

锰铁氧体/生物炭的制备 及其对 Pb^{2+} 吸附性能的研究

王 耀^{1,2} 段正洋¹ 石康伟² 刘树丽¹ 徐龙乾¹ 何昌华¹ 黄启华¹ 徐晓军^{1*}

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500;
2.中陕核工业集团二二四大队有限公司,西安 710024)

摘 要 利用水热法合成了锰铁氧体/生物炭吸附材料(FBC),用于去除溶液中 Pb^{2+} 离子。通过傅里叶变换红外光谱仪对吸附前后 FBC 进行表征分析,研究了溶液初始 pH、溶液初始质量浓度、吸附时间等对 Pb^{2+} 离子吸附的影响,探讨了吸附动力学特性和吸附等温线特性。结果表明:温度为 25℃,FBC 吸附 Pb^{2+} 离子在 120min 内即可达到吸附平衡,最大吸附量为 126.1mg/g;吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附方程,说明 FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附过程主要是单分子层化学吸附。再生吸附实验结果显示,重复利用 5 次后,FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附量超过 70mg/g,表现出良好的再生性能。

关键词 锰铁氧体,生物炭,吸附动力学,吸附等温线,含铅废水

Synthesis of biochar loaded with manganese ferrite and their performance for Pb^{2+} removal

Wang Yao^{1,2} Duan Zhengyang¹ Shi Kangwei² Liu Shuli¹ Xu Longqian¹
He Changhua¹ Huang Qihua¹ Xu Xiaojun¹

(1.Faculty of Environmental Science and Technology,Kunming University of Science and
Technology,Kunming 650500;2.Geological Party No.224,Sino Shaanxi Nuclear Industry Group,
Xi'an 710024)

Abstract Biochar loaded with manganese ferrite (FBC) was prepared by hydrothermal synthesis,and applied in Pb^{2+} removal from synthetic wastewater.The product was characterized by fourier transform infrared (FT-IR).Effect factors,such as pH,initial concentration of Pb^{2+} ,contact time and adsorption kinetics,adsorption isotherms on FBC adsorption for Pb^{2+} were investigated.The adsorption equilibrium of Pb^{2+} was achieved after 120min at 25℃,and the maximum adsorption capacity was 126.1mg/g.The adsorption process which followed the pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm equation showed that monomolecular chemisorption played dominant role in Pb^{2+} adsorption.The desorption result indicated that the adsorption capacities of FBC could still reach up to 70mg/g by five repetition tests.

Key words manganese ferrite,biochar,adsorption kinetics,adsorption isotherm,wastewater leaded Pb^{2+}

随着现代工农业生产的迅速发展,每年都有大量重金属随着金属矿山开采及其冶炼、化工废水、化肥农药和生活垃圾等进入水体,导致水体重金属污染日益严重。铅作为常见的重金属污染物之一,不仅破坏了生态系统,而且会对人的神经系统、造血系统、消化系统和生殖系统造成危害^[1]。铅污染已成为全球面临的一个严重的环境问题,因此,如何采取科学有效的方法处理铅污染废水迫在眉睫。

目前处理水体铅污染的方法主要有吸附法、化学沉淀法、离子交换技术、膜分离法、光催化法、生物处理法等^[2-3]。其中吸附法以成本低、工艺简单、操作简便、适应性强、处理效果好等优点而备受关注。常用的吸附剂如活性炭^[4]、活性沸石^[5]、树脂吸附剂^[6]等存在费用昂贵、固液分离困难、不便回收、容易造成二次污染等缺点,因此制备经济高效的新型吸附剂成为研究热点。

