

赵钰,刘鹏,唐金平,等.钙铁生物炭对水中铅的去除性能及机理.吉林大学学报(地球科学版),2025,55(1):245–253. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20230127.

Zhao Yu, Liu Peng, Tang Jinping, et al. Removal Performance and Mechanism of Lead in Water by Calcium-Iron Biochar. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2025, 55(1): 245–253. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20230127.

钙铁生物炭对水中铅的去除性能及机理

赵钰¹, 刘鹏^{1,2}, 唐金平¹, 叶志航¹, 郭林³, 周子艺¹, 冯宇¹

1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074

2. 中国地质大学(武汉)长江流域环境与水生科学湖北省重点实验室, 武汉 430074

3. 河南省地质研究院, 郑州 450001

摘要: 为了制备钙铁改性生物炭, 优化单一铁改性生物炭对 Pb(II) 的去除效果, 获得能够高效去除水中 Pb(II) 且便于回收的生物炭, 本研究以杨木、竹子为原材料, 分别制备了杨木生物炭(包括未改性、FeSO₄ 改性、CaCO₃ + FeSO₄ 改性、CaO + FeSO₄ 改性)和竹子生物炭(包括未改性、FeSO₄ 改性、CaCO₃ + FeSO₄ 改性、CaO + FeSO₄ 改性)等 8 种生物炭。首先通过批实验评估不同生物炭对地下水中 Pb(II) 的修复性能, 然后结合扫描电镜(SEM)和 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)等手段探究不同生物炭对地下水中 Pb(II) 的固定机理。结果表明: 钙铁(CaCO₃ + FeSO₄、CaO + FeSO₄)改性生物炭对 Pb(II) 的去除率显著高于铁(FeSO₄)改性生物炭, 其中以 CaO 为钙源的钙铁改性生物炭对 Pb(II) 的去除效率均大于 99%, 而以 CaCO₃ 为钙源的钙铁改性杨木生物炭、钙铁改性竹子生物炭对 Pb(II) 的去除效率分别为 58% 和 37%; 改性后生物炭对 Pb(II) 的去除效果从高到低为 CaO + FeSO₄ 改性、CaCO₃ + FeSO₄ 改性、FeSO₄ 改性; 钙铁改性生物炭表面多孔且粗糙, 有利于铅沉淀物的附着; Pb(II) 的 XANES 线性拟合得到钙铁改性生物炭表面的稳定铅组分, 如碱式碳酸铅和磷氯铅占比较其他类型生物炭更高, 其中钙铁改性杨木生物炭上碱式碳酸铅和磷氯铅占比分别为 28% 和 34%, 钙铁改性竹子生物炭上碱式碳酸铅和磷氯铅占比分别为 28% 和 30%。生物炭表面铅沉淀物的形成可能是 Pb(II) 去除的主要途径之一。

关键词: 铅; 生物炭; 铁改性; 钙铁改性; SEM; XANES; 去除率

doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20230127

中图分类号: X52

文献标志码: A

Removal Performance and Mechanism of Lead in Water by Calcium-Iron Biochar

Zhao Yu¹, Liu Peng^{1,2}, Tang Jinping¹, Ye Zhihang¹, Guo Lin³, Zhou Ziyi¹, Feng Yu¹

收稿日期: 2023-05-15

作者简介: 赵钰(1996—), 女, 硕士研究生, 主要从事地下水重金属污染修复等方面的研究, E-mail: 1104959498@qq.com

通信作者: 唐金平(1995—), 男, 博士研究生, 主要从事地下水重金属污染修复等方面的研究, E-mail: tangjinping@cug.edu.cn

基金项目: 河南省地质局局管地质环境项目(豫地环[2021]2 号); 国家重点研发项目(2019YFC1803603)

Supported by the Geological and Environmental Project of Local Management of Henan Provincial Geological Bureau (Yudihuan [2021] No. 2) and the National Key Research and Development Program of China (2019YFC1803603)

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China
2. Hubei Key Laboratory of Yangtze Catchment Environmental, Aquatic Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
3. Henan Academy of Geology, Zhengzhou 450001, China

