

不同磷酸盐改性生物炭对铅的吸附特征研究

胡开新¹, 胡龙龙^{1,2}, 范玉超^{1*}

¹安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

²江苏地质矿产设计研究院, 江苏 徐州

收稿日期: 2022年12月14日; 录用日期: 2023年1月13日; 发布日期: 2023年1月28日

摘要

磷改性生物炭对铅有很好的钝化效果,但不同溶解性的磷酸盐改性对铅的吸附效果及影响因素尚不清楚。本研究使用未改性、磷酸二氢钾(可溶)和羟基磷灰石(难溶)改性芦苇秸秆制备生物炭BC、BCK和BCCa,研究了三种生物炭对铅的吸附特征。结果表明,Langmuir模型较好地描述三种生物炭对Pb²⁺的等温吸附趋势,最大吸附量依次为BC (46.5 mg/g) < BCCa (58.5 mg/g) < BCK (59.5 mg/g)。动力学模型拟合结果表明,三种生物炭对Pb²⁺的吸附不仅与离子交换等化学过程有关,而且受颗粒内扩散共同作用。此外,BC、BCK和BCCa对Pb²⁺的吸附能力受溶液pH影响,酸性条件下,pH越低吸附能力越弱。综上所述,磷改性增强生物炭对铅的吸附能力,且随吸附时间和吸附质浓度的增加,吸附容量升高。与不溶性磷酸盐改性生物炭相比,可溶性磷酸盐改性生物炭对铅的吸附效果更佳。

关键词

生物炭, 磷改性, 铅吸附

Study on the Adsorption Characteristics of Different Phosphate-Modified Biochars for Lead

Kaixin Hu¹, Longlong Hu^{1,2}, Yuchao Fan^{1*}

¹School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Jiangsu Design Institute of Geology for Mineral Resources, Xuzhou Jiangsu

Received: Dec. 14th, 2022; accepted: Jan. 13th, 2023; published: Jan. 28th, 2023

*通讯作者。

Abstract

Phosphate-modified biochar is effective in passivating lead, but the effect of biochars modified by phosphates with different solubilities on the adsorption of lead and the impact of pH is unknown. In this study, biochar BC, BCK and BCCa were prepared using unmodified, potassium dihydrogen phosphate (soluble) and hydroxyapatite (insoluble) modified reed straws, investigated the adsorption characteristics of the three biochars for lead. The results showed that the sorption isotherms of Pb^{2+} were better described using the Langmuir model with the maximum adsorption amounts of BC (46.5 mg/g) < BCCa (58.5 mg/g) < BCK (59.5 mg/g) sequentially. The kinetic models fitting results indicated that the adsorption of Pb^{2+} by the three biochars was associated with a combination of chemical processes (such as ion exchange) and intraparticle diffusion. Additionally, the adsorption capacities of BC, BCK and BCCa for Pb^{2+} were affected by solution pH, which was weaker with lower pH under acidic conditions. In summary, phosphorous modification enhanced the adsorption of Pb^{2+} on biochar; moreover, with the increase of adsorption time and adsorbate concentration, the adsorption amount increases. Soluble phosphate-modified biochar was more effective in Pb^{2+} adsorption compared to insoluble phosphate-modified biochar.

Keywords

Biochar, Phosphate-Modified, Lead Adsorption

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

土壤是农业发展和生态环境建设的根本。根据 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国农用土壤点位超标率为 19.4% [1]。Chen 等[2]对某铅酸蓄电池厂周边居民血液中铅含量调查显示,数百名居民血铅含量超过 100 $\mu\text{g/L}$, 其中一名儿童血铅含量高达 639 $\mu\text{g/L}$ 。铅污染严重影响土壤环境质量和人体健康,因此,开发高效创新、绿色经济的土壤铅污染修复技术迫在眉睫。

