

朱灵峰, 何怡雪, 张昊, 等. 锰改性玉米秸秆生物炭吸附去除 1,4-苯醌[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(3): 570-574.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2016.03.013

锰改性玉米秸秆生物炭吸附去除 1,4-苯醌

朱灵峰, 何怡雪, 张昊, 王庆同, 李月飞, 耿悦, 谷一鸣, 孙倩, 陈洁, 李国亭

(华北水利水电大学环境与市政工程学院, 河南 郑州 450045)

摘要: 采用恒温批处理平衡法研究生物炭热解温度、吸附剂质量、吸附质溶液初始 pH 值对锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的影响, 并进行了动力学和热力学分析。经 $MnSO_4$ 改性的玉米秸秆生物炭明显提高了对 1,4-苯醌的吸附去除能力, 同时热解温度的升高能大幅度提高其吸附能力, 当吸附剂质量为 20 mg 时, 1,4-苯醌的吸附量和去除率为最佳值。pH=8.0 时吸附量最高, 达到 75.977 mg/g。准二级动力学模型能够更好地描述该吸附过程, 其控制步骤为化学吸附。等温吸附试验结果表明, 锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的机理主要以多分子层吸附为主, 伴随表面单分子层吸附。

关键词: 锰; 玉米秸秆生物炭; 1,4-苯醌; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: X712 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2016)03-0570-05

Adsorptive removal of 1,4-benzoquinone by Mn-modified cornstalk biochar

ZHU Ling-feng, HE Yi-xue, ZHANG Hao, WANG Qing-tong, LI Yue-fei, GENG Yue, GU Yi-ming, SUN Qian, CHEN Jie, LI Guo-ting

(School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

Abstract: The effects of pyrolyzation temperatures, adsorbent mass and the original solution pH on the adsorption of 1,4-benzoquinone by Mn-modified cornstalk biochar were studied, and adsorption kinetics and isotherms were analyzed as well. The modification by $MnSO_4$ obviously improved the adsorption performance of cornstalk biochar, and an increase in the pyrolytic temperature enhanced the removal performance as well. The biochar presented the highest adsorption capability and removal rate at 20 mg of dosage. The adsorption capacity at pH=8.0 of adsorbate solution was the highest, reaching 75.977 mg/g. The pseudo-second order kinetic model fit the kinetics better, indicating a chemisorption process during the adsorption. Isotherm study demonstrated a dominant multi-molecular layer adsorption accompanied by a monomolecular layer adsorption.

Key words: Mn; cornstalk biochar; 1,4-benzoquinone; adsorption; kinetics; isotherm

生物炭是农业废弃物等生物质在缺氧或无氧条

件下, 热解(一般 $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$)制备的富碳固体材料^[1]。生物炭在制备过程中形成大量稳定的、高度芳香化的多孔结构, 微孔结构发达, 比表面积大, 并且表面含有大量的官能团如羰基、羧基、酚羟基、内酯基等, 因此具有较强的吸附能力, 能吸附去除水体、土壤或沉积物中的金属离子及有机污染物等^[2], 被广泛应用于土壤修复、污水处理和空气净化领域的研究。

收稿日期: 2015-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378205); 华北水利水电大学大学生创新实验计划项目(HSCX2014054)

作者简介: 朱灵峰(1958-), 男, 河南内乡人, 博士, 教授, 主要从事环境污染技术研究。(Tel) 13523034557; (E-mail) zhulingfeng@ncwu.edu.cn

秸秆、杂草、木屑、畜禽粪便等许多农林废物可用于制备生物炭^[3],其中农业秸秆产量巨大,是主要的原料之一^[4]。将农作物秸秆用于制备生物炭吸附材料是农业废弃物高效利用的一个有效方法,不仅能够解决农业废弃物污染环境的问题,还能够高效利用农业废弃物。

