

## 改性油菜秸秆生物质炭吸附/解吸 $\text{Cd}^{2+}$ 特征

陈雪娇<sup>1</sup>, 林启美<sup>1,2\*</sup>, 肖弘扬<sup>1</sup>, Muhammad Rizwan<sup>1</sup>, 赵小蓉<sup>1,2</sup>, 李贵桐<sup>1,2</sup>

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2. 中国农业大学资源与环境学院, 农业部华北耕地保育重点实验室, 植物-土壤相互作用教育部重点实验室, 北京 100193)

**摘 要:** 该研究选用蒸汽爆破油菜秸秆, 对其进行羟基磷灰石和  $\text{KMnO}_4$  浸渍处理, 再用壳聚糖和  $\text{NaOH}$  溶液改性所获得的生物质炭改性, 以比较表面特性变化和吸附/解吸  $\text{Cd}^{2+}$  的特征。结果表明, 改性处理可有效地在生物质炭表面负载相应官能团, 如羟基磷灰石处理使生物质炭表面磷酸盐增多, 比表面积提高至  $225.68 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 而壳聚糖、 $\text{KMnO}_4$  和  $\text{NaOH}$  处理, 则引入了  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  等酸性含氧官能团。尽管改性生物质炭表面电荷减少, 但  $\text{Cd}^{2+}$  吸附容量却提高了  $13\% \sim 315\%$ , 其吸附行为可用 Langmuir 等温吸附式拟合, 并符合 Pseudo second order 吸附动力学方程。改性后, 生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附主要为专性吸附, 其初始吸附速率提高了  $65\% \sim 379\%$ , 而解吸率降低了  $17\% \sim 91\%$ , 表明对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附更快且更加稳定, 具有良好的应用潜力。

**关键词:** 秸秆; 重金属; 吸附; 生物质炭; 改性; 镉; 解吸

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.18.027

中图分类号: X712; X53

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-18-0220-08

陈雪娇, 林启美, 肖弘扬, Muhammad Rizwan, 赵小蓉, 李贵桐. 改性油菜秸秆生物质炭吸附/解吸  $\text{Cd}^{2+}$  特征[J]. 农业工程学报, 2019, 35(18): 220—227. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.18.027 http://www.tcsae.org  
Chen Xuejiao, Lin Qimei, Xiao Hongyang, Muhammad Rizwan, Zhao Xiaorong, Li Guitong. Characteristics of  $\text{Cd}^{2+}$  sorption/desorption of modified oilrape straw biochar[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(18): 220 — 227. (in Chinese with English abstract) doi : 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.18.027 http://www.tcsae.org

## 0 引 言

镉 ( $\text{Cd}$ ) 是目前中国耕地土壤重金属污染最主要的元素之一。土壤和地下水中的  $\text{Cd}$  可经由植物进入食物链, 危害人类和其他动物的健康。生物质炭作为一种含碳丰富的多孔材料, 具有多种官能团和巨大的表面积, 在用作土壤和水体重金属吸附材料方面具有很大的应用潜力<sup>[1-2]</sup>。然而, 比起活性炭<sup>[3]</sup>, 生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力仍然较低, 尤其是秸秆类生物质炭, 其  $\text{Cd}^{2+}$  吸附容量通常不到  $30 \text{ mg/g}$ <sup>[4]</sup>。

为了提高生物质炭的吸附能力, 可以通过物理、化学等多种方法改善生物质炭结构和表面特性。例如: 1) 通过气体 ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  (气态)) 活化, 清理被堵塞的孔隙, 促进微孔形成; 2) 采用酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$  等)、碱 ( $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  等) 溶液浸渍, 一方面促进孔隙的形成, 提高生物质炭的比表面积, 另一方面引入羧基、羟基、内酯基等酸性基团<sup>[5-6]</sup>; 3) 金属盐 ( $\text{KMnO}_4$  和  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$  盐等) 溶液浸渍, 使生物质炭表面负载这些金属的氧化物或氢氧化物, 增加其阳离子交换量, 促进对  $\text{Cd}^{2+}$  的配位或络合作用<sup>[7-8]</sup>; 4) 有机溶液 (三乙基四胺 TETA、

乙二胺 EDA、聚乙烯亚胺 PEI、壳聚糖、巯基乙酸等) 浸渍, 在生物质炭表面接枝氨基 ( $-\text{NH}_2$ )、巯基 ( $-\text{SH}$ ) 等对  $\text{Cd}^{2+}$  有较强亲和力的功能性官能团<sup>[9]</sup>。

大多数研究表明, 改性生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力明显高于未改性生物质炭, 但也有部分结果显示其吸附容量反而降低<sup>[10]</sup>。此外, 不同原材料的异质性以及热裂解条件的差异, 导致难以比较不同改性方法对生物质炭  $\text{Cd}^{2+}$  吸附能力的影响。我们的前期研究结果显示, 蒸汽爆破处理能够显著地改善油菜秸秆生物质炭的性状, 使其表面积增加至原来的 16 倍<sup>[11]</sup>。因此, 该研究选用蒸汽爆破油菜秸秆为原材料, 在炭化前对其进行浸渍处理, 炭化得到生物质炭后, 再进行生物质炭改性, 目的在于: 1) 比较不同改性方法对生物质炭表面特性的影响; 2) 了解生物质炭吸附与解吸溶液  $\text{Cd}^{2+}$  的动力学特征; 3) 探究改性生物质炭性质与  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附、解吸行为间的关系, 提出合适的生物质炭改性方法与应用建议。

## 1 材料与方法

### 1.1 油菜秸秆蒸汽爆破预处理及生物质炭制备

称取约 95 g 经蒸汽爆破预处理的甘蓝型油菜 (*Brassica napus* L.) 秸秆 ( $<2 \text{ mm}$ )<sup>[11]</sup>, 装入不锈钢炭化罐 ( $\Phi=7.5 \text{ cm}$ ,  $h=11 \text{ cm}$ ) 中, 压实。在纯氮气 ( $10 \text{ psi}$ ) 下, 于马弗炉 (SX4-10, Shuli, China) 中以  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 并保持 2 h。炭化结束后, 收集生物质炭 (BC), 其产率约为 39%。

收稿日期: 2019-05-09 修订日期: 2019-08-29

基金项目: 国家科技支撑计划 (2015BAD05B03)

作者简介: 陈雪娇, 博士生, 研究方向: 土壤重金属污染与生物质炭应用。

Email: xjchen@cau.edu.cn

\*通信作者: 林启美, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向: 生物质炭应用及土壤生物化学过程。Email: linqm@cau.edu.cn

## 1.2 羟基磷灰石浸渍

称取 20 g 羟基磷灰石 (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) 于 5 000 mL 去离子水中, 超声处理 (250 W, 40 kHz) 30 min 后, 与 100 g 上述油菜秸秆混合均匀, 浸泡 1 h, 期间间歇搅拌 3~5 次<sup>[12]</sup>。捞取滤干后, 在 80 °C 下烘干, 同上制备生物质炭, 记为 BC<sub>HA</sub>。

