

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016042801

赵婷婷, 刘杰, 刘茜茜, 等.  $\text{KMnO}_4$  存在下利用水热法由牛粪制备水热炭及其吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  性能[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2535-2542.

ZHAO Tingting, LIU Jie, LIU Xixi, et al. Hydrothermal synthesis of dairy manure hydrochar in the medium of  $\text{KMnO}_4$  solution and its adsorption properties for  $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2535-2542.

## $\text{KMnO}_4$ 存在下利用水热法由牛粪制备水热炭 及其吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 性能\*

赵婷婷<sup>1</sup> 刘杰<sup>2</sup> 刘茜茜<sup>1</sup> 张清芸<sup>1</sup> 申珂珂<sup>1</sup> 马子川<sup>1\*\*</sup>

(1. 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄, 050024; 2. 河北师大环境科技有限公司, 石家庄, 050024)

**摘 要** 以牛粪为生物质原料, 在水溶液和  $\text{KMnO}_4$  溶液中分别制备出牛粪水热炭(HC)和改性牛粪水热炭(MHC), 对其灰分、元素组成、形貌、表面基团和结构性性质进行了表征, 并采用批量吸附实验研究了  $\text{KMnO}_4$  改性对牛粪水热炭吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  性能的影响. 结果表明,  $\text{KMnO}_4$  改性使牛粪水热炭的灰分和氧含量升高, 碳、氢、氮的含量降低, 芳香性和极性增强, 并使比表面积和孔体积显著提高; 在  $\text{pH} = 4.0\text{—}7.0$  范围内, MHC 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附率均高于未改性的水热炭; 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附过程均遵循准二级动力学模型,  $\text{KMnO}_4$  改性可改善吸附动力学性能; 未改性的牛粪水热炭对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附符合 Freundlich 等温方程, 而 MHC 的吸附遵循 Langmuir 等温方程, 其饱和和吸附量随温度的升高而增大, 25 °C 时其饱和和吸附量为  $82.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 对 MHC 吸附过程的  $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  的计算结果表明, 该过程是自发的且固液界面自由度降低的放热过程.

**关键词** 牛粪, 水热炭, 高锰酸钾, 吸附,  $\text{Pb}(\text{II})$ .

## Hydrothermal synthesis of dairy manure hydrochar in the medium of $\text{KMnO}_4$ solution and its adsorption properties for $\text{Pb}(\text{II})$

ZHAO Tingting<sup>1</sup> LIU Jie<sup>2</sup> LIU Xixi<sup>1</sup> ZHANG Qingyun<sup>1</sup> SHEN Keke<sup>1</sup> MA Zichuan<sup>1\*\*</sup>

(1. College of Chemistry and Material Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang, 050024, China;

2. Hebei Normal University Environmental Technology Co., Ltd., Shijiazhuang, 050024, China)

**Abstract:** Hydrochar (HC) and modified hydrochar (MHC) derived from dairy manure were synthesized in deionized water and  $\text{KMnO}_4$  solution respectively. The ash content, element composition, morphology, surface groups and texture properties of the obtained materials were characterized. Batch adsorption experiments were conducted to delineate the effect of  $\text{KMnO}_4$  modification on the adsorption properties of  $\text{Pb}(\text{II})$  on dairy manure hydrochars. The results indicate that surface area, pore volume, aromaticity, polarity, the ash and oxygen content increased while elemental contents of carbon, hydrogen and nitrogen decreased after  $\text{KMnO}_4$  modification. The adsorption rate of  $\text{Pb}(\text{II})$  onto  $\text{KMnO}_4$  modified hydrochar was higher than that onto hydrochar at pH values from 4.0 to 7.0. The adsorption process of  $\text{Pb}(\text{II})$  on both HC and MHC followed pseudo-second order model, and the adsorption dynamics performance was improved with the modification of  $\text{KMnO}_4$ . The adsorption isotherm of  $\text{Pb}(\text{II})$  on HC was well fitted to Freundlich model, while those on MHC was well fitted to Langmuir model. The adsorption capacity increased with temperature, and

2016 年 4 月 28 日收稿 (Received: April 28, 2016).

\* 河北省教育厅重点项目 (ZD20131005) 和大学生创新创业训练计划项目 (2025) 资助.

**Supported by** the Key Project of Hebei Province Department of Education (ZD20131005) and the College Students' Innovative Entrepreneurial Training Program (2025).

\*\* 通讯联系人, E-mail: maze@vip.163.com

**Corresponding author**, E-mail: maze@vip.163.com

the maximum adsorption capacity of MHC was  $82.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . The calculation results of  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  showed that the adsorption was an exothermic and spontaneous process with reduced degrees of freedom at solid-liquid interface.

