

磁性生物炭对高砷煤矿酸性废水的净化处理

李莹莹¹, 朱永建^{1,2*}, 陈国梁³, 马永清¹

(1. 湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201;
2. 湖南科技大学 南方煤矿瓦斯与顶板灾害预防控制安全生产重点实验室, 湖南 湘潭 411201;
3. 湖南科技大学 煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 为了获得能高效去除高砷煤矿酸性废水中 As(V) 的吸附材料, 利用生物炭以及铁氧化物与砷离子的强亲和力, 以莲蓬、龙葵、稻草为原料, 采用共沉淀法, 并在该过程中加以微波辅助, 制备出磁性生物炭。实验结果表明: 当 As(V) 质量浓度为 1 mg/L, 磁性生物炭投加量为 2 g/L, 实验温度为 25 °C 时, 以莲蓬、龙葵、稻草为原料制备的磁性生物炭对 As(V) 的最高去除率分别达到 97.46%, 96.17%, 67.86%, 其中以莲蓬为原料制备的磁性生物炭(L-BC@Fe₃O₄) 去除效果最佳, 6 h 达到最大吸附量为 0.472 mg/g; 吸附动力学和吸附等温模型分别符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温线, 这表明吸附主要是受化学作用控制的单分子层吸附; 通过比表面积与孔隙度分析(BET)、扫描电子显微镜-元素分析(SEM-Mapping)、X 射线衍射(XRD)、磁性表征(VSM)、傅里叶红外光谱(FTIR) 等对 L-BC@Fe₃O₄ 表征分析, 表明 L-BC@Fe₃O₄ 对 As(V) 的吸附机理包括络合反应、吸附和重金属的共沉淀等化学吸附效应。研究结果为高砷煤矿酸性废水的处理提供了新的解决思路。

关键词: 磁性生物炭; 微波; 高砷煤矿; 净化处理

中图分类号: X752 文献标志码: A 文章编号: 1672-9102(2022)01-0070-09

Purification of High Arsenic Acid Mine Wastewater by Magnetic Biochar

LI Yingying¹, ZHU Yongjian^{1,2*}, CHEN Guoliang³, MA Yongqing¹

(1. School of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
2. Work Safety Key Lab on Prevention and Control of Gas and Roof Disasters for Southern Coal Mines, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
3. Hunan Provincial Key Laboratory of Coal Resources Clean-utilization and Mine Environment Protection, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: In order to obtain an adsorption material that can efficiently remove As(V) in the high arsenic acid mine wastewater, due to the strong affinity of iron oxides and arsenic ions, this study uses the co-precipitation and microwave-assisted methods to prepare magnetic biochar from lotus, nightshade, and rice straw. The experimental results show that when the mass concentration of As(V) is 1 mg/L, the dosage of magnetic biochar is 2 g/L, and the experimental temperature is 25 °C, the magnetic biochar prepared with lotus, nightshade, and straw the highest removal rate of As(V) can reach 97.46%, 96.17%, 67.86%, among which the magnetic biochar (L-BC@Fe₃O₄) prepared with lotus has the best removal effect, reaching the maximum adsorption capacity of 0.472 mg/g in 6 hours. The adsorption kinetics and adsorption isotherm models respectively accord with the quasi-second-order kinetic equation and Langmuir adsorption isotherm, which

收稿日期: 2021-10-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774130; 51804114); 南方煤矿瓦斯与顶板灾害预防控制安全生产重点实验室科研启动资助项目(969-E51770); 湖南省研究生科研创新计划资助项目(CX20200985)

* 通信作者, E-mail: yjzhu@hnust.edu.cn

indicates that the adsorption is mainly monolayer adsorption controlled by chemical action. The characterization results of L-BC@Fe₃O₄ by Brunauer Emmett Teller (BET), Scanning Electron Microscope-Mapping (SEM-Mapping), X-ray diffraction (XRD), Vibrating Sample Magnetometer (VSM), Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) show that the adsorption mechanism of L-BC@Fe₃O₄ to As(V) includes chemisorption effects such as complexation reaction, adsorption and co-precipitation of heavy metals. The research results have provided a new solution for the treatment of acid wastewater from high-arsenic coal mines.

Keywords: magnetic biochar; microwave; high arsenic coal mine; purification treatment

砷(Arsenic, As)具有高毒性和致癌性,高砷煤矿的开采与使用是导致地方性砷污染的重要原因之一。我国的高砷煤矿区主要集中在云南、贵州、四川、重庆等西南部地区^[1]。在煤矿开采的过程中,砷(As)因酸性废水的溶蚀性进入环境,进而对人体造成危害。因此,煤矿酸性废水砷污染问题亟待解决。

目前,去除煤矿酸性废水中的砷有多种技术,如离子交换、生物修复和吸附^[2]等,其中吸附法是最有效的方法之一^[3]。在众多吸附材料中,生物炭(Biochar)具有较大的孔隙率和比表面积,其表面含有丰富的含氧官能团^[4],能够作为有效去除重金属的吸附剂。此外,生物炭质因其来源广、经济环保而受到广泛关注^[5]。但是,原始生物炭吸附能力较差、质量轻、固液分离较为困难。有学者研究发现^[6]由于生物炭表面带负电荷以及官能团有限,原始生物炭处理阴离子As(V)的效率较低;Hu等^[7]研究发现未经处理的生物炭没有或很少有对As的吸附能力;此外,未磁化的粉状生物炭在水溶液中难以使用磁性物质快速分离^[8]。一些研究发现元素铁(Fe)和氢氧化铁(Fe(OH)₃)对As(III)和As(V)有高亲和力,被广泛应用于除砷的吸附剂中^[9-11]。因此,可以对生物炭进行铁改性,提高其对As(V)的吸附能力,最后用外加磁场等方式将生物炭与水体分离。

