

三种改性小麦秸秆生物炭表征及其对 Cu^{2+} 的吸附性能

杨婷婷^{1,2}, 黄艳艳^{1,3}, 柳维扬², 张婧旻¹, 杨红竹¹, 李建宏¹, 林清火^{1,3*}

(1. 中国热带农业科学院橡胶研究所/省部共建国家重点实验室培育基地-海南省热带作物栽培生理学重点实验室, 海口 571101;
2. 塔里木大学农学院, 阿拉尔 843300; 3. 儋州橡胶林土壤环境海南省野外科学观测站, 儋州 571737)

摘要: 为研究改性生物炭在水溶液中对 Cu^{2+} 的吸附性能, 利用硅酸钠溶液、氯化镁溶液、过氧化氢溶液制备了 3 种不同改性小麦秸秆生物炭, 通过使用扫描电镜-X 射线能量色散光谱 (scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDS) 和傅里叶红外光谱 (Fourier infrared spectroscopy, FTIR) 等技术对改性前后的生物炭进行表征分析, 探究其表面形貌、官能团等性质变化。硅酸钠改性生物炭 (sodium silicate modified biochar, SBC) 的比表面积与孔容最大, 分别为 $43.69 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $5.30 \text{ cm}^3/\text{g}$, 比未改性生物炭 (biochar, BC) ($6.02 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.40 \text{ cm}^3/\text{g}$) 分别增加了 6.25、2.79 倍。由 SEM-EDS 结果表明, 改性生物炭均出现 C 元素质量分数下降、O 元素质量分数增加的现象, 其中, SBC 的 C 元素和 O 元素质量分数变化最大, 且 SBC 和氯化镁改性生物炭 (magnesium chloride modified biochar, MBC) 上负载了大量含 Si 和 Mg 的颗粒。FTIR 结果表明, 改性处理均能增强官能团的峰值, 硅酸钠改性增强程度最大。另外, 过氧化氢改性生物炭 (hydrogen peroxide modified biochar, HBC)、BC、MBC 和 SBC 对 Cu^{2+} 的吸附动力学过程更符合准一级动力学模型, BC、MBC、SBC 对 Cu^{2+} 的等温吸附过程更符合 Langmuir 模型, HBC 对 Cu^{2+} 的等温吸附过程更符合 Freundlich 模型。分析吸附模型参数可知, 改性生物炭 MBC、SBC 和 HBC 中, SBC 对 Cu^{2+} 的吸附能力更强, 其理论吸附量可以达到 230.20 mg/g , 该结果可为改性生物炭对 Cu^{2+} 污染水体的治理提供理论依据。

关键词: 生物炭; 化学改性; 表征技术; 吸附特性; 铜离子

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202210107

中图分类号: S21

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2023)-08-0222-09

杨婷婷, 黄艳艳, 柳维扬, 等. 三种改性小麦秸秆生物炭表征及其对 Cu^{2+} 的吸附性能 [J]. 农业工程学报, 2023, 39 (8): 222-230. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202210107 <http://www.tcsae.org>

YANG Tingting, HUANG Yanyan, LIU Weiyang, et al. Characterization of three kinds of modified wheat straw derived biochars and their sorption capacity for Cu^{2+} [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2023, 39(8): 222-230. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202210107 <http://www.tcsae.org>

0 引言

近年来, 中国环境污染问题依旧严峻, 如铜矿开采、机械制造、金属加工废水的排放、含铜农药的使用等造成了较严重的铜污染^[1], 受污染地区土壤中的铜逐渐超出了自身的承载能力, 进而引起了土壤退化、农作物生长不良等现象, 严重时还会造成农作物死亡^[2-3]。过去 50 a 中, 全球各种方式的铜排放量高达 $9.39 \times 10^5 \text{ t}$, 其中, 中国土壤铜的点位超标率为 2.1%^[4], 在四川、云南、广东与湖南交界处出现较大面积的铜污染高值区, 部分农田土壤中全铜质量分数可达 115.8 mg/kg , 有些地区甚至达到了 $1\ 000 \text{ mg/kg}$ ^[5]。并且由于铜污染的隐蔽性、累积性和不可逆转性等特点, 受到了国内外环境保护机构的极大重视。中国国家生态环境部于 2022 年发布的进一步加强重金属污染防控文件 (环固体 (2022) 17 号) 中明确

表示在未来几年需重点控制重有色金属矿采和冶炼业中铜等金属离子的排放, 并推动重金属污染的深度治理, 因此修复生态环境中的铜污染具有十分重要的现实意义。

针对铜污染的治理, 目前国内外研究主要有吸附、化学、沉淀、膜分离等方法, 但上述修复技术中部分存在二次污染、经济成本较高等不足。吸附法因其操作简单、高效廉价、二次污染小、可再生等优点被大量应用^[6]。生物炭作为一种新型吸附材料, 具有原材料来源广泛, 环境友好、吸附性能优异等特点, 逐渐成为了国内外重金属污染修复领域的研究热点^[7]。生物炭比表面积大且含有大量羧基、羰基、羟基等官能团, 使其具备良好的吸附表面、阳离子交换量大和螯合性能好等特点^[8], 通过物理吸附、沉淀反应、离子交换、阳离子- π 作用和螯合作用等方式来固定钝化重金属污染物^[9-10]。另外, 不同原材料中木质素和纤维素的含量不同, 对生物炭的孔隙结构和官能团组成也有一定影响, 木质素含量较高时形成的生物炭孔径结构也较为复杂, 比如花生壳生物炭与松木屑生物炭相比, 对铜离子具有更好的钝化效果^[11]。不同热解条件也显著影响生物炭的吸附特性, 如 500°C 热解制备的秸秆炭比 300°C 热解制备的秸秆炭具有更加丰富孔

收稿日期: 2022-10-14 修订日期: 2023-03-17

基金项目: 海南省自然科学基金 (321QN330); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (1630022022030); 海南省重大科技专项资助 (ZDKJ2021004)

联系方式: 杨婷婷, 研究方向为农业资源利用。Email: ytt988@126.com
*通信作者, 林清火, 研究员, 研究方向为新型肥料研发与数字化施肥。
Email: qinghuo@163.com

隙结构和更强的吸附性能^[12]。目前对生物炭在环境污染修复方面的效益与产品开发还有待深入研究, 尤其是生物炭在水环境污染治理的应用领域^[13]。

原始生物炭治理水环境中重金属污染的效果有限, 为了提高生物炭的吸附能力, 通过浸渍法加载不同元素的改性生物炭逐渐成为研究热点^[14]。有研究表明, 生物炭被不同溶液浸渍后会表现出更加复杂的孔径结构、更大的比表面积以及更丰富的官能团, 对阳离子重金属的钝化尤为高效^[15]。陶琳等^[16]研究的氯化镁改性生物炭对镉的理论吸附量可达到 763.12 mg/g, 是未改性生物炭的 11.15 倍; 段曼莉等^[17]研究的添加酸化纳米生物炭 (HNBA) 在土壤中吸附 Cu^{2+} 的性能最优, 对 Cu^{2+} 的最大吸附量比对照处理 (CK) 高 46.2%, 比未改性椰壳生物炭增强了 1.87 和 2.23 倍; BASTA 等^[18-19]学者研究发现, 经过 KOH 改性后的生物炭能够形成更大的比表面积并增加了大量的羟基官能团; CAI 等^[20]研究结果表明, 硅酸钠改性处理可增加改性生物炭中的二氧化硅、硅酸盐和 C-Si 的混合物, 而显著提高了其对镉的吸附效果。通过在生物炭上负载硅、镁等元素增强其对金属离子的吸附能力具有非常大的研究价值, 过氧化氢等物质也可通过表面氧化处理在生物炭表面嫁接羟基、羧基、羰基等官能团, 增强生物炭的表面亲水性, 提高其吸附能力。可见改性生物炭在污染治理领域中有巨大前景。

