

沙柳生物炭对矿区铜离子吸附性能的研究

张 静¹, 崔向新¹, 岳征文², 党晓宏¹, 张 波³, 陈 婧¹

(1. 内蒙古农业大学 沙漠治理学院, 呼和浩特 010010;

2. 水利部牧区水利科学研究所, 呼和浩特 010019; 3. 鄂尔多斯市环保局, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘 要:为研究利用生物炭在草原矿区土壤铜污染修复中的治理效果, 研究在外业调查的基础上借以 Cu^{2+} 为污染源, 沙柳生物炭为吸附材料进行了室内模拟试验, 探究沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能的研究。结果表明: Lagergren 准二级动力学模型、颗粒内扩散模型和 Freundlich、Temkim 等温吸附模型能够较好地描述沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的动力学吸附过程 ($R^2 > 0.99$) 及等温吸附过程 ($R^2 > 0.56$), 可见沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附并非单层的吸附, 而是复杂的吸附过程。沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附量最大为 19.13 mg/g, 且在弱酸环境下有利于沙柳生物炭的吸附作用; 当吸附 16 h 后, 沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率均达到峰值后且不再随吸附时间的延长而增加; 沙柳生物炭的吸附量、吸附率与吸附时间、溶液 pH 值均呈显著正相关关系 ($p < 0.05$)。

关键词: 草原矿区; 沙柳生物炭; 铜离子; 吸附性能

中图分类号: X13; X703

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2018)01-0270-06

Study on Adsorption Properties of Copper Ion by *Salix* Biochar in the Soil of Mining Area

ZHANG Jing¹, CUI Xiangxin¹, YUE Zhengwen², DANG Xiaohong¹, ZHANG Bo³, CHEN Jing¹

(1. Desert Science and Engineering College Of Inner Mongolia Agricultural University,

Hohhot 010010, China; 2. Institute Of Water Resources for Pastoral Area, MWR, Hohhot 010019,

China; 3 Environmental Protection Bureau of Erdos City, Erdos, Inner Mongolia 017000, China)

Abstract: In order to study the effect of biochar on the restoration of the copper polluted soil in mining area of grassland. Based on basis of actual investigation, with Cu^{2+} as the pollute source, *Salix* biochar as repair materials, this study explored the adsorption properties of Cu^{2+} on *Salix* biochar. The results showed that pseudo-second-order model, the intraparticle diffusion model and Freundlich adsorption isotherm model, Temkim adsorption isotherm model were more suitable to describe the adsorption kinetic ($R^2 > 0.99$) and isothermal adsorption process ($R^2 > 0.56$) of Cu^{2+} on *Salix* biochar. So, the adsorption process is not single, but is a complex adsorption process. The maximum adsorption capacity of *Salix* biochar in Cu^{2+} solution was 19.13 mg/g. Weak acid environment was propitious to the adsorption of Cu^{2+} by *Salix* biochar. When the adsorption time was 16 h, the adsorption quantity and the adsorption rate of Cu^{2+} by *Salix* biochar all reached the peak values, and no longer increased with increased of absorption time. Other finding showed that the adsorption quantity and adsorption rate of *Salix* biochar were significantly positively correlated with adsorption time and solution pH ($p < 0.05$), respectively.

Keywords: grassland mining area; *Salix* biochar; Cu^{2+} ; adsorption characteristics

我国北方矿产资源丰富, 且内蒙古的铜矿资源储量位居西部地区第三^[1], 铜矿区又多数地处荒漠草原^[2], 随着铜矿开采力度的增加, 矿区开采过程中的选矿和矿石冶炼产生的大量烟尘携带大量的 SO_2 直接排放至大气中, 以雨水的形式落至地面并下渗至土

壤, 而土壤的酸化导致重金属的活性增强, 经迁移转化造成矿区周边草原生态系统的污染, 脆弱的草原生态系统正面临严峻的挑战, 草原矿区的铜污染不容忽视^[1,3-4]。 Cu^{2+} 虽然是植物生长所必需的微量元素, 但其含量过高会毒害植物细胞从而降低牧草产量^[5]。