Abstract: In order to prepare calcium-iron modified biochar, optimize the removal effect of single iron-modified biochar on Pb(Ⅱ), and obtain biochar that can efficiently remove Pb(Ⅱ) from water and is easy to recycle, in this study, poplar and bamboo were used as raw materials to prepare eight kinds of biochar respectively, including poplar biochar (unmodified, FeSO₄ modified, CaCO₃+FeSO₄ modified, CaO+FeSO₄ modified) and bamboo biochar (unmodified, FeSO₄ modified, CaCO₃+FeSO₄ modified, CaO+FeSO₄ modified). First, the removal efficiency of different biochar on Pb(Ⅱ) in groundwater was evaluated through batch experiments. Then, the fixation mechanism of Pb(Ⅱ) in groundwater was explored by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray absorption near-edge structure spectroscopy (XANES). The results show that the removal efficiency of Pb(Ⅱ) by calcium-iron (CaCO₃+FeSO₄, CaO+FeSO₄) modified biochars were significantly higher than those by iron (FeSO₄) modified biochar. In addition, the removal efficiency of Pb(Ⅱ) by calcium-iron modified biochar with CaO as the calcium source were all greater than 99%. While the removal efficiency of Pb(Ⅱ) by calcium-iron modified poplar biochar and calcium-iron modified bamboo biochar with CaCO₃ as the calcium source were 58% and 37% respectively. The removal efficiency of modified biochar on Pb(Ⅱ) from high to low was in the order of CaO+FeSO₄ modification, CaCO₃+FeSO₄ modification, and FeSO₄ modification. The surfaces of calcium-iron modified biochar were porous and rough, which was beneficial for the attachment of Pb(Ⅱ) precipitation substances. Through the linear fitting of XANES of Pb(Ⅱ), the stable Pb(Ⅱ) components on the surface of calcium-iron modified biochar, such as basic lead carbonate and lead chlorophosphate, accounted for a higher proportion compared with other types of biochar. Among them, the proportions of basic lead carbonate and lead chlorophosphate on calcium-iron modified poplar biochar were 28% and 34% respectively, and those on calcium-iron modified bamboo biochar were 28% and 30% respectively. The formation of lead precipitates on the surface of biochar may be one of the main pathways for Pb(Ⅱ) removal.

Key words: lead; biochar; iron modification; iron-calcium modification; SEM; XANES; removal efficiency

0 引言

铅(Pb)是一种不可生物降解的有毒重金属并且没有“安全”的暴露水平^[1]。铅在化工、电镀等行业的广泛应用,造成水环境中的铅污染日益严重^[2]。即使低水平下的铅摄入也会对人体生殖系统、消化系统和中枢神经系统等造成损害^[3-4]。近年来随着社会经济的飞速发展与人们对环境、健康、安全的日益关注,对于污染场地修复治理需求也日益强烈,寻求低成本、高效率的 Pb(Ⅱ)污染治理方法成为当前环境科学领域的研究热点之一。

目前已开发出多种技术用于水体中 Pb(Ⅱ)的

去除,包括沉淀、离子交换^[5]、电凝、纳米技术^[6]和吸附^[7]等。其中,吸附法因其能够有效去除 Pb(Ⅱ)且不会产生有毒污染物已经成为一种非常有前景的方法^[8-9]。生物炭是一种环境友好型材料,具有低成本和无二次污染的特点^[10],已被证明是修复地下水中铅重金属的一种有效且具有成本效益的吸附剂。

已有的生物炭在 Pb(Ⅱ)污染土壤和水体中的研究案例表明,单一生物炭对 Pb(Ⅱ)污染的去除效果有限^[11],同时由于生物炭较小的粒径导致其在实际应用中从修复后的环境中分离难度较大^[12]。因此,有必要通过改性手段强化生物炭材料对环境介质中铅的去除能力,同时增强其分离回收的特性。

已有学者通过将具有强吸附能力的材料包括 FeCl_3 、 Fe_3O_4 和 FeSO_4 等^[13-15] 负载到生物炭上得到铁改性生物炭。铁改性生物炭通过表面吸附、沉淀和离子交换等作用去除水体中的 $\text{Pb}(\text{II})$ ^[16-18], 同时具有磁性便于从水体中分离。然而, 含铁纳米颗粒可能会堵塞微孔, 造成除 $\text{Pb}(\text{II})$ 效率降低^[19-20]。目前报道的铁改性生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量差异很大, 在 4.96~66.67 mg/g 之间^[21]。为了进一步提高铁改性生物炭的性能, 前人通过钙(Ca)元素掺杂促进生物炭的热裂解从而改变生物炭的表面性质^[22], 有效提高了铁改性生物炭的吸附性能。前人研究^[23-24]表明, 通过 Ca 改性可以有效促进生物炭对 Cd^{2+} 以及磷酸盐的去除, 而不同钙源制备的钙铁生物炭是否能够高效去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 仍有待探究。因此, 有必要了解不同改性方式制备生物炭的除 $\text{Pb}(\text{II})$ 效果以及钙铁生物炭除 $\text{Pb}(\text{II})$ 的具体机理, 从而开发出高效且易于从水体分离的钙铁改性生物炭。

本研究以杨木和竹子为原材料, 使用硫酸亚铁(FeSO_4)、氧化钙(CaO)和碳酸钙(CaCO_3)为改性剂, 制备了未改性生物炭、 FeSO_4 改性生物炭、 $\text{CaO} + \text{FeSO}_4$ 改性生物炭和 $\text{CaCO}_3 + \text{FeSO}_4$ 改性生物炭等 8 种生物炭, 研究不同改性方式对生物炭除 $\text{Pb}(\text{II})$ 性能的影响; 同时利用扫描电镜(SEM)和 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)分别探究了反应前后生物炭的表面特征及不同生物炭对水体中铅的固持机制。本研究旨在通过 Ca 掺杂提高铁改性生物炭的去除效率, 考察不同改性方法的影响及具体机理, 以及探究钙铁改性生物炭上负载的 $\text{Pb}(\text{II})$ 是否处于稳定形态。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

