

氮掺杂沼渣生物炭对 Pb^{2+} 的吸附性能研究

徐元锋, 庞睿峰, 陈国聪, 杨志仁, 黄邓汉文, 李正杰, 刘力畅, 赵小飞
重庆交通大学 碳中和技术应用研究中心, 重庆 400074

摘要:目的 含铅废水对人体健康和环境的破坏性影响巨大, 吸附是一种成熟的除铅技术, 然而, 吸附高效去除 Pb^{2+} 仍面临许多挑战, 如生物炭吸附剂成本高、吸附容量低等, 如何选择吸附材料以及通过改性方法提高吸附效率至关重要。方法 通过对餐厨沼渣生物炭进行氮化碳负载改性, 在不同的溶液初始 pH 值、吸附时间及 Pb^{2+} 初始浓度下, 研究了氮掺杂沼渣生物炭对 Pb^{2+} 的吸附效果; 并结合 SEM、BET、FTIR 和 XPS 等多种表征手段分析探讨吸附机理。结果 结果表明: 氮掺杂使沼渣生物炭产生更多的介孔或微孔, 增大了总比表面积和总孔容; 含氧官能团和含氮官能团的络合作用是 Pb^{2+} 吸附的主要机制; 氮掺杂生物炭比原始沼渣生物炭的 Pb^{2+} 吸附效果更好, 说明氮掺杂可以有效提高生物炭对 Pb^{2+} 的吸附能力; Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学方程更符合其吸附特性, 是单分子层吸附, 化学吸附是主要吸附方式。结论 氮掺杂是提高沼渣生物炭对铅离子吸附容量的有效方式, 具有良好的应用前景。

关键词:沼渣; 生物炭; 氮掺杂; Pb^{2+} 去除; 吸附性能

中图分类号: X703 文献标识码: A doi: 10.16055/j.issn.1672-058X.2025.0005.007

Study on the Adsorption Performance of Nitrogen-Doped Digestate Biochar for Pb^{2+}

XU Yuanfeng, PANG Ruifeng, CHEN Guocong, YANG Zhiren, HUANG Denghanwen, LI Zhengjie, LIU Lichang, ZHAO Xiaofei

Carbon Neutral Technology Application Research Center, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China

Abstract: **Objective** Wastewater containing lead has a significant destructive impact on human health and the environment. Adsorption is a well-established lead removal technology. However, efficient adsorption of Pb^{2+} still faces many challenges, such as high costs and low adsorption capacities of biochar adsorbents. Selecting appropriate adsorbent materials and improving adsorption efficiency through modification methods are crucial. **Methods** Nitrogen-doped biochar derived from food waste digestate was prepared by carbonization and subsequent nitrogen doping. The adsorption performance of nitrogen-doped digestate biochar for Pb^{2+} was investigated under different initial solution pH values, adsorption times, and initial Pb^{2+} concentrations. The adsorption mechanisms were analyzed and explored using various characterization techniques, including scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Results** The results showed that nitrogen doping generated more mesopores or micropores in the digestate biochar, increasing the total specific surface area and pore volume. The complexation of oxygen-containing and nitrogen-containing functional groups was the main mechanism for Pb^{2+} adsorption. The nitrogen-doped biochar exhibited better adsorption performance for Pb^{2+}

收稿日期: 2023-12-30 修回日期: 2024-04-12 文章编号: 1672-058X(2025)05-0054-09

基金项目: 中国博后面上基金(2022M720590); 重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2023NSCQ-MSX0670); 大学生创新创业训练计划项目(S202310618015); 研究生科研创新项目(2023S0037)。

作者简介: 徐元锋(1998—), 男, 贵州遵义市人, 硕士, 从事水环境污染治理研究。

通信作者: 赵小飞(1990—), 山西原平市人, 讲师, 博士, 从事固废资源化与碳减排技术研究。Email: zxf@cqjtu.edu.cn.

引用格式: 徐元锋, 庞睿峰, 陈国聪, 等. 氮掺杂沼渣生物炭对 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2025, 42(5): 54-62.

XU Yuanfeng, PANG Ruifeng, CHEN Guocong, et al. Study on the adsorption performance of nitrogen-doped digestate biochar for Pb^{2+} [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2025, 42(5): 54-62.

compared to the raw digestate biochar, which indicates that nitrogen doping can effectively enhance the adsorption capacity of biochar for Pb^{2+} . The Langmuir adsorption isotherm model and pseudo-second-order kinetic equation better describe the adsorption characteristics, suggesting monolayer adsorption and chemisorption as the primary adsorption mechanisms.

Conclusion Nitrogen doping is an effective method to improve the adsorption capacity of digestate biochar for lead ions and has promising application prospects.

Keywords: digestate; biochar; nitrogen doping; Pb^{2+} removal; adsorption performance

1 引言

环境中铅(Pb)含量过高不仅会对植物的生长发育造成危害,还可能导致人体内铅含量超标,从而对心血管系统、神经系统、生殖系统的健康产生负面影响^[1-2]。目前,已经报道了各种去除水溶液废水中铅离子的技术:沉淀、膜过滤、离子交换、萃取和吸附等^[3]。其中,吸附是一种有效的、适应性强的和成熟的去除污染物的技术。但这些传统生物炭吸附剂生产和使用成本高、难再生,有很大的局限性,使得研究人员不断寻找低成本生物炭吸附剂^[4-5]。因此有必要开发新型、适应性强、价格低廉的生物炭吸附剂,用于含铅废水的处理。

生物炭是在缺氧或无氧环境中缓慢热解得到的一种多孔、富含碳的黑色固体。生物炭来源广泛,主要是农业废弃物,如稻草、稻壳、木屑等^[6]。其环保、高效、低成本、易获取性等优点,在重金属吸附方面引起了广泛关注^[7]。Lei等^[8]发现一些动物源生物炭通过形成辉石、水青石和沉淀铅硫酸盐对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附能力可达 3.10 mmol/g ;杨育振等^[9]对比了玉米秸秆和水稻秸秆作为生物炭原料在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下对 Pb^{2+} 的吸附量,其中玉米秸秆生物炭吸附性能更好,在 Pb^{2+} 初始浓度为 400 mg/L 时,吸附容量可达 109.77 mg/g 。然而,生物炭的吸附能力受其表面活性位点和比表面积的限制。为了提高生物炭对 Pb^{2+} 的去除性能,各种各样的修饰被广泛研究,如化学或物理处理活化、化学改性、杂原子掺杂和功能结构加载或涂层^[10]等。近年来,在生物炭的碳框架中掺杂杂原子报道越来越多,特别是氮原子,能增加生物炭的孔隙率,丰富其表面活性官能团的数量和类型,从而有助于生物炭去除铅离子^[11]。例如,李绥昌等^[12]利用玉米秸秆为原料,以 ZnCl_2 作为活化剂,氨水作为氮源,对 Pb^{2+} 的吸附容量提高了40%。然而,生物炭中的氮含量较低,且高浓度的氨流动会导致设备腐蚀和安全问题。因此,需要开发一种具有多孔结构和高氮含量的绿色生物炭吸附剂来高效去除废水中的铅离子。

