

磷改性生物炭对镉离子的吸附特征

钟涵, 徐梦*, 张胜花

(中南民族大学 a.资源与环境学院; b.资源转化与污染控制国家民委重点实验室, 武汉 430070)

摘要 富磷材料因其良好的生物相容性、丰富的储量、无毒性,以及对重金属离子强大的吸附能力而被广泛应用于各个领域,将富磷材料负载于多孔生物炭上,是一种具有发展潜力的方法.以玉米芯为原料,采用磷溶液浸渍法成功制备了一种磷改性生物炭,对比了改性前后的生物炭对镉离子的吸附性能,考察了影响磷改性生物炭吸附镉离子的环境条件,并探讨了改性后吸附容量提升的潜在机制.结果表明:在 $0.065\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K_3PO_4 溶液中浸渍24 h,然后在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解得到的磷改性生物炭(PBC)具有最佳的吸附性能.表征分析表明:改性生物炭中的磷化合物在 Cd^{2+} 形成沉淀的过程中起到了关键作用.PBC对镉的吸附量达到 $(104.58\pm 0.47)\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,约为改性前的近5倍;在pH 4~7范围内,PBC表现出良好的吸附性能,溶液中常见的阳离子如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等对 Cd^{2+} 的吸附无显著干扰.表征测试进一步证实:PBC的比表面积($53.17\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔体积($0.15\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)显著大于改性前原始生物炭的比表面积($8.81\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔体积($0.04\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$),且PBC表面官能团中新增了大量可与镉离子生成沉淀的官能团.因此,磷改性是一种有效提高生物炭对于镉离子吸附能力的手段.

关键词 玉米芯生物炭;磷改性;镉;重金属吸附;Box-Behnken设计

中图分类号 X52;X71 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2026)01-0015-09

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250810

Adsorption characteristics of cadmium ions by phosphorus-modified biochar

ZHONG Han, XU Meng*, ZHANG Shenghua

(South-Central Minzu University, a. College of Resources and Environment; b. State People's Committee Key Laboratory of Resource Conversion and Pollution Control, Wuhan 430074, China)

Abstract Phosphorus-rich materials are widely utilized across diverse fields due to their excellent biocompatibility, abundant availability, non-toxicity, and remarkable adsorption capacity for heavy metal ions. Loading phosphorus-rich materials onto porous biochar represents a promising strategy. Herein a phosphorus-modified biochar (PBC) was successfully prepared from corn cob via phosphorus solution impregnation. The adsorption performance of the biochar for cadmium ions before and after modification was compared. The environmental conditions affecting cadmium ion adsorption by PBC were investigated, and the mechanisms responsible for the enhanced adsorption capacity post-modification were explored. The results showed that PBC, prepared by impregnating in a $0.065\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_3PO_4 solution for 24 hours followed by pyrolysis at $550\text{ }^\circ\text{C}$, exhibited the best adsorption performance. Analytical characterization indicated that phosphorus compounds in the modified biochar played a crucial role in the precipitation of Cd^{2+} . The adsorption capacity of PBC for cadmium ions reached $(104.58\pm 0.47)\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which was nearly five times that of the unmodified biochar. PBC demonstrated good adsorption performance within the pH range of 4 to 7, with common cations such as K^+ , Ca^{2+} , and Na^+ in the solution showing negligible interference on Cd^{2+} adsorption. Further characterization revealed that PBC had a significantly larger specific surface area ($53.17\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and pore volume ($0.15\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) compared to the original biochar (specific surface area: $8.81\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, pore volume: $0.04\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). Additionally, the surface of PBC was enriched with functional groups capable of forming precipitates with cadmium ions. Thus, it can be concluded that phosphorus modification is an effective approach to enhance the adsorption capacity of biochar for cadmium ions.

Keywords corn cob biochar; phosphorus modification; cadmium; heavy metal adsorption; Box-Behnken design

收稿日期 2024-11-27

*通信作者 徐梦(1988-),女,讲师,博士,研究方向:生物炭材料的应用及其环境效应, E-mail: dream0131@mail.scuec.ac.cn

基金项目 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZQ23012)

重金属污染已成为一个日益严峻的环境问题。随着重工业的飞速发展,我国不少水域被重金属污染。重金属污染不仅严重影响淡水生态系统,且易由食物链产生生物积累和放大效应^[1]。近年来,尽管环保政策不断加强,但重金属污染仍然是全球各国共同面临的重大环境挑战,探索有效的治理方法已成为当前的研究热点^[2]。镉作为一种常见重金属,对人体健康具有严重危害,工业废物排放、污水灌溉、大气沉降以及化肥的不合理使用等人类活动,都可能导致镉释放到环境中,进而形成镉污染^[3]。环境中的镉可以通过食物链传递进入人体,并在肝脏、肾脏、肺等器官中积累,引起贫血、肺气肿、肾功能退化,甚至癌症^[4]。

近年来,生物炭作为一种新型的碳质材料,因其独特的物理化学性质和环境友好性,在水体和土壤污染治理中显示出巨大潜力。生物炭是通过生物质在缺氧或有限氧气条件下热解得到的,具有高比表面积、丰富的孔隙结构和可调的表面官能团,因此成为一种理想的重金属吸附剂。富含磷的材料(PRMs)因其良好的生物相容性、资源丰富、无毒特性以及对土壤中重金属的高亲和力,被广泛用作重金属吸附剂^[5]。在生物炭的制备过程中引入磷元素,能够有效提高其对重金属的吸附能力。然而,关于磷改性生物炭的制备条件、吸附机制和环境应用效果的研究仍需进一步深入^[6]。