本文以莲蓬、龙葵、稻草为原料,制备莲蓬原始生物炭(L-BC)、龙葵原始生物炭(N-BC)、稻草原始生物炭(S-BC),并采用共沉淀法对原始生物炭进行改性。在共沉淀过程中,采用微波辅助成功合成莲蓬磁性生物炭(L-BC@Fe₃O₄)、龙葵磁性生物炭(N-BC@Fe₃O₄)、稻草磁性生物炭(S-BC@Fe₃O₄)。使用上述6种生物炭吸附材料对高砷煤矿酸性废水中的As(V)进行吸附实验,得出吸附效果最佳的材料,利用比表面积与孔隙度分析(Brunauer Emmett Teller, BET)、扫描电子显微镜-元素分析(Scanning Electron Microscope-Mapping, SEM-Mapping)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、磁性表征(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)、傅里叶红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)对最佳吸附材料进行表征分析,探究其对高砷煤矿酸性废水中As(V)的吸附机理。

1 材料与实验方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂:Na₂HAsO₄·7H₂O, HNO₃, HCl, NaOH, FeSO₄·7H₂O, Ni(NO₃)₂均为分析纯,As标液(国家标准1 g/L)。

生物质:莲蓬、龙葵、稻草。

仪器:气氛炉(JQF1100-30)、高速离心机(TDZ5-WS)、低温冷冻干燥机(CTFD-12S)、磁力恒温搅拌器(DJ-1A)、卧式恒温振荡器(ZWY-211B)、微波炉(M1-211A)、火焰-石墨炉原子吸收光谱仪(AA-240DU, 185-900nm)、台式通用pH计(ST2100/F)、分析天平(EX224ZH)、电热鼓风干燥器(101-3A)。

1.2 磁性生物炭的制备

莲蓬、龙葵、稻草用去离子水清洗后,置于80℃干燥器中烘干,烘干后在600℃气氛炉中、N₂氛围下热解1h,维持温度1h,制备原始生物炭并过80目筛。将原始生物炭放入振荡器中,用体积分数为1%的HNO₃浸渍2h,洗去灰分,然后用去离子水清洗3遍,烘干备用。

取2.78 g FeSO₄·7H₂O试剂溶于10 mL去离子水中,得到FeSO₄溶液。将溶液放置磁力恒温搅拌器中,在搅拌的同时向溶液中滴加浓度为0.1 mol/L的NaOH溶液,在滴加过程中溶液的颜色由黄色变为浅绿色,然后再变为灰绿色,当溶液变为灰绿色时,停止滴加NaOH溶液。再将溶液转移至微波环境中,放置30~60 s,持续2~3次,当灰绿色溶液变为黑色时,即生成Fe₃O₄黑色胶体沉淀,再用微波辅助可以快速生

成磁性 Fe_3O_4 .

将内含 Fe_3O_4 黑色胶体沉淀的锥形瓶转移回磁力恒温搅拌器中(锥形瓶内溶液的总容积为 50 mL),在锥形瓶中加入 2.5 g 上述洗去灰分的生物炭,高速搅拌 30 min 后,取出锥形瓶里的磁珠,并将锥形瓶封膜放入 25 °C 恒温振荡器中振荡 24 h,确保混合均匀,24 h 后取出锥形瓶中的生物炭用去离子水洗涤 3 遍,然后将生物炭放入低温冷冻干燥机中,干燥 12 h 后取出,储存备用.磁性生物炭制备完成.

1.3 吸附实验

1.3.1 批次实验

选用 3 种原始生物炭 L-BC, N-BC, S-BC 和 3 种磁性生物炭 L-BC@ Fe_3O_4 , N-BC@ Fe_3O_4 , S-BC@ Fe_3O_4 对模拟酸性含砷废水进行吸附实验.实际煤矿废水中会有多种阴阳离子,高浓度的 CrO_4^{2-} , Cd^{2+} , PO_4^{3-} 等离子会与砷存在竞争吸附^[12],但是在 pH 值为 3 ± 1 的高砷煤矿采矿区水体中这些离子的浓度明显偏低,甚至低于 As 的平均质量浓度 0.676 mg/L ^[13],故在实验室仅使用 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配置质量浓度为 1 mg/L 的 As(V) 酸性溶液单一体系,其他离子忽略不计,背景溶液使用体积分数为 1% 的 HNO_3 ,所配含砷酸性溶液 pH 值为 2.分别称取 6 种不同吸附剂各 0.06 g 置于 6 个 50 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 质量浓度为 1 mg/L 的 As(V) 溶液.在温度为 25 °C 下,以 150 r/min 的转速分别振荡 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 h, 平行实验 3 次,共 18 个锥形瓶同时进行实验.每次取上清液离心后,测定溶液中 As(V) 的质量浓度,数据取 3 组实验的平均值.材料对 As(V) 的吸附量及去除率公式为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) V}{m}; \quad (1)$$

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

式中: q_e 为平衡时吸附剂对 As(V) 的吸附量, mg/g ; C_0 为 As(V) 的初始质量浓度, mg/L ; C_f 为各时间段 As(V) 的质量浓度, mg/L ; V 为溶液体积, L ; m 为吸附剂质量, g ; η 为去除率.