## 1.3 高锰酸钾浸渍

称取 100 g 蒸汽爆破油菜秸秆于 2 000 mL 烧杯中, 加入 1 000 mL 2% 的 KMnO<sub>4</sub> 溶液, 在 80 °C 下保持 3 h, 期间间歇性搅拌, 再经超声波处理 30 min, 使其混合均匀<sup>[8]</sup>。捞取滤干后, 80 °C 下烘干, 制备得到的生物质炭记为 BC<sub>Mn</sub>。

## 1.4 壳聚糖改性生物质炭

将 30 g 壳聚糖 ((C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, 80%~95% 脱乙酰度) 溶于 1800 mL 2% 的醋酸溶液中, 再加入 30 g BC, 常温下搅拌 30 min 后, 逐滴加入到 9000 mL 1.2% 的 NaOH 溶液中, 静置过夜<sup>[13]</sup>。捞取烘干, 记为 BC<sub>C</sub>。

## 1.5 氢氧化钠改性生物质炭

称取 30 g BC 于 300 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液中, 混合均匀后, 在 100 °C 下保持 12 h, 期间间歇搅拌 3~5 次, 再超声波处理 30 min, 过滤后烘干<sup>[8]</sup>, 记为 BC<sub>Na</sub>。

所有生物质炭 (BC、BC<sub>HA</sub>、BC<sub>Mn</sub>、BC<sub>C</sub> 和 BC<sub>Na</sub>) 均经去离子水反复清洗至滤液呈中性, 80 °C 下烘干后过 0.15 mm 筛, 一部分用于基本性质的测定, 余下部分用于吸附与解吸试验。

## 1.6 测定指标及方法

灰分用烧失法<sup>[14]</sup>测定, C、H、N 含量用元素分析仪 (vario EL III, Elementar, Germany) 测定, O 的质量百分比采用差减法计算 (O%=100-(C%+H%+N%)-灰分%)。磷 (P) 和锰 (Mn) 元素全量用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮后电感耦合等离子体光谱仪 (ICP, Thermo-iCAP 6300, Thermo Electron, USA) 测定。表面形态和局部元素含量分别用扫描电镜 (SEM, S-3400N, HITACHI, Japan) 和能量色散 X 射线光谱仪 (EDS, HORIBA EX250, Japan) 分析, 官能团用傅里叶变换红外光谱仪 (Varian 3100 FT-IR, USA) 分析。比表面积和孔隙特征用 V-sorb 2800P 孔径分析仪 (Gold APP, China) 测定, 其中比表面积根据多点 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 吸附等温线计算, 中孔和大孔根据 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法计算, 微孔根据 SF (Saito-Foley) 法计算。表面电荷用离子吸附交换法测定, 正、负电荷随 pH 值的变化情况分别用指数函数和二次函数进行拟合, 等电点 (PZNC) 为正、负电荷相等时的溶液 pH 值, 阴离子交换量 (AEC) 和阳离子交换量 (CEC) 分别为 pH 值=3.5 时的正电荷量和 pH 值=7 时的负电荷量<sup>[15]</sup>。

## 1.7 等温吸附试验

所用生物炭 Cd 含量未检出。吸取适量 Cd 储备液 (1 g/L) 于 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中, 配置成系列质量浓度的 Cd<sup>2+</sup> 溶液 (2、5、10、15、25、50 和 100 mg/L), 并用 0.1 mol/L 的 HCl 或 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调至 pH 值为 5.0。再称取 0.04 g 生物质炭, 加入到 40 mL 系列

Cd<sup>2+</sup> 浓度溶液中, 以不加生物质炭作为对照。25 °C 下充分震荡 24 h 后, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 立即用 ICP 测定滤液中 Cd<sup>2+</sup> 的浓度。

Cd<sup>2+</sup> 吸附量 ( $Q$ , mg/g) 用下式计算

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

式中  $C_0$  和  $C_e$  分别为溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的初始浓度和平衡浓度, mg/L;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为生物质炭的质量, g。

分别用 Langmuir (1) 和 Freundlich (2) 等温吸附方程对生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的特征进行拟合

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

式中  $q_e$  和  $q_m$  分别为平衡时每单位质量生物质炭上 Cd<sup>2+</sup> 的量和生物质炭对 Cd<sup>2+</sup> 的饱和吸附量, mg/g;  $C_e$  为 Cd<sup>2+</sup> 的平衡浓度, mg/L;  $K_L$  为平衡常数, L/mg。

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中  $q_e$  为平衡时每单位质量生物质炭上 Cd<sup>2+</sup> 的量, mg/g;  $C_e$  为 Cd<sup>2+</sup> 的平衡浓度, mg/L;  $K_F$ , mg<sup>(1-1/n)</sup>·L<sup>1/n</sup>/g 和  $n$  均为表征吸附剂吸附能力或强度的经验常数, 当 2< $n$ <10 时, 表明容易吸附或吸附力很强; 当  $n$ <0.5 时, 表明难吸附。

## 1.8 吸附与解吸动力学试验

将 0.04 g 生物质炭加入到 40 mL CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O-NaCl 溶液 (50 mg Cd/L, pH 值=5.0) 中, 以不加生物质炭作为对照。25 °C 下震荡, 分别于 10、20、40、80、120、240、480、720 和 1 440 min 时, 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 测定滤液中 Cd<sup>2+</sup> 浓度。

另取 0.04 g 已达到 Cd<sup>2+</sup> 吸附饱和的生物质炭于 40 mL NaCl 溶液 (0.01 mol/L) 中, 以不加生物质炭作为对照。25 °C 下震荡, 分别在 10、20、40、80、120、240、480、720 和 1440 min 时, 过滤并测定滤液中 Cd<sup>2+</sup> 浓度, 计算解吸率。

吸附动力学特征分别由假一级 (Pseudo first order) (3) 和假二级 (Pseudo second order) (4) 动力学方程进行拟合

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中  $q_t$  为时间  $t$  和平衡时生物质炭吸附的 Cd<sup>2+</sup> 量, mg/g;  $K_1$  和  $K_2$  均为速率常数, min<sup>-1</sup>、g/(mg·min)。

## 1.9 数据处理及分析

所有结果均为 3 次重复的平均值, 用烘干质量表示。用 PASWStatistics18 软件进行单因素方差分析 (ANOVA), 用 SigmaPlot 12.5 软件对等温吸附和动力学曲线进行拟合, 拟合效果由决定系数 ( $R^2$ ) 和均方根误差

(RMSE) 进行判定,  $RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_1 - q_2)^2}{n}}$ , 其中  $n$  为数据点的个数,  $q_1$  和  $q_2$  分别指被吸附的 Cd<sup>2+</sup> 的测量值和模拟值。 $R^2$  越大, RMSE 越小, 则表明拟合效果越好。