**Keywords:** dairy manure, hydrochar,  $\text{KMnO}_4$ , adsorption,  $\text{Pb}(\text{II})$ .

由于重金属物质在环境中不能发生化学或生物降解,具有很强的毒性与累积性,当其通过工业源排放、地球化学溶蚀或分散的农业面源径流等多种途径进入水体后,会直接或间接地对生态环境及人类健康产生严重的危害,重金属污染已经成为一个日益突出的环境问题,多年来一直受到政府和公众的广泛关注<sup>[1]</sup>.因此,解决水环境中重金属污染问题是一项迫切且具有挑战性的课题,需要发展新型适用材料和技术.目前,常用的治理重金属污染的方法包括离子交换、吸附、化学沉淀、膜分离等<sup>[2-3]</sup>,其中吸附法是高效、快速、适宜规模应用且成本低的技术<sup>[4]</sup>,其应用效果主要取决于吸附剂的性能.传统的吸附剂包括活性炭、蒙脱石、沸石等天然矿物,新型吸附材料主要由飞灰、钢渣等大宗工业废物以及农林业废弃生物质制备<sup>[5]</sup>.

生物炭(Biochar)是近年来引起人们广泛专注的一类新型吸附材料,它可由农林废弃物等生物质在缺氧条件下通过干法热解碳化或水热碳化反应形成,呈现出质轻、黑色、疏松多孔的性状,组成上其碳含量比生物质前驱物显著提高,在结构上包含抗氧化能力较强的芳香结构和容易被降解的碳氧脂肪结构<sup>[6-7]</sup>.因此,生物炭通常具有比表面积大、孔隙度高、容重小、离子交换量大、表面官能团丰富、性质稳定、偏碱等理化特性,且这些特性使其广泛应用于吸附有机染料、农药、多环芳烃、重金属等多种污染物,显示出较好的吸附性能<sup>[8-11]</sup>.然而,生物炭的特性既受原料的影响,也受制备方法和条件的影响,这些相互影响规律还在不断探索中,人们期望通过改进生物炭的制备方法和条件来进一步提高其吸附去除污染物的性能.例如,Zhu等<sup>[12]</sup>先用柳木屑制出水热炭,然后用 $\text{ZnCl}_2$ 和 $\text{FeCl}_3$ 进行后置改性处理,制得了磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Carbon}$ 复合材料,对三氯生有很高的吸附性能且易于分离;Chen等<sup>[13]</sup>以葡萄糖生物质为原料,在介质中加入凹凸棒土(Attapulgite clay(ATP)),采用原位改性方法直接合成了 $\text{ATP}@C$ 纳米复合材料,对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的饱和吸附量分别达到 $177.74$ 、 $263.83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .所以,通过调控反应介质进行原位改性或对原始水热炭进行后置改性都有可能改善水热炭基材料的结构与性质,进而提高其吸附去除重金属污染物的性能.

畜禽养殖点多面广,畜禽粪便产生量大,为解决过剩畜禽粪便带来的环境污染问题,迫切需要发展其资源化利用新途径<sup>[14-15]</sup>.将畜禽粪便这种价格低廉且丰富的生物质资源制备成生物炭进行水体重金属污染的修复,可能是解决畜禽粪便环境污染问题的新途径.王丹丹等<sup>[16]</sup>以牛粪为原料,在缺氧条件下热裂解制备出生物炭,并探究了其对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附影响因素及特性,结果表明,牛粪生物炭是性能优良的 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附剂.夏广洁等<sup>[17]</sup>在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 热解条件下制得牛粪源生物炭和木源生物炭,并研究了二者对水体中 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附去除能力,研究证实牛粪源生物炭比木源生物炭更适合用于水体中各类重金属污染的去除.然而,上述方法制备的牛粪生物炭对重金属的吸附能力相对较低,还需进一步研究对重金属吸附能力较高的生物炭.

本文在水热条件下利用高锰酸钾原位改性制备出牛粪水热炭,并考察其对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附的影响因素及特性,为价廉易得的牛粪生物炭吸附材料在铅污染修复的推广应用方面提供理论支撑.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 材料与试剂

牛粪收集于河北省邢台市宁晋县.在实验室先用自来水漂洗以除去表面黏附的尘土、砂砾等矿物杂质,晾干.将晾干后的牛粪用粉碎机磨细,过40目(孔径为 $0.38 \text{ mm}$ )筛后,于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干备用. $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 和丙酮均为市售分析纯试剂.所用的溶液用去离子水配制.

### 1.2 水热炭的制备

采用GS-0.25型磁力驱动高压反应釜(威海化工机械有限公司)制备水热炭.将 $15 \text{ g}$ 牛粪粉末加到盛有 $100 \text{ mL}$   $\text{KMnO}_4$ 溶液(含 $2.16 \text{ g}$   $\text{KMnO}_4$ )的反应釜中,搅拌 $30 \text{ min}$ 使其完全润湿,将反应器温度升至

220 °C,在该温度下保持 2 h.使反应体系自然冷却至室温,取出固体产物,过滤,再依次用丙酮和去离子水洗涤,在 105 °C 下烘干,过 80 目筛(孔径为 0.18 mm).得到锰改性牛粪水热炭,标记为 MHC.用去离子水替换 KMnO<sub>4</sub>溶液,按同样的方法制备得到原始牛粪水热炭,标记为 HC.

