



移动扫码阅读

曾曦,刘碧雯,张茜,等. 磁性生物炭球的制备及其对土壤中 Pb(II) 的吸附性能研究[J]. 能源环境保护, 2021, 35(4): 50-57.

Zeng Xi, Liu Biwen, Zhang Qian, et al. Preparation of magnetic biochar sphere and its adsorption properties for Pb(II) in soil[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(4): 50-57.

磁性生物炭球的制备及其对土壤中 Pb(II) 的吸附性能研究

曾曦¹, 刘碧雯², 张茜¹, 黄鑫², 刘心中^{2,*}

(1. 福州大学环境与资源学院, 福建福州 350118; 2. 福建工程学院生态环境与城市建设学院, 福建福州 350118)

摘要:以松木屑与海藻酸钠为碳源, FeCl₃ 为交联剂与赋磁剂, 制备了磁性生物炭球(MB)。利用海藻酸钠与 FeCl₃ 之间发生的交联反应实现了同步成型与赋磁。利用 BET、SEM、XRD、FT-IR、VSM 等分析手段对 MB 进行了表征, 证明了 MB 具有较大的比表面积和良好的孔隙结构, 其表面成功负载了 Fe₃O₄ 并具有良好的磁性。低温热解制备的 MB 表面含有丰富的氧官能团, 易与 Pb(II) 络合。在初始 pH 为 6、MB 添加量为 10%、吸附时间为 24 h 的条件下, 300 °C 热解制备的 MB 的最佳去除率和吸附量分别为 67.53% 和 3.11 mg/g。吸附符合准二级动力学方程, 以化学吸附为主。MB 在吸附土壤中的 Pb(II) 后可通过外加磁场实现分离回收, 回收率可达 95% 以上。对 MB 循环再生 5 次后, MB 对 Pb(II) 仍能保持初始吸附量的 71%。

关键词: 磁性生物炭; 土壤修复; Pb; 吸附

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2021)04-0050-08

Preparation of magnetic biochar sphere and its adsorption properties for Pb(II) in soil

ZENG Xi¹, LIU Biwen², ZHANG Qian¹, HUANG Xin², LIU Xinzong^{2,*}

(1. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350118, China; 2. College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Magnetic biochar (MB) spheres were prepared using the pine sawdust and sodium alginate as carbon sources, FeCl₃ as the cross-linking agent and magnetization agent. Synchronous molding and magnetization were realized by the cross-linking reaction between sodium alginate and FeCl₃. The MB was characterized by analysis methods such as BET, SEM, XRD, FT-IR and VSM. The results proved that MB had large specific surface area and good pore structure. MB showed good magnetism because its surface was successfully loaded with Fe₃O₄. The surface of MB prepared by low-temperature pyrolysis was rich in oxygen functional groups, so it was easy to complex with Pb(II). When initial pH=6, MB addition=10% and adsorption time = 24 h, the optimal removal rate and adsorption capacity of MB prepared by 300 °C pyrolysis were 67.53% and 3.11 mg/g, respectively. The adsorption process fitted the quasi second order kinetics equation, and was mainly chemical adsorption. After adsorbing Pb(II) in soil, MB could be separated and recovered by external magnetic field, and the recovery rate was more than 95%. After 5 times of regeneration, MB could still maintain 71% of the initial adsorption of Pb(II).

Key Words: Magnetic biochar; Soil remediation; Pb; Adsorption

0 引 言

重金属的定义为密度大于 5 g/cm^3 的金属,如铅、镉、汞、铜、砷、镍、锌、铬等。近年来,由于城市化进程的加快及工业生产的迅速发展,重金属污染急剧增加,对生态环境造成了严重的危害。2014 年《全国土壤污染情况调查公报》中的调查结果显示,我国土壤污染严重,土壤总的点位超标率为 25.5%,其中重金属污染物超标点位占全部超标点位的 82.8%,说明我国土壤污染以重金属污染为主^[1]。进入土壤中的重金属一方面会富集在生物体内并随着食物链逐渐累积并最终危害到人类的健康,可引起许多疾病症状,如自身免疫疾病、血管闭塞、高血压、睡眠障碍、提高攻击性倾向、语言障碍、疲劳、注意力不集中、易怒、过敏反应以及记忆力下降等^[2];另一方面,重金属污染的土壤也会成为污染源,土壤中重金属可以通过地表径流、风力等的作用扩散,造成更为严重的环境问题^[3],因此,寻找一种环保、高效、经济的方法来处理重金属污染土壤,降低乃至消除其风险与危害是目前亟需解决的环境问题。

