陈一川,曹培丽,胡文华,等.农业废弃物生物炭制备及其对Cd^{2+}的吸附特征[J].山西农业大学学报(自然科学版),2024,44(6):129-140.
Chen Y C, Cao P L, Hu W H, et al.Preparation of biochar from different agricultural wastes and its adsorption characteristics for Cd^{2+}[J].Journal of Shanxi Agricultural University(Natural Science Edition), 2024,44(6):129-140.
doi: 10.13842/j.cnki.issn1671-8151.202407060

农业废弃物生物炭制备及其对Cd^{2+}的吸附特征

陈一川[1],曹培丽[1],胡文华[1],宋纯磊[2],梁雯[3],向云[1*],雷勇[1]

(1.山西农业大学 资源环境学院 山西 太原 030801;2.临汾市环境监控中心 山西 临汾 041000;
3.运城市生态环境局 山西 运城 044000)

摘　要:[目的]本文旨在探讨不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附特征,为农业废弃物资源化利用以及环境中Cd^{2+}的修复提供理论依据和技术支撑。[方法]本研究以农业废弃物为原料,平菇菌渣、香菇菌渣、玉米秸秆、牛粪分别在300、400、500 ℃温度下限氧热解反应制备3种平菇菌渣生物炭(PGBC)、3种香菇菌渣生物炭(XGBC)、3种牛粪生物炭(NFBC)和3种玉米秸秆生物炭(YMBC)共12种生物炭,并对吸附性能最好的500 ℃下热解制备的平菇生物炭PG500进行铁锰复合改性(FM－PG500)。采用BET、FTIR等方法对制备生物炭理化特性进行表征,开展吸附试验研究不同物源和铁锰复合改性生物炭对Cd^{2+}的吸附性能及特征。[结果]随着热解温度的提高,4种生物炭的产率均随之减小,灰分含量、比表面积及孔容呈相反变化趋势;芳香族官能团相对含量增加,其结构趋于稳定,且铁锰复合改性后的FM－PG500具备最高的芳香化程度。PG500对Cd^{2+}吸附量最高。不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附过程均符合准二级动力学,其中PGBC、XGBC和FM－PG500拟合结果符合Langmuir模型,为单分子层化学吸附,而YMBC和NFBC符合Freundlich模型,为多分子层的化学吸附。在吸附热力学实验中,当Cd^{2+}浓度为10～80 mg·L^{-1}时,FM－PG500的平衡吸附量由未改性前的4.96～36.52 mg·g^{-1}提高至5.41～38.04 mg·g^{-1};吸附动力学实验中,当Cd^{2+}浓度为20 mg L^{-1}时,FM－PG500对Cd^{2+}的吸附量相较于未改性前提升了11.0%。[结论]平菇菌渣作为原材料制备生物炭对水中Cd^{2+}的去除有较大潜力,铁锰氧化物负载之后改变了生物炭的理化性质从而有利于生物炭吸附性能的提高。

关键词:生物炭制备;吸附特性;Cd^{2+};农业废弃物;铁锰复合改性
中图分类号:X53　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1671-8151(2024)06-0129-12

目前,工农业的快速发展造成了严重的环境重金属污染,生态系统稳定和人类健康受到严重威胁[1]。镉是一种具有生物累积性和持久性特点的毒性重金属,在农业生产活动快速发展的背景下,镉等重金属造成的污染面积已达到全国总耕地面积的1/5[2]。同时,水体镉污染也越发严重,镉污染物随着水流汇集进入江河湖海等用水区域,对受纳水体水质造成明显破坏[3],根据相关统计,我国河流、湖泊等水体重金属污染率达到80%以上,黄河、辽河等流域水体污染率最为严重[4]。如何修复镉污染水体是当前亟需解决的问题,污水中镉的去除方法主要有吸附法、电渗析、膜过滤、离子交换、生物修复、化学沉淀等,其中吸附法因成本较低、易于规模化的操作、去除率较高且安全而被认为是有应用前景的修复技术[5]。生物炭是生物残体在高温环境中限氧或无氧热解产生的高度芳香化、富含炭素的固体[6],因其具备较高负电荷密度、多孔结构、较大表面积和丰富的官能团而对重金属表现出良好稳定的亲和力[7-8],是去除重金属污染物的一种有效材料[9],生物炭对镉的吸附能力已被证实[10]。当前已有较多生物炭吸附重金属的报道,Son等[11]通过热解废弃海洋大型藻类作

收稿日期:2024-07-22　　**修回日期**:2024-09-11
基金项目:山西省高等学校科技创新项目(2020L0160);山西省基础研究计划资助项目(20210302123378);山西农业大学科技创新基金项目(2020BQ16)
作者简介:陈一川(ORCID:0009-0000-4085-2206),硕士,研究方向:环境安全,E-mail: Chenyc_27@163.com
*通信作者:向云(ORCID:0009-0002-2880-6850),博士,副教授,E-mail: xiangyun@sxau.edu.cn

为原料开发了一种工程磁性生物炭,并掺杂了氧化铁颗粒,铁负载溶液的最佳浓度为0.025~0.05 mol·L^{-1}时,对Cd^{2+}去除量为69.37 mg·g^{-1}。有研究表明,原料和适宜的热解温度决定了生物炭的理化性质,而吸附性能和理化性质密切相关[12],赵建兵等[13]在800 ℃热解条件下制备的玉米秸秆生物炭,对水溶液中Cd^{2+}的吸附效果最好,吸附量为24.47 mg·g^{-1}。可见,筛选优质原料和探究热解反应温度是制备高性能生物炭的必要条件。除了原料和温度,生物炭的理化性质还可通过化学方式的活化作用来改变,即化学试剂与生物炭混合浸泡后,热解制备过程中发生氧化还原,从而影响生物炭孔隙结构和官能团等性质[14-15]。铁锰氧化物是一种Zeta电位高、化学性质稳定的新型吸附剂,但应用中出现强度较低、团聚性差等现象,因此,可将铁锰氧化物添加至生物炭,制备铁锰复合改性生物炭。Wang等[16]利用等温吸附模型分析得出铁锰改性生物炭的饱和吸附量要远高于未经改性的生物炭,秦艳敏等[17]研究发现铁锰改性桑树杆生物炭对铬的吸附量比普通生物炭提高了33.02%,研究结果都表明铁锰氧化物的加入在提高生物炭的吸附能力方面存在较大潜力。

我国是农业废弃物产生数量最多的国家[18],其中秸秆资源、粪便资源、食用菌菌渣等农业固废资源丰富,对固废资源的处理方法主要是肥料化和能源化利用或就地燃烧[19]。据报道,2017年全国食用菌总产量平均约为3.7×10^7 t,产出菌渣6.0×10^7 t[20],燃烧处理的菌渣不仅产生大量有害气体污染环境,而且造成数量庞大的资源浪费[21]。当前不同物源生物炭吸附Cd^{2+}的特性尚不明确,且吸附效率低。为了进一步实现农业废弃物生物炭在去除水中Cd^{2+}方面的高效应用,全面了解不同热解温度条件下不同农业废弃物生物炭的吸附性能和特性,本研究采用平菇菌渣、香菇菌渣、玉米秸秆、牛粪为原料,分别以300、400和500 ℃热解条件制备生物炭,采用BET(比表面积)、FTIR(傅里叶变换红外光谱)等方法对生物炭样品进行表征分析,通过吸附试验探究不同物源生物炭对水溶液中Cd^{2+}的吸附性能及特征,对综合吸附性能较好的生物炭进行负载铁锰氧化物改性,研究铁锰改性对生物炭吸附能力的作用效果,探索裂解温度、改性对生物炭吸附镉的特征,旨在为农业废弃物资源化利用以及污染水体中Cd^{2+}的修复提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备和改性

