环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第45卷 第1期
2024年1月15日

目 次

CO_2气氛热解与硝酸改性的生物炭Pb^{2+}吸附性能对比

江豪，陈瑞芝，朱自洋，王琳，段文焱*，陈芳媛
（昆明理工大学环境科学与工程学院，云南省土壤固碳与污染控制重点实验室，昆明 650092）

摘要：酸改性处理常被用于生物炭的改性过程，但也存在酸消耗量大、废液处理难和成本高等问题．利用热解过程直接改性提高生物炭重金属的去除效果、降低改性成本，是未来实现改性生物炭广泛使用的重要前提．为评估CO_2气氛热解法在生物炭制备和应用方面的优势和潜力，对CO_2气氛热解与HNO_3改性生物炭对Pb^{2+}的去除性能进行对比分析．采用元素分析、傅里叶红外光谱（FTIR）和X射线光电子能谱（XPS）对生物炭的元素组成和结构特性进行表征．结果表明，500 ℃热解条件下，HNO_3改性的生物炭产生了较多的C═O和O═C—O—等羧基类官能团，并引入了—$NO_{2(asy)}$和—$NO_{2(sym)}$基团，提高了生物炭的表面活性和络合能力．CO_2气氛制备生物炭中含有较多的金属碳酸盐，可通过离子交换和共沉淀作用吸附去除Pb^{2+}．此外，CO_2改性生物炭具有较大的比表面积和更优的微孔结构，有利于Pb^{2+}传质扩散，促进表面吸附，W500CO_2和W700CO_2对Pb^{2+}的吸附容量提升显著，达到60.14 mg·g^{-1}和71.69 mg·g^{-1}．而HNO_3改性生物炭W500N_2-A和W700N_2-A对Pb^{2+}的最大吸附容量较低，分别为42.26 mg·g^{-1}和68.3 mg·g^{-1}．CO_2改性生物炭吸附容量优于HNO_3改性生物炭，是由于比表面积和官能团的双重作用．因此，CO_2气氛直接热解相比于HNO_3改性生物炭具有成本低、环境友好和重金属去除效率高等优点，是一种值得推广应用的生物炭改性方法．

关键词：生物炭；二氧化碳（CO_2）；HNO_3改性；重金属；吸附；矿物
中图分类号：X131　**文献标识码：**A　**文章编号：**0250-3301(2024)01-0606-11　**DOI：**10.13227/j.hjkx.202302059

Comparison of Pb^{2+} Adsorption Properties of Biochars Modified Through CO_2 Atmosphere Pyrolysis and Nitric Acid

JIANG Hao, CHEN Rui-zhi, ZHU Zi-yang, WANG Lin, DUAN Wen-yan*, CHEN Fang-yuan
(Yunnan Provincial Key Laboratory of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Faculty of Environmental Science & Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650092, China)

Abstract: Acid modification has been widely used to modify the structural properties of biochars. However, acid modification led to the large consumption of acid, increased difficulty of waste effluent disposal, and a high application cost. To evaluate the advantages and application potential of biochars prepared under CO_2, utilizing pyrolysis to directly modify biochars to improve heavy metal removal efficiency and reduce production cost, would be an important prerequisite for the broad application of biochars. The sorption performance of Pb^{2+} with CO_2-modified biochars was compared with that of HNO_3-modified biochar. The elemental compositions and structural properties of biochars were characterized through elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results revealed that for biochars produced at 500 ℃, HNO_3 modification produced abundant carboxylic groups and —$NO_{2(asy)}$ and —$NO_{2(sym)}$ groups, promoting the surface activities and complexing abilities of biochars. The CO_2-modified biochars contained abundant carbonate minerals, which could remove Pb^{2+} by electrostatic ion exchange and coprecipitation or complex. In addition, compared to that of HNO_3-modified biochars, CO_2-modified biochars had the larger specific surface area and better microporous structures, which were beneficial to the diffusion of Pb^{2+} and further promoted surface sorption. CO_2 modification increased the maximum Pb^{2+} sorption capacity of W500CO_2 and W700CO_2, which were 60.14 mg·g^{-1} and 71.69 mg·g^{-1}. By contrast, HNO_3-modified biochars W500N_2-A and W700N_2-A showed the lower Pb^{2+} sorption capacities, which were 42.26 mg·g^{-1} and 68.3 mg·g^{-1}, respectively. The increasing of the specific surface area and functional groups simultaneously promoted the sorption capacity of CO_2-modified biochars. Consequently, the CO_2-modified biochar had the advantages of low cost, environmental friendliness, and high heavy metal removal efficiency, which is a modification method worthy of promotion and application.

Key words: biochars; carbon dioxide (CO_2); HNO_3-modification; heavy metal; sorption; mineral

生物炭由生物质原料在限氧或缺氧条件下热解制备生成[1]，因其表面具多孔结构，化学结构稳定，且碳含量高，具有较大的阳离子交换容量和比表面积，被广泛应用于污染物吸附、降解和土壤固碳等环境处理领域[2]．但生物炭的吸附能力也受到一些因素的限制，为扩大生物炭在环境、能源等领域的应用，生物炭改性备受关注[3]．改性生物炭能够提高土壤固碳能力，修复土壤重金属污染，具有广阔的市场前景．生物炭的多孔结构、表面含氧官能团特性受生物质类型[4]、热解温度[5]和改性剂[6]等的影响．硝酸（HNO_3）改性方法简单有效，能提升生物炭表面官能团含量[7]及比表面积．HNO_3改性过程中较高的改性温度和较大的HNO_3用量可使污泥基生物炭表面形成更多的羧基和C—N═O结构[8]．生物炭表面官能团的增加，可促进其对重金属的静电吸引、离子交换及表面螯合过程，有效提高对重金属Pb^{2+}、Cd^{2+}和Cr^{3+}

收稿日期：2023-02-08；**修订日期：**2023-04-04
基金项目：国家自然科学基金国际（地区）合作与交流项目（41961134002）；国家自然科学基金项目（41807377，42267003）；昆明理工大学分析测试基金项目（2021M20202207076）
作者简介：江豪（1998～），男，硕士研究生，主要研究方向为改性生物炭对Pb^{2+}的吸附及环丙沙星的吸附降解，E-mail：1312608722@qq.com
* 通信作者，E-mail：duanwenyan0405@qq.com

等的去除效率[9]. 此外，生物炭中的矿物盐，如碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐等与重金属共存时，其所含的Ca^{2+}和Mg^{2+}等金属离子，能和重金属离子发生离子交换反应，形成稳定的矿物沉淀[10]. 然而，尽管HNO_3改性能在一定程度上提高生物炭的比表面积和表面含氧官能团数量，但也会溶解生物炭中的矿物灰分，降低生物炭对重金属的去除效率. 此外，酸改性过程伴随着HNO_3的大量消耗[11]，增加了改性生物炭的生产成本和环境风险. 因此通过在热解过程直接改性提高生物炭对重金属的去除效率以及降低改性生物炭的成本，是实现改性生物炭广泛应用的重要前提.

