

不同热解温度牛骨生物炭特征及对 Cd^{2+} 的吸附

黄涛, 胡林潮, 吴佳楠, 张文艺, 毛林强

引用本文:

黄涛, 胡林潮, 吴佳楠, 张文艺, 毛林强. 不同热解温度牛骨生物炭特征及对 Cd^{2+} 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1632–1644.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0045>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微生物陈化可提升麦秆水热炭对 Cd^{2+} 吸附性能

花昀, 刘杨, 冯彦房, 何华勇, 杨根, 杨林章, 薛利红

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1613–1622 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0008>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子旻, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877–1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088–1096 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对 Cr(VI) 的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866–875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄涛, 胡林潮, 吴佳楠, 等. 不同热解温度牛骨生物炭特征及对 Cd^{2+} 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1632–1644.

HUANG T, HU L C, WU J N, et al. Characteristics of bovine bone biochar at different pyrolysis temperatures and its adsorption of Cd^{2+} [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(7): 1632–1644.

不同热解温度牛骨生物炭特征及对 Cd^{2+} 的吸附

黄涛, 胡林潮*, 吴佳楠, 张文艺, 毛林强

(常州大学环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 本文研究了不同热解温度条件下牛骨生物炭理化性质及对 Cd^{2+} 的吸附特性, 采用限氧控温慢速热裂解的方式, 在300、350、400、500、700℃和900℃条件下制备牛骨生物炭。分别采用热重分析仪、傅里叶变换红外光谱以及扫描电镜能谱仪等设备对牛骨生物炭进行表征, 并通过批量吸附实验分析其对 Cd^{2+} 的吸附特性。结果表明: 牛骨生物炭pH值、灰分含量随热解温度提高而增加, 芳构度逐渐增强, 孔径与比表面积增大, 而挥发分、有机碳含量与全氮含量减少; 准二级动力学模型可以准确拟合5种牛骨生物炭对 Cd^{2+} 的吸附动力学过程($R^2>0.999$), 在接近吸附平衡时, 吸附速率由颗粒内扩散主导; 牛骨生物炭对 Cd^{2+} 等温吸附过程更符合Langmuir模型, 700℃条件下制备的牛骨生物炭对 Cd^{2+} 的吸附效果最好, 最大平衡吸附量为 $44.32\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 随着热解温度增加, 牛骨生物炭对 Cd^{2+} 吸附机制中官能团络合作用减弱, 表面吸附、阳离子交换以及 π 电子配位作用增大。在实际规模化制备牛骨生物炭过程中应充分考虑能耗成本以及尾气收集问题。

关键词: 牛骨; 生物炭; 吸附动力学; 吸附等温线; Cd^{2+}

中图分类号: TQ424; X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)07-1632-13 doi:10.11654/jaes.2023-0045

Characteristics of bovine bone biochar at different pyrolysis temperatures and its adsorption of Cd^{2+}

HUANG Tao, HU Linchao*, WU Jianan, ZHANG Wenyi, MAO Linqiang

(School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Here, the physicochemical properties of bovine bone biochar and its adsorption properties for Cd^{2+} at different pyrolysis temperatures were studied. Bovine bone biochar was prepared at 300, 350, 400, 500, 700, and 900 °C using waste bovine bone as the raw material and the method of slow pyrolysis with limited oxygen at a controlled temperature. The bovine bone biochar was characterized by thermogravimetric analysis (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM), and its Cd^{2+} adsorption characteristics were analyzed using batch adsorption experiments. The results showed that the pH value and ash content of bovine bone biochar increased with increasing pyrolysis temperature, simultaneously the aromatics gradually strengthened, and the pore size and specific surface area increased, but the contents of volatile matter, organic carbon, and total nitrogen decreased. The pseudo-second order kinetics model could accurately fit the adsorption kinetics of Cd^{2+} for the five bovine bone biochar species ($R^2>0.999$), and the adsorption rate was dominated by intra-particle diffusion near the adsorption equilibrium. The Cd^{2+} isothermal adsorption process of bovine bone biochar was consistent with the Langmuir model. Bovine bone biochar prepared at 700 °C showed the best adsorption effect on Cd^{2+} and the maximum equilibrium adsorption capacity was $44.32\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. With the increase in pyrolysis temperature, the complexation of functional groups in the Cd^{2+} adsorption mechanism of bovine bone biochar was weakened, whereas the surface adsorption, cation exchange, and π electron coordination effects increased. Our results suggest that energy consumption costs and tail gas collection should be fully considered in the process of preparing bovine bone biochar on a practical scale.

Keywords: bovine bone; biochar; adsorption kinetics; adsorption isotherm; Cd^{2+}

收稿日期: 2023-01-19 录用日期: 2023-03-29

作者简介: 黄涛(1998—), 男, 江苏连云港人, 硕士研究生, 研究方向为重金属污染修复。E-mail: 409008126@qq.com

*通信作者: 胡林潮 E-mail: hule@cczu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403095)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41403095)

镉是一种人体非必需的有毒重金属,其具有较高的迁移率、生物毒性和不可降解性,容易在人体中富集并对健康造成严重损害,国际癌症研究机构已将其列为致癌物^[1]。每年有超过25 000 t镉通过有色金属冶炼与开发、工厂排放与农业污水灌溉等途径被释放到环境中,对生态系统造成影响,严重污染水体环境^[2]。面对当前人类活动产生的大量镉污染废水,找到一种绿色高效的水体重金属污染修复方法势在必行。

目前,常见的水体重金属污染处理方法主要包括离子交换、化学沉淀、膜分离和吸附^[3]。相比之下,吸附法因其成本低、效率高和环境友好等优点而被认为是一种高性价比污水修复方法,向水中添加吸附剂吸附重金属具有操作简便、成本低等特点^[4]。活性炭、有机物料、微生物生物质、碳纳米管与改性黏土等都被用作吸附剂去除水体中的镉,但大多数吸附剂都存在高成本、低效率与处理条件复杂等问题^[5]。与其他吸附剂相比,生物炭原料来源广泛、吸附性能好、应用成本低,且其具有较大的比表面积与较高的孔隙率以及丰富的官能团而被广泛应用于水体重金属污染治理中^[6]。然而,不同热解温度下生物炭理化性质及其对水体重金属吸附特性存在较大差异^[7]。Lian等^[8]发现900℃下热解制备牡蛎壳生物炭对Cd²⁺的亲合力远高于300℃与600℃下热解的生物炭,推测是由于900℃时生物炭中的方解石分解为CaO所致。马洁晨等^[9]发现 π 电子配位作用对生物炭吸附Cd²⁺贡献率随热解温度的升高而增加。来张汇等^[10]认为离子交换作用是低温水稻秸秆生物炭的主要吸附机制,沉淀作用为高温生物炭的主要吸附机制。前人多以废弃农林作物为原料在不同热解温度条件下制备生物炭探讨对Cd²⁺的吸附机制,而以动物骨源为原料的相关研究较少。

据报道,随着全球肉类行业大规模扩张,肉类加工副产物骨骼将达4 000万t,国内肉类需求也在不断扩大,预计到2028年我国牛肉产量将增长8%^[11]。大量废弃骨骼需要妥善处理,然而动物骨价格低廉且不易储存,大多遭到堆置与废弃,造成资源浪费与环境污染问题,其资源化利用已成为我国当前肉类加工及病死动物无害化处理的首要问题^[12]。采用限氧热解方式将动物骨转化为骨炭,不仅能够减少体积,而且能杀灭病菌,且能减少二噁英等有毒有害物质的产生^[13]。动物骨由70%的羟基磷灰石[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]、10%的碳以及20%的碳酸盐与磷酸盐等无机盐组成^[14]。作为一种多功能环境友好型吸附剂,骨炭在重

金属污染物吸附上有广泛的应用前景。骨炭主要成分羟基磷灰石中的Ca²⁺不仅与重金属阳离子在离子交换过程中起重要作用,而且能与重金属离子发生共沉淀作用,骨骼中的有机物在热解后形成多孔碳化合物也具有吸附效果^[15]。本研究以废弃物牛骨为原料,通过慢速热裂解方式制备骨炭,研究不同温度下热解制备牛骨生物炭理化性质差异,通过批次吸附实验探究其对Cd²⁺的吸附特性,以期为废弃动物骨骼资源化利用及其在水体重金属污染治理中的应用提供理论依据与实践参考。

1 材料与方法

1.1 牛骨生物炭的制备

牛骨收集于常州市某肉制品加工厂,将牛骨洗净后置于85℃烘箱中烘干,粉碎机粉碎后过60目筛,将其装瓶后放置于干燥器内保存。

采用限氧控温炭化法制备牛骨生物炭:将牛骨粉原料置于100 mL碗状陶瓷坩埚中,尽可能塞满(90 g)并压实铺平。加盖称重后置于马弗炉内以10℃·min⁻¹升温至目标温度(300、350、400、500、700℃和900℃)保温2 h,自然冷却至室温后取出,称质量后装入瓶中,置于干燥器内备用。不同温度制得的牛骨生物炭分别标记为CBC300、CBC350、CBC400、CBC500、CBC700和CBC900。

