#### DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015031108

吴晴雯,孟梁,张志豪,等.芦苇秸秆生物炭对水体中重金属 Ni<sup>2+</sup>的吸附特性[J].环境化学,2015,34(9):1703-1709 WU Qingwen, MENG Liang, ZHANG Zhihao, et al. Adsorption behaviors of Ni<sup>2+</sup> onto reed straw biochar in the aquatic solutions [J]. Environmental Chemistry,2015,34(9):1703-1709

# 芦苇秸秆生物炭对水体中重金属 Ni<sup>2+</sup> 的吸附特性\*

吴晴雯<sup>1,2</sup> 孟 梁<sup>2\*\*</sup> 张志豪<sup>3</sup> 罗启仕<sup>2</sup>

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院,上海,200237; 2. 上海市环境科学研究院,上海,200233;3. 华东理工大学中德工学院,上海,200237)

摘 要 本实验选用由芦苇秸秆制备的生物炭,通过研究吸附等温线、吸附动力学以及生物炭投加量和溶液 pH 对生物炭吸附 Ni<sup>2+</sup>的影响,以确定其对水体中 Ni<sup>2+</sup>的吸附特性.结果表明,Ni<sup>2+</sup>初始浓度在 0.5—12 mg·L<sup>-1</sup> 范围内,Langmuir 模型能很好地描述生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的等温吸附规律,其理论饱和吸附量为 12.10 mg·g<sup>-1</sup>,与实际饱和吸附量 11.93 mg·g<sup>-1</sup>相近.生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的吸附动力学过程符合准二级动力学模型,通过颗粒内扩散方程可得具体吸附过程由膜扩散和内扩散共同控制.随投加量增加,生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的吸附量下降,而去除率则上升,当投加量 > 30 mg 时,Ni<sup>2+</sup>的去除率接近 100%.溶液 pH 值在 1—12 范围内,Ni<sup>2+</sup>的去除率随 pH 值的升高而增加,当 pH > 10 时,Ni<sup>2+</sup>的去除率同样接近 100%.

关键词 芦苇生物炭, 镍, 等温吸附, 吸附动力学, pH.

## Adsorption behaviors of Ni<sup>2+</sup> onto reed straw biochar in the aquatic solutions

WU Qingwen<sup>1,2</sup> MENG Liang<sup>2\*\*</sup> ZHANG Zhihao<sup>3</sup> LUO Qishi<sup>2</sup>

Department of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China;
 Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai, 200233, China;
 Sino-German College of Technology,

East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China)

Abstract: Adsorption isotherm, kinetics and influcing factors such as biochar mass and solution pH were investigated to determine the adsorption characteristics of Ni<sup>2+</sup> onto reed straw biochar in aqueous solution. The results showed that the adsorption isotherm of Ni<sup>2+</sup> onto biochar could be well described by Langmuir model with Ni<sup>2+</sup> concentration between 0.5 mg·L<sup>-1</sup> and 12 mg·L<sup>-1</sup>, and the theoretical maximum adsorption was 12.10 mg·g<sup>-1</sup>, which was in good accordance to the experimental value (11.93 mg·g<sup>-1</sup>). The adsorption process could be well fitted by pseudo-second-order model, and through intraparticle diffusion model, the specific process was controlled by both membrane diffusion and internal diffusion. With increasing biochar mass, Ni<sup>2+</sup> adsorption decreased but its removal rate increased. When the mass was above 30 mg, the removal rate approached 100%. In the pH range of 1—12, the removal rate of Ni<sup>2+</sup> enhanced significantly with increasing pH in aqueous solution. When the pH was above 10, the removal rate also approached 100%.

 $Keywords: {\rm biochar}, {\rm Ni}^{2+}, {\rm adsorption} {\rm isotherm} {\rm model}, {\rm kinetic} {\rm model}, {\rm pH}.$ 

<sup>2015</sup>年3月11日收稿.

<sup>\*</sup>上海市自然科学基金(13ZR1460200);国家自然科学基金(41401357);国家高技术研究发展计划(SS2013AA062608);上海市环保局 青年基金(沪环科 2014-105);上海市环境科学研究院科技创新项目(CX201407)资助.

