

龙葵生物炭的制备及对重金属镉的吸附研究

邹继颖¹ 胡良宇² 刘 辉¹ 李万海¹ 陈立波^{1*} 李健炜³ 权佳惠⁴ 戎贵文²

(1.吉林化工学院资源与环境工程学院,吉林 132022;2.安徽理工大学地球与环境学院,淮南 232001;
3.东北师范大学环境学院,长春 130117;4.广西大学林学院,南宁 530004)

摘 要 以修复土壤重金属污染的植物龙葵为原料制备生物炭,利用龙葵生物炭吸附去除含有重金属 Cd^{2+} 的污水,对龙葵生物炭颗粒参数以及其吸附 Cd^{2+} 的条件进行分析。结果表明:用氢氧化钠去脂、稀硝酸活化、550℃ 煅烧 1h 制备的龙葵生物炭颗粒较小,分布较均匀。龙葵生物炭吸附 Cd^{2+} 的最佳条件为:pH=6、生物炭用量 0.1g、溶液体积为 40mL、吸附平衡时间 180min。龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附过程符合 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型。

关键词 龙葵,生物炭,维管束植物,重金属,吸附

Study on preparation of nightshade biochar and the adsorption of heavy metal Cd

Zou Jiying¹ Hu Liangyu² Liu Hui¹ Li Wanhai¹ Chen Libo¹ Li Jianwei³
Quan Jiahui⁴ Rong Guiwen²

(1.College of Resource and Environmental Engineering,Jilin Institute of Chemical Technology,
Jilin 132022;2.School of Earth and Environment,Anhui University of Science and Technology,
Huainan 232001;3.School of Environment,Northeast Normal University,Changchun 130117;
4.Forestry College of Guangxi University,Nanning 530004)

Abstract Plant as the raw material to repair soil contaminated by heavy metal and prepared as biochar to removing the metal ions Cd from sewage by nightshade biochar adsorption. Subsequently, the particle size and adsorption condition for Cd^{2+} of nightshade biochar was analyzed. The study showed that sodium hydroxide was used to remove lipid activated by dilute nitric acid and calcining 1h at 550℃. The prepared nightshade biochar has a smaller size and more uniform particle size. The optimum adsorption condition of nightshade biochar on Cd^{2+} adsorption was pH 6 and biochar 0.1g, volume 40mL and the time of adsorption equilibrium 180mins. The adsorption process of Cd^{2+} on the surface of nightshade biochar was fit in Freundlich and Langmuir isothermal adsorption models.

Key words solanum nigrum, biochar, vascular plant, heavy metal, adsorption

龙葵生物量较大,可超累积重金属镉^[1-2],在土壤重金属污染修复中应用广泛^[3-5]。超累积植物修复重金属污染的土壤后如何处理利用,一直是植物修复土壤污染领域关注的热点和难点。近年来,学者对废弃植物的处置及处理方法,如堆肥法、焚烧法、填埋法、高温分解法、植物冶金等进行了大量的研究,但上述方法在利用修复重金属污染土壤后的植物方面均存在不足^[6-8]。

龙葵等用来修复重金属污染土壤的植株废弃物具有维管组织,可作为碳源制备碳材料,有很高的利

用价值,但目前利用率较低^[9-10],因此将其废物资源化是未来研究的方向^[11-12]。将植株废弃物变废为宝,符合经济可持续发展理念,同时也解决了环境污染问题。Kang 等^[13]研究发现,通过氧气辅助的热解过程可以利用植物制备碳材料,或者重金属超累积植物中的金属元素被酸提取以及维管束经酸提取并碳化后,便可获得高质量的碳材料。因此,可以考虑用修复重金属污染的龙葵的植株制备碳材料,以期修复土壤重金属污染后植物体的减量化、无害化及资源化提供有效途径。

基金项目:吉林化工学院重大科学技术研究项目(2016029);吉林市科技局科技发展计划项目(201750257);科技部、环保部项目“饮马河流域水污染综合治理与水质改善技术与综合示范”(2014ZX07201-011)

