

施用原始及铁改性生物质炭对土壤吸附砷(V)的影响

戴志楠¹, 温尔刚¹, 陈翰博^{2,3}, 杨 兴², 陈俊辉¹, 郭 佳⁴, 王海龙^{1,2}

(1. 浙江农林大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 311300; 2. 佛山科学技术学院 环境与化学工程学院, 广东 佛山 528000; 3. 沈阳农业大学 农学院, 辽宁 沈阳 110000; 4. 诚邦生态环境股份有限公司, 浙江 杭州 310008)

摘要: 【目的】考察生物质炭及铁改性生物质炭对土壤吸附砷[As(V)]的影响。【方法】以法国梧桐 *Platanus orientalis* 修剪枝为原料在 650 °C 限氧条件下热解制备生物质炭, 并通过氯化铁(FeCl₃)溶液浸渍、热解, 将其进一步制备成铁改性生物质炭, 对比考察改性后生物质炭理化性质和表面官能团的变化; 并通过批量吸附试验探究不同 As(V) 初始质量浓度、吸附时间对施炭土壤吸附 As(V) 效果和规律的影响, 通过分析吸附等温线特征和吸附动力学特征, 阐明吸附机制。【结果】铁改性生物质炭较原始生物质炭 pH、比表面积及官能团数量降低, 但灰分质量分数和电导率有所增加; Langmuir 模型能较好拟合施炭土壤对 As(V) 的吸附过程, 表明吸附以单分子层为主。当 As(V) 溶液初始质量浓度大于 25 mg·L⁻¹ 后, 铁改性生物质炭对 As(V) 的吸附量大于原始生物质炭, 且最大吸附量为 0.36 mg·g⁻¹。原始生物质炭和铁改性生物质炭对 As(V) 的动力学吸附符合准二级动力学方程, 吸附过程在 4 h 前后分别为快速吸附和慢速吸附 2 个阶段, 在 24 h 左右趋于平衡, 且铁改性生物质炭处理下土壤的饱和吸附量比原始生物质炭处理高 11%。【结论】施用 2 种生物质炭均能提高土壤对 As(V) 的吸附效果, 且铁改性生物质炭的吸附效果优于原始生物质炭。因此, 施用铁改性生物质炭可以加强土壤对 As(V) 的吸附作用从而降低 As 生物有效性。图 6 表 3 参 39

关键词: 铁改性生物质炭; 园林废弃物; 吸附; 砷(V); 污染土壤

中图分类号: S153.6 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2021)02-0346-09

Effect of raw and iron-modified biochar on the sorption of As(V) by soils

DAI Zhinan¹, WEN Ergang¹, CHEN Hanbo^{2,3}, YANG Xing², CHEN Junhui¹, GUO Jia⁴, WANG Hailong^{1,2}

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, Guangdong, China;

3. Agronomic College, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110000, Liaoning, China; 4. Chengbang Eco-

Environment Co. Ltd., Hangzhou 310008, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] This study is aimed to investigate the effect of raw biochar and Fe-modified biochar on the soil adsorption of As(V). [Method] First, the raw biochar was produced from the branches of *Platanus orientalis* by means of pyrolysis at 650 °C in an oxygen-limited condition, while its Fe-modified biochar (weight ratio of Fe:biochar=1:20) was obtained from the impregnation with FeCl₃ solutions and re-pyrolysis before the physiochemical properties and surface functional groups of two biochars were examined for changes. Then with the employment of a batch equilibration method, an investigation was conducted of the impacts of initial As(V) concentration and sorption time on As(V) sorption by soils treated with raw and Fe-modified biochars. At last, The characteristics of the sorption isotherms and kinetics were analyzed. [Result] a) The Fe-modified biochar had higher ash content and electrical conductivity, but lower pH, specific surface area and

收稿日期: 2020-06-19; 修回日期: 2020-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21876027); 佛山市科技创新团队项目(1920001000083)

作者简介: 戴志楠(ORCID: 0000-0002-3946-9813), 从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail: daizhinan123@126.com。通信作者: 王海龙(ORCID: 0000-0002-6107-5095), 教授, 博士, 博士生导师, 从事生物质炭的环境功能和土壤修复研究。E-mail: Hailong@zafu.edu.cn

abundance of surface functional groups than those of the raw biochar; b) Langmuir isothermal models could well describe the sorption process of As (V) by biochar-amended soils, indicating that the monolayer sorption was the predominant process: with an initial As (V) concentration higher than $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the solution, the sorption capacity of the Fe-modified biochar to As (V) (up to $0.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) was greater than that of the raw biochar; c) The kinetic sorption of As (V) could be described by the pseudo-second-order kinetics and the sorption process could be divided into two stages from the critical point of reaction at 4th hour, i.e., rapid sorption and slow sorption, respectively; d) The sorption equilibrium was achieved around 24 hours of reaction, and the maximum sorption capacity of the Fe-modified biochar treatment was 11% higher than that of the raw biochar treatment. [Conclusion] Both biochars could enhance the As (V) sorption capacity of the soil, and the addition of the Fe-modified biochar was more effective than that of the raw biochar. Therefore, the Fe-modified biochar is recommended in the reduction of the bioavailability of As (V) in contaminated soils by enhancing its adsorption capacity. [Ch, 6 fig. 3 tab. 39 ref.]

