

文章编号:1672-3317(2017)02-0012-08

# 小麦秸秆和小麦秸秆生物质炭对低质量浓度 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附特性研究

高青<sup>1,2,3</sup>, 齐学斌<sup>1,2</sup>, 赵志娟<sup>1,3</sup>, 李中阳<sup>1,2</sup>, 樊涛<sup>1,3</sup>

(1. 中国农业科学院 农田灌溉研究所, 河南 新乡 453002;

2. 中国农业科学院 河南新乡农业水土环境野外科学观测试验站, 河南 新乡 453002;

3. 中国农业科学院 农业水资源高效安全利用重点开放实验室, 河南 新乡 453002)

**摘要:** 针对再生水灌溉镉污染问题, 研发新型低成本高效重金属吸附材料。以农业废弃小麦秸秆和小麦秸秆生物质炭为研究对象, 研究了麦秆和小麦秸秆生物质炭对低质量浓度 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附性能及影响因素。结果表明, 麦秆和小麦秸秆生物质炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附特性符合Langmuir方程, 且吸附作用主要发生在吸附开始的10 min, 试验条件下, 生物质炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率达90%以上, 麦秆对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率为70%左右; pH值对麦秆吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 影响显著, 对生物质炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 影响极显著, pH值为3~6时生物质炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附效果较好。温度显著影响麦秆对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附, 温度对生物质炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 无显著影响, 当吸附材料投加量大于0.5 g/L即固液比大于0.45 g/mg时, 增大二者投加量对其吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 没有显著影响。

**关键词:** 小麦秸秆; 生物质炭; 吸附;  $\text{Cd}^{2+}$

中图分类号: X703

文献标志码: A

doi:10.13522/j.cnki.gggs.2017.02.002

高青, 齐学斌, 赵志娟, 等. 小麦秸秆和小麦秸秆生物质炭对低质量浓度 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附特性研究[J]. 灌溉排水学报, 2017, 36(2): 12-19.

## 0 引言

我国水资源极度匮乏, 地域分布不均。随着经济快速发展, 工农业及生活耗水量急剧增加, 污水排放量也急剧增加, 再生水回用潜力巨大。但也存在很多问题, 如长期再生水灌溉会导致土壤重金属累积<sup>[1]</sup>, 尤其是重金属镉。镉是水迁移性元素, 镉化合物除硫化镉外均溶于水, 镉具有难降解性、低毒性、高稳定性以及可蓄积性, 会在动植物体内蓄积, 镉进入人体后严重时会导致自然骨折、动脉硬化性肾萎缩、慢性球体肾炎等疾病, 对人体健康危害很大<sup>[2]</sup>。目前镉已被美国毒理委员会(ATSDR)列为第6位危及人体健康的有毒物质, 联合国环境规划署(DNFP)和国际职业卫生重金属委员会也把镉列入重点研究的环境污染物, 世界卫生组织(WHO)则将其作为优先研究的食品污染物。《农田灌溉水质标准》(GB5084—2005)规定总镉质量浓度必须低于0.01 mg/L, 而《污水综合排放标准》(GB8978—1996)规定污染物总镉的最高允许排放质量浓度为0.1 mg/L, 可见, 排放污水未达到灌溉用水镉标准。

水中镉传统去除技术主要有离子交换、溶剂萃取、电渗析、化学沉淀、膜分离、吸附、植物生物修复等, 都有一定的局限性, 如成本高、操作复杂、条件苛刻、效率低等。近年来, 以农林废弃物为原材料, 经改性(改性小麦秸秆<sup>[3]</sup>、改性蔗渣<sup>[4-5]</sup>、改性小麦壳<sup>[6]</sup>、改性花生壳<sup>[7-8]</sup>)或炭化(花生壳生物炭<sup>[9]</sup>、水稻、玉米、小麦秸秆生物质炭<sup>[10-12]</sup>、甘蔗叶、木薯秆、蚕沙生物质炭<sup>[13]</sup>)或炭化改性(改性木屑生物炭<sup>[14]</sup>)或直接(花生壳<sup>[9]</sup>、锐齿榉壳斗<sup>[15]</sup>)等)作为生物吸附剂处理含镉污水, 取得了较好的吸附效果。目前我国再生水处理技术尚不成熟, 以农林废

收稿日期: 2016-05-25

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(201203077); 国家863计划项目(2012AA101404); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(0032015035)

作者简介: 高青(1983-), 女, 助理研究员, 主要从事农业污染水资源处理技术研究。E-mail: gaoqing.2001@163.com

通信作者: 齐学斌(1963-), 男, 研究员, 主要从事农业水资源与环境方面研究。E-mail: qxb6301@sina.cn

弃秸秆作为原材料处理含镉农田灌溉再生水鲜见报道。相对于水环境镉污染研究来说,农田灌溉再生水镉质量浓度较低。兹以常见农业废弃物小麦秸秆和小麦秸秆生物质炭为研究对象,比较研究小麦秸秆和小麦秸秆生物质炭对低质量浓度 $Cd^{2+}$ 的吸附特性差异及影响因子,为新型低成本高效重金属吸附材料的研制提供理论依据,为农田灌溉再生水处理技术发展提供基础支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料