将秸秆生物炭材料用作吸附剂吸附去除有机污染物的研究已多有报道,如张继义等^[5]采用小麦秸秆生物炭吸附去除水中硝基苯,张鹏^[6]研究了生物炭对农药中西维因和阿特拉津的吸附,郎印海等^[7]研究了生物炭对五氯酚的吸附等。高级氧化过程会产生1,4-苯醌等高毒性中间氧化产物。生物炭可以吸附去除水中高毒性中间氧化产物,但是,和活性炭相比,制备成本较低的生物炭材料吸附剂的吸附容量相对不高,如何提高生物炭材料的吸附性能是生物炭吸附剂广泛应用中需要解决的问题。锰的氧化物因其丰富的羟基化官能团而具有优异的吸附性能^[8-9],本研究通过MnSO₄改性提高玉米秸秆生物炭材料的吸附性能,将其用于高级氧化过程所产生的高毒性1,4-苯醌的吸附去除。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用玉米秸秆采自郑州郊区。1,4-苯醌(化学纯,北京化学试剂总公司生产),MnSO₄(分析纯,北京化学试剂总公司生产),盐酸(开封市芳晶化学试剂有限公司生产),氢氧化钠(天津津东天正精细化学试剂厂生产)。

1.2 仪器与设备

FA1004型电子分析天平(上海佑科仪器仪表有限公司生产),UV mini1240紫外可见分光光度计(日本岛津公司生产),ZH-D全温振荡器(江苏金坛市精达仪器制造有限公司生产),pHS-2C型酸度计(上海大中分析仪器厂生产),FN101-加热鼓风恒温干燥箱(湘潭华丰仪器制造有限公司生产)。

1.3 试验方法

1.3.1 玉米秸秆生物炭的制备 将玉米秸秆洗净,干燥后粉碎,过100目筛,装入密封袋中备用。称取一定量的玉米秸秆颗粒,按照固液体积比1:10加入0.01 mol/L的MnSO₄溶液中,浸渍24 h。浸渍后的玉米秸秆颗粒经抽滤分离后,在80℃温度下在烘箱中烘24 h。分别在100℃、200℃、300℃、400

℃、500℃和600℃温度下,将烘干后的玉米秸秆颗粒与未改性的玉米秸秆颗粒采用限氧生物炭化法处理2 h^[10-11]。制得的生物炭样品分别标记为BC100、BC200、BC300、BC400、BC500和BC600。

1.3.2 吸附试验 取一定量(20 mg、40 mg、60 mg、80 mg、100 mg、120 mg、140 mg、160 mg)的生物炭于锥形瓶中,加入50 mg/L的1,4-苯醌溶液,放入恒温振荡器中于150 r/min转速下振荡24 h,1,4-苯醌吸附达到平衡后,取出适量溶液经孔径0.45 μm的滤膜过滤后,在254 nm处用UVmini-1240紫外可见分光光度计测定其吸光度,根据朗伯-比尔定律,用标准曲线法计算1,4-苯醌的吸附量(q_e)和去除率 r ^[5]。

$$q_e = [V \times (C_0 - C_e)] / m \quad (1)$$

$$r = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 :吸附前1,4-苯醌的浓度(mg/L); C_e :吸附平衡时1,4-苯醌的浓度(mg/L); m :吸附剂的质量(g); V :溶液体积(L)。

1,4-苯醌溶液的pH用NaOH或HCl的稀溶液调节为3~11。

2 结果与分析

2.1 热解温度对玉米秸秆生物炭吸附性能的影响

研究发现温度会影响生物炭的空隙结构、比表面积和吸附特性^[12]。如图1所示,无论是浸渍MnSO₄的玉米秸秆还是原始的生物炭,均在100~600℃的温度下热解,所制备的生物炭对1,4-苯醌的吸附量均随着热解温度的升高而提高。同时,负载在玉米秸秆上的MnSO₄经热解处理后,会生成锰的氧化物,锰元素处于较低价态,还原性较强,会提供一个更加缺氧的环境,利于玉米秸秆的限氧热解和生物炭的形成。虽然所负载的锰氧化物会随着热解温度的提高而有所不同,负载MnSO₄的玉米秸秆生物炭对1,4-苯醌的吸附量均随制备温度的升高而增大,说明制备温度是影响生物炭比表面积和孔隙率的主要因素。本试验选取600℃热解的锰改性玉米秸秆生物炭用于后续试验研究。

