



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202107123

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

杨雅芃, 张超兰, 陈俊先, 等. KOH 活化制备蚕沙基生物炭及其对镉的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3504-3514.

YANG Yapeng, ZHANG Chaolan, CHEN Junxian, et al. Study on adsorption and removal of cadmium by KOH activated silkworm excrement-based biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3504-3514.

KOH 活化制备蚕沙基生物炭及其对镉的吸附特性

杨雅芃, 张超兰[✉], 陈俊先, 农欣瑜, 李娜

广西大学资源环境与材料学院, 南宁 530004

第一作者: 杨雅芃(1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 土壤环境治理与修复。E-mail:493398311@qq.com

✉通信作者: 张超兰(1971—), 女, 博士, 教授。研究方向: 土壤环境治理与修复。E-mail:zhangcl@gxu.edu.cn

摘要 以蚕沙生物炭为原料, 以 KOH 为活化剂, 通过浸渍(KBC)和浸渍-热解(KBC400)活化工艺制备蚕沙基生物炭, 用于吸附去除水体中的镉离子(Cd^{2+})。运用一系列的表征技术分析了生物炭的形貌和性质, 并通过批量实验考察了投加量、pH、共存离子、吸附时间和 Cd^{2+} 浓度等因素对 Cd^{2+} 吸附性能的影响。表征实验结果表明, 活化的蚕沙基生物炭孔隙结构丰富、清晰, KBC400 表面有 KOH 受热刻蚀的凹陷; 生物炭的石墨化程度较高且表面带有负电荷。蚕沙基生物炭吸附 Cd^{2+} 以静电作用和 Cd^{2+} - π 键结合为主。吸附实验结果表明: 在投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH=5.0 的条件下, KBC 和 KBC400 的最大吸附量分别为 $63.80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $89.15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 在弱酸性(pH 为 4.0~6.0)和 K^+ 、 Na^+ 存在下对其吸附行为的影响较小; 吸附过程更符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温方程, 表明吸附以化学过程为主并且是单分子层吸附。综上所述, 浸渍-热解活化方式更有利于增加其对 Cd^{2+} 的吸附量; 2 步 KOH 活化法中第 1 步(浸渍)和第 2 步(热解)对于吸附 Cd^{2+} 的相对贡献率分别为 28.69% 和 71.31%。

关键词 农业废弃物; 生物炭; 碱; 石墨化; 镉离子; 吸附

水体重金属污染是严重威胁生态、环境和人类健康的全球性问题之一^[1]。镉是 I 类致癌物, 具有生物积蓄性大、迁移能力强、半衰期长等特点^[2]。其主要来源于人为活动(如采矿、电镀、颜料、电池等行业和冶炼排放的废渣、废气等), 其排放造成水污染, 严重影响陆地生态系统^[3-4]。因此, 迫切需要安全高效去除水体中的镉。

吸附法因其简单易操作被认为是去除水中镉污染的有效方法之一。其中, 生物炭作为吸附剂具有廉价易得、物理化学性质稳定、官能团较多等特点, 常被应用在重金属污染土壤和水体修复中^[5-6]。但原始生物炭的分散性差、吸附能力有限, 需通过活化或负载等手段提高吸附能力^[7]。活化的制备工艺相对简单, 可分为物理活化和化学活化。物理活化一般以 CO_2 、 H_2O 为活化剂, 其操作简单, 但活化后孔道分布不均, 且能耗高。化学活化以 ZnCl_2 ^[8]、 KOH ^[9-10]、 H_3PO_4 ^[11] 等为常用活化剂, 其能耗低, 但有些活化剂(如 ZnCl_2)会产生有毒气体。采用 KOH 活化可以有效改善炭材料孔道结构和比表面积, 并且能够形成碳的官能团^[12-13], 不易产生二次污染。2 步 KOH 活化法是利用已经炭化的前驱体与 KOH 混合均匀后共同热解制备得到的炭材料, 其相对于 1 步活化法的优势

收稿日期: 2021-07-23; 录用日期: 2021-10-12

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(2020GXNSFAA297035)

在于能更好改善炭材料孔隙结构。目前大部分生物炭主要由小麦、玉米、水稻等秸秆制备而成,关于蚕沙生物炭吸附去除水体中镉的研究相对较少。2步 KOH(浸渍-热解)活化法中每步对于炭材料的理化性质的影响及吸附贡献率也鲜见报道。

蚕沙是农业废弃物,其来源广泛,富含氨基酸、粗蛋白质和叶绿素等有机化合物,因此,在炭化后其可能含有较多活性基团。本研究以蚕沙生物炭为原料,以 KOH 为活化剂制备蚕沙基生物炭,分步探究了浸渍-热解活化法对炭材料理化性质的影响,并通过一系列的单因素实验考察了其对于重金属 Cd^{2+} 的吸附性能,以期利用蚕沙制备高吸附性能生物炭提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

蚕沙来自于广西农业技术推广所(5龄蚕沙),氢氧化钾(KOH)、硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)等试剂均为分析纯;实验用水为超纯水。主要仪器包括管式炉(KGF1600-80,河南酷斯特仪器科技有限公司)、原子吸收分光光度计(AA-7000,日本岛津 SHIMADZU 株式会社)、水浴恒温振荡器(SHA-BA,常州国华仪器有限公司)。

1.2 生物炭的制备与表征

将蚕沙中的杂质挑除干净,烘干后用粉碎机粉碎,过 60 目筛,放置于刚玉舟中压实并密封,通入 N_2 ,于真空管式炉中缓慢升温($5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,保温 2 h,用去离子水洗涤至中性,标记为 BC。待冷却后取出样品,并将生物炭进行研磨、过 100 目筛,放入干燥器中备用。

1) 浸渍活性炭材料的制备。BC 和 KOH 按照质量比 1:1 的比例置于烧杯中混合搅拌 5 h,用超纯水洗至中性,于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h,将得到的生物炭进行研磨、过 100 目筛,储存在干燥器中。标记为 KBC。

2) 浸渍-热解活性炭材料的制备。浸渍步骤同上,于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h,再置于 25 mL 的刚玉舟中压实,密封,在 N_2 氛围下于真空管式炉中升温至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,保温 1 h。热解完成后用水洗至中性,于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h。将得到的生物炭进行研磨、过 100 目筛,储存在干燥器中。标记为 KBC400。