试验于2014年7—10月在中国农业科学院农业水资源高效安全利用重点开放实验室进行,室内温度 $18.9\sim 26.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,试验用小麦秸秆取自中国农业科学院河南新乡农业水土环境野外科学观测试验站。试验用小麦秸秆制备方法:将小麦秸秆用自来水清洗干净,自然风干后置于烘箱中于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘制24 h,粉碎过100目筛得试验用小麦秸秆(文中麦秆);试验用生物质炭制备方法:将小麦秸秆用自来水清洗干净,自然风干后置于烘箱中于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘制24 h,粉碎过100目筛后置于坩埚中压实,再置于马弗炉中于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 炭化6 h得试验用生物质炭(文中生物质炭)。

### 1.2 试验设计

#### 1.2.1 等温吸附试验

等温吸附试验:常温条件下,250 mL锥形瓶中加入100 mL不同质量浓度重金属溶液(模拟配水, $Cd^{2+}$ :0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L),分别加入一定量麦秆或麦秆生物质炭(投加量为0.5 g/L),摇匀静置,充分吸附24 h后6 000 r/min离心3 min取样,消解后测定重金属质量浓度,设置3个重复。计算重金属平衡吸附量 $q$ ,绘制 $q\sim c$ 关系曲线,并对曲线采用Langmuir方程、Freundlich方程进行拟合。

#### 1.2.2 吸附影响因素试验

吸附时间对麦秆、生物质炭吸附 $Cd^{2+}$ 的影响试验:试验配置质量浓度为1.0 mg/L的 $Cd^{2+}$ 溶液,常温条件下,250 mL锥形瓶中加入100 mL的 $Cd^{2+}$ 溶液,用稀HCl和NaOH调节pH值为6.59,加入5 g/L吸附材料(分别加入生物质炭或麦秆),实测试验温度,摇匀静置,吸附(不同吸附时间:10、20、40、60 min,5、10、24、48 h)后6 000 r/min离心3 min取样,消解后测定重金属质量浓度。

pH值对麦秆、生物质炭吸附 $Cd^{2+}$ 的影响试验:试验配置质量浓度为1.0 mg/L的 $Cd^{2+}$ 溶液,常温条件下,250 mL锥形瓶中加入100 mL的 $Cd^{2+}$ 溶液,用稀HCl和NaOH调节pH值(3、5、6、7、8、10),加入5 g/L吸附材料(分别加入生物质炭或麦秆),实测试验温度,摇匀静置,吸附24 h后6 000 r/min离心3 min取样,消解后测定重金属质量-体积浓度。

温度对麦秆、生物质炭吸附 $Cd^{2+}$ 的影响试验:试验配置质量浓度为1.0 mg/L的 $Cd^{2+}$ 溶液,常温条件下,250 mL锥形瓶中加入100 mL的 $Cd^{2+}$ 溶液,用稀HCl和NaOH调节pH值为6.59,置于不同温度恒温水浴锅中(吸附温度:5、10、15、20、25、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),加入2 g/L吸附材料(分别加入生物质炭或麦秆),摇匀静置,吸附1 h后6 000 r/min离心3 min取样,消解后测定重金属质量浓度。

固液比对麦秆、生物质炭吸附 $Cd^{2+}$ 的影响试验:试验配置质量浓度为1.0 mg/L的 $Cd^{2+}$ 溶液,常温条件下,250 mL锥形瓶中加入100 mL的 $Cd^{2+}$ 溶液,用稀HCl和NaOH调节pH值为6.59,加入一定量(投加量(g/L):0.5、1、3、5、7、9,对应固液比(g/mg):0.5、1、3、5、7、9)吸附材料(分别加入生物质炭或麦秆),实测试验温度,摇匀静置吸附24 h,6 000 r/min离心3 min取样,消解后测定重金属质量浓度。

### 1.3 测定指标与方法

重金属镉采用原子吸收法测定。数据用Excel和SPSS软件进行统计并作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 麦秆、生物质炭等温吸附曲线

试验模拟配水,实测 $Cd^{2+}$ 质量浓度分别为0.09、0.18、0.46、0.89、1.75、4.44、8.58 mg/L。重金属平衡吸附量 $q=(C_0-C_1)/m$ ,其中, $C_0$ 为起始质量浓度(mg/L), $C_1$ 为吸附后质量浓度(mg/L), $m$ 为吸附材料投加量(g/L), $q$ 为单位吸附材料平衡吸附量(mg/g),表1为不同平衡质量浓度处理间麦秆和生物质炭对 $Cd^{2+}$ 吸附量方差分析结果,图1所示为麦秆和生物质炭对 $Cd^{2+}$ 吸附量随平衡溶液质量浓度变化情况。

