

载铁高效除砷生物质炭的制备及其吸附性能研究^①

赵庆雷, 薛生晖, 余侃萍, 曾娟, 曾浩

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 遴选多种生物质作为原材料, 经过水洗、干燥、热解得到相应载铁生物质炭材料, 并使用其吸附环境中砷污染物。吸附对比实验结果表明, 茶叶渣载铁生物质炭的 As 吸附效果有明显优势。分别考察了氯化铁用量、质量浓度、老化温度、老化时间和热解温度等对茶叶渣载铁生物质炭 As 吸附性能的影响, 结果表明, 载铁生物质炭的最佳制备条件为: 氯化铁用量 5.33 g/g_{茶叶渣}、质量浓度 50%、老化温度 70 ℃、老化时间 5 h、热解温度 600 ℃, 此条件下制得的茶叶渣载铁生物质炭对砷最优吸附量可达 10.70 mg/g。吸附动力学研究表明, 符合准二级吸附动力学模型, 以表面化学反应控制为主。

关键词: 生物质炭; 砷; 吸附; 茶叶渣; 载铁; 改性

中图分类号: X53

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2018.06.025

文章编号: 0253-6099(2018)06-0112-04

Preparation and Adsorption Properties of High Efficient Iron-loaded Biochars for Arsenic Removal

ZHAO Qing-lei, XUE Sheng-hui, YU Kan-ping, ZENG Juan, ZENG Hao

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: A variety of biomass, as raw materials, were subjected to washing, drying and pyrolysis, leading to the corresponding iron-loaded biochar products, which were used for adsorption of arsenic pollutant in the environment. After a test on the comparison of their adsorption properties, it is found that iron-loaded biochar prepared with tea leaves residue shows superiority in arsenic adsorption. Then, effects of dosage of ferric chloride, mass concentration, aging temperature and pyrolysis time on arsenic adsorption properties of iron-loaded biochar prepared with tea leaves residue were investigated. It is shown that under the following optimum preparation conditions, including dosage of ferric chloride at an amount of 5.33 g/g of tea leaves residue, mass concentration at 50%, aging at a temperature of 70 ℃ for 5 h and pyrolysis at a temperature of 600 ℃, the prepared iron-loaded biochar has an arsenic adsorption up to 10.70 mg/g. The following kinetics study showed that adsorption kinetic data fitted well with pseudo-second-order kinetics model and the process was controlled by surface chemical reaction.

Key words: biochar; arsenic; adsorption; tea leaves residues; iron loading; modification

我国湖南、广西、云南、广东等地由于含砷矿的采选冶炼, 导致区域土壤中砷污染较为严重。土壤砷污染具有隐蔽性、滞后性、累积性、不均匀性、难可逆性、长期性等特点, 一旦受到污染很难彻底清除。目前, 砷污染土壤修复主要采用固化稳定化技术, 通过吸附剂或固化剂降低砷生物有效性从而减少其环境危害。

常用的砷吸附材料包括活性炭、膨润土、含铁物质等^[1]。生物炭是具有应用前景的吸附材料^[2]。生物炭的原料为富含生物质的固体废弃物, 其来源广泛, 主要有农业生产废弃物(水稻秸秆、玉米秸秆、稻壳等)、林业废弃物(伐木、木材加工过程中产生的木屑等)、畜牧业废弃物(畜禽粪便等)和城镇废弃物(市政垃圾、

工业垃圾、污水处理厂污泥等)^[3]。由于生物炭表面具有大量的孔隙(主要是大孔、中孔和微孔)、含氧官能团、巨大的比表面积^[4-5], 使其能较好地固定土壤中的金属离子, 相关学者对其在土壤重金属的固定钝化上进行了大量研究。其中, 对生物炭吸附砷的研究发现^[6], 原始生物炭吸附砷容量较低, 而负载铁对生物炭吸附砷容量有较大程度的提高。生物炭由于其高效性、二次污染低、成本低等特点非常适合作为吸附剂用于矿山地区重金属污染土壤的生态恢复。