生物炭则作为一种新兴的吸附材料,已被广泛应用于土壤改良、增加“农业碳汇”^[6]、粮食增产,减少温室气体排放和重金属污染治理^[7]等领域。生物炭的一些特质如发达的孔隙结构和表面自带的负电荷使其具备了很强的吸附特性^[8],能吸附水体、土壤中的无机离子及有机化合物。目前,针对生物炭吸附 Cu^{2+} 的报道都是研究采用不同原料及方法制备成的生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附动力学特性及等温吸附特性。其中生物炭的原材料主要包括竹炭^[9]、多数为农林废弃物如:花生秸秆、大豆秸秆、油菜秸秆、稻草炭^[10]玉米秸秆^[11]、核桃青皮^[12]等。

沙柳(*Salix cheilophila* Schneid)作为我国北方防风固沙的主要树种,每 3~5 a 必须平茬一次才利于其生长,如将过剩的沙柳条经高温裂解后制成生物炭用于矿区周边的生态恢复既可以避免生物资源的浪费,又可以提高当地农牧民收入^[5]。近些年有关沙柳的主要研究是针对防风固沙效益等方面的研究^[13],缺少将其制成生物炭并运用于矿区重金属污染修复治理方面的研究,加之矿区的重金属污染以水体和土壤污染为主,铜矿污染中的铜又以 Cu^{2+} 的形式存在^[14]。基于此,本文以 CuSO_4 中的 Cu^{2+} 为污染源来模拟矿区铜污染环境,利用限氧升温法制备成沙柳生物炭在不同吸附条件下对 CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 的吸附性能进行试验初探,以期对矿区铜污染的进一步修复提供理论依据及科学指导。

1 材料与方 法

1.1 矿区铜污染本底调查

以内蒙古锡林郭勒盟地区一典型铜矿为研究对象,按照以尾矿库为中心,分别沿西北、东北、东南、西南 4 个方向上采用样线法每隔 100 m 分别进行表层 0—10 cm 土壤样品的采集(参照 GB15168—2008 国家土壤质量标准),每个方向上由内至外设置了 5 个采样点,每个采样点采用多点混合取样后带回室内测定 Cu^{2+} 含量。见表 1,矿区中心位置的铜含量为 996.1 mg/kg,选取的矿区周边 500 m 范围内的土壤铜含量的测定结果为最小值为西北 11.8 mg/kg,最大值为东北 539.1 mg/kg。

1.2 试验材料及设计

试验材料制备:(1)沙柳生物炭制备:试验所用的沙柳生物炭(*Salix* Biochar)是取自当地沙柳林地上平茬部分清洗至净,干燥后粉碎混匀,后置于 60℃ 烘箱 24 h 烘干至恒重,粉碎过 2 mm 筛装入坩埚中,利用限氧升温法在炭化温度为 550℃ 人工智能箱式电阻炉中,升温速率为 110℃/h 并炭化 5 h 后放入干

燥器冷却后取出装进广口瓶备用^[15]。离心管(50 ml)、恒温震荡箱(HZS—HA)、人工智能箱式电阻炉(SGM, VB8/10)、原子吸收分光光度计(TAS-990)、酸度计(PB-10);试验所用药品试剂 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH 溶液(0.1 mol/L)、 HNO_3 (0.1 mol/L)、 NaNO_3 (0.01 mol/L)试验用水为二次去离子水。(2)矿区土壤铜污染模拟溶液制备:分别称取不同质量(0.025 g,0.25 g,0.5 g,0.75 g,1 g,2 g,2.5 g)的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,利用 0.01 mol/L NaNO_3 定容至 1 L 则得到不同浓度的 CuSO_4 溶液(其中 0.01 mol/L NaNO_3 为背景电解质^[16])。

表 1 典型矿区周边 0—10 cm 层土壤铜污染情况

方向	土样 0—10 cm	Cu/(mg·kg ⁻¹)
矿区中心	尾矿砂	996.1
	最大值	48.5
西南	最小值	17.4
	最大值	410.6
东北	最小值	246.4
	最大值	539.1
东南	最小值	281.6
	最大值	38.6
西北	最小值	11.8

