

生物炭胶体对 Pb^{2+} 的吸附特性研究

郑子龙,左佳伟,从敏捷,宣鑫鹏,张 军,刘祖文*

(江西理工大学河流源头水生态保护江西省重点实验室,江西 赣州 341000)

摘要:以脐橙皮作为生物质原料,制备了生物炭(BC)和生物炭胶体(BCC)。通过单因素批量吸附实验考察了不同实验因素对 BCC 吸附 Pb^{2+} 的性能影响,并对其吸附前后结构进行表征以分析吸附机制。通过吸附动力学模型分析其对 Pb^{2+} 的吸附特性。结果表明,各影响因素下 BCC 均表现出优于 BC 的吸附性能,其吸附符合准二级动力学方程,吸附过程以化学吸附为主导。BCC 对 Pb^{2+} 的吸附机制主要包括静电吸引、表面络合、离子交换和共沉淀。因此,相较于 BC,BCC 具有更丰富的表面活性位点及独特的胶体性质,对 Pb^{2+} 表现出更优异的吸附性能,在重金属污染水体修复领域具有应用潜力。

关键词:生物炭;生物炭胶体; Pb^{2+} ;吸附

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0210-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.035

Study on the adsorption characteristics of biochar colloids for Pb^{2+}

ZHENG Zi-long, ZUO Jia-wei, CONG Min-jie, XUAN Xin-peng, ZHANG Jun, LIU Zu-wen*

(Jiangxi Provincial Key Laboratory of River Source Water Ecological Protection, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Using navel orange peel as the biomass feedstock, biochar (BC) and biochar colloid (BCC) were prepared. The effects of various experimental factors on the Pb^{2+} adsorption performance of BCC were investigated through single-factor batch adsorption experiments. The structures before and after adsorption were characterized to analyze the adsorption mechanism, and the adsorption characteristics for Pb^{2+} were examined using adsorption kinetic models. The results indicated that under different influencing factors, BCC consistently exhibited superior adsorption performance compared to BC. The adsorption followed the pseudo-second-order kinetic model, suggesting that the process was dominated by chemisorption. The adsorption mechanisms of BCC for Pb^{2+} mainly included electrostatic attraction, surface complexation, ion exchange, and coprecipitation. The findings demonstrate that, compared to BC, BCC possesses more abundant surface-active sites and unique colloidal properties, leading to more excellent adsorption performance for Pb^{2+} . This highlights its potential application in the remediation of heavy metal-contaminated water bodies.

Key words: biochar; biochar colloids; Pb^{2+} ; adsorption

随着工业化和城市化的快速发展,铅及其化合物加剧了环境的重金属污染^[1]。以铅为代表的重金属因其高毒性、生物累积性和难降解性,对生态系统和人类健康构成持续威胁^[2]。重金属可通过食物链富集进入人体,造成神经系统、造血系统和肾脏等损伤^[3]。因此,开发高效、经济且环境友好的铅污染治理技术,已然成为关注重点。

在目前的修复治理技术中,吸附法因其操作简单、低成本和高效率的优势,成为去除重金属最常用的技术。而生物炭作为一种由生物质在限氧条件下热解产生的多孔碳质材料,因其原料来源广泛、制备工艺简单、环境友好、丰富的孔隙结构、巨大的比表面积、表面富含的含氧官能团等,被认为是去除重金属污染的首选吸附剂之一^[4]。当生物炭施加到环

境中后,会因生物分解和物理化学作用破碎产生微米和纳米级生物炭颗粒,这些生物炭颗粒会形成具有高迁移率的生物炭胶体^[5]。

生物炭胶体,通常指尺寸在 1 nm 至 10 μm 之间、能在水相中稳定分散的生物炭颗粒^[6]。与原始生物炭相比,生物炭胶体具有更高的比表面积、更多的活性位点、更快的传质与扩散能力,使其展现更高的吸附性能^[7]。此外还具有独特的胶体行为和迁移能力,使其可在水动力作用下,在土壤或地下水孔隙中远距离迁移^[8],这为原位修复难以触及的更深层污染或实现污染羽的阻控提供了革命性的技术可能。

尽管前景广阔,但当前生物炭胶体对铅吸附特性的系统性认知仍存在不足。目前大量研究了生物

收稿日期:2026-02-04;修回日期:2026-03-21

基金项目:国家自然科学基金项目(52160019);江西省自然科学基金项目(20232ACB204013);江西省职业早期青年科技人才培养项目(20244BCE52175);江西理工大学高层次人才科研启动项目(jxust-17)