采用 Sigma300 型场发射扫描电镜 SEM-EDS(卡尔蔡司公司,德国)分析样品的表面形貌。采用 ASAP 2460 型多站全自动比表面积分析仪 BET(麦克默瑞提克公司,美国)分析样品的比表面积。采用 inVia Reflex 型激光拉曼光谱仪(雷绍尼公司,英国)分析样品晶格振动。采用 IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪(岛津公司,日本)对样品进行表面官能团分析。采用 NanoBrook Omni 型多角度粒度及高灵敏 Zeta 电位分析仪(布鲁克海文公司,美国)对样品所带电负性分析。

1.3 吸附实验

本实验所用溶液均使用去离子水配制,用硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)配制 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 标准储备液,以 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 作为溶液背景电解质。后续实验所需 Cd^{2+} 溶液通过稀释储备液制得。每组实验设置 3 个重复和 1 个空白对照。

蚕沙基生物炭投加量对溶液 Cd^{2+} 吸附的影响。取 50 mL 质量浓度为 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 溶液置于 100 mL 离心管中,调节 pH 为 5.0,分别称取 BC、KBC、KBC400 样品 0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.04、0.05 g 加入其中,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中,以 $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 24 h 后取样,使用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 聚醚砜针筒过滤器过滤,采用原子吸收分光光度计(AAS)测定滤液中 Cd^{2+} 的浓度。

不同 pH 对 Cd^{2+} 吸附效果影响。取 50 mL 质量浓度为 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 溶液置于 100 mL 离心管中,用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 或 HCl 调节 pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0,称取 BC、KBC、KBC400 样品 0.02 g

加入其中, 在 25 ℃、200 r·min⁻¹ 下振荡 24 h, 测定滤液中 Cd²⁺ 的浓度。

共存离子对 Cd²⁺ 吸附效果影响。取 50 mL 浓度为 0.1 mmol·L⁻¹ Cd²⁺ 溶液置于 100 mL 离心管中, 分别配制 0.1 mmol·L⁻¹ 的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 溶液作为背景液, pH 为 5.0, 加入 BC、KBC、KBC400 样品 0.02 g, 在 25 ℃、200 r·min⁻¹ 下振荡 24 h, 测定滤液中 Cd²⁺ 的浓度。

吸附平衡实验。1) 动力学实验: 取 50 mL 质量浓度为 30 mg·L⁻¹ Cd²⁺ 溶液置于 100 mL 离心管中, 调节 pH 为 5.0, 称取 BC、KBC、KBC400 样品 0.02 g 加入其中, 在预定的反应时间 (5、10、30、60、120、360、720、1 440、2 880 min) 取样, 测定滤液中 Cd²⁺ 的浓度。2) 吸附等温线: 分别称取 BC、KBC、KBC400 样品 0.02 g, 设置一系列 Cd²⁺ 溶液质量浓度梯度 (5、10、20、30、40、60、80、100 mg·L⁻¹), 调节 pH 为 5.0, 振荡 24 h 取样, 测定滤液中 Cd²⁺ 的浓度。

1.4 分析方法

蚕沙基生物炭的吸附量 (q_e) 和去除率 (η) 通过式 (1) 和式 (2) 计算。

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

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 为镉溶液的初始质量浓度, mg·L⁻¹; C_e 为镉溶液吸附平衡时的质量浓度, mg·L⁻¹; V 是镉溶液的体积, L; m 是吸附剂的质量, g。

吸附动力学通过拟合准一级动力学、准二级动力学和 Weber-Morris 颗粒内扩散模型来分析镉离子的吸附过程。计算模型如式 (3)~式 (5) 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = K_{di} t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时的吸附量, mg·g⁻¹; k_1 和 k_2 表示准一级和准二级动力学的速率常数, min⁻¹ 和 g·(mg·min)⁻¹; K_{di} 是粒子内扩散的速率常数, g·(min·mg^{1/2})⁻¹; C_i 是与边界层厚度相关常数, mg·g⁻¹。

吸附等温线通过拟合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型分析镉离子的吸附机理, 具体如式 (6) 和式 (7) 所示。

$$q_e = \frac{C_e q_m K_L}{1 + C_e K_L} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: q_m 是最大吸附量, mg·g⁻¹; C_e 是吸附平衡时镉溶液质量浓度, mg·L⁻¹; K_L 是 Langmuir 等温吸附常数, L·mg⁻¹; K_F 是 Freundlich 吸附常数; n 是与 Freundlich 等温模型有关的吸附剂表面作用强度; q_e 是平衡吸附量, mg·g⁻¹。

活化步骤贡献率根据式 (8) 和式 (9) 进行计算。

$$Q_I = Q_{KBC} - Q_{BC} \quad (8)$$

$$Q_P = Q_{KBC400} - Q_{KBC} \quad (9)$$

式中: Q_{KBC} 是 KBC 吸附 Cd²⁺ 的吸附量, mg·g⁻¹; Q_{BC} 是 BC 吸附 Cd²⁺ 的吸附量, mg·g⁻¹; Q_I 是浸渍活化处理的吸附量, mg·g⁻¹; Q_P 是热解活化处理的吸附量, mg·g⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的基本性质

1) 表面形貌 (SEM) 与比表面积 (BET) 分析。活化前后生物炭的微观表面形貌如图 1 所示。未经 KOH 活化的 BC 具有粗糙、致密的表面特征, 且观察不到明显的孔结构 (图 1(a)), 说明仅 500 °C 碳化对生物炭的造孔能力有限。经过 KOH 浸渍的 KBC 表面变得孔隙结构丰富起来, 主要以中孔为主, 并具有较为清晰的纤维状结构 (图 1(b))。这是由于浸渍 KOH 可以去除一部分灰分以及促进孔结构膨胀, 说明 KOH 在孔结构的形成中起着重要作用^[14-15]。加入活化剂 KOH 浸渍并再次热解后, KBC400 的表面出现了许多不均匀的凹陷 (图 1(c))。这可能是 KOH 在 400 °C 下与碳原子反应并转化为易溶于水的 K_2CO_3 , 形成大量孔隙^[16-17]。其具体反应过程如式 (10)~式 (13) 所示^[18]。