(1)生物炭的制备。本研究中选择的农业废弃物包括平菇菌渣、香菇菌渣、牛粪、玉米秸秆,均来自于山西农业大学试验生产基地。将原材料分别除去大颗粒杂质后清洁干净,在60 ℃温度条件下连续烘干48 h,粉碎过60目筛后装入100 mL耐高温瓷坩埚中,压实、密封干燥后放入马弗炉限氧热解2 h(热解温度设置300、400、500 ℃这3个梯度),放置冷却至室温后过60目筛保存备用。根据热解反应温度和生物质原料对生物炭进行命名,分别制得3种平菇菌渣生物炭(PGBC,分别命名为:PG300、PG400、PG500)、3种香菇菌渣生物炭(XGBC,分别命名为:XG300、XG400、XG500)、3种牛粪生物炭(NFBC,分别命名为:NF300、NF400、NF500)和3种玉米秸秆生物炭(YMBC,分别命名为:YM300、YM400、YM500)。

(2)平菇菌渣生物炭的铁锰改性。选择综合吸附性能较好的平菇菌渣生物炭进行负载铁锰氧化物改性。分别配制0.05 mol·L^{-1}的$FeCl_3\cdot6H_2O$溶液和0.15 mol·L^{-1}的$KMnO_4$溶液各100 mL,取500 ℃制备的平菇菌渣生物炭(PG500),按生物炭(PG500)、铁、锰的质量比为25∶1∶3的比例配置混合物,超声2 h后使用磁力搅拌器混匀,水浴蒸干,置于500 ℃的马弗炉中限氧热解30 min,干燥后过60目筛,制得铁锰改性平菇菌渣生物炭(FM-PG500)。

1.2 生物炭的表征

生物炭元素组成及含量分析通过元素分析仪(艾力蒙塔UNICUBE)测定分析,比表面积(BET)采用比表面积及孔隙分析仪(康塔AUTOSORB IQ),表面官能团采用傅立叶红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS20)分析。FTIR红外光谱主要官能团红外特征吸收峰如表1所示。

1.3 生物炭对溶液体系中Cd^{2+}的吸附试验

(1)吸附动力学试验:分别取0.1 g制备好的牛粪、玉米秸秆、平菇菌渣、香菇菌渣、铁锰改性平菇菌渣生物炭于离心管中,每组设置3个平行处理,加入50 mL浓度为20 mg·L^{-1}的Cd^{2+}溶液,恒

表1　FTIR红外光谱主要官能团红外特征吸收峰

Table 1　Infrared characteristic absorption peaks of main functional groups in FTIR infrared spectroscopy

波数/(cm^{-1}) Wave length	官能团 Functional group
700～975	芳香族C－H平面外弯曲振动
1000～1163	多糖类化合物C－O伸缩振动
1315～1350	酯C－O伸缩振动
1430～1470	脂肪族C－H弯曲变形振动
1600～1660	芳香族C=C伸缩振动或醌、酮、酰胺Ⅰ的C=O伸缩振动
2800～3000	脂肪族C－H伸缩振动
3200～3700	酚醇类化合物羟基－OH或胺分支N－H伸缩振动

温振荡器振荡(200 r·min^{-1}),在0、0.5、1、2、4、8、16及24 h分别取各部分中的上清液离心,离心完成后利用5 mL一次性注射器与0.45 μm水系滤膜组合对样品溶液进行过滤操作后,按一定比例进行稀释,稀释好的样品溶液用原子吸收光谱仪进行测定,利用测定数据计算不同生物炭对Cd^{2+}的平衡吸附量,根据准一级动力学方程和准二级动力学方程式对平衡吸附量数据进行拟合分析。

准一级动力学表达式:$\ln(Q_e-Q_t)=\ln Q_e-k_1t$　(1)

准二级动力学表达式:$\frac{t}{Q_t}=\frac{1}{K_2Q_e^{\ 2}}+\frac{t}{Q_e}$　(2)

吸附量计算公式:$Q_e=\frac{(C_0-C_e)\times V}{M}$　(3)

式(1)、(2)、(3)中:Q_t为在t时刻时生物炭对Cd^{2+}的吸附量(mg·g^{-1}),Q_e为吸附平衡时生物炭对Cd^{2+}的平衡吸附量(mg·g^{-1}),k_1(min^{-1})、k_2(g·mg^{-1}·min^{-1})分别是准一级动力学和准二级动力学的吸附速率常数;C_0为Cd^{2+}初始浓度(mg·L^{-1});C_e为达到吸附平衡时的浓度(mg·L^{-1});V表示溶液体积(L);M表示生物炭的质量(g)。

(2)吸附热力学试验。分别取0.1 g制备好的牛粪、玉米秸秆、平菇菌渣、香菇菌渣、铁锰改性平菇菌渣生物炭,加入50 mL浓度为10、20、40、60、80 mg·L^{-1}的Cd^{2+}溶液,恒温振荡(200 r·min^{-1})24 h,结束后取上清液离心,接着用厚度为0.45 μm水系滤膜对各上清液离心样品溶液逐个过滤,每组设置3个平行处理,利用测定数据计算不同生物炭对Cd^{2+}的平衡吸附量,研究生物炭的热力学吸附性能,根据Langmuir和Freundlieh等温吸附模型对数据进行拟合。

Langmuir等温吸附模型表达式:$Q_e=\frac{Q_mK_LC_e}{1+K_LC_e}$　(4)

Freundlieh等温吸附模型表达式:$Q_e=K_FC_e^{\frac{1}{n}}$　(5)

式(4)和(5)中:Q_m为生物炭对Cd^{2+}的饱和吸附量(mg·g^{-1}),K_L是Langmuir常数(L·mg^{-1}),可反应吸附强度大小,K_F(mg^{1-n}·L^n·g^{-1})、n为Freundlieh的常数,可反应吸附量的大小。

2　结果与分析

2.1　不同农业废弃物生物炭的理化特征

在300、400、500 ℃热解温度条件下制备的不同农业废弃物生物炭理化性质如表2所示。当热解温度由300 ℃升至500 ℃,PGBC、XGBC、YMBC和NFBC的产率均降低,产率降幅分别为15.6%、17.6%、7.50%和4.58%;而灰分增加,其增幅分别为10.2%、10.0%、18.8%和3.02%;比表面积和孔容均大幅增大,其中XGBC的比表面积增大12.9倍,孔容增大6倍,增幅最大。在500 ℃下制备的生物炭具有较高比表面积和丰富的孔径结构,为Cd^{2+}提供了更多结合位点。铁锰改性后FM-PG500比表面积减少6.78 m^2·g^{-1},孔容和孔径基本保持不变。

不同农业废弃物的元素组成如表3所示。随着裂解温度的升高,PGBC、XGBC、YMBC、NFBC的H含量分别下降1.47%、1.71%、1.84%、0.46%,N元素含量下降0.36%、0.28%、0.49%、0.37%,YMBC的H、N含量降低最显著。并且H/C值明显下降,炭化程度有所提升。和PG500相比,FM-PG500较改性前各元素含量均有降低,但O/C、H/C、(O+N)/C等元素比值均有不同程度的提高。