作者简介:邹继颖(1978-),女,硕士,副教授,从事环境污染修复研究工作。

联系人:陈立波(1965-),男,博士,教授,从事水处理新技术、新设备开发与应用研究工作。

我国水体受重金属污染严重,对重金属废水的处理方法也处于发展阶段^[14-17],充分利用农业废弃物龙葵作为吸附剂深度处理重金属废水,既可以降低处理成本,又可以实现资源的有效利用,解决环境污染问题。本研究以龙葵为原料,制备了生物炭,考察了吸附时间、pH、吸附剂用量对龙葵生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

镉,优级纯,天津大茂化学试剂厂;硝酸、盐酸,分析纯,天津化学试剂厂;pH 缓冲剂、氢氧化钠(NaOH),优级纯,天津大茂化学试剂厂;颗粒活性炭,优级纯,国药集团化学试剂有限公司。

火焰原子吸收分光光度计(ZCA-1000 型),北京中和测通仪器有限责任公司;电子天平(FA2004N 型),上海菁海仪器有限公司;组织捣碎机(JJ-2 型),常州澳华仪器有限公司;数显酸度计(PH-3C 型),上海理达仪器厂;旋转培养器(WH962B 型),江苏太仓华利达实验设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DNG-9070A 型),上海精宏仪器有限公司;马弗炉(XL-100 型),鹤鹤壁泰隆仪器仪表厂;WKL 颗粒图像分析系统。

1.2 龙葵生物炭的制备

将实验室培植的龙葵植株烘干,研磨成粉末,过 80 目筛,加入一定量 NaOH 振荡 5h,过滤、洗涤至中性;然后加入硝酸于 70℃ 水浴 5h 再振荡 5h,过滤、清洗至中性,置于鼓风干燥箱烘干,取出冷却至

室温,在马弗炉中于 550℃ 煅烧 1h,再次研磨,清洗至中性,鼓风干燥箱烘干,得到龙葵生物炭。

1.3 吸附实验

取质量浓度分别为 10mg/L、25mg/L、50mg/L、75mg/L、100mg/L、150mg/L 的 Cd^{2+} 溶液置于 40mL 螺纹样品瓶中,装满。调整溶液 pH 约为 6,加入龙葵生物炭 0.2g,放入旋转培养器中,调节温度 25℃,转速为 13r/min,旋转 240min。取出、过滤,用火焰原子吸收分光光度计测定吸光度,求出吸附量,同时做平行实验和对照实验。实验数据采用 Freundlich 吸附等温方程和 Langmuir 吸附等温方程拟合。

采用火焰原子吸收分光光度计测定镉离子含量(镉的分析波长 $\lambda = 228.8\text{nm}$)。龙葵生物炭对镉离子的平衡吸附量根据式(1)计算:

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

式中: q 为平衡吸附量,mg/kg; C_0 为起始态吸附质液相质量浓度,mg/L; C_e 为平衡吸附质液相质量浓度,mg/L; V 为液相体积,L; m 为固相质量,kg。

2 结果与讨论

2.1 龙葵生物炭颗粒参数分析

为了方便对龙葵生物炭的颗粒参数进行分析,利用 WKL 颗粒图像分析系统对生物炭颗粒个数、直径、面积、周长、0 度 Feret 径、90 度 Feret 径的个数百分率统计和个数累计百分率进行统计(见表 1)。

表 1 龙葵生物炭颗粒参数

平均径	周长径/ μm	面积径/ μm	长径/ μm	短径/ μm	0 度 Feret 径/ μm	90 度 Feret 径/ μm	球形度	长短径比
个数长度平均径	18.900	11.620	15.520	9.060	13.620	13.160	0.617	1.713
个数面积平均径	27.380	15.390	20.250	12.200	17.720	17.330	0.633	1.660
个数体积平均径	39.470	18.760	24.770	15.070	21.600	21.330	0.646	1.644
长度面积平均径	39.660	20.380	26.420	16.430	23.060	22.810	0.649	1.608
长度体积平均径	57.040	23.830	31.300	19.440	27.210	27.160	0.662	1.610
面积体积平均径	82.020	27.870	37.090	22.990	32.110	32.340	0.674	1.613
D5(限定粒径)	1.700	0.190	1.910	0.170	1.120	1.120	0.340	11.240
D10(有效径)	2.040	0.380	2.190	0.310	1.700	1.700	0.400	7.065
D30(限定径)	10.470	3.890	7.590	1.660	6.310	6.460	0.540	4.572
D50(中间径)	16.220	10.230	13.180	8.320	12.020	11.220	0.630	1.584
D60(限定粒径)	19.050	12.590	15.850	10.230	14.450	13.180	0.660	1.549
D90(限定粒径)	34.670	24.550	33.110	18.200	26.300	27.540	0.780	1.819
D97(限定粒径)	53.700	35.480	45.710	25.120	40.740	40.740	0.810	1.820