2 结果分析与讨论

2.1 生物质炭性态

2.1.1 元素组成与表面形态

原材料浸渍和生物质炭改性处理均不同程度地影响了生物质炭的元素含量(表 1)。经羟基磷灰石浆浸渍的蒸汽爆破油菜秸秆制备的生物质炭(BC<sub>HA</sub>), P 质量分数高达 2 185.49 mg/kg, 是 BC 的 79 倍; KMnO<sub>4</sub> 浸渍处理后的 BC<sub>Mn</sub>, Mn 质量分数也可达 2 428.67 mg/kg。BC<sub>HA</sub> 和 BC<sub>Mn</sub> 的灰分含量显著增加, 这显然是由于羟基磷灰石晶体以及 Mn 的氧化物、氢氧化物

等附着在生物质炭表面所致(图 1), 而 BC<sub>Mn</sub>O 含量的增加则可能由 KMnO<sub>4</sub> 溶液的强氧化性引起<sup>[16]</sup>。壳聚糖处理可以在生物质炭表面引入 -NH<sub>2</sub> 和 -OH 官能团, 因此 BC<sub>C</sub> 的 H、O 和 N 含量分别提高了 95%、112% 和 240%(表 1), Song 等<sup>[16]</sup>也得到了类似的结果。NaOH 溶液处理显著地提高了生物质炭 H 和 O 含量, 但降低了 C、N 和灰分含量, 这说明碱水解去除了盐分和部分可水解的含 N 有机物质, 同时也产生了一些含氧官能团<sup>[17]</sup>。相比于未改性生物质炭, 所有改性生物质炭的 H/C 和 O/C 比均显著增加, 表明其表面极性增大, 亲水性增强。

表 1 不同改性生物质炭元素组成和灰分含量  
Table 1 Elemental and ash contents in different modified biochars

生物质炭种类 Types of biochars	碳 C/%	氢 H/%	氧 O/%	氮 N/%	灰分 Ash	锰 Mn/(mg·kg <sup>-1</sup> )	磷 P/(mg·kg <sup>-1</sup> )	H/C	O/C
BC	66.59 a	2.66 d	15.19 c	1.20 b	14.36 c	0.96 b	27.68 b	0.48 d	0.17 e
BC <sub>HA</sub>	51.01 c	2.25 e	13.86 d	0.62 d	32.26 a	0.65 b	2185.49 a	0.53 c	0.20 d
BC <sub>Mn</sub>	50.71 d	2.98 c	22.12 b	0.65 d	23.54 b	2428.67 a	15.79 b	0.70 b	0.33 b
BC <sub>C</sub>	50.23 e	5.20 a	32.19 a	4.08 a	8.30 e	0.90 b	13.23 b	1.24 a	0.48 a
BC <sub>Na</sub>	60.30 b	3.39 b	22.47 b	0.84 c	13.00 d	1.23 b	14.35 b	0.67 b	0.28 c

注: BC、BC<sub>HA</sub>、BC<sub>Mn</sub>、BC<sub>C</sub> 和 BC<sub>Na</sub> 分别表示未改性蒸汽爆破油菜秸秆生物质炭、羟基磷灰石和 KMnO<sub>4</sub> 溶液浸渍, 以及壳聚糖、NaOH 溶液改性的蒸汽爆破油菜秸秆生物质炭; 同一列不同小写字母表示差异性显著 ( $P<0.05$ ), 下同。  
Note: BC, BC<sub>HA</sub>, BC<sub>Mn</sub>, BC<sub>C</sub> and BC<sub>Na</sub> refer to the pristine and biochar derived from hydroxyapatite-, KMnO<sub>4</sub>-soaked steam exploded oilrape straw, chitosan- and NaOH-modified biochars, respectively. Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among the biochars ( $P<0.05$ ), the same below.

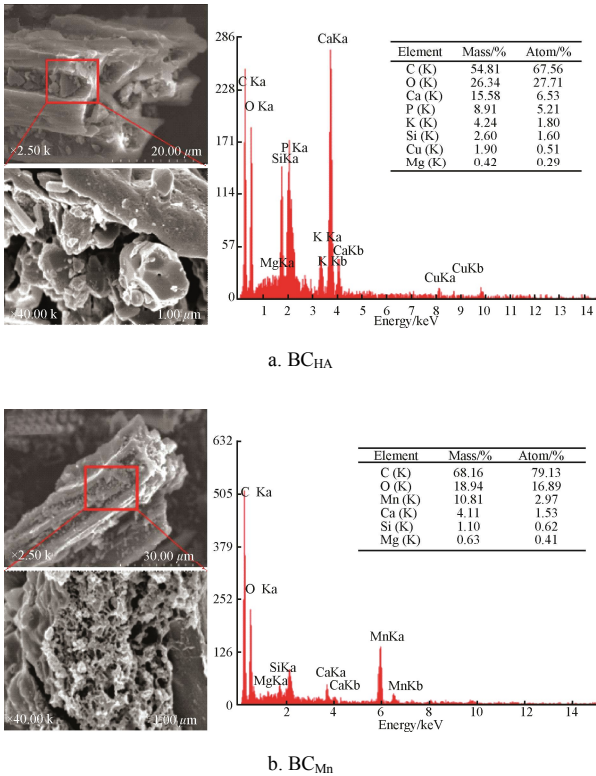


图 1 羟基磷灰石 (BC<sub>HA</sub>) 和 KMnO<sub>4</sub> (BC<sub>Mn</sub>) 浸渍蒸汽爆破油菜秸秆生物质炭扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 图  
Fig.1 Scanning electron microscope (SEM) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) images of biochars derived from hydroxyapatite-(BC<sub>HA</sub>) and KMnO<sub>4</sub>-(BC<sub>Mn</sub>) soaked steam exploded oilrape straw

2.1.2 孔 性

蒸汽爆破油菜秸秆生物质炭 (BC) 微孔比较发达, 其容积占总孔容积的 39%。这是由于高温蒸煮和瞬间爆破导致的木质纤维结构软化和破碎, 促进了油菜秸秆热裂解过程中大分子的分解和孔隙的形成<sup>[11]</sup>。原材料浸渍和生物质炭改性处理显著影响了生物质炭的孔性, 其中, BC<sub>HA</sub> 孔径小于 1 nm 的微孔数量明显增加, 比表面积和孔容积分别提高至 225.68 m<sup>2</sup>/g 和 0.19 cm<sup>3</sup>/g, 约为 BC 的 3 倍(表 2), 这可能与羟基磷灰石本身的微孔结构和较大的比表面积有关<sup>[18]</sup>。KMnO<sub>4</sub>、壳聚糖、NaOH 溶液处理均使生物质炭的平均孔径增加, 微孔比例减小, 比表面积和孔容积分别下降了 76%~96%和 43%~84%。这一方面是由于壳聚糖分子本身的比表面积很小(3.73 m<sup>2</sup>/g), 它与 Mn 氧化物以及其他杂质可能会阻塞生物质炭孔隙<sup>[16]</sup>(图 1); 另一方面, KMnO<sub>4</sub> 的强氧化性和 NaOH 溶液的腐蚀作用可能破坏了生物质炭的孔隙结构, NaOH 改性过程中形成的碳酸盐也会堵塞孔隙<sup>[19]</sup>。

