

棉秆生物炭去除水中 Pb(II) 吸附机理的量化分析

高亮^{1,2,3}, 李志合^{1,2*}, 易维明^{1,2}, 王丽红^{1,2}, 王绍庆^{1,2}

(1. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255000; 2. 山东省清洁能源工程技术研究中心, 淄博 255000;
3. 山东省农业机械科学研究院, 济南 250100)

摘要: 为消除酸洗对生物炭吸附量的影响, 更精确地量化分析各吸附机理在生物炭吸附重金属过程中的作用, 该研究以棉花秸秆为原料, 采用慢速热解法制备棉秆炭, 棉秆炭经酸洗后制得脱矿炭; 以吸附水中 Pb^{2+} 为例, 研究该过程中棉秆炭的各吸附机理。采用先进技术表征吸附前后棉秆炭的表面形貌结构和理化特性, 定量分析吸附前后棉秆炭上的含氧官能团和吸附溶液中可交换阳离子, 从而计算出各吸附机理的贡献。结果表明, 棉秆炭吸附 Pb^{2+} 的过程中包含沉淀、离子交换、 π 电子、络合及物理吸附五种作用机理; 随热解温度升高, 沉淀和 π 电子作用增强, 离子交换和络合作用减弱; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在离子交换中起主导作用, 占比超过 95%; 吸附机理的量化分析结果表明: 无机组分对棉秆炭吸附 Pb^{2+} 具有重要作用, 沉淀和离子交换的贡献不低于 70.6%。研究结果可为生物炭/改性炭吸附重金属机理的量化分析、废弃棉秆的资源化利用、水体和土壤重金属污染防治提供理论依据。

关键词: 生物炭; 吸附作用; 重金属; 棉秆; Pb^{2+} ; 量化

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.03.027

中图分类号: X71 文献标志码: A 文章编号: 1002-6819(2022)-03-0230-09

高亮, 李志合, 易维明, 等. 棉秆生物炭去除水中 Pb(II) 吸附机理的量化分析[J]. 农业工程学报, 2022, 38(3): 230-238.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.03.027 http://www.tcsae.org

Gao Liang, Li Zhihe, Yi Weiming, et al. Quantifying the adsorption mechanisms of Pb(II) in aqueous solution by cotton stalk biochar[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(3): 230-238. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.03.027 http://www.tcsae.org

0 引言

重金属所引起的水体和土壤污染问题严重危害人类健康和生态环境安全^[1]。吸附法因其成本低、易操作、处理周期短、可再生等优点被认为是去除重金属的优选方法^[2], 近年来, 生物炭材料替代离子交换树脂和活性炭等昂贵材料, 用于吸附/固化水体和土壤重金属的研究得到国内外广大学者关注^[3]。生物炭是生物质在限氧或绝氧条件下经热化学分解后的固体产物, 可与生物油、合成气联产以提高经济效益^[4-5], 可应用在能源、土壤改良、污染物吸附等领域^[6-7], 原料涉及农业废弃秸秆、果蔬残余物、畜禽粪便等^[8], 具有良好的生态环境效益, 是一种性价比更高可再生的环境友好型材料^[9]。

原料类型和热解温度对生物炭吸附重金属离子的性能和机理有重要影响^[10-14]。目前, 工艺参数优化、吸附特性和定性机理的研究居多^[15-16], 但不能有效指导生物炭改性以提高其对特定污染物的选择性^[17]。生物炭吸附重金属机理的量化研究较少, 且现有方法均使用酸洗法($\text{HCl}/\text{HF}/\text{HNO}_3$)去除生物炭上无机组分对吸附的影响,

从而计算出各机理的贡献。周振扬等^[18]采用盐酸冲洗松木炭, 进而计算出阳离子交换、络合、沉淀、 π 电子四种吸附机理对其吸附水中 Pb^{2+} 的贡献; Xu 等^[19]采用酸洗法把稻壳炭分为水溶物、酸溶物、硅氧化物, 并量化分析了三组分对 Cd^{2+} 吸附的贡献; Wang 等^[20]采用酸洗法分离了花生壳炭和黄精药渣炭的矿质成分, 进而量化出沉淀、络合、 π 电子三种机理在两种炭吸附 Pb^{2+} 中的贡献; Cui 等^[21]采用盐酸去除矿质成分对美人蕉生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响, 量化出沉淀、离子交换、络合和 π 电子四种机理的吸附量; Gao 等^[22]采用酸洗法分离无机组分, 计算出络合、 π 电子、离子交换和沉淀四种机理对稻草炭和污泥炭吸附 Cd^{2+} 的贡献; Wu 等^[23]采用酸洗法去灰后, 分别量化出四种机理对椰壳炭和 MgCl_2 改性椰壳炭吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的贡献, 结果表明 MgCl_2 强化了椰壳炭的离子交换和沉淀作用。综上所述, 机理量化分析对深入了解生物炭吸附重金属的反应机制有重要作用。酸洗法用于吸附机理量化分析的前提, 是不改变生物炭本身含氧官能团的类型和数量; 但研究表明酸洗虽不改变含氧官能团类型, 却能增加含氧官能团数量^[24], 特别是羧基和酚羟基官能团^[25], 两者与重金属易发生络合反应, 会导致吸附量增加; 然而, 现有研究在计算吸附机理的贡献时, 均忽略了酸洗对吸附量的影响。

基于以上问题, 在前期吸附特性和机理定性研究基础上, 本文以棉秆为原料经慢速热解于 350 和 550 °C 条件下制备棉秆炭, 并采用酸洗法制得脱矿炭, 结合平衡吸附试验, 利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron

收稿日期: 2021-10-13 修订日期: 2021-12-06

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFD1100600); 山东省自然科学基金项目 (ZR2020ME185)

作者简介: 高亮, 博士生, 研究方向为农业废弃生物质热解及生物炭应用。
Email: qdgaoliang@163.com

*通信作者: 李志合, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质能源开发和综合利用技术。Email: lizhihe@sdu.edu.cn

Microscope, SEM) 能谱 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)、傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)、X 射线衍射 (X-Ray Diffractometer, XRD) 和 X 射线光电子能谱 (X-Ray Photoelectron Spectrometer, XPS)、Boehm 滴定、电感耦合等离子体发射光谱 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) 等技术表征吸附前后的样品, 量化分析吸附机理, 计算增加的含氧官能团引起的额外吸附量, 进而更精确地量化分析各吸附机理在棉秆炭吸附水中 Pb^{2+} 过程中的贡献, 以期对生物炭 (改性生物炭) 吸附重金属机理的量化分析、废弃棉秆的资源化利用、水体和土壤重金属污染防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

棉花秸秆、去离子水 (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)、氢氧化钠、盐酸、氢氟酸、硝酸铅、碳酸钠、碳酸氢钠、甲基红和无水乙醇, 化学试剂均从国药集团化学试剂有限公司购买。

扫描电镜能谱仪 (Quanta 250, 美国 FEI)、傅里叶红外变换光谱仪 (Nicolet 5700, 美国 Thermo)、X 射线衍射仪 (D8, 德国 Bruker)、X 射线光电子能谱仪 (K-Alpha, 美国 Thermo)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (Agilent 725-ES, 美国)、万能粉碎机 (FS370, 山东双佳农牧机械科技有限公司)、热解炉 (SK-G06123K-3-655, 天津中环电炉股份有限公司)、pH 计 (PHS-3E, 上海仪电科学仪器股份有限公司)、真空抽滤机 (SHB-III, 郑州长城科工贸有限公司)、恒温摇床 (CHA-2, 常州亿能试验仪器厂)、干燥箱 (DHG-9620, 上海一恒科学仪器有限公司)、超纯水机 (CR-LT20, 上海杲森仪器设备有限公司)。