1.2 牛骨生物炭的表征

根据热解前后牛骨生物炭与原料质量的比值,可得牛骨生物炭产率;挥发分(VM)、灰分(ASH)的测定参照《木炭和木炭试验方法》(GB/T 17664—1999);pH值测定:按 $m(\text{生物炭}):V(\text{去离子水})=1:20$ 比例测定。采用扫描电子显微镜(SUPRA-55)观测牛骨生物炭吸附重金属前后微观形态及表面结构特征;采用BET法测定牛骨原料及牛骨生物炭的比表面积、孔体积和孔径,吸附-脱附气体采用氮气(ASAP 2020 PLUS);利用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS20)表征吸附前后牛骨生物炭表面官能团的变化;利用X射线粉末衍射仪(D/MAX2500)对吸附前后牛骨生物炭表面结晶物质化合物类型进行分析;利用热重分析仪(Labsys Evo)对牛骨原料进行热重分析。

1.3 吸附实验

试验药剂: Cd(NO₃)₂·4H₂O、NaOH和浓HNO₃均为分析纯;试验用水为去离子水。重金属贮备液的配制:称取2.744 2 g Cd(NO₃)₂·4H₂O,用少量去离子水溶解后转移至容量瓶中定容至1 L,贮备液中Cd²⁺浓

度为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3.1 吸附动力学试验

于 100 mL 聚乙烯锥形瓶中放入 0.1 g 牛骨生物炭,用上述贮备液配制质量浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液 30 mL ,以去离子水为背景溶液,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 或 NaOH 调节溶液 pH 为 (5.0 ± 0.05) ,在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$, $195\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下避光振荡,分别于 0 、 5 、 20 、 40 、 60 、 90 、 150 、 240 、 480 、 720 min 和 $1\,440\text{ min}$ 时取样,转移至 50 mL 离心管中以 $4\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min ,取上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水系滤膜并用 $1\%\text{HNO}_3$ 稀释定容,用火焰原子吸收光谱仪(*novAA300*)测定溶液中 Cd^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度,采用异丁醇萃取-钼蓝比色法测定 PO_4^{3-} 浓度,酸碱指示剂滴定法测定溶液中 CO_3^{2-} 浓度,每个处理均设置 3 个重复,并将底层沉淀送入冷冻干燥机真空干燥 24 h 后放入密封袋备用。

1.3.2 等温吸附试验

利用 Cd^{2+} 贮备液分别配制初始 $\rho(\text{Cd}^{2+})$ 为 20 、 40 、 60 、 80 、 100 、 130 、 150 、 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液 30 mL 于 100 mL 锥形瓶中,分别放入 0.1 g 牛骨生物炭,振荡 24 h ,每个处理均设置 3 个重复,其余实验条件和步骤同吸附动力学实验。

1.3.3 pH 值对 Cd^{2+} 吸附影响试验

设置初始 pH 范围为 $2.0\sim 7.0$ 的吸附体系,振荡 24 h ,离心,取上清液测定 Cd^{2+} 浓度,在同等条件下进行不含 Cd^{2+} 溶液体系试验,每个处理均设置 3 个重复,其余试验条件和步骤同吸附动力学实验。

1.3.4 吸附模型

采用准一级(式 1)和准二级(式 2)吸附模型对动力学数据进行拟合,分析溶液中 Cd^{2+} 的动力学吸附行为。初始吸附速率 $h=k_2q_e^2$,采用颗粒内扩散模型(式 3)与 Elovich 模型(式 4)对牛骨生物炭吸附 Cd^{2+} 的过程作进一步分析。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

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

$$q_t = k_{pi} t^{0.5} + C_i \quad (3)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln ab + \left(\frac{1}{b}\right) \ln t \quad (4)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为 Cd^{2+} 的平衡吸附量和 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; k_{pi} 为扩散速率常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$; C_i 为常数,表示牛骨生物炭边界层; a 为吸附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; b 为解吸速率常数,

$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

利用 Langmuir(式 5)和 Freundlich(式 6)等温吸附模型拟合等温吸附过程。

$$q_e = \frac{k_l q_m C_e}{1 + k_l C_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: C_e 为吸附平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_l 为牛骨生物炭对重金属离子的亲和力, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; k_f 为吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; n 为吸附强度。

1.4 数据分析

数据处理采用 Excel 2016 软件,绘图和方程拟合采用 Origin 2019b 软件。

2 结果与讨论

2.1 牛骨生物炭的热解行为

在升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,热解气氛为氮气条件下从室温升至 950°C 对牛骨原料进行热重分析,结果见图 1。牛骨生物炭热解过程可划分为四个阶段,第一阶段($t\leq 130^\circ\text{C}$):此阶段 DTG 曲线出现一个较不明显的吸热峰,并在 71°C 达到最大,主要为牛骨中所含水分以及部分小分子量挥发性物质的损失,此阶段质量损失约 3.12% 。第二阶段($130^\circ\text{C}<t\leq 300^\circ\text{C}$):此阶段质量损失速率开始加快,并出现放热峰,于 150°C 达到最大,此时牛骨中大分子有机物、脂肪等逐渐开始分解,由大分子逐渐向小分子转变, C-H 、 C-O 、 C-C 键发生断裂,骨胶原蛋白分子链受热发生断裂,产物为 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 H_2 及烷烃化合物等^[16]。此阶段质量损失约 10.27% 。第三阶段($300^\circ\text{C}\leq t\leq 600^\circ\text{C}$):此阶段开始质量损失速率急剧增加,质量损失约 23.99% ,峰值出现在 350°C 左右,可能是由于此时牛骨内部剩余部分结合水的脱离,随着温度继续升高,没有观察到其他特征峰,可以推断该反应在 550°C 左右完成。该阶段质量损失速率多变,不是单一物质分解及反应,而是多种物质与反应结合叠加的复杂阶段,第四阶段($600^\circ\text{C}<t\leq 950^\circ\text{C}$):此阶段质量损失约 4.91% ,相对质量逐渐趋于恒质量,有机物基本分解完全,剩余物质为无机盐。该阶段质量损失主要是由于碳酸盐分解导致的 CO_2 从磷灰石晶格释放造成的^[17]。牛骨中吸附水和结合水、易挥发分与有机物总量约为 42.29% 。

2.2 牛骨生物炭的产率

由表 1 可知,随着制炭温度升高,产率逐渐降低,

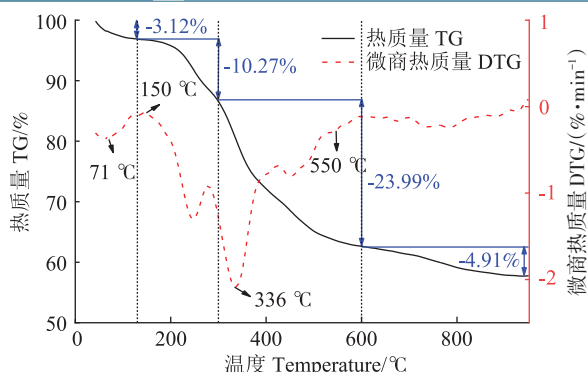


图1 牛骨原料热重分析

Figure 1 Thermogravimetric analysis of beef bone materials

热解温度在300~500℃时产率下降了7.88个百分点,500~700℃产率仅下降了2.15个百分点,低温段产率较高温段下降幅度较大,这可能是因为较低温度下一些大分子有机成分向难降解小分子组分分解转变,并在此过程中释放各种挥发性物质所导致的,而低温下分解后的残余物(高沸点与难挥发物质)则需要更高的温度才能缓慢分解,并最终向更加稳定的无机物转变。因此,高温段产率减少幅度较低温段小,此趋势亦可从牛骨热解行为中得到印证。牛骨生物炭总体产率较前人研究相比较,这可能是由于制炭条件与生物质种类不同所致^[18]。多数植物炭中主要成分为木质素、纤维素与半纤维素,随着裂解温度升高,这些有机成分在很大程度上以挥发性物质和气体的形式转化和释放,而动物骨裂解后挥发性较低的矿质元素如Ca与Mg等相较于植物炭在相同温度下更难分解,最终以无机物的形式保留下来。

2.3 牛骨生物炭的pH、灰分及挥发分含量

生物炭灰分主要以K、Ca、Mg、Fe、Na、Si的氧化物或盐类形式存在,大部分无机组分随热解过程浓缩并富集于其中^[19]。不同热解温度牛骨生物炭灰分及挥发分含量如表1所示。牛骨生物炭的灰分含量随热解温度的升高呈现递增趋势,挥发分含量逐渐减少。当热解温度从300℃升高至700℃时,挥发分含量由14.36%减少至7.91%,灰分含量由82.16%增加到91.00%,且灰分总体含量较高。高温段(500~700℃)灰分含量增加幅度相较于低温段(300~500℃)减少了3.28个百分点,这可能是由于无机组分在低温热解时就已充分富集所致,这与前人研究基本一致(65.8%~86.8%)^[20]。

牛骨原料pH为5.62,呈酸性,这可能是由于牛骨原料中含有的有机酸溶于水所致,有机酸中最常见的

是羧酸,其酸性来源于羧基,随热解过程的进行逐渐分解。牛骨生物炭的pH随着温度升高而提高,为6.52~8.88,由弱酸性逐渐向碱性转变,这与以污水处理厂的污泥为原料热解制备生物炭结果一致(6.66~8.40)^[20]。随着热解温度的升高,生物炭表面碱性官能团数量增加,酸性官能团数量减少,使得H⁺以H₂O的形式脱离使得牛骨生物炭呈碱性。高温下牛骨生物炭中碱金属(K、Na等)与碱土金属(Ca、Mg)富集浓缩以氧化物、碳酸盐或磷酸盐形式残留于灰分中。

