#### DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2016.02.2015082003

赵保卫,石夏颖,马锋锋.Cr(Ⅵ)和Cu(Ⅱ)在胡麻和油菜生物质炭上吸附的交互作用[J].环境化学,2016,35(2):323-329 ZHAO Baowei, SHI Xiaying, MA Fengfeng. Interacion between Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) adsorption onto biochars derived from flax and rape biomasses [J].Environmental Chemistry,2016,35(2):323-329

# **Cr**(Ⅵ)和 Cu(Ⅱ)在胡麻和油菜生物质炭上 吸附的交互作用\*

赵保卫\*\* 石夏颖 马锋锋

(兰州交通大学环境与市政工程学院,兰州,730070)

摘 要 以胡麻、油菜的秸秆和油渣热解制得的4种生物炭为吸附剂,以批平衡吸附实验研究了 Cr(Ⅵ)-Cu(Ⅱ)混合溶液体系中两种金属的吸附作用,考察吸附时间和初始金属浓度对吸附作用的影响,并 与单一吸附体系对比,分析了可能的交互作用机制.发现混合体系中生物炭对 Cr(Ⅵ)和 Cu(Ⅱ)的吸附动力 学和热力学规律与单一金属体系下相似,但生物炭对 Cr(Ⅵ)的吸附量较单一 Cr(Ⅵ)体系略有增加但不显 著,而 Cu(Ⅱ)的吸附量较单一 Cu(Ⅱ)体系明显增大.表明两种金属在4种生物炭上的吸附存在交互作用,为 协同吸附作用.交互作用的主要机制是两种金属离子间正负电荷的静电引力作用.

关键词 生物炭,胡麻,油菜,Cr(Ⅵ),Cu(Ⅱ),吸附,交互作用.

# Interacion between Cr(VI) and Cu(II) adsorption onto biochars derived from flax and rape biomasses

ZHAO Baowei<sup>\*\*</sup> SHI Xiaying MA Fengfeng

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China)

**Abstract**: Bioachars derived from flax (*Linum usitatissimum L.*) and rape (*Brassica campestris L.*) biomasses (flax straw, rape straw, flax seed tailing and rape seed tailing) were used to adsorb Cr(VI) and Cu(II) simultaneously from the mixed Cr(VI)-Cu(II) solutions by batch equilibrium method. The effects of contact time and initial metal concentration on the adsorption capacities of Cr(VI) and Cu(II) were tested. The mechanisms for the interaction between Cr(VI) and Cu(II) and Cu(II) and Cu(II) were tested. The mechanisms for the interaction between Cr(VI) and Cu(II) and Cu(II) and Cu(II) was significantly improved, similar patterns of kinetic and thermodynamic adsorption processes were observed, but the adsorption capacity of Cr(VI) was slightly enhanced while that of Cu(II) adsorption onto biochars occurred. The main mechanism is the electrostatic attraction between two metal species during the adsorption processes. **Keywords**: biochar, flax, rape, Cr(VI), Cu(II), adsorption, interaction.

虽然单一重金属引起的环境污染事件时有发生,但事实上绝对意义的单一重金属污染是不存在的,

<sup>2015</sup>年8月20日收稿(Received: August 20, 2015).

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(21167007, 21467013)和高等学校博士学科点专项科研基金(20136204110003)资助.

**Sponsored by** the National Natural Science Foundation of China (21167007, 21467013) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China(20136204110003).

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人,Tel:0931-4938017, E-mail:baoweizhao@ mail.lzjtu.cn

Corresponding author, Tel:0931-4938017, E-mail: baoweizhao@mail.lzjtu.cn

重金属污染多具综合性和伴生性,即多种重金属并存的复合污染<sup>[1]</sup>.由于土壤中多种重金属元素之间往 往存在交互作用,使得复合污染的机理更加复杂,也使得重金属复合污染土壤的修复更具难度.

