

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2018.06.013

沙棘籽生物炭对苯酚的吸附特性研究

张 娱^{1,2}, 帕合热叶·卡哈尔^{1,2}, 唐志书^{1,2}, 宋忠兴^{1,2}, 王 春³

(1. 陕西中医药大学 陕西省中药资源产业化协同创新中心, 陕西 咸阳 712083;

2. 陕西省创新药物研究中心, 陕西 咸阳 712083;

3. 陕西海天制药有限公司, 陕西 西咸新区 712000)

摘要:为促进沙棘籽的资源化利用,以沙棘籽为原材料,采用慢速热解技术分别于300、400、500℃条件下制备生物炭吸附剂(BC300、BC400、BC500),研究其去除水中苯酚的效果。吸附实验结果表明,生物炭的制备温度明显影响其对苯酚的吸附效果,3种温度制备的生物炭对苯酚的吸附能力表现为BC500>BC400>BC300。苯酚的初始浓度、吸附温度、时间等因素均影响吸附效果。45℃下苯酚初始浓度为20 mg/L时,BC500对苯酚的去除率最高,达92.1%,生物炭对苯酚的等温吸附线符合Langmuir模式和Freundlich模式。探明了沙棘籽制备生物炭吸附剂及其去除苯酚的最适条件,可为沙棘籽应用于苯酚等有机污染物的去除提供理论依据。

关键词:生物炭;沙棘籽;苯酚;吸附

中图分类号:TS 229 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2018)06-0068-05

Adsorption characteristics of seabuckthorn seed biochar on phenol

ZHANG Yu^{1,2}, PAHRIYA · Kahar^{1,2}, TANG Zhi-shu^{1,2}, SONG Zhong-xing^{1,2}, Wang Chun³

(1. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resource Industrialization,

Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang Shaanxi 712083; 2. Shaanxi Research

Centre on Discovery & Innovation of New Medicine, Xianyang Shaanxi 712083;

3. Shaanxi Haitian Pharmaceutical Co., Ltd., Xixian New Area Shaanxi 712000)

Abstract: Seabuckthorn seed was used as raw material to prepare biochar adsorbent at 300, 400 and 500℃, which were named BC300, BC400 and BC500, whose effect on removing phenol was detected. The results of adsorption experiments showed that the preparation temperature of biochar significantly affects its adsorption effect on phenol. The adsorption capacity of three kinds of biochar was BC500> BC400> BC300. In addition, the initial concentration of phenol, the temperature and time of adsorption can also affect the adsorption result. When the initial concentration of phenol was 20 mg/L and the adsorption temperature was 45℃, the removal rate of phenol was up to 92.1% by BC500. The sorption isotherm of phenol in biochar conform to Langmuir mode and Freundlich mode. The results showed the method of preparing biochar adsorbent and the optimum condition of phenol removal from aqueous solution by seabuckthorn seed dregs, thus providing a theoretical basis for removal of organic pollutants such as phenol.

Key words: biochar; seabuckthorn seed; phenol; adsorption

收稿日期:2018-07-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51679085);陕西中医药大学科研基金项目(2015PY10)

作者简介:张娱,1984年出生,女,博士。

沙棘为胡颓子科沙棘属灌木,在我国各地原为野生,50年代以来在西北和华北部分黄土高原和风沙地区作为保土固沙树种广为种植。沙棘加工制品具有较高的营养和医疗价值。随着沙棘产业不断开发,加工产生的废弃物的量也不断增长,沙棘籽榨油后的残渣目前除少部分作为动物饲料外,大多作为废物丢弃,造成了环境污染和资源的浪费。如何合理开发利用这些残渣成了亟待解决的问题。生物炭是生物质在限氧环境中,经高温热裂解后生成的固态产物,既可作为土壤改良剂,也可作为肥料缓释载体、二氧化碳封存剂等,已广泛应用于固碳减排、水源净化、重金属吸附、土壤改良等,可在一定程度上为气候变化、环境污染、土壤功能退化等全球关切的热点问题提供解决方案^[1-2]。生物炭在治理环境污染方面有巨大潜力,并且原料来源广泛,有望作为廉价的吸附剂被广泛应用^[3-4]。

