



大豆秸秆生物炭对苯酚的吸附特性研究

张 娱, 王 锦, 唐志书, 宋忠兴

(陕西中医药大学 陕西省中药资源产业化协同创新中心/陕西省中药基础与新药研究重点实验室/陕西省风湿与肿瘤类中药制剂工程技术研究中心, 陕西 咸阳 712083)

摘 要:为促进大豆秸秆的资源化利用,以大豆秸秆为材料,采用慢速热解技术于 400、500、600℃ 条件下制备生物炭吸附剂(BC400、BC500、BC600),检测其去除废水中苯酚的效果。结果表明:生物炭的制备温度显著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 > BC600 > BC400。此外,废水中苯酚的初始浓度、吸附温度和时间等因素均能影响吸附效果。45℃ 下苯酚初始浓度为 40 mg·L⁻¹ 时,BC500 对苯酚的去除率最高,达 86%,生物炭对苯酚的等温吸附线符合 Langmuir 模式和 Freundlich 模型。研究结果探明了大豆秸秆制备生物炭吸附剂去除苯酚的最适条件,可为大豆秸秆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;大豆秸秆;苯酚

Adsorption Characteristics of Soybean Straw Biochar on Phenol

ZHANG Yu, WANG Jin, TANG Zhi-shu, SONG Zhong-xing

(Shaanxi Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resource Industrialization Shaanxi University of Chinese Medicine/Shaanxi Province Key Laboratory of New Drugs and Chinese Medicine Foundation Research/Shaanxi Rheumatism and Tumor Center of TCM Engineering Technology Research, Xianyang 712083, China)

Abstract: The soybean straw was used as raw material to prepare the biochar adsorbent at 400, 500 and 600℃, which were named BC400, BC500 and BC600. Phenol was subject to batch adsorption in aqueous medium by the prepared soybean straw biochar. The results of adsorption experiments showed that the preparation temperature of biochar significantly affected its adsorption effect on phenol. The adsorption capacity of phenol from three kinds of biochar was BC500 > BC600 > BC400. In addition, the initial concentration of phenol in waste water, the temperature and time of adsorption could also affect the adsorption effect. When the initial concentration of phenol was 40 mg·L⁻¹ and the adsorption temperature was 45℃, the removal rate of phenol was up to 86% treated by BC500. The isothermal adsorption line for phenol conforms to the Langmuir mode and the Freundlich mode. The results showed the best condition of phenol removal from aqueous solution by soybean straw biochar, thus providing a theoretical basis for the removal of organic pollutants such as phenol.

Keywords: Biochar; Soybean straw; Phenol

中国是农业大国,也是秸秆资源最为丰富的国家之一。随着农作物单产的提高,秸秆产量也将随之增加。但长期以来秸秆资源都未得到充分开发利用,大量秸秆被直接焚烧,引起了越来越严重的环境问题和社会问题。近年来兴起的生物炭技术,一方面能够为低价值或废弃的生物质提供良好的转化途径;另一方面,制备的生物炭可以作为一类新型的环保材料用于污染水体、土壤的治理和修复。生物炭是一种常用的高效吸附材料,是指由含碳量丰富的生物质在无氧或限氧的条件下低温热

解而得到的一种细粒度、多孔性的碳质材料。生物炭由于在炭化过程中非碳元素的分解,从而形成了疏松多孔的结构,作为一种很好的吸附材料,在吸附有机污染物、改善土壤环境等方面引起研究人员越来越多的关注^[1-2]。据报道,生物炭对有机污染物的吸附能力远远强于其它形式天然有机质。所以生物炭在治理环境污染方面有巨大潜力,并且生物炭原料来源广泛,因此其有望作为廉价的吸附剂而广泛应用^[3-4]。

