

微波酸改性生物炭的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附性能研究

乔洪涛¹ 乔永生¹ 秦瑞红¹ 赵保卫²

(1.忻州师范学院化学系,忻州 034000;2.兰州交通大学环境与市政工程学院,兰州 730070)

摘 要 以沙棘果分离残渣为生物质原料,采用限氧热解法制备生物炭(BC),通过微波硝酸法制备改性生物炭(MBC);结合吸附实验、扫描电镜及红外光谱表征结果对改性效果进行评价,重点探讨了 MBC 对水中 Cd^{2+} 的吸附特性。结果表明:微波硝酸改性不仅使生物炭的表面结构发生明显变化,增加了生物炭表面的含氧官能团数量,亦可使生物炭对水中 Cd^{2+} 的去除率从 22.0% 增加至 87.7%;MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学过程符合准二级动力学模型,等温吸附过程符合 Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温吸附模型,表明在该吸附过程中同时存在物理吸附和化学吸附;热力学结果表明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附过程为一自发的熵增吸热过程。

关键词 沙棘果分离残渣,生物炭,微波硝酸改性,Cd,吸附机制

Adsorptive characteristics of Cd^{2+} in solution by MBC

Qiao Hongtao¹ Qiao Yongsheng¹ Qin Ruihong¹ Zhao Baowei²

(1.Department of Chemistry,Xinzhou Teachers University,Xinzhou 034000;2.School of Environmental and Municipal Engineering,Lanzhou Jiaotong University,Lanzhou 730070)

Abstract Biochar (BC) was prepared from separation residue of Hippophae rhamnoides fruit by oxygen-limited pyrolysis. Biochar was modified by a microwave nitric acid to obtain modified biochars. The effect of the modification was evaluated by adsorption experiment, scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. Adsorptive characteristics of MBC for removal of Cd^{2+} from aqueous solution were investigated. The results shown that the microwave nitric acid modification can not only change the surface structure of BC, but also increased the amount of oxygen-containing functions on the surface of BC, and increased the removal rate of Cd^{2+} from 22.0% to 87.7% by BC. The adsorption kinetics of Cd^{2+} onto MBC was fitted well with the pseudo-second order model. The adsorption isotherm was described well with the Langmuir, Freundlich and Sips model. The results shown that both physical and chemical adsorption existed in the process of adsorption. Thermodynamics analysis suggested that Cd^{2+} adsorption onto MBC was spontaneous, entropy increase and endothermic process.

Key words separation residue of Hippophae rhamnoides fruit, biochar, microwave nitric acid modification, Cd, adsorption mechanism

镉作为主要的重金属污染物之一,其性能稳定且较难去除^[1-2]。在众多含镉废水的处理方法中,吸附法因其成本低廉、潜在风险小、能够处理低浓度废水等优点而成为重要的物理化学方法之一^[3]。吸附法的关键所在是吸附剂的选择。生物炭(BC)是生物质在完全或者部分缺氧情况下经热解产生的难溶、稳定、高度芳香化的碳质材料^[1],因其价格低廉、来源广泛、环境及生态效应好而成为环境修复领域的研究热点。研究表明,生物炭对重金属的吸附能力与其孔隙结构、比表面积和离子交换量等物理化

学性质有关,如小麦秸秆、花生壳、污泥等生物炭对 Cd^{2+} 的吸附^[1,4-5]。但原始生物炭的吸附性能有限,通过改性可大幅提高生物炭的吸附性能。Li 等^[6]和 Gokce 等^[7]研究表明,硝酸氧化改性能够显著提高原生生物炭的吸附性能,改性过程中一般均采用加热处理提高反应体系温度。相较于传统加热方式,微波加热是电磁场中材料由介质损耗而引起本体加热,有利于材料内部加热,提高了加热效率。然而,目前关于微波辅助加热条件下硝酸氧化改性生物炭的研究报道较少,采用该加热方式对生物炭的改性

基金项目:国家自然科学基金(21167007 和 21467013);“山西省 1331 工程”重点学科建设计划经费资助(晋教财[2017]122);忻州师范学院科研基金(2018KY1)

