

秸秆生物质炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的影响因素研究^①

贾明云, 王 芳, 卞永荣, 杨兴伦, 谷成刚, 宋 洋, 蒋 新*

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘 要: 生物质炭在吸附土壤中重金属和有机污染物方面发挥着重要作用, 然而关于生物质炭吸附重金属的影响因素研究较少。以小麦和玉米秸秆为原料制备生物质炭, 分析了生物质炭和溶液性质对水溶液中 Cu^{2+} 吸附的影响。结果表明生物质炭可有效吸附 Cu^{2+} , 且不易解吸。 Cu^{2+} 吸附量随 pH 和 Cu^{2+} 初始浓度的升高而增加; 高温炭对 Cu^{2+} 的吸附随离子强度增强而增大; 柠檬酸抑制低温炭对 Cu^{2+} 的吸附, 而腐植酸促进 Cu^{2+} 吸附; 生物质炭灰分对 Cu^{2+} 吸附无显著影响。

关键词: 热解; 络合作用; 沉淀作用; 离子交换

中图分类号: X53

由于高强度、密集型种植过程中农药、化肥等的施用, 以及工业、交通和城市化进程的发展, 致使有毒有害污染物已从水、土、气等多种渠道进入人类赖以生存的土壤环境^[1]。据报道, 我国受重金属污染的耕地近 2 000 万 hm^2 , 约占总耕地面积的 1/5, 而每年生产出的受重金属污染的粮食约 1 200 万 t ^[2], 已严重威胁到人体健康。修复重金属污染土壤, 实现农业清洁生产、保证农产品质量安全已成为亟待解决的重大农业、环境和食品安全问题^[1, 3]。目前重金属污染土壤修复主要有两种途径, 一是利用生物或工程技术措施从土壤中带走重金属; 二是改变重金属在土壤中的存在形态, 降低其迁移性和生物有效性^[4]。前一种方法在一定程度上降低土地的当下产出率, 加剧粮食紧张问题。而选用廉价、环境友好的吸附改良材料固定土壤中的重金属, 降低其植物可利用性, 则可能实现既保证粮食生产又保证农产品安全。

利用农业废弃物在厌氧条件下制备的生物质炭, 在固碳减排、供肥增产、改良土壤酸性等方面已经发挥了重要的作用^[5-7]。生物质炭表面具有巨大的比表面积, 多级孔隙结构和丰富的有机含氧官能团, 在吸附固持重金属类污染物方面具有巨大的潜能^[8]。目前, 通过添加生物质炭固定土壤中的 Pb、Cd、Cu、Ni 等重金属, 降低其迁移性、生物有效性和植物毒性等方面, 已有相关的研究^[9-11]。然而, 大多数的研

究只关注于在特定条件下生物质炭对重金属的吸附能力, 而忽视了环境条件对生物质炭吸附重金属的影响^[12]。事实上, 不同温度条件下制备的生物质炭的物理化学性质如 pH、灰分含量、表面结构形态等存在极大的差异^[13-14], 而环境条件如土壤 pH、根系分泌的小分子有机酸以及土壤腐殖化过程中产生的大分子腐植酸等均会影响重金属在土壤中的存在形态^[15-17], 因此不同温度下制备的生物质炭在不同环境条件下对重金属的吸附能力及主导吸附机制可能会存在差异。

本文以 Cu^{2+} 为例, 研究了不同温度条件下热解制备的小麦和玉米秸秆炭对 Cu^{2+} 的吸附能力, 并通过改变体系条件, 探讨了灰分、pH、 Cu^{2+} 初始浓度、离子强度以及小分子柠檬酸和大分子胡敏酸对 Cu^{2+} 吸附的影响, 以期阐明生物质炭对 Cu^{2+} 吸附的主导作用机制。

1 材料与方法

1.1 生物质炭的制备与表征

选取大宗型作物小麦和玉米秸秆作为制备生物质炭的物料来源。生物质炭的制备采用热裂解方法, 具体为: 小麦/玉米秸秆在采回后先用去离子水洗净, 切成小段并在 80°C 下烘干, 然后转移至加热炭化炉中(专利号: ZL200920232191.9), 在氮气保护下采用

基金项目: 国家自然科学基金项目(41030531, 41271464)、农业部公益性行业专项(201203045)和中国科学院知识创新工程青年人才类重要方向项目(KZCX2-EW-QN403)资助。

* 通讯作者(jiangxin@issas.ac.cn)

作者简介: 贾明云(1985—), 女, 河南南阳人, 博士研究生, 主要研究方向为土壤化学与污染控制技术。E-mail: myjia@issas.ac.cn

逐步升温的方法制备最终炭化温度分别为 300℃、400℃、500℃和 600℃生物质炭。室温冷却后磨碎过 0.25 mm 筛,并分别记为 W300 ~ W600 和 M300 ~ M600。

生物质炭的基本理化性质见表 1,其中 C、H、N 元素含量采用碳氢氮元素分析仪测定(Vario MICRO, 德国),O 含量采用差减法($O(g/kg) = (1 - C\% - N\% - H\%) \times 1000$)计算。生物质炭表面有机含氧官能团含量

测定采用 Boehm 滴定法^[18],其他参数的测定具体参照文献[8,14]。生物质炭表面形态和元素组成用 SEM-EDS (Hitachi-3400N, 日本)测定,随热裂解温度的升高,生物质炭的比表面积增加,表面由单一的大孔结构发展为多级孔隙(图 1)。EDS 结果表明灰分中的主要组成元素为 Si,其次为 Ca, Mg, K, P, Fe 和 S。随生物质炭热裂解温度的升高,各种灰分元素的百分比含量均增加。

表 1 不同温度小麦和玉米秸秆生物质炭理化性质
Table 1 Physico-chemical properties of wheat or maize-straw-derived biochars produced at different temperatures

