

硝酸改性秸秆水热炭结构表征与铅吸附机制研究

董良杰¹ 李金铭¹ 赵博骏² 王艺婷¹ 陈光³ 刘冬冬^{1,3}

(1. 吉林农业大学工程技术学院, 长春 130118; 2. 韦仕敦大学化学与生化工程系, 伦敦 N6A5B7;
3. 吉林农业大学秸秆生物学与利用教育部重点实验室, 长春 130118)

摘要: 以玉米秸秆为原料, 采用不同质量分数(10% 和 30%) 的硝酸溶液在水热炭化前、后对样品进行改性处理, 结合理化结构表征以及等温吸附模型、吸附动力学模型的拟合结果, 探究了硝酸改性秸秆水热炭对铅离子的吸附机制。结果表明, 经硝酸改性处理的秸秆水热炭均会形成丰富的含氧基团, 水热炭化前, 经 HNO₃ 改性的秸秆炭(10% N-JG 和 30% N-JG) 呈现粗糙多孔的表面形貌和发达的中孔结构, 并形成了三维无序的大尺寸微晶结构; 水热炭化后, 经 HNO₃ 改性的秸秆炭(JG-10% N 和 JG-30% N) 产生了大量分布均匀、尺寸相近的微孔, 并形成了三维有序的小尺寸微晶结构。通过对比发现, 10% N-JG 和 30% N-JG 对铅离子吸附效果最优, 分别在 3.5 h 和 3 h 达到吸附平衡, 理论最大吸附量可达 247.51 mg/g 和 280.09 mg/g。10% N-JG 和 30% N-JG 均符合准一级、准二级动力学模型以及 Freundlich 等温吸附模型, 说明物理扩散和化学吸附在铅离子吸附过程中的作用同等重要。研究发现, 秸秆水热炭主要依靠含氧官能团的化学吸附作用脱除水中的铅离子, 其发达的中孔结构更有利于铅离子进入颗粒内部, 增大了内部孔道中含氧基团对铅离子的捕捉机率, 从而保证了水热炭对铅离子的高效吸附。

关键词: 秸秆; 水热炭; 硝酸; 结构特性; 铅吸附

中图分类号: S216 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2021)05-0267-12 OSID: 

Structure Characterization and Pb²⁺ Adsorption Mechanism of Nitric Acid Modified Hydrochars from Straw

DONG Liangjie¹ LI Jinming¹ ZHAO Bojun² WANG Yiting¹ CHEN Guang³ LIU Dongdong^{1,3}

(1. College of Engineering and Technology, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Western University, London N6A5B7, Canada

3. Key Laboratory of Straw Biology and Utilization, Ministry of Education, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Corn straw was used as raw material, and different concentrations (10% and 30%) of HNO₃ were used to modify the samples before/after hydrothermal carbonization. Pb²⁺ adsorption mechanism of hydrochars modified by HNO₃ was studied by the results of the structure characterization, isotherm adsorption model and adsorption kinetics model. The results showed that hydrochars modified by HNO₃ could form rich oxygen-containing groups. Straw carbon modified by HNO₃ before hydrothermal treatment (10% N-JG and 30% N-JG) presented rough porous surface morphology and developed mesoporous structure, forming three-dimensional disordered large-scale microcrystalline structure. Straw carbon modified by HNO₃ after hydrothermal treatment (JG-10% N and JG-30% N) produced a large number of micropores with uniform distribution and similar size, forming three-dimensional ordered small-size microcrystalline structure. 10% N-JG and 30% N-JG had the best Pb²⁺ adsorption efficiency in all samples, they could reach adsorption equilibrium at 3.5 h and 3 h, respectively, and their theoretical maximum adsorption capacities were 247.51 mg/g and 280.09 mg/g. Pb²⁺ adsorption of 10% N-JG and 30% N-JG was in accordance with pseudo first and second-order kinetic model and Freundlich isotherm adsorption model, indicating that physical diffusion and chemical adsorption were equally important in

收稿日期: 2020-06-30 修回日期: 2020-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51806080)、中国博士后科学基金项目(2020M681053)、2020年度吉林省博士后科研人员择优资助项目和吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20200325KJ)

作者简介: 董良杰(1964—),男,教授,博士,主要从事农业废弃生物质资源化利用技术研究,E-mail: jlaudonglj@163.com

通信作者: 刘冬冬(1984—),男,讲师,博士,主要从事生物质基多孔碳材料制备及应用研究,E-mail: liudongdong@jlau.edu.cn

Pb²⁺ adsorption. It was found that hydrochars mainly depended on the chemical adsorption of oxygen-containing functional groups to remove Pb²⁺ from water. The well-developed mesoporous structure was more conducive to Pb²⁺ entering into the particles, which increased the capture probability of oxygen groups on the internal channels to Pb²⁺, and ensured the efficient adsorption of Pb²⁺ by hydrochars.

Key words: straw; hydrochar; nitric acid; structure characteristics; Pb²⁺ absorption

0 引言

铅(Pb)是一种常见的有毒重金属,具有毒性强、难降解和易富集等特点,水体铅污染会对人体健康和生态安全造成长期且持久的危害^[1]。活性炭具有高比表面积和丰富的官能团,对 Pb²⁺ 有很强的吸附能力。由于活性炭制备工艺较复杂、生产成本较高,故尚未得到大规模应用^[2]。

原料种类和制备方法是影响活性炭理化性质和吸附性能的两个重要因素。秸秆是我国主要农业废弃物之一,年产量高达 9 亿 t,其中约 1.44 亿 t 秸秆被当作废料丢弃^[3]。因此,以秸秆为原料制备活性炭可实现其资源属性。水热法是目前生物质降解转化中的一项热门技术,该方法利用亚/超临界水的特殊性质将生物质转化为功能性碳材料和液体燃料,具有反应条件温和、能耗低、原料适用范围广、环境友好等显著优点^[4]。通常采用水热法制备的碳材料比表面积很低、表面化学特性不显著,故难以有效去除水溶液中 Pb²⁺。大量研究表明,仅通过调整水热环境参数(如反应温度、压力和停留时间)难以获得高质量的活性炭吸附剂^[5-9]。许多学者研究发现,采用酸溶液改性方式可以显著改变活性炭的理化结构,并提高对重金属的吸附性能。文献[10]使用混合酸溶液(HNO₃和 H₂SO₄)对活性炭进行改性,发现该活性炭的羧基和羟基含量增多,从而提高了对镉的吸附性能。文献[11]通过优化控制磷酸改性生物质炭的反应参数,制备了富含含氧官能团的棉秆和互花米草基生物质炭,并发现该生物质炭对铅和镉的吸附性能远高于一般的商用活性炭。文献[12]用 32% 的 HNO₃ 溶液对两种蔗渣基生物质炭进行处理后,得到了孔隙发达和丰富官能团的炭材料,发现这种材料 Pb²⁺ 吸附能力是未改性活性炭的 3 倍。文献[13]分别用 10% 和 30% HNO₃ 溶液对商用活性炭进行改性,并吸附溶液中 Cu²⁺,结果显示,相比于 10% HNO₃ 改性炭,30% HNO₃ 改性炭的吸附性能显著提升,脱除率高达 92%。文献[14]分别使用 10% 和 70% HNO₃ 溶液对商用活性炭进行氧化处理,并进行 Zn²⁺ 吸附实验,结果显示,在相同条件下,70% HNO₃ 改性炭的脱除率仅比 10% HNO₃ 改性炭高 7%。文献[15]在

363 K 下,分别使用 5 mol/L(约 28%)和 10 mol/L(约 49%)的 HNO₃ 溶液对椰壳活性炭进行改性,并对 Pb²⁺ 进行吸附,结果显示,在相同条件下两者对 Pb²⁺ 的吸附量基本相同。然而,在不同水热反应阶段,不同浓度酸溶液对水热炭理化结构的影响及其铅离子吸附机制的相关研究较少。

本文以玉米秸秆为原料,使用质量分数 10% 和 30% 的 HNO₃ 溶液在水热炭化前、后对样品进行改性处理,通过 Boehm 滴定法、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和比表面吸附仪等表征手段,深入探究在不同水热反应阶段酸溶液改性对水热炭理化结构的影响,通过铅离子吸附实验以及等温吸附模型、吸附动力学模型的拟合计算,揭示不同酸改性水热炭对水溶液中 Pb²⁺ 的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 实验原料及制备方法