生物炭因其具有原料来源广泛、孔隙结构发达、比表面积大和表面官能团丰富等特点^[4],对土壤中的重金属具有很好的吸附能力,已成为土壤修复领域中关注的热点^[5]。传统的粉末生物炭存在着难以分离回收和二次污染的问题,限制了其应用^[6],而磁性生物炭就可以很好地解决这一难题。目前,磁性生物炭的制备方法主要包括化学沉淀法、浸渍法、水热法、微波加热法和一步法。

Xiaoming Wan^[7] 等以杉木木屑为原料,通过化学沉淀法进行磁化,分别以磁化前热解、磁化后热解、磁化前后两次热解三种不同的方法制备了磁性生物炭。将磁性生物炭用于重金属复合污染的土壤浆液中,在 24 小时内同时去除 28%、25%、32% 的砷、镉和铅。Haofei Gong^[8] 以小麦秸秆为原料,在 300 °C 和 700 °C 热解温度下制备了磁性生物炭(MBC 300 和 MBC 700)。两种天然铅污染土壤经过 720 h 处理后,MBC 300 对土壤中 Pb 的去除效率(26.8% ~ 40.1%)与 MBC 700 相近(25.1% ~ 42.1%)。实验结果证明铅与沉积在生物炭上的铁氧化物颗粒有很强的结合。Jizi Wu^[9] 等通过将稻草浸渍在 Fe_3O_4 与 CaCO_3 混合溶液中制备了一种钙基磁性生物炭,通过研究发现可以有效减低土壤 As 的生物有效性,并且可以在植物

的根系产生铁膜,减少植物对 As 的吸收。

现有的研究一般需要将生物炭前驱体与铁或铁氧化物复合,制备方法较为复杂,成本相对较高,并且现有研究多为粉末磁性生物炭,虽在一定程度上解决了分离回收的问题,但其回收率相对较低。因此,寻找一种制备过程简单、成本低廉、可被高效回收的磁性生物炭制备方法成为了这一技术推广的关键。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

实验材料与试剂主要为松木屑(来自福州市闽侯县某木材加工厂)、海藻酸钠、无水氯化铁(FeCl_3)、硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸(HNO_3)、氢氧化钠(NaOH)。

1.2 实验仪器

鼓风干燥箱(101-3BS,上海力辰仪器科技有限公司),高速万能粉碎机(FW-100,天津泰斯特仪器有限公司),磁力搅拌器(CJJ78-1,上海艾测电子科技有限公司),真空气氛管式炉(OTF-1200X-4-RTP,合肥科晶材料技术有限公司),恒温振荡器(SHA-C,上海力辰仪器科技有限公司),pH 仪(pH-100B,上海力辰仪器科技有限公司)。

1.3 磁性生物炭球的制备

将松木屑洗净干燥后,粉碎后过筛,得到松木粉末;取 1 L 纯水,加热至 70 °C 后,加入 15 g 海藻酸钠恒温搅拌至溶解,之后加入 25 g 松木粉末,搅拌 1 h 混合均匀,得到松木粉-海藻酸钠凝胶;取 20 g FeCl_3 溶于 1 L 纯水中,然后用分液漏斗将生物质凝胶逐滴滴入 FeCl_3 溶液中,形成生物质凝胶球,将混合溶液陈化 3 h 使其交联硬化,过滤洗涤后,将所得凝胶球在 60 °C 下干燥 24 h,得到生物质凝胶球。将生物质凝胶球放入真空管式气氛炉中,以氮气作为保护气,进行高温热解,以 10 °C/min 的升温速率,升温至 300、400、500、600 °C,保温 60 min 后,自然冷却至室温取出,取出后用纯水冲洗至中性,放入 60 °C 干燥箱中烘干,即制得球形磁性生物炭(MB),分别命名为 MB-300、MB-400、MB-500、MB-600。

1.4 样品分析方法

使用物理吸附仪(BET)(Micromeritics ASAP2020 HD88,美国)测定 MB 比表面积;使用扫描电子显微镜(SEM)(SU5000,日本)测定 MB

表面形貌特征;使用 X 射线粉末衍射仪(XRD)(X'Pert Pro MPD,荷兰)分析 MB 的物相组成和结构;使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(Nicolet iS50,美国)分析 MB 表面官能团;磁滞回线采用振动样品磁强计(VSM)进行测定(MPMS(SQUID)XL-7,美国)。