本研究选用了中国废弃生物质质量较大的小麦秸秆制备而成的生物炭为原材料, 利用环境友好型的硅酸钠溶液、氯化镁溶液、过氧化氢溶液对生物炭进行改性处理, 基于地球化学方法并结合扫描电镜-X 射线能量色散光谱 (SEM-EDS)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 等无损测定的光谱学方法, 通过相应材料表征分析, 探究改性前后生物炭的表面形貌特征、元素含量、物质晶体结构及官能团等性质的变化, 同时研究生物炭在水溶液中对 Cu^{2+} 的等温吸附和吸附动力学特性, 研究结果将对改性生物炭在铜污染修复治理方面提供一定的参考基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

本试验所用生物炭购买于河南省商丘三利能源有限公司出厂的小麦秸秆生物炭, 将其过筛后放入密封袋保存备用, 测得其 pH 值为 9.44, 含水率为 10.48%, 有机碳为 50.94%, 全氮为 1.14%, 全磷为 0.48%, 全钾为 2.43%, 碳氮比为 44.68。试验使用试剂主要有六水合氯化镁, 硅酸钠, 过氧化氢, 氢氧化钠, 硝酸铜, 硝酸钠等, 皆为分析纯药品。

1.2 改性生物炭的制备

1) 硅酸钠改性生物炭的制备

将生物炭与 8% 质量分数的硅酸钠溶液以 1:10 的固液比均匀混合, 置于 30 °C 的恒温摇床中以 180 r/min 的速度振荡 3 h, 随后固液分离将固体置于 70 °C 的烘箱中烘干至恒定质量, 放入 600 °C 的马弗炉中煅烧 3 h 后装入密封袋中保存备用。

2) 氯化镁改性生物炭的制备

将生物炭与 0.5 mol/L 的六水合氯化镁溶液以 1:20 的固液比均匀混合, 放在 30 °C 的恒温摇床中以 180 r/min 的速度振荡 3 h, 取出后将其置于 70 °C 的烘箱中烘干至恒定质量, 放入 600 °C 的马弗炉中煅烧 3 h, 待其冷却后与 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液以 1:15 的固液比混合, 放在 30 °C 的恒温摇床中以 180 r/min 的速度振荡 3 h, 取出后置于 70 °C 的烘箱中烘干至恒定质量。装入密封袋中保存备用。

3) 过氧化氢改性生物炭的制备

将生物炭与 5% 的过氧化氢溶液以 1:10 的固液比均匀混合, 置于 30 °C 的恒温摇床中以 180 r/min 的速度振荡 6 h, 取出后固液分离并将固体置于 70 °C 的烘箱中烘干至恒定质量, 装入密封袋中保存备用。

未改性生物炭, 硅酸钠改性生物炭, 氯化镁改性生物炭, 过氧化氢改性生物炭以下简称 BC, SBC, MBC, HBC。生物炭样品中的物质晶体组分采用粉末 X 射线衍射仪 (D8, Bruker AXS, 德国) 进行检测, 在 2θ 范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$, 步长为 0.01° 的范围内采集 XRD 谱图。采用 Jade 6 (Material Data, Inc.) 软件对 XRD 图谱进行处理, 并使用粉末衍射卡组 (the power diffraction file, PDF) 对样品中的成分进行鉴定, 比分析标准物质的 PDF 编号可知改性生物炭中主要含有以下 6 种物质: 石英 (SiO_2 , PDF: 46-1045)、方石英 (SiO_2 , PDF: 39-1425)、方解石 (CaCO_3 , PDF: 05-0586)、硅酸钙氢氧化物 ($\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}(\text{OH})_2$, PDF: 29-0381)、假硅石灰石 (CaSiO_3 , PDF: 31-0300) 和氢氧镁石 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, PDF: 07-0239)。

1.3 表征分析

采用比表面积与孔径分析仪对 BC, SBC, MBC, HBC 的比表面积及孔隙结构等进行分析, 使用傅立叶红外光谱仪 (尼高立 Is50) 分析改性前后生物炭中官能团种类的变化, 采用扫描电镜 (Tescan mira3 Zeiss sigma500) 及粉末 X 射线衍射仪 (D8, Bruker AXS, 德国) 分析生物炭样品的形貌特征与元素组成。

1.4 试验方法

选择 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型来描述 Cu^{2+} 的吸附过程, Langmuir 模型假设吸附进程为单分子层吸附, 适用于吸附热变化不大, 覆盖度较小且压力不大的吸附过程, 有利于分析反应机理。Freundlich 模型适用于多分子层吸附过程, 适用于化学吸附和物理吸附, 缺点是吸附位有限。但 2 种模型均能够更接近实际的描述微界面吸附过程^[21]。

1) 动力吸附试验

称取 4 种生物炭各 1 g 置于锥形瓶中, 分别加入 500 mL 浓度为 400 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液, 置于 30 °C 的摇床中以 180 r/min 的速度恒温振荡, 并在 5、10、20、30、60、120、240、360、480、720、1440 min 时进行取样, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后使用原子吸收光谱仪测定浓度。通过公式 (1) 计算吸附量。

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

式中 Q_e 为吸附平衡时吸附量, mg/g; C_0 和 C_e 分别为离子溶液中的初始浓度和平衡浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为生物炭的质量, g。

采用准一级动力模型 (2) 和准二级动力模型 (3) 对动力学吸附结果进行拟合, 其表达公式如下

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (3)$$

式中 t 为反应时间, min; Q_t 为 t 时刻对应的吸附量, mg/g; K_1 为准一级动力模型的吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力模型的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

2) 等温吸附试验

称取 4 种生物炭各 0.05 g 置于锥形瓶中, 配置一系列初始浓度为 10、20、40、60、80、100、200、300、400 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液, 以 0.01 mol/L 的 NaNO_3 作为背景电解质, 每个锥形瓶中分别加入 25 mL 各浓度 Cu^{2+} 溶液, 密封后将其置于 30 °C 的恒温摇床中以 180 r/min 的速度振荡 24 h, 取出后经 0.45 μm 微孔滤膜过滤并使用原子吸收光谱仪测定其浓度, 通过公式计算其吸附量。

分别用 Langmuir 模型 (4)、Freundlich 模型 (5) 对 4 种生物炭的等温吸附数据进行拟合, 根据吸附参数找出符合参数过程的等温吸附模型, 其表达公式如下

$$Q_e = \frac{KQ_{\max}C_e}{1 + KC_e} \quad (4)$$

$$Q_e = K_F Q_{\max} C_e^N \quad (5)$$

式中 Q_{\max} 为最大吸附量, mg/g; K 为 Langmuir 模型平衡系数, L/mg; K_F 为 Freundlich 模型的平衡系数, $(\text{mg}^{(1-N)} \cdot \text{L}^N)/\text{g}$; N 为 Freundlich 模型吸附强度参数。

2 结果与分析

2.1 比表面积及孔径分析

改性生物炭与未改性生物炭相比, 其形态结构会发生相应变化, 本试验通过扫描电镜, 比表面积和孔径分

析仪及红外光谱仪等表征技术对生物炭的形貌结构和官能团等性质的变化进行了分析对比, 其主要表征结果如表 1 所示。

表 1 生物炭物化参数

Table 1 Physicochemical parameters of biochar

处理 Treatment	pH 值 pH value	比表面积 Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容 Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 Average pore size/(nm)
BC	9.95	6.02	1.40	8.21
HBC	9.40	7.92	2.30	5.59
SBC	9.22	43.69	5.30	3.66
MBC	10.03	17.52	2.80	12.97

注: BC 为未改性生物炭; HBC 为过氧化氢改性生物炭; SBC 为硅酸钠改性生物炭; MBC 为氯化镁改性生物炭, 下同。

Note: BC indicate unmodified biochar; HBC indicate hydrogen peroxide modified biochar; SBC indicate Sodium silicate modified biochar; MBC indicate magnesium chloride modified biochar, the same below.