Key words: Fe-modified biochar; green waste; sorption; arsenic (V); contaminated soil

砷(As)在自然环境中分布较为广泛。近年来,由于含As矿物的开采加工和含As废弃物处理不当等原因造成了中国农田土壤中As含量不断上升^[1]。据调查统计,中国产生含As矿渣 $50 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$,已囤积的As渣超过200万t,约有2000万人生活在土壤As污染高风险区域^[2-3]。在从源头进行调控的同时,寻求一种合理且高效的土壤As污染治理方法已迫在眉睫。生物质炭作为一种新兴吸附剂,是将生物质材料置于高温限氧环境中热解后得到的一类稳定的、高度芳香化且含碳丰富的固态物质^[4]。生物质炭具有孔隙发达,比表面积较大,阳离子交换性能较强等优点^[5],将它作为吸附剂施入土壤后可钝化土壤中重金属,降低其生物有效性^[6]。李梦柯等^[7]研究发现:施用10%稻壳生物质炭可显著降低土壤中重金属有效态的含量。As(V)通常比As(III)更容易被吸附在铁介质表面上,当铁处于氧化态时,As(III)将被氧化为As(V),从而促进As从不稳定态向稳定态转化^[8]。将含铁材料施入土壤后可影响土壤pH,进而影响土壤胶体的表面电荷和土壤中As的形态^[9-10]。铁改性生物质炭施入土壤后,铁材料在被氧化生成铁氧化物的过程中可以通过共沉淀的方式固定土壤中的As。另外,生物质炭表面存在—OH⁻、—COOH等含氧官能团,可以与土壤中的As生成非晶态的难溶络合物^[11]。胡立琼等^[12]将氯化铁(FeCl₃)、氯化亚铁(FeCl₂)、铁(Fe⁰)和氧化铁(Fe₂O₃)等4种含铁材料加入As污染水稻*Oryza sativa*土中,这4种材料对As均有较好的稳定效果,且以FeCl₃效果最好。园林废弃物,即园林植物自然凋落或人工修剪所产生的植物残体,主要有草屑、树叶、乔灌木剪枝和死亡植株等^[5]。随着城市园林绿化面积的增加,园林废弃物的产生量也在逐年增加。有学者通过园林废弃物热解工艺将其制备成生物质炭并将其施入土壤,可有效提高土壤有机碳含量,增强土壤保水保肥能力^[13],还可以有效吸附土壤中重金属污染物,降低重金属在土壤中的迁移性和生物有效性^[14]。目前,已有不少研究利用园林废弃物制备生物质炭进行重金属污染土壤修复^[15-17],但将它进行载铁改性作为吸附剂用以固定As(V)的研究鲜有报道。本研究以典型园林废弃物法国梧桐*Platanus orientalis*的修剪枝为原料制备铁改性生物质炭,与土壤混合制备炭土混合物,用于批量吸附试验^[16, 18-19],研究施用改性生物质炭后,土壤对溶液中As(V)的吸附效果。此外,本研究通过拟合等温吸附模型和动力学吸附模型考察As(V)溶液初始质量浓度和吸附时间对吸附效果的影响,初步揭示其吸附机制,以期为生物质炭及铁改性生物质炭在As(V)污染土壤治理方面的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

所用土壤采自浙江省杭州市临安区竹林村的一处菜地。根据中国土壤质地分类标准,该土壤为粉砂质黏壤土。将所采土壤于自然条件下风干、剔除碎石及植物根系等杂物,研磨并过2 mm筛备用。

法国梧桐修剪枝由诚邦生态环境股份有限公司提供。将枝条切碎通风晾干至恒量后,使用小型炭化

设备(ECO-8-10, 湖州宜可欧环保科技有限公司)在限氧条件下热解制备生物质炭。设置热解炉的升温速率为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 当温度上升至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保持 2 h , 使样品充分热解制备成生物质炭。将生物质炭研磨后过 2.000 mm 和 0.145 mm 筛待用, 取一定量过 2.000 mm 筛, 以炭铁质量比为 $20:1$ 的比例加入 FeCl_3 溶液中, 充分搅拌后将溶液-炭混合物放入超声仪中, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下超声 1 h 使其混合均匀; 放入恒温烘箱中于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干至恒量; 再置于炭化炉中于 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下再次热解 1 h , 得到铁改性生物质炭。将制备完成的铁改性生物质炭研磨过筛后备用。

1.2 方法

分别将原始生物质炭和铁改性生物质炭以 3% 的质量分数与供试土壤混合制成炭土混合物^[20-22], 分别标记为原始生物质炭处理和铁改性生物质炭处理, 以不施炭的土壤为对照。

等温吸附试验: 以砷酸二氢钠 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 为试剂配置质量浓度为 $1\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液, 以 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液作为支持电解质。分别称取 1.00 g 未施炭对照土壤和施炭土壤, 投加到 25 mL As(V) 初始质量浓度分别为 0 、 2 、 5 、 10 、 20 、 40 、 100 、 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液中, 调节 pH 为 7.0 , 于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温摇床中以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h , 而后在 $3\text{ }500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心 20 min , 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 尼龙滤膜过滤, 取滤液用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定溶液中 As(V) 的质量浓度。