氰化碳(CN)的氮含量达到57.1%,是一种理想的富氮原料。在高温($500\text{ }^\circ\text{C}\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)下,可分解释放氮元素,能够促进生物炭中的氮富集。此外,从碳骨架中释放出的含氮气体可能有助于形成具有更多孔隙的炭材料^[13],更有利于增强其吸附性能。据统计,我国每年的餐厨垃圾产量超过一亿t,普遍采用厌氧消化技术处

理,处理后产生大量的副产物沼渣,处理不当会严重污染环境^[14]。餐厨沼渣由占比超过40%的木质素、纤维素等有机物组成,也是一种理想的生物炭制备原料。采用餐厨沼渣制备生物炭,不仅可以实现沼渣减量化,还可以实现沼渣的资源化。研究人员虽然已经针对多种原料生物炭对重金属去除效果进行了大量研究^[15],但关于沼渣生物炭在水中 Pb^{2+} 去除方面的探讨却相对较少。因此,本研究首先利用三聚氰胺合成氮化碳(CN),随后将其与沼渣按适当比例混合,通过热解法制备出氮负载改性的沼渣生物炭(Nitrogen-Digestate biochar, N-DBC),并与未进行氮负载改性的沼渣生物炭(DBC)进行比较,深入探究了N-DBC对 Pb^{2+} 去除性能的影响。研究成果可为沼渣综合利用和消除水体 Pb^{2+} 污染提供理论支撑。

2 实验部分

2.1 氮掺杂沼渣生物炭的制备

CN的合成:将三聚氰胺置于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气气氛中,加热4h,升温速率控制在 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,由此获得淡黄色的CN固体。在使用前,CN样品经过研磨处理,过100目筛,以备后续作为氮掺杂剂使用。

DBC的制备:沼渣取自重庆市永川区餐厨垃圾处理厂,取回后自然晾干,粉碎后过20目筛,置于自封袋备用。将预处理后的沼渣置于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 N_2 气氛中,加热2h,升温速率控制在 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,由此获得沼渣生物炭,命名为DBC。在使用前,DBC经过二次研磨处理,过100目筛,以备后续作为氮掺杂剂使用。

N-DBC的制备:取预处理后的10g沼渣与已合成的CN以1:1.5的质量比混合均匀,然后加入100mL碳酸钾(K_2CO_3)水溶液中,混合搅拌均匀。混合比例参考已有文献报道^[13,16]。在室温环境下,将混合物搅拌共3h,随后于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行干燥处理,干燥时长为24h。然后将所得样品置于管式炉中,设置升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 N_2 气氛中保持2h,最后将得到的黑色固体磨成粉末,过100目筛后用超纯水连续洗涤至中性pH,并在真空中完全干燥,将干燥后的样品命名为N-DBC。

2.2 吸附试验及指标测定

采用硝酸铅制备 1000 mg/L 的 Pb^{2+} 原液,将原液稀释至 150 mg/L 、 200 mg/L 、 250 mg/L 、 300 mg/L 、 350 mg/L 和 400 mg/L 共6个浓度梯度,通过氢氧化钠

溶液和稀硝酸将所有稀释后的 Pb^{2+} 溶液 pH 值调整为 6.0 备用。通过批量吸附实验探究吸附时间对吸附效果的影响。选取 150 mg/L 的溶液 100 ml 置于 250 ml 的锥形瓶中,添加 50 mg 生物炭吸附剂(DBC 或 N-DBC),快速置于 25 °C 的恒温水浴振荡器(振荡转速 150 rpm/min)中,定时取样测定溶液中 Pb^{2+} 浓度,待最后两次样品浓度几乎不变时,认为达到吸附平衡,实验停止。为了探究不同初始 pH 对吸附效果的影响,将浓度为 150 mg/L 的溶液 20 ml 分别注入 6 个 50 ml 的锥形瓶内。

分别调节 pH 值至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 和 6.0 共 6 个 pH 梯度。添加 10 mg 生物炭吸附剂开展恒温吸附实验,吸附平衡后测定 Pb^{2+} 浓度。为探究不同初始浓度对吸附效果的影响,取各浓度下 Pb^{2+} 溶液 20 ml 于不同的带塞锥形瓶中,然后分别加入前述制备的生物炭吸附剂 10 mg 后,开展恒温吸附实验,吸附平衡后测定 Pb^{2+} 浓度。上述所有实验均设置 3 个平行组。

2.3 指标测定

溶液中的 Pb^{2+} 采用 ICP-OES(Spectro Genesis, 德国斯派克分析仪器公司)进行测定。pH 计(PHS-3C, 上海仪电科学仪器股份有限公司),用于测定实验中各溶液的 pH 值。生物炭吸附剂孔隙结构采用 BET 比表面积测试仪(ASAP2020, 美国)测定,测量前,样品在 200 °C 的真空中排出 12 h。采用傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS5, 美国)测定 Pb^{2+} 吸附前后沼渣生物炭吸附剂表面官能团的变化。采用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha, 美国)测定样品的表面组成。

2.4 数据处理

Pb^{2+} 吸附量计算方程如下^[17]:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

式(1)中, q_e 为平衡吸附量(mg/g); C_0 为原溶液中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L); C_e 为吸附后溶液中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L); m 为生物炭吸附剂的投加量(g); V 为溶液体积(mL)。

通过准一级和二级动力学模型对 Pb^{2+} 吸附数据进行拟合^[18],其计算如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式(2)、式(3)中, q_e 同上; q_t 为 t 时刻吸附量(mg/g); k_1 为吸附过程的准一级反应速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$); k_2 为吸附过程的准二级反应速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)。

Pb^{2+} 的等温吸附数据用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型进行拟合^[19],其计算如下:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

