



司马卫平,瞿江,邓文祺.改性酒糟生物炭制备及其对Ni(Ⅱ)去除[J].能源环境保护,2025,39(6):116-125.

SIMA Weiping, QU Jiang, DENG Wenqi. Preparation of Modified Distiller's Grains Biochar for Ni(Ⅱ) Removal[J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(6): 116-125.

移动扫码阅读

改性酒糟生物炭制备及其对Ni(Ⅱ)去除

司马卫平^{1,*}, 瞿江², 邓文祺¹

(1. 四川轻化工大学土木工程学院, 四川自贡 643000;

2. 四川轻化工大学化学与环境工程学院, 四川自贡 643000)

摘要: 重金属镍(Ni)污染对生态环境和人体健康危害显著, 传统处理技术存在成本高、易造成二次污染等局限。生物炭作为绿色吸附材料备受关注, 通过改性可提升其吸附性能。采用酒糟为生物质原材料, 通过热解温度调控与投加不同物质相结合的方式进行改性, 制备了Mg/Al层状双氢氧化物改性生物炭(E-Mg/Al-LDH BC), 系统考察了其对Ni(Ⅱ)的吸附性能及作用机理。研究发现, E-Mg/Al-LDH BC对Ni(Ⅱ)的吸附效果受多种因素影响, 其中在pH为6时吸附效果最佳, Ni(Ⅱ)的吸附量可达78.10 mg/g, 去除率高达97.62%; 当生物炭投加量为1.25 g/L时, 对于初始浓度在25~150 mg/L范围内的Ni(Ⅱ)溶液表现出良好的吸附性能。通过吸附等温线和动力学分析可知, Langmuir模型能良好拟合吸附等温线, 证实该吸附过程以单分子层吸附为主; 吸附曲线与准二级吸附动力学模型的高度契合, 则表明化学吸附主导吸附进程。此外, 借助FTIR、SEM-EDS Mapping等表征手段分析发现, E-Mg/Al-LDH BC对Ni(Ⅱ)的吸附主要通过络合作用实现, 同时还伴有离子交换和π-重金属相互作用机制。旨在为生物炭在重金属吸附领域的应用提供理论和技术支持, 同时为实际环境污染修复工作提供新的思路。

关键词: 环境修复; 酒糟生物炭; 改性吸附材料; 吸附性能; Ni(Ⅱ)

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)06-0116-10

Preparation of Modified Distiller's Grains Biochar for Ni(Ⅱ) Removal

SIMA Weiping^{1,*}, QU Jiang², DENG Wenqi¹

(1. School of Civil Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Nickel (Ni), a heavy metal, poses a significant threat to both the ecological environment and human health. Traditional treatment technologies are limited by high costs and the potential for secondary pollution, which severely restricts their widespread application. Biochar, recognized as a green adsorbent material, has attracted considerable attention in recent years. Its adsorption performance can be effectively enhanced through modification, offering a promising alternative for heavy metal remediation. Against this backdrop, this study used distiller's grains as the biomass feedstock. By combining pyrolysis temperature regulation with the addition of specific substances, Mg/Al layered double hydroxide modified biochar (E-Mg/Al-LDH BC) was successfully synthesized. A systematic study was conducted on its performance and underlying mechanism for the adsorption of Ni(Ⅱ) ions,

focusing on factors such as pH, initial concentration, and biochar dosage. The study found that the adsorption efficiency of E-Mg/Al-LDH BC for Ni(Ⅱ) was influenced by multiple factors. The optimal adsorption occurred at pH 6, with a capacity of 78.10 mg/g and a removal rate of 97.62%. Lower pH values resulted in reduced efficiency, reflecting competition between H⁺ and Ni(Ⅱ) ions in solution. When the biochar dosage was 1.25 g/L, it maintained excellent adsorption performance for Ni(Ⅱ) solutions with initial concentrations ranging from 25 to 150 mg/L. Adsorption isotherm and kinetic analyses indicated that the Langmuir model fit the experimental data better than the Freundlich isotherm model, suggesting a monolayer adsorption mechanism. The strong fit with the pseudo-second-order kinetic model further indicated that chemical adsorption was the dominant process. FTIR analysis showed that after E-Mg/Al-LDH BC adsorbed Ni(Ⅱ), —OH groups may participate in surface precipitation or complexation. Enhanced C—O and O—H signals, along with weakened C=O peaks, suggested surface complexation and possible π-Ni(Ⅱ) interactions. SEM-EDS mapping analysis revealed a high surface accumulation of Ni, with elements such as Al, P, O, and Mg potentially playing roles in its removal. In summary, the adsorption of Ni(Ⅱ) by E-Mg/Al-LDH BC is primarily driven by complexation, with ion exchange and π-Ni(Ⅱ) interactions contributing to the overall efficiency. This study elucidates the adsorption characteristics and mechanisms of E-Mg/Al-LDH BC for Ni(Ⅱ) and offers theoretical and technical support for the application of this modified biochar in heavy metal remediation. The findings provide innovative insights for practical environmental remediation and lay the groundwork for developing green and efficient treatment technologies.

Keywords: Environmental remediation; Distiller's grains biochar; Modified adsorption materials; Adsorption performance; Ni(Ⅱ)

0 引言

我国是白酒的主要消费国和生产国,据国家统计局的数据分析,在2022年,白酒的生产量已达到6.71亿L,随之产生超过1800万t酒糟废弃物^[1]。这些酒糟含水量高达70%~85%,且富含大量微生物菌群,若未经处理直接排放,会引发水体富营养化,造成鱼类等水生生物窒息死亡,同时还会破坏土壤微生物群落结构,影响土壤肥力^[2]。酒糟中纤维素、半纤维素含量超50%,蛋白质含量丰富,且重金属含量远低于土壤环境背景值,是极具潜力的生物质资源^[3~4],若能合理利用,可创造巨大价值。与此同时,我国电镀冶金、采矿化工、皮革制造、机械制造等工业的迅速发展,不可避免地产生了一些含重金属离子的废水^[5]。水生环境中的重金属污染物不仅直接危害水生生态系统,而且由于其毒性、持久性、不可生物降解性和生物蓄积性等特点^[6],通过食物链间接威胁人类健康^[7~8],特别是Ni(Ⅱ)。过量的Ni会影响细胞的功能,也会导致人类和动物的肺纤维化或鼻癌^[9]。因此,有效去除废水中的重金属对于保护生态系统和人类健康至关重要。