表1 不同热解温度下牛骨生物炭理化性质

Table 1 Physicochemical properties of bovine bone biochar at different pyrolysis temperatures

生物炭 Biochar	产率/% Yield	ω(灰分) Ash/%	ω(挥发分) Volatile matter/%	pH值 pH value
原样	—	70.81±0.07	27.47±0.12	5.62±0.04
CBC300	83.64±0.32	82.16±0.12	14.36±0.11	6.52±0.06
CBC350	80.32±0.41	83.18±0.03	11.20±0.04	6.60±0.01
CBC400	77.14±0.31	87.73±0.11	9.12±0.08	6.71±0.02
CBC500	75.76±0.24	88.22±0.14	8.68±0.15	7.23±0.07
CBC700	73.61±0.31	91.00±0.16	7.91±0.13	8.88±0.09

2.4 牛骨生物炭比表面积与孔隙特征分析

重金属离子的吸附性能受生物炭的比表面积、孔体积及孔径结构所影响^[21]。由表2可知,牛骨生物炭BET比表面积随热解温度升高而增大,原样、CBC300和CBC700分别为36.58、48.33 m²·g⁻¹和71.37 m²·g⁻¹。牛骨生物炭在高温下有机物的分解以及大孔向介孔的转变可能是表面积增加的原因。随热解温度的升高,多孔结构逐渐成熟,有助于更高内表面积的产生^[22]。原样、CBC300和CBC700平均孔径分别为23.44、20.74 nm和19.77 nm,表明牛骨生物炭孔径分布较大且以介孔为主。孔隙宽度随热解温度升高而减少,且高温段相较于低温段孔径缩减幅度较小,牛骨原料与CBC300之间相差2.7 nm,而高温段CBC300至CBC700之间相差0.97 nm,由此推断,牛骨原料中相对较大的孔隙(20~70 nm)随温度升高逐渐分解崩塌,孔径逐渐减小。由表2可知低温段孔体积增加幅度(0.036 cm³·g⁻¹)相较于高温段(0.102 cm³·g⁻¹)小得多,这可能是由于低温下有机物分解不完全,或挥发性化合物没有得到充分挥发,随热解结束而冷凝并重新滞留于孔隙中,而高温使得其充分挥发逸散,原有大孔受到冲击崩散为介孔,使得孔体积快速增加。

2.5 牛骨生物炭X射线衍射分析

不同热解温度牛骨生物炭XRD图谱见图2。

表2 牛骨生物炭 BET 比表面积、平均孔径与孔体积参数

Table 2 Specific surface area, average pore size and pore volume parameters of bovine bone biochar

生物炭 Biochar	BET 比表面积 BET specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 Average pore diameter/nm	孔体积 Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
原样	36.58	23.44	0.214
CBC300	48.33	20.74	0.250
CBC700	71.37	19.77	0.352

XRD 衍射图谱显示了牛骨及不同温度下制备的样品为典型的羟基磷灰石结构。在牛骨中,胶原纤维形成有组织的基质,其中羟基磷灰石的纳米晶体就位于基质中^[23]。可以看出原料骨粉由结晶度较差的羟基磷灰石相组成,非晶相占主导地位,其背景噪声强度较大,且衍射峰较宽,峰型较为平滑,衍射强度小,这可能是由于原料中有机物和骨胶原蛋白的存在导致的。随着热解温度升高至 900 °C,峰宽明显缩小,衍射强度增大,峰型更加尖锐,特征峰出现明显劈裂,碳酸盐的分解与去羟基化在此阶段同时进行,羟基磷灰石晶体快速生长,直至 900 °C 时才能明显观察到(112)处的特征衍射峰,晶面间距较其他温度段小幅增大,此时牛骨生物炭中羟基磷灰石结晶度较高,有研究认为(002)、(210)和(300)面是羟基磷灰石中最重要的生长面^[24]。

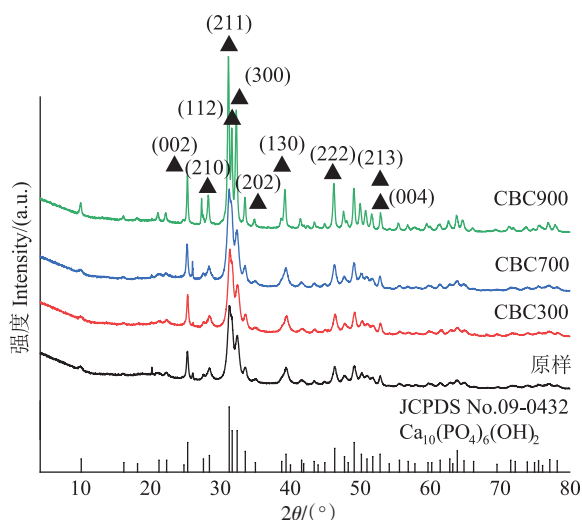


图2 牛骨生物炭在不同热解温度下的XRD图谱

Figure 2 XRD patterns of bovine bone biochar at different pyrolysis temperatures

2.6 牛骨生物炭傅里叶变换红外光谱分析

牛骨生物炭红外光谱如图3所示。牛骨原料于 3 700~3 000 cm^{-1} 处有一个幅度较宽的一OH 吸收振

动频带,这主要是由于分子间氢键缔合的酚羟基或醇羟基的伸缩振动所引起的。随着热解程度加剧,牛骨生物炭在该处的振动峰有一定幅度的减弱,损失了部分羟基。2 920、2 850 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 伸缩振动,分别为脂肪烃(—CH₂)对称伸缩振动与环烷烃(—CH₃)的非对称伸缩振动^[25]。其在原料中可以被明显观察到,温度升高至 300 °C 时伸缩振动峰显著减小,有机质逐渐分解,随后在高温段基本消失,较高的热解温度使得脱氢反应加剧,牛骨生物炭芳香化程度随温度升高而增强。1 410、1 450 cm^{-1} 以及 876 cm^{-1} 处为 CO₃²⁻ 进入羟基磷灰石晶格取代 PO₄³⁻ 出现的特征吸收峰^[26]。当温度继续升高至 900 °C 时,可以观察到 1 410、1 450 cm^{-1} 处的吸收峰有明显减弱的迹象,且 876 cm^{-1} 处峰强较之前有所减小,说明此时碳酸盐在一定程度上分解,这与 Figueiredo 等^[17]研究结果相一致。1 650 cm^{-1} 处特征峰为 C=C 伸缩振动峰,随着热解温度升高,芳香性增强,此特征峰逐渐增强。然而,与之相反的是当热解温度处于 700 °C 时,谱图在 2 020 cm^{-1} 附近开始出现尖峰,且温度达到 900 °C 时峰强亦随之增大,低温段则并无此峰,这可能是由于热解过程中原料牛骨中的碳与骨胶原蛋白中的氮反应所生成的 NCN²⁻ 离子引起的^[27]。谱带于 566 cm^{-1} 及 604 cm^{-1} 处出现两个明显的吸收峰,这属于 V4 PO₄³⁻ 反对称弯曲振动峰;1 040 cm^{-1} 处吸收峰是由 V3 PO₄³⁻ 反对称弯曲振动造成的;960 cm^{-1} 处则属于 V1 PO₄³⁻ 对称弯曲振动峰^[28]。

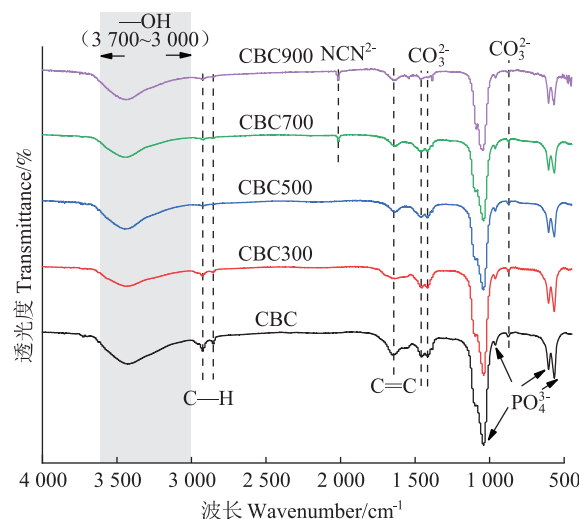


图3 牛骨生物炭在不同热解温度下的红外图谱

Figure 3 FTIR patterns of bovine bone biochar at different pyrolysis temperatures

2.7 牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附特性

2.7.1 pH值对牛骨生物炭吸附Cd²⁺的影响

图4是利用Visual MINTEQ 3.1模拟计算不同pH(2~12)条件下Cd²⁺在溶液中的形态变化,可知pH在2~7区间内溶液中Cd²⁺占主导地位,形态基本不随pH改变,因此选取pH区间为2~7。