前期研究^[26]表明, 550℃ 棉秆炭吸附量最大, 350℃ 棉秆炭离子交换和络合吸附量较高, 因此选取这两个典型温度的棉秆炭进行吸附机理研究。350 和 550℃ 条件下制备的棉秆炭分别记为 BC350 和 BC550。BC350 和 BC550 经酸洗脱矿后分别记为 DB350 和 DB550, 其制备方法详见文献^[27]。吸附溶液的配制, 称取一定质量干燥后的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于超纯水, 使用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 值为 5.0, 充分搅拌混合, 获得初始浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液。

1.2 平衡吸附试验

在前期研究基础上, 平衡吸附试验条件^[27]设置为: Pb^{2+} 初始浓度 100 mg/L, 溶液初始 pH 值 5.0, 生物炭添加量 2 g/L, 温度 25℃, 时间 24 h, 摇床转速 180 r/min。分别取 2 g 生物炭添加到 1 L 的浓度为 100 mg/L 的含 Pb^{2+} 溶液中进行平衡吸附试验。相同条件下, 分别设置不含 Pb^{2+} 、不含生物炭的溶液作为对照。每组试验重复 3 次。吸附 Pb^{2+} 平衡后的棉秆炭和脱矿炭分别标记为 Pb-BC350、Pb-BC550、Pb-DB350、Pb-DB550。

吸附过程中, 每间隔一定时间 (0~1 440 min) 取溶液样品 5 mL, 经 0.45 μm 水系针式过滤器过滤后, 使用 ICP-OES 检测溶液中 Pb^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度;

吸附平衡后, 检测溶液 pH 值。

1.3 吸附机理的量化分析方法

Pb^{2+} 扩散到生物炭孔隙中形成物理吸附, 没有化学键生成, 是一种不稳定的吸附机制^[28], 静电吸引主要由库仑力引起, 作用力较弱, 可归为物理吸附作用^[29]。吸附平衡后的生物炭在纯水中进行解吸, 不影响化学吸附量, 因此, 纯水中 Pb^{2+} 解吸量等于物理吸附量^[30], 计算方法见公式 (1)。

$$Q_{\text{phy}} = \frac{C_d V}{M} \quad (1)$$

式中 Q_{phy} 为物理吸附量, mg/g; C_d 为 Pb^{2+} 在去离子水中的解吸浓度, mg/L; V 是去离子水体积, L; M 是棉秆炭的质量, g。

化学吸附量是由官能团络合、 π 电子作用、离子交换和沉淀引起的, 计算过程见公式 (2) 和 (3)。

$$Q_p = Q_{\text{BC}} - Q_{\text{phy}} \quad (2)$$

$$Q_p = Q_{\text{Com}} + Q_{\pi} + Q_{\text{Exc}} + Q_{\text{Pre}} \quad (3)$$

式中 Q_p 、 Q_{BC} 、 Q_{Com} 、 Q_{π} 、 Q_{Exc} 和 Q_{Pre} 分别是化学吸附量、棉秆炭总吸附量、络合吸附量、 π 电子作用吸附量、离子交换吸附量和沉淀吸附量, mg/g。

生物炭分为有机和无机两种组分^[10], 无机组分引起沉淀和离子交换, 有机组分引起络合和 π 电子作用^[31]。BC350 和 BC550 经酸洗后, DB350 和 DB550 保留了棉秆炭上有机组分对 Pb^{2+} 的吸附作用, 含氧官能团与 Pb^{2+} 络合反应会释放 H^+ , 从而导致溶液 pH 值下降, 因此可根据脱矿炭吸附溶液 pH 值的变化计算络合吸附量 (Q_{pH})^[20-23]。但 Q_{pH} 比生物炭实际的络合吸附量 (Q_{Com}) 大, 因为酸洗导致羧基和酚羟基增加所带来的吸附量 (ΔQ) 也包含在内。为了更准确计算各吸附机理的贡献, 本研究利用 Boehm 滴定法^[27]检测所有生物炭样品上的含氧官能团含量, 得到吸附前后生物炭上参与络合吸附的含氧官能团净变量, 结合 Q_{pH} 计算 ΔQ , 进而精确计算出棉秆炭本身的络合吸附量, 方法见公式 (4)~(6)。

$$Q_{\text{Com}} = (Q_{\text{pH}} - \Delta Q) \cdot Y \quad (4)$$

$$Q_{\text{pH}} = \frac{C_{\text{AH}} \cdot V_0 \cdot 207.2}{2m} \quad (5)$$

$$\Delta Q = \frac{Q_{\text{pH}} \cdot \text{NF}_{\text{BC}}}{\text{NF}_{\text{DB}}} \quad (6)$$

式中 Y 是脱矿炭产率, %, 用来消除脱矿炭施加量的影响; C_{AH} 是脱矿炭吸附溶液 pH 值的下降量换算出的 H^+ 浓度, mmol/L; V_0 是脱矿炭吸附溶液体积, L; 207.2 是铅离子的摩尔质量, mg/mmol; m 是脱矿炭的质量, g; NF_{BC} 和 NF_{DB} 分别是吸附前后棉秆炭和脱矿炭上参与络合吸附的含氧官能团净变量, mmol。

酸洗去除了无机组分对 Pb^{2+} 吸附量的影响, 因此, 脱矿炭的吸附量等于络合和 π 电子作用之和。 π 电子作用所引起的吸附量计算见公式 (7)。

$$Q_{\pi} = (Q_{\text{DB}} - \Delta Q) \cdot Y - Q_{\text{Com}} \quad (7)$$

式中 Q_{DB} 是脱矿炭的 Pb^{2+} 吸附量, mg/g。

离子交换引起的吸附量可由吸附溶液中 Na^+ 、 K^+ 、

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的净释放量计算, 见公式(8)。

$$Q_{\text{Exc}} = Q_{\text{Na}} + Q_{\text{K}} + Q_{\text{Ca}} + Q_{\text{Mg}} \quad (8)$$

式中 Q_{Na} 、 Q_{K} 、 Q_{Ca} 和 Q_{Mg} 分别是棉秆炭吸附溶液中 Na^{+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的净释放量所对应的 Pb^{2+} 吸附量, mg/g 。