传统的生物炭原材料存在吸附容量低、吸附选择性差、机械强度差和稳定性差等缺点^[10],限制了其在污染治理方面的应用,亟须通过改性手段优化其性能,以提高吸附能力。层状双氢氧化物(LDH)由于其较大的比表面积和高离子交换能力而被广泛应用于去除水体中的重金属^[11],其独特的层状结构使其能够通过离子交换、表面络合等作用高效捕获水中的重金属离子,例如Cr(VI)、Ni(Ⅱ)等。近年来,研究者通过复合改性进一步拓展了LDH的应用潜力。BAK等^[12]制备新型LDH@BC复合材料,对水溶液中的Ce³⁺表现出高效吸附能力,证实了LDH与生物炭(BC)复合的可行性与优势。然而,LDH自身存在显著的结构局限性,其层间堆积紧密,结构相对聚拢,导致水力导电性较弱,严重制约了其在实际水体净化中的应用范围。针对该问题,学者逐渐聚焦于载体复合的研究方向,即通过引入多孔支撑材料改善LDH的分散性与传质效率。其中,BC因天然的孔隙结构和丰富的表面官能团成为理想的复合载体。研究表明,将LDH均匀分散于BC的表面和通道中,可借助BC的多孔特性为其提供更大的活性表面积,不仅能有效减弱LDH的聚集程度,

保证其均匀分布,还能保留材料的比表面积并增加表面官能团数量,从而协同提升对重金属污染物的吸附能力^[13]。通过结合二者的结构优势,LDH@BC 复合材料已成为重金属污染治理领域的重要研究方向。尽管 LDH@BC 复合材料展现出良好的应用前景,但现有研究仍存在优化空间:一方面,载体材料的选择多集中于常规生物质,针对特定废弃物的高值化利用研究较少;另一方面,单一复合改性对吸附性能的提升仍有局限,亟须引入协同改性剂进一步增强材料与重金属的靶向结合能力。针对上述现状,本研究以酒糟废弃物处置与重金属污染治理双重难题为切入点,提出“以废治废”的策略。以酒糟为生物质原料,在缺氧环境下通过投加 Mg/Al 源和乙二胺四乙酸(EDTA),经高温热解制备 EDTA 协同改性的 E-Mg/Al-LDH BC 复合材料。其中,EDTA 作为强效

螯合剂,可与重金属快速形成稳定配合物^[14],与 LDH@BC 的吸附作用形成协同效应;酒糟基生物炭的引入,既能解决 LDH 聚集和水力传导性差的问题,又能实现废弃物的资源化利用。本研究旨在通过上述改性策略,制备高性能的 E-Mg/Al-LDH BC 复合材料,系统探究其对污水中 Ni(Ⅱ) 的吸附性能与作用机制,最终实现酒糟废弃物的高值化利用与重金属污染高效治理的双重目标。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究实验药品均为分析纯和优级纯,见表 1。采用国标《水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法》(GB/T 11910—1989)测定重金属 Ni(Ⅱ),通过扫描电子显微镜(SEM)和氮气吸附脱附分析对生物炭的表面形貌、比表面积和孔径进行表征分析。

表 1 实验药品列表

Table 1 List of experimental reagents

药品	化学式	纯度	生产厂家
乙二胺四乙酸二钠	Na ₂ EDTA	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
六水合氯化镁	MgCl ₂ ·6H ₂ O	AR	成都市科隆化学有限公司
碘化钾	KI	AR	成都市科隆化学有限公司
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	AR	成都市科隆化学有限公司
柠檬酸铵	(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	AR	成都市科隆化学有限公司
六水合氯化铝	AlCl ₃ ·6H ₂ O	AR	广东光华科技股份有限公司
碘	I ₂	AR	广东光华科技股份有限公司
氢氧化钠	NaOH	AR	成都金山化学试剂有限公司
镍	Ni	GR	上海捷世凯生物科技有限公司
硝酸	HNO ₃	GR	重庆川东化工有限公司
丁二酮肟	(CH ₃) ₂ C ₂ (NOH) ₂	AR	重庆川东化工有限公司
高锰酸钾	KMnO ₄	AR	成都市科隆化学有限公司
氯化钠	NaCl	AR	成都市科隆化学有限公司
氯化钾	KCl	AR	成都市科隆化学有限公司
硫代硫酸钠	Na ₂ S ₂ O ₃	AR	成都市科隆化学有限公司
海藻酸钠	(C ₆ H ₇ NaO ₆) _n	AR	成都市科隆化学有限公司
四氧化三铁	Fe ₃ O ₄	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
氯化钙	CaCl ₂	AR	成都市科隆化学有限公司

1.2 改性酒糟生物炭制备方法

配制 200 mL 由 MgCl₂·6H₂O 和 AlCl₃·6H₂O (摩尔比为 3:1) 组成的溶液。将 20 g 酒糟粉末逐渐添加到该混合液中,对组合物进行超声波清

洗,确保酒糟粉末均匀分散在 MgCl₂ 和 AlCl₃ 混合溶液中。分散均匀后,将混合物置于磁力搅拌器,在室温下搅拌 4 h。随后,向其中逐渐滴加 200 mL 1.2 mol/L NaOH 和 0.05 mol/L Na₂EDTA 溶液,继

续搅拌 24 h, 离心并弃去上清液。使用去离子水洗涤残渣 3 次, 将清洗后的物质在 80 ℃ 的烘箱中干燥 24 h, 研磨后过 100 目筛。将所得产物置于管式炉中, 以 10 ℃/min 的加热速率升至 600 ℃ 并持续 2 h, 冷却至室温后, 所得产物为 Mg/Al 层状双氢氧化物改性生物炭, 记为 E-Mg/Al-LDH BC。