作者简介:郑子龙(2000-),男,硕士生,研究方向为重金属污染控制,1763644409@qq.com;刘祖文(1969-),男,博士,教授,研究方向为离子型稀土矿区土壤氮化物、重金属迁移转化规律,通讯联系人,liuzw@jxust.edu.cn。

炭对铅的吸附特性,如 Chen 等^[9]制备锌铁双金属氧化物改性新型核桃壳生物炭,用于去除废水中的 Pb(II),其最大吸附量达 104.26 mg/g。Qian 等^[10]制备含氮和含磷的氧化镁改性生物炭不但对 Pb(II)、Cd(II)、Cu(II)、Zn(II)具有高效的吸附能力,同时提高了土壤肥力促进了幼苗的生长。但对于生物炭胶体对铅的吸附较少,Qian 等^[6]研究了不同热解温度下制备的生物炭胶体和生物炭残渣吸附铬(Cr)和镉(Cd)的特性,结果表明生物炭胶体对 Cr(III)和 Cd(II)的吸附均要高于生物炭残渣,在 400℃热解温度下,生物炭胶体对 Cr(III)和 Cd(II)的最大吸附量(14.1 mg/g, 14.56 mg/g)均是生物炭残渣(6.5 mg/g, 6.68 mg/g)的 2 倍之多。虽然目前开展了一些生物炭胶体对重金属的吸附试验,但对生物炭胶体吸附铅的研究仍旧少见,仍须探明其对铅离子的吸附特性和机理。基于此,本研究的主要目标是评估生物炭胶体与重金属铅的相互作用。通过单因素批量吸附实验探究生物炭胶体与 Pb²⁺的相互作用。基于 X 射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线衍射(XRD)分析了生物炭胶体吸附前后的结构变化。最后,研究解释了生物炭胶体对 Pb²⁺的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 材料

制备生物炭的原材料脐橙皮采购于赣州市水果批发市场。本实验中涉及的试剂均为分析纯及以上,硝酸铅[Pb(NO₃)₂]、氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO₃)、氯化钠(NaCl)等主要试剂采购于西陇科学试剂公司。

1.2 生物炭及生物炭胶体的制备

1.2.1 生物炭的制备

使用纯水洗涤脐橙皮数次,以去除杂质,并在 40℃下用烘箱烘干 48 h,经破碎后过 40 目筛,装填进带螺旋盖的石墨坩埚中。采用慢速升温限氧热解,在马弗炉中以 5℃/min 的速率升温至 500℃,并保持 2 h。将热解过后的生物炭经研磨过 150 目筛装入样品瓶中干燥保存,记为 BC。

1.2.2 生物炭胶体的制备

将 6.0 克 BC 加入 500 mL 纯水中,搅拌 5 min 后,在超声波清洗机中水浴超声处理 30 min,以分散悬浮液。之后静置,根据斯托克斯定律^[11]固定沉降时间后,得到悬浮颗粒尺寸小于 2 μm 的生物炭胶体悬浮液^[12]。最后,生物炭胶体悬浮液使用冷冻

干燥机冻干,以获得生物炭胶体固体粉末,装入样品瓶中干燥保存,记为 BCC。

1.3 材料表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20)测定分析材料的化学组成/官能团;使用 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku SmartLab SE)对材料的晶相结构进行分析;通过 X 射线光电子能谱(XPS,美国 Thermo Scientific K-Alpha)分析材料的表面元素组成及元素化学态。

1.4 吸附实验

称取 Pb(NO₃)₂ 粉末,并溶解在纯水中,以制备 1 000 mg/L 的 Pb²⁺储备液。通过控制变量法,研究不同因素对材料吸附 Pb²⁺的影响。单因素吸附实验均在恒温水浴摇床中进行,恒定温度 25℃,恒定转速 150 r/min。分别考察不同初始浓度(20~300 mg/L)、不同 pH(3~6)、不同投加量(5~40 mg)、不同离子强度(NaCl 浓度 0~100 mmol/L)对吸附剂吸附 Pb²⁺的影响。典型反应条件为:准确称取 BCC/BC 0.02 g 置于 150 mL 锥形瓶中,向锥形瓶内加入 50 mL 100 mg/L Pb²⁺溶液(溶液中 BCC/BC 的含量为 400 mg/L),为确保材料能够达到吸附平衡,于恒温振荡 24 h 后进行取样,同时为避免沉淀对吸附的影响,采用 0.1 mol/L NaOH 和 HNO₃ 溶液调节 pH 至 5.0±0.1,水样经 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤后滴加少量 HNO₃ 进行酸化处理待测,每组实验设置 3 组平行。