### 1.3 分析与表征

采用元素分析仪(vario EL III CHNO,德国)分析样品的 C、H、N 含量,采用高温灰化法(750 °C 下焙烧 4 h)测定灰分含量,并通过质量平衡计算得出 O 含量(100%-C、H、N and ash%).采用 KBr 压片法通过红外光谱仪(Nexus 870, Nicolet, USA)测定样品在 400—4000 cm<sup>-1</sup>的 FTIR 谱.利用场发射扫描电子显微镜(S-4800,日立)观察生物炭的形貌.采用 NOVA4000e 型比表面与孔隙度分析仪(美国康塔)测定样品的比表面积、孔径与孔容(N<sub>2</sub>-BET 法、-196 °C).采用 AFG 型火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)测定 Pb(II) 的浓度.

### 1.4 吸附实验

准确称量 1.5985 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(分析纯)溶于烧杯中,加入适量的去离子水,摇匀至完全溶解,用去离子水定容至 1000 mL,配制重金属铅质量浓度为 1000 mg·L<sup>-1</sup>的溶液,实验时根据需要再进行稀释.在本研究中,依次开展了 4 类吸附实验:

#### (1) 溶液初始 pH 对水溶液中 Pb(II) 吸附的影响

称取制备的牛粪水热炭 30 mg 置于 50 mL 塑料离心管中,加入初始浓度  $C_0$  为 20 mg·L<sup>-1</sup>的 Pb(II) 溶液 30 mL,用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 分别调节溶液的初始 pH 值为 3、4、5、5.5、6、6.5 和 7,溶液温度为 25 °C,振荡器的转速为 150 r·min<sup>-1</sup>,吸附时间为 20 h,结束后取样、用微孔膜过滤装置(孔径为 0.45 μm)分离出清液,测定溶液中剩余 Pb(II) 的浓度  $C_e$ ,按公式(1)计算 Pb(II) 的吸附率  $\eta$ .

#### (2) 水热炭投加量对水溶液中 Pb(II) 吸附的影响

在 50 mL 塑料离心管中加入初始浓度  $C_0$  为 20 mg·L<sup>-1</sup>的 Pb(II) 溶液,溶液体积  $V$  为 30 mL,用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节溶液的初始 pH 值为 5.5,溶液温度为 25 °C,振荡器的转速为 150 r·min<sup>-1</sup>,吸附时间为 20 h,牛粪水热炭的投加量  $m$  分别为 5、15、30、45、60 mg,进行牛粪水热炭吸附水溶液中 Pb(II) 实验,结束后取样、过 0.45 μm 滤膜,测定溶液中剩余 Pb(II) 的浓度  $C_e$ ,按公式(1)计算 Pb(II) 的吸附率  $\eta$ .

#### (3) 吸附动力学实验

称取制备的牛粪水热炭 150 mg 置于 250 mL 烧杯中,加入初始浓度  $C_0$  为 20 mg·L<sup>-1</sup>的 Pb(II) 溶液 150 mL,用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节溶液的初始 pH 值为 5.5,将烧杯置于恒温加热磁力搅拌器中,控制溶液温度为 25 °C,调节转速为 600 r·min<sup>-1</sup>,在不同反应时间(5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、1 h、2 h、5 h、8 h、12 h、24 h)取样 10 mL,过 0.45 μm 滤膜,测定溶液中剩余 Pb(II) 的浓度  $C_e$ ,按公式(1)计算 Pb(II) 的吸附率  $\eta$ .

#### (4) 吸附等温实验

称取制备的牛粪水热炭 30 mg 置于 50 mL 塑料离心管中,分别加入不同初始浓度( $C_0$  为 10、20、30、40、50、60、70、80 mg·L<sup>-1</sup>)的 Pb(II) 溶液 30 mL,用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节溶液的初始 pH 值为 5.5,将塑料离心管置于恒温振荡器中,调节振荡器的转速为 150 r·min<sup>-1</sup>,温度分别为 25 °C、35 °C 和 45 °C,吸附 20 h 后取出过 0.45 μm 滤膜,测定溶液中剩余 Pb(II) 的浓度  $C_e$ ,按公式(2)计算 Pb(II) 的吸附量  $Q_e$ (mg·g<sup>-1</sup>).