生物炭通常是指农林废弃物在限氧条件下高温热解制得的一类富含碳的物质.近年来,因其在减缓 气候变暖和土壤性质改良等方面的巨大应用潜力而受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>.生物炭巨大的比表面积、大量的 表面电荷和丰富的表面官能团赋予其良好的吸附性能,从而可以吸附固定土壤中的重金属,降低污染物 的生物有效性,有望实现重金属污染土壤的原位固定化修复<sup>[4-5]</sup>.其中,吸附作用是固定化修复的核心内 容.近期研究发现,以稻谷壳、有机固体废物、污泥<sup>[6-8]</sup>、甜菜渣<sup>[9]</sup>、椰壳<sup>[10]</sup>和木屑<sup>[11]</sup>等生物质制备的生物 炭对重金属 Cr(VI)具有吸附作用,Cr 的吸附容量与生物质来源、热解条件、生物炭的结构和组成密切相 关,吸附机制主要是静电吸引和表面配位反应.以农作物(玉米、小麦、水稻、油菜、大豆、花生等)秸 秆<sup>[12-13]</sup>、水生植物(互花米草、水葫芦、芦苇等)<sup>[14-15]</sup>、木屑(松木、桉木等)<sup>[16]</sup>、农产品加工残余物(稻谷 壳、橄榄油渣、桔皮、啤酒糟等)<sup>[17-19]</sup>、畜禽粪便(牛粪)<sup>[17]</sup>等生物质高温热解制备的生物炭对Cu(II)具 有较好的吸附性能.然而,由于生物质来源和热解条件的不同,生物炭对 Cu(II)的吸附性能和机理存在 差异.目前,有关生物炭对重金属吸附作用及机理的研究主要集中在单一重金属上,关于多种重金属在 生物炭上吸附的交互作用研究极为鲜见<sup>[20]</sup>,特别是阴、阳重金属离子共存时,两者吸附作用的相互影响 研究目前尚鲜有报道.

本文以西北地区典型油料作物生物质-胡麻、油菜的秸秆和油渣制得生物炭,在前期研究了生物炭 对单一 Cr( \II)、Cu( II)吸附作用的基础上<sup>[21]</sup>,重点研究 Cr( \II)-Cu( II)混合溶液体系下,生物炭对 Cr( \II)和 Cu( II)的吸附作用,考察吸附时间和初始浓度对 Cr( \II)和 Cu( II)吸附量的影响,并与单一 体系时的吸附进行对比,分析可能的交互作用机制.本文结果可为重金属复合污染土壤的生物炭固定化 修复提供理论参考.

# 1 材料与方法(Materials and methods)

#### 1.1 试剂与仪器

重铬酸钾(分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司);硝酸铜(分析纯,天津市光复精细化工研究所);原子吸收分光光度计(美国瓦里安 Spectrum AA110/220 型);紫外/可见分光光度计(UV-1800 型, 上海美谱达仪器有限公司);电子天平(FA2004N,上海精密科学仪器有限公司);pH 计(PHS-3C,上海仪 电科学仪器股份有限公司);气浴恒温振荡器(THZ-82,金坛市丹阳门石英玻璃厂).其余试剂均为分析 纯,实验用水为去离子水.

#### 1.2 生物炭

胡麻(*Linum usitatissimum* L.)秸秆、油菜(*Brassica campestris* L.)秸秆采自兰州周边某农村,用自来水 清洗表面杂质后用去离子水反复冲洗至净,风干;胡麻油渣(Flax seed tailing)和油菜油渣(Rape seed tailing)购自兰州周边某榨油厂,风干.生物炭制备方法与文献[21]相同.于 600 ℃和 400 ℃制得的胡麻 秸秆(Flax straw)、油菜秸秆(Rape straw)、胡麻油渣和油菜油渣生物炭分别标记为 FS600、RS600、FT400 和 RT400.生物炭的基本理化性质见表 1<sup>[21]</sup>.

Table 1         Physical and chemical properties of the four biochars									
生物炭	ъН	лH	灰分	比表面积 Specific surface – area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	元素组成 Element composition/%				
Biochar	pii	Pripze	Ash/%		С	Н	Ν	S	0
FS600	10.69	4.73	19.10	109.10	60.13	1.80	1.83	0.61	16.52
RS600	9.98	5.08	29.21	157.52	53.60	1.56	0.86	0.76	14.01
FT400	9.74	3.06	16.75	1.71	57.43	3.45	7.53	0.72	14.13
RT400	9.35	2.84	17.67	2.20	56.75	3.01	7.15	0.47	14.96