以低成本且容易获取的杨木和竹子作为制备生物炭的原料。将二者分别粉碎过筛后, 选取粒径为 1~3 mm 的颗粒, 置于烘箱中在 60 ℃ 条件下干燥 48 h。将需要改性的生物质在提前配置好的 FeSO_4 溶液中浸泡 2 d, 浸泡过的生物质滤出一部分, 将其直接干燥得到铁改性生物质, 剩下部分进一步分别添加 CaO 或 CaCO_3 粉末充分搅拌均匀后干燥得到钙铁改性生物质, 具体改性细节见表 1。未改性及改性好的生物质置于真空管式炉中, 于 600 ℃ 加热速率为 8 ℃/min、保温时间为 2 h 的厌氧条件下热裂解, 分别得到未改性生物炭、铁改性生物炭以及钙铁改性生物炭。

1.2 不同生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除实验

准确称取 1.598 5 g 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶解在 1 000 mL 容量瓶中, 缓慢加入超纯水至刻度线定容, 配制质量浓度为 1 000 mg/L 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 储备液, 密封放入冰箱内保存备用。利用 0.01 mol/L 的 NaNO_3 溶液(提供离子强度)将储备液稀释到 100 mg/L 作为工作液, 使用稀释过的 HNO_3 将工作液 pH 值调整到 5.0, 避免 $\text{Pb}(\text{II})$ 在中性条件下形成沉淀, 提高实验的可重复性。在 25 ℃ 条件下, 分别将 0.1 g 生物炭加入到 40 mL 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 工作液中混合, 置于转速为 60 r/min 的旋转培养皿上反应 24 h, 同时设置空白和平行试验。

实验取样后, 用 pH 电极(Orion Ross 815600)对未过滤样品的 pH 值进行测定, 剩余样品使用

表 1 生物炭的具体改性细节
Table 1 Modification details of biochar

原材料	改性剂	改性方式	生物炭编号
杨木		未改性	P
竹子			B
杨木	FeSO_4	0.5 kg FeSO_4 溶于 8 kg 超纯水中, 再投加 1.1 kg 生物质在混合溶液中浸泡 2 d	Fe-P
竹子			Fe-B
杨木	$\text{FeSO}_4 + \text{CaO}$	0.5 kg FeSO_4 溶于 8 kg 超纯水中, 再投加 1.1 kg 生物质在混合溶液中浸泡 2 d。 过滤后的改性生物质中添加 0.22 kg 的 CaO 混合均匀	Ca1-Fe-P
竹子			Ca1-Fe-B
杨木	$\text{FeSO}_4 + \text{CaCO}_3$	0.5 kg FeSO_4 溶于 8 kg 超纯水中, 再投加 1.1 kg 生物质在混合溶液中浸泡 2 d。 过滤后的改性生物质中添加 0.22 kg 的 CaCO_3 混合均匀	Ca2-Fe-P
竹子			Ca2-Fe-B

注: Ca1. CaO , Ca2. CaCO_3 。

0.45 μm 滤头过滤,并使用浓 HNO₃ 酸化至 pH<2。过滤后剩余的生物炭固体则在真空冷冻干燥机(SCIENTZ-10N/C)中干燥 12 h 后密封贮存待固态表征。水样中 Pb(Ⅱ)质量浓度采用火焰原子吸收分光光度法及石墨炉原子吸收分光光度法测定。各生物炭对 Pb(Ⅱ)的去除率(η)通过公式(1)计算得到。

$$\eta = \left(\frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \right) \times 100\%.$$

(1)

式中:η 为平衡时生物炭对 Pb(Ⅱ)的去除率;ρ₀ 为初始溶液中 Pb(Ⅱ)的质量浓度(mg/L);ρ_e 为平衡时溶液中 Pb(Ⅱ)的质量浓度(mg/L)。

1.3 BET 及 SEM 分析

采用 BET(brunauer-emmett-teller)法测定生物炭的比表面积。生物炭样品首先在 105 ℃ 的氮气中脱气 6 h,以去除其表面吸附的其余气体;然后在 77 K 下,使用表面积和孔径分布分析仪测量氮气吸附等温线,基于 BET 法计算表面积^[25]。利用扫描电子显微镜(Tescan Mira 4)对 CaO+FeSO₄ 改性生物炭上最具代表性的区域进行表面形貌特征分析。

1.4 Pb(Ⅱ)的 XANES 分析

反应后的生物炭中 Pb(Ⅱ)的 XANES 分析测试在美国阿贡实验室的同步辐射光束 20 BM 区完成。生物炭经冷冻干燥、研磨和筛分(200 目)用于 XANES 分析。将生物炭粉末填充在两侧用 Kapton 胶带封闭的聚四氟乙烯样品夹中制样待测^[26-27]。用 Demeter 软件对 XANES 光谱进行处理和分析。从边前区域减去一个线性函数,用 Athena 软件对边缘跳变进行归一化^[28];在 13 000~13 100 eV 范围内对 Pb 的 X 射线吸收近边结构光谱进行线性拟合(LCF)。拟合结果使用 Origin 10.0 进行处理。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的 BET 分析