动力学吸附试验: 分别称取 1.00 g 未施炭对照土壤和施炭土壤, 投加到 25 mL $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液中, 调节 pH 至 7.0 , 放入恒温摇床中在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡, 分别于 0.5 、 1.0 、 2.0 、 4.0 、 8.0 、 12.0 、 18.0 、 24.0 h 取出, 于 $3\text{ }500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心 20 min , 后经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 尼龙滤膜过滤, 取滤液用 ICP-OES 测定溶液中 As(V) 的质量浓度。

1.3 土壤和生物质炭性质分析

供试土壤基本理化性质按照《土壤农业化学分析方法》^[23] 中的方法测定。土壤砂粒、粉粒和黏粒质量分数分别为 19.7% 、 34.9% 和 45.4% 。根据联合国粮农组织 (FAO) 的分类体系, 该土壤为黏壤土。其有机质质量分数为 3.08% , 土壤 pH 为 5.14 , 阳离子交换量为 $12.9\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 电导率为 $0.10\text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$, 在该土壤中未检出 As(V) 。供试生物质炭的基本理化性质测定参照 YANG 等^[14]。2 种生物质炭的元素组成采用元素分析仪 (Flash EA1112, Thermo Finnigan, 意大利) 测定, 表面形貌特征采用扫描电镜 (SEM) 分析仪 (SU-8010, 日立公司, 日本) 分析, 表面官能团采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR)(NICOLET iS10, Thermo Fisher Scientific, 美国) 测定。利用比表面积及孔隙度仪 (Tristar II 3020, Micromeritics Instrument Corporation, 美国), 根据 BET 法测定生物质炭比表面积, 用干烧法测定灰分质量分数^[16]。

1.4 数据分析

采用 Microsoft Excel 2013 进行数据处理, Origin 8.5 进行模型拟合及作图。

1.5 模型

等温吸附模型。Langmuir 方程线性式: $C_e/Q_e=1/(K_L Q_m)+C_e/Q_m$ 。其中, C_e 表示平衡时溶液中的 As(V) 质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_e 表示平衡时单位质量的土壤吸附 As(V) 的量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Q_m 为土壤对 As(V) 的饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 为吸附速率常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)。

吸附动力学模型。准一级线性方程 (1)、准二级线性方程 (2) 和颗粒内扩散线性方程 (3):

$$1/Q_t = K_1/(Q_e t) + 1/Q_e; \quad (1)$$

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_e^2 + t/Q_e; \quad (2)$$

$$Q_t = K_p t^{0.5} + C. \quad (3)$$

式 (1)~式 (3) 中: t 为吸附时间 (h); Q_t 为 t 时刻时单位质量的土壤吸附 As(V) 的量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Q_e 为平衡时单位质量的土壤吸附 As(V) 的量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_1 为准一级反应速率常数 (h^{-1}), K_2 为准二级反应速率常数 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$], K_p 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{0.5}$); C 是由数据代入公式中得出的常数。

2 结果与讨论

2.1 改性前后生物质炭的基本理化性质

如表 1 所示: 铁改性生物质炭的 pH 为 4.41 , 较原始生物质炭 $\text{pH}(9.25)$ 明显降低, 这是由于经过铁

表 1 生物质炭改性前后的基本理化性质

Table 1 Properties of the raw and Fe-modified biochars									
生物质炭	碳质量 分数/%	氢质量 分数/%	氮质量 分数/%	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	pH	电导率/ (dS·m ⁻¹)	灰分质量 分数/%	阳离子交 换量/(cmol·kg ⁻¹)	总铁质量 分数/(g·kg ⁻¹)
原始生物质炭	69.34	2.74	1.11	110.70	9.25	0.37	9.66	21.59	4.72
铁改性生物质炭	59.91	2.24	0.94	74.47	4.41	4.49	15.77	16.70	39.89

改性处理后的生物质炭表面的铁化合物水解后会产生大量的氢离子 (H⁺)，且改性处理会使生物质炭表面的碱性官能团数量减少，从而使生物质炭的 pH 降低^[24]。铁改性生物质炭的灰分含量和电导率均高于原始生物质炭，这一方面是因为铁的负载使铁氧化物增加，另一方面氯离子 (Cl⁻) 的大量引入增大了电荷之间的移动性；与原始生物质炭相比，改性后生物质炭的比表面积 (74.5 m²·g⁻¹) 有所减小，这与王思源等^[9]的研究结果相一致，主要是由于改性过程中铁化合物进入生物质炭孔隙内，使部分孔隙被堵塞导致其比表面积减小。此外，改性过后生物质炭的铁质量分数是原始生物质炭的 8 倍，这也验证了铁材料在生物质炭表面的成功负载。

对比 2 种生物质炭的扫描电镜图 (图 1) 可以看出，改性前后生物质炭均呈排列均匀的管束结构，说明原始生物质法国梧桐枝条的导管结构经炭化后仍被保存。原始生物质炭表面较为光滑，结构层次更为清晰；在经过 FeCl₃ 改性后，铁改性生物质炭的横截面略为粗糙，呈蜂窝状，这可能是改性过程导致生物质炭表面的孔隙被堵塞。这与改性后生物质炭的比表面积降低的结果一致 (表 1)。