将 2 g 高锰酸钾与 5 g BC 溶于 100 mL 去离子水, 将混合物转移至 60 ℃ 摆床 150 r/min 混合 3 h。反应完成后抽滤, 所得固体于 80 ℃ 干燥箱中干燥 24 h 至恒重, 研磨过 100 目筛, 所得产物为 KMnO₄ 改性生物炭, 密封备用。

将 6.5 g KCl/NaCl(质量比 1 : 1)与 3 g 酒糟粉末溶于 30 mL 去离子水, 浸泡 12 h, 其中最后 1 h 加 1 g Na₂S₂O₃; 反应完成后抽滤所得固体于 80 ℃ 干燥箱中干燥 12 h, 研磨后装至坩埚舟放入管式炉, 以 10 ℃/min 加热速率升至目标温度并保温 2 h; 冷却至室温, 产物用去离子水冲洗, 60 ℃ 干燥, 研磨过 100 目筛, 所得产物为 Na₂S₂O₃ 改性生物炭, 密封备用。

将 3.0 g 海藻酸钠溶于 150 mL 超纯水中, 机械搅拌溶解, 添加 3.0 g Fe₃O₄ 快速搅拌 2 h; 6.0 g BC 加至 150 mL 蒸馏水搅拌 2 h, 所得悬浮液加入上述溶液中快速搅拌 4 h; 混合液用滴定管滴入 0.2 mol/L CaCl₂ 溶液中交联固化 6 h; 过滤后用超纯水冲洗滤渣 8 次, 60 ℃ 烘干, 所得产物为 CA@Fe₃O₄ 改性生物炭, 密封备用。

稻壳与 BC(质量比 1 : 1)混合装至坩埚舟, 放入管式炉, N₂ 氛围中以 10 ℃/min 加热速率升至目标温度, 保温 2 h 后冷却至室温; 研磨过 100 目筛, 所得产物为稻壳改性生物炭, 密封备用。

2 结果与分析

2.1 改性酒糟生物炭制备参数优化

酒糟生物炭的吸附性能受热解温度和改性物质种类显著影响。本研究考察了热解温度(400~800 ℃)和改性物质对生物炭样品吸附 Ni(Ⅱ) 性能的影响。

静态吸附实验是将 25 mg 吸附剂加入 Ni(Ⅱ) 溶液中, Ni(Ⅱ) 的初始浓度为 100 mg/L, 温度为 25 ℃, 搅拌速度为 200 r/min, 搅拌 24 h。由图 1 可知, 分析热解温度对吸附性能的影响, 研究表明 600 ℃ 是 Ni(Ⅱ) 吸附的最佳热解温度。然后测定不同改性物质制备的生物炭对 Ni(Ⅱ) 的吸附性能。可以发现 E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(Ⅱ) 的吸附

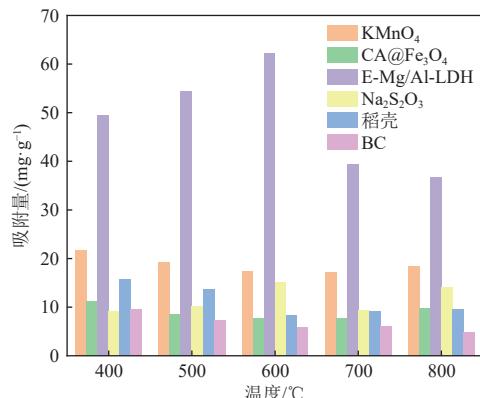


图 1 不同制备条件对吸附性能的影响

Fig. 1 Effects of different preparation conditions on adsorption performance

性能最为突出, 吸附量为 62.3 mg/g。这是由于 E-Mg/Al-LDH BC 凭借 EDTA 的螯合作用、离子交换与载体孔隙的协同优势^[14], 而其他材料因作用机制单一或缺乏协同效应, 吸附量相对较低。

2.2 改性酒糟生物炭表征分析

2.2.1 比表面积及孔隙结构

比表面积是影响生物炭吸附重金属的重要因素之一。更大的比表面积可以提供更多可接触的重金属结合位点, 从而直接增强生物炭的吸附能力。较大的比表面积可以促进重金属从溶液向生物炭表面扩散, 从而产生更快的吸附动力学。因此, 具有较大比表面积的生物炭在吸附净化水溶液中的重金属方面通常表现较好^[15]。

采用 N₂ 吸附/解吸等温线对改性前后生物炭的比表面积和孔隙结构进行分析, 其结果如图 2 和表 2 所示。图 2(a) 为 BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 的 N₂ 吸附和解吸等温线, 二者等温线均为Ⅳ型吸附等温线。相对压力较低时, N₂ 吸附迅速增加, 说明 BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 表面存在微孔, 发生单分子层吸附。随着相对压力的增大, 曲线斜率减小, 由单层吸附逐渐转变为多层吸附^[16]。在相对压力 P/P₀ 为 0.45~1.00 时, BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 曲线均出现 h3 型滞回, 说明样品中存在发育良好的介孔结构, 存在毛细聚结^[17]。h3 型滞回等温线中没有明显的饱和吸附平台, 说明生物炭改性前后孔隙结构不规则。从图 2(b) 的孔径图中可以看出, BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 的孔径主要分布在 2~35 nm 之间, 即 BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 均为介孔材料。由表 2 可知, E-Mg/Al-LDH BC 的比表面积(S_{BET})约为改性前的 4 倍, 同时孔体积增大、平均孔径减小, 这表明改性后的生物炭表面形成