由不同改性方式制备的生物炭的表面结构存在较大差异(表 2)。由表 2 可见:P 的比表面积为 1.74 m²/g,孔隙体积为 0.007 cm³/g,平均孔径为 10.53 nm;铁改性后,Fe-P 的比表面积升高至 3.82 m²/g,平均孔径降低为 6.75 nm;钙铁改性后,Ca1-Fe-P 和 Ca2-Fe-P 比表面积分别升高至 11.15 和 21.26 m²/g,孔隙体积分别升高至 0.018 和 0.015 cm³/g,均有显著提高,平均孔径变化不大。B

表 2 不同改性方式制备生物炭的比表面积、孔隙体积和孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume and porediameter of biochar prepared by different modification methods

生物炭	比表面积/ (m ² /g)	孔隙体积/ (cm ³ /g)	平均孔径/ nm
P	1.74	0.007	10.53
Fe-P	3.82	0.009	6.75
Ca1-Fe-P	11.15	0.018	13.96
Ca2-Fe-P	21.26	0.015	9.31
B	9.73	0.066	4.03
Ca1-Fe-B	146.5	0.102	2.78

的比表面积为 9.73 m²/g,远大于 P;钙铁改性后 Ca1-Fe-B 的比表面积显著增加,达到 146.5 m²/g。

改性生物炭比表面积均有所增大,原因是改性后铁纳米颗粒附着于生物炭表面使得生物炭表面粗糙。同时由于部分纳米颗粒的存在造成生物炭孔隙堵塞^[29],使得 Fe-P 的孔隙直径降低。相较于未改性及铁改性生物炭,钙铁改性生物炭的比表面积、孔隙体积均显著提高,主要是由于改性过程中 Ca 元素的加入能够提高生物炭的热解性能,从而提高比表面积和碳含量^[29-30]。此外,研究^[31]还表明 CaO 的存在通过捕获转化过程中产生的 CO₂ 来提高生物物质的转化率。

2.2 不同类型生物炭对溶液中 Pb(Ⅱ)的去除

不同改性方法制备的生物炭对 Pb(Ⅱ)的去除率存在较大差异(图 1)。由图 1a 可见:P 对 Pb(Ⅱ)的去除率约为 12.4%,Fe-P 体系中 Pb(Ⅱ)的去除率为 7.9%,Ca2-Fe-P 对 Pb(Ⅱ)的去除率约为 58.0%,Ca1-Fe-P 对 Pb(Ⅱ)的去除率接近 99.9%,说明钙铁改性杨木生物炭对 Pb(Ⅱ)的去除效率显著提高;B 对 Pb(Ⅱ)的去除率接近 50.0%,高于 P,Fe-B 对 Pb(Ⅱ)的去除率明显降低,只去除了约 3.7%的 Pb(Ⅱ),Ca1-Fe-B 对 Pb(Ⅱ)的去除率达到 98.6%以上,与杨木生物炭的去除率相近,而 Ca2-Fe-B 的 Pb(Ⅱ)去除率仅为 26.8%,高于 Fe-B,仍低于 B。

由图 1b 可知:在 P、Fe-P 和 Ca2-Fe-P 系统中,pH 值分别从初始值 5.0 增加到 5.8、5.5 和 6.3,Ca1-Fe-P 体系的 pH 值急剧升高,pH 值从 5.0

增加到 9.9; B、Fe-B、Ca2-Fe-B 和 Ca1-Fe-B 体系的 pH 值较初始值 5.0 均有不同程度的增加, pH 值分别增加到了 5.9、5.8、6.2 和 9.9, 与杨木生物炭体系相似。

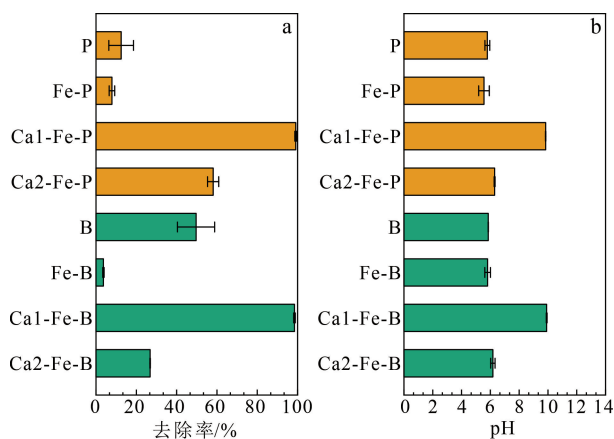


图 1 不同类型生物炭对高浓度 Pb(II) 的去除率(a)和反应后体系的 pH(b)

Fig.1 Removal efficiency (a) and pH (b) of aqueous solutions after reacting with different types of biochar

相较于 P、Fe-B 对 Pb(II) 的去除性能下降与前人研究中报道的铁改性后生物炭去除 Pb(II) 能力的下降类似^[22, 32], 这可能与纳米铁颗粒填充孔隙有关。先前的研究^[29]已经证明, 孔径减小可能是磁化后生物炭对重金属吸附减少的主要原因。Ca1-Fe-P 和 Ca2-Fe-P 对 Pb(II) 吸附能力的增强主要是由于 Ca 的掺杂使其具有更高的比表面积^[33-34], 这有利于为铅沉淀物质附着于生物炭表面。