根据表中数据可以发现, 改性后的生物炭比表面积和孔容均有不同程度的增加, 比表面积从大到小依次为 SBC、MBC、HBC、BC。其中 BC 比表面积最小, 仅为 6.02 m^2/g , SBC 比表面积显著提高, 为 43.69 m^2/g , 相比 BC 增加了 6.25 倍, 增幅最大, MBC 与 HBC 比表面积分别为 17.52 与 7.92 m^2/g , 相比 BC 分别增加了 1.91 和 0.31 倍。本研究中改性生物炭比表面积的增加可能导致材料对污染物 Cu^{2+} 有更高的吸附能力。另外, 孔容从大到小依次为 SBC、MBC、HBC、BC, BC 孔容最小, 仅为 1.40 cm^3/g , SBC 孔容最大, 为 5.30 cm^3/g , 相比 BC 增加了 2.79 倍, 增幅最大。MBC 孔容为 2.80 cm^3/g , 相比 BC 增加了 1 倍, HBC 孔容为 2.30 cm^3/g , 相比 BC 增加了 0.64 倍。可以看出经过改性处理后生物炭孔容比未改性生物炭均有所增加, 改性后的生物炭可能具有为污染物提供更多吸附位点的潜力。在孔径大小方面, 改性前后生物炭的平均孔径均在 3.66~12.97 nm 之间, 说明其主要孔隙结构表现为中孔。

2.2 SEM 结果分析

4 种生物炭在 10 μm 级水平的 SEM 图像如图 1, 从图中可以看出 BC 表面较为光滑, 且具有较为明显的大孔隙结构, HBC 表面也较为光滑, 无明显微小颗粒物质生成, SBC、MBC 表面较为粗糙, 有明显的微小颗粒物和细小粉末状物质附着。

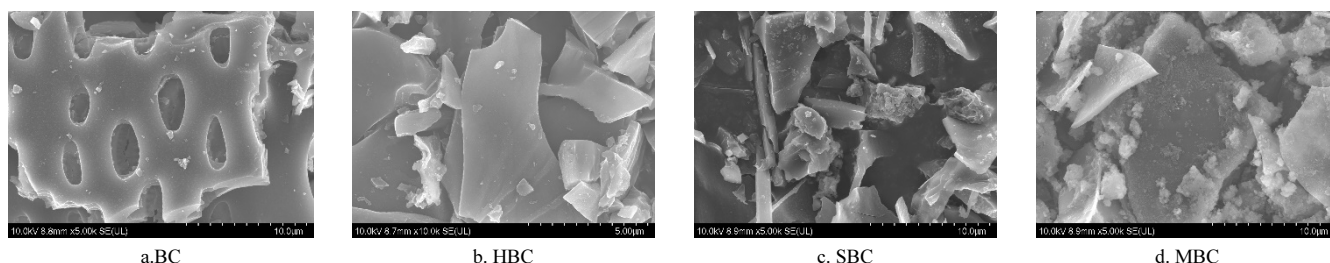


图 1 4 种生物炭电镜扫描图

Fig.1 SEM images of four kinds of biochar

2.3 EDS 结果分析

生物炭中各元素的含量可以影响其结构及吸附位点, 改性前后生物炭的 EDS 扫描结果和元素质量分数如表 2 和图 2 所示, 改性后生物炭含有的 C 元素质量分数均表现出不同程度的降低, O 元素均有所增加, 各种生

物炭的主要组成元素为 C, 其次为 O。BC 的 C 元素占比最高, 为 96.44%, MBC 的 C 元素质量分数最小, 为 71.23%, 从大到小依次为 BC、HBC、SBC、MBC。O 元素从大到小依次为 MBC、SBC、HBC、BC, 说明改性处理增加了生物炭中 O 的质量分数, 降低了生物炭中 C 的

质量分数。硅酸钠改性主要增加了 SBC 中 Si 的质量分数，较 BC 增加了 5.22 个百分点，氯化镁改性主要增加了 MBC 中 Mg 的质量分数，较 BC 增加了 8.51 个百分点。图 2 中 SEM-EDS 的试验结果可知，BC 上主要分布的是 C 元素，即小麦秸秆生物炭上主要以含 C 官能团为主；HBC 上除了含 C 的生物炭骨架外，明显有少量 O 元素的分布，即双氧水改性增加了生物炭上 O 的质量分数；SBC 上除了含 C 的炭骨架外，附着的微米级（2~10 μm）小颗粒主要含 Si 和 O 元素，即硅酸钠改性处理后含 Si 和 O 的微小颗粒在生物炭表面大量负载；MBC 上除了含 C 的炭骨架外，附着的微米级（1~10 μm）小颗粒主要含 Mg

和 O 元素，即氯化镁改性处理可使生物炭上大量负载含 Mg 和 O 的微小颗粒；这些改性处理使生物炭上增加了含 O、含 Si 和含 Mg 的官能团，可能会增加改性生物炭结合污染物的吸附位点。

表 2 生物炭中主要元素的质量分数
Table 2 Content of main elements in biochar

处理 Treatment	C/%	O/%	Mg/%	Si/%	P/%	K/%
BC	96.44	2.52	0.44	0	0.13	0.47
HBC	92.65	5.43	0.37	0.25	0.37	0.92
SBC	80.57	11.69	0.96	5.22	0.4	1.15
MBC	71.23	18.06	8.95	1.27	0.27	0.22

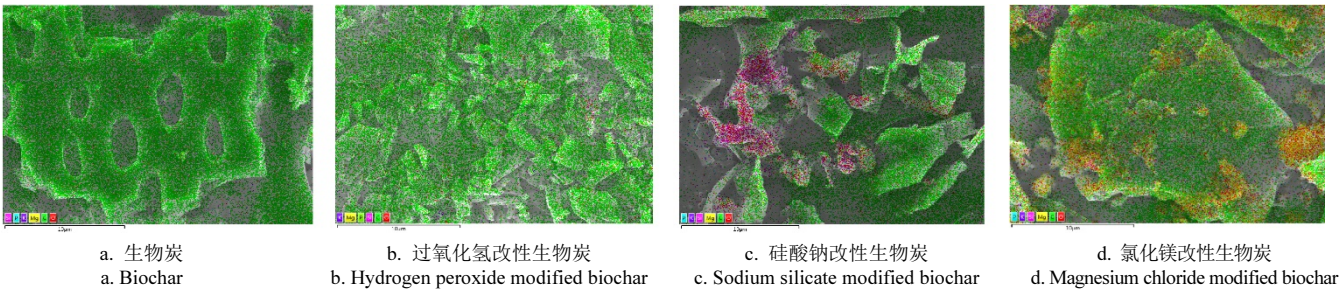


图 2 4 种生物炭的电镜能量色散元素分布图像
Fig.2 Electron microscope energy dispersive element distribution image of four kinds of biochar