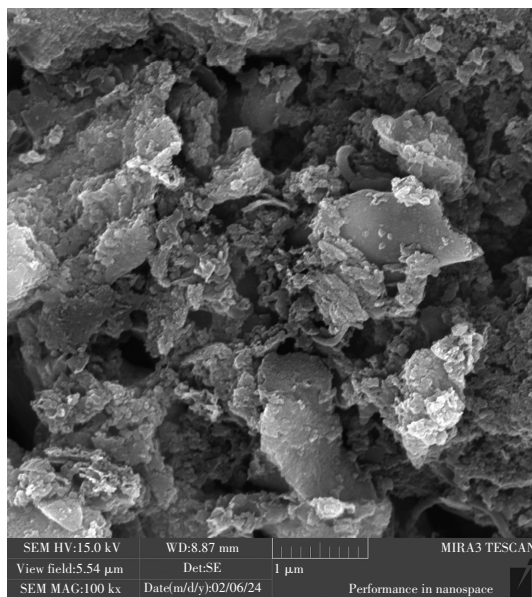
式(4)、(5)中, q_e 同上; q_m 为理论最大吸附容量(mg/g); K_L 为 Langmuir 吸附特征常数(L/mg); C_e 为吸附平衡时溶质浓度(mg/L); K_F 为 Freundlich 吸附能力参数(L/mg); n 为吸附等温线的经验指数。其他所有数据采用 WPS 和 SPSS 进行数据统计、处理、分析, Origin 2022 用于绘图。

3 结果与讨论

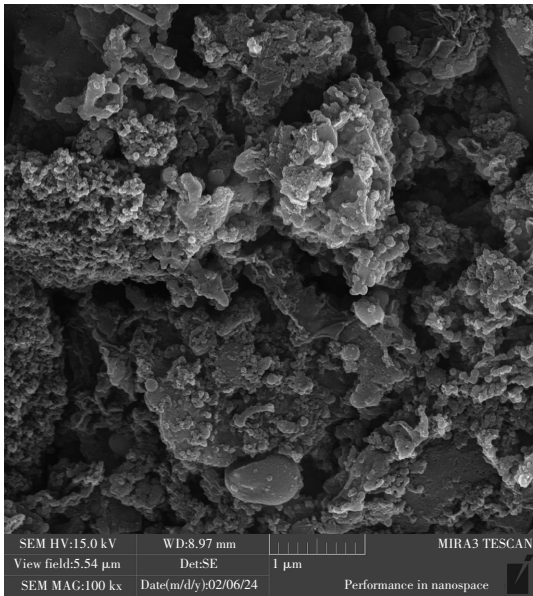
3.1 生物炭的表征

3.1.1 表面形貌分析

本研究利用扫描电镜对 DBC 和 N-DBC 生物炭吸附剂的表面形态与结构特征进行分析,结果如图 1 所示。由图 1(a)可以看出:DBC 表面粗糙且存在大量的孔隙结构。但是与 N-DBC(图 1(b))相比,N-DBC 的表面更加粗糙,且在局部区域有团簇的蜂窝状小孔。这表明经过碳酸钾和 CN 浸渍处理的生物炭,在高温阶段会经历明显的扩孔过程,并具有良好的多层次分级孔状结构。该现象的产生,主要源于碳酸钾在浸泡过程中对生物质原料的侵蚀作用,以及与原料中所含矿物质元素发生反应,从而生成碳酸盐。在后续的热解阶段,碳酸盐等物质在高温下挥发逸出,剩余部分在生物炭水洗过程中分离,从而使生物炭呈现出显著的扩孔效果和良好的孔隙结构^[10,13]。此外,N-DBC 表面呈现出众多褶皱,这些褶皱之间的缝隙以及不稳定的孔道结构为 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附提供了有利条件,这表明 N-DBC 的表面孔结构得到了显著改善。这一变化是由于 DBC 在经过氮掺杂处理后,去除了大部分原本板结在表面的金属矿物灰分。这一改进有利于提高吸附剂的吸附性能,进一步优化其应用效果。



(a) DBC 电镜图



(b) N-DBC 电镜图

图 1 DBC(a) 和 N-DBC(b) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of DBC (a) and N-DBC (b)

3.1.2 比表面积与孔结构分析

如图 2 所示,N-DBC 在较低的相对压力下具有较强的吸附能力($P/P_0 < 0.1$),这说明 N-DBC 有着良好的孔隙度;DBC 孔隙率较差,因为 N_2 的吸附量明显较低。随着相对压力(P/P_0)的升高,两种生物炭吸附剂的吸附速率均呈现增加趋势。当 P/P_0 小于 0.5 时,曲线斜率趋于平缓,吸附体积随着压力的逐步上升而缓慢增大,这是因为此时吸附过程主要发生在微孔孔壁,吸附作用主要由范德华力支配。气体的相对压力越高,气体分子与气体碰撞的次数越多,样品表面的 N_2 更容易被范德华力捕获。在相对压力 P/P_0 大于 0.5 的情况下,随着压力升高,吸附体积呈显著增长趋势,这说明炭颗粒内部存在一定数量的介孔和大孔隙,从而进一步说明了炭孔隙结构的连续性。此外,在较低压力范围内,炭的吸附曲线与解吸曲线一致。然而,在较高相对压力下,吸附曲线与解吸曲线虽呈现出分离倾向,但分离程度并不显著,这说明生物炭吸附剂的吸附性能与解吸性能效果较好。但是,氮掺杂后的 N-DBC 吸附体积远高于未掺杂改性的 DBC,最高达到 $9\text{ cm}^3/\text{g}$,超过 DBC 最大吸附体积的 3 倍以上,进一步表明氮掺杂改性是一种提升吸附体积的有效方式。由图 2 中孔径和单位孔径下的孔容积关系可以看到:相比于原始的 DBC,氮掺杂后的 N-DBC 孔径逐渐向小孔径发展,特别是趋向于微孔方向($d < 20\text{ nm}$)^[20-21]。这些结果表明:CN 的加入可能促进了小孔径(介孔或微孔)生成,导致碳多孔结构框架更加发达,为吸附提供