表1 生物炭的基本理化性质

1.3 吸附实验

所有吸附实验条件均与单一金属体系下相同.吸附时间的影响:分别将 0.05 g 100 目 FS600、RS600、FT400 和 RT400 置于 50 mL 锥形瓶中,加入 Cr( Ⅵ)、Cu( Ⅱ)浓度均为 50 mg·L<sup>-1</sup>的混合溶液 20 mL(含 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>),用 1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 和 1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>调节溶液 pH 值在 5.0 左右,分别于 25 ℃下恒温振荡 0、0.33、0.67、1、2、4、8、12、16、20 h 和 24 h,过 0.45 μm 滤膜,滤液定容后分别测定 Cr( Ⅵ) 和 Cu( Ⅱ)的浓度.初始金属浓度的影响:将 0.05 g 100 目生物炭置于 50 mL 锥形瓶中,分别加入Cr( Ⅵ)、Cu( Ⅱ) 初始浓度均为 10、20、30、50、80、100、200、300 mg·L<sup>-1</sup>的混合溶液 20 mL(含 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaOG<sub>3</sub>),用 1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>调节溶液 pH 值在 5.0 左右,25 ℃下恒温振荡 24 h,过 0.45 μm滤膜,滤液定容后测定 Cr( Ⅵ) 和 Cu( Ⅱ) 的浓度.

#### 1.4 分析方法

Cr(Ⅵ)浓度测定采用二苯碳酰二肼分光光度法(预实验结果表明,在实验条件下,Cr(Ⅵ)向Cr(Ⅲ)的转化可忽略);Cu(Ⅱ)浓度测定采用原子吸收分光光度法(波长 324.8 nm,火焰类型为乙炔-空气).以吸附前后溶液中金属浓度差计算吸附量(mg·g<sup>-1</sup>).

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 2.1 吸附时间的影响

混合溶液体系下,FS600、RS600、FT400和RT400对Cr(VI)和Cu(II)的吸附量(q<sub>i</sub>)随吸附时间(t)的变化规律如图1所示.4种生物炭对Cr(VI)的吸附速率相对较慢,至20h左右,吸附逐渐达到平衡. FS600、RS600、FT400和RT400对Cr(VI)的平衡吸附量分别达到9.70、11.11、10.07mg·g<sup>-1</sup>和6.93mg·g<sup>-1</sup>.类似地,Cu(II)的吸附量也随吸附时间的延长而增加,但吸附速率相对较快,FS600、RS600、FT400和RT400对Cu(II)吸附量最终达到了6.49、4.18、2.02mg·g<sup>-1</sup>和2.81mg·g<sup>-1</sup>.与单一重金属体系相比<sup>[21]</sup>,混合体系中4种生物炭对Cr(VI)和Cu(II)吸附量随吸附时间的变化规律相似,而吸附平衡时间稍长.4种生物炭对Cr(VI)和Cu(II)吸附量较单一金属体系下均有一定程度的增加,表明两种金属离子在溶液中的相互抑制作用较小.由于Cr(VI)和Cu(II)所带电荷不同,在生物炭表面占据的吸附位点可能不同,所以当一种金属的吸附达到饱和时,剩余的未被占据的活性位点还有可能成为另一种金属可用的结合位点.



图 1 吸附时间对 Cr(Ⅵ)-Cu(Ⅱ)体系中 Cr(Ⅵ)和 Cu(Ⅱ)吸附量的影响 Fig.1 Effect of contact time on Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) adsorption capacities in Cr(Ⅵ)-Cu(Ⅱ) system

采用准一级和准二级动力学模型对图 1 的数据进行拟合,两模型的线性方程分别如下: 准一级动力学方程:  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$  (1)

准二级动力学方程: 
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
(2)