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, Tel:021-64085119; E-mail: mengliang315300@163.com

随着电镀、冶金、印染、有色金属生产等工业活动的兴起,水体环境中重金属 Ni<sup>2+</sup>污染日益严重<sup>[1]</sup>. Ni<sup>2+</sup>的毒性强、具潜在致癌性、形态稳定、不能被微生物降解,且进入水体环境后可以通过食物链在生物 体内富集,严重影响生态系统安全和人体健康,因此,急需寻找有效的技术方法以降低其环境危害.常见 的去除工业废水和污水中重金属 Ni<sup>2+</sup>的方法有化学沉淀法、离子交换法、电解法、反渗透法及吸附法 等<sup>[2-3]</sup>,其中吸附法由于适合处理大体积低浓度的 Ni<sup>2+</sup>污染水体,而开始成为水体修复领域的研究 热点<sup>[4]</sup>.

生物炭是由生物残体在缺氧条件下,经高温热解(通常 < 700 ℃)生成的一类稳定的、高度芳香化 的、富含碳素的固体物质,其表面孔隙结构丰富,具有较高的表面吸附能,是一种良好的天然吸附材料, 并且因其原料丰富、制备工艺简单、对环境友好等优点而备受关注<sup>[5]</sup>.近年来,利用生物炭吸附去除水体 中重金属的研究不断增多<sup>[6-7]</sup>,其可以很好地吸附溶液中 Hg<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>、Cr<sup>6+</sup>、Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>等金属离子,但由 于不同来源生物炭在物理化学性质上的差异,其对重金属的吸附行为也不尽相同.芦苇在我国分布广 泛,资源丰富,是制备生物炭的理想原料,然而目前关于芦苇秸秆生物炭吸附去除水体中 Ni<sup>2+</sup>的研究鲜 有报道,其吸附热力学和动力学规律尚不是十分明确.

本文以自制的芦苇秸秆生物炭为实验材料,研究吸附时间、Ni<sup>2+</sup>初始浓度、溶液初始pH、生物炭投加 量等因素对生物炭吸附溶液中 Ni<sup>2+</sup>的影响,通过模型拟合进行等温吸附和动力学分析,并探讨吸附机 制,以期为生物炭在治理水体环境中重金属 Ni<sup>2+</sup>污染中的应用提供一定的数据支持.

1 材料与方法

### 1.1 实验材料与试剂

用于生物炭制备的芦苇秸秆采自上海市金山区海滨湿地;实验中使用的六水硝酸镍(NiNO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、氢 氧化钠、浓盐酸等试剂购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 生物炭的制备与组分分析

将收集的芦苇秸秆洗净,切成 1—2 cm 小段后 60 ℃烘干,将烘干芦苇粉碎后装入坩埚压实,加盖, 放入马弗炉(GR.AF12/11,上海贵尔机械设备有限公司)内并在氮气氛围下进行热解处理.热解过程先 升温至 100 ℃保持 1 h 后,以 10 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 500 ℃保持 2 h.将热解处理后的生物炭过 120 目网筛, 装入棕色广口瓶中密封保存.

称取一定量生物炭于马弗炉中750℃灼烧4h,根据灼烧前后的质量计算其灰分含量;用元素分析 仪(Vario EL Cube,德国 Elementar 公司)测定生物炭中的C、H、O及N含量;用ICP-AES(iCAP6300,美 国 Thermo Fisher 公司)测定生物炭中金属离子含量;用比表面积测定仪(NOVA2000e,美国 Quantachrome 公司)测定生物炭比表面积、微孔体积及孔径;称取0.2g生物炭于离心管中,加入4mL去 离子水后充分混匀5min,用pH计(Bante901P,上海般特仪器有限公司)测定混合溶液 pH 值.

1.3 吸附实验

准确称取 0.2477 g NiNO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于 100 mL 去离子水中, 配制浓度为 500 mg·L<sup>-1</sup>的 Ni<sup>2+</sup>储备液于 冰箱中保存待用; 用氢氧化钠和浓盐酸分别制成 pH 碱性调节液和酸性调节液.