N_2气氛制备的生物炭常常存在孔坍塌现象，而CO_2气氛制备的生物炭孔结构则更清晰发达，孔壁也更厚实[12]. 另外，CO_2气氛下，当生物质热解温度超过700℃，CO_2会与生物炭上的石墨结构发生反应，生成CO气体（即boudouard reaction过程）[13]. 而热解环境下，生物质脱氢与CO反应（$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$）[14]、热腐蚀作用（$CO_2+C \longrightarrow CO$）[15]及挥发性有机碳（VOCs）的热裂解反应（$CO_2+VOCs \longrightarrow CO+H_2$）[16]，均有利于生物炭的孔隙形成，增大生物炭的比表面积. 若生物质中含有碱金属，热解过程中CO_2还能与碱金属离子（如Ca^{2+}和Mg^{2+}等）形成碳酸盐矿物，增强生物炭对重金属的去除效果[17]. 然而，目前针对CO_2气氛与HNO_3改性后生物炭的结构特征，及其对Pb^{2+}的吸附性能、去除机制的对比研究还非常缺乏. 通过CO_2气氛下热解改性生物炭，使用常被视为工业废气的CO_2，进行二次利用，可助力国家“双碳”战略，实现碳中和[18]. 因此，本研究通过对比CO_2气氛与HNO_3改性生物炭的结构性质差异，经等温吸附实验测定了两种生物炭对Pb^{2+}的去除效率，分析了生物炭比表面积、矿物含量和含氧官能团对Pb^{2+}吸附机制的影响，以期明确CO_2气氛改性相比传统HNO_3改性的优势及其应用前景.

1　材料与方法

1.1　改性生物炭的制备

柳木生物质取自Czylok, Poland；硝酸（HNO_3）、氢氟酸（HF）、过氧化氢（H_2O_2）、氢氧化钠（NaOH）和溴化钾（KBr）购自中国阿拉丁试剂有限公司；硝酸铅［$Pb(NO_3)_2$］购自广东汕头市西陇化工厂.

采用柳木为生物质原料，将原材料磨碎烘干后过2 mm筛网，放入马弗炉，在升温速率为7℃·min^{-1}的N_2或CO_2气氛（3.0 L·min^{-1}）条件下，于500℃或700℃热解3 h制备生物炭，标记为$W500N_2$、$W500CO_2$、$W700N_2$和$W700CO_2$. 对热解后的生物炭进行改性，将生物炭与含量为65%的HNO_3溶液混合，在60℃条件下混合反应3 h，并于80℃烘箱内干燥4 h. 改性后的生物炭标记为$W500N_2$-A、$W500CO_2$-A、$W700N_2$-A和$W700CO_2$-A. 将原始生物炭及改性生物炭用去离子水清洗，直到pH值恒定不变为止，放入65℃烘箱烘干备用.

1.2　改性生物炭的表征

通过元素分析仪（UNICUBE元素分析仪，德国）测定生物炭的元素含量；生物炭表面官能团采用傅里叶红外光谱仪（FTIR, Variance 640-IR，美国）进行测定；生物炭表面元素分布采用X射线光电子能谱法（XPS, Escalab 250Xi激发光源，Thermo Fisher Scientific，美国）进行分析；生物炭重金属元素分析采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS, NexION 350X, PerkinElmer, 美国）检测；生物炭比表面积和孔径等表面性质采用比表面积分析仪（BET, ASAP 2020，美国麦克）测定；生物炭表面微观结构和形貌特征通过扫描电子显微镜（SEM, Regulus 8100，日本）进行表征.

1.3　等温吸附实验

通过等温吸附实验测定改性生物炭对Pb^{2+}的吸附性能. 由于溶液pH会影响Pb^{2+}的存在形态，进而影响生物炭对Pb^{2+}的去除[19]，结合pH对Pb^{2+}形态的影响及生物炭表面的质子化现象，选择pH=5.8开展吸附实验. 分别称取8 mg不同改性生物炭于10 mL安瓿瓶中，加入去离子水调节溶液pH，将不同性质的改性生物炭（pH范围为4.3~9.71）与水振荡摇匀后，通过浓度为0.01 mol·L^{-1}的HNO_3和0.01 mol·L^{-1}的NaOH进行调节. 在调好的生物炭水溶液中加入质量浓度为5~300 mg·L^{-1}的Pb^{2+}溶液［Pb^{2+}原液用$Pb(NO_3)_2$固体配制］，确保最终反应体积为8 mL. 放入25℃恒温摇床（150 r·min^{-1}）振荡24 h，取上清液过0.45 μm水系微孔滤膜，用原子吸收分光光度计（Hitachi Z-2000 Series，日本）测定滤液中Pb^{2+}的平衡浓度. 每批实验重复3次.

生物炭对Pb^{2+}的平衡吸附容量通过公式（1）[20]求得：

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \tag{1}$$

式中，Q_e为平衡吸附容量，mg·g^{-1}；c_0为溶液初始质量浓度，mg·L^{-1}；c_e为溶液平衡质量浓度，mg·L^{-1}；V为溶液体积，L；m为生物炭投加量，g.

为进一步分析改性生物炭对重金属Pb^{2+}的吸附机制，采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型对Pb^{2+}的吸附过程进行拟合. Langmuir等温吸附模型假定材料吸附污染物为单分子层吸附，通过公式（2）[21]求得：

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times c_e}{1 + c_e \times K_L} \quad (2)$$

式中，Q_m为最大吸附容量，$mg \cdot g^{-1}$；c_e和Q_e分别为Pb^{2+}的平衡质量浓度和平衡吸附容量，$mg \cdot L^{-1}$和$mg \cdot g^{-1}$；K_L为吸附常数.

Freundlich等温吸附模型假设吸附剂表面为非均质表面，吸附位点分布不均匀，吸附剂对污染物的吸附属多层吸附，通过公式(3)[22]求得：

$$Q_e = K_F \times c_e^{1/n} \quad (3)$$

式中，n为吸附平衡常数，K_F为吸附常数，c_e和Q_e分别为Pb^{2+}的平衡质量浓度和平衡吸附容量，$mg \cdot L^{-1}$和$mg \cdot g^{-1}$.

1.4 生物炭消解实验

称量50 mg改性生物炭于消解罐中，留出2个消解罐(无生物炭)做空白对照，每批实验重复3次. 在消解罐中加入5 mL HNO_3，1 mL HF，2 mL H_2O_2，放入赶酸器预消解20 min，待冷却后补加2 mL HNO_3；在微波消解仪中消解180 min. 待消解后，采用150 ℃赶酸器赶酸至消解罐中溶液剩1 mL，剩余溶液倒入50 mL容量瓶定容. 取10 mL溶液过0.45 μm水系微孔滤膜，采用ICP-MS检测溶液中的重金属含量.

2 结果与分析

2.1 生物炭的性质特征

生物炭元素组成如表1所示. CO_2气氛制备的生物炭产生了较多灰分，W500CO_2及W700CO_2的灰分含量高达11%，而W500N_2及W700N_2的灰分含量均小于5%. 通过消解实验测定生物炭金属含量，结果显示，CO_2气氛下制备的生物炭中Ca^{2+}含量较高. 生物炭灰分可能来源于热解过程中CO_2与生物炭中的金属离子反应生成了碳酸盐矿物[23]. 在CO_2气氛条件下，生物炭灰分的增加也导致CO_2气氛制备的生物炭C的含量(73.70%和75.88%)均低于N_2气氛条件下制备的生物炭的C含量(80.97%和85.13%). 但随着热解温度升高，CO_2热解制备的生物炭灰分含量并未显著提升，这可能是由于生物炭中有机碳的进一步分解以及生成的部分碳酸盐矿物受热分解导致[24]. HNO_3改性后CO_2热解炭灰分含量又恢复到较低水平，这是因为HNO_3环境下溶解了Ca^{2+}和Zn^{2+}形成的碳酸盐矿物[25]. 以上结果均证实，CO_2热解制备生物炭中灰分为碳酸盐矿物.