2.2 吸附剂质量对吸附的影响

由图2可知,当增加吸附剂质量时,1,4-苯醌的吸附量逐渐减少,而其去除率却逐渐增大,且当吸附剂质量超过100 mg后,去除率呈现出稳定不变的趋势。综合考虑1,4-苯醌吸附量和去除率相反的变化趋势,本试验取交叉点,即采用吸附剂质量为20

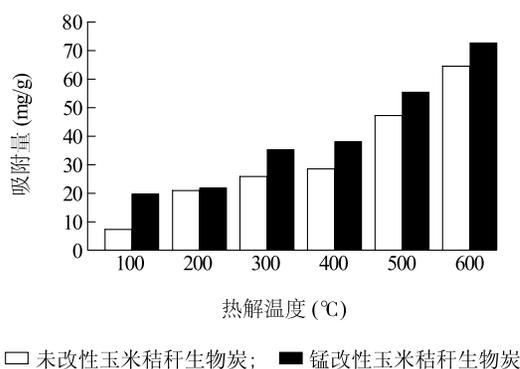


图1 热解温度对锰改性玉米秸秆生物炭吸附1,4-苯醌的影响
Fig.1 Effect of pyrolytic temperatures on the adsorption of 1,4-benzoquinone by Mn-modified cornstalk biochar

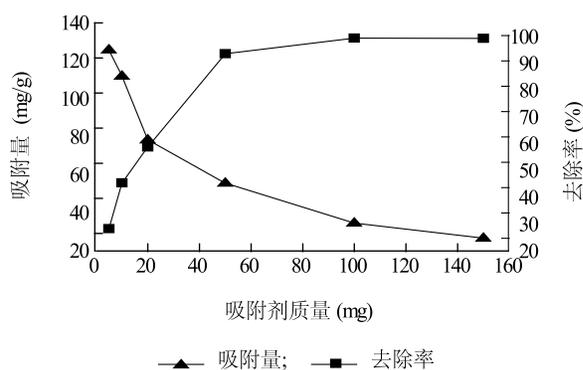


图2 吸附剂质量对1,4-苯醌的吸附量和去除率的影响
Fig.2 Effect of adsorbent mass on the adsorption capacity and removal rate of 1,4-benzoquinone by Mn-modified cornstalk biochar

mg 用于后续试验研究。

2.3 吸附质溶液 pH 对吸附的影响

溶液 pH 是影响吸附效率的重要条件,为此在 pH 为 3~11 考察了 1,4-苯醌溶液初始 pH 值对锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的影响。由图 3 可知,pH 值小于 8 时,吸附量随 pH 值增加而增大,至 pH=8 时吸附量最高,表明弱碱性环境利于 1,4-苯醌的吸附;pH 值大于 8 时,吸附量随 pH 值增加而急剧减小。由于生物炭具有负电性^[13],同时在生物炭上负载的锰氧化物随着溶液 pH 值的提高其负电性也会不断增强,而 1,4-苯醌是非极性或具有弱极性,静电作用在吸附过程中并不占主导地位,导致溶液 pH 条件只能在一定程度上影响吸附。考虑实际情况,在后续试验中溶液 pH 值控制在 7。

2.4 动力学分析

为了解锰改性玉米秸秆生物炭对 1,4-苯醌的

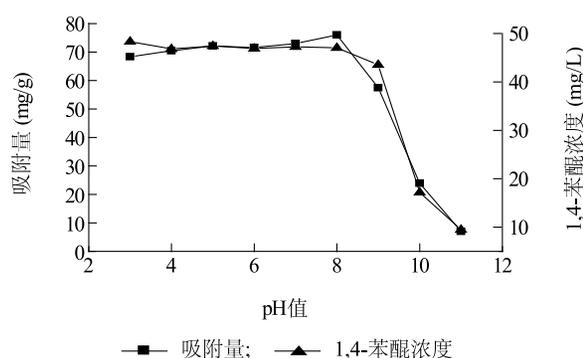


图3 反应 pH 条件对 1,4-苯醌浓度和锰改性玉米秸秆生物炭吸附量的影响

Fig.3 Effect of solution pH on the concentration of 1,4-benzoquinone and adsorption capacity by Mn-modified cornstalk biochar