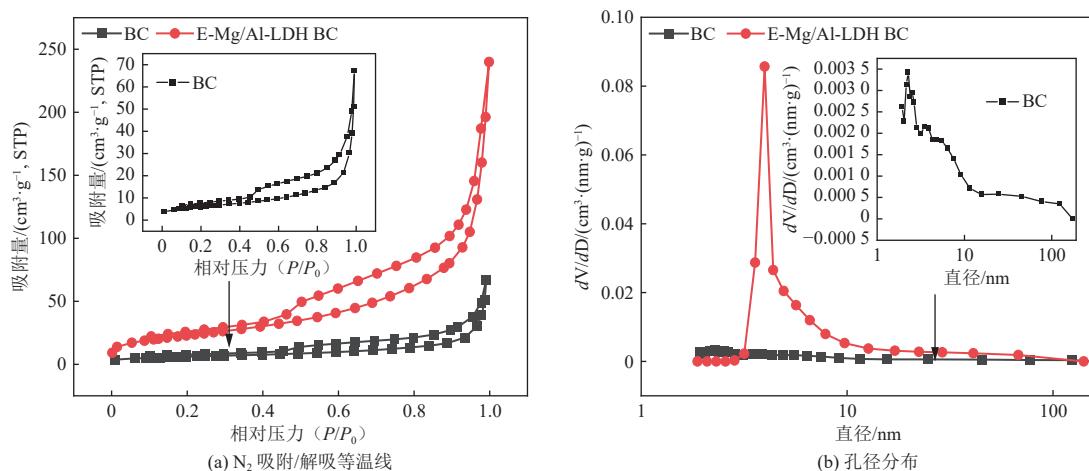
图 2 N_2 吸附/解吸等温线和孔径分布Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions

表 2 吸附剂的比表面积及孔隙结构数据

Table 2 Specific surface area and pore structure data of adsorbents

吸附剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
BC	21.34	0.09	18.29
E-Mg/Al-LDH BC	82.81	0.31	14.80

了更多孔隙。这是因为 E-Mg/Al-LDH 的层状结构减少了生物炭孔隙堵塞, 其分散性提升可以暴露更多原有孔隙; 同时 LDH 自身的多孔特性与生物炭孔隙共同作用, 增加了整体比表面积和氮气吸附位点, 从而增强吸附量^[13]。

2.2.2 表面微观形貌

使用 SEM 对 BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 进行表面形貌观测, 图 3(a)(c)(e)为 BC 的图像, 图 3(b)(d)(f)为 E-Mg/Al-LDH BC 的图像。

由图 3(a)(c)(e)可知, BC 表面比较完整光滑, 孔隙结构较少, 颗粒间距离较小, 结构紧凑。由图 3(b)(d)(f)可知, 经过改性之后, E-Mg/Al-LDH BC 表面变得比较粗糙, 具有丰富的多孔结构, 原本光滑的表面形态明显被破坏, 并且表面出现部分塌陷, 生物炭表面出现较多孔隙和颗粒物质, 表面变得松散。其中小而粗糙的颗粒形成了大量不规则的聚集体, 蓬松颗粒堆积物仍具有较大的孔隙结构, 颗粒之间的间隔增大, 活性位点增多, 这可能是由于煅烧后 LDH 附着在生物炭表面, 并且颗粒分布均匀^[18], 从而增加比表面积和孔隙占用率, 提供更多的结合位点, 增强改性材料对重金属的吸附效果^[19]。根据 SEM 图, 改性后生物炭原表面结构被破坏, 物理化学特性发生了明显变化。

3 改性酒糟生物炭对 Ni(II) 吸附性能影响及机理分析

3.1 改性酒糟生物炭对 Ni(II) 吸附性能影响

本研究主要探索了改性生物炭的投加量、Ni(II) 初始浓度、pH 对 Ni(II) 吸附性能的影响, 并分析改性生物炭反应 24 h 后的 Ni(II) 去除率和吸附容量。

如图 4(a)所示, 与 BC 相比, E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的去除率更高, 当 E-Mg/Al-LDH BC 的投加量从 0.25 g/L 增加到 1.50 g/L, Ni(II) 去除率逐渐从 38% 升高到 98%, 并在 1.25 g/L 时趋于平衡, 去除率为 98.15%。同时, BC 对 Ni(II) 的最大去除率为 26.8%。这可能归因于改性生物炭的活性位点数量的增加和多孔表面积的增大^[20]。然而, 当吸附剂投加量过高时, 继续增加投加量对 Ni(II) 吸附量无显著提升。后续实验皆以 1.25 g/L 为生物炭投加量。如图 4(b)所示, 研究 Ni(II) 初始浓度对吸附的影响, 在初始浓度为 25~150 mg/L 时, BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 吸附量皆呈上升趋势, 且 E-Mg/Al-LDH BC 在 100 mg/L 时上升趋势缓慢, 其值为 79.4 mg/g, 去除率达到最高之后又呈下降趋势, 其原因可能是吸附剂表面的结合位点已经趋于饱和, 导致吸附效果下降^[21]。pH 是影响吸附剂表面电荷的重要参数之一, 在不同的 pH 水平下, 吸附剂和溶剂之间会发生不同的质子化或去质子化反应, 从而引起吸附剂表面电荷的改变, 影响吸附效果^[22]。为避免 pH 过高造成重金属沉淀, 研究了初始 pH(2.0~7.0) 对 Ni(II) 吸附的影响。如图 4(c)所示, 随着 pH 从 2.0 增加到 7.0, BC