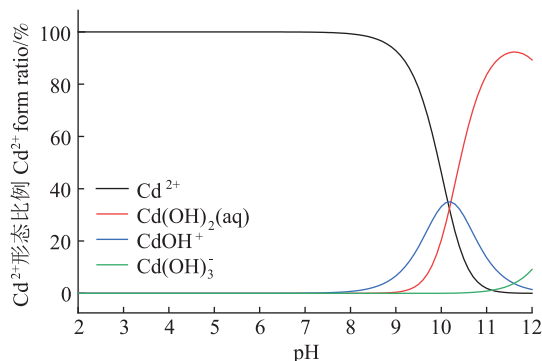


图4 不同pH环境下Cd²⁺形态分布图

Figure 4 Morphological distribution of Cd²⁺ in different pH environment

图5(a)显示了初始pH值对牛骨生物炭吸附Cd²⁺能力的影响,pH=2时不同温度下制备的牛骨生物炭对Cd²⁺吸附量较低,溶液环境中大量游离的H⁺与Cd²⁺对其表面含氧官能团点位和 π 共轭点位上的吸附点位均有很强的竞争作用,表面基团(主要为羟基与羧基)发生质子化而带正电荷,进而导致其表面与Cd²⁺产生静电排斥,同时牛骨生物炭灰分中大量难溶性矿物组分此时在酸性环境中溶解度提高,释放出游离的Ca²⁺、Mg²⁺与K⁺,也与Cd²⁺竞争吸附位点,更加不利于对Cd²⁺的吸附。而随着初始pH的增加,溶液中游离的H⁺减少,其表面基团发生逆质子化带负电荷,同时矿物组分不易溶解,Ca²⁺、Mg²⁺与K⁺释放量逐渐减少,其与Cd²⁺的竞争吸附逐渐减弱,牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附量也随之上升,当初始pH值超过4时,Cd²⁺吸附量趋于稳定,且pH=5时的吸附量略高于其他初始pH条件下对Cd²⁺的吸附量,这与Kołodyn'ska等^[29]的研究一致。

由图5(b)、图5(c)可知,初始pH范围在2~3时,平衡后溶液pH呈快速上升趋势,随后保持稳定(初始pH范围4~7)。由图5(b)与图5(c)对比可知,加入Cd²⁺后,平衡溶液整体pH值较未加Cd²⁺显著降低,这可能是由于Cd²⁺被吸附过程中协同释放牛骨生物炭的质子(H⁺),且与牛骨生物炭的阴离子(CO₃²⁻、PO₄³⁻等)形成沉淀所致^[30-31]。

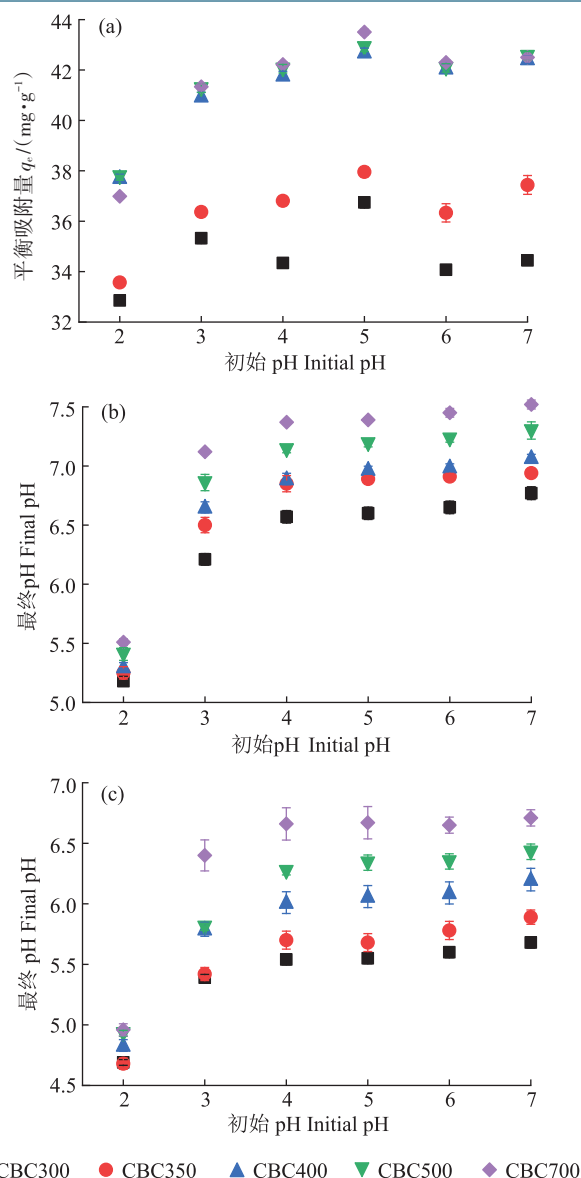


图5 (a)pH值对牛骨生物炭吸附Cd²⁺的影响;(b)平衡后牛骨生物炭在无Cd²⁺溶液中pH值的变化;(c)平衡后牛骨生物炭与Cd²⁺混合溶液的pH值变化

Figure 5 (a) Effects of pH on Cd²⁺ sorption to bovine bone biochar, (b)pH values change the mixed solution of bovine bone biochar without Cd²⁺ after equilibration, (c)pH values change of the mixed solution of bovine bone biochar with Cd²⁺ after equilibration

2.7.2 牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附动力学

由图6(a)可知,在初始浓度为150 mg·L⁻¹条件下,不同温度制备的牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附量在120 min内呈迅速上升趋势,之后逐渐减缓并于720 min内基本达到吸附平衡。相较于CBC300、CBC350, CBC400、CBC500和CBC700平衡时间更短,后者于120 min内吸附效率分别达到93.2%、94.6%和97.3%,

而前者仅为72.3%和79.0%,且单位时间内吸附量随热解温度升高而增加,这可能是由于350~400℃左右牛骨质量损失速率达到最大,有机质大量分解,孔体积快速增大致使吸附点位增加导致的。

牛骨生物炭吸附重金属 Cd^{2+} 的准一级动力学方程拟合结果见图6(a)与表3。从图中可看出准一级动力学方程均可较好拟合吸附初始阶段($t < 40 \text{ min}$),而后逐渐偏离吸附过程,且由表3可知该模型拟合可决 R^2 较低($0.72 < R^2 < 0.81$),不能评估整个吸附过程。因此,液膜扩散并不是 Cd^{2+} 在牛骨生物炭吸附过程中唯一影响吸附速率的因素。

与准一级动力学模型相比,准二级动力学方程拟合可决系数 R^2 均为0.999,线性相关性显著,其能够准确拟合吸附全过程,主要原因可能是牛骨生物炭中主相HAP吸附溶液中 Cd^{2+} 是以离子交换作用为主的广义吸附作用,符合该模型建立时设立的边界条件^[32]。且由表3可知准二级动力学模型理论平衡吸附量 $q_{e,\text{cal}}$ 与动力学试验实际平衡吸附量 $q_{e,\text{exp}}$ 较为吻合。根据拟合参数 k_2 可进一步得出初始吸附速率 h ,CBC300~CBC700初始吸附速率分别为1.038、1.317、7.079、9.195 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 和8.492 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,可知CBC500的初始吸附速率更快,略高于CBC700。

由图6(c)结合表3可知,CBC300和CBC350可决 R^2 分别为0.990与0.986,且 q_t 与 $\ln t$ 之间线性关系较为

显著,符合Elovich吸附动力学模型,在整个吸附过程中表面吸附能是均匀分布的;CBC400、CBC500与CBC700可决 R^2 分别为0.840、0.809和0.826,吸附值偏离拟合曲线,该模型不适用于拟合高温(400~700℃)热解牛骨生物炭吸附 Cd^{2+} 的过程。鉴于牛骨生物炭对 Cd^{2+} 的吸附过程是由多步骤复合反应组合而成,且呈现分布吸附特征,故运用颗粒内扩散模型对吸附机制进行进一步的完善。

由拟合结果可知,牛骨生物炭吸附 Cd^{2+} 过程分为3个阶段(图6d),这与经典的吸附3阶段理论相吻合。且不同温度制备骨炭于各个阶段下的可决 R^2 均大于0.9,且 q_t 与 $t^{0.5}$ 满足相应的线性关系,说明牛骨生物炭对 Cd^{2+} 吸附具有粒子内扩散特性,颗粒内扩散是其限速步骤之一。颗粒内扩散第一阶段为 Cd^{2+} 通过液膜扩散至其表面;第二阶段 Cd^{2+} 由牛骨生物炭表面孔隙进入其内部进行扩散并与吸附点位结合,颗粒内扩散在此阶段起主导作用;第三阶段为 Cd^{2+} 发生瞬时吸附的过程,此时吸附基本平衡。由表4拟合参数可知,不同热解温度牛骨生物炭内扩散速率常数 $k_{p1} > k_{p2} > k_{p3}$,边界层 $C_1 < C_2 < C_3$,这表明其对 Cd^{2+} 初期吸附速率较大,表面存在大量吸附点位,表面吸附占主导作用;待表面吸附点位达到饱和, Cd^{2+} 继续向内部点位扩散,阻力逐渐增大,扩散速率降低,并最终达到吸附平衡,且第三阶段 k_{ip3} 相较于前两阶段明显减小,表明此阶