PGBC和FM-PG500、XGBC、YMBC、NFBC的FTIR图谱如图1中a、b、c、d所示,FTIR红外光谱波数及其对应主要官能团见表3。通过300、400、500 ℃热解制备的PGBC、XGBC、YMBC、NFBC均存在明显的吸收峰,说明制备的生物炭表面官能团丰富,同一种物料在不同温度制备得到的生物炭的官能团的数量和种类有所变化,生物炭的吸附性能随之受到影响[22]。FM-PG500在515～570、741～771 cm^{-1}出现新的吸收峰,为Mn-

表2 不同农业废弃物生物炭的产率和灰分及孔隙结构参数

Table 2 The productivity, ash content and pore structure parameters of biochar from different agricultural wastes

生物炭 Biochar	产率/% Yield	灰分/% Ash	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$) Specific surface area	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$) Pore volume	孔径/nm Aperture
PG300	50.5	25.3	3.40	0.024	26.1
PG400	40.0	31.7	6.58	0.037	16.3
PG500	35.0	35.5	16.00	0.050	20.5
XG300	51.5	20.3	1.35	0.005	38.6
XG400	39.9	27.6	2.12	0.009	17.5
XG500	34.0	30.4	17.40	0.030	21.0
YM300	50.1	23.9	2.32	0.011	31.5
YM400	44.5	37.4	3.52	0.014	25.3
YM500	42.6	42.7	19.30	0.023	12.2
NF300	84.4	72.2	3.95	0.026	18.0
NF400	83.3	73.5	6.35	0.033	16.6
NF500	79.8	75.2	9.37	0.036	15.4
FM－PG500	/	/	9.23	0.056	20.3

表3 不同农业废弃物生物炭的元素组成

Table 3 Elemental composition of biochar from different agricultural wastes

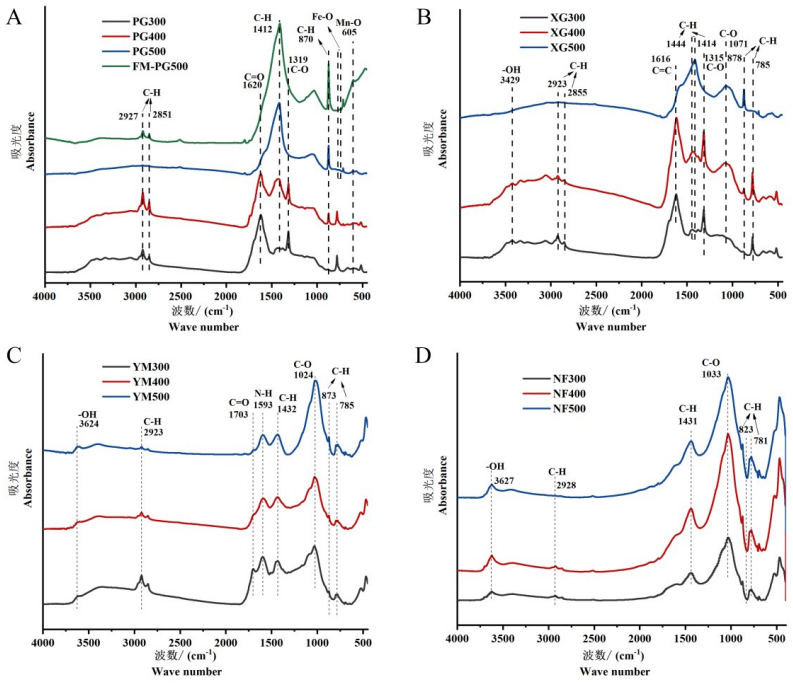
生物炭 Biochar	C/%	H/%	O/%	N/%	O/C	H/C	(O+N)/C
PG300	49.0±0.085Bb	3.12±0.059Ba	46.0±0.208Cb	1.69±0.025Ba	0.70	0.77	0.73
PG400	48.2±0.090Bc	2.45±0.054Ab	47.6±0.213Ca	1.53±0.040Ba	0.74	0.61	0.77
PG500	49.6±0.085Ba	1.65±0.041Ac	47.2±0.192Ca	1.33±0.040Bb	0.71	0.40	0.74
XG300	52.2±0.095Ab	3.49±0.048Aa	41.4±0.207Db	2.58±0.035Aa	0.60	0.80	0.64
XG400	51.3±0.105Ac	2.54±0.063Ab	43.6±0.240Da	2.39±0.035Ab	0.64	0.60	0.68
XG500	54.1±0.110Aa	1.78±0.057Ac	41.4±0.185Db	2.30±0.045Ab	0.57	0.40	0.61
YM300	40.4±0.095Ca	2.76±0.055Ca	55.6±0.247Bc	1.09±0.060Ca	1.03	0.82	1.06
YM400	29.0±0.085Cb	1.65±0.059Bb	68.5±0.172Bb	0.83±0.040Cb	1.77	0.68	1.80
YM500	23.8±0.095Cc	0.92±0.071Bc	74.6±0.245Ba	0.60±0.055Cb	2.35	0.46	2.37
NF300	9.9±0.095Da	0.96±0.059Da	87.9±0.168Ab	1.05±0.045Ca	6.65	1.16	6.74
NF400	8.8±0.085Db	0.74±0.059Ca	89.4±0.203Aa	0.86±0.045Cab	7.65	1.02	7.74
NF500	8.6±0.090Db	0.50±0.047Cb	90.0±0.174Aa	0.68±0.065Cb	7.86	0.69	7.92
FM－PG500	34.4±0.090C	1.24±0.058B	34.7±0.137D	1.00±0.040C	0.76	0.43	0.78

注:不同大写字母代表同一温度下不同生物炭间元素含量差异显著;不同小写字母代表同一生物炭在不同温度下元素含量差异显著;($P<0.05$)

Note:Different capital letters represent significant differences in element content among different Biochar at the same temperature; Different lowercase represent significant differences in elements of the biochar from the same source at different temperatures;($P<0.05$)

O、Fe-O这2种官能团[23],说明Fe和Mn都成功负载到PG-500中。

红外光谱波数对应的主要官能团和主要吸收峰相对强度如表4所示。PGBC在700～975、1430～1470、2800～3000 cm^{-1}处出现了3种C-H吸收峰,相对强度表现出随着裂解温度提高先增加后减少的趋势。PG300、PG400在2851 cm^{-1}、1620 cm^{-1}出现C=O伸缩振动峰,1319 cm^{-1}出现酯C-O的伸缩振动峰,500 ℃时C=O、C-O吸收特征峰均消失,说明500 ℃时酯C-O、C=O等含氧官能团化学键断裂,O等元素以气体或是其它的形式脱离。PGBC在700～975 cm^{-1},芳香族C-H相对强度为9.23%～12.8%,500 ℃时870 cm^{-1}处出现强度更高的芳香族C-H振动特征峰,芳香化程度提高,这与表1中的芳香性指标H/C随热解温度变化规律一致。XGBC在700～975 cm^{-1}处芳香族C-H



(a)PGBC和FM－PG500的红外光谱图;(b)XGBC的红外光谱图;(c)YMBC的红外光谱图;(d)NFBC的红外光谱图

(a)Infrared spectra of PGBC and FM－PG500; (b) Infrared spectra of XGBC; (c) Infrared spectra of YMBC; (d) Infrared spectra of NFBC