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{1000m} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 水热炭的分析与表征

表 1 列出了两种牛粪水热炭的灰分、元素和织构性质表征结果.可以看出,KMnO<sub>4</sub>改性使得 MHC 的灰分高于 HC,而 C、H、N 含量均降低,O 含量提高.这说明在 MHC 中可形成负载的含氧锰化合物.文献报

道<sup>[18]</sup>, H/C 和 (N+O)/C 原子比可反映生物炭的芳香性和极性大小, H/C 原子比越小其芳香性越高, (N+O)/C 原子比越大其极性越高. 由表 1 可见, MHC 的 H/C 和 (N+O)/C 原子比均大于 HC, 表明 MHC 的芳香性和极性都高于 HC, 这可能跟  $\text{KMnO}_4$  的氧化性强有关, 通过  $\text{KMnO}_4$  的氧化既提高了水热炭的芳香化程度, 又促进了表面含氧基团的形成, 这个结果与 Song 等报道的利用  $\text{KMnO}_4$  后置改性热解生物炭的结果一致<sup>[19]</sup>. 从表 1 还可以看出, MHC 的比表面积和孔体积明显大于 HC, 而孔径相近, 反映出  $\text{KMnO}_4$  改性能显著改善牛粪水热炭的织构性质, 这有利于提高其吸附性能.

表 1 牛粪水热炭的元素组成和织构性质

Table 1 Elemental composition and surface texture of dairy manure hydrochars

样品 Sample	质量组成/% Mass composition/%					原子比 Atomic ratio		比表面积 Surface area/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	孔体积 Pore volume/ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均孔径 Average pore size/ nm
	灰分	C	H	N	O	H/C	(N+O)/C			
HC	61.31	26.28	2.95	1.34	8.11	1.35	0.28	15.87	0.056	3.66
MHC	64.69	20.88	2.56	1.08	10.78	1.47	0.43	52.94	0.145	3.76

图 1 为 HC 和 MHC 的 FTIR 谱图. 可以看出, 这些水热炭在  $1500\text{ cm}^{-1}$  以上的高波数区的谱峰相似, 中心位置在  $3433\text{ cm}^{-1}$  处宽而强的峰, 说明有  $-\text{OH}$  存在,  $2927\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰为脂肪族  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动峰,  $1636\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰归属于  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动<sup>[20-21]</sup>. 这些特征谱峰表明, 锰改性水热炭的表面特征基团与未改性的水热炭是相似的. 从图 2 还可发现, MHC 在  $1420\text{ cm}^{-1}$  和  $1050\text{ cm}^{-1}$  处有两个谱峰, 而 HC 这两个峰相对较弱, 分别归属为  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $-\text{PO}_4^{3-}$  的特征峰<sup>[22-23]</sup>, 说明改性水热炭中含有较多的碳酸根、磷酸根基团, 可与  $\text{Pb}(\text{II})$  发生络合反应, 有利于  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附.

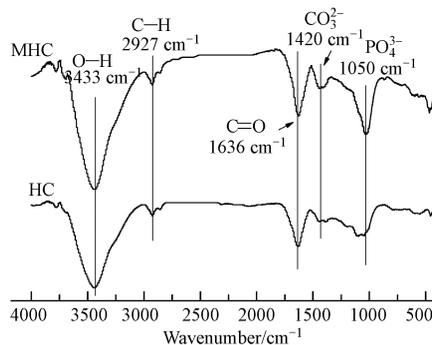


图 1 HC 和 MHC 的红外谱图

Fig.1 FTIR spectra of HC and MHC

## 2.2 pH 和投加量对吸附的影响

图 2 是 HC 和 MHC 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附率-pH 曲线. 由图 2 可以看出, 牛粪水热炭在 pH4.0 以上有较高的吸附率, 并且在不同 pH 条件下  $\text{Pb}(\text{II})$  在 MHC 上的吸附率均高于 HC, 说明  $\text{KMnO}_4$  改性能提高牛粪水热炭的吸附性能. 当  $\text{Pb}(\text{II})$  的初始浓度为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH=5.5 时, 投加量对吸附率的影响结果示于图 3. 由图 3 可见, 当 HC 和 MHC 投加量较少时, 随吸附剂投加量的增加, 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的去除率明显增大, 这是因为随着吸附剂量的增加, 可供吸附的活性位点增加, 被吸附的吸附质总量增加. 当投加量达到  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 去除率趋于达到相应的平台值. 所以, 在以下的吸附实验中采用投加量  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件.

## 2.3 吸附动力学

在 pH=5.5 及  $\text{Pb}(\text{II})$  初始浓度为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 研究了两种牛粪水热炭对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附动力学, 如图 4 所示. 由图 4 可见,  $\text{Pb}(\text{II})$  在 HC 和 MHC 上的吸附都可分为快吸附和慢吸附两个过程, 这是由于生物炭表面的活性位点随时间逐步达到饱和造成的, 符合两相吸附过程的普遍特征<sup>[24]</sup>. MHC 的快吸附和慢吸附过程都很短, 仅需要 2 h 达到吸附平衡; 而 HC 的快吸附和慢吸附步骤经历时间比较长, 需要 12 h 才基本达到吸附平衡. 分别采用准一级动力学、准二级动力学及 Elovich 方程(公式(3)—(5))进

行拟合,结果见表 2 和图 4 中的曲线.