2 结果与分析

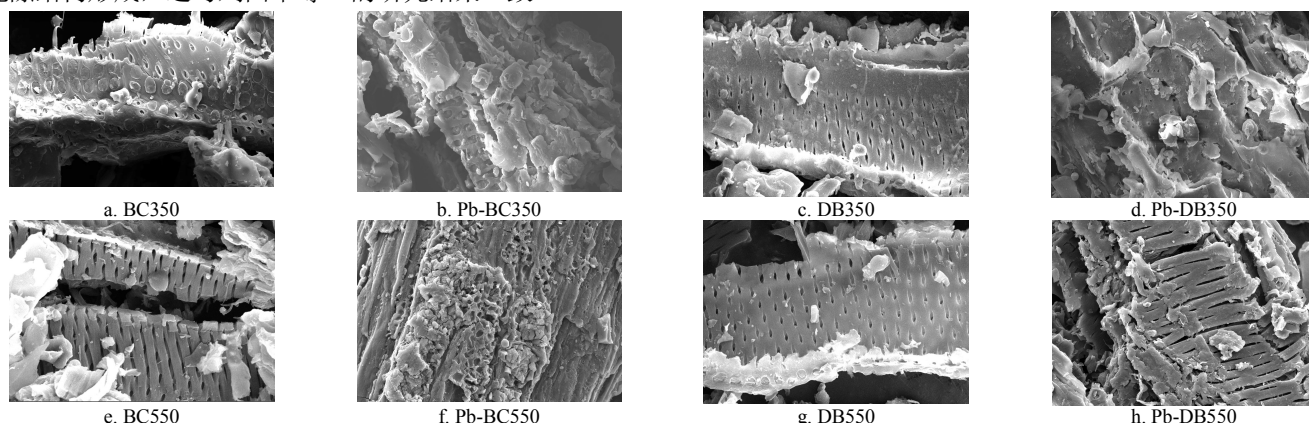
2.1 材料的表征

2.1.1 表面形貌和能谱分析

吸附前后生物炭样品的表面形貌见图1。对比吸附前的棉秆炭(BC350和BC550)和脱矿炭(DB350和DB550)的扫描电镜图发现, 脱矿炭表面更加光滑、孔洞更加清晰; BC350表面明显有鼓泡现象, 这是因为低温热解的生物炭其孔隙结构未完全形成; 酸洗后DB350表面有了明显的孔洞, 说明酸洗试剂与棉秆炭表面接触充分, 也能够进入孔隙中, 从而有效去除棉秆炭上的无机组分及其对棉秆炭吸附重金属的影响。热解温度升高, BC550和DB550的孔隙结构更加清晰和完善, 说明温度升高有利于棉秆炭孔隙结构形成, 这与刘国华等^[32]的研究结果一致。

吸附后的棉秆炭(Pb-BC350和Pb-BC550)与脱矿炭(Pb-DB350和Pb-DB550)表面形貌有明显区别。Pb-BC350和Pb-BC550上有明显的沉淀物生成, 填充在孔隙中或附着在表面上, 导致孔隙被堵塞、表面结构粗糙; Pb-DB350和Pb-DB550的表面相对平滑一些, 且存在清晰的孔洞, 尤其是Pb-DB550; 由此推断, 酸洗后, 棉秆炭的 Pb^{2+} 吸附性能下降。

所有生物炭样品的能谱图和面扫元素含量分别见图2和表1。相比低温炭BC350, 高温炭BC550表面含有更多的矿质元素(Na、K、Ca、Mg); 脱矿炭(DB350和DB550)表面矿质元素含量明显下降, 说明酸洗能有效去除棉秆炭上的无机组分。吸附后棉秆炭表面的矿质元素总量明显下降, 铅元素含量明显增加, 在Pb-BC550样品中的含量大于Pb-BC350, 由此推断, 棉秆炭上矿质元素可能以离子交换的方式参与了 Pb^{2+} 的吸附^[33]。然而, Pb-DB350和Pb-DB550相比Pb-BC350和Pb-BC550, 表面铅元素含量下降明显, 说明酸洗降低了棉秆炭对 Pb^{2+} 的吸附量。



注: BC350和BC550分别为350和550℃棉秆炭; Pb-BC350和Pb-BC550分别为吸附 Pb^{2+} 后的350和550℃棉秆炭; DB350和DB550分别为350和550℃脱矿炭; Pb-DB350和Pb-DB550分别为吸附 Pb^{2+} 后的350和550℃脱矿炭。下同。

Note: BC350 and BC550 are cotton stalk biochar produced at 350 and 550 °C, respectively; Pb-BC350 and Pb-BC550 are cotton stalk biochar produced at 350 and 550 °C after sorption of Pb^{2+} , respectively; DB350 and DB550 are demineralized biochar prepared at 350 and 550 °C, respectively; Pb-DB350 and Pb-DB550 are demineralized biochar prepared at 350 and 550 °C after sorption of Pb^{2+} , respectively. Same as below.

图1 吸附 Pb^{2+} 前后生物炭的扫描电镜图(30 μm)

Fig.1 Scanning Electron Microscope (SEM) images of biochar before and after Pb^{2+} adsorption (30 μm)

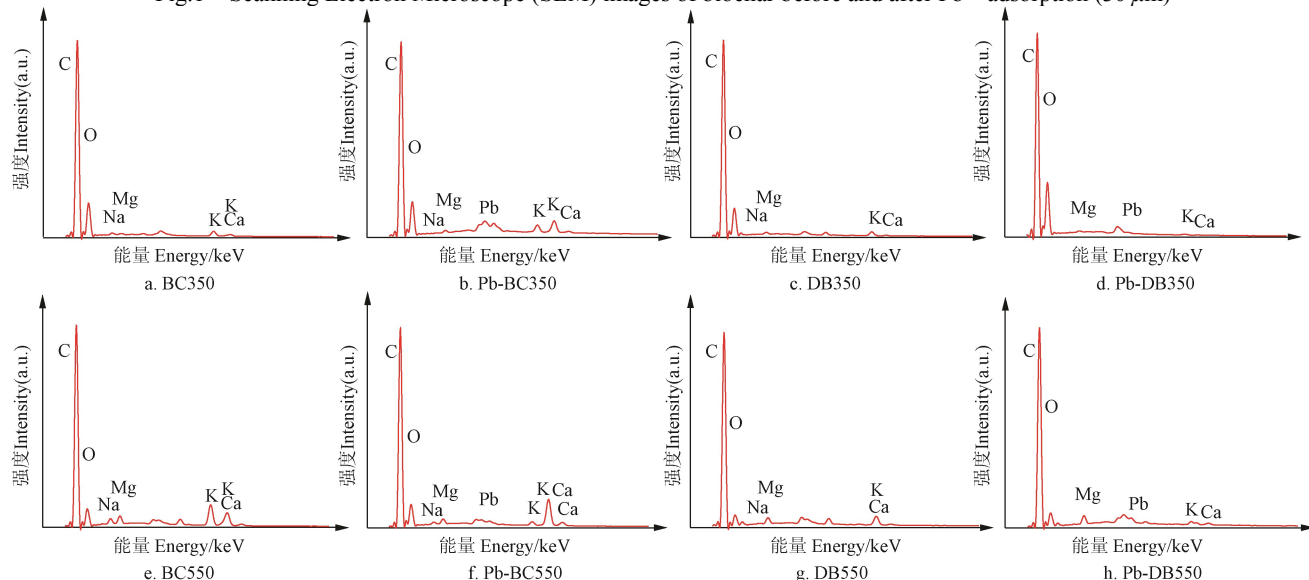


图2 吸附 Pb^{2+} 前后生物炭的能谱图(30 μm)

Fig.2 Energy Dispersive Spectrometer (EDS) images of biochar before and after Pb^{2+} adsorption (30 μm)

表 1 能谱扫描的元素含量 (30 μm)

生物炭 Biochar	元素质量百分比 Mass percentage of the element/%						
	C	O	Na	K	Mg	Ca	Pb
BC350	74.46	11.11	0.68	4.76	2.09	6.90	-
Pb-BC350	76.34	15.98	0.41	0.83	1.10	3.19	2.15
DB350	84.37	14.34	0.16	0.42	0.42	0.29	-
Pb-DB350	80.73	16.77	0	0.21	0.54	0.90	0.85
BC550	71.63	3.83	1.92	11.57	2.10	8.95	-
Pb-BC550	81.21	5.60	0.14	1.98	0.72	4.57	5.78
DB550	78.02	16.34	0.42	0.85	1.12	3.25	-
Pb-DB550	80.72	16.78	0	0.21	0.53	0.90	0.86

2.1.2 X 射线光电子能谱分析

为揭示棉秆炭吸附 Pb²⁺ 的机理，了解吸附 Pb²⁺ 后生物炭表面沉淀化合物的元素组成、化学价态信息，对 BC350、Pb-BC350、BC550、Pb-BC550 分别进行了 XPS 分析，结果如图 3 所示。由全谱图（图 3a，图 3c）可明显看到，吸附前 BC350 和 BC550 均没有 Pb 特征峰，吸

