

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.13.012

# 改性蓖麻水热炭对重金属和染料的吸附特性及机制

陈泰文<sup>1</sup>, 李晓丹<sup>2</sup>, 张 溶<sup>2</sup>, 闫 钰<sup>2</sup>, 吕 聪<sup>1</sup>

(1. 吉林大学 新能源与环境学院, 吉林 长春 130026; 2. 中国市政工程东北设计研究院有限公司, 吉林 长春 130012)

**摘 要:** 以蓖麻叶、秆为原料, 聚乙烯亚胺为胺基接枝改性剂, 制备了一种能够高效选择性吸附复杂水体中重金属的功能性水热炭。通过扫描电子显微镜(SEM)、N<sub>2</sub>吸附-脱附曲线模型(BET)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征方法, 分析了水热炭的形貌与孔隙结构, 阐明了其对Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cr(VI)和甲基橙(MO)染料的吸附机制。结果表明, 所制备的水热炭富含胺基及亚胺基、羧基、羟基等官能团, 对Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cr(VI)和MO的吸附容量分别为58.48、226.25、34.04和63.21 mg/g, 其吸附动力学与吸附等温线模型拟合证实了吸附过程以单层化学吸附为主, 吸附机制主要为含氮官能团(—NH<sub>2</sub>/—NH)配位去除、静电相互作用和含氧官能团(—C=O/—COOH)的络合作用。重金属与有机染料的复合吸附实验证明了吸附剂对于重金属和有机物的同步去除性能, 提高了吸附剂应用于复杂水体治理的经济-成本效益。

**关键词:** 水热炭; 蓖麻; 吸附; 重金属; 染料

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)13-0084-08

## Adsorption Characteristics and Mechanism of Heavy Metals and Dyes by Modified Castor-based Hydrothermal Carbon

Chen Taiwen<sup>1</sup>, Li Xiaodan<sup>2</sup>, Zhang Rong<sup>2</sup>, Yan Yu<sup>2</sup>, Lü Cong<sup>1</sup>

(1. College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130026, China;

2. China Northeast Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Changchun 130012, China)

**Abstract:** Using castor leaves and stems as raw materials and polyethyleneimine as the amino grafting modifier, a functional hydrothermal carbon capable of efficiently and selectively adsorbing heavy metals in complex water bodies was prepared. The morphology and pore structure of the hydrothermal carbon were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> adsorption-desorption curve modeling (BET), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the adsorption mechanism for Cu(Ⅱ), Pb(Ⅱ), Cr(VI), and methyl orange (MO) dye in water was elucidated. The results showed that the prepared hydrothermal carbon was rich in functional groups such as amine/imine groups, carboxyl groups, and hydroxyl groups, and its adsorption capacities for Cu(Ⅱ), Pb(Ⅱ), Cr(VI), and MO were 58.48 mg/g, 226.25 mg/g, 34.04 mg/g, and 63.21 mg/g, respectively. Fitting of adsorption kinetics and adsorption isotherm models confirmed that the adsorption process was dominated by monolayer chemical adsorption, and the adsorption mechanism primarily involved coordination removal by nitrogen-containing functional groups (—NH<sub>2</sub>/—NH), electrostatic interactions, and complexation by oxygen-containing functional

通信作者: 吕聪 E-mail: lvcong@jlu.edu.cn

groups ( $-\text{C}=\text{O}/-\text{COOH}$ ). Co-adsorption experiments of heavy metals and organic dyes demonstrated the simultaneous removal of heavy metals and organic matter by the adsorbent, thereby improving the economic cost-effectiveness of the adsorbent for the treatment of complex water bodies.

**Keywords:** hydrothermal carbon; castor; adsorption; heavy metal; dye

随着社会的发展,水体中重金属和有机物浓度攀升,严重危害居民饮水健康。重金属,如 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 等,在我国松花江流域底泥中长期存在,且还伴随有机物含量超标<sup>[1]</sup>。当水体中同时存在重金属和有机物污染时,部分有机物会与重金属通过配位键结合形成更为稳定的配位化合物,加剧其去除的难度,并对植物与动物产生更严重的生物毒性。相比单一污染,复合污染对环境的危害更大<sup>[2]</sup>,治理更困难,因此开发针对复合污染水体的治理技术至关重要。

相比生物或化学法,物理吸附因其操作简单、效率高等优点被广泛应用于重金属及有机物污染治理。传统吸附剂如活性炭、离子交换树脂、沸石、壳聚糖等对水中重金属均存在吸附选择性差、吸附容量低、难以再生等问题,极大降低了吸附剂的经济-成本效益。Tawatbundit等<sup>[3]</sup>通过将废弃生物质在 $500\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和缺氧条件下热解,制备出了具有芳香结构、高孔隙率和大比表面积的生物炭。生物炭的制备成本显著降低,通过化学或物理改性还能进一步增强其对特定污染物的吸附能力。然而高温热解会丢失材料表面的官能团,使其丧失对污染物的选择性。水热炭由生物质与水在较为温和的条件下水解生成,表面保留了丰富的官能团。然而,较低的反应温度( $180\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ )导致其孔隙率和比表面积较小,限制了吸附能力。