本实验以长春市周边农村的玉米秸秆为原料,经过清洗和自然风干后,将玉米秸秆粉碎并筛分至 60~80 目后装袋备用,并命名为 JG。JG 的含水率用空气干燥基计算为 26.47%,其挥发分、固定碳和灰分质量分数用干基计算分别为 61.18%、28.24% 和 10.58%,C、H、N、S 质量分数用干燥无灰基计算分别为 38.40%、23.8%、1.46%、1.25%,O 质量分数用差值法测得为 35.09%。先用 1% 的 HNO₃ 清洗 JG 两次,除去表面的无机杂质,然后,用超纯水反复清洗至溶液呈中性。最后,将脱灰样品放入 105℃ 鼓风干燥箱干燥 12 h,取出后装袋备用。

根据文献[12-15],考虑到不同浓度 HNO₃ 处理所得生物质炭吸附性能的提升程度和实际应用成本,本文选择 10% 和 30% 的 HNO₃ 进行改性实验:

(1)称取 5 g 秸秆 2 份,分别浸渍到 100 mL 质量分数为 10% 和 30% 的 HNO₃ 溶液中 24 h。然后,将浸渍后的物料用超纯水反复清洗至中性,并置于 YZPR-100(M)型高温高压水热反应釜(北京岩征仪器设备有限公司)内制备秸秆水热炭。反应釜密封后以 5℃/min 的升温速率升至 320℃ 并恒温 60 min 后停止加热。待反应釜自然冷却至室温(20℃)后取出反应物,依次经过抽滤、超纯水冲洗和 105℃ 干燥后,得到秸秆改性水热炭,根据 HNO₃

浓度和改性阶段命名为 10% N-JG 和 30% N-JG。

(2)将 5 g 玉米秸秆与 50 mL 超纯水充分混合后移入反应釜,密封后以 5℃/min 的升温速率升至 320℃并恒温 60 min 后停止加热。待反应釜自然冷却至室温后取出反应物,依次经过抽滤、超纯水冲洗和 105℃干燥后,得到未改性秸秆水热炭,并命名为 JG。然后,称取 2 份 5 g 的 JG,并分别浸渍到 100 mL 质量分数为 10% 和 30% 的 HNO₃ 溶液中 24 h。然后,将浸渍后的物料用超纯水反复清洗至中性,依次经过抽滤、超纯水冲洗和 105℃干燥后,得到秸秆改性水热炭,根据 HNO₃ 浓度和改性阶段分别命名为 JG-10% N 和 JG-30% N。

1.2 测试仪器及分析方法

按照 GB 28731—2012,测定样品的水分、灰分、挥发分和固定碳含量。采用 Vario MACRO cube 型元素分析仪测定样品的碳、氢、氮等元素含量,氧元素含量通过差值法确定。采用 Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)获得样品的表面形貌信息。采用 ASAP2020 型比表面积仪测定样品的孔隙结构,使用 BET(Brunauer - Emmett - Teller)模型、*t*-plot 法、HK(Horvath - Kawazoe)方程和 DR(Dubinin - Radushkevich)方程计算出详细的孔径参数。采用 D/max-rb 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的晶体结构,扫描速度为 3(°)/min,扫描范围为 15°~60°。使用 MDI jade5.0 软件对所得 XRD 图谱进行平滑和分峰拟合处理,微晶片层间距 *d*₀₀₂ 由 Bragg 定律计算获得,片层堆积厚度 *L_c* 和片层长度 *L_a* 由 Scherrer 公式计算获得,公式分别为

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{1}$$

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2}$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3}$$

式中 λ——X 射线波长,取 1.54 Å
θ——峰位置,(°)
β——衍射线的分散度,即衍射峰半峰宽,rad
平均片层数计算公式^[16]为

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} \tag{4}$$

实验根据 Boehm 方法,采用 NaOH 溶液中和活性炭表面酸性官能团,以甲基橙为指示剂,用 HCl 溶液滴定浸泡后的 NaOH 溶液,计算出活性炭表面酸性官能团数量。分析步骤:研磨,筛分,选取粒径小于 74 μm 的活性炭样品,干燥后精确称取(1±0.001)g,然后用 50 mL NaOH 溶液(0.01 mol/L)浸泡。25℃条件下在摇床中振荡 48 h。过滤,用移液

管取 10 mL 滤液,以甲基橙为指示剂,采用 HCl 溶液(0.01 mol/L)滴定,记录消耗的 HCl 溶液体积。计算出浸泡后 NaOH 溶液的浓度,进而计算出每克样品所消耗的 NaOH 物质的量,即每克样品表面酸性官能团的物质的量。

最后,使用 AA-6300C 型火焰原子吸收分光光度计测定溶液中铅离子浓度。

1.3 吸附实验及分析模型

在常温常压条件下,使用 150 mL 锥形瓶进行批量铅离子吸附实验,每个吸附实验设置 3 个平行和空白对照,以减小实验误差和其它因素的影响。实验所用试剂 Pb(NO₃)₂ 和 NaNO₃ 均为分析纯,铅离子标准溶液(1 000 mg/L)由国家标准物质中心提供,使用去离子水稀释到各实验所需质量浓度。分别使用 WPS 2019 和 OriginPro 9.1 对数据进行计算和拟合制图,使用 DPS V7.05 分析相关性及显著性。

1.3.1 铅离子脱除率实验

将铅离子标准溶液质量浓度稀释至 50 mg/L,加入 0.01 mol/L NaNO₃ 作为背景电解质,使用 0.1 mol/L HNO₃ 或 NaOH 调节溶液 pH 值至 5.5±0.05。称取 0.05 g 生物炭样品放入 150 mL 锥形瓶中,并加入 50 mL 上述已配好的铅离子溶液。然后将锥形瓶放入恒温振荡箱中,在常温((25±0.5)℃)下,以 120 r/min 分别振荡 2 h 和 20 h。随后以 3 000 r/min 离心 10 min,取上清液,使用一次性注射器式微孔膜过滤装置(混合纤维膜材,孔径为 0.45 μm)分离出清液,使用原子吸收分光光度计测定滤液中铅离子质量浓度。实验组数据处理独立重复 3 次,以其平均值作为测定结果。不同吸附时间下生物质炭样品对铅离子脱除率计算公式为

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \tag{5}$$

式中 η——*t* 时刻生物质炭对铅离子的脱除率,%
*C*₀——铅离子初始质量浓度,mg/L
C_t——*t* 时刻铅离子剩余质量浓度,mg/L

1.3.2 吸附动力学实验及分析模型

实验步骤:将铅离子标准溶液质量浓度稀释至 600 mg/L,加入 0.01 mol/L 的 NaNO₃ 作为背景电解质,使用 0.1 mol/L HNO₃ 或 NaOH 调节溶液 pH 值至 5.5±0.05。称取 0.05 g 生物炭样品放入 150 mL 锥形瓶中,并加入 50 mL 上述已配好的铅离子溶液。然后将锥形瓶放入恒温振荡箱中,在常温((25±0.5)℃)下,以 120 r/min 振荡 0.083、0.16、0.5、1、2、3、6、12、24、36 h。随后以 3 000 r/min 离心

10 min, 取上清液, 使用一次性注射器式微孔膜过滤装置分离出清液, 使用原子吸收分光光度计测定滤液中铅离子质量浓度。不同吸附时间下生物质炭样品对铅离子的吸附量计算公式为

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (6)$$

式中 q_t —— t 时刻生物质炭对铅离子吸附量, mg/g
 m ——生物炭用量, g
 V ——溶液总体积, L

采用准一级动力学方程和准二级动力学方程为模型进行吸附动力学拟合, 公式为

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

式中 k_1 ——准一级动力学模型速率常数, h^{-1}
 k_2 ——准二级动力学模型速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$
 q_e ——吸附平衡时生物质炭对铅离子吸附量, mg/g

1.3.3 等温吸附实验及分析模型

将铅离子标准溶液质量浓度分别稀释至 50 ~ 800 mg/L, 每个吸附曲线包括 6 个质量浓度 (50、100、200、400、600、800 mg/L), 加入 0.01 mol/L 的 NaNO_3 作为背景电解质, 用 0.1 mol/L HNO_3 或 NaOH 调节溶液 pH 值至 5.5 ± 0.05 。称取 0.05 g 生物炭样品放入 150 mL 锥形瓶中, 并加入 50 mL 上述已配置好的不同质量浓度铅离子溶液, 将锥形瓶放入恒温振荡箱中, 在常温 (25 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 下, 以 120 r/min 恒温振荡 36 h, 随后以 3 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 使用一次性注射器式微孔膜过滤装置分离出清液, 用原子吸收分光光度计测定滤液中 Pb^{2+} 质量浓度。不同初始质量浓度下生物质炭对铅离子平衡吸附量计算公式为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (9)$$

