

pH 及共存金属离子对生物质炭吸附铅稳定性的影响^①

刘荣琴^{1, 2}, 钱林波², 晏井春², 韩璐², 胡钦红^{1*}, 陈梦舫^{2*}

(1 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 生物质炭对重金属吸附性能的稳定性是评价生物质炭修复效果的重要指标。本文研究了不同 pH、金属离子 Cd 和 Al 存在下, Pb 在不同炭化温度(100℃、400℃、700℃)生物质炭上的脱附性能及脱附过程。结果表明, pH 越低, Pb 的脱附率越大。其主要是由于 H⁺ 的竞争效应, 以及生物质炭表面官能团的质子化, 促进了 Pb 的重新活化。在 Cd 和 Al 共存时, Pb 的脱附率进一步增加。当 pH = 3.5 时, Cd 和 Al 的存在分别使 Pb 从 CM100、CM400 和 ZKZ700 上的脱附率提高了 13.9%、1.0%、3.4% 和 26.8%、13.0%、11.3%。这主要归因于多金属的水解使得更多的 H⁺ 得以释放, 进而促进了 Pb 的脱附。Pb 在生物质炭上的脱附率随脱附时间的延长而不断增加, 反应前 4 h, 脱附率迅速增加并均已达最大脱附率的 70%, 4 h 后脱附速率减慢。Pb 的脱附动力学符合伪一级动力学模型及颗粒内扩散模型(前 4 h)。当 Cd 和 Al 存在时, 解吸液对 Cd、Al 易解吸态的优先脱附降低了 Pb 的脱附速率并延长了其脱附所达平衡的时间。

关键词: 生物质炭; 吸附稳定性; pH; 共存离子

中图分类号: X53 **文献标识码:** A

生物质炭(Biochar)是生物质(木材、枯枝落叶、秸秆、家畜粪便等)在缺氧或无氧条件下低温(<700℃)裂解制备而成的富碳固体^[1-3]。因其具有孔隙结构发达、比表面积大、官能团及矿物组分丰富等独特的物理化学性质, 而表现出高效的吸附性能, 在污染土壤修复中具有巨大的潜力, 被认为是一种新型的环境修复材料^[4-7]。

随着我国工业化的快速发展, 重金属铅(Pb)已逐渐成为威胁人类健康的一大重要因素。土壤中的 Pb 主要通过食物链或直接通过人的口部摄入和皮肤接触等途径进入人体。人体中过量的 Pb 可影响神经、造血、消化、泌尿、生殖和发育、心血管、内分泌、免疫、骨骼等系统和器官。由于儿童自身的行为特点和生理特征, Pb 对儿童的危害更是高于成人。我国儿童受 Pb 的暴露概率平均为 33.8%^[8], 远高于美国及其他发达国家。因此, 开展土壤 Pb 污染治理和修复工作是一项十分紧迫而艰巨的任务。近年来很多学者研究发现生物质炭能够有效吸附土壤中的 Pb, 降低其在土壤中的活性和生物有效性。目前生物质炭对 Pb 的吸附机理主要包括: 与含氧官能团发生离子交

换或络合作用^[9-10]; 与无机组分发生沉淀作用^[11-12]; C=C 的 π 键作用^[13-14]。此外, 牛粪生物质炭中含磷矿物对 Pb 的去除起到了至关重要的作用^[15-16]。

然而生物质炭对 Pb 的吸附, 主要是将 Pb 以更稳定的形式存在于土壤中, 降低其在土壤中的移动性, 却无法把 Pb 从土壤中彻底去除。因此生物质炭吸附 Pb 的长期稳定性是应用于 Pb 污染土壤修复的关键。目前对生物质炭的研究大多仍集中在吸附效果和初步的吸附机理方面, 对于其吸附 Pb 的稳定性研究较少。现实环境中土壤 Pb 污染常伴有一种或多种金属的存在^[17], 例如在有色金属的冶炼过程中出现的 Pb、Cd 复合污染, 该共存离子会影响生物质炭与 Pb 的结合能力^[18]; 此外受金属污染的土壤大多呈酸性, 酸性环境又会进一步促进有毒金属的活化, 如当土壤的 pH<5.5 时, 大量铝离子(Al)开始分解释放^[19], 因而酸性环境以及共存离子均会影响生物质炭对 Pb 的固持效果。

因此本文选择不同炭化温度的生物质炭, 通过批量脱附试验探讨不同 pH、共存金属离子 Cd 和 Al 对生物质炭吸附 Pb 稳定性的影响以及 Pb 在生物质炭上的脱

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(SBK2015041561)、国家自然科学基金项目(21507138, 51309214, 41471404)、南京土壤研究所“一三五”计划和领域前沿项目(ISSASIP1656)和中国科学院科技服务网络计划项目(STS, KFJ-EW-ST5-091)资助。

* 通讯作者(water19049@gmail.com; mfchen@issas.ac.cn)

作者简介: 刘荣琴(1990—), 女, 江苏泰州人, 硕士研究生, 主要从事污染场地土壤及地下水修复研究。E-mail: rqliu@issas.ac.cn

附过程,为准确评估生物质炭修复重金属污染土壤时重金属的迁移转化行为提供理论依据,为利用生物质炭钝化重金属离子实现土壤污染缓解提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试材料选择了具有代表性的 12 种实验室生物

质炭以及 12 种商业生物质炭。通过对这 24 种不同类型生物质炭的预实验,最终选定 2 种实验室生物质炭和 1 种商业生物质炭。其中实验室生物质炭为牛粪生物质炭,原料选自安徽安庆^[20],取回后经烘干和粉碎装入棕色瓶中备用。商业生物质炭为毛竹生物质炭(ZKZ700),制备温度 700℃,购自浙江泽可生物科技有限公司。3 种生物质炭的相关性质见表 1。