1.5 土壤重金属吸附实验

1.5.1 污染土壤的制备

供试土壤来自福州市大学城郊农田 0~20 cm 的表层土壤,将供试土壤风干、去除杂质、破碎后,过 60 目筛,用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配置浓度约为 1 mmol/L 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 溶液,加入适量土样,持续搅拌 6 h,使得土液充分混合均匀,再将土壤置于自然条件下稳定 30 d,即得 $\text{Pb}(\text{II})$ 污染土壤,其初始浓度为 462.43 mg/kg。

1.5.2 磁性生物炭球吸附土壤中的 $\text{Pb}(\text{II})$

取 10 g 的污染土壤,加入一定质量分数(1%、5%、10%)的 MB,加入 30 mL 纯水并混合均匀,将土壤浆液调节到一定的 pH 值(2、3、4、5、6)后,放入恒温振荡器中,在室温 25 °C 下,以 180 r/min 频率振荡一定时间(12、24、36、48 h),再利用永磁铁将磁性生物炭与土壤分离,将处理后的土壤浆液放入鼓风干燥箱中,105 °C 干燥 24 h,消解后采用 ICP-AES 测定其中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的含量。所有的处理都进行三次平行实验,结果取平均值。采用去除率(η ,%)和吸附量(Q_a ,mg/g)来表征 MB 对土壤重金属的吸附性能,分别按式(1)和式(2)计算。

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

$$Q_a = (C_0 - C_t) \times m_0/m_t \quad (2)$$

式中, C_0 和 C_t 分别代表 MB 处理前后土壤的重金属含量,mg/kg; m_0 表示土壤的质量,g; m_t 表示实验时磁性生物炭球的添加量,g。

1.5.3 吸附动力学

控制生物炭添加量为 5%,土壤 pH 为 6.0,间隔一定时间对土壤浆液进行取样,微波消解后,利用 ICP-AES 对土壤浆液中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 进行测量,

探究 MB 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量随时间的变化。采用 Lagergren 准一级动力学模型和准二级动力学模型对磁性生物炭球吸附土壤中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的过程进行吸附性能考察,分别按式(3)和式(4)计算:

准一级动力学模型的方程为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型的方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附容量,mg/g; q_t 为时间 t 时刻的吸附容量,mg/g; K_1 为准一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力学模型的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$;t 为吸附时间,min。

分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 、 t/q_t 为纵坐标,t 为横坐标作图,进行拟合。

1.6 磁性生物炭球回收再生实验

对 MB 的热解温度为 300 °C,生物炭添加量为 10%,土壤 pH 为 6.0,吸附时间为 24 h 的实验组进行了回收再生实验。利用永磁铁将磁性生物炭球与处理完毕的土壤浆液分离并进行回收,将回收后的磁性生物炭球置于锥形瓶中,加入 20 mL 的 0.1 mol/L 的稀 HNO_3 溶液,25 °C 下在恒温振荡器中以 180 r/min 振荡 4 h,过滤后用纯水洗涤所得的磁性生物炭球,直至 pH 值为中性,再置于 60 °C 干燥箱内烘干,将回收再生后的磁性生物炭球进行称重,记为 m_1 ,回收率按式(5)进行计算。

$$\text{回收率} = \frac{m_1}{m_t} \times 100\% \quad (5)$$

式中, m_t 表示实验时磁性生物炭球的添加量,g; m_1 表示回收再生后磁性生物炭球的质量,g。

控制生物炭添加量为 10%,土壤 pH 为 6.0,吸附时间为 24 h,重复 1.5.2 中的步骤,计算再生磁性生物炭球的吸附量,循环周期为 5 次。

2 结果与讨论

2.1 磁性生物炭球的表征

磁性生物炭球的孔隙结构参数见表 1。

表 1 磁性生物炭球的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of magnetic biocharsphere

样品类型	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_T/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_a/nm
MB-300	10.69	0.013	4.03
MB-400	13.00	0.011	3.75
MB-500	17.32	0.014	3.86
MB-600	35.40	0.026	2.68

由表可知,随热解温度升高,比表面积随之增加,在 600 °C 下, S_{BET} 达到最大,为 35.40 m^2/g ,这是因为热解温度的增加使得与原材料结合键断裂,促进了孔隙发育,进而有助于孔容增大及炭材料比表面积增加。