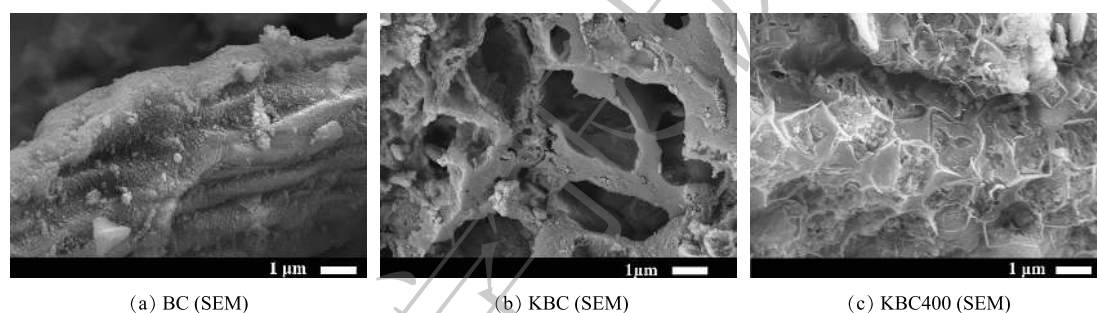


图 1 BC、KBC、KBC400 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of BC, KBC and KBC400

在浸渍-热解活化过程中, 浸渍时 KOH 进入生物炭内部, K^+ 起到支撑作用, 随后 K^+ 在孔隙中刻蚀掉不稳定的 C、N、H 等原子, 不稳定的 C 原子会变成 CO、 CO_2 等气体挥发掉。但当热解温度较低 (≤ 600 °C) 时, 生物炭内部的 K^+ 没有释放出来, 导致不能形成致密的孔结构。

活化后的生物炭比表面积和孔隙结构如表 1 和图 2 所示。KBC400 的比表面积比 KBC 增加了 1 倍, 孔容和微孔面积也有所增加。经过 KOH 活化的炭材料平均孔径位 10~14 nm, 主要以中孔为主。从孔径分布 (图 2(b)) 可以发现, 浸渍-热解活化生物炭中一部分中孔是由微孔裂变而来的。这些丰富的中孔结构有利于吸附质的扩散。

表 1 KBC 和 KBC400 的孔隙信息

Table 1 Pore parameters of KBC and KBC400

材料	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$S_{mic}/(m^2 \cdot g^{-1})$	d_p/nm
KBC	12.858 2	0.030 4	9.069 8	10.34
KBC400	21.769 1	0.038 3	16.367 9	14.25

2) 拉曼 (Raman) 分析。图 3 为活化前后生物炭的拉曼光谱图。可见, 在 1359 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 有 2 个明显的吸收峰, 分别代表 D 峰和 G 峰。D 峰表示炭材料的面内缺陷结构 (SP^3 杂化碳原子)^[19], 与无序化程度有关; G 峰表示炭材料的类石墨微晶的面内振动以及稠芳环结构 (芳香结构骨架中 SP^2 碳原子)^[20], 与内部结晶度和对称性相关 (石墨化程度)。D 峰和 G 峰的强度表明, 蚕沙基生物炭是包括 SP^2 和 SP^3 杂化的不同碳结构的混合物, 且 G 峰强度较高, 表明其内部的结晶度和对称性较好, 且表明其可以形成 π 电子供体, 有利于形成重金属 Cd^{2+} - π 键^[21](图 3)。基于 D 峰和 G 峰 的物理意义, 可以用 R 来表示炭材料的无序化度, 即 $R=I_D/I_G$ ^[22-23]。对比 R 值可以得出生物炭的无序

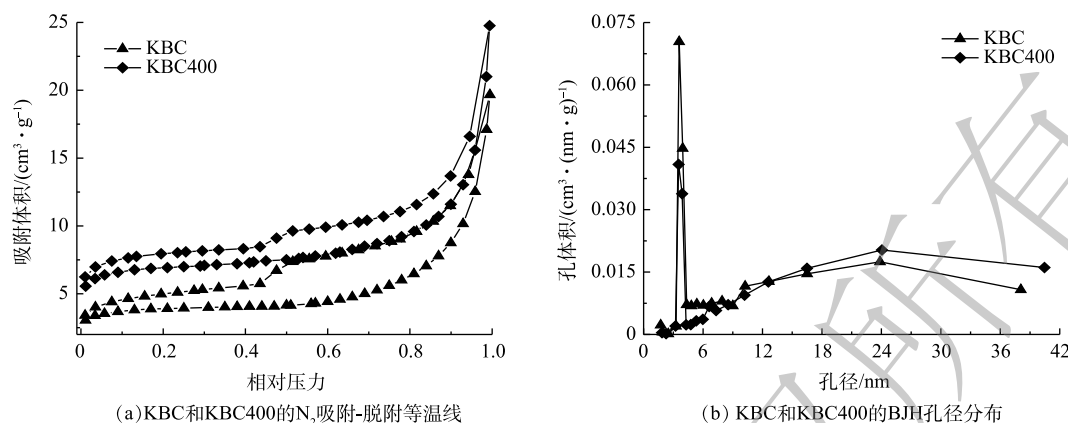


图2 KBC和KBC400的 N_2 吸附-脱附等温线和BJH孔径分布

Fig. 2 Nitrogen adsorption and desorption isotherms and BJH pore size distribution of KBC and KBC400

化程度, 即 $BC < KBC < KBC400$, 表明 KOH 活化可以增加材料的无序化程度, 且浸渍-热解方式更能增加无序化程度, 这可能是由比表面积和孔体积增大导致的, 有利于提高 Cd^{2+} 的吸附量^[24]。

3) 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析。炭材料在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 内的傅里叶红外光谱图如图 4(a) 所示。 $3\,452\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的特征峰对应于醇类、酚类或者水的分子间的 O—H 的伸缩振动^[25]。在此区域由生物炭的 O—H 伸缩振动引起的吸收峰强度为 $KBC > BC > KBC400$ 。这说明在 KOH 浸渍的过程中, 氢氧根会结合到生物炭表面形成羟基, 但随着裂解温度的升高, O—H 峰的振动强度逐渐减弱^[26]。 $2\,893\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰为脂肪族的 (甲基 ($-\text{CH}_3$) 或者次甲基 ($-\text{CH}$)) C—H 键伸缩振动引起的^[13]; $1\,046$ 、 $1\,438$ 和 $1\,618\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的峰分别表示 C—O—C 的伸缩振动、 $-\text{O}-\text{CH}_3$ (甲氧基) 和芳香族的 C=C 骨架振动或 C=O 键分子面的伸缩振动, 是原料木质素最典型的红外特征带^[27]。此区域生物炭的吸收峰强弱为 $KBC > BC > KBC400$ 。其中 KBC400 在 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 处的峰有所偏移, 说明 KOH 能够影响碳骨架; $1\,618\text{ cm}^{-1}$