1.3.2 吸附等温实验

由上述批次实验可以得出最佳吸附材料,称取 5 份 0.06 g 最佳吸附材料置于 5 个 50 mL 锥形瓶中,在瓶中分别加入 30 mL 质量浓度 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mg/L 的 As(V) 溶液.在温度分别为 15, 25, 35 °C 下以 150 r/min 的转速振荡 6 h, 平行实验 3 次.取上清液离心后,测定溶液中 As(V) 的质量浓度,数据取 3 组实验的平均值.

As(V) 的测定:使用火焰-石墨炉原子吸收光谱仪测定样品,背景溶液均采用体积分数为 1% 的 HNO_3 .该仪器的使用需要配置 $50 \mu\text{g/L}$ 的 As 标液、体积分数为 1% 的 HNO_3 以及 3 g/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (基改剂).根据 As 标液设置标准曲线测试的梯度为 5, 10, 20, 30, 40 $\mu\text{g/L}$, 自动进样器进样得到标准曲线,然后测出 As(V) 的质量浓度.

1.4 吸附模型

1.4.1 吸附动力学模型

吸附动力学通过描述吸附时间与吸附量的关系来反映吸附速率的快慢.通过影响因素实验,选取吸附效果较好的材料进行动力学拟合,采用准一级(式(3))和准二级(式(4))模型,拟合公式为

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}); \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}. \quad (4)$$

式中: q_t 为指定时间 As(V) 的吸附量, mg/g ; k_1, k_2 分别为准一级和准二级模型的速率常数; t 为时间.

1.4.2 吸附等温模型

吸附等温模型是描述吸附剂与吸附质间的吸附平衡关系.通过吸附等温实验,采用 Langmuir(式(5)) 和 Freundlich(式(6)) 吸附等温线模型,对 15, 25, 35 °C 这 3 种不同温度的数据进行拟合,拟合公式为

$$q_e = \frac{q_m C_e}{k_L^{-1} + C_e}; \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{6}$$

式中: q_m 为最大饱和吸附量,mg/g; C_e 为平衡质量浓度,mg/L; k_L 为 Langmuir 常数; k_F 和 n 为 Freundlich 常数.

1.5 表征方法

L-BC@Fe₃O₄ 的表面特征测定:比表面积和孔隙度分析采用全自动比表面积与孔隙度分析仪测定;磁化强度采用振动样品磁强计(美国 LakeShore 公司 7404 型)测定;样品形貌特征以及元素分布采用扫描电子显微镜-元素分析(德国蔡司 SUPRA55 型)测定;物相结构采用 X 射线衍射仪测定;表面官能团采用傅里叶红外光谱仪分析测定.

2 结果与讨论

2.1 不同吸附材料对 As(V) 的去除率

根据实验结果得到 6 种不同吸附材料对 As(V) 的去除率随时间的变化规律,如图 1 所示.由图 1 可以明显看出:未改性生物炭对 As(V) 的去除率不佳,以莲蓬为原生物质的生物炭在未改性生物炭中去除率最高,但也仅在 10.00%左右.而磁性生物炭 L-BC@Fe₃O₄, S-BC@Fe₃O₄, N-BC@Fe₃O₄ 在 30 min 内对 As(V) 的去除率分别达到 91.19%, 89.82%, 56.78%,这主要是因为初始阶段吸附剂表面上有大量的吸附位点^[14],随着吸附位点被 As(V) 离子占据,吸附过程进入缓慢阶段,逐渐趋于平衡.L-BC@Fe₃O₄, S-BC@Fe₃O₄ 对 As(V) 的去除率明显高于 N-BC@Fe₃O₄,表明以龙葵为原生物质的生物炭与 As(V) 的相互作用小.总体来看, L-BC@Fe₃O₄, S-BC@Fe₃O₄, N-BC@Fe₃O₄ 这 3 种磁性吸附材料对 As(V) 的去除率明显高于未改性吸附材料,磁性材料对 As(V) 的吸附效果较好.

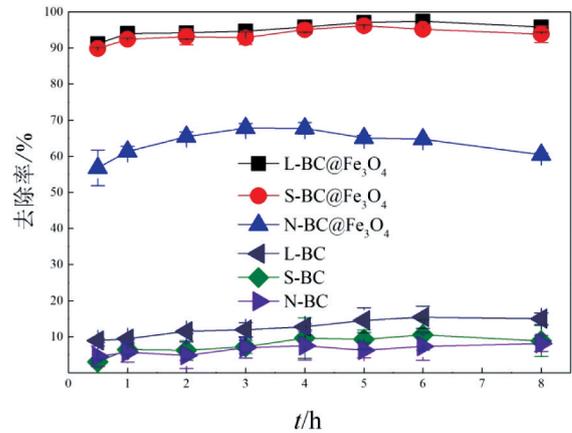


图 1 不同吸附材料对 As(V) 的去除率

2.2 吸附动力学

为进一步探究磁性材料对 As(V) 的吸附过程,选用 L-BC@Fe₃O₄, S-BC@Fe₃O₄, N-BC@Fe₃O₄ 这 3 种材料进行动力学拟合.吸附动力学模型拟合数据时,采用的是非线性拟合.在准一级动力学中,吸附质从溶液中到达吸附剂表面是受扩散步骤控制;准二级动力学是基于假定吸附速率受化学吸附机理控制^[15].图 2 为不同磁性吸附材料对 As(V) 的吸附量随时间的变化.不同吸附材料对 As(V) 的吸附动力学参数如表 1 所示.