生物质炭	元素含量(g/kg)				灰分 (g/kg)	有机官能团(cmol/kg)				CEC (cmol/kg)	pH
	C	H	N	O		总酸度	羧基	内酯基	酚羟基		
W300	572.0	47.4	28.0	352.6	34.1	509	44	70	395	13.77	7.22
W400	576.0	47.1	28.2	348.7	37.6	63	6	0	57	11.32	7.51
W500	584.0	44.2	27.6	344.2	40.4	37.8	0	0	37.8	8.63	9.83
W600	596.0	39.3	27.8	336.9	46.1	34	0	0	34	7.55	10.0
M300	600.0	28.0	24.9	347.1	47.7	460	60	48	352	15.30	8.18
M400	603.4	14.9	13.0	368.7	48.9	231	14	41	176	10.71	8.15
M500	622.4	50.5	8.1	319.0	56.3	55	19	0	36	5.61	9.66
M600	805.0	18.0	6.8	170.2	71.6	45	0	0	45	7.14	9.77

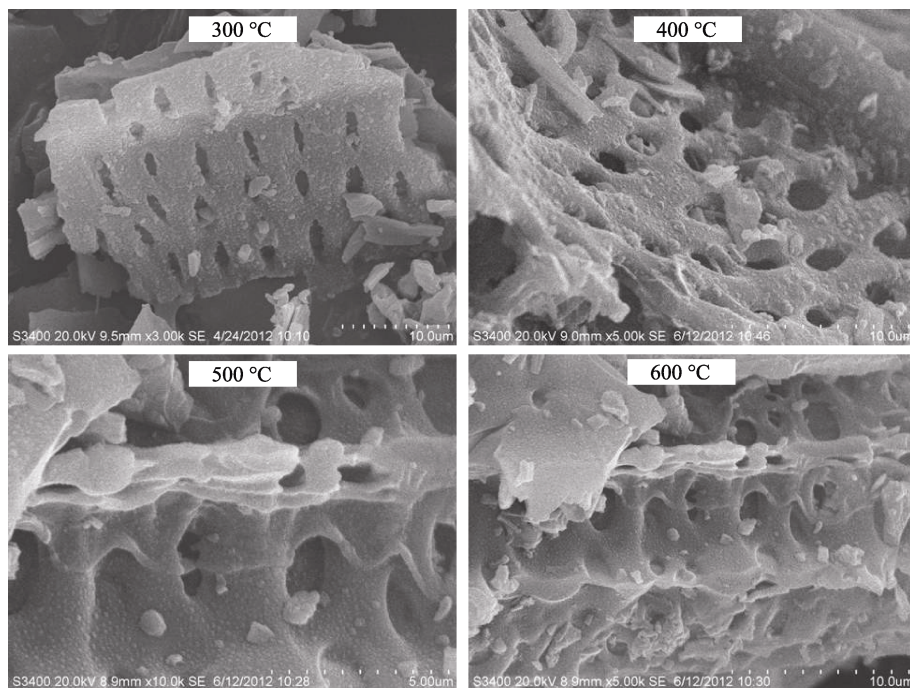


图 1 不同温度玉米秸秆炭的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of maize-straw-derived biochars produced at different temperatures

1.2 不同生物质炭对 Cu^{2+} 吸附与解吸

分别称取 300℃、400℃、500℃和 600℃制备的小麦和玉米秸秆炭 0.2 g 于 50 ml 聚乙烯离心管中,各备两份,一份离心管中加入 20 ml 含有 0.1 mmol/L $Cu(NO_3)_2$ 和 0.01 mol/L $NaNO_3$ 的 NaAC/HAC 缓冲液(NaAC : 0.07 mol/L, HAC : 0.03 mol/L),控制体系

pH 为 4.9。另一份离心管不调节 pH,直接向聚乙烯离心管中加入含有 0.1 mmol/L $Cu(NO_3)_2$ 的 0.01 mol/L 的 $NaNO_3$ 溶液。在 $(25 \pm 0.5)^\circ C$ 条件下以 15 r/min 的速度在旋转培养器(WH-962, 苏州)上振荡 24 h,再以 4 000 r/min 的速度离心 15 min,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,用火焰原子吸收光谱仪(AAS Vario 6, 德国)

测定滤液中 Cu²⁺ 的浓度。生物质炭对溶液中 Cu²⁺ 的吸附量可以用初始加入量及吸附后滤液中的残留量计算得出。

吸附后的生物质炭分别用 20 ml 18.2 MΩ 超纯水、pH 4.5 的人工模拟酸雨(HNO₃ : H₂SO₄ = 1 : 4)、含 1.0 mol/L 的 Na⁺ 或 Ca²⁺ 的硝酸盐溶液洗入聚乙烯离心管,采用吸附试验相同的条件下振荡 24 h,离心,过滤,火焰原子吸收光度法测定滤液中解吸下来的 Cu²⁺ 的浓度。

1.3 影响 Cu²⁺ 吸附的因素

1.3.1 灰分 分别称取 300℃ 和 600℃ 制备的小麦和玉米秸秆炭 2.7 g 于 200 ml 三角瓶中,加入 100 ml 0.1 mol/L HCl,强力电动磁力搅拌器搅拌 4 h,离心弃去上层清液。再次用 0.1 mol/L HCl 将生物质炭颗粒洗入 200 ml 三角瓶中,搅拌,离心弃去上层清液,重复 4 次以去除灰分。然后用去离子水洗至无 Cl⁻ 检出,去除灰分后的生物质炭干燥后磨碎过 0.25 mm 筛。分别称取去除灰分前后的 300℃ 和 600℃ 小麦和玉米秸秆炭 0.2 g 于 50 ml 聚乙烯离心管中,加入 20 ml 含 0.1 mmol/L Cu(NO₃)₂ 和 0.01 mol/L NaNO₃ 的 NaAC/HAC 缓冲液,控制体系 pH 为 4.9。采用 1.2 同样的方法,在 (25±0.5)℃ 条件下振荡,离心,过滤,测定滤液中残留 Cu²⁺ 的浓度。