表 2 不同改性生物质炭比表面积、孔容积及孔隙结构特征  
Table 2 Specific surface area, pore volume, and pore structure of pristine and different modified biochars

生物质炭种类 Types of biochars	比表面积 Specific surface area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容 Total pore volume/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	中(2~50 nm)/大 孔(>50 nm)容积 Meso/macropores pore volume/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔(<2 nm) 容积 Micropores pore volume/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 Average pore diameter/nm
BC	73.72	0.07	0.05	0.30×10 <sup>-1</sup>	4.03
BC <sub>HA</sub>	225.68	0.19	0.12	0.90×10 <sup>-1</sup>	3.35
BC <sub>Mn</sub>	17.73	0.04	0.04	0.10×10 <sup>-1</sup>	9.52
BC <sub>C</sub>	2.62	0.01	0.01	0.01×10 <sup>-1</sup>	20.23
BC <sub>Na</sub>	2.95	0.01	0.01	0.01×10 <sup>-1</sup>	15.68

2.1.3 表面官能团及电荷

图 2 中, 3 500~3 300 cm<sup>-1</sup> 处是羟基 (-OH) 伸缩振动的特征峰。相比于 BC, BC<sub>HA</sub>、BC<sub>Mn</sub>、BC<sub>C</sub> 和 BC<sub>Na</sub> 在此处的吸收强度增大, 表明改性处理增加了 -OH 的数量<sup>[19]</sup>。BC<sub>C</sub> 在 1 700~1 600 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰与壳聚糖分子中的“-NH-C=O”结构密切相关, 而 BC<sub>Na</sub> 和 BC<sub>Mn</sub> 在此处的吸收峰则可能由羧基 (-COOH) 中“-C=O”的伸缩振动, 或酯类物质醚键 (-O-) 的弯曲振动引起<sup>[20]</sup>。BC<sub>C</sub> 和 BC<sub>Na</sub> 在 1 074 和 1 377 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰, 分别表示酚-OH 或-COOH 的存在<sup>[19-20]</sup>。此外, BC<sub>HA</sub> 还出现了明显的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的特征峰 (628 cm<sup>-1</sup>)。可见, 原材料浸渍和生物质炭改性处理使生物质炭表面官能团种类更加丰富。

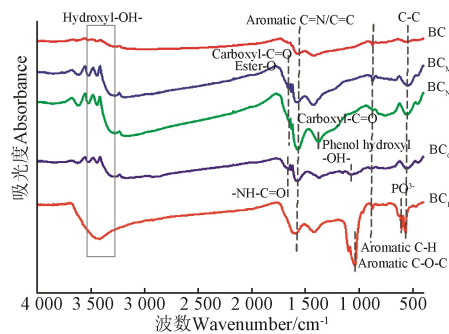


图 2 不同改性生物质炭傅里叶红外光谱图  
Fig.2 FTIR spectra of pristine (BC) and different modified biochars

BC 表面带有一定数量的 pH 值依变正、负电荷 (图 3), 其阴离子交换量 (AEC<sub>pH3.5</sub>) 和阳离子交换量 (CEC<sub>pH7</sub>) 分别为 41.38 和 15.87 cmol/kg (表 3)。原材料浸渍和生物质炭改性处理后, 生物质炭表面正电荷大幅度减少, AEC<sub>pH3.5</sub> 降为 16.82~22.23 cmol/kg (图 3, 表 3), 表明改性生物质炭表面质子化作用减弱。生物质炭表面正电荷主要来自于含 O 和 N 的杂环化合物, 以及石墨层间的富电子中心对溶液中质子的吸引<sup>[21]</sup>。BC<sub>HA</sub>、BC<sub>Na</sub> 和 BC<sub>Mn</sub> 的 N 含量均较低 (表 1), 说明其正电荷的减少可能与含 N 官能团的变化有关。尽管 BC<sub>C</sub> 的 N 含量较高, 但可能由于其并非可质子化的含 N 官能团, 因此对正电荷量的贡献较少。相比于 BC, BC<sub>Na</sub> 的 CEC<sub>pH7</sub> 增加了 27%, 这显然是酸性含氧官能团增多所致 (图 2), Ding 等<sup>[6]</sup> 也得到了类似的结果。但是 BC<sub>HA</sub>、BC<sub>C</sub> 和 BC<sub>Mn</sub> 的 CEC<sub>pH7</sub> 却降低, 这一方面可能是因为改性材料的负载掩盖了生物质炭表面的官能团, 另一方面也与不同改性材料表面官能团的去质子化程度, 以及表面电荷在生物质炭上的分布状况有关<sup>[21]</sup>。所有生物质炭的等电点 (PZNC) 差异较小, 其值介于 pH 值 4.79~5.99 之间, 说明在酸性环境中, 生物质炭表面主要为正电荷, 有利于对阴离子吸附; 而碱性条件下负电荷占主导, 对阳离子具有较强的吸附能力。

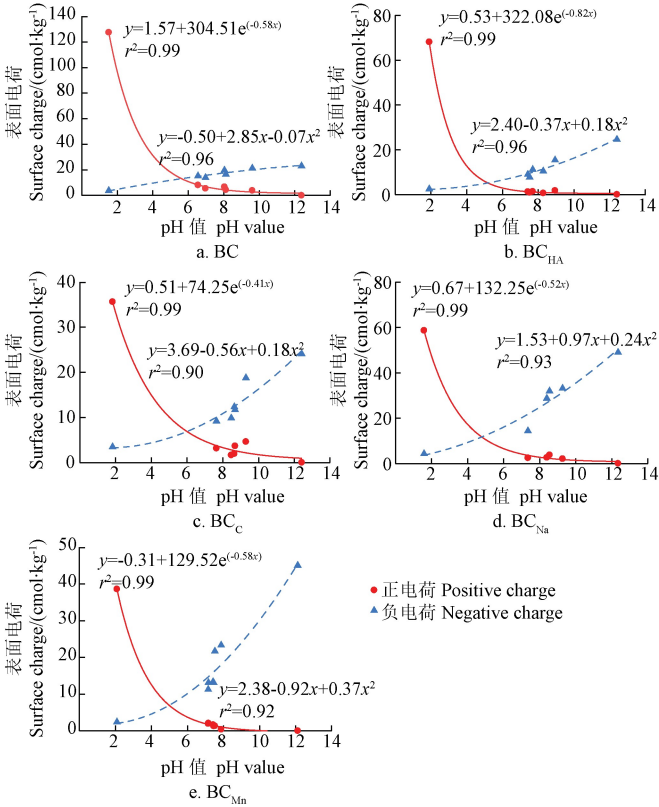


图 3 不同改性生物质炭表面正 (●)、负 (▲) 电荷随溶液 pH 值的变化及其拟合曲线  
Fig.3 Changes of surface positive (●) and negative (▲) charges with medium pH values and their fitting curves determined in different modified biochars