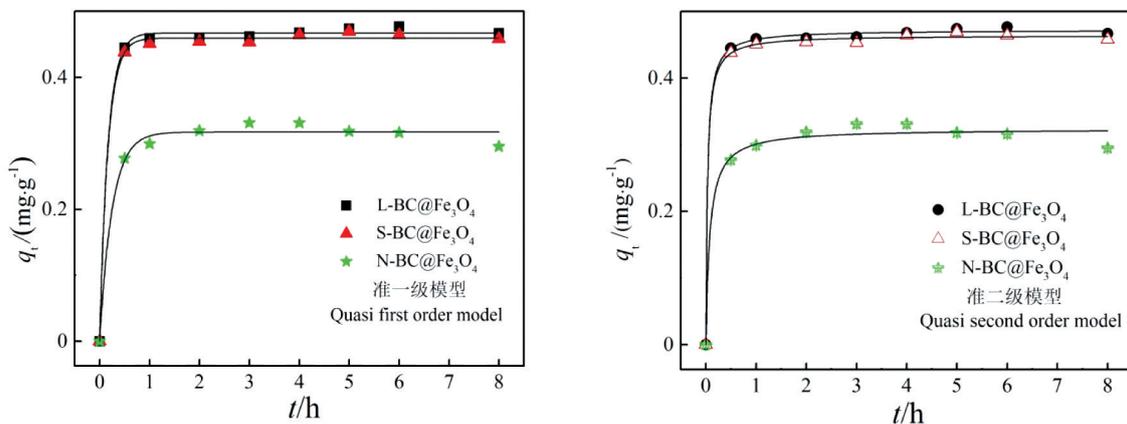


图 2 3 种不同磁性吸附材料对 As(V) 的吸附动力学拟合

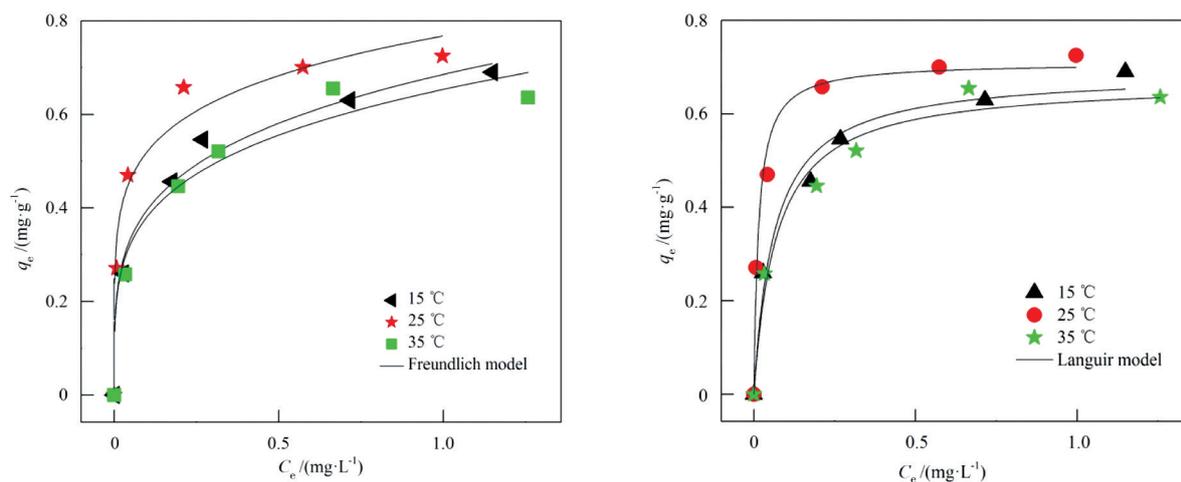
表 1 3 种不同磁性吸附材料对 As(V) 的吸附动力学参数

吸附材料	准一级			准二级		
	k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
L-BC@Fe ₃ O ₄	6.053 6	0.467	0.998 4	0.031 5	0.472	0.999 2
S-BC@Fe ₃ O ₄	6.082 9	0.459	0.998 4	0.030 6	0.464	0.999 1
N-BC@Fe ₃ O ₄	3.990 3	0.317	0.986 6	0.076 1	0.324	0.985 1

根据图 2 和表 1 得出,准一级动力学和准二级动力学的拟合效果都很好,但准二级动力学可以更好地描述 L-BC@Fe₃O₄ 和 S-BC@Fe₃O₄ 对 As(V) 的吸附过程,N-BC@Fe₃O₄ 更加符合准一级动力学,这也解释了 N-BC@Fe₃O₄ 与其他 2 种吸附效果不同的原因.L-BC@Fe₃O₄ 和 S-BC@Fe₃O₄ 的准二级动力学的相关系数 R^2 值均高于准一级动力学的相关系数 R^2 值,这表示 L-BC@Fe₃O₄ 和 S-BC@Fe₃O₄ 对 As(V) 的吸附过程主要是化学吸附.L-BC@Fe₃O₄ 对 As(V) 的吸附量最高为 0.472 mg/g,故选用此材料做后续实验.