图1　不同农业废弃物生物炭的红外光谱图

Fig.1　Infrared spectra of biochar from different agricultural wastes

相对强度为10.9%～13.4%,相对强度随温度提高而增强。XG300在3429 cm^{-1}特征峰为羟基-OH的伸缩振动,相对强度31.4%,400和500 ℃时消失,-OH化学键断裂,O、H等元素以气体的形式在高温中损失。FM-PG500在700～975 cm^{-1}的C-H含量为27.0%,较PG500相对强度提高了14.2%,FM-PG500在2800～3000 cm^{-1}脂肪族C-H含量较PG500下降8.94%,铁锰改性后芳香族C-H的相对强度有所提升,C-O和脂肪族C-H相对强度有所下降,FM-PG500具备更高的芳香化程度。热解温度升至500 ℃,生物炭含氧官能团羟基-OH、C-O、C=O等含量均有下降的趋势,而C-H等含量上升趋势明显,整体芳香化程度提高,稳定性增强。

2.2　不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附动力学

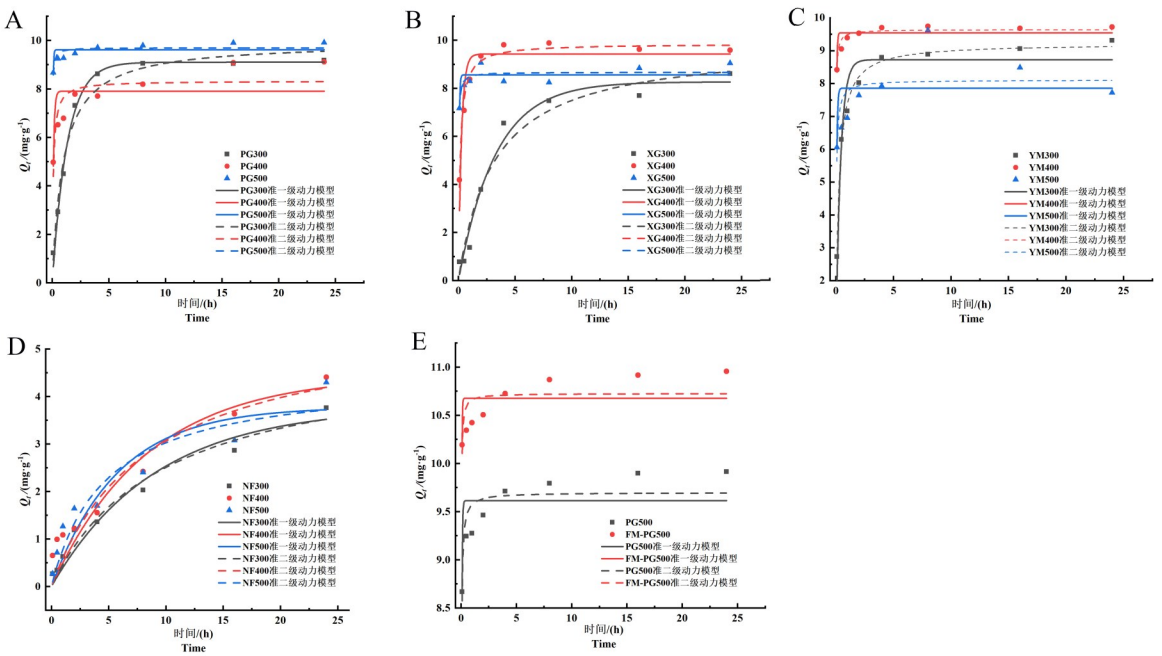
图2为PGBC、XGBC、NFBC、YMBC、FM-PG500在不同时间的Cd^{2+}吸附量。可以看出,不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附是一种较为典型的动力学吸附过程。PGBC、XGBC、YMBC均存在快速吸附阶段和吸附平衡阶段。在吸附反应开始后的1 h左右,生物炭对Cd^{2+}吸附量迅速提高,之后对Cd^{2+}的吸附量增长幅度开始逐渐缓慢。除NFBC外,其它农业废弃物生物炭均在24 h左右达到平衡吸附的阶段。500 ℃制备的平菇生物炭(PG500)的最大平衡吸附量分别比PG300和PG400高出8.0%和8.8%。香菇和玉米秸秆生物炭的最大平衡吸附量随裂解温度升高均表现为先升高后降低的变化,400 ℃制备的XG400和YM400平衡吸附量最大。牛粪生物炭未达到吸附平衡状态,且其吸附量显著低于其它生物炭。24 h时,PGBC、XGBC、YMBC、NFBC的最大平衡吸附量分别是9.91、9.58、9.72、4.40 $mg\cdot g^{-1}$,表现为PGBC＞YMBC＞XGBC＞NFBC。平菇生物炭(PG500)的平衡吸附量最大,对Cd^{2+}的吸附潜力最好,而经过铁锰改性的FM-PG500平衡吸附量为11.0 $mg\cdot g^{-1}$,较PG500提升11.0%。

准一级与准二级动力学模型的拟合参数如表5所示,PGBC、XGBC、YMBC、NFBC、FM-PG500准二级模型R^2值普遍大于准一级模型的R^2值,并且准二级模型拟合计算出的理论吸附量和试验结果值相近,说明准二级模型能更好的拟合不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附。这意味着本研究中不同生物废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附过程主要以化学吸附为主。

表4 不同农业废弃物生物炭FTIR光谱主要吸收峰相对强度

Table 4 Relative intensity of main absorption peaks in FTIR spectra of biochar from different agricultural wastes

生物炭 Biochar	波数/(cm^{-1}) Wave number						
	700～975	1000～1163	1315～1350	1430～1470	1600～1660	2800～3000	3200～3700
PG300	9.2%	—	21.3%	13.1%	34.4%	21.9%	—
PG400	13.8%	—	23.8%	25.3%	5.8%	31.3%	—
PG500	12.8%	24.8%	—	47.6%	—	14.9%	—
XG300	10.9%	—	17.0%	—	25.5%	15.2%	31.4%
XG400	13.4%	25.3%	15.7%	11.0%	20.7%	13.9%	—
XG500	15.9%	26.9%	—	33.9%	—	23.3%	—
YM300	8.3%	30.5%	—	13.0%	14.7%	12.8%	20.8%
YM400	13.0%	44.4%	—	14.2%	15.2%	13.2%	—
YM500	5.4%	32.7%	—	11.2%	11.5%	—	39.3%
NF300	21.0%	41.3%	—	15.9%	—	—	21.8%
NF400	23.7%	41.7%	—	14.2%	—	—	20.4%
NF500	31.1%	52.7%	—	10.3%	—	—	5.9%
FM－PG500	27.0%	30.2%	—	36.9%	—	5.9%	—



(a)PGBC对Cd^{2+}的动力吸附及模型拟合;(b)XGBC对Cd^{2+}的动力吸附及模型拟合;(c)YMBC对Cd^{2+}的动力吸附及模型拟合;(d)NFBC对Cd^{2+}的动力吸附及模型拟合;(e)PG500和FM－PG500对Cd^{2+}的动力吸附及模型拟合