表 1 生物质炭的相关性质
Table 1 Properties of tested biochars

生物质炭	碱性元素(%)				P(%)	pH
	K	Na	Ca	Mg		
CM100	0.5	0.05	0.47	0.15	0.34	6.95
CM400	1.52	0.14	1.28	0.41	0.59	8.59
ZKZ700	0.654	0.09	1.35	1.67	0.74	7.92

1.2 生物质炭的制备

实验室生物质炭的制备采用限氧裂解法^[21]。将晒干后的牛粪用自来水清洗 2 遍,去除表面粉尘,后放入烘箱中烘干。之后用粉碎机粉碎,并研磨过 100 目筛。过筛得到的牛粪生物质炭于棕色瓶中,贴好标签待用。称取过筛后的生物质颗粒于 250 ml 坩埚中,压实(约 100 g),盖上盖子,放置于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率置于一定温度(100℃、400℃),保持热解温度 6 h。炭化样品待冷却至室温后取出,用研钵研磨过 100 目筛,得到牛粪生物质炭样品,置于棕色瓶中备用,分别标记为 CM100、CM400(CM 代表牛粪,其后数字代表炭化温度)。

将制备好的生物质炭按原吸附实验的固液比(8 mg/40 ml)批量制取被重金属吸附的生物质炭,以备用于重金属的脱附研究。具体方法如下:取 1 g 生物质炭于 5 L 烧杯中,加入 5 L PbCl₂ 初始浓度为 100 μmol/L 的 CaCl₂ 背景溶液(CaCl₂ 浓度 0.5 mmol/L,模拟土壤离子环境)。调节溶液初始 pH 为 4.0(防止 Pb 的氢氧化物沉淀)。固液混合后,机械搅拌 24 h(我们的吸附动力学实验表明,反应已在 24 h 时达到了平衡),抽滤,烘干并研磨,获得被单金属 Pb 吸附的生物质炭,置于 10 ml 玻璃管中备用,并依次标记为 CM100、CM400 和 ZKZ700。制备 Pb-Cd 及 Pb-Al 共吸附的生物质炭方法与单金属 Pb 方法相同,生物质炭吸附 PbCl₂ 与 CdCl₂ 的共存溶液(浓度均为 100 μmol/L),吸附后的生物质炭标记为 CM100-Cd、CM400-Cd 及 ZKZ700-Cd;生物质炭吸附 PbCl₂ 与 AlCl₃ 的共存溶液(浓度均为 100 μmol/L),最终的生物质炭标记为 CM100-Al、CM400-Al 及 ZKZ700-Al。

1.3 脱附批实验

脱附率大小用于表征生物质炭对 Pb 吸附稳定性的强弱,脱附率越大说明在对应环境条件下易脱附态 Pb 的比重越大,即 Pb 的吸附稳定性越差;脱附率越小说明在对应环境条件下不易脱附态 Pb 的比重越大,即 Pb 的吸附稳定性越强。因此通过脱附实验对生物质炭吸附稳定性进行研究。脱附实验采用批处理方法,包括 Pb 单金属体系和 Pb-Cd、Pb-Al 共存体系中,pH 对金属脱附的影响实验和脱附动力学实验。试剂添加量均为 2 mg 生物质炭/40 ml 解吸液。解吸液采用浓度比为 3:2 的 H₂SO₄、HNO₃ 配制的模拟酸雨溶液^[22]。在 pH 影响实验中,共设 pH 为 3.5、4.0、4.5、5.0 及 5.5 的 5 组点。将试剂按比例混合后加入 50 ml 聚乙烯离心管中,在(25±0.5)℃、150 r/min 条件下振荡 24 h(脱附 24 h 达平衡)。取 10 ml 上清液,过 0.45 μm 水相滤膜,取一定量滤液用 0.2% 盐酸稀释,用原子吸收光谱仪测定金属离子浓度。脱附动力学实验步骤同 pH 影响实验,以生物质炭脱附效果明显的解吸液做脱附动力学分析。实验拟定的动力学取样时间点为 0、1、2、4、8、12、24 h。脱附实验设置仅加解吸液样品的对照空白,以扣除解吸液溶出的影响,每组处理设 2 个平行,取平均值进行分析。

1.4 数据计算与分析

1) 数据计算重金属在生物质炭上的脱附量(D_t)可用差减法计算,脱附率(d_t ,%)为脱附量与吸附量的比值,计算公式如下:

$$D_t = \frac{(C_t - C_0)V}{m_{bc}} \quad (1)$$

$$d_t(\%) = \frac{D_t}{S} \times 100\% \quad (2)$$

式中： D_t 为 t 时刻重金属的脱附量(mg/g)； C_0 为未添加生物质炭时解吸液中重金属的浓度(mg/L)； C_t 为 t 时刻溶液中重金属的浓度(mg/L)； V 为解吸液体积(L)； m_{bc} 为不同炭化温度生物质炭的质量(g)； d_t 为 t 时刻金属的脱附率(%)； S 为生物质炭对重金属的最大吸附量(mg/g)。

2) 数据分析用伪一级动力学、伪二级动力学及颗粒内扩散模型对动力学数据进行拟合分析, 从而对其脱附机理进行阐述。

伪一级动力学：

$$d_t = d_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

伪二级动力学：

$$d_t = \frac{k_2 d_e^2 t}{1 + k_2 d_e t} \quad (4)$$

颗粒内扩散模型：

$$d_t = k_3 t^{0.5} + b \quad (5)$$

式中： d_t 与 d_e 分别是 t 时刻及平衡时刻重金属的脱附率； k_1 与 k_2 分别是伪一级、伪二级动力学速率常数(h^{-1})， k_3 为扩散速率常数($h^{-0.5}$)； b 为颗粒内扩散模型方程的直线截距。

伪一级动力学方程引入平衡脱附量, 适合描述以快速脱附为主导、慢速脱附极弱的理想表面单分子层脱附过程；伪二级动力学模型包含了脱附的所有过程, 如液膜扩散、颗粒内扩散和表面吸附等, 用于描述吸附质的吸附能力与吸附位点有关的脱附过程；颗粒内扩散模型考虑了分子扩散和相分配等因素, 适合描述吸附质在颗粒内的扩散过程, 是最常见的表征吸附过程与机制的模型^[23]。