表1 不同平衡浓度处理间麦秆和生物质炭对Cd<sup>2+</sup>吸附量方差分析表

平衡浓度(mg·L <sup>-1</sup> )	变异来源	df	SS	S <sup>2</sup>	F	F <sub>0.05</sub>	F <sub>0.01</sub>
0.09	区组间	2	0.00	0.00	1.29	19.00	99.00
	处理间	1	0.00	0.00	36.57	18.50	98.50
0.18	区组间	2	0.00	0.00	2.96	19.00	99.00
	处理间	1	0.00	0.00	83.53	18.50	98.50
0.46	区组间	2	0.00	0.00	0.35	19.00	99.00
	处理间	1	0.05	0.05	111.50	18.50	98.50
0.89	区组间	2	0.00	0.00	3.24	19.00	99.00
	处理间	1	0.92	0.92	6720.04	18.50	98.50
1.75	区组间	2	0.00	0.00	1.30	19.00	99.00
	处理间	1	0.01	0.01	11.91	18.50	98.50
4.44	区组间	2	0.01	0.00	0.49	19.00	99.00
	处理间	1	0.58	0.58	107.93	18.50	98.50
8.58	区组间	2	0.03	0.02	1.20	19.00	99.00
	处理间	1	0.00	0.00	0.07	18.50	98.50

由图1可知,生物质炭和麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附量随平衡溶液质量浓度变化趋势不同。生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量随平衡溶液质量浓度升高呈先快速增大后减小再逐渐趋于平衡的变化趋势,平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度为0.89 mg/L时,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量最大为1.35 mg/g。麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附量随平衡溶液质量浓度升高呈现先增大后减小再增大,然后趋于平衡的趋势,平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度为0.46 mg/L时,麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附量达第一个峰值为0.66 mg/g,平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度为0.89 mg/L时,麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附量降低为0.57 mg/g,植物秸秆中无机矿物组分和有机组分对其吸附重金属离子均有重要贡献,可能是由于随着平衡溶液质量浓度升高,不同组分吸附效应响应差异导致,麦秆对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量为1.19 mg/g。平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度低于0.46 mg/L时,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>吸附量略高于麦秆,差异不大,平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度达0.89 mg/L时,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>吸附量是麦秆的2.4倍,平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度大于0.89 mg/L时,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>吸附量低于麦秆。对麦秆和生物质炭在不同平衡质量浓度下Cd<sup>2+</sup>的吸附量进行方差分析,由表1可知,除平衡溶液质量浓度为1.75 mg/L和8.58 mg/L外,不同平衡溶液质量浓度条件下麦秆和生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量差异显著,平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度低于0.89 mg/L时,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附效果显著好于麦秆,除平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度为4.44 mg/L时麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附量显著高于生物质炭外,平衡溶液Cd<sup>2+</sup>质量浓度高于0.89 mg/L时,生物质炭和麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附量差异不显著。

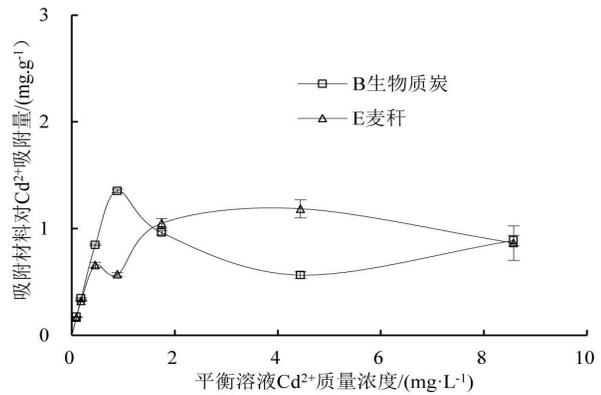


图1 Cd<sup>2+</sup>吸附量随平衡溶液质量浓度变化情况

常用Langmuir和Freundlich吸附等温式来表达环境化学反应中吸附材料的等温吸附。

#### 1) Langmuir吸附等温式

对于理想的单分子层吸附,Langmuir吸附等温方程可表示为:

$$q_e = \frac{q_c K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

将式(1)变形可得:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_c} + \frac{1}{q_c} C_e \quad (2)$$

式中: $q_e$ 为平衡吸附量(mg/g); $C_e$ 为溶液平衡质量浓度(mg/L); $q_c$ 为最大吸附饱和量(mg/g); $K_L$ 为Langmuir吸附常数,与温度及吸附热有关。

Langmuir吸附等温式假设吸附是单分子层,若吸附过程符合Langmuir吸附等温线,说明此吸附材料表面属于单分子层,并且各点位吸附力一样,当吸附量达到最大值时说明吸附达到饱和。

