

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.10.011

大豆秸秆生物炭对废水中 Ni(II) 的吸附性能

向文英^{a,b}, 李 宁^a, 邓国斌^a, 谢冰冰^a

(重庆大学 a.三峡库区生态环境教育部重点实验室;b.低碳绿色建筑国际联合研究中心,重庆 400045)

摘 要:为了能以更有效更经济的方法去除废水中的 Ni(II),选用成本低廉的大豆秸秆制备生物炭作为吸附剂,研究了炭化温度、溶液 pH、吸附剂投加量、溶液温度、Cd(II)质量浓度对吸附效果的影响,得到了最佳的吸附条件,开拓了去除重金属镍的新方法,同时研究了生物炭对 Ni(II) 的吸附动力学和吸附等温线。实验表明,大豆秸秆生物炭对 Ni(II) 有较好的吸附性能, Ni(II) 质量浓度为 20 mg/L,炭化温度为 500 °C, pH 为 7,投加量为 0.2 g,室温为 25 °C, Cd(II) 质量浓度为 0 为最佳吸附条件。吸附反应符合准二级动力学方程。吸附等温线符合 Langmuir 模型, 25 °C 时饱和吸附量为 14.38 mg/L。扫描电镜分析显示,炭化使得秸秆孔道结构增多,表面粗糙程度加剧,比表面积增大,从而提高了吸附性能。

关键词:大豆秸秆;生物炭;吸附动力学;吸附等温线

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2017)10-099-09

Adsorption property of biochar from soybean straw for Ni(II) in wastewater

XIANG Wenying^{a,b}, LI Ning^a, DENG Guobin^a, XIE Bingbing^a

(a. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education;

b. National Centre for International Research of Low-carbon and Green Buildings, Chongqing

University, Chongqing 400045, P.R.China)

Abstract: To remove Ni(II) in wastewater more effectively and economically, soybean straw with low cost is chosen to make biochar to absorb Ni(II). The effects of carbonization temperature, solution pH, adsorbent dosage, solution temperature and Cd(II) concentration on the adsorption are investigated to find the optimal adsorption condition. A new method for removing heavy metal nickel is developed, and the adsorption kinetics and adsorption isotherm are studied. The experimental results show that the adsorption performance of the adsorbent is good, and when Ni(II) concentration is 20 mg/L, carbonization temperature is 500 °C, pH is 7, dosage is 0.2 g, temperature keeps at 25 °C and the concentration of Cd(II) is 0, the adsorption condition is the best. The adsorption reaction accords with the second-order kinetics equation. The adsorption isotherm accords with Langmuir model, and the saturated adsorption capacity is 14.38 mg/L at 25 °C. Scanning electron microscope analysis shows that the pore structure of

收稿日期:2017-05-16

基金项目:高等学校学科创新引智计划资助(B13041)。

Supported by The Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities(B13041).

作者简介:向文英(1965—),女,博士,重庆大学副教授,硕士生导师,主要从事水资源规划与水体修复、河流动力学、水力学与水文学、高压水射流理论等方向的研究。

李宁(联系人),男,重庆大学硕士研究生,研究方向为废水处理理论与技术,(E-mail)948667794@qq.com。

straw, the surface roughness and the specific surface area increase, which improves the adsorption performance.

Keywords: soybean straw; biochar; adsorption kinetics; adsorption isotherm

随着经济迅猛发展,化学工业、矿山开采、冶炼业、印染业的各种含重金属废水排入水体,导致了水环境污染^[12]。镍在人体内含量极微,正常情况下,成人体内含镍约 10 mg,血液中正常质量浓度为 0.11 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ^[3]。过量的镍可使人中毒,甚至诱发癌症。它还是一种较昂贵的金属资源(价格是铜的 2~4 倍)^[4],广泛用于飞机、雷达、导弹、坦克、舰艇、宇宙飞船、原子反应堆等各种军工制造业^[5]。如果含镍废水不加处理任意排放,不但会危害环境和人体健康,还会造成贵金属资源的浪费^[4]。

近年来利用各种农林废弃物制备新型、高效、廉价生物吸附剂,应用于含重金属废水的处理已成为环境工程领域的一大研究热点^[6-8]。针对生物质原材料的吸附能力有限,目前的大多数研究主要集中在对生物质材料的酸、碱处理,ZnCl 活化等化学改性方法上,但是其制备复杂、成本较高、吸附能力有限、易二次污染等缺点,给生物吸附剂的工程应用前景带来了困难。生物炭制备简单、成本低、比表面积巨大、表面能高^[10]、无二次污染的特性使得生物炭在吸附废水中的重金属等污染物方面具有巨大的潜力。笔者选用来源广泛、成本低廉的大豆秸秆制备生物炭,并作为吸附剂,研究其对 Ni(II) 的吸附性能,包括研究各种因素对吸附过程的影响,以期找到最佳的吸附条件,为大豆秸秆生物炭吸附回收重金属镍的工程应用提供参考,也为大豆秸秆的资源化提供了途径,同时通过吸附动力学、等温吸附模型、电镜扫描,探究其吸附机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料与样品