试验设计:(1)溶液 Cu^{2+} 浓度对沙柳生物炭吸附性能影响:依据野外测定矿区 Cu^{2+} 含量,为更为准确模拟矿区周边的污染情况,本研究设定溶液 pH 值为 4.5,添加量为 0.5 g 和吸附时间 24 h 条件下,测定溶液 Cu^{2+} 浓度分别为 6.4 mg/L,64 mg/L,128 mg/L,192 mg/L,256 mg/L,512 mg/L 和 640 mg/L 下沙柳生物炭的吸附性能。量取不同初始浓度的 CuSO_4 溶液 30 ml,利用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HNO_3 调节初始溶液 pH 值至 4.5,加入离心管,称取 0.5 g 的生物炭置于 50 ml 的离心管中。将离心管置于恒温震荡箱(25℃,180 rpm),振荡 24 h 后取出离心管过滤并测定溶液中 Cu^{2+} 浓度,每个处理 3 个重复。(土壤中全量铜测定利用酸溶法、水溶液中铜的测定利用 AAS 法^[17])沙柳生物炭吸附性能指标主要选取吸附量和吸附率,其计算公式如下:

吸附量计算公式(1)如下:

$$q_e = V(C_0 - C_e) / m \tag{1}$$

式中: q_e 为吸附平衡时单位生物炭吸附溶液中重金属的量(mg/g); C_0 为初始溶液的重金属离子质量浓度(mg/L); C_e 为平衡时溶液的重金属离子质量浓度(mg/L); V 为 Cu^{2+} 溶液的体积(L); m 为生物炭质量(g)。

吸附率计算公式(2)如下:

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \tag{2}$$

式中:溶液 C_0 为初始溶液的重金属离子质量浓

度(mg/L); C_e 为平衡时溶液的重金属离子质量浓度(mg/L)。

(2) 吸附时间对沙柳生物炭吸附性能影响:设定溶液 Cu^{2+} 浓度为 192 mg/L, pH 值为 4.5 和生物炭添加量为 0.5 g 条件下,分别测定沙柳生物炭吸附 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h 后的吸附性能,具体测定和计算方法同上,每个处理 3 个重复。

(3) 溶液 pH 值对沙柳生物炭吸附性能影响:设定 Cu^{2+} 初始浓度为 192 mg/L、吸附时间为 24 h 条件下溶液 pH 值(2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5, 7.5)对沙柳生物炭吸附性能的影响。具体测定和计算方法同上,每个处理 3 个重复。

(4) 生物炭添加量对沙柳生物炭吸附性能的影响:设定溶液 Cu^{2+} 浓度为 192 mg/L、吸附时间为 24 h 和 pH 值为 4.5 条件下,测定沙柳生物炭添加量为 0.5 g, 1 g, 1.5 g, 2 g 下的吸附性能。其具体测定和计算方法同上,每个处理 3 个重复。

1.3 数据处理方法

利用 Microsoft Excel 2007 进行数据整理和分析,利用 Origin 9.1 分别对沙柳生物炭各影响因子的吸附量及吸附率进行非线性拟合;每个因子与吸附量及吸附率的相关性分析采用 SAS 9.2 进行单因素方差分析(ANOVA)和相关性分析(CORR)。

1.3.1 等温吸附模型 分别用 Langmuir, Freundlich, Temkim 三种等温吸附模型对溶液中不同 Cu^{2+} 浓度条件下沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附过程进行拟合分析:

(1) Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

(2) Freundlich 等温吸附模型:

$$\lg q_e = b \lg C_e + \lg k_F \quad (4)$$

(3) Temkim 等温吸附模型:

$$q_e = A \ln C_e + B \quad (5)$$

式中: q_e 为吸附平衡时单位生物炭吸附溶液中重金属的量(mg/g); q_m 为吸附饱和时单位生物炭吸附溶液中重金属的量(mg/kg); C_e 为平衡时溶液的重金属离子质量浓度(mg/L);其中 k_L 为 Langmuir 等温吸附模型拟合参数; k_F , b 为 Freundlich 等温吸附模型拟合参数; A , B 为常数。

1.3.2 动力学方程 分别利用 Lagergren 准一、准二级动力学模型,颗粒内扩散模型对不同吸附时间条件下沙柳生物炭吸附水溶液中 Cu^{2+} 的过程进行拟合分析:

(1) Lagergren 准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t / 2.303 \quad (6)$$

式中: q_e 为吸附平衡时单位生物炭吸附溶液中重金属的量(mg/g); q_t 为吸附 t 时单位生物炭吸附溶液中重金属的量(mg/g); t 为吸附时间(min);其中 k_1 为吸附速率常数(min^{-1})。