表 3 不同改性生物质炭表面电荷特征			
Table 3 Surface charge characteristics of pristine and different modified biochars			
生物质炭种类 Types of biochars	等电点 Point of zero net charge (PZNC)	阴离子交换量 Anion exchange capacity (AEC <sub>pH3.5</sub> )/ (cmol·kg <sup>-1</sup> )	阳离子交换量 Cation exchange capacity (CEC <sub>pH7</sub> )/ (cmol·kg <sup>-1</sup> )
BC	5.62	41.38	15.87
BC <sub>HA</sub>	5.18	18.96	8.45
BC <sub>Mn</sub>	4.98	16.82	14.06
BC <sub>C</sub>	5.99	18.21	8.70
BC <sub>Na</sub>	4.79	22.23	20.19

2.2 等温吸附特征

生物质炭对 Cd<sup>2+</sup> 的等温吸附曲线属于 “L” 型。Cd<sup>2+</sup> 浓度较低时, 生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的速率很快, 但随着 Cd<sup>2+</sup> 浓度的增加, 吸附逐渐减缓, 表明生物质炭上的吸附位点趋于饱和。相比于 Freundlich 等温吸附方程, Langmuir 方程能够更好地拟合生物质炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附行为 (R<sup>2</sup> ≥ 0.93, RMSE ≤ 2.02) (图 4, 表 4), 表明吸附作用发生在生物质炭表面的特定吸附位点上, 且为单分子层吸附<sup>[22]</sup>, 这与其他大多数的研究结果一致<sup>[8,10]</sup>。



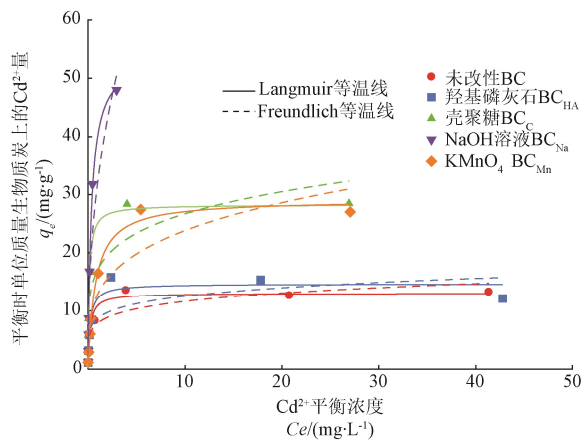


图4 不同改性生物质炭对溶液中Cd<sup>2+</sup>等温(25℃)吸附曲线  
Fig.4 Adsorption isotherms of Cd<sup>2+</sup> by pristine (BC) and different modified biochars

表4 不同改性生物质炭对溶液Cd<sup>2+</sup>的等温(25℃)吸附曲线拟合参数

Table 4 Isotherm parameters for adsorption of Cd <sup>2+</sup> on pristine and different modified biochars								
生物质炭种类 Types of biochars	Langmuir				Freundlich			
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	RMSE	$1/n$	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{L}^{1-1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	RMSE
BC	13.03	5.16	0.96	0.98	0.17	7.89	0.85	1.83
BC <sub>HA</sub>	14.66	4.86	0.93	1.38	0.16	8.71	0.67	3.11
BC <sub>Mn</sub>	29.10	1.33	0.99	0.94	0.27	12.93	0.85	3.94
BC <sub>C</sub>	28.23	7.95	0.96	2.02	0.19	17.13	0.89	3.50
BC <sub>Na</sub>	54.12	2.88	0.99	0.77	0.42	32.23	0.93	4.33

$K_L$  是表征吸附质与吸附剂之间亲和力的常数, 其值越大表示二者的亲和力越强。BC<sub>C</sub> 的  $K_L$  值为 7.95 L/mg, 是 BC 的 1.54 倍, 说明 BC<sub>C</sub> 更容易吸附 Cd<sup>2+</sup>, 这是因为壳聚糖分子中-NH<sub>2</sub> 和-OH 对 Cd<sup>2+</sup> 具有较强的亲和力<sup>[13]</sup>。BC<sub>HA</sub>、BC<sub>Mn</sub> 和 BC<sub>Na</sub> 的  $K_L$  值均比 BC 低, Li 等<sup>[8]</sup>也得到了同样的研究结果。尽管如此, 改性生物质炭 Cd<sup>2+</sup> 最大吸附量 ( $q_m$ ) 仍比 BC 高出了 13%~315%, 其中 BC<sub>Na</sub> 最高, 可达 54.12 mg/g。可见原材料浸渍和生物质炭改性处理均有助于增加生物质炭的吸附位点, 提高 Cd<sup>2+</sup> 吸附容量。现有的研究结果显示<sup>[23]</sup>, 灰分含量较高的生物质炭, 其 Cd<sup>2+</sup> 吸附容量较大, 但由于这种吸附作用主要与生物质炭表面的盐分有关, 因此大多不稳定, Cd<sup>2+</sup> 极易随着盐分的溶解而再次解吸。为了掌握生物质炭对 Cd<sup>2+</sup> 的稳定吸附容量, 本研究用水洗的方法去除了生物质炭表面和孔隙中的部分灰分和可溶性成分, 因此所测定的  $q_m$  值略低于其他同类报道<sup>[8]</sup>。

2.3 吸附与解吸动力学特征

图 5 的结果显示, 在吸附的初始阶段, Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随时间的延长而急剧增加。但当生物质炭外表面及大孔中的吸附位点逐渐被占据后, Cd<sup>2+</sup> 开始向其内表面和微孔中扩散, Cd<sup>2+</sup> 吸附量随时间的变化逐渐趋于平缓。相比于假一级 (Pseudo first order) 动力学方程, 假二级 (Pseudo second order) 动力学方程能更好地描述生物质炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程 ( $R^2\geq 0.90$ , RMSE $\leq 4.20$ ) (图 5, 表 5),

这说明该吸附是物理化学共同作用的结果, 但主要为化学吸附<sup>[24]</sup>。不同生物质炭 Cd<sup>2+</sup> 平衡吸附量 ( $q_e$ ) 大小为: BC<sub>Na</sub>>BC<sub>Mn</sub>>BC<sub>C</sub>>BC<sub>HA</sub>>BC, 与  $q_m$  值趋势一致 (表 4)。改性后, 生物质炭的  $q_e$  值提高了 33%~224%, 其中 BC<sub>Na</sub> 的  $q_e$  值是 BC 的 3 倍。此外, BC<sub>HA</sub> 的吸附速率常数  $K_2$  值比 BC 提高了 1 倍多, 说明其有效活性位点数量增加, 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附速度加快<sup>[24]</sup>。不同生物质炭初始吸附速率 ( $K_2q_e^2$ ) 大小为: BC<sub>HA</sub>>BC<sub>Na</sub>>BC<sub>C</sub>>BC<sub>Mn</sub>>BC, 改性生物质炭  $K_2q_e^2$  值提高了 65%~379%, 尤其是 BC<sub>HA</sub> 的  $K_2q_e^2$  值可达 3.40 mg/(g·min), 占其平衡吸附量 85%以上的 Cd<sup>2+</sup> 都在 2 h 内被吸附, 而 BC 达到 Cd<sup>2+</sup> 的吸附平衡至少需要 8 h。可见, BC<sub>HA</sub> 可能更适用于紧急处理 Cd 污染的水体或土壤。