1.3.2 pH 分别称取 300℃ 和 600℃ 制备的小麦和玉米秸秆炭 0.2 g 于 50 ml 聚乙烯离心管中,加入 10 ml 0.02 mol/L 的 NaNO₃ 作为背景电解质,然后用一定量的 0.1 mol/L HCl 调节体系 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0 左右,稳定 24 h。从浓度为 2.0 mmol/L 的 Cu(NO₃)₂ 储备液中分别加入 1.0 ml Cu²⁺,并用水(HCl 调节超纯水,使其 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0)补充体系总体积为 20 ml。采用 1.2 同样的方法,在 (25±0.5)℃ 条件下振荡,离心,过滤,测定滤液中残留 Cu²⁺ 的浓度。

1.3.3 Cu²⁺ 初始浓度 分别称取 300℃ 和 600℃ 制备的小麦/玉米秸秆炭 0.2 g 于 50 ml 聚乙烯离心管中,加入 10 ml 0.02 mol/L 的 NaNO₃ 作为背景电解质,然后用 0.1 mol/L HCl 调节体系 pH 为 5.0 ± 0.2,稳定 24 h。从浓度为 50 mmol/L Cu(NO₃)₂ 储备液中分别加入一定量的 Cu²⁺ 和超纯水,使体系 Cu²⁺ 浓度分别为 0.02 ~ 5.0 mmol/L。采用 1.2 同样的方法,在 (25±0.5)℃ 条件下振荡,离心,过滤,测定滤液中残留 Cu²⁺ 的浓度。

1.3.4 离子强度 分别称取 300℃ 和 600℃ 制备的玉米秸秆炭 0.2 g 于 50 ml 聚乙烯离心管中,加入 10 ml 0.02 mol/L 的 NaNO₃ 作为背景电解质,然后

用 0.1 mol/L HCl 调节体系 pH 为 5.0 ± 0.2,稳定 24 h。分别从 Cu(NO₃)₂ 和 KNO₃ 储备液中加入 Cu²⁺ 和 K⁺,使每 20 ml 悬液中含有 0.1 mmol/L Cu²⁺ 和 0 ~ 0.8 mol/L K⁺。采用 1.2 同样的方法,在 (25±0.5)℃ 条件下振荡,离心,过滤,测定滤液中残留 Cu²⁺ 的浓度。

1.3.5 有机配体 分别称取 300℃ 制备的玉米秸秆炭 0.2 g 于 50 ml 聚乙烯离心管中,加入 10 ml 0.02 mol/L 的 NaNO₃ 作为背景电解质,然后用 0.1 mol/L HCl 调节体系 pH 为 5.0 ± 0.2,稳定 24 h。分别从 Cu(NO₃)₂、柠檬酸(CA)和胡敏酸(HA,购自国际胡敏酸协会)储备液中加入 Cu²⁺、CA 和 HA,使每 20 ml 悬液中含有 0.1 mmol/L Cu²⁺ 和 0 ~ 1.0 mmol/L 的 CA 或 0 ~ 2.0 mg/L 的 HA。采用 1.2 同样的方法,在 (25±0.5)℃ 条件下振荡,离心,过滤,测定滤液中残留 Cu²⁺ 的浓度。

以上吸附试验(1.2 和 1.3)均设置 3 个重复。

1.4 质量控制与数据分析

为了减小实验误差,每次实验均设置了只加背景电解质和相应浓度 Cu²⁺ 而无生物质炭的空白对照,在用火焰原子吸收光谱仪测定 Cu²⁺ 时,每次测定均控制标准曲线的线性相关系数在 0.999 以上,测定过程中每隔 10 个样品,插入一个已知浓度的 Cu 标准样品来检查标准曲线。

溶液中 Cu²⁺ 的吸附量计算公式为:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为生物质炭吸附 Cu²⁺ 的量 (mg/kg); C_0 为加入 Cu²⁺ 的初始浓度 (mg/L); C_e 为吸附后滤液中残留 Cu²⁺ 的浓度 (mg/L); V 为体系的总体积 (ml); m 为加入的生物质炭的质量 (g)。

用 Freundlich 方程来拟合实验数据,其表达式为:

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

式中: Q_e 为平衡时生物质炭吸附 Cu²⁺ 的量 (mg/kg); C_e 为平衡时滤液中残留 Cu²⁺ 的浓度 (mg/L); K_f 和 n 是 Freundlich 常数,分别与吸附容量和吸附强度有关。当 $n = 1$ 时,吸附等温线为线性,当 $n < 1$ 时,吸附等温线为非线性。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭制备温度对 Cu²⁺ 吸附的影响

图 2 是平衡 24 h 后,不同热解温度下制备的小麦和玉米秸秆炭对溶液中 Cu²⁺ 的吸附量(图 2a)及解吸量(图 2b)。在不同介质体系中,生物质炭对 Cu²⁺

吸附能力存在极大差异。在 pH 4.9 的缓冲体系中, 随热解温度的升高, 小麦秸秆炭对 Cu^{2+} 的吸附量逐渐增加, 特别是 600°C 时, 其吸附量迅速增加; 而玉米秸秆炭对 Cu^{2+} 的吸附量基本无显著变化(仅在 500°C 下其吸附量略有降低)。在无缓冲条件下, 各生物质炭对 Cu^{2+} 的吸附均达到 97% 以上, 故无显著差异。以上结果与 Uchimiya 等^[13]的报道有所不同。他们将棉花壳制备的不同温度的生物质炭添加到土壤后, 发现其对初始浓度为 0.3 mmol/L Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量随生物质炭制备温度的升高而降低。不同生物质炭对 Cu^{2+} 吸附能力的差异可能与生物质炭的表面理化性质有关, 由表 1 可以看出, 随热解温度的升高, 小麦和玉米秸秆炭的 H/C 比下降, 表明生物质炭中的聚合烃类, 脂肪酸、木质素、纤维素和半纤维素含