表3 不同热解条件下牛骨生物炭吸附动力学方程参数

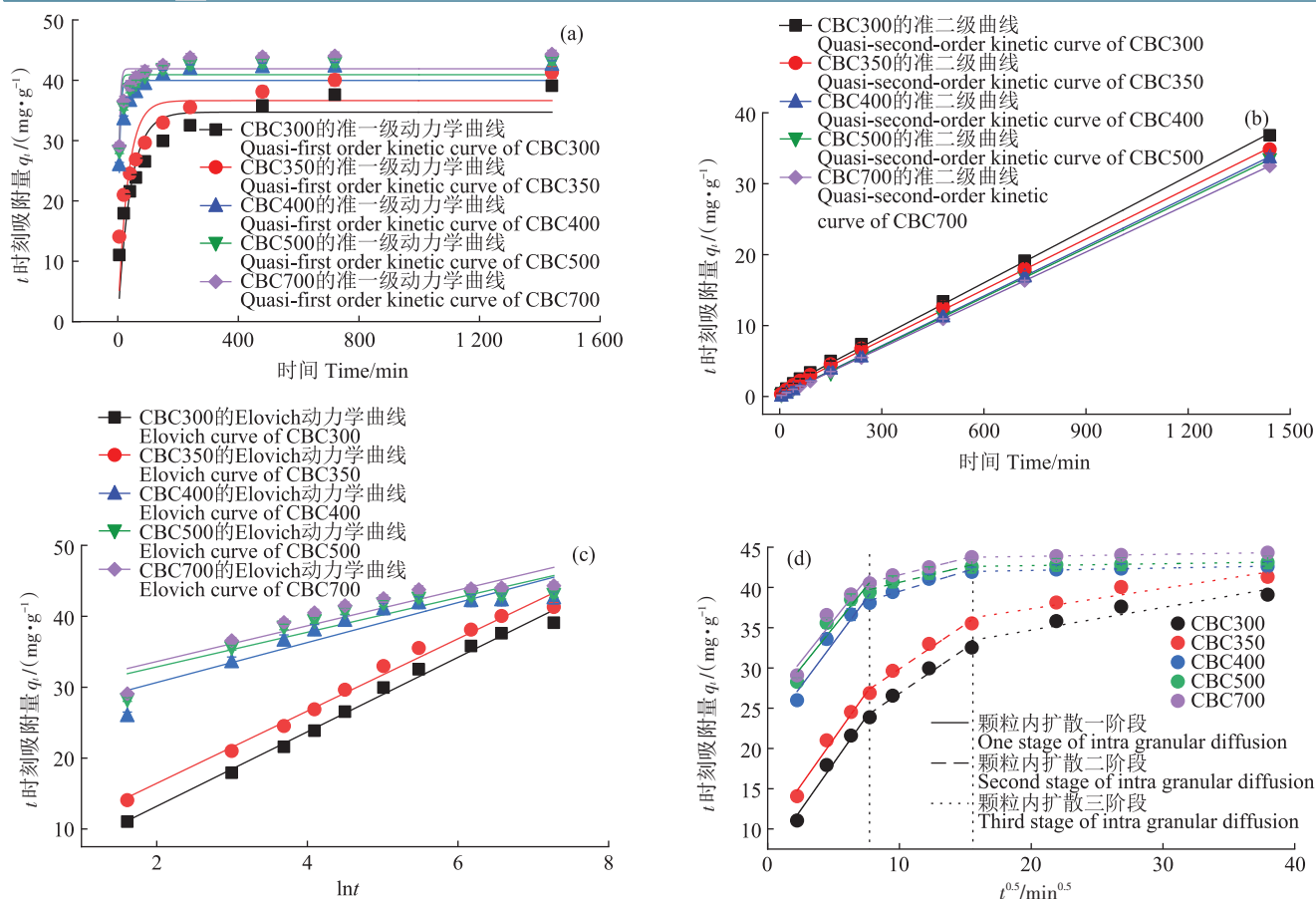
Table 3 Parameters of adsorption kinetics equation of bovine bone biochar under different pyrolysis conditions

生物炭 Biochar	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学方程				准二级动力学方程				Elovich模型		
		Quasi-first-order kinetic equation				Pseudo-second order kinetic equation				Elovich model		
		$q_d/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_d/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$h/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$\alpha/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$\beta/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	
CBC300	39.10	34.72±0.42	0.024±0.07	0.806	39.84±0.44	0.000 6±0.001	1.038±0.21	0.999	8.787	0.190±0.21	0.990	
CBC350	41.32	36.63±0.38	0.031±0.06	0.741	41.96±0.36	0.000 7±0.003	1.317±0.31	0.999	17.354	0.196±0.18	0.986	
CBC400	42.61	39.96±0.24	0.193±0.18	0.720	42.77±0.32	0.003 9±0.005	7.079±0.17	0.999	—	0.355±0.32	0.840	
CBC500	43.12	40.93±0.31	0.224±0.12	0.752	43.23±0.21	0.004 9±0.007	9.195±0.22	0.999	—	0.409±0.36	0.809	
CBC700	44.32	41.91±0.42	0.227±0.15	0.742	44.44±0.22	0.004 3±0.008	8.492±0.32	0.999	—	0.397±0.34	0.826	

表4 不同热解条件下牛骨生物炭颗粒内扩散方程参数

Table 4 Diffusion equation parameters of bovine bone biochar particles under different pyrolysis conditions

生物炭 Biochar	第一阶段 First stage			第二阶段 Second stage			第三阶段 Third stage		
	$K_{p1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C_1	R^2	$K_{p2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C_2	R^2	$K_{p3}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C_3	R^2
CBC300	2.32±0.14	6.53±0.21	0.978	1.11±0.11	15.73±0.15	0.981	0.28±0.03	29.06±0.15	0.901
CBC350	2.31±0.12	9.59±0.24	0.978	1.11±0.14	18.80±0.13	0.979	0.25±0.02	32.30±0.12	0.905
CBC400	2.19±0.16	22.18±0.15	0.939	0.49±0.16	34.57±0.08	0.954	0.03±0.04	41.53±0.11	0.972
CBC500	2.03±0.11	24.89±0.12	0.922	0.39±0.07	36.69±0.09	0.945	0.02±0.02	42.25±0.08	0.966
CBC700	2.05±0.14	25.63±0.28	0.926	0.41±0.21	37.46±0.14	0.992	0.02±0.03	43.36±0.15	0.995

图6 牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附动力学曲线Figure 6 Adsorption kinetics of bovine bone biochar for Cd²⁺

段为控速步骤。通过对比不同热解温度下牛骨生物炭颗粒内扩散同阶段 C 值可知,热解温度越高, C 值越大,边界层效应越明显,表面异质性逐渐降低,亲水性基团(羟基、羧基等)减少,亲油性基团(烷基等)增多,芳香化程度提高,对吸附影响也越大,说明边界层效应与牛骨生物炭热解温度成正比。

2.7.3 牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附等温线

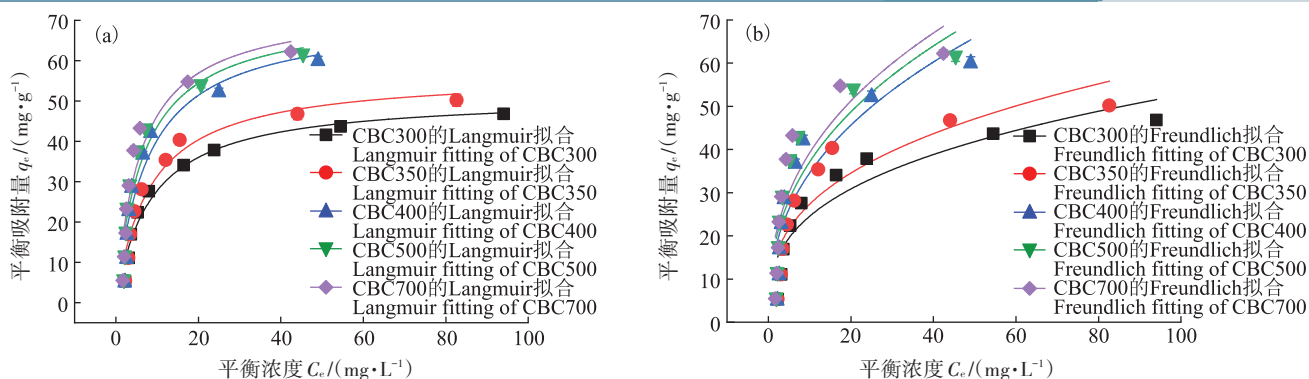
由图7可知,随热解温度的增加,牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附量在低浓度时随平衡浓度的增加而快速

上升,而后逐渐平衡。这是由于在吸附初始阶段,牛骨生物炭表面为Cd²⁺提供了大量吸附位点,随着吸附进程的持续,吸附位点逐渐被占据直至饱和,吸附量不再增加。

由表5可知,Langmuir模型对牛骨生物炭吸附Cd²⁺拟合效果较好,可决 R^2 为0.901~0.966,这表明其对Cd²⁺的吸附发生在均匀表面,近似单分子层吸附。Langmuir方程拟合的最大吸附量随骨炭制备温度升高而增大,且 K_L 值也呈逐渐增大趋势,表明牛骨生物

表5 牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附等温线拟合参数Table 5 Adsorption isotherm fitting parameters of Cd²⁺ by bovine bone biochar

生物炭 Biochar	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	$K_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
CBC300	51.32±0.22	0.117±0.14	0.966	0.33±0.02	11.43±0.82	0.861
CBC350	56.84±0.38	0.122±0.24	0.948	0.34±0.03	12.53±0.74	0.821
CBC400	71.02±0.14	0.131±0.07	0.914	0.40±0.03	13.72±0.86	0.821
CBC500	72.43±0.15	0.151±0.10	0.912	0.39±0.03	15.00±0.92	0.810
CBC700	73.80±0.26	0.168±0.18	0.901	0.39±0.03	16.10±1.04	0.788