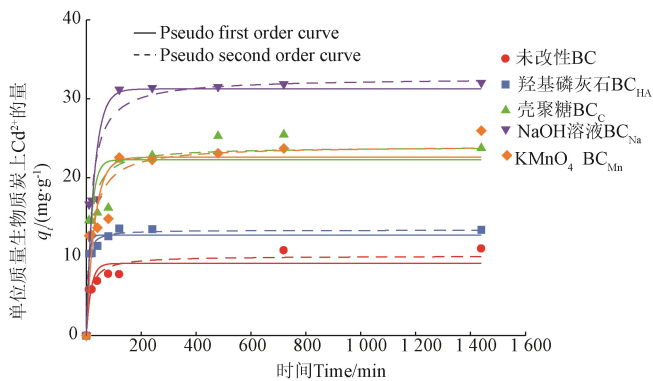
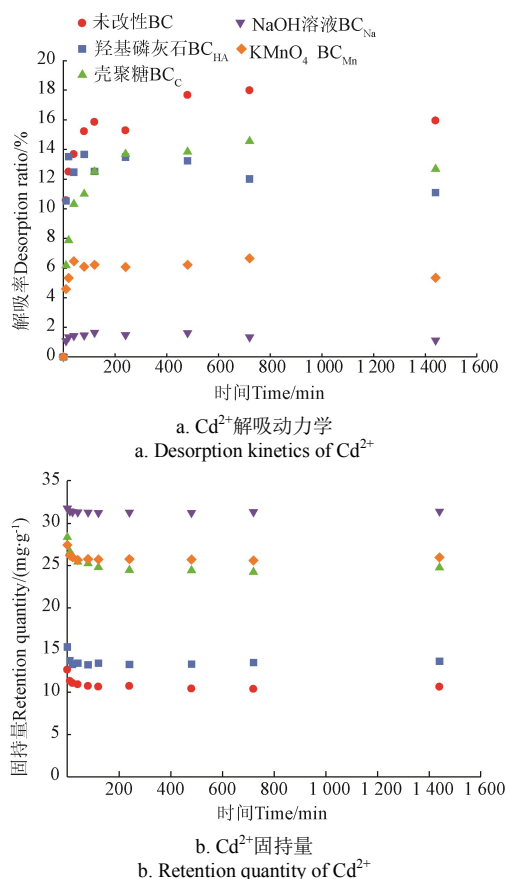


图5 不同改性生物质炭吸附溶液Cd<sup>2+</sup>动力学曲线  
Fig.5 Adsorption kinetics of Cd<sup>2+</sup> by different modified biochars

表5 不同改性生物质炭对溶液Cd<sup>2+</sup>吸附动力学曲线拟合参数  
Table 5 Kinetic parameters for adsorption of Cd<sup>2+</sup> on different modified biochars

生物质炭种类 Types of biochar	Pseudo first order kinetic equation				Pseudo second order kinetic equation			
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$	RMSE	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$K_2q_e^2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	RMSE
BC	9.14	0.06	0.82	1.35	10.08	0.01	0.71	1.17
BC <sub>HA</sub>	12.73	0.14	0.95	0.81	13.37	0.02	3.40	0.58
BC <sub>Mn</sub>	22.61	0.03	0.82	3.21	24.07	0.002	1.16	2.38
BC <sub>C</sub>	22.28	0.06	0.81	3.17	23.92	0.003	1.72	2.30
BC <sub>Na</sub>	31.25	0.04	0.90	5.10	32.67	0.002	2.13	4.20

已被生物质炭吸附的 Cd<sup>2+</sup> 在 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中发生了解吸。BC<sub>Na</sub> 和 BC<sub>Mn</sub> 在 2 h 后率先达到解吸平衡, 12 h 后, 各生物质炭上 Cd<sup>2+</sup> 的解吸量几乎都不再随时间的变化而变化 (图 6a)。达到平衡时, Cd<sup>2+</sup> 解吸率为: BC(16.78%)>BC<sub>HA</sub>(13.95%)>BC<sub>C</sub>(12.82%)>BC<sub>Mn</sub>(6.25%)>BC<sub>Na</sub>(1.47%), 这说明生物质炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附比较牢固, 除了少部分 Cd<sup>2+</sup> 可发生快速解吸, 大部分仍然固持在生物质炭表面。改性处理显著增强了生物质炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附强度, 解吸率降低了 17%~91%。BC<sub>Na</sub> 对 Cd<sup>2+</sup> 的固持量最大, 约为 31 mg/g, 其次为 BC<sub>Mn</sub> (25 mg/g) 和 BC<sub>C</sub> (24 mg/g), BC<sub>HA</sub> 和 BC 的 Cd<sup>2+</sup> 固持量最小, 分别为 13 和 10 mg/g (图 6b)。这说明 BC<sub>Na</sub> 吸附 Cd<sup>2+</sup> 后稳定性较高, 因此不容易发生因解吸而导致的二次污染。

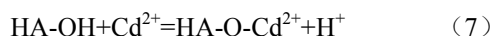
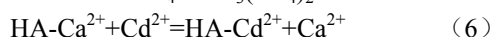
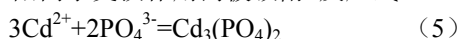


注：解吸率= $\text{Cd}^{2+}$ 解吸量/吸附量 $\times 100\%$ ， $\text{Cd}^{2+}$ 剩余量=吸附量—解吸量。  
Note: Desorption ratio=the amount of desorbed cadmium/the amount of adsorbed cadmium  $\times 100\%$ ; Retention quantity = the amount of adsorbed cadmium on biochar — the amount of desorbed cadmium.

图 6 不同改性生物质炭解吸  $\text{Cd}^{2+}$  动力学特征及  $\text{Cd}^{2+}$  固持量  
Fig.6 Desorption kinetics and retention quantity of  $\text{Cd}^{2+}$  by different modified biochars