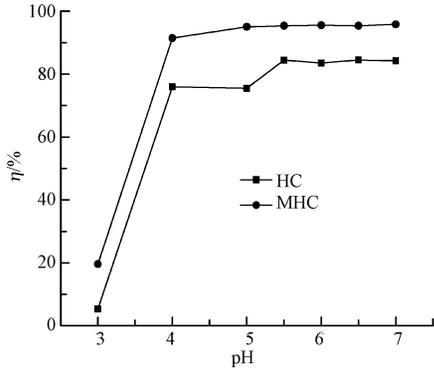


图 2 pH 对 Pb( II )吸附的影响

Fig.2 Effect of pH on Pb( II ) adsorption on HC and MHC

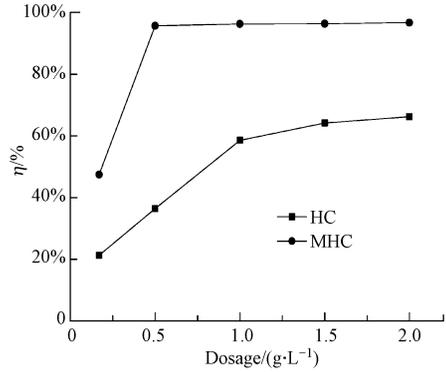


图 3 投加量对 Pb( II )吸附的影响

Fig.3 Effects of adsorbent dosage on Pb( II ) adsorption on HC and MHC

准一级动力学:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

准二级动力学:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \tag{4}$$

Elovich 方程:

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \tag{5}$$

式中, $Q_t(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为时间  $t$  时刻的吸附量、 $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为吸附平衡时水热炭对 Pb( II )的吸附量, $k_1(\text{h}^{-1})$ 、 $k_2[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}]$ 为准一级、准二级动力学方程的速率常数, $a(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ 和  $b(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$ 分别为 Elovich 方程的初始吸附速率和解吸常数.

由拟合结果(表 2)可以看出,HC 和 MHC 的准二级动力学方程拟合相关系数  $R^2$  都达到 0.999,说明吸附过程很好地遵循准二级动力学模型;MHC 的吸附速率常数显著大于 HC,表明 KMnO<sub>4</sub>改性可改善牛粪水热炭吸附 Pb( II )的动力学性能.

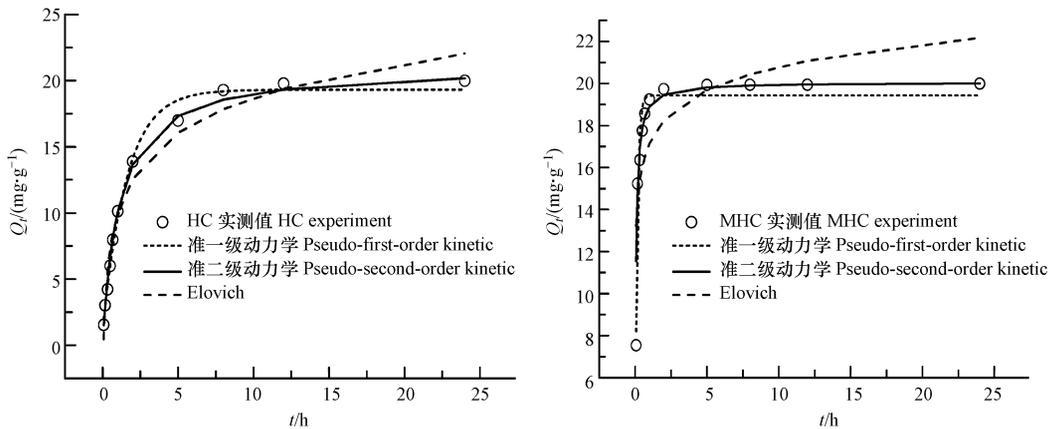


图 4 HC 和 MHC 对 Pb( II )的吸附动力学曲线和拟合曲线

Fig.4 Adsorption kinetic and fitted curves of Pb( II ) onto HC and MHC

表 2 Pb( II )在 HC 和 MHC 上的吸附动力学回归参数

Table 2 Regression parameters of the adsorption kinetics of Pb( II ) onto HC and MHC

样品 Sample	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic equation			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic equation			Elovich 方程 Elovich equation		
	$Q_e/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_1/\text{h}^{-1}$	$R^2$	$Q_e/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_2/$ ( $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ )	$R^2$	$(1/b) \ln(ab)$	$1/b$	$R^2$
HC	24.39	0.704	0.893	20.08	0.044	0.999	9.924	3.812	0.928
MHC	2.37	0.417	0.675	21.06	0.809	0.999	17.143	1.583	0.569