材料:本实验中所用大豆秆原材料来源于重庆璧山地区一农田,属于当年收获晒干后的新鲜大豆秸秆。

药品:盐酸、氢氧化钠、硝酸镍、碘单质、碘化钾、柠檬酸铵、乙二醇四乙酸二钠、丁二酮肟、氨水,均为分析纯。

模拟废水的配置及测定:本实验所用的含镍废水是采用硝酸镍和蒸馏水按所需质量浓度模拟配制而成,以 Ni(II)质量浓度表示,Ni(II)质量浓度采用丁二酮肟分光光度法(GB 11910-89)测定。

仪器:CHA-S 恒温气浴振荡器(江苏盛蓝仪器制造有限公司)、UV-1 200 紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)、FA2004-B 电子天平(湖北好美佳仪器有限公司)、LA-pH10 pH 计(哈希公司)以及箱式电阻炉(沪南电炉烘箱厂)。

1.2 生物炭质吸附剂的制备

采用限氧热解法制备生物炭质吸附剂。将洗净的大豆秸秆自然风干至恒重,剪成 5~8 cm 的小段置于坩埚中,细沙覆盖再盖上坩埚盖子,放入箱式电阻炉,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下碳化 1 h,然后升温至目标温度(300, 400, 500, 600 $^{\circ}\text{C}$)碳化 2 h。这种分段升温碳化的目的是使秸秆受热均匀、碳化充分。碳化过程结束后,关闭电源,打开炉门,产物随炉温自然冷却至室温后,取出坩埚,把细沙和炭化的秸秆过筛,取所得秸秆炭研磨,过 40 目和 100 目筛,取两筛网之间的截留物,即粒径范围为 0.15~0.38 mm 的颗粒物。用(1+9)盐酸浸泡 12 h 洗去灰分后,用去离子水多次冲洗至 pH 值基本恒定,随后于 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘干。此时得到的产物为生物炭质吸附剂,代号为 P300, P400, P500, P600,其中 P 代表秸秆,后面的数字代表所使用的碳化温度。

1.3 Ni(II)吸附单因素实验

1.3.1 炭化温度对吸附的影响

在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)条件下,各称取 0.20 g 的 P300, P400, P500, P600 于一系列 150 mL 锥形瓶,加入 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 Ni(II)溶液,密封,然后置于恒温摇床中振荡,转速 200 r/min,分别在震荡时间为 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24 h 时,取出对应时间的样品,取其上清液,用紫外分光光度法测定 Ni(II)质量浓度。

1.3.2 pH 对吸附的影响

将体积为 100 mL,质量浓度为 20 mg/L 的 Ni(II)溶液于 150 mL 锥形瓶中,分别用 HCl 或 NaOH 把溶液 pH 调节成 1~8 之间不同的值,各加入 0.2 g 的最佳炭化温度下的吸附剂,25 $^{\circ}\text{C}$, 200 r/min 下震荡 24 h,测定清液中 Ni(II)质量浓度。

1.3.3 投加量对吸附的影响

于 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 Ni(II)溶液中分别投加不同质量的吸附剂,在最佳 pH,25 ℃,200 r/min 下震荡 24 h,测定清液中 Ni(II)质量浓度及计算去除率。

1.3.4 温度对吸附的影响

于 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 Ni(II)溶液中加入最佳投加量、最佳炭化温度下的吸附剂,分别在吸附温度为 15,25,35,45 ℃时,最佳 pH、转速 200 r/min 下震荡 24 h,测定清液中 Ni(II)质量浓度。

1.3.5 Cd(II)对吸附的影响

在实际含镍废水中,可能存在多种重金属复合污染,溶液中的其他重金属可能会干扰到 Ni(II)的去除效率,因此本部分将简单模拟在 Ni(II),Cd(II)废水中,不同 Cd(II)质量浓度下,吸附剂对 Ni(II)的吸附情况。分别向 50 mL 质量浓度为 40 mg/L 的 Ni(II)溶液中加入 50 mL 质量浓度分别为 0,10,20,40 mg/L 的 CdCl₂溶液,混合后,Ni(II)与 Cd(II)的质量浓度都稀释一倍,Ni(II)的质量浓度仍是 20 mg/L,Cd(II)的质量浓度分别为 0,5,10,20 mg/L。在上述的最佳炭化温度、最佳 pH、最佳投加量、最佳吸附温度条件下,转速 200 r/min 下震荡 24 h,考察镍、镉离子共存体系下,生物炭对 Ni(II)的吸附容量与 Cd(II)质量浓度的关系。

1.4 动力学实验

在上述的最佳单因素条件,即最佳炭化温度、最佳 pH、最佳投加量、最佳吸附温度、最佳 Cd(II)质量浓度、转速 200 r/min 条件下,分别在各吸附剂的吸附饱和时间内取不同的时间点,吸附处理 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 Ni(II)溶液。所得数据用于吸附动力学及模型拟合分析。