图 1 为磁性生物炭球的宏观形貌图,由图可以看出,MB 为平均直径为 1.7~2.2 mm 左右的黑色球状体,尺寸均匀且形状固定。图 2 为磁性生物炭球的微观形貌图,可以看出 MB 具有大量明显的孔道,孔洞较大,以介孔、大孔为主,且有大量 Fe_3O_4 颗粒附着在其表面,分散性良好,无显聚集现象。



图 1 磁性生物炭球的宏观形貌图

Fig.1 Macro morphology of magnetic biochar sphere

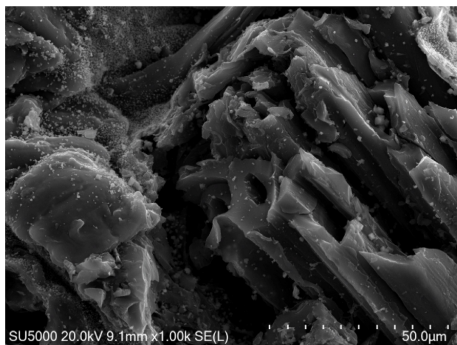


图 2 磁性生物炭球的电镜图

Fig.2 SEM images of magnetic biochar sphere

图 3 为磁性生物炭球的 XRD 图谱,在 18.3°、30.1°、35.4°、37.1°、43.0°、53.4°、56.9° 和 62.5° 处出现的特征峰分别对应 (111)、(220)、(311)、

(222)、(400)、(331)、(422) 和 (511), (440) Fe_3O_4 (磁铁矿) 的标准特征峰,说明 MB 中的主要结晶相为磁铁矿^[10]。并且随着温度的升高,磁铁矿的特征峰逐渐增强,说明在实验条件范围内,热解温度的升高有利于磁铁矿的形成。

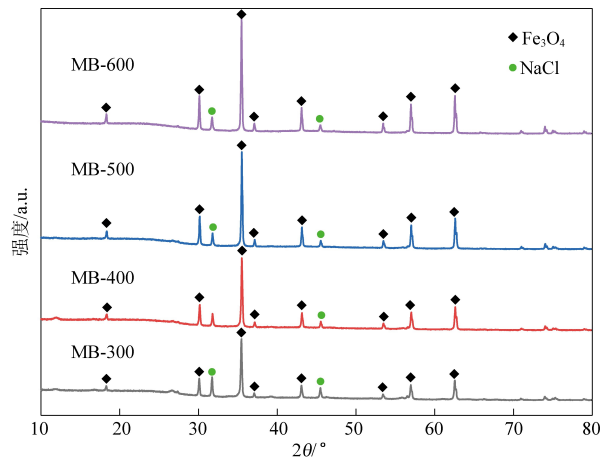


图 3 磁性生物炭球的 XRD 图

Fig.3 XRD images of magnetic biochar sphere

图 4 为磁性生物炭球的红外光谱图,由图可知,3 350 cm^{-1} 处观察到的宽峰为 -OH 的伸缩震动而产生的^[11],热解温度为 300 °C 时, -OH 的伸缩振动峰较为明显,当热解温度高于 400 °C 时,可以发现 -OH 的伸缩振动峰消失,说明在热解过程中,过高的温度会破坏生物炭表面的羟基。1 568 cm^{-1} 处与 1 157 cm^{-1} 处的峰带分别为芳环 C=C 与碳水化合物中 C-O 的伸缩振动峰^[12],随着热解温度的不断升高,峰强显著地减弱。566 cm^{-1} 处的峰带为 Fe-O 的特征伸缩振动峰^[13],说明可能有 Fe_3O_4 的合成。

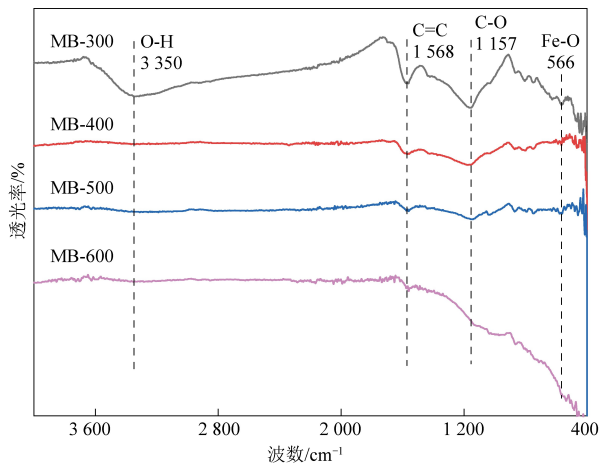


图 4 磁性生物炭球的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra of magnetic biochar sphere