式中 C_e ——吸附平衡时质量浓度, mg/L

等温吸附线采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型对实验数据进行拟合, 具体公式为

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (10)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max}} \frac{1}{C_e} \quad (11)$$

式中 K_F ——Freundlich 吸附常数, $\text{mg}^{1-n}/(\text{g} \cdot \text{L}^n)$
 n ——与吸附强度有关的常数
 $Q_{\max}$ ——吸附平衡时的理论最大吸附量, mg/g
 K_L ——Langmuir 吸附常数, L/mg

通过 Langmuir 方程拟合计算时, 方程无因次分离因子 R_L 是判断吸附反应是否有利的依据^[2], 公式

为

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

2 实验结果与分析

2.1 不同改性处理的秸秆水热炭结构表征

2.1.1 表面形貌分析

HNO_3 改性和未改性秸秆水热炭 SEM 结果如图 1 所示。由图 1a 可以看出, JG 表现出了规整、致密的表面形貌。分析认为, 在高温水热过程中, 未改性秸秆中有大量焦油组分会被水解析出, 其中一部分以乙酸、醇、呋喃等形式溶解于水中, 另一部分则在颗粒表面形成了类似胶质体的物质, 并重新聚集、沉淀和不断扩散, 从而形成了较为光滑、平整的表面^[17]。由图 1b、1c 可以看出, 10% N-JG 表面由紧凑变得疏松, 边缘粗糙, 布满大小、形状各异的孔隙结构。随着 HNO_3 浓度的增加, 30% N-JG 表面更为粗糙, 孔洞边缘形貌更为清晰且向内凹陷, 暴露出更多的内部结构, 还可以看到多层孔洞现象。分析认为, 玉米秸秆中的纤维素、半纤维素和可溶性糖相对较多。水热前经 HNO_3 改性可以把这些纤维素和可溶性糖从纤维骨架中溶解析出, 使疏松的骨架结构开放外露^[18]。在随后水热过程中, 生成的大量挥发组分 (如 CO 、 CO_2 、 C_xH_y 等) 更易于从这种开放的骨架结构中快速逸出, 形成了大量孔径不一的孔隙^[19]。由图 1d、1e 可以看出, JG-10% N 具有相当粗糙的表面, 产生了许多分布均匀、尺寸相近的微孔, 且呈蜂窝状排列。随着 HNO_3 浓度的增加, JG-30% N 表面粗糙度增大, 且出现了更为丰富的孔道结构。上述现象主要是与 HNO_3 的强氧化作用有关, 一方面, HNO_3 可以清除秸秆炭原有孔道中的杂质, 使部分堵塞的孔被氧化并打开, 另一方面, HNO_3 也能刻蚀颗粒表面碳化物, 从而产生大量新的孔隙^[20]。

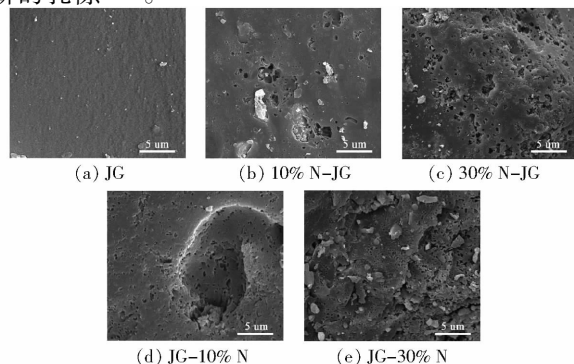


图 1 HNO_3 改性和未改性的秸秆水热炭 SEM 图

Fig. 1 SEM images of straw hydrochars obtained by HNO_3 modification and unmodification

2.1.2 孔隙结构分析

使用比表面吸附仪获得了 HNO₃ 改性和未改性所得秸秆水热炭的吸附等温线和孔结构参数,结果如图 2(图中 p 表示氮气分压, p_0 表示氮气的饱和蒸气压)和表 1 所示。首先,JG 是典型的 I 型吸附等温线,在低压下 N₂ 吸附量较小,到一定值后等温线出现平台。由表 1 可知,JG 的平均孔径(1.014 nm)、比表面积(10.512 m²/g)和总容积(0.020 cm³/g)等孔隙参数均较小。以上结果说明 JG 是微孔材料,但其孔隙特征较差。分析认为,在高温高压水热体系中,一方面,秸秆内部大量焦油的形成和析出会堵塞孔隙,另一方面,秸秆的原有孔结构在表面张力作用下会发生变化,使得原来不同形状孔的孔径减小甚至关闭,最终导致了孔隙率显著减小^[21]。

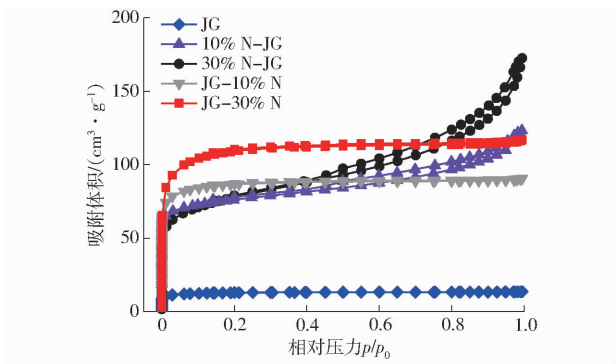


图2 HNO₃改性和未改性的秸秆水热炭的 N₂ 吸附等温线
Fig. 2 N₂ adsorption isotherm of straw hydrochars obtained by HNO₃ modification and unmodification

其次,10% N-JG 和 30% N-JG 都是典型的 II 型吸附等温线,在低压下($p/p_0 < 0.2$) N₂ 吸附量缓慢增加,在相对压力为 0.4 ~ 1.0 时,吸附与脱附曲

线的“分叉”较为明显,出现了月牙形的回滞环,其中 30% N-JG 的等温线更为陡峭且回滞环变大,这是由于样品含有丰富中孔引起的毛细凝聚作用,使得氮气的吸附量迅速增加^[22]。由表 1 可知,10% N-JG 和 30% N-JG 的中孔容积和总容积显著增加。以上结果表明水热前经 HNO₃ 改性所得秸秆炭是以中孔结构为主。分析认为,原料秸秆经 HNO₃ 改性使其内部纤维素、半纤维素等逐渐分解,烷基基团逐渐缺失,使水热过程焦油的生成量减少,而气态烃、含氮气体和 CO₂、CO 等产率增加,这些气态产物引起的射流压力会形成丰富的开放型孔隙^[23]。随着 HNO₃ 浓度的增加,水热过程气态产物的产率增加,增强了其射流压力效果,导致微孔扩孔作用更为显著,并促进了中孔结构的发育^[24]。

最后,JG-10% N 和 JG-30% N 是典型的 I 型吸附等温线,在 $p/p_0 < 0.2$ 低压力处,吸附量快速增加,随着相对压力的增加,等温线平稳且吸附曲线与脱附曲线基本重合,其中 JG-30% N 在低压处的吸附量迅速升高且拐点曲率变大。由表 1 可知,JG-10% N 和 JG-30% N 的微孔容积和比表面积明显增加,其中 JG-30% N 的微孔占比已达到 82.7%,平均孔径降低至 2.094 nm。以上结果表明,水热后经 HNO₃ 改性的秸秆炭是以微孔结构为主,随着 HNO₃ 浓度的增加,孔数量快速增多,但微孔孔径变窄,中孔数量减少。分析认为,HNO₃ 刻蚀水热炭表面碳化物过程既能打开一些原有被焦油堵塞的封闭孔,也能产生一些新的微孔结构^[25]。文献[12]发现,使用高浓度 HNO₃ 氧化处理活性炭时,能在孔壁内形成大量含氧基团,从而使孔尺寸快速减小。

表 1 HNO ₃ 改性和未改性的秸秆水热炭的孔结构参数					
Tab.1 Pore structures parameters of straw hydrochars obtained by HNO ₃ modification and unmodification					
参数	JG	10% N-JG	30% N-JG	JG-10% N	JG-30% N
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	10.512	211.410	194.390	245.210	272.370
总容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.020	0.188	0.245	0.151	0.168
微孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.018	0.077	0.066	0.103	0.139
中孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.002	0.111	0.179	0.048	0.029
平均孔径/nm	1.014	3.644	5.717	2.427	2.094