2.4 XRD 结果分析

生物炭材料的 XRD 结果如图 3 所示，未改性处理的 BC 中主要存在石英（SiO₂，2θ 为 26.7°、50.1° 和 60.0°）、方石英（SiO₂，21.9° 和 36.0°）、硅酸钙氢氧化物（Ca₄Si₅O₁₃(OH)₂，28.3°）、方解石（CaCO₃，29.3° 和 39.4°）以及假硅石灰石（CaSiO₃，40.6°）的晶体结构峰；HBC 中主要存在石英（26.7°、50.1° 和 60.0°）、方解石（29.3°、39.4°、43.1° 和 48.4°）、硅酸钙氢氧化物（28.3°）以及假硅石灰石（40.6°）的晶体结构峰；MBC 中主要存在氢氧镁石（Mg(OH)₂，18.4°、37.9°、50.8°、58.5° 和 68.1°）、石英（26.7°、50.1° 和 60.0°）以及方解石（29.3°、43.1° 和 48.4°）的晶体结构峰；SBC 主要存在石英（20.9°、26.7°、50.1°、60.0° 和 68.4°）、方解石（29.3°、39.4°、43.1° 和 48.4°）、假硅石灰石（27.5° 和 40.6°）以及硅酸钙氢氧化物（28.3°）的晶体结构峰。可以发现改性后生物炭的衍射峰变多，HBC 出现了新的方解石衍射峰，MBC 出现了氢氧镁石衍射峰，SBC 出现了新的方解石和假硅石灰石衍射峰，且石英衍射峰强度变大，说明改性试剂与生物炭发生了化学反应，改性后的生物炭中已成功负载了相应结构，有利于重金属离子的吸附。

2.5 FTIR 分析

改性后生物炭官能团也会发生一定程度的改变，从而影响其对污染物的吸附能力，因此，改性前后生物炭上官能团的种类与含量有待测定，各生物炭红外光谱分析结果如下。

通过图 4 对比 BC、HBC、MBC 和 SBC 这 4 种生物炭的红外谱图可以发现，总体上双氧水改性可较小程度地增大生物炭上官能团的峰强，而硅酸钠和氯化镁改性可较大程度地增加生物炭上官能团的峰位，且增大部分

官能团的峰强（图 4）。

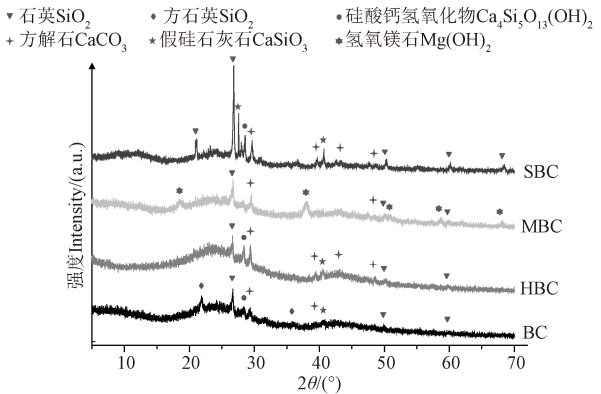


图 3 4 种生物炭的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of four kinds of biochar

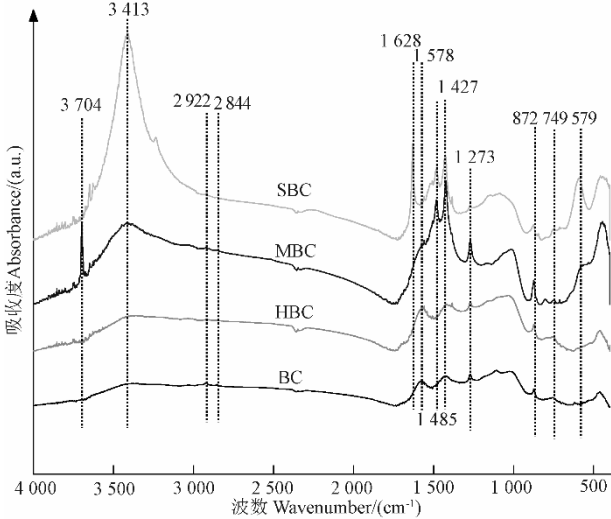


图 4 4 种生物炭红外光谱
Fig.4 FTIR of four kinds of biochar

具体分析发现,与BC的谱峰,HBC在872、1578和3413 cm^{-1} 处峰强度有一定程度增大,主要是由炭骨架上芳烃C-H变形振动、 β -二酮的C=O伸缩振动和羟基O-H伸缩振动增强引起的,另外,其生物炭骨架上烷烃支链-CH₂CO-中C-H发生变形振动,-COOH中C=O发生伸缩振动,说明H₂O₂改性增加了生物炭上-CH₂CO-和-COOH官能团;MBC在1273与3704 cm^{-1} 附近的峰大幅增强,其附近尖锐的峰主要是-OH变形和伸缩振动峰,并且MBC在1427与1485 cm^{-1} 处存在较强峰,该处的峰主要是-O-CH₂-O-中-CH变形振动引起的;SBC在579、1628和3413 cm^{-1} 附近的峰大幅增强。主要是由Si-C结构振动、C=O伸缩振动和羟基O-H伸缩振动大幅增强引起的,这可能与含Si官能团与炭表壁含C官能团结合负载、负载过程中硅酸盐和羧基之间的相互作用以及Si-OH官能团的振动有关。综上所述,改性后3种生物炭的官能团均得到了增强,这些增强的活性基团在吸附过程中发挥着重要作用,相比BC能够更好的与重金属离子发生表面络合等化学吸附反应^[22],达到增强吸附能力的目的。

2.6 吸附动力学分析

在Cu²⁺溶液初始浓度为400 mg/L的条件下,4种生物炭在24 h内对Cu²⁺的吸附过程如表3、图5所示。采用准一级、准二级动力学方程对吸附结果进行拟合可以发现,吸附过程分为快速吸附和缓慢吸附2个阶段,在吸附过程的前10 min内吸附量基本达到饱和状态,为快速吸附阶段,因为此时生物炭与水溶液中Cu²⁺的浓度含量差距较大,吸附势大,生物炭表面的吸附位点较多,吸附速率较快,随后生物炭表面的吸附位点变少,吸附速率变慢,逐渐达到更加饱和状态^[23]。由吸附动力学模型拟合参数可知,BC、MBC、SBC、HBC的准一级动力学模型R²均大于准二级动力学模型,可以说明一级动力学模型能够更好的描述BC、HBC、MBC、SBC对Cu²⁺的吸附动力学行为,吸附过程为单一因子影响的表面吸附。吸附速率常数K₁和K₂可以反映吸附过程的快慢,其值越大,说明Cu²⁺吸附速率越快,达到平衡所需时间越短^[24]。从表中可知:HBC对Cu²⁺吸附速率最快,SBC对Cu²⁺的吸附速率最慢。

表3 4种生物炭对Cu²⁺的吸附动力学模型拟合参数
Table 3 Adsorption kinetic model fitting parameters of four kinds of biochar for Cu²⁺

处理 Treatment	准一级动力学模型 Quasi-first-order dynamics			准二级动力学模型 Quasi-second-order dynamics		
	Q _e	K ₁	R ²	Q _e	K ₂	R ²
BC	147.2969	0.5149	0.9969	146.2007	1.7977	0.9915
HBC	146.0884	0.7097	0.9918	146.3290	0.0593	0.9915
MBC	157.6547	0.6080	0.9751	156.9346	4.9056	0.9731
SBC	158.9293	0.4632	0.9777	157.3692	1.2689	0.9694

注:Q_e为吸附平衡时吸附量;K₁为准一级动力学模型的吸附速率常数;K₂为准二级动力学模型的吸附速率常数。
Note: Q_e is the adsorption amount at adsorption equilibrium; K₁ is the adsorption rate constant of quasi-first-order dynamic model; K₂ is the adsorption rate constant of the quasi-second-order dynamic model.