本文遴选农村就地可取的香樟木、树叶、油菜秸秆、小麦秸秆、茶叶渣、稻壳、柚子皮等作为原材料, 载铁改性后热解制成多种生物炭, 通过对其吸附砷性能

① 收稿日期: 2018-06-07

作者简介: 赵庆雷(1985-), 男, 黑龙江牡丹江人, 硕士, 工程师, 主要从事重金属污染土壤修复研究工作。

进行对比研究,筛选吸附效果较好的茶叶渣作为制备生物质炭的原材料,探索茶叶渣制备载铁生物质炭的最佳条件,制备出高效吸附除砷生物质炭产品,并研究其吸附除砷性能。

1 实验

1.1 实验原料及设备

茶叶、茶叶渣、香樟木、树叶、油菜秸秆、小麦秸秆、玉米芯、稻壳、柚子皮干燥粉碎过 100 目(0.15 mm)筛备用。氯化铁、砷酸钠均为分析纯,溶液用去离子水配制。

实验仪器包括 SX-10 箱式电阻炉(上海锦凯科学仪器有限公司)、SHA-B 水浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂)、BSA224S-CW 电子分析天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)、循环水真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司)、101 型电热鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器有限公司)、HJ-4A 多头磁力加热搅拌器(长沙市秋龙仪器设备有限公司)、ICP 电感耦合等离子体原子发射光谱仪等。

1.2 实验方法

1) 载铁生物质炭的制备。在 200 mL 锥形瓶中加入 15 g 生物质以及一定浓度的氯化铁溶液,在恒温振荡器中加热老化一段时间,过滤放入电热鼓风干燥箱 80 °C 干燥 6 h,得到预处理样品;预处理样品在缺氧环境下 700 °C 热解制成生物质炭,再在去离子水中振荡 24 h,过滤、干燥得到实验用生物质炭^[7]。

2) As 静态吸附实验。移取 50 mL 浓度 50 mg/L 的 Na_3AsO_4 溶液于 100 mL 锥形瓶中,加入 0.2 g 干燥的试验用生物质炭,封瓶口后放入振荡器,在转速 200 r/min,温度 25 °C 下振荡 24 h,用 $\Phi 15$ cm 定性滤纸过滤后,测定溶液中 As 的剩余量,根据测定结果计算生物质炭对溶液中 As 的吸附量:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

式中 Q 为吸附量,mg/g; C_0 和 C_t 分别为溶液中砷酸根的初始浓度和 t 时刻的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂的质量,g。

2 实验结果及讨论

载铁生物质炭吸附砷的原理如下:固定在生物质炭表面的氧化铁微晶水解为带正电荷的 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 和 $[\text{FeOH}]^{2+}$,并与 AsO_4^{3-} 反应使之固定在生物质炭表面,从而去除水中的砷。铁的有效载量影响生物质炭对砷的吸附性能^[8]。本实验选取氯化铁作为载铁试剂。

2.1 制备生物质炭原料的筛选

按前述实验方法,对比了各载铁生物质炭对砷的吸附性能,结果见图 1。

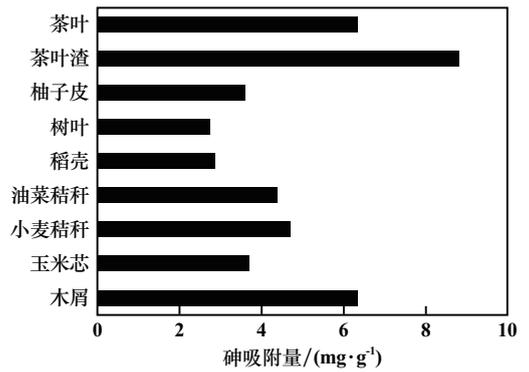


图 1 不同原料制得的载铁生物质炭对砷吸附性能的对比

由图 1 可知,载铁茶叶渣生物质炭吸附除砷性能明显优于其他材料,As 吸附量达到 8.80 mg/g;茶叶次之,As 吸附量为 6.1 mg/g;树叶和稻壳 As 吸附效果最差,As 吸附量均小于 3 mg/g。因此,选择茶叶渣作为吸附除砷生物质炭的原料。