2.1.3 晶体结构分析

采用 X 射线衍射法(XRD)表征 HNO₃ 改性和未改性的秸秆水热炭的晶体结构,结果如图 3 所示。所有样品 XRD 图谱对应于石墨衍射峰附近均出现了 2 个弥散的衍射峰,即 002 峰(2θ 为 20° ~ 30°)和 100 峰(2θ 为 35° ~ 55°),说明在不同改性处理条件下,所得秸秆炭均形成了明显的晶体结构。为进一步研究不同改性处理秸秆炭的晶体结构变化,使用

MDI jade 5.0 软件对所有 XRD 图谱的 002 峰和 100 峰进行拟合处理,并由 Bragg 定律和 Scherrer 公式计算得出具体参数,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,与 JG 相比,水热前经 HNO₃ 改性所得秸秆炭(10% N-JG 和 30% N-JG)的微晶片层长度 L_a 、堆积厚度 L_c 和层间距 d_{002} 均显著增大,而平均片层数 N 则一直减小。水热前 HNO₃ 处理原料秸秆,可使大量侧链、官能团和其它不稳定成分溶出,

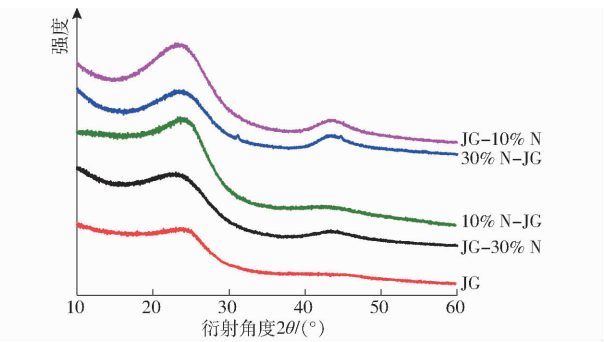


图 3 HNO₃改性和未改性的秸秆水热炭的 XRD 图

Fig. 3 XRD profiles of straw hydrochars obtained by HNO₃ modification and unmodification

表 2 HNO₃改性和未改性的秸秆水热炭的 XRD 参数

Tab. 2 XRD data of straw hydrochars obtained by HNO₃ modification and unmodification

类别	$L_a/\text{\AA}$	$L_c/\text{\AA}$	$d_{002}/\text{\AA}$	N
JG	16.96	13.03	4.53	2.88
10% N-JG	17.35	13.33	4.89	2.73
30% N-JG	17.81	13.72	5.22	2.63
JG-10% N	16.78	12.88	4.56	2.82
JG-30% N	16.54	12.61	4.61	2.74

一定程度上破坏了秸秆分子结构的稳定性,导致在水热环境下,其碳骨架更易解聚成许多小微晶单元^[26]。随着水热温度的逐渐升高,强烈的水解反应能进一步诱发这些小微晶单元之间的聚合或交联反应,最终导致其微晶结构发生重排^[27]。另外,30% N-JG 的微晶结构参数变化更为明显,这说明高浓度 HNO₃处理原料秸秆后,更有利于水热炭化过程中微晶结构的解聚与交联,使其空间结构产生显著变化,导致微晶片层尺寸及无序化程度明显增加^[28]。对于水热后 HNO₃改性所得秸秆炭(JG-10% N 和 JG-30% N),其微晶片层长度 L_a 、堆积厚度 L_c 和平均片层数 N 逐渐减小,而层间距 d_{002} 则缓慢增大。这是由于 HNO₃能刻蚀水热炭(JG)微晶片层边缘的不饱和碳原子,并生成各种含氧官能团(即活性位)和大量孔隙,使微晶片层尺寸减小^[29]。此外,HNO₃处理也能够去除微晶片层间的杂质,导致片层间距的增大^[30]。进一步研究发现,采用 10% HNO₃处理水热炭,对其微晶结构的影响作用有限,这是由于 JG 已经通过交联反应生成了高稳定性的化学键,其三维大分子结构更为牢固不易解聚^[31]。因此,只有在高浓度 30% HNO₃的强氧化作用下,才能进一步改变水热炭微晶片层尺寸和形态。

2.1.4 表面酸碱官能团含量分析

Boehm 滴定法是基于多孔炭表面不同强度酸性、碱性氧化物的反应性而进行的定量分析方法。

采用 Boehm 滴定法能够得到活性炭表面强酸、中强酸、弱酸以及碱性基团的数量,其中,NaHCO₃仅中和羧基,Na₂CO₃中和羧基和内酯基,NaOH 中和羧基、内酯基和酚羟基。由于实验所得样品表面酸性官能团的数量少,用 NaHCO₃、Na₂CO₃溶液分步中和得到羧基、内酯基的量受测试误差的影响较大。实验根据 Boehm 法采用 NaOH 稀溶液中和和活性炭表面羧基、内酯基和酚羟基 3 类酸性官能团^[32]。因此,HNO₃改性和未改性所得水热秸秆炭的含氧官能团数量如表 3 所示。

表 3 HNO₃改性和未改性的秸秆水热炭的含氧官能团数量(质量摩尔浓度)

Tab. 3 Amount of oxygen functional groups of straw hydrochars obtained by HNO₃ modification and unmodification

类别	unmodification				mmol/g
	羧基	内酯基	酚羟基	酸性基团	
JG	0.11	0.09	0.13	0.33	
10% N-JG	0.24	0.13	0.11	0.48	
30% N-JG	0.38	0.20	0.07	0.65	
JG-10% N	0.15	0.12	0.13	0.40	
JG-30% N	0.20	0.19	0.21	0.60	

首先,未改性秸秆水热炭(JG)的酸性含氧官能团总量(质量摩尔浓度)为 0.33 mmol/g,其中羧基、内酯基和酚羟基的含量相近。分析认为,秸秆是由芳香环、脂肪族侧链和桥键组成的三维大分子结构^[33],在高温高压的水热环境下,秸秆大分子结构的 C—C 键很容易断裂,并生成具有较少共轭环结构的大量低聚合物^[34]。随后这些低聚物会进一步分解生成酸、醛和酚类物质,在秸秆炭表面形成了丰富的含氧官能团^[24]。然后,水热前经 HNO₃改性所得秸秆炭(10% N-JG 和 30% N-JG)的酸性含氧官能团总量增加至 0.48 mmol/g 和 0.65 mmol/g,分别是 JG 的 1.45 倍和 1.97 倍,羧基和内酯基数量的增加是引起官能团总量增加的主要原因,其中羧基含量增幅较大,内酯基含量增幅较小,酚羟基含量逐渐减小。分析认为,随着 HNO₃浓度的增加,秸秆大分子结构解聚加剧,在水热过程中会形成更多的含氧官能团,其中羧基含量的变化与酸酐的形成和分解有关^[35]。因为在水热反应过程中相邻的羧基可能脱水为酸酐,在炭表面的酸酐可以在水溶液中水解生成两个羧基,所以由 Boehm 滴定测定的羧酸含量明显较高。而酚类基团含量的下降可能是由相邻羧酸和酚类基团缩合成内酯基团所致^[36]。最后,水热后经 HNO₃改性所得秸秆炭(JG-10% N 和 JG-30% N)的酸性含氧官能团总量增加至 0.40 mmol/g 和 0.60 mmol/g,分别是 JG 的 1.21 倍和 1.82 倍,其

中 JG-30% N 的羧基、内酯基和酚羟基的含量和增幅都相近。分析认为,这些变化主要与 HNO₃ 的化学清洗作用有关^[37-38]。JG 表面孔隙通常会被一些杂质填充和阻塞,这些孔隙入口或内壁可能存在着大量羧基、内酯基和酚羟基等含氧官能团。随着 HNO₃ 对这些杂质的刻蚀和清除,这些含氧官能团就会暴露出来,从而导致 Boehm 滴定法检测出 JG-10% N 和 JG-30% N 含氧官能团浓度增加。