2 结果与讨论

2.1 pH 对生物质炭吸附 Pb 稳定性的影响

2.1.1 pH 对 Pb 脱附的影响 Pb 在生物质炭上的脱附率与 pH 之间的关系见图 1。如图 1A 所示, 当溶液 pH 为 5.5 和 5.0 时, CM100、CM400、ZKZ700 均未发现 Pb 的脱附；而当 pH 减小到 4.5 时, CM100 和 CM400 开始出现 Pb 的脱附, 脱附率分别为 6.5%、3.9%；当 pH 为 4.0 时, 脱附率进一步增加, Pb 在 CM100、CM400 和 ZKZ700 上的脱附率分别为 30.2%、18.1% 和 17.5%；而当 pH 减小到 3.5 时, 各生物质炭上 Pb 的脱附率达最大, 分别为 51.2%、45.3% 和 37.4%。在相同 pH 条件下, Pb 在不同炭化温度生物质炭上的脱附能力也存在明显的差异, 如在平衡时 Pb 的脱附率大小顺序为 CM100 > CM400 > ZKZ700, 这可能与生物质炭的孔隙发育有关。生物质炭具有多孔性特征, 且随着炭化温度的升高其孔隙不断发育。在低温阶段(<100℃), 各孔基本未通；继续升温至 400℃ 生物质炭热解成片状堆叠, 开始形成微孔；最后到 700℃ 时, 微孔进一步增加^[24]。吸附于生物质炭表面孔隙上的 Pb 易被解吸, 而吸附于内部孔隙上的 Pb 更稳定, 不易被解吸^[25]。此外, 生物质炭表面的有机组分和无机矿物组分与 Pb 的结合力不同, 也会影响 Pb 的脱附过程^[26-27]。Pb 在生物质炭上的脱附率随 pH 的减小而增大的主要原因可能有两个方面：在较强的酸性条件下, H^+ 对 Pb 的竞争效应增强, Pb 与生物质炭表面活性位点的亲和力被改变, 导致 Pb 与生物质炭之间的吸附平衡被破坏；对于生物质炭来说, 在较低的 pH 条件下其表面的官能团被质子化^[28-30], 可供 Pb 吸附的活性位点减少, 而当溶液 pH 升高时, 官能团被质子化的作用减弱,

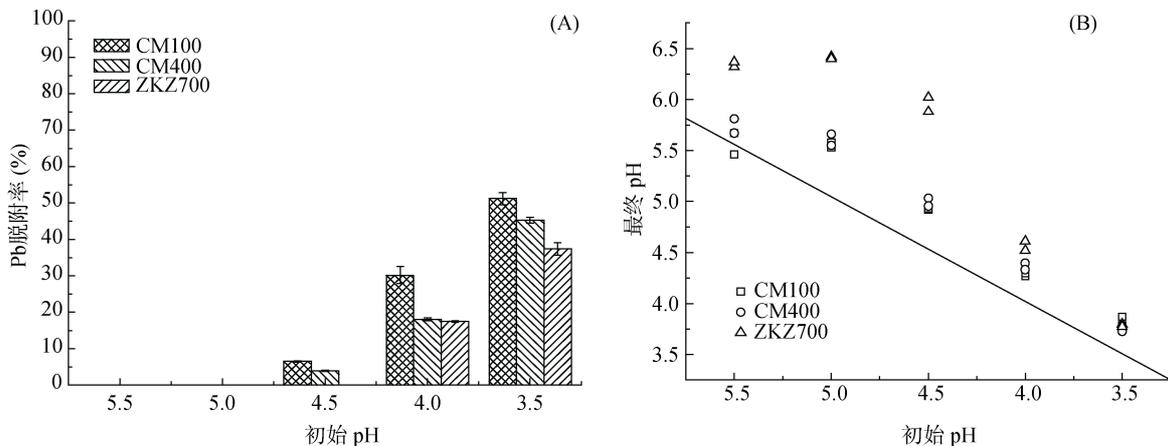


图 1 pH 对 Pb 脱附的影响
Fig. 1 Effects of pH on desorption of Pb

Pb 与生物质炭的静电斥力也随之减小。此外,在低 pH 条件下,生物质炭对溶液 pH 的缓冲性能减弱(图 1B),较酸的溶液体系会促使 Pb 的脱附。孙良臣等^[31]在研究改性碳黑对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附稳定性时,也发现 pH 影响较大,重金属在吸附剂上的脱附率会随 pH 的增大而迅速减小。因此,当生物质炭应用于 Pb 污染土壤修复时,环境酸性越强易解吸态的 Pb 比重越大,生物质炭对 Pb 吸附性能稳定性越差。

2.1.2 Cd/Al 存在时 pH 对 Pb 脱附的影响 在 Cd/Al 存在的条件下,生物质炭上 Pb 的脱附与 pH 之间的关系见图 2。如图 2A 所示,当 pH 为 5.5、5.0 时,与单金属 Pb 体系相同,CM100-Cd、CM400-Cd 和 ZKZ700-Cd 均未发现 Pb 的脱附;当 pH 减小到 4.5 时,CM100-Cd 和 CM400-Cd 开始出现 Pb 的脱附,且 Pb 的脱附率较单金属 Pb 体系有少量增加;在 pH 为 4.0 时,Pb 的脱附率进一步增加,发生在 CM400-Cd 和 ZKZ700-