量下降^[19], 生物质炭表面的有机含氧官能团种类和数量均减少 (Boehm 滴定)。此外, 随热解温度的升高, 生物质炭的 pH 升高, 灰分含量增加, CEC 降低。生物质炭表面的这些差异均可能影响其对 Cu^{2+} 的吸附。例如, 在无缓冲体系中, 生物质炭灰分中的碱性物质释放到溶液中使体系 pH 升高^[20]。本研究通过测定发现, 吸附平衡后滤液 pH 均在 7.9 以上, 可能会形成铜的氢氧化物或碳酸盐沉淀^[21]。张晋京等^[22]利用 X 射线吸收精细结构(EXAFS)分析方法发现, 当 pH 为 8 时, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中已形成 Cu 的沉淀物。沉淀作用可能是无缓冲条件下 Cu^{2+} 吸附量增加的原因。此外, CEC 可能与交换性吸附有关, 而表面有机含氧官能团种类与数量则可能与络合吸附有关。因此, 需要对这些因素进行逐一分析。

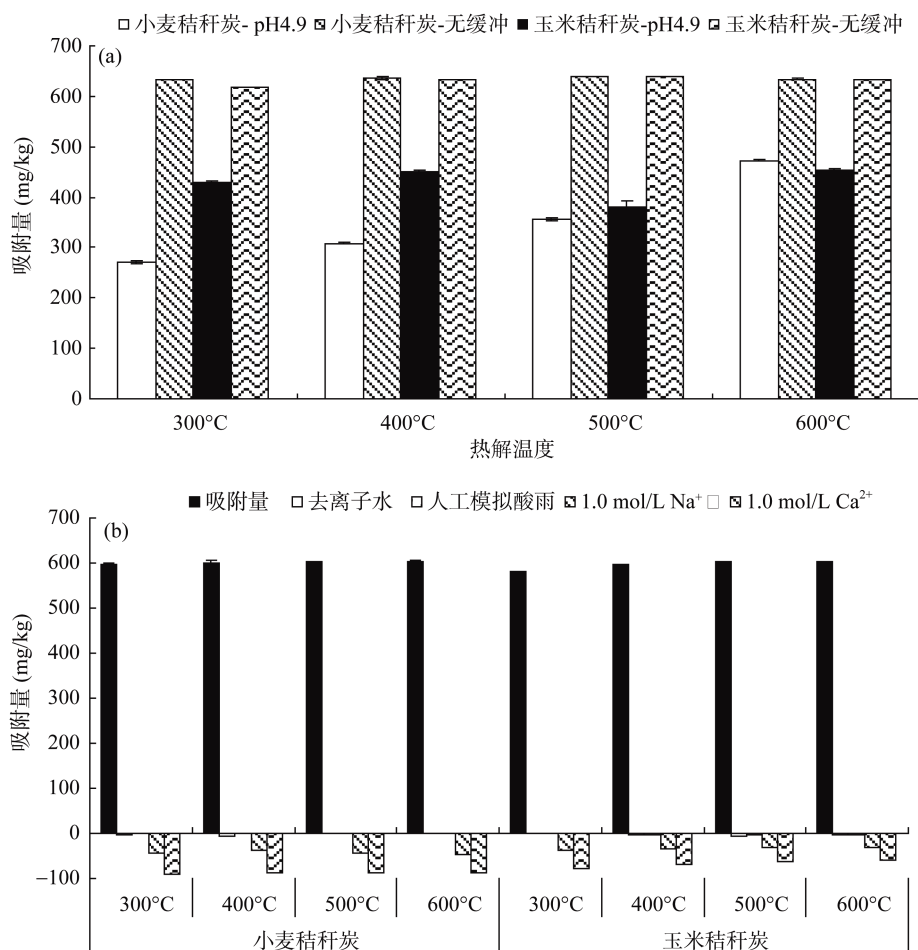


图 2 不同温度秸秆炭对 Cu^{2+} 的吸附与解吸

Fig. 2 Sorption and desorption amounts of Cu^{2+} on straw-derived biochars produced at different temperatures

由图 2b 可以看出, 生物质炭对 Cu^{2+} 的吸附强度较大, 不易被解吸。不同解吸溶剂对 Cu^{2+} 的解吸能力不同。去离子水和 pH 4.5 的人工模拟酸雨对 Cu^{2+} 的解吸量基本可以忽略, 而高浓度盐基离子尤其是二价 Ca^{2+} 对 Cu^{2+} 的解吸量相对较大, 约为 Na^+ 的 2

倍。振荡 24 h 后, 大约有 9.5%~14% 吸附的 Cu^{2+} 被 Ca^{2+} 交换下来。表明阳离子交换作用可能是生物质炭吸附 Cu^{2+} 的一个作用机制。因此, 必须对生物质炭理化性质及外界因素进行研究来阐明生物质炭吸附 Cu^{2+} 的主导因素及作用机制。