更多的活性位点。表 1 为 DBC 和 N-DBC 的孔隙结构参数。

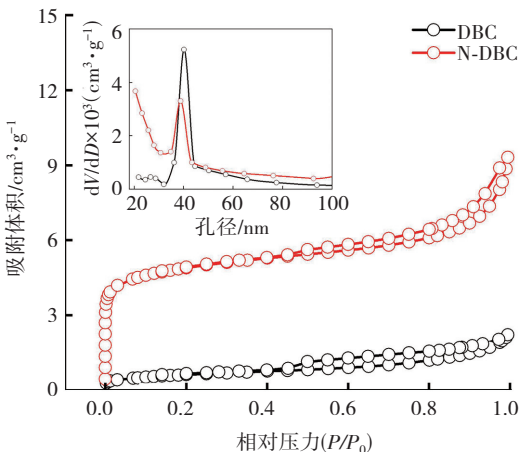


图 2 N_2 吸附-解吸和孔径曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption and pore size curve

表 1 DBC 和 N-DBC 的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of DBC and N-DBC

生物炭	比表面积	总孔容	平均孔径
吸附剂	$/(m^2 \cdot g^{-1})$	$/(m^3 \cdot g^{-1})$	$/nm$
DBC	50	0.066	51.971
N-DBC	375	0.278	29.652

根据表 1 可知:DBC 的比表面积为 $50\text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.066\text{ m}^3/\text{g}$,平均孔径为 51.971 nm ;N-DBC 的比表面积为 $375\text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.278\text{ m}^3/\text{g}$,平均孔径为 29.652 nm 。在加入 CN 后制备得到的生物炭吸附剂 N-DBC 的比表面积和孔隙体积明显增大,比表面积增大了 7.5 倍,总孔容增大了 4.2 倍。这可能是由于沼渣生物炭在加入碳酸钾后表面会负载部分碱性颗粒,在侵蚀作用下能够对生物炭产生扩孔作用,导致总孔容有一定的增加^[22-23]。但是平均孔径从 51.971 nm 减少至 29.652 nm ,减少了 42.9%。根据平均孔径来看,N-DBC 中主要以介孔为主,结合图 2 孔径曲线来看,也可能存在大量微孔。

3.1.3 FTIR 分析

为了分析表面官能团及其在制备过程中的变化,对 DBC 和 N-DBC 吸附 Pb^{2+} 前后的 FTIR 图谱进行分析。从图 3 可以看出:DBC 在 3424 cm^{-1} 处的峰是-OH 的伸缩振动峰^[24]; 1457 cm^{-1} 处的吸收峰来自 C-O-C 伸缩振动;在 1038 cm^{-1} 处有一个较强峰,对应 C-O 伸缩振动峰^[25]。进行氮掺杂后,N-DBC 在 1607 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 附近出现了两处新峰,其中 1607 cm^{-1} 处对应 C=N 伸缩振动吸收峰或 N-H 芳香环骨架^[26-27];氮掺杂可能会导致 C-O-C 等含氧官能团的消失,这可能

是氮原子和碳原子发生反应形成了新的化学键;此外, N-DBC 在 $1\,056\text{ cm}^{-1}$ 处有一处较弱的峰,可能对应 C-N 的拉伸振动或 C=O 拉伸振动峰^[28],这些结果验证了氮元素在沼渣生物炭上的成功掺杂。与 DBC 相比, N-DBC 在 $3\,424\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰更强,这可能是 N-DBC 上的 N-H 伸缩振动所导致。DBC 和 N-DBC 在吸附 Pb^{2+} 后(见图 3 中 DBC-Pb 和 N-DBC-Pb 曲线),位于 $3\,424\text{ cm}^{-1}$ 的 O-H 键吸收峰、 $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 处的 N-H 键吸收峰、 $1\,457\text{ cm}^{-1}$ 的 C-O-C 键吸收峰都出现了偏移,这表明氮掺杂沼渣生物炭表面的 -OH、C-O-C、含氮官能团参与了 Pb^{2+} 的吸附。

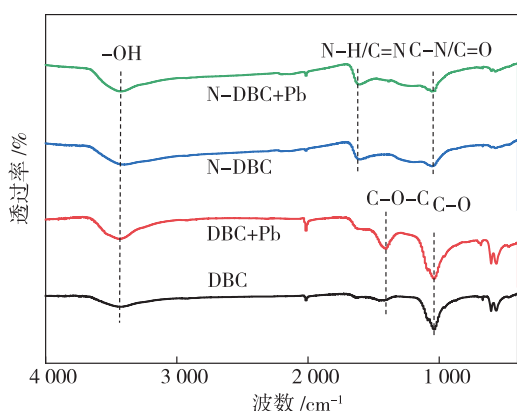


图 3 DBC 和 N-DBC 吸附 Pb^{2+} 前后 FTIR 图谱

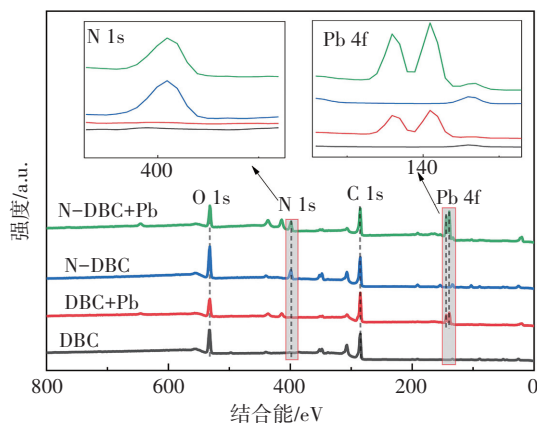
Fig. 3 FTIR spectra of Pb^{2+} adsorbed by DBC and N-DBC

3.1.4 XPS 分析

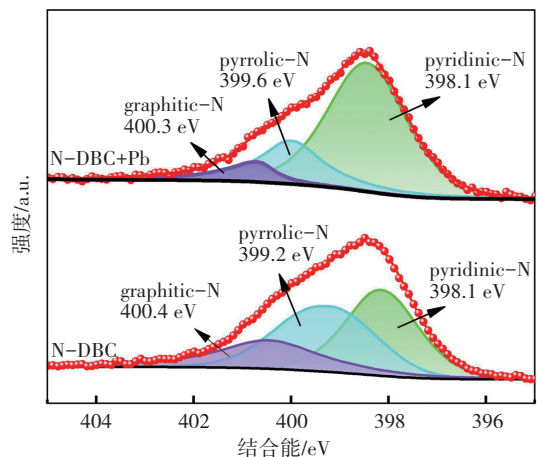
图 4 呈现了 DBC 和 N-DBC 吸附前后的 XPS 图谱。从全谱图(图 4(a))可以看出:CN 的掺入使得 N-DBC 表面出现明显的 N 1s 特征峰,这表明 CN 中的 N 元素成功掺杂到沼渣生物炭表面。根据 N-DBC 在吸附 Pb^{2+} 前后 N 1s 的高分辨率 XPS 光谱可知:400.4 eV、399.2 eV 和 398.6 eV 处的 3 个峰分别对应于石墨-N、吡咯-N 和吡啶-N^[28-30]。相比于未掺杂 CN 的 DBC,进一步证实了氮掺杂的成功。在吸附 Pb^{2+} 后,石墨-N 和吡啶-N 峰面积减少,说明含氮官能团参与了 Pb^{2+} 的去除^[31]。这可能是由于含氮官能团与 Pb^{2+} 发生了化学反应,形成了较强的化学键。