(a)Dynamic adsorption and model fitting of Cd^{2+} by PGBC; (b) Dynamic adsorption and model fitting of Cd^{2+} by XGBC; (c) Dynamic adsorption and model fitting of Cd^{2+} by YMBC; (d) Dynamic adsorption and model fitting of Cd^{2+} by NFBC; (e) Dynamic adsorption and model fitting of Cd^{2+} by PG500 and FM－PG500

图2 不同农业废弃物生物炭和铁锰改性生物炭的动力吸附及模型拟合

Fig.2 Dynamic adsorption and model fitting of different agricultural waste biochar and ferromanganese modified biochar

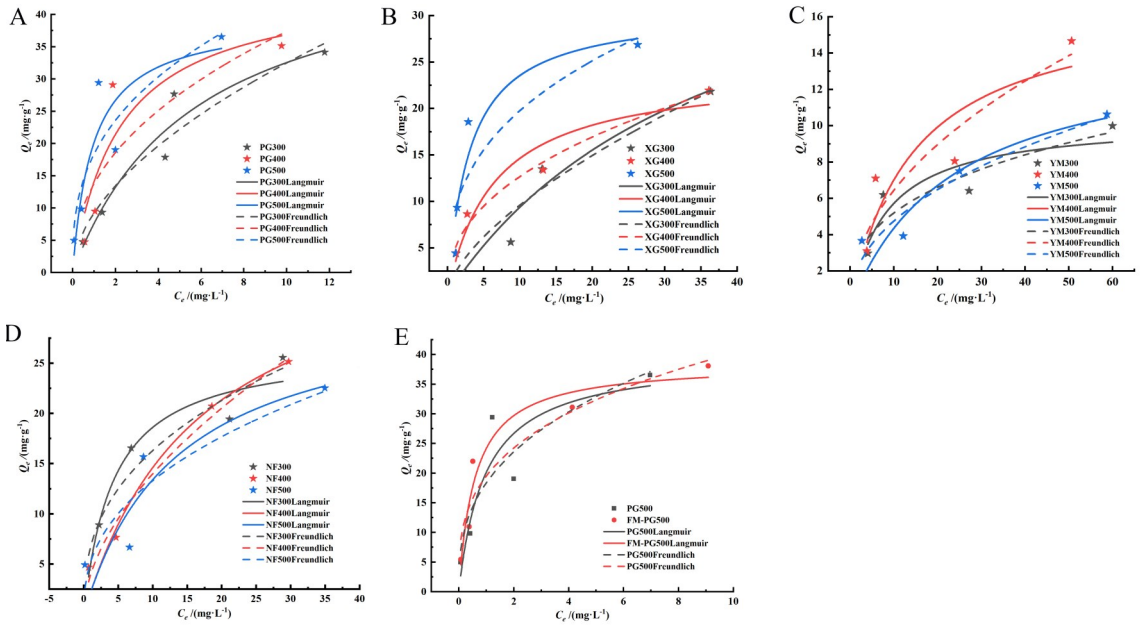
2.3 不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附热力学

不同农业废弃物生物炭的吸附等温线如图3所示,模型拟合参数如表6所示。PGBC、XGBC、YMBC、NFBC、FM-PG500对Cd^{2+}的吸附量均随平衡浓度提高而增加,其中在平衡浓度较低时其吸附量增长速度较快,随着平衡浓度逐渐升高,生物炭对Cd^{2+}的吸附量的增长也趋于平缓。FM-PG500的平衡吸附量由未改性前(PG500)的4.96～36.52 mg·g^{-1}提高至5.41～38.04 mg·g^{-1}。

表5　不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附动力学拟合参数

Table 5　Fitting parameters of adsorption kinetics of different agricultural waste biochar for Cd^{2+}

生物炭 Biochar	准一级动力学 Pseudo－first－order			准二级动力学 Pseudo－second－order		
	Q_e/(mg•g^{-1})	K_1/(min^{-1})	R^2	Q_e/(mg•g^{-1})	K_2/(g•mg^{-1}•min^{-1})	R^2
PG300	9.10	0.76	0.992	10.80	0.08	0.977
PG400	7.91	9.40	0.485	8.33	1.34	0.750
PG500	9.61	23.20	0.553	9.70	7.88	0.747
XG300	8.27	0.31	0.971	12.70	0.02	0.947
XG400	9.42	3.70	0.853	9.85	0.66	0.976
XG500	8.56	18.10	0.565	8.67	5.26	0.667
YM300	8.73	2.48	0.922	9.22	0.44	0.995
YM400	9.54	21.40	0.706	9.64	6.62	0.892
YM500	7.86	14.60	0.216	8.10	2.82	0.421
NF300	3.65	0.13	0.954	4.76	0.03	0.968
NF400	4.29	0.12	0.707	5.06	0.03	0.746
NF500	3.78	0.17	0.834	4.45	0.05	0.884
FM－PG500	10.70	31.00	0.232	10.70	15.20	0.444



(a)PGBC对Cd^{2+}的等温吸附及模型拟合;(b)XGBC对Cd^{2+}的等温吸附及模型拟合;(c)YMBC对Cd^{2+}的等温吸附及模型拟合;(d)NFBC对Cd^{2+}的等温吸附及模型拟合;(e)PG500和FM－PG500对Cd^{2+}的等温吸附及模型拟合

(a)Isothermal adsorption and model fitting of Cd^{2+} by PGBC; (b) Isothermal adsorption and model fitting of Cd^{2+} by XGBC (c) Isothermal adsorption and model fitting of Cd^{2+} by YMBC; (d) Isothermal adsorption and model fitting of Cd^{2+} by NFBC; (e) Isothermal adsorption and model fitting of Cd^{2+} by PG500 and FM－PG500

图3　不同农业废弃物生物炭和铁锰改性生物炭的等温吸附及模型拟合

Fig.3　Isothermal adsorption and model fitting of different agricultural waste biochar and ferromanganese modified biochar

由表6拟合参数可知,Langmuir和Freundlich模型均能描述300、400和500 ℃制备的不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附曲线,且模型拟合的最大等温Cd^{2+}吸附量与试验Cd^{2+}的吸附量差距较小。对于PGBC、XGBC和FM-PG500,Langmuir模型中的R^2值比Freundlich模型的大,Langmuir模型更适合描述PGBC、XGBC、FM-PG500对Cd^{2+}的吸附过程,PGBC、XGBC、FM-PG500吸附Cd^{2+}的过程符合单层吸附。而对于YMBC和NFBC,Freundlich模型的的R^2要大于Langmuir模型,

表6 不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附热力学模型拟合参数

Table 6 Fitting parameters of thermodynamic model for Cd^{2+} adsorption of biochar from different agricultural wastes

生物炭 Biochar	Langmuir			Freundlich		
	Q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	K_F/(mg^{1-n}·L^n·g^{-1})	n	R^2
PG300	51.3	0.173	0.915	9.2	1.82	0.888
PG400	45.0	0.453	0.728	13.7	2.30	0.583
PG500	39.5	1.040	0.758	18.3	2.75	0.746
XG300	44.8	0.027	0.840	2.2	1.57	0.860
XG400	24.1	0.155	0.975	4.9	2.40	0.886
XG500	30.7	0.330	0.852	8.9	2.89	0.710
YM300	26.7	0.231	0.934	8.4	3.15	0.948
YM400	39.6	0.058	0.948	3.8	1.75	0.988
YM500	31.5	0.074	0.663	4.1	2.01	0.981
NF300	10.3	0.125	0.708	2.4	2.90	0.768
NF400	17.0	0.071	0.704	2.2	2.11	0.809
NF500	14.6	0.043	0.733	1.7	2.24	0.873
FM−PG500	40.4	1.380	0.853	18.8	2.90	0.823