2.2 灰分的影响

以灰分含量差异较大的低温 300℃ 和高温 600℃ 制备的生物质炭为例，用 HCl 去除灰分前后生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量见图 3。去除灰分后，低温和高温生物质炭对溶液中 Cu²⁺ 的吸附均略有降低，且高温生物质炭的降幅略大。随制备温度的升高，生物质炭中灰分含量增加，尤其是 600℃ 制备的玉米秸秆炭的灰分含量最高(表 1)。然而在 P = 0.05 水平上，去除灰分后生物质炭对溶液中 Cu²⁺ 吸附量与之前相比，并无显著性差异(SPSS 16.0)。Ricou 等^[23]认为表面吸附和沉淀作用是飞灰去除溶液中 Cu²⁺ 的主要作用机制，但不排除 Cu 以氢氧化物形态被吸附。然而，在 pH 5.0、Cu(NO₃)₂ 初始浓度为 0.1 mmol/L 条件下，溶液中的 Cu 主要以自由态 Cu²⁺ 形式存在^[21]。因此，生物质炭对溶液中 Cu 的吸附，可能主要通过自由态 Cu²⁺ 与生物质中的有机含氧官能团或灰分中的铝硅酸盐形成内圈配位化合物吸附或沉淀在灰分的表面^[23-24]。由表 1 可以看出，小麦和玉米秸秆炭本身含有的灰分含量较低，只有 34 ~ 72 g/kg。而 SEM-EDS 测定结果显示，灰分中的硅铝氧化物含量较低，只有 2 ~ 12 g/kg 左右。此外，缓冲体系中本身含有较高浓度的 Na⁺(0.08 mol/L)，可能与 Cu²⁺ 竞争吸附位点，从而掩盖了灰分的效应。这二者可能是本实验中去除灰分前后 Cu²⁺ 的吸附量无显著差异的原因。因此，在以下实验中均采用 HCl 调节炭水体系 pH 稳定，来代替缓冲盐体系。

2.3 pH 的影响

图 4 为不同 pH 下 300℃ 和 600℃ 小麦和玉米秸秆炭对溶液中 Cu²⁺ 的吸附量。总体来看，随 pH 的升高，Cu²⁺ 的吸附量增加。当溶液中 Cu²⁺ 初始浓度为 0.1 mmol/L 时，在 3.0 ≤ pH ≤ 6.0 范围内，Cu²⁺ 的

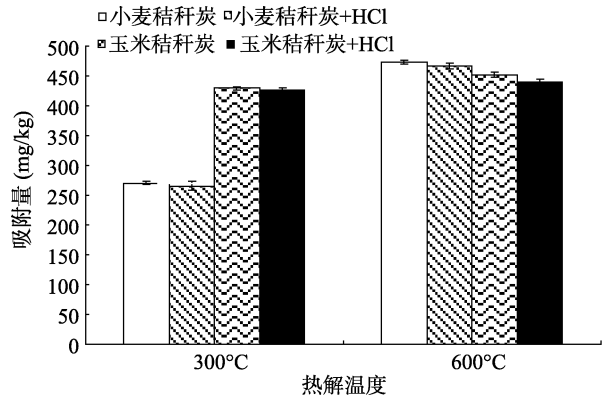
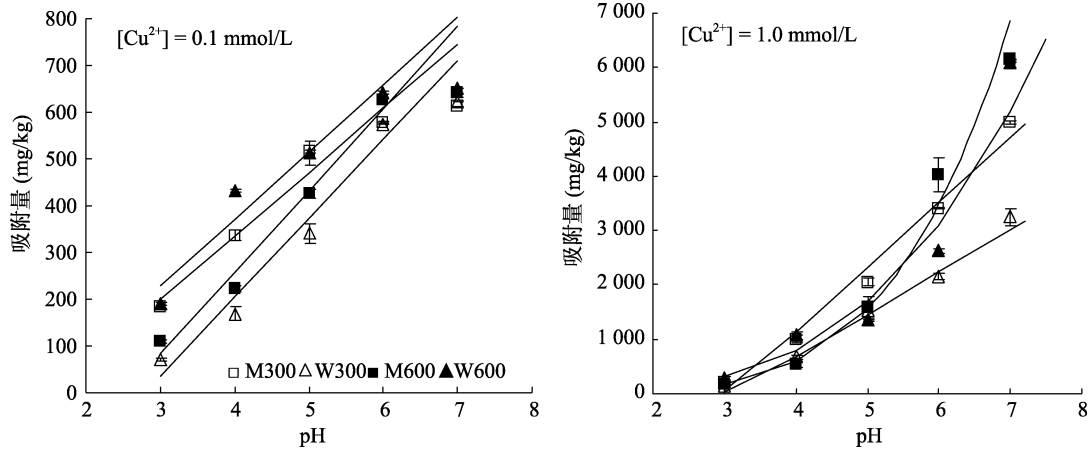


图 3 去除灰分前后秸秆生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量
Fig. 3 Sorption amounts of Cu²⁺ on the straw-derived biochars before and after removal of ash

吸附量与 pH 呈正相关关系(R² 在 0.95 ~ 0.99)。体系 pH 6.0 时，约 90%(300℃ 生物质炭)和 97%(600℃ 生物质炭)的 Cu²⁺ 被吸附，故 pH 增加至 7.0 时，Cu²⁺ 吸附量的增幅下降。当 Cu²⁺ 初始浓度为 1.0 mmol/L 时，低温(300℃)制备的生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附与 pH 仍然呈正相关关系，R² 分别为 0.983(玉米秸秆炭)和 0.986(小麦秸秆炭)。然而高温生物质炭(600℃)对 Cu²⁺ 的吸附量却随 pH 的升高呈幂函数增长。生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附随 pH 的变化与张淑琴等^[24]利用活性炭吸附重金属离子的研究结果相似，认为低 pH 下炭表面的羧基、酚羟基等含氧官能团跟水溶液中的 H⁺ 结合，占据了有效吸附位，故吸附容量相对较低；随 pH 升高，生物质炭表面带负电荷量增加^[25]，有助于 Cu²⁺ 在静电引力的诱导下到达生物质炭的表面，可能是高 pH 下 Cu²⁺ 吸附量相对较高的一个原因。此外，当溶液 pH ≥ 5.6 时，溶液中除 Cu²⁺ 外，还有 Cu(OH)⁺ 和 (Cu(OH)₂)²⁺ 甚至 Cu(OH)₂ 存在^[22]，表面配位络合作用和沉淀作用增强，可能是高 pH 下 Cu 吸附量迅速增加的又一原因。