本文以 Box-Behnken 响应曲面优化设计为手段,设计并优化了玉米芯生物炭的磷改性条件。研究了在最优条件下制备的 PBC 材料对溶液中镉的吸附特征,并利用扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶红外变换光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段,分析了 PBC 对溶液中镉的吸附机制。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

玉米芯购自山东省泰安市东平县大羊镇;四水合硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、三水合磷酸氢二钾($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、三水合磷酸三钾($\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸(HNO_3)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl),分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司;无水氯化钙(CaCl_2),分析纯,购自上海市奉贤奉城试剂厂。

1.2 生物炭的制备与改性

生物炭(BC)的制备:将玉米芯破碎并清洗后烘干后,放入马弗炉中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热解 2 h,然后将产物研磨并过 100 目筛网,得到 BC。

磷改性方法:将 10 g 的玉米芯碎屑与 250 mL 不同浓度的正磷酸盐溶液混合预处理,在室温下磁力搅拌 24 h,放入烘箱 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,随后放入马弗炉中进行热解 2 h,热解后的产物经研磨后过 100 目筛网得到磷改性生物炭(PBC)。

PBC 的制备采用 Box-Behnken 响应面优化测试设计(BBD)进行优化。可变参数包括正磷酸盐浸泡浓度、磷源和热解温度,以吸附量作为响应指标。通过初步单因素实验确定制备条件的中心值。基于 BBD,共制备了 13 个 PBC 样品,用于 Cd^{2+} 吸附实验。中心点实验重复 3 次,每组后续实验重复 2 次。实验数据使用 Design-Expert 13.0 软件进行分析。

1.3 改性前后生物炭的表征

利用比表面积与孔径分析仪(JW-BK132F,北京精微高博科学技术有限公司)在 77 K 下通过 N_2 吸附来表征生物炭比表面积和孔径;采用傅立叶红外变换光谱仪(Necolet,赛默飞世尔科技公司)来测定样品的特征化学官能团;通过扫描电镜(SU8010,日本日立高新技术公司)对生物炭表面形貌进行观测分析;XPS 分析采用 X 射线光电子能谱仪(EscalabXi+,赛默飞世尔科技有限公司)研究改性前后和吸附前后生物炭表面的元素变化,推导吸附机制。

1.4 吸附实验

1.4.1 pH 对吸附的影响

为探究溶液初始 pH 值的影响,准确称取 50 mg PBC 至 50 mL 离心管,加入 25 mL 浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液。考虑到在碱性环境下 Cd^{2+} 会产生沉淀^[7],因此使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 NaOH 来调节溶液 pH 在 5 种不同水平(pH=3、4、5、6、7)。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,避光恒温并以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h 后,静置取上清液,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,采用火焰原子吸收法测定 Cd^{2+} 的浓度。

1.4.2 共存阳离子对吸附的影响

为了探究溶液中共存离子的影响,准确称取 50 mg PBC 至 50 mL 离心管,分别加入 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 25 mL 初始浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液,随后在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下避光恒温并以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h。振荡完成后静置一段时间,将上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,使用火焰原子吸收法测定 Cd^{2+} 的浓度。

1.5 吸附动力学与等温吸附

准确称取 50 mg PBC 放入 50 mL 离心管中,加入 25 mL 浓度为 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下恒温以 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡,控制振荡时间分别为 5、10、15、20、25、30、35、40、50、60、80、90、100、120、360、480、720 min,达到预定时间后取出离心管,取上清液通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,使用火焰原子吸收仪测定 Cd^{2+} 的浓度。

准确称取 50 mg PBC 至 50 mL 离心管,加入 25 mL 浓度为 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液,分别在 288、298、308 K 的温度下以 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h,振荡完成后静置一段时间,将上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,使用火焰原子吸收仪测定 Cd^{2+} 的浓度。

1.6 数据分析

1.6.1 吸附量的计算

吸附量 Q_e 的计算方式如下:

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

式中: C_0 和 C_e 分别为吸附前后溶液体系 Cd^{2+} 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_e 为 PBC 对 Cd^{2+} 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为实验投加 PBC 的质量, g。

1.6.2 吸附等温线

分别采用非线性 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合 PBC 对 Cd^{2+} 的吸附等温线。

Langmuir 方程:

$$Q_e = \frac{K_1 \times Q_{\max} \times C_e}{1 + K_1 \times C_e}, \quad (2)$$

Freundlich 方程:

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

式(2)、(3)中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_1 为 Langmuir 模型中与相互作用能相关的吸附系数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_f 为 Freundlich 亲和系数; Q_{\max} 为 Langmuir 模型的最大容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; n 为 Freundlich 线性常数。

1.6.3 吸附动力学

动力学过程分别用准一级动力学方程与准二级动力学方程对 PBC 吸附 Cd^{2+} 进行拟合。

准一级动力学:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (4)$$

准二级动力学:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}, \quad (5)$$

式(4)、(5)中: Q_t 为 PBC 在时刻 t 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为时间, s; k_1 和 k_2 分别为准一级

和准二级动力学模型的速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 改性生物炭的制备优化

2.1.1 Box-Behnken 试验设计

根据文献[8]报道,当生物质与 P 的质量比为 1:0.05,即使用 10 g 生物质时,以 $0.065 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷浓度制备的磷改性生物炭对重金属的吸附能力达到最佳.以 PBC 对 Cd^{2+} 的吸附量作为响应值,采用 Box-Behnken 设计(BBD)对制备参数进行优化,实验设计和实验结果如表 1 所示。