(2) Lagergren 准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (7)$$

式中: q_e 为吸附平衡时单位生物炭吸附溶液中重金属的量(mg/g); q_t 为吸附 t 时单位生物炭吸附溶液中重金属的量(mg/g); t 为吸附时间(min);其中 k_2 为吸附速率常数[$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]。

(3) 颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_{ip} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (8)$$

式中: k_{ip} 为颗粒内扩散速率常数[$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$]; C 为常数。

2 结果与分析

2.1 溶液 Cu^{2+} 浓度对沙柳生物炭吸附性能的影响

由图 1 可知,随着溶液 Cu^{2+} 浓度的增加,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量呈先增加后减少的趋势,且在 512 mg/L 时吸附量达到峰值,其吸附量为 19.13 mg/g;当溶液 Cu^{2+} 浓度为 64 mg/L 时,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的去除率最大为 98.75%,此后随溶液初始浓度的增加沙柳生物炭的吸附率逐渐减小,且在 640 mg/L 时下降至谷值,为 21.46%;沙柳生物炭吸附水溶液中 Cu^{2+} 的等温吸附过程利用等温吸附模型进行拟合(见表 2),得出 Langmuir 模型的 R^2 相较于其他两种模型的 R^2 大,但实际拟合效果并不理想,拟合参数出现负值,由此可见,沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附过程并非单分子层吸附,而是物理化学综合吸附的过程。

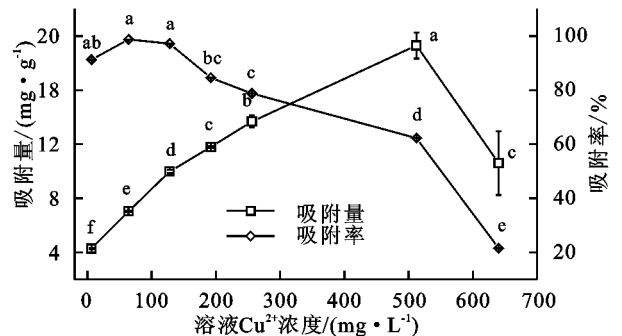


图 1 不同浓度下沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量及吸附率

2.2 吸附时间对沙柳生物炭吸附性能的影响

由图 2 可知,当溶液 Cu^{2+} 浓度为 192 mg/L, pH 值为 4.5 时,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率

随吸附时间的延长而增加,在 0.5~4 h 范围内,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量增长速度最快,其净增长了 1.52 倍;经过 16 h 吸附,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 吸附量和吸附率最大,其值分别为 9.75 mg/g 和 84.59%;在吸附 16 h 后,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率均达到峰值且不再随吸附时间的延长

表 2 沙柳生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的等温吸附模型拟合参数

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型			Temkim 等温吸附模型		
b	K_L	R^2	b	K_F	R^2	A	B	R^2
-27.03	-17.03	0.663	0.349	2.234	0.549	1.738	3.882	0.59

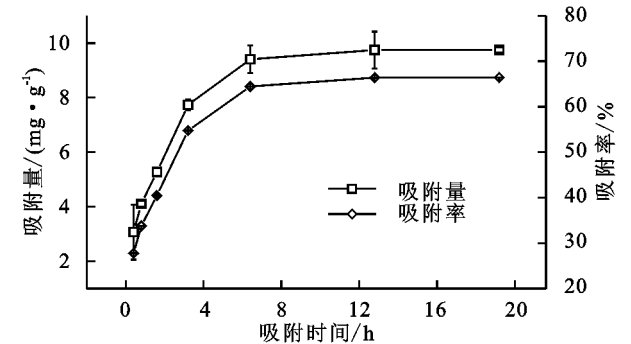


图 2 不同吸附时间下沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量及吸附率

由表 3 可知,沙柳生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的过程不能利用准一级动力模型进行拟合,Lagergren 准二级动力学模型及颗粒内扩散模型可以较好的描述沙柳生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的过程,准二级动力学模型与颗粒内扩散模型的拟合效果均较好($R^2 > 0.99$),而颗粒内扩散模型来看沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附过程分为两个阶段,且 $k_{ip1} > k_{ip2}$, $C_2 > C_1$,说明生物炭边界层对沙柳生物炭吸附 Cu^{2+} 的影响第二阶段大于第一阶段。进一步说明沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附并非单层的分子吸附,由准二级动力学模型可推出,当 Cu^{2+} 浓度为 192 mg/L 时沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的平衡吸附量为 10.53 mg/g 与实际平衡值(9.75 mg/g)较接近。