采用准一级动力学[式(1)]、准二级动力学[式(2)]及颗粒内扩散模型[式(3)]对材料吸附 Pb²⁺的吸附过程进行拟合。为不改变固液比,准确称取 0.12 g BCC 放入初始 Pb²⁺浓度为 100 mg/L 的 300 mL 溶液中,在 pH 为 6、转速 150 r/min 下进行振荡吸附试验,分别于 5、10、30、60、120、240、480、840、1 000、1 260、1 440 min 等不同时间点取样,每次取 3 mL 水样,经 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤后滴加少量 HNO₃ 进行酸化处理待测。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = (q_e^2 k_2 t) / (1 + q_e k_2 t) \quad (2)$$

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

式中: q_t 为 t 时刻平衡吸附容量,mg/g; q_e 为平衡吸附容量,mg/g; t 为吸附反应时间,min; k_1 为准一级动力学反应速率常数,min; k_2 为准二级动力学反应速率常数,mg/(min·mg); K_p 为颗粒内扩散速率常数,mg/(g·min^{0.5}); C 为与边界厚度相关的常

数, mg/g。

2 结果与讨论

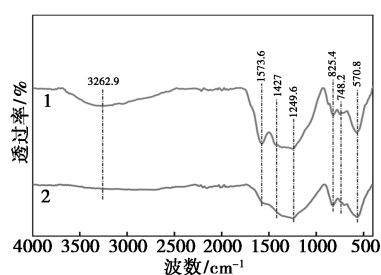
2.1 材料表征

2.1.1 材料 FT-IR 表征分析

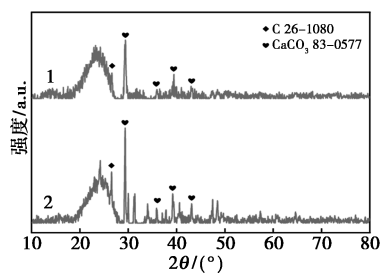
BCC 和 BC 的 FT-IR 图谱如图 1(a) 所示。BCC 和 BC 均在 $3\ 262.9$ 、 $1\ 573.6$ 、 $1\ 427.0$ 、 $1\ 249.6\ \text{cm}^{-1}$ 出现特征峰, $3\ 262.9\ \text{cm}^{-1}$ 处属于—OH 伸缩振动的特征峰, BCC 在此处的振动显著强于 BC, 表明其具有更加丰富的—OH^[13]。 $1\ 573.6\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 427.0\ \text{cm}^{-1}$ 处对应芳香环的 C=C 伸缩振动或羧酸根(COO⁻) 的不对称与对称伸缩振动^[14], 表明 BCC 和 BC 中含有芳香结构和羧酸盐基团, BCC 的吸收强度明显高于 BC, 说明 BCC 中对应基团的含量更高。 $1\ 249.6\ \text{cm}^{-1}$ 处归属于 C—O—C 或 C—O 伸缩振动(如酚、醇、醚或酯类), BCC 的吸收略强于 BC, 表明两者在 C—O—C 或 C—O 类官能团的类型或数量上存在差异。 $825.4\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰由芳香环上 C—H 面外弯曲振动所致。指纹区 $400\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 间出现的振动峰一般是一些无机官能团(Si—O、Si—O—Si), BCC 的振动强于 BC, 表明 BCC 含有更高的无机灰分^[15]。 FT-IR 图谱结果显示 BCC 和 BC 有着类似的官能团种类和无机灰分, 但 BCC 含量更高, 这也使得 BCC 可能对环境中的污染物有着更高的吸附亲和性。

2.1.2 材料 XRD 表征分析

BCC 和 BC 的 XRD 图谱如图 1(b) 所示。BCC



(a) FT-IR



(b) XRD

1—BCC; 2—BC

图 1 材料的 FT-IR 和 XRD 表征图

和 BC 在 $2\theta=24.2^\circ$ 附近均出现一个较宽的衍射峰, 这是由于无定形碳的非晶态结构导致的衍射信号散射效果^[16], 使得谱图呈现宽峰状的馒头峰, 同时在 $2\theta=26.6^\circ$ 处还出现一个尖锐的石墨碳特征峰。此外, 在 $2\theta=29.4$ 、 35.9 、 39.4 、 43.1° 处出现方解石型碳酸钙的(104)、(110)、(113)、(202)晶面衍射峰^[17], 这是制备 BC 时在热解过程中钙离子与碳酸根离子结合而形成。XRD 图谱表明 BCC 和 BC 两者均主要由碳基体和碳酸钙杂质两相组成, 胶体化过程未改变物相, BC 峰形相对尖锐, 强度较高, 表明 BC 结晶度相对更好。