2.3 吸附等温线

Langmuir 等温方程的假设条件为单层表面吸附、所有的吸附位均相同、被吸附的粒子完全独立.Freundlich 等温方程是一个经验方程,没有假设条件,较大的 k_f 和 n 值表明吸附剂具有良好的吸附性能, n 在 2~10 表示易于吸附, n 在 0~0.5 表示难于吸附.在溶液的投加量为 2 g/L、吸附时间为 6 h、不同反应温度为 15, 25, 35 °C 下,探究 As(V) 的初始质量浓度对 L-BC@Fe₃O₄ 去除 As(V) 的影响.3 种不同温度下 L-BC@Fe₃O₄ 去除 As(V) 的吸附等温拟合曲线如图 3 所示.

图 3 L-BC@Fe₃O₄ 去除 As(V) 的 Freundlich 和 Langmuir 等温线拟合曲线

通过 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合,得出不同温度下 L-BC@Fe₃O₄ 去除 As(V) 的平衡参数,如表 2 所示.

表 2 不同温度下 L-BC@Fe₃O₄ 去除 As(V) 的平衡参数

温度 $T/^\circ\text{C}$	Freundlich			Langmuir		
	$k_f/(\text{mg}^{n+1} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
15	0.685 3	4.197 7	0.959 4	0.062 7	0.688	0.976 2
25	0.767 6	5.918 6	0.909 2	0.014 3	0.710	0.980 3
35	0.654 3	4.278 8	0.893 9	0.068 9	0.669	0.971 1

由图 3 和表 2 可知:随着初始溶液质量浓度的增加,L-BC@Fe₃O₄ 对 As(V) 的平衡吸附量先逐渐增加后趋于饱和;在不同温度下,Langmuir 的相关系数 R^2 均高于 Freundlich 的相关系数 R^2 ,所以 L-BC@Fe₃O₄ 对 As(V) 的吸附过程更加符合 Langmuir 等温吸附模型.此外,在温度由 15 °C 到 25 °C 时,L-BC@Fe₃O₄ 对 As(V) 的吸附量逐渐增加;由 25 °C 到 35 °C 时,吸附量降低,这可能是由于随着温度升高,分子运动加剧,As(V) 以脱附的方式重新进入溶液中.一些研究也表明,当温度为 30~60 °C 时,铁改性吸附剂

对砷的去除效果随温度升高而降低^[16].这种现象说明,在 15~25 °C 时,吸附量随着温度的升高而增加,超过这一温度,吸附量随着温度的升高反而降低,25 °C 是此实验的最适温度.为了进一步评估 L-BC@ Fe₃O₄ 的性能,对比了文献中其他吸附材料的效果,如表 3 所示.从表 3 中可以看出 L-BC@ Fe₃O₄ 吸附性能良好.

表 3 各种吸附材料对 As(V) 吸附能力的对比

吸附材料	As(V) 吸附容量/(mg · g ⁻¹)	参考文献
活性炭负载纳米零价铁	12.000	[2]
生物炭@ γ-Fe ₂ O ₃	0.428	[3]
杏仁壳生物炭	3.600	[4]
FeCl ₃ 改性生物炭	6.770	[8]
热解生物炭	1.305	[25]
L-BC@ Fe ₃ O ₄	0.710	本实验

2.4 吸附材料表征及机理分析

2.4.1 BET 表征分析

比表面积(BET)主要是用来表征粉体材料外表面大小的物理性能参数,比表面积的大小与材料的许多性能密切相关,如吸附、催化、表面活性等.对 6 种不同吸附材料 BET 分析的结果如表 4 所示,由表 4 可知磁性生物炭的比表面积和孔容明显比原始生物炭的大.N-BC@ Fe₃O₄ 的比表面积为 230.09 m²/g,是所有材料中比表面积最大的,但是处理效果并不佳,这说明在本实验中,比表面积并不是影响吸附能力的主要因素.如果材料不能提供目标处理物被去除所需的活性点,那么即使材料比表面积再高,对该目标处理物的降解也可能不起任何作用^[17].L-BC@ Fe₃O₄ 的孔径在 6 种材料中最大,较大孔径有利于大分子重金属离子在生物炭孔隙中扩散^[18],L-BC@ Fe₃O₄ 吸附效果最佳可能与孔径相关.

表 4 不同吸附材料的 BET 分析

材料	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	孔容/(cm ³ · g ⁻¹)	孔径/nm
N-BC	9.59	0.016	6.60
N-BC@ Fe ₃ O ₄	230.09	0.289	5.03
S-BC	17.16	0.027	6.37
S-BC@ Fe ₃ O ₄	218.17	0.218	3.99
L-BC	6.33	0.018	11.21
L-BC@ Fe ₃ O ₄	41.38	0.128	12.38

2.4.2 VSM 表征分析

磁性表征(VSM)是为了验证 L-BC@ Fe₃O₄ 的磁化强度,是磁性材料性能的重要指标之一.为了验证 L-BC@ Fe₃O₄ 的磁性,在室温下测定 L-BC@ Fe₃O₄ 吸附 As(V) 前后的磁滞回线,结果如图 4 所示.L-BC@ Fe₃O₄ 吸附 As(V) 前、后的磁化强度分别为 3.30, 2.02 emu/g, 吸附之后磁性生物炭的磁化饱和强度有所减小,这是由于在吸附过程中酸性水会使 Fe 部分流失.吸附后的 L-BC@ Fe₃O₄ 仍具有较好的磁性,可以利用磁性进行固液分离.