Yang 等^[5]利用小麦和水稻秸秆制备的生物炭

收稿日期:2018-03-30

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

第一作者简介:张娱(1984-),女,博士,讲师,主要从事固体废物资源化研究。E-mail:zhangyu19432@163.com。

通讯作者:唐志书(1972-),男,博士,教授,主要从事中药资源产业化研究。E-mail:tzs6565@163.com。

吸附有机农药敌草隆,发现其吸附作用是土壤的400~2 500倍。Yuan等^[6]发现大豆等豆科植物秸秆中Ca、Mg、K的含量高于非豆科植物,这些元素在豆科植物制备的生物炭中的含量也明显高于非豆科植物制备的生物炭中的含量,这些差异性会影响生物炭的结构性质,从而影响其吸附能力。

苯酚是重要的有机化工原料,具有毒性和强腐蚀性,主要来源于化工制造、炼油、炼焦、塑料等工业。苯酚可经大气、水体以及土壤等途径影响人体健康及生态环境。苯酚的强腐蚀性对皮肤和粘膜有强烈的刺激作用,并且其剧毒性能够影响人体中枢神经以及肝肾功能^[7-8]。因此开展减少苯酚污染的研究工作十分必要。目前酚类污染物的处理方法较多,包括吸附法、微生物降解法和酶处理方法等。吸附法因其方法简单、成本低,已成为控制酚类污染的有效方法之一而被广泛应用。

目前大豆秸秆生物炭材料主要应用于修复水体环境中的重金属离子,对于去除酚类等疏水性有机物的研究较少,为此,本研究以大豆秸秆为原料,在不同热解温度下制备生物炭来吸附废水中的苯酚,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的影响,以揭示大豆秸秆生物炭对苯酚的吸附特性,为大豆秸秆的资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

大豆秸秆取自陕西省咸阳市秦都区农村。苯酚(分析纯),购自天津市天力化学试剂有限公司。

仪器设备:紫外可见分光光度计(日本岛津)、马弗炉(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)、电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴)、电子天平(德国赛多利斯)。

1.2 试验设计

设置20,30,40,50,60,70,80,90,100 mg·L⁻¹,共9个苯酚初始浓度梯度,研究不同温度制备的大豆秸秆生物炭对不同初始浓度苯酚的去除率。

分别在25,35和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大豆秸秆生物炭吸附作用的影响。

震荡吸附8 h,分别在5,10,20,30,45,60,90,120,150,180,210,240,300,360,420,480 min取样,测量苯酚吸附率,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 大豆秸秆在清洗风干后置于60℃烘箱中烘干72 h备用。将原料用粉碎机粉碎,取适量原料填充于坩埚内,加盖密封置于马弗炉内灼烧,在400,500,600℃热解2 h后得到生物炭,标记为BC400、BC500、BC600。冷却至室温后,研磨过100目筛,密封于棕色试剂瓶并储存于干燥器中备用。

1.3.2 大豆秸秆生物炭对苯酚的吸附 精确称取0.1 g各热解温度生物炭(BC400、BC500、BC600)各5份,于50 mL具塞三角瓶中加入20 mL苯酚溶液,在恒温水浴振荡器中以150 r·min⁻¹的转速振荡8 h,过0.45 μm微孔滤膜,在270 nm处测定剩余苯酚的吸光度值,根据标准曲线计算出剩余苯酚浓度。

1.3.3 苯酚含量的测定 参照麦提图尔荪·塔伊尔等^[9]的方法测定苯酚含量。精密称取苯酚0.25 g,置于250 mL容量瓶中,加蒸馏水稀释至刻度,得到浓度为1 000 mg·L⁻¹的苯酚储备液。分别量取此溶液1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mL于100 mL容量瓶中,加蒸馏水稀释至刻度,得到的苯酚溶液浓度分别为10,20,30,40,50 mg·L⁻¹。于紫外可见分光光度计中在270 nm波长处分别测定吸收值,得出回归方程 $y = 0.0065x + 0.0154$, $R^2 = 0.9999$ 。结果显示,苯酚在10.0~50.0 mg·L⁻¹范围内,浓度与吸光度呈线性关系。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个平行试验,取其平均值。达到吸附平衡后的苯酚吸附量 q_e 及去除率 η ,由下列公式计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \cdot V \tag{1}$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量(mg·g⁻¹); 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⁻¹); 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模型拟合生物炭对苯酚的吸附等温线。Langmuir方程是用于描述吸附平衡行为中一种应用十分广泛的模型^[9]。Langmuir模型是理想的单分子层吸附模型,单分子吸附公式为:

$$q_e = abC_e / (1 + aC_e) \tag{3}$$

式中, q_e 为吸附容量; C_e 为吸附平衡浓度; a 、 b

为常数,其倒数式为:

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

(4)

从式中可以看出, q_e^{-1} 与 C_e^{-1} 成线性关系。根据 Freundlish 经验式:

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

(5)

式中,K 为常数,其方程式的线性形式:

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

(6)

1.4 数据分析

试验所得数据采用 Sigmaplot 10.0 软件进行拟合。

2 结果与分析

2.1 不同热解温度生物炭对苯酚的吸附

2.1.1 生物炭对不同初始浓度苯酚的去除率 如图 1 所示,3 种热解温度制备的生物炭对苯酚的去除率随苯酚初始浓度的增加整体上均呈先升高后降低的趋势。BC400 在苯酚初始浓度为 30 mg·L⁻¹ 时,对苯酚的去除率最高,达 41.88%;BC500 在苯酚初始浓度为 50 mg·L⁻¹ 时,对苯酚的去除率最高,达 73.83%;BC600 在苯酚初始浓度为 70 mg·L⁻¹ 时,对苯酚的去除率最高,达 54.87%。

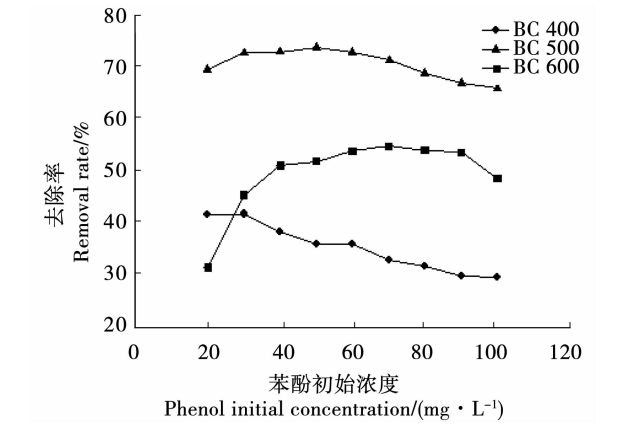


图 1 大豆秸秆生物炭对不同初始浓度苯酚的去除率
Fig. 1 The removal rate of phenol with different initial concentrations by soybean straw biochar

综上所述,不同热解温度大豆秸秆生物炭对苯酚的吸附效率有很大差异,在本试验所选的 3 个温度范围内,随着热解温度升高,去除率先增大后减小,热解温度 400℃ 时的平均去除率在 35% 左右,当热解温度升高到 500℃ 时的平均去除率提高到了 70% 左右,当热解温度继续升高至 600℃ 时的平均去除率又回落到 50% 左右。500℃ 热解的大豆秸秆生物炭对苯酚的吸附率最高,其原因可能是 BC500

比 BC400 微孔数量增多,孔隙度和比表面积增大,当热解温度升高到 600℃ 时可能造成了大孔的坍塌,微孔数量和孔径减少,吸附率随之减小。

2.1.2 温度对吸附作用的影响 图 2 中 a、b、c 分别是温度对 BC400、BC500、BC600 吸附不同浓度苯酚的影响,试验结果表明高温有利于吸附。温度对苯酚的吸附有明显的影