2.2 吸附实验结果分析

2.2.1 pH 单因素结果分析

为避免 Pb²⁺ 因溶液初始 pH 发生沉淀而对实验产生干扰^[9], 将 pH 变量设置在 $3.0\sim 6.0$ 。初始 pH 对吸附性能的影响见图 2(a), BCC 与 BC 对 Pb²⁺ 的吸附量均随溶液 pH 的升高而显著增加。当溶液初始 pH 为 6 时, 达到最大, 分别为 $110.95\ \text{mg/g}$ 和 $62.00\ \text{mg/g}$, 在较低 pH 下, 材料表面的羧基、酚羟基等官能团因质子化而降低其与带正电的 Pb²⁺ 的静电引力, 且高浓度的 H⁺ 会与 Pb²⁺ 竞争吸附位点, 使得吸附效果较差; 随着 pH 升高, 官能团逐渐去质子化, 表面负电荷增加, 静电引力增强, 能更有效地捕获 Pb²⁺, 且 H⁺ 浓度降低, 竞争效应减弱, 使 Pb²⁺ 更容易被吸附^[18]。BCC 因其更大的比表面积和更丰富的表面活性位点, 在相同 pH 条件下表现出比 BC 更高的吸附能力。

2.2.2 投加量单因素结果分析

吸附剂投加量对吸附性能的影响见图 2(b), 随着投加量的增加, BCC 和 BC 对铅的吸附量均逐渐降低。当溶液中 Pb²⁺ 的总量固定时, 随着投加量持续增加, 单位材料吸附的 Pb²⁺ 减少。投加量增加后, 材料颗粒在溶液中浓度升高, 增加了颗粒间碰撞和团聚的概率, 而团聚现象的产生, 会遮挡部分吸附位点, 使得吸附性能降低。

2.2.3 初始浓度单因素结果分析

Pb²⁺ 初始浓度对吸附性能的影响见图 2(c), 随着初始浓度的增加, BCC 和 BC 对铅的吸附量逐渐增加。在较低浓度时, 大量吸附位点闲置, 吸附剂容量未得到充分利用。随着初始浓度增加, 更多的 Pb²⁺ 与吸附位点发生作用, 吸附位点利用率得到提升, 整体上表现为吸附量的快速增长。当初始浓度从 $100\ \text{mg/L}$ 逐渐增加到 $300\ \text{mg/L}$ 时, 吸附量增加趋势逐渐平缓, 材料逐渐趋于吸附饱和。BCC 在本

研究结果中表现出比 BC 更显著的吸附量增长,这归因于 BCC 具有更大的比表面积以及更丰富的表面活性位点,使其能更迅速地响应浓度梯度的变化,高效捕获并固定 Pb^{2+} ,因此在相同浓度增幅下,BCC 吸附量的提升更为显著。

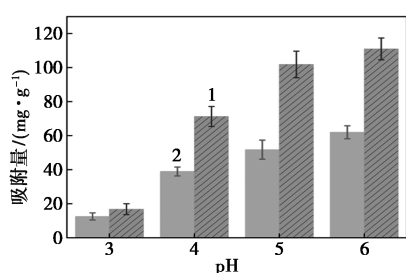
2.2.4 离子强度单因素结果分析

溶液离子强度对吸附性能的影响见图 2(d),在离子强度较低时,BCC 与 BC 的吸附量均处于较高水平;随着离子强度逐渐升高,吸附量逐渐降低。对 Pb^{2+} 的吸附能力随离子强度的增加整体上均呈现下降趋势,但相较于 BC,BCC 的吸附量下降更为明

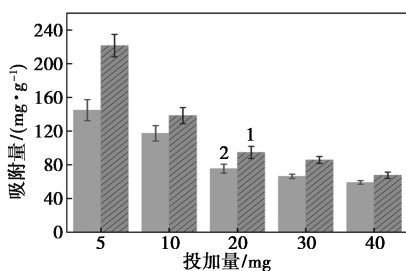
显。这表明离子强度对 BCC 吸附 Pb^{2+} 的过程具有明显的抑制作用。这是因为 BC 下降趋势更多来源于离子竞争 (Na^+ 与 Pb^{2+} 竞争位点),而非静电场的屏蔽。当溶液中离子强度增加时,会压缩 BCC 的双电层,使扩散层厚度急剧变薄^[19],减弱对 Pb^{2+} 的静电吸引导致吸附量显著下降,且离子强度增加还会降低胶体颗粒间的静电斥力,导致胶体发生团聚或聚沉,从而遮挡部分吸附位点,降低吸附性能。