附后 Pb-BC350 和 Pb-BC550 均在结合能 138.77eV 附近出现明显的 Pb4f 特征峰，说明吸附平衡后，棉秆炭表面生成了含 Pb 化合物。

为了解铅元素的化学价态，进一步分析了 Pb4f 精细谱（图 3b，图 3d）。分峰拟合后发现 Pb-BC350 出现了 4 个特征峰，139.26 和 144.09 eV 对应 Pb²⁺，139.97 和 144.79 eV 对应 Pb-O，且 Pb²⁺ 和 Pb-O 的峰面积占比分别是 47.18% 和 52.82%；Pb-BC550 出现了同样的特征峰，138.73 和 143.50 eV 对应 Pb²⁺，140.14 和 144.71 eV 对应 Pb-O，且两种价态的峰面积占比分别是 25.63% 和 74.37%。

Pb²⁺ 是静电吸引、孔隙或 π 电子作用对应的化学价态，Pb-O 是沉淀、离子交换或络合作用对应的化学价态^[34]。Pb-O 的峰面积明显大于 Pb²⁺ 的峰面积，说明化学吸附在吸附过程中起主导作用。Pb²⁺ 经化学吸附后，向高结合能方向发生偏移，价态变为 Pb-O，进一步说明棉秆炭吸附 Pb²⁺ 的过程中，生成了含铅沉淀化合物^[15]。

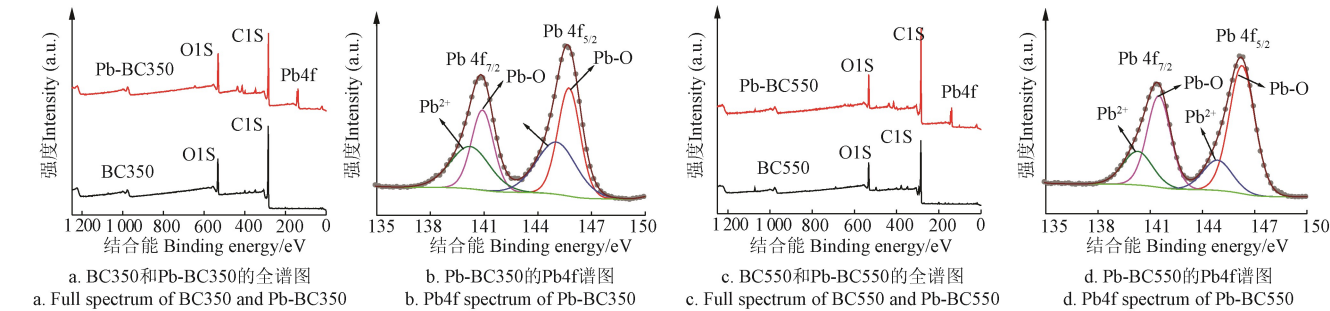
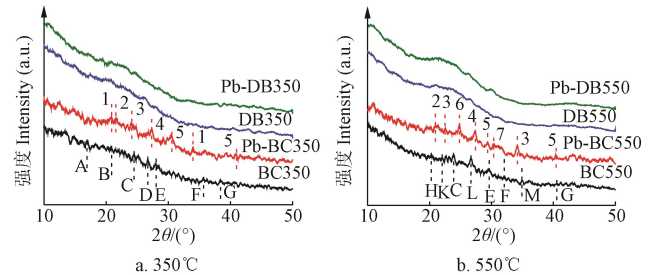


图 3 X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) full spectrum of biochar before and after sorption along with Pb4f spectrum

2.1.3 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析技术可以明确生物炭表面结晶物质的化合物类型，所有棉秆炭样品的 XRD 谱图见图 4。BC350 和 BC550 有明显的谱峰，如碳酸钙、碳酸镁、羟基磷灰石等；酸洗后，DB350 和 DB550 的衍射峰消失，说明酸洗法成功去除了棉秆炭上的无机矿质成分。



A.磷酸氢钠 B.草酸钙 C.磷钾石 D.二磷酸氢钙 E.羟基磷灰石 F.碳酸镁 G.磷酸钾 H.焦磷酸钙 K.碳酸钙 L.碳酸钾钙石 M.偏磷酸二钠钾 1.碳酸铅氧化物水合物 2.碳酸铅水合物 3.碳酸铅 4.磷酸氢铅 5.羟基磷酸铅 6.水白铅矿 7.碳酸铅氧化物
A.Sodium hydrogen phosphate B.Whewellite C.Archerite D.Calcium dihydrogen diphosphate E.Hydroxyapatite F.Magnesite G.Potassium polyphosphate H.Calcium pyrophosphate K.Calcite L.Fairchildite M.Potassium disodium metaphosphate 1.Lead carbonate hydroxide hydrate 2.Lead carbonate hydrate 3.Cerussite 4.Lead hydrogen phosphate 5.Lead phosphate 6.Hydrocerussite 7.Lead carbonate oxide

图 4 不同温度下吸附前后生物炭的 XRD 谱图

Fig.4 X-Ray Diffractometer (XRD) patterns of biochar before and after sorption under different temperatures

吸附后的棉秆炭样品，Pb-BC350 和 Pb-BC550 均有非常明显的特征峰，主要是碳酸铅、碳酸铅水合物、羟基磷酸铅等沉淀化合物。Pb²⁺ 与棉秆炭上的可溶性碳酸盐可形成碳酸铅沉淀；Pb²⁺ 与羟基磷灰石中的 Ca²⁺ 可发生离子交换形成羟基磷酸铅，因为铅（0.12 nm）与钙（0.099 nm）的离子半径非常接近，当溶液 pH 值在 5~6 区间时，Pb²⁺ 可以插入羟基磷灰石的晶格中取代 Ca²⁺，从而发生离子交换进而形成沉淀^[35]。

2.1.4 傅里叶红外光谱分析

图 5 是所有生物炭样品吸附前后的红外光谱图。对比棉秆炭（BC350 和 BC550）发现，脱矿炭 DB350 和 DB550 在指纹区（550~650 cm⁻¹）的谱峰消失，说明卤化物、硅化物和盐类在酸洗过程中被去除；酸洗后，DB350 和 DB550 上的醇酮类或水的羟基官能团（3 380 cm⁻¹）、脂肪族 C-H（2 920 cm⁻¹）官能团、芳香 C=C（1 440 cm⁻¹）和 C-H（790 cm⁻¹）官能团特征峰没有明显变化，但酯基（1 700 cm⁻¹）官能团、酮醛类或羧酸中的羧基（1 598 cm⁻¹）官能团及酚羟基（1 270 cm⁻¹）官能团特征峰强度明显增强。结果表明酸洗法在分离无机组分和有机组分的同时，确实增加了易与重金属发生络合反应的含氧官能团数量，从而验证了本研究提出的假设，即酸洗会增加含氧官能团数量，进而增加络合吸附量，影响机理量化分析的准确性。

吸附 Pb^{2+} 后, Pb-BC350 和 Pb-BC550 的指纹区有新的特征峰出现, 可能是含铅沉淀化合物引起的, 而 Pb-DB350 和 Pb-DB550 指纹区特征峰消失, 谱图更加平滑, 这与 SEM、EDS 和 XRD 分析结果一致; 羧基和酚羟基官能团峰强度下降, 数量减少, 说明两者以络合方式参与了吸附过程^[30]; 酯基官能团特征峰强度增加, 其含量不降反增, 说明它并未参与吸附反应; 芳香官能团 ($\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$) 特征峰没有明显变化, 但可以通过 π 电子共轭效应吸附铅离子^[36]。