2.2 氯化铁用量对生物炭吸附性能的影响

以茶叶渣为制备生物质炭的原材料,进行了 As 静态吸附实验,氯化铁用量对载铁茶叶渣炭吸附砷性能的影响如图 2 所示。由图 2 可见,随着氯化铁用量增加,As 吸附量增大。当氯化铁用量达到 80 g 时,生物质炭吸附砷达 9.30 mg/g;继续增加氯化铁用量,As 吸附量基本不变。因氯化铁的有效用量取决于氯化铁水解为氢氧化铁的量、茶叶渣的比表面积和表面负载键位,当氯化铁用量达到 80 g 时,茶叶渣的表面负载键位已基本被铁离子占满,继续增加氯化铁用量并不能增加有效负载的铁离子量。因此,氯化铁最优用量为 $80/15 = 5.33$ (g/g)。

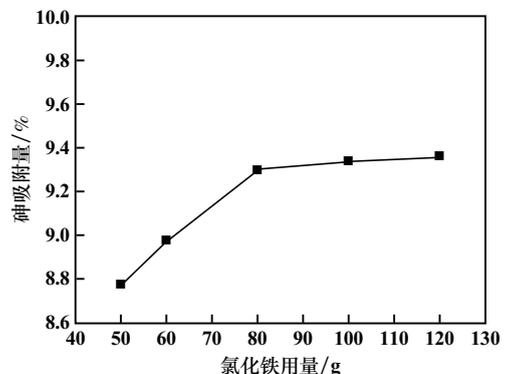


图 2 氯化铁用量对载铁茶叶渣炭吸附砷性能的影响

2.3 氯化铁溶液浓度对生物质炭吸附砷性能的影响

氯化铁用量 5.33 g/g,其他条件不变,氯化铁浓度对载铁茶叶渣炭吸附砷性能的影响如图 3 所示。由图 3 可见,As 吸附量随氯化铁质量浓度升高而增加,当质量浓度达到 50% 时,As 吸附量为 9.58 mg/g;氯化铁浓度继续升高,As 吸附量不再增加。因此,氯化铁最优质量浓度为 50%。

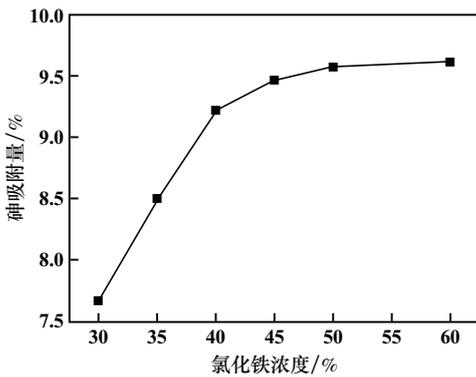


图3 氯化铁浓度对载铁茶叶渣炭吸附砷性能的影响

2.4 老化温度对生物质炭吸附砷性能的影响

氯化铁浓度为50%,其他条件不变,老化温度对载铁茶叶渣炭吸附砷性能的影响如图4所示。由图4可见,首先As吸附量随老化温度升高而增加,老化温度为70℃时,生物炭吸附砷的量最大,达9.70 mg/g;老化温度继续升高,As吸附量反而下降。因此,最优老化温度为70℃。

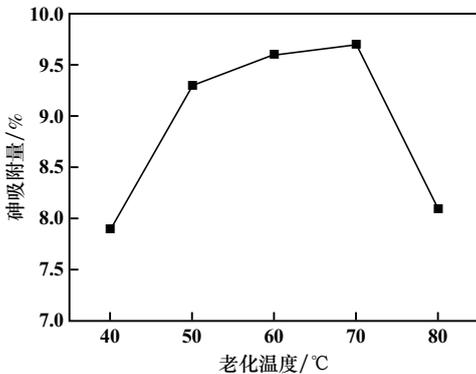


图4 老化温度对载铁茶叶渣炭吸附As性能的影响

2.5 老化时间对生物质炭吸附砷性能的影响

老化温度70℃,其他条件不变,老化时间对载铁茶叶渣炭吸附As性能的影响如图5所示。由图5可见,老化时间为5h时,吸附砷能力最佳,为10.00 mg/g;老化时间继续增加,生物质炭的砷吸附能力逐步下降。因此,最佳老化时间为5h。