35 卷

式中, $q_i(\text{mg·g}^{-1}), q_e(\text{mg·g}^{-1}) 分别为 t$  时刻和吸附平衡时的吸附量; $k_1(\text{h}^{-1}), k_2(\text{g·mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ 分别为准一级、准二级速率常数.以  $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图,根据直线的斜率和截距计算  $k_1$ 和  $q_e$ ;以  $t/q_t$ 对 t 作图,由直线的斜率和截距计算准二级动力学方程的  $q_e$ 和  $k_2$ ,拟合计算得到的动力学方程参数见表 2.由表 2 可见,混合条件下,FS600、RS600、FT400 和 RT400 对 Cr( VI)和 Cu( II)的吸附更符合准二级动力学方程,相关系数  $R^2$ 均高于 0.9885.并且实验测得的平衡吸附量( $q_{e,ex}$ )与准二级动力学方程计算得到的结果( $q_{e,eal}$ )更接近,进一步说明准二级动力学方程更适合描述 4 种生物炭对混合溶液中 Cr( VI)和 Cu( II)的吸附过程亦符合准二级动力学方程.这说明混合条件下,生物炭对 Cr( VI)和 Cu( II)的吸附过程亦符合准二级动力学方程.这说明混合条件下,生物炭对 Cr( VI)和 Cu( II)的吸附过程亦符合准二级动力学方程.这说明混合条件下,生物炭对 Cr( VI)和 Cu( II)的主要吸附机制仍然是以化学吸附为主.表 2 中 FS600、RS600、FT400为吸附剂时的准二级速率常数  $k_2$ 值较单一 Cr( VI)体系下的  $k_2$ 值(0.137、0.075、0.080、0.063 g·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)<sup>[21]</sup>和单一 Cu( II)体系下的  $k_2$ 值(0.329、0.334、0.936、0.437 g·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)<sup>[21]</sup>总体减小,即两种金属在混合状况下吸附达到平衡所需时间较单一金属体系下延长.与单一金属体系相比<sup>[21]</sup>,混合体系中 FS600、RS600、FT400和 RT400对 Cr( VI)的平衡吸附量( $q_{e,ex}$ )分别提高了 12.3%、0.18%、5.31%和 0.43%,而对 Cu( II)的平衡吸附量( $q_{e,ex}$ )分别提高了 54.9%、36.2%、27.8%和 33.2%.

<b>Table 2</b> Kinetic parameters of adsorption of $Cr(VI)$ and $Cu(II)$ onto biochars in $Cr(VI)$ - $Cu(II)$ system								
	$q_{e,ex}/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1})$	准	一级动力学模型	型	准二级动力学模型			
生物炭 Biochar		Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model			
		$q_{ m e,cal}/$	) $k_1/h^{-1}$	$R^2$	$q_{ m e, cal}/$	$k_2/$	$R^2$	
		$(mg \cdot g^{-1})$			$(mg \cdot g^{-1})$	$(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	n	
FS600(Cr)	9.70	7.79	0.120	0.9629	10.76	0.0290	0.9932	
RS600(Cr)	11.11	10.42	0.158	0.9074	12.39	0.0220	0.9885	
FT400(Cr)	10.07	6.65	0.138	0.8138	10.95	0.0363	0.9932	
RT400(Cr)	6.93	4.97	0.148	0.9211	7.18	0.0746	0.9889	
FS600(Cu)	6.49	5.72	0.254	0.9666	6.96	0.0828	0.9977	
RS600(Cu)	4.18	2.70	0.198	0.9500	4.37	0.179	0.9973	
FT400(Cu)	2.02	1.35	0.158	0.9471	2.09	0.331	0.9943	
RT400(Cu)	2.81	2.14	0.170	0.9847	3.00	0.170	0.9977	

表 2 Cr	( VI ) -Cu		)体系中生物炭吸附	Cr( VI	)和Cu(	I	)的动力学参数
--------	------------	--	-----------	--------	-------	---	---------

以某一金属在混合体系和单一体系下的平衡吸附量之和为百分之百,计算该种金属在混合与单一体系下的平衡吸附量在其中所占的百分数,并以此为指标来定量讨论混合条件对4种生物炭吸附 Cr(Ⅵ)和 Cu(Ⅱ)的影响,计算结果见表3.表3中所列数据,如果为50%则表明在混合和单一体系下的 吸附量相同,混合条件对两种金属的吸附量没有影响<sup>[22-23]</sup>.然而,观察表3中数据可知,在混合体系中, 无论对 Cr(Ⅵ)或是 Cu(Ⅱ),4种生物炭关于这一指标的数据均大于50%.由此说明,Cr(Ⅵ)和 Cu(Ⅱ) 之间没有产生竞争吸附.其中,Cr(Ⅵ)的这一数值略大于50%,而 Cu(Ⅱ)的数据超过了55%,有些数据 接近甚至超过60%.表明 Cu(Ⅱ)对 Cr(Ⅵ)的吸附有略微的促进作用,而 Cr(Ⅵ)对 Cu(Ⅱ)的吸附有显 著的促进作用.如果在混合体系中,两种金属各自吸附在其特定的吸附点位而互不影响,混合体系下的 Cr(Ⅵ)、Cu(Ⅱ)吸附量加和应该等于单一体系时二者的吸附量之和.然而前者明显大于后者,说明两种 金属在生物炭上的吸附存在一定的相互促进作用.