虽然 Ca2-Fe-P 的比表面积接近 Ca1-Fe-P 的 2 倍, 但 Ca1-Fe-P 的去除效率明显高于 Ca2-Fe-P。这可能是因为 CaO 组分增加了生物炭的 pH 值, 促进了反应体系中 Pb(II) 的沉淀, Pb(II) 在 pH 7~9 时以固体 Pb(OH)₂ 的形式析出。Ca1-Fe-P 体系的 pH 值为 9.9, 说明 Ca1-Fe-P 体系中 Pb(II) 去除率的增加与 pH 值的增加有关, 这与人^[35]的研究结果一致。生物炭对重金属离子的去除与生物炭的 pH 值有关, 且随着 pH 值的升高去除效果增强^[36]。

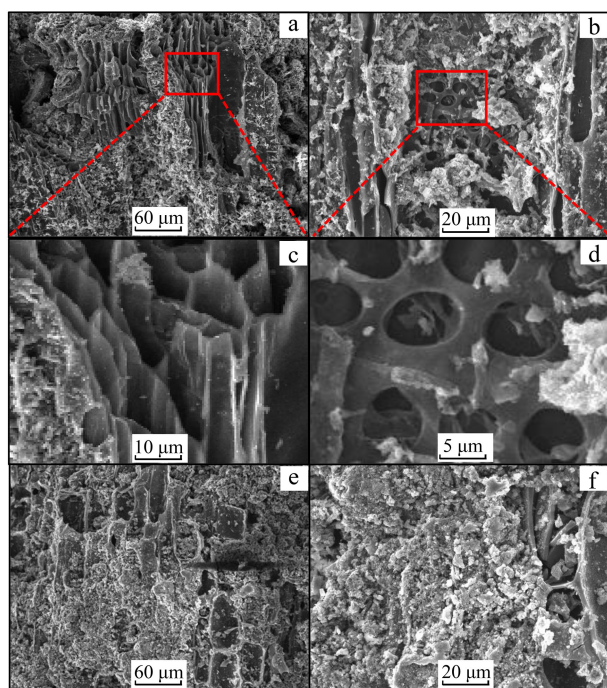
生物炭比表面积越大, 对 Pb(II) 的去除效果越好。B 的比表面积大于 P 的比表面积, 因此 B 对 Pb(II) 的去除效果优于 P。生物炭的物理化学性质

会随着原料固有性质的不同而有很大差异, 并最终影响重金属的去除^[37]。Ca2-Fe-B 对 Pb(II) 的吸附效果强于 Fe-B, 主要是由于 Ca 的加入使得钙铁生物炭裂解更充分, 但仍低于 B, 这可能与纳米颗粒的黏附和孔隙的填充有关; Ca1-Fe-B 对 Pb(II) 去除率较 Fe-B 明显提高, 主要是由于 CaO 进一步提高了生物炭的 pH 值, 有利于 Pb(II) 的沉淀析出。这与杨木生物炭类似。

2.3 CaO-Fe 改性生物炭的 SEM 分析

扫描电镜图像(图 2)显示, 钙铁改性生物炭表面多孔且粗糙, 可见部分原始杨木或竹子的结构形态。在 Ca1-Fe-P(图 2a, b)上观察到多级孔隙结构, 包括直径约 10 μm 的管状大孔(图 2c)和直径约 5 μm 的圆形微孔(图 2d); 而 Ca1-Fe-B(图 2e, f)上的孔隙直径为 30~60 μm, 大于 Ca1-Fe-P, 且呈整齐的网格状排列。此外, 所有生物炭表面附着丰富的纳米铁颗粒, 可见孔隙被堵塞或部分堵塞。相较于反应前的生物炭, 反应后生物炭表面出现白点, 推测为附着于生物炭表面的 Pb(II) 沉淀物质。

由于纤维素和木质素降解过程中挥发性物质的



a, c. 反应前 Ca1-Fe-P; b, d. 反应后 Ca1-Fe-P; e. 反应前 Ca1-Fe-B; f. 反应后 Ca1-Fe-B。c, d 分别为 a, b 放大后图像。

图 2 Ca1-Fe-P 和 Ca1-Fe-B 的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of Ca1-Fe-P and Ca1-Fe-B

快速释放,生物炭上的木细胞结构被部分破坏,出现多孔结构。原料特性(物理和化学)是影响生物炭特性的主要因素之一^[38],Ca1-Fe-B 的孔径大于 Ca1-Fe-P,这与杨木和竹木的特性有关,也解释了 B 对 Pb(Ⅱ)的去除率高于 P。