表 1 PBC 吸附 Cd^{2+} 的三因素三水平表

Tab. 1 Three-factor three-level table of Cd^{2+} adsorption by PBC

因素	编码	水平		
		-1	0	1
正磷酸盐浸泡浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	X_1	0.03	0.065	0.1
磷源	X_2	KH_2PO_4	$\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
热解温度/ $^\circ\text{C}$	X_3	500	550	600

2.1.2 Box-Behnken 实验结果

该实验共分为 15 组实验,实验结果如表 2 所示。

表 2 PBC 吸附 Cd^{2+} 的 BBD 实验结果

Tab. 2 BBD experimental results of Cd^{2+} adsorption by PBC

序号	正磷酸盐浸泡浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	磷源	热解温度/ $^\circ\text{C}$	吸附量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1	0.100	$\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500	96.851
2	0.100	$\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	600	90.466
3	0.100	$\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	550	36.518
4	0.030	$\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500	100.680
5	0.065	KH_2PO_4	500	42.285
6	0.065	KH_2PO_4	600	42.712
7	0.100	KH_2PO_4	550	45.349
8	0.065	$\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	600	94.463
9	0.065	$\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	550	111.131
10	0.065	$\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500	94.085
11	0.065	$\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	550	108.865
12	0.065	$\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	550	103.945
13	0.030	KH_2PO_4	550	11.286
14	0.030	$\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	550	82.188
15	0.030	$\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	600	106.503

2.1.3 响应曲面回归模型结果分析

以上实验结果表明,吸附容量范围为 $11.2864\sim 111.131 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.利用 Design-Expert 13 构建了不同制备条件下制备的 PBC 对 Cd^{2+} 的回归模型方程如式(6)所示.在方程中因子前的正号表示增强,符号表示抑制:

$$Y = 107.98 - 3.93X_1 + 20.70X_2 + 0.0298X_3 - 19.93X_1X_2 - 3.05X_1X_3 - 0.0123X_2X_3 - 16.95X_1^2 - 47.19X_2^2 + 7.60X_3^2, \quad (6)$$

式(6)中: Y 表示吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; X_1 表示正磷酸盐浸泡浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; X_2 表示磷源; X_3 表示热解温度, $^{\circ}\text{C}$.

通过二次回归模型分析,得到了正磷酸盐吸附浓度、磷源、热解温度这三种因素对PBC吸附 Cd^{2+} 的影响程度,以及三种因素间的交互作用强度的响应曲面三维图,结果见图1.

由图1(a)可知:当热解温度为 550°C 时,随着正磷酸盐浸泡的浓度增加,PBC对 Cd^{2+} 的吸附量先急剧上升后平缓下降;从三维图中很明显的可以看出,使用 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 改性的生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量明显高于其他两种正磷酸盐改性的生物炭,这可能是由于 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 改性的BC在热解后保留了较高的正磷酸盐含量,导致pH升高,从而促使 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 沉淀的形成,增强了生物炭对 Cd^{2+} 的吸附亲和力.且这两因素的 p 值为0.0025,小于0.05,表明两者之间的交互作用显著.

由图1(b)可知:当磷源固定为 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时,随着磷浓度的增加,PBC对 Cd^{2+} 的吸附量先升后降;随着温度上升,PBC对 Cd^{2+} 的吸附量也是先升高后降低,这可能是因为随着温度的升高,PBC的固定碳和灰分含量增加,而pH值和含氧基团的含量最初上升,随后下降;BET表面积和含磷集团含量也是先上升后下降.当热解温度在 $550 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内时,PBC具有最佳的孔结构和表面化学特性,使其能够通过有机络合、沉淀和无机络合作用吸附较多的 Cd^{2+} ,因此最佳热解温度为 550°C .两因素之间的交互作用不显著.当热解温度在 $550 \sim 600^{\circ}\text{C}$,正磷酸盐浸泡浓度在 $0.03 \sim 0.065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,可以达到最佳的吸附效果.

由图1(c)可知:当正磷酸盐浸泡浓度固定在 $0.065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,使用 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 改性生物炭的吸附能力优于其他两种正磷酸盐改性生物炭;随着热解温度的升高,PBC对 Cd^{2+} 的吸附量先降后升,且两因素之间的交互作用不显著.