等温吸附实验:用 Ni<sup>2+</sup>储备液配制成 Ni<sup>2+</sup>浓度为 0.5、1、2、4、6、12 mg·L<sup>-1</sup>的溶液,用 pH 调节液调 pH 值至 7.称取 5 mg 生物炭于 40 mL 离心管中,加入 30 mL 上述不同浓度 Ni<sup>2+</sup>工作液,置于恒温振荡器中 避光振荡 480 min (20±1  $^{\circ}$ ,200 r·min<sup>-1</sup>,预实验表明 480 min 时生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的吸附已达平衡), 3000 r·min<sup>-1</sup>离心 15 min,0.22 µm 滤膜过滤,用 ICP-AES 测定滤液中 Ni<sup>2+</sup>浓度,按下式(1)和(2)计算生 物炭对 Ni<sup>2+</sup>的去除率 r 及吸附量 q.

$$r = (1 - C_t / C_0) \cdot 100\% \tag{1}$$

$$q = (C_0 - C_t) \cdot V/m \tag{2}$$

式中, $C_0$ 和  $C_i$ 分别为初始和吸附时间  $t(\min)$ 时溶液中污染物浓度(mg·L<sup>-1</sup>),V为溶液体积(mL),m为 生物炭的质量(mg),本实验中,V均为 30 mL.

吸附动力学实验:用Ni<sup>2+</sup>储备液配制成2mg·L<sup>-1</sup>Ni<sup>2+</sup>溶液,用pH调节液调节pH值至7.分别将5mg

1705

pH 和生物炭量对吸附的影响:在4 mg·L<sup>-1</sup> Ni<sup>2+</sup>溶液中设置4个不同生物炭投加量和5个不同 pH 值,与上述相同实验条件下吸附振荡480 min,测定溶液中残留 Ni<sup>2+</sup>浓度.上述所有实验均设3个平行样. 1.4 数据分析

利用 Excel 2010 和 Origin 8.0 软件对实验所得的数据进行处理和制图.采用 SPASS 17.0 软件对各组 数据进行单因素方差分析(one-way ANOVA)和 LSD 及 Duncan 法对均值进行多重比较,α=0.05.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 芦苇秸秆生物炭的组成

对芦苇秸秆在 500 ℃ 热解温度下烧制的生物炭进行元素组成分析.结果表明,生物炭的产率为 37.28%,灰分含量为 37.85%,C、H、N 及 O 含量分别为 46.80%、2.40%、1.71%及 10.10%,Ca、Mn、Zn、Fe 等微量金属离子总含量为 1.94%(预实验表明由生物炭释放到溶液中的金属离子浓度不足以影响 Ni<sup>2+</sup> 的吸附行为).生物炭的 BET 比表面积为 46.51 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,微孔体积为 0.014 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,平均孔径为 15.09 nm. 生物炭的 pH 值为 9.74,偏碱性.

### 2.2 等温吸附分析

芦苇秸秆生物炭对溶液中 Ni<sup>2+</sup>的吸附量及去除率随溶液中 Ni<sup>2+</sup>平衡浓度的变化如图 1 所示.由图 1 可知,随着溶液中 Ni<sup>2+</sup>平衡浓度的增加,吸附量开始显著增加(P < 0.05),后逐渐趋于平衡,其饱和吸附 量为 11.93 mg·g<sup>-1</sup>.溶液中 Ni<sup>2+</sup>浓度刚开始升高时,溶液中单位体积内 Ni<sup>2+</sup>的数量增加,其在单位时间内 与生物炭接触的几率增大,从而被生物炭吸附的量相应增加,而当 Ni<sup>2+</sup>达到一定平衡浓度时,较多 Ni<sup>2+</sup> 吸附在生物炭表面导致生物炭活性下降,吸附过程趋向饱和.相反的,溶液中 Ni<sup>2+</sup>的去除率随其平衡浓 度增大而减小,由 87.56%下降至 16.57%,这是因为当生物炭量一定时,其表面吸附点位一定,随着 Ni<sup>2+</sup> 浓度增加,溶液中未被吸附的 Ni<sup>2+</sup>的量也相应增加.