1.5 吸附等温线的测定

分别称取 0.2 g 吸附剂于一系列 150 mL 锥形瓶中,加入上述最佳 pH 值的具有一定质量浓度梯度(10~100 mg/L)的 Ni(II)溶液 100 mL,密封放入 15,25,35 ℃的振荡器中 200 r/min 振荡至吸附平衡,计算吸附量。

2 结果与讨论

2.1 单因素对吸附的影响

2.1.1 炭化温度的影响

从图 1 可以得出,在不同的炭化温度下制备的大豆秸秆生物炭对 Ni(II)的吸附量是不同的,P300,P400,P500,P600 的饱和平衡吸附量分别为 5.75, 7.9, 9.33, 8.5 mg/L。在 300~500 ℃时,随着炭化温度的升高,对镍离子的吸附量也增大,这是因为随着炭化温度的升高,秸秆的微孔变形程度加剧,增大了表面粗糙程度,孔道效应更易发挥,从而提高了吸附性能。当温度超过 500 ℃时,吸附量随着炭化温度增加而减少,原因如下:一是 Ni(II)可能与生物炭表面的官能团发生络合作用而被吸附在生物炭上,但是随着热解温度的升高,生物炭表面的 H 和 O 元素逐渐逸出,相应的表面官能团数量也会减少^[11],因此削弱了 Ni(II)在生物炭上的吸附;二是当热解温度升高到一定程度后,生物炭的内部孔隙对重金属的吸附贡献达到最大,从而达到表面吸附的最大值。此时如果再升高热解温度,生物炭的 Ni 吸附量反而降低。这种现象在其他文献中也有报道,只是发生吸附趋势变化的温度不同,如胡麻油渣生物炭和油菜油渣炭在 400 ℃时即发生这个转变^[12],本研究中大豆秸秆生物炭在 500 ℃时发生转变,表明这个转变温度受烧制材料性质的影响^[13]。

炭化温度不仅影响饱和和吸附量,而且影响吸附的速度,在 300,400 ℃时生物炭在 8 h 达到吸附平衡,而当温度升到 500,600 ℃时,平衡时间缩短到 6 h,在开始吸附的 15 min 后,P500 的吸附量达到 4.75 mg/L,达到饱和和吸附量的 51%,是 P300(1.38 mg/L)的 3 倍。因为炭化温度的提高使生物炭的粗糙度加大,比表面积增大,增加了更多的吸附位点,也就表现为 P500 生物炭无论从吸附量还是吸附速度上都优于其他温度下制备

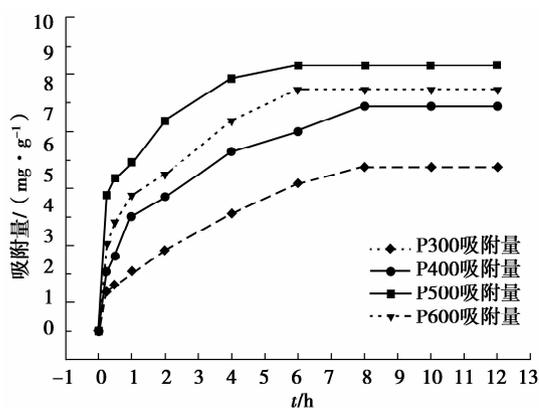


图 1 炭化温度对吸附量的影响

Fig.1 Effect of carbonization temperature on Ni(II) adsorption capacity

的生物炭,所以本研究选择 500 ℃下的制得的炭黑材料进行下一步研究。

为保证达到吸附平衡和实验时间的方便,其他所有吸附实验作用时间都确定为 24 h。

2.1.2 pH 的影响

实验的最高 pH 值定为 8,是因为很多学者研究表明,在碱性环境下,金属离子会形成氢氧化物沉淀,Ni(II)会生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,表观上造成吸附量大幅度增加的假象。

图 2 为溶液 pH 值对 Ni(II)吸附量的影响曲线。pH 从 2 升到 7,大豆秸秆生物炭对 Ni(II)吸附容量从 0 增长到 8.6 mg/L,可见,pH 对吸附量有显著地影响。在低 pH 值下,金属离子呈现阳离子状态,溶液中的 H^+ 与 Ni(II)形成竞争吸附,此时溶液中大量的 H^+ 与 Cu^{2+} 竞争生物炭表面有限的结合位点,另外在酸性条件下,由于生物炭中羟基、羧基等酸性官能团中的氢与 Ni(II) 产生静电斥力,Ni(II)就不容易与生物炭上的活性位点结合或者活性官能团配位,所以吸附量较低。随着 pH 的升高, H^+ 与 Ni(II)的竞争减弱,生物炭上正电荷的减少也使正在被吸附的金属离子的排斥力减弱^[14],利于吸附;随着 pH 值的增大,溶液中镍离子的存在形式也在发生改变,由于 Ni(II)的部分水解,会形成 $\text{Ni}(\text{OH})^+$,这时溶液中镍主要以 $\text{Ni}(\text{OH})^+$ 的形式被吸附;当 pH 从 7 到 8,去除率有较大的提高,这是由于在 pH 为 8 时,溶液中的 Ni^{2+} 已经很少,主要为 $\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$,有学者测定在 $\text{pH} > 8.3$ 时,Ni(II) 会生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀^[15]。PH 为 8 时,吸附剂对重金属离子不仅起到吸附作用,还起到晶种作用,加速氢氧化物沉淀的沉降,从而在沉降过程中发生共沉淀作用,表现出来的吸附性能一般有较大的提高^[16-18]。