吸附机制,采用线性准一级和准二级动力学模型进行了模拟。其数学公式如下:

线性准一级动力学模型^[14]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

线性准二级动力学模型^[15]:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

式中, q_e :平衡时的吸附量(mg/g); q_t :时间 t 时的吸附量(mg/g); k_1 :准一级动力学模型的吸附速率[mg/(g·min)]; k_2 :准二级动力学模型的吸附速率[mg/(g·min)]; t :吸附时间(min)。

由图 4 和表 1 可知,线性准二级动力学更适合描述 1,4-苯醌在锰改性玉米秸秆生物炭上的吸附动力学。准二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制,因此锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的过程中化学吸附可能为吸附过程的控制步骤。

2.5 等温线拟合分析

Langmuir 模型^[16]主要假设吸附质在吸附剂固体表面是单分子层吸附,其表达式如下:

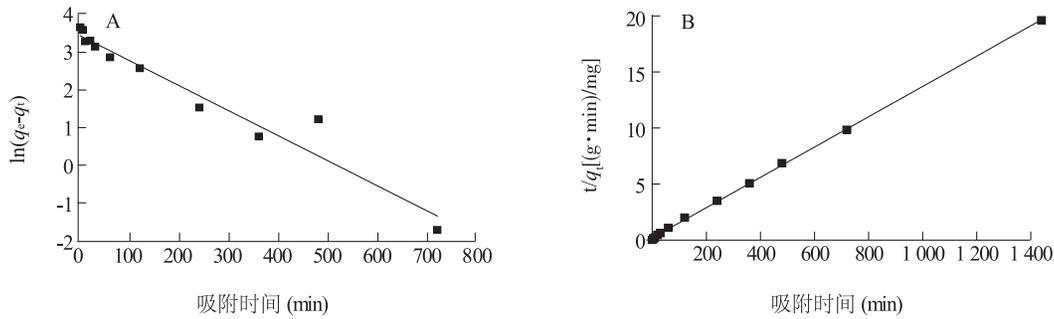
$$q_e = q_m k_L C_e / (1 + k_L C_e) \quad (5)$$

式中: k_L 为 Langmuir 常数(L/mg); q_m 为最大吸附量(mg/g)。

Freundlich 模型^[17]是根据试验规律总结得出的经验公式,适用于多分子层的吸附过程,其数学表达式如下:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: k_F 、 n 是 Freundlich 常数。



A: 线性准一级动力学拟合曲线; B: 线性准二级动力学拟合曲线。

图4 锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的线性动力学拟合曲线

Fig.4 Linear fitting of kinetic adsorption of 1,4-benzoquinone by Mn-modified cornstalk biochar

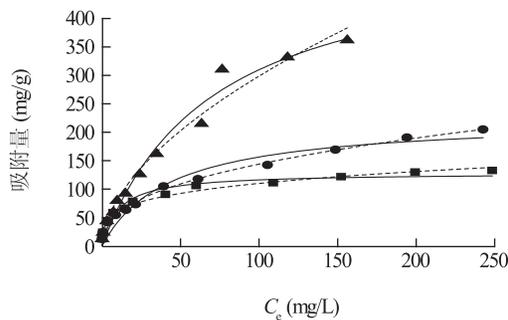
表1 锰改性 600 °C 玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的动力学拟合参数

Table 1 Kinetic parameters for 1,4-benzoquinone adsorption by Mn-modified cornstalk biochar