2.4 Pb(Ⅱ)的 X 射线吸收近边结构分析

对 Pb(Ⅱ)的 XANES 进行线性拟合来确定负载于生物炭上不同 Pb 组分的占比。结果(图 3)显示:尽管具体的占比不同,未改性生物炭(P 和 B)上的主要 Pb 组分均为碳酸铅(PbCO₃)、碱式碳酸铅(Pb₃(OH)₂(CO₃)₂)、磷氯铅(Pb₅(PO₄)₃Cl)和氢氧化铅(Pb(OH)₂);生物质经 CaCO₃+FeSO₄改性制备的生物炭上出现了硫酸铅(PbSO₄)。由图 3b 可知:在 Ca2-Fe-P 和 Ca2-Fe-B 上硫酸铅分别占 23%和 29%。相较于未改性生物炭和 CaCO₃+FeSO₄改性生物炭,在 Ca1-Fe-P 和 Ca1-Fe-B 上碳酸铅的占比较低,分别为 7%和 9%,而稳定铅组分(如碱式碳酸铅、磷氯铅)占比较高。

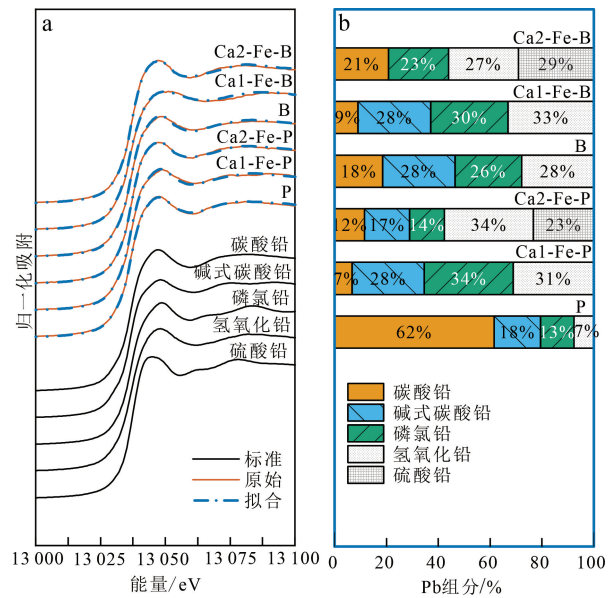


图 3 反应后生物炭上 Pb(Ⅱ)的 XANES 谱图(a)和拟合结果铅组分图(b)

Fig.3 Pb L3-edge normalized XANES spectra (a) and Pb species determined (b) by LCF of XANES spectra

图 3 中的 6 种生物炭上均鉴定出氢氧化铅、磷氯铅和碳酸铅,这表明生物炭表面 Pb(Ⅱ)沉淀物的形成可能是从溶液中去除 Pb(Ⅱ)的主要途径之一。生物炭能提供一系列与 Pb(Ⅱ)共沉淀的阴离子^[16, 39],例如,在生物炭中常见的 PO₄³⁻和 Cl⁻可

以与 Pb(Ⅱ)结合形成磷氯铅。在自然环境中磷氯铅是一种非常稳定的 Pb 组分,其溶解度积常数(K_{sp})对数(logK_{sp})为-84.4^[40],磷氯铅的形成有利于有效去除水溶液中的 Pb(Ⅱ)。此外,金属氧化物(如 CaO)溶解在水中一般会产生大量的 OH⁻,导致反应体系中 pH 值相对较高,有利于氢氧化铅的析出。

CaCO₃+FeSO₄改性生物炭中碱式碳酸铅的占比低于未改性生物炭和 CaO+FeSO₄改性生物炭(图 3b),主要有两个原因:1)CaCO₃+FeSO₄改性过程中, CaCO₃提供了足够高含量的 CO₃²⁻与 Pb₃(OH)₂(CO₃)₂反应,生成 PbCO₃和 OH⁻^[41]。2)CaO+FeSO₄改性过程中, CaO 提高了反应体系的 pH 值,有利于 Pb₃(OH)₂(CO₃)₂的形成^[42]。PbSO₄在 Ca2-Fe-P 和 Ca2-Fe-B 上的存在归因于生物炭改性过程中引入了 SO₄²⁻;但当溶液中存在大量 OH⁻时, PbSO₄可与 OH⁻反应生成 [Pb(OH)₄]²⁻和 SO₄²⁻,因此 Ca1-Fe-P 和 Ca1-Fe-B 上未拟合出 PbSO₄。

3 结论

1)以杨木和竹子作为原材料,使用硫酸亚铁(FeSO₄)、氧化钙(CaO)和碳酸钙(CaCO₃)为改性剂,制备了 8 种生物炭。改性生物炭中,钙铁改性生物炭对 Pb(Ⅱ)的去除效果强于铁改性生物炭。钙铁改性生物炭具有作为一种高效且便于回收的除 Pb(Ⅱ)材料的潜力。

2)针对两种不同的钙源, CaO+FeSO₄改性生物炭对 Pb(Ⅱ)的去除效果优于 CaCO₃+FeSO₄改性生物炭。改性过程中 Ca 元素的加入能够提高生物炭的比表面积,同时 CaO 进一步提高了生物炭的 pH 值,促进了反应体系中 Pb(Ⅱ)的沉淀。