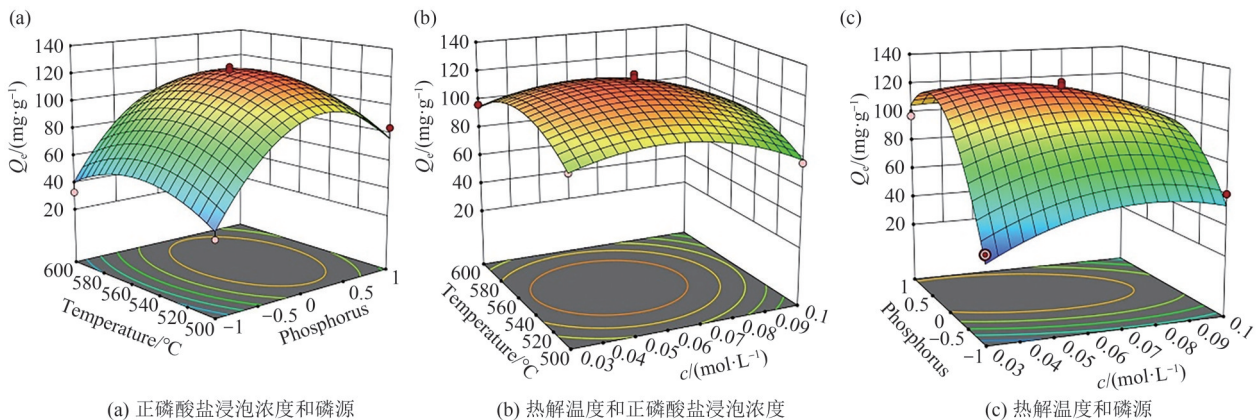


图1 PBC吸附 Cd^{2+} 响应三维图

Fig. 1 Three-dimensional plot of Cd^{2+} adsorption response of PBC

2.1.4 模型验证

根据构建的模型,制备PBC的最优组合参数为:正磷酸盐浸泡浓度为 $0.0514 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、磷源使用 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、热解温度为 552°C .在此条件下,模型预测PBC对 Cd^{2+} 的吸附量可达 $107.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.为了验证预测结果,在最优条件下进行了实验,重复三次,取平均值.三次的实验结果分别为105.07、104.14、 $104.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与预测值相比,偏差为3.15%,小于5%,这说明该模型能够很好地预测PBC的制备.基于模型预测和改性后吸附量的实测数据,确定PBC的最佳制备条件为:以 K_3PO_4 作为磷源、磷浓度为 $0.065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、热解温度为 550°C .

2.1.5 改性前后吸附量的对比

PBC的吸附量为 $104.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而未改性玉米芯生物炭(BC)的吸附量为 $21.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,改性后的吸附量是改性前的吸附量的4.89倍,可见磷改性玉米芯生物炭是一种优良的选择.后续实验表明,PBC对镉离子的吸附能力会随着老化而降低.经过验证,在室温下阴凉处放置6个月后的15组改性生物炭的吸附量均下降至老化前的约35%,PBC仍是老化后吸附量最佳的一组.

2.2 PBC吸附性能的研究

2.2.1 pH的影响

溶液pH对PBC吸附 Cd^{2+} 至关重要,因为pH会影响重金属的形态和生物炭表面的电荷分布,进而

影响生物炭对重金属离子的吸附量.图2展示了溶液 pH 值对 PBC 吸附 Cd²⁺ 的影响.由图 2 可知:当 pH=3 时,溶液中 H⁺ 浓度的增加导致生物炭表面的官能团质子化,减少了生物炭表面的吸附位点,最终导致 PBC 对 Cd²⁺ 的吸附量下降^[8];当 pH 在 4~6 范围内时,吸附量增加的趋势减缓;当 pH>6 时,Cd²⁺ 的吸附量又有增加.在 pH=3 的极端条件下,PBC 的吸附量为 58.49 mg·g⁻¹,比 BC 在中性条件下的吸附量 21.38 mg·g⁻¹ 超出 1.74 倍,可以看出磷的改性效果是非常显著的.

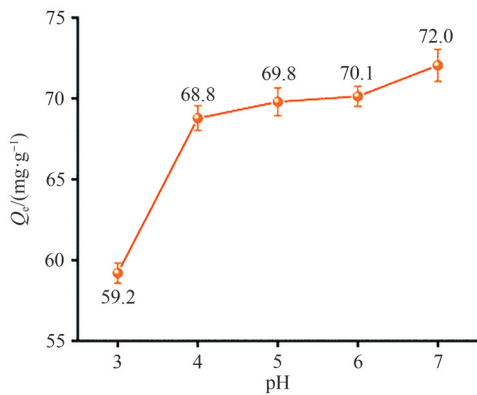


图 2 pH 对吸附的影响
Fig. 2 Effect of pH on adsorption

2.2.2 共存离子的影响

工业废水和自然水体的组成通常较为复杂,其中可能含有多种无机离子,这些无机离子可能会影响吸附剂对重金属的吸附效果^[10].离子添加对 PBC 吸附 Cd²⁺ 的影响如图 3 所示.从图 3 中可知:K⁺、Ca²⁺、Na⁺ 等阳离子对 PBC 吸附 Cd 的影响微乎其微,这可能是由于这些离子未发生水解或形成沉淀,且 Cd 的质量和离子半径较大^[11],使其更容易被活性位点捕捉,因此这些离子对 PBC 吸附 Cd²⁺ 的影响很小.这表明 PBC 对外界因素的抵抗力较强,适用范围较广.

2.2.3 吸附动力学

如图 4 所示,随着吸附时间的延长,在体系达到平衡之前,PBC 会出现快速吸附现象.可以看出,PBC 相较于 BC 具有更优的吸附效果.在 5 min 以内,PBC

的吸附量迅速提升,并在 100 min 时达到吸附平衡,而 BC 的吸附量在 480 min 才达到吸附平衡.并实验数据显示:PBC 在 5 min 时的吸附量已达 56.1 mg·g⁻¹,是 BC 平衡吸附量(11.28 mg·g⁻¹) 的 497%.