为了提高水热炭的吸附性能,可进一步改性活化水热炭,提高其孔隙率与表面官能团数量。Guo等<sup>[4]</sup>利用茶树枝废料,通过尿素和 $\text{ZnCl}_2$ 水热制备了氮掺杂水热炭,提高了对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附能力;Ge等<sup>[5]</sup>通过磷酸辅助香蕉皮水热制备了改性水热炭,改性后对铬和铅的吸附容量分别为初始水热炭的6.7和2.9倍。蓖麻在我国属于入侵物种,广泛分布于农村及野外地区<sup>[6]</sup>,其纤维素与半纤维素含量较高,有利于水解产生更多的含氧官能团,可作为水热炭制备的理想生物质原料。

本研究以蓖麻为原料,通过碱预处理和聚乙烯

亚胺接枝制备蓖麻水热炭吸附剂,并分析了其形貌与结构,通过动力学和等温线拟合对其吸附水中重金属与有机染料的性能进行了系统探究,还探讨了共存阳离子对重金属吸附的干扰及对重金属有机物复合污染的去除性能,通过吸附前后的官能团变化分析其潜在的吸附机理,旨在为蓖麻资源化和吸附治理水体污染提供新的思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用蓖麻叶及秆取自吉林省长春市农村野外,将采摘的蓖麻叶与秆等生物质进行水洗,洗去表面浮灰后,用烘箱烘干至恒质量备用。实验药剂主要包括氢氧化钾( $\text{KOH}$ )、尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、氯化铜( $\text{CuCl}_2$ )、硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 、重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、甲基橙( $\text{MO}$ )、亚甲基蓝( $\text{MB}$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、聚乙烯亚胺( $\text{PEI}$ )、戊二醛( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ )、乙二胺四乙酸( $\text{EDTA}$ )。实验室用水为去离子水。

### 1.2 胺基接枝蓖麻水热炭制备

将蓖麻叶及秆加入5%的氢氧化钾溶液中进行碱预处理。将混合物于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下加热1 h后,用清水洗至 $\text{pH}$ 呈中性。随后将生物质于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥至恒质量。将干燥后的生物质原料放入粉碎机进行破碎。破碎后通过100目( $<0.15\text{ mm}$ )筛网进行筛分。称取3 g蓖麻粉末,与30 mL去离子水混合后置于水热反应釜的聚四氟内衬中,超声分散30 min。随后转移至水热反应釜, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水解4 h。将水热反应完后的炭浆分别用去离子水和乙醇洗涤至无色透明,烘干后为初始水热炭。取20 g初始水热炭材料置于300 mL聚乙烯亚胺甲醇溶液(5%)中,室温条件下搅拌( $300\text{ r/min}$ )24 h,抽滤固体转移至300 mL的戊二醛甲醇溶液(1%)中,并搅拌( $300\text{ r/min}$ )30 min。随后过滤固体,并用去离子水和乙醇进行洗涤,烘干后得到 $\text{PEI}$ 接枝改性蓖麻水热炭材料,记为Castor-HTC。

### 1.3 样品表征

通过场发射扫描电镜(SEM)表征所制备材料的表面微观结构和形貌特征。通过全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET)表征样品的比表面积和介孔结构特征。液氮条件下,样品通过BET法得到材料的总比表面积。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析吸附前后蓖麻水热炭表面官能团的变化和吸附机理。通过Zeta电位仪测定水热炭在不同pH(3、5、7、9、11)条件下的Zeta电位。

### 1.4 批量吸附实验

将0.1 g吸附剂投加到40 mL一定浓度的污染物溶液中,并放入25 °C的恒温振荡摇床(150 r/min)内,一定时间后测定吸附剂对重金属和有机染料的吸附量。在吸附动力学实验中,Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cr(Ⅵ)和MO的初始浓度分别为100、200、100和100 mg/L,在一定时间间隔内取样,并通过伪一级和伪二级动力学进行拟合分析。吸附等温线实验中,在不同污染物初始浓度的条件下吸附24 h,并通过Langmuir和Freundlich等温吸附模型进行拟合分析。测试水样均通过0.22 μm水系滤头进行过滤。通过原子吸收光谱仪(FAAS)检测Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cr(Ⅵ)浓度。通过紫外分光光度计检测MO和MB有机染料浓度,pH为5时MO吸收波长为463 nm,MB吸收波长为664 nm。

### 1.5 共存离子对吸附量的影响

选取Na(Ⅰ)和Ca(Ⅱ)作为干扰阳离子,浓度均为200 mg/L,Cu(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)的浓度分别为200和400 mg/L。恒温振荡摇床转速为150 r/min,振荡时间为24 h。

### 1.6 重金属与有机物共存对吸附量的影响

配制重金属与有机物的复合模拟污染废水。有机染料MB和阴离子有机染料MO的浓度均为100 mg/L,Cu(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)的浓度分别为200和400 mg/L,Cr(Ⅵ)浓度为100 mg/L。恒温振荡摇床转速为150 r/min,振荡时间为24 h。