生物炭是一种绿色、经济、可再生的环境修复材料[3]。含磷材料作为一种传统的土壤修复材料,通过吸附和离子交换、溶解-沉淀作用等机制降低土壤中重金属有效态含量的同时,又可释放磷元素增加土壤肥力[4]。由于原始生物炭对重金属的钝化能力有限,改性生物炭是众多学者关注的对象。如张学庆等[5]和 Ahmad 等[6]使用易溶的磷酸钾和磷酸二氢钾改性生物炭,使重金属污染土壤中的铅的有效性降低了 19.1%~44.5%。此外, Wang 等[7]采用难溶的羟基磷灰石改性生物炭,对矿区重金属污染土壤进行稳定化处理,使土壤可浸出铅含量降低 83.3%~97.3%,同时减少了铅在油菜中的富集。

磷改性生物炭可降低土壤中重金属有效性。然而,目前对不同磷酸盐改性生物炭铅吸附效果的研究较少。本研究以芦苇秸秆为原料,使用不同溶解性的磷酸盐进行改性,厘清不同磷改性生物炭对铅的吸附特征。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

使用芦苇秸秆制备实验所需生物炭。将芦苇秸秆分别浸渍在去离子水、磷酸二氢钾和羟基磷灰石溶

液中, 振荡 24 h 后, 缺氧条件下, 在马弗炉中热解, 研磨、过 300 目筛网, 制备未改性生物炭(BC)、磷酸二氢钾改性生物炭(BCK)和羟基磷灰石改性生物炭(BCCa)。

2.2. 实验方法

生物炭对重金属离子的吸附, 是溶液中重金属离子与生物炭接触并在生物炭表面富集的过程。除了磷改性条件对生物炭性能造成影响外, 外界条件的改变也会影响吸附效果[8]。本研究设置吸附时间、吸附质浓度和溶液 pH 值三个单因子实验, 探究磷改性生物炭对 Pb^{2+} 吸附影响因子。实验步骤如下:

磷改性生物炭对铅的动力学吸附实验: 称取 0.05 g 生物炭 BC、BCK 和 BCCa 于具塞离心管中, 加入 20 mL 浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液(使用 HNO_3 和 $NaOH$ 调 pH 为 5), 200 rpm/min 频率下振荡, 分别在 5 min、10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、5 h、8 h、12 h、24 h、36 h 和 48 h 时间点取样, 4800 rpm 转速下离心 10 min 后过滤, 测定滤液中铅的浓度。

磷改性生物炭对铅的等温吸附实验: 称取 0.05 g 生物炭 BC、BCK 和 BCCa 于具塞离心管中, 加入 20 mL 浓度分别为 5、10、20、40、60、100、200、300、500、800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液(使用 HNO_3 和 $NaOH$ 调 pH 为 5), 200 rpm/min 频率下振荡 24 h, 在 4800 rpm 转速下离心 10 min 后过滤, 测定滤液中铅的浓度。

不同 pH 值对磷改性生物炭吸附铅的影响实验: 称取 0.05 g 生物炭 BC、BCK 和 BCCa 于具塞离心管中, 加入 20 mL 浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液(使用 HNO_3 和 $NaOH$ 分别将溶液 pH 调至 1、2、3、4、5), 200 rpm/min 频率下振荡 24 h, 在 4800 rpm 转速下离心 10 min 后过滤, 测定滤液中铅的浓度。

2.3. 分析及计算方法

铅浓度测定使用火焰原子吸收分光光度法(FAAS, A3AFG-12, PERSEE, Beijing)。使用 Excel2016 和 Origin2018 进行数据拟合及图表绘制。用公式(1)计算三种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附量[9]:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量, mg/g ; V 为溶液体积, mL ; c_0 和 c_e 分别为 Pb^{2+} 初始浓度和平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为生物炭质量, g 。