作者简介:王耀(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制工程。

联系人:徐晓军(1960-),男,博士,教授,主要研究方向为废弃物资源化利用及水污染控制。

近年来,生物炭因比表面积大、表面官能团多、吸附性能强等优点而作为一种优质的吸附剂^[7]被广泛应用于重金属废水处理,但生物炭不易与水分离,因此限制了其再生效率。针对该问题,本研究利用水热法合成锰铁氧体纳米粒子($\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-NPs}$),将其负载于生物炭表面,合成了锰铁氧体/生物炭吸附材料(FBC),用于去除溶液中的 Pb^{2+} 离子,研究了溶液初始 pH、溶液初始质量浓度、吸附时间等因素对 Pb^{2+} 离子吸附的影响,利用傅里叶变换红外光谱仪对锰铁氧体/生物炭进行表征分析,并探究了 FBC 的吸附机理,为其在环境领域的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化锰、氯化铁、硝酸铅、硝酸(HNO_3)、氢氧化钠(NaOH)、无水醋酸钠、无水乙醇、乙二醇,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;生物炭(粒径 1~2mm),购自天津市瑞祥源生物炭有限公司。

火焰原子吸收光谱仪(AA-240FS 型),美国安捷伦科技有限公司;恒温水浴振荡器(SHZ-AS 型),上海乔跃有限电子公司;真空干燥箱(DHG-9240A 型),北京中科环试仪器有限公司;分析天平(JJ124BC 型),常熟市双杰测试仪器厂;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, JASCO-FTIR 6100 型),日本华洋科仪。

1.2 样品的制备

取 4.0g 无水醋酸钠、5.4g 氯化铁(0.02mol)和 2.0g 氯化锰(0.01mol)置于 100mL 烧杯中,加入 60mL 乙二醇放入 50℃ 水浴锅中搅拌,使其溶解;然后向溶液中加入 5g 生物炭浸渍搅拌 20min,将混合溶液转移到 100mL 不锈钢反应釜中,在 200℃ 烘箱中反应 8h,取出溶液冷却至室温,在外加磁铁作用下用超纯水和无水乙醇冲洗多次,去除溶剂和未反应完全物质,最后将清洗干净的黑色产物在 60℃ 真空干燥箱干燥 24h,待自然冷却至室温后取出,过 100 目筛制得 FBC。

1.3 样品的表征

利用傅里叶变换红外光谱仪对吸附前后 FBC 表面官能团的变化进行分析。

1.4 吸附实验

1.4.1 pH 对吸附性能的影响

取 100mL 初始质量浓度为 100mg/L 的 Pb^{2+}

离子溶液放入 200mL 锥形瓶中,用 HNO_3 或 NaOH 调节 pH 至 2.0~7.0,分别加入 0.05g FBC;随后将锥形瓶移至温度 25℃、转速 200r/min 的恒温摇床中振荡 120min 后进行磁分离,分离完成后取上清液用火焰原子吸收分光光度计测定 Pb^{2+} 离子浓度。

1.4.2 吸附动力学实验

取 100mL 初始质量浓度为 100mg/L 的 Pb^{2+} 离子溶液放入 200mL 锥形瓶中,使用 HNO_3 或 NaOH 调节 pH=5.0,加入 0.05g FBC;随后将锥形瓶移至温度 25℃、转速 200r/min 的恒温摇床中振荡,分别振荡 5,10,20,30,40,60,80,100,120,150,200min 后进行磁分离,分离完成后取上清液测定 Pb^{2+} 离子浓度。

1.4.3 吸附等温实验

配制不同浓度的 Pb^{2+} 离子溶液,分别取 100mL 溶液放入 200mL 锥形瓶中,使用 HNO_3 或 NaOH 调节 pH=5.0,加入 0.05g FBC;随后将锥形瓶移至温度 25℃、转速 200r/min 的恒温摇床中振荡 120min 后进行磁分离,分离完成后取上清液测定 Pb^{2+} 离子浓度。

