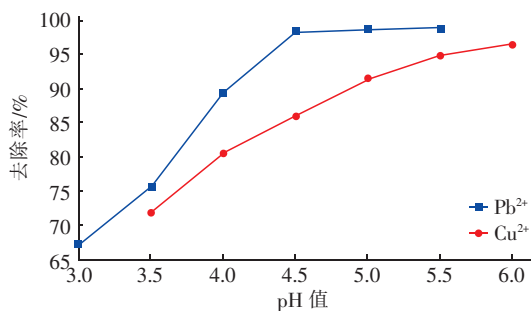


图4 pH 值对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on removal rates of Pb^{2+} and Cu^{2+}

由图4可知,花生壳生物炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率随溶液 pH 值的升高而增大。当 Pb^{2+} 溶液中

pH 值 ≥ 4 和 Cu^{2+} 溶液中 pH 值 ≥ 4.5 时,花生壳生物炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率均大于 85%。当 pH 值为 4.5 ~ 5.5 时,花生壳生物炭对 Pb^{2+} 的去除率约为 98.5%;当 pH 值为 5 ~ 6 时,花生壳生物炭对 Cu^{2+} 的去除率为 91.4% ~ 96.5%。因此,花生壳生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的最适 pH 值分别为 4.5 ~ 5.5 和 5 ~ 6。由于 100 mg/L 的 Pb^{2+} 和 75 mg/L 的 Cu^{2+} 的初始 pH 值分别为 5.22 和 5.30,均在最适 pH 值范围内,故后续试验不需要调节 pH 值。

2.2.2 生物炭投加量

在 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 溶液的浓度分别为 100 和 75 mg/L,吸附时间分别为 480 和 900 min 条件下,生物炭投加量对花生壳生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响如图5所示。

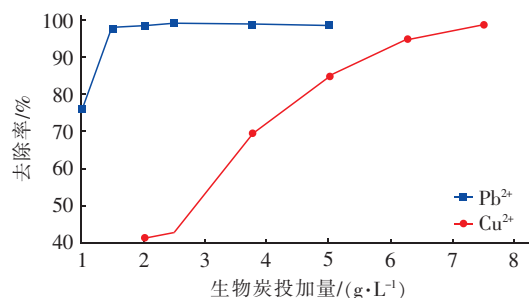


图5 花生壳生物炭投加量对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 去除率的影响

Fig. 5 Effect of peanut shell biochar dosage on removal rates of Pb^{2+} and Cu^{2+}

由图5可以看出,花生壳生物炭对 Pb^{2+} 的去除率随投加量的增加而增大,但是投加量超过 2.5 g/L 后,对 Pb^{2+} 的去除率反而略有下降。这是因为花生壳生物炭显碱性,投加量多则产生沉淀,有可能堵塞生物炭孔隙,使得吸附能力下降。而花生壳活性炭对 Cu^{2+} 的去除率随投加量的增加而增大。当花生壳生物炭投加量为 2 g/L 时,对 Pb^{2+} 的去除率为 98.6%,高于投加量为 1.5 g/L 的。当花生壳生物炭投加量为 2.5 g/L 时,对 Pb^{2+} 的去除率稍高于投加量为 2 g/L 的,但是该投量下成本较高。当花生壳生物炭投加量为 6.25 g/L 时,对 Cu^{2+} 的去除率为 94.6%,明显优于 5 g/L 的。当投加量为 7.5 g/L 时,对 Cu^{2+} 的去除率稍高于投加量为 6.25 g/L 的,但经济成本较高。因此,选择 2 和 6.25 g/L 的花生壳生物炭投加量进行后续吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的试验。

2.2.3 初始重金属浓度

当花生壳生物炭的投加量为 2 和 6.25 g/L 时,

分别吸附含 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的溶液,吸附时间分别为 480 和 900 min,对污染物的去除效果如图 6 所示。