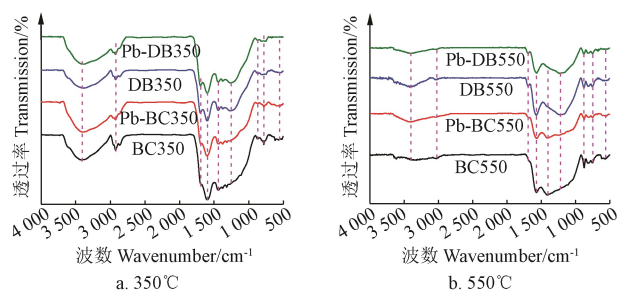


图5 不同温度下吸附前后生物炭的红外光谱图

Fig.5 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) spectra of biochar before and after sorption under different temperatures

2.1.5 含氧官能团滴定分析

为了定量分析生棉秆上含氧官能团的变化, 采用 Boehm 滴定法对吸附前后所有生物炭样品进行了滴定分析, 结果见表 2。酸洗后, DB350 和 DB550 的三种含氧官能团数量相比 BC350 和 BC550 均明显增加, 说明酸洗增加了含氧官能团的数量, 这与 FTIR 的定性分析结果一致; 吸附 Pb^{2+} 后, 所有生物炭样品的羧基和酚羟基含量下降, 内酯基含量增加, 这是因为羧基和酚羟基在吸附过程与 Pb^{2+} 发生络合反应被消耗了, 而内酯基没有参与吸附反应, 相对含量增加, 这与含氧官能团的红外光谱分析结果相符。含氧官能团的定量分析结果进一步验证了本研究所提出的假设, 因此, 在吸附机理的量化分析中, 需要排除酸洗对吸附量的影响, 才能精确计算各吸

附机理的贡献。

表2 吸附前后生物炭的含氧官能团含量

Table 2 Content of oxygen-containing functional groups of biochar before and after sorption

生物炭 Biochar	官能团含量 Content of functional groups/mmol		
	羧基 Carboxyl	酚羟基 Hydroxyl	内酯基 Lactone
BC350	0.046	0.105	0.065
Pb-BC350	0.024	0.059	0.175
DB350	0.227	0.250	0.173
Pb-DB350	0.116	0.141	0.311
BC550	0.026	0.020	0.068
Pb-BC550	0.016	0.008	0.074
DB550	0.169	0.144	0.107
PB-DB550	0.090	0.046	0.138

2.1.6 溶液中可交换阳离子浓度分析

为验证离子交换吸附机理, 在吸附过程中的不同时间点 (10~1 440 min) 对溶液分别取样, 检测 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 的离子浓度, 并分析 Pb^{2+} 与其他四种可交换阳离子之间的相关性。

溶液中四种可交换阳离子浓度及其浓度之和随时间变化的规律如图 6 所示。棉秆炭 (BC350 和 BC550) 和脱矿炭 (DB350 和 DB550) 吸附 Pb^{2+} 过程中, 可交换阳离子浓度均升高, 与 Pb^{2+} 残余浓度均成反比 (表 3), 说明可交换阳离子的释放有利于 Pb^{2+} 吸附量的增加; 由图 6 也明显发现, 棉秆炭吸附溶液中可交换阳离子浓度远高于脱矿炭, 进一步证明酸洗法有效去除了棉秆炭上的无机矿质成分对其对吸附量的影响。

分析图 6 发现, DB350 和 DB550 溶液中四种可交换阳离子浓度大小在吸附过程中发生了变化, 初始阶段离子浓度从大到小依次为: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 平衡阶段离子浓度从大到小依次为: Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} , 可能是由于酸洗过程中羟基磷灰石生成了少量氯基磷灰石和氟基磷灰石, 其中的 Ca^{2+} 易被多种金属离子替代, 从而引起平衡吸附溶液中 Ca^{2+} 浓度微弱上升。

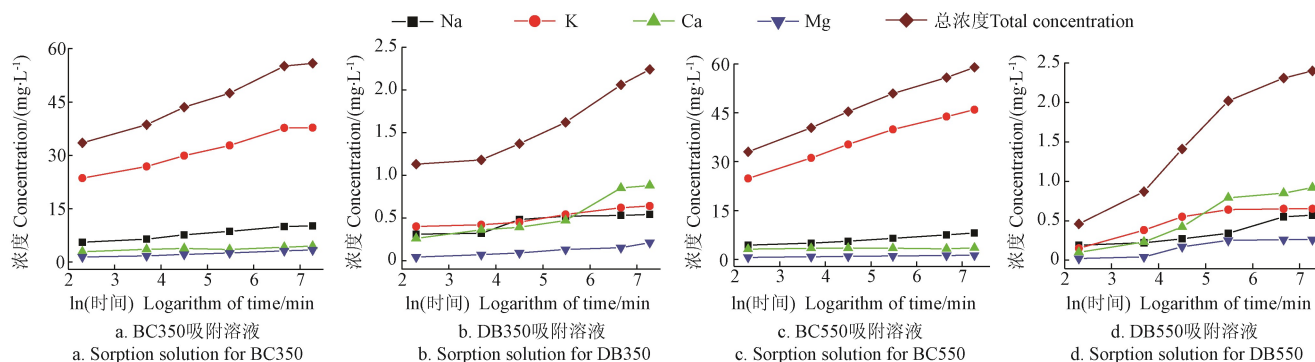


图6 溶液中可交换阳离子浓度随吸附时间的变化

Fig.6 Change of the concentration of exchangeable cations in the solution with sorption time

不同生物炭样品吸附溶液中残余 Pb^{2+} 浓度与可交换阳离子浓度的相关性分析结果见表 3。棉秆炭 BC350 和 BC550 吸附溶液中 Pb^{2+} 浓度与可交换阳离子浓度呈显著负相关, 即棉秆炭的 Pb^{2+} 吸附量与溶液中可交换阳离子浓度显著正相关, 说明 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 参与了离子

交换^[36], BC550 的相关性降低, 可能是因为高温生物炭生成更多沉淀物质, 可溶无机组分含量下降导致的。脱矿炭 DB350 和 DB550 有同样的规律, 但显著性水平明显降低, 说明脱矿炭上的无机矿质组分对吸附量的影响很微弱, 验证了酸洗法排除无机组分对吸附量影响的有效

性,即脱矿炭 DB350 和 DB550 对 Pb^{2+} 的吸附量是由有机组分引起的。

表 3 溶液中 Pb^{2+} 浓度与可交换阳离子浓度的相关性
Table 3 Correlation between the concentration of Pb^{2+} and exchangeable cations in the solution

生物炭 Biochar	可交换阳离子 Exchangeable cations				总浓度 Total concentration
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
BC350	-0.998**	-0.989**	-0.998**	-0.947**	-0.999**
DB350	-0.763	-0.110	-0.782	-0.690	-0.766
BC550	-0.847*	-0.880*	-0.920**	-0.824*	-0.893*
DB550	-0.324	-0.063	-0.633	-0.432	-0.392

注: **和*表示分别在 0.01 和 0.05 水平(双侧)上显著相关。

Note: ** and * indicated a significant correlation at the 0.01 and 0.05 level (two-tailed), respectively.