苯酚是一种重要的有机化工原料,广泛应用于医药、农药、染料、涂料、炼油等领域。苯酚属高毒物质,人体摄入一定量后会出现急性中毒症状,长期饮用被苯酚污染的水可引起头昏、瘙痒、贫血及神经系统障碍。当水中含酚大于5 mg/L时,就会使鱼中毒死亡。水体含低浓度苯酚时会影响鱼类的洄游繁殖。苯酚浓度为0.1~0.2 mg/L时,鱼肉有酚味;高浓度苯酚可引起鱼类大量死亡,甚至绝迹^[5-6]。

本研究以沙棘籽为原料,在不同热解温度下制备生物炭用来吸附水中的苯酚,研究热解温度、苯酚初始浓度、吸附温度和吸附时间对苯酚吸附效率的影响,揭示沙棘籽生物炭对苯酚的吸附特性,为沙棘籽的资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

苯酚(分析纯):购自天津市致远化学试剂有限公司;沙棘籽:取自陕西省西咸新区某制药厂。

电子天平:德国赛多利斯;紫外可见分光光度计:日本岛津;马弗炉、电热鼓风干燥箱:北京科伟永兴;水浴恒温振荡器:常州丹瑞;粉碎

机:天津鑫博得。

1.2 实验设计

设置20、30、40、50、60、70、80 mg/L 7个苯酚初始浓度梯度,研究不同温度沙棘籽生物炭对不同初始浓度苯酚的去除率。分别在25、35、45℃下进行恒温振荡吸附,研究不同吸附温度对不同温度热解沙棘籽生物炭吸附作用的影响。震荡吸附3 h,分别在5、10、20、30、45、60、90、120、150、180 min取样,检测苯酚吸附率,研究不同温度热解生物炭对苯酚的吸附率随时间的变化情况。

1.3 方法

1.3.1 生物炭的制备

沙棘籽清洗风干后用粉碎机粉碎,加盖密封在坩埚内,再置于马弗炉内,分别在300、400、500℃热解2 h后得到生物炭,分别标记为BC300、BC400、BC500。冷却至室温后,研磨过100目筛备用。

1.3.2 沙棘籽生物炭对苯酚的吸附

称取0.10 g BC300、BC400、BC500各5份,于50 mL锥形瓶中加入20 mL苯酚溶液,在恒温水浴振荡器中以转速150 r/min振荡3 h后,过0.45 μm微孔滤膜,在270 nm处测定剩余苯酚的吸光度值。

1.3.3 苯酚含量的测定

称取苯酚0.250 0 g,在棕色容量瓶中加蒸馏水定容至250 mL,得到浓度为1 000 mg/L的苯酚储备液。分别稀释此溶液至10、20、30、40、50 mg/L。于紫外可见分光光度计中在270 nm处分别测定吸收值,得回归方程 $y=0.0065x+0.0154$, $R^2=0.9999$ 。用紫外可见分光光度法($\lambda=270$ nm)测定吸附后的苯酚浓度,每组进行3个平行实验,取其平均值。计算达到吸附平衡后的苯酚吸附量 q_e 及去除率 η :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量,mg/g; C_0 和

C_e 分别为吸附前和吸附后溶液中苯酚的含量, mg/L; V 为溶液体积, L; W 为吸附剂投加量, g。

1.3.4 等温吸附模型拟合

用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合 BC300、BC400、BC500 对苯酚的吸附等温线。Langmuir 模型是理想的单分子层吸附模型, 单分子吸附公式为:

$$q_e = abC_e / (1 + aC_e) \quad (3)$$

式中: q_e 为吸附容量, C_e 为吸附平衡浓度, a 、 b 为常数。

倒数式为:

$$q_e^{-1} = (1/ab)C_e^{-1} + (1/b) \quad (4)$$

根据 Freundlich 经验式:

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

式中: K 为常数。

方程式的线性形式:

$$\lg q_e = \lg K + (1/n)\lg C_e \quad (6)$$

1.4 数据分析

实验所得数据采用 Sigmaplot 10.0 软件进行拟合。

2 结果与分析

2.1 沙棘籽生物炭对苯酚的吸附

2.1.1 苯酚初始浓度对沙棘籽生物炭去除率的影响

如图 1 所示, BC300 对苯酚的去除率随苯酚初始浓度的增加变化不大, 去除率一直在 84.5% 左右, 这可能是由于 300 °C 下热解的沙棘籽生物炭的吸附容量有限。BC400 和 BC500 对苯酚的去除率随苯酚初始浓度的增加呈逐渐降低趋势。BC400 在苯酚初始浓度为 20 mg/L 时, 对苯酚的去除率最高, 达 87.6%; BC500 在苯酚初始浓度

为 20 mg/L 时, 对苯酚的去除率最高, 达 90.5%。

不同热解温度沙棘籽生物炭对苯酚的吸附效率差异较大, 高温下热解制得的沙棘籽生物炭对苯酚的吸附率比低温制得的生物炭的要高, 500 °C 热解的沙棘籽生物炭对苯酚的吸附率最高, 其原因可能是 BC500 的微孔数量最多, 孔隙度和比表面积最大, 吸附率相应最高。

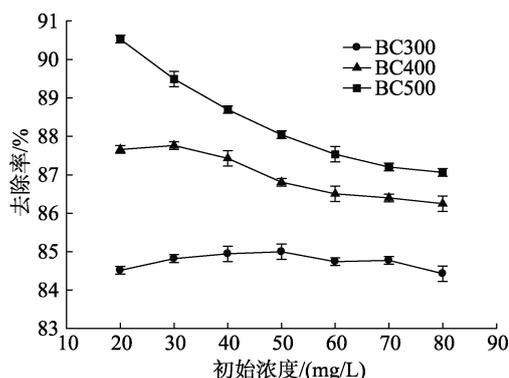


图 1 沙棘籽生物炭对不同初始浓度苯酚的去除率

2.1.2 温度对沙棘籽生物炭吸附苯酚的影响

BC300、BC400、BC500 分别在 25、35、45 °C 吸附 3 h 后的苯酚去除率见图 2。三种热解温度下的沙棘籽生物炭对苯酚的去除率随温度的升高整体上呈增加的趋势。吸附温度升高, 去除率增大, 说明吸附反应属于吸热过程, 升高温度有利于吸附的进行。从图 2 可知, 45 °C、苯酚初始浓度 50 mg/L 时, BC300 对苯酚去除率最大, 为 85%; 45 °C、苯酚初始浓度为 30 mg/L 时, BC400 对苯酚去除率最大, 为 88.4%; 45 °C、苯酚初始浓度为 20 mg/L 时, BC500 对苯酚的去除率最大, 为 92.1%。随着苯酚初始浓度的增加, BC400、BC500 对苯酚的去除率整体上逐渐降低。

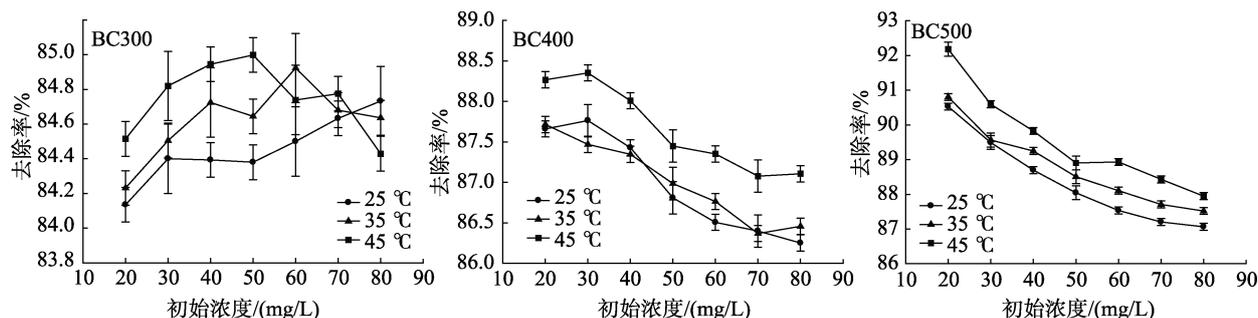


图 2 温度对沙棘籽生物炭吸附的影响

温度对苯酚的吸附有明显的影响,从整体上看,高温有利于沙棘籽生物炭吸附苯酚。在所选温度范围内,随着温度的升高,去除率逐渐增大。

2.1.3 沙棘籽生物炭对苯酚的吸附率随时间的变化

由图 3 可知,在反应开始阶段,沙棘籽生物炭对苯酚的去除率增速较快,在最开始的 120 min 内增加迅速;随着反应的进行,去除率逐渐增大,在 120 min 至 150 min 内吸附率缓慢上升,之后吸