分别使用三种动力学模型(2)~(4) [10]对生物炭吸附 Pb^{2+} 进行拟合, 一阶动力学模型假定吸附过程受扩散步骤的影响; 二阶动力学模型假定吸附速率受化学吸附过程的控制, 如吸附质和吸附剂的离子交互作用; 颗粒内扩散模型适用于描述物质在粒子内部扩散的动力学过程。

一阶动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

二阶动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

颗粒内扩散方程:

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量, mg/g ; q_t 为时间 t 时的吸附量, mg/g ; K_1 为一阶速率常数, h^{-1} ; K_2 为二阶速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$; K_i 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$; C 为截距, mg/g 。

使用 Langmuir 和 Freundlich 模型(5)和(6) [11]对三种生物炭等温吸附 Pb^{2+} 进行拟合, Langmuir 模型假设吸附表面均匀, 吸附是发生于外表面的单层吸附过程; Freundlich 模型既能满足均匀表面又可以运用于不均匀表面的吸附模型。

Langmuir 模型:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{\rho_e}{q_{\max}} \quad (5)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = k_f \rho_e^n \quad (6)$$

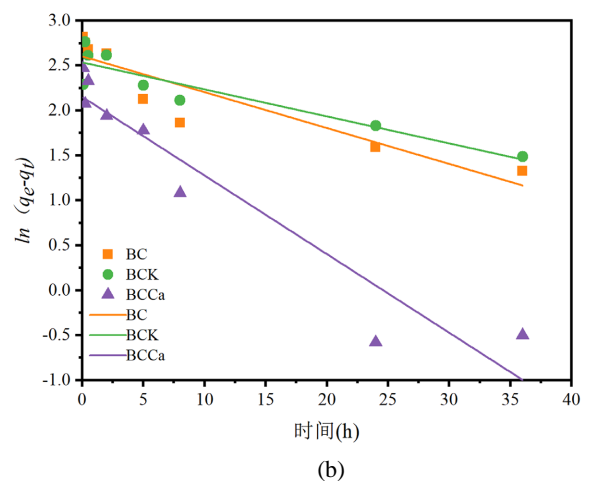
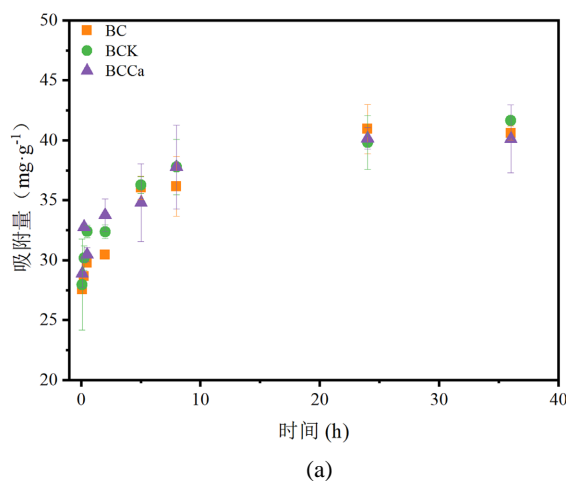
式中: q_e 为平衡时的吸附量, mg/g ; ρ_e 为平衡溶液浓度, mg/L ; q_{\max} 为最大吸附量, mg/g ; b 为 Langmuir 常数, L/mg ; k_f 为 Freundlich 平衡常数; n 为表示吸附趋势大小的系数。

3. 结果与讨论

3.1. 磷改性生物炭对铅的动力学吸附特征

图 1(a)结果显示, 三种生物炭在 Pb^{2+} 初始浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 Pb^{2+} 的吸附趋势一致, 吸附初期 0~5 h 内呈现吸附量快速上升趋势, 而后吸附量的变化趋于平缓, 直到在反应时间达到 24 h 时 BC、BCK、BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附量变化很小, 整个体系达到表观平衡状态。反应初期吸附速率较大, 主要原因可能是反映初期溶液 - 生物炭体系中 Pb^{2+} 浓度差较大, 且 BC、BCK、BCCa 表面存在较多可供吸附 Pb^{2+} 位点, 所以吸附量迅速上升。当吸附反应继续进行, 体系中 Pb^{2+} 浓度差减小, 且 BC、BCK、BCCa 中 Pb^{2+} 的吸附位点减少, 导致吸附速率减小, 直至吸附量趋于饱和。