**图 1** 芦苇秸秆生物炭对 Ni<sup>2+</sup>吸附量和去除率随 Ni<sup>2+</sup>平衡浓度的变化 (生物炭量: 5 mg,pH = 7)

Fig.1 Variation of Ni<sup>2+</sup> adsorption amount and removal rate onto reed straw biochar with Ni<sup>2+</sup> equilibrium concentration

选用较常用的 Freundlich 模型(3)和 Langmuir 模型(4)对上述等温吸附过程进行拟合<sup>[8]</sup>,具体参数 见表 1.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{3}$$

$$\frac{C_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{C_{\rm e}}{q_{\rm m}} + \frac{1}{k_{\rm L} \cdot q_{\rm m}} \tag{4}$$

式中, $C_e$ 为 Ni<sup>2+</sup>的平衡浓度(mg·L<sup>-1</sup>), $q_e$ 为吸附平衡时 Ni<sup>2+</sup>的吸附量(mg·g<sup>-1</sup>), $q_m$ 为单分子层的饱和吸附量(mg·g<sup>-1</sup>), $k_F$ 为 Freundlich 常数,n 为浓度指数, $k_L$ 为 Langmuir 吸附常数(L·mg<sup>-1</sup>).

由表 1 可知, Langmuir 模型的拟合线性相关系数 *R*<sup>2</sup>(0.9946)大于 Freundlich 模型的 *R*<sup>2</sup>(0.8921), 且 由 Langmuir 模型拟合得到的理论饱和吸附量(12.10 mg·g<sup>-1</sup>)与实验所得的实际饱和吸附量 (11.93 mg·g<sup>-1</sup>)相近,说明生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的等温吸附行为更适合用 Langmuir 模型描述,即 Ni<sup>2+</sup>在生物炭 上的吸附行为属于单分子层吸附,与 Sudha 等<sup>[9]</sup>在青柠生物炭吸附水体 Ni<sup>2+</sup>研究中得到的结果相似.但 Sočo 等<sup>[10]</sup>的研究则发现粉煤灰对溶液中 Ni<sup>2+</sup>的等温吸附规律更符合 Freundlich 模型,即存在多分子层 吸附,这可能是因为吸附材料对 Ni<sup>2+</sup>的吸附性能与自身孔隙结构、表面官能团组成和比表面积等特征有 关,不同吸附材料其上述特征存在差异<sup>[11]</sup>.表 2 比较了文献中报道的不同吸附材料对溶液中 Ni<sup>2+</sup>的吸附 能力,可以看出溶液 pH 值在 7 附近时,本研究制备的芦苇秸秆生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的吸附能力优于大部分吸 附材料.

表1 Ni<sup>2+</sup>在芦苇秸秆生物炭上吸附的两种等温模型参数

Table 1	r arameters of two isotherm models for N1 adsorption onto rec	ed straw biochar
模型类别	参数	$R^2$
Freundlich	$k_{\rm F} = 7.1484,  1/n = 0.3015$	0.8921
Langmuir	$k_1 = 3.2039$ , $q_e = 12.1021$	0.9946

表 2 不同吸附材料对溶液中 Ni<sup>2+</sup>的吸附能力

Table 2	Adsorption capacities of different adsorbents f	or Ni <sup>2+</sup> in aqueous soluti	ons
吸附材料	吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	рН	文献来源
斜发沸石	1.21	6.20	[11]
煅烧膨润土	3.08	7.18	[12]
香蕉皮	6.80	6.89	[13]
羊粪	7.20	6.50	[14]
松树皮	1.79	7.00	[15]
杏仁壳生物炭	20.00	7.00	[16]
甘蔗渣飞灰	6.48	6.00	[17]
银胶菊活性炭	15.67	7.00	[18]
芦苇秸秆生物炭	11.93	7.00	本研究