2.2.5 吸附动力学拟合

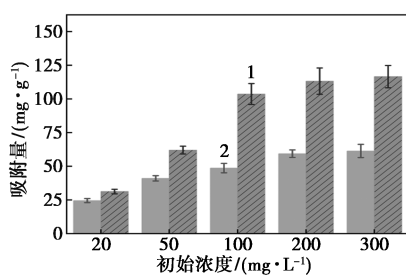
如图 3(a)显示了 BCC 和 BC 对 Pb^{2+} 的吸附量在 24 h 内随振荡时间的变化。随着吸附时间的增加吸附量逐渐增加,在最初的 2 h 内吸附量随时间增加迅速,之后吸附量的增加逐渐平缓并于 24 h 内达到吸附平衡,最大吸附量分别为 116.84 mg/g 和 59.30 mg/g。为了研究 Pb^{2+} 在 BCC 上的吸附机制,采用准一级动力学、准二级动力学及颗粒内扩散模型拟合实验数据。BCC 和 BC 的准二级动力学模型拟合效果较好,拟合优度 R^2 分别达到 0.999 和 0.996,且拟合出的最大平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 分别为 117.92 mg/g 和 59.73 mg/g,与



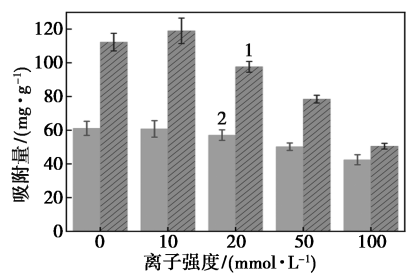
(a) 初始 pH 的影响



(b) BC/BCC 投加量影响



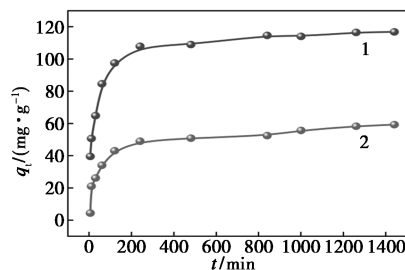
(c) Pb^{2+} 初始浓度的影响



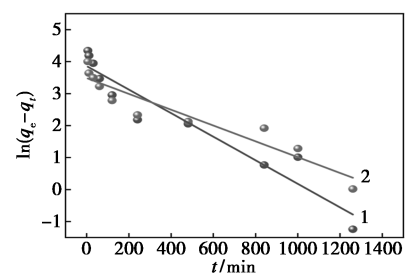
(d) 离子强度的影响

1—BCC;2—BC

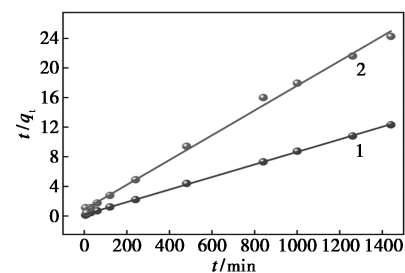
图 2 Pb^{2+} 吸附的影响



(a) Pb^{2+} 吸附曲线



(b) 准一级动力学拟合



(c) 准二级动力学拟合

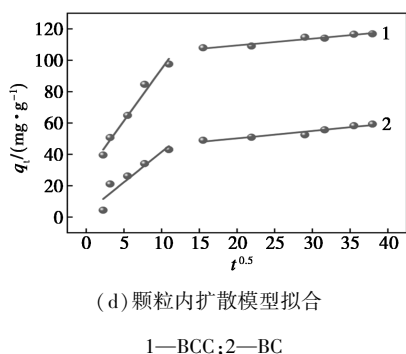


图 3 BCC 和 BC 吸附 Pb²⁺ 过程的动力学模型拟合

表 1 吸附动力学模型拟合相关参数

动力学模型	$q_{e,exp}/(mg \cdot g^{-1})$	准一级动力学		准二级动力学			
		$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	k_1	R_1^2	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	k_2	R_2^2
BCC	116.84	47.48	3.68×10^{-3}	0.913	117.92	3.82×10^{-4}	0.999
BC	59.30	32.65	2.47×10^{-3}	0.890	59.73	3.18×10^{-4}	0.996

表 2 颗粒内扩散模型拟合相关参数

动力学模型	$q_{e,exp}/(mg \cdot g^{-1})$	颗粒内扩散					
		K_{p1}	C_1	R_1^2	K_{p2}	C_2	R_2^2
BCC	116.84	6.66	28.10	0.970	0.44	100.73	0.931
BC	59.30	3.87	2.84	0.848	0.47	40.77	0.917

实验值极为相近。准一级动力学模型拟合程度较低,且拟合出的最大平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 分别为 47.48 mg/g 和 32.65 mg/g,与实验值相差较大。这表明准二级动力学模型能更准确地描述样品对 Pb²⁺ 的吸附过程,该过程是以化学吸附为主导。