Cd 上的脱附率较单金属 Pb 体系分别增加了 1.3% 和 3.6%;而当 pH 为 3.5 时,Pb 的脱附率则显著增加,尤其是在 CM100-Cd 和 ZKZ700-Cd 上,Pb 的脱附率较单金属 Pb 体系分别提高了 13.9% 和 3.4%。可见 Cd 的存在促进了 Pb 的脱附。在相同 pH 条件下,各生物质炭上 Pb 的脱附受 Cd 存在的影响程度也存在差异,CM100 受影响最大,ZKZ700 其次,CM400 最弱。Cd 的存在促进 Pb 脱附的主要原因可能有两方面:在双金属体系中,两种金属的水解会释放出更多的 H^+ (图 2B),图 1A 结果表明溶液 pH 越低,Pb 的脱附越明显;金属的相互作用促进了 Pb 的脱附,因为物理化学性质相似的重金属作用方式和途径相似,在生物质炭表面结合位点的竞争会影响金属共存时的相互作用。Xu 等^[32]和 Qian 等^[33]在研究生物质炭对重金属的去除时发现各重金属之间存在着竞争作用,该作用改变了生物质炭对目标污染物的吸附特性。

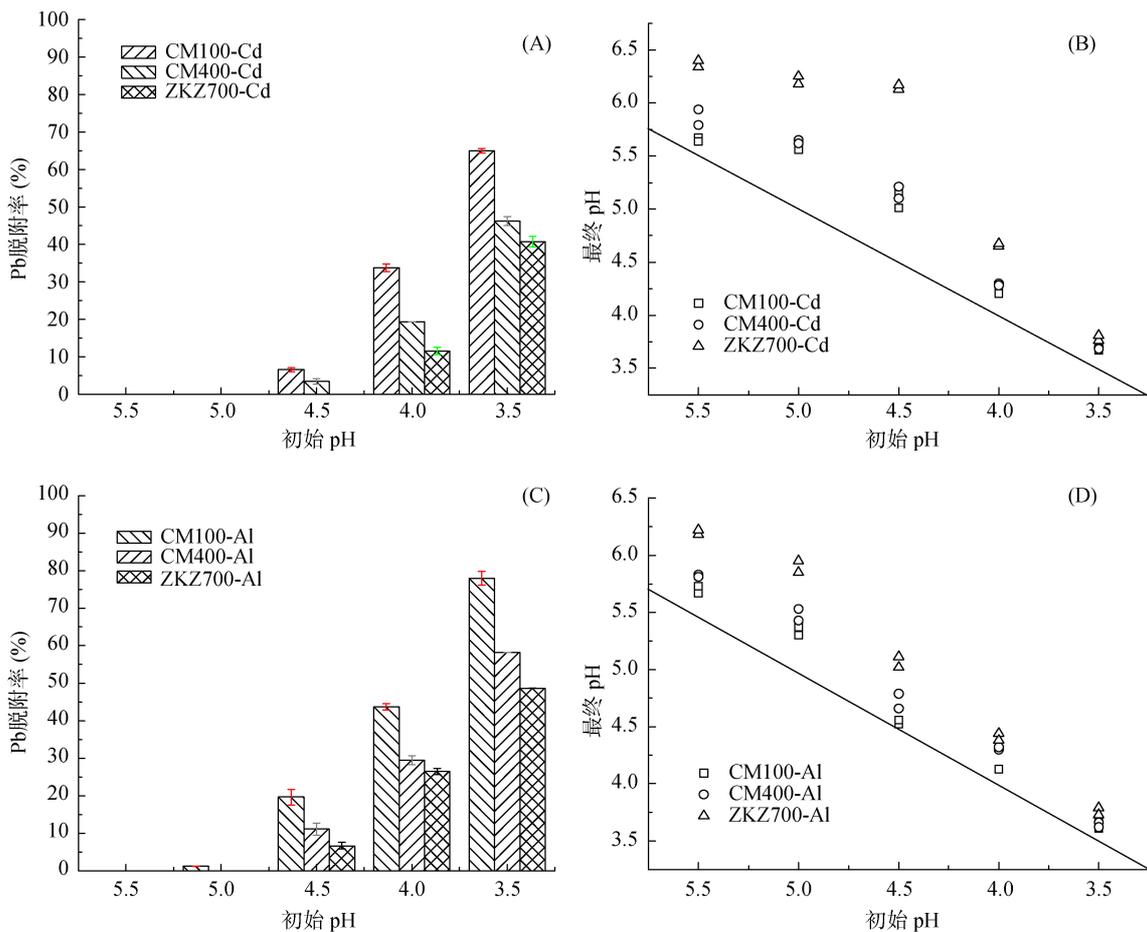


图 2 Cd/Al 存在时 pH 对 Pb 脱附的影响

Fig. 2 Effects of pH on desorption of Pb with presence of Cd/Al

与 Cd 相比,Al 的存在使 Pb 的脱附更明显,生物质炭对 Pb 的吸附稳定性更差(图 2C)。当 pH 为 5.5 时,

依旧未发现 Pb 的脱附;当 pH 减小到 5.0 时,CM100-Al 上出现少量 Pb 的脱附;在 pH 减小到 4.5 时,Pb 的脱

附率较单金属体系迅速增加,在 CM100-Al、CM400-Al 和 ZKZ700-Al 上 Pb 的脱附率分别增加了 13.1%、7.2% 和 6.7%; 在 pH 为 4.0 时, Pb 的脱附率进一步增加, 发生在 CM100-Al、CM400-Al 和 ZKZ700-Al 上的脱附率分别较单金属 Pb 体系增加了 13.5%、11.3% 和 9.0%; 而当 pH 为 3.5 时, 各生物质炭上 Pb 的脱附率增加到最大, 分别较单金属 Pb 体系增加了 26.8%、13.0% 和 11.3%。在相同 pH 条件下, 各生物质炭上 Pb 的脱附受 Al 存在的影响程度不同, 其中 CM100 受影响最大, CM400 其次, ZKZ700 最弱。Al 较 Cd 对 Pb 脱附有更强的促进作用, 主要有两方面原因: 生物质炭对 Al 的亲合力较 Cd 强(在初始 pH 均为 4.0 时, CM100、CM400 和 ZKZ700 对 Al 的最大吸附量分别为 12.00、39.00、14.53 mg/g, 而对 Cd 的最大吸附量为 0、3.82、