表1 改性生物炭元素含量分析

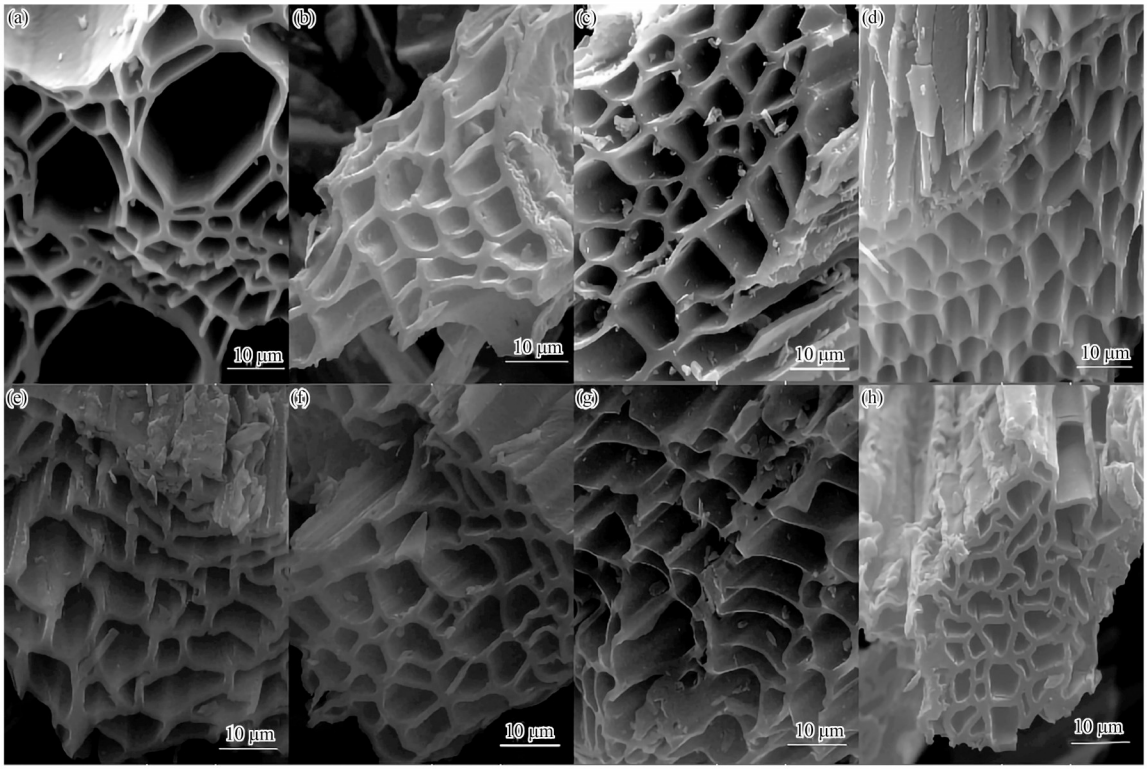
Table 1 Element content analysis of modified biochar

生物炭	ω/%				原子比			ω(灰分)/%	ω[1)]/mg·g^{-1}		
	C	H	O	N	H/C	O/C	O+N/C		Ca^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
W500N_2	80.97	2.44	11.69	1.27	0.36	0.11	0.12	3.63	3.701	0.22	0.015
W500N_2-A	72.51	2.52	22.13	3.61	0.42	0.23	0.27	—[2)]	2.068	0.15	0.009 2
W700N_2	85.13	1.31	10.76	1.17	0.18	0.09	0.11	1.63	2.221	0.16	0.012
W700N_2-A	77.96	1.41	19.54	1.93	0.22	0.19	0.21	—	0.791	0.12	0.064
W500CO_2	73.70	2.43	11.83	0.95	0.39	0.12	0.13	11.09	9.81	0.051	0.019
W500CO_2-A	72.18	2.44	24.42	3.94	0.41	0.26	0.30	—	2.97	0.030	0.013
W700CO_2	75.88	0.93	10.68	0.94	0.15	0.11	0.12	11.57	7.52	0.21	0.075
W700CO_2-A	75.25	1.54	21.22	1.71	0.24	0.21	0.23	0.28	0.041	0.11	0.015

1)离子含量采用ICP-MS获得；2)“—”表示未检测到灰分

经HNO_3改性生物炭O含量提升近一倍，O/C和H/C均升高，O/C分别从0.09~0.12升高至0.19~0.26，H/C分别从0.15~0.39升高至0.22~0.42. 这与Li等[26]通过HNO_3(2 mol·L^{-1})改性竹源生物炭，在表面成功引入羧基、内酯基、酚基和羰基等含氧基团的研究结果一致. 这说明酸改性破坏了芳香性结构，并在断键位置引入了羧基等含氧官能团，提高了生物炭的亲水性[27]. 此外，酸后改性CO_2热解炭，O含量进一步提升，这可能是低温热解过程中，生物质中Ca^{2+}抑制了C—H断裂，饱和烃键被保留，CO_2气氛热解炭缩合度更低，使得酸性氧化更易引入表面含氧官能团[28].

通过SEM对生物炭表面微观结构和形貌特征进行识别，如图1所示. N_2和CO_2气氛制备的生物炭有明显差异：前者侧壁较光滑[图1(b)~1(d)]，孔隙结构不均匀；后者表面粗糙，孔隙多且均匀[图1(f)~1(h)]. 而HNO_3改性生物炭侧壁和孔隙结构均出现坍塌，形成更多的微介孔结构[29]. 表2中的BET结果显示，W700CO_2的比表面积高达494.6 $m^2 \cdot g^{-1}$，相比于同一温度下N_2气氛制备的生物炭提升了182.5倍，平均孔径也由16.89 nm降至3.86 nm. 这是由于CO_2的热腐蚀作用(CO_2+C⟶CO)以及VOCs的热裂解(CO_2+VOCs⟶CO+H_2)，导致了比表面积的显著增加和孔径的明显缩小，为孔隙形成提供了有利的条件[30]. 而500℃未达到CO_2与生物炭中有机物的反应温度，对比表面积、微孔形成



(a)W500N_2;(b)W500CO_2;(c)W700N_2;(d)W700CO_2;(e)W500N_2-A;(f)W500CO_2-A;(g)W700N_2-A;(h)W700CO_2-A