(实线为线性和幂函数(右图中 600℃ 生物质炭)拟合结果)

图 4 不同 pH 下秸秆生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量

Fig. 4 Sorption amounts of Cu²⁺ on straw-derived biochars at different pH values

2.4 Cu²⁺ 初始浓度

随溶液中 Cu²⁺ 浓度的增加, 生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量增加(图 5)。不同 Cu²⁺ 初始浓度下, 300℃和 600℃小麦/玉米秸秆炭对溶液中 Cu²⁺ 的吸附量与溶液中 Cu²⁺ 的残留量之间均可以用 Freundlich 等温吸附方程拟合(R^2 均大于 0.99)。300℃和 600℃小麦/玉米秸秆炭对 Cu²⁺ 的吸附容量 K_f 分别为 158.3、541.9 和 284.7、335.6, n 值分别为 0.625、0.304 和 0.545、0.424。 K_f 越大, 表明平衡时生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量越大; n 值越小, 则吸附等温线的非线性程度越高, 吸附越容易发生。从以上拟合结果来看, 高温制备的生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附优于低温生物质炭。然而, 从图 5 可以看出, 在高 Cu²⁺ 浓度下($C_0 \geq 0.25$ mmol/L), 低温生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量却远远高于高温制备的生物质炭。造成不同 Cu²⁺ 初始浓度下低温和高温生物质炭对 Cu²⁺ 吸附量差异的原因, 可能是低温和高温条件下制备的生物质炭表面性质的差异, 所导致的其主导吸附机制不同。由表 1 可以看出, 300℃下制备的生物质炭表面含有羧基、内酯基和酚羟基等有机含氧官能团, 而 Cu²⁺ 易于与这些官能团络合形成内圈配合物, 因此配位络合作用可能是低温生物质炭吸附 Cu²⁺ 的主要作用机制^[26]。而在高温生物质炭中这些有机含氧官能团基本全部消失, 取而代之的是一些碱性官能团如 CO₃²⁻、PO₄³⁻ 等^[20], 与 Cu²⁺ 结合形成沉淀^[27]。因此, 低 Cu²⁺ 条件下, 高温比低温生物质炭的吸附量大。除了表面富含有机官能团外, 300℃制备的生物质炭表面阳离子交换量 (CEC) 亦较 600℃生物质炭高 (表 1), 因此, 可能促使低温生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量在高 Cu²⁺ 浓度下较高温生物质炭高。

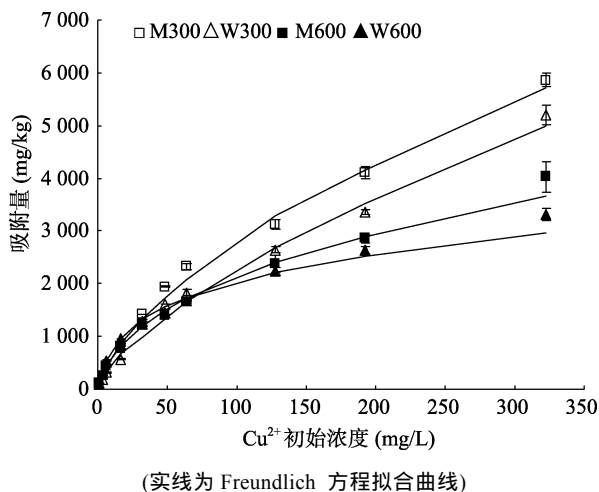


图 5 不同初始浓度下秸秆生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量
Fig. 5 Sorption amounts of Cu²⁺ on straw-derived biochars in different initial Cu²⁺ concentrations

2.5 离子强度的影响

溶液离子强度是控制静电相互作用的一个重要因素, 本文以 KCl 的浓度来表征溶液离子强度的大小。图 6 为 KCl 浓度为 0~0.8 mol/L 条件下 300℃和 600℃玉米秸秆炭对 Cu²⁺ 的吸附去除率。随着 K⁺ 浓度升高, 300℃玉米秸秆炭对 Cu²⁺ 的平均吸附去除率分别为 72.8%、72.6%、73.2%、72.2% 和 65.7%。用 SPSS 16.0 统计分析($P=0.05$)发现, 0、0.01、0.1 和 0.5 mol/L K⁺ 存在下, 生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附率没有显著性差异; 而当 K⁺ 浓度为 0.8 mol/L 时, 开始显现出 K⁺ 的竞争作用, Cu²⁺ 在生物质炭上的吸附率显著降低。表明络合配位是低温生物质炭吸附 Cu²⁺ 的主导吸附机制, 阳离子交换作用在 Cu²⁺ 吸附中居于次要地位。而随离子强度的增加, 600℃玉米秸秆炭对 Cu²⁺ 的吸附去除率增大, 其吸附量与 $\lg C(K^+)$ 呈显著正相关关系。Petruzzelli 等^[28]的研究结果表明, 阳离子交换作用主导下, 土壤对 Cu²⁺ 的吸附随溶液离子强度的增加而降低。Naidu 等^[29]发现, pH<PZC (等电点) 时, 表面以可变电荷为主的氧化土对 Cd²⁺ 的吸附由专性吸附作用主导, 其吸附量随溶液离子强度的增加而增加。Degryse 等^[30]的研究发现随溶液中 Ca²⁺ 浓度增加, 酸性和中性土壤中 Cu²⁺ 的有效浓度均降低, 尤其是在 pH 7.1 的中性其降幅更大, 认为是高 Ca²⁺ 降低了可溶性有机物质的浓度。此外, 高温 (600℃) 玉米秸秆炭含有较多的 CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻, 与 Cu²⁺ 形成的沉淀物在同离子效应下的溶解度降低^[20]。专性吸附、可溶性有机质降低和同离子效应可能是 600℃玉米秸秆炭的吸附量随离子强度增加而增加的原因。