2.3 吸附动力学分析

芦苇秸秆生物炭对溶液中 Ni<sup>2+</sup>(2 mg·L<sup>-1</sup>)的吸附动力学曲线如图 2(a)所示.初始时,生物炭对 Ni<sup>2+</sup> 的吸附量和去除率显著增加(P < 0.05),之后增加趋势逐渐变缓,并在 480 min 时达到平衡,平衡吸附量 和去除率分别为 7.46 mg·g<sup>-1</sup>和 67%.在两相吸附过程中,一般依次经历吸附极快阶段、快阶段和慢阶 段<sup>[19]</sup>,主要是由生物炭表面吸附位点随时间逐渐趋于饱和造成的.实验初始 10 min 内,芦苇秸秆生物炭 对 Ni<sup>2+</sup>的吸附为极快吸附过程,10 min 时吸附量及去除率分别为 3.06 mg·g<sup>-1</sup>和 27%,此后至 60 min,表 现为快吸附过程,60 min 时吸附量和去除率分别达到 4.37 mg·g<sup>-1</sup>和 37%,最后为时间较长的慢吸附 过程.

为深入研究芦苇秸秆生物炭吸附 Ni<sup>2+</sup>的吸附动力学规律,选择准一级吸附动力学模型、准二级吸附 动力学模型及颗粒内扩散模型对动力学过程进行拟合分析.结果如表 3 和图 2(b—d)所示.

准一级吸附动力学模型为:

$$q = q_{e}(1 - e^{-K_{1}t})$$
(5)

准二级吸附动力学方程为:

$$t/q = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e$$
(6)

Weber-Morris 颗粒内扩散方程:

$$q = k_{\rm int} t^{1/2} + b \tag{7}$$

式中,q为任意时刻 $t(\min)$ 生物炭吸附量(mg·g<sup>-1</sup>), $q_e$ 为吸附平衡时的吸附量(mg·g<sup>-1</sup>), $K_1$ 为准一级速 率常数(min<sup>-1</sup>). $K_2$ 为准二级速率常数[g·(mg·min)<sup>-1</sup>], $k_{int}$ 为内扩散速率常数[mg·(g·min<sup>1/2</sup>)<sup>-1</sup>],t为接 触反应时间(min),截距b反映边界层效应(mg·g<sup>-1</sup>).

由拟合结果可知,准一级动力学模型的拟合线性相关系数 R<sup>2</sup>为 0.3319,而准二级吸附动力学模型 的 R<sup>2</sup>为 0.9849,且由准二级动力学方程计算得到的理论平衡吸附量 q<sub>e</sub>(7.94 mg·g<sup>-1</sup>)与实际平衡吸附量 q<sub>e</sub>(7.46 mg·g<sup>-1</sup>)较为相近,可见芦苇秸秆生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的吸附过程更符合准二级吸附动力学模型,即吸 附速率与 Ni<sup>2+</sup>浓度的平方呈正比,同时化学键的形成是准二级动力学的主要影响因子,说明生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的吸附过程主要受化学吸附控制<sup>[20-21]</sup>.

采用 Weber-Morris 颗粒内扩散方程可进一步分析吸附的具体过程,明确吸附速率的控制阶段. Weber 等<sup>[22]</sup>认为,若颗粒内扩散曲线为过原点的线性关系,说明表面吸附过程仅由内扩散作用控制;若 不过原点,说明膜扩散在吸附过程起一定控制作用.本实验中 Ni<sup>2+</sup>在芦苇秸秆生物炭上的扩散行为符合 颗粒内扩散模型(*R*<sup>2</sup>为 0.9733),且其截距 *b* 不为零,说明 Ni<sup>2+</sup>的吸附由膜扩散和内扩散共同控制.



图 2 芦苇秸秆生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的吸附动力学曲线及拟合曲线

(生物炭量: 5 mg,  $C_{Ni}^{2+}$  = 2 mg·L<sup>-1</sup>, pH = 7)

Fig.2 Adsorption kinetics and fitted curves of Ni<sup>2+</sup> onto reed straw biochar

表 3	芦苇秸秆生物炭吸附 Ni <sup>2</sup>	*的动力学参数

准一级动力学			准二级动力学		颗粒内扩散模型			
$K_1$	$q_{ m e}$	$R^2$	<i>K</i> <sub>2</sub>	$q_{ m e}$	$R^2$	$K_{\rm int}$	$q_{ m e}$	$R^2$
0.0146	6.9799	0.3319	0.0159	7.9434	0.9849	0.2068	2.5440	0.9733