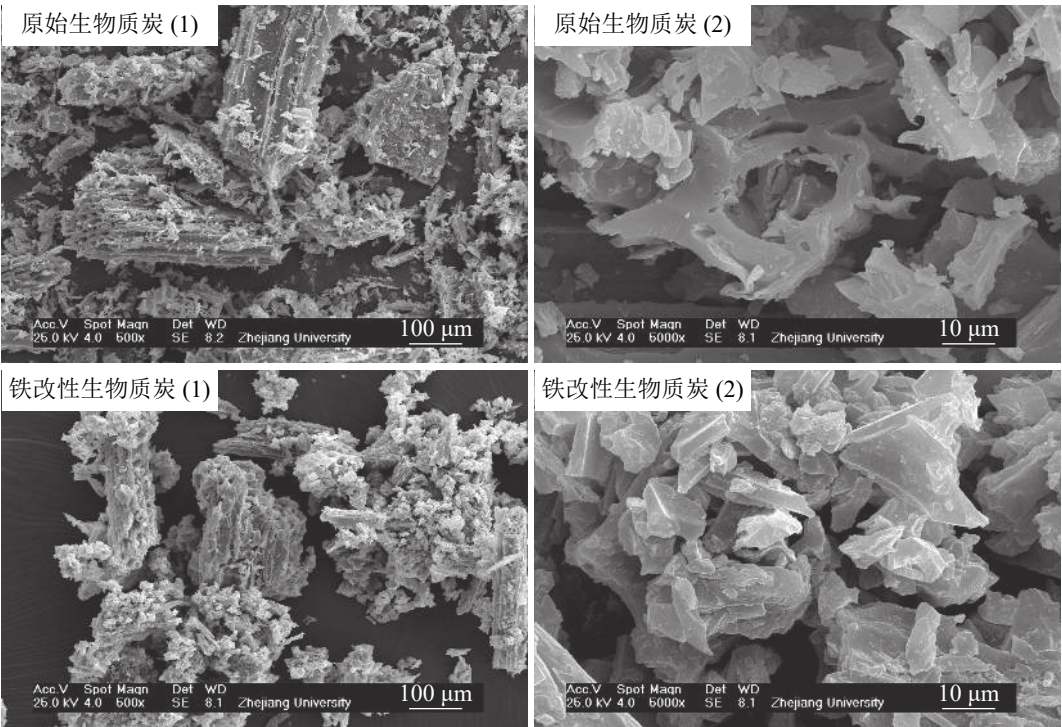


图 1 改性前后生物质炭的扫描电镜图

Figure 1 X-ray diffraction scanning electron microscope (SEM) images of raw and iron-modified biochars

由 FTIR 图谱 (图 2) 可见：2 种生物质炭具有 4 个大致相同的特征峰，在 3 400~3 500 cm⁻¹ 处的宽峰是由 2 种生物质炭中羟基 (O—H) 的伸缩振动形成；1 448~1 576 cm⁻¹ 处的特征峰主要是由羰基 C=O 的伸缩振动引起的，又包含共轭的 C=C 伸缩振动，与 SWIATKOWSKI 等^[25]的研究结果一致。650~1 000 cm⁻¹ 处表示的是芳香结构取代基 C—H 面外伸缩振动峰^[26]。与原始生物质炭相比，铁改性生物质炭在 1 448~1 576 cm⁻¹ 的峰高强度降低，推断这可能是由生物质炭二次裂解导致部分官能团丢失。杨兴等^[4]研究表明：随着热解温度 and 时间的增加，生物质炭表面的官能团逐渐降低甚至消失。值得注意的是，2 种生物质炭在 600 cm⁻¹ 附近的波形图有所差异，有研究表明：该区域为 Fe—O 基团的弯曲振动^[27]，这进一步验证了铁材料在生物质炭表面的成功负载。

2.2 施用生物质炭后土壤对 As(V) 的等温吸附研究

土壤对 As 的吸附是一个动态平衡的过程, 吸附等温线是反映吸附剂与吸附质亲和力强弱的重要依据^[28]。由图 3 可知: 溶液中 As(V) 的初始质量浓度与平衡吸附量之间关系密切, 2 种施炭土壤对 As(V) 的平衡吸附量随 As(V) 初始质量浓度的升高而逐渐增大, 增加的速度遵循先快后慢的规律, 最后趋于平衡。2 种施炭土壤的吸附过程基本一致, 当 As(V) 溶液初始质量浓度小于 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2 种施炭土壤对 As(V) 的平衡吸附量也基本一致; 但当 As(V) 初始质量浓度大于 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 铁改性生物质炭处理对 As(V) 的平衡吸附量逐渐大于原始生物质炭, As(V) 初始质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其平衡吸附量比原始生物质炭高 19%。由于在一定条件下土壤对 As(V) 的吸附点位是一定的, 随着 As(V) 质量浓度的增加, 有限的吸附点位被占据, 逐渐减少的吸附点位使土壤对 As(V) 的吸附趋于缓慢^[29]。

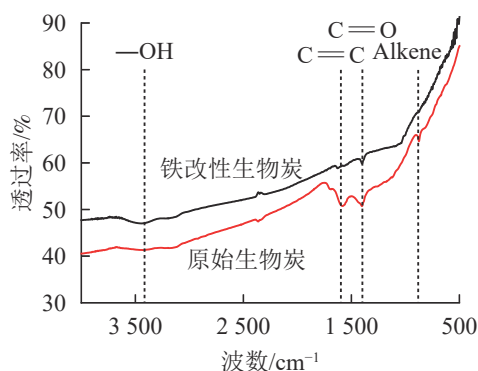


图 2 改性前后生物质炭的红外光谱图

Figure 2 X-ray diffraction Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of raw and iron-modified biochars