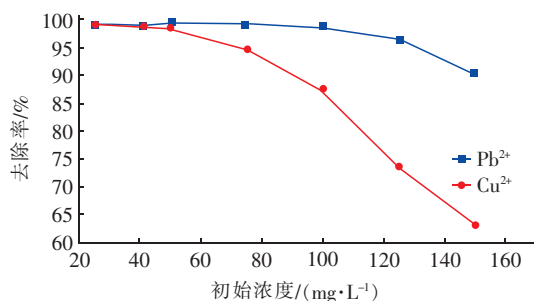


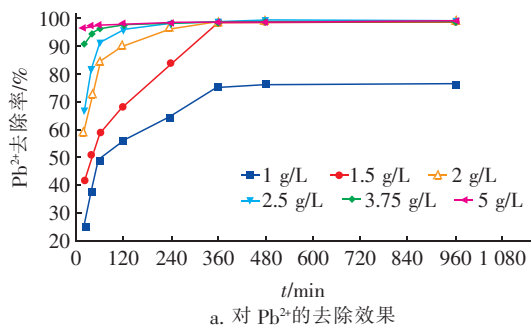
图 6 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始浓度对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 去除率的影响

Fig. 6 Effect of Pb^{2+} and Cu^{2+} initial concentrations on removal rates of Pb^{2+} and Cu^{2+}

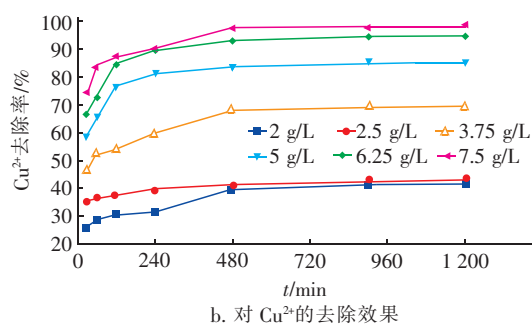
由图 6 可知,花生壳生物炭对低浓度重金属的去除率接近 100%,但去除率随重金属初始浓度的升高而降低。当 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始浓度分别不大于 125 和 75 mg/L 时,花生壳生物炭对两种重金属的去除率较高,均在 94% 以上。可见,基于经济性和有效性,应根据重金属的初始浓度合理调整花生壳生物炭的投加量。

2.2.4 吸附时间

在 Pb^{2+} 的初始浓度为 100 mg/L,花生壳生物炭的投加量分别为 1、1.5、2、2.5、3.75、5 g/L 条件下,以及 Cu^{2+} 的初始浓度为 75 mg/L,花生壳生物炭的投加量分别为 2、2.5、3.75、5、6.25 和 7.5 g/L 条件下,分析吸附时间对花生壳生物炭去除 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响,结果如图 7 所示。可知,不同花生壳生物炭投量下,对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率均呈先升高后趋于稳定的趋势。花生壳生物炭分别在 480 和 900 min 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附基本达到稳定。当花生壳生物炭投加量在 2 g/L 以上,吸附时间超过 240 min 时,对 Pb^{2+} 的去除率均在 95% 以上。当花生壳生物炭投加量在 6.25 g/L 以上,吸附时间超过 480 min 时,对 Cu^{2+} 的去除率均在 92% 以上。



a. 对 Pb^{2+} 的去除效果



b. 对 Cu^{2+} 的去除效果

图 7 吸附时间对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 去除率的影响

Fig. 7 Effect of adsorption time on removal rates of Pb^{2+} and Cu^{2+}

结合经济性考虑,当 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度分别为 100 和 75 mg/L 时,选择花生壳生物炭的投加量分别为 2 和 6.25 g/L。可见,花生壳生物炭处理含 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 废水的适宜吸附时间分别为 240 ~ 480 min 和 480 ~ 900 min,具体时间可根据实际工程需要确定。

3 吸附等温线和吸附动力学分析

3.1 等温吸附模型

本试验采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型分析吸附过程。 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的等温吸附拟合结果见表 1。

表 1 等温吸附模型的拟合结果

Tab. 1 Fitting results of isothermal adsorption model

项目	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$a/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_{\text{sat}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Pb^{2+}	1.43	71.52	0.986	37.00	0.259	0.809
Cu^{2+}	1.58	14.65	0.958	8.02	0.176	0.898