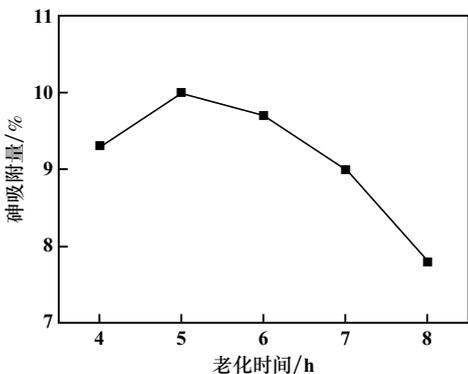


图5 老化时间对载铁茶叶渣炭吸附砷性能的影响

2.6 热解温度对生物质炭吸附砷性能的影响

老化时间5h,其他条件不变,热解温度对生物质炭吸附砷性能及生物质炭中铁含量的影响如图6和表1所示。

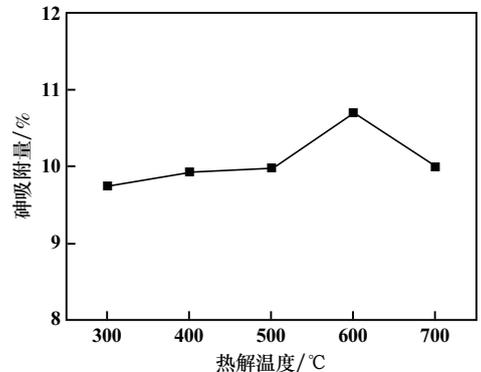


图6 热解温度对载铁茶叶渣炭吸附砷性能的影响

表1 不同热解温度下载铁茶叶渣生物质炭中的铁含量

热解温度/℃	铁含量/%
300	13.96
400	21.50
500	28.30
600	41.96
700	38.67

由图6可知,热解温度在300~500℃之间,生物质炭对砷吸附量变化较小;热解温度从500℃上升至600℃,生物质炭对As吸附量由9.97 mg/g增加到10.70 mg/g;温度继续升高,生物质炭对As吸附量反而降低。因缺氧环境下热解制备炭是干馏炭化过程,载铁生物质炭的理化性质受热解温度影响较大,温度从300℃升至700℃会发生不同程度的反应。文献[9]的研究表明:300℃时,热解主要以脱氢脱氧为主;400℃时脱氢反应加剧,芳香化结构增强;随温度继续升高,木质素等逐渐分解;500℃时,氢氧化铁会失去全部的水生成氧化铁微晶吸附在炭载体上,形成反应活性中心。达到700℃时,生物质炭出现类石墨化,其红外光谱与石墨图谱相似。因此,热解温度超过700℃,随温度升高,含氢、氧的官能团逐渐消失,生物质炭的极性降低,影响形成炭-氧-铁负载^[10],吸附砷的能力下降。600℃时生物质炭对砷的吸附效果最好,可达10.70 mg/g。

由表1可知,热解温度在600℃以下,载铁量随温度升高而升高,温度达到700℃时载铁量下降。对比载铁量与生物质炭对砷的吸附量,发现二者并没有呈线性正相关,炭的吸附效果除受载铁量影响,同时与铁在炭表面的负载形态、赋存状态等有关。

2.7 载铁茶叶渣生物质炭对砷的吸附动力学

可以通过动力学研究来分析吸附过程的机理,确

定反应的控制步骤,为反应设备的设计和控制提供指导。吸附反应一般分为3个步骤:吸附质穿过液膜向吸附剂表面扩散;吸附质向吸附剂内部扩散;吸附质在吸附剂表面的吸附反应。常用来描述离子吸附动力学的方程有准一级动力学(方程2)和准二级动力学方程(方程3)。准一级动力学方程是建立在吸附过程受扩散过程控制的假设之上,而准二级方程是建立在吸附过程受表面化学反应控制的假设之上^[10]。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

式中 q_t 和 q_e 分别为吸附平衡时和时间 t 时的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级方程速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级方程速率常数, $\text{g} \cdot \text{m}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。结合方程(2)~(3)和边界条件 $t=0, q_t=0$, 可得:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