2.7 等温吸附分析

Langmuir等温线方程会假设生物炭包含多个相同的结合位点,每个吸附物与每个结合位点的结合是相同的,并且互不干扰,Freundlich等温吸附方程为经验方程,适

用于异质表面吸附,并能预测溶液中离子浓度增加时,吸附在固体表面吸附质的增加情况。4种生物炭对水溶液中,拟合参数详见表4,Cu²⁺的等温吸附拟合曲线如图6所示,不同浓度条件下BC,MBC,SBC吸附Cu²⁺的拟合参数R²均表现为Langmuir大于Freundlich,说明Langmuir模型能够更好的描述BC,MBC,SBC对Cu²⁺的等温吸附行为,此吸附过程为单分子层吸附,而HBC对Cu²⁺的等温吸附行为用Freundlich模型能够更好的描述,表明HBC对Cu²⁺的等温吸附过程为多分子层吸附,Langmuir模型中的K与吸附剂和吸附质的性质以及温度有关,其值越大,表示吸附剂的吸附性能越强^[25],根据对符合Langmuir模型的3种生物炭中K值的分析,可以看出K值从大到小依次为SBC、MBC、BC,表明对Cu²⁺的吸附性能SBC优于MBC,且两者均优于BC。

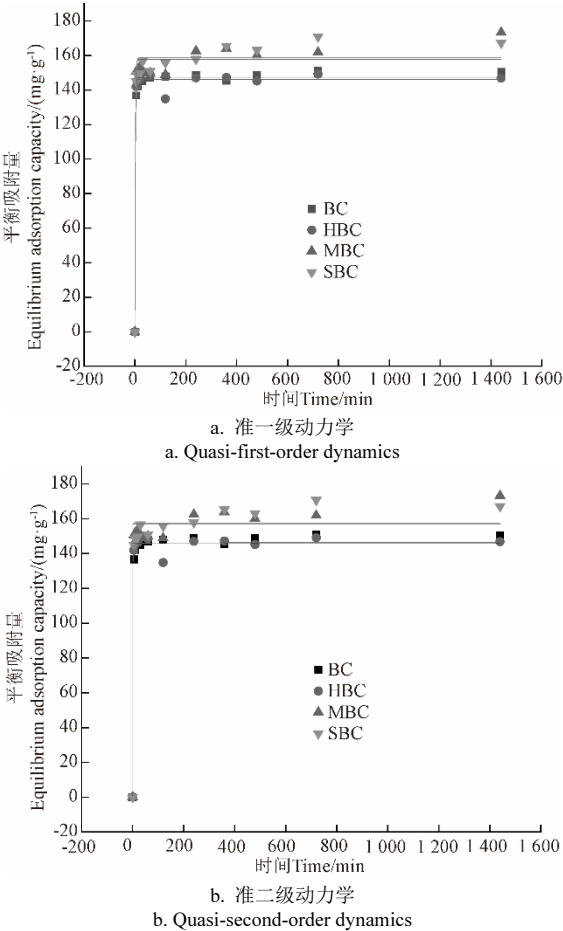


图5 4种生物炭对Cu²⁺的动力学吸附曲线
Fig.5 Adsorption kinetics of four kinds of biochar for Cu²⁺

表4 不同生物炭对Cu²⁺的等温吸附拟合参数
Table 4 Adsorption isothermal model fitting parameters of four kinds of biochar for Cu²⁺

处理 Treatment	Freundlich			Langmuir		
	K _F	1/N	R ²	Q _m	K	R ²
BC	24.72	3.00	0.96	168.23	0.06	0.97
HBC	17.94	2.31	0.97	43.46	2.50	0.70
MBC	31.02	2.90	0.94	187.31	0.51	0.98
SBC	60.23	3.66	0.93	230.20	0.90	0.95

注:K_F为Freundlich模型平衡系数;N为Freundlich模型吸附强度参数;Q_m为最大吸附量;K为Langmuir模型平衡系数。
Note: K_F is the equilibrium coefficient of Freundlich model; N is the adsorption strength parameter of Freundlich model; Q_m is the maximum adsorption capacity; K is the equilibrium coefficient of Langmuir model.

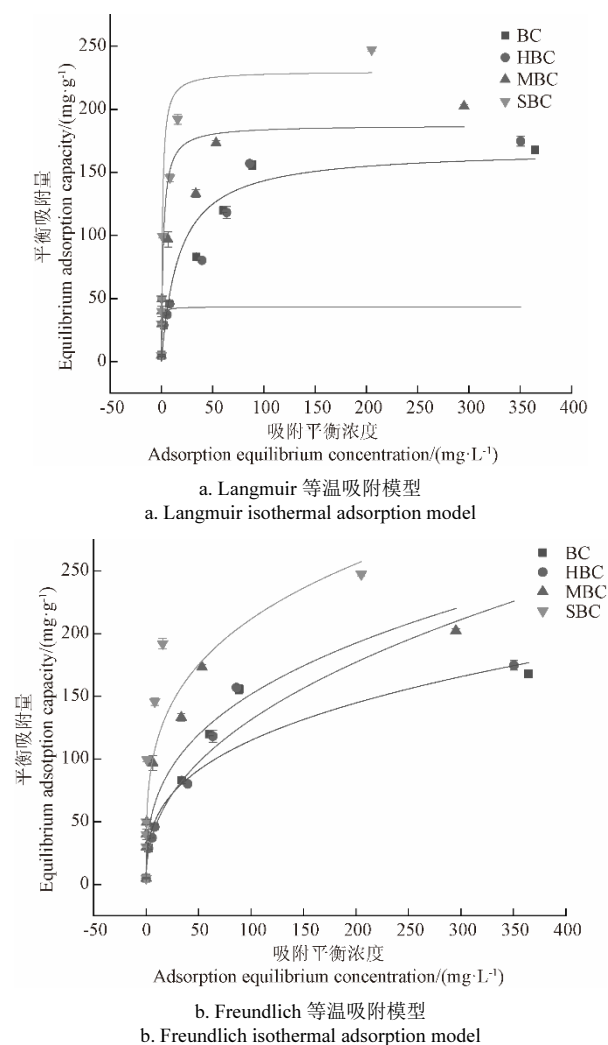


图 6 4 种生物炭对 Cu^{2+} 的等温吸附曲线
Fig.6 Adsorption isotherms of four kinds of biochar for Cu^{2+}