作者简介:乔洪涛(1989-),男,博士,讲师,主要研究方向为污染控制化学。

效果有待进一步研究探讨。

沙棘属于胡颓子科,又名醋柳、酸刺,是一种小浆果植物,果实含有丰富的生物活性物质、氨基酸和微量元素等,具有广泛的食用和保健功能^[8]。我国拥有丰富的沙棘资源,每年大量沙棘果用于制备沙棘果汁、沙棘油等功能性食品,大量的沙棘果分离残渣随意堆放造成了极大的环境污染及资源浪费,如何对其进行资源化再利用成为当前该领域的研究热点。

鉴于此,本研究采用易大量获取的沙棘果分离残渣作为生物质原料,在 300°C 下热解制备原始 BC,通过微波辅助加热硝酸氧化获得改性生物炭(MBC),对改性前后生物炭的理化性质进行了表征,比较了改性前后生物炭的吸附能力,探讨了 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学及等温吸附过程,以期作为 MBC 在重金属污染废水中的应用提供一定的理论依据,同时为相关沙棘产业的废弃物处置提供一定参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸(分析纯),天津市耀华化学试剂有限公司;铬标准溶液(1000mg/L),北京坛墨质检科技有限公司;实验用水为去离子水。

马弗炉(SK2-H2552型),上海市实验仪器总厂;原子吸收分光光度计(AA-6300F型),日本岛津公司;全温振荡器(JBQ-ZD型),常州普天仪器制造有限公司;台式高功率数控超声波清洗器(KQ-400KDE型),东莞市科桥超声波设备有限公司;微波消解仪(MDS-6G型),上海微波新仪化学科技有限公司;红外光谱仪(FT-IR,8400型),日本岛津公司;扫描电镜(SEM,JSM-7800F型),日本电子株式会社。

1.2 实验方法

1.2.1 沙棘果分离残渣生物炭的制备

沙棘果分离残渣取自山西省某沙棘制品有限公司,将沙棘果分离残渣用去离子水冲洗2~3次后于 75°C 烘箱中烘干,粉碎过60目筛子;将原料装入坩埚中轻微压实、加盖,置于马弗炉中,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 300°C ,限氧热解6h;冷却至室温后取出,过60目筛并用去离子水洗去灰分,在 75°C 下烘干后置于棕色瓶中保存待用。产物标记为 BC。

1.2.2 生物炭的微波酸改性

取适量的 BC,按一定的质量体积比(1:10)加入

2mol/LHNO_3 溶液于微波消解罐中,设置微波反应时间为30min,温度设定为 150°C ,待反应完成后取出消解罐并过滤,将滤饼用去离子水反复冲洗至浸出液 pH 不变,在恒温干燥箱中于 75°C 烘干并于棕色瓶中保存待用,得到的改性生物炭标记为 MBC。

1.2.3 Cd^{2+} 的吸附实验

准确称取 0.1000g 吸附剂于系列 50mL 三角瓶中,再向其中分别加入 20mL 不同浓度的 Cd^{2+} 溶液, Cd^{2+} 溶液中亦含有 0.01mol/LNaNO_3 作为背景电解质,将三角瓶置于一定温度下的恒温振荡器中(25°C , $150\text{r}/\text{min}$)振荡吸附一定时间后过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜,用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中 Cd^{2+} 浓度,并通过式(1)计算其吸附量。每组实验在相同条件下做3个平行。

$$q = \frac{(c_0 - c)V}{m} \quad (1)$$

式中, q 为 CMBB 对 Cd^{2+} 的吸附量, mg/g ; c_0 和 c 分别为吸附前后 Cd^{2+} 的浓度, mg/L ; V 为 Cd^{2+} 溶液的体积, L ; m 为吸附剂质量, g 。

按照上述实验方法分别探究了:(1)BC 和 MBC 在 Cd^{2+} 初始浓度为 50mg/L 、吸附时间 24h 时对 Cd^{2+} 的吸附能力;(2) Cd^{2+} 初始浓度为 50mg/L 和 100mg/L 时, MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学过程($10\sim360\text{min}$);(3)MBC 对 Cd^{2+} 的等温吸附过程(Cd^{2+} 初始浓度为 $10\sim100\text{mg/L}$)。