DBC 和 N-DBC 在吸附前都没有出现明显的 Pb^{2+} 特征峰,这表明制备的两种生物炭吸附剂材料自身不含有 Pb^{2+} ,是一种安全可靠的生物炭吸附剂。但是, N-DBC 和 DBC 在吸附 Pb^{2+} 后,全谱图中出现了新的特征峰,位于 138.4 eV 和 143.3 eV 左右的 $\text{Pb}\,4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb}\,4f_{5/2}$ 双峰,可能与 Pb-N / Pb-O 和 Pb-O-C 有关^[29]。这意味着 N-DBC 和 DBC 的 Pb^{2+} 与芳香化表面可能通过静电吸引形成稳定的复合物,说明生物炭吸

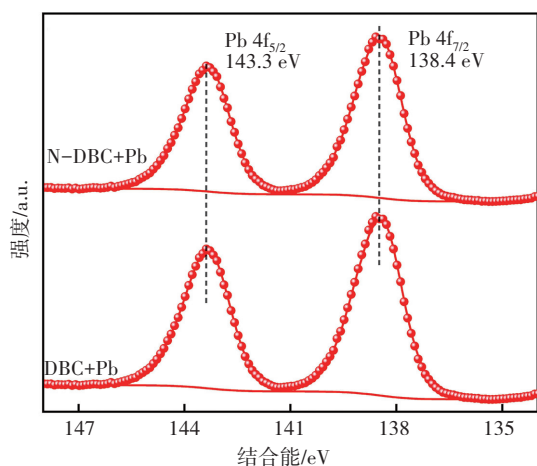
附剂捕获了溶液中的 Pb^{2+} 。同时表明生物炭吸附剂的表面成功吸附了 Pb^{2+} ,且 Pb^{2+} 的相对含量呈现 N-DBC 大于 DBC 的规律,即 N-DBC 具备吸附更多 Pb^{2+} 的潜力。



(a) XPS 全谱图



(b) N 1s 精细谱



(c) $\text{Pb}\,4f$ 精细谱

图 4 吸附前后的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra before and after adsorption

3.2 溶液初始 pH 值对生物炭吸附 Pb^{2+} 的影响

图 5 呈现了 DBC 和 N-DBC 吸附量随 pH 值变化的曲线。随着 pH 值的增加,吸附量都呈现出增加的趋

势。N-DBC 在 pH(1.0~6.0)的范围内比 DBC 对 Pb²⁺ 有更高的吸附容量,相较于原始生物炭 DBC 吸附效果大幅提升,实现了对水中 Pb²⁺ 的高效去除。这可能与 XPS 分析结果一致,即生物炭吸附剂表面的含氮基团在去除 Pb²⁺ 的过程中发挥了重要作用。从图 5 中也可以看出;随着 pH 值从 1.0 增加到 6.0,DBC 和 N-DBC 对 Pb²⁺ 的吸附容量明显增加。N-DBC 在 pH 值从 2.0 上升至 4.0 时,对 Pb²⁺ 吸附能力显著增加;并在 pH 为 6.0 时,吸附容量到达最大值,分别为 136.9 mg/g 和 303.3 mg/g。这是因为在酸性环境下,H⁺ 和 Pb²⁺ 会在溶液中发生竞争吸附^[32],过多的 H⁺ 会附着在生物炭表面,使生物炭与 Pb²⁺ 之间发生静电排斥,导致 Pb²⁺ 的吸附受到抑制。这个过程说明 N-DBC 具有很强的 pH 响应性,随着 pH 值的增加,可能会导致生物炭吸附剂表面含氮官能团的脱质子化,产生更多结合 Pb²⁺ 的活性位点,从而提高生物炭吸附剂的吸附效果。另外,氮掺杂沼渣生物炭的比表面积更高、孔道结构更富的微观特性也更利于生物炭的吸附。

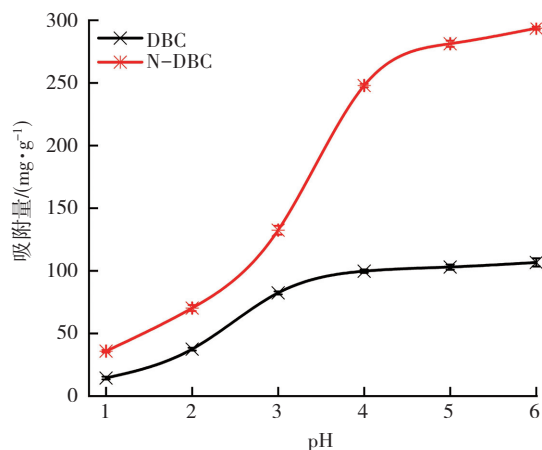


图 5 初始 pH 对 Pb²⁺ 去除的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on Pb²⁺ removal

3.3 吸附动力学研究

CN 掺杂前后沼渣生物炭对 Pb²⁺ 的吸附随时间变化如图 6 所示。在吸附前 30 min 内,DBC 和 N-DBC 对 Pb²⁺ 的吸附量(q_e)均表现出快速增加,DBC 达到平衡吸附容量的 80% 以上,N-DBC 达到平衡吸附容量的 60% 以上且表现出快速的增加势头。180 min 之后,DBC 和 N-DBC 的 q_e 几乎不再增加,这表明这两种生物炭吸附剂达到了吸附平衡。这可能是在最初阶段生物炭吸附剂表面有着大量的活性位点可以用来吸附 Pb²⁺;随着反应的继续,大部分活性位点逐渐耗尽,Pb²⁺ 浓度降低,且已吸附的 Pb²⁺ 在生物炭吸附剂表面及孔道内堵塞,导致生物炭吸附剂对 Pb²⁺ 的吸附变得缓慢。平衡时 DBC 的吸附容量为 138.58 mg/g,N-DBC 吸附