为了明确 BC、BCK 和 BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附机理, 分别用 3 种动力学模型(公式(2)~(4))进行拟合。由表 1 可知, 与一阶动力学模型相比, BC、BCK、BCCa 二阶动力学模型均有较高的相关系数 R^2 , 并且二阶动力学模型预测值更接近实测值, 表明二阶动力学模型拟合线性相关性高, 能够更好地描述 BC、BCK、BCCa 的吸附动力学。即 BC、BCK、BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附可能由离子交换或化学吸附剂 - 吸附质相互作用控制的, 即以化学反应为速度的控制过程。图 1(d)的颗粒内扩散模型拟合曲线分为两部分, 表明整个颗粒内扩散过程分为两个步骤: 第一阶段为 Pb^{2+} 扩散到生物炭表面, K_{i1} 较大, 扩散速率较快; 第二阶段直线总体较平, K_{i2} 较小, 表明生物炭吸附 Pb^{2+} 第二阶段为控速过程。由表 2 的拟合参数可知, BC、BCK、



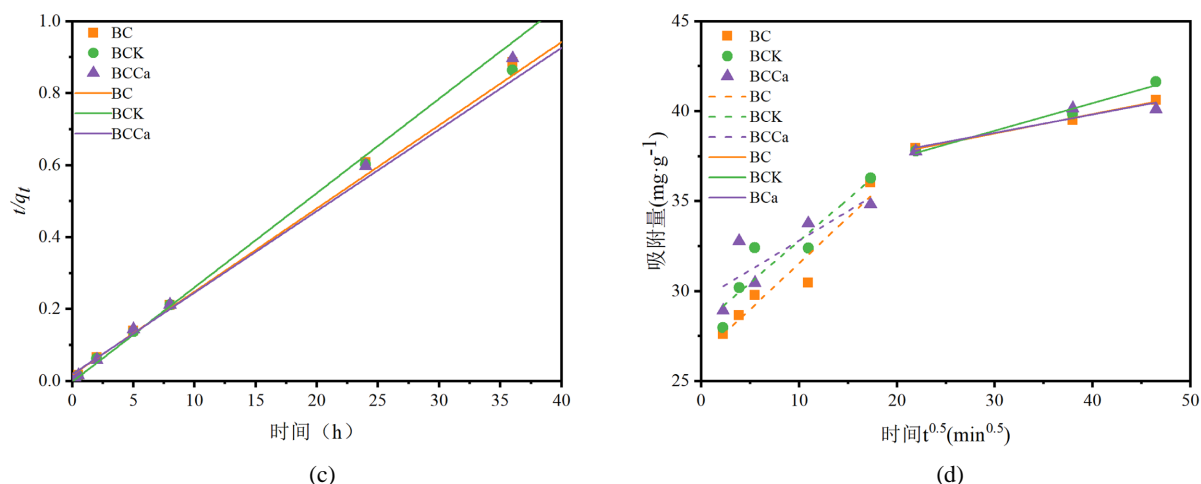


Figure 1. Kinetic adsorption of Pb^{2+} by BC, BCK and BCCa (a) and their first-order (b), second-order (c) kinetics and intra-particle diffusion models fitting curves (d)

图 1. BC、BCK、BCCa 对 Pb^{2+} 的动力学吸附(a)及其一阶(b)、二阶(c)动力学和颗粒内扩散模型(d)拟合曲线

Table 1. First and second-order model fitting parameters of BC, BCK and BCCa adsorption