2.2 秸秆水热炭对铅离子吸附机制

2.2.1 秸秆水热炭对铅离子的脱除率

不同改性处理所得秸秆水热炭对铅离子的脱除率如表 4 所示。首先,对于未改性的秸秆水热炭(JG)来说,在相同吸附时间条件下(2 h 和 20 h),JG

的铅离子脱除率始终都是所有样品中最低的。由理化结构分析可知,JG 的比表面积仅为 10.512 m²/g,并含有一定量的酸性含氧官能团(0.33 mmol/g)。文献[39]研究发现,生物炭中丰富的表面含氧官能团能够与铅、镍、铜和镉等重金属离子形成羧基或酚基金属络合物(即络合反应),从而有效地结合和附着污染水环境中的重金属离子。据此推测,JG 主要依靠表面酸性含氧官能团与铅离子发生络合配位反应来脱除水中铅离子。因此,吸附时间为 2 h 时,JG 对铅离子吸附率为 58.2%。随着含氧官能团的不断消耗,即使延长吸附时间至 20 h,JG 对铅离子的吸附率也仅为 66.3%,其增加幅度也是所有样品中最小的。

表 4 HNO₃ 改性和未改性的秸秆水热炭的铅离子脱除率

Tab.4 Pb ²⁺ removal rate of straw hydrochars obtained by HNO ₃ modification and unmodification						%
吸附时间/h	类别					
	JG	10% N-JG	30% N-JG	JG-10% N	JG-30% N	
2	58.2±0.44	78.8±1.02	85.7±0.76	71.4±1.21	65.1±1.42	
20	66.3±1.15	93.7±0.61	98.5±0.28	82.3±0.37	74.2±0.25	

其次,对于水热前经 HNO₃ 改性所得秸秆水热炭,在相同吸附时间条件下,10% N-JG 和 30% N-JG 的铅离子脱除率始终都是所有样品中最高的。炭材料对金属离子的吸附过程可分为 3 个阶段^[40]:金属离子通过液膜扩散到达炭材料外表面与含氧官能团发生反应;外表面的活性位点(含氧官能团)达到饱和后,金属离子通过大、中孔向炭材料内部扩散;金属离子与中、微孔内部的活性位点发生反应。水溶液中离子直径越大,其扩散过程的空间障碍越明显,吸附材料利用率最高的孔径尺寸应为吸附质分子直径 1.7~3.0 倍^[41]。由此可见,炭材料中介孔(大、中孔)的数量和孔径尺寸对于铅离子长效、稳定吸附起着至关重要的作用。由理化结构分析可知,随着 HNO₃ 浓度的增加,10% N-JG 和 30% N-JG 的中孔占比和平均孔径均增大,其孔隙以类似堆积孔的形式存在,孔道间相互连通,且酸性含氧官能团数量明显增加。文献[40]发现,当吸附实验条件 pH 值小于 6 时,铅离子在水溶液中主要以 [Pb(H₂O)₆]²⁺ 和 Pb²⁺ 形式存在,六配位水合铅离子与单一铅离子直径分别为 0.264 nm 和 0.802 nm,故大约 4 nm 的中孔是吸附材料进行铅离子吸附的主要场所。因此,在铅离子吸附过程中,当吸附量达到一定程度时,10% N-JG 和 30% N-JG 中孔结构的存在可使吸附物沿孔壁附着而不遮蔽孔道口,提高了铅离子的传质速率,增大了水热秸秆炭内表面活性位点对铅离子的捕捉机率,确保了内部孔道上

含氧官能团被充分利用,导致铅离子吸附率显著提升。

最后,对于水热后经 HNO₃ 改性所得秸秆水热炭来说,在相同吸附时间条件下,JG-10% N 和 JG-30% N 的铅离子脱除率始终低于 10% N-JG 和 30% N-JG。由理化结构分析可知,随着 HNO₃ 浓度的增加,JG-10% N 和 JG-30% N 的比表面积是所有样品中最高的,其孔隙特征是以微孔形式为主,且微孔占比逐渐增加,平均孔径逐渐减小。分析认为,由于 JG-10% N 和 JG-30% N 的平均孔径较窄,较大尺寸铅离子难以克服空间障碍,孔道口易被吸附物覆盖,影响内部孔道中含氧官能团的进一步利用^[40]。因此,即使 JG-10% N 和 JG-30% N 的酸性含氧官能团总数与 10% N-JG 和 30% N-JG 相近,但由于它们孔隙结构的差异,导致 JG-10% N 和 JG-30% N 中内部孔道上含氧官能团的利用率低。进一步分析发现,虽然 JG-30% N 的比表面积和酸性含氧官能团总数均高于 JG-10% N,但由于 JG-30% N 的微孔占比更大,使一部分铅离子难与炭材料内部孔道上的含氧官能团相互作用,导致在相同吸附时间条件下,JG-30% N 吸附效率均低于 JG-10% N。

2.2.2 秸秆水热炭对铅离子吸附的动力学过程

为进一步探讨不同改性处理所得秸秆水热炭对铅离子的吸附机制,分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,结果如

图 4 和表 5(表中 $q_{e,exp}$ 和 $q_{e,cal}$ 分别表示实验测得平衡吸附量和模型拟合平衡吸附量)所示。由图 4 可以看出,所有样品对铅离子的吸附量随时间变化趋势较为一致,均经历了快速吸附和慢速平衡吸附两个阶段,但不同改性处理所得秸秆炭在各个阶段的吸附时间和吸附量上存在明显差异。JG 的吸附速率较慢,在 3 h 左右仅完成平衡吸附量的 63.56%,在 9 h 左右才能达到吸附平衡。相比于 JG, JG-10% N 和 JG-30% N 的吸附速率有所提升,在 3 h 时,分别完成了各自平衡吸附量的 78.46% 和 72.21%,然后,在 6 h 和 7.5 h 左右达到了吸附平衡。10% N-JG 和 30% N-JG 的吸附速率最快,分别在 3.5 h 和 3 h 左右就达到了吸附平衡。分析认为,在吸附初期,溶液中铅离子浓度较高,吸附传质动力大,使铅离子能迅速扩散到炭材料外表面,并与外表面上含氧官能团相结合,表现为快速吸附^[41];随着外表面吸附位点被大量占据,铅离子通过炭材料的孔隙进入内部,其在孔道中扩散速率相对较慢,最终导致了吸附速率不断降低,并表现为慢速反应^[42]。此后,炭材料内表面的活性位点逐渐饱和,吸附速率和脱附速率趋于相等,最终达到吸附平衡。由以上分析可知,在快速吸附阶段,每个样品吸附性能的差异主要与其酸性含氧官能团总数量有关;在慢速吸附阶段,每个样品吸附性能的差异主要与其孔隙结构特征有关。由理化结构表征可知,JG 的酸

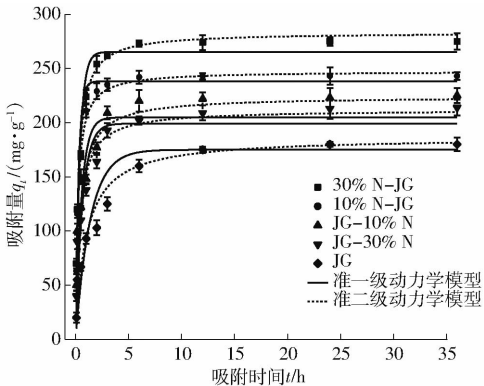


图 4 HNO₃ 改性和未改性的秸秆水热炭的铅离子吸附动力学模型拟合曲线

Fig. 4 Pb²⁺ adsorption kinetics model of straw hydrochars obtained by HNO₃ modification and unmodification

性含氧官能团总数量最低,且孔隙结构不发达,从而导致其吸附量较小且到达吸附平衡时间长。JG-10% N 和 JG-30% N 表面官能团的含量有所增加,但孔隙以微孔结构为主,且孔径较窄,使部分孔道内部的活性位点无法发挥作用,故两者吸附效率提升有限。对于 10% N-JG 和 30% N-JG,原料经 HNO₃ 改性会出现大量不饱和碳原子和结构缺陷,在水热过程中易与氧、氢等结合生成羧基、酸酐、羟基等含氧官能团,促进了吸附反应^[43];另一方面,较大的孔容和分级孔道结构,提高了物理吸附驱动力,极大地缩短了铅离子达到孔隙内部活性位点的距离,故吸附效率提升显著。