由式(2)可见,若以 $C_e/q_e$ 对 $C_e$ 作图得到一条直线,则此吸附符合Langmuir方程,并且直线斜率为 $1/q_e$ ,截距为 $1/K_L q_e$ ,在不同吸附质量浓度下对 $C_e/q_e$ 和 $C_e$ 作线性回归,可以求得待测离子最大吸附量和吸附平衡常数,Langmuir方程拟合结果见表2,图2为麦秆和生物质炭Langmuir吸附等温曲线。

表2  $Cd^{2+}$ 吸附等温线方程拟合参数

吸附材料	Langmuir		
	$K_L$	$q_e$	$R^2$
生物质炭	4.706	0.827	0.927
麦秆	5.837	0.941	0.969

2) Freundlich 吸附等温式:

$$Q_c = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

线性表达式为:

$$Q_c = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式中: $C_e$ 为溶液平衡浓度(mg/L); $Q_c$ 为溶液平衡吸附容量(mg/g); $K_F$ 为Freundlich吸附系数,与吸附材料和吸附质的性质和用量以及温度等因素有关; $n$ 为Freundlich常数,有学者认为可以利用常数 $n$ 大小判断吸附反应难易程度或吸附属性<sup>[16-17]</sup>。吸附难易程度方面,一般认为 $n$ 在2~10之间,吸附反应易于发生, $n < 2$ 时,难于吸附;吸附属性方面,一般认为 $n > 1$ 表示吸附以物理过程为主, $n < 1$ 表示吸附以化学过程为主, $n = 1$ 表示吸附呈线性趋势。

由式(4)可看出,如果以 $C_e$ 与其对应点的 $Q_c$ 点的双对数作图得到一条近似的直线,其截距为 $\lg K_F$ ,斜率为 $1/n$ ,则此吸附符合Freundlich吸附等温方程。以 $\lg C_e$ 对 $\lg Q_c$ 作图可得图3, Freundlich方程拟合结果见表3。

表3  $Cd^{2+}$ 吸附等温线方程拟合参数

吸附材料	Freundlich		
	$K_F$	$n$	$R^2$
生物质炭	1.871	0.655	0.423
麦秆	2.800	0.477	0.787

由图2、表2可见,Langmuir方程对生物质炭和麦秆吸附数据拟合较好,二者相关系数 $R^2 > 0.92$ ,Langmuir方程能很好地表征生物质炭和麦秆对 $Cd^{2+}$ 的吸附特点。由图3、表3可见, Freundlich方程对生物质炭和麦秆吸附数据拟合较差,相关系数较小,不能很好地表征生物质炭和麦秆对 $Cd^{2+}$ 的吸附特点,生物质炭和麦秆 $n$ 分别为0.655和0.477,二者均小于1,表明二者对 $Cd^{2+}$ 的吸附主要是化学过程,且较难吸附,但 $n$ 不表征吸附效果。采用Langmuir方程拟合结果来分析2种吸附材料的吸附能力,2种吸附材料表面属于单分子层,对 $Cd^{2+}$ 的吸附主要是单层吸附,2种吸附材料对 $Cd^{2+}$ 饱和和吸附量大小顺序为麦秆>生物质炭,饱和吸附量分别为0.941 mg/g和0.827 mg/g。结合图1可以看出,Langmuir方程拟合得到的饱和和吸附量与实测值存在差异,可见,通过Langmuir方程拟合得到的饱和和吸附量低于生物质炭和麦秆对 $Cd^{2+}$ 的真实吸附水平,这与朱健等<sup>[18]</sup>研究结论一致。

2.2  $Cd^{2+}$ 去除率随吸附时间变化情况

试验实测 $Cd^{2+}$ 质量浓度0.82 mg/L, pH值6.59,温度23.1 °C,投加吸附材料固液比6.11 g/mg,吸附时间分别为10、20、40、60 min和5、10、24、48 h。图4为麦秆和生物质炭对 $Cd^{2+}$ 去除率随吸附时间变化情况。去除率 $E = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% = q \times m / C_0 \times 100\%$ ,其中, $C_0$ 为起始质量浓度(mg/L), $C_1$ 为吸附后质量浓度(mg/L), $m$ 为吸附材料投加量(g/L), $q$ 为单位吸附材料平衡吸附量(mg/g)。表4为不同吸附时间处理间麦秆及生物质炭对