2 结果与讨论

2.1 改性前后生物炭的性质分析

2.1.1 FT-IR 分析

BC 和 MBC 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,BC 和 MBC 表面具有大量的官能团,在 3300cm^{-1} 、 2900cm^{-1} 、 1700cm^{-1} 、 1500cm^{-1} 和 700cm^{-1} 等附近具有较强的吸收峰。其中, 3385cm^{-1} 和 3366cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 2921cm^{-1} 、 2849cm^{-1} 、 2931cm^{-1} 和 2853cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 1709cm^{-1} 和 1717cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, $1627\sim1440\text{cm}^{-1}$ 处为芳环或芳香杂环的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 1163cm^{-1} 和 1253cm^{-1} 处为 $\text{N}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 749cm^{-1} 和 753cm^{-1} 处为 $\text{N}-\text{H}$ 的面外弯曲振动吸收峰。微波硝酸改性后,MBC 的特征吸收峰在 $1000\sim2000\text{cm}^{-1}$ 范围内明显增多变强, 1550cm^{-1} 处新增的峰主要源于羧酸、羧基阴离子的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动^[9-10]。结果表明,微波硝酸改性促

使 MBC 表面形成更多的含氧官能团(如 O—H、N—O 和 C=O 等)。

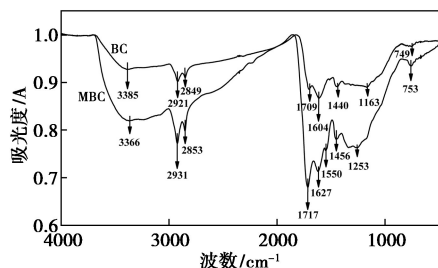


图 1 BC 和 MBC 的 FT-IR 谱图

2.1.2 SEM 分析

BC 和 MBC 的 SEM 图见图 2。由图可知,沙棘果分离残渣生物炭呈现长条和块儿状型。未经改性前,生物炭表面较为平整光滑,分布着部分细小的颗粒物,表面的空隙结构较少,切面处存在较为规则的蜂窝状孔结构;生物炭经微波硝酸改性后,表面粗糙程度增大,褶皱现象明显,细小颗粒物增多,切面处孔隙变多,孔穴呈现不规则且排列紧密的状态,这是由于微波硝酸改性侵蚀了生物炭材料表面,在造成孔结构坍塌,增大比表面积的同时形成了更为丰富的孔结构,这将有利于生物炭吸附能力的提高。

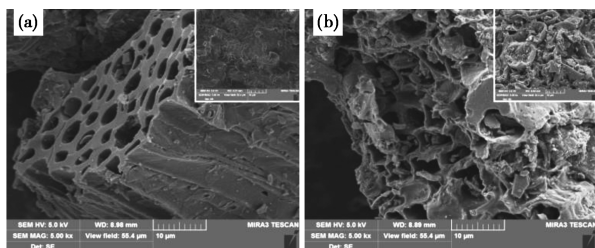


图 2 BC(a)和 MBC(b)的 SEM 图(插图为高倍率下)

2.1.3 吸附能力分析

BC 和 MBC 对水溶液中 Cd^{2+} 去除率的影响见图 3。由图可知,BC 和 MBC 对 Cd^{2+} 的去除率分别为 22.0% 和 87.7%,微波硝酸改性可显著地提高沙棘果分离残渣生物炭对 Cd^{2+} 的去除率,这是由于在改性过程中,不仅生物炭的表面结构发生明显变化,亦使生物炭表面含氧官能团的数量和种类增加,进而使 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附量大,去除率提高^[11]。