## 2.4 吸附热力学

在 25 ℃ 及 pH=5.5 条件下 HC 和 MHC 的吸附等温线示于图 5. 图 5 可以看出, Pb(Ⅱ) 的吸附量均是先随着浓度的增加而增大, 然后趋于饱和. 分别采用 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型进行拟合, 参数见表 3.

$$\text{Langmuir 吸附等温模型: } Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$\text{Freundlich 吸附等温模型: } Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中,  $Q_m$  为 Pb(Ⅱ) 的饱和吸附量,  $K_L$  为吸附系数,  $K_F$  和  $n$  为 Freundlich 吸附常数. 拟合结果表明, MHC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附较好地遵循 Langmuir 吸附模型 ( $R^2$  为 0.815), 说明 Pb(Ⅱ) 在 MHC 上的吸附以单分子层吸附为主<sup>[25]</sup>, 其饱和吸附量为  $82.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与实验值接近; 而 HC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附过程则较好地遵循 Freundlich 吸附模型 ( $R^2$  为 0.931), 说明 Pb(Ⅱ) 在 HC 上的吸附呈现出多分子层物理吸附的特征<sup>[26]</sup>. 对 Langmuir 吸附, 文献中常采用无量纲的分离因子 ( $R_L = 1/(1+K_L C_0)$ ) 来分析吸附作用<sup>[27-28]</sup>,  $R_L > 1$  为不利吸附,  $R_L = 1$  为线性吸附,  $0 < R_L < 1$  为有利吸附,  $R_L = 0$  为不可逆吸附. 经计算, HC 吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的  $R_L$  值为 0.014—0.12, MHC 吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的  $R_L$  值为 0.012—0.11, 均可判断是有利吸附.

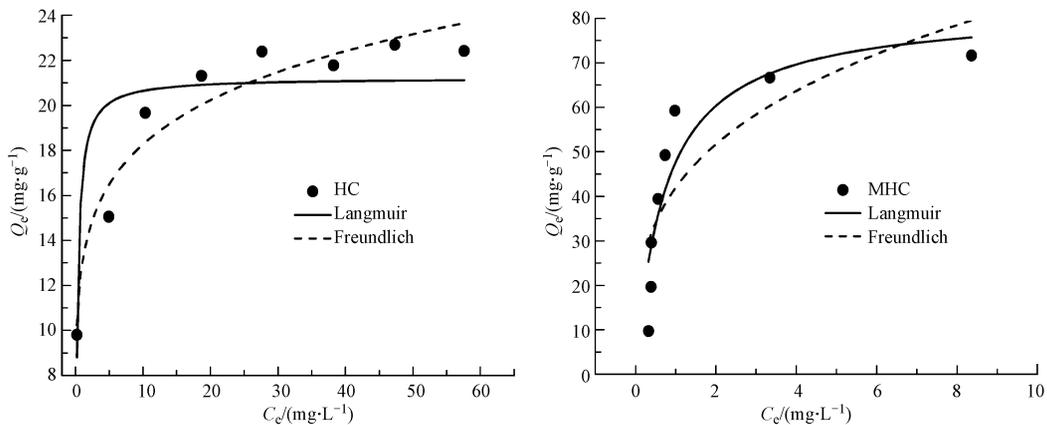


图 5 HC 和 MHC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附等温线及拟合曲线

Fig.5 Adsorption isotherms and fitted curves of Pb(Ⅱ) onto HC and MHC

表 3 HC 和 MHC 吸附 Pb(Ⅱ) 的等温方程拟合参数

Table 3 Isotherm equation parameters of Pb(Ⅱ) adsorption onto HC and MHC

样品 Sample	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model		
	$Q_m /$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$K_L /$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$K_F /$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$n$	$R^2$
HC	21.22	3.57	0.733	13.00	6.77	0.931
MHC	82.25	1.38	0.815	41.96	3.32	0.637

对吸附性能高的锰改性牛粪水热炭 MHC, 进一步考察了温度对吸附的影响, 其吸附等温线见图 6(a), 用 Langmuir 等温吸附模型得到的回归分析结果见表 4. 可以看出, 随温度的升高, 其饱和吸附量显著增大, 而吸附系数减小. 根据公式(8) 计算不同温度时吸附过程的标准吉布斯自由能变 ( $\Delta G^\theta$ ), 然后按方程(9) 作  $\ln K_L - 1/T$  图, 如图 6(b) 所示. 根据该直线的斜率和截距计算吸附过程的标准焓变 ( $\Delta H^\theta$ ) 和标准熵变 ( $\Delta S^\theta$ ), 结果列于表 4. 由结果可看出,  $\Delta G^\theta$  均为负值, 表明 MHC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附过程是自发过程, 标准自由能负值的绝对值越大 (即  $\Delta G^\theta$  越小), 其吸附驱动力越强;  $\Delta H^\theta$  为负值、 $\Delta S^\theta$  为负值, 表明 MHC 对铅离子的吸附过程是放热的, 而且吸附过程中固液界面的自由度降低.