表 3 沙柳生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的吸附动力学模型拟合参数

二级动力学方程			颗粒内扩散模型					
q_e	k	R^2	k_{ip1}	C_1	R_1^2	k_{ip2}	C_2	R_2^2
10.53	0.001	0.998	0.697	0.484	0.992	0.033	8.971	0.812

2.3 溶液 pH 值对沙柳生物炭吸附性能的影响

由图 3 可知,随着溶液 pH 值由强酸性增大至弱碱性,沙柳生物炭的吸附量及吸附率总体上呈现先增加后减小的趋势,且在 pH 值为 5.5 时出现波峰,其 Cu^{2+} 吸附量和吸附率分别为 11.35 mg/g 和 98.48%;当溶液 pH 值强酸性时(pH 值=2.5),沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量及吸附率均最小,这说明强酸环境会抑制生物炭对 Cu^{2+} 的吸附作用;当 pH 值为 5.5 时,溶液中产生了蓝色的絮状沉淀,当溶液初

而增加。通过各吸附时间下沙柳生物炭对溶液 Cu^{2+} 吸附量与吸附率分别进行方差分析,其结果表明:除吸附 8 h,16 h 和 24 h 后的沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率间的差异不显著外,其他各吸附时间下的沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量及吸附率间均存在极显著差异($p < 0.001$)。

始 pH 值 ≥ 6.5 时沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附能力可能被 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀所干扰。通过对不同 pH 值溶液条件下沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量及吸附率分别进行方差分析,认为在弱酸碱条件下沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率与强酸条件下存在极显著差异($p < 0.001$)。

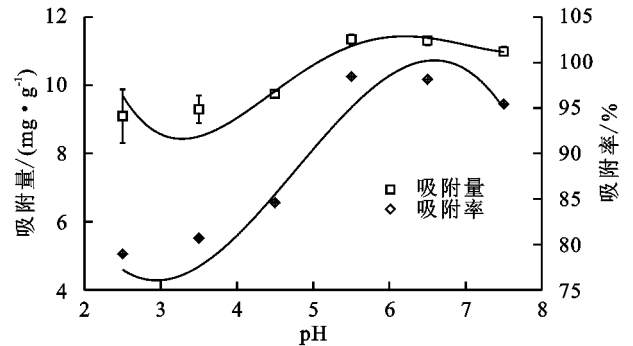


图 3 溶液不同 pH 值下沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量及吸附率

2.4 沙柳生物炭添加量对其吸附性能的影响

由图 4 可知,在溶液 Cu^{2+} 浓度为 192 mg/L 条件下,沙柳生物炭对溶液 Cu^{2+} 的吸附量随添加量的增加呈现减小的趋势,添加 2 g 沙柳生物炭的吸附量比添加 0.5 g 降低了 72.07%;而沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附率则随着生物炭量的增加而呈现先增加后降低的趋势,且在 1.5 g 时吸附率达到峰值,为 95.88%。通过对沙柳生物炭不同添加量情况下吸附 Cu^{2+} 量进行方差分析,表明沙柳生物炭对 Cu^{2+} 吸附量和吸附率在各添加量间均存在极显著差异($p < 0.001$)。

2.5 沙柳生物炭吸附性能与各影响因子的相关性分析

由表 4 看出,沙柳生物炭的吸附量与吸附时间和溶液 pH 值呈显著正相关关系($p < 0.05$),与溶液 Cu^{2+} 浓度、沙柳生物炭添加量相关性不显著($p > 0.05$)。沙柳生物炭的吸附率与溶液 Cu^{2+} 浓度呈显著负相关关系($p < 0.05$),与吸附时间和溶液 pH 值呈显著正相关关系($p < 0.05$)。