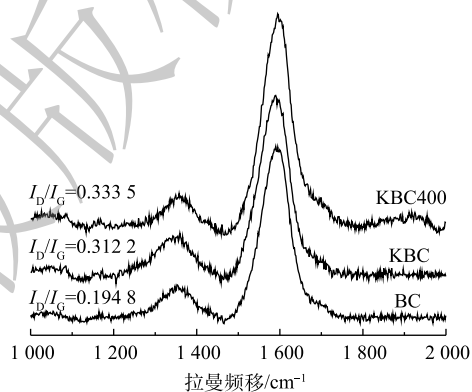
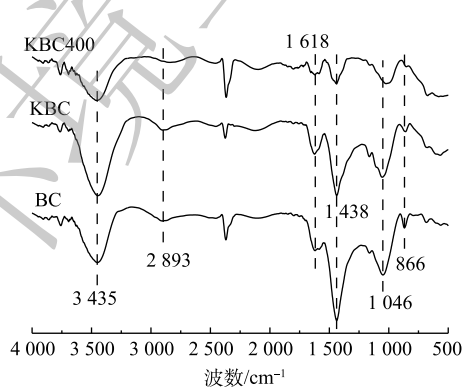
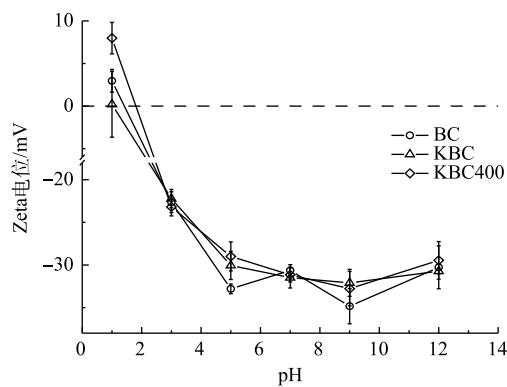


图3 BC、KBC、KBC400的拉曼图谱

Fig. 3 Raman spectra of BC, KBC and KBC400



(a) BC、KBC、KBC400的红外光谱图

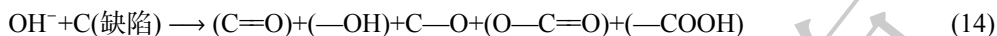


(b) BC、KBC、KBC400的Zeta电位

图4 BC、KBC、KBC400的表面特征分析

Fig. 4 Surface characteristics of BC, KBC and KBC400

处的峰强度有所减弱,可能是 KOH 在高温下的脱水作用^[28-30]。866 cm^{-1} 处出现的峰为芳香族的 C—H 键面外弯曲振动引起的^[31]。综上所述,可能发生如式 (14) 所示的反应^[32]。



由此可见, KBC 和 KBC400 主要含有羟基、羧基等含氧官能团,能与 Cd^{2+} 结合,有利于吸附的进行。

4) Zeta 电位分析。Zeta 电位分析结果表明(图 4(b)),蚕沙基生物炭的等电点(PZC)均在 1~1.5,且 Zeta 电位均随着 pH 的升高而降低。这是由于生物炭表面的含氧官能团(羧基、羟基等)在不同 H^+ 浓度的溶液中发生的电离作用引起的^[33]。BC 与 2 种活化生物炭对比显示 Zeta 电位变化不大,说明不同的 KOH 活化方式对生物炭表面的电负性影响较小^[34]。

2.2 投加量对吸附效果的影响

活化前后生物炭的投加量对吸附 Cd^{2+} 的影响(图 5)。在本研究条件下, BC、KBC 和 KBC400 对 Cd^{2+} 的最大去除率分别为 92.73%、96.54% 和 99.68%,可见,在同等条件下 KBC400 去除率最高。其中, KBC400 投加量由 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,对 Cd^{2+} 的去除率增加显著,去除率由 51.06% 增加至 90.00%;之后再增大投加量,去除率变化不大。KBC 投加量由 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 0.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cd^{2+} 的去除率由 32.02% 增加至 93.50%。BC 在投加量由 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cd^{2+} 的去除率仅由 25.54% 增加至 92.73%。各材料的吸附量随着投加量的增加而减少。在投加量为 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BC、KBC、KBC400 的吸附量分别为 38.53、49.65、76.53 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而投加量超过 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其吸附量分别降低至 31.33、32.94、34.01 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为生物炭投加量增加时,生物炭表面的吸附位点和 Cd^{2+} 的去除率均呈增加趋势,由于溶液中的 Cd^{2+} 数量有限,其表面的吸附位点未达到饱和,所以对 Cd^{2+} 的吸附量降低。考虑到去除效果、经济和一致性原则,在后续研究中选择 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为的生物炭最优投加量。

2.3 溶液 pH 对吸附效果的影响

初始 pH 对重金属的存在形态和吸附剂表面的电荷情况来说意义重大^[35],会直接影响吸附剂对水中重金属的吸附。由 Visual MINTEQ 3.1 计算得到纯水中 Cd^{2+} 在不同 pH 下的水解情况(有效质量浓度为 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)如图 6(a) 所示。 $\text{Cd}(\text{II})$ 在水中主要以 Cd^{2+} 、 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 4 种形态存在。在 $\text{pH} < 8.0$ 时,镉在水中的存在形态以 Cd^{2+} 为主;在 pH 为 8.0~10.0 时,有部分少量的水解产物(CdOH^+)和沉淀 $\text{Cd}(\text{OH})_2$;在 pH 为 10.0~14.0 时, Cd^{2+} 形成的水解产物组成比较复杂,但主要以沉淀形式存在。因此,在 $\text{pH} < 8.0$ 的环境中,水中 Cd^{2+} 的去除几乎均由生物炭的吸附作用完成,而不是水解形成的难溶产物的沉淀。