基于式(4)和式(5)对载铁活性炭吸附砷的实验数据进行拟合,结果如图7所示。由拟合曲线可知,准一级模型的拟合系数 R^2 为 0.794 06, 准二级线性拟合

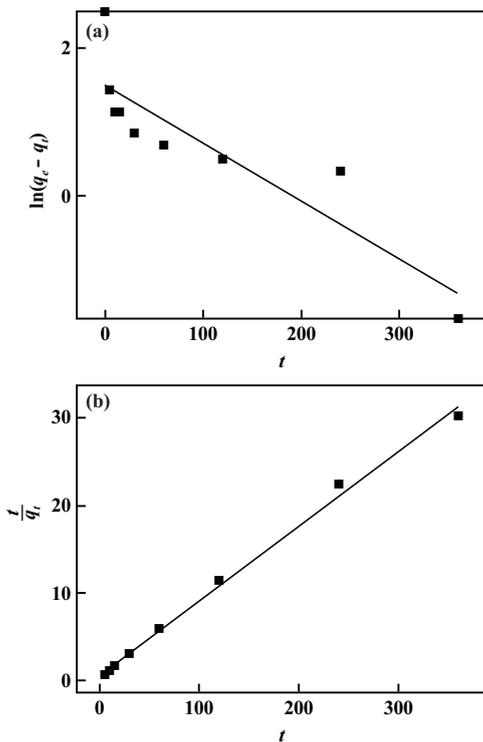


图7 动力学模型拟合曲线

(a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型

系数 R^2 为 0.995 73, 实验数据对准二级动力学模型的拟合效果更好。因此,载铁茶叶渣炭对砷的吸附符合准二级动力学模型,吸附过程以表面化学反应控制为主。

3 结 论

1) 使用茶叶渣载铁改性制备的生物质炭,对砷吸附效果明显优于茶叶、木屑、树叶、油菜秸秆、小麦秸秆、稻壳、柚子皮等原材料。氯化铁改性茶叶渣制备生物质炭产品,工艺流程短,炭生产成本相对较低,对环境友好,对土壤几乎没有二次污染。

2) 载铁茶叶渣炭的最佳制备条件为:氯化铁加入量 5.33 g/g , 氯化铁溶液浓度 50%; 70 $^{\circ}\text{C}$ 下, 老化 5 h; 热解温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 。此条件下制备的茶叶渣炭对砷吸附量可达 10.70 mg/g 。

3) 载铁茶叶渣炭的吸附动力学研究表明,其吸附过程符合准二级吸附动力学模型,吸附反应以表面化学反应的控制为主。

参考文献:

- [1] 王建益, 张杨珠, 阎秀兰, 等. 不同吸附材料去除土壤淋洗液中 As 的效果研究[J]. 湖南农业科学, 2013(9):46-49.
- [2] 余伟光, 黎吉辉, 王 敦, 等. 香蕉茎秆生物炭的制备及其对铜离子的吸附特性[J]. 化工进展, 2017, 36(4):1499-1505.
- [3] Duku M H, Gu S, Hagan E B. Biochar production potential in Ghana—A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(8):3539-3551.
- [4] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(5):1719-1730.
- [5] Fabbri D, Torri C, Spokas K A. Analytical pyrolysis of synthetic chars derived from biomass with potential agronomic application (biochar). Relationships with impacts on microbial carbon dioxide production[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2012, 93(1):77-84.
- [6] Wang S. Iron (Fe) and manganese (Mn) oxide mineral modified biochars: Characterization and removal of arsenate and lead[D]. Gainesville: University of Florida, 2004.
- [7] 张巧丽. 氧化铁/活性炭复合材料的制备及去除水中有机物和 As 的研究[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2004.
- [8] 段昕辉. 废煤基活性炭再生制备载铁复合材料及除砷机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学冶金与能源材料学院, 2012.
- [9] 林肖庆, 吕豪豪, 刘玉学, 等. 生物质原料及炭化温度对生物炭产率与性质的影响[J]. 浙江农业学报, 2016(7):1216-1223.
- [10] 马锋锋, 赵保卫. 不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用[J]. 环境科学, 2017, 38(2):837-844.

引用本文: 赵庆雷, 薛生晖, 余侃萍, 等. 载铁高效除砷生物质炭的制备及其吸附性能研究[J]. 矿业工程, 2018, 38(6):112-115.