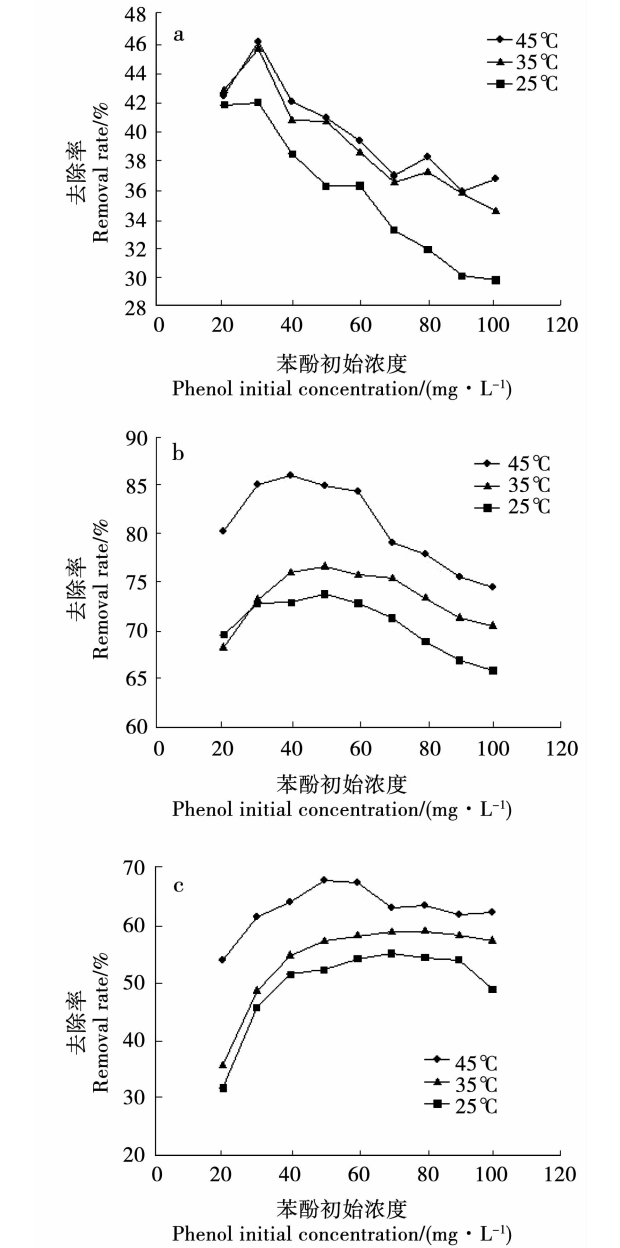


图 2 温度对 BC400、BC500、BC600 吸附不同浓度苯酚的影响
Fig. 2 Effect of temperature on adsorption of different concentrations of phenol by BC400, BC500 and BC600

2.1.3 生物炭对苯酚的吸附率随时间的变化曲线

从图3可知,在反应开始阶段,去除率增速较快,在最开始的90 min内增加迅速,随着反应的进行,去除率逐渐增大,在100~300 min内吸附率缓慢上升,之后吸附过程慢慢趋于平稳,反应超过360 min后,再延长反应时间,去除率基本保持不变,在充分振荡480 min后吸附反应达到平衡。由此可知,用大豆秸秆生物炭吸附苯酚,作用时间为360 min时,吸附反应即可达到平衡状态。随着吸附时间的推移,大豆生物炭能够继续保持较高的去除率,几乎没有出现解吸现象,说明在吸附位点形成了较强的化学键,一旦吸附就不容易解吸。在相同的吸附时间内,3种生物炭对苯酚吸附能力高低为:BC500 > BC600 > BC400。当达到吸附平衡后,BC400的吸附率约为36%,BC500的吸附率接近74%;BC600的吸附率在53%左右。

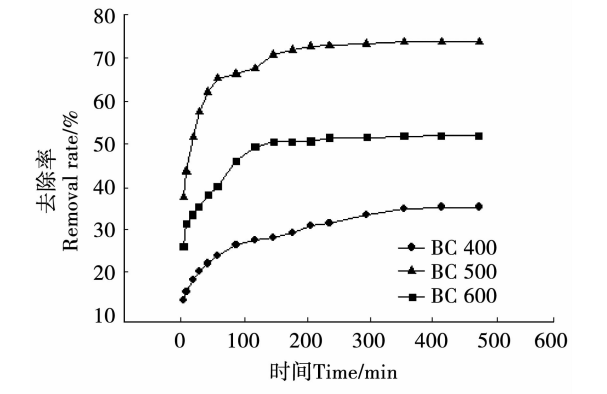


图3 大豆秸秆生物炭对苯酚的吸附率与吸附时间的关系
Fig.3 Relationship between adsorption rate and adsorption time of phenol by soybean straw biochar