Table 3	Comparison of $Cr(M)$ and	d Cu( ${\rm I\!I}$ ) adsorption rate	between single and mixed	metal solution	
生物炭	Cr(V	[)/%	Cu( II )/%		
Biochar	混合 Mixed	单一 Single	混合 Mixed	单— Single	
FS600	52.89	47.11	60.76	39.24	
RS600	50.09	49.91	57.54	42.46	
FT400	50.41	49.59	56.19	43.81	
RT400	50.09	49.91	57.17	42.83	

表 3 单一体系和混合体系中 Cr( Ⅵ)和 Cu( Ⅱ)吸附率的比较

#### 2.2 初始金属浓度的影响

图 2 显示,混合体系下生物炭对 Cr( VI)和 Cu( II)的平衡吸附量( $q_e$ )随混合溶液中初始重金属浓度( $C_0$ )的增加而增加.当初始金属浓度由 10 mg·L<sup>-1</sup>增加到 300 mg·L<sup>-1</sup>时,FS600、RS600、FT400 和 RT400 的对 Cr( VI)的平衡吸附量由最初的 4 mg·g<sup>-1</sup>分别增至 25.44、29.92、29.12、24.12 mg·g<sup>-1</sup>, 而 Cu( II) 平衡吸附量则由 2.32、1.14、0.48、0.76 mg·g<sup>-1</sup>增加到 9.16、8.32、4.72、6.12 mg·g<sup>-1</sup>.与单一体系时 相比,4 种生物炭对 Cr( VI)和 Cu( II)的平衡吸附量随初始重金属浓度的变化规律相近,但生物炭对 Cr( VI)的吸附量略有增加,对 Cu( II)的吸附量增加显著.



图 2 初始金属浓度对 Cr(Ⅵ)-Cu(Ⅱ)体系中 Cr(Ⅵ)和 Cu(Ⅱ)吸附量的影响 Fig.2 Effect of initial metal concentration on Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) adsorption capacities in Cr(Ⅵ)-Cu(Ⅱ) system

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对图 2 中的数据进行拟合,其表达式分别为:

Langmuir 方程:  

$$\frac{C_{e}}{q_{e}} = \frac{1}{K_{L}q_{max}} + \frac{C_{e}}{q_{max}}$$
(3)  
Freundlich 方程:  

$$\lg q_{e} = \lg K_{F} + \frac{1}{n} \lg C_{e}$$
(4)

式中, $C_{e}(mg \cdot L^{-1})$ 、 $q_{e}(mg \cdot g^{-1})$ 分别为吸附平衡时溶液中金属的浓度和平衡吸附量; $q_{max}(mg \cdot g^{-1})$ 是生物 炭对金属的饱和吸附量; $K_{L}(L \cdot mg^{-1})$ 、 $K_{F}(mg \cdot g^{-1} \cdot L^{-1} \cdot mg^{-1})^{1/n}$ 分别是 Langmuir 和 Freundlich 吸附平衡常 数,与吸附量大小有关;1/n为非线性系数,与吸附强度有关.分别以  $C_{e}/q_{e}$ 对  $C_{e}$ 、 $\lg q_{e}$ 对  $\lg C_{e}$ 作图,根据直 线的斜率和截距计算得到的 Langmuir 和 Freundlich 等温方程参数见表 4.