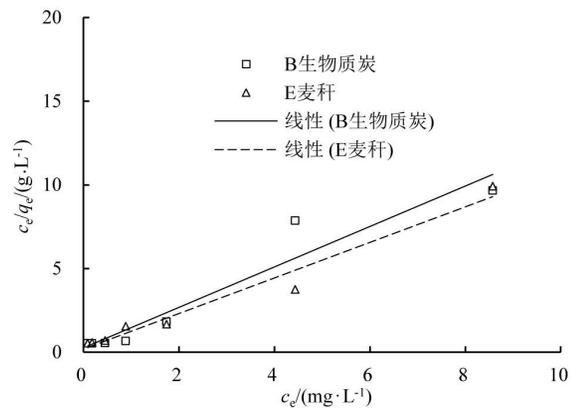


图2 Langmuir吸附等温曲线

Cd<sup>2+</sup>去除率差异显著性比较。

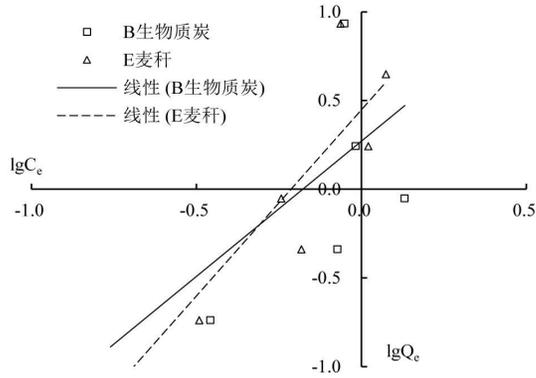


图3 Freundlich吸附等温曲线

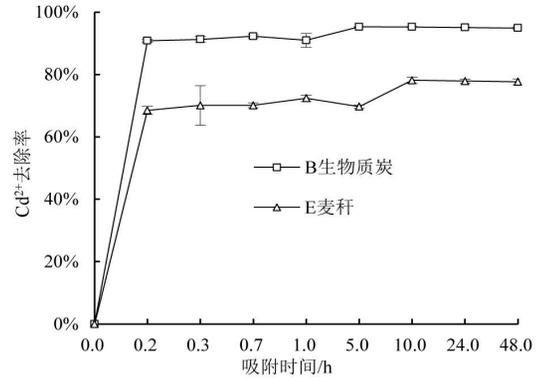


图4 Cd<sup>2+</sup>去除率随吸附时间变化情况

由图4可知,生物质炭和麦秆对Cd<sup>2+</sup>去除率随吸附时间变化规律基本一致,均随吸附时间增大呈先快速升高后稳定的趋势,二者对Cd<sup>2+</sup>的去除率在初始吸附的10 min内增加幅度最大。生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附作用在吸附5 h时基本稳定,Cd<sup>2+</sup>去除率达95.25%,比吸附10 min时高4.42%。麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附作用在吸附24 h时基本稳定,Cd<sup>2+</sup>去除率为77.88%,比吸附10 min时高9.40%,比吸附1 h时高5.50%。不同吸附时间条件下生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率均达到90%以上,麦秆对Cd<sup>2+</sup>去除率为70%左右。可见,试验条件下生物质炭对Cd<sup>2+</sup>平均去除率高于麦秆,麦秆和生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附作用均主要发生在吸附开始的10 min内。由表4可以看出,不同吸附时间处理间麦秆对Cd<sup>2+</sup>去除率的 $F > F_{0.01}$ ,可见处理间差异极显著。通过处理间显著性比较发现,吸附时间低于10 h的5个处理间差异不显著,吸附时间高于10 h的3个处理间差异不显著,但吸附时间低于10 h的5个处理和吸附时间高于10 h的3个处理之间差异显著,吸附时间低于1 h的4个处理和吸附时间高于1 h的4个处理之间差异极显著。可见,麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附作用在吸附10 h后基本稳定。不同吸附时间处理间生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率差异极显著,吸附时间低于5 h的4个处理和吸附时间高于5 h的4个处理间差异极显著,可见,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附作用在吸附5 h后基本稳定。分析认为,试验前期生物质炭和麦秆对Cd<sup>2+</sup>的快速吸附主要是表面吸附,随着吸附时间增大,Cd<sup>2+</sup>逐渐向细胞内转移,受保内代谢和细胞扩散过程控制,二者组分差异激发吸附效应差异。

表4 不同吸附时间处理间麦秆及其生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率差异显著性比较(SSR法)

吸附材料	吸附时间/h	去除率平均数( $\bar{x}$ )/%	差异显著性	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
麦秆	10.00	78.0	a	A
	24.00	78.0	a	A
	48.00	78.0	a	A
	1.00	72.0	b	AB
	0.67	70.0	b	B
	0.33	70.0	b	B
	5.00	70.0	b	B
	0.17	68.0	b	B
生物质炭	5.00	95.0	a	A
	10.00	95.0	a	A
	24.00	95.0	a	A
	48.00	95.0	a	A
	0.67	92.0	b	B
	0.33	91.0	b	B
	1.00	91.0	b	B
	0.17	91.0	b	B