1.5 再生实验

将使用过的 FBC 放入 100mL HCl (浓度 2mol/L)溶液中,在恒温摇床中振荡解析 4h,将解析后的 FBC 用去离子水洗至中性并烘干。称取 0.05g 再生 FBC 放入 100mL 盛有 Pb^{2+} 离子溶液的锥形瓶中, Pb^{2+} 离子初始质量浓度为 100mg/L;随后将锥形瓶移至温度 25℃、转速 200r/min 的恒温摇床中振荡 120min 后进行磁分离,分离完成后取上清液测定 Pb^{2+} 离子浓度。上述解析-吸附过程重复 5 次,考察再生 FBC 对 Pb^{2+} 离子的去除效果。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 FBC 吸附前后的 FT-IR 谱图。从图可以看出,在 586.36cm^{-1} 和 551.51cm^{-1} 处出现吸收峰,分别对应的是 $\text{Fe}-\text{O}$ 和 $\text{Mn}-\text{O}$ 的伸缩振动,说明生物炭表面负载了锰铁氧体微粒^[8]。通过对比发现:FBC 吸附前后各峰值有不同程度的偏移,其中 3469.04cm^{-1} 的变化与 $-\text{OH}$ 的振动收缩有关,表明 Pb^{2+} 离子与 FBC 表面的 $-\text{OH}$ 发生络合作用^[9];在 $1632.03, 1150.19, 1006.13, 837.79, 688.15\text{cm}^{-1}$ 处 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子后峰强减弱。这是由于芳香

族 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CH}$ 等化合物提供了 π 电子与 Pb^{2+} 离子形成稳定结构^[10]。FBC 吸附 Pb^{2+} 离子后, 1277.01cm^{-1} 处的峰值消失, 说明 Pb^{2+} 离子与羧基($-\text{COOH}$)发生了反应^[11]。

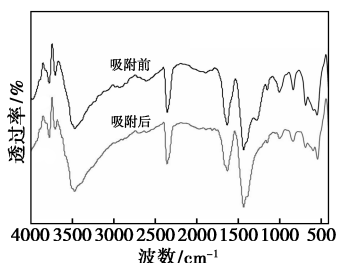


图 1 FBC 吸附前后的 FT-IR 谱图

2.2 FBC 吸附性能研究

2.2.1 pH 对吸附的影响

溶液初始 pH 是影响 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子的重要因素之一, 不仅影响 FBC 表面官能团、电荷、活性位点, 还会影响 Pb^{2+} 离子在不同 pH 条件下的形态^[12]。pH 对 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子的影响见图 2。由图 2 可知, 溶液 pH 在 2.0~3.0 时, FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附能力很小。一方面是因为在强酸条件下, 溶液中的 H^+ 离子占据了 FBC 表面大量的活性位点, 阻挡了 Pb^{2+} 离子的吸附; 另一方面 pH 较低时, Pb^{2+} 离子生成尺寸较大的六水合阳离子 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 不利于重金属离子进入 FBC 微孔^[13]。随着溶液 pH 在 4.0~6.0 范围内增加, 不仅使得 FBC 表面发生去质子化作用, 暴露了吸附位点, 而且溶液中 Pb^{2+} 离子形态逐步转化为尺寸较小的 $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ 和 $[\text{Pb}_2(\text{OH})]^{3+}$ 离子, 从而使 FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附量迅速增加^[11]。但随着溶液中 pH 继续增加, 增加至 7.0 时, FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附量反而减小。这是因为溶液中的 Pb^{2+} 离子、 $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ 和 $[\text{Pb}_2(\text{OH})]^{3+}$ 逐渐形成氢氧化铅 $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ 沉淀, 覆着在 FBC 表面, 堵塞了 FBC 的吸附孔道^[14]。