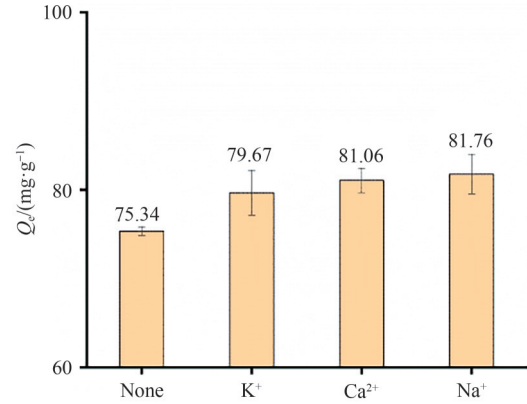


图 3 共存离子对吸附的影响
Fig. 3 Effect of co-existing ions on adsorption

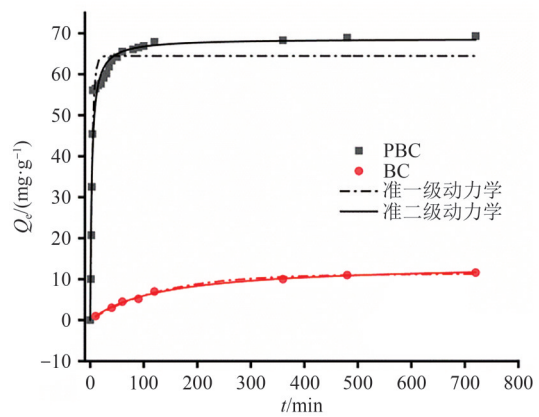


图 4 吸附时间对 PBC 和 BC 吸附 Cd²⁺ 的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on Cd²⁺ adsorption by PBC and BC

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,以评价吸附动力学参数,并探究 PBC 对 Cd²⁺ 的吸附类型,拟合结果见表 3.由表 3 可知:PBC 对 Cd²⁺ 的吸附更符合准二级动力学模型,其 R² 值为 0.9688,高于准一级动力学模型(R²=0.9542),这表明化学吸附是主要的吸附过程^[12],由于吸附速率常数 k 小于 1,因此可认为 PBC 对 Cd²⁺ 为快速吸附.

表 3 PBC 和 BC 吸附 Cd²⁺ 的动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters of Cd(II) adsorption by PBC and BC

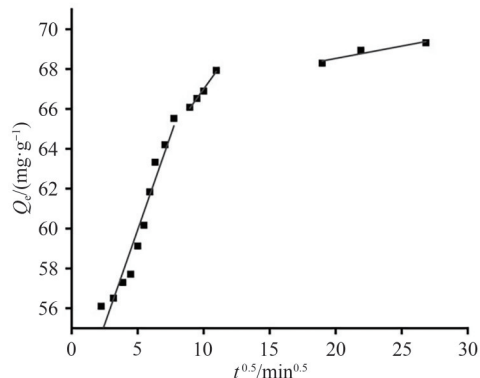
		准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		k ₁ /min ⁻¹	q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²	k ₂ /min ⁻¹	q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²
PBC	Cd(II)	0.25871	64.47	0.9542	0.00505	68.69	0.9688
BC	Cd(II)	0.00762	11.28	0.9944	0.00055	13.85	0.9970

为了进一步探讨控制速率的步骤,采用吸附扩散模型^[13]和 Boyd 模型对实验数据进行拟

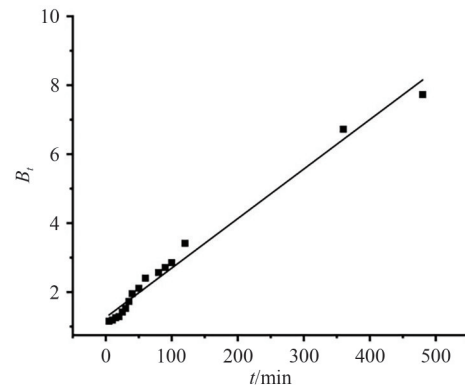
合,结果如表 4 和图 5 所示.如图 5(a)所示,吸附曲线可分为快速阶段(0~100 min)和慢速阶

段(100~720 min),这两个阶段均显示出良好的线性关系,并且拟合线的截距不为零,证明生

物炭对 Cd^{2+} 吸附不仅仅受颗粒内扩散的限制^[14].



(a) 颗粒内扩散模型拟合PBC吸附 Cd^{2+} 的吸附动力学



(b) Boyd模型拟合PBC吸附 Cd^{2+} 的吸附动力学

图5 其他模型拟合PBC控制吸附速率图

Fig. 5 Other models fitting PBC controlled adsorption rate plots

为进一步确定PBC吸附 Cd^{2+} 的控制步骤,采用Boyd动力学模型拟合动力学数据,其表达方程式如下:

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - q_t/q_e), \quad (6)$$

式中: q_t 为反应时间 t 时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_e 为平衡吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; B_t 是 q_t/q_e 的函数.

若 B_t 与 t 表现出良好的线性关系,并且拟合线通过原点,则可以认为颗粒内扩散是吸附反应的控制步骤;反之,如果拟合线不通过原点,则液膜扩散是吸附反应的控制步骤^[15].如图5(b)所示,两个阶段均显示出良好的线性关系,但拟合线未通过原点,这表明吸附反应的控制步骤是液膜扩散.

表4 PBC吸附 Cd^{2+} 的Weber-Morris颗粒内扩散模型的拟合参数
Tab. 4 Fitting parameters of the Weber-Morris intraparticle diffusion model for Cd(II) adsorption by PBC

模型拟合参数	数值	模型拟合参数	数值	模型拟合参数	数值
k_1	1.90	k_2	0.92	k_3	0.12
C_1	50.46	C_2	57.81	C_3	66.05
R^2	0.943	R^2	0.991	R^2	0.913

2.2.4 吸附等温线

为了优化吸附体系并实现对 Cd^{2+} 的高效吸附,需要建立合适的吸附平衡方程.因此,探讨了吸附等温线,以分析吸附质和吸附剂之间的相互作用以及吸附的主要控制因素^[16].PBC对 Cd^{2+} 的吸附等温线如图6所示,由图可见:PBC对 Cd^{2+} 的吸附能力随着温度的升高而逐渐增强.在三种不同温度下,吸附等温线都呈L型,即吸附初期速率较快,随后趋于平缓;也就是说,PBC的吸附能力都随着 Cd^{2+} 的浓度增加而增强.