本课题主要研究生物炭的吸附作用对溶液中 Ni(II)的去除,所以选择 $\text{pH} = 7$ 为其他吸附实验 pH 值,并且认为 pH 为 7 时大豆秆吸附剂具备对 Ni(II)的最佳吸附性能。

2.1.3 投加量的影响

从图 3 中可以得出,随着投加量的增加,溶液中 Ni(II)的去除率在逐渐增加,在 0.2 g 之前去除率增加幅度较大,当投加量继续增加时,去除率增加变得缓慢,基本维持在 90%左右。而吸附剂的吸附容量随着投加量的增加在不断减小,投加量从 0.05 g 增加到 0.40 g 时,吸附容量从 16.48 mg/L 减小为 4.60 mg/L。这是因为吸附剂的投加量少时,溶液中的金属离子充足,吸附剂上的吸附点位被充分利用,这样每单位的吸附剂的吸附量就比较高,当吸附剂超过一定量时,金属离子的去除率已经很高,再增加投加量,吸附剂上的吸附点位就空余出来,单位吸附剂的吸附量也就降下来了。从 Ni(II)的去除率和吸附剂的吸附容量综合考虑,0.20 g 是最佳的吸附条件,以下的研究也在投加量为 0.2 g 的条件下进行。

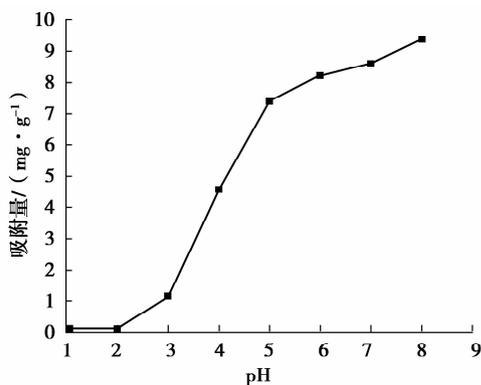


图 2 pH 值对吸附量的影响

Fig.2 Effect of pH on Ni(II) adsorption capacity

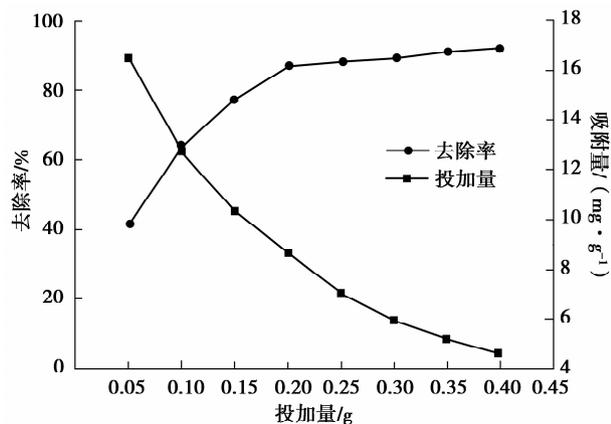


图 3 投加量对吸附量的影响

Fig.3 Effect of the dosage on Ni(II) adsorption capacity

2.1.4 温度的影响

图 4 为 P500 生物炭在吸附温度为 15,25,35,45 ℃时在饱和吸附时间,最佳 pH 即 7,最佳投加量 0.2 g 的条件下,对 100 mL 的 20 mg/L 的 Ni(II)溶液的吸附情况。

从图 4 中可以看出,温度的升高是有利于吸附的,生物炭的去除率随着温度的升高而上升,从 15 ℃到 25 ℃去除率提升了 6.9%,而后提升很少,温度对生物炭吸附 Ni(II)的影响不够显著,25,35,45 ℃的去除率

都在 86% 以上,所以从成本考虑,选择常温 25 °C 最为最佳吸附温度是比较合适的。

2.1.5 Cd(II)的影响

从图 5 可以看出,随着 Cd(II)质量浓度的增加,Ni(II)的吸附容量在减小,这是因为 Cd(II)与 Ni(II)存在竞争关系,吸附剂上的吸附位点是固定的,Cd(II)占据了部分点位而使 Ni(II)的吸附量下降。在 Cd(II)0, 5,10,20 mg/L 质量浓度下的 Ni(II)的吸附容量依次下降了 0,2.61,3.63,3.97,4.32,4.61,5.11 mg/g,可以看出,在 Cd(II)质量浓度小于 10mg/L 时,Cd(II)对 Ni(II)的吸附影响较大,当随着 Cd(II)质量浓度升高,甚至超过 Ni(II)时,生物炭依然对 Ni(II)有一定的吸附量,Ni(II)的吸附量下降缓慢,这说明,在高质量浓度的 Cd(II)存在下 P500 生物炭对 Ni(II)仍有吸附作用。