### 2.4 生物炭投加量对吸附效果的影响

吸附剂用量是影响水体中重金属吸附效果的重要参数之一<sup>[23]</sup>.芦苇秸秆生物炭投加量对 Ni<sup>2+</sup>吸附 效果的影响如图 3 所示,结果显示溶液中 Ni<sup>2+</sup>浓度为 4 mg·L<sup>-1</sup>时,平衡吸附量随生物炭投加量的增加而 显著下降(*P* < 0.05).投加量为 5 mg 时,生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的吸附量达到 10.96 mg·g<sup>-1</sup>,而当投加量增至

50 mg时,Ni<sup>2+</sup>的吸附量下降至 2.28 mg·g<sup>-1</sup>,这是由于随着生物炭投加量的增加,污染物在溶液中的平衡 浓度相对降低,根据吸附平衡规律,吸附容量相应下降.生物炭投加量小于 30 mg 时,Ni<sup>2+</sup>的去除率随投 加量的增加显著增加(*P* < 0.05),这是因为增加投加量会增加生物炭的吸附表面积和吸附点位数,从而 提高生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的去除效率;生物炭投加量大于 30 mg 后,Ni<sup>2+</sup>的去除率接近 100%且变化很小,说明 溶液中的 Ni<sup>2+</sup>基本全部被生物炭所吸附.上述现象与 Kihç 等<sup>[16]</sup>在研究碳基吸附剂投加量对其吸附水体 中 Ni<sup>2+</sup>的影响时得到的结果一致.

#### 2.5 溶液 pH 对吸附效果的影响

pH 同样是影响水体中生物炭吸附重金属的一个重要因素<sup>[24]</sup>.芦苇秸秆生物炭在不同 pH 条件下对 溶液中 Ni<sup>2+</sup>的吸附效果如图 4 所示.由图 4 可知,当溶液中 Ni<sup>2+</sup>的浓度为 4 mg·L<sup>-1</sup>时,生物炭对 Ni<sup>2+</sup>的去 除率随溶液中 pH 的增加而显著提高(*P*<0.05),其中 pH 值在 4—10 范围内,提高程度最为明显,而 pH> 10 时,Ni<sup>2+</sup>去除率已接近 100%.Kadirvelu 等<sup>[25]</sup>和 Ghasemi 等<sup>[26]</sup>的研究同样发现水体 pH 的升高会增加 活性炭对 Ni<sup>2+</sup>的去除率,他们认为在酸性条件下溶液中存在的 H<sup>+</sup>会与 Ni<sup>2+</sup>产生很强的竞争作用,生物 炭表面的—CHO、—OH、—COOH 及—C ==O 等含氧基团更易与 H<sup>+</sup>结合,导致 Ni<sup>2+</sup>的吸附点位减少,随 着 pH 的升高,溶液中增加的 OH<sup>-</sup>与 H<sup>+</sup>结合,H<sup>+</sup>数量逐渐降低,从而使生物炭表面 Ni<sup>2+</sup>的吸附点位增 多,而当 pH 进一步增大时,Ni<sup>2+</sup>形成氢氧化物是溶液中 Ni<sup>2+</sup>浓度下降的重要原因,但此时生物炭表面附 着的 Ni 主要是以 Ni<sup>2+</sup>还是氢氧化物形式存在仍需进一步通过 XRD、SEM 等手段表征分析后确定<sup>[27]</sup>.



## 3 结论

(1) 芦苇秸秆生物炭对水溶液中 Ni<sup>2+</sup>的吸附量随 Ni<sup>2+</sup>平衡浓度的增加先快速增大后趋于平缓, 饱和 吸附量为 11.93 mg·g<sup>-1</sup>, 而 Ni<sup>2+</sup>去除率的变化则呈下降趋势, 由 87.56%下降至 16.57%, 其对 Ni<sup>2+</sup>的吸附 热力学规律可用 Langmuir 模型较好拟合.