## 2.4 改性生物质炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 机理

经过蒸汽爆破预处理的油菜秸秆生物质炭(BC)具有丰富的微孔结构和较大的比表面积<sup>[11]</sup>，为原材料浸渍和生物质炭改性提供了更多的接触位点，促进了改性作用和效果。例如， $\text{BC}_{\text{HA}}$ 的比表面积可达  $225.68 \text{ m}^2/\text{g}$  (表 2)，一方面有利于  $\text{Cd}^{2+}$  的物理吸附，另一方面还增加了  $\text{Cd}^{2+}$  与其表面活性位点的接触，促进化学吸附作用<sup>[8]</sup>。改性后的生物质炭表面官能团种类更加丰富，例如  $\text{BC}_{\text{HA}}$  上的  $\text{PO}_4^{3-}$  (图 2) 对  $\text{Cd}^{2+}$  有很强的亲和力，可以快速地与  $\text{Cd}^{2+}$  结合 (反应式 5)<sup>[25]</sup>，因此  $\text{BC}_{\text{HA}}$  的吸附速率最大 (表 5)。随着  $\text{Cd}^{2+}$  在  $\text{BC}_{\text{HA}}$  孔隙中扩散，它会与 HA 分子中的  $\text{Ca}^{2+}$  进行交换 (反应式 6)，形成新的化合物  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，Corami 等<sup>[25]</sup>发现 HA 上吸附的  $\text{Cd}^{2+}$  与释放到溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  量呈显著的线性正相关关系 ( $R^2 > 0.98$ )。此外，当溶液的 pH 值小于  $\text{BC}_{\text{HA}}$  的 PZNC (表 3) 时， $\text{=POH}$  成为 HA 上最主要的官能团， $\text{Cd}^{2+}$  还可以与部分  $\text{H}^+$  发生阳离子交换作用而被吸附 (反应式 7)<sup>[25]</sup>。



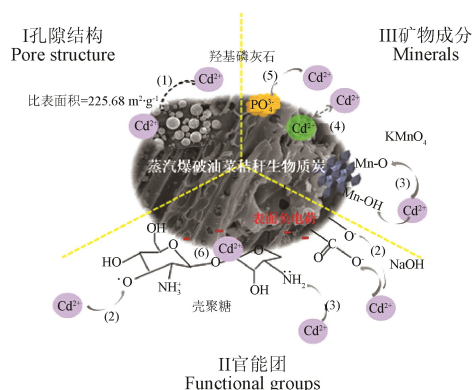
$\text{BC}_{\text{Mn}}$  的比表面积明显小于 BC (表 2)，这是因为

$\text{KMnO}_4$  在热裂解过程中产生的 Mn 氧化物 (e.g.  $\delta\text{MnO}_2$ ) 可能堵塞生物质炭孔隙 (图 1)，因此对  $\text{Cd}^{2+}$  的物理吸附作用较弱。但是， $\text{Cd}^{2+}$  可以与 Mn 氧化物中的 O 原子发生配位作用，形成稳定的配合物，还能与 Mn 进行同晶置换，成为结构阳离子<sup>[19]</sup>。此外， $\text{KMnO}_4$  的强氧化性使生物质炭表面含氧官能团增加 (图 2)，有利于对  $\text{Cd}^{2+}$  的静电吸附和络合。 $\text{NaOH}$  改性也向生物质炭中引入了  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  等酸性含氧官能团 (图 2)， $\text{BC}_{\text{Na}}$  较大的负电荷量和 CEC (图 3，表 3) 表明这些官能团去质子化作用明显，除表面络合之外，还可以通过阳离子交换和静电吸附作用固定溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$ 。

$\text{BC}_{\text{C}}$  的比表面积仅有  $2.62 \text{ m}^2/\text{g}$  (表 2)，可见物理作用对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附的贡献很小。但是壳聚糖含有大量  $-\text{NH}_2$ ，其自由电子对可与  $\text{Cd}^{2+}$  的空轨道间形成配位键 (8)，这是其吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的最主要的途径。此外，壳聚糖分子中的  $-\text{OH}$  也能参与  $\text{Cd}^{2+}$  的络合<sup>[26]</sup>，促进对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附。



综上所述，增加生物质炭的比表面积 ( $\text{BC}_{\text{HA}}$ )、表面矿物成分 ( $\text{BC}_{\text{HA}}$  和  $\text{BC}_{\text{Mn}}$ ) 和有机、无机官能团 ( $\text{BC}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{BC}_{\text{Na}}$  和  $\text{BC}_{\text{C}}$ )，均可以有效地提高生物质炭的  $\text{Cd}^{2+}$  吸附容量 (图 7)。但是通过物理作用和阳离子交换作用被吸附的  $\text{Cd}^{2+}$  容易发生解吸，例如  $\text{BC}_{\text{HA}}$  上  $\text{Cd}^{2+}$  的解吸率仅次于 BC；而通过配位、络合等专性吸附被固定的  $\text{Cd}^{2+}$  稳定性较高，因此  $\text{BC}_{\text{Na}}$  和  $\text{BC}_{\text{Mn}}$  上  $\text{Cd}^{2+}$  的解吸率均不到 7%。



注：(1) 物理吸附 (2) 络合 (3) 配位 (4) 离子交换 (5) 沉淀 (6) 静电吸附  
Note: (1) Physical adsorption (2) Complexation (3) Coordination (4) Ion exchange (5) Precipitation (6) Electrostatic attraction

图 7 不同改性生物质炭吸附溶液  $\text{Cd}^{2+}$  原理  
Fig.7 Sorption mechanisms of  $\text{Cd}^{2+}$  by different modified biochars

## 3 结论

原材料浸渍和生物质炭改性处理可有效改善蒸汽爆破油菜秸秆生物质炭的表面特性，如增加比表面积，提高官能团的种类与数量等，从而使  $\text{Cd}^{2+}$  吸附容量提高了  $13\% \sim 315\%$ ，而解吸率降低了  $17\% \sim 91\%$ 。羟基磷灰石改性的生物质炭吸附速率最大，适用于应急处理 Cd 污染的水体或土壤； $\text{NaOH}$ 、壳聚糖和  $\text{KMnO}_4$  改性生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附更加稳固，因此也具有很好的应用潜力，值得进一步深入研究。