### 1.7 吸附剂循环利用实验

对吸附Cu(Ⅱ)的吸附剂进行吸附-解吸循环实验。吸附平衡后,分析滤液中残留的Cu(Ⅱ),收集固体并以Na<sub>2</sub>EDTA作为解吸剂进行解吸。将收集到的吸附剂浸入解吸液(0.05 mol/L,60 mL)中搅拌1 h[(298±0.5) K],解吸后用去离子水进行净化,以去除重金属螯合物。烘干后进行下一轮循环实验,

共进行5个循环。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料特性

所制备的Castor-HTC扫描电镜照片如图1所示。可知,水热炭表面均匀地布满了尺寸小于2 nm的微小孔隙,呈现不规则形貌并拥有大量褶皱,可为其提供更多的污染物吸附位点。此外,水热炭表面还产生了大小不同的炭微球,这对增加其表面积和吸附能力具有重要作用。蓖麻生物质经过水热处理后,聚合物的键断裂,降低了水热炭的结构完整性。颗粒表面凹凸不平,孔隙结构丰富。200 °C时,纤维素、半纤维素等一些生物大分子发生水解,此时炭表面出现很小的有机单元,无定形纤维素和木质素部分水解,表面粗糙多孔,密度和平均直径增加,网络结构被破坏,这是由生物质的分解和挥发物的释放所致。

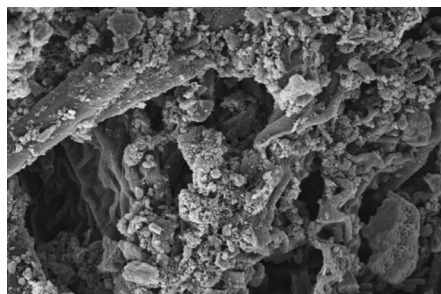


图1 蓖麻水热炭的SEM照片

Fig.1 SEM image of Castor-HTC

Castor-HTC的氮气吸附-脱附曲线如图2所示。可知,吸附-脱附曲线均为凹陷状态,为Ⅲ型吸附曲线,这是由于吸附质分子间的相互作用比吸附质与吸附剂之间的强。初始阶段,吸附剂的吸附速率较低,随着气体压力增加,吸附逐渐加快且出现自加速现象,并且吸附层数不受限制。Castor-HTC的回滞曲线为H3型,这是由材料狭长介孔的毛细凝结所致,间接证明了所制备的材料具有狭长介孔。介孔孔径分布进一步显示,Castor-HTC的孔径主要集中在1~35 nm。一般生物热解炭的比表面积在500 m<sup>2</sup>/g左右<sup>[7]</sup>,在其制备过程中利用高温将挥发性物质与生物质进行分离,产生大量孔隙和孔道,因此其吸附过程多为物理吸附。Castor-HTC因为是在低温条件下制备的,所以其总孔隙体积较低,并且拥有“特殊”的比表面积(4.6 m<sup>2</sup>/g),证明其吸附性能主要表现为表面化学官能团的化学吸附而非非

物理吸附<sup>[8]</sup>。

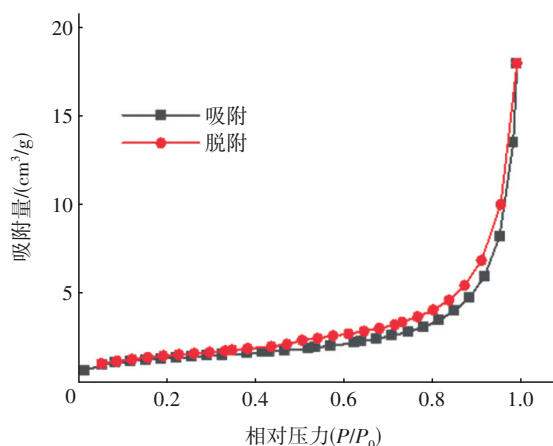


图2 蓖麻水热炭的氮气吸附-脱附曲线

Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption curve of castor-HTC

## 2.2 吸附动力学与吸附等温线

### 2.2.1 吸附动力学

图3为改性前后水热炭吸附污染物的动力学。可知,初始水热炭在100 min内只能够吸附约25%的铜和铅,对阴离子铬酸根和甲基橙的去除率不足5%,对Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cr(Ⅵ)、MO的吸附容量分别仅为9、22、1.6和1.4 mg/g,吸附效果较差。初始水热炭具有含氧官能团如-COOH等,并且此条件下其表面带负电,对阳离子重金属具有一定的捕获能力,但缺少对阴离子的捕获位点。改性后的水热炭Castor-HTC能在100 min内实现对重金属和有机污染物的有效吸附,吸附容量均大于30 mg/g,且前30 min就接近平衡状态,表明所制备的Castor-HTC可以快速高效地去除水中重金属和有机染料。

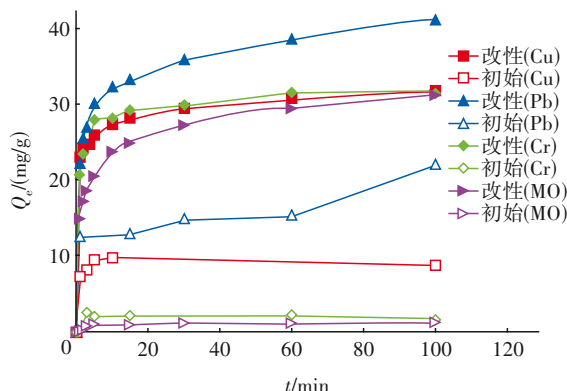


图3 改性前后水热炭吸附污染物的动力学

Fig.3 Kinetics of pollutant adsorption by hydrothermal carbon before and after modification