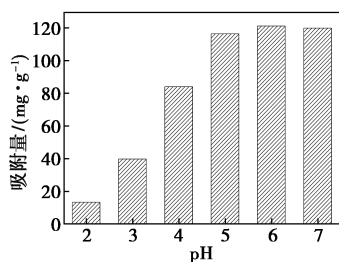


图 2 pH 对 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子的影响

2.2.2 吸附动力学

FBC 吸附 Pb^{2+} 离子的动力学拟合曲线见图 3。由图可知, FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附量随着时间的延长而增大, 但吸附速率随着时间的延长而下降。根据吸附速率可将吸附过程分为快速吸附、慢速吸附和动态平衡阶段。在快速吸附阶段, FBC 表面较多的吸附位点未被占用, 并且溶液中 Pb^{2+} 离子浓度较高, 有利于 Pb^{2+} 离子迅速聚集在 FBC 表面而被快速吸附; 随着吸附的持续进行, FBC 表面的吸附位点逐渐减少, 浓度差减小, Pb^{2+} 离子在内孔中传质速度逐渐减慢, 吸附速率随时间延长而减缓; 当吸附时间达到 120min 后吸附量基本不变, 达到动态吸附平衡。

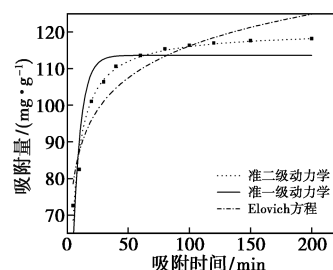


图 3 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子的动力学拟合曲线图

FBC 吸附 Pb^{2+} 离子的动力学行为采用准一级动力学方程[式(1)]、准二级动力学方程[式(2)]和 Elovich 方程[式(3)]描述, 拟合曲线如图 3 所示, 吸附动力学模型相关参数见表 1。

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$Q_t = Q_e^2 k_2 t / (1 + Q_e k_2 t) \quad (2)$$

$$Q_t = (1/\alpha) \ln(\alpha\beta) + (1/\alpha) \ln(t) \quad (3)$$

式中: Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时 Pb^{2+} 离子的吸附量, mg/g ; t 为吸附时间, min ; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; α 为脱附速率常数, g/mg ; β 为初始吸附系数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。

表 1 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子动力学拟合参数

准一级动力学		
$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2
113.622	0.158	0.842
准二级动力学		
$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/[\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$	R^2
120.409	0.002	0.981
Elovich 方程		
$\alpha/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	$\beta/[\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$	R^2
0.079	1310.015	0.894

注: R 为相关系数。

由表 1 和图 3 可知,准二级动力学方程对实验数据的拟合程度比准一级动力学方程和 Elovich 方程拟合程度高,其相关系数 R^2 为 0.981,而准一级动力学方程和 Elovich 方程相关系数 R^2 分别为 0.842、0.894。根据准二级动力学方程计算得出的平衡吸附量 (120.409mg/g) 与实验平衡吸附量 (120.53mg/g) 相近,进一步说明准二级动力学方程能够很好地描述 FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附过程,表明 Pb^{2+} 离子与 FBC 之间存在化学吸附作用, Pb^{2+} 离子可能与 FBC 表面的活性位点发生络合、沉淀反应^[15]。

2.2.3 吸附等温线拟合

Pb^{2+} 离子初始质量浓度对 FBC 吸附量的影响如图 4 所示。由图 4 可知, Pb^{2+} 离子初始质量浓度低于 60mg/L 时,FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附量随初始质量浓度的增大而急剧上升。这是因为溶液中 Pb^{2+} 离子数量随着 Pb^{2+} 离子初始质量浓度的增加而增加,从而增加了 Pb^{2+} 离子与 FBC 表面活性位点的碰撞几率,导致 FBC 对 Pb^{2+} 离子吸附量不断提高;但随着初始浓度的继续增加,由于溶液中 FBC 的活性位点有限, Pb^{2+} 初始质量浓度大于 100mg/L 时,FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附几乎达到饱和,因此 FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附量基本保持不变,达到吸附平衡。