6.35 mg/g), 说明 Al 较 Cd 有更强的竞争吸附能力, 对生物质炭吸附 Pb 也会产生更强的抑制作用; Al 的致酸效应, 对比图 2B 与 2D, Al 的存在降低了溶液体系中的 pH, 进一步促进了 Pb 的脱附。

2.1.3 pH 对 Cd/Al 脱附的影响 为进一步探讨共存离子 Cd/Al 对 Pb 脱附的影响, 研究了 Pb-Cd 和 Pb-Al 金属共存体系中, Cd 和 Al 的脱附情况。Cd 的脱附与 pH 之间的关系见图 3A, 发现仅 CM400-Cd 存在 Cd 的脱附, 与 Pb 的脱附现象相似, pH 越小, Cd 的脱附越多。在 Pb-Cd 共存体系中, 解吸液对吸附于 CM400-Cd 上易解吸态 Cd 的脱附一定程度上缓解了多金属水解过程中释放的 H^+ 对 Pb 的竞争强度, 进一步解释了在 Pb-Cd 共存体系中, CM400 较其他两种生物质炭表现出对 Pb 更稳定的吸附性能。

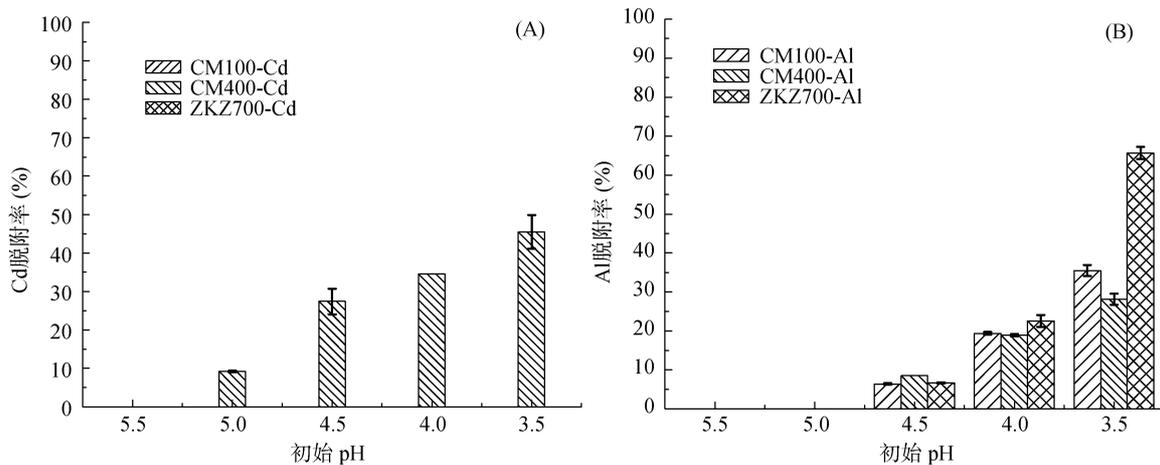


图 3 pH 对 Cd/Al 脱附的影响
Fig. 3 Effects of pH on desorption of Cd/Al

Al 的脱附情况与 pH 之间的关系见图 3B。pH 对 Al 脱附影响的整体趋势与 Pb 相同。当溶液 pH 为 5.5 和 5.0 时, CM100-Al、CM400-Al、ZKZ700-Al 均未出现脱附; 当 pH 减小到 4.5 时, 开始出现脱附, 脱附率分别为 6.4%、8.5% 和 6.6%; 当 pH 减小到 4.0 时, 脱附率进一步增加, 其脱附率分别为 19.4%、18.9% 和 22.6%; 而在 pH 为 3.5 时, 各生物质炭上 Al 的脱附率达最大, 分别为 35.5%、28.1% 和 65.6%。数据表明, 在相同 pH 条件下, ZKZ700-Al 上 Al 的脱附最显著, 说明解吸液对吸附于 ZKZ700 上易解吸态 Al 的脱附更大程度上缓解了金属共存体系中 H^+ 对 Pb 的竞争强度, 也进一步印证了当 Al 存在时, ZKZ700 上 Pb 的脱附受影响程度最小。

2.2 Pb 的脱附动力学

2.2.1 Pb 的脱附动力学 以脱附现象最明显的解吸液(pH = 3.5)作 Pb 脱附动力学研究。Pb 的脱附动力

学见图 4。如图 4A 所示, Pb 的脱附率随脱附时间的延长而不断增加, 且随着时间的延长溶液反应后的 pH 不断增大(图 4B)。Pb 从生物质炭上脱附的整个过程可分为快速反应和慢速反应两个阶段。在脱附开始的 4 h 内, 脱附率迅速增加, CM100、CM400 和 ZKZ700 对 Pb 的脱附率已分别达各自最大脱附率的 93.7%、77.9% 和 100%; 4 h 后, 脱附率缓慢增加, 逐渐达到脱附平衡, 各生物质炭在平衡时的脱附率分别为 83.6%、67.5% 和 57.2%。脱附动力学曲线的快速反应阶段对应于静电吸附态 Pb 的脱附, 慢速反应阶段主要对应于专性吸附态 Pb 的脱附^[34]。对比 3 种生物质炭上 Pb 的脱附速率, Pb 在 ZKZ700 上脱附最快, CM100 其次, CM400 最慢。