以重金属铜、铅、铬和甲基橙为污染物,测试了

Castor-HTC对不同类型重金属和有机物的吸附行为和性能。伪一级和伪二级吸附动力学模型是基于吸附剂和吸附质接触时间与吸附量之间关系的数学模型,Castor-HTC吸附重金属与有机染料的动力学模型拟合结果如图4所示。可知,Castor-HTC对污染物的吸附可分为快慢两个阶段。在快速吸附阶段,污染物可迅速占据Castor-HTC的吸附位点,而慢反应阶段,吸附量缓慢增加,这是由于吸附位点被大量占据,吸附-解吸趋于平衡。有趣的是,Cr(Ⅵ)和MO的快速吸附时间要明显短于Cu(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)的快速吸附时间,这是由于Cr(Ⅵ)和MO在水中以阴离子形式存在,而Cu(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)以阳离子形式存在,带负电的污染物比带正电的污染物更容易被吸附到带正电的Castor-HTC上。

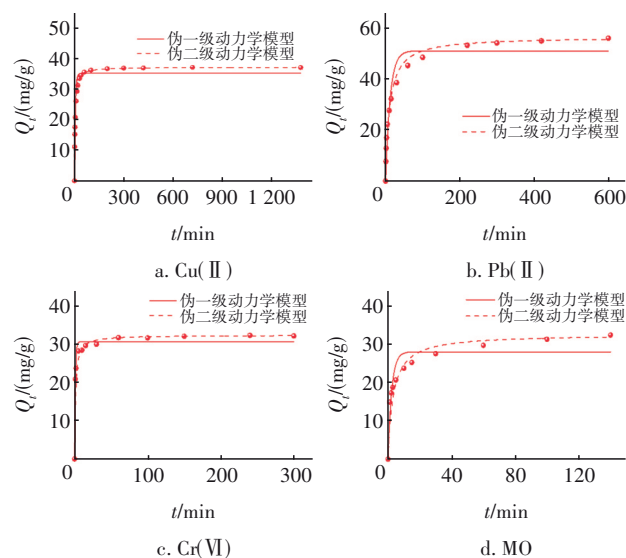


图4 Castor-HTC对重金属与有机染料的吸附动力学拟合

Fig.4 Fitting of adsorption kinetics of heavy metals and organic dyes by Castor-HTC

Castor-HTC吸附四种污染物的动力学拟合参数见表1(温度为25℃,pH为6)。可知,所有伪二级动力学模型的决定系数 $R^2$ 均大于0.99,高于伪一级动力学模型拟合的决定系数。根据伪二级模型计算出重金属和有机染料在该条件下的平衡吸附量与实验求得的最大吸附量相近,进一步表明伪二级动力学模型更适合描述两种吸附剂吸附重金属与有机染料的过程,可见Castor-HTC对四种污染物的吸附属于单层吸附体系,反应过程主要由化学吸附控制。此外还发现,伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对两种吸附剂的吸附动力拟合相关性都

较高。伪一级模型的速率控制取决于物理扩散,而伪二级模型的扩散速率取决于吸附位点的数量。在吸附过程中重金属和有机染料先在 Castor-HTC 表面与官能团进行化学吸附,同时污染物向水热炭内部扩散,这一过程属于物理吸附。所以水热炭吸附剂的吸附过程是化学吸附与物理吸附相结合的过程。先进行化学吸附,吸附速率较快,同时较快达到吸附饱和态。综合来看,Castor-HTC 对四种污染物的吸附受到多种吸附机制的影响。

表 1 伪一级和伪二级模型线性拟合参数

Tab.1 Linear fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

| 项目     | 伪一级动力学模型          |                              |         | 伪二级动力学模型          |                         |         |
|--------|-------------------|------------------------------|---------|-------------------|-------------------------|---------|
|        | $q_e$ /<br>(mg/g) | $k_a$ /<br>$\text{min}^{-1}$ | $R^2$   | $q_e$ /<br>(mg/g) | $k_b$ /[g/(mg·<br>min)] | $R^2$   |
| Cu(Ⅱ)  | 34.83             | 0.20                         | 0.946 6 | 36.86             | 0.008 5                 | 0.999 9 |
| Pb(Ⅱ)  | 51.08             | 0.08                         | 0.944 1 | 56.59             | 0.001 6                 | 0.999 6 |
| Cr(VI) | 30.40             | 0.95                         | 0.967 2 | 31.31             | 0.054 4                 | 0.999 9 |
| MO     | 27.96             | 0.43                         | 0.881 7 | 32.55             | 0.009 3                 | 0.998 7 |