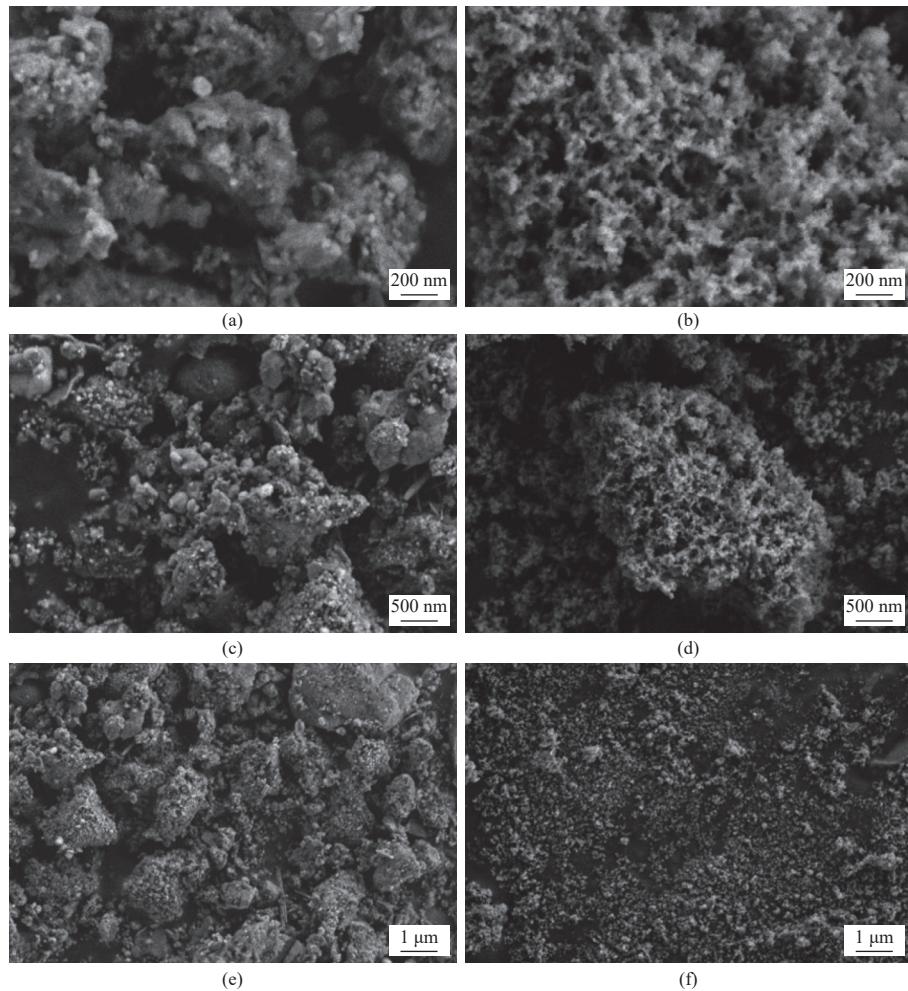


图 3 BC(a、c、e)与 E-Mg/Al-LDH BC(b、d、f)的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of BC (a, c, e) and E-Mg/Al-LDH BC (b, d, f)

和 E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的吸附容量和去除率均得到提升。在 pH=2.0 时, 对 Ni(II) 的吸附效率最低, 反映了溶液中的 H⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附存在竞争关系。在较低的 pH 下, H⁺ 的增加导致氨基上的质子化程度增加, 从而增强了 Ni²⁺ 的静电排斥^[23]。当 pH≥6.0 时, 其吸附量和去除率趋于平衡, 达最佳状态。E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的吸附量从 7.4 mg/g 升至 78.1 mg/g, 此时的去除率可达 97.62%。在较高 pH 条件下, 随着表面负电荷密度的增加, 吸附剂对 Ni(II) 的吸附更加有利^[24]。

3.2 吸附动力学分析

为进一步了解生物炭对 Ni(II) 的吸附机理, 本研究使用一级动力学模型和二级动力学模型模拟动力学数据, 拟合结果如图 5 所示, 拟合得到的动力学模型参数见表 3。

在 2 种动力学模型中, BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的吸附效果更符合准二级动力学模型, 其拟合度高于准一级动力学模型, BC 和 E-

Mg/Al-LDH BC 拟合得到的平衡吸附量与实验结果基本吻合, 这说明化学吸附在吸附 Ni(II) 中占主导作用^[25]。BC 和 E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 拟合情况如图 5 所示, 在开始的 100 min 内, BC 对 Ni(II) 进行快速吸附, 并在 200 min 左右达到吸附平衡, 在接近 400 min 时 E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的吸附达到平衡, 此时反应位点已被金属离子占据饱和, 这与前面表征得到的 SEM、比表面积和孔隙结构分析一致。与生物炭相比, 改性后生物炭的吸附效果显著提升。

3.3 吸附等温模型

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对 Ni(II) 的吸附数据进行拟合, 其中 C_e 表示平衡时 Ni(II) 的浓度, 相应的拟合参数见表 4, 拟合曲线如图 6 所示。

从图中可以看出, 随着浓度的提升, 吸附量显著增加后趋于平稳, 且 E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的吸附量明显高于 BC。等温吸附研究表明, 对于