Freundlich模型更适合描述YMBC和NFBC对Cd^{2+}的吸附过程,YMBC和NFBC吸附Cd^{2+}的过程符合多分子层吸附。PGBC和XGBC对Cd^{2+}的吸附性能(K_L)均随温度的升高而增大,而YMBC和NFBC对Cd^{2+}的吸附能力(K_F)则呈现相反的趋势。不同生物炭的$1/n$值均小于1,且FM-PG500的$1/n$值小于PG500。几种农业废弃物相比,NFBC的饱和吸附量显著低于其它生物炭,这与NFBC较小的孔容和孔径有关。

2.4 生物炭的孔隙结构和吸附常数之间的相关分析

生物炭的孔隙结构与吸附模型的系数间的相关分析见表7和表8,存在显著相关关系的数据间的相关分析拟合见图4。由图表可知,在动力学模型中,孔容和吸附性能常数K_2呈显著正相关关系($P<0.05$),孔径与平衡吸附量Q_e呈显著正相关($P<0.05$)。在热力学模型中,孔容和吸附常数K_L、反应常数K_F均呈极显著正相关($P<0.01$)。

表7 孔隙结构与二级动力学模型吸附系数间的相关性分析

Table 7 Correlation analysis between pore structure and adsorption coefficient of second−order kinetic model

指标 Index	比表面积 Specific surface area	孔容 Pore volume	孔径 Aperture	K_2	Q_e
比表面积	1				
孔容	0.535	1			
孔径	−0.527	−0.507	1		
K_2	0.398	0.623*	−0.086	1	
Q_e	−0.164	−0.241	0.659*	0.339	1

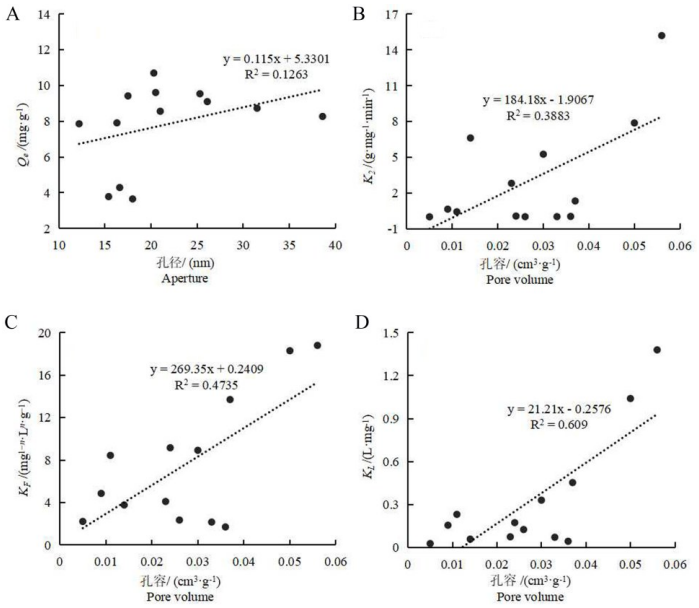
注:*和**分别表示在$P<0.05$水平显著相关和$P<0.01$水平极显著相关,表8同

Note:*and * * respectively indicate a significant correlation at the $P<0.05$ level and a highly significant correlation at the $P<0.01$ level, the same table 8

表8 孔隙结构与热力学模型吸附常数的相关性分析

Table 8 Correlation analysis between pore structure and thermodynamic model adsorption constants

指标 Index	比表面积 Specific surface area	孔容 Pore volume	孔径 Aperture	Q_m	K_L	K_F
比表面积	1					
孔容	0.535	1				
孔径	−0.527	−0.507	1			
Q_m	−0.009	0.045	0.438	1		
K_L	0.332	0.780**	−0.102	0.342	1	
K_F	0.320	0.688**	−0.044	0.538	0.922**	1



(a)孔径与Q_e的相关分析拟合;(b)孔容与K_2的相关分析拟合;(c)孔容与K_F的相关分析拟合;(d)孔容与K_L相关分析拟合

(a) Correlation analysis fitting between aperture and Q_e; (b) Correlation analysis fitting between pore volume and K_2; (c) Correlation analysis fitting between pore volume and K_F; (d) Correlation analysis fitting between pore volume and K_L

图4　孔隙结构参数与模型吸附系数的相关分析拟合

Fig. 4　Correlation analysis fitting of pore structure parameters and model adsorption coefficient

3　讨论

3.1　裂解温度对不同农业废弃物生物炭特性的影响

本研究中所制备的生物炭孔径在2～50 nm之间,为介孔结构[24]。当裂解温度由300 ℃升至500 ℃,PGBC、XGBC、YMBC、NFBC的比表面积和孔容大幅度增大,说明温度对生物炭结构存在显著的影响。另外,我们发现裂解温度升高,几种农业废弃物生物炭的H和N含量均呈现降低的趋势。H、N的含量都有降低的趋势可能是热解温度的提升促进了水分蒸发,同时易挥发的含氮物质(如NH_4^+、NO_3^-等)在升温过程中发生一系列的反应造成N元素含量下降[25]。随着裂解温度升高,生物炭H/C下降和(O+N)/C上升,可能是当热解温度为300 ℃时,温度较低,生物炭焦化不充分,孔隙分布不均匀,极性官能团的数量较少,而热解温度升至500 ℃,生物炭的孔隙形变过程逐渐加剧,表面粗糙程度提高,同时其元素组成表现为C元素含量升高,O元素含量降低[26]。本研究中生物炭元素含量变化表明500 ℃制备的生物炭芳香化的程度和极性提高,稳定性有所增强,这与Zhang等的研究结果基本一致[27]。另外,通过铁锰复合改性制备的FM-PG500比表面积大幅降低,这可能与改性过程中需再次高温热解,温度升高造成生物炭表面孔隙结构的坍塌有关[28],而C、H、O、N含量下降,H/C、(O+N)/C、O/C比值升高,可能由于铁锰改性活化了部分含氧等官能团,并且这有利于提高其对Cd^{2+}的吸附能力[29]。根据冉钟吕等[30]研究发现铁锰改性香蒲草生物炭具有丰富孔隙结构且对Cr^{6+}的去除率可达98.06%,也体现了铁锰负载提高了生物炭的极限吸附能力。

3.2　生物炭及铁锰改性对Cd^{2+}的吸附特征及其影响因素

本研究中PGBC、XGBC、YMBC均存在快速吸附阶段和吸附平衡阶段。在Cd^{2+}吸附初期时,不同生物炭对Cd^{2+}的吸附速率均较高,均存在快速吸附阶段,是由于吸附反应初期高浓度的Cd^{2+}产生较大的传质驱动力和生物炭表面充足的附着位点[31-32],随着吸附过程的进行,溶液中传质驱动力的减弱以及表面结合位点的减少使溶液中Cd^{2+}的吸附趋于缓慢。另外,不同农业废弃物生物炭对Cd^{2+}的吸附动力学表明生物炭对Cd^{2+}的吸附过程主要以化学吸附为主,这与目前已有研究结果相似[33-34]。热解温度越高制备的生物炭对Cd^{2+}的吸附量存在增大趋势,且不同生物炭对Cd^{2+}的吸附过程是以多分子层吸附为主导[35],YMBC、NFBC对Cd^{2+}的吸附过程以单分子层的吸附为