2.4.3 SEM-Mapping 表征分析

扫描电子显微镜(SEM)是用来观察物质表面的形貌结构,扫描电子显微镜的面扫描(Mapping)则是用来观察物质表面元素的分布.通过 SEM-Mapping,既可以观察到 L-BC@ Fe₃O₄ 的表面形貌,还可以得出各元素在生物炭表面的分布.L-BC@ Fe₃O₄ 吸附 As(V) 前后的 SEM-Mapping 如图 5 和图 6 所示.由图 5 可以明显观察到生物炭表面有附着物的生成,附着的颗粒

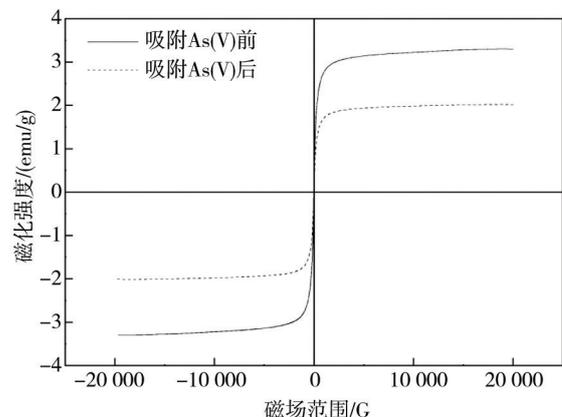


图 4 L-BC@ Fe₃O₄ 吸附 As(V) 前、后的磁滞回线

在材料表面分布均匀,部分嵌入生物炭孔隙内,存在一些簇团;同时,根据元素 Fe, C, O, N 的分布证明 Fe_3O_4 颗粒成功负载到生物炭上.根据图 6 可以看出生物炭表面簇团减少,并伴有新物质生成,这表明负载颗粒在吸附过程中发生反应;从图 6 中还可以观察到 As 元素,As 元素的出现证明了磁性生物炭对 As(V) 有吸附效果;另外,吸附后仍然可以观察到 Fe, O 元素,说明制备的磁性生物炭稳定性较好.

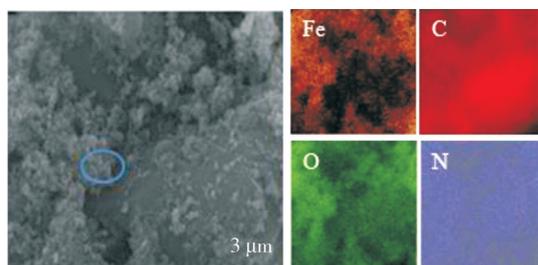


图 5 L-BC@ Fe_3O_4 吸附 As(V) 前的 SEM-Mapping

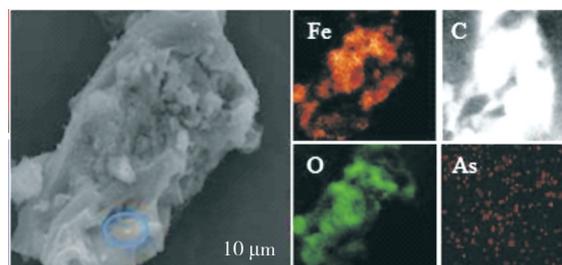


图 6 L-BC@ Fe_3O_4 吸附 As(V) 后的 SEM-Mapping

2.4.4 XRD 表征分析

X 射线衍射 (XRD) 主要用于分析物质内的矿物成分及晶格结构.为了明确生物炭表面负载颗粒成分,以及吸附前后生物炭矿物组分的变化,对 L-BC@ Fe_3O_4 进行 XRD 表征,由 Jade 软件分析得到结果如图 7 所示.由图 7 发现制备出的生物炭在角度 (2θ) 为 35.52° , 43.17° , 62.70° 处出现特征峰,分别属于 Fe_3O_4 标准衍射谱 (PDF#88-0315) 的 (311)、(400)、(440) 晶面,再次证明 Fe_3O_4 已经成功负载在生物炭表面上.再对比 L-BC@ Fe_3O_4 吸附 As(V) 前后的变化,可以看出吸附后的生物炭在角度 (2θ) 为 32.98° , 36.99° , 47.88° 处出现了新物质的特征峰,分别属于 FeAsO_4 标准衍射谱 (PDF#21-0910) 的 (022)、(200)、(221) 晶面.