表 1. BC、BCK、BCCa 吸附的一阶、二阶模型拟合参数

生物炭	一阶动力学模型			二阶动力学模型		
	$q_{e,cal}$	k_1	R^2	$q_{e,cal}$	k_2	R^2
BC	14.263	0.051	0.933	43.478	0.031	0.996
BCK	15.252	0.049	0.905	44.643	0.027	0.994
BCCa	7.420	0.060	0.771	40.816	0.068	0.999

Table 2. Fitting parameters of the intra-particle diffusion model for BC, BCK and BCCa

表 2. BC、BCK、BCCa 的颗粒内扩散模型拟合参数

生物炭	k_{f1}	C_1	R^2	k_{f2}	C_2	R^2
BC	0.456	26.872	0.958	0.211	32.262	0.633
BCK	0.445	28.262	0.920	0.391	24.528	0.920
BCCa	0.367	29.304	0.850	0.034	38.754	0.642

BCCa 的 C_1 、 C_2 均不等于 0，直线不通过坐标原点表明颗粒内扩散不是控制吸附反应速率快慢的唯一因素[12]。生物炭 BC、BCK、BCCa 的颗粒内扩散模型的相关系数 R^2 分别为 0.958、0.920、0.850，且内表面扩散速率常数 k_{f2} 小于外部传质速率常数 k_{f1} ，说明 Pb^{2+} 的吸附受化学过程和颗粒内扩散过程同时作用，且化学过程的影响较大。

3.2. 磷改性生物炭对铅的等温吸附特征

如图 2 所示，BC、BCK、BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附量随着初始浓度的升高而增加，并最终趋向于饱和。这是因为反应初期， Pb^{2+} 浓度的升高，促进了 Pb^{2+} 与生物炭表面吸附位点和官能团接触，使得 BC、BCK、BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附量增加。但 BC、BCK、BCCa 的加入量有限，接触面积和活性位点有限，导致反应进行到一定程度，吸附点位被充分利用，吸附量达到饱和。与 BC 相比，BCK 和 BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附量较大，且 BCK 吸附效果更加明显。这是因为热解过程中，生物炭中的正磷酸盐可以转变为焦磷酸盐和偏

磷酸盐, 与 Pb^{2+} 形成更稳定的磷酸盐沉淀, 且偏磷酸盐更易与 Pb^{2+} 螯合。Gao 等[13]研究表明, 羟基磷灰石改性生物炭中含有正磷酸盐和焦磷酸盐, 而 KH_2PO_4 改性生物炭除此之外还含有偏磷酸盐, 所以 BCK 的吸附效果优于 BCCa, BC 吸附效果最差。

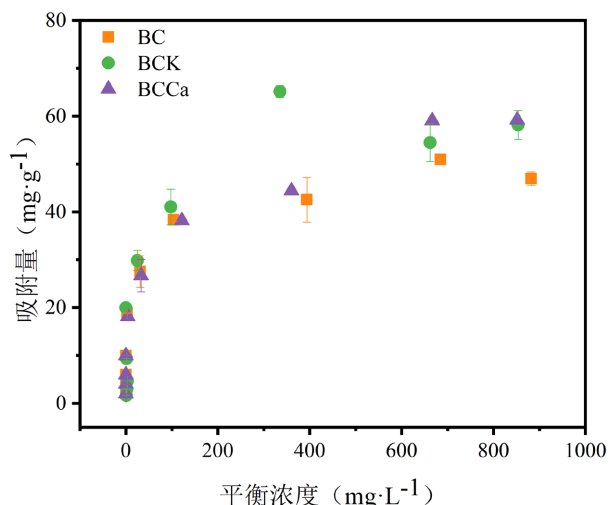


Figure 2. Isothermal adsorption of Pb^{2+} by BC, BCK and BCCa
图 2. BC、BCK、BCCa 对 Pb^{2+} 的等温吸附