### 2.3 pH值对麦秆和生物质炭吸附Cd<sup>2+</sup>特性的影响

试验实测Cd<sup>2+</sup>质量浓度0.82 mg/L,温度23.1 °C,吸附材料固液比6.11 g/mg,吸附时间为24 h,实测pH值为3.00、4.95、5.98、6.98、7.98、9.96。图5为麦秆和生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率随pH值变化情况,表5为不同pH值处理间麦秆及生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率差异显著性比较。

表5 不同pH值处理间麦秆及生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率差异显著性比较(SSR法)

吸附材料	pH值	去除率平均数( $\bar{x}_i$ )/%	差异显著性	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
麦秆	9.96	90	a	A
	7.98	88	ab	AB
	4.95	87	abc	AB
	6.98	86	bc	AB
	5.98	86	bc	AB
	3.00	84	c	B
生物质炭	3.00	96	a	A
	5.98	96	ab	AB
	7.98	95	b	ABC
	9.96	95	b	ABC
	6.98	94	bc	BC
	4.95	94	c	C

由图5可知,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率随pH值升高基本呈先降低后稳定的趋势,Cd<sup>2+</sup>平均去除率均在95%左右。麦秆对Cd<sup>2+</sup>去除率随pH值增大基本呈缓慢增加的趋势,但增幅较小,Cd<sup>2+</sup>去除率在pH值为10时比pH值为3时增加了5.92%,麦秆对Cd<sup>2+</sup>平均去除率在85%左右。可见,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>平均去除率高于麦秆,麦秆制备生物质炭过程中,纤维素、半纤维素等有机组分被裂解为有机碳组分,促进了生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附。通过差异显著性比较发现(见表5),不同pH值区段处理间麦秆和生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率差异显著。分析认为,pH值较低时,氢离子和金属离子存在竞争吸附,导致吸附去除率降低,而pH值较高时,金属离子以不溶解或难溶解的氧化物或氢氧化物形式存在,也会阻碍吸附过程。可见,pH值的变化对麦秆吸附Cd<sup>2+</sup>影响显著,pH值增大能够促进麦秆对Cd<sup>2+</sup>的吸附,pH值的变化对生物质炭吸附Cd<sup>2+</sup>影响极显著,pH值为3~6时生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附效果较好。

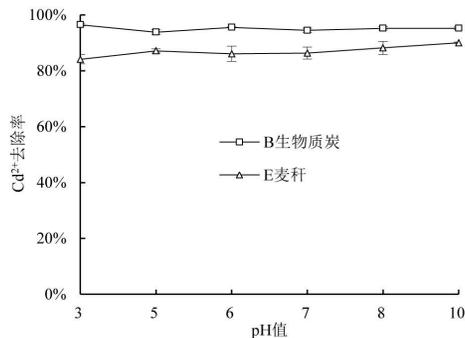


图5 Cd<sup>2+</sup>去除率随pH值变化情况

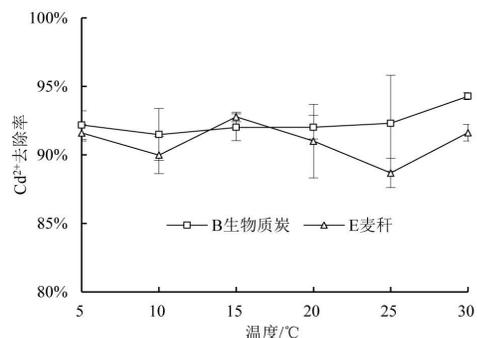


图6 Cd<sup>2+</sup>去除率随温度变化情况

#### 2.4 温度对麦秆、生物质炭吸附Cd<sup>2+</sup>特性的影响

试验实测Cd<sup>2+</sup>质量浓度0.97 mg/L,pH值6.59,吸附时间为1 h,固液比2.05 g/mg,设计温度5、10、15、20、25、30 °C。图6为麦秆和生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率随温度变化情况,表6为不同温度处理间麦秆及生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率方差分析结果。

表6 不同温度处理间麦秆及其生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率方差分析结果

吸附材料	变异来源	df	SS	S <sup>2</sup>	F	F <sub>0.05</sub>	F <sub>0.01</sub>
麦秆	区组间	2	0.00	0.00	0.60	4.10	7.56
	处理间	5	0.00	0.00	3.64	3.33	5.64
	误差	10	0.00	0.00			
	总变异	17	0.01				
生物质炭	区组间	2	0.00	0.00	0.31	4.10	7.56
	处理间	5	0.00	0.00	1.43	3.33	5.64
	误差	10	0.00	0.00			
	总变异	17	0.01				