2.4.5 L-BC@ Fe_3O_4 吸附 As(V) 的机理分析

傅里叶红外光谱 (FTIR) 可分析峰的位置、强度和形状,探讨生物炭表面官能团的变化.为了进一步分析 L-BC@ Fe_3O_4 吸附 As(V) 的机理,通过 FTIR 对 L-BC 和 L-BC@ Fe_3O_4 吸附前后 As(V) 的表面官能团进行分析,结果如图 8 所示.由图 8 可知:与 L-BC 相比,L-BC@ Fe_3O_4 在 569 cm^{-1} 处出现新吸收峰,这个峰与 Fe—O 键^[19] 伸缩振动有关,这说明含铁官能团成功负载到了生物炭表面;在 3458 cm^{-1} 处的吸收峰由羟基 (—OH) 伸缩振动产生^[20],这说明生物炭表面富含大量羟基,羟基会增加生物炭对 As(V) 的亲合力;在 1643 cm^{-1} 处的吸收峰由水分子中 O—H 伸缩振动产生,这说明材料表面吸附会有物理水分子参与^[21];在 1269 cm^{-1} 处的吸收峰由酚羟基伸缩振动产生^[22],可以明显看出吸附前后酚羟基的变化,这说明其参与了吸附反应;在 1111 cm^{-1} 处的吸收峰由 C—O 伸缩振动产生^[23],对比图 8 中 a 线和 b 线的 1111 cm^{-1} 处,说明改性过程中会形成新的官能团;在 663 cm^{-1} 处的吸收峰由 As—OH 键上 OH 基团的伸缩振动产生^[24];在 600 cm^{-1} 处的吸收峰由 Fe_3O_4 粒子中 Fe—O 的伸缩振动^[25],吸附前与吸附后对比 Fe—O 发生了偏移,说明 Fe—O 在吸附过程中起作用,且吸附前后都能观察到 Fe—O 官能团,也印证了

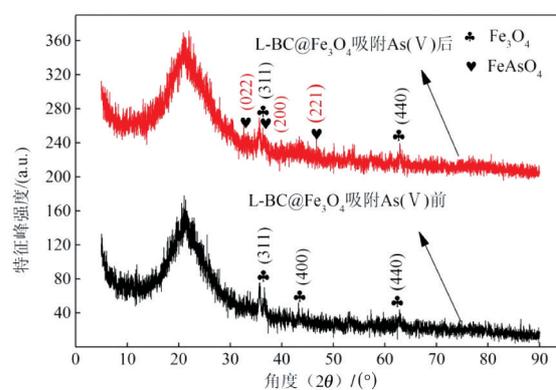


图 7 L-BC@ Fe_3O_4 吸附 As(V) 前后的 XRD 衍射分析

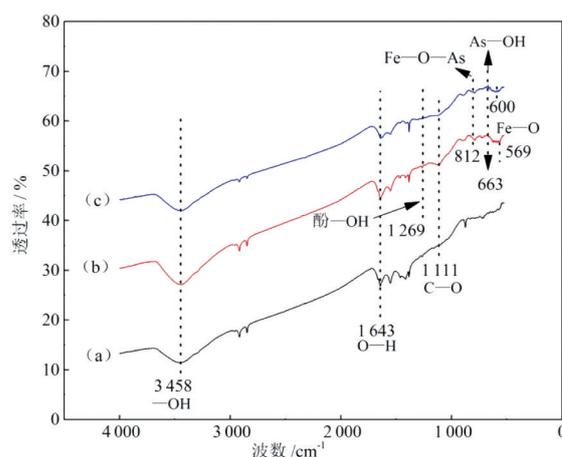


图 8 L-BC (a)、L-BC@ Fe_3O_4 吸附 As(V) 前 (b)、L-BC@ Fe_3O_4 吸附 As(V) 后 (c) 的傅里叶红外光谱

该吸附剂材料稳定性较好;同时,在 812 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,属于 Fe—O—As 的伸缩振动^[26],这说明 As(V) 成功吸附于磁性生物炭表面,形成了稳定的复合物。

2.4.6 吸附机理分析

通过对 L-BC@Fe₃O₄ 吸附 As(V) 前后的 XRD 和 FTIR 分析解释吸附机理,得出机理分析如图 9 所示。由图 9 可以看出:吸附后生成物中含 FeAsO₄,这是由于部分 Fe₃O₄ 与背景溶液 HNO₃ 发生反应,生成了铁盐,铁盐会电离出 Fe³⁺,Fe³⁺ 与 AsO₄³⁻ 发生离子反应,生成了难溶物质 FeAsO₄;溶液中过量的 Fe³⁺ 又会水解生成 Fe(OH)₃,Fe(OH)₃ 可以发生絮凝作用,从而与 As 形成吸附沉淀物。FTIR 分析中发现羟基以及 Fe—O 官能团在吸附实验中发挥了主要作用,As 与羟基有极强的亲和力,在吸附过程中会形成图 9 中的 As—OH 结构,As—OH 又与生物炭表面的 Fe₃O₄ 发生反应,形成新的官能团结构 As—O—Fe,这些变化表明吸附质在磁性生物炭表面发生络合反应。