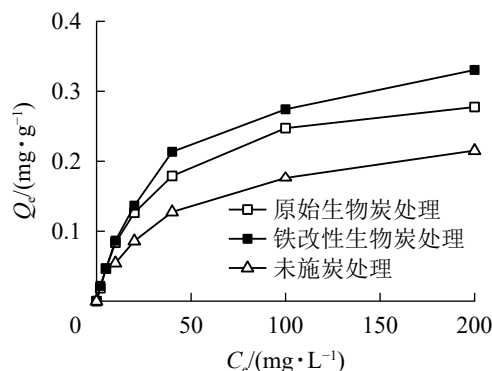


图 3 不同施炭处理土壤对砷(V)的等温吸附曲线

Figure 3 Sorption isotherms of As(V) on the control and biochar-treated soils

本研究采用 Langmuir 等温吸附模型对数据进行拟合。从拟合结果(表 2, 图 4)可知: Langmuir 方程的相关系数 R^2 为 0.997~0.999, 能较好地拟合数据, 这表明施炭土壤对 As(V) 的整个吸附过程以单分子层吸附为主^[30]。Langmuir 等温吸附模型中对照土壤、原始生物质炭和铁改性生物质炭的最大吸附量分别为 0.25、0.31 和 $0.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。铁改性生物质炭对 As(V) 的吸附量显著高于对照土壤和原始生物质炭处理, 其最大吸附量 Q_m 较未施炭对照土壤和原始生物质炭处理分别提高了 44.0% 和 16.1%。该结果与等温吸附试验结果一致。

表 2 不同施炭处理土壤对砷(V)的 Langmuir 吸附模型拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir isotherms for the adsorption of As(V) on the control and biochar-treated soils

处理	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
未施炭处理	0.25	0.032	0.997
原始生物质炭处理	0.31	0.051	0.999
铁改性生物质炭处理	0.36	0.046	0.997

2.3 2 种生物质炭加入土壤对 As(V) 的吸附动力学研究

如图 5 所示: 2 种施炭处理的土壤对 As(V) 的吸附量随着吸附时间的增加而增大。整个吸附过程可分为 2 个阶段: 第 1 阶段是 0~4 h 的快速吸附阶段, 在 4 h 内原始生物质炭和铁改性生物质炭的吸附量已达到饱和吸附量的 67.7% 和 73.9%; 第 2 阶段为 4~24 h 的慢速吸附阶段, 吸附量增长速率减慢至饱和。未施炭处理、原始生物质炭和铁改性生物质炭处理的平衡吸附量分别为 0.186、0.181 和 $0.201 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 铁改性生物质炭处理的土壤的平衡吸附量比未施炭处理高 8.1%、比原始生物质炭处理高 11.0%, 而原始生物质炭处理的土壤的平衡吸附量比未施炭处理低 2.8%。在 4~24 h 的慢速吸附过程中, 随着吸附剂的吸附点位逐渐被占据后达到饱和, As(V) 从外部进入内部位点的速度相对较慢, 吸附量增加也相对缓慢。此过程占主导的吸附方式是以表面吸附为主的化学吸附过程^[31]。

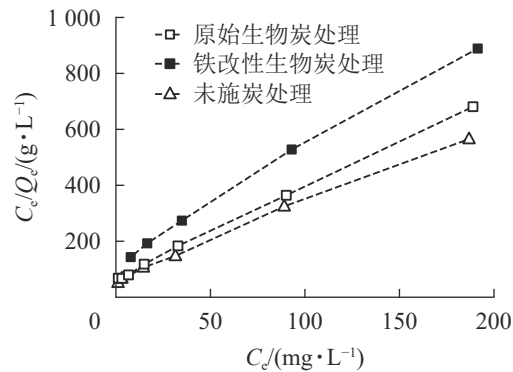


图 4 不同施炭处理土壤对砷(V)的 Langmuir 模型吸附拟合曲线

Figure 4 Langmuir sorption isotherms of As(V) on the control and biochar-treated soils

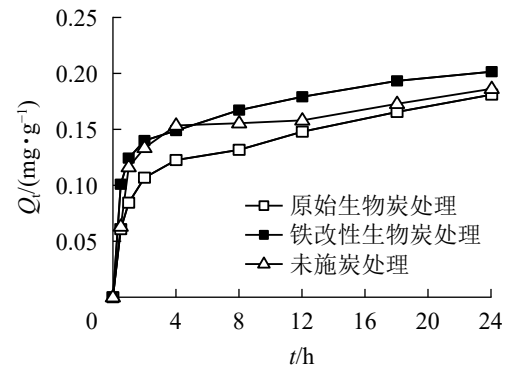


图 5 吸附时间对不同生物质炭处理土壤吸附砷(V)的影响

Figure 5 Effect of time on As(V) adsorption on the control and biochar-treated soils