动力学数据进一步利用颗粒内扩散模型拟合,来描述 Pb²⁺ 在材料上的吸附和扩散过程。拟合见图 3(d),相关参数见表 2。吸附过程分为两个阶段,第 1 阶段主要由膜扩散控制,限制因素是材料表面与 Pb²⁺ 的亲合力,BCC 的速率常数 K_{p1} (6.66) 明显大于 BC (3.87),表明 BCC 具有更强的 Pb²⁺ 亲合力,这得益于其表面更丰富的活性位点。第 2 阶段是颗粒内扩散,BCC (0.44) 与 BC (0.47) 的内扩散速率 K_{p2} 相近,表明进入颗粒内部后的扩散阻力相似^[20]。拟合的曲线未穿过原点,表明吸附过程中,颗粒扩散并非唯一决定速率的步骤,这可能还包括其他决定因素,如分散、化学反应等^[21]。

2.3 吸附机制

2.3.1 FT-IR 分析

为探究吸附前后 BCC 表面官能团的变化,对吸附前后的样品进行了 FT-IR 光谱分析,结果如图 4 所示。吸附 Pb²⁺ 后,谱图发生显著变化,表明发生了强烈的表面化学作用。最明显的变化位于 3 262.9 cm⁻¹附近,此处的吸收峰属于 O—H 键的伸缩振动,其强度在吸附后明显减弱。这直接表明 Pb²⁺ 与 BCC 表面的羟基(—OH)或羧基(—COOH)中的氢发生了交换或配位反应,导致 O—H 键被消耗^[18]。在 1 573.6 cm⁻¹和 1 427.0 cm⁻¹处出现的吸收峰,可分别指认为羧酸根离子(—COO⁻)的不对称和对称伸缩振动,这两个峰在吸附后振动强度同样显著减弱,表明羧基官能团是参与结合 Pb²⁺ 的主要活性位点之一。此外,在指纹区 400~800 cm⁻¹处吸收峰的振动强度减弱及位置的轻微移动,可能对应于新形成的金属-氧键(即 Pb—O 键)的振动^[22],这为化学吸附提供了进一步证据。这些变化共同证实,Pb²⁺ 与 BCC 表面的含氧官能团发生了特异性化学络合,而非简单的物理吸附。

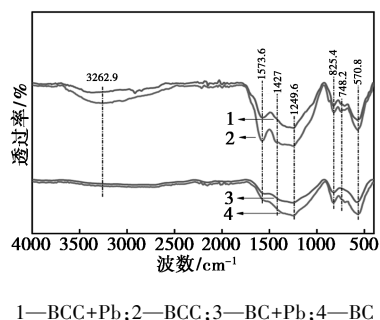


图 4 BCC 和 BC 吸附 Pb²⁺ 前后的 FT-IR 图

2.3.2 XRD 分析

通过 XRD 分析了吸附产物的物相组成,以明确固定的最终形态,结果如图 5 所示。图 5(a)显示了 BC 吸附 Pb²⁺ 前后的 XRD 谱图。吸附后,在衍射角 2 θ 约为 24.8、25.4、29.0、36.0°等处出现了新的特征衍射峰,这些峰与碳酸铅(PbCO₃)的标准卡片吻合良好^[23]。这表明,BC 能够通过提供碳酸根离子,与 Pb²⁺ 发生沉淀反应,生成 PbCO₃ 晶体。与之形成鲜明对比的是 BCC 的结果[图 5(b)]。BCC 吸附 Pb²⁺ 后,其衍射谱图中并未出现明显的 PbCO₃ 特征峰,而是在 2 θ 约为 19.8、20.9、24.6、27.1、34.2、34.0°等处出现了一套与羟基碳酸铅[Pb₃(CO₃)₂(OH)₂]矿物相的卡片匹配的特征衍射峰^[18]。这一结果清晰地表明,BCC 与 Pb²⁺ 作用后,主导的固定

产物是 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 。该矿物相比 $PbCO_3$ 具有更稳定的晶体结构和更低的理论溶解度,说明 BCC 固定重金属更稳定。

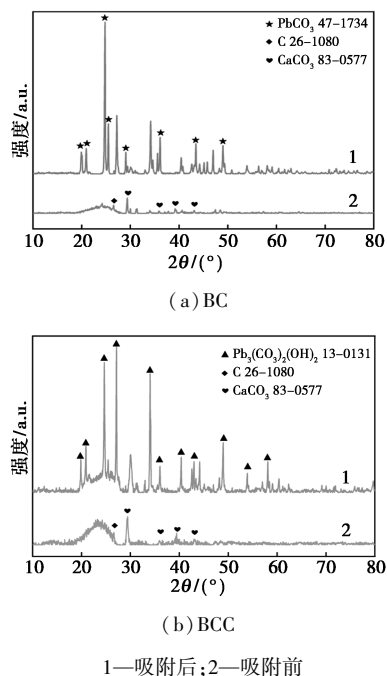


图5 BC和BCC吸附 Pb^{2+} 前后的XRD分析图

2.3.3 XPS分析

为进一步了解 BCC 的吸附机理对其进行了 XPS 能谱分析,结果如图 6 所示。吸附前后材料 XPS 的总谱图 6(a) 依旧出现 C 1s 和 O 1s 的特征峰,表明吸附前后材料主要结构并未发生变化。