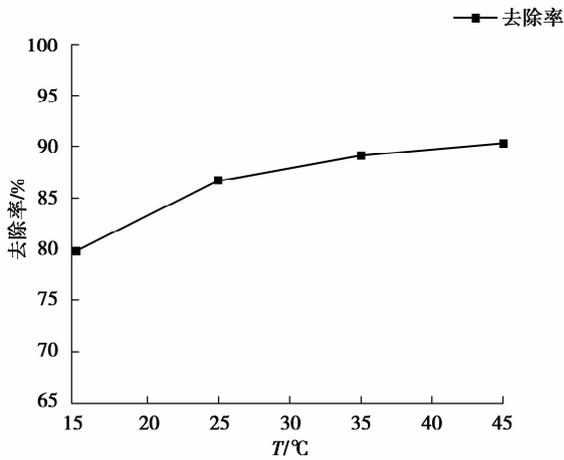


图 4 溶液温度对吸附效果的影响

Fig.4 Effect of the temperature on Ni(II) adsorption result

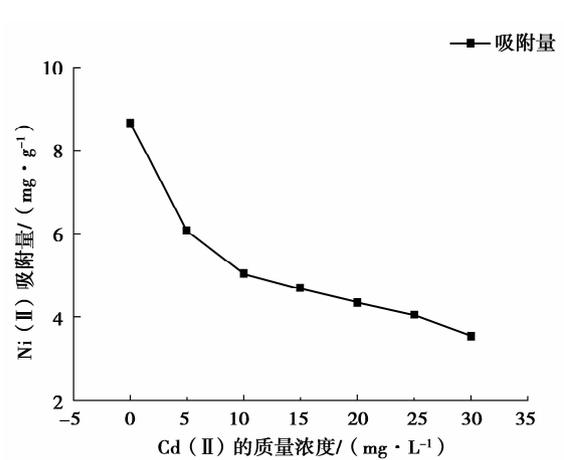


图 5 Cd(II)质量浓度对吸附效果的影响

Fig.5 Effect of the Cd(II) on Ni(II) adsorption result

2.2 吸附动力学

通过以上的单因素分析,生物炭的最佳吸附条件为炭化温度 500 °C, pH=7,投加量 0.2 g,温度 25 °C, Cd(II)质量浓度 0 mg/L,在此条件下,进行吸附动力学研究。

从图 6 曲线可以看出,在刚开始吸附的前 15 min,有较高的吸附速度,在图上表现为陡峭的直线,Ni(II)的吸附容量为 4.41 mg/L,达到饱和吸附量的 50.9%,而后速度逐渐减慢,6 h 后,吸附量不在增加,吸附剂达到饱和吸附量。在吸附初期,生物炭表面的吸附位点是最丰富的,Ni(II)极易与这些活性位点相互作用而吸附在表面,溶液与生物炭之间的浓度梯度也促使金属离子向生物炭的迁移,所以在刚开始的十分钟表现出较高的吸附速度,随着反应进行,生物炭上的吸附位点越来越也少,生物炭表面积累的 Ni(II)越来越多,表面大量的正电荷会对溶液中游离的 Ni(II)有排斥力,而且作为吸附动力的浓度梯度也越来越小,这都使生物炭的吸附速度减缓。此外研究认为速度减缓与颗粒内部扩散速度相对较慢有关^[19]。

根据图 6 中的数据,利用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行数据拟合,拟合的具体参数见表 1。

表 1 生物炭吸附 Ni(II)的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of adsorption of Ni(II) onto biochars

参数	动力学模型	
	准一级动力学 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	准二级动力学 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
实验 $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	8.67	8.67
计算 $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	6.215	9.064
吸附速率常数 K / h^{-1}	$K_1 = 0.6615$	$K_2 = 0.2480$
相关系数 R^2	0.9516	0.9988

从表 1 中可以看出,准一级动力学与准二级动力学拟合的相关系数分别为 0.951 6,0.998 8,并且准二级动力学模型计算的平衡饱和吸附量 q_e 与实验所测较接近,所以准二级动力学方程能很好的描述大豆秸秆生物炭对 Ni(II) 的吸附过程。

2.3 吸附等温线

由图 7 可知,镍离子的吸附容量随着溶液离子浓度的升高而增大,这是因为在高质量浓度金属离子溶液中,较大的质量浓度梯度促使吸附质能够吸附更多的金属离子,而且溶液质量浓度较大使反应向着质量浓度减小的方向(即金属离子被吸附的方向)进行。从图 7 还可得出随着吸附温度的升高,吸附量也增大,但是在低质量浓度下,这种影响不显著,因为在低质量浓度下,吸附质上有较多的吸附位点来吸附较少的重金属离子,去除率比较高,温度是次要影响因素,这与单因素试验中在 20 mg/L 质量浓度下得出的结果是一致的。在室温 25 °C,10 mg/L 的镍溶液在生物炭吸附 Ni(II) 后的质量浓度为 0.837 mg/L,小于 1 mg/L,达到国家排放标准^[20],因此可以利用生物炭适吸附低质量浓度的 Ni(II) 废水,质量浓度高的废水也可以通过稀释来提高净化效率。