## 2.2.2 吸附等温线

在温度为 25℃、pH 为 6 条件下,Castor-HTC 对不同初始浓度的重金属[Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cr(VI)]和有机染料(MO)进行等温吸附,利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验所得吸附等温线进行拟合。结果表明,Castor-HTC 的 Langmuir 模型拟合数据决定系数  $R^2$  均高于 Freundlich 模型(见表 2),证明 Langmuir 等温吸附模型能够更好地描述该条件下 Castor-HTC 对重金属与有机染料的吸附,意味着其吸附过程以单层化学吸附为主,吸附质分子之间相互作用较低。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models

| 项目     | Langmuir 模型   |       |         | Freundlich 模型 |      |         |
|--------|---------------|-------|---------|---------------|------|---------|
|        | $q_m$ /(mg/g) | $K_L$ | $R^2$   | $K_F$         | $n$  | $R^2$   |
| Cu(Ⅱ)  | 58.48         | 0.446 | 0.906 6 | 22.86         | 6.36 | 0.808 9 |
| Pb(Ⅱ)  | 226.25        | 0.136 | 0.991 6 | 65.01         | 4.42 | 0.915 9 |
| Cr(VI) | 34.04         | 0.060 | 0.973 1 | 10.64         | 4.85 | 0.885 4 |
| MO     | 63.21         | 0.160 | 0.998 3 | 9.70          | 1.90 | 0.941 4 |

由 Langmuir 等温吸附模型计算出 Castor-HTC 在该条件下对 Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cr(VI)和 MO 的吸附容量分别为 58.48、226.25、34.04 和 63.21 mg/g。Freundlich 模型中 Castor-HTC 对 Cu(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)

的  $K_F$  值高于 Cr(VI)和 MO 的,表明 Castor-HTC 对二价重金属阳离子具有更强的吸附亲和力。

对比 Langmuir 等温吸附模型获得的吸附容量与其他炭吸附剂材料的吸附容量,结果见表 3。可以发现,本研究所制备的 Castor-HTC 在去除阳离子重金属污染物[Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)]时表现出较强的吸附潜力,能够成为一种处理水体中重金属污染和有机污染的新型环保吸附剂。

表 3 吸附容量对比

Tab.3 Comparison of adsorption capacity mg/g

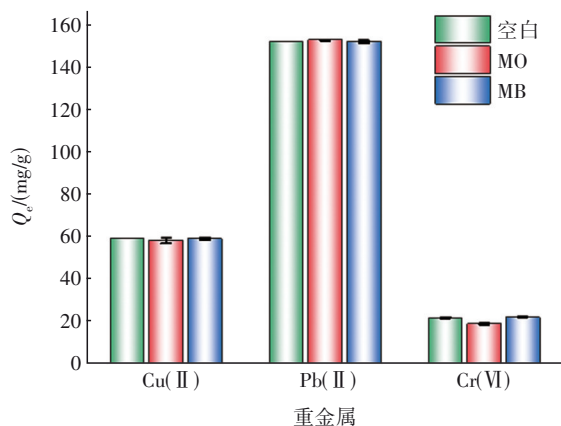
| 项 目                      | Cu(Ⅱ) | Pb(Ⅱ)  | Cr(VI) | MO    |
|--------------------------|-------|--------|--------|-------|
| 葡萄渣生物炭 <sup>[9]</sup>    | 43.47 |        |        |       |
| 橘皮生物炭 <sup>[10]</sup>    | 38.90 |        |        |       |
| 胺基化磁性生物炭 <sup>[11]</sup> |       | 127    |        |       |
| 磁活性炭 <sup>[12]</sup>     |       | 86.20  |        |       |
| 污泥磁性生物炭 <sup>[13]</sup>  |       |        | 13.27  |       |
| 核桃壳生物炭 <sup>[14]</sup>   |       |        | 36.55  |       |
| 纸浆污泥生物炭 <sup>[15]</sup>  |       |        |        | 16.05 |
| 秸秆生物炭 <sup>[16]</sup>    |       |        |        | 12.30 |
| 蓖麻水热炭                    | 58.48 | 226.25 | 34.04  | 63.21 |

## 2.3 干扰物对吸附性能的影响

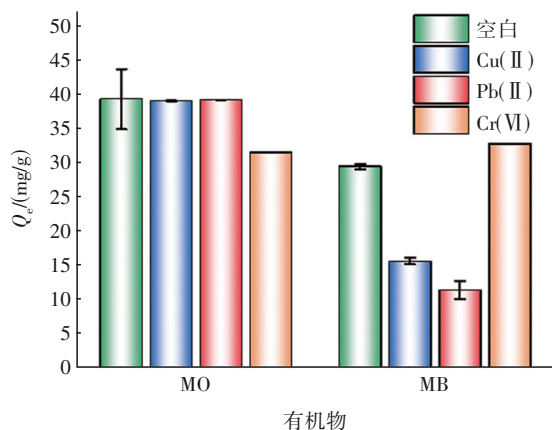
阳离子金属[Na(Ⅰ)和 Ca(Ⅱ)]对 Castor-HTC 吸附重金属阳离子[Cu(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)]吸附量的影响表明,即使在高浓度 Na(Ⅰ)和 Ca(Ⅱ)存在下,Castor-HTC 对 Cu(Ⅱ)的吸附量仅略有下降,证明其对 Cu(Ⅱ)具有较高的选择吸附性。在相同条件下,Na(Ⅰ)对 Castor-HTC 吸附 Pb(Ⅱ)的干扰不显著,而 Ca(Ⅱ)对其有一定影响。这表明相比 Na(Ⅰ),Ca(Ⅱ)对 Castor-HTC 具有更强的吸附亲和力。而 Castor-HTC 对 Ca(Ⅱ)的亲和力大于对 Na(Ⅰ)的,导致部分 Ca(Ⅱ)相比 Na(Ⅰ)占据了更多的 Castor-HTC 表面吸附位点<sup>[17]</sup>,从而部分抑制了其对 Pb(Ⅱ)的吸附。此外,Ca(Ⅱ)与 Cu(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)具有相似的离子结构,因而对 Cu(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)的竞争吸附作用更强,并且浓度越高竞争作用越大。吸附剂对重金属离子的吸附顺序与被吸附离子的电荷数、水合离子半径相关。重金属离子的电荷数越高、半径越小,其越易被吸附到吸附剂表面,因此导致 Ca(Ⅱ)相比 Na(Ⅰ)具有更强的抑制作用。