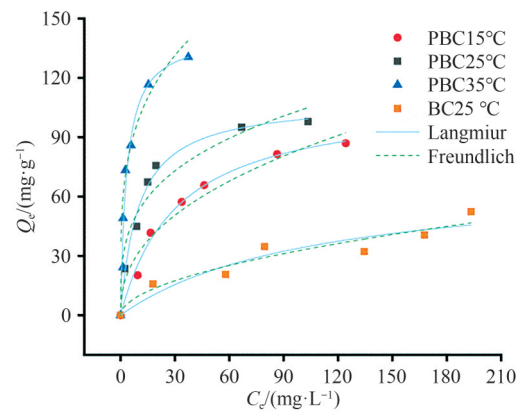


图6 玉米芯生物炭在不同温度下对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherms of Cd(II) on corn cob biochar at different temperatures

采用Freundlich模型和Langmuir模型对吸附等温线进行拟合,在三种温度下,Langmuir模型的 R^2 值(分别为0.987、0.987、0.948)均大于Freundlich模型的 R^2 值(分别为0.968、0.950、0.918),这表明PBC对 Cd^{2+} 的吸附是以单层吸附方式在均匀表面上进行的.在三种温度下,PBC的最大吸附量 q_m 相较于原始生物炭都有所提高,这可能归因于 K^+ 的增孔作用,增加了生物炭的比表面积和孔体积^[17],这不仅增加了生物炭表面对 Cd^{2+} 的吸附位点,也增加了 Cd^{2+} 进入生物炭内部的机会,同时还增加了生物炭表面和内部的P负载量,从而显著提升了其对 Cd^{2+} 的固定能力.此外,在所研究的浓度范围内,平衡参数(K_L)为0.06~0.19,满足有利于吸附的条件($0 < K_L < 1$)^[18].

2.2.5 热力学分析

研究了PBC对 Cd^{2+} 的吸附热力学特性,并解释了温度对吸附的影响,使用以下方程计算了PBC吸附 Cd^{2+} 的热力学参数.通过式(7)、(8)计算了PBC吸

附 Cd^{2+} 过程的吉布斯自由能变 ΔG° , 焓变 ΔH° 以及熵变 ΔS° .

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}, \quad (7)$$

$$\ln K^{\circ} = -\Delta H^{\circ}/RT + \Delta S^{\circ}, \quad (8)$$

式中: R 为理想气体摩尔常数, 为 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为吸附时的绝对温度, K ; K_c 为吸附平衡常数. 以 $\ln K^{\circ}/T$ 作图, 得到直线的斜率以及截距, 计算其熵变 ΔS° 与焓变 ΔH° . 热力学参数如表 5 所示.

表 5 PBC 吸附 Cd^{2+} 的热力学参数

Tab. 5 Thermodynamic parameters of Cd^{2+} adsorption by PBC

T/K	$\Delta G^{\circ}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^{\circ}/[\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	$\Delta H^{\circ}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
288	-0.27		
298	-1.55	242.26	69.87
308	-5.16		

从表 5 中可见: ΔG° 都为负数, 则表明 PBC 吸附 Cd^{2+} 的过程是自发进行的; $\Delta H^{\circ} > 0$, 则表明了反应为吸热反应; $\Delta S^{\circ} > 0$, 表明了 PBC 吸附 Cd^{2+} 的过程是随着温度升高而熵增的过程.

2.3 基于结构表征的 PBC 吸附机制探讨

2.3.1 比表面积和孔结构分析

玉米芯生物炭及其磷改性生物炭的比表面积和孔隙结构测定结果如表 6 所示. 由表 6 可知: PBC 的比表面积与总孔隙体积均有数倍增加, 这可能是由于磷改性后促进了玉米芯生物炭的脱氢反应以及高聚物的解聚反应. 根据相关研究, 大量的 K^{+} 的

引入会加剧生物质的水气转化反应, 反应中所产生的 H_2 、 CO_2 等气体的逸出是 PBC 表面微孔数量的增加的根本原因^[19], 与未经磷修饰的生物炭相比, PBC 微孔数量的显著增加在微观上被称为钾离子的“刻蚀”作用^[20].

表 6 生物炭的比表面积和孔隙结构

Tab. 6 Specific surface area and pore structure of biochar

生物炭种类	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔直径/nm
PBC	53.17	0.15	14.11
BC	8.81	0.04	3.35

2.3.2 SEM 分析

观察改性前后的生物炭形貌结构的变化, 结果如图 7 所示. 对比发现, BC 具有相对光滑的表面和较少的孔隙结构, 而 PBC 的表面粗糙程度明显增加, 这可能是由于改性后生物炭表面附着大量 K_3PO_4 晶体, 从而导致表面更加粗糙. 通过 EDS 对改性前后的生物炭表面的 C、O、K、P 进行了半定量分析, 结果如图 7 所示. 从图中可见: PBC 中的 K、P 含量显著高于 BC, 这表明 PBC 表面上成功附着了大量 P. 与 BC 相比, PBC 表面的 O/C 原子比从 0.23 升高到 0.35, 说明 PBC 表面拥有大量外源 O 原子, 这些 O 原子很可能是以 PO_4^{3-} 的形式存在. 相较于 BC, PBC 表面的 K^{+} 含量也显著增加, K^{+} 含量的增加会导致生物炭表面更加粗糙, 结构破坏更为严重, 因此 K^{+} 在生物炭结构的破坏中起着重要作用, 同时也增加了生物炭的 P 负载.