图 5 为磁性生物炭球的磁滞回归线,可知 MB 的磁滞回线呈 S 型,具有良好的磁性,饱和磁化强

度为 16.80 emu/g,通过外加磁场可以保证其与土壤分离。

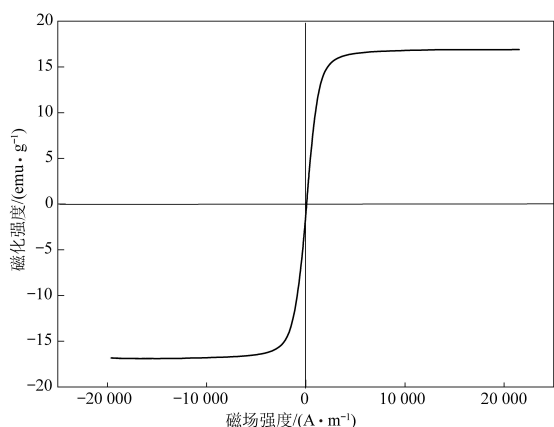


图 5 磁性生物炭球的磁滞回归线

Fig. 5 The hysteresis regression line of the magnetic biochar balls

2.2 磁性生物炭球对土壤中 Pb(II) 的吸附性能

2.2.1 热解温度对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 的影响

图 6 为热解温度对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 性能的影响,其中 MB 的热解温度为 300、400、500 和 600 °C,生物炭添加量为 10%,土壤 pH 为 6.0,吸附时间为 24 h。

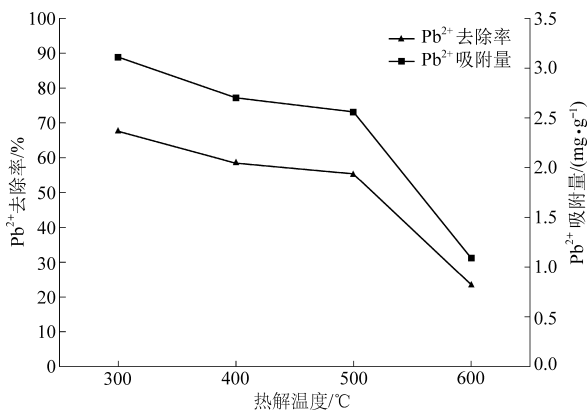


图 6 热解温度对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 性能的影响

Fig.6 The effect of pyrolysis temperature on the adsorption of Pb(II) in soil by magnetic biochar sphere

如图可知,MB-300 对土壤中 Pb(II) 去除率最高,为 67.97%,吸附量为 3.11 mg/g;随着热解温度的升高,Pb(II) 的去除率逐渐降低,当热解温度升高至 600 °C 时,去除率下降显著,MB-600 的去除率仅为 23.49%,吸附量为 1.09 mg/g。更高的热解温度虽能使 MB 的比表面积更大,但会减少其表面的含氧官能团(-OH、-COH 和 -COOH 等),而低温热解制备的 MB 表面丰富的含氧官能团易与 Pb(II) 络合,在 MB 的表面沉淀^[14]。由此

可知,MB 对 Pb(II) 的吸附以化学吸附为主导。

2.2.2 土壤初始 pH 对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 的性能影响

图 7 为初始 pH 对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb 性能的影响,其中 MB 的热解温度为 300 °C,生物炭添加量为 10%,土壤 pH 分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0,吸附时间为 24 h。

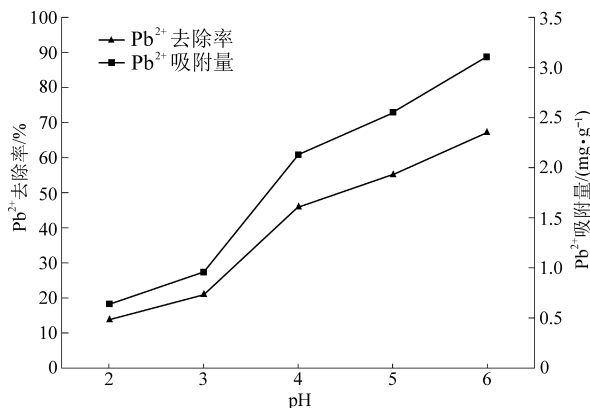


图 7 初始 pH 对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 性能的影响

Fig.7 The effect of initial pH on the adsorption of Pb(II) in soil by magnetic biochar sphere