在 Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cr(VI)、MO、MB 浓度分别为 200、400、100、100、100 mg/L 条件下,Castor-HTC 对重金属与有机染料复合污染的吸附影响如图 5 所

示。从图5(a)可以看出,在配有高浓度MO与MB的废水中,Castor-HTC对Cu(II)和Pb(II)的吸附容量基本不变,证明Castor-HTC对Cu(II)和Pb(II)的选择吸附性能远高于两种有机染料。而在配有高浓度MO的废水中,Castor-HTC对Cr(VI)的吸附容量均略微下降,在该条件下,MO在水中显电负性,与Cr(VI)电性相同,相互竞争吸附位点,导致对Cr(VI)的吸附量略微下降。而MB在水溶液中呈电正性,所以对生物炭吸附重金属酸根离子的影响较小,Cr(VI)的吸附量基本不变。



a. 复合污染对重金属吸附的影响



b. 复合污染对有机物吸附的影响

图5 Castor-HTC对重金属与有机染料复合污染的吸附影响

Fig.5 Adsorption effect of Castor-HTC on combined heavy metal and organic dye pollution

从图5(b)可以看出,Cu(II)和Pb(II)并未明显影响对MO的吸附,证明两种吸附剂在选择性去除复杂水体中重金属污染物的同时也具备了一定同步去除有机染料的能力,二者通过占据Castor-HTC表面不同的吸附位点进行吸附。Cu(II)和Pb(II)对亚甲基蓝的吸附影响较大,这是由于相同电荷造成了竞争吸附干扰,Cr(VI)对带负电的MO造成吸

附干扰,而对带正电的MB不构成干扰,与之前的实验结论相吻合。MB在水中带正电,会与带正电的Castor-HTC之间产生强烈的静电排斥,因此其吸附量相比MO受金属阳离子干扰较大。综上所述,废水中含有不同电负性的有机染料会对Castor-HTC去除重金属酸根离子产生干扰,而几乎不影响阳离子重金属。其中MO在水中呈电负性,与MB电性相反,会对Cr(VI)的吸附去除造成一定干扰,但影响较小。

## 2.4 吸附机制

图6为蓖麻水热炭吸附重金属与有机染料前后的FTIR图谱。可以看出,在吸附前的Castor-HTC光谱中,其显示出丰富的重叠官能团,包括羟基官能团( $\text{—OH}$ )和胺基及亚胺基官能团( $\text{—NH}_2/\text{—NH}$ ,  $3\,432\text{ cm}^{-1}$ )、脂肪族反对称伸缩官能团( $\text{—CH}$ ,  $2\,919/2\,850\text{ cm}^{-1}$ )、羧基官能团( $\text{—C=O}$ ,  $1\,620\text{ cm}^{-1}$ )、芳香胺或亚胺官能团( $\text{—C—N}$ ,  $1\,315\text{ cm}^{-1}$ )、醚类官能团( $1\,029\text{ cm}^{-1}$ )。证明所制备的水热炭表面具有良好的含氮、含氧官能团,能够增强水热炭对重金属离子及有机物的吸附,其中 $\text{—C—N}$ 官能团的出现与水热炭胺基功能化有关<sup>[8]</sup>。

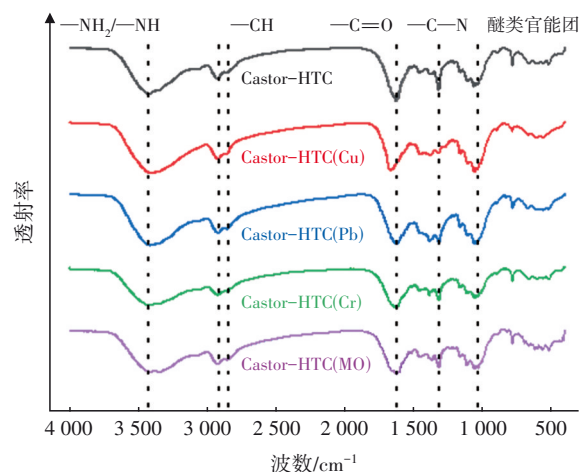


图6 Castor-HTC吸附重金属与有机染料前后的FTIR图谱

Fig.6 FTIR spectra of Castor-HTC before and after adsorption of heavy metals and organic dyes