3 讨论

随着内蒙古矿产资源开采的加剧,矿区周边环境

的污染问题亟待解决^[3],生物炭作为一种新型的修复材料已被广泛应用于各个领域^[6],将浪费的生物质资源制作成生物炭吸附重金属可适当缓解矿区周边的生态污染问题。借此基础,以锡林郭勒盟典型铜矿区为例,在实际调查的基础上模拟矿区污染程度,进行室内预试验,不同吸附条件下以沙柳生物炭为吸附材料吸附溶液中的 Cu^{2+} ,测试不同条件下沙柳生物炭的吸附性能,并对试验结果进行如下讨论:

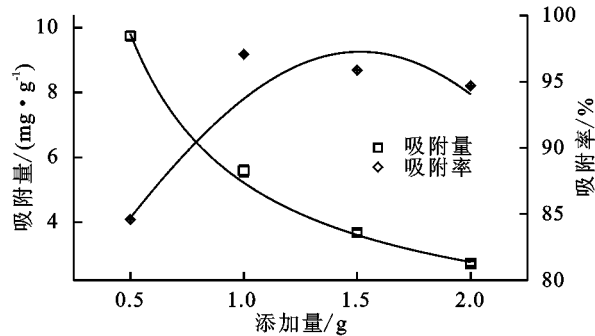


图 4 不同添加量下沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量及吸附率

表 4 沙柳生物炭吸附量及吸附率与各影响因子的相关系数

影响因子	溶液 Cu^{2+} 浓度	时间	pH	添加量
吸附量	0.66035	0.81134 *	0.88473 *	-0.96364
吸附率	-0.93376 *	0.81134 *	0.88473 *	0.96968

注: * 表示在 $p<0.05$ 水平下显著相关。

沙柳生物炭吸附动力学试验表明:当吸附时间为 16 h 时(溶液 Cu^{2+} 浓度为 192 mg/L)沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附量达平衡,为 9.745 mg/g,与准一级吸附动力学方程相比,准二级吸附动力学方程能够更好的描述沙柳生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的过程,且得出的平衡吸附量为 10.53 mg/g 与实际平衡值(9.75 mg/g)较接近。由于准一级吸附动力学方程存在一定的局限性,只能描述吸附的初始过程,并不能描述较长时间的完整的吸附过程^[18],准二级吸附动力学方程则是吸附剂与吸附质间的电子共用或转移^[19],能够完整的描述整个吸附过程,包括外部液膜扩散、表面吸附以及颗粒内扩散在内的复合吸附过程,Lagergren 准二级吸附动力学模型及颗粒内扩散模型均能较好的描述沙柳生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的过程($R^2>0.99$),因此在 Cu^{2+} 浓度为 192 mg/L 条件下,沙柳生物炭的吸附方式以化学吸附为主^[11],其中颗粒内扩散模型对沙柳生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的过程分为两个阶段,其中 $k_{ip1}>k_{ip2}$,由于吸附过程中溶液中的 Cu^{2+} 逐渐减少导致第二阶段的沙柳生物炭的吸附速率降低, $C_2>C_1$,C 值表示生物炭的边界层^[20],说明第二阶段沙柳生物炭的边界层对溶液中 Cu^{2+} 吸附影响大于第一阶段;由此可见,沙柳生物炭吸附水溶液中 Cu^{2+} 的吸附是表面和内部同时进行的复合吸附过程。

沙柳生物炭的等温吸附试验表明:对沙柳生物炭

吸附溶液中 Cu^{2+} 的过程,Freundlich, Temkim 等温吸附模型优于 Langmuir 等温吸附模型,说明沙柳吸附水溶液中的 Cu^{2+} 并非单层分子吸附过程^[21]。随溶液 Cu^{2+} 浓度的增加吸附量也随之增加且当 Cu^{2+} 初始浓度达到一定临界值(512 mg/L)之后沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量反而降低,当 Cu^{2+} 浓度较低时,一定量的生物炭有相对充分的点位供吸附 Cu^{2+} ,而当溶液中的 Cu^{2+} 浓度增加,相对吸附点位减少,沙柳生物炭表面及孔隙之间被溶液中的离子占满,加之溶液中 Cu^{2+} 的增多使得生物炭表面的正电荷增多与溶液中其他的 Cu^{2+} 形成排斥^[22],生物炭不能再吸附过多的 Cu^{2+} ,而生物炭内部的使得吸附到生物炭表面的 Cu^{2+} 返回到溶液中,故沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附量达到一定临界值后又降低。