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_L \quad (8)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (9)$$

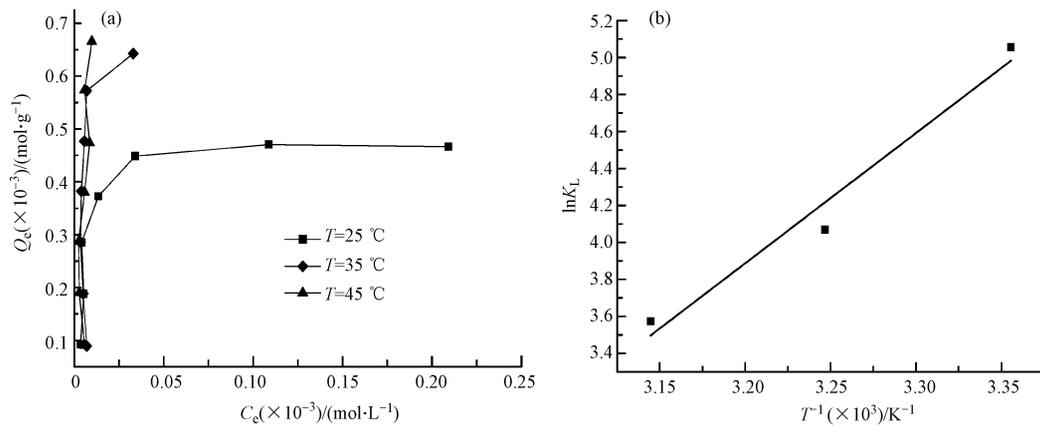


图 6 温度对 Pb( II ) 在 MHC 上吸附的影响

(a) 等温吸附线; (b) 温度与吸附系数的关系

Fig.6 Effect of temperature on Pb( II ) adsorption onto MHC

表 4 MHC 吸附 Pb( II ) 的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of Pb( II ) adsorption onto MHC

$T/K$	$Q_m/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L/$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G^\theta/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\theta/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\theta/$ ( $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ )
298	100.6	156.9	-12.52		
308	189.7	58.43	-10.42	-58.55	-155.04
318	340.1	35.64	-9.448		

### 3 结论 ( Conclusion )

(1) KMnO<sub>4</sub>改性可提高牛粪水热炭灰分和氧含量,降低碳、氢、氮的含量,使芳香性和极性增强,并显著提高比表面积和孔体积。

(2) 在 pH=4.0—7.0 范围内,KMnO<sub>4</sub>改性的水热炭对 Pb( II ) 的吸附率均高于未改性的水热炭.对 Pb( II ) 的吸附过程均遵循准二级动力学模型,KMnO<sub>4</sub>改性可提高牛粪水热炭的吸附速率常数、改善吸附动力学性能。

(3) KMnO<sub>4</sub>改性的牛粪水热炭对 Pb( II ) 的吸附遵循 Langmuir 等温吸附模型,饱和吸附量随温度的升高而增大,25 °C 时其饱和吸附量为 82.25  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .吸附热力学表明,该吸附过程在不同温度下的  $\Delta G^\theta < 0$ ,而且  $\Delta H^\theta < 0$ 、 $\Delta S^\theta < 0$ ,该过程是自发的且固液界面自由度降低的放热过程。