2.2 吸附等温模型

通过 Langmuir 等温模型与 Freundlich 等温模型对试验数据进行拟合,2种拟合模式基本上呈良好的线性关系。BC400、BC500、BC600对苯酚的吸附等温线如图4所示。生物炭对苯酚的平衡吸附量随吸附温度的升高而增大。

由表1可知,不同吸附温度下大豆秸秆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

吸附与解吸速率常数的比值, b 值越大,表明吸附能力越大。由表1可见,随吸附温度的降低, b 值变小,说明高温有利于生物炭对苯酚的吸附。Freundlich 方程中吸附常数 K 反映吸附能力的强弱, K 值越大,表征吸附能力越强。由表1可见,随吸附温度的降低, K 值变小,说明降低温度不利于生物炭对苯酚的吸附。

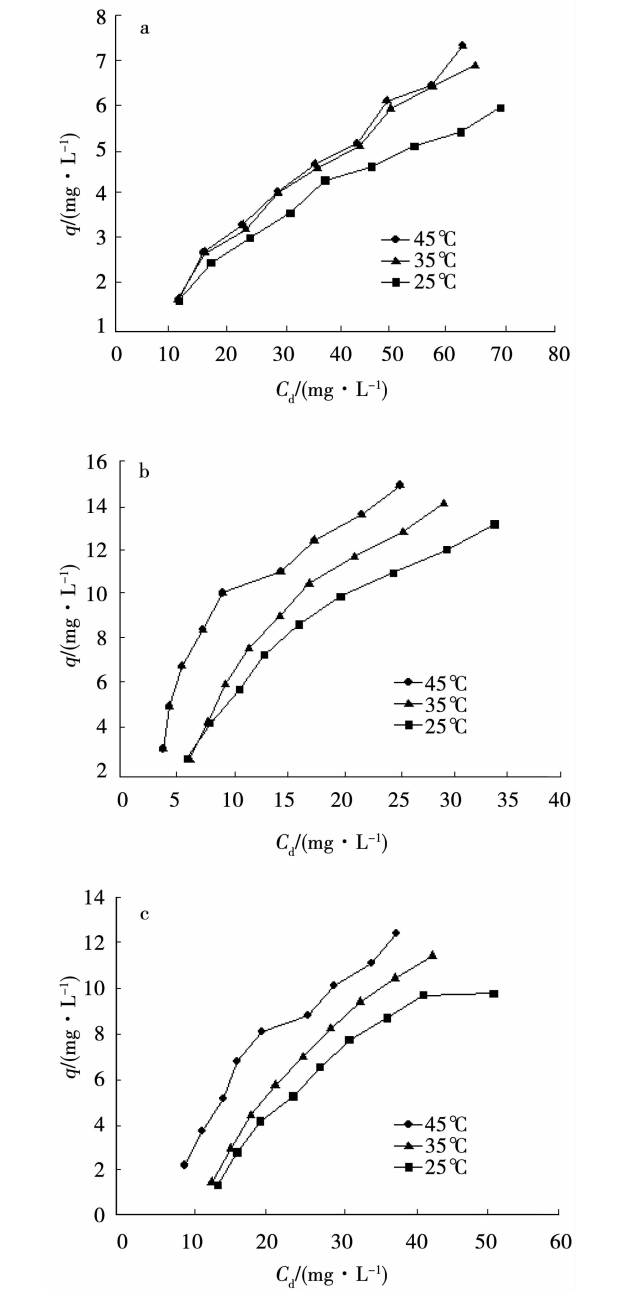


图4 大豆秸秆生物炭对苯酚的吸附等温线
Fig.4 Adsorption isotherms of phenol onto soybean straw biochar