蓖麻水热炭吸附污染物以后,在 $3\,432$ ( $\text{—OH}$ 和 $\text{—NH}_2/\text{—NH}$ )、 $1\,620$ ( $\text{—C=O}/\text{—COOH}$ )和 $1\,315\text{ cm}^{-1}$ ( $\text{—C—N}$ )附近的峰均发生了不同程度的收缩,证明此处的官能团参与了吸附污染物的反应,这是由于污染物与含氮官能团生成了 $\text{N—Cu/Pb}$ 配合物<sup>[18]</sup>。另外,对于重金属Cu(II)和Pb(II), $1\,620\text{ cm}^{-1}$ (羧基官能团)处的峰收缩比例更大,官能团振

动更强,证明羧基对于阳离子重金属污染物的吸附去除有更强烈的促进作用,可见含氧官能团有利于通过络合反应吸附重金属。对于铬酸根离子,  $3\,432\text{ cm}^{-1}$  (羟基和胺基官能团) 处的峰也发生明显的收缩振动,证明 Castor-HTC 与铬酸根发生表面络合反应,生成了络合物。另外,发现水热炭吸附铬酸根阴离子与阴离子有机物后,  $1\,029\text{ cm}^{-1}$  (醚类官能团) 处有明显的振动收缩,而铜、铅阳离子并无明显变化,这是由于所合成的水热炭中的醚类官能团可参与并促进阴离子的吸附,表面吸附作用可能是静电吸引<sup>[19]</sup>。吸附剂表面电荷对于带电污染物的吸附去除有直接关系,因此通过 Zeta 电位来探究其表面的电负性。未改性的初始水热炭在 pH 为 6 的条件下电位为负,如图 7 所示。而 Castor-HTC 的零点电荷 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) 约为 6.4,此条件下 Castor-HTC 的 Zeta 电位为正,显然胺基接枝后可以显著改变水热炭的表面特性,胺基及亚胺基使其更容易质子化,从而与带负电的铬酸根离子和甲基橙阴离子产生静电相互作用从而被吸附去除。

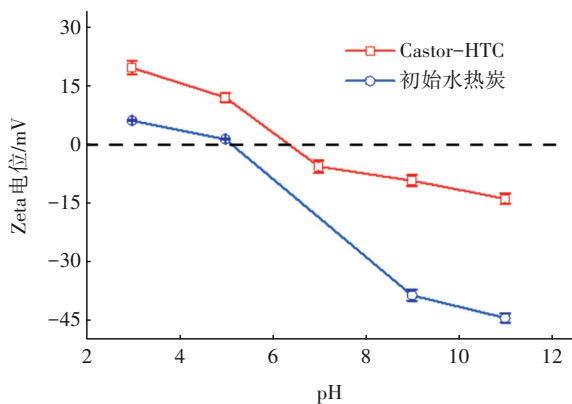


图7 水热炭改性前后不同pH条件下的Zeta电位

Fig.7 Zeta potential of hydrothermal carbon before and after modification under different pH conditions

根据吸附动力学与等温吸附线模型的拟合结果,Castor-HTC的吸附过程符合伪二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型,表明吸附过程以单层化学吸附为主,物理吸附为辅。

通过水热法制备的水热炭对污染物的吸附机理如图8所示。对阳离子重金属的吸附机制主要包括与含氮官能团( $-\text{NH}_2/-\text{NH}-$ )生成配合物和含氧官能团( $-\text{C}=\text{O}/-\text{COOH}$ )的络合作用。而对重金属酸根离子与有机物甲基橙的吸附机制主要为静电吸附和络合作用。

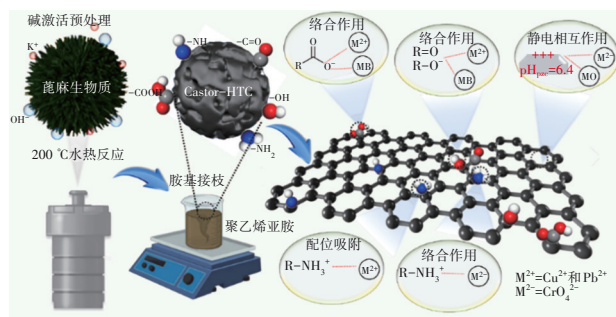


图8 Castor-HTC的吸附机理

Fig.8 Adsorption mechanism of Castor-HTC

## 2.5 循环利用性能

Castor-HTC 吸附再生实验结果表明,经过 5 次吸附后,再生吸附率为 58.8%。这可能是改性后的水热炭在解吸过程中一部分吸附  $\text{Cu}(\text{II})$  的位点未能完全脱附。虽然经历多次吸附-解吸循环后对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附能力有所下降,但其仍具有较高的吸附量,表明所制备的 Castor-HTC 是一种高效稳定且可实际应用的吸附剂。