C 1s 谱图见图 6(c),吸附前,BCC 的 C 1s 谱图在 284.80、286.17、288.24 eV 和 290.74 eV 处分别出现 C—C/C=C、C—O、C=O 和 O—C=O 4 个主要特征峰。吸附 Pb^{2+} 后各峰分别稳定或转移至 284.80、286.08、288.91 eV 和 290.57 eV。这说明吸附过程存在电子转移,即 BCC 表面的官能团与 Pb^{2+} 之间发生了化学反应^[24]。另外吸附 Pb^{2+} 后,各组分比例发生变化。其中最显著的是代表羧基碳的 O—C=O 组分的相对含量从 4.01% 急剧下降至 0.89%。与此同时,代表醇/酚羟基碳的 C—O 组分则从 16.63% 上升至 23.91%。这定量地证明,羧基官能团在吸附过程中被大量消耗,其结构可能转变为与 Pb^{2+} 配位的形态 (—COO—Pb),从而在 C 1s 谱中其信号被归入 C—O 或其他相邻组分^[25]。这与 FT-IR 的推论一致。

O 1s 谱图见图 6(d),O 1s 谱的变化提供了更直接的化学键合证据。吸附前,O 1s 主要由 C=O/Si—O、C—O 和 O—C=O 组分构成。吸附后,在

530.56 eV 处出现了一个全新的峰,该结合能位置特征性地归属于金属—氧键^[24]。这个新峰的出现,是 Pb^{2+} 与 BCC 表面含氧官能团形成 Pb—O 配位键的直接证据。此外,O—C=O 组分的相对含量略有下降,与 C 1s 谱的结论相互印证。

Pb 4f 谱图见图 6(b),吸附后样品中的 Pb 元素图谱经分峰拟合后可解析为两种化学态。其中,结合能位于 139.07 eV 的主峰(占比 57.62%)可认为是处于碳酸盐或羟基碳酸盐环境中的 Pb^[18,26],这与 XRD 检测到的 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 物相对应。

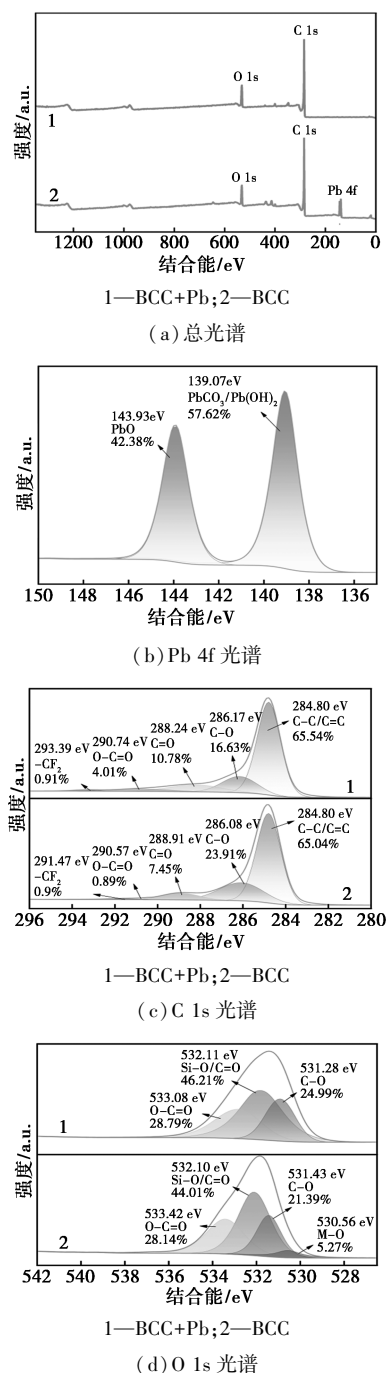


图6 BCC 吸附 Pb^{2+} 前后的 XPS 分析图

3 结论

本研究以农业废弃物脐橙皮为原料,通过限氧热解制备了原始生物炭(BC),并进一步通过超声分散与分级分离获得生物炭胶体(BCC)。系统考察并比较了两者对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能,并揭示了其吸附机理。