由图6可知,生物质炭对Cd<sup>2+</sup>去除率随温度升高呈逐渐增大趋势,变化范围为91.49%~94.29%,试验温

度 30 °C 条件下,生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>去除率最大为 94.29%。麦秆对 Cd<sup>2+</sup>去除率随温度升高呈“W”型反复变化趋势,即先减小再增大再减小再增大,变化范围为 88.68%~92.78%,试验温度 15 °C 条件下,麦秆对 Cd<sup>2+</sup>去除率最大为 92.78%,试验温度条件下生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>平均去除率略高于麦秆。由表 6 可以看出,温度显著影响麦秆对 Cd<sup>2+</sup>的吸附,温度为 15 °C 时,麦秆对 Cd<sup>2+</sup>吸附效果最好,温度对生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup>无显著影响。

### 2.5 固液比对麦秆、生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup>特性的影响

试验实测 Cd<sup>2+</sup>质量浓度 1.11 mg/L,温度 23.1 °C ,pH 值 6.59,吸附时间为 24 h,设计投加量 0.5、1、3、5、7、9 g/L,对应固液比 0.5、1、3、5、7、9 g/mg(吸附材料/镉),实测固液比 0.45、0.90、2.70、4.50、6.31、8.11 g/mg。图 7 为麦秆和生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>去除率随固液比变化情况,表 7 为不同固液比处理间麦秆及生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>去除率方差分析结果。

由图 7 可知,生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>去除率随固液比增加基本处于稳定状态,变化范围为 92.26%~93.23%,麦秆对 Cd<sup>2+</sup>去除率随固液比增加呈先增大再减小后稳定的趋势,波动范围为 87.72%~90.03%,不同固液比条件下,生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>去除率略高于麦秆。由表 7 可以看出,二者 F 均小于 F<sub>0.05</sub>,不同固液比处理间麦秆、生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>去除率差异不显著,可见固液比对麦秆和生物质炭吸附去除 Cd<sup>2+</sup>的影响均不显著。分析认为,当吸附材料投加量一定时,重金属离子浓度越高,吸附材料表面吸附位点利用率越高,当重金属离子质量浓度一定时,吸附材料吸附能力随投加量增加而减小,生物质炭和麦秆在固液比为 0.45 g/mg 时表面吸附位点已基本被占满,增加投加量并不能提高单位数量吸附材料吸附能力。

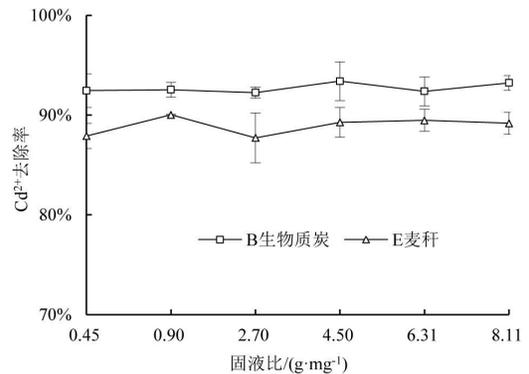


图 7 Cd<sup>2+</sup>去除率随固液比变化情况

表 7 不同固液比处理间麦秆及生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>去除率方差分析

吸附材料	变异来源	df	SS	S <sup>2</sup>	F	F <sub>0.05</sub>	F <sub>0.01</sub>
麦秆	区组间	2	0.00	0.00	0.14	4.10	7.56
	处理间	5	0.00	0.00	1.06	3.33	5.64
	误差	10	0.00	0.00			
	总变异	17	0.00				
生物质炭	区组间	2	0.00	0.00	0.73	4.10	7.56
	处理间	5	0.00	0.00	0.55	3.33	5.64
	误差	10	0.00	0.00			
	总变异	17	0.00				

## 3 结论

1) 平衡溶液 Cd<sup>2+</sup>质量浓度低于 0.89 mg/L 时,生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附效果显著好于麦秆,平衡溶液 Cd<sup>2+</sup>质量浓度高于 0.89 mg/L 时,生物质炭和麦秆对 Cd<sup>2+</sup>的等温吸附量差异不显著。Langmuir 方程能很好地表征生物质炭和麦秆对 Cd<sup>2+</sup>的吸附特点,二者对 Cd<sup>2+</sup>的吸附主要是单层吸附。

2) 麦秆和生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附主要发生在吸附开始的 10 min,麦秆对 Cd<sup>2+</sup>的吸附作用在吸附 10 h 后基本稳定,生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附作用在吸附 5 h 后基本稳定。试验条件下,生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>吸附去除率高于麦秆,生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>去除率均达到 90% 以上,麦秆对 Cd<sup>2+</sup>去除率为 70% 左右。pH 值的变化对麦秆吸附 Cd<sup>2+</sup>影响显著,pH 值增大能够促进麦秆对 Cd<sup>2+</sup>的吸附,pH 值的变化对生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup>影响极显著,pH 值为 3~6 时生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附效果较好。温度显著影响麦秆对 Cd<sup>2+</sup>的吸附,温度为 15 °C 时,麦秆对 Cd<sup>2+</sup>吸附效果最好,温度对生物质炭吸附 Cd<sup>2+</sup>无显著影响。试验条件下,当生物质炭和麦秆投加量大于 0.5 g/L 即固液比大于 0.45 g/mg 时,增大二者投加量对其吸附 Cd<sup>2+</sup>没有显著影响。

### 参考文献:

- [ 1 ] 黄国忠,赵强,高金凤,等. 再生水灌溉条件下土壤 Cd 的运移及模拟研究[J]. 灌溉排水学报, 2016, 35(1): 27-31.
- [ 2 ] SEMERJIAN L. Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated Pinus halepensis sawdust[J]. Journal Hazardous Materials, 2010, 173:236-242.