pH 值对沙柳生物炭吸附性能的影响试验表明:当 pH 值为 2.5 升高至 5.5 时,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量及吸附率均逐渐增加,由于 pH 值较低时,溶液中的 H^+ 与溶液中的 Cu^{2+} 抢占沙柳生物炭上的吸附点位,则吸附量较低,随着 pH 值的升高,溶液中的 H^+ 数目随之增加,与 Cu^{2+} 竞争点位的 H^+ 则相对减少,有利于沙柳生物炭吸附更多的 Cu^{2+} 使得吸附量增加^[23],另一原因由于 pH 值的升高,生物炭表面逐渐转为电负性,增强了对游离态二价铜的静电应力这也促进了沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附^[24]。至 pH 值=5.5 时,沙柳生物炭对溶液中的 Cu^{2+} 的吸附量达峰值,为 11.35 mg/g,此后随着溶液 pH 值的增加,溶液出现少量蓝色絮状沉淀,此时 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀影响了沙柳生物炭的吸附性能^[25]。

生物炭添加量对沙柳生物炭吸附性能的影响试验表明:随着沙柳生物炭的添加量由 0.5 g 增加至 2 g 时,生物炭的增加使得能够提供的吸附点位随之增加,因此沙柳生物炭对溶液中的 Cu^{2+} 吸附率随之增加,但沙柳生物炭的吸附量随着添加量的增加而降低,可能由于生物炭不溶于水,结合位点之间的静电感应和排斥性相关^[12]。

多数学者利用不同原料制作而成的生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的等温吸附过程均符合 Freundlich 等温吸附模型并优于 Langmuir 等温吸附模型^[9,12,26],动力学吸附过程均符合准二级吸附动力学方程^[11,12,20,22],与利用沙柳制成的生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附过程相一致。松木屑生物炭吸附水溶液中的 Cu^{2+} 最适 pH 值为 4~6^[27],与沙柳生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的最适 pH 值为 5.5 的结果一致;蒋艳艳利用小麦秸秆炭、花生壳炭,木炭、活性炭对溶液中 Cu^{2+} 进行吸附,得出溶液初始 pH 值为时,3 种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量随 pH 值为 6~8 呈下降趋势^[26],沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量随 pH 值为 5.5~7.5 亦呈下降趋势。

石夏颖利用4种生物炭(胡麻、油菜、秸秆和油渣)吸附溶液中 Cu^{2+} ,当溶液中 Cu^{2+} 的浓度为300 mg/L时,四种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量均 <7 mg/g,而本试验中当溶液 Cu^{2+} 浓度为300 mg/L时,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量达12 mg/g,由此可见沙柳生物炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能优于上述4种生物炭的吸附性能^[28]。

小麦秸秆炭吸附溶液中的 Cu^{2+} 10 h后达到平衡^[26],沙柳生物炭吸附溶液中的 Cu^{2+} 经16 h后达平衡,吸附时间平衡较长,这可能与沙柳生物炭自身的性质相关。

4 结论

(1) 沙柳生物炭吸附水溶液中 Cu^{2+} 的吸附并非单层吸附而是表面和内部同时进行的复合吸附过程。可以利用 Lagergren 准二级动力学模型和颗粒内扩散模型($R^2 > 0.99$)对其进行理想的拟合,其吸附等温符合 Freundlich、Temkin 等温吸附模型($R^2 > 0.56$),但拟合结果不甚理想。

(2) 沙柳生物炭的吸附量最大19.13 mg/g;经过16 h吸附,沙柳生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率均达平衡;弱酸环境更有利于沙柳生物炭对溶液中的 Cu^{2+} 的吸附作用;沙柳生物炭添加量为0.5 g时对溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能优于其他添加量下的吸附性能。

(3) 沙柳生物炭的吸附量、吸附时间和溶液pH值呈显著正相关关系($p < 0.05$);而吸附率与溶液 Cu^{2+} 浓度呈显著负相关关系($p < 0.05$),与吸附时间和溶液pH值呈显著正相关关系($p < 0.05$)。因此在矿区铜污染修复的过程中应该依据矿区铜污染程度,调控生物炭的吸附时间,并以结合矿区土壤的pH值来决定添加生物炭的最佳添加量。

参考文献:

[1] 叶锦华,梅燕雄,董颖,等.中国西部铜矿资源勘查开发现状和潜力及接替区选区[J].矿床地质,2014,33(3):511-520.