容量为 306.33 mg/g,N-DBC 的平衡吸附量比 DBC 提高了 1.2 倍。

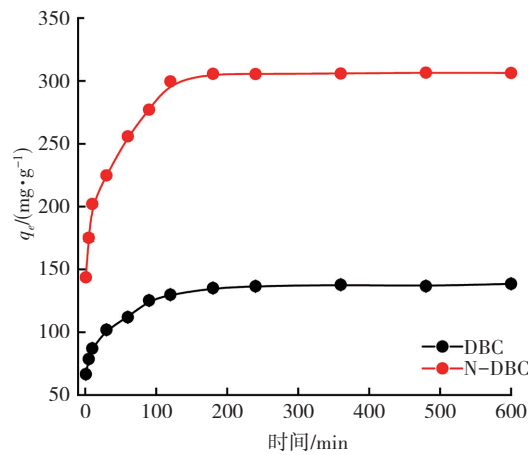


图 6 吸附时间对 Pb²⁺ 吸附的影响

Fig. 6 Effect of adsorption time on Pb²⁺ adsorption

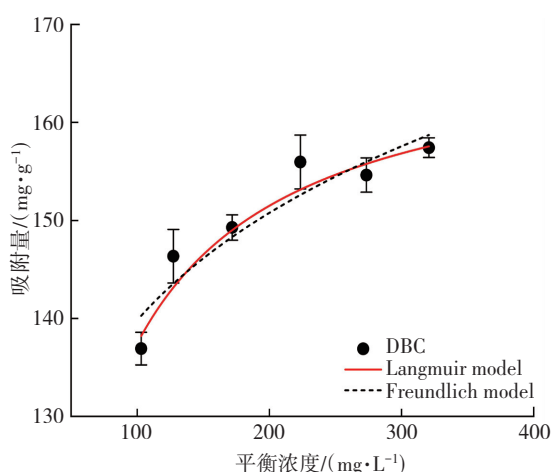
为进一步描述吸附过程和分析吸附机理,采用式(2)、式(3)进行计算。表 2 呈现了吸附动力学模型拟合结果。从准一级动力学拟合结果可以看出:DBC 的 R^2_{DBC} 为 0.594,N-DBC 的 R^2_{N-DBC} 为 0.517,拟合效果较差。从准二级动力学拟合结果可以看出:DBC 的 R^2_{DBC} 为 0.991,N-DBC 的 R^2_{N-DBC} 为 0.996,均接近于 1,明显优于准一级动力学。而且准二级动力学模型拟合得到的吸附容量 q_{e-DBC} 为 133.3 mg/g, $q_{e-N-DBC}$ 为 302.5 mg/g,得出的吸附容量几乎接近实测的吸附容量。该模型假设吸附过程受吸附质和生物炭吸附剂之间化学键合力的限制,离子交换、沉淀和络合等化学过程可能是限制吸附速率的步骤。由此推断,两种生物炭吸附剂对 Pb²⁺ 的吸附以化学吸附为主,而不是普通的传质过程^[33]。此外,N-DBC 对 Pb²⁺ 的吸附容量增加,这说明在氮掺杂后,DBC 表面存在的活性位点的数量增加了,该活性位点很可能是含氮官能团。因为在其他研究中,生物炭吸附剂对 Pb²⁺ 的良好吸附性能与生物炭吸附剂表面含氮基团密切相关^[11]。结合本研究 FTIR 和 XPS 分析结果,也能一定程度地印证引入含氮基团可以提高生物炭吸附剂对 Pb²⁺ 的吸附性能,从而强化了 N-DBC 的吸附能力。

表 2 吸附动力学模型拟合						
Table 2 Adsorption kinetic model fitting						
生物炭 吸附剂	准一级动力学			准二级动力学		
	q_{e1}	K_1	R^2	q_{e2}	K_2	R^2
DBC	131.8	0.179	0.594	133.3	0.005 6	0.991
N-DBC	297.7	0.128	0.517	302.5	0.002 1	0.996

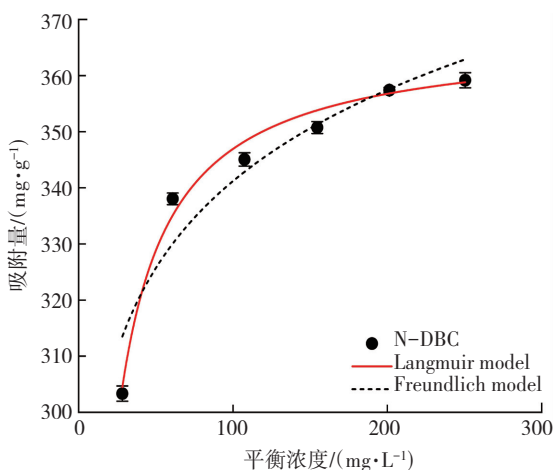
3.4 溶液初始浓度对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响

从图 7 可以看出;在 Pb²⁺ 初始浓度从 150 mg/L 上

升至 300 mg/L 的过程中, N-DBC 对 Pb^{2+} 的吸附容量由 303.33 mg/L 增至 353.73 mg/g, 而 DBC 的吸附容量也从 136.92 mg/L 提升至 155.96 mg/g。这说明, 生物炭吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附容量与其初始浓度呈正相关关系。这可能与沼渣生物炭对 Pb^{2+} 的吸附过程是自发的有关^[12]。然而, 当初始 Pb^{2+} 浓度超过 300 mg/L 时, 生物炭吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附达到平衡状态, 吸附容量不再继续增加, DBC 和 N-DBC 的最大吸附容量分别稳定在 157.43 和 359.17 mg/g, 这是因为生物炭吸附剂表面活性位点趋于饱和, 随着吸附量的上升, 活性点位逐渐被占据, 降低了与 Pb^{2+} 的结合的概率^[34]。随着 Pb^{2+} 初始浓度的升高, 生物炭吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量呈递增趋势, 使生物炭吸附剂表面与 Pb^{2+} 之间的浓度梯度逐渐扩大。这种现象有利于降低生物炭吸附剂在吸附 Pb^{2+} 过程中所面临的扩散阻力, 从而提升活性位点的使用效率, 并逐步接近最大吸附容量。结果表明, N-DBC 对水溶液中 Pb^{2+} 的去除性能有着良好的前景。