- [ 3 ] 刘恒博, 徐宝月, 李明明, 等. 改性小麦秸秆对水中 Cd<sup>2+</sup> 吸附的研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(4): 15-19.
- [ 4 ] 陈智超, 张超兰, 李传章, 等. 改性蔗渣对水溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的吸附研究[J]. 广西大学学报, 2015, 40(5): 1 314-1 322.
- [ 5 ] GARG U, KAUR M P, JAWA G K, et al. Removal of Cadmium (Ii) From Aqueous Solutions By Adsorption On Agricultural Waste Biomass [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154: 1 149-1 157.
- [ 6 ] 梁东旭, 罗春燕, 周鑫, 等. 改性小麦壳对水溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(12): 2 364-2 371.
- [ 7 ] 雷娟, 易筱筠, 杨琛, 等. 改性花生壳对 Cd(II) 和 Pb(II) 的吸附机理[J]. 环境工程学报, 2014, 8(5): 1 775-1 782.
- [ 8 ] 林芳芳, 易筱筠, 党志, 等. 改性花生壳对水中 Cd<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7): 1 404-1 408.
- [ 9 ] 程启明, 黄青, 刘英杰, 等. 花生壳与花生壳生物炭对镉离子吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(10): 2 022-2 029.
- [ 10 ] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2 277-2 283.
- [ 11 ] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5): 1 001-1 008.
- [ 12 ] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 958-964.
- [ 13 ] 曹美珠, 潘丽萍, 张超兰, 等. 四种生物质炭的表面特性及其对水溶液中镉-阿特拉津的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(12): 2 350-2 358.
- [ 14 ] 张越, 林珈羽, 刘沅, 等. 改性生物炭对镉离子吸附性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2016, 39(1): 48-52.
- [ 15 ] 喻琴琴, 靖德兵, 可欣. 锐齿榭栎壳斗对镉的吸附效果与机理研究[J]. 水污染防治, 2016, 32(11): 45-55.
- [ 16 ] ELOUSSAIEF M, SDIRI A, BENZINA M. Modelling the adsorption of mercury onto natural and aluminiumpollaredclays[J]. Environmental Science Pollution Research, 2012, 25(4): 353-367.
- [ 17 ] KUMAR P S, VASANTHAKUMAR S, et al. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(6): 756-768.
- [ 18 ] 朱健, 吴庆定, 王平, 等. 经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4 341-4 348.

## Absorption of Cd<sup>2+</sup> at Low Concentration by Wheat Straw and Wheat Straw Derived-biochar

GAO Qing<sup>1,2,3</sup>, QI Xuebin<sup>1,2</sup>, ZHAO Zhijuan<sup>1,3</sup>, LI Zhongyang<sup>1,2</sup>, FAN Tao<sup>1,3</sup>

(1. Farmland Irrigation Research Institute of CAAS, Xinxiang 453002, China; 2. Agriculture Water and Soil Environmental Field Science Station of Xinxiang City He'nan Province of CAAS, Xinxiang 453002, China; 3. Key Laboratory of High-efficient and Safe Utilization of Agriculture Water Resource of CAAS, Xinxiang 453002, China )

**Abstract:** Wheat straw and wheat straw derived-biochar were taken as the research object. Adsorption property and its influential factors of Cd<sup>2+</sup> at low concentration to the wheat straw and wheat straw derived-biochar in aqueous solution were investigated. The results indicated that adsorption isotherm fit well with Langmuir equation, adsorption equilibrium of Cd<sup>2+</sup> on wheat straw and wheat straw derived-biochar almost reached in 10 minutes. Under the experimental condition, the removal rate of Cd<sup>2+</sup> on biochar was over 90%, which was 70% on wheat straw. There was significant effect of pH values on adsorption of Cd<sup>2+</sup> by the biochar and wheat straw, temperature had effects on adsorption of Cd<sup>2+</sup> by wheat straw, but there was no significant effect of temperature on adsorption of Cd<sup>2+</sup> by the biochar. When 0.5 g/L wheat straw or biochar were used, there was no effect of different dosing quantity on adsorption of Cd<sup>2+</sup> by wheat straw and its derived-biochar.

**Key words:** wheat straw; absorption; biochar; Cd<sup>2+</sup>

责任编辑: 赵宇龙