Pb 在生物质炭上的脱附过程可通过伪一级、伪二级动力学及颗粒内扩散模型进行拟合, 用相关系数 R^2 作为综合判断的指标, 拟合参数列于表 2。如表 2

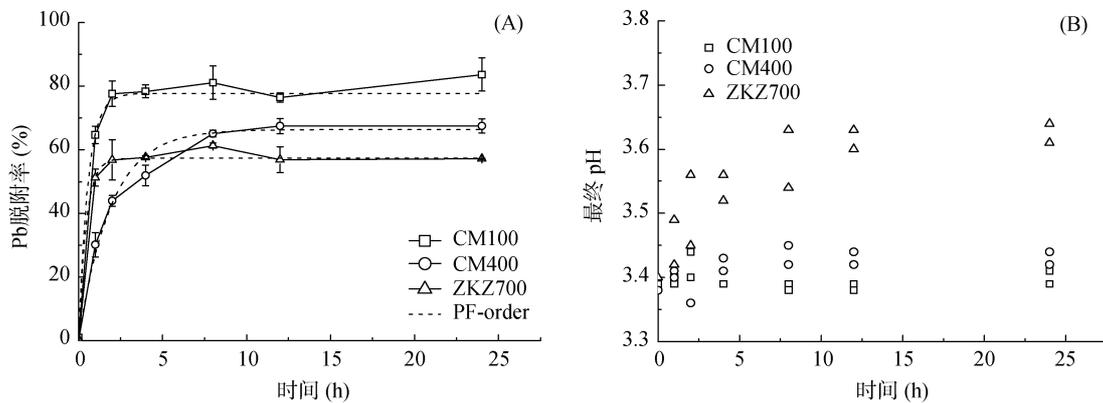


图 4 Pb 的脱附动力学曲线

Fig. 4 Kinetics of Pb desorption

表 2 脱附 Pb 的伪一级、伪二级和颗粒内扩散动力学模型拟合参数

Table 2 Regression parameters of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models for Pb desorption

生物质炭	伪一级动力学			伪二级动力学			颗粒内扩散方程(0~4 h)		
	d_t	k_1 (h^{-1})	R^2	d_t	k_2 (h^{-1})	R^2	b	k_3 ($h^{-0.5}$)	R^2
CM100	77.74	1.81	0.982	79.60	0.066	0.980	0.97	43.05	0.942
CM400	66.34	0.53	0.998	74.92	0.009	0.997	0.11	29.26	0.990
ZKZ700	57.37	2.24	0.998	57.38	2.92	0.980	0.47	28.81	0.992

所示,伪一级动力学模型拟合最好,其绝对系数 R^2 最高,且与实测数据点符合程度最好,说明 Pb 的脱附属于单层快速脱附。从表 2 可知,不同生物质炭的 k_1 值存在明显的差异,表明不同炭化温度的生物质炭上 Pb 的脱附速率不同。根据伪一级动力学拟合结果,Pb 的脱附速率顺序为 ZKZ700($2.24 h^{-1}$) > CM100($1.81 h^{-1}$) > CM400($0.53 h^{-1}$);脱附达平衡时,CM100、CM400 和 ZKZ700 上 Pb 的脱附率分别为 77.74%、66.34% 和 57.37%。颗粒内扩散模型能较好地拟合 Pb 在 0~4 h 的脱附情况,证明了颗粒扩散对 Pb 的脱附起着至关重要的作用。截距 b 可表示生物质炭边界层厚度, b 值越大则说明边界层对脱附的影响越大^[35-36]。

2.2.2 Cd/Al 存在时 Pb 的脱附动力学 在 Cd/Al 存在的条件下,Pb 的脱附动力学见图 5。如图 5A 所示,当 Cd 存在时,反应 1 h,Pb 在 CM100-Cd 和 ZKZ700-Cd 上的脱附率较单一 Pb 金属体系分别减少了 13.9% 和 5.4%,表明 Cd 的存在降低了 Pb 的脱附速率。可能原因是在反应初始阶段,解吸液对 Cd 的优先脱附降低了 Pb 的脱附速率。而 CM400-Cd 对 Pb 的脱附率则有所增大,反应 1 h,Pb 的脱附率较单一 Pb 金属体系增加了 3.0%。

Al 的存在降低了 Pb 的脱附速率(图 5C),并延长了脱附所达平衡的时间。反应 1 h,CM100-Al、CM400-Al 和 ZKZ700-Al 对 Pb 的脱附率较单一 Pb 金属体系减少了 21.0%、3.6% 和 8.5%;随后的 23 h,

Pb 的脱附率不断增加,且在 24 h 脱附率仍保持上升趋势,说明 Pb 的脱附平衡时间延长。在 Pb-Cd 和 Pb-Al 共存体系中,Pb 的脱附动力学均不符合伪一级、伪二级动力学及颗粒内扩散模型,说明该体系下 Pb 脱附的复杂性,以及生物质炭对 Pb 吸附的不稳定性。

2.2.3 Cd/Al 的脱附动力学 Cd 和 Al 在生物质炭上的脱附动力学见图 6。如图 6A 所示,CM400-Cd 上 Cd 的脱附速率较 Pb 低,反应 1 h,Cd 的脱附率仅达最大脱附率的 21.5%(Pb 为 44.2%)。解吸液会首先脱附生物质炭作用力较弱的组分,因此共吸附于生物质炭表面的 Cd 与 Pb 组分会相互竞争,Cd 的脱附速率进而会影响着 Pb 的脱附速率,只有当 Cd 的脱附达到平衡时 Pb 的脱附才能达到平衡。如图 6B 所示,Al 的脱附较 Pb 的脱附速率慢且到达平衡所需的时间长。与 Cd 相同,Al 脱附的同时会制约着 Pb 的脱附。当吸附于生物质炭表面的 Al 脱附未达到平衡状态时,解吸液仍会对易解吸态 Pb 进行脱附,进一步解释了 Al 的存在延长了 Pb 达脱附平衡的时间。

3 结论

Pb 在生物质炭上的脱附率随着 pH 的减小而逐渐增大,表明当生物质炭应用于重金属污染土壤修复时,各 pH 条件下 H^+ 对重金属的竞争作用程度不同,即各 pH 条件下可能重新活化的重金属有所差别,因而生物质炭对目标污染物的吸附稳定性强烈受环境