3 讨论

3.1 改性处理对生物炭理化特性的影响

本文 SEM-EDS 结果分析表明, 双氧水改性可能大幅增加了小麦秸秆生物炭上的含氧官能团, 从而明显增加了 HBC 上 O 的百分含量; 硅酸钠改性可能使小麦秸秆生物炭上大量附着了含 Si 化合物颗粒, 从而明显增加了 SBC 上 O 与 Si 的百分含量; 氯化镁改性可能使小麦秸秆生物炭上大量附着了含 Mg 化合物颗粒, 从而明显增加了 MBC 上 O 与 Mg 的含量 (表 2)。LI 等^[26]研究发现, 双氧水改性处理可显著增加改性生物炭中的含氧官能团; CAI 等^[20]报道, 硅酸钠对油茶壳生物炭进行改性处理, 可增加其表面硅酸盐等基团的含量; SHEN 等^[27]研究发现 MgCl_2 改性处理明显增加了玉米穗秆生物炭上的氧化镁颗粒。在生物炭表征分析方面, CAI 等^[20]研究的硅酸钠改性油脂山茶花生物炭相比其原始生物炭比表面积最大增幅仅为 1.12 倍, 与本研究中的 6.25 倍相比增幅较小。SHEN 等^[27]研究的氧化镁改性玉米秸秆生物炭与对照相比 C 的质量分数下降, 与本研究结果一致, 其 Mg 的质量分数达到了 21.74%, 高于本研究中的氯化镁改性小麦秸秆生物炭中 Mg 的质量分数 (18.06%), 另外, 其未

改性生物炭比表面积仅为 $0.07\text{m}^2/\text{g}$, 经过氯化镁改性后达到了 $26.56\text{m}^2/\text{g}$ 。造成本研究表征结果与其他表征结果产生各种差异的原因可能是本试验中的 Mg 煅烧不彻底, 反应不完全以及制备生物炭原材料的不同, 需要进一步研究进行证明。

而 FTIR 结果分析表明, 在生物炭材料的主要官能团方面, 过氧化氢改性处理增加的 -OH 和 -COOH 官能团主要发生在小麦秸秆生物炭骨架表面并对 C-H 造成了一定的变形影响, 且 -COOH 与 -COOH 反应后形成了 β -二酮配体结构; 这与 WU 等^[28]关于双氧水改性处理椰纤维生物炭的研究报道中的 FTIR 结果类似。硅酸钠改性处理明显增加了生物炭上的含 Si 官能团谱峰, 证明硅酸钠改性处理成功的在生物炭上负载了含 Si 化合物; 这与 CAI 等^[20]关于硅酸钠对油茶壳生物炭改性报道中 FTIR 的结果类似。镁改性处理明显增加了生物炭上的 -OH 官能团谱峰, 可能是改性处理后负载在生物炭上的含 Mg 化合物表面丰富的 -OH 官能团造成的; 1472 和 1458cm^{-1} 处的峰主要是 -O-CH₂-O- 中 -CH 变形振动引起的, 证明氯化镁改性处理成功在生物炭上负载了镁颗粒; 这与 SHEN 等^[27]关于镁对玉米穗秆生物炭改性报道中 FTIR 的结果相似。

分析 XRD 结果可知, 与 BC 相比, 过氧化氢改性处理, 可使 HBC 中的方石英 (SiO_2 , 21.9° 和 36.0°) 晶体结构峰明显减弱甚至消失, 而使 HBC 中硅酸钙氢氧化物 (28.3°) 的晶体结构峰明显增强。这可能是过氧化氢溶液环境促使 BC 中的方石英与含 Ca 氧化物反应形成更多的硅酸钙氢氧化物所致; 氯化镁改性处理, 明显增加了 MBC 中的氢氧镁石 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, 18.4° 、 37.9° 、 50.8° 、 58.5° 和 68.1°) 的晶体结构峰, 说明改性处理的过程中使 MBC 中形成了氢氧化镁晶体颗粒; 硅酸钠改性处理, 明显增强了 SBC 中的假硅石灰石 (27.5° 和 40.6°)、硅酸钙氢氧化物 (28.3°) 与石英 (20.9° 、 26.7° 、 50.1° 、 60.0° 和 68.4°) 的晶体结构峰, 说明改性处理使 SBC 中形成了更多上述含 Si 化合物。董双快等^[29]研究的棉花秸秆生物炭主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20.8°)、 $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20.8°)、 C_{60} (26.5° 、 32.5° 和 40.4°)、 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (23.5° 、 30.9° 、 39.3° 和 40.4°) 和 CaCO_3 (43.2°)。与本研究中的 XRD 结果存在差异, 但都含有碳酸钙等物质, 且 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性后的棉花秸秆生物炭中含铁化合物也相应增加, 与本试验中硅化合物等物质增加的结果相似。

总体而言, 本研究使用的原始小麦秸秆生物炭的比表面积远远大于 SHEN 等^[27]研究的玉米秸秆生物炭的比表面积, 且经过硅酸钠改性后比表面积增幅巨大, 而不同改性处理使得生物炭上含有改性元素的官能团含量及形成的化合物也出现了增加, 本试验结果可以为改性生物炭的研究提供参考价值。

3.2 改性生物炭对重金属离子吸附性能的影响

本研究中的改性生物炭对 Cu^{2+} 吸附过程均符合准一级吸附动力学模型, 且 BC、MBC 与 SBC 对 Cu^{2+} 的最大理论吸附量分别为 168.23、187.31、230.20 mg/g 。但陆漫漫等^[30]研究的 MnOx 负载生物质炭及汪怡等^[31]研究的玉米秸秆改性生物炭对 Cu^{2+} 的吸附动力学过程均更符合准

二级吸附动力学模型, 其对 Cu^{2+} 的最大理论吸附量分别为 107.53 mg/g 和 35.21 mg/g, 商中省等^[32]研究的改性核桃壳基生物炭对 Cu^{2+} 的最大吸附能力为 61.35 mg/g, 是其未改性核桃壳基生物炭的 5.3 倍。CAI 等^[20]研究的高比例硅酸钠改性油脂山茶花生生物炭对镉离子的吸附量可达到 211.49 mg/g。乔洪涛等^[33]研究发现磁流体改性能使 Fe_3O_4 在肉骨生物炭表面均匀分布, 并使改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量提高 160%。谭丹等^[34]所研究的高低硅秸秆生物炭在 300℃ 热解条件下对 Cd^{2+} 的吸附在吸附量达到最高, 为 390.57、377.70 mg/g, 几乎达到了完全吸附, 其使用的高硅生物炭内部含硅量达到了 17.88%, 而含硅量高的生物炭往往存在着更大的比表面积和孔体积, 为吸附金属离子提供了良好条件; 并且高硅生物炭具有较多可交换硅酸盐通过沉淀参与吸附过程^[35], 谭丹等^[34]研究的低硅秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附也有较好效果, 上述研究均充分说明不同元素的负载改性可增加生物炭对重金属的去除效果, 但不同改性生物炭对不同重金属去除的提升效果差异较大, 其原因主要是生物炭原料、生物炭热解温度、改性方法和吸附的金属离子不同, 而使吸附过程中的重要结合位点的特性以其对金属离子吸附机理存在差异所导致。本研究将为改性生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能优化提供参考基础。