2.2 吸附机理的量化分析

综上所述,棉秆炭吸附 Pb^{2+} 过程中,吸附机理包括沉淀、离子交换、络合、 π 电子作用、物理吸附;酸洗可以分离无机组分和有机组分,去除无机组分对脱矿炭吸附重金属的影响,进而使得吸附机理的量化分析具有可行性;酸洗会增加棉秆炭上的含氧官能团含量,在计算各吸附机理的贡献时,需要排除增加的含氧官能团所引起的络合吸附量。

2.2.1 络合吸附量计算

由脱矿炭平衡吸附溶液 pH 值的变化量及吸附前后所有生物炭样品的含氧官能团含量(表 2),计算出 BC350 和 BC550 本身含氧官能团所引起的实际络合吸附量,见表 4。由 ΔQ 可知,酸洗明显增加了棉秆炭对 Pb^{2+} 的吸附量。BC350 的络合吸附量(3.49 mg/g)明显大于 BC550 (1.15 mg/g),因为热解温度升高,棉秆炭含氧官能团含量降低^[16],所以导致 BC550 的络合吸附量下降。

表 4 络合吸附量
Table 4 Sorption capacity of complexation

生物炭 Biochar	pH _E	pH _C	100C _{ΔH} / mmol	Q _{pH} / (mg·g ⁻¹)	ΔQ/ (mg·g ⁻¹)	Q _{Com} / (mg·g ⁻¹)
BC350	3.65	5.47	22.05	11.35	6.80	3.49
BC550	3.75	6.08	17.70	9.11	6.89	1.15

注: pH_E: 脱矿炭平衡吸附溶液的 pH 值; pH_C: 脱矿炭无 Pb^{2+} 对照溶液的 pH 值; C_{ΔH}: H⁺ 浓度, mmol; Q_{pH}: 脱矿炭的络合吸附量, mg·g⁻¹; Q_{Com}: 棉秆炭的络合吸附量, mg·g⁻¹; ΔQ: 酸洗引起的络合吸附增量, mg·g⁻¹; 溶液初始 pH 值均为 5.0。下同。

Note: pH_E: solution pH value after DB sorption equilibrium; pH_C: control solution (without Pb^{2+}) pH value after sorption equilibrium by DB; C_{ΔH}: concentration of H⁺, mmol; Q_{pH}: sorption capacity due to complexation of demineralized biochar, mg·g⁻¹; Q_{Com}: sorption capacity due to complexation of cotton stalk biochar, mg·g⁻¹; ΔQ: increased sorption capacity caused by pickling, mg·g⁻¹; the initial pH value of solution is 5.0. Same as below.

2.2.2 离子交换吸附量计算

表 5 是离子交换吸附量计算结果。随热解温度升高, BC550 的离子交换量降低,这是因为温度升高生成更多化学态较为稳定的沉淀物质^[19],降低了 BC550 的离子交换能力。

对比图 6 和表 5 数据,发现 BC350 和 BC550 吸附溶液中可交换阳离子浓度从大到小依次为: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,该排序不受吸附时间影响。但 BC350 和 BC550 达到吸附平衡后,溶液中可交换阳离子净释放量从大到小

依次为: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ ,四种阳离子引起的 Pb^{2+} 吸附量分别是: 7.93~9.40、1.08~4.13、0.21~0.62、0 mg/g,其中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的吸附量之和占离子交换吸附量的比例大于 95%,说明两者在离子交换吸附机制中起决定性作用;溶液中 K^+ 和 Na^+ 浓度虽然升高,但对棉秆炭吸附 Pb^{2+} 影响有限,这与辣椒种子炭^[37]、枣核炭^[38]、小麦秸秆炭和稻壳炭^[39]吸附 Pb^{2+} 的结论相一致,可能是因为 K^+ 和 Na^+ 的电荷密度低、离子半径大,二者不易水解或形成沉淀,所以不影响离子交换吸附过程,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 更容易与活性位点结合,从而更多地参与了离子交换^[38-39]。

表 5 离子交换吸附量
Table 5 Sorption capacity of ion exchange

生物炭 Biochar	阳离子净释放量 Net release of cations/(mEq·L ⁻¹)				Q _{Exc} / (mg·g ⁻¹)
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
BC350	0	0.012	0.182	0.080	14.16
BC550	0	0.004	0.153	0.021	9.21

注: Q_{Exc}: 离子交换吸附量, mg·g⁻¹。下同。

Note: Q_{Exc}: sorption capacity due to ion exchange, mg·g⁻¹. Same as below.

2.2.3 各吸附机理贡献分析

由公式(1)可计算出 BC350 和 BC550 的物理吸附量 Q_{Phy} ,分别是 0.06 和 0.01 mg/g,占两种棉秆炭的总 Pb^{2+} 吸附量比例分别是 0.12%和 0.02%,由此可见物理吸附作用非常微弱,这与前期的机理定性研究结论^[26]相一致。

络合吸附量 Q_{Com} 和离子交换吸附量 Q_{Exc} 已知,通过公式(7)计算 BC350 和 BC550 的 π 电子作用吸附量 Q_{π} ,分别是 11.08 和 11.64 mg/g,生物炭芳香性随热解温度升高而增加^[37],因此 BC550 的 π 电子作用吸附量增加;由公式(8)计算出 BC350 和 BC550 的沉淀吸附量 Q_{Pre} ,分别是 20.89 和 27.56 mg/g,BC550 的沉淀吸附量增加,因为热解温度升高,生物炭表面会生成更多的结晶矿质^[36],从而引起 Pb^{2+} 共沉淀量增加。

考虑酸洗对吸附量的影响,计算出各吸附机理对 BC350 和 BC550 吸附 Pb^{2+} 总量的贡献,结果见图 7a。热解温度升高,BC550 的沉淀和 π 电子作用增强、离子交换和络合作用减弱,这与棉秆炭理化特性相符,随热解温度升高,棉秆炭灰分含量和芳香性增加,可交换阳离子和含氧官能团的含量下降^[40]。

无机组分引起沉淀和离子交换,对 BC350 和 BC550 吸附 Pb^{2+} 总量贡献分别是 70.6%和 74.2%,远高于棉秆炭中有机组分(络合、 π 电子)的作用,说明无机组分对棉秆炭吸附 Pb^{2+} 具有重要作用。

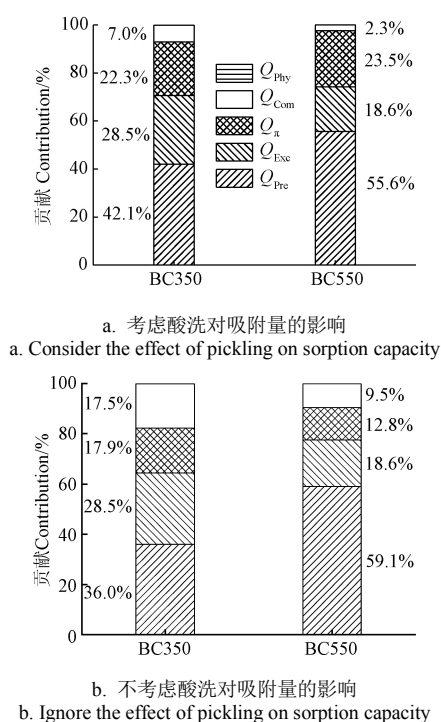
2.2.4 酸洗对吸附机理的影响分析

不考虑酸洗对吸附量的影响,按照现有文献[21, 30, 36]中的方法计算各吸附机理的贡献,结果见图 7b。与 2.2.3 节中的计算结果相互对比,发现 BC350 和 BC550 的物理吸附量和离子交换吸附量均未受影响,但 BC350 和 BC550 的络合吸附量分别为 8.71 和 4.72 mg/g,比实际络合吸附量分别增加 1.5 倍和 3.1 倍。BC550 的络合吸附增量比 BC350 大得多,可能是因为高温棉秆炭本身含氧官能团含量较低导致的。BC350 和 BC550 的 π 电子吸附

量分别是 8.89 和 6.36 mg/g, 比实际 π 电子吸附量分别减少 19.8% 和 45.4%。BC350 和 BC550 的沉淀吸附量分别是 17.86 和 29.27 mg/g, 比实际沉淀吸附量分别减少 14.5% 和增加 6.2%。

随热解温度升高, 络合吸附量、离子交换吸附量仍是减小趋势; 沉淀吸附量仍是增大趋势; π 电子吸附量变化趋势受到影响, 实际是增加趋势, 现变为减小趋势。

综上所述, 在生物炭吸附水中重金属机理的量化分析方法中, 酸洗会对络合吸附量产生较大影响, 进而影响 π 电子吸附量和沉淀吸附量的计算数值, 因此, 在量化分析生物炭吸附重金属的机理时, 要考虑酸洗对吸附量的影响。



注: Q_{phy} : 物理吸附量; Q_{π} : π 电子作用吸附量; Q_{pre} : 沉淀吸附量。
 Note: Q_{phy} : sorption capacity due to physical adsorption; Q_{π} : sorption capacity due to π electronics; Q_{pre} : sorption capacity due to precipitation.