(1) BCC 具有与 BC 相似的碳基骨架与碳酸钙杂质物相,以及相似的表面官能团种类,但其表面富含的羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)等含氧官能团数量显著增多。这些结构特性使 BCC 在所有实验条件下均表现出优于 BC 的吸附性能。在 $\text{pH}=6$ 、投加量为 400 mg/L 下, BCC 对 Pb^{2+} 的最大吸附量达到 116.84 mg/g , 约为 BC (59.30 mg/g) 的 2 倍。

(2) 单因素实验表明,吸附性能受 pH 和离子强度影响显著:吸附量随 pH 升高(3~6)而增加,随离子强度增加而显著降低。这证实了静电吸引是其重要的吸附机制之一。通过动力学模拟, Pb^{2+} 在 BCC 上的吸附行为更符合准二级动力学模型,表明该吸附过程是以化学吸附为主导。

(3) 综合吸附前后的表征分析, BCC 对 Pb^{2+} 的固定主要通过以下机制协同完成:静电吸引、表面络合、离子交换和共沉淀作用。

通过简单的物理胶体化处理,可以显著提升生物炭的吸附性能与作用机制。BCC 不仅吸附容量高,且具有良好的分散性以及长距离迁移潜力,为修复较难触及的深层地下及地下水污染或拦截污染羽提供了新的技术思路。

参考文献

- [1] Cheng S, Meng W, Xing B, *et al.* Efficient removal of heavy metals from aqueous solutions by Mg/Fe bimetallic oxide-modified biochar: Experiments and DFT investigations [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 403: 136821.
- [2] Sun F, Chen J, Chen F, *et al.* Influence of biochar remediation on *Eisenia fetida* in Pb-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133954.
- [3] Collin M S, Venkatraman S K, Vijayakumar N, *et al.* Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2022, 7: 100094.
- [4] Sachdeva S, Kumar R, Sahoo P K, *et al.* Recent advances in biochar amendments for immobilization of heavy metals in an agricultural ecosystem: A systematic review [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 319: 120937.
- [5] Yang W, Shang J, Li B, *et al.* Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50 (23): 2484–2522.
- [6] Qian L, Zhang W, Yan J, *et al.* Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures [J]. *Biore-source Technology*, 2016, 206: 217–224.
- [7] Song B, Chen M, Zhao L, *et al.* Physicochemical property and colloidal stability of micron- and nano-particle biochar derived from a variety of feedstock sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 661: 685–695.
- [8] Yang W, Bradford S A, Wang Y, *et al.* Transport of biochar colloids in saturated porous media in the presence of humic substances or proteins [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 855–863.
- [9] Chen T, Cao G, Qiang Y, *et al.* Effective removal of Pb(II) from wastewater by zinc-iron bimetallic oxide-modified walnut shell biochar: A combined experimental and DFT calculation approach [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 370: 122757.
- [10] Qian L, Mei C, Li T, *et al.* A versatile biochar fertilizer used for adsorption of heavy metals and enhancement of plant growth in metal contaminated soil [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2024, 36: 103743.
- [11] Wang D, Zhang W, Hao X, *et al.* Transport of biochar particles in saturated granular media: Effects of pyrolysis temperature and particle size [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (2): 821–828.
- [12] Chen M, Chen X, Xu X, *et al.* Biochar colloids facilitate transport and transformation of Cr(VI) in soil: Active site competition coupling with reduction reaction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129691.
- [13] Tang J, Jiang A, Chen W, *et al.* Effects of bamboo nano-biochar on sandy loam nitrogen and phosphorus leaching loss and water infiltration capacity [J]. *Science of the Total Environment*, 2025, 1000: 180453.
- [14] Wang W, Wu S, Huang J, *et al.* Microalgae realizes self N-doped biochar for heavy metal polluted sediment remediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 479: 135746.
- [15] Zhu Y, Wang J, Dai Y, *et al.* Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on chemical and molecular characteristics of biochar-dissolved organic matter [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2026, 194: 107602.
- [16] Zhou H, Kuang Y, Gan Y, *et al.* Remediation of lead-contaminated soil by Fe-Mn-Ni layered double hydroxide composite biochar [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2025, 23: 100785.
- [17] Lian W, Shi W, Tian S, *et al.* Preparation and application of biochar from co-pyrolysis of different feedstocks for immobilization of heavy metals in contaminated soil [J]. *Waste Management*, 2023, 163: 12–21.
- [18] Zhang J, Zhang H, Li F, *et al.* Synthesis of porous functional biochar through template method and plasma modification for Pb^{2+} removal: Performance and mechanism [J]. *Energy*, 2024, 312: 133549.

(下转第 222 页)