4 结 论

1) 与对照相比, 不同改性方法制备的生物炭形态结构均发生了变化, 生物炭表面负载了改性试剂所含主要元素增加的含 O、Si 和 Mg 的官能团与化合物。总体上, SBC 的改性后变化程度最大, 其比表面积和孔容分别增加了 6.25 与 2.79 倍, 且含氧官能团的峰值也最强。

2) 通过吸附动力学和等温吸附模型分析得出, 4 种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附动力学过程均更加符合准一级动力模型。BC、MBC、SBC 对 Cu^{2+} 的等温吸附符合 Langmuir 模型, HBC 对 Cu^{2+} 的等温吸附符合 Freundlich 模型。并且较对照生物炭 BC、SBC 和 MBC 对 Cu^{2+} 的吸收能力均得到了增强, 其中 SBC 对 Cu^{2+} 的理论吸附量最大, 吸附效果最好。

参 考 文 献

- [1] 陈维良. 磁性铜离子印迹吸附材料的制备及性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
CHEN Weiliang. Synthesis and Properties of Cu^{2+} Magnetic Imprinted Absorbent[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [2] 徐金玉, 王伟伟, 王惠, 等. 铜污染土壤的生物修复研究进展[J]. 生物工程学报, 2020, 36(3): 471-480.
XU Jinyu, WANG Weiwei, WANG Hui, et al. Progress in bioremediation of copper-contaminated soils[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2020, 36(3): 471-480. (in Chinese with English abstract)
- [3] DEMARCO C F, QUADRO M S, SELAU C F, et al. Bioremediation of aquatic environments contaminated with heavy metals: A review of mechanisms, solutions and perspectives[J]. Sustainability, 2023, 15(2): 1411.
- [4] 王萌, 李杉杉, 李晓越, 等. 我国土壤中铜的污染现状与修复研究进展[J]. 地学前缘, 2018, 25(5): 305-313.
WANG Meng, LI Shanshan, LI Xiaoyue, et al. An overview of current status of copper pollution in soil and remediation efforts in China[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(5): 305-313. (in Chinese with English abstract)
- [5] 赵颖颖. 修复材料对水土中 Cu 污染的修复研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2021.
ZHAO Yingying. Study on Remediation of Cu Pollution in Soil and Water by Remediation Materials[D]. Hefei: Anhui Agriculture University, 2021. (in Chinese with English abstract)
- [6] ZHU Q H, WU J, WANG L L, et al. Adsorption characteristics of Pb^{2+} onto wine lees-derived biochar[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, 97(2): 294-299.
- [7] ZHANG Xinying, GU Panxue, LIU Xiaoyan, et al. Effect of crop straw biochars on the remediation of Cd-contaminated farmland soil by hyperaccumulator *bidens Pilosa* L[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 219: 112332.
- [8] 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)
- [9] 崔红标, 王昱茗, 叶回春, 等. 不同内源重金属生物炭对 Cu 和 Cd 吸附及其对老化作用的响应[J]. 农业工程学报, 2020, 36(24): 203-210.
CUI Hongbiao, WANG Yuming, YE Huichun, et al. Adsorption of Cu and Cd by biochars with various contents of endogenous heavy metals and their responses to aging[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(24): 203-210. (in Chinese with English abstract)
- [10] 高亮, 李志合, 易维明, 等. 棉秆生物炭去除水中 Pb^{2+} 吸附机理的量化分析[J]. 农业工程学报, 2022, 38(3): 230-238.
GAO Liang, LI Zhihe, YI Weiming, et al. Quantifying the adsorption mechanisms of Pb^{2+} 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)
- [11] 周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 等. 花生壳和松木屑制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. 生态环境学报, 2016, 25(3): 523-530.
ZHOU Dandan, WU Wenwei, ZHAO Jing, et al. Study on the adsorption of Cu^{2+} to biochars produced from peanut shells and pine chips[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(3): 523-530. (in Chinese with English abstract)
- [12] 简敏菲, 高凯芳, 余厚平. 不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1757-1765.
FU Minfei, GAO Kaifang, YU Houping. Effects of different pyrolysis temperatures on the preparation and characteristics of biochar from rice straw[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(5): 1757-1765. (in Chinese with English abstract)
- [13] 陈璐. 生物炭与刺苦草联合修复湖泊水体铜污染研究[D]. 南昌: 南昌工程学院, 2018.
CHEN Lu. Study on Remediation of Copper-Polluted Lake Water Using both Biochar and a Submerged Macrophyte, *Vallisneria Spirulosa*[D]. Nanchang: Nanchang Institute of Technology, 2018. (in Chinese with English abstract)