(2) 芦苇秸秆生物炭对水溶液中 Ni<sup>2+</sup>的吸附量和去除率均随吸附时间的增加而增大,平衡吸附量和 去除率分别为 480 min 时的 7.46 mg·g<sup>-1</sup>和 67%,其对 Ni<sup>2+</sup>的吸附动力学规律可用准二级动力学模型较 好拟合,主要受化学吸附控制,进一步通过颗粒内扩散方程可得具体吸附过程由膜扩散和内扩散共同 控制.

(3)生物炭投加量增大能够提高水溶液中 Ni<sup>2+</sup>的去除率,但会明显降低其吸附量;生物炭对溶液中 Ni<sup>2+</sup>的去除率随水体 pH 的增加而显著提高,pH 值在 4—10 范围内,提高程度最为明显.

#### 参考文献

- [1] Bhatnagar A, Minocha A K. Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 76 (2): 544-548
- [2] 王韬,李鑫钢,杜启云.含重金属离子废水治理技术的研究进展[J].化工环保,2008,28(4):323-326
- [3] Runtti H, Tuomikoskia S, Kangas T, et al. Chemically activated carbon residue from biomass gasification as asorbent for iron(II), copper (II) and nickel(II) ions[J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 4: 12-24
- [4] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Adsorption of heavy metals on na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances [J].
   Water Research, 2003, 37 (7): 1619-1627
- [5] 郭文娟,梁学峰,林大松,等.土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J].环境科学,2013,34(9):3716-3721
- [6] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd (Ⅱ) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31 (11): 2277-2283
- [7] 潘经健,姜军,徐仁扣,等. Fe(Ⅲ)改性生物质炭对水相 Cr(Ⅵ)的吸附试验[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30 (4): 500-504
- [8] 黄色燕, 刘云凤, 曹威, 等. 改性稻草对 Cr (VI) 的吸附动力学[J]. 环境化学, 2013, 32 (2): 240-248
- [9] Sudha R, Srinivasan K, Premkumar P. Removal of nickel(II) from aqueous solution using Citrus Limettioides peel and seed carbon[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 117: 115-123
- [10] Sočo E, Kalembkiewicz J. Adsorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by coal fly ash [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1: 581-588
- [11] Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk A P, et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304: 21-28
- [12] Vieira M G A, Almeida Neto A F, Gimenes M L, et al. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177 (1-3): 362-371
- [13] Annadurai G, Juang R S, Lee D J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels[J]. Water Science & Technology, 2002, 47 (1): 185-190
- [14] Al-Rub F A, Kandah M, Aldabaibeh N. Nickel removal from aqueous solutions using sheep manure wastes [J]. Engineering in Life Sciences, 2002, 2 (4); 111-116
- [15] Argun M E, Dursun S, Gür K, et al. Nickel adsorption on the modified pine tree materials [J]. Environmental Technology, 2005, 26: 479-487
- [16] Kiliç M, Kirbiyik Ç, Çepelioğullar Ö, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis
   [J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 856-862
- [17] Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto baggase fly ash [J]. Waste Management, 2006, 117: 79-91
- [18] Lata H, Garg V K, Gupta R K. Sequestration of nickel from aqueous solution onto activated carbon prepared from *Parthenium hysterophorus* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157 (2-3): 503-509
- [19] 周尊隆,卢媛,孙红文.菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究[J].农业环境科学学报,2010,29(3):476-480
- [20] Ho Y S, Mckay G. A. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents [J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1998, 76 (4): 332-340
- [21] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等, 水稻秸秆生物炭对 Pb (Ⅱ) 的吸附特性[J]. 环境化学, 2011, 30 (11): 1851-1857
- [22] Weber W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution [J]. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, 89 (2): 31-60
- [23] 林雪原, 荆延德, 巩晨等. 生物炭吸附重金属的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2014, 36 (5): 83-87
- [24] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30 (4): 673-701
- [25] Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coir pith[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 24 (3): 497-505
- [26] Ghasemi M, Khosroshahy M Z, Abbasabadi A B, et al. Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni ( II ) in aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies [J]. Powder Technology, 2015, 274: 362-371
- [27] 李力,刘娅,陆宇超,等,生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J].环境化学,2011,30(8):1411-1421