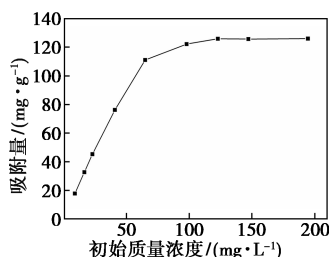


图 4 Pb^{2+} 离子初始质量浓度对 FBC 吸附量的影响

采用 Langmuir 等温吸附方程[式(4)]、Freundlich 等温吸附方程[式(5)]对 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子的实验数据进行等温吸附模拟,拟合曲线见图 5,回归分析结果见表 2。

$$q_e = bC_e q_m / (1 + bC_e) \quad (4)$$

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

式中: C_e 为吸附达到平衡时溶液中 Pb^{2+} 离子质量浓度,mg/L; q_e 为吸附达到平衡时的吸附容量,mg/g; q_m 为 FBC 的饱和吸附量,mg/g; b 为 Langmuir 特征吸附常数,L/mg; k 和 n 分别为 Freundlich 吸附容量参数和指数。

由表 2 和图 5 可知,根据 Langmuir 等温吸附方程计算的数据与实验值十分接近,相关系数 R^2 为 0.982;而 Freundlich 等温吸附方程对实验数据拟合程度较低,相关系数 R^2 为 0.865,由此说明 FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附更符合 Langmuir 等温吸附方程,可以认为 FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附以单分子层吸附为主。 R_L 是 Langmuir 吸附等温线定义的一个无量纲分离因子,可以用来表征吸附剂的吸附能力。 R_L 介于 0~1 范围内,表明有利于吸附; $R_L > 1$,表明不利于吸附^[16]。 R_L 计算方法见式(6):

$$R_L = (1 + bC_0)^{-1} \quad (6)$$

式中: R_L 为平衡参数; C_0 为溶液初始质量浓度,mg/L。

通过计算,得出 R_L 介于 0~1 之间,说明 FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附容易进行。同时,根据 Langmuir 等温吸附方程计算出 FBC 对 Pb^{2+} 离子的饱和吸附量为 126.1mg/g。

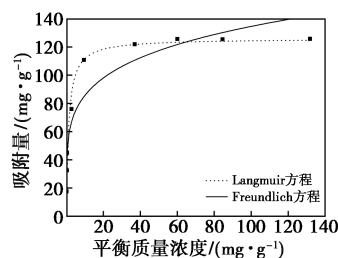


图 5 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子的吸附等温线拟合图

表 2 FBC 吸附 Pb^{2+} 离子等温吸附拟合结果

Langmuir 等温吸附方程			Freundlich 等温吸附方程		
$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	k	$1/n$	R^2
126.1	0.772	0.982	54.232	0.198	0.865

2.3 再生实验

吸附剂的再生效率是衡量其吸附性能的一个重要因素,本研究通过对饱和 FBC 进行 5 次解析-吸附来评估 FBC 循环利用性能。图 6 为再生 FBC 对 Pb^{2+} 离子吸附量的影响。由图可知,再生 5 次后,FBC 对 Pb^{2+} 离子仍具有很高的吸附量,其最大平衡吸附量分别为 102.98,74.24,81.3,78.54,71.99mg/g。但循环利用 2 次之后,FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附量反而有所增加,这可能是因为解析-吸附过程中,生物炭表面粒径大的锰铁氧体分裂,从而提供更多的活性位点,有利于 FBC 对 Pb^{2+} 离子的吸附^[17]。FBC 的解析过程可用式

(7)一式(10)解释^[18]:

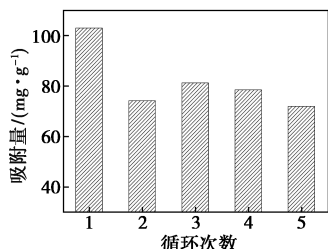
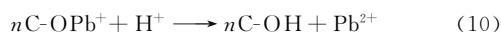
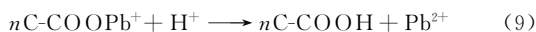
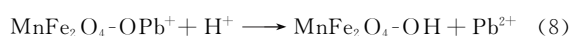
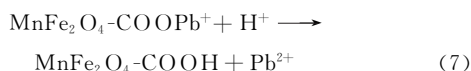