2.6 有机配体的影响

小分子柠檬酸(CA)和大分子的胡敏酸(HA)存在条件下, 300℃玉米秸秆炭对 Cu²⁺ 的吸附量随有机酸浓度的变化见图 7。CA 显著抑制了生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附, 其吸附量 Q_e 与溶液中 CA 浓度呈显著负相关关系。CA 在水中具有较高的溶解度, 每个柠檬酸分子含有 3 个羧基, 可与溶液中的 Cu²⁺ 络合^[31], 且形成的 CA-Cu 络合物可溶, 不容易与生物质炭形成三元络合物。因此, 柠檬酸浓度越高, 对 Cu²⁺ 吸附的抑制作用越强。HA 对 Cu²⁺ 在生物质炭上的吸附有弱促进作用(图 7)。这是因为 HA 在酸性条件(pH 5.0)下主要以团聚状存在, 以这种形态存在的 HA 与 Cu²⁺ 的络合仅限于表面活性基团^[32]。此外, Kasozi 等^[33]的研究表明, 生物质炭表面可以通过疏水作用和范德华作用力吸附 HA。因此, HA 表面形成的 HA-Cu 络合物在一定程度上推动了 Cu²⁺ 在生物质炭上的吸附。

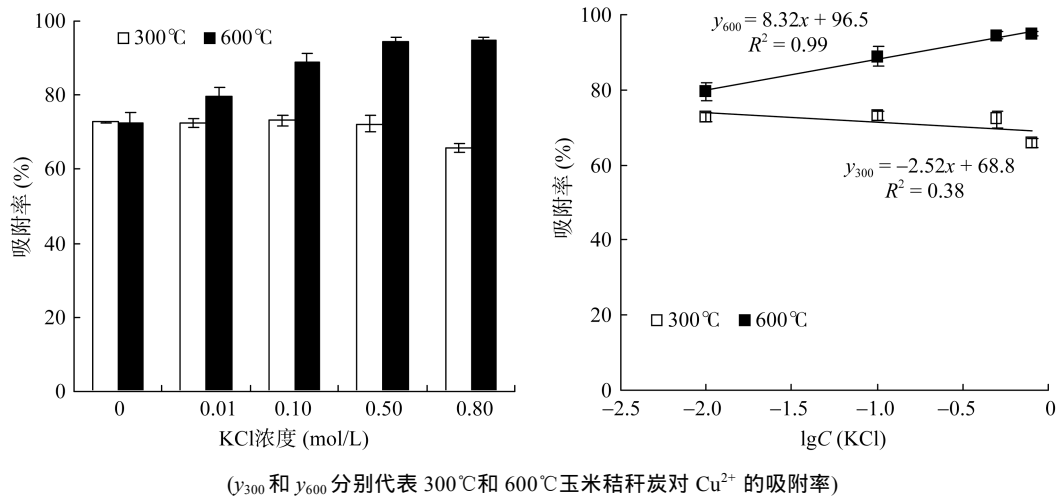


图 6 不同离子强度下玉米秸秆炭对 Cu²⁺ 的吸附率

Fig. 6 Sorption proportion of Cu²⁺ on maize-straw-derived biochars with different ionic strengths

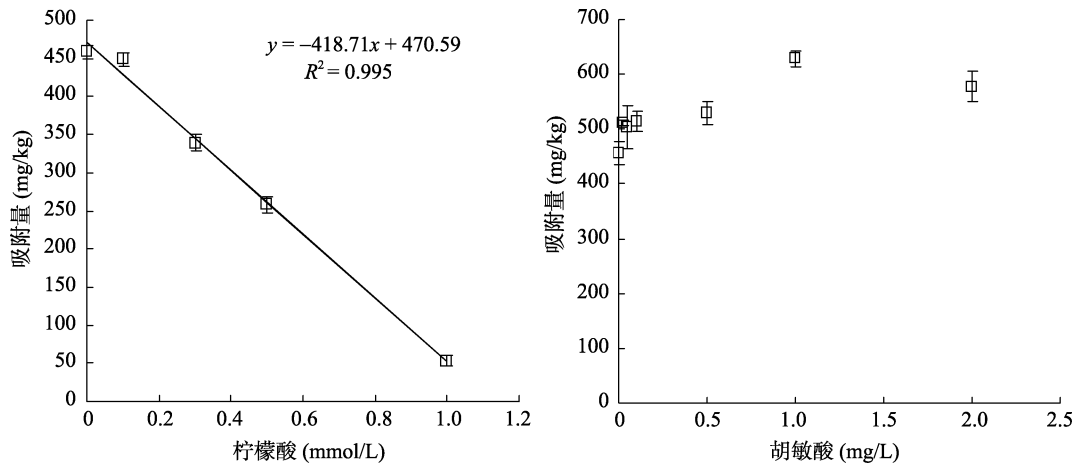


图 7 有机配体对玉米秸秆炭吸附 Cu²⁺ 的影响

Fig. 7 Effects of organic ligands on Cu²⁺ sorption to maize-straw-derived biochar

3 结论

(1) 生物质炭对 Cu²⁺ 有强吸附作用 即使在 1.0 mol/L Ca(NO₃)₂ 溶液中的解吸量也只有 10% 左右。

(2) 在低 Cu²⁺ 浓度下 (0.1 mmol/L) ,高温生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量大于低温生物质炭。生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附量随溶液 pH 的升高迅速增加 ,而生物质炭中的灰分对 Cu²⁺ 的吸附无显著影响。

(3) 生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附等温线呈非线性 , 吸附强度大 (Freundlich 方程拟合 , $n < 1$)。随溶液中离子强度增加 , 低温生物质炭 (300℃) 对 Cu²⁺ 的吸附量无显著变化 , 高温生物质炭 (600℃) 对 Cu²⁺ 的吸附量增加。小分子柠檬酸抑制 Cu²⁺ 的吸附 , 而大分子的腐殖酸(HA)促进了 Cu²⁺ 的吸附。