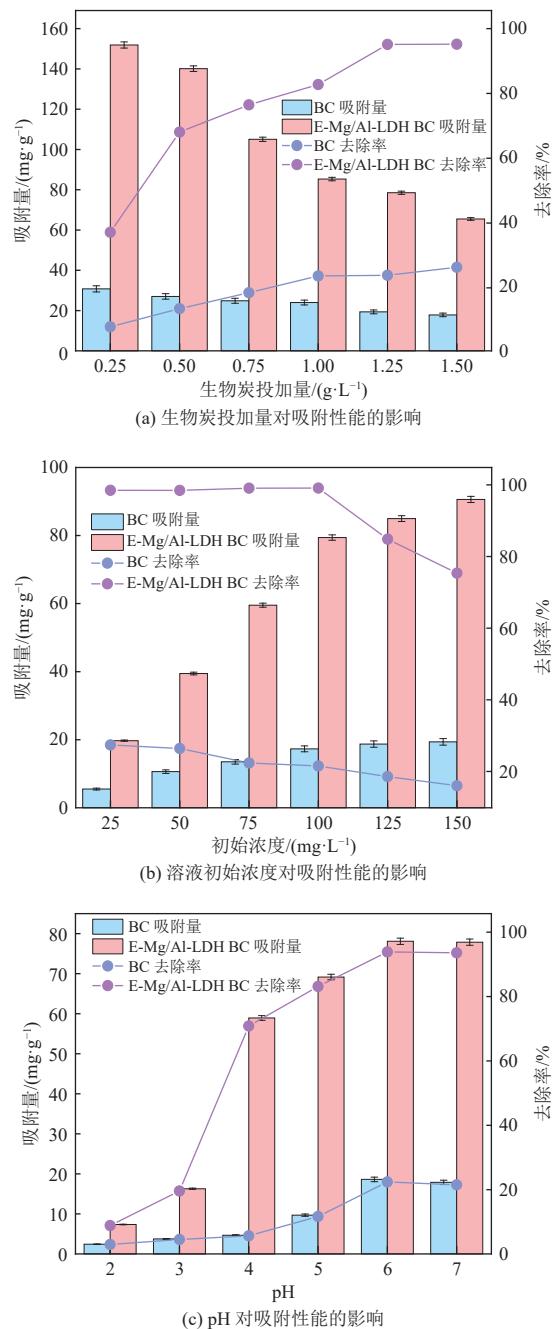


图4 吸附条件对生物炭吸附Ni(Ⅱ)性能的影响

Fig. 4 Effects of adsorption conditions on Ni(II) adsorption performance of biochar

BC 和 E-Mg/Al-LDH BC, Langmuir 模型对 Ni(Ⅱ) 吸附数据的拟合程度均显著优于 Freundlich 模型,

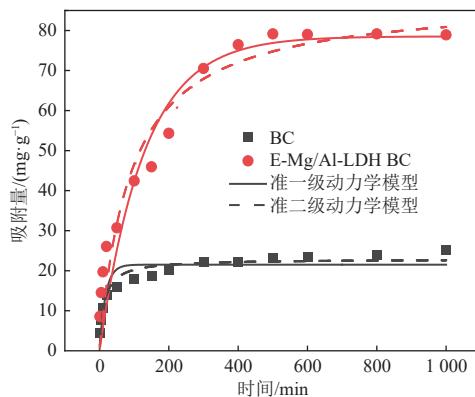


图5 BC、E-Mg/Al-LDH BC 吸附 Ni(Ⅱ) 的反应动力学特征

Fig. 5 Reaction kinetic characteristics of Ni(Ⅱ) adsorption by BC, E-Mg/Al-LDH BC

表3 Ni(Ⅱ) 反应动力学拟合参数

Table 3 Kinetic fitting parameters for Ni(Ⅱ) reactions

Ni(Ⅱ)吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	q_e (mg·g⁻¹)	K_1	R^2	q_e (mg·g⁻¹)	K_1	R^2
BC	21.51	0.050	0.84	22.91	0.003 0	0.93
E-Mg/Al-LDH BC	78.53	0.007	0.92	80.10	0.000 1	0.94

表明其主要机理可能是单层吸附过程^[26]。Langmuir 等温吸附模型拟合的结果更符合实际的实验结果。

3.4 吸附机理分析

为探究 E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(Ⅱ) 的去除机理, 用 FTIR 和 SEM-EDS Mapping 对吸附前后的表面基团及元素种类进行表征, 结果如图 7、8 所示。

由图 7 可知, 在波长为 3420 cm^{-1} 附近的特征峰由 O—H 的伸缩振动产生^[23], 吸附后此峰的强度发生了变化且波峰向右移动, 这表明—OH 基团可能通过表面沉淀或络合作用参与重金属的去除^[27]。 1632 cm^{-1} 处的特征峰代表 C=O 的伸缩振动^[28], 证实了羧基成功接枝到生物炭的表面^[29]。 1056 cm^{-1} 附近观察到的特征峰由 C—O 的伸缩振动产生^[21], 并且在吸附 Ni(Ⅱ) 后此峰发生移动。E-Mg/Al-LDH BC 吸附 Ni(Ⅱ) 后, C—O、O—H

表4 Ni(Ⅱ) 等温吸附模型参数

Table 4 Parameters of isothermal adsorption models for Ni(Ⅱ)

Ni(Ⅱ)吸附剂	温度/K	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg·g⁻¹)	K_L (L·mg⁻¹)	R^2	K_F (mg ¹⁻ⁿ ·L ⁻ⁿ)	n_F	R^2
BC	293	132.23	0.07	0.90	32.24	3.70	0.80
E-Mg/Al-LDH BC	293	165.64	0.31	0.97	59.79	4.17	0.91

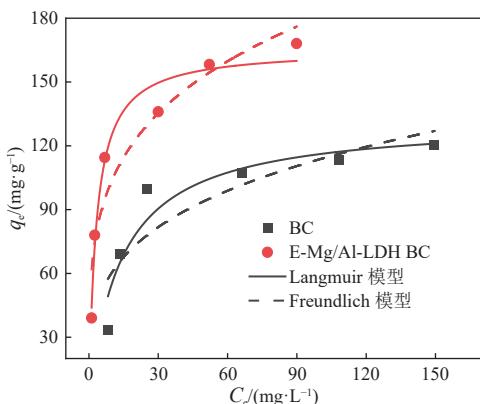


图 6 BC、E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的等温吸附模型
Fig. 6 Isothermal adsorption models of BC, E-Mg/Al-LDH BC on Ni(II)

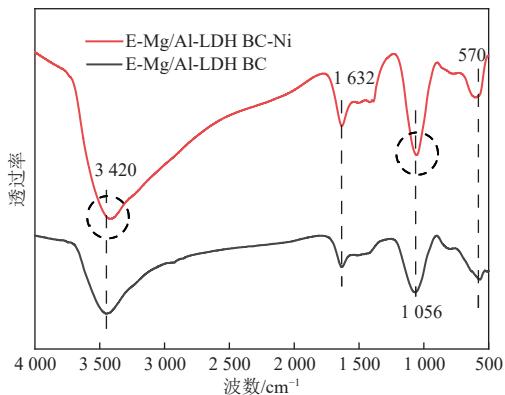


图 7 E-Mg/Al-LDH BC 吸附 Ni(II) 前后的 FTIR
Fig. 7 FTIR of E-Mg/Al-LDH BC before and after adsorption of Ni(II)