[2] 白淑英,吴奇,沈渭寿,等.内蒙古草原矿区土地退化特征[J].生态与农村环境学报,2016,32(2):178-186.

[3] 朝鲁孟其其格,萨如拉,马玉兰,等.锡林郭勒盟草原矿区开发现状及生态治理研究初探[J].内蒙古草业,2011,23(4):12-15.

[4] 柴祯.废杂铜冶炼过程中污染物迁移转化规律研究[D].北京:中国矿业大学,2014.

[5] 翟福勤,汪晓丽,华佳敏,等.铜对小麦幼苗的毒害和钙的解毒作用[J].农业环境科学学报,2007,26(2):694-698.

[6] 陈温福,张伟明,孟军.农用生物炭研究进展与前景[J].中国农业科学,2013,46(16):3324-3333.

[7] 徐楠楠,林大松,徐应明,等.生物炭在土壤改良和重金

属污染治理中的应用[J].农业环境与发展,2013,30(4):29-34.

[8] 王丽渊,丁松爽,刘国顺.生物质炭土壤改良效应研究进展[J].中国土壤与肥料,2014(3):1-6.

[9] 王桂仙,张启伟.竹炭对水溶液中铜(II)的吸附特性研究[J].沈阳化工大学学报,2010,24(2):126-129.

[10] 佟雪娇.生物质炭对水体红壤中Cu(II)的去除和固定作用[D].南京:南京农业大学,2011.

[11] 兰天,张辉,刘源,等.玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} , Cu^{2+} 的吸附特征与机制[J].江苏农业学报,2016,32(2):368-375.

[12] 谢超然,王兆炜,朱俊民,等.核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J].环境科学学报,2016,36(4):1190-1198.

[13] 高永,邱国玉,丁国栋,等.沙柳沙障的防风固沙效益研究[J].中国沙漠,2004,24(3):365-370.

[14] 璞阳,刘娟娟,梁东丽,等.单一和复合溶液中 Cu^{2+} 对三种土壤 SeO_3^{2-} 吸附的影响[J].环境科学学报,2015,35(8):2563-2572.

[15] 侯建伟,索全义,梁桓,等.有机物料对沙蒿生物炭改良沙土中有效养分的增效作用[J].土壤,2016,48(3):463-467.

[16] 唐行灿,陈金林,李文庆.生物炭对 Cu^{2+} 的吸附特性及其影响因素[J].安徽农业科学,2014,42(5):1467-1470.

[17] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000.

[18] 许端平,褚海艳,徐雪松.褐煤对废水中酸性红B的吸附去除[J].环境工程学报,2012(6):1961-1965.

[19] 赵昔慧,夏延致,李群,等.羧甲基纤维素纱布对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附动力学研究[J].功能材料,2014,45(1):1059-1066.

[20] 常春,刘天琪,廉菲,等.不同热解条件下制备的秸秆炭对铜离子的吸附动力学[J].环境化学,2016,35(5):1042-1049.

[21] 常春,工胜利,郭景阳,等.不同热解条件下合成生物炭对铜离子的吸附动力学研究[J].环境科学学报,2016,36(7):2491-2502.

[22] 赵保卫,石夏颖,马锋锋.胡麻和油菜生物质炭吸附Cu(II)的影响因素及其机制[J].中国科技论文,2015,10(24):2888-2902.

[23] 汪洋.二氧化碳气氨热解制备生物炭及其对Cu(II)吸附性能的研究[D].上海:上海大学,2014.

[24] 夏冰.新型吸附剂的制备及其吸附水中铜离子的研究[D].山东青岛:青岛大学,2010.

[25] 佟雪娇,李九玉,袁金华,等.稻草炭对溶液的Cu(II)的吸附作用[J].环境化学,2012,31(1):64-68.

[26] 蒋艳艳.生物炭吸附固定镉、铜效果的研究[D].湖北荆州:长江大学,2014.

[27] 夏靖靖,刘沅,童仕唐.改性生物炭对 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附[J].化工环保,2016,36(4):428-433.

[28] 石夏颖.油料作物生物炭的制备、表征及其对Cr(VI)和Cu(II)的吸附性能研究[D].兰州:兰州交通大学,2014.