为了更好地描述施炭土壤对 As(V) 的吸附动力学特性,本研究采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程对数据进行拟合(图 6, 表 3)。原始生物质炭和铁改性生物质炭处理的准二级动力学方程的相关系数分别为 0.928 和 0.974, 大于准一级线性方程的拟合度, 且通过准二级动力学方程计算所得的平衡吸附量与实际吸附量更为接近, 因此 2 种施炭土壤的整个吸附过程更符合准二级动力学方程, 表明整个吸附过程以化学吸附为主^[32]。准二级动力学方程可以描述化学吸附的所有过程, 包括外部液膜扩散、表面吸附、颗粒内扩散等, 能更好地描述快速与慢速相互叠加的吸附过程^[33-34]。在准二级动力学方程中, 未施炭处理、原始生物质炭和铁改性生物质炭处理的平衡吸附量分别为 0.186、0.181 和 0.201 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 铁改性生物质炭的平衡吸附量高于未施炭处理和原始生物质炭处理, 且铁改性生物质炭处理的 K_2 大于原始生物质炭处理, 说明施用铁改性生物质炭土壤的吸附速率高于施用原始生物质炭土壤。为了进一步探究施炭土壤对 As(V) 的具体吸附过程, 本研究结合颗粒内扩散方程进行分析。由图 6

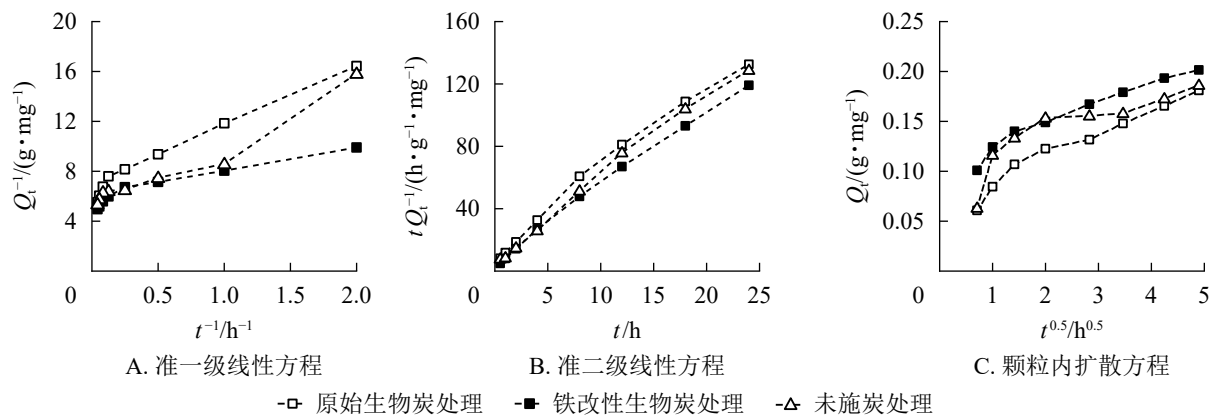


图 6 砷(V)在不同施炭处理土壤中准一级线性方程(A)、准二级线性方程(B)和颗粒内扩散方程(C)的拟合曲线

Figure 6 Sorption kinetic curves of the pseudo-first-order kinetics (A), the pseudo-second-order kinetics (B) and internal diffusional models (C) for the adsorption of As(V) on the control and biochar-treated soils

表 3 砷(V)在不同处理土壤中的吸附动力学拟合参数

Table 3 Parameters of kinetic models for the adsorption of As(V) on the control and biochar-treated soils

处理	准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内扩散方程			
	K_1/h^{-1}	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_{p1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$K_{p2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	R_1^2	R_2^2
未施炭处理	0.909	0.952	0.187	4.865	0.994	0.185	0.063 2	0.015 4	0.834	0.946
原始生物质炭处理	0.827	0.974	0.580	2.926	0.988	0.185	0.035 2	0.018 3	0.882	0.991
铁改性生物质炭处理	0.425	0.928	0.182	4.371	0.996	0.206	0.046 6	0.020 8	0.944	0.983

可知:施炭土壤对 As(V) 的吸附曲线是一条不通过原点的直线,说明颗粒内扩散不是唯一扩散方式,而是由外部液膜扩散和颗粒内扩散共同组成^[35]。本研究中土壤对 As(V) 的吸附过程可分为 2 个阶段:第 1 阶段为外部液膜扩散,即溶液中的 As(V) 被吸附到吸附剂表面的过程;第 2 阶段为颗粒内扩散,即 As(V) 在施炭土壤表面间由外部向内部层间扩散。对比实际吸附过程和曲线拟合结果可得,施用铁改性生物质炭的土壤对 As(V) 的吸附速率和平衡吸附量均大于原始生物质炭处理。

3 结论

本研究以园林废弃物法国梧桐修剪枝作为原料,制备了原始生物质炭和铁改性生物质炭。铁改性生物质炭较原始生物质炭的 pH、比表面积及官能团数量降低、但灰分质量分数和电导率有所增加。Langmuir 等温吸附方程和准二级动力学方程能更好地描述施炭土壤对 As(V) 的吸附过程,最大吸附量分别为 0.31 和 0.36 mg·g⁻¹。吸附过程以化学吸附为主,又包含液膜扩散和颗粒内扩散共同作用。铁改性生物质炭施入土壤后明显提高了土壤对 As(V) 的吸附能力,吸附速率和吸附量均高于未施炭土壤和原始生物质炭处理。