图 1 为龙葵生物炭颗粒的统计图。由图 1(a)可知,龙葵生物炭颗粒长径粒度范围在 1.53~74.00 μm ,多数集中在粒度 1.53~4.49 μm 和 10.63~

25.18 μm 范围内。由图 1(b)可知,龙葵生物炭颗粒短径粒度范围在 0.78~50.00 μm ,多数集中在粒度 0.78~1.24 μm 附近和 9.92~19.84 μm 范围内。由

图 1(c) 可知, 0 度 Feret 径粒度范围在 $0.79 \sim 66.05 \mu\text{m}$, 多数集中在粒度 $7.24 \sim 40.4 \mu\text{m}$ 范围内。由图 1(d) 可知, 龙葵生物炭颗粒 90 度 Feret 径的粒度范围在 $0.62 \sim 66.05 \mu\text{m}$, 多数集中在粒度 $9.25 \sim 24.72 \mu\text{m}$ 范围内。由图 1(e) 可知, 龙葵生物炭颗粒面积径粒度范围在 $1.48 \sim 58.47 \mu\text{m}$, 多数集中在粒度 $1.48 \mu\text{m}$ 附近和 $9.31 \sim 31.70 \mu\text{m}$ 范围内。

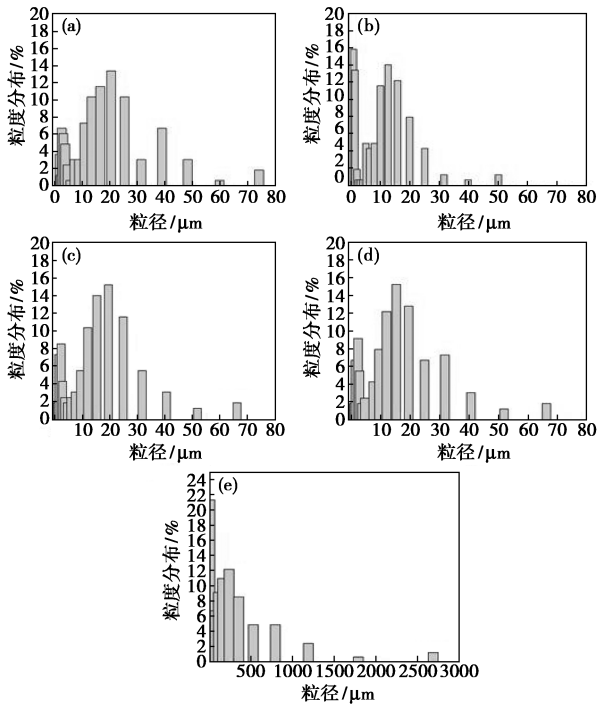


图 1 龙葵生物炭颗粒统计图

[(a)长径分布;(b)短径分布;(c)0 度 Feret 径;
(d)90 度 Feret 径;(e)面积径]

2.2 吸附时间对龙葵生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

在吸附时间不同条件下, 考察了吸附时间对 Cd^{2+} 去除率的影响(见图 2)。由图可以看出: 吸附时间为 $0 \sim 50 \text{min}$ 时, 吸附速度较快, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的去除率由 40% 提高到 62%, 之后随着吸附时间的延长, 吸附速度逐渐变慢, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的去除率缓慢提高, 在 180min 达到吸附平衡, 因此最佳吸附时间为 180min。