图 1　改性生物炭扫描电镜(SEM)图谱

Fig. 1　Scanning electron microscopy(SEM)of modified biochars

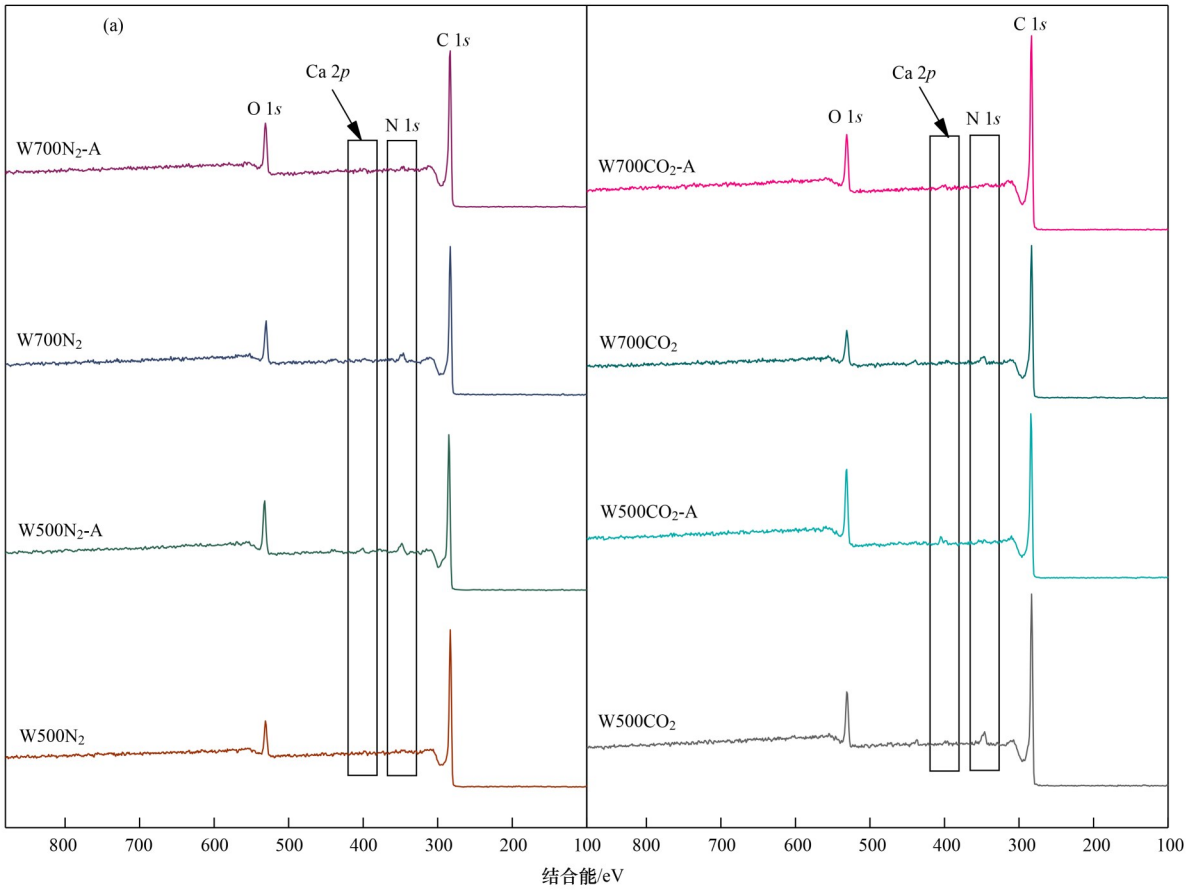
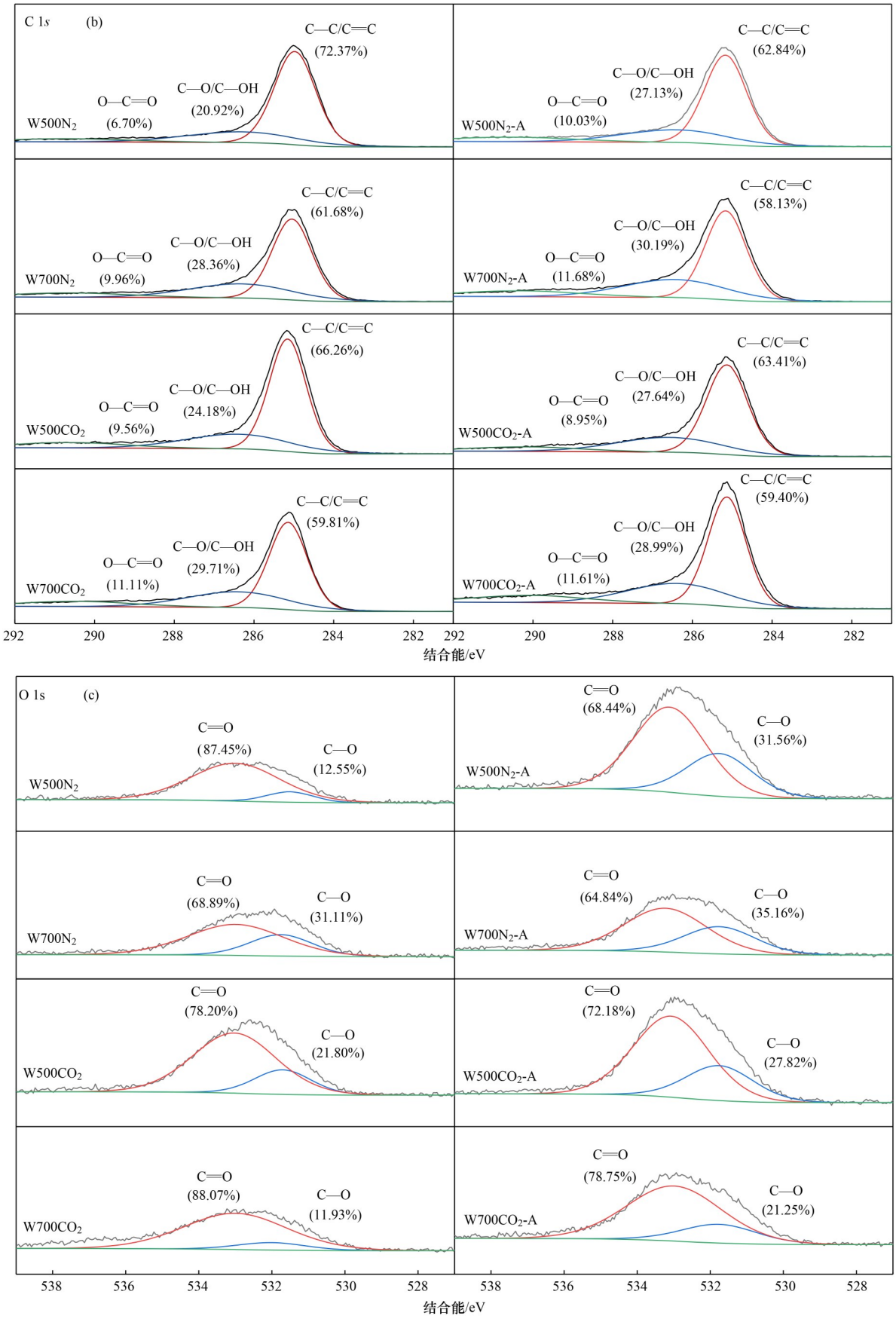


图 2　改性生物炭 XPS 元素谱图分析

Fig. 2　XPS spectral analysis of modified biochars

续图2



的贡献度不高[31]. HNO_3改性后导致W700CO_2的比表面积降至366.14 $m^2 \cdot g^{-1}$,下降为原来的74%,这可能是浓HNO_3的强氧化性腐蚀生物炭表面造成孔隙壁塌陷导致.

表 2　改性生物炭比表面积与孔径分析

Table 2　Analysis of specific surface area and pore size of modified biochars

生物炭	比表面积(BET)/$m^2 \cdot g^{-1}$	BJH孔径/nm	BJH孔体积/$cm^3 \cdot g^{-1}$
$W500N_2$	2.89	6.32	0.023
$W500N_2$-A	2.27	7.35	0.072
$W700N_2$	2.71	16.89	0.011
$W700N_2$-A	3.43	17.78	0.016
$W500CO_2$	1.06	6.83	0.032
$W500CO_2$-A	2.71	6.83	0.058
$W700CO_2$	494.6	3.86	0.045
$W700CO_2$-A	366.14	3.75	0.039

XPS能谱图2(a)显示生物炭主要由C 1*s*和O 1*s*组成，此外还含有极少量的N 1*s*和Ca 2*p*. C 1*s*的高分辨率XPS光谱如图2(b)所示，含C化学键主要包括C—C/C═C 键（284.78 eV）[32]，C—O/C—OH 键(285.92 eV)[33]，及O—C═O键[34](288.93 eV). 相比于$W500N_2$，经CO_2和HNO_3改性后，C—C/C═C键的占比均下降（C—C/C═C从72.37%下降至62.84%），C—O/C—OH键和O—C═O键的占比均出现上升（C—O/C—OH从20.92%提升至27.13%，O—C═O键从6.70%提升至10.03%），这表明酸改性和CO_2热解破坏了C—C/C═C键，并在断键处形成了含氧官能团.