图 6 再生 FBC 对 Pb^{2+} 离子吸附量的影响

3 结论

(1)利用 FT-IR 对 FBC 进行表征,发现 FBC 表面官能团在吸附 Pb^{2+} 离子前后峰值有较大变化,说明 Pb^{2+} 离子与 FBC 表面官能团发生络合沉淀和 π 键作用。

(2)FBC 对 Pb^{2+} 离子具有良好的吸附性能,在 30min 内可达平衡吸附量的 90%,吸附速率较快;在 pH=5 时,最大吸附量可达 126.1mg/g。准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附方程能够很好地拟合 FBC 吸附过程,说明吸附过程为单分子层吸附。

(3)通过再生实验评价 FBC 的重复利用性能,再生 5 次后,FBC 对 Pb^{2+} 的吸附量达 70mg/g 以上,依然维持较高的吸附量。而第三次和第四次解析吸附量比第二次大的原因是:生物炭表面的锰铁氧体因裂解产生更多的吸附位点。循环利用 2 次后,FBC 对 Pb^{2+} 的吸附量开始减少,但是下降速率并没有增加,而是保持一个较稳定的下降速率,说明 FBC 具有稳定的再生吸附性能。

参考文献

- [1] 陈健康.紫外辐射改性碳材料对水中重金属的吸附研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- [2] Samiey B, Cheng C H, Wu J. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: a review[J]. Materials, 2014, 7(2): 673-726.
- [3] 栗帅, 查会平, 范忠雷. 含铅废水处理技术研究现状及展望[J]. 化工进展, 2011, 30(s1): 336-339.
- [4] 程文慧, 罗建中, 姜继琛, 等. 酸碱改性活性炭吸附微污染源

水中的 Ni^{2+} [J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2205-2211.

- [5] 党宏钰. 改性沸石负载零价铁处理水中六价铬的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2015.
- [6] 陈家凯, 聂广泽, 刘志英, 等. 树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 1947-1956.
- [7] Liu W J, Li W W, Jiang H, et al. Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(9): 6367-6398.
- [8] Podder M S, Majumder C B. Studies on the removal of As(III) and As(V) through their adsorption onto granular activated carbon/Mn Fe₂O₄ composite: isotherm studies and error analysis[J]. Composite Interfaces, 2016, 23(4): 327-372.
- [9] 王震宇, 刘国成, Monica Xing, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4735-4744.
- [10] Reddy D H K, Lee S M. Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 454(1): 96-103.
- [11] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(4): 1190-1198.
- [12] Reddy D H K, Lee S M. Three-dimensional porous spinel ferrite as an adsorbent for Pb^{2+} removal from aqueous solutions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(45): 15789-15800.
- [13] 张越. 功能化生物炭对溶液中重金属的增强吸附研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- [14] Osvaldo K J, Leandrovinicius Alves G, Rossimiriampereirade F, et al. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD) [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(3): 643-650.
- [15] 曹玮, 周航, 邓贵友, 等. 改性谷壳生物炭负载磁性 Fe 去除废水中 Pb^{2+} 的效果及机制[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1437-1444.
- [16] 杜文慧, 朱维琴, 潘晓慧, 等. 牛粪源蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 2172-2181.
- [17] Ren Y, Li N, Feng J, et al. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosin Mn-Fe₂O₄ [J]. J Colloid Interface Sci, 2012, 367(1): 415-421.
- [18] Wang S, Gao B, Li Y, et al. Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites [J]. RSC Advances, 2016, 6(22): 17792-17799.

收稿日期: 2017-07-25

修稿日期: 2018-08-07