当 pH>6 时,土壤中的 Pb(II) 会逐渐生产羟合配位离子,并开始沉淀^[13],因此本实验中土壤的 pH 值设置为 2.0~6.0。可知 MB-300 对 Pb(II) 的去除率和吸附量在 pH 2.0~6.0 范围内随着 pH 值的上升而增加;当 pH 值在 2.0~3.0 时,MB-300 对 Pb(II) 的去除率较低,仅为 13.38%~20.76%,吸附量为 0.64~0.96 mg/L;当 pH 值提升至 4.0 时,去除率显著增加,达到 46.06%,吸附量为 2.13 mg/g;在 pH 值为 6.0 时,去除率达到最高,为 67.53%,吸附量为 3.11 mg/g。当 pH 较低时,一方面,由于土壤中存在大量的 H⁺,会与 Pb(II) 竞争吸附位点,从而抑制其吸附;另一方面,当土壤中 H⁺ 过多时,MB 表面的活性基团被 H⁺ 质子化,使 MB 表面带正电而与 Pb(II) 相互排斥,抑制其吸附^[15]。当 pH 值逐渐升高时,土壤中的 H⁺ 逐渐减少,MB 表面能与 Pb(II) 的吸附位点增多,且活性基团被去质子化带负电,可与 Pb(II) 发生静电吸附,从而去除率上升^[16]。

2.2.3 添加量对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 的性能影响

图 8 为添加量对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb 性能的影响,其中 MB 的热解温度为 300 °C,生物炭添加量分别为 1%、5%、10%,土壤 pH 为 6.0,吸附时间为 24 h。

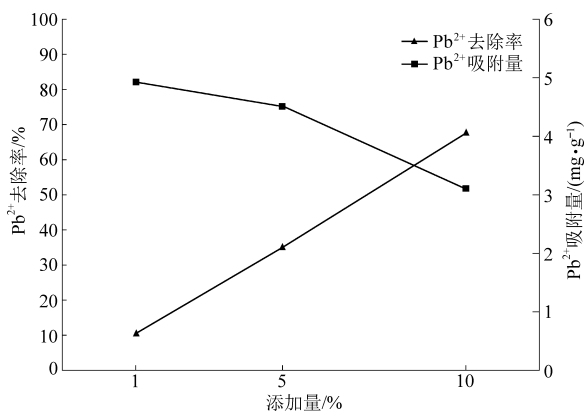


图 8 添加量对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 性能的影响

Fig.8 The effect of addition on the adsorption of Pb(II) in soil by magnetic biochar sphere

由图可知,随着 MB 添加量的增加,Pb(II) 的去除率不断上升,而吸附量不断减少。当 MB 的添加量分别为 1%、5%、10%时,Pb(II) 的去除率分别为 10.67%、35.12%、67.53%,对应的吸附量分别为 4.93、4.51、3.11 mg/g。由此可知,增加 MB 的添加量在一定程度上可提高其对 Pb(II) 的去除率,但会降低其经济性。在实际应用时,应根据需求合理调整 MB 添加量,以实现 MB 的高效利用。

2.2.4 吸附时长对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 的性能影响

图 9 为吸附时长对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 性能的影响,其中 MB 的热解温度为 300 ℃,生物炭添加量为 10%,土壤 pH 为 6.0,吸

附时间分为 12、24、36、48 h。

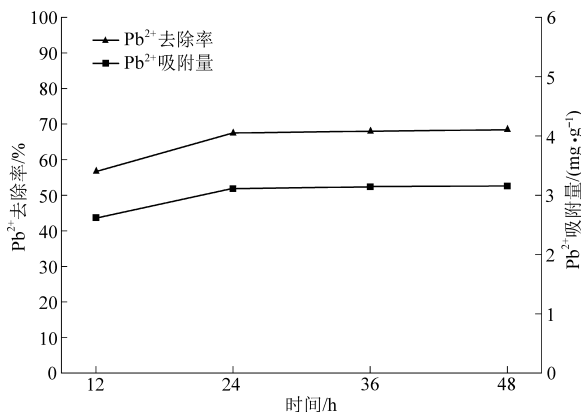


图 9 吸附时长对磁性生物炭球吸附土壤中 Pb(II) 性能的影响

Fig.9 The effect of adsorption time on the adsorption of Pb(II) in soil by magnetic biochar sphere