表 5 HNO₃ 改性和未改性的秸秆水热炭对铅离子吸附动力学拟合参数

类别	$C_0 /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{e,exp} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			$q_{e,cal} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / h^{-1}	R^2	$q_{e,cal} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1})$	R^2
JG	600	175.85	155.05	0.717	0.824	177.51	0.005	0.978
10% N-JG	600	245.97	238.14	3.573	0.940	247.51	0.018	0.991
30% N-JG	600	278.49	276.88	2.527	0.975	280.09	0.014	0.989
JG-10% N	600	220.32	204.91	1.797	0.900	224.11	0.011	0.953
JG-30% N	600	213.94	191.18	1.517	0.886	211.95	0.012	0.967

不同改性处理所得秸秆水热炭对铅离子吸附动力学模型拟合参数如表 5 所示。由准一级和二级动力学方程建立的定义可知,准一级吸附动力学模型假设水热炭对铅离子的吸附主要由扩散过程控制,其吸附过程主要受限于物理扩散^[33];准二级动力学模型假设水热炭对铅离子的吸附是物理扩散与化学吸附共存的复杂吸附过程,但主要以化学吸附为主^[1]。对于 JG 来说,相比于准一级动力学模型,其准二级动力学模型的拟合 R^2 更高,并且拟合所得平衡吸附量与实际测量值较为接近,说明 JG 对铅离子的吸附过程主要依靠化学吸附,这也与其理化结构的特征相吻合。对于 10% N-JG 和 30% N-JG,其

准一级和准二级动力学模型的拟合 R^2 均较高,且两种模型拟合所得平衡吸附量与实际测量值均较为接近,表明化学吸附与物理扩散在 10% N-JG 和 30% N-JG 吸附铅离子的过程起着同样关键的作用,进一步观察发现,随着 HNO₃ 浓度的增加,30% N-JG 的准一级动力学模型 R^2 升高,且拟合所得平衡吸附量与实际测量值更为接近,说明物理扩散在水热炭吸附铅离子过程中的作用更为重要,这也与其理化结构的特征相吻合。而 JG-10% N 和 JG-30% N 的准二级动力学模型拟合 R^2 更高,其拟合所得平衡吸附量与实际测量值均较为接近,随着 HNO₃ 浓度的增加,JG-10% N 和 JG-30% N 的准一

级动力学模型拟合 R^2 逐渐降低,且拟合所得平衡吸附量与实际测量值的差距逐渐增大,说明在吸附过程中铅离子通过物理扩散的作用逐渐减弱。

2.2.3 秸秆水热炭对铅离子的等温吸附过程

使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 HNO_3 改性和未改性所得秸秆水热炭吸附铅离子进行等温拟合,结果如图 5 所示,等温线拟合参数如表 6 所示。由图 5 可知,在吸附平衡质量浓度 5 ~ 300 mg/L 范围内,随着铅离子质量浓度的增加,5 种水热炭样品的吸附量逐渐升高,但不同样品之间的吸附量差异明显,从大到小依次为 30% N - JG、10% N - JG、JG - 10% N、JG - 30% N、JG。分析认为,在铅离子质量浓度开始升高时,溶液中单位体积内铅离子的数量增加,在单位时间内与水热炭表面基团频繁接触,因此,此阶段 5 种水热炭样品的铅离子吸附量与其表面酸性基团数量成正比。当吸附平衡质量浓度大于 300 mg/L, JG 和 JG - 30% N 的吸附量已经接近饱和,随着铅离子质量浓度的增加,两者吸附量几乎不发生变化。然后, 30% N - JG、10% N - JG 和 JG - 10% N 的吸附量仍未达到饱和,它们的吸附量随溶液中铅离子浓度的升高而继续增加,其中 30% N - JG 和 10% N - JG 的吸附量增幅大于 JG - 10% N。

表 6 HNO_3 改性和未改性的秸秆水热炭对铅离子等温吸附拟合参数

Tab.6 Pb^{2+} isothermal adsorption fitting parameters of straw hydrochars obtained by HNO_3 modification and unmodification

类别	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-n})$	$1/n$	R^2
JG	216.519	0.010 3	0.992 5	15.398	0.402	0.909 2
10% N - JG	284.513	0.021 5	0.973 4	29.387	0.358	0.984 5
30% N - JG	296.161	0.032 1	0.965 9	42.289	0.323	0.979 2
JG - 10% N	260.223	0.009 5	0.992 7	22.977	0.411	0.921 0
JG - 30% N	229.764	0.014 5	0.972 0	18.786	0.344	0.822 4

由表 6 可知, JG、JG - 10% N 和 JG - 30% N 对铅离子的吸附过程更适合由 Langmuir 模型描述,拟合校正决定系数 R^2 分别为 0.992 5、0.992 7 和 0.972 0。Langmuir 模型假设吸附剂表面均匀分布吸附能力相同的吸附位点,在吸附一层吸附质分子后,达到饱和和力场的吸附剂就失去了吸附作用,吸附表现为单分子层吸附^[44]。结合动力学拟合结果以及理化结构表征,进一步证明了 JG、JG - 10% N 和 JG - 30% N 中大量表面酸性基团参与了吸附反应并起到了关键作用,呈现出典型的化学吸附特点。10% N - JG 和 30% N - JG 对铅离子的吸附过程更适合由 Freundlich 模型描述,两者的拟合决定系数 R^2 分别为 0.984 5 和 0.979 2。Freundlich 模型假设吸附剂表面是不均匀的且存在不同类型的吸附位点,各位

当铅离子达到一定的平衡质量浓度时,溶液中大量铅离子与水热炭表面基团结合,导致水热炭吸附速率降低,吸附量逐渐趋于饱和^[2]。由于 JG - 10% N、10% N - JG 和 30% N - JG 具有发达的中孔结构,有利于更多铅离子进入颗粒内部孔道,充分发挥孔道内壁上酸性基团吸附作用^[38],此阶段 5 种水热炭样品的铅离子吸附量与其中孔结构以及孔道内壁上酸性基团数量成正比。

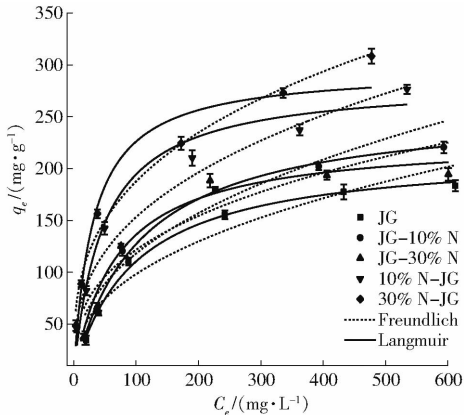


图 5 HNO_3 改性和未改性所得秸秆水热炭对铅离子等温吸附曲线

Fig.5 Pb^{2+} isotherm adsorption of straw hydrochars obtained by HNO_3 modification and unmodification

点的吸附能不同,吸附质优先被吸附到最强的吸附位点上,吸附过程中可发生多分子层吸附^[45]。分析认为,在吸附过程中,铅离子首先与水热炭表面的活性位点发生化学吸附,随着反应进行,水热炭表面基团数量逐渐下降,化学吸附驱动力减弱;由于 10% N - JG 和 30% N - JG 的中孔容积占比较高,使铅离子在物理吸附驱动力作用下不断进入孔隙内部进行填充,形成多分子层的物理吸附,一方面提升了内部活性位点与铅离子的结合概率,另一方面,孔壁上的活性位点结合铅离子后导致孔径减小,进一步提高了物理吸附驱动力,显著增强了吸附能力^[5]。因此, 10% N - JG 和 30% N - JG 对铅离子的吸附过程应为物理-化学复合吸附^[41]。其次,采用 Langmuir 方程拟合计算时,通过参数 K_L 计算 R_L 是判断吸附反应

是否有利的依据,当 $R_L > 1$ 时,表明吸附过程为不利吸附; $R_L = 1$ 表明该吸附过程为线性吸附; $0 < R_L < 1$ 表明该吸附过程为有利吸附^[2]。计算结果如表 7 所示。由表可知,在常温(298 K)条件下,5 种水热炭样品的 R_L 均小于 1,说明 HNO_3 改性前后水热炭对铅离子均为有利吸附。最后,Freundlich 模型中吸附平衡常数的值一定程度上取决于吸附剂表面覆盖程度($1/n$),当 $1/n > 1$ 说

明吸附反应不易发生;当 $1/n$ 在 $0 \sim 1$ 之间表明该吸附反应易于发生^[39]。由表 6 可知,5 种水热炭的 $1/n$ 均在 $0 \sim 0.5$ 之间,表明对铅离子的吸附反应均易于发生。另外, K_F 与吸附剂的吸附能力有关,其值越大,表明吸附能力越强。5 种水热炭 K_F 从大到小依次为 30% N-JG、10% N-JG、JG-10% N、JG-30% N、JG,说明提高水热炭材料的中孔比例可以显著提升对铅离子吸附性能。