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模型吸附常数和确定系数

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm constants and correlation coefficients for the adsorption of phenol

吸附模式 Adsorption mode	线性回归方程 Equation of linear regression			R^2	吸附等温常数 Adsorption isotherm constant	P
Langmuir	BC400	45℃	$y = 5.9239x + 0.0454$	0.9779	$a = 0.008, b = 22.03$	<0.05
		35℃	$y = 5.7989x + 0.0550$	0.9823	$a = 0.01, b = 18.18$	<0.05
		25℃	$y = 5.8316x + 0.0867$	0.9942	$a = 0.015, b = 11.53$	<0.05
	BC500	45℃	$y = 0.9072x + 0.0191$	0.8553	$a = 0.02, b = 52.36$	<0.05
		35℃	$y = 2.1774x + 0.0268$	0.9168	$a = 0.01, b = 37.31$	<0.05
		25℃	$y = 1.9962x + 0.0021$	0.9658	$a = 0.001, b = 47.62$	<0.05
	BC600	45℃	$y = 4.2131x + 0.0582$	0.9003	$a = 0.01, b = 17.18$	<0.05
		35℃	$y = 9.7717x + 0.2082$	0.8312	$a = 0.02, b = 4.80$	<0.05
		25℃	$y = 11.033x + 0.2043$	0.8058	$a = 0.02, b = 4.89$	<0.05
Freundlish	BC400	45℃	$y = 0.7897x + 0.5628$	0.9822	$K = 3.65, 1/n = 0.7897$	<0.05
		35℃	$y = 0.7626x + 0.5336$	0.9849	$K = 3.42, 1/n = 0.7626$	<0.05
		25℃	$y = 0.6768x + 0.4642$	0.9867	$K = 2.91, 1/n = 0.6768$	<0.05
	BC500	45℃	$y = 0.6752x + 0.2631$	0.8791	$K = 1.83, 1/n = 0.6752$	<0.05
		35℃	$y = 0.9881x + 0.2416$	0.9291	$K = 1.74, 1/n = 0.9881$	<0.05
		25℃	$y = 0.8568x + 0.1457$	0.9570	$K = 1.40, 1/n = 0.8568$	<0.05
	BC600	45℃	$y = 1.1136x + 0.6241$	0.9246	$K = 42.1, 1/n = 1.1136$	<0.05
		35℃	$y = 1.5901x + 1.4499$	0.9198	$K = 28.18, 1/n = 1.5901$	<0.05
		25℃	$y = 1.4527x + 1.3554$	0.8853	$K = 22.67, 1/n = 1.4527$	<0.05

3 讨 论

本研究表明不同温度条件下制备的生物炭吸附剂对苯酚的去除效果不同,与郎印海等^[10]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℃ 的研究结果相似;本试验结果表明高温有利于大豆秸秆吸附苯酚,郎印海等^[10]却发现低温有利于花生壳和小麦秸秆生物炭吸附五氯酚,与本研究结果不同,可能是由于生物炭性质的不同和吸附对象不同而导致的。3 种热解温度制备的生物炭对苯酚的吸附等温线符合 Langmuir 方程。代银分等^[11]的研究表明,Langmuir 方程能很好地描述水葫芦、秸秆、松针等 5 种来源不同的生物炭对磷的等温吸附,与本研究结果相似。在本研究中,生物炭对苯酚的吸附也是一个先快后慢的过程,在 480 min 后达到吸附平衡,对苯酚的吸附等温线符合 Freundlich 模型。俞花美^[12]的研究也表明,生物炭对阿特拉津的吸附是一个先快后慢的过程, Freundlich 模型对阿特拉津在生物炭土壤上的吸