#### 参考文献 ( References )

- [ 1 ] 丁文川,杜勇,曾晓岚,等. 富磷污泥生物炭去除水中 Pb( II ) 的特性研究[J]. 环境化学,2012,31 ( 9 ): 1375-1380.  
DING W C, DU Y, ZENG X L, et al. Aqueous solution Pb( II ) removal by biochar derived from phosphorus-rich excess sludge [J]. Environmental Chemistry, 2012,31 ( 9 ): 1375-1380 ( in Chinese ).
- [ 2 ] CHERFI A, ACHOUR M, CHERFI M, et al. Health risk assessment of heavy metals through consumption of vegetables irrigated with reclaimed urban wastewater in Algeria [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015,98: 245-252.
- [ 3 ] ANDALIB M, NAKHLA G, ZHU J. High rate biological nutrient removal from high strength waste water using anaerobic-circulating fluidized bed bioreactor (A-CFBBR) [J]. Bioresource Technology, 2012,118: 526-535.
- [ 4 ] HUANG H M, XIAO X M, YAN B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,175 ( 1-3 ): 247-252.
- [ 5 ] 王未君,耿存珍. 吸附材料处理重金属废水的研究进展[J]. 环境科技,2014,27 ( 1 ): 58-63.  
WANG W J, GENG C Z. Removing heavy metal ions from wastewater using adsorbent material: A review [J]. Environmental Science and Technology, 2014,27 ( 1 ): 58-63 ( in Chinese ).
- [ 6 ] 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 Q W, MENG L, ZHANG Z H, 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 (in Chinese).
- [ 7 ] SCHMIDT M W I, NOACK A G. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000,14 (3): 777-793.
- [ 8 ] WANG X L, XING B S. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41 (24): 8342-8348.
- [ 9 ] LOHMANN R, MACFARLANE J K, GSCHWEND P M. Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005,39 (1):141-148.
- [ 10 ] YANG Y N, SHENG G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns [J]. *Environ Science Technology*, 2003,37: 3635-3639.
- [ 11 ] LIU Z G, ZHANG F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,167 (1/3): 933-939.
- [ 12 ] ZHU X D, LIU Y C, LUO G, et al. Facile fabrication of magnetic carbon composites from hydrochar via simultaneous activation and magnetization for triclosan adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 5840-5848.
- [ 13 ] CHEN L F, LIANG H W, LU Y, et al. Synthesis of an attapulgite clay@ carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water [J]. *Langmuir*, 2011,27: 8998-9004.
- [ 14 ] 郭祥,钟成华,邓春光,等. KOH 活化法制备牛粪活性炭的研究[J]. *环境科学学报*,2013,33 (9): 2459-2465.  
GUO Y, ZHONG C H, DENG C G, et al. Preparation of activated carbon from cow dung by chemical activation with potassium hydroxide [J].*Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013,33 (9): 2459-2465 (in Chinese).
- [ 15 ] 董同喜,张涛,李洋,等. 畜禽粪便有机肥中重金属在水稻土中生物有效性动态变化[J]. *环境科学学报*,2016,36 (2): 621-629.  
DONG T X,ZHANG T,LI Y, et al. Bioavailability dynamics of heavy metals in manure and their effect on uptake of rice[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,2016,36 (2): 621-629 (in Chinese).
- [ 16 ] 王丹丹,林静雯,张岩,等. 牛粪生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附影响因素及特性[J]. *环境工程学报*,2015,9(7): 3197-3203.  
WANG D D, LIN J W, ZHANG Y, et al. Cd<sup>2+</sup> adsorption influential factors and performance of dairy dung biochar[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015,9(7): 3197-3203 (in Chinese).
- [ 17 ] 夏广洁,宋萍,邱宇平. 牛粪源和木源生物炭对 Pb( II ) 和 Cd( II ) 的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*,2014,33(3): 569-575.  
XIA G J, SONG P, QIU Y P. Sorption of Pb( II ) and Cd( II ) by manure-and wood-derived biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014,33(3): 569-575 (in Chinese).
- [ 18 ] CHEN B L, JOHNSON E J, CHEFETZ B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39 (16): 6138-6146.
- [ 19 ] SONG Z G, LIAN F, YU Z H, et al. Synthesis and characterization of a novel MnO<sub>x</sub>-loaded biochar and its adsorption properties for Cu<sup>2+</sup> in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,242: 36-42.
- [ 20 ] NETO V D O S, MELO D Q, Oliveira T C D, et al. Evaluation of new chemically modified coconut shell adsorbents with tannic acid for Cu( II ) removal from wastewater [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014,1002(10): 40744.
- [ 21 ] CHOWDHURY Z, RAKIBUL HASAN M, Hamid S B A, et al. Catalytic pretreatment of biochar residues derived from lignocellulosic feedstock for equilibrium studies of manganese, Mn( II ) cations from aqueous solution [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2015,5 (9): 6345-6356.
- [ 22 ] CAO X D, HARRIS W. Carbonate and magnesium interactive effect on calcium phosphate precipitation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42 (2): 436-442.
- [ 23 ] CAO X D, HARRIS W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. *Bioresource Technology*, 2010,101 (14): 5222-5228.
- [ 24 ] 黄华,王雅雄,唐景春,等. 不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对萘的吸附性能[J]. *环境科学*,2014,35 (5): 1884-1890.  
HUANG H, WANG Y X, TANG J C, et al. Properties of maize stalk biochar produced under different pyrolysis temperatures and its sorption capability to naphthalene[J]. *Environmental Science*, 2014,35 (5): 1884-1890 (in Chinese).
- [ 25 ] LIMA A C A, NASCIMENTO R F, SOUSA F, et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,185-186: 274-284.
- [ 26 ] ZHANG M, GAO B, VARNOSFADERANI S, et al. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal [J]. *Bioresource Technology*, 2013,130: 457-462.
- [ 27 ] ZHAO Y F, ZHANG B, ZHANG X, et al. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,178(1-3): 658-664.
- [ 28 ] 徐楠楠,林大松,徐应明,等. 玉米秸秆生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附特性及影响因素[J]. *农业环境科学学报*,2014,33 (5): 958-964.  
XU N N, LIN D S, XU Y M, et al. Adsorption of aquatic Cd<sup>2+</sup> by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014,33 (5): 958-964 (in Chinese).