生物质炭负载铁后对 As 的修复可能存在以下几种机制:①经铁改性后生物质炭 pH 显著降低,加入土壤中可降低土壤 pH,从而使土壤胶体所带正电荷增加^[36],而 As 在土壤中大多是以 AsO₄³⁻或 AsO₃³⁻等阴离子形态存在,因此可通过静电吸附使 As 固定吸附在土壤胶体表面^[37];②铁改性生物质炭能促进 As 在铁氧化物表面形成稳定的单齿或双齿配位体,进而降低 As 的移动性^[38];③将铁改性生物质炭施入土壤后,其游离铁离子易与 As 形成较稳定的 Fe-As 共沉淀物^[39]。基于此,施用铁改性生物质炭的土壤比施用未改性生物质炭的土壤对 As(V) 的吸附能力更强。

4 参考文献

- [1] 段志斌,胡丰青,安吉平,等.土壤砷污染及其植物修复技术研究进展[J].*现代农业科技*,2016(14):190-193.
DUAN Zhibin, HU Fengqing, AN Jiping, et al. Progress on soil arsenic contamination and its phytoremediation technology [J]. *Modern Agric Sci Technol*, 2016(14): 190-193.
- [2] YANG Ningfang, WINKEL L H E, JOHANNESSON K H, et al. Correction to predicting geogenic arsenic contamination in shallow groundwater of south Louisiana, United States [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(13): 5660-5666.
- [3] 纪冬丽,孟凡生,薛浩,等.国内外土壤砷污染及其修复技术现状与展望[J].*环境工程技术学报*,2016,6(1):90-99.
JI Dongli, MENG Fansheng, XUE Hao, et al. Situation and prospect of soil arsenic pollution and its remediation techniques at home and abroad [J]. *J Environ Eng Technol*, 2016, 6(1): 90-99.
- [4] 杨兴,黄化刚,王玲,等.烟秆生物质炭热解温度优化及理化性质分析[J].*浙江大学学报(农业与生命科学版)*,2016,42(2):245-255.
YANG Xing, HUANG Huagang, WANG Ling, et al. Pyrolysis temperature optimization of biochar from tobacco stalk and its physicochemical characterization [J]. *J Zhejiang Univ Agric Life Sci*, 2016, 42(2): 245-255.
- [5] 温尔刚,赵伟宁,杨兴,等.法国梧桐叶片炭和枝条炭对水中 Pb²⁺的吸附特性影响[J].*水土保持学报*,2019,33(2):309-316.
WEN Ergang, ZHAO Weining, YANG Xing, et al. Effect of biochars derived from platanus orientalis branches and leaves on the adsorption of Pb²⁺ in aqueous solution [J]. *J Soil Water Conserv*, 2019, 33(2): 309-316.
- [6] 刘晶晶,杨兴,陆扣萍,等.生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J].*环境科学学报*,2015,35(11):3679-3687.
LIU Jingjing, YANG Xing, LU Kouping, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the transformation and bioavailability of heavy metals in soil [J]. *Acta Sci Circ*, 2015, 35(11): 3679-3687.
- [7] 李梦柯,周丹,高震,等.稻壳生物炭对污染土壤中稀土元素生物有效性的影响[J].*中国环境科学*,2018,38(10):3823-3832.
LI Mengke, ZHOU Dan, GAO Zhen, et al. Effect of rice husk biochar on bioavailability of rare earth elements in polluted soil [J]. *China Environ Sci*, 2018, 38(10): 3823-3832.
- [8] ZHANG Feng, WANG Xin, JI Xionghui, et al. Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar [J].

- Environ Pollut*, 2016, **216**: 575 – 583.
- [9] 杜艳艳. 负载铁生物炭和氧化钙对稻田土壤砷、镉的钝化效能与机理[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2018.
DU Yanyan. *The Efficiency and Mechanism of As and Cd Immobilization by Fe-impregnated Biochar and CaO in Paddy Soil*[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2019.
- [10] BOLAN N, MAHIMAIRAJA S, KUNHIKRISHNAN A, *et al.* Sorption-bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils [J]. *J Hazardous Mater*, 2013, **261**: 725 – 732.
- [11] KATSOYIANNIS I A, RUETTIMANN T, HUG S J. pH dependence of Fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(19): 7424 – 7430.
- [12] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(4): 1599 – 1604.
HU Liqiong, ZENG Min, LEI Ming, *et al.* Stabilization effects of iron-containing materials on arsenic in contaminated paddy soils [J]. *Chin J Environ Eng*, 2014, **8**(4): 1599 – 1604.
- [13] CHEN Hanbo, YANG Xing, WANG Hailong, *et al.* Animal carcass- and wood-derived biochars improved nutrient bioavailability, enzyme activity, and plant growth in metal-phthalic acid ester co-contaminated soils: a trial for reclamation and improvement of degraded soils [J]. *J Environ Manage*, 2020 (261). doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110246.
- [14] YANG Xing, LIU Jingjing, MCGROUTHER K, *et al.* Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, **23**(2): 974 – 984.
- [15] QIN Ping, WANG Hailong, YANG Xing, *et al.* Bamboo- and pig-derived biochars reduce leaching losses of dibutyl phthalate, cadmium, and lead from co-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2018, **198**: 450 – 459.
- [16] CHEN Hanbo, YANG Xing, 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]. *Sci Total Environ*, 2019, **678**: 43 – 52.
- [17] 钱钱, 杨兴, 郭明, 等. 生物质炭对土壤吸附 Zn^{2+} -DEP 复合污染溶液中 Zn^{2+} 的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2019, **36**(6): 1051 – 1061.
QIAN Qian, YANG Xing, GUO Ming, *et al.* Adsorption of Zn^{2+} from a Zn^{2+} -DEP(diethyl phthalate) composite solution using biochars in soil [J]. *J Zhejiang A&F Univ*, 2019, **36**(6): 1051 – 1061.
- [18] HOUBEN D, EVRARD L, SONNET P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. *Biomass Bioenergy*, 2013, **57**: 196 – 204.
- [19] YANG Xing, LU Kouping, MCGROUTHER K, *et al.* Bioavailability of Cd and Zn in soils treated with biochars derived from tobacco stalk and dead pigs [J]. *J Soils Sediments*, 2017, **17**: 751 – 762.
- [20] 唐行灿. 生物炭修复重金属污染土壤的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2013.
TANG Xingcan. *Amelioration Effect of Biochar on Heavy Metal Contaminated Soil*[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2013.
- [21] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, **99**: 19 – 33.
- [22] 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.
WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, *et al.* Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil [J]. *Environ Sci*, 2017, **38**(9): 3944 – 3952.
- [23] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [24] 胡志新, 时萌, 孙菁, 等. 改性芦苇生物质炭对水中硝态氮的吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2018, **46**(24): 359 – 362.
HU Zhixin, SHI Meng, SUN Jing, *et al.* Adsorption characteristics of modified reed biomass carbon for nitrate nitrogen in water [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2018, **46**(24): 359 – 362.
- [25] SWIATKOWSKI A, PAKULA M, BINIAK S, *et al.* Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions [J]. *Carbon*, 2004, **42**(15): 3057 – 3069.
- [26] ODEH A O. Qualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2015, **43**(2): 129 – 137.
- [27] LIU Zhengang, ZHANG Fusheng, SASAI R. Arsenate removal from water using Fe_3O_4 -loaded activated carbon prepared from waste biomass [J]. *Chem Eng J*, 2010, **160**(1): 57 – 62.