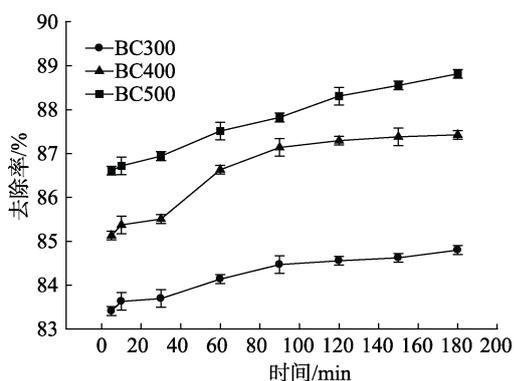


图 3 沙棘籽生物炭对苯酚的吸附率与吸附时间的关系

附过程慢慢趋于平稳;反应进行 150 min 后,延长反应时间,去除率基本保持不变;在充分振荡 180 min 后吸附反应达到平衡。在相同的吸附时间内,三种生物炭对苯酚吸附能力高低顺序为:BC500>BC400>BC300。当达到吸附平衡后,BC300 对 50 mg/L 苯酚的吸附率将近 84.5%,BC400 的吸附率接近 87%,BC500 的吸附率将近 88.5%。

2.2 吸附等温模型

由表 1 可知,不同吸附温度下沙棘籽生物炭对苯酚的吸附均符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程。Langmuir 方程中 b 代表吸附平衡常数,是吸附与解析速率常数的比值, b 值越大,表明吸附能力越大。由表 1 可见,随吸附温度的升高, b 值变大,说明高温有利于沙棘籽生物炭吸附苯酚。Freundlich 方程中吸附常数 K 反映吸附能力的强弱, K 值越大,表明吸附能力越强。由表 1 可见,随吸附温度的升高, K 值变大,说明升高温度有利于沙棘籽生物炭对苯酚的吸附。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模式吸附常数和确定系数

吸附模式	生物炭	不同吸附温度/	线性回归方程	R ²	吸附等温常数	P
Langmuir	BC300	25	$q_e^{-1} = 0.8419C_e^{-1} + 0.0123$	0.9982	a=0.01, b=81.30	<0.05
		35	$q_e^{-1} = 0.8026C_e^{-1} + 0.0094$	0.9979	a=0.01, b=106.38	<0.05
		45	$q_e^{-1} = 0.7326C_e^{-1} + 0.0019$	0.9992	a=0.002, b=526.32	<0.05
	BC400	25	$q_e^{-1} = 0.5342C_e^{-1} + 0.0097$	0.9992	a=0.02, b=103.09	<0.05
		35	$q_e^{-1} = 0.5383C_e^{-1} + 0.0089$	0.9999	a=0.02, b=112.36	<0.05
		45	$q_e^{-1} = 0.5068C_e^{-1} + 0.0089$	0.999	a=0.02, b=112.36	<0.05
BC500	25	$q_e^{-1} = 0.2982C_e^{-1} + 0.0322$	0.9878	a=0.11, b=31.06	<0.05	
	35	$q_e^{-1} = 0.3763C_e^{-1} + 0.0257$	0.9953	a=0.07, b=38.91	<0.05	
	45	$q_e^{-1} = 0.3678C_e^{-1} + 0.0245$	0.9964	a=0.07, b=40.82	<0.05	
Freundlich	BC300	25	$\lg q_e = 1.0851 \lg C_e + 0.0534$	0.9993	K=1.13, 1/n=1.085	<0.05
		35	$\lg q_e = 1.0558 \lg C_e + 0.0875$	0.9986	K=1.22, 1/n=1.0558	<0.05
		45	$\lg q_e = 0.9985 \lg C_e + 0.1439$	0.9989	K=1.39, 1/n=0.9985	<0.05
	BC400	25	$\lg q_e = 0.9162 \lg C_e + 0.289$	0.9989	K=1.95, 1/n=0.9162	<0.05
		35	$\lg q_e = 0.9013 \lg C_e + 0.2992$	0.9995	K=1.99, 1/n=0.9013	<0.05
		45	$\lg q_e = 0.9108 \lg C_e + 0.3165$	0.9986	K=2.07, 1/n=0.9108	<0.05
	BC500	25	$\lg q_e = 0.7875 \lg C_e + 0.4341$	0.9975	K=2.72, 1/n=0.7875	<0.05
		35	$\lg q_e = 0.7988 \lg C_e + 0.4404$	0.9994	K=2.76, 1/n=0.7988	<0.05
		45	$\lg q_e = 0.7443 \lg C_e + 0.5068$	0.9996	K=3.21, 1/n=0.7443	<0.05