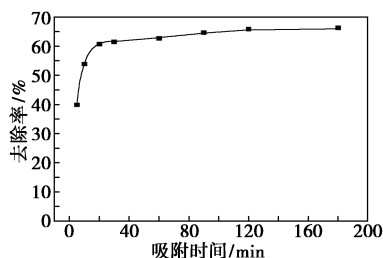


图 2 吸附时间对 Cd^{2+} 去除率的影响

2.3 pH 对龙葵生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

在吸附时间为 180min 条件下, 考察 pH 对龙葵生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响(见图 3)。由图可知, $\text{pH} = 2$ 时, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的去除率非常小。原因可能是强酸条件下, 溶液中的 H^+ 浓度高, 占据了龙葵生物炭表面大部分的吸附位, 使得龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附点减少, 因此吸附量较低。 $\text{pH} = 3 \sim 7$ 时, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的去除率变化不明显, 可能是溶液中的 H^+ 和 Cd^{2+} 的竞争吸附不激烈, 此时 Cd^{2+} 占据了龙葵生物炭大部分的吸附位。 $\text{pH} = 6$ 时, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量最大, 去除率最高, 达到 72.8%, 此时吸附剂龙葵生物炭的吸附性能最好。因此在弱酸条件下, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附效果较好。

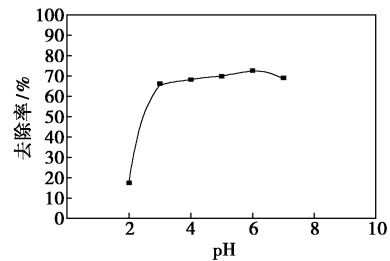


图 3 pH 对龙葵生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

2.4 吸附剂用量对龙葵生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

在吸附时间 180min、 $\text{pH} = 6$ 的条件下, 考察龙葵生物炭用量对 Cd^{2+} 吸附性能的影响(见图 4)。由图可以看出: 随着龙葵生物炭用量的增加, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量下降; 当龙葵生物炭用量为 0.1g 时, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量为 4275mg/kg ; 龙葵生物炭用量为 0.5g 时, 吸附量仅为 1030mg/kg 。

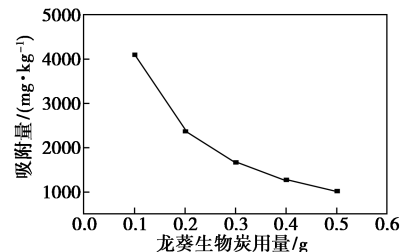


图 4 龙葵生物炭用量对 Cd^{2+} 吸附性能的影响

2.5 吸附热力学研究

Freundlich 吸附等温方程见式(2):

$$q = K_F \times C_e^n \quad (2)$$

式中, q 为平衡吸附量, mg/kg ; K_F 为与吸附容量相关的常数, L/kg ; n 表示吸附程度的常数。

Langmuir 吸附等温方程见式(3):

$$q = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3)$$

式中: q_m 为 Langmuir 模型理论饱和吸附量, mg/kg; K_L 为吸附平衡常数, L/mg。

在 25℃ 条件下, 利用 Freundlich 吸附等温方程、Langmuir 吸附等温方程对龙葵生物炭吸附 Cd^{2+} 的实验数据进行非线性拟合, 得到的等温吸附参数见表 2, 吸附等温线图分别见图 5、图 6。利用 Freundlich 吸附等温方程拟合的相关系数 R^2 为 0.9965; 利用 Langmuir 吸附等温方程拟合的相关系数 R^2 为 0.9936, 最大饱和吸附量为 37526mg/kg。根据实验结果可知, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附既符合 Freundlich 吸附等温方程, 又符合 Langmuir 吸附等温方程。龙葵生物炭对重金属镉的吸附既有单分子层吸附, 又有双分子层吸附。

表 2 利用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温方程拟合的参数

Freundlich 方程			Langmuir 方程		
$K_F /$ ($L \cdot kg^{-1}$)	n	R^2	$K_L /$ ($L \cdot mg^{-1}$)	$q_m /$ ($mg \cdot kg^{-1}$)	R^2
1089	0.66	0.9965	0.013	37526	0.9936