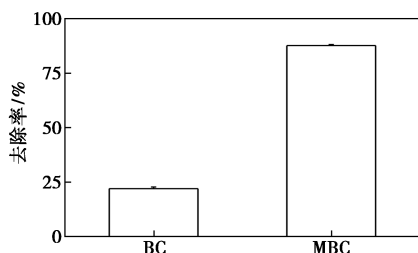


图 3 BC 和 MBC 对水溶液中 Cd^{2+} 去除率的影响

2.2 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学分析

MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线见图 4。由图可知,在不同初始浓度条件下,MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学过程类似, Cd^{2+} 的吸附量先后经历快速增加、缓慢增加和吸附平衡 3 个阶段。为深入了解 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学规律,采用准一级(式 2)、准二级动力学模型(式 3)、Elovich 模型(式 4)和颗粒内扩散模型(式 5)对图 4 的数据进行拟合^[1]。

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

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

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (4)$$

$$q_t = k_d t^{0.5} + a_i \quad (5)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为吸附平衡和 t 时刻时 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附量, mg/g ; k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)、 k_d ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5}$) 为对应的吸附速率常数; a 、 b 为 Elovich 方程常数; a_i 为液膜层厚度的常数。

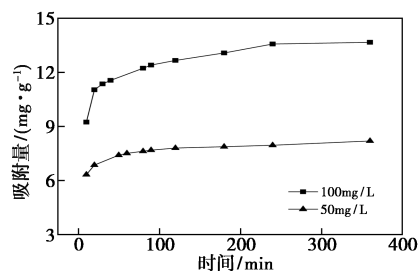


图 4 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线图

准一级、准二级动力学模型和 Elovich 模型拟合结果见表 1。由表 1 可知,准二级动力学模型拟

表 1 MBC 对 Cd^{2+} 吸附的动力学模型拟合参数

C_0	50	100
$q_{exp}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	8.19	13.66
准一级动力学模型参数		
$q_{cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1.32	4.24
k_1	0.49	0.93
R^2	0.8706	0.9308
准二级动力学模型参数		
$q_{cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	8.23	13.89
k_2	0.78	1.89
R^2	0.9996	0.9994
Elovich 模型参数		
α	7.90	13.08
β	0.14	0.08
R^2	0.9627	0.9570

合的 R^2 均大于 0.999, 且准二级动力学模型中 MBC 对 Cd^{2+} 吸附量的理论值 q_{cal} 与实验得到的平衡吸附量 q_{exp} 基本一致, 表明准二级动力学模型能够较好地描述 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学过程, 该吸附过程中控制吸附速率的关键是化学吸附作用。当 Cd^{2+} 初始浓度从 50 mg/L 增大到 100 mg/L, Cd^{2+} 在溶液中的传质速率增大, 其吸附速率常数 k_2 从 0.78 g/(mg·min) 增大至 1.89 g/(mg·min), 表明 Cd^{2+} 初始浓度的增加能够缩短吸附过程达到平衡的时间, 与实验结果相吻合。

采用颗粒内扩散模型对图 4 数据进行拟合, 拟合结果见图 5 和表 2。由图可知, MBC 吸附 Cd^{2+} 的过程整体上呈非线性, 表明该吸附过程是一个连续的分阶段过程, 分别由快速液膜扩散过程、较为缓慢的孔隙扩散过程和最后的吸附/解吸平衡过程组成。由表 2 可知, 不同 Cd^{2+} 初始浓度条件下的 k_{d1} 均远大于 k_{d2} , 且整个吸附过程中 q_t 对 $t^{0.5}$ 的线性图未通过原点, 说明孔隙扩散为 MBC 对 Cd^{2+} 吸附的速率控制步骤, 但并非唯一的速率控制步骤, 其中还存在离子交换、表面络合等化学反应的影响。液膜层厚度 a 随着 Cd^{2+} 初始浓度的增大而增大, 且 a_1 均小于 a_2 , 表明随着 Cd^{2+} 在 MBC 表面的吸附, 液膜层厚度逐渐增大, 扩散速率逐渐减小, Cd^{2+} 的初始浓度对其外部传质扩散的影响小于内部传质扩散^[12-13]。