当吸附时长从 12 h 增加到 24 h 时,Pb(II) 的去除率从 56.68% 增加至 67.53%,当吸附时长增加至大于 24 h 时,去除率没有发生显著的变化,说明吸附时长为 24 h 时,MB 已达吸附饱和状态,MB 表面没有多余的吸附位点与 Pb(II) 相结合。

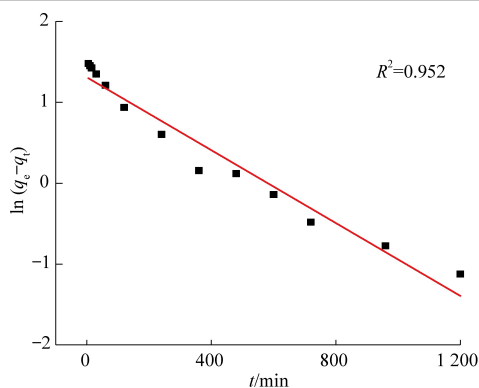
2.3 吸附动力学研究

准一级动力学与准二级动力学线性拟合结果如图 10 所示,相关参数如表 2 所示。可知准二级动力学方程拟合程度要优于准一级动力学方程。准一级动力学方程计算的 $q'_e = 3.70$ mg/g 与实际平衡吸附量 $q_e = 4.51$ mg/g 相差较大,而准二级动力学方程的理论 $q'_e = 4.83$ mg/g 要更接近于实际

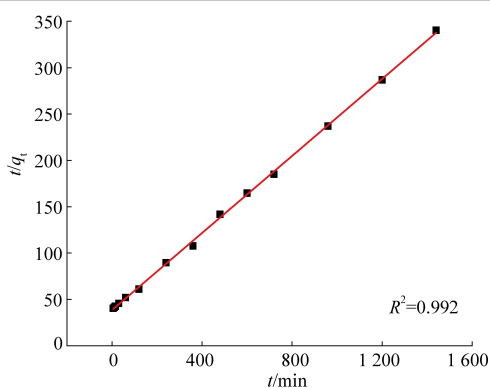
表 2 磁性生物炭球吸附 Pb(II) 动力学模型拟合

Table 2 Fitting of the kinetic model of Pb(II) adsorption by magnetic biochar sphere

准一级动力学方程 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$			准二级动力学方程 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$		
K_1 / min^{-1}	$q'_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q'_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
0.002 25	3.70	0.952	0.001 11	4.83	0.992



(a) 准一级动力学线性拟合



(b) 准二级动力学线性拟合

图 10 动力学方程拟合

Fig.10 Kinetic equation fitting

所得平衡吸附量。且准二级动力学方程的 R^2 值更接近于 1(0.992), 进一步说明准二级动力学方程更适用于 MB 对 Pb(II) 的吸附动力学过程。因此, MB 对 Pb(II) 的吸附过程以化学吸附为主。

2.4 磁性生物炭球回收再生实验

利用永磁磁铁对土壤浆液中的 MB 进行回收, 发现回收效果良好, 回收率均可达 95% 以上。控制生物炭添加量为 10%, 土壤 pH 为 6.0, 吸附时间为 24 h, 循环周期为 5 次, 循环次数对磁性生物炭球 Pb(II) 吸附量的影响如图 11 所示。可知, 随着循环次数的增加, MB 对 Pb(II) 的吸附量缓慢下降。在循环 5 次后, MB 对 Pb(II) 的吸附量为 2.21 mg/g, 约为最大吸附量 3.11 mg/g 的 71%, 说明 MB 具有较好的再生能力。

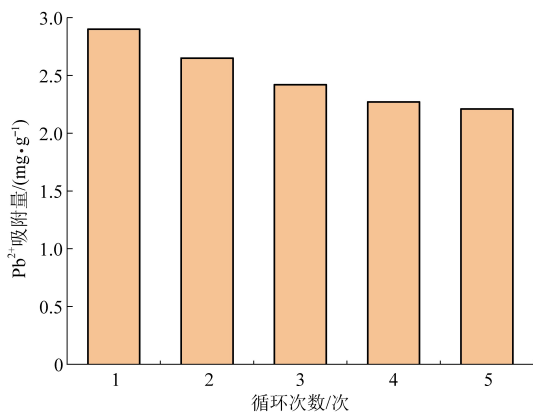


图 11 循环次数对磁性生物炭球 Pb(II) 吸附量的影响

Fig.11 The effect of cycle times on the adsorption capacity of Pb(II) in magnetic biochar sphere