项目	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	q_e (mg/g)	k_1 [mg/(g·min)]	R^2	q_e (mg/g)	k_2 [mg/(g·min)]	R^2
参数	31.271	0.015	0.942	73.910	0.001	0.999

q_e 为平衡时的吸附量 (mg/g); k_1 、 k_2 为吸附速率常数。

由图 5 可知, Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温线数据拟合结果均较好。由表 2 可知, 锰改性玉米秸秆生物炭对 1,4-苯醌主要以多分子层吸附为主, 伴随表面单分子层吸附。同时, 锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的最大吸附量 q_m 随着吸附温度的升高而增加。吸附为吸热反应过程, 升高温度有利于吸附的进行。



■ 288 K; ● 298 K; ▲ 308 K; — Langmuir模型; ---- Freundlich模型

图5 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌等温线数据的拟合

Fig.5 Fitting of isotherms for the adsorption of 1,4-benzoquinone by Mn-modified cornstalk biochar with Langmuir model and Freundlich model

表2 锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的吸附等温线模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of isotherms for 1,4-benzoquinone adsorption by Mn-modified cornstalk biochar

温度 (K)	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m	k_L	R^2	k_F	n	R^2
288	128.488	0.095	0.938	34.736	3.994	0.986
298	224.370	0.023	0.948	22.909	2.505	0.996
308	531.346	0.014	0.974	22.698	1.787	0.975

q_m 为最大吸附量 (mg/g); k_L 为 Langmuir 模型常数; k_F 、 n 为 Freundlich 模型常数。

3 结论

采用限氧升温炭化法制备的锰改性玉米秸秆生物炭, 对 1,4-苯醌的吸附去除能力明显提高。随着热解温度的升高, 锰改性玉米秸秆生物炭的吸附能力大幅度提高。当吸附剂质量为 20 mg 时, 1,4-苯醌的吸附量和去除率为最佳值。pH = 8.0 时吸附量最高, 达到 75.977 mg/g。由吸附动力学分析可知, 准二级动力学模型能够更好的描述该吸附过程, 吸附过程的控制步骤为化学吸附。等温吸附试验结果表明, 锰改性玉米秸秆生物炭吸附 1,4-苯醌的机理主要以多分子层吸附为主, 伴随表面单分子层吸附。

参考文献:

- [1] 刘国成. 生物炭对水体和土壤环境中重金属铅的固持[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [2] 丁华毅. 生物炭的环境吸附行为及在土壤重金属镉污染治理中的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [3] 李程, 李小平. 生物质炭制备及不同施用量对土壤碳库和植物生长的影响[J]. 南方农业学报, 2015, 46(10): 1786-1791.

- [4] 陈再明,陈宝梁,周丹丹.水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J].环境科学学报,2013,33(1):9-19.
- [5] 张继义,李金涛,卢华涛,等.小麦秸秆生物炭质吸附剂从水中吸附硝基苯的机理[J].环境科学研究,2012,25(3):333-339.
- [6] 张 鹏.生物炭对西维因与阿特拉津环境行为的影响[D].天津:南开大学,2013.
- [7] 郎印海,刘 伟,王 慧.生物炭对水中五氯酚的吸附性能研究[J].中国环境科学,2014,34(8):2017-2023.
- [8] FEI J B, CUI Y, YAN X H, et al. Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(3): 452-456.
- [9] ZHOU J L, SUN M, YANG S Y, et al. Novel synthesis of birnessite-type MnO₂ nanostructure for water treatment and electrochemical capacitor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(28): 9586-9593.
- [10] CHUN Y, SHENG G Y, CHIOU C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [11] 陈宝梁,周丹丹,朱利中,等.生物炭质吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理[J].中国科学 B 辑:化学,2008, 38(6): 530-537.
- [12] 王 宁,侯艳伟,彭静静,等.生物炭吸附有机污染物的研究进展[J].环境化学,2012,31(3):287-295.
- [13] MAHTAB A, ANUSHKA U R, JUNG E L, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [14] LAGERGREN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24(4): 1-39.
- [15] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [16] NACERA Y, AICHA B. Kinetic model for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture [J]. *Desalination*, 2005, 185: 499-508.
- [17] FREUNDLICH H M F. Uber die adsorption in lasungen [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1906, 57: 385-470.

(责任编辑:陈海霞)