**表 4** Cr( Ⅵ)-Cu( Ⅱ)体系中生物炭吸附 Cr( Ⅵ)和 Cu( Ⅱ)的热力学参数

1 able 4	Isotherm parameters of adsorption of Cr(VI) and Cu(II) onto blochars in Cr(VI)-Cu(II) system						
生物炭		Langmuir		Freundlich			
Biochar	$q_{\rm max}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$	$K_{\rm L}/(\mathrm{L}\cdot\mathrm{mg}^{-1})$	$R^2$	K <sub>F</sub>	n	$R^2$	
FS600(Cr)	30.67	0.0222	0.9801	2.09	2.08	0.9596	
RS600(Cr)	35.97	0.0228	0.9690	2.33	2.01	0.9242	
FT400(Cr)	32.68	0.0363	0.9798	3.76	2.53	0.9239	
RT400(Cr)	33.22	0.0118	0.9668	1.89	1.84	0.8087	
FS600(Cu)	10.17	0.0320	0.9884	1.31	2.74	0.9549	
RS600(Cu)	10.02	0.0193	0.9885	0.571	1.95	0.9274	
FT400(Cu)	6.73	0.0077	0.9918	0.124	1.50	0.9855	
RT400(Cu)	7.48	0.0156	0.9897	0.333	1.82	0.9307	

对比拟合两种等温吸附方程的相关系数 R<sup>2</sup>可知, 混合条件下, FS600、RS600、FT400 和 RT400 对 Cr( VI)和 Cu( II)的吸附等温模式较符合 Langmuir 型, 这与单一体系下的结果相同, 表明生物炭对两种 重金属的吸附仍然主要以单分子层吸附形式为主.但是, FS600、RS600、FT400 和 RT400 对 Cr( VI)的饱

和吸附量为 30.67、35.97、32.68 mg·g<sup>-1</sup>和 33.22 mg·g<sup>-1</sup>,比单一体系时分别增长了 12.3%、3.43%、1.67% 和 3.77%;对 Cu(II)的饱和吸附量达到了 10.17、10.02、6.73 mg·g<sup>-1</sup>和 7.48 mg·g<sup>-1</sup>,比单一体系时分别 增长了 54.8%、35.5%、28.3%和 33.5%.显然,混合条件下 Cu(II)的饱和吸附量增加更为显著. 2.3 交互作用机理

Cr(**N**)大多是以 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>形式存在并被吸附到生物炭表面<sup>[6-11]</sup>,而通常 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>具有较大的离子空间 体积<sup>[23]</sup>.随着吸附反应的进行,被吸附的 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>越来越多,从而可在生物炭表面附近构成了越来越大的 离子框架空间,负电性的框架结构与溶液中游离态的 Cu<sup>2+</sup>相互吸引,进而达到对 Cu(**I**)较好的吸附效 果.Cu(**I**)主要以表面配位反应和离子交换作用吸附到生物炭的表面<sup>[12-19]</sup>.在生物炭表面 Cu<sup>2+</sup>的选择吸 附点位的作用下,大量正电荷 Cu<sup>2+</sup>也被吸附到炭层表面,随着时间的增加,生物炭表面的正电荷逐渐增 多,从而对负电性 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>产生了静电引力作用,促进对 Cr(**N**)的吸附.因此,可以推测,混合溶液中的 Cr(**N**)和 Cu(**I**)首先大部分以化学作用被吸附到生物炭表面,而两者之间的静电吸引作用进一步增 强了吸附效果.由此可见,Cr(**N**)和 Cu(**I**)在生物炭 FS600、RS600、FT400 和 RT400 表面的吸附具有明 显的相互促进作用,是典型的协同吸附.

## 3 结论(Conclusion)

混合溶液体系下,4种生物炭 FS600、RS600、FT400 和 RT400 对 Cr(Ⅵ)和 Cu(Ⅱ)的吸附量随吸附 时间的变化规律与单一重金属体系相似,而吸附平衡时间稍长,平衡时 Cu(Ⅱ)的吸附量较单一体系显 著增大.混合体系下生物炭对 Cr(Ⅵ)和 Cu(Ⅱ)的吸附较符合 Langmuir 模型,与单一体系下的结果相 似,生物炭对 Cr(Ⅵ)的饱和吸附量较单一体系有所提高,对 Cu(Ⅱ)的饱和吸附量显著提高.两种金属 在 4 种生物炭上的吸附相互促进,为协同吸附作用.分析可能为 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>和 Cu<sup>2+</sup>正负电荷间的静电引力增 强了吸附效果.

#### 参考文献(References)

[1] 曹心德,魏晓欣,代革联,等.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J].环境工程学报,2011,5(7): 1441-1453.