表 7 HNO_3 改性和未改性的秸秆水热炭 Langmuir 吸附等温线无因次分离因子

铅离子初始质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)					R_L				
JG	10% N-JG	30% N-JG	JG-10% N	JG-30% N	JG	10% N-JG	30% N-JG	JG-10% N	JG-30% N
54.91	54.79	55.76	57.91	54.63	0.63	0.46	0.56	0.64	0.55
100.76	106.88	104.18	104.01	105.98	0.49	0.30	0.29	0.50	0.39
198.73	192.24	195.96	195.56	201.55	0.33	0.19	0.16	0.35	0.25
397.72	405.55	394.85	404.02	407.21	0.20	0.10	0.08	0.21	0.14
610.46	594.56	607.88	595.97	595.45	0.14	0.07	0.05	0.15	0.10
795.24	806.79	795.77	806.92	794.24	0.11	0.05	0.04	0.12	0.08

3 结论

(1)JG 表面酸性基团总数较少(0.33 mmol/g),其表面光滑致密趋于无孔;10% N-JG 表面酸性基团总数显著增加(0.48 mmol/g),其表面由紧凑变得疏松,表现出以中孔结构为主的孔隙特征,形成了三维无序的大尺寸微晶结构;随着 HNO_3 浓度的增加,30% N-JG 呈现粗糙多孔的表面形貌,其晶体结构发生进一步重排与完善,在此过程中形成了更为发达的中孔结构和大量表面酸性基团(0.65 mmol/g);JG-10% N 表现出以微孔结构为主的孔隙特征,其表面出现许多分布均匀、尺寸相似的微孔,且呈蜂窝状排列,由于 HNO_3 刻蚀 JG 微晶片层边缘的不饱和碳原子,导致 JG-10% N 表面酸性基团总数增多(0.40 mmol/g),但其晶体空间形态未发生明显改变;随着 HNO_3 浓度的增加,JG-30% N 的表面粗糙度增大,其微晶片层尺寸明显减小,在此过程中 JG-30% N 的比表面积、微孔容积以及表面酸性基团总数持续增加(0.60 mmol/g),而中孔数量和平均孔径则减小。

(2)水热炭化前,经 HNO_3 改性所得水热炭(10% N-JG 和 30% N-JG)对铅离子吸附效果较好,分别在 3.5 h 和 3 h 达到吸附平衡,理论最大吸附量可达 247.51 mg/g 和 280.09 mg/g 。JG、JG-10% N 和 JG-30% N 对铅离子吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,说明大量表面酸性基团参与吸附反应,并起到了关键作用,呈现出典型的化学吸附特点。10% N-JG 和 30% N-JG 对铅离子的吸附符合准一级、准二级动力学模型以及 Freundlich 等温吸附模型,说明物理扩散和化学吸附在铅离子吸附过程中的作用同等重要。5 种秸秆水热炭的 $1/n$ 和 R_L 都在 $0 \sim 1$ 之间,说明经 HNO_3 改性所得水热炭对铅离子的吸附过程均易于发生,且为有利吸附。

(3)秸秆水热炭主要通过酸性含氧官能团与铅离子形成络合物的化学吸附方式去除水中铅离子,其发达的中孔结构有利于更多铅离子进入炭材料内部孔道,可增大铅离子与内部孔道上含氧官能团的接触概率,促进更多吸附反应的发生,从而保证了秸秆水热炭对铅离子的高效、稳定吸附。

参 考 文 献

[1] 代允超,张育林,吕家珑.基于 DGT 技术的土壤铅生物有效性评价研究[J/OL].农业机械学报,2018,49(9):267-274. DAI Yunchao, ZHANG Yulin, LÜ Jialong. Assessment bioavailability of lead in soils based on diffusive gradient in thin-films technique[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(9): 267-274. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20180931&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.09.031. (in Chinese)

[2] 曹瑶瑶,肖卫华,沈广辉,等.不同理化预处理对麦秸 Pb^{2+} 吸附的影响[J/OL].农业机械学报,2019,50(12):341-347. CAO Yaoyao, XIAO Weihua, SHEN Guanghui, et al. Effects of physicochemical pretreatments on Pb^{2+} adsorption [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(12): 341-347. <http://www.j-csam.org/jcsam/>

- ch/reader/view_abstract.aspx? flag = 1&file_no = 20191239&journal_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2019. 12. 039. (in Chinese)
- [3] 王金峰, 陈博闻, 姜岩, 等. 水稻秸秆全量深埋还田机设计与试验[J/OL]. 农业机械学报, 2020, 51(1): 84–93. WANG Jinfeng, CHEN Bowen, JIANG Yan, et al. Design and experiment on machine for rice straw full quantity deep buried into field[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(1): 84–93. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag = 1&file_no = 20200109&journal_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2020. 01. 009. (in Chinese)
- [4] 马腾, 郝彦辉, 姚宗路, 等. 秸秆水热生物炭燃烧特性评价[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(12): 340–346. MA Teng, HAO Yanhui, YAO Zonglu, et al. Evaluation on combustion characteristics of straw hydrothermal biochar[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(12): 340–346. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag = 1&file_no = 20181240&journal_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2018. 12. 040. (in Chinese)
- [5] LIU D D, SU R, HAO Z K, et al. Catalytic effect of NaCl on the improvement of the physicochemical structure of coal-based activated carbons for SO₂ adsorption[J]. Processes, 2019, 7(6): 338.
- [6] 刘冬冬, 李金铭, 赵博骏, 等. 秸秆水热炭与热裂解炭结构表征及铅吸附机制研究[J/OL]. 农业机械学报, 2020, 51(12): 304–314. LIU Dongdong, LI Jinming, ZHAO Bojun, et al. Pb²⁺ absorption mechanism and structure characterization of hydrochar and pyrochar from straw[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(12): 304–314. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag = 1&file_no = 20201233&journal_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2020. 12. 033. (in Chinese)
- [7] LIU D D, JIA B Y, LIU X J, et al. Effects of oxygen functional groups and FeCl₃ on the evolution of physico-chemical structure in activated carbon obtained from Jixi bituminous coal[J]. RSC Advances, 2018, 8(16): 8569–8579.
- [8] ELMOUWAHIDI A, BAILON-GARCIA E, PEREZ-CADENAS A F. Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2017, 229: 219–228.
- [9] 董向元, 郭淑青, 朱彩霞, 等. 木聚糖对生物质组分水热碳化特性的影响研究[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(11): 338–343, 349. DONG Xiangyuan, GUO Shuqing, ZHU Caixia, et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of xylose and its influence on HTC processing of biomass components[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(11): 338–343, 349. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag = 1&file_no = 20171141&journal_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2017. 11. 041. (in Chinese)
- [10] 冯子妍, 王小佺, 杨宏伟, 等. 改性活性炭吸附重金属镉的技术与机理[J]. 净水技术, 2014, 33(6): 46–52. FENG Ziyang, WANG Xiaotuo, YANG Hongwei, et al. Technological process and mechanics of adsorption of heavy metal cadmium by modified activated carbon[J]. Water Purification Technology, 2014, 33(6): 46–52. (in Chinese)
- [11] 李坤权, 郑正, 蒋剑春, 等. 铅在棉秆基活性炭上的吸附动力学与热力学[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1402–1408. LI Kunquan, ZHENG Zheng, JIANG Jianchun, et al. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of lead onto activated carbons from cotton stalk[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2010, 31(5): 1402–1408. (in Chinese)
- [12] 蒋渊, 李坤权, 杨美蓉, 等. 硝酸改性对不同介孔结构生物质炭铅吸附的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 9(10): 4887–4894. JIANG Yuan, LI Kunquan, YANG Meirong, et al. Effects of Pb²⁺ adsorption on biomass-based carbons with different mesoporous structures modified with nitric acid[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 9(10): 4887–4894. (in Chinese)
- [13] 彭芳. 硝酸改性活性炭的制备及其吸附 Cu²⁺、Cr⁶⁺ 的性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012. PENG Fang. Preparation of nitric acid modified activated carbon and its adsorption properties of Cu²⁺ and Cr⁶⁺ [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [14] 丁春生, 彭芳, 卢敬科, 等. 改性活性炭的制备表征及吸附 Zn²⁺ 的影响因素[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(6): 983–989. DING Chunsheng, PENG Fang, LU Jingke, et al. Preparation and characterization of modified activated carbon and influencing factors of Zn²⁺ adsorption[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2011, 40(6): 983–989. (in Chinese)
- [15] SONG X L, LIU H Y, CHENG L, et al. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption[J]. Desalination, 2010, 255(1–3): 78–83.
- [16] 刘冬冬, 高继慧, 吴少华, 等. 热解过程煤焦微观结构变化的 XRD 和 Raman 表征[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(7): 39–45. LIU Dongdong, GAO Jihui, WU Shaohua, et al. XRD and Raman characterization of microstructure changes of char during pyrolysis[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(7): 39–45. (in Chinese)
- [17] ZHAI Y B, LIU X M, ZHU Y, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: the effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars[J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 183–188.
- [18] 牛文娟, 黄金芝, 钟菲, 等. 不同水热条件对秸秆微波水热碳化产物组成和结构特性影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(10): 205–213. NIU Wenjuan, HUANG Jinzhi, ZHONG Fei, et al. Effects of different hydrothermal conditions on compositions and structural characteristics of microwave-assisted hydrothermal carbonization products from crop residues [J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35(10): 205–213. (in Chinese)
- [19] BASSILAKIS R, CARANGELO R M, WOJTOWICA M A. TG – FTIR analysis of biomass pyrolysis[J]. Fuel, 2001, 80(12): 1765–1786.
- [20] 陈维芳, 程明涛, 张道方, 等. 有机酸-铁改性活性炭去除饮用水中的砷[J]. 中国环境科学, 2011, 31(6): 910–915. CHEN Weifang, CHENG Mingtao, ZHANG Daofang, et al. Granular activated carbon tailored by organic acid – Fe for arsenic removal[J]. China Environmental Science, 2011, 31(6): 910–915. (in Chinese)
- [21] 范方宇. 玉米秸秆水热炭化和热解法制备生物炭研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017. FAN Fangyu. Study on the preparation of biochar from corn straw by hydrothermal carbonization and pyrolysis [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [22] HUANG L H, SUN Y Y, YANG T, et al. Adsorption behavior of Ni (II) on lotus stalks derived active carbon by phosphoric acid activation [J]. Desalination, 2011, 268(1–3): 12–19.