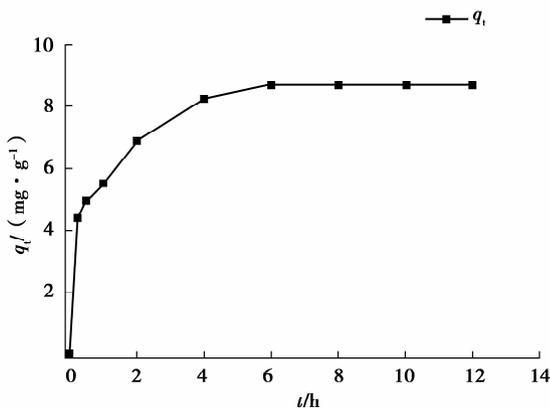


图 6 Ni(II) 吸附量与吸附时间的关系

Fig.6 The relationship between Ni(II) adsorption capacity and adsorption time

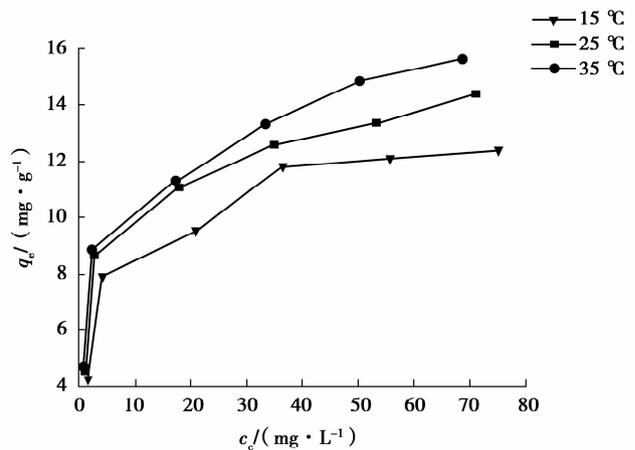


图 7 多种温度下 Ni(II) 吸附量与平衡质量浓度之间的关系

Fig.7 The relationship between equilibrium concentration and adsorption capacity of Ni(II) at various temperatures

为研究生物炭对 Ni(II) 的吸附机理,采用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程对图中的实验数据进行拟合得到图 8 和图 9,拟合结果见表 2。

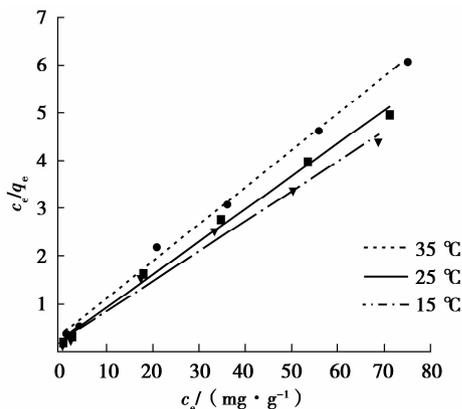


图 8 多种温度下 Langmuir 模型的拟合直线

Fig.8 Fitted line of Langmuir model at various temperatures

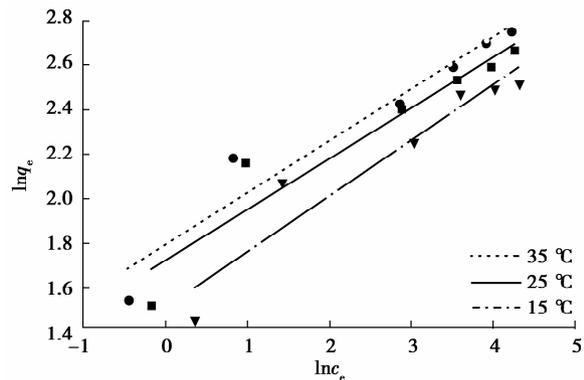


图 9 多种温度下 Freundlich 模型的拟合直线

Fig.9 Fitted line of Freundlich model at various temperatures

表 2 Langmuir 和 Freundlich 型等温线拟合结果(室温(25±2) °C 下,24 h,100 mL 溶液,0.2 g 吸附剂)
Table 2 Langmuir and Freundlich model parameters for adsorption of Ni(II)(room temperature(25±2) °C ,
24 h, 100 mL solution, 0.2 g adsorbents)

等温模型	温度/°C	参数	拟合方程	R ²
Langmuir 模型 $\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b}$	15	$b=0.253\ 0$ $q_m=12.99$	$y=0.077\ 2x+0.304\ 0$	0.995 6
	25	$b=0.293\ 5$ $q_m=14.56$	$y=0.068\ 7x+0.234\ 0$	0.992 9
	35	$b=0.267\ 8$ $q_m=15.87$	$y=0.063\ 0x+0.235\ 3$	0.988 8
Freundlich 模型 $\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln k_f$	15	$n=4.022\ 5$ $K_f=4.552\ 6$	$y=0.248\ 6x+1.515\ 7$	0.891 6
	25	$n=4.380\ 2$ $K_f=5.601\ 3$	$y=0.228\ 3x+1.723$	0.897 5
	35	$n=4.288\ 2$ $K_f=5.964\ 3$	$y=0.233\ 2x+1.785\ 8$	0.924 7