O 1*s*的高分辨率XPS光谱如图2(c)所示. 含O化学键主要包括C—O键(531.50~532.0 eV)[35]和C═O键(532.5~533.0 eV)[36]. 根据图谱分析，CO_2气氛热解制备的生物炭中，$W500CO_2$的C═O官能团原子百分比低于同温度下N_2气氛下制备的生物炭($W500N_2$)，而$W700CO_2$的C═O官能团原子百分比高于$W700N_2$样品. 这可能是因为，在低温条件下，生物炭中的矿物质起到了保护作用，阻碍了C—O官能团向C=O官能团的转化；而在高温条件下，部分矿物质被分解，保护作用减弱，C—O官能团更容易被氧化为C=O官能团. 这表明高温条件下CO_2气氛对生物炭中C=O键的形成有促进作用. 在强酸的作用下，$W500N_2$、$W700N_2$、$W500CO_2$和$W700CO_2$的C═O官能团原子百分比分别降低了19.01%、4.05%、6.02%和9.32%，而C—O官能团原子百分比则相应增加. 这可能是因为强酸使得C═O键断裂，形成了C—O键[37].

FTIR光谱揭示了各生物炭的表面所含官能团差异，在3 439~3 446 cm^{-1}的伸缩振动峰为酚羟基、醇羟基及水分子羟基；2 913 cm^{-1}的吸收峰为烷烃C—H[38]；在1 520 cm^{-1}与1 343 cm^{-1}的吸收峰是—$NO_{2(asy)}$和—$NO_{2(sym)}$，在1 056 cm^{-1}处的尖峰属于C—O—C和C—C拉伸[39]；871 cm^{-1}处吸收峰为芳香族C—H面外弯曲振动峰[40]；位于1 616~1 618 cm^{-1}的强吸收峰属于羰基、羧基中的C═O拉伸振动[41]，1 384 cm^{-1}处的吸收峰为酯基、羧基的O═C—O—拉伸振动[42]. 图3显示，HNO_3改性后，500℃下N_2和CO_2下制备的生物炭上O═C—O—和C═O、—$NO_{2(asy)}$和—$NO_{2(sym)}$的官能团峰值增强，说明酸改性引入了羧基类官能团，碳基质中氢离子被HNO_3中硝基亲电取代生成了硝基团[43]. 在700℃下，生物质在CO_2气氛中热裂解制备的生物炭C—O—C的拉伸峰明显高于同温N_2气氛制备生物炭，这是由于700℃下CO_2分子能够与生物炭表面碳基质发生反应插入氧原子，提高生物炭表面含氧官能团的数量.

2.2　等温吸附实验结果

采用Langmuir和Freundlich吸附等温方程对Pb^{2+}吸附进行拟合分析，如图4所示，拟合参数列于表3.

表 3　改性生物炭Pb^{2+}吸附等温曲线拟合参数

Table 3　Modified biochar Pb^{2+} adsorption isotherm curve fitting parameters

生物炭	Langmuir吸附等温曲线			Freundlich吸附等温曲线		
	K_L/$L \cdot mg^{-1}$	Q_e/$mg \cdot g^{-1}$	R^2	K_F/$mg^{1-(1/n)} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$	$1/n$	R^2
$W500N_2$	0.987	18.35	0.807 1	9.58	0.18	0.770 8
$W500N_2$-A	0.355	42.26	0.859 5	16.34	0.24	0.896 7
$W700N_2$	4.20	15.41	0.802 7	11.95	0.071	0.631 3
$W700N_2$-A	0.121	68.35	0.932 6	11.47	0.46	0.939 6
$W500CO_2$	0.019 4	60.14	0.926 1	3.42	0.54	0.957 0
$W500CO_2$-A	0.070 8	44.74	0.877 1	6.94	0.41	0.924 6
$W700CO_2$	18.207	71.69	0.797 1	62.36	0.045	0.997 7
$W700CO_2$-A	0.338	80.75	0.931 6	35.52	0.21	0.959 5