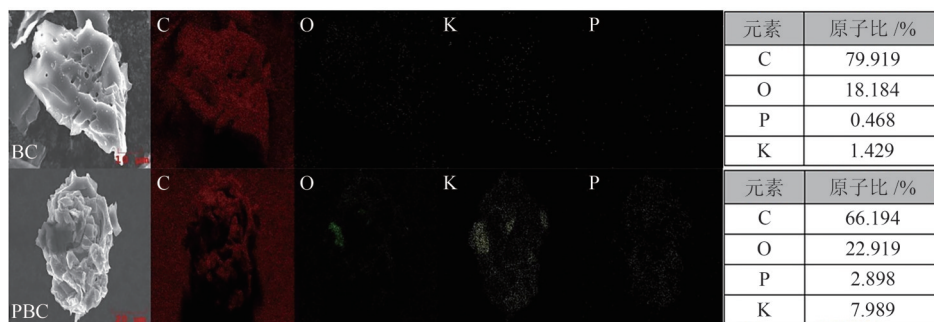


图 7 生物炭改性前后的 SEM-mapping 图以及 EDS 图

Fig. 7 SEM-mapping before and after biochar modification as well as EDS plots

2.3.3 FTIR 红外分析

FTIR 分析验证了未改性玉米芯生物炭与磷酸盐共热解生物炭之间表面化学官能团的变化. 如图 8 所示, 在 3290.9 、 1597.9 、 869.3 、 825.7 cm^{-1} 附近的峰分别归因于羟基官能团的伸缩振动、芳环 $\text{C}=\text{C}$ 基团的伸缩以及芳香环 ($\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动区), 经过 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 改性后, 1597.9 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 峰增

强, 这表明电子密度增加, 有利于增强 $\text{Cd}-\pi$ 的相互作用, 从而提高生物炭的吸附能力^[21]. 磷酸盐共热解后, 在 1258.4 、 1046.7 、 614 cm^{-1} 处出现了新的峰, 分别对应 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 和 PO_3^{4-} 峰. 在吸附过程中, 这些峰与 Cd^{2+} 反应生成 Cd_2PO_3 和 $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 沉淀, 对于含有焦磷酸钾的 PBC, K^{+} 与重金属离子之间的离子交换作用在吸附过程中发挥重要作用, 反应式如 (9) 所示^[4].

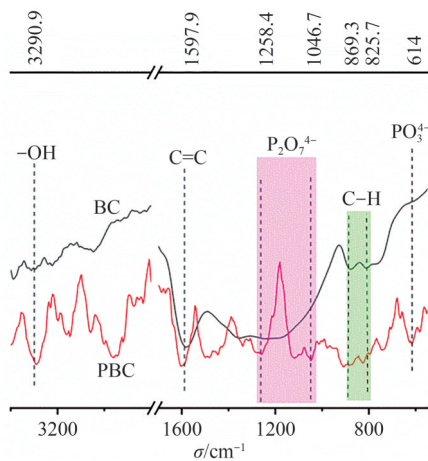


图 8 改性与未改性生物炭 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of modified and unmodified biochar

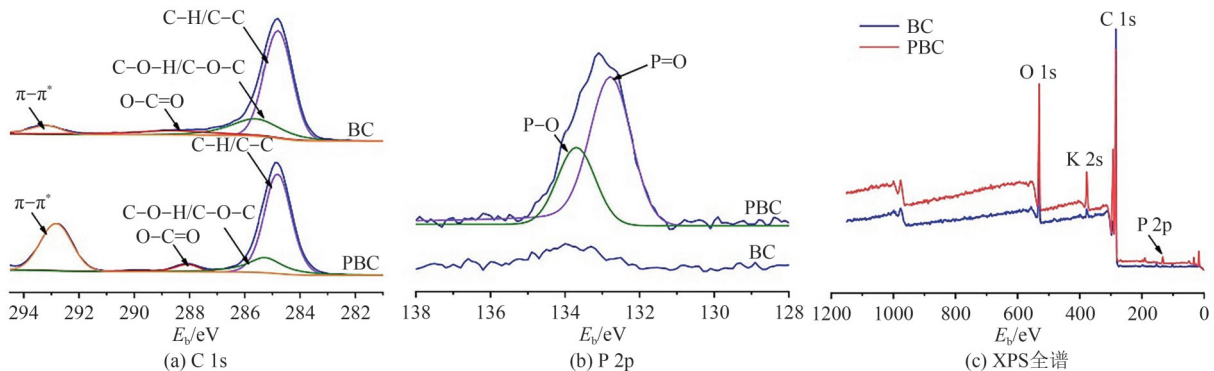


图 9 改性前后玉米芯生物炭 X 射线光电子能谱分析

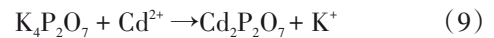
Fig. 9 X-ray photoelectron spectroscopy of corn kernel biochar before and after modification

3 结论

(1) 使用磷酸盐改性生物炭是提高吸附 Cd^{2+} 能力的有效方法,采用 Box-Behnken 响应面法优化设计(BBD)优化设计制备条件后,得到的 PBC 材料吸附量达到 $104.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是改性前生物炭的 4.89 倍。