## [参 考 文 献]

- [1] 张继义, 蒲丽君, 李根. 秸秆生物碳质吸附剂的制备及其吸附性能[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊 2): 104—109.  
Zhang Jiye, Pu Lijun, Li Gen. Preparation of biochar adsorbent from straw and its adsorption capability[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(Supp.2): 104—109. (in Chinese with English abstract)
- [2] 高秀红, 刘子明, 滕洪辉, 等. 热解温度对花生壳生物炭吸附去除水中 4-硝基酚的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(7): 224—230.  
Gao Xiuhong, Liu Ziming, Teng Honghui, et al. Adsorption-remove effect of p-nitrophenol in water by peanut shell biochar at different pyrolysis temperature[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(7): 224—230. (in Chinese with English abstract)
- [3] Tan I A W, Chan J C, Hameed B H, et al. Adsorption behavior of cadmium ions onto phosphoric acid-impregnated microwave-induced mesoporous activated carbon[J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 14: 60—70.
- [4] Trakal L, Veselská V, Šafařík I, et al. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars[J]. Bioresource Technology, 2016, 203: 318—324.
- [5] Zhang H Y, Yue X P, Li F, et al. Preparation of rice straw-derived biochar for efficient cadmium removal by modification of oxygen-containing functional groups[J]. Science of Total Environment, 2018, 631/632: 795—802.
- [6] Ding Z H, Hu X, Wan Y S, et al. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 33: 239—245.
- [7] 刘慧慧, 邹俊, 邓勇, 等. 改性生物炭对棉秆热解挥发分析出特性的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(22): 239—243.  
Liu Huihui, Zou Jun, Deng Yong, et al. Influence of modified biomass char on releases characteristics of volatiles during pyrolysis of cotton stalk[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(22): 239—243. (in Chinese with English abstract)
- [8] Li B, Yang L, Wang C Q, et al. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes[J]. Chemosphere, 2017, 175: 332—340.
- [9] 刘榆, 傅瑞琪, 楼子墨, 等. 功能化碳质材料的制备及其对水中重金属的去除[J]. 化学进展, 2015, 27(11): 1665—1678.  
Liu Yu, Fu Ruiqi, Lou Zimo, et al. Preparation of functional carbon-based materials for removal of heavy metals from aqueous solution[J]. Process in Chemistry, 2015, 27(11): 1665—1678. (in Chinese with English abstract)
- [10] Song Q X, Yang B S, Wang H, et al. Effective removal of copper(II) and cadmium(II) by adsorbent prepared from chitosan-modified magnetic biochar[J]. Journal of Residuals Science & Technology, 2016, 13: 197—205.
- [11] Chen X J, Lin Q M, Muhammad R, et al. Steam explosion of crop straws improves the characteristics of biochar as a soil amendment[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2019, 18: 2—11.
- [12] Yang Z M, Fang Z Q, Zheng L C, et al. Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 132: 224—230.
- [13] Zhou Y M, Gao B, Zimmerman A R, et al. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 512—518.
- [14] Zhao L, Cao X D, Wang Q, et al. Mineral constituents of profile of biochar derived from diversified waste biomasses: Implications for agricultural applications[J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42: 545—552.
- [15] Cheng C H, Lehmann J, Engelhard M H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 1598—1610.
- [16] Song Q X, Yang B S, Wang H, et al. Effective removal of copper(II) and cadmium(II) by adsorbent prepared from chitosan-modified magnetic biochar[J]. Journal of Residuals Science & Technology, 2016, 13: 197—205.
- [17] Ding Z H, Hu X, Wan Y S, et al. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 33: 239—245.
- [18] Yang Z M, Fang Z Q, Zheng L C, et al. Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 132: 224—230.
- [19] Song Z G, Lian F, Yu Z H, et al. Synthesis and characterization of a novel MnO<sub>x</sub>-loaded biochar and its adsorption properties for Cu<sup>2+</sup> in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 36—42.
- [20] 罗煜, 赵立欣, 孟海波, 等. 不同温度下热裂解芒草生物炭的理化特征分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(13): 208—217.  
Luo Yu, Zhao Lixin, Meng Haibo, et al. Physio-chemical characterization of biochars pyrolyzed from miscanthus under two different temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(13): 208—217. (in Chinese with English abstract)
- [21] Lawrinenko M, Jing D P, Banik C, et al. Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity[J]. Carbon, 2017, 118: 422—430.
- [22] Zama E F, Zhu Y G, Reid B J, et al. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(II) in aqueous solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 148: 127—136.
- [23] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. Environmental Science & Pollution Research,

- 2013, 20: 358–368.
- [24] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption process[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34: 451–465.
- [25] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal ( $\text{Cd}+\text{Pb}+\text{Zn}+\text{Cu}$ ) solutions by sorption on hydroxyapatite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 317: 402–408.
- [26] Igberase E, Osifo P. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 26: 340–347.

## Characteristics of $\text{Cd}^{2+}$ sorption/desorption of modified oilrape straw biochar

Chen Xuejiao<sup>1</sup>, Lin Qimei<sup>1,2\*</sup>, Xiao Hongyang<sup>1</sup>, Muhammad Rizwan<sup>1</sup>, Zhao Xiaorong<sup>1,2</sup>, Li Guitong<sup>1,2</sup>

(1. *College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China*; 2. *Key Laboratory of Arable Land Conservation (North China), Ministry of Agriculture/Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China*)

**Abstract:** Biochar has recently received much attention as an adsorbent for removing pollutants. It is meaningful to develop innovative biochar with high adsorption capacity through physical, chemical and even biological processes. Based on our previous study, steam explosion was an ideal method to pretreat oil rape straw, because it enhanced the surface area of biochar by approximately 16 times, which was helpful for the adsorption as well as the further modification. In this study, steam exploded oil rape straw was soaked in hydroxyapatiteslurry and  $\text{KMnO}_4$  solution prior to biochar production. In addition, the pristine biochar was also modified by chitosan and  $\text{NaOH}$  solution. Nitrogen adsorption/desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), etc. were used to determine and compare the characteristics of different modified biochars, and then explore the  $\text{Cd}^{2+}$  sorption/desorption mechanisms. The results showed that the elemental composition of biochar was significantly affected by the nature of the modification materials. All the modified biochar had higher H/C and O/C ratios, therefore, it had higher polarity and hydrophilicity. The surface area of biochar derived from hydroxyapatite impregnated feedstocks was  $225.68 \text{ m}^2/\text{g}$ . Chitosan,  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOH}$  modification, however, led to the decrease of surface area and pore volume by 76%-96% and 43%-84%, respectively. All these modification treatments induced in the loading of relevant materials on the biochar surface. For example, hydroxyapatite treatment resulted in the increase of phosphates, while chitosan,  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOH}$  modification introduced the acidic oxygen-containing groups such as hydroxyl ( $-\text{OH}$ ), carboxyl ( $-\text{COOH}$ ), and  $-\text{NH}_2$  as well. Although both positive and negative charges were reduced due to the modification treatment, the  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption capacity increased by 13%-315%, and  $\text{NaOH}$  modified biochar provided the highest value ( $54.12 \text{ mg/g}$ ). Batch experiment displayed that the sorption of  $\text{Cd}^{2+}$  by biochar was well fitted to Langmuir isotherm ( $R^2>0.93$ ) and pseudo-second kinetics ( $R^2>0.90$ ), which suggested that the  $\text{Cd}^{2+}$  was immobilized as monolayer on biochar by physicochemical reactions. The initial adsorption constant ( $K_2q_e^2$ ) of the modified biochar was 65%-379% higher than that of pristine biochar, showing that the modified biochars could immobilize  $\text{Cd}^{2+}$  more quickly. The  $\text{Cd}^{2+}$  was mainly adsorbed by the modified biochar through specific coordination rather than columbic force. Therefore, the adsorbed  $\text{Cd}^{2+}$  was much more stable on the modified biochar with a 17%-91% lower desorption rate, compared to the pristine biochar. In conclusion, hydroxyapatite modified biochar showed the potential to quickly capture  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solution via physical adsorption, cation exchange, and precipitation, which was, however, at a risk of desorption. Chitosan,  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOH}$  modified biochars immobilized the  $\text{Cd}^{2+}$  by coordination and complexation, which could be more stable and effective. By comparing the influence of different modification methods on the adsorption/desorption characteristics of  $\text{Cd}^{2+}$  by biochar, our results demonstrate that it was valuable for further using these biochars in environment. However, we recommend to choose the modification method carefully based on the purpose and in case of secondary contamination.

**Keywords:** straw; heavy metals; sorption; biochar; modification; cadmium; desorption