分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型(公式(5)~(6))对实验数据进行拟合。由表 3 拟合结果可知, 在不同的初始浓度下, Langmuir 等温吸附拟合的相关系数 R^2 均高于 Freundlich, 拟合效果更好, 表明 BC、BCK、BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附是一个单分子层吸附过程[14], 生物炭表面吸附位点吸附能力相同, 且吸附在表面的分子不存在相互作用, 是一种动态平衡。通过 Langmuir 方程计算得到 Pb^{2+} 的最大吸附量为 46.512、59.524 和 58.480 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 更符合实测值。

Table 3. Fitting parameters of isotherm adsorption of Pb^{2+} by BC, BCK and BCCa
表 3. 生物炭对 Pb^{2+} 的等温吸附拟合参数

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_{max}	K_L	R^2	k_f	n	R^2
BC	46.512	0.114	0.998	5.932	2.928	0.778
BCK	59.524	0.138	0.996	6.672	2.803	0.736
BCCa	58.480	0.047	0.983	5.539	2.659	0.838

3.3. pH 对磷改性生物炭吸附铅的影响

如图 3 所示, 生物炭 BC、BCK 和 BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附量随溶液体系 pH 值增大而增加。pH 小于 3 时, 三种生物炭对铅的吸附量变化不显著。当 pH 为 3 时, BC、BCK、BCCa 的吸附量增幅最大, 分别增加了 9.72、10.38、7.61 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 当 pH 大于 3 时, BC、BCK、BCCa 的吸附量持续增加至 54.31、61.20、58.13 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。溶液 pH 值较低时, 三种生物炭中的磷在强酸性条件下发生溶解, 使其表面带有正电荷, H^+ 与 Pb^{2+} 吸附竞争较强, BC、BCK、BCCa 吸附量较低[15]。而当 pH 增加时, H^+ 竞争减弱, Pb^{2+} 与 BC、BCK、BCCa 表面之间的静电斥力下降, 使 Pb^{2+} 吸附量增加。此外, 随着 pH 增加, Pb^{2+} 发生络合反应,

导致溶液中 Pb^{2+} 浓度降低。

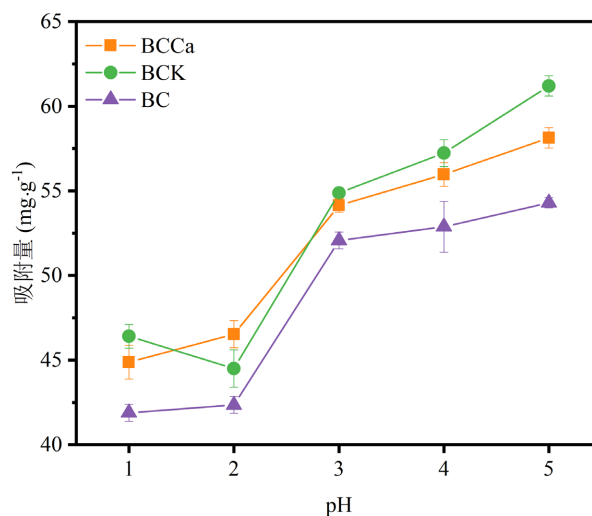


Figure 3. The effect of different pH on Pb^{2+} adsorption by BC, BCK and BCCa

图 3. 不同 pH 对 BC、BCK、BCCa 吸附 Pb^{2+} 的影响

4. 结论

1) 三种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附量随吸附时间增加而增大，吸附速率随吸附时间逐渐降低至稳定。使用二阶动力学模型能够更准确地描述三种生物炭对铅的动力学吸附，结合颗粒内扩散模型拟合结果可知，生物炭对铅的吸附不仅与化学过程有关，颗粒内扩散也是影响因素。

2) 吸附质浓度越高，生物炭对 Pb^{2+} 的吸附量越高。Langmuir 模型更好地拟合三种生物炭对铅的等温吸附过程，BCK 较 BCCa 吸附能力更强，BC 最弱。