图7 牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附等温线Figure 7 Adsorption isotherms of Cd²⁺ by bovine bone biochar

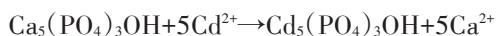
炭对Cd²⁺亲和力逐渐增强^[33]。Freundlich模型对牛骨生物炭吸附Cd²⁺的拟合结果较差(R^2 为0.788~0.861),表明该模型不适合描述牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附。根据Langmuir模型拟合结果,本研究在不同温度下制备的5种牛骨生物炭对Cd²⁺最大饱和吸附量 $q_{\max}$ (Langmuir模型中拟合的最大单位吸附量)顺序为CBC300<CBC350<CBC400<CBC500<CBC700,且热解温度由300℃升至400℃时 $q_{\max}$ 提高了19.70 mg·g⁻¹,而热解温度由400℃继续升至700℃时 $q_{\max}$ 仅增长了2.78 mg·g⁻¹,结合牛骨热重分析可知这可能是由于热解初始阶段大量有机质向无机矿物转变,使得牛骨生物炭可溶性组分含量增大,此阶段涉及大量物质转变过程,牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附量快速上升,随热解温度继续升高可溶性矿物组分向结晶度更高的难溶性矿物晶体转变,此过程牛骨生物炭组分基本稳定,对Cd²⁺的吸附量增长幅度较小^[34]。

2.8 牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附机制

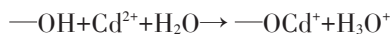
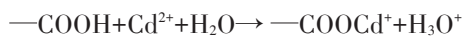
根据牛骨生物炭理化性质以及对Cd²⁺吸附动力学与等温吸附结果筛选出差异较大的CBC300与CBC700进行吸附机制分析,进一步探讨牛骨生物炭热解温度与Cd²⁺吸附机理的关系。

2.8.1 阳离子交换

在对牛骨生物炭进行Cd²⁺动力学吸附试验时,在不同时间点(5~1440 min)对溶液进行取样,检测K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、PO₄³⁻与CO₃²⁻浓度,溶液中六种可交换离子浓度随吸附时间变化如图8所示。在吸附Cd²⁺过程中, Ca²⁺浓度变化较K⁺、Na⁺以及Mg²⁺大, K⁺与Na⁺浓度仅有少量增长,表明Ca²⁺在与Cd²⁺进行离子交换过程中占主导地位。牛骨生物炭在离子交换过程中释放的Ca²⁺离子主要来源于羟基磷灰石,其能够将Cd²⁺固定:



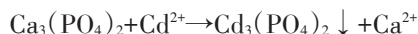
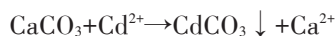
而其余Ca²⁺与Mg²⁺则主要来源于络合的表面官能团(如—COOH、—R—O—M等),其与Cd²⁺发生配位作用形成内球表面络合物,且吸附Cd²⁺后溶液pH的降低(图5c)也证明了水合氢离子(H₃O⁺)的形成^[35]:



而单价阳离子K⁺与Na⁺电荷密度低、离子半径大,通常不能与表面官能团形成配位化合物,更多通过静电引力与Cd²⁺发生置换反应^[36]。且由图8可以观察到高温热解牛骨生物炭释放的阳离子总量小于低温热解牛骨生物炭,这是由于高温下牛骨生物炭中羟基磷灰石与其他无机灰分结晶度提高,使得其转变为更稳定难溶的矿物晶体所致。比较CBC300与CBC700吸附开始与结束后Ca²⁺浓度变化量可知, CBC700浓度差为22.44 mg·L⁻¹, CBC300浓度差为15.90 mg·L⁻¹,表明高温热解牛骨生物炭阳离子交换作用对吸附的贡献较低温热解牛骨生物炭大,且Ca²⁺在阳离子交换机制中占主导地位。

2.8.2 矿物沉淀作用

有研究指出Cd²⁺能够与生物炭释放的阴离子如CO₃²⁻、PO₄³⁻和OH⁻反应生成沉淀^[5]。图9分别为CBC300和CBC700吸附Cd²⁺前后红外光谱与XRD图谱。由图9(a)可知1520~1350 cm⁻¹与877 cm⁻¹处CO₃²⁻伸缩振动峰在吸附后强度减小,峰宽变窄,峰面积减小,表明其与Cd²⁺生成沉淀;且原本PO₄³⁻在1040、960、605 cm⁻¹与565 cm⁻¹处的P=O伸缩振动峰发生偏移,峰宽变窄,但相较于碳酸盐伸缩振动峰并不明显,表明仅有少量的PO₄³⁻与Cd²⁺生成沉淀,反应方程式如下:



除此以外牛骨生物炭释放出的CO₃²⁻随时间推移

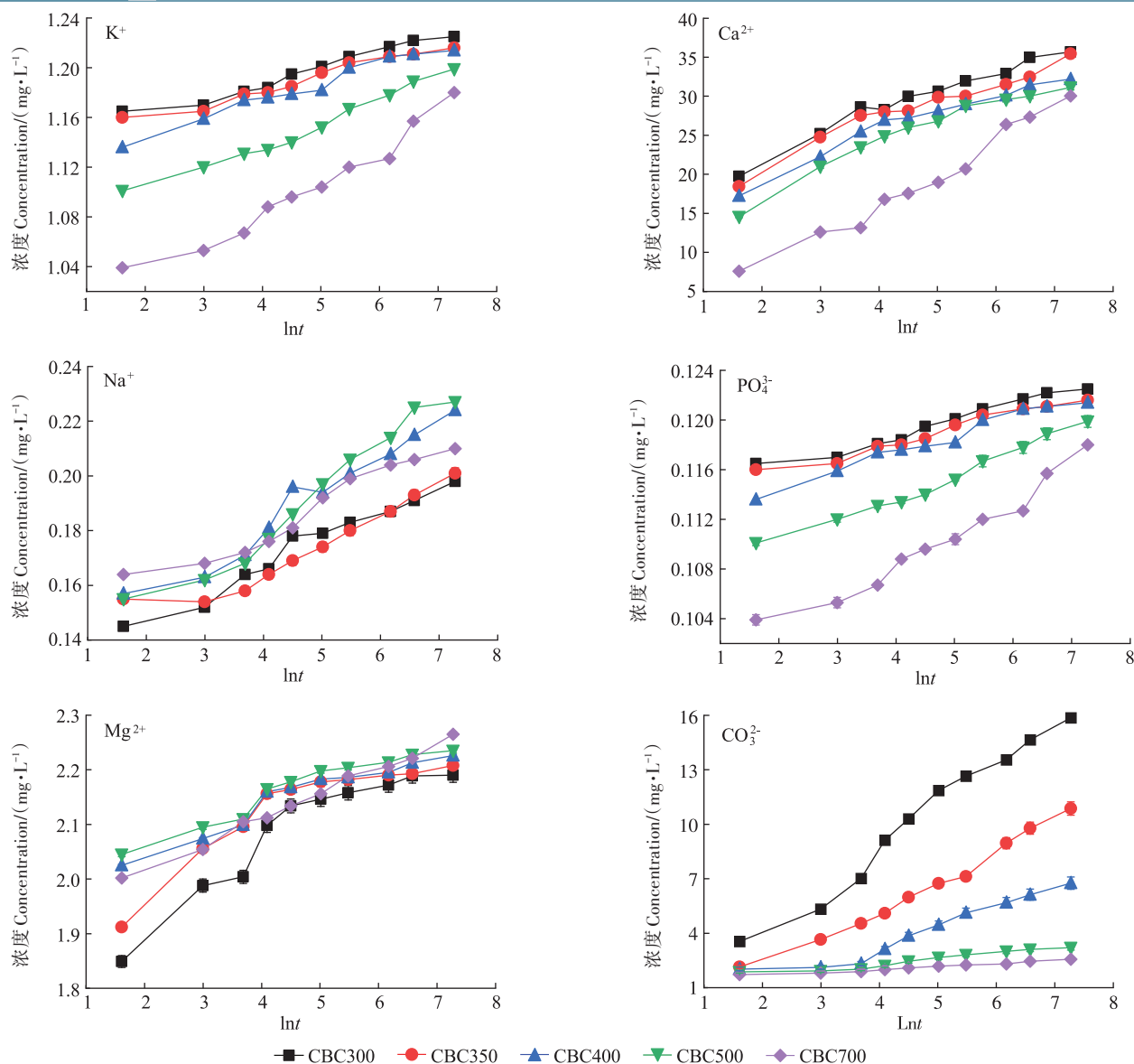


图8 溶液中可交换离子浓度随吸附时间的变化

Figure 8 Changes of the concentration of ion exchangeable cations in the solution with sorption time

水解为HCO₃⁻也能够与OH⁻和Cd²⁺结合生成沉淀。反应方程式如下:



观察图9(b)XRD图谱可知牛骨生物炭吸附Cd²⁺前后峰值强度仅发生了轻微变化,尽管生成的CdCO₃与Cd₃(PO₄)₂等沉淀由于含量低而没有检测到,但从图9吸附前后CBC700相较于CBC300释放的CO₃²⁻与PO₄³⁻浓度差异量减小可知,高温牛骨生物炭中的无机矿物与Cd²⁺生成的沉淀较多,表明沉淀作用对高温热解牛骨生物炭吸附Cd²⁺贡献更大,这与前人利用美人蕉生物炭对Cd²⁺的吸附研究结果相似^[5]。除此以外,牛骨生物炭中的羟基磷灰石在溶液中溶解产生

Ca²⁺、H₂PO₄⁻(弱酸性)和HPO₄²⁻(中性和碱性)也会与Cd²⁺发生溶解-共沉淀作用,反应方程式如下^[32]:

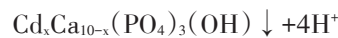
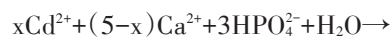
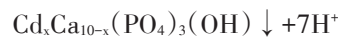
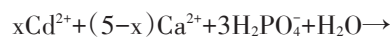
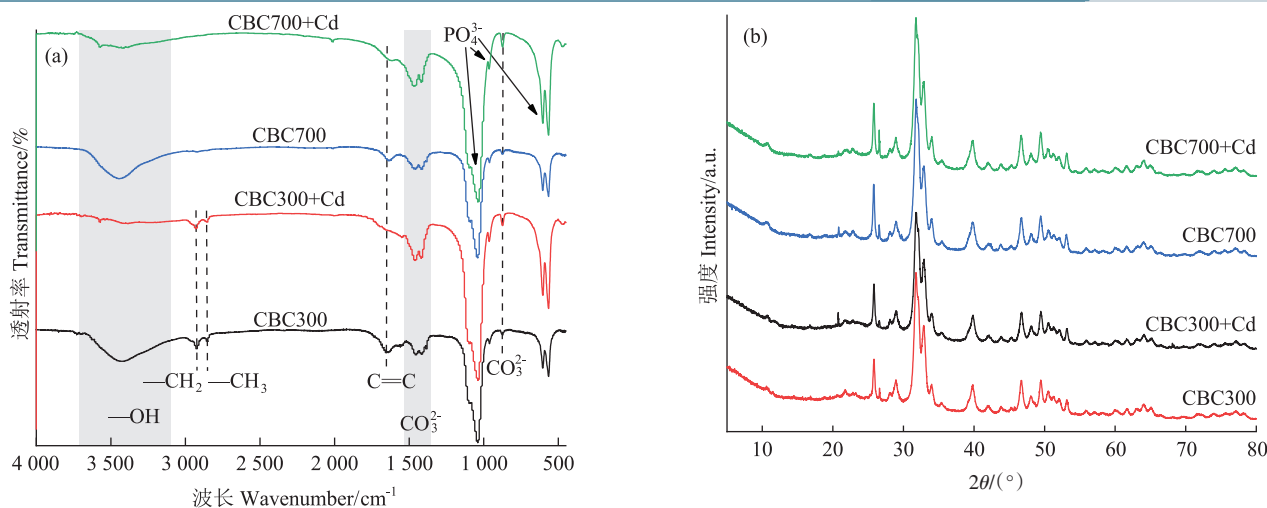
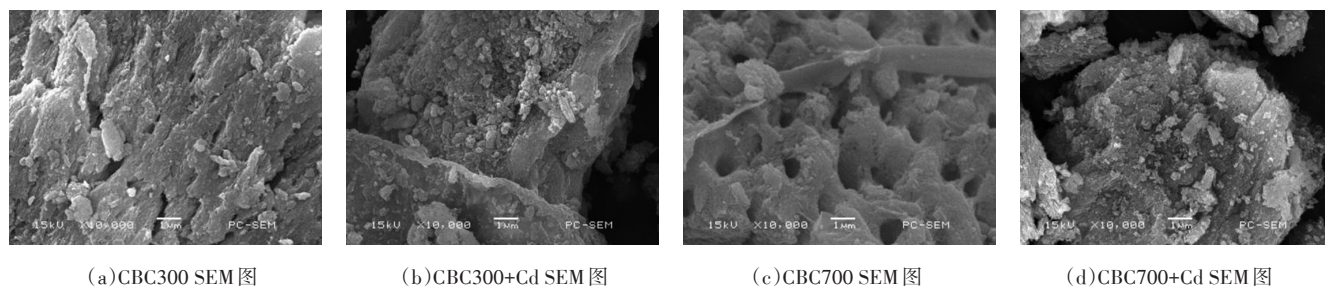


图10(a~d)则将吸附前后牛骨生物炭表面变化更加直观地呈现出来。可以观察到300℃条件下热解的牛骨生物炭孔径成狭长管状,孔隙结构尚不明显,且表面散布一定程度不规则颗粒,可能是蛋白质以及其他有机物未得到充分分解而残留在骨炭表面所致。而700℃条件下热解的牛骨生物炭表面呈现

图9 CBC300和CBC700吸附 Cd^{2+} 前后红外光谱与XRD图谱Figure 9 FTIR spectra and XRD of CBC300 and CBC700 before and after adsorption of Cd^{2+} 

(a)CBC300 SEM图

(b)CBC300+Cd SEM图

(c)CBC700 SEM图

(d)CBC700+Cd SEM图

图10 CBC300和CBC700吸附 Cd^{2+} 前后扫描电镜($\times 10\,000$ 倍)Figure 10 Scanning electron microscope (SEM) of CBC300 and CBC700($\times 10\,000$ times) before and after adsorption of Cd^{2+}

出密集蜂窝状圆孔结构,孔结构得到充分发育,这对应于BET比表面积与孔容的增加以及孔径的减小,从而为 Cd^{2+} 提供更多的吸附位点。对比吸附前后扫描电镜图可知,吸附 Cd^{2+} 后骨炭表面被生成的致密细小颗粒状晶体沉淀物碳酸镉与磷酸镉等沉淀所附着,使得原本骨炭孔隙被覆盖。

2.8.3 表面官能团络合与 π 电子的配位作用

金属离子能够与电离的含氧官能团发生络合作用从而被固定,这是生物炭吸附重金属的重要机制之一^[37]。由图9(a)可知,CBC300与CBC700在 $3\,700\sim 3\,130\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基伸缩振动峰在吸附后有一定程度的降低,且CBC300的羟基伸缩振动峰在吸附后几乎消失,表明低温牛骨生物炭含氧官能团羟基对吸附贡献较高温牛骨生物炭大;低温牛骨生物炭中的脂肪烃($-\text{CH}_2$)对称伸缩振动峰由吸附前的 $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 的偏移至吸附后的 $2\,920\text{ cm}^{-1}$,环烷烃($-\text{CH}_3$)非对称伸缩振动峰则由 $2\,860\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $2\,850\text{ cm}^{-1}$,且两者在吸附后峰强均减弱,表明这两种官能团一定程度上参与

了低温牛骨生物炭对 Cd^{2+} 的吸附。总的来说,参与吸附的官能团种类随着热解温度的变化而不同,低温牛骨生物炭中大量的表面官能团羟基对 Cd^{2+} 参与络合的程度较高温骨炭大,且低温牛骨生物炭中脂肪烃($-\text{CH}_2$)与环烷烃($-\text{CH}_3$)也参与对 Cd^{2+} 的络合作用。除上述官能团参与对 Cd^{2+} 的络合以外, $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰对 Cd^{2+} 的吸附同样重要,其对 $\text{Cd}^{2+}-\pi$ 的相互作用影响较大。由图9(a)可知,吸附 Cd^{2+} 后CBC300与CBC700的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰明显变宽,这是由于 Cd^{2+} 与 $\text{C}=\text{C}$ 双键中的 π 键发生了配位作用。热解温度越高,牛骨生物炭形成的芳香结构越稳定,且高温下牛骨生物炭高度石墨化使得 π 供体得到增强,其在吸附 Cd^{2+} 过程中作为 π 供体的作用就越大,因此高温牛骨生物炭 π 电子配位作用相较于低温牛骨生物炭对 Cd^{2+} 的吸附贡献更大^[38]。

2.9 动物骨源生物炭应用展望

禽畜骨作为肉类加工副产品,制备生物炭的成本对于其作为吸附剂去除水体中重金属污染物商业化

应用至关重要。本研究牛骨生物炭的生产成本主要包括:原料收集、牛骨生物炭制备以及间接成本。以1 kg牛骨原材料为例,分析牛骨生物炭制备成本。牛骨收集于当地肉类加工厂,不计入成本费用;骨料粉碎成本:小时×单位×单位成本=0.25×1×1.1=0.28元;骨料清洁成本:加热成本+水洗成本=小时×单位×单位成本=0.5×1×1.1=0.55元;干燥成本:小时×单位×单位成本=6×1×0.5=3元;热解成本=小时×单位×单位成本=2×1×4.5=9元;制备1 kg牛骨生物炭合计成本费用为12.83元。另外,从肉制品加工厂等来源直接获取副产物动物骨骼不仅能够节省成本,而且避免了与其他废弃物混合不易分离收集等问题。在动物骨碳化过程中,其能源研究开发中的热裂解技术必然经过生物质气化与热能转化步骤,其相对独立的工艺使得其产物能量高、密度大,能耗较高,且在制备过程中如果不对裂解气加以回收处理,其排放的温室气体增温效应将大于生物质炭中所含碳之和。本研究采用的限氧控温热裂解法灭菌彻底,且热解过程中产生的CH₄与H₂等气体污染物也经过尾气回收系统得到有效处理,表明本研究以牛骨为原料制备的生物炭是一种绿色环保的水体重金属吸附剂。