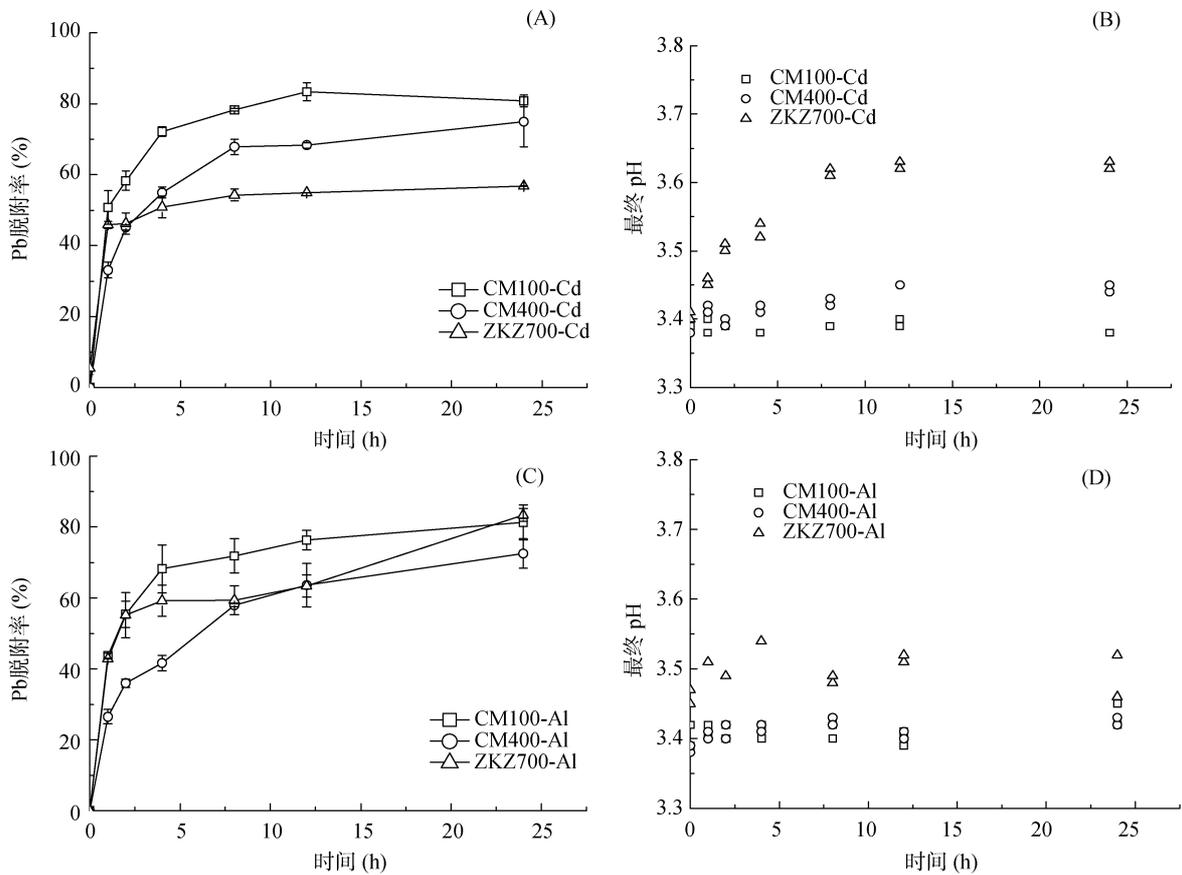


图 5 Cd/Al 存在时 Pb 的脱附动力学曲线
Fig. 5 Kinetics of Pb desorption with presence of Cd/Al

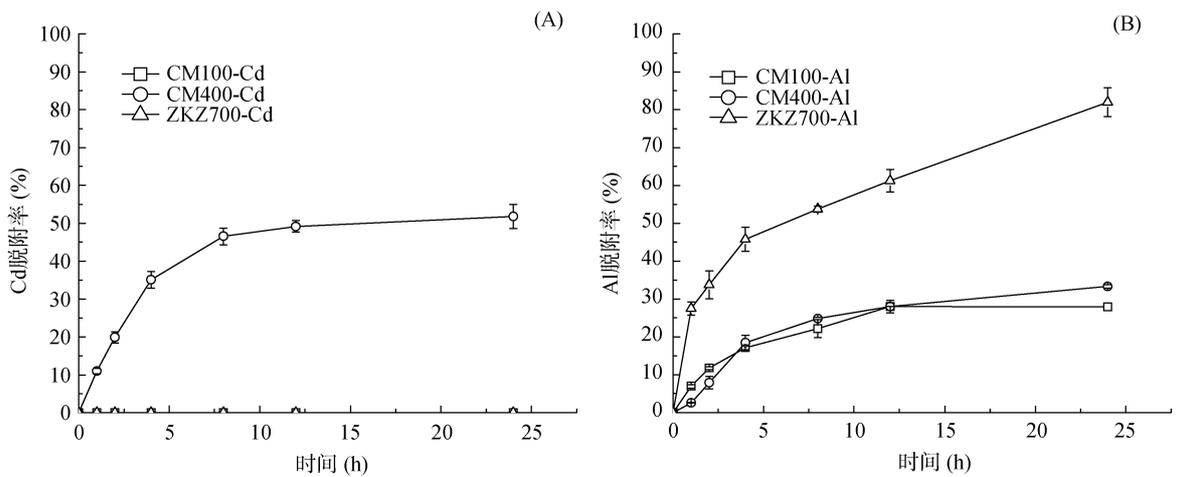


图 6 Cd/Al 的脱附动力学
Fig. 6 Kinetics of Cd/Al desorption

pH 变化的影响。试验发现在相同 pH 条件下，炭化温度越高的生物质炭对 Pb 吸附稳定性越好，Pb 在各生物质炭上的脱附率大小顺序为 CM100 > CM400 > ZKZ700，这可能与生物质炭的孔隙发育、表面的有机组分和无机矿物组分有关。共存离子 Cd/Al 会促进 Pb 的脱附，同时 Al 的存在对 Pb 的脱附影响更加明显。