(2) 随着 pH 值的增加,PBC 对镉的吸附量也逐渐增加;共存阳离子 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 对 PBC 吸附 Cd^{2+} 的影响较小,表明 PBC 受外界影响小,适用范围较广;吸附动力学和等温吸附研究表明,PBC 对 Cd^{2+} 的吸附过程分别用 Langmuir 模型和准二级动力学方程拟合最优.通过对吸附过程的研究发现,液膜扩散是反应的主要控制步骤.热力学分析得出的参数表明,PBC 吸附 Cd^{2+} 的过程是吸热反应.综上所述,改性生物炭的制备及其吸附特性的研究为处理环境中重金属污染提供了新的思路和方法。

(3) 实验结果显示: $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的共热解显著提高了生物炭的比表面积和孔隙体积,这可能是由



2.3.4 XPS 分析

改性前后 X 射线光电子能谱图如图 9 所示,三张图分别给出了 C 1s, P 2p 以及全谱图的高分辨率图谱.如图 9(a)所示,改性前后玉米芯生物炭的 C 1s 图谱中有关 C 的化学键种类基本不变,表明 K_3PO_4 改性可能是以无机磷酸盐形式填充在生物炭孔隙中,而不是以有机方式结合在生物炭表面.由图 9 可以看出:位于 288.07 eV 左右的 $\text{C}=\text{O}$ 明显增强,说明磷改性使生物炭产生了更多的一 COOH 官能团.从图 9(b)可见:改性后的生物炭在结合能 132.8 eV 和 133.7 eV 处出现了关于磷的峰位,分别代表 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$,这可能是正磷酸盐集团所产生的峰位^[22].

于改性过程中促进了生物炭的脱氢反应和高聚物的解聚反应.同时,也发现相比于 BC,PBC 表面上增加了大量的 K^+ 和 P;PBC 表面新增含磷基团主要包括 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 和 PO_3^{4-} 等。

参 考 文 献

- [1] 耿红,刘剑锋,王诺.重金属汞和镉对普通小球藻生长的影响[J].中南民族大学学报(自然科学版),2014,33(3):41-43.
- [2] LI C, WANG H, LIAO X, et al. Heavy metal pollution in coastal wetlands: A systematic review of studies globally over the past three decades [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127312.
- [3] PALANSOORIYA K N, SHAHEEN S M, CHEN S S, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review [J]. Environment International, 2020, 134: 105046.
- [4] PALANSOORIYA K N, YANG Y, TSANG Y F, et al. Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: A

- review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(6): 549-611.
- [5] KIM J A, VIJAYARAGHAVAN K, REDDY D H K, et al. A phosphorus-enriched biochar fertilizer from bio-fermentation waste: A potential alternative source for phosphorus fertilizers[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 196: 163-171.
- [6] PEI L, YANG F, XU X, et al. Further reuse of phosphorus-laden biochar for lead sorption from aqueous solution: Isotherm, kinetics, and mechanism[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 792: 148550.
- [7] CHEN T, ZHOU Z, HAN R, et al. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism [J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 286-293.
- [8] GAO R, FU Q, HU H, et al. Highly-effective removal of Pb by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 191-197.
- [9] CHOUYYOK W, WARNER C L, MACKIE K E, et al. Nanostructured metal oxide sorbents for the collection and recovery of uranium from seawater[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (15) : 4195-4207.
- [10] HE H J, XIANG Z H, CHEN X J, et al. Biosorption of Cd(II) from synthetic wastewater using dry biofilms from biotrickling filters [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(7) : 1491-1500.
- [11] CAO X, MA L, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9) : 3285-3291.
- [12] ZHANG X, ZHANG L, LI A. Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206: 989-998.
- [13] QU J, WANG Y, TIAN X, et al. KOH-activated porous biochar with high specific surface area for adsorptive removal of chromium (VI) and naphthalene from water: Affecting factors, mechanisms and reusability exploration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123292.
- [14] QIU H, LV L, PAN B C, et al. Critical review in adsorption kinetic models [J]. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 2009, 10(5): 716-724.
- [15] 孙丽凤. 活性氧化铝对 As(III)和 As(V)的吸附性能研究[J]. *土木建筑与环境工程*, 2014(4): 121-126.
- [16] MOHAN S, KUMAR V, SINGH D K, et al. Effective removal of lead ions using graphene oxide-MgO nanohybrid from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic modeling of adsorption [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3) : 2259-2273.
- [17] ZHANG H, SHAO J, ZHANG S, et al. Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd(II), and as (V) in paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 121349.
- [18] KOŁODYŃSKA D, WNEŹTRZAK R, LEAHY J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 295-305.
- [19] ZHAO X, WANG W, LIU H, et al. Temperature rise and weight loss characteristics of wheat straw under microwave heating [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 107: 59-66.
- [20] ZHANG S, ZHANG H, CAI J, et al. Evaluation and prediction of cadmium removal from aqueous solution by phosphate-modified activated bamboo biochar [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4469-4477.
- [21] KANAOKA E, KUBO T, NAITO T, et al. Isotope effects on hydrogen bonding and CH/CD- π interaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (26) : 15026-15032.
- [22] ZHAO L, CAO X, ZHENG W, et al. Copyrolysis of biomass with phosphate fertilizers to improve biochar carbon retention, slow nutrient release, and stabilize heavy metals in soil [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 1630-1636.

(责编&校对 刘钊)