3 结 论

(1) 本研究制备方法将生物炭成球与赋磁同步进行, 步骤少, 操作简单, 海藻酸钠与 FeCl_3 发生交联反应, 使生物炭交联成球的同时也带有磁性。通过一系列的 BET、SEM、XRD、FT-IR、VSM 等表征, 证明了磁性生物炭球具有较大的比表面积和良好的孔隙结构, 在其表面成功负载了 Fe_3O_4 , 具有良好的磁性, 通过外加磁场可被高效回收分离, 并且在低温热解下, 磁性生物炭球表面含有丰富的氧官能团(-OH、-CHO 和 -COOH 等), 易与 Pb(II) 络合, 使其在磁性生物炭球的表面沉淀。

(2) 磁性生物炭球对土壤中 Pb(II) 的吸附能力与热解温度、土壤 pH 值、磁性生物炭球的添加量和吸附时长等因素显著相关。在热解温度为 300 °C, 生物炭添加量分别为 10%, 土壤 pH 为 6.0, 吸附时间为 24 h 时, 磁性生物炭球对土壤中

Pb(II) 的吸附效果最佳, 去除率可达 67.53%, 对应的吸附量为 3.11 mg/g。并对吸附过程进行了吸附动力学分析, 发现符合准二级动力学方程, 说明以化学吸附为主。

(3) 磁性生物炭球具有良好的回收再生能力, 利用永磁磁铁对磁性生物炭球进行回收, 回收率均可达 95% 以上, 经过 5 次循环后, 磁性生物炭球对 Pb(II) 仍能保持初始吸附量的 71%。

参考文献

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [J]. 中国环保产业, 2014 (5): 10-11.
- [2] Xiaolei Qu, Pedro J. J. Alvarez, Qilin Li. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment [J]. Water Research, 2013, 47 (12): 3931-3946.
- [3] LI J, TANG Q, ZHANG L, et al. Research progress on electrokinetic remediation technology of heavy metals in contaminated sediment [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48 (17): 91-93.
- [4] YI Y, HUANG Z, LU B, et al. Magnetic biochar for environmental remediation: A review [J]. Bioresource Technology, 2019, 298: 122468.
- [5] 王宏胜, 唐朝生, 巩学鹏, 等. 生物炭修复重金属污染土研究进展 [J]. 工程地质学报, 2018 (4): 1064-1077.
- [6] WANG M, ZHU Y, CHENG L, et al. Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63: 156-173.
- [7] WAN X, LI C, PARIKH S J. Simultaneous removal of arsenic, cadmium, and lead from soil by iron-modified magnetic biochar [J]. Environmental Pollution, 2020, 261: 114157.
- [8] GONG H, CHI J, DING Z, et al. Removal of lead from two polluted soils by magnetic wheat straw biochars [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 205: 111132.
- [9] WU J, LI Z, WANG L, et al. A novel calcium-based magnetic biochar reduces the accumulation of As in grains of rice (*Oryza sativa* L.) in As-contaminated paddy soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 394: 122507.
- [10] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 磁性生物炭对水体中对硝基苯酚的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2019, 39 (1): 172-180.
- [11] XU S, LI J, YIN Z, et al. A highly efficient strategy for enhancing the adsorptive and magnetic capabilities of biochar using fenton oxidation [J]. Bioresource Technology, 2020, 315: 123797.
- [12] YANG Q, WANG X, LUO W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2017, 247: 537-544.
- [13] 曹玮, 周航, 邓贵友, 等. 改性谷壳生物炭负载磁性 Fe 去除废水中 Pb^{2+} 的效果及机制 [J]. 环境工程学报, 2017, 11 (3): 1437-1444.

- [14] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性 [J]. 环境科学, 2017, 38 (9): 3944-3952.
- [15] METHTHIKA, VITHANAGE, INDIKA, et al. Effects of carbon nanotube and biochar on bioavailability of Pb, Cu and Sb in multi-metal contaminated soil [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2017, 39: 1409-1420.
- [16] 张连科, 刘心宇, 王维大, 等. 油料作物秸秆生物炭对水体中铅离子的吸附特性与机制 [J]. 农业工程学报, 2018, 34 (7): 218-226.