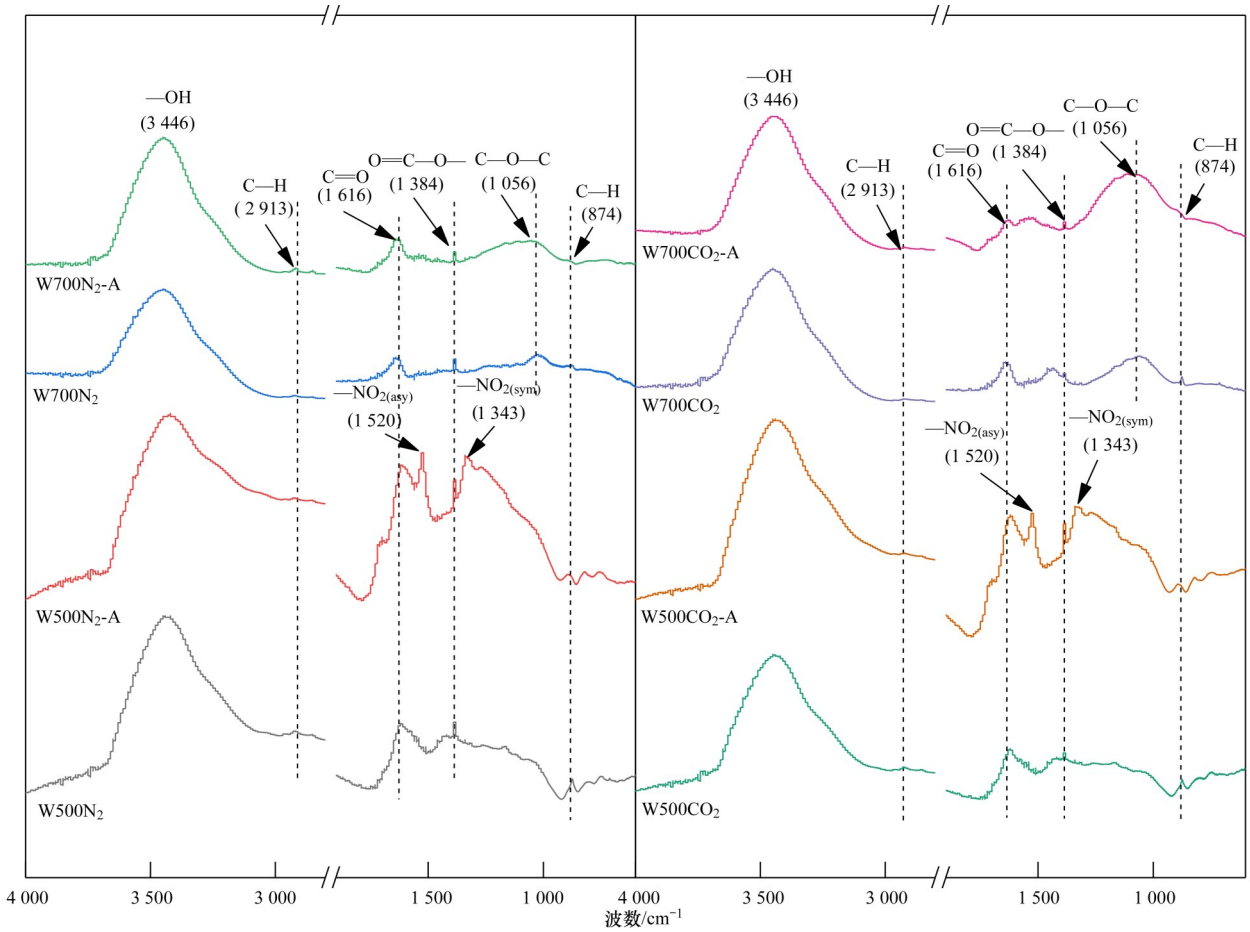
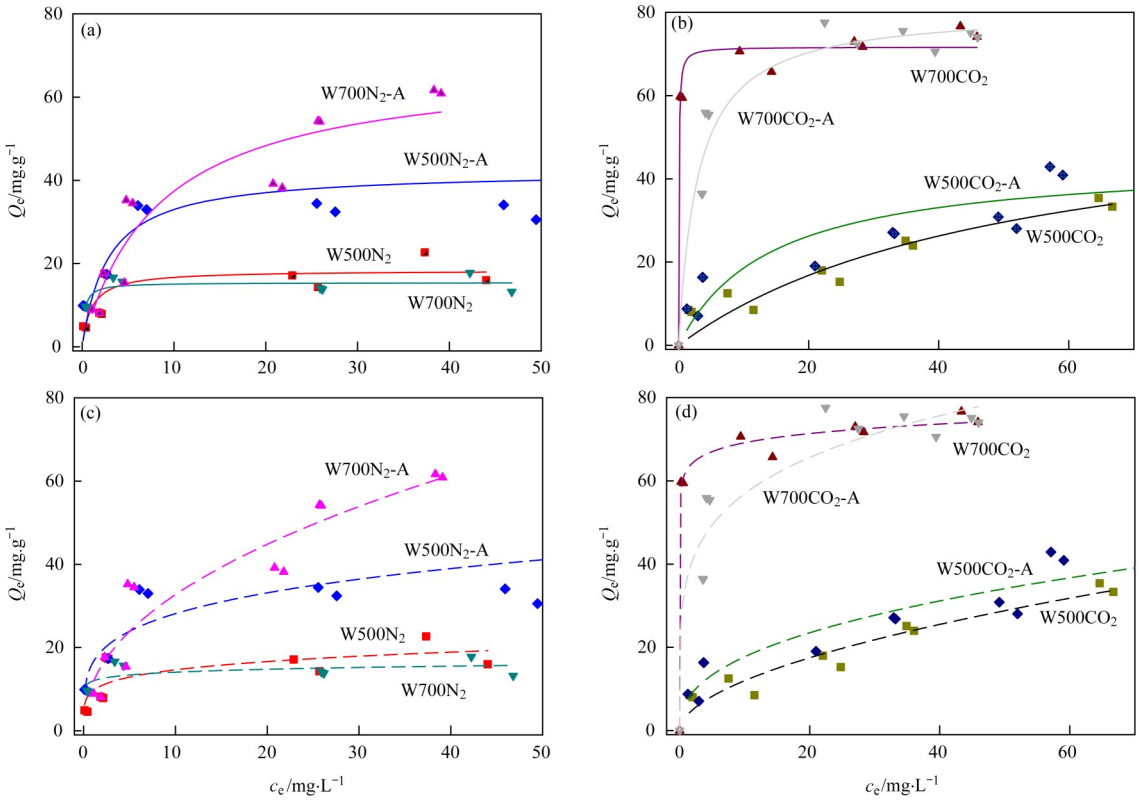


图3 改性生物炭红外光谱(FTIR)分析

Fig. 3 FTIR analysis of modified biochars



(a)和(b)为Langmuir吸附等温方程,(c)和(d)为Freundlich吸附等温方程

图4 改性生物炭 Pb^{2+} 吸附等温线

Fig. 4 Pb^{2+} adsorption isotherm of modified biochars

由图 4 可知，酸改性能够提高生物炭对重金属的吸附能力．HNO_3改性后，W500N_2-A、W700N_2-A 和 W700CO_2-A 的最大吸附容量分别从 18.35、15.41 和 71.69 mg·g^{-1} 提升至 42.26、68.35 和 80.75 mg·g^{-1}．然而，相比于 N_2气氛制备的生物炭在 HNO_3改性后吸附量提升了 2~3 倍，CO_2气氛制备的生物炭在 HNO_3改性后吸附量仅提升了 14%，提升效果有限．另一方面，经 CO_2气氛制备的 W500CO_2和 W700CO_2，其最大吸附容量分别达到 60.14 mg·g^{-1}和 71.69 mg·g^{-1}，显著高于在 N_2气氛下制备的 W500N_2和 W700N_2（18.35 mg·g^{-1}和 15.41 mg·g^{-1}），分别是 N_2气氛制备生物炭的 3.2 倍和 4.6 倍．然而，经过 HNO_3改性后 W500CO_2-A 的最大吸附容量由 60.14 mg·g^{-1}下降为 44.74 mg·g^{-1}，与 W500N_2-A（42.26 mg·g^{-1}）相似，而 W700CO_2-A 的最大吸附容量仅略高于 W700CO_2，为 80.75 mg·g^{-1}．

由表 3 可知，W500N_2和 W700N_2生物炭对 Pb^{2+}的吸附更符合 Langmuir 单层等温吸附模型，而酸改性的 W500N_2-A 和 W700N_2-A 生物炭则更适用于 Freundlich 多层等温吸附模型．此外，CO_2热解炭无论是否经过 HNO_3改性，都表现出较高的 Freundlich 多层等温吸附模型拟合度．

3　讨论

改性生物炭对 Pb^{2+}的吸附结果表明，酸改性能增强生物炭对重金属的吸附效果．酸改性后生物炭上含有的含氧官能团能与 Pb^{2+}发生络合，导致吸附 Pb^{2+}后 pH 值显著降低[10]．此外，生物炭吸附 Pb^{2+}后，—OH 和 C═O 组分会发生显著减少[44]．本研究中，通过生物炭 Pb^{2+}吸附实验前后的 FTIR 图谱对比，发现吸附重金属后在 1 616 ~ 1 618 cm^{-1}处的 C═O 以及 1 384 cm^{-1}处的酯基、羧基的 O═C—O—信号出现不同程度的降低（图 5），这表明官能团的表面络合在 Pb^{2+}吸附中发挥了重要作用．此外，通过 BET 分析发现，除 W700CO_2外，其余 3 种未经 HNO_3改性的生物炭比表面积均不超过 3 m^2·g^{-1}；但 W500CO_2较低的表面积却有较高的 Pb^{2+}吸附容量，这说明比表面积不是影响吸附效果的唯一因素．表 1 中元素分析及 ICP-MS 结果表明，W500CO_2的灰分中的主要成分为碳酸盐矿物，碳酸盐中的金属离子能与溶液中的 Pb^{2+}发生阳离子交换及共沉淀反应，为 Pb^{2+}的去除创造有利条件．但是经 HNO_3改