Pb 的脱附率随脱附时间的延长而不断增加，且

整个脱附过程可分为快速反应和慢速反应两个阶段。反应前 4 h，各生物质炭上 Pb 的脱附率均达最大脱附率的 70%。3 种生物质炭上 Pb 的脱附快慢顺序为 ZKZ700 > CM100 > CM400。Pb 的脱附行为符合伪一级动力学模型和颗粒内扩散模型(前 4 h)。解吸液对 Cd、Al 易解吸态的优先脱附降低了 Pb 的脱附速率并延长了其脱附所达平衡的时间。

参考文献：

- [1] Liu W J, Jiang H, Yu H Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12251–12285
- [2] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105: 47–82
- [3] Chan K Y, Van Zwieten L, Meszaros I, et al. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2007, 45(8): 629–634
- [4] Han L, Xue S, Zhao S C, et al. Biochar supported nanoscale iron particles for the efficient removal of methyl orange dye in aqueous solutions[J]. *PLoS One*, 2015, 10(7). DOI: 10.1371/journal.pone.0132067
- [5] Moon D H, Park J W, Chang Y Y, et al. Immobilization of lead in contaminated firing range soil using biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(12): 8464–8471
- [6] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 70–85
- [7] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 等. 生物炭研究进展及其研究方向[J]. *土壤*, 2011, 43(6): 857–861
- [8] Venegas A, Rigol A, Vidal M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 190–198
- [9] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, et al. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 854–862
- [10] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(9): 3285–3291
- [11] Mohan D, Pittman C U, Bricka M, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1): 57–73
- [12] Inyang M D, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 50–56
- [13] Swiatkowski A, Pakula M, Biniak S, et al. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions[J]. *Carbon*, 2004, 42(15): 3057–3069
- [14] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu-II, Cd-II, Ni-II, and Pb-II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9): 5538–5544
- [15] Mohan D, Kumar H, Sarswat A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 513–528
- [16] Uchimiya M. Influence of pH, ionic strength, and multidentate ligand on the interaction of Cd-II with biochars[J]. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*, 2014, 2(8): 2019–2027
- [17] Teng Y G, Wu J, Lu S J, et al. Soil and soil environmental quality monitoring in China: A review[J]. *Environment International*, 2014, 69: 77–199
- [18] 郑振华, 周培疆, 吴振斌. 复合污染研究的新进展[J]. *应用生态学报*, 2001, 12(3): 469–473
- [19] Exley C. Reflections upon and recent insight into the mechanism of formation of hydroxyaluminosilicates and the therapeutic potential of silicic acid[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 245(1–2): 82–88
- [20] Qian L B, Chen B L. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: The effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles[J]. *Environment Science and Technology*, 2013, 47: 8759–8768
- [21] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperature[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(14): 5137–5143
- [22] Cao Y Z, Wang S Y, Zhang G, et al. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China[J]. *Atmospheric Research*, 2009, 94(3): 462–469
- [23] Foo K Y, Hameed B H. Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced KOH activation[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 696–702
- [24] 周丹丹. 生物炭质对有机污染物的吸附作用及机理调控[D]. 杭州: 浙江大学, 2008
- [25] 毛世慧, 郭新超, 周岩梅, 等. 四氯联苯在草木灰上的吸附/解吸特征及吸附动力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(6): 42–46
- [26] 甘复兴, 汪的华, 邹津耘. 界面缓蚀剂的吸附稳定性[J]. *电化学*, 1999, 5(2): 52–41
- [27] 孙良臣. 重金属污染土壤原位钝化稳定性研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2015
- [28] 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
- [29] Chen Z M, Xiao X, Chen B L, et al. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(1): 309–317
- [30] Qian L B, Zhang W Y, Yan J C, et al. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 206: 217–224

- [31] 孙良臣, 成杰民. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在改性纳米碳黑和钠基膨润土上的吸附稳定性及其影响因素[J]. 山东化工, 2015, 44(2): 16–20
- [32] Xu X Y, Cao X D, Zhao L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars[J]. Chemosphere, 2013, 92(8): 955–961
- [33] Qian L B, Chen M F, Chen B L. Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(5): 1130–1138
- [34] 郭观林, 周启星. 重金属镉在黑土和棕壤中的解吸行为比较[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 1013–1019
- [35] Wang Z Y, Liu G C, Zheng H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution[J]. Bioresource Technology, 2015, 177: 308–317
- [36] 张默, 贾明云, 卞永荣, 等. 不同温度玉米秸秆生物炭对镉的吸附动力学特征与机理[J]. 土壤学报, 2015, 52(5): 1106–1115

Effects of Coexisting Metal Ions and pH on Adsorption Stability of Lead on Biochars

LIU Rongqin^{1,2}, QIAN Linbo², YAN Jingchun², HAN Lu², HU Qinhong^{1*}, CHEN Mengfang^{2*}

(1 School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The stability of adsorbed heavy metals onto biochars is one of the most important factors to evaluate the biochar's remediation performance. In this study, the effects of pH and coexisting ions Cd/Al on Pb desorption were investigated. It was found that Pb desorption increased with the decrease of pH which was mainly due to the competing effect of H^+ and the protonation of functional groups which promoted the activation of Pb. However, with the presence of Cd/Al, the desorption efficiencies of Pb were further promoted. At pH 3.5, a promotion effect was observed from the presence of Cd, with Pb desorption efficiencies increasing by 13.9%, 1.0%, 3.4% for CM100, CM400 and ZKZ700, respectively; the increases were even stronger for Al at 26.8%, 13.0% and 11.3%. The more metal hydrolyzed, the more release of H^+ , which helped to activate more Pb from the surface of biochars. The desorption efficiencies of Pb increased with the increasing contact time. During the first 4 h, Pb was quickly desorbed from biochars to account for 70% of their maximum Pb desorption. However, the rate of Pb desorption gradually decreased during the next 20 hours. Desorption of Pb from biochars followed the pseudo-first order kinetic model and the intraparticle diffusion model during the first 4 h. The presence of Cd/Al and preferential desorption of these coexisting ions reduced Pb desorption rate and extended the time to reach equilibrium.

Key words: Biochar; Adsorption stability; pH; Coexisting ions