由图 6(b) 可以观察到, BC、KBC、KBC400 对 Cd^{2+} 去除率和吸附容量随着 pH 的增加呈现先迅速增大后趋于平缓。由于 BC 所含的碱性矿物较多,会显著提高溶液 pH,若 $\text{pH} \geq 8.0$, Cd^{2+} 有聚沉的趋势,故只考察吸附剂 pH 在 2.0~6.0 内对 Cd^{2+} 吸附的影响。在 $\text{pH}=3.0$ 时, BC、KBC 和 KBC400 对 Cd^{2+} 的吸附量提高最显著,分别由低于 3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 28.64、33.20 和 41.90 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在弱酸性条

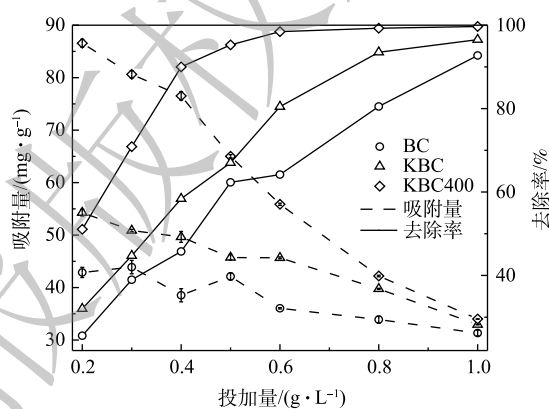


图 5 投加量对去除率和吸附量的影响

Fig. 5 Effect of dosage on the removal rate and adsorption capacities

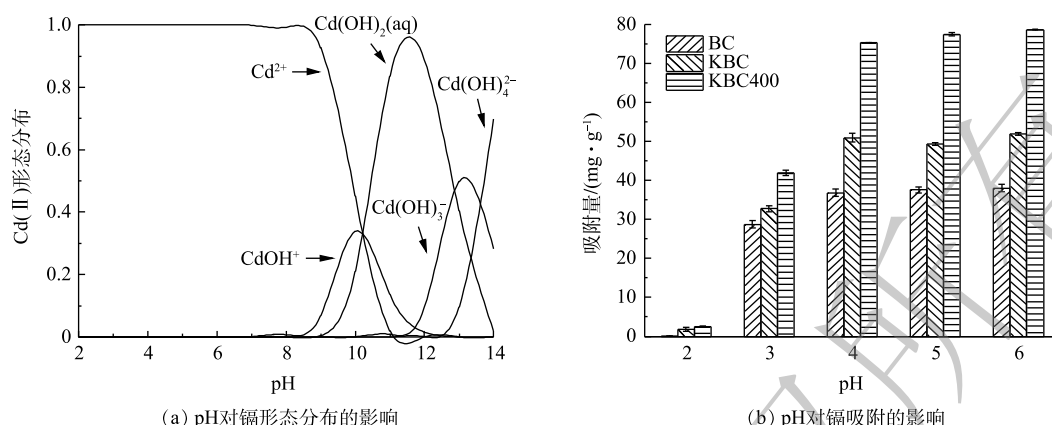


图6 pH对镉形态和吸附的影响

Fig. 6 Effect of pH on Cd(II) species and adsorption

件下 (pH=4.0~6.0), 与 BC 相比, KBC 和 KBC400 对 Cd^{2+} 的吸附容量由 $33.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $41.90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 $51.90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $78.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别提高了 56.33% 和 87.97%。综合上述结果可知, 浸渍-热解活化制备的炭材料 (KBC400) 能适用于较广的 pH 范围, 且吸附量也显著高于浸渍活化制备的生物炭。

蚕沙基生物炭表面都含有丰富的—OH 等官能团, 电离后使其表面带有负电荷, Cd^{2+} 在生物炭表面发生吸附主要是静电引力的作用, 与其本身的电负性密不可分。当 pH 较低时, 溶液中存在大量 H^+ 、 H_3O^+ 离子会占据生物炭表面的吸附位点, 使得 Cd^{2+} 的吸附受到抑制。同时, 生物炭表面的—OH 也会与溶剂中的 H^+ 发生质子化反应^[36], 抑制炭材料表面的—COOH 等官能团解离, 从而阻碍 Cd^{2+} 与官能团结合。此外, 若溶剂中存在大量的质子, 则会导致炭材料表面带正电荷, 使带正电荷的 Cd^{2+} 难以与之结合。随着 pH 的增加, 生物炭表面官能团 (—COOH、—OH) 等开始去质子化, 所带的负电荷数量的增加能提高与 Cd^{2+} 间的静电引力, 利于发生离子交换作用, 所以 Cd^{2+} 的去除率逐渐增加^[37]。

2.4 共存离子对吸附的影响

除了溶液 pH 外, 吸附介质中的共存离子也会影响吸附剂的吸附效果, 因此, 本实验探讨了溶液中存在不同的碱金属离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 对吸附效果的影响 (图 7)。其中, CK 为未添加碱金属离子时 BC、KBC 和 KBC400 对 Cd^{2+} 的吸附情况。对吸附影响较小的是 Na^+ 、 K^+ ; 对吸附影响较大的是 Mg^{2+} , BC、KBC 和 KBC400 对 Cd^{2+} 的吸附量分别下降了 25.16%、10.96%、3.08%。同时, Ca^{2+} 也会抑制 BC、KBC 和 KBC400 对 Cd^{2+} 的吸附, 吸附量分别下降了 30.42%、12.29% 和 2.24%。出现这种现象可能是由于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 较弱的共价性质, 导致其水化程度较低, 从而增强它们与吸附剂表面的相互作用^[38-39]。以上结果表明, KBC400 具有较好的抗离子干扰能力, 其次是 KBC。

2.5 吸附动力学

吸附时间对蚕沙基生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响如图 8 所示。在不同时间下, 比较生物炭的吸附量大小为 $\text{KBC400} > \text{KBC} > \text{BC}$ 。在 12 h 内, 生物炭对 Cd^{2+} 的吸附容量迅速增大。这是因为生物炭表面的活性位点丰富, 能与 Cd^{2+} 迅速结合。之后生物炭表面的活性位点渐渐饱和 (即达到吸附平衡), 即