附数据拟合结果均较好。同时生物炭表面含氧基团具有呈碱性的独特性质,使生物炭在改善土壤环境,提高土壤肥效,改善植物生长环境,保护环境等方面都有巨大潜力,张振国等^[13]指出在黄土中添加由小麦秸秆制成的生物炭可以有效地提高黄土对 N、P 的饱和吸附量。表明在土壤中添加生物炭,能有效地减少土壤污染,生物炭在治理农业面源污染、提升耕地质量、修复污染农田、应对气候变化、维持和稳定农业生态系统功能及保障农业环境安全等方面具有重要意义和应用价值。

4 结 论

- (1)大豆秸秆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,可以作为一种廉价的吸附剂应用于环境污染控制领域,在环境修复和消减有机污染物风险方面具有广阔的应用前景。
- (2)热解温度为 500℃时,大豆秸秆生物炭对苯酚的去除率最大。BC400 在苯酚初始浓度为 30 mg·L⁻¹

时,对苯酚的去除率最高,达 41.88% ;BC500 在苯酚初始浓度为 50 mg·L⁻¹时,对苯酚的去除率最高,达 73.83% ;BC600 在苯酚初始浓度为 70 mg·L⁻¹时,对苯酚的去除率最高,达 54.87%。3 种生物炭都是在开始阶段吸附速率迅速增加,之后逐渐减慢,到 8 h达吸附平衡。此外,高温有利于吸附,在 45℃下,500℃生物炭对初始浓度为 40 mg·L⁻¹苯酚的去除率能达到 86%。大豆秸秆生物炭是一种很好的吸附剂,在污水处理领域有广阔应用前景。

(3)大豆秸秆生物炭对苯酚的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 两种模型。

参考文献

[1] Kai L Y, Beng F L, Pau L S,et al. Recent developments on algal biochar production and characterization[J]. Bioresource Technology,2017,246:2-11.

[2] Kathrin W, Peter Q. 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 and Technology, 2011, 45(22): 9473-9483.

[4] Rivka B F, David A L, Michael L T, et al. Characterization and quantification of biochar alkalinity[J]. Chemosphere,2017,167: 367-373.

[5] Yang Y N, Sheng G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. Environmental Science and Technology,2003,37:3635-3639.

[6] Yuan J H, Xu R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol[J]. Soil Use and Management,2011,27:110-115.

[7] Martínková L, Kotik M, Marková E, et al. Biodegradation of phe-

nolic compounds by Basidiomycota and its phenol oxidases: A review[J]. Chemosphere,2016,149:373-382.

[8] Zhong W J, Wang D H, Wang Z J. Distribution and potential ecological risk of 50 phenolic compounds in three rivers in Tianjin, China[J]. Environmental Pollution,2018,235:121-128.

[9] 麦麦提图尔荪·塔伊尔,亚森江·吾甫尔,买买提热夏提·买买提,等. 紫外吸收光谱法测定污染废水中苯酚含量的研究[J]. 环境污染与防治,2015,37(2):111. (Maimaitituersun T, Yasenko H, Maimaitigerhati M, et al. Study on the determination of phenol content in polluted wastewater by UV absorption spectrometry[J]. Environmental Pollution and Control,2015,37(2): 111.)

[10] 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(8):2017-2023. (Lang Y H, Liu W, Wang H. Adsorption efficiencies of pentachlorophenol from aqueous solution onto biochars [J]. China Environmental Science, 2014 (8):2017-2023.)

[11] 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(5):345-351. (Dai Y F,Li Y M,Fan M P, et al. The study on phosphorus sorption-desorption capacity of different biochar and the effects of its amendment to soil. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2016 (5):345-351.)

[12] 俞花美. 生物质炭对环境中阿特拉津的吸附解吸作用及机理研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2014. (Yu H M. Desorption characteristis and mechanisms of bio-chars with atrazine in environment [D]. Beijing: China University of Mining and Technology,2014.)

[13] 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(11):4428-4436. (Zhang Z G,Jiang Y F,Mu Z F,et al. Effect of biochar on adsorption behavior of non-ylphenol onto loess soil in Northwest China[J]. Environmental Science,2016(11):4428-4436.)