3)SEM 结果显示,钙铁改性生物炭表面多孔且粗糙,附着丰富的纳米铁颗粒,可导致孔隙被堵塞或部分堵塞。

4)XANES 结果表明,生物炭上附着的 Pb 组分类型基本相似,但 CaO+FeSO₄改性生物炭表面的稳定 Pb 组分如碱式碳酸铅和磷氯铅较之其他类型生物炭占比更高。表面铅沉淀物的形成可能是从溶液中去除 Pb(Ⅱ)的主要途径之一。

参考文献(References):

[1] Finlay N C, Peacock C L, Hudson-Edwards K A, et

- al. Characteristics and Mechanisms of Pb(II) Sorption onto Fe-Rich Waste Water Treatment Residue (WTR): A Potential Sustainable Pb Immobilization Technology for Soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123433.
- [2] Acharya J, Sahu J N, Mohanty C R, et al. Removal of Lead (II) from Wastewater by Activated Carbon Developed from Tamarind Wood by Zinc Chloride Activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1/2/3): 249 - 262.
- [3] Jellali S, Diamantopoulos E, Haddad K, et al. Lead Removal from Aqueous Solutions by Raw Sawdust and Magnesium Pretreated Biochar: Experimental Investigations and Numerical Modelling [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 180: 439 - 449.
- [4] 姜楠, 王鹤立, 廉新颖. 地下水铅污染修复技术应用与研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2008, 148(2): 56 - 60.
- Jiang Nan, Wang Heli, Lian Xinying. Application and Research Progress of Groundwater Lead Pollution Remediation Technology [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 148(2): 56 - 60.
- [5] Farooq U, Kozinski J A, Khan M A, et al. Biosorption of Heavy Metal Ions Using Wheat Based Biosorbents: A Review of the Recent Literature [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5043 - 5053.
- [6] Qu X, Alvarez P J, Li Q. Applications of Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment [J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 3931 - 3946.
- [7] Hammo M M, Akar T, Sayin F, et al. Efficacy of Green Waste-Derived Biochar for Lead Removal from Aqueous Systems: Characterization, Equilibrium, Kinetic and Application [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 289: 112490.
- [8] Carolin C F, Kumar P S, Saravanan A, et al. Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3): 2782 - 2799.
- [9] Cheng S, Liu Y, Xing B, et al. Lead and Cadmium Clean Removal from Wastewater by Sustainable Biochar Derived from Poplar Saw Dust [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 314: 128074.
- [10] 王晟, 冯翔, 李兵, 等. 多种铁改性和未改性生物炭对模拟地下水中六价铬的去除 [J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 2021, 51(1): 247 - 255.
- Wang Sheng, Feng Xiang, Li Bing, et al. Removal of Hexavalent Chromium in Simulated Groundwater by Various Iron-Modified and Unmodified Biochars [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2021, 51(1): 247 - 255.
- [11] 宋鑫. 改性生物炭对环境中铅镉重金属的吸附及稳定化研究 [D]. 南京: 东南大学, 2020.
- Song Xin. Adsorption and Stabilization of Lead and Cadmium Heavy Metals in the Environment by Modified Biochar [D]. Nanjing: Southeast University, 2020.
- [12] 王戈慧. 硫铁改性生物炭同步修复土壤砷铅污染的稳定化效果及作用机制 [D]. 上海: 华东理工大学, 2022.
- Wang Gehui. Stabilization Effects and Mechanisms of Simultaneous Remediation of Arsenic and Lead Contaminated Soil by Sulfur-Iron Modified Biochar [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2022.
- [13] Harikishore K, Lee S M. Magnetic Biochar Composite: Facile Synthesis, Characterization, and Application for Heavy Metal Removal [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 454: 96 - 103.
- [14] Mohubedu R P, Diagboya P N E, Abasi C Y, et al. Magnetic Valorization of Biomass and Biochar of A Typical Plant Nuisance for Toxic Metals Contaminated Water Treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 209: 1016 - 1024.
- [15] 肖雨婷. 钙基磁性生物炭对土壤 Cr(VI) 的钝化稳定化机制及其生物有效性研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2021.
- Xiao Yuting. Mechanism of Passivation and Stabilization of Soil Cr(VI) by Calcium-Based Magnetic Biochar and Its Bioavailability Study [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2021.
- [16] Wang Z, Liu G, Zheng H, et al. Investigating the Mechanisms of Biochar's Removal of Lead from Solution [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177: 308 - 317.
- [17] Wen E, Yang X, Chen H, et al. Iron-Modified Biochar and Water Management Regime-Induced Changes in Plant Growth, Enzyme Activities, and Phytoavailability of Arsenic, Cadmium and Lead in A Paddy Soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124344.
- [18] Zhang T, Zhu X, Shi L, et al. Efficient Removal of Lead from Solution by Celery-Derived Biochars Rich