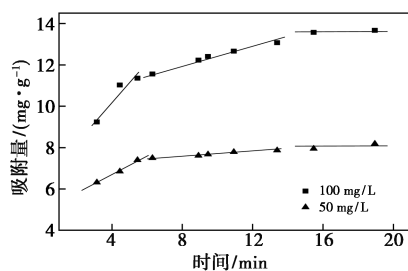


图5 MBC对 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线图

表2 MBC对 Cd^{2+} 吸附的颗粒内扩散模型拟合参数

C_0	k_{d1}	a_1	R^2	k_{d2}	a_2	R^2
50	0.27	5.55	0.9681	0.06	7.04	0.9329
100	0.94	6.44	0.9105	0.21	10.29	0.9812

2.3 MBC对 Cd^{2+} 的等温吸附过程

MBC对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线见图6。分别采用Langmuir(式6)、Freundlich(式7)和Sips(式8)等温吸附模型对图6的实验数据进行拟合^[13], 拟合参数见表3。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad (8)$$

式中, C_e 为吸附平衡时 Cd^{2+} 的浓度, mg/L; q_e 和 q_m 分别为吸附平衡时的吸附量和最大饱和吸附量, mg/g; K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 模型吸附常数, L/mg; K_S 为 Sips 模型参数, L^n/mg^n ; n 为 Freundlich 等温方程常数。

由图6和表3可知, MBC吸附 Cd^{2+} 的等温吸附过程能够被Langmuir、Freundlich和Sips等温吸附模型较好地描述($R^2 > 0.95$), Langmuir和Sips模型拟合的最大吸附量 q_m 分别为 40.49 mg/g 和 35.81 mg/g。说明 Cd^{2+} 在 MBC 上的吸附同时包含物理吸附和化学吸附; 在该吸附过程中既存在表面均匀的单分子层吸附点位和非均匀表面或孔隙的吸附点位, 吸附过程受多种吸附机制控制, 该结论与动力学结果一致。生物炭吸附重金属离子的机理往往不是一种作用机制, 常通过表面静电吸附、表面络合、离子交换、表面沉淀及共沉淀作用等几种机制共同作用, 而吸附作用的主导作用与生物炭的制备材料、制备工艺及重金属种类息息相关。例如 Cui 等^[14] 研究发现制备温度对美人蕉生物炭吸附 Cd^{2+} 的机理影响作用明显, 例如 300℃ 制备的生物炭, Cd^{2+} 在吸附过程中与含氧官能团络合的吸附量占总吸附量的比例为 24.54%, 制备温度为 600℃ 时, Cd^{2+} 通过与含氧官能团络合作用吸附的量占比仅为 0.74%。

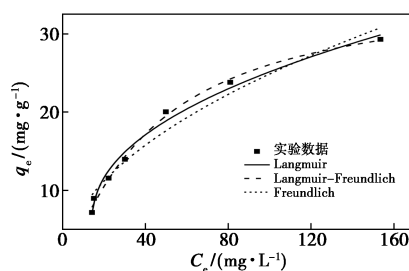


图6 MBC对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线及其拟合结果图

表3 等温吸附曲线的拟合参数

模型	参数值1	参数值2	参数值3	R^2
Langmuir	$K_L=0.018$	$q_m=40.49$	$R_L=0.53 \sim 0.16$	0.9910
Freundlich	$K_F=1.857$	$n=1.74$		0.9552
Langmuir-Freundlich	$K_S=0.013$	$q_m=35.81$	$n=0.86$	0.9963

分离因子 R_L 为一无量纲参数, 能够判断吸附剂对污染物的吸附能力, 受吸附质初始浓度影响明显。 $0 < R_L < 1$ 、 $1 < R_L$ 、 $R_L = 1$ 和 $R_L = 0$ 分别表示

吸附剂对吸附质的吸附过程属于有利吸附、不利吸附、线性吸附和不可逆吸附^[1,13]。由表 3 可知,在本实验浓度范围内, R_L 的取值为 0.53~0.16,说明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附属于有利吸附。

2.4 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附热力学

不同吸附温度下(288K、298K、308K)MBC 对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线见图 7(a)。由图可知, Cd^{2+} 的吸附量随其平衡浓度的增大而增加;当吸附温度从 288K 升高至 308K 时, Cd^{2+} 的最大吸附量从 26.36mg/g 增大至 31.72mg/g,说明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附过程为吸热过程。应用式(9)和式(10)分别计算该吸附过程中的吉布斯自由能变化(ΔG^0)、熵变(ΔS^0)以及焓变(ΔH^0)^[1,13]。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (9)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$