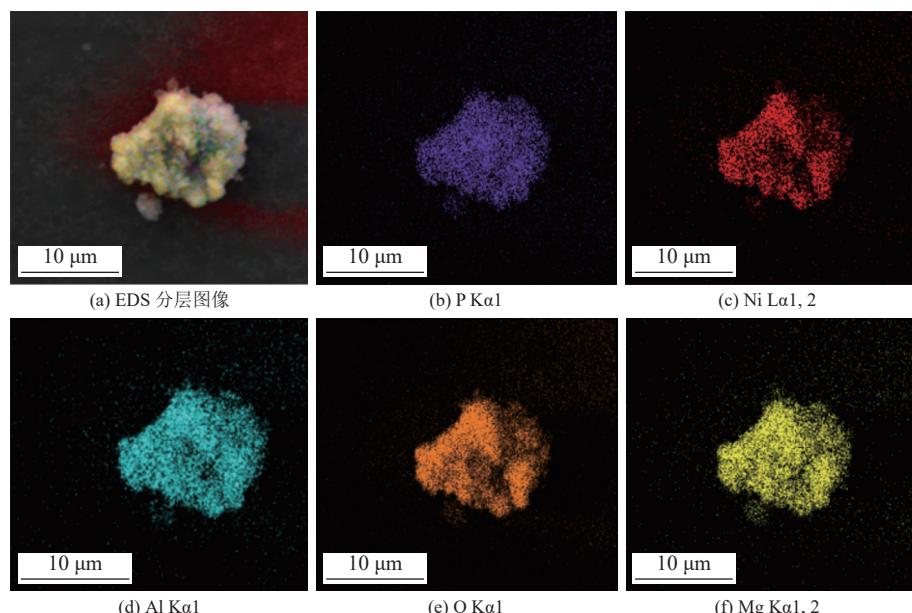


图 8 E-Mg/Al-LDH BC 吸附 Ni(II) 后的 SEM-EDS
Fig. 8 SEM-EDS images of E-Mg/Al-LDH BC after adsorption of Ni(II)

对应的峰强度增强, C=O 对应的峰强度减弱可能与表面络合和 π -Ni(II) 相互作用有关, 研究表明, Ni(II) 可以与生物炭表面的羧基、羟基发生络合反应, 导致官能团的峰强度发生变化^[30]。综上所述, Ni(II) 在 E-Mg/Al-LDH BC 表面发生表面沉淀或络合反应, 并伴有 π -重金属相互作用, 从而取得了优异的吸附性能。

通过 SEM-EDS Mapping 分析, 由图 8 可知, E-Mg/Al-LDH BC 吸附 Ni(II) 后, 在其表面主要检测到了 O、Mg、Al、P、Ni 5 种主要元素, 由此也可以说明, Ni 元素被吸附到了材料表面且含量较高。Al、P、O、Mg 元素分布较为相似, 说明其对于 Ni(II) 的去除可能起到重要的作用^[31]。

4 结论与展望

以酒糟为生物质原材料, 通过改变投加物质和调控热解温度对其进行改性。经过对比分析, 选定在 600 ℃ 条件下制备的 Mg/Al 层状双氢氧化物改性生物炭(E-Mg/Al-LDH BC)。该改性生物炭对 Ni(II) 表现出良好的吸附性能, 其比表面积达到 82.81 m²/g, 相较于未改性的生物炭有显著提升。

在研究 E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的吸附性能时, 主要考察了 pH、Ni(II) 的初始浓度和生物炭投加量 3 个因素的影响。结果表明, E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(II) 的吸附能力随着 pH 的升高

(2.0~7.0)而增强。当 pH 为 6、生物炭投加量为 1.25 g/L、Ni(Ⅱ)的初始浓度为 100 mg/L 时, E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(Ⅱ)的吸附量可达 78.1 mg/g, 去除率可达 97.62%。吸附等温线分析表明, E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(Ⅱ)的吸附过程更符合 Langmuir 模型。吸附动力学分析表明, 其吸附过程符合准二级吸附动力学模型。此外, 通过表征手段分析发现, E-Mg/Al-LDH BC 对 Ni(Ⅱ)的主要吸附机理为表面沉淀或络合作用, 并伴有 π -重金属相互作用机制。

Mg/Al 层状双氢氧化物改性的酒糟生物炭能够高效去除废水中的 Ni(Ⅱ), 实现了酒糟的资源化利用, 在废水处理领域展现出良好的应用前景。未来, 可进一步优化改性工艺参数, 以提升材料对 Ni(Ⅱ)的吸附容量和选择性, 同时降低制备成本, 为规模化生产奠定基础。此外, 可探索该材料在含多种重金属离子复合废水中的应用性能, 深入研究其吸附机理, 为实际废水处理工艺设计提供更精准的理论支持。同时, 结合再生技术研究, 实现改性生物炭的循环利用, 进一步提高其环境经济效益。随着研究的不断深入, 有望将该材料应用于更多类型的重金属废水处理场景, 为推动废水处理领域的绿色化、高效化发展贡献力量。

参考文献 (References) :