主,这与Ahmed等[36]研究结果相一致。

Freundlich和Langmuir等温吸附方程常用来描述炭化材料、土壤及其矿物组分对重金属离子的吸附情况[37],K_L值可描述对重金属离子的吸附强度,K_F值可反应对重金属离子的吸附容量,体现吸附剂的吸附能力[38]。本研究中热解温度300 ℃升至500 ℃,PGBC、XGBC、FM-PG500的K_L值大幅度增大,YMBC、NFBC的K_F值下降,说明500 ℃制备的PGBC和XGBC具备更大的吸附强度,且铁锰改性提高了PG500对Cd^{2+}的吸附能力。PGBC在动力学拟合及实际吸附过程中表现出较大的吸附量与其具备较大的孔径有关,孔容的大小直接影响了吸附初期的速率和吸附量以及平衡阶段吸附量的大小。而NFBC在24 h内未达到平衡状态且Q_e值显著小于其它生物炭,与其较小的孔隙结构相关。热力学模型中也显示生物炭的孔容大小与吸附反应的快慢和吸附量存在密切联系,根据拟合方程可知,当孔容每增加0.01 $cm^3 \cdot g^{-1}$,K_F增加2.93(图4),提高生物炭孔容可以促进吸附量的增加。Langmuir模型拟合结果显示,PG500和FM-PG500的最大吸附量分别为39.5 $mg \cdot g^{-1}$和40.4 $mg \cdot g^{-1}$,FM-PG500的比表面积和孔容较低,表现出更高的吸附能力,这种差异可能是FM-PG500具有的含氧官能团、可交换离子等更丰富。n为Freundlich指数,$1/n$为表示位点能的非均质性,$1/n$的值越小,表明吸附效果较好[39],本研究中不同生物炭的1/n值均小于1,表明不同农业废弃物和铁锰改性生物炭对Cd^{2+}的吸附过程都是有利吸附[40]。

4 结论

本研究结果表明:当裂解温度由300 ℃升至500 ℃,PGBC、XGBC、YMBC、NFBC的比表面积和孔容大幅度增大,孔容和孔径的大小与生物炭吸附速率和能力呈正相关关系,在该范围内,升温提高了生物炭的吸附性能,此外,生物炭的芳香化程度也有所提高,增强了生物炭整体稳定性。铁锰复合改性促进了生物炭中含氧官能团的活化,一定程度上提高了生物炭的极限吸附性能。PGBC、XGBC、FM-PG500以多分子层的化学吸附为主导,YMBC、NFBC以单分子层的化学吸附为主导。所选原材料中,平菇菌渣制备的生物炭对水溶液中Cd^{2+}的吸附潜力巨大,而铁锰复合改性有利于吸附性能的提高,研究结果为镉污染水体修复治理中吸附材料的选择和处理提供了一定程度的参考。

参 考 文 献

[1]Guo S Z, Duan N, Dan Z G, et al. g-C_3N_4 modified magnetic Fe_3O_4 adsorbent: Preparation, characterization, and performance of Zn(II), Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solution [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 258: 225-234.

[2]张海英. 土壤镉污染现状及防治技术的应用研究[J]. 低碳世界, 2023, 13(1): 42-44.
Zhang H Y. Present situation of cadmium pollution in soil and application of prevention and control technology [J]. Low Carbon World, 2023, 13(1): 42-44.

[3]朱建龙,徐伟杰,郭硕铖,等. 水体重金属污染危害及治理技术[J]. 现代农业科技, 2022(6): 129-132.
Zhu J L, Xu W J, Guo S C, et al. Hazard of heavy metal pollution in water and its treatment technology [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2022(6): 129-132.

[4]邓琳静,刘艳霖,幸嘉瑜,等. 水体重金属污染处理研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(19): 104-106, 114.
Deng L J, Liu Y L, Xin J Y, et al. Research progress in treatment of heavy metal pollution in water [J]. Guangdong Chemical Industry, 47(19): 104-106, 114.

[5]Wang R Z, Huang D L, Liu Y G, et al. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock [J]. Bioresource Technology, 2018, 261: 265-271.

[6]张海波,闫洋洋,程红艳,等. 平菇菌糠生物炭对水体中Pb^{2+}的吸附特性与机制[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3170-3181.
Zhang H B, Yan Y Y, Cheng H Y, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of Pb^{2+} in water on biochar derived from spent *Pleurotus ostreatus* substrate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3170-3181.

[7]Gong H B, Tan Z X, Huang K, et al. Mechanism of cadmium removal from soil by silicate composite biochar and its recycling [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409(32): 125022.

[8]Qiu Z, Tang J W, Chen J H, et al. Remediation of cadmium-contaminated soil with biochar simultaneously improves biochar's recalcitrance [J]. Environmental Pollution, 2020, 256: 113436.

[9]Qiu B B, Tao X D, Wang H, et al. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 155: 105081.

[10]Gao J, Zhao T K, Tsang D C W, et al. Effects of Zn in sludge-derived biochar on Cd immobilization and biological uptake by lettuce [J]. Science of the Total Environment, 2020, 714: 136721.

[11]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.

[12]Lakshmi D, Akhil D, Kartik A, et al. Artificial intelligence (AI) applications in adsorption of heavy metals using modified biochar[J]. Science of the Total Environment, 2021, 801: 149623.

[13]赵建兵,朱俊波,庄长福,等. 玉米秸秆生物炭对水中铅、镉的去除性能及作用机理研究[J]. 生物质化学工程,2022,56(4):15-24.
Zhao J B, Zhu J B, Zhuang C F, et al. Removal performance and mechanism of lead and cadmium in water by corn straw biochar [J]. Biomass Chemical Engineering, 2022, 56(4): 15-24.

[14]Shaheen S M, Niazi N K, Hassan N E, et al. Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: a critical review[J]. International Materials Reviews,2019,64(4):216-247.

[15]Hsieh C T, Teng H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions[J]. Carbon,2000,38(6):863-869.

[16]Wang H Y, Chen P, Zhu Y G, et al. Simultaneous adsorption and immobilization of As and Cd by birnessite-loaded biochar in water and soil [J]. Environmental Science and Pollution Research,2019,26(9):8575-8584.

[17]秦艳敏,王敦球,梁美娜,等. 桑树杆活性炭/铁锰氧化物复合吸附剂的制备及其对Cr(Ⅵ)的吸附[J]. 环境化学,2016,35(4):783-792.
Qin Y M, Wang D Q, Liang M N, et al. Preparation of mulberry stem activated carbon/Fe-Mn oxide composite sorbent and its effects on the adsorption of Cr(Ⅵ)[J]. Environmental Chemistry,2016,35(4):783-792.

[18]卢韵凝. 我国农业废弃物资源化利用现状及对策[J]. 南方农业,2022,16(6):212-214.
Lu Y N. Present situation and countermeasures of agricultural waste resource utilization in China [J]. South China Agriculture,2022,16(6):212-214.

[19]李贺,郭海滨,魏雅冬. 农作物秸秆及食用菌菌渣等农业废弃物资源化利用现状分析[J]. 现代农业研究,2022,28(5):17-19.
Li H, Guo H B, Wei Y D. Analysis on the resource utilization of agricultural waste such as crop straw and edible fungus residue [J]. Modern Agriculture Research, 2022, 28(5): 17-19.