从图 8 和 9 和表 2 知,Langmuir 模型能更好的描述生物炭对 Ni(II)的吸附行为。在 3 种温度下的 R² 分别都超过了 0.98,并且得到的饱和和吸附量 q_m 分别为 12.99,14.56,15.87 mg/g。根据 Langmuir 模型,在吸附的过程中,假设其均匀的表面各处具有的吸附能力是一样的,当吸附达到平衡时,吸附量达到最大。同时根据吉布斯方程得到的 ΔG 在 3 种温度下分别为 -13.249,-14.077,-14.314 kJ/mol,都为负值说明吸附过程是自发进行的。

2.4 生物炭吸附剂的扫描电镜

扫描电镜(图 10)显示,炭化对于秸秆粉末的表面形貌影响较大。炭化后的大豆秸秆表面孔束结构增多,每个束状孔道壁上又分布着丰富的小孔,孔隙变得清晰通透,孔隙中不再有薄膜所堵塞,从图中还可以看到许多孔壁烧蚀坍塌,结构的粗糙程度加剧,这是因为在高温下,生物质材料表面的孔壁极易被烧蚀,而且秸秆内部能量骤然释放出来,冲出了许多孔道,秸秆内部结合水等物质在高温下也冲逸出来,残留下这样的孔道结构,这些都使秸秆结构的变得粗糙多孔,比表面积、微孔面积增大,吸附位点增多,有利于大豆秸秆吸附重金属离子。通过实验,大豆秸秆原材料对 100 mL 质量浓度为 20 mg/L Ni(II)在最佳条件下的吸附量只有 3.41 mg/g,而生物炭吸附量为 8.67 mg/g,炭化后的吸附量明显增大。

3 结 论

1)在一定范围内,Ni(II)吸附量随炭化温度的升高而增大,但超过界限再提升温度,吸附量反而降低;pH 对吸附量影响较大,酸性条件不利于吸附,碱性条件下 Ni(II)易发生沉淀;随着投加量的增加,Ni(II)去除率增加,但吸附容量减小;吸附量随温度的升高而增大;在高 Cd(II)质量浓度下生物炭对 Ni(II)仍有一定的吸附作用。

2)Ni(II)质量浓度为 20 mg/L 时,最佳的吸附条件是炭化温度 500 °C,pH 为 7,投加量 0.2 g,溶液温度 25 °C,Cd(II)质量浓度 0 mg/L,此条件下大豆秸秆生物炭对 Ni(II)的吸附量为 8.67 mg/L。此条件下进行吸附动力学研究表明,准二级动力学方程能很好的描述大豆秸秆生物炭对 Ni(II)的吸附过程。

3)通过吸附等温线知,镍离子的吸附容量随着溶液离子质量浓度的升高而增大,室温下饱和吸附量达 14.38 mg/L,Langmuir 模型能更好的描述生物炭对 Ni(II)的吸附行为,吸附过程是自发进行的。

4)炭化使得大豆秸秆的吸附量由 3.41 mg/g 提高到 8.67 mg/g,结合 SEM 电镜扫描分析表明,炭化使得孔隙增多,微孔变形,结构更加粗糙,提高了大豆秸秆材料的吸附性能。