## 3 结论

① 以蓖麻叶及秆为生物质,通过水热法改性制备了新型高效的 Castor-HTC,其表面粗糙,含有丰富的胺基和亚胺基( $-\text{NH}_2/-\text{NH}-$ )以及含氧官能团( $-\text{COOH}/-\text{C}=\text{O}$ ),可作为配体增强对污染物的吸附容量和吸附稳定性。

② 吸附模型拟合结果表明,吸附过程为单层吸附,且 Castor-HTC 对  $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、MO 的理论最大吸附量分别为 58.48、226.25、34.04、63.21 mg/g。Castor-HTC 对重金属和有机染料的吸附机制主要包括配位去除、静电相互作用与络合作用,并且对有机物的去除主要涉及静电与络合吸附作用。

## 参考文献:

- [1] 李宛鸿. 黑龙江省松花江流域污染协同治理困境及对策研究[D]. 昆明: 云南财经大学, 2023.  
Li Wanhong. Research on the Predicament and Countermeasures of Pollution Collaborative Treatment in Songhua River Basin of Heilongjiang Province [D]. Kunming: Yunnan University of Finance and Economics, 2023 (in Chinese).
- [2] Zhai M D, Fu B M, Zhai Y H, et al. Simultaneous removal of pharmaceuticals and heavy metals from aqueous phase via adsorptive strategy: a critical review

- [J]. Water Research, 2023, 236: 119924.
- [ 3 ] Tawatbundit K, Mopoung S. Activated carbon preparation from sugarcane leaf via a low temperature hydrothermal process for aquaponic treatment [J]. Materials, 2022, 15(6):2133.
- [ 4 ] Guo S S, Liu Y B, Zhang W G, et al. N-doped carbon fibers in situ prepared by hydrothermal carbonization of *Camellia sinensis* branches waste for efficient removal of heavy metal ions [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(59): 88951–88961.
- [ 5 ] Ge Q L, Tian Q, Wang S F, et al. Highly efficient removal of lead/cadmium by phosphoric acid-modified hydrochar prepared from fresh banana peels: adsorption mechanisms and environmental application [J]. Langmuir, 2022, 38(49): 15394–15403.
- [ 6 ] Abbes M, Montana M, Curti C, et al. Ricin poisoning: a review on contamination source, diagnosis, treatment, prevention and reporting of ricin poisoning [J]. Toxicon, 2021, 195: 86–92.
- [ 7 ] Kwon G, Bhatnagar A, Wang H L, et al. A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400:123242.
- [ 8 ] He X Y, Zhang T, Xue Q, et al. Enhanced adsorption of Cu ( II ) and Zn ( II ) from aqueous solution by polyethyleneimine modified straw hydrochar [J]. Science of the Total Environment, 2021, 778:146116.
- [ 9 ] Zheng J C, Liu H Q, Feng H M, et al. Competitive sorption of heavy metals by water hyacinth roots [J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 837–845.
- [10] El Malti W, Hijazi A, Khalil Z A, et al. Comparative study of the elimination of copper, cadmium, and methylene blue from water by adsorption on the citrus *Sinensis* peel and its activated carbon [J]. RSC Advances, 2022, 12(17): 10186–10197.
- [11] Huang X, Wei D, Zhang X W, et al. Synthesis of amino-functionalized magnetic aerobic granular sludge-biochar for Pb ( II ) removal: adsorption performance and mechanism studies [J]. Science of the Total Environment, 2019, 685: 681–689.
- [12] Kang A J, Baghdadi M, Pardakhti A. Removal of cadmium and lead from aqueous solutions by magnetic acid-treated activated carbon nanocomposite [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57 (40) : 18782–18798.
- [13] Liu L H, Liu X, Wang D Q, et al. Removal and reduction of Cr ( VI ) in simulated wastewater using magnetic biochar prepared by co-pyrolysis of nano-zero-valent iron and sewage sludge [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 257:120562.
- [14] Altun T, Kar Y. Removal of Cr ( VI ) from aqueous solution by pyrolytic charcoals [J]. New Carbon Materials, 2016, 31(5): 501–509.
- [15] Chaukura N, Murimba E C, Gwenzi W. Synthesis, characterisation and methyl orange adsorption capacity of ferric oxide-biochar nano-composites derived from pulp and paper sludge [J]. Applied Water Science, 2017, 7(5): 2175–2186.
- [16] Nguyen X C, Nguyen T T H, Nguyen T H C, et al. Sustainable carbonaceous biochar adsorbents derived from agro-wastes and invasive plants for cation dye adsorption from water [J]. Chemosphere, 2021, 282: 131009.
- [17] Pandiarajan A, Kamaraj R, Vasudevan S, et al. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies [J]. Bioresource Technology, 2018, 261: 329–341.
- [18] Deng J Q, Liu Y G, Liu S B, et al. Competitive adsorption of Pb ( II ), Cd ( II ) and Cu ( II ) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 506: 355–364.
- [19] Xu A R, Gong Y M, Sun Q Q, et al. Recoverable cellulose composite adsorbents for anionic/cationic dyes removal [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 238: 124022.

作者简介:陈泰文(2000—),男,辽宁沈阳人,大学本科,主要从事水污染处理研究。

E-mail:twchen22@mails.jlu.edu.cn

收稿日期:2025-04-24

修回日期:2025-06-15

(编辑:任莹莹)