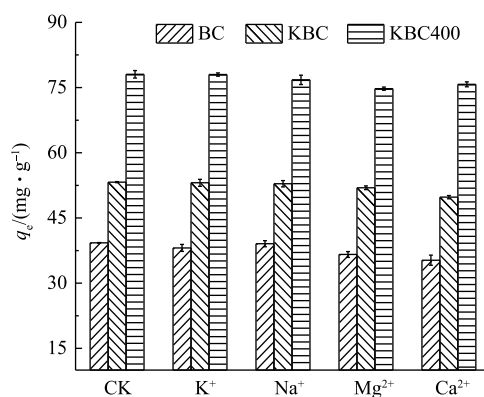


图7 共存离子对吸附量的影响

Fig. 7 Effect of coexisting ions on adsorption capacities

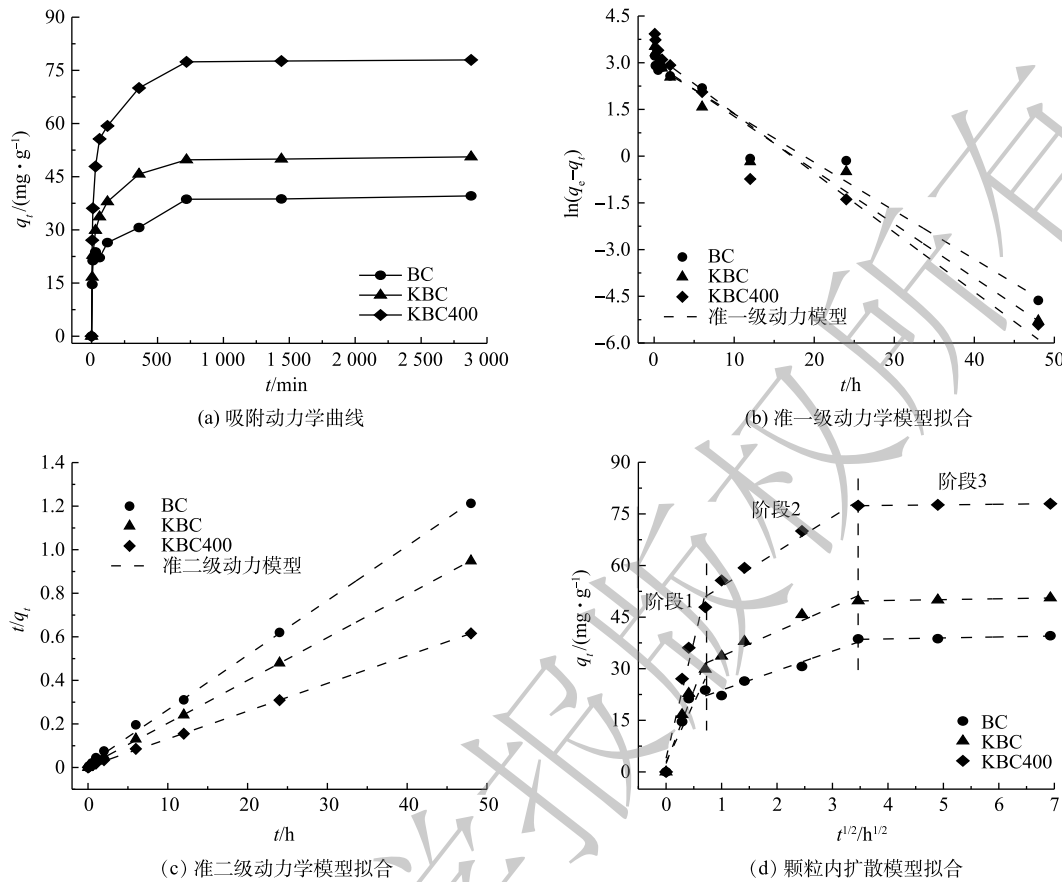


图 8 吸附时间对吸附容量的影响

Fig. 8 Effect of adsorption time on the adsorption capacities

使吸附时间增加, 吸附容量也变化不大。其中, 浸渍-热解活化方式能够更快速的吸附 Cd^{2+} 。因为 KOH 热解后提高了生物炭的比表面积, 导致与 Cd^{2+} 的接触面积有所增加。

Weber-Morris 颗粒内扩散模型拟合结果如图 8(d) 所示。该模型假设吸附主要可分为 3 个阶段: 首先, 吸附质通过水膜层从外部流体介质中向吸附剂的外表面扩散, 即外扩散过程; 然后, 吸附质由材料外表面进一步向孔隙中活性位点扩散, 即内扩散过程; 最后是吸附质被活性位点吸附的过程, 该阶段可能涉及化学反应, 此模型能直观地反映吸附剂在吸附的各个阶段的吸附速率大小, 且一般主要由前 2 个阶段控制^[38]。 Cd^{2+} 在 KBC、KBC400 上的快速吸附阶段发生在 6 h 内, 而初始快速去除阶段则发生在 0.5 h 内。此外, 与 BC 相比, KBC 和 KBC400 具有良好的吸附性能, 0.5 h 吸附容量分别达 $29.88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $47.89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 占其总吸附量的 59.06% 和 61.43%。而 BC 在 1 h 内吸附量才达到 $22.17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 占其总吸附量的 56.01%。初始快速吸附可归因于溶液扩散、表面静电吸引和离子交换等过程。对比 Weber-Morris 模型的斜率可知, 浸渍-热解 (KBC400) 活化方式能够更快速的吸附镉离子。

由表 2 中的准一级、二级动力学模型的拟合结果可知, BC、KBC 和 KBC400 的吸附过程都更加符合准二级动力学模型 ($R^2 \geq 0.99$), 说明发生在生物炭表面的 Cd^{2+} 的吸附行为主要以化学过程为主, 即吸附过程可能存在吸附质与吸附剂之间的电子共用或化学成键作用^[40]。此外, KBC 和 KBC400 的准一级和准二级动力学模型的 R^2 皆大于 0.9, 说明经过 KOH 活化后的生物炭的吸附可能同时存在物理和化学吸附过程^[35, 41]。

表2 BC、KBC、KBC400的动力学拟合参数

Table 2 Parameters of kinetic models of BC, KBC and KBC400

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		Weber-Morris模型
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	K_1/h^{-1}	R^2	$K_2/(g \cdot (mg \cdot h)^{-1})$	R^2	R^2
BC	39.58	0.155 5	0.958	0.043 7	0.998	0.742~0.938
KBC	50.59	0.172 9	0.965	0.054 6	0.999	0.920~0.951
KBC400	77.96	0.190 9	0.943	0.039 6	0.999	0.922~0.999