(a) DBC 吸附等温线



(b) N-DBC 吸附等温线

图 7 N-DBC 和 DBC 吸附等温线

Fig. 7 N-DBC and DBC adsorption isotherm

为了研究生物炭吸附剂的吸附特性, 优化吸附体系, 提升 Pb^{2+} 的吸附效能, 有必要确立适当的吸附平衡关系。因此, 进行 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合, 相关拟合参数详见表 3。两种模型的 R^2 值均较高, 但实验数据与 Langmuir 模型的契合度更高。在 25 °C 的条件下, 生物炭吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附行为更符合 Langmuir 模型 ($R_{\text{DBC}}^2 = 0.972$, $R_{\text{N-DBC}}^2 = 0.984$), 这说明生物炭吸附剂表面的吸附为单分子层吸附且吸附位点有限。同时, 拟合得到的 N-DBC 理论最大吸附容量为 365.2 mg/g, 优于 DBC (168.7 mg/g)。这可能源于在氮掺杂沼渣生物炭表面引入了含氮基团, 从而使其在去除 Pb^{2+} 方面表现出更高的效能。

表 3 等温吸附模拟结果

Table 3 Results of isothermal adsorption simulation

生物炭 吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	K_L	Q_m	R^2	K_F	$1/n$	R^2
DBC	0.044	168.7	0.972	84.8	0.108	0.914
N-DBC	0.171	365.2	0.984	250.5	0.067	0.903

4 结论与展望

本研究通过对餐厨垃圾厌氧消化副产物沼渣生物炭进行氮掺杂改性, 制备了一种新型氮掺杂生物炭 N-DBC, 用于去除水体中 Pb^{2+} 污染, 并探究了吸附时间、初始 pH 值和初始浓度对 Pb^{2+} 吸附性能的影响, 明确了氮掺杂对 Pb^{2+} 吸附的提升效果。通过 SEM、BET、FT-IR 和 XPS 等多种表征技术对氮掺杂前后生物炭的形貌、孔隙特征、表面成分进行分析表征, 并结合吸附动力学和吸附等温实验, 研究了 Pb^{2+} 与生物炭吸附剂之间的作用机理, 得出以下主要结论:

加入 CN 后制备得到的生物炭吸附剂 N-DBC 的比表面积和孔隙体积明显增大, 分别提升了 7.5 倍和 4.2 倍。N-DBC 中主要以介孔为主, 也可能存在大量微孔。其表面的 -OH、C-O-C、含氮官能团参与了 Pb^{2+} 的吸附, 且含 N 官能团起到的主导作用。因此, CN 是一种理想的氮掺杂原料, 可用于生物炭的造孔和氮掺杂改性。

N-DBC 在 pH(1.0~6.0) 的范围内比 DBC 对 Pb^{2+} 有更高的吸附容量, 相较于原始生物炭 DBC, 吸附效果得到大幅提升。平衡时 DBC 的吸附容量为 138.58 mg/g, N-DBC 吸附容量为 306.33 mg/g, N-DBC 的平衡吸附量比 DBC 提高了 1.2 倍。生物炭吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附容量与其初始浓度呈正相关关系。

准二级动力学拟合结果明显优于准一级动力学,

且预测的吸附容量与实测值接近。在 25 ℃ 下,生物炭吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附行为与 Langmuir 模型有较高的拟合度,表明主要为单分子层吸附。结合表征分析结果,N-DBC 的吸附主要以化学吸附为主。通过对沼渣生物炭进行氮掺杂改性,制备得到了具有多孔结构、低成本的绿色生物炭吸附剂,提高了其对 Pb^{2+} 的吸附量,使其有着高效去除 Pb^{2+} 的应用前景。

本研究开发的氮掺杂沼渣生物炭(N-DBC)具有广阔的应用前景,为废弃生物质的处理提供了全新途径。尽管氮掺杂沼渣生物炭在 Pb^{2+} 去除性能方面表现出优异效果,但吸附后的材料处理技术仍待深入研究。本研究中,生物炭仅在单一条件下制备,为进一步优化生物炭吸附剂的制备条件,今后可开展单因素控制变量实验,以探讨合成生物炭吸附剂的最优制备条件。此外,实际废水环境复杂多变,其中与 Pb^{2+} 形成竞争吸附的因素繁多,因此实际废水对吸附效果的影响尚需进一步探讨。

参考文献(References):