(4) 低温生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附以表面配位络合为主 , 而高温生物质炭对 Cu²⁺ 的吸附可能以表面沉淀作用为主。阳离子交换作用在 Cu²⁺ 吸附中居于

次要地位。

参考文献：

- [1] 赵其国. 重视农业“安全质量”, 加强农业“清洁生产”[J]. 土壤, 2001, 33(5): 225-226
- [2] 王海慧, 恂恒福, 罗瑛, 刘壮, 高玲, 黎春华, 刘国道. 土壤重金属污染及植物修复技术[J]. 中国农学通报, 2009, 25(11): 210-214
- [3] 杨肖娥, 余剑东, 倪吾钟, 朱诚. 农业环境质量与农产品安全[J]. 中国农业科技导报, 2002, 4(4): 3-9
- [4] 梁家妮, 马友华, 周静. 土壤重金属污染现状及修复技术研究[J]. 环境整治, 2009: 45-49
- [5] Woolf D, Amonette JE, Street-Perrott FA, Lehmann J, Joseph S. Sustainable biochar to mitigate global climate change[J]. Nature Communications, 2010, 1(5): 1-9
- [6] Novak JM, Busscher WJ, Laird DL, Ahmedna M, Watts DW, Niandou MAS. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. Soil Science, 2009, 174(2): 105-112
- [7] Yuan JH, Xu RK. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on

- an acidic ultisol[J]. *Soil Use and Management*, 2011, 27(1): 110–115
- [8] Chun Y, Sheng GY, Chiou CT, Xing BS. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4 649–4 655
- [9] Beesley L, Marmiroli M. The immoobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 474–480
- [10] Jiang J, Xu RK, Jiang TY, Li Z. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229/230: 145–150
- [11] Park JH, Choppala GK, Bolan NS, Chung JW, Chuasavathi T. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant Soil*, 2011, 348: 439–451
- [12] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles JL, Harris E, Robinson B, Sizmur T. A review of biochar potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 3 269–3 282
- [13] Uchimiya M, Wartelle LH, Klasson KT, Fortier CA, Lima IM. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2011, 59: 2 501–2 510
- [14] Cao XD, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 5 222–5 228
- [15] 薛含斌. 水环境重金属的化学稳定性及吸附模式[J]. *环境化学*, 1985, 4(3): 9–20
- [16] 孟昭福, 张院民, 邓晶. 草酸对不同土壤中 Cd、Zn 吸附及其交互作用影响的初步研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(11): 2 265–2 270
- [17] 王晶, 张旭东, 李彬, 郭书海, 王新. 腐殖酸对土壤中 Cd 形态的影响及利用研究[J]. *土壤通报*, 2002, 33(3): 185–187
- [18] Boehm HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. *Carbon*, 1994, 32: 759–769
- [19] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, Xing BS. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4 649–4 655
- [20] Yuan JH, Xu RK, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 3 488–3 497
- [21] 谢正苗. 土壤中铜的化学平衡[J]. *环境科学进展*, 1996, 4(2): 1–23
- [22] 张晋京, 王帅, 窦森, 谢忠雷. pH 对溶液中 Cu^{2+} 微观结构及 Cu^{2+} 吸附对针铁矿微观结构的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(1): 277–281
- [23] Ricou P, Lecuyer I, Le Cloirec P. Influence of pH on removal of heavy metal cations by fly ash in aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 19(10): 1 005–1 016
- [24] 张淑琴, 童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. *环境科学与管理*, 2008, 33(4): 91–94
- [25] Tong XJ, Li JY, Yuan JH, Xu RK. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 72: 828–834
- [26] Uchimiva M, Chang S, Klasson KT. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190: 432–441
- [27] Cao CD, Ma LN, Gao B, Harris W. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43, 3 285–3 291
- [28] Petruzzelli G, Guidi G, Lubrano L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1985, 16(9): 971–986
- [29] Naidu R, Bolan NS, Kookana RS, Tiller KG. Ionic-strength and pH effects on sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(4): 419–429
- [30] Degryse F, Smolders E, Parker DR. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: Concepts, methodologies, prediction and applications-A review[J]. *European Journal of Soil Science*, 2009, 60: 590–612
- [31] Malandrino M, Abollino O, Giacomino A, Aceto M, Mentasti E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299(2): 537–546
- [32] 王擎运, 赵炳梓, 张佳宝, 陈金林. 胡敏酸和柠檬酸对铜在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 583–589
- [33] Kasozi GN, Zimmerman AR, Nkedi-Kizza P, Gao B. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 6 189–6 195

Influencing Factors of Cu^{2+} Sorption to Straw-derived Biochar

JIA Ming-yun, WANG Fang, BIAN Yong-rong, YANG Xing-lun, GU Cheng-gang, SONG Yang, JIANG Xin*
(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China)

Abstract: Biochar plays important roles in the retention of heavy metals and organic contaminants in soil. However, little attention has been paid to the factors that affect the sorption of heavy metals to biochar. Environmental factors influencing on the sorption of copper to wheat and maize-straw-derived biochars pyrolysis at different temperatures were analyzed in aqueous solution. The results showed that, biochar was an effective sorbent to retain Cu^{2+} , and the retained Cu^{2+} was not easy to be desorbed. The amount of Cu^{2+} adsorbed increased as the increasing of pH and initial concentration of Cu^{2+} in solution. As the solution ionic strength increase, sorption amount of Cu^{2+} to high temperature produced biochar increased. Small molecular organic ligand like citric acid suppressed the sorption, but humic acid slightly enhanced the sorption of Cu^{2+} to low temperature produced biochar. However, the ash content of biochar has no significant effect on the sorption of Cu^{2+} .

Key words: Pyrolysis, Complexation, Precipitation, Ion exchange