2.6 吸附等温线

不同 Cd^{2+} 浓度溶液对蚕沙基生物炭吸附的影响以及等温模型拟合曲线如图9所示。在不同浓度下,对比吸附量可得出对应关系为 $KBC400 > KBC > BC$ 。在 Cd^{2+} 质量浓度低于 $30 mg \cdot L^{-1}$ 时,生物炭的吸附容量快速增加。这是因为污染物浓度较低,生物炭表面结合位点充足,可迅速与之结合。之后结合位点渐渐饱和,虽然污染物浓度增加但吸附量趋于平缓。BC、KBC和KBC400实际测量最大吸附量分别为 43.09 、 63.80 和 $89.15 mg \cdot g^{-1}$ 。

本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 2种等温模型对数据进行拟合(表3),Langmuir等温模型代表均质的单层吸附,BC、KBC和KBC400的拟合结果显示 R^2 值为 $0.874 \sim 0.971$,说明Langmuir模型能够更好的描述生物炭材料在不同 Cd^{2+} 浓度下的吸附行为。

通过 Langmuir 等温线模型拟合可知,BC、KBC和KBC400的理论最大吸附量分别为 44.99 、 64.54 和 $84.12 mg \cdot g^{-1}$,与实际吸附量相近。通过KOH活化能提高蚕沙基生物炭的吸附容量,相比于BC分别提高了43%、99%。同时,在本研究条件下,浸渍-热解活化方式制备的生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量提升最多,表明KBC400在去除 Cd^{2+} 污染具有一定应用潜力。

3 结论

1) 本研究通过2种KOH活化法制备了高吸附性能的蚕沙基生物炭。KOH活化改善了生物炭的表面特征。浸渍活化的生物炭(KBC)比表面积小于浸渍-热解活化的生物炭(KBC400),分别为 $12.86 m^2 \cdot g^{-1}$ 和 $21.77 m^2 \cdot g^{-1}$ 。KBC的无序化程度低于KBC400,两者官能团种类基本一致,说明KOH浸渍-热解活化方式制备的生物炭具有更优异的孔隙结构,有利于对污染物的吸附与去除。

2) 2种KOH活化法均可增加生物炭的吸附量,但KBC400的吸附能力高于KBC。在投加量为 $0.4 g \cdot L^{-1}$ 和pH为5.0的条件下,KBC和KBC400最大吸附量分别为 $63.80 mg \cdot g^{-1}$ 和 $89.15 mg \cdot g^{-1}$ 。两者的吸附过程更符合准二级动力学模型和Langmuir等温线吸附模型,说明该吸附过程主要由化学反应控制,属于单层均质吸附。

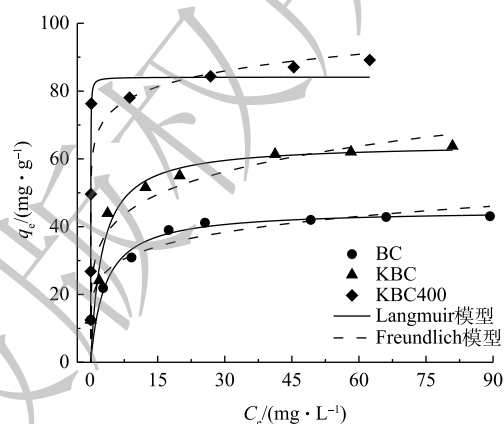


图9 BC、KBC、KBC400的吸附等温线

Fig. 9 Adsorption isotherms of BC, KBC and KBC400

表3 BC、KBC、KBC400的等温吸附拟合参数

Table 3 Parameters of isothermal adsorption model of BC, KBC and KBC400

吸附剂	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	n	R^2
BC	44.99	0.31	0.971	21.80	0.17	0.805
KBC	64.54	0.39	0.948	30.23	0.18	0.865
KBC400	84.12	48.73	0.874	65.43	0.08	0.842

3) 蚕沙基生物炭主要通过静电引力和 Cd^{2+} - π 结合作用吸附去除水体中 Cd^{2+} 。2 步 KOH(热解-浸渍)活化法制备蚕沙基生物炭, 第 1 步(浸渍)和第 2 步(热解)对吸附 Cd^{2+} 的相对贡献率分别为 28.69% 和 71.31%。