- [1] 许端平,姜紫微,张朕. 磁性生物炭对铅镉离子的吸附动力学[J]. 应用化工, 2021, 50(8): 2108–2112, 2119.
XU Duan-ping, JIANG Zi-yi, ZHANG Zhen. Adsorption kinetics of lead and cadmium ions by magnetic biochar[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50 (8): 2108 – 2112, 2119.
- [2] 丁社光. 硅藻土对铅离子的静态吸附实验研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2007, (1): 51–55.
DING She-guang. Research on adsorption experiment of lead (II) ion by diatomite[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2007, (1): 51–55.
- [3] 吴凡,郑锐生,刘雪梅,等. 改性橘子皮对重金属铅离子的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2019, 48(12): 2838–2842.
WU Fan, ZHENG Rui-sheng, LIU Xue -mei, et al. Study on adsorption of heavy metal lead ions by modified orange peel [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(12): 2838–2842.
- [4] MALAMIS S, KATSOU E, HARALAMBOUS K J. Haralambous. study of Ni(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) removal using sludge and minerals followed by MF/UF[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2010, 218(1): 81–92.
- [5] KUMAR P S, GAYATHRI R, RATHI B S. A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste [J]. Chemosphere, 2021, 285: 131438.
- [6] 何如意,孙志朋,单燕霞,等. 油茶果壳生物炭对氮磷污染物的吸附性能研究[J]. 化学工程师, 2023, 37(12): 11–15, 21.
HE Ru-yi, SUN Zhi-peng, SHAN Yan-xia, et al. Adsorption performance of oil tea fruit shell biochar on nitrogen and phosphorus pollutants[J]. Chemical Engineer, 2023, 37(12): 11–15, 21.
- [7] LIU Y, CHEN Y, LI Y P, et al. Elaborating the mechanism of lead adsorption by biochar: Considering the impacts of water-washing and freeze-drying in preparing biochar [J]. Bioresource Technology, 2023, 386: 129447.
- [8] LEI S C, SHI Y, QIU Y P, et al. Performance and mechanisms of emerging animal-derived biochars for immobilization of heavy metals [J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 1281–1289.
- [9] 杨育振,高宝龙,黄屹,等. 中高热解温度下秸秆基生物炭对铅、镉的吸附特性研究[J]. 中国地质, 2023, 50(1): 52–60.
YANG Yu-zhen, GAO Bao-long, HUANG Yi. The adsorption characteristics of Pb^{2+} and Cd^{2+} by straw based biochars generated at medium-high pyrolysis temperatures[J]. Geology in China, 2023, 50(1): 52–60
- [10] SHANG H, LI Y, LIU J, et al. Preparation of nitrogen doped magnesium oxide modified biochar and its sorption efficiency of lead ions in aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2020, 314: 123708.
- [11] LENG L, XU S, LIU R, et al. Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview[J]. Bioresource Technology, 2020, 298: 122286.
- [12] 李绥昌,杜国勇,胡智红,等. 氮掺杂生物炭制备及其对水中重金属铅的吸附特性研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(10): 214–220.
LI Sui-chang, DU Guo-yong, HU Zhi-hong, et al. Preparation of nitrogen-doped biochar and its adsorption characteristics for heavy metal lead in water [J]. New Chemical Materials of Chemical Industry, 2023, 51(10): 214–220.
- [13] CHEN L, YUAN J, LI T B, et al. A regenerable N-rich hierarchical porous carbon synthesized from waste biomass for H_2S removal at room temperature [J]. Science of the Total Environment, 2021, 768: 144452.
- [14] 王凯军,王婧瑶,左剑恶,等. 我国餐厨垃圾厌氧处理技术现状分析及建议[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1735–1742.
WANG Kai-jun, WANG Jing-yao, ZUO Jian-e, et al. Analysis of the current situation and suggestions of anaerobic treatment technology for kitchen waste in China [J]. Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1735–1742.
- [15] DUTTA S, HE M J, XIONG X N, et al. Sustainable management and recycling of food waste anaerobic digestate: A review[J]. Bioresource Technology, 2021, 341: 125915.
- [16] LI X, QI Y, YUE G, et al. Solvent-and catalyst-free synthesis

- of an azine-linked covalent organic framework and the induced tautomerization in the adsorption of U(VI) and Hg(II) [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(3): 649–657.
- [17] ZHANG P, OUYANG S, LI P, et al. Ultrahigh removal performance of lead from wastewater by tricalcium aluminate via precipitation combining flocculation with amorphous aluminum [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 118728.
- [18] 卓琳. 改性黑木耳对重金属 Cr(VI) 的吸附影响因子研究[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2012, 29(11): 55–60.
- ZHUO Lin. Study on the influencing factors of modified black fungus for adsorption of heavy metal Cr(VI) [J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2012, 29(11): 55–60.
- [19] HE J, XIONG D, ZHOU P, et al. A novel homogenous in-situ generated ferrihydrite nanoparticles/polyethersulfone composite membrane for removal of lead from water: Development, characterization, performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124696.
- [20] HUANG S, WANG T, CHEN K, et al. Engineered biochar derived from food waste digestate for activation of peroxydisulfate to remove organic pollutants [J]. *Waste Management*, 2020, 107: 211–218.
- [21] 范子红, 周雨婷, 杨海林, 等. 活性炭吸附典型含氮消毒副产物前体物的性能比较[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2022, 39(6): 14–21.
- FAN Zi-hong, ZHOU Yu-ting, YANG Hai-lin, et al. Performance comparison of activated carbons for removal of tryptophan as a model precursor of nitrogenous DBPs [J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2022, 39(6): 14–21.
- [22] YUE L M, XIA Q Z, WANG L W, et al. CO₂ adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 511: 259–267.
- [23] 郭丹丹, 翟小伟. 改性生物炭对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 吸附性能及机理研究[J]. *应用化工*, 2023, 52(3): 769–774.
- GUO Dan-dan, ZHAI Xiao-wei. Study on adsorption performance and mechanism of modified biochar on Pb²⁺ and Cd²⁺ [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(3): 769–774.
- [24] GAO C, WANG X L, AN Q D, et al. Synergistic preparation of modified alginate aerogel with melamine/chitosan for efficiently selective adsorption of lead ions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 117564.
- [25] WEI J, CAI W. One-step hydrothermal preparation of N-doped carbon spheres from peanut hull for efficient removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104449.
- [26] CHEN W H, ZHANG G C, LI D, et al. Preparation of nitrogen-doped porous carbon from waste polyurethane foam by hydrothermal carbonization for H₂S adsorption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(16): 7447–7456.
- [27] YUAN X, AN N, ZHU Z, et al. Hierarchically porous nitrogen-doped carbon materials as efficient adsorbents for removal of heavy metal ions [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 119: 320–329.
- [28] YU W C, LIAN F, CUI G N, et al. N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 8–16.
- [29] FAN Y H, WANG H, DENG L Y, et al. Enhanced adsorption of Pb(II) by nitrogen and phosphorus Co-doped biochar derived from *Camellia oleifera* shells [J]. *Environmental Research*, 2020, 191: 110030.
- [30] 余琦, 刘伟军. 脱硫活性碳纤维改性及再生技术研究进展[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2022, 39(3): 33–40.
- YU Qi, LIU Wei-jun. Research progress on modification and regeneration technology of desulfurization activated carbon fiber [J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2022, 39(3): 33–40.
- [31] ZHOU X H, LIU Y C, ZHOU J J, et al. Efficient removal of lead from aqueous solution by urea-functionalized magnetic biochar: Preparation, characterization and mechanism study [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91: 457–467.
- [32] 由晗杨, 张毅, 李文英, 等. 酸洗-铁改性生物炭对水中 NO₃⁻-N 的吸附特性[J]. *水处理技术*, 2020, 46(6): 39–44.
- YOU Han-yang, ZHANG Yi, LI Wen-yong, et al. Adsorption of NO₃⁻-N in water by pickling-iron modified biochar [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(6): 39–44.
- [33] ZHANG F, TANG X, HUANG Y, et al. Competitive removal of Pb²⁺ and malachite green from water by magnetic phosphate nanocomposites [J]. *Water Research*, 2019, 150: 442–451.
- [34] LI F, WANG X, YUAN T, et al. A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb(II) removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(30): 11888–11896.

责任编辑:李翠薇