由表 1 可知,Langmuir 模型的 R^2 均大于 Freundlich 模型,说明花生壳生物炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附过程采用 Langmuir 模型来描述较为合适。同时也可以看出,花生壳生物炭表面结构均一,其吸附过程更趋于单分子层吸附,吸附平衡后对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的饱和吸附量分别为 71.52 和 14.65 mg/g。

Langmuir 等温吸附模型的分离因子常数 R_L [$R_L = 1/(1 + aC_0)$, C_0 为重金属离子的初始浓度] 在 0 ~ 1 之间,说明吸附易于发生,并且 R_L 值随着重金属初始浓度的增加而减小,说明吸附在较高初始浓度下易于发生。分析 Freundlich 等温吸附模型,本试验 $1/n$ 在 0 ~ 1 之间,说明吸附易于发生,与 Lang-

muir 模型得出的结论一致。 K_F 值越大,表明吸附能力越强,该试验吸附 Pb^{2+} 的 K_F 值显著大于 Cu^{2+} 的,可见花生壳生物炭均易于吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ,且吸附 Pb^{2+} 的效果更好,这可能与铅的电负性常数大于铜的有关。

表2 动力学吸附模型拟合结果

Tab.2 Fitting results of kinetic adsorption model

项 目	实测 $Q_e/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	准一级吸附动力学模型			准二级吸附动力学模型		
		$k_1/$ $10^{-3} min^{-1}$	$Q_e/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($10^{-3} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	$Q_e/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
Pb^{2+}	49.32	39.54	47.91	0.907	1.34	50.7	0.990
Cu^{2+}	11.35	36.21	10.92	0.763	5.86	11.45	0.970

由表2可知,花生壳生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的准二级动力学模型的 R^2 均在0.970以上,明显大于准一级的,且拟合的平衡吸附量接近实测值,说明花生壳生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的过程符合准二级动力学模型,吸附过程以化学吸附为主。

4 结论

① 花生壳生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的最适 pH 值分别为4.5~5.5和5~6。在 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始浓度分别为100和75 mg/L,花生壳生物炭投加量分别为2和6.25 g/L,吸附平衡时间分别为480和900 min的条件下,对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率分别为98.6%和94.6%,平衡吸附量分别为49.32和11.35 mg/g。可见,相比含铜废水,采用花生壳生物炭处理含铅废水的效果更好。

② 花生壳生物炭易于吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ,且吸附效果较好,吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级吸附动力学模型。

参考文献:

- [1] Goswami R, Shim J, Deka S, *et al.* Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea fistulosa* at different pyrolytic temperatures[J]. *Ecol Eng*, 2016, 97: 444–451.
- [2] Clemente J S, Beauchemin S, Mackinnon T, *et al.* Initial biochar properties related to the removal of As, Se, Pb, Cd, Cu, Ni, and Zn from an acidic suspension[J]. *Chemosphere*, 2017, 170: 216–224.
- [3] Qambrani N A, Rahman M M, Won S, *et al.* Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 79: 255–273.

3.2 吸附动力学模型

在 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 浓度分别为100和75 mg/L,花生壳生物炭投加量分别为2和6.25 g/L条件下,采用准一级和准二级吸附模型进行动力学分析,结果见表2。

- [4] Li H, Dong X, da Silva E B, *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466–478.
- [5] 王向前,胡学玉,陈窈君,等. 生物炭及改性生物炭对水环境中重金属的吸附固定作用[J]. *环境工程*, 2016, 34(12): 32–37.
Wang Xiangqian, Hu Xueyu, Chen Yaojun, *et al.* Effect of biochar and modified biochar on the adsorption and immobilization of heavy metals in water environment[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(12): 32–37 (in Chinese).
- [6] Xu C, Wen D, Zhu Q, *et al.* Effects of peanut shell biochar on the adsorption of Cd(II) by paddy soil[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2017, 98(3): 413–419.
- [7] Wang Z, Liu G, Zheng H, *et al.* Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 177: 308–317.



作者简介:刘立(1993–),男,湖北汉川人,硕士研究生,主要研究方向为生物炭治理重金属污染。

E-mail: 3328773256@qq.com

收稿日期:2018-04-09