- in Alkaline Minerals [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 235: 185–192.
- [19] Reguyal F, Sarmah A K, Gao W. Synthesis of Magnetic Biochar from Pine Sawdust Via Oxidative Hydrolysis of FeCl_2 for the Removal of Sulfamethoxazole from Aqueous Solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 868–878.
- [20] Zhou X, Liu Y, Zhou J, et al. Efficient Removal of Lead from Aqueous Solution by Urea-Functionalized Magnetic Biochar: Preparation, Characterization and Mechanism Study [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91: 457–467.
- [21] Yi Y, Huang Z, Lu B, et al. Magnetic Biochar for Environmental Remediation: A Review [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122468.
- [22] Qu J, Shi J, Wang Y, et al. Applications of Functionalized Magnetic Biochar in Environmental Remediation: A Review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128841.
- [23] Fang C, Zhang T, Li P, et al. Phosphorus Recovery from Biogas Fermentation Liquid by Ca–Mg Loaded Biochar [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 29: 106–114.
- [24] Wang J, Kang Y, Duan H, et al. Remediation of Cd^{2+} in Aqueous Systems by Alkali-Modified (Ca) Biochar and Quantitative Analysis of Its Mechanism [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(5): 103750.
- [25] Najafabadi H A, Ozalp N, Davis R A. Biochar from Cocoa Shell Pyrolysis: Potential Sorbent for CO_2 Capture [J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2020, 143(2): 1–26.
- [26] Feng Y, Liu P, Wang Y, et al. Mechanistic Investigation of Mercury Removal by Unmodified and Fe-Modified Biochars Based on Synchrotron-Based Methods [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137435.
- [27] Zhou Z Y, Liu P, Wang S, et al. Iron-Modified Biochar-based Bilayer Permeable Reactive Barrier for Cr(VI) Removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129636.
- [28] Ye Z, Zhou J, Liao P, et al. Metal (Fe, Cu, and As) Transformation and Association within Secondary Minerals in Neutralized Acid Mine Drainage Characterized Using X-Ray Absorption Spectroscopy [J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 139: 105242.
- [29] Son E B, Poo K M, Chang J S, et al. Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions Using Engineered Magnetic Biochars Derived from Waste Marine Macro-Algal Biomass [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 161–168.
- [30] 范方方, 仝仲凯, 左卫元. 钙改性花生壳生物炭对废水中四环素的吸附研究 [J]. *无机盐工业*, 2023, 55(6): 109–115.
- Fan Fangfang, Tong Zhongkai, Zuo Weiyuan. Adsorption Study of Calcium-Modified Peanut Shell Biochar on Tetracycline in Wastewater [J]. *Inorganic Salt Industry*, 2023, 55(6): 109–115.
- [31] Roy P, Dutta A, Acharya B, et al. An Investigation of Raw and Torrefied Lignocellulosic Biomasses with CaO During Combustion [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 91(4): 584–594.
- [32] Zahedifar M, Seyedi N, Shafiei S, et al. Surface-Modified Magnetic Biochar: Highly Efficient Adsorbents for Removal of Pb(II) and Cd(II) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271: 124860.
- [33] Xu Y, Qu W, Sun B, et al. Effects of Added Calcium-Based Additives on Swine Manure Derived Biochar Characteristics and Heavy Metals Immobilization [J]. *Waste Management*, 2021, 123: 69–79.
- [34] Yaashikaa P R, Senthil Kumar P, Varjani S J, et al. Advances in Production and Application of Biochar from Lignocellulosic Feedstocks for Remediation of Environmental Pollutants [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 122030.
- [35] Cao X, Harris W. Properties of Dairy-Manure-Derived Biochar Pertinent to Its Potential Use in Remediation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5222–5228.
- [36] 郭媛媛, 杜显元, 刘亮, 等. 溶液 pH 对自然水体中多种固相介质吸附铅、镉、铜影响的比较 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2008, 38(3): 479–483.
- Guo Yanyan, Du Xianyu, Liu Liang, et al. Comparative Study on the Influence of Solution pH on the Adsorption of Lead, Cadmium, and Copper by Various Solid Phases in Natural Water Bodies [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2008, 38(3): 479–483.
- [37] Wang L, Ok Y S, Tsang D C W, et al. New Trends in Biochar Pyrolysis and Modification Strategies: Feedstock, Pyrolysis Conditions, Sustainability Concerns and Implications for Soil Amendment [J].

Soil Use and Management, 2020, 36(3): 358 - 386.

[38] Zhao L, Cao X, Masek O, et al. Heterogeneity of Biochar Properties as a Function of Feedstock Sources and Production Temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 256/257: 1 - 9.

[39] Yang X, Wan Y, Zheng Y, et al. Surface Functional Groups of Carbon-Based Adsorbents and Their Roles in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: A Critical Review [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 608 - 621.

[40] Ruby M V, Davis A, Nicholson A. In Situ Formation of Lead Phosphates in Soils as a Method to Immobilize Lead [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(4): 646 - 654.

[41] Godelitsas A, Astilleros J M, Hallam K, et al. Interaction of Calcium Carbonates with Lead in Aqueous Solutions [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(15): 3351 - 3360.

[42] Inyang M, Gao B, Yao Y, et al. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Biochars Derived from Anaerobically Digested Biomass [J]. Bioresource Technology, 2012, 110: 50 - 56.