图 7 不同吸附机理的贡献

Fig.7 Contribution of different adsorption mechanisms

3 结论

1) 生物炭吸附重金属机理的量化分析方法所采用的酸洗步骤, 在成功分离了无机组分对生物炭吸附重金属影响的同时, 也增加了有机组分的含氧官能团含量, 进而增加了生物炭的络合吸附量, 因此, 在吸附机理的量化分析研究中, 需要排除酸洗对吸附量的影响。

2) 酸洗对物理吸附、离子交换吸附无影响, 对络合吸附、 π 电子吸附和沉淀吸附有影响。酸洗后, BC350 和 BC550 的络合吸附量比实际值分别增加 1.5 倍和 3.1 倍, π 电子吸附量比实际值分别减少 19.8% 和 45.4%, 沉淀吸附量比实际值分别减少 14.5% 和增加 6.2%。

3) 棉秆炭对 Pb^{2+} 的吸附机理包括沉淀、离子交换、 π 电子作用、络合、物理吸附。量化分析结果表明, 物理吸附作用微弱, 占比 $\leq 0.12\%$, 随热解温度的升高, 沉淀

和 π 电子作用增加、离子交换和络合作用减弱, 且无机组分在棉秆炭吸附 Pb^{2+} 过程中起主导作用, 占比 $\geq 70.6\%$ 。

4) 生物炭吸附重金属离子机理的量化分析, 可为生物炭的定制改性提供理论指导, 从而提高改性生物炭针对特定污染物的选择性和处理性能。后续工作中还可探究更加精确地量化分析方法, 分析含硫、含氮等官能团对吸附的作用。

[参 考 文 献]

- [1] 张连科, 刘心宇, 王维大, 等. 油料作物秸秆生物炭对水体中铅离子的吸附特性与机制[J]. 农业工程学报, 2018, 34(7): 218-226.
Zhang Lianke, Liu Xinyu, Wang Weida, et al. Characteristics and mechanism of lead adsorption from aqueous solutions by oil crops straw-derived biochar[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(7): 218-226. (in Chinese with English abstract)
- [2] 王重庆, 王晖, 江小燕, 等. 生物炭吸附重金属离子的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 692-706.
Wang Chongqing, Wang Hui, Jiang Xiaoyan, et al. Research advances on adsorption of heavy metals by biochar[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 692-706. (in Chinese with English abstract)
- [3] Oliveira F R, Patel A K, Jaisi D P, et al. Environmental application of biochar: Current status and perspectives[J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 110-122.
- [4] Xiang W, Zhang X Y, Chen J J, et al. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review[J]. Chemosphere, 2020, 252: 126539.
- [5] 霍丽丽, 姚宗路, 赵立欣, 等. 典型农业生物炭理化特性及产品质量评价[J]. 农业工程学报, 2019, 35(16): 249-257.
Huo Lili, Yao Zonglu, Zhao Lixin, et al. Physical and chemical properties and product quality evaluation of biochar from typical agricultural residues[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(16): 249-257. (in Chinese with English abstract)
- [6] Wang D, Jiang P K, Zhang H B, et al. Biochar production and application in agro and forestry systems: A review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 723: 137775.
- [7] 李鸿博, 钟怡, 张昊楠, 等. 生物炭修复重金属污染农田土壤的机制及应用研究进展[J]. 农业工程学报, 2020, 36(13): 173-185.
Li Hongbo, Zhong Yi, Zhang Haonan, et al. Mechanism for the application of biochar in remediation of heavy metal contaminated farmland and its research advances[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(13): 173-185. (in Chinese with English abstract)
- [8] Vardhan K H, Kumar P S, Panda R C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 290: 111197.
- [9] 易鹏, 吴国娟, 段文焱, 等. 生物炭的改性和老化及环境效应的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(3): 43-49.
Yi Peng, Wu Guojuan, Duan Wenyan, et al. Research progress on modification and aging of biochar and its environmental implications[J]. Materials Reports, 2020, 34(3): 43-49. (in Chinese with English abstract)
- [10] Rangabhashiyam S, Balasubramanian P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production:

- Performance, mechanism and wastewater application: A review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 128: 405-423.
- [11] 高亮, 李志合, 李玉峰, 等. 棉秆生物炭去除水中 Zn(II) 的试验研究[J]. *中国农机化学报*, 2021, 42(2): 197-202. Gao Liang, Li Zhihe, Li Yufeng, et al. Experimental study for the removal of Zn(II) from aqueous solution by biochar derived from cotton stalk[J]. *Journal of Chinese Agricultural Mechanization*, 2021, 42(2): 197-202. (in Chinese with English abstract)
- [12] 刘杰, 施胜利, 贾月慧, 等. 不同热解温度生物炭对 Pb(II) 的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(11): 2586-2593. Liu Jie, Shi Shengli, Jia Yuehui, et al. Effect of pyrolysis temperature on biochar adsorption of Pb(II)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2586-2593. (in Chinese with English abstract)
- [13] 杜恩菊, 李杨, 冯伟, 等. 丝瓜络固定颤藻吸附 Pb²⁺ 的动力学及机理研究[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(12): 5701-5709. Du Enjun, Li Yang, Feng Wei, et al. Study on kinetics and mechanism of adsorption Pb²⁺ by immobilized *Oscillatoria lutea* with loofah[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(12): 5701-5709. (in Chinese with English abstract)
- [14] 徐小逊, 吴娇, 盛美华, 等. 啤酒糟生物炭的性质及其对水中 Pb²⁺ 的吸附特性研究[J]. *安全与环境学报*, 2019, 19(5): 1711-1718. Xu Xiaoxun, Wu Jiao, Sheng Meihua, et al. Physico-chemical properties of brewer's grains biochar and its adsorption features on Pb²⁺ in simulated sewage[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2019, 19(5): 1711-1718. (in Chinese with English abstract)
- [15] 马芳, 黄淑萍, 杜宏涛. 小麦秸秆两性吸附剂的制备及其去除水中 Pb²⁺ 和 As⁵⁺ 的机制[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(20): 210-219. Ma Fang, Huang Shuping, Du Hongtao. Preparation of a novel amphoteric bio-adsorbent using wheat straw and mechanism for removing Pb²⁺ and As⁵⁺ from aqueous solutions[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(20): 210-219. (in Chinese with English abstract)
- [16] 黄爽, 董彩琴, 黄介生, 等. 温度及过筛方式对猪粪和稻秆炭理化特性和镉吸附的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(8): 235-243. Huang Shuang, Dong Caiqin, Huang Jiesheng, et al. Effects of temperature and sieving treatments on physicochemical characteristics and cadmium adsorption capacity for biochars derived from pig manure and rice straw[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(8): 235-243. (in Chinese with English abstract)
- [17] 王路星, 周新涛, 罗中秋, 等. 农林废弃物吸附废水中重金属 Pb²⁺ 的性能及机理研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(17): 17115-17123. Wang Luxin, Zhou Xintao, Luo Zhongqiu, et al. Research progress of the properties and mechanism of heavy metal Pb²⁺ absorbed by agricultural and forestry waste in wastewater[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(17): 17115-17123. (in Chinese with English abstract)
- [18] 周振扬, 杨驰浩, 尹微琴, 等. 氧化松木生物炭高效去除水中 Pb 及定量吸附机理[J]. *工业水处理*, 2021, 41(7): 88-93. Zhou Zhenyang, Yang Chihao, Yin Huiqin, et al. Efficient removal and quantitative adsorption mechanisms of Pb from water by oxidized pine biochars[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(7): 88-93. (in Chinese with English abstract)
- [19] Xu Y L, Chen B L. Organic carbon and inorganic silicon speciation in rice-bran-derived biochars affect its capacity to adsorb cadmium in solution[J]. *Journal of Soils and Sediment*, 2015, 15: 60-70.
- [20] 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.
- [21] Cui X Q, Fang S Y, Yao Y Q, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562: 517-525.
- [22] Gao L Y, Deng J H, Huang G F, et al. Relative distribution of Cd²⁺ adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 114-122.
- [23] Wu J W, Wang T, Wang J W, et al. A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142150.
- [24] Bohli T, Ouederni A. Improvement of oxygen-containing functional groups on olive stones activated carbon by ozone and nitric acid for heavy metals removal from aqueous phase[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 15852-15861.
- [25] Wang T, Liu J, Zhang Y S, et al. Use of a non-thermal plasma technique to increase the number of chlorine active sites on biochar for improved mercury removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 536-544.
- [26] Gao L, Li Z H, Yi W M, et al. Impacts of pyrolysis temperature on lead adsorption by cotton stalk-derived biochar and related mechanisms[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 105602.
- [27] Gao L, Li Z H, Yi W M, et al. Quantitative contribution of minerals and organics in biochar to Pb(II) adsorption: Considering the increase of oxygen-containing functional groups[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021: 129328.
- [28] Inyang M I, Gao B, Yao Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46: 406-433.
- [29] 平巍, 吴彦, 杨春霞, 等. 香蕉皮改性材料对废水中二价 Cd 离子的吸附特性与机理[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(8): 269-279. Ping Wei, Wu Yan, Yang Chunxia, et al. Properties and mechanism of Cd(II) adsorption from waste water by modified banana peel[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(8): 269-279. (in Chinese with English abstract)
- [30] Li Y F, Liu X, Zhang P Z, et al. Qualitative and quantitative correlation of physicochemical characteristics and lead sorption behaviors of crop residue-derived chars[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 545-553.
- [31] Zhang T, Zhu X X, Shi L N, et al. Efficient removal of lead from solution by celery-derived biochars rich in alkaline minerals[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 235: 185-192.
- [32] 刘国华, 方正, 苏小飞, 等. 裂解温度及高锰酸钾活化对棉花秸秆生物炭性状的影响[J]. *安徽农业大学学报*, 2018, 45(5): 916-920. Liu Guohua, Fang Zheng, Su Xiaofei, et al. Effect of pyrolysis temperature and potassium permanganate activation on the characteristics of biochar from cotton culms[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2018, 45(5): 916-920. (in Chinese with English abstract)

- [33] Huang F, Zhang S M, Wu R R, et al. Magnetic biochars have lower adsorption but higher separation effectiveness for Cd^{2+} from aqueous solution compared to nonmagnetic biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 275: 116485.
- [34] Cheng S, Liu Y Z, Xing B L, et al. Lead and cadmium clean removal from wastewater by sustainable biochar derived from poplar saw dust[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 314: 128074.
- [35] Zhang Z H, Wang X J, Wang H, et al. Removal of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate(HAP/C-S-H) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 53-61.
- [36] 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: 109606.
- [37] Hammo M M, Akar T, Sayin F, et al. Efficacy of green waste-derived biochar for lead removal from aqueous systems: Characterization, equilibrium, kinetic and application[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 289: 112490.
- [38] Gao J K, Liu Y, Li X B, et al. A promising and cost-effective biochar adsorbent derived from jujube pit for the removal of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solution[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-13.
- [39] Shang H R, Li Y X, Liu J Y, et al. Preparation of nitrogen doped magnesium oxide modified biochar and its sorption efficiency of lead ions in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 314: 123708.
- [40] Hassan M, Liu Y J, Naidu R, et al. Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140714.

Quantifying the adsorption mechanisms of $\text{Pb}(\text{II})$ in aqueous solution by cotton stalk biochar

Gao Liang^{1,2,3}, Li Zhihe^{1,2*}, Yi Weiming^{1,2}, Wang Lihong^{1,2}, Wang Shaoqing^{1,2}

(1. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

2. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Zibo 255000, China;

3. Shandong Academy of Agricultural Machinery Sciences, Jinan 250100, China)

Abstract: This study aims to more accurately quantify the contribution of each adsorption mechanism, in order to eliminate the influence of pickling on the heavy metal sorption capacity of biochar. Taking the cotton stalk as the raw materials, the specific procedure was as follows. Firstly, slow pyrolysis was selected to produce the biochar at the temperatures of 350 and 550 °C. The pickling ($\text{HCl}+\text{HF}$) was then used to remove the influence of salt and silicon oxide on the sorption capacity. After that, the demineralized biochar was prepared from the cotton stalk. Taking the Pb^{2+} in the aqueous solution as the research object, a sorption experiment was carried out using the biochar and demineralized biochar to quantify the contribution of each sorption mechanism. Scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), X-ray diffractometer (XRD), and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) were applied to characterize the microscopic morphology and physicochemical properties of all biochar samples before and after Pb^{2+} sorption. The FTIR peaks of all biochar samples before and after Pb^{2+} sorption indicated that the carboxyl and phenolic hydroxyl had participated in the sorption process through complexation. Boehm titration was used to detect the content of oxygen-containing functional groups (carboxyl, phenolic hydroxyl, and lactone) in all biochar samples before and after Pb^{2+} sorption. Furthermore, the Pb^{2+} sorption capacity of complexation was evaluated using the pH difference of equilibrium solution. The reason was that there was a significant decrease in the pH value of equilibrium solution during the complexation of oxygen-containing functional groups with Pb^{2+} . The contribution rates of pickling and complexation between cotton stalk biochar and Pb^{2+} were determined for the actual Pb^{2+} sorption capacity, combining with the oxygen-containing functional groups. An Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) was used to detect the concentration of ions in the solution. The sorption capacity caused by ion exchange was then calculated by the net release of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in the solution before and after Pb^{2+} sorption. As such, a quantitative dataset was achieved for the sorption capacity and contribution of each sorption mechanism. The results show that five mechanisms were involved in the sorption process, including the precipitation, ion exchange, π -electron interaction, complexation, and physical sorption. The effect of physical sorption was very weak to be ignored. The contribution of precipitation and π -electron interaction increased, whereas, the contribution of ion exchange and complexation decreased significantly, with the increase of pyrolysis temperature. Ca^{2+} and Mg^{2+} were dominated in the ion exchange adsorption, accounting for more than 95%. Consequently, the inorganic components were greatly contributed to the sorption of Pb^{2+} by cotton stalk biochar, where the contribution rates of precipitation and ion exchange were not less than 70.6% in the diverse adsorption mechanisms. This finding can provide a theoretical basis for the quantitative analysis of the heavy metal sorption mechanism of biochar/modified biochar. A feasible technical approach can be served as the resource utilization of waste cotton stalk, as well as the prevention and control of heavy metal pollution in water and soil.

Keywords: biochar; adsorption; heavy metals; cotton stalk; Pb^{2+} ; quantification