CAO X D, WEI X X, DAI G L, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(7): 1441-1453(in Chinese).

- [2] 吴伟祥,孙雪,董达,等. 生物质炭土壤环境效应[M]. 北京:科学出版社, 2015.
   WU W X, SUN X, DONG D, et al. Environmental Effects of Biochar in Soil[M]. Beijing: Science Press, 2015(in Chinese).
- [3] 王萌萌,周启星. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 768-780.
   WANG M M, ZHOU Q X. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32 (5): 768-780(in Chinese).
- [4] 毕丽君,侯艳伟,池海峰,等. 生物炭输入对碳酸钙调控油菜生长及重金属富集的影响[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1334-1341.
   BI L J, HOU Y W, CHI H F, et al. Effect of biochar input on the regulation of calcium carbonate application to rape growth and heavy metal accumulation in contaminated soil[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(8): 1334-1341(in Chinese).
- [5] 孙红文,张彦峰,张闻.生物炭与环境[M].北京:化学工业出版社,2013.
- SUN H W, ZHANG Y F, ZHANG W. Biochar and Environment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013(in Chinese).
- [6] AGRAFIOTI E, KALDERIS D, DIAMADOPOULOS E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge[J]. Journal of Environmental Management, 2014, 133: 309-314.
- [7] ZHANG W, MAO S, CHEN H, et al. Pb( II ) and Cr( VI ) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions [J]. Bioresource Technology, 2013, 147: 545-552.
- [8] CHEN T, ZHOU Z, XU S, et al. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge[J]. Bioresource Technology, 2015, 190: 388-394.
- [9] DONG X, MA L Q, LI Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190: 909-915.
- [10] SHEN Y S, WANG S L, TZOU Y M, et al. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars: The effect of surface functionality [J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 165-172.
- [11] ABDEL-FATTAH T M, MAHMOUD M E, AHMED S B, et al. Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon

329

sequestration [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 22: 103-109.

- [12] ALEKSANDRA B, PATRYK O, RYSZARD D. Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water [J]. Bioresource Technology, 2015, 196: 540-549.
- [13] TONG X, XU R. Removal of Cu ( II ) from acidic electroplating effluent by biochars generated from crop straws [ J ]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(4): 652-658.
- [14] LI M, LOU Z, WANG Y, et al. Alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species leaching and Cu ( II ) sorption by biochar [ J]. Chemosphere, 2015, 119: 778-785.
- [15] 孟梁, 侯静文, 郭琳, 等. 芦苇生物炭制备及其对 Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(1): 5-17. MENG L, HOU J W, GUO L, et al. Preparation of reed derived-biochar and its adsorption kinetic of Cu<sup>2+</sup> [J]. Research and Exploration in Laboratory, 2015, 34(1): 5-17(in Chinese).
- [16] JIANG S, HUANG L, NGUYEN T A H, et al. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphateinduced salinity and acidic pH conditions[J]. Chemosphere, 2016, 142: 64-71.
- [17] XU X, CAO X, ZHAO L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars[J]. Chemosphere, 2013, 92: 955-961
- [18] PELLERA F M, GIANNIS A, KALDERIS D, et al. Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 96(1): 35-42.
- TRAKAL L, ŠIGUT R, ŠILLEROVÁ H, et al. Copper removal from aqueous solution using biochar: Effect of chemical activation [J]. [19] Arabian Journal of Chemistry, 2014, 7(1): 43-52.
- [20] PARK J H, OK Y S, KIM S H, et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions [ J ]. Chemosphere, 2016, 142: 77-83.
- [21] 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: 兰州交通大学硕士学位论文, 2014. SHI X Y. Preparation and characterization of biochars derived from oil crops and its adsorptive properties for Cr( VI ) and Cu( II ) [ D ]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014(in Chinese).
- [22] 刘继芳. 褐土中铜锌镉的竞争吸附动力学[D]. 北京: 中国农业大学硕士学位论文, 2001. LIU J F. Competitive adsorption kinetics of copper zinc and cadmium in cinnamon soil [D]. Beijing: China Agricultural University, 2001 (in Chinese).
- [23] 金宝丹. 纤维素改性及其吸附重金属离子的应用研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学硕士学位论文, 2010. JIN B D. Application research on cellulose modification and adsorption on heavy metal ions [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2010(in Chinese).