- [28] 赫斌, 陈亚君, 林军, 等. 改性生物质炭对水溶液中 Hg^{2+} 的吸附性能研究[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2018, **18**(1): 86 – 92.
HE Bin, CHEN Yajun, LIN Jun, *et al.* The Investigation of modified biochar's adsorption performance on Hg^{2+} in solution [J]. *J Nanjing Norm Univ Eng Technol Ed*, 2018, **18**(1): 86 – 92.
- [29] 秦艳敏, 梁美娜, 王敦球, 等. 桑树杆生物炭/铁锰氧化物复合吸附剂的制备及其对 As(V) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(7): 1398 – 1406.
QIN Yanmin, LIANG Meina, WANG Dunqiu, *et al.* Preparation and arsenic adsorption and its mechanisms by mulberry stem biochar/Fe -Mn oxides composite adsorbent [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2016, **35**(7): 1398 – 1406.
- [30] REGMI P, MOSCOSO J L G, KUMAR S, *et al.* Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process [J]. *J Environ Manage*, 2012, **109**: 61 – 69.
- [31] ZHANG Hanzhi, CHEN Chengrong, GRAY E M, *et al.* Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: a phosphate adsorbent and a source of available phosphorus [J]. *Geoderma*, 2016, **276**: 1 – 6.
- [32] 胡锋平, 罗文栋, 彭小明, 等. 改性生物质炭去除水中污染物的研究进展[J]. 工业水处理, 2019, **39**(4): 1 – 4.
HU Fengping, LUO Wendong, PENG Xiaoming, *et al.* Research progress in modified biochar for the removal of pollutants from water [J]. *Ind Water Treat*, 2019, **39**(4): 1 – 4.
- [33] CHANG Minyun, JUANG Rueyshin. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **278**(1): 18 – 25.
- [34] MARIA E, GEORGE P, MANISH P, *et al.* Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide [J]. *Water Res*, 2005, **39**(11): 2327 – 2337.
- [35] VIMONSES V, LEI Shaomin, JIN Bo, *et al.* Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials [J]. *Chem Eng J*, 2008, **148**(2/3): 354 – 364.
- [36] 李丽, 陈旭, 吴丹, 等. 固定化改性生物质炭模拟吸附水体硝态氮潜力研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(1): 137 – 143.
LI Li, CHEN Xu, WU Dan, *et al.* Adsorption of aqueous Nitrate-N by immobilized modified biochar [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2015, **34**(1): 137 – 143.
- [37] BOLANZ R M, BLAESS U, ACKERMANN S, *et al.* The effect of antimonate, arsenate, and phosphate on the transformation of ferrihydrite to goethite, hematite, ferrihydrite, and tripuyite [J]. *Clays Clay Miner*, 2013, **61**(1/2): 11 – 25.
- [38] 王颖馨, 周雪婷, 卜洪龙, 等. 高铁酸钾的制备及其对水中 As(III) , Pb(II) 的去除效能研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015, **47**(4): 80 – 87.
WANG Yingxin, ZHOU Xueting, BU Honglong, *et al.* Preparation of potassium ferrate and its effectiveness on the removal of As(III) and Pb(II) [J]. *J South China Normal Univ Nat Sci Ed*, 2015, **47**(4): 80 – 87.
- [39] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. 农业工程学报, 2016, **32**(15): 204 – 212.
DONG Shuangkuai, XU Wanli, WU Fufei, *et al.* Fe-modified biochar improving transformation of arsenic form in soil and inhibiting its absorption of plant [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2016, **32**(15): 204 – 212.