3 结论

(1)热解温度对牛骨生物炭理化性质影响显著。随着热解温度升高,牛骨生物炭产率和挥发分含量下降,灰分含量和pH值升高;比表面积与孔体积增大,孔径减小,表面形成致密蜂窝状孔洞结构,以介孔为主;官能团种类与数量减少,芳香性增强;牛骨生物炭结晶度增加,可溶性无机组分向难溶性矿物晶体转变。

(2)准二级动力学方程能够准确描述牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附动力学过程,720 min后基本达到吸附平衡,化学吸附控制其吸附速率;等温吸附过程更符合Langmuir吸附模型,表明吸附是发生在均质表面的单分子层吸附,热解温度越高牛骨生物炭对Cd²⁺的亲合力越大,吸附量越大。

(3)牛骨生物炭对Cd²⁺的吸附机制受温度影响较大。低温牛骨生物炭吸附Cd²⁺的主要机制包括阳离子交换与官能团络合作用,高温牛骨生物炭主要吸附机制包括阳离子交换、 π 电子配位、矿物沉淀以及羟基磷灰石的溶解-共沉淀作用。随着热解温度升高,吸附点位增加,表面吸附作用增强,阳离子交换和 π 电子配位作用对吸附的贡献增加,表面官能团的络合作用减弱。Ca²⁺不仅在离子交换中占主导地

位,而且在溶解-共沉淀作用中也起重要作用。综合考虑,700℃下热解制备的牛骨生物炭对Cd²⁺吸附性能最好,在修复含镉废水中具有较大潜力。

参考文献:

- [1] LIU M, LIU X, WU Z, et al. Sulfur-modified pleurotus ostreatus spent substrate biochar enhances the removal of cadmium in aqueous solution: characterization, performance, mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 322: 115900.
- [2] SYUKOR A R A, SULAIMAN S, SIDDIQUE M N I, et al. Integration of phytogreen for heavy metal removal from wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3124-3131.
- [3] ZHAO N, LI B, HUANG H, et al. Modification of kelp and sludge biochar by TMT-102 and NaOH for cadmium adsorption[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 116: 101-111.
- [4] CIESIELCZYK F, BARTCZAK P, JESIONOWSKI T. Removal of cadmium(II) and lead(II) ions from model aqueous solutions using sol-gel-derived inorganic oxide adsorbent[J]. *Adsorption*, 2016, 22(4/6): 445-458.
- [5] CUI X, FANG S, YAO Y, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by canna indica derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562: 517-525.
- [6] XIAO F, BEDANE A H, MALLULA S, et al. Production of granular activated carbon by thermal air oxidation of biomass charcoal/biochar for water treatment in rural communities: a mechanistic investigation[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, 4: 100035.
- [7] 郑凯琪, 王俊超, 刘姝彤, 等. 不同热解温度污泥生物炭对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 7277-7282. ZHENG K Q, WANG J C, LIU S T, et al. Adsorption characteristic of Pb²⁺ and Cd²⁺ with sludge biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(12): 7277-7282.
- [8] LIAN W, LI H, YANG J, et al. Influence of pyrolysis temperature on the cadmium and lead removal behavior of biochar derived from oyster shell waste[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 15: 100709.
- [9] 马洁晨, 汪新亮, 张学胜, 等. 不同热解温度龙虾壳生物炭特征及对Zn²⁺的吸附机制[J]. *生态与农村环境学报*, 2019, 35(7): 900-908. MA J C, WANG X L, ZHANG X S, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and Zn²⁺ adsorptive mechanism of crayfish shell biochars[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(7): 900-908.
- [10] 来张汇, 吴山, 李涵, 等. 不同热解温度的秸秆源生物炭对Cd(II)吸附机理[J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2022, 46(4): 446-453. LAI Z H, WU S, LI H, et al. Adsorption mechanism research of Cd²⁺ by rice straw biochar at different pyrolysis temperatures[J]. *Journal of Nanchang University(Natural Science)*, 2022, 46(4): 446-453.
- [11] AZEEM M, ALI A, AROCKIAM JEYASUNDAR P G S, et al. Effects of sheep bone biochar on soil quality, maize growth, and fractionation and phytoavailability of Cd and Zn in a mining-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131016.

- [12] 李红, 区杰泳, 颜增光, 等. 牛骨炭与伊/蒙黏土组配改良剂对土壤中Cd的钝化效果[J]. 环境科学研究, 2018, 31(4): 725-731. LI H, QU J Y, YAN Z G, et al. Immobilization of soil cadmium using combined amendments of illite/smectite clay with cattle bone char[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(4): 725-731.
- [13] 王梦妍, 刘焯, 姚玉梅, 等. 动物骨热解过程中产物特性变化规律研究[J]. 农业机械学报, 2022, 53(5): 357-365. WANG M Y, LIU Y, YAO Y M, et al. Product characteristics changes during animal bone pyrolysis[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2022, 53(5): 357-365.
- [14] ROJAS-MAYORGA C K, SILVESTRE-ALBERO J, AGUAYO-VIL-LARREAL I A, et al. A new synthesis route for bone chars using CO₂ atmosphere and their application as fluoride adsorbents[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 209: 38-44.
- [15] SUN T, XU Y, SUN Y, et al. Crayfish shell biochar for the mitigation of Pb contaminated water and soil: characteristics, mechanisms, and applications[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116308.
- [16] 阮孝慈, 张贵芳, 邓宇. 牛骨成分的综合表征分析[J]. 中国科技论文, 2017, 12(6): 712-715. RUAN X C, ZHANG G F, DENG Y. The comprehensive characterization of bovine bone tissue[J]. *China Sciencepaper*, 2017, 12(6): 712-715.
- [17] FIGUEIREDO M, FERNANDO A, MARTINS G, et al. Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(8): 2383-2393.
- [18] CARRIER M, HARDIE A G, URAS Ü, et al. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 96: 24-32.
- [19] 肖瑞瑞, 陈雪莉, 王辅臣, 等. 不同生物质灰的理化特性[J]. 太阳能学报, 2011, 32(3): 364-369. XIAO R R, CHEN X L, WANG F C, et al. Physicochemical properties of different biomass ash[J]. *Acta Ener-giae Solaris Sinica*, 2011, 32(3): 364-369.
- [20] YUAN H, LU T, HUANG H, et al. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2015, 112(5): 284-289.
- [21] 韩林. 生物炭和改性生物炭对有机污染物的吸附-转化性能及作用机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2017: 23-25. HAN L. Adsorption-transformation properties and mechanism of biochar and modified bio-char on organic pollutants[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017: 23-25.
- [22] DING W, DONG X, IME I M, et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars[J]. *Chemosphere*, 2014, 105: 68-74.
- [23] POSNER A S. Crystal chemistry of bone mineral[J]. *Physiological Re-views*, 1969, 40: 760-792.
- [24] NOSRATI H, SARRAF-MAMOORY R, DANG Q, et al. Improving the mechanical behavior of reduced graphene oxide/hydroxyapatite nanocomposites using gas injection into powders synthesis autoclave [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 8552.
- [25] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)[J]. *Environ-mental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [26] SROKA-BARTNICKA A, BORKOWSKI L, GINALSKA G, et al. Structural transformation of synthetic hydroxyapatite under simulated *in vivo* conditions studied with ATR-FTIR spectroscopic imaging[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 171: 155-161.
- [27] DOWKER S E P, ELLIOTT J C. Infrared absorption bands from NCO⁻ and NCN²⁻ in heated carbonate-containing apatites prepared in the presence of NH₄⁺ ions[J]. *Calcified Tissue International*, 1979, 29(1): 177-178.
- [28] ALKURDI S S A, AL-JUBOORI R A, BUNDSCHUH J, et al. Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114221.
- [29] KOŁODYŃSKA D, WNETRZAK R, LEAHY J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 295-305.
- [30] LI M, LIU Q, GUO L, et al. Cu(II) removal from aqueous solution by spartina alterniflora derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141: 83-88.
- [31] CAO X, MA L, GAO B. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [32] 朱梦莹. 不同热解温度鸡骨炭的制备及其对水中重金属吸附性能的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016: 32-33. ZHU M Y. Preparation of chicken bone char at different pyrolysis temperatures and its ad-sorption properties for heavy metals in water[D]. Changsha: Hunan University, 2016: 32-33.
- [33] YAO W, ZHU W, ZHAN Y. Adsorption of Cu(II) and Zn(II) ions by solidified landfilled sludge and its pyrolyzed produce[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 955-959: 2629-2634.
- [34] ZHANG C, SHAN B, TANG W, et al. Comparison of cadmium and lead sorption by phyllostachys pubescens biochar produced under a low-oxygen pyrolysis atmosphere[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 352-360.
- [35] CAO X, MA L, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effective-ly sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [36] LU H, ZHANG W, YANG Y, et al. Relative distribution of Pb²⁺ sorp-tion mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 854-862.
- [37] SUN J, LIAN F, LIU Z, et al. Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd(II) removal potential[J]. *Ecotoxicolo-gy and Environmental Safety*, 2014, 106: 226-231.
- [38] XIE M, CHEN W, XU Z, et al. Adsorption of sulfonamides to deminer-alized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186: 187-194.

(责任编辑:叶飞)