- [23] 付鹏, 胡松, 向军, 等. 生物质颗粒孔隙结构在热解过程中的变化[J]. 化工学报, 2009, 60(7): 1793 – 1799.
FU Peng, HU Song, XIANG Jun, et al. Evolution of pore structure of biomass particles during pyrolysis[J]. CIESC Journal, 2009, 60(7): 1793 – 1799. (in Chinese)
- [24] 王贝贝, 马艳飞, 张胜南, 等. 酸性生物炭对柴油等温吸附的研究[J]. 石油化工, 2018, 47(10): 1103 – 1109.
WANG Beibei, MA Yanfei, ZHANG Shengnan, et al. Isothermal adsorption of diesel on biochar modified using pickling[J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(10): 1103 – 1109. (in Chinese)
- [25] BOHLI T, OUEDERNI A. Improvement of oxygen-containing functional groups on olive stones activated carbon by ozone and nitric acid for heavy metals removal from aqueous phase [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(16): 15852 – 15861.
- [26] SEVILLA M, FUERTES A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose[J]. Carbon, 2009, 47(9): 2281 – 2289.
- [27] HE X, JIN L, WANG D, et al. Integrated process of coal pyrolysis with CO₂ reforming of methane by dielectric barrier discharge plasma[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(9): 4036 – 4042.
- [28] WANG B, ZHAI Y B, WANG T F, et al. Fabrication of bean dreg-derived carbon with high adsorption for methylene blue: effect of hydrothermal pretreatment and pyrolysis process[J]. Bioresource Technology, 2019, 274(1): 525 – 532.
- [29] NOMURA S, THOMAS K M. Fundamental aspects of coal structural changes in the thermoplastic phase[J]. Carbon, 1998, 77(8): 829 – 836.
- [30] 郭淑青, 董向元, 刘开拓. 麦秆湿解固体产物腐殖化与炭化特性分析[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(1): 180 – 184.
GUO Shuqing, DONG Xiangyuan, LIU Kaituo. Analysis on humification and carbonization characteristic of solid products from hydrothermal treated wheat straw [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(1): 180 – 184. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150126&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.01.026. (in Chinese)
- [31] PENG C, ZHAI Y B, ZHU Y, et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: char properties, combustion behavior and thermal characteristics[J]. Fuel, 2016, 176: 110 – 118.
- [32] 朱玉雯. 不定型煤基活性炭气体活化机制及调控方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
ZHU Yuwen. Physical activation mechanism and control methods in preparation of unformed activated carbons from coals[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013. (in Chinese)
- [33] 张默, 贾明云, 卞永荣, 等. 不同温度玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理[J]. 土壤学报, 2015, 52(5): 1106 – 1115.
ZHANG Mo, JIA Mingyun, BIAN Yongrong, et al. Sorption kinetics and mechanism of naphthalene on corn-stalk derived biochar with different pyrolysis temperature[J]. Acta Pedologica Sinica, 2015, 52(5): 1106 – 1115. (in Chinese)
- [34] TANGSATHITKULCHAI C, NGERNYEN Y, TANGSATHITKULCHAI M. Surface modification and adsorption of eucalyptus wood-based activated carbons: effects of oxidation treatment, carbon porous structure and activation method [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, 26(5): 1341 – 1352.
- [35] 李坤权, 杨美蓉, 王燕锦, 等. 新型胺化介孔炭的制备及其对 Pb(Ⅱ) 的吸附[J]. 中国环境科学, 2014, 34(8): 1985 – 1992.
LI Kunquan, YANG Meirong, WANG Yanjin, et al. Preparation of amine-modified mesoporous activated carbon and its adsorption of lead (Ⅱ) from aqueous solution[J]. China Environmental Science, 2014, 34(8): 1985 – 1992. (in Chinese)
- [36] CUONG D V, LIU N L, NGUYEN V A, et al. Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal[J]. Science of the Total Environment, 2019, 692(5): 844 – 853.
- [37] 范明霞, 童仕唐. 活性炭中孔对吸附去除溶液中铅镉离子的重要性及贡献[J]. 功能材料, 2018, 49(2): 2093 – 2096.
FAN Mingxia, TONG Shitang. Importance and contribution of activated carbon mesopore to the adsorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) from aqueous solution[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(2): 2093 – 2096. (in Chinese)
- [38] 范明霞, 童仕唐. 活性炭孔隙结构对重金属离子吸附性能的影响[J]. 功能材料, 2016, 47(1): 1012 – 1016.
FAN Mingxia, TONG Shitang. Effect of pore structure of activated carbon on heavy metal ions adsorption performance[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(1): 1012 – 1016. (in Chinese)
- [39] LIU Z G, ZHANG F S, WU J Z. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2010, 89(2): 510 – 514.
- [40] DEMIRAL H, DEMIRAL I, TUMSEK F, et al. Adsorption of chromium (Ⅵ) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(2): 188 – 196.
- [41] KUMAR S, LOGANATHAN V A, GUPTA R B, et al. An assessment of U (Ⅵ) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(10): 2504 – 2512.
- [42] 徐义亮. 生物炭的制备热动力学特性及其对镉的吸附性能和机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
XU Yiliang. Thermokinetic characteristics of biochar preparation and its adsorption and mechanism for cadmium [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013. (in Chinese)
- [43] TOLES C A, MARSHALL W E, JOHNS M M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons[J]. Carbon, 1999, 37(8): 1207 – 1214.
- [44] 黄明, 李绍峰, 鲁秀国, 等. 磁性高岭土的制备及对铅离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6439 – 6445.
HUANG Ming, LI Shaofeng, LU Xiuguo, et al. Synthesis of magnetic kaolin and adsorption of lead (Ⅱ) [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6439 – 6445. (in Chinese)
- [45] 谢厦, 罗文文, 王农, 等. 蒙脱土-稻壳炭复合材料对 Pb(Ⅱ) 吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2578 – 2585.
XIE Sha, LUO Wenwen, WANG Nong, et al. Study of adsorption characteristics of Pb²⁺ on montmorillonite – rice husk biocharcoal composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(11): 2578 – 2585. (in Chinese)