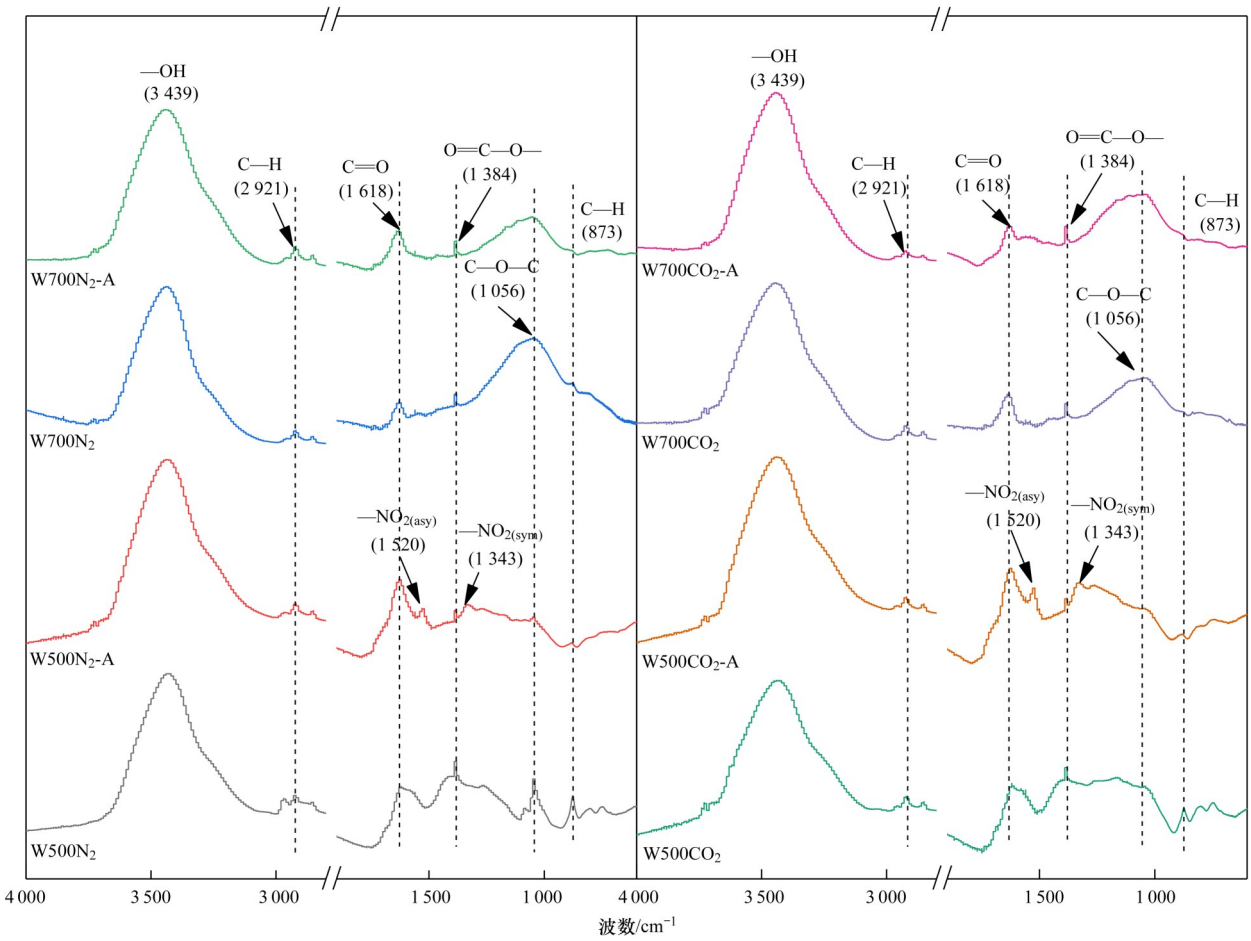


图 5　吸附后改性生物炭红外光谱（FTIR）分析

Fig. 5　Infrared spectrum (FTIR) analysis of modified biochars after adsorption

性后 W500CO_2-A 的平衡吸附容量由 60.14 mg·g^{-1}下降为 44.74 mg·g^{-1}(表 3),这可能是 HNO_3 环境下 Ca^{2+}、Zn^{2+}等金属元素发生浸出而被水洗去除,进而降低了 Pb^{2+}与碳酸盐的共沉淀作用[45]. 虽然 W700CO_2-A 的金属盐矿物也被去除,但高温条件下,CO_2的热腐蚀作用(CO_2+C⟶CO)以及 VOCs 热裂解(CO_2+VOCs⟶CO+H_2)增加了生物炭的比表面积和孔隙结构,为 Pb^{2+}提供了更多的吸附位点,弥补了灰分减少的影响,Pb^{2+}的吸附容量稍有提升.

综上所述,采用 CO_2、HNO_3改性的生物炭是一种高效的 Pb^{2+}吸附剂. 改性后的生物炭表面官能团含量增加,具有较大的比表面积和优化的孔隙结构,有利于 Pb^{2+}在生物炭表面发生络合、离子交换和共沉淀等吸附反应. 对中温生物炭而言,CO_2直接热解改性生物炭对 Pb^{2+}的去除效果明显高于 N_2再经酸改性的生物炭;而高温条件下,CO_2生物炭的孔隙度丰富,显著增加了生物炭对 Pb^{2+}的去除效果. 因此,利用 CO_2直接热解低成本生物质制备高效的环境修复材料,能作为高成本 HNO_3改性生物炭的替代性方法,值得进一步推广应用.

4 结论

(1)500 ℃ CO_2气氛热解和 HNO_3改性都能增加生物炭表面官能团含量,并有效促进 Pb^{2+}的络合去除,其最大吸附容量分别从 18.35 mg·g^{-1}提升至 60.14 mg·g^{-1}和 42.26 mg·g^{-1}.

(2)热解过程能促进 CO_2与生物炭中所含金属反应生成碳酸盐矿物,有利于 Pb^{2+}离子交换作用及共沉淀反应的发生,吸附效率提升明显.

(3)700℃ CO_2气氛下制备的生物炭比表面积达到 494.6 m^2·g^{-1},比 N_2气氛下制备的生物炭具有更大的比表面积和更优的微孔结构,改善了 Pb^{2+}传质扩散过程,最大吸附容量由 15.41 mg·g^{-1}提升至 71.69 mg·g^{-1}.

参考文献:

[1] Zhou Y W, Qin S Y, Verma S, *et al*. Production and beneficial impact of biochar for environmental application: a comprehensive review[J]. Bioresource Technology, 2021, **337**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125451.

[2] Wang J L, Wang S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **227**: 1002-1022.

[3] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, *et al*. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. Bioresource Technology, 2015, **175**: 391-395.

[4] 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 等. 农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2022, **43**(6): 3211-3220.
Gong P Y, Sun L J, Song K, *et al*. Adsorption capacity and mechanism of biochar derived from typical agricultural wastes for cadmium in aqueous solutions[J]. Environmental Science, 2022, **43**(6): 3211-3220.

[5] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3944-3952.
Wang H, Xia W, Lu P, *et al*. Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in Soil[J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3944-3952.

[6] Foong S Y, Chan Y H, Chin B L F, *et al*. Production of biochar from rice straw and its application for wastewater remediation - An overview[J]. Bioresource Technology, 2022, **360**, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127588.

[7] Sajjadi B, Chen W Y, Mattern D L, *et al*. Low-temperature acoustic-based activation of biochar for enhanced removal of heavy metals[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, **34**, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101166.

[8] Li L Y, Gong X D, Abida O. Waste-to-resources: Exploratory surface modification of sludge-based activated carbon by nitric acid for heavy metal adsorption[J]. Waste Management, 2019, **87**: 375-386.

[9] Li H B, Dong X L, Da Silva E B, *et al*. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. Chemosphere, 2017, **178**: 466-478.

[10] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, *et al*. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. Water Research, 2012, **46**(3): 854-862.