参 考 文 献

- [1] LAN J R, DONG Y Q, SUN Y, et al. A novel method for solidification/stabilization of Cd(II), Hg(II), Cu(II), and Zn(II) by activated electrolytic manganese slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124933.
- [2] TENG D Y, ZHANG B B, XU G M, et al. Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by pinecone biochar: Sorption performance and governing mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 115001.
- [3] LIU P Y, RAO D A, ZOU L Y, et al. Capacity and potential mechanisms of Cd(II) adsorption from aqueous solution by blue algae-derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 767: 145447.
- [4] KHAN Z H, GAO M L, QIU W W, et al. Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125701.
- [5] ZHAO Y L, ZHANG R Y, LIU H B, et al. Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122014.
- [6] LI H B, DONG X L, DA SILVA E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [7] FU H C, MA S L, XU S J, et al. Hierarchically porous magnetic biochar as an efficient amendment for cadmium in water and soil: Performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130990.
- [8] YANG K Y, XING J C, XU P P, et al. Activated carbon microsphere from sodium lignosulfonate for Cr(VI) adsorption evaluation in wastewater treatment[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 236.
- [9] RAJAPAKSHA A U, CHEN S S, TSANG D C W, et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification[J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 276-291.
- [10] IDRIS-HERMANN K T, RAOUL T T D, GISCARD D, et al. Preparation and characterization of activated carbons from bitter kola (*Garcinia kola*) nut shells by chemical activation method using H_3PO_4 , KOH and ZnCl_2 [J]. *Chemical Science International Journal*, 2018, 24(4): 1-15.
- [11] CHEN H Y, LI W Y, WANG J J, et al. Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochar generated from chicken feather: Selective adsorption and influence of dissolved organic matter[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121948.
- [12] TU W W, LIU Y C, XIE Z F, et al. A novel activation-hydrochar via hydrothermal carbonization and KOH activation of sewage sludge and coconut shell for biomass wastes: Preparation, characterization and adsorption properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 593: 390-407.
- [13] FU Y H, SHEN Y F, ZHANG Z D, et al. Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1567-1577.
- [14] BASHIR S, ZHU J, FU Q L, et al. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12S1): 11875-11883.
- [15] REN D J, YU H Y, WU J, et al. The study on adsorption behavior of 2, 4-DCP in solution by biomass carbon modified with CTAB-KOH[J]. *Water Science and Technology*, 2020, 82(8): 1535-1546.
- [16] 丁赛赛, 刘高旗, 许红亮, 等. KOH活化法制备煤基活性炭及其吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(4): 157-160.
- [17] ZHANG X F, ELSAYED I, SONG X Z, et al. Microporous carbon nanoflakes derived from biomass cork waste for CO_2 capture[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 748: 142465.
- [18] WANG J, KASKEL S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23710-23725.
- [19] 赵力, 陈建, 李浩, 等. 裂解温度和酸处理对生物炭中持久性自由基产生的影响[J]. *环境化学*, 2017, 36(11): 2472-2478.
- [20] YIP K V, XU M H, LI C Z, et al. Biochar as a fuel: 3. Mechanistic understanding on biochar thermal annealing at mild temperatures and its effect on biochar reactivity[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 406-414.
- [21] HOSLETT J, GHAZAL H, KATSOU E, et al. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141755.
- [22] 景介辉, 黄玉东, 刘丽, 等. 炭/炭复合材料纤维束界面层的形成过程[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(12): 1309-1313.
- [23] 顾博文, 曹心德, 赵玲, 等. 生物质内源矿物对热解过程及生物炭稳定性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(3): 591-597.
- [24] CHEN S J, XHA Y H, ZHANG B L, et al. Disassembly of lignocellulose into cellulose, hemicellulose, and lignin for preparation of porous carbon materials with enhanced performances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124956.
- [25] WANG J, LIU T L, HUANG Q X, et al. Production and characterization of high quality activated carbon from oily sludge[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 162: 13-19.
- [26] WANG L W, BOLAN N S, TSANG D C W, et al. Green immobilization of toxic metals using alkaline enhanced rice husk biochar: Effects of pyrolysis temperature and KOH concentration[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137584.
- [27] 张留洋, 游雪, 郭倪宏, 等. 磁性蚕沙基活性炭的制备及其在吸附方面的应用[J]. *广东化工*, 2019, 46(3): 8-10.
- [28] LIU N, LIU Y, ZENG G, et al. Adsorption of 17β -estradiol from aqueous solution by raw and direct/pre/post-KOH treated lotus seedpod biochar[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 87(1): 10-23.
- [29] GAO Y, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH

- activation for Ni(II) adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 217: 345-353.
- [30] ZHENG H, WANG Z Y, ZHAO J, et al. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181: 60-67.
- [31] JIN H M, CAPAREDA S, CHANG Z Z, et al. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 622-629.
- [32] CHEN W, GONG M, LI K X, et al. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH[J]. *Applied Energy*, 2020, 278: 115730.
- [33] CHEN H Y, YANG X J, LIU Y L, et al. KOH modification effectively enhances the Cd and Pb adsorption performance of N-enriched biochar derived from waste chicken feathers[J]. *Waste Management*, 2021, 130: 82-92.
- [34] 宋泽峰, 石晓倩, 刘卓, 等. 芦苇生物炭的制备、表征及其吸附铜离子与双酚A的性能[J]. *环境化学*, 2020, 39(8): 2196-2205.
- [35] ZHANG D W, ZHANG K J, HU X L, et al. Cadmium removal by $MgCl_2$ modified biochar derived from crayfish shell waste: Batch adsorption, response surface analysis and fixed bed filtration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124860.
- [36] HERATH A, LAYNE C A, PERES F, et al. KOH-activated high surface area *Douglas fir* biochar for adsorbing aqueous Cr(VI), Pb(II) and Cd(II)[J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 128409.
- [37] LIU L H, YUE T T, LIU R, et al. Efficient absorptive removal of Cd(II) in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 336: 125333.
- [38] 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.
- [39] 秦婷婷, 王兆炜, 朱俊民, 等. 花椰菜基生物炭对水中Pb(II)的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(8): 2977-2988.
- [40] 蒋子阳, 徐敏, 伍钧. 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(4): 876-883.
- [41] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2783-2792.

(责任编辑: 曲娜)

Study on adsorption and removal of cadmium by KOH activated silkworm excrement-based biochar

YANG Yapeng, ZHANG Chaolan*, CHEN Junxian, NONG Xinyu, LI Na

School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China

*Corresponding author, E-mail: zhangcl@gxu.edu.cn

Abstract In this study, the impregnating activation biochar (KBC) and impregnating-pyrolysis activation biochar (KBC400) were prepared with silkworm excrement biochar as raw material and KOH as activator. These silkworm excrement-based biochar was used to adsorb and remove Cd^{2+} in water. The surface structure and properties of biochar were analyzed by a series of characterization techniques. The effects of dosage, pH, coexisting ion, adsorption time, pollutant concentration on Cd^{2+} adsorption property were investigated. The results of characterization techniques suggested that the surface pore structure of two types of activated biochar was rich and clear, and the etched surface of KBC400 by KOH was sunken. Biochar surface presented high graphitization degree and electronegative properties. Cd^{2+} adsorption on silkworm excrement biochar was dominated by electrostatic force and forming $Cd^{2+}-\pi$ bonding. The adsorption experimental results indicated at dosage of $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, solution pH value of 5.0, the maximum adsorption capacities of KBC and KBC400 fitted by the Langmuir model were $63.80\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $89.15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Weakly acidic pH (4.0~6.0) or ion (K^+ and Na^+) had slight effects on the adsorption. The adsorption process accorded with pseudo-second-order kinetics and Langmuir adsorption isotherm equation, which implied that that adsorption of Cd^{2+} by activation biochar was dominated by chemical adsorption and could be described by monolayer adsorption. In conclusion, impregnating-pyrolysis activation method was favorable for the increase of Cd^{2+} adsorption capacity. The relative contribution rates of the first step (impregnation) and the second step (pyrolysis) to Cd^{2+} adsorption were 28.69% and 71.31%, respectively.

Keywords agricultural waste; biochar; alkali; graphitization; Cd^{2+} ; adsorption