3) 溶液 pH 值的大小影响磷改性生物炭对铅的吸附效果，酸性条件下，BC、BCK、BCCa 对 Pb^{2+} 的吸附能力随 pH 升高而增加。pH 为 5 时，生物炭对 Pb^{2+} 的吸附量最大，与质子间静电相互作用及高 pH 下 Pb^{2+} 络合沉淀有关。

综上所述，pH 为 5 时，磷酸二氢钾改性生物炭对重金属铅的固定效果最佳，且随吸附时间和吸附质浓度的增加，吸附能力增强。

参考文献

- [1] 生态环境部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>, 2014-04-17.
- [2] Chen, L., Xu, Z., Liu, M., et al. (2012) Lead Exposure Assessment from Study near a Lead-Acid Battery Factory in China. *Science of the Total Environment*, **429**, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.015>
- [3] Tang, J., Zhu, W., Kookana, R. and Katayama, A. (2013) Characteristics of Biochar and Its Application in Remediation of Contaminated Soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **116**, 653-659. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035>
- [4] 丁苏苏, 李凯华, 黄瑛瑛, 等. 含磷材料修复铅、镉污染农田土壤效果及影响因素研究进展[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(7): 929-936.
- [5] 张学庆, 费宇红, 田夏, 李亚松. 磷改性生物炭对 Pb、Cd 复合污染土壤的钝化效果[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(9): 1017-1020.
- [6] Ahmad, M., Usman, A.R.A., Al-Faraj, A.S., et al. (2018) Phosphorus-Loaded Biochar Changes Soil Heavy Metals

- Availability and Uptake Potential of Maize (*Zea mays* L.) Plants. *Chemosphere*, **194**, 327-339.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.156>
- [7] Wang, L., Li, Y., Li, H., *et al.* (2014) Stabilize Lead and Cadmium in Contaminated Soils Using Hydroxyapatite and Potassium Chloride. *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**, 9041-9050.
<https://doi.org/10.1007/s10661-014-4064-3>
- [8] 杨晶, 李丽, 季必霄, 杜成瑜. 生物炭吸附废水中重金属研究进展[J]. 能源环境保护, 2020, 34(6): 1-7.
- [9] 张丹, 张世熔, 王新月, 等. 四种植物材料对废水中铅离子的吸附特征[J]. 地球与环境, 2020, 48(6): 711-718.
- [10] Cui, L., Wang, Y., Hu, L., *et al.* (2015) Mechanism of Pb(II) and Methylene Blue Adsorption onto Magnetic Carbonate Hydroxyapatite/Graphene Oxide. *Royal Society of Chemistry Advances*, **5**, 9759-9770.
<https://doi.org/10.1039/C4RA13009J>
- [11] Ncibi, M.C., Mahjoub, B. and Seffen, M. (2007) Kinetic and Equilibrium Studies of Methylene Blue Biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) Fibres. *Journal of Hazardous Materials*, **139**, 280-285.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.029>
- [12] Arami, M., Limaee, N.Y. and Mahmoodi, N.M. (2008) Evaluation of the Adsorption Kinetics and Equilibrium for the Potential Removal of Acid Dyes Using a Biosorbent. *Chemical Engineering Journal*, **139**, 2-10.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.060>
- [13] Gao, R., Fu, Q., Hu, H., *et al.* (2019) Highly-Effective Removal of Pb by Co-Pyrolysis Biochar Derived from Rape Straw and Orthophosphate. *Journal of Hazardous Materials*, **371**, 191-197.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.079>
- [14] Javanbakht, V., Ghoreishi, S.M., Habibi, N. and Javanbakht, M. (2016) A Novel Magnetic Chitosan/Clinoptilolite/Magnetite Nanocomposite for Highly Efficient Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solution. *Powder Technology*, **302**, 372-383. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.069>
- [15] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 生物炭负载纳米羟基磷灰石复合材料的制备及对铅离子的吸附特性[J]. 化工进展, 2018, 37(9): 3492-3501.