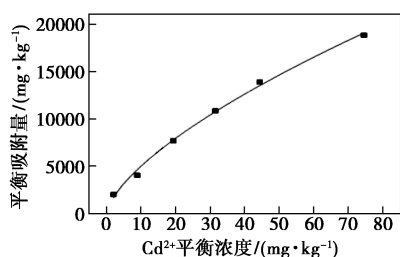


图 5 利用 Freundlich 吸附等温方程拟合的曲线图

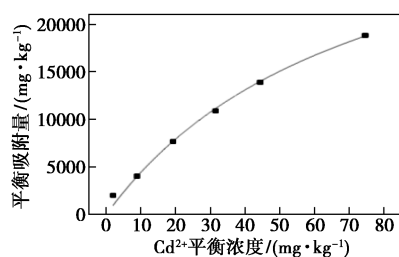


图 6 利用 Langmuir 吸附等温方程拟合的曲线图

3 结论

(1) 在龙葵植株中加入 NaOH 去脂, 再加硝酸活化、烘干, 于 550℃ 煅烧 1h, 制备的龙葵生物炭粒径较小, 分布均匀。

(2) 在 pH=6、龙葵生物炭用量为 0.1g、吸附时间 180min、环境温度 25℃、溶液体积为 40mL 条件

下, 龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附效果最佳。

(3) 利用 Freundlich 吸附等温线模型和 Langmuir 吸附等温模型可以准确地描述龙葵生物炭对 Cd^{2+} 的吸附, 相关系数 R^2 分别为 0.9965、0.9936。由 Langmuir 吸附等温方程得到的最大饱和吸附量为 37526mg/kg。

参考文献

- [1] 李志贤, 冯涛, 陈章, 等. 镉胁迫对龙葵镉的吸收积累及生理响应的研究[J]. 水土保持学报, 2017, 31(5): 328-333.
- [2] 陈凤清, 张紫瑶, 冯钰益, 等. 镉胁迫对野生龙葵抗逆指标的影响[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(11): 2076-2078.
- [3] 丛建民, 王赫, 许斐扬, 等. 镉污染下龙葵生长土壤微生物筛选及功能菌检测的初步研究[J]. 中国农机化学报, 2017, 38(5): 94-99.
- [4] 刘晋波. 油葵、龙葵单作与间作对非污染土壤的修复及其强化措施研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- [5] 赵晓红, 张国良, 宋振, 等. 刺萼龙葵入侵对不同土壤特性的影响[J]. 中国农业气象, 2017, 38(2): 76-87.
- [6] Zhao F J, Lombi E, Brendon T, et al. Zinc hyperaccumulation and cellular distribution in Arabidopsis halleri[J]. Plant Cell and Environment, 2000, 23(5): 507-514.
- [7] Reijnders L. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2005, 43(3): 313-336.
- [8] Lakshmi K L, Davis C. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part I: preparation of synthetic hyperaccumulator biomass[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24(1): 69-79.
- [9] 张倩. 基于维管束植物碳纳米材料的制备及其吸附性能研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2015.
- [10] 田伟生. 资源性化合物合理利用为导向的有机合成化学——利用甾体皂甙元完整骨架合成龙葵生物碱和甜味剂 Osladine 的研究[C]. 中国化学会全国第十一届有机合成化学学术研讨会论文集. 北京: 中国化学会, 2014.
- [11] 方慕楠, 宋驰, 罗琦予, 等. 纤维素制备生物炭及其对亚甲基蓝吸附性能的评价[J]. 山东化工, 2017, 46(22): 163-165.
- [12] 杜文琪, 曹玮, 周航, 等. 磁性生物炭对重金属污染废水处理条件优化及机理[J]. 环境科学学报, 2018, 38(2): 492-500.
- [13] Kang Z H, Wang E B, Mao B D, et al. Obtaining carbon nanotubes from grass[J]. Nanotechnology, 2005, 16(8): 1192-1195.
- [14] 申磊, 荆延德, 孙小银, 等. 动植物来源生物炭对水体中 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(4): 363-370.
- [15] 邵礼阳, 邓金环, 唐国强, 等. 不同温度桉树叶生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及机制[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 1001-1009.
- [16] 仇祯, 周欣彤, 韩卉, 等. 互花米草生物炭的理化特性及其对镉的吸附效应[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1): 172-178.
- [17] 邹继颖, 刘辉, 李万海, 等. 玉米秸秆生物炭对重金属镉、铅的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 1-6.

收稿日期: 2018-04-27

修稿日期: 2019-06-20