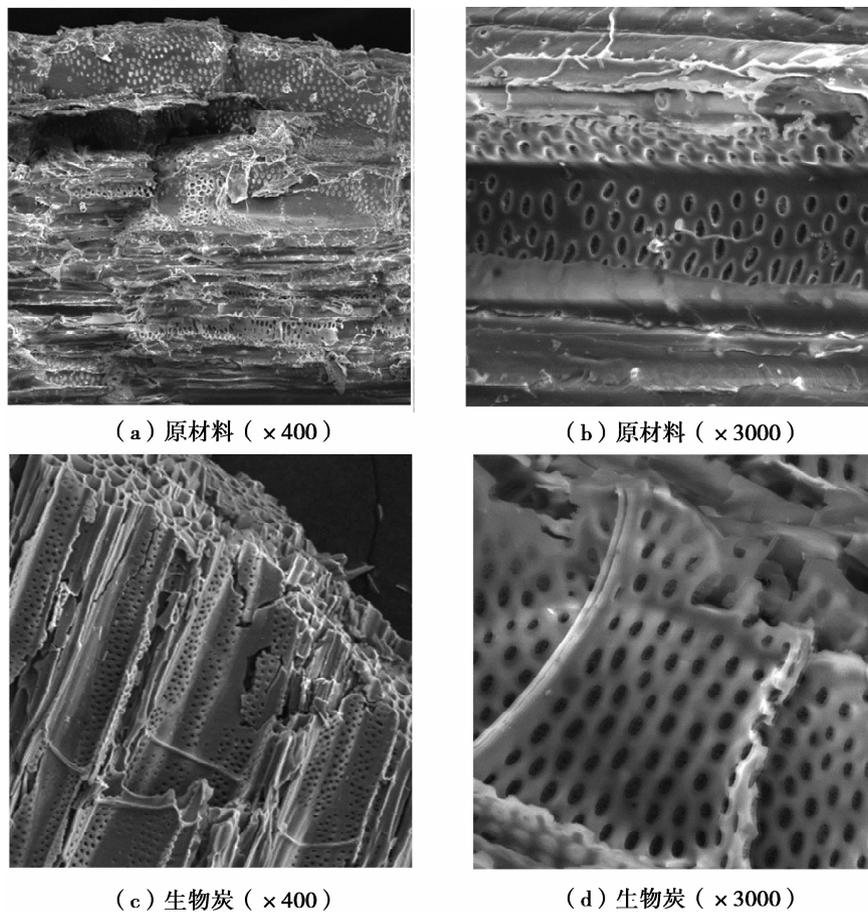


图 10 秸秆原材料与生物炭的扫描电镜形貌

Fig.10 SEM images of raw straw material and biochar

参考文献:

- [1] Jarup L. Hazards of heavy metal contamination[J]. British Medical Bulletin, 2003, 68(486):167-182.
- [2] Mozaffarian D, Rimm E B. Fish intake, contaminants, and human health: evaluating the risks and the benefits[J]. The Journal of the American Medical Association, 2006, 296(15): 1885-1899.
- [3] 曹翠萍,王雪莉.重金属-镍对人体健康的危害及预防[J].中国现代药物应用,2013,7(9):78-79.
CAO Cuiping, WANG Xueli. Harm and prevention of heavy metal-nickel on human health[J]. Chinese Journal of Modern Drug Application, 2013, 7(9): 78-79. (in Chinese)
- [4] 戴文灿,周发庭.电镀含镍废水治理技术研究现状及展望[J].工业水处理,2015,35(7):14-18.
DAI Wencan, ZHOU Fating. Research status and prospect of electroplating nickel-containing wastewater treatment technology[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(7): 14-18. (in Chinese)
- [5] 张佳东.中国镍资源安全评价[D].北京:中国地质大学(北京),2013.
ZHANG Jiadong. China Nickel Resources Safety Evaluation[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013. (in Chinese)
- [6] Feng X. Comparison of biosorbents with inorganic sorbents for removing copper(II) from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(10): 3105-3109.
- [7] Dong X, Ma L Q, Li Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 909-915.
- [8] Mohan D, Pittman C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: a critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1/2): 1-53.
- [9] 蒋艳艳,胡孝明,金卫斌.生物炭对废水中重金属吸附研究进展[J].湖北农业科学,2013,52(13):2984-2988.

- JIANG Yanyan, HU Xiaoming, JIN Weibinn. Advances on absorption of heavy metals in the waste water by biochar[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2013, 52(13): 2984-2988. (in Chinese)
- [10] 张继义,蒲丽君,李根.秸秆生物炭吸附剂的制备及其吸附性能[J].农业工程学报,2011(S2):104-109.
ZHANG Jiyi, PU Lijun, LI Gen. Preparation of biochar adsorbent from straw and its adsorption capability [J]. Transactions of the CSAE, 2011(S2): 104-109. (in Chinese)
- [11] 石夏颖.油料作物生物炭的制备、表征及其对 Cr(VI)和 Cu(II)的吸附性能研究[D].兰州:兰州交通大学,2014.
SHI Xiaying. Preparation and characterization of biochars derived from oil crops and its adsorptive properties for Cr(VI) and Cu(II)[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014. (in Chinese)
- [12] 吴敏,宁平,吴迪.滇池底泥制备的生物炭对重金属的吸附研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2013, 38(2): 102-106.
WU Min, NING Ping, WU Di. Heavy metal sorption characteristics of biochars derived from Dianchi lake sediment[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2013, 38(2): 102-106. (in Chinese)
- [13] Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 24(3): 497-505.
- [14] Baes C F, Mesmer R E. The hydrolysis of cation[M].[S.l.]: Wiley, 1976.
- [15] Elliott H A, Huang C P. Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates[J]. Water Research, 1981, 15(7):849-855.
- [16] Ajmal M, Khan A H, Ahmad S, et al. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes[J]. Water Research, 1998, 30(10):3085-3091.
- [17] Larous S, Meniai A H, Lehocine M B. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust[J]. Desalination, 2005, 185(1):483-490.
- [18] 高俊发.水环境工程学[M].北京:化学工业出版社,2003.
GAO Junfa. Water environmental engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [19] 冯雪冬,马艳飞,卢杰.竹炭对废水中 Ni(II)的吸附性能研究[J].非金属矿,2012,35(2):63-65.
FENG Xuedong, MA Yanfei, LU Jie. Study on characteristics of bamboo charcoal adsorbing Ni(II) from wastewater[J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35(2): 63-65. (in Chinese)

(编辑 郑洁)