[11] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al*. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater[J]. Bioresource Technology, 2016, **214**: 836-581.

[12] 邹峻桦. 不同温度及气氛条件下生物炭的制备与还田效果研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
Zou J H. Study on biochar returing by biochar prepared under different pyrolysis temperatures and atmospheres[D]. Wuhan: Huazhong agricultural university, 2017.

[13] Zhang X, Zhang S H, Yang H P, *et al*. Influence of NH_3/CO_2 modification on the characteristic of biochar and the CO_2 capture[J]. BioEnergy Research, 2013, **6**(4): 1147-1153.

[14] Lee N, Lin K Y A, Lee J. Carbon dioxide-mediated thermochemical conversion of banner waste using cobalt oxide catalyst as a strategy for plastic waste treatment[J]. Environmental Research, 2022, **213**, doi: 10.1016/j.envres.2022.113560.

[15] Liang Q W, Pan D A, Zhang X G. Construction and application of biochar-based composite phase change materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **453**, doi: 10.1016/j.cej.2022.139441.

[16] Kim Y, Oh J I, Vithanage M, *et al*. Modification of biochar properties using CO_2[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **372**: 383-389.

[17] Zhu Z H, Guo Y Y, Zhao Y C, *et al*. Carbon reclamation from

biogas plant flue gas for immobilizing lead and neutralizing alkalis in municipal solid waste incineration fly ash [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **435**, doi: 10.1016/j.cej.2022.134812.

[18] 柯跃进，胡学玉，易卿，等. 水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其CO_2释放的影响[J]. 环境科学，2014，**35**(1)：93-99.
Ke Y J, Hu X Y, Yi Q, *et al*. Impacts of rice straw biochar on organic carbon and CO_2 release in arable soil[J]. Environmental Science, 2014, **35**(1): 93-99.

[19] 范功端，陈丽茹，林茹晶，等. 合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究[J]. 环境科学，2016，**37**(2)：668-679.
Fan G D, Chen L R, Lin R J, *et al*. Influence of reaction time on titanate nanomaterials and its adsorption capability for lead in aqueous solutions[J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 668-679.

[20] Li Y, Wang F, Miao Y W, *et al*. A lignin-biochar with high oxygen-containing groups for adsorbing lead ion prepared by simultaneous oxidization and carbonization [J]. Bioresource Technology, 2020, **307**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123165.

[21] Wu T T, Yang G P, Cao J X, *et al*. Activation and adsorption mechanisms of methylene blue removal by porous biochar adsorbent derived from eggshell membrane [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2022, **188**: 330-341.

[22] Li Y, Zhao R B, Pang Y X, *et al*. Microwave-assisted synthesis of high carboxyl content of lignin for enhancing adsorption of lead[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, **553**: 187-194.

[23] Jung S, Kim J H, Lee D J, *et al*. Virtuous utilization of biochar and carbon dioxide in the thermochemical process of dairy cattle manure[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **416**, doi: 10.1016/j.cej.2021.129110.

[24] Zhang J, Shi C J, Zhang Z H. Effect of Na_2O concentration and water/binder ratio on carbonation of alkali-activated slag/fly ash cements[J]. Construction and Building Materials, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121258.

[25] Rangabhashiyam S, Dos Santos Lins PV, De Magalhães Oliveira LMT, *et al*. Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: a critical review [J]. Environmental Pollution, 2022, **293**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118581.

[26] Li Y C, Shao J A, Wang X H, *et al*. Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (Furfural) adsorption [J]. Energy & Fuels, 2014, **28**(8): 5119-5127.

[27] Shang X, Yang L, Ouyang D, *et al*. Enhanced removal of 1,2,4-trichlorobenzene by modified biochar supported nanoscale zero-valent iron and palladium[J]. Chemosphere, 2020, **249**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126518.

[28] Sun Y, Zhu L, Wu T, *et al*. Stability of amorphous pharmaceutical solids: crystal growth mechanisms and effect of polymer additives [J]. The AAPS Journal, 2012, **14**(3): 380-388.

[29] 王鹏飞，郅蒙蒙，储昭升，等. 生物质粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响[J]. 环境科学，2020，**41**(12)：5480-5487.
Wang P F, Zhi M M, Chu Z S, *et al*. Effect of biomass particle size on the adsorption of phosphorus from aqueous solution by MgO-loaded biochar[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5480-5487.

[30] Kwon E E, Cho S H, Kim S. Synergetic sustainability enhancement via utilization of carbon dioxide as carbon neutral chemical feedstock in the thermo-chemical processing of biomass [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(8): 5028-5034.

[31] Zhang X, Zhang S H, Yang H P, *et al*. Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO_2-ammonia treatment: characterization and adsorption of CO_2[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **257**: 20-27.

[32] Meng Z W, Xu T, Huang S, *et al*. Effects of competitive adsorption with Ni(Ⅱ) and Cu(Ⅱ) on the adsorption of Cd(Ⅱ) by modified biochar co-aged with acidic soil[J]. Chemosphere, 2022, **293**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133621.

[33] Park J H, Wang J J, Zhou B Y, *et al*. Removing mercury from aqueous solution using sulfurized biochar and associated mechanisms[J]. Environmental Pollution, 2019, **244**: 627-635.

[34] Zhou C, Zhu H, Wang Q, *et al*. Adsorption of mercury(Ⅱ) with an Fe_3O_4 magnetic polypyrrole-graphene oxide nanocomposite[J]. RSC Advances, 2017, **7**(30): 18466-18479.

[35] Yu W B, Hu J W, Yu Y C, *et al*. Facile preparation of sulfonated biochar for highly efficient removal of toxic Pb(II) and Cd(II) from wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2021, **750**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141545.

[36] Yin K Y, Wang J Y, Zhai S, *et al*. Adsorption mechanisms for cadmium from aqueous solutions by oxidant-modified biochar derived from *Platanus orientalis* Linn leaves [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **428**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128261.

[37] Ollis W D. Advanced organic chemistry[J]. Nature, 1958, **181**(4601): 6-7.

[38] Chen X X, Chen B L. Macroscopic and spectroscopic investigations of the adsorption of nitroaromatic compounds on graphene oxide, reduced graphene oxide, and graphene nanosheets [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(10): 6181-6189.

[39] 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 temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(14): 5137-5143.

[40] Xiao X, Chen B L, Zhu L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(6): 3411-3419.

[41] Atugoda T, Gunawardane C, Ahmad M, *et al*. Mechanistic interaction of ciprofloxacin on zeolite modified seaweed (*Sargassum crassifolium*) derived biochar: kinetics, isotherm and

thermodynamics[J]. Chemosphere, 2021, **281**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130676.

[42] Xu M, Ma X L, Chen Y H, *et al*. Spectroscopic investigation of Cr (VI) sorption on nZVI/biochar composites [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, **366**, doi: 10.1016/j.molliq.2022.120262.

[43] Fan Q Y, Sun J X, Chu L, *et al*. Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar[J]. Chemosphere, 2018, **207**: 33-40.

[44] Liu L Q, Huang Y J, Meng Y H, *et al*. Investigating the adsorption behavior and quantitative contribution of Pb^{2+} adsorption mechanisms on biochars by different feedstocks from a fluidized bed pyrolysis system[J]. Environmental Research, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109609.

[45] Wang Z, Geng C X, Bian Y, *et al*. Effect of oxidative aging of biochar on relative distribution of competitive adsorption mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+}[J]. Scientific Reports, 2022, **12**, doi: 10.1038/s41598-022-15494-y.

HUANJING KEXUE Vol. 45 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2024

CONTENTS