[20]刘宁,张桂芹,王奉强. 菌糠的资源化研究与开发利用进展[J]. 安徽农业科学,2019,47(14):7-11.
Liu N, Zhang G Q, Wang F Q. Progress in research and development of spent mushroom substrate [J]. Anhui Agricultural Sciences,2019,47(14):7-11.

[21]Lou Z M, Sun Y, Bian S P, et al. Nutrient conservation during spent mushroom compost application using spent mushroom substrate derived biochar[J]. Chemosphere,2017,169:23-31.

[22]Xie R Z, Jin Y, Chen Y, et al. The importance of surface functional groups in the adsorption of copper onto walnut shell derived activated carbon[J]. Water Science and Technology, 2017,76(11/12):3022-3034.

[23]Li L, Lai C, Huang F L, et al. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides[J]. Water Research, 2019,160:238-248.

[24]He J Y, Li Y L, Wang C M, et al. Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by β-cyclodextrin polymers[J]. Applied Surface Science,2017,426:29-39.

[25]Tang Y, Alam M S, Konhauser K O, et al. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209: 927-936.

[26]张小玲,乔玉辉,李花粉. 玉米秸秆生物炭对溶液体系中不同重金属离子的吸附特性[J]. 中国农业大学学报,2018,23(5):15-21.
Zhang X L, Qiao Y H, Li H F. Adsorption of different heavy metal ions in solution system by corn stalk-based biochar[J]. Journal of China Agricultural University,2018,23(5):15-21.

[27]Zhang C, Shan B Q, Tang W Z, 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.

[28]Liu W J, Jiang H, Yu H Q. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(22): 12251-12285.

[29]Goh C L, Sethupathi S, Bashir M J, et al. Adsorptive behaviour of palm oil mill sludge biochar pyrolyzed at low temperature for copper and cadmium removal[J]. Journal of Environmental Management,2019,237:281-288.

[30]冉钟吕,苍岩,戴晨,等. 生物炭负载铁锰氧化物吸附去除Cr(Ⅵ)的试验研究[J]. 工业用水与废水,2022,53(4):28-33.
Ran Z L, Cang Y, Dai C, et al. Experimental study on removal of Cr(Ⅵ) by adsorption of iron and manganese oxides supported by biochar [J]. Industrial Water and Wastewater, 2022,53(4):28-33.

[31]计海洋,汪玉瑛,吕豪豪,等. 不同炭化温度制备的蚕丝被废弃物生物炭对重金属Cd^{2+}的吸附性能[J]. 应用生态学报,2018,29(4):1328-1338.
Ji H Y, Wang Y Y, Lü H H, et al. Cadmium adsorption by biochar prepared from pyrolysis of silk waste at different temperatures[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018, 29(4):1328-1338.

[32]Chen H B, Yang X, Gielen G, et al. Effect of biochars on the bioavailability of cadmium and di-(2-ethylhexyl) phthalate to *Brassica chinensis* L. in contaminated soils[J]. Science of the Total Environment,2019,678:43-52.

[33]郜礼阳,邓金环,唐国强,等. 不同温度桉树叶生物炭对Cd^{2+}的吸附特性及机制[J]. 中国环境科学,2018,38(3):1001-1009.
Gao L Y, Deng J H, Tang G Q, et al. Adsorption characteristics and Mechanism of Cd^{2+} on biochar with

different pyrolysis temperatures produced from eucalyptus leaves[J]. China Environmental Science, 2018, 38(3): 1001-1009.

[34]Fu Y H, Shen Y F, Zhang Z D, et al. Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption[J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 1567-1577.

[35]邓金环,郜礼阳,周皖婉,等. 不同温度制备香根草生物炭对Cd^{2+}的吸附特性与机制[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2): 340-349.
Deng J H, Gao L Y, Zhou W W, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of Cd^{2+} in biochar derived from vetiver grass under different ptrolysis temperatures [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(2): 340-349.

[36]Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater [J]. Bioresource Technology, 2016, 214: 836-851.

[37]Tran H N, You S J, Hosseini-Bandegharaei A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review [J]. Water Research, 2017, 120: 88-116.

[38]Sheha R R, Metwally E. Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1-2): 354-361.

[39]Yao Y, Gao B, Chen J J, et al. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential [J]. Bioresource Technology, 2013, 138: 8-13.

[40]Ma Y F, Li P, Yang L, et al. Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 196: 110550.

Preparation of biochar from different agricultural wastes and its adsorption characteristics for Cd^{2+}

Chen Yichuan[1], Cao Peili[1], Hu Wenhua[1], Song Chunlei[2], Liang Wen[3], Xiang Yun[1*], Lei Yong[1]

(*1.College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Taiyuan 030801, China; 2.Linfen Environmental Monitoring Center, Linfen 041000, China; 3. Yuncheng Municipal Ecology and Environment Bureau, Yuncheng 044000, China*)

Abstract: [Objective] The objective of this study was to explore the adsorption characteristics of biochar derived from different agricultural wastes for Cd^{2+} and to provide theoretical basis and technical support for the resource utilization of agricultural waste and remediation of Cd^{2+} in the environment. [Methods] Biochar was produced from *Pleurotus ostreatus* residue (PG), *Lentinus edodes* residue (XG), corn straw (YM), and cow dung (NF) using oxygen-limited pyrolysis at temperatures of 300, 400, and 500 ℃, resulting in 12 distinct biochar variants: PG (PG300, PG400, PG500), XG (XG300, XG400, XG500), NF (NF300, NF400, NF500), and YM (YM300, YM400, YM500). The biochar with the highest adsorption property, PG500, was subsequently modified with iron manganese composite (FM-PG500). The physical and chemical properties of the biochar were characterized using BET, FTIR and other methods, focusing one their adsorption properties for Cd^{2+}. [Results] Our results demonstrated that the yield of all four biochar types decreased with increasing pyrolysis temperature, while ash content, specific surface area, and pore volume exhibited an opposite trend. The relative content of aromatic functional groups increased, which implied enhanced structural stability. FM-PG500 displayed the highest aromaticity and Cd^{2+} adsorption capacity. The adsorption process followed quasi second order kinetics. The adsorption of PGBC, FM-PG500, and XGBC fitted the Langmuir model, indicating monolayer chemical adsorption, whereas YMBC and NFBC adhered to the Freundlich model, indicating multi molecular layer chemical adsorption. In thermodynamic studies, at a Cd^{2+} concentration of 10～80 $mg \cdot L^{-1}$, FM-PG500's equilibrium adsorption capacity increased from 4.96～36.52 $mg \cdot g^{-1}$ to 5.41～38.04 $mg \cdot g^{-1}$ compared to PG500. In kinetics experiments at a Cd^{2+} concentration of 20 $mg \cdot L^{-1}$, FM-PG500 achieved an 11.0% increase in adsorption capacity over PG500. [Conclusion] Biochar derived from agricultural waste demonstrated significant potential for Cd^{2+} removal from water. The modification with iron-manganese oxide altered the physical and chemical properties of biochar, enhancing its adsorption capabilities.

Keywords: Preparation of biochar, Adsorption characteristics, Cd^{2+}, Agricultural wastes, Iron-manganese composite modification

(编辑:吕俊俐)