- [14] LIANG Meina, LU Lin, HE Huijun, et al. Applications of biochar and modified biochar in heavy metal contaminated soil: A descriptive review[J]. Sustainability, 2021, 13(24).
- [15] 张倩茹, 冀琳宇, 高程程, 等. 改性生物炭的制备及其在环境修复中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 913-925.
- ZHANG Qianru, JI Linyu, GAO Chengcheng, et al. Preparation of modified biochar and its application in environmental remediation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(5): 913-925. (in Chinese with English abstract)
- [16] 陶琳. MgCl_2 改性巨菌草生物炭对 Cd^{2+} 的吸附机理及钝化效果研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
- TAO Lin. Adsorption Mechanism and Passivation Effect of MgCl_2 Modified *Pennisetum Giganteum* Z.X.Lin Biochar on Cd^{2+} [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021. (in Chinese with English abstract)
- [17] 段曼莉, 李志健, 刘国欢, 等. 改性生物炭对土壤中 Cu^{2+} 吸附和分布的影响[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(2): 150-155, 160.
- DUAN Manli, LI Zhijian, LIU Guohuan, et al. Effects of modified biochar on adsorption and distribution of Cu^{2+} in soil[J]. Environmental Pollution & Control, 2021, 43(2): 150-155, 160. (in Chinese with English abstract)
- [18] BASTA A H, FIERRO V, EL-SAIED H, et al. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(17): 3941.
- [19] OH G H, CHONG R P. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity[J]. Fuel, 2002, 81(3): 327-336.
- [20] CAI T, LIU X L, ZHANG J C, et al. Silicate-modified oil-tea camellia shell-derived biochar: A novel and cost-effective sorbent for cadmium removal[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 281: 125390.
- [21] 赵旭, 王毅力, 郭瑾珑, 等. 颗粒物微界面吸附模型的分形修正: 朗格缪尔(Langmuir)、弗伦德利希(Freundlich)和表面络合模型[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 52-57.
- ZHAO Xu, WANG Yili, GUO Jinlong, et al. Modification of the micro-interface adsorption model on particles with fractal theory-Langmuir, Freundlich and surface complexation adsorption model[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(1): 52-57. (in Chinese with English abstract)
- [22] 宋香琳, 李亚科, 李栋, 等. 花生壳生物炭的改性及其吸附 Pb^{2+} 性能研究[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(6): 43-50.
- SONG Xianglin, LI Yake, LI Dong, et al. Modification of peanut shell biochar and its adsorption properties of Pb^{2+} [J]. Biomass Chemical Engineering, 2022, 56(6): 43-50. (in Chinese with English abstract)
- [23] 肖光莉, 郭新欣, 韩熙, 等. 热空气氧化改性生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 西南农业学报, 2021, 34(12): 2765-2774.
- XIAO Guangli, GUO Xinxin, HAN Xi, et al. Study on adsorption characteristics of cadmium by thermal air oxidation modified biochar[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2021, 34(12): 2765-2774. (in Chinese with English abstract)
- [24] 魏存, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 铁改性稻壳生物炭对铵态氮的吸附效果研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2021, 27(4): 595-609.
- WEI Cun, LYU Haohao, WANG Yuying, et al. Adsorption effectiveness of ammonium nitrogen by iron-modified rice husk biochars[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2021, 27(4): 595-609. (in Chinese with English abstract)
- [25] 刘立, 赵美花, 张朝升, 等. 花生壳生物炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附及影响因素分析[J]. 中国给水排水, 2018, 34(17): 58-62.
- LIU Li, ZHAO Meihua, ZHANG Chaosheng, et al. Analysis of performance and influencing factors of Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption by peanut shell biochar[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(17): 58-62. (in Chinese with English abstract)
- [26] LI J, WANG S L, ZHENG L, et al. Spectroscopic investigations and density functional theory calculations reveal differences in retention mechanisms of lead and copper on chemically-modified phytolith-rich biochars[J]. Chemosphere, 2022, 301: 134590.
- [27] SHEN Z T, ZHANG J Z, HOU D Y, et al. Synthesis of MgO-coated corn cob biochar and its application in lead stabilization in a soil washing residue[J]. Environment International, 2019, 122: 357-362.
- [28] WU W, LI J, NIAZI N K, et al. Influence of pyrolysis temperature on lead immobilization by chemically modified coconut fiber-derived biochars in aqueous environments[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23: 22890-22896.
- [29] 董双快, 贾宏涛, 吴福飞. 改性生物炭的光谱表征及砷的吸附效果研究[J]. 水资源与水工程学报, 2020, 31(5): 51-55, 61.
- DONG Shuangkuai, JIA Hongtao, WU Fufei. Spectroscopic characterization of modified biochar and its adsorption capability of arsenic[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2020, 31(5): 51-55, 61. (in Chinese with English abstract)
- [30] 陆嫚嫚, 马洁晨, 张学胜, 等. MnO_x 负载生物质炭对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2297-2303.
- LU Manman, MA Jiechen, ZHANG Xuesheng, et al. The properties and mechanism of Cu^{2+} and Zn^{2+} sorption by MnO_x -loaded biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(10): 2297-2303. (in Chinese with English abstract)
- [31] 汪怡, 李莉, 宋豆豆, 等. 玉米秸秆改性生物炭对铜、铅离子的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(6): 1303-1313.
- WANG Yi, LI Li, SONG Doudou, et al. Copper and lead ion adsorption characteristics of modified corn stalk biochars[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(6): 1303-1313. (in Chinese with English abstract)
- [32] 商中省, 涂佳勇, 蔡毅猛, 等. 高锰酸钾改性核桃壳基生物炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. 天津科技大学学报, 2020, 35(5): 25-31, 65.
- SHANG Zhongsheng, TU Jiayong, CAI Yimeng, et al. Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution with walnut shell biochar modified by KMnO_4 [J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2020, 35(5): 25-31, 65. (in Chinese with English abstract)
- [33] 乔洪涛, 李海龙, 赵保卫, 等. 磁流体改性制备磁性肉骨生物炭及其对 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 农业工程学报, 2021, 37(12): 199-206.
- QIAO Hongtao, LI Hailong, ZHAO Baowei, et al. Preparation of magnetic meat and bone meal biochar modified by magnetic fluid and its adsorption properties for Cd^{2+} [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(12): 199-206. (in Chinese with English abstract)
- [34] 谭丹, 王衡, 梅闯, 等. 高低硅秸秆生物炭的表征及对 Cd^{2+} 的吸附特性与机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2):

339-351.

TAN Dan, WANG Heng, MEI Chuang, et al. Characteristics and mechanisms of Cd^{2+} adsorption by high and low-silicon straw biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023,

42(2): 339-351. (in Chinese with English abstract)

[35] FEI Y, ZHANG Z, YE Z, et al. Roles of soluble minerals in Cd sorption on to rice straw biochar[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 113: 64-71.

Characterization of three kinds of modified wheat straw derived biochars and their sorption capacity for Cu^{2+}

YANG Tingting^{1,2}, HUANG Yanyan^{1,3}, LIU Weiyang², ZHANG Jingmin¹, YANG Hongzhu¹, LI Jianhong¹, LIN Qinghuo^{1,3*}

(1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Science /State Key Laboratory Incubation Base for Cultivation & Physiology of Tropical Crops, Haikou 571101, China; 2. College of Agriculture, Tarim University, Alar 843300, China; 3. Danzhou Soil Environment of Rubber Plantation, Hainan Observation and Research Station, Danzhou 571737, China)

Abstract: Copper pollution has posed a serious threat to the ecologic environment in recent years, particularly for concealment, accumulation, and irreversibility. Fortunately, biochar can serve as a new adsorption material, due to the available raw materials, environmentally friendly, and excellent adsorption performance. However, it is still limited to the effect of pristine biochar on heavy metal pollution in the water environment. The modified biochars have been prepared to improve the adsorption capacity, where the different elements can be loaded onto the pristine biochar. Among them, impregnation is one of the main approaches to modified biochars. In this study, three kinds of chemically modified wheat straw-derived biochar were prepared as the adsorbents for the remediation of Cu^{2+} pollution in soils and waters. A systematic investigation was implemented to determine the performance of these biochars on Cu^{2+} sorption in an aqueous solution. The wheat straw-derived biochar was modified with sodium silicate, magnesium chloride, and hydrogen peroxide solution. Scanning electron microscopy (SEM) combined with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Fourier infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the surface morphology and functional groups on the biochars before and after modification. The sorption kinetic and isotherm models were selected to explore the sorption characteristics of biochars for Cu^{2+} in the aqueous solution. The result showed that the sodium silicate-modified biochar (SBC) shared the largest specific surface area and micropore volume of $43.69 \text{ m}^2/\text{g}$ and $5.30 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively, which increased by 6.25 and 2.79 times, compared with the unmodified biochar ($6.02 \text{ m}^2/\text{g}$ and $1.40 \text{ cm}^3/\text{g}$). The SEM-EDS showed that there was a decrease in the elemental C content in the modified biochars of SBC, whereas, an increase was observed in the elemental O content, with the largest changes in the elemental C and O content. By contrast, the Si and Mg-containing particles were loaded on the SBC surface and magnesium chloride-modified biochar (MBC). The FTIR showed that the peak value of functional groups was enhanced after modification. But there was a small enhancement degree of hydrogen peroxide modification, while the large one was in the SBC and MBC. In addition, the pseudo-first-order model was established to express the sorption kinetics of Cu^{2+} on the BC, MBC, SBC, and hydrogen peroxide-modified biochar (HBC). Moreover, the Langmuir model was fitted for the sorption isotherms of Cu^{2+} on the unmodified biochar, MBC, and SBC, whereas, the Freundlich model was for the Cu^{2+} on the HBC. The sorption model parameters demonstrated that the SBC shared the stronger sorption capacity for Cu^{2+} with a theoretical sorption amount of 230.20 mg/g , compared with the MBC, SBC, and HBC. The findings can provide a theoretical basis for the treatment of Cu^{2+} contaminated water using modified biochars.

Keywords: biochar; chemical modification; characterization technology; sorption capacity; Cu^{2+}