式中, R 为理想气体常数,8.134J/(mol·K); T 为开氏温度,K; K_L 为 Langmuir 等温方程常数,L/mol。

利用 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图可得线性回归方程,结果见图 7(b),由方程的斜率和截距计算可得 ΔS^0 和 ΔH^0 ,相关参数计算结果见表 4。

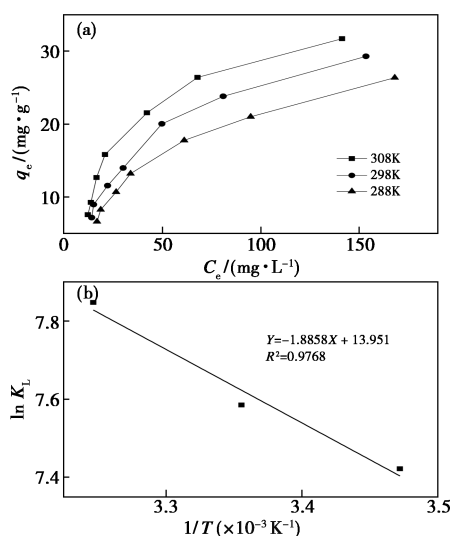


图 7 吸附温度对 MBC 吸附 Cd^{2+} 的影响(a)及 $\ln K_L$ 与 $1/T$ 的关系图(b)

表 4 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附热力学拟合参数

温度/ K	$\Delta G^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^0 /$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
288	-17.77	15.68	115.99
298	-18.79		
308	-20.10		

由表 4 可见,不同温度下的吉布斯自由能变化 ΔG^0 均为负值,说明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附过程为一自发过程,且 ΔG^0 数值为 17.77~20.10kJ/mol,随着吸附温度的增大而增加,一般认为当 ΔG^0 小于 20kJ/mol 时吸附过程主要为物理吸附,说明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附过程主要以物理吸附为主,且升高温度有利于吸附^[1,15];而动力学结果表明该吸附过程是以化学吸附为主,因此,MBC 对 Cd^{2+} 的吸附过程同时存在物理吸附和化学吸附。焓变 ΔH^0 大于零表明该吸附过程为吸热过程,结果与图 7(a)中 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附量随吸附温度的升高而增大的实验结果一致。熵变 ΔS^0 大于零,说明该吸附过程为一熵增过程。

3 结论

(1)SEM 结果表明,沙棘果分离残渣生物炭经微波硝酸改性后表面粗糙程度增大,褶皱现象明显,切面处孔隙变多。FT-IR 结果表明改性过程可促使生物炭表面形成更多的含氧官能团。微波硝酸改性可显著地提高沙棘果分离残渣生物炭对水中 Cd^{2+} 的去除率(从 22.0%增加至 87.7%)。

(2)准二级动力学模型能够较好地拟合 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学过程,内扩散机制并非吸附速率的唯一控制机制,亦存在表面络合、离子交换等化学反应的影响;Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温吸附模型能够较好地描述 MBC 对 Cd^{2+} 的等温吸附过程,表明该吸附过程中同时存在物理吸附和化学吸附;热力学结果表明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附为一个自发的熵增吸热过程。

参考文献

- [1] 马锋锋,赵保卫,刁静茹.小麦秸秆生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J].中国环境科学,2017,37(2):551-559.
- [2] Zeng Guangming, Liu Yuanyuan, Lin Tang, et al. Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon[J].Chemical Engineering Journal, 2015,259(259):153-160.
- [3] Qiu Guoqiang, Zhao Yunlin, Wang Hui, et al. Biochar synthesized via pyrolysis of Broussonetia papyrifera leaves: mechanisms and potential applications for phosphate removal[J].Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(7): 6565-6575.
- [4] 程启明,黄青,刘英杰,等.花生壳与花生壳生物炭对镉离子吸附性能研究[J].农业环境科学学报,2014,33(10):2022-2029.

(下转第 221 页)