3 结论

马锋锋等研究表明,牛粪生物炭对水中氨氮的吸附是一个快速吸附、缓慢平衡的过程, Freundlich 模型对阿特拉津在生物质炭土壤上的吸附数据拟合结果较好^[7]。本研究发现沙棘籽生物炭对苯酚的吸附也是一个先快后慢的过程。郎印海^[8]用花生壳和小麦秸秆制备生物炭吸附水中的五氯酚,发现同种原料不同热解温度下生物炭吸附效果表现为 $400 > 600 > 300$, 他们发现低温有利于花生壳和小麦秸秆生物炭吸附五氯酚,与本文研究结果高温有利于沙棘籽生物炭吸附苯酚不同,这可能是由于生物炭制备原材料不同所引起的生物炭性质和吸附特性不同造成的。代银分^[9]等研究表明,5种来源不同的生物炭对磷的等温吸附能很好地拟合 Langmuir 方程,本文也发现 Langmuir 方程能够很好地描述沙棘籽生物炭对苯酚的等温吸附。张振国^[10]等研究发现,小麦秸秆生物炭可以有效地提高黄土对壬基酚的饱和吸附量,说明生物炭在土壤介质中也能有效吸附污染物,生物炭在环境保护领域具有重要的应用价值。

本文研究了沙棘籽生物炭对苯酚的吸附特性,得出:沙棘籽生物炭对低浓度苯酚有较强的吸附作用,作为一种新型的吸附剂,原料易得且制作方法简单,具有较高的开发应用价值;热解温度为 500 时,沙棘籽生物炭对苯酚的去除率最大,在 45 下,500 生物炭对初始浓度为 20 mg/L 的苯酚的去除率达到 92.1%;沙棘籽生物炭对苯

酚的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 两种模式。

参考文献:

- [1] YU K L, LAU B F, SHOW P L, et al. Recent developments on algal biochar production and characterization[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 2-11.
- [2] WEBER K, QUICKER P. Properties of biochar[J]. *Fuel*, 2018, 217: 240-261.
- [3] MEYER S, GLASER B, QUICKER P. Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(22): 9473-9483.
- [4] FIDEL R B, LAIRD D A, THOMPSON M L, et al. Characterization and quantification of biochar alkalinity[J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 367-373.
- [5] MARTÍNKOVÁ L, KOTIK M, MARKOVÁ E, et al. Biodegradation of phenolic compounds by Basidiomycota and its phenol oxidases: A review[J]. *Chemosphere*, 2016, 149: 373-382.
- [6] ZHONG W, WANG D, WANG Z. Distribution and potential ecological risk of 50 phenolic compounds in three rivers in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 121-128.
- [7] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. *环境科学*, 2015, 36(5): 1678-1685.
- [8] 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.
- [9] 代银分, 李永梅, 范茂攀, 等. 不同原料生物炭对磷的吸附-解吸能力及其对土壤磷吸附解析的影响[J]. *山西农业大学学报(自然科学版)*, 2016, 36(5): 345-351.
- [10] 张振国, 蒋煜峰, 慕仲锋, 等. 生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(11): 4428-4436.