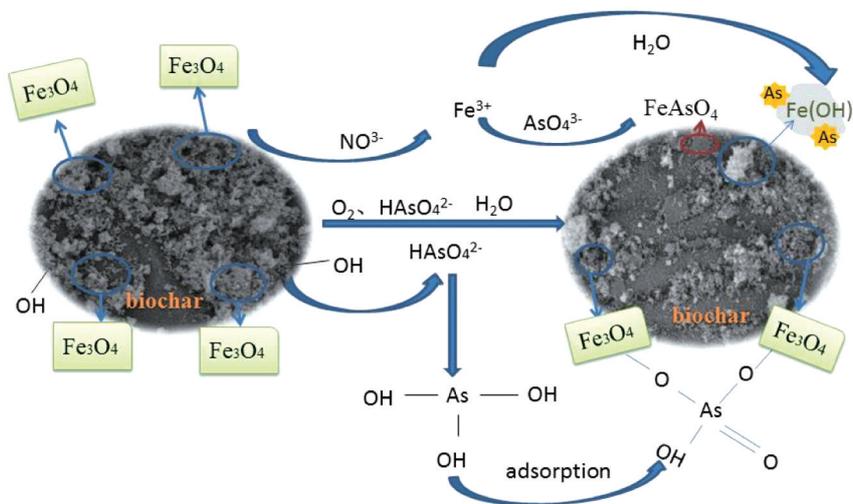


图9 吸附机理分析

根据机理分析,含铁化合物和含氧官能团都可以作为 As(V) 在溶液中的吸附位点,磁性生物炭表面具有丰富的含铁化合物和含氧官能团,可大大提高对 As(V) 的吸附能力。

3 结论

1) 磁改性后的生物炭对高砷煤矿酸性废水中的 As(V) 吸附能力增强,以莲蓬为原生物质制备的磁性生物炭吸附量最大。

2) 动力学和等温线拟合表明磁性生物炭对 As(V) 的吸附是受表面吸附位点限制的单层吸附。

3) 磁性生物炭对 As(V) 的吸附过程是多种机制的共同作用。吸附机理主要包括表面官能团的络合反应、离子交换、铁砷氧化共沉淀。

4) 磁性生物炭具有良好的磁性和稳定性,与 As(V) 反应后通过外加磁场方式进行固液分离、回收,因此可进一步研究生物炭回收再利用的问题。

参考文献:

- [1] 郭远峰.煤中砷污染防治[J].科技视界, 2017(2):217.
- [2] ZHU H J, JIA Y F, WU X, et al. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,172(2): 1591-1596.
- [3] WANG S S, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al, Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. Bioresource Technology, 2015,175: 391-395.
- [4] ALI S, RIZWAN M, SHAKOOR M B, et al, High sorption efficiency for As(III) and As(V) from aqueous solutions using

- novel almond shell biochar[J]. *Chemosphere*, 2020,243: 125330.
- [5] VU T M, TRINH V T, DOAN D P, et al. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2017,579: 612-619.
- [6] TAN X F, LIU Y G, GU Y L, et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2016,212: 318-333.
- [7] HU X, DING Z H, ZIMMERMAN A R, et al. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis[J]. *Water Research*, 2015,68(1): 206-216.
- [8] TAN G C, MAO Y, WANG H Y, et al. A comparative study of arsenic (V), tetracycline and nitrate ions adsorption onto magnetic biochars and active carbon [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020,159: 582-591.
- [9] GUO X J, CHEN F H. Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(17): 6808-6818.
- [10] BRECHBÜHL Y, CHRISTL I, ELZINGA E J, et al. Competitive sorption of carbonate and arsenic to hematite: combined ATR-FTIR and batch experiments[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012,377(1): 313-321.
- [11] GUAN X H, WANG J M, CHUSUEI C C. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,156(1): 178-185.
- [12] NAVARATHNA C M, KARUNANAYAKE A G, GUANTILAKE S R, et al. Removal of Arsenic (III) from water using magnetite precipitated onto Douglas fir biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 250:109429.
- [13] 孙静,吴攀,韩志伟,等.高砷煤矿废水对表层岩溶水水质的影响[J].*环境科学研究*, 2009, 22(12):1440-1444.
- [14] 周雅兰,周冰. Fe 浸渍污泥生物炭对含 Cd(II) 废水的吸附性能研究[J].*工业水处理*, 2021,41(5):80-85.
- [15] 许端平,姜紫微,张朕.磁性生物炭对铅镉离子的吸附动力学[J].*应用化工*,2021,50(8):2108-2112.
- [16] 王灿.石墨烯负载零价纳米铁去除水中砷的研究[D].广州:华南理工大学,2014.
- [17] 郭琳.催化臭氧氧化/沉淀耦合技术处理含砷(As(III))氨氮废水[D].赣州:江西理工大学,2019.
- [18] 康宁.磁性生物炭对 Cr(VI) 的吸附性能研究[D].武汉:武汉科技大学,2020.
- [19] 朱司航,赵晶晶,尹英杰,等.针铁矿改性生物炭对砷吸附性能[J].*环境科学*,2019,40(6):2773-2782.
- [20] 魏苗,姜英宇,陈立飞,等. Fe&Cu 生物炭复合材料脱除污染水体中金霉素[J].*生态环境学报*, 2021,30(4):805-815.
- [21] REN Z M, ZHANG G S, CHEN J P. Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2011,358(1): 230-237.
- [22] ZHOU Z, LIU Y G, LIU S B, et al. Sorption performance and mechanisms of arsenic (V) removal by magnetic gelatin-modified biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,314:223-231.
- [23] 王思源,申健,李盟军,等.不同改性生物炭功能结构特征及其对铵氮吸附的影响[J].*生态环境学报*,2019,28(5): 1037-1045.
- [24] 张秀英.多聚体 Fe(III)-氢氧化物吸附水中 As(V) 的理论研究[D].昆明:昆明理工大学,2018.
- [25] BAIG S A, ZHU J, MUHAMMAD N, et al Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As(III, V) adsorption from aqueous solutions[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014,71:299-310.
- [26] GOLDBERG S, JOHNSTON C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001,234(1):204-216.