- [1] YU Huiyong, XIE Beitao, KHAN R, et al. The changes in macronutrients and microbial community structure during the co-composting of white wine distillers' grains and potassium silicate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 319: 128681.
- [2] WANG Shipeng, WANG Li, SUN Zhaoyong, et al. Biochar addition reduces nitrogen loss and accelerates composting process by affecting the core microbial community during distilled grain waste composting[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 337: 125492.
- [3] HE Yao, CHEN Xi, TANG Xiaojie, et al. Co-combustion dynamics and products of textile dyeing sludge with waste rubber versus polyurethane tires of shared bikes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1) : 109196.
- [4] ZHANG Junhui, CHEN Jiacong, LIU Jingyong, et al. Fates of heavy metals, S, and P during co-combustion of textile dyeing sludge and cattle manure[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 383: 135316.
- [5] 景有海, 王新红, 卢涛. 利用沸石去除电镀废水中重金属离子的试验研究 [J]. *给水排水*, 2005, 41(5): 54–57.
- [6] JING Youhai, WANG Xinhong, LU Tao. Research on removal of heavy metals in plating wastewater by zeolite[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2005, 41(5): 54–57.
- [7] 刘宇宁, 张倩, 谭斌, 等. 改性方法对生物炭复合体系降解活性蓝 19 的影响 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(19): 69–75.
- [8] LIU Yuning, ZHANG Qian, TAN Bin, et al. Effect of modification methods on biochar composite system for degradation of reactive blue 19[J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(19): 69–75.
- [9] HAMA AZIZ K H, MUSTAFA F S, OMER K M, et al. Heavy metal pollution in the aquatic environment: Efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: A review[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(26) : 17595–17610.
- [10] JANNAT J N, MIA M Y, JION M M M F, et al. Pollution trends and ecological risks of heavy metal(loid)s in coastal zones of Bangladesh: A chemometric review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 191: 114960.
- [11] WANG Chunli, HAO Linlin, SUN Xiaotong, et al. Response mechanism of psychrotolerant *Bacillus cereus* D2 towards Ni (Ⅱ) toxicity and involvement of amino acids in Ni (Ⅱ) toxicity reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128363.
- [12] LIU Chen, ZHANG Hexin. Modified-biochar adsorbents (MBAs) for heavy-metal ions adsorption: A critical review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107393.
- [13] ZHANG Xu, ZHANG Xiaodong, AN Chunjiang, et al. Electrochemistry-enhanced peroxymonosulfate activation by CoAl-LDH@biochar for simultaneous treatment of heavy metals and PAHs[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123341.
- [14] BĄK J, KOŁODYŃSKA D. Synthesis and study of the sorption potential of hydrotalcite modified biochars (LDH@BC) with respect to cerium(Ⅲ) ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 152888.
- [15] WANG Yifan, LI Jianen, XU Liang, et al. EDTA functionalized Mg/Al hydroxides modified biochar for Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) removal: Adsorption performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 335: 126199.
- [16] CHANDER S, GUPTA A. Fabrication of mango-leaf biowaste mediated green magnetite (Fe_3O_4 @MBE NPs) and modified EDTA/ Fe_3O_4 @MBE NCs for enhanced heavy metals sequestration: Characterisation, simulation modelling, mechanism, cost-effectiveness and electroplating wastewater performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 358: 130246.
- [17] ALI BABEKER T M, LYU Shaoyan, KHALIL M N, et al. Biochar modified by ammonium pyrrolidine dithiocarbamate for high selective adsorption of copper in wastewater[J].

- Separation and Purification Technology, 2025, 354: 129436.
- [16] XIE Xinling, GAO Hongliang, LUO Xuan, et al. Polyethylenimine modified activated carbon for adsorption of Cd(Ⅱ) in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(3): 103183.
- [17] LI Yinxue, SHANG Hongru, CAO Yongna, et al. High performance removal of sulfamethoxazole using large specific area of biochar derived from corncobs xylose residue[J]. Biochar, 2022, 4(1): 11.
- [18] LIU Xiaolu, LI Yang, CHEN Zhongshan, et al. Recent progress of covalent organic frameworks membranes: Design, synthesis, and application in water treatment[J]. Eco-Environment & Health, 2023, 2(3): 117–130.
- [19] MEILI L, LINS P V, ZANTA C L P S, et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption[J]. Applied Clay Science, 2019, 168: 11–20.
- [20] CHOUDHARY M, KUMAR R, NEOGI S. Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122441.
- [21] BIAN Yongfang, ZHANG Fengzhi, LIU Qiaojing, et al. Simultaneous removal capacity and selectivity of Cd(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) by KMnO₄ modified coconut shell and peach kernel biochars[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 65: 105862.
- [22] ZHAO Xia, LIU Man, FENG Hao, et al. Effects and mechanisms on Cr(Ⅵ) and methylene blue adsorption by acid (NH₄)₂S₂O₈ modified sludge biochar[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 345: 127100.
- [23] GAO Feiyu, TAN Chaowen, YOU Yang, et al. Efficient and selective adsorption of Ni(Ⅱ) and Mo(Ⅵ) utilizing novel materials derived from in situ aminated Co/Zn-ZIF-Modified biochar[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 359: 130669.
- [24] YOON K, CHO D W, BHATNAGAR A, et al. Adsorption of As(V) and Ni(Ⅱ) by Fe-Biochar composite fabricated by co-pyrolysis of orange peel and red mud[J]. Environmental Research, 2020, 188: 109809.
- [25] WU Guangwei, WANG Bin, XIAO Chang, et al. Effect of montmorillonite modified straw biochar on transfer behavior of lead and copper in the historical mining areas of dry-hot valleys[J]. Chemosphere, 2024, 352: 141344.
- [26] LI Anyu, YE Chenghui, JIANG Yanhong, et al. Enhanced removal performance of magnesium-modified biochar for cadmium in wastewaters: Role of active functional groups, processes, and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2023, 386: 129515.
- [27] DINARI M, HAGHIGHI A, ASADI P. Facile synthesis of ZnAl-EDTA layered double hydroxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposites as an efficient adsorbent of Cd(Ⅱ) ions from the aqueous solution[J]. Applied Clay Science, 2019, 170: 21–28.
- [28] DUAN Guangyu, LI Xintong, MA Xin, et al. High-efficiency adsorption removal for Cu(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) using a novel acylamino dihydroxamic acid chelating resin[J]. Science of the Total Environment, 2023, 864: 160984.
- [29] EL GHOBASHY M A, KHAMIS M M, ELSHERBINY A S, et al. Selective removal of ammonia from wastewater using Cu(Ⅱ)-loaded Amberlite IR-120 resin and its catalytic application for removal of dyes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(49): 106822–106837.
- [30] HUANG Yao, XIA Siyu, LYU Jingjing, et al. Highly efficient removal of aqueous Hg²⁺ and CH₃Hg⁺ by selective modification of biochar with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 1646–1655.
- [31] 陈以頤. 污泥生物炭制备及对水中污染物去除的性能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 51–52.
- CHEN Yidi. Performance and mechanisms of pollutants removal from water using As-prepared sludge biochar[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 51–52.