

文章编号: 1674-2869(2013)10-0032-04

生物炭对铅离子的动态吸附

周旋, 邓光天, 郑琳

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以黄姜皂素废渣为原料, 制备成了生物炭, 以硝酸铅水溶液作为模拟废水, 采用降流式固定吸附床, 模拟工业填充柱, 分别考察了重金属铅离子溶液的吸附剂投加量、初始浓度、流速及初始 pH 值对生物炭动态吸附过程的影响. 实验结果表明: 生物炭能有效去除水中的重金属离子, 随着重金属溶液初始浓度及流速的增大, 穿透时间提前; 增加生物炭的投加量, 穿透时间延长; 生物炭对水中铅离子动态吸附的穿透时间随 pH 值增大而延长. 对实验数据进行了线性拟合, Thomas 模型能较好地反映吸附过程特征, 说明生物炭动态吸附铅离子是一个吸附位点一旦被吸附质占据后则吸附不再发生, 而且没有轴向扩散.

关键词: 动态吸附; 穿透曲线; 重金属

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.10.007

0 引言

近年来, 随着工业的发展, 重金属水污染事故频发. 由于重金属无法被大自然降解, 通过食物链放大作用进入到人体, 严重危害人体健康^[1-2]. 其中, 铅污染尤其严重, 环境中的铅经污染水源进入人体, 会引起呼吸、消化、神经、血液、泌尿及免疫系统急性或慢性中毒症状, 严重时甚至会导致死亡现象.

吸附法是近年发展起来的一种重金属废水处理方法, 比起传统的方法, 因其原料丰富, 生产工艺简单, 成本低廉及环境友好等优点而备受研究者的关注, 目前研究的热点主要是生物吸附剂^[3-4]. 生物炭孔隙度好、比表面积大、吸附能力强, 常被用作重金属废水处理的生物吸附剂^[5]. 王亚非^[6]等成功利用城市污水厂剩余污泥制备生物炭吸附重金属离子镉. 本研究采用皂素废渣制备生物炭吸附废水中铅离子, 并对生物炭处理重金属废水过程中初始浓度、流速、初始 pH 值及生物炭投加量等影响因素进行研究, 然后利用 Thomas 模型进行线性拟合, 为综合利用皂素废渣开辟新的应用途径, 充实了废水中重金属生物炭动态吸附的理论.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

FW135 型粉碎机; HTL1100-80 型管式气氛

炉; BSA124S 电子分析天平; pH5-3C 精密 pH 计; TAS-990AFG 型火焰原子吸收分光光度计; AQS12040012 型艾科浦超纯水机; SB-80 型超声波清洗机.

生物炭[黄姜皂素废渣粉碎、热解、过 0.180 mm(80 目)筛], 硝酸铅, 硝酸, 盐酸.

1.2 动态吸附装置

吸附柱是内径为 20 mm、长为 30 cm 的玻璃柱, 吸附柱底部设计一块石英砂板作为垫层; 玻璃管顶部倒置容量为 300 mL 带胶塞的血清瓶, 胶塞连接一根导流管, 导流管设计有调节阀用于调节重金属溶液的流速. 再设计时间点取样, 将重金属溶液稀释后, TAS-990AFG 型火焰原子吸收分光光度计测定吸光度, 根据标准曲线计算其出水浓度, 以时间为横坐标, 出水浓度为纵坐标, 绘制穿透曲线.

动态吸附装置见图 1.

1.3 实验方法

采用降流式固定吸附床, 分别称取一定量的生物炭装入玻璃吸附柱中, 先用蒸馏水冲洗浸泡 10 min, 待生物炭完全湿润后, 将质量浓度为 C_0 (mg/L) 的 Pb^{2+} (铅离子) 溶液自上而下以恒定的流速流过吸附柱, 定时取样. 抽滤, 用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中 Pb^{2+} 的浓度 (C_t), 绘制不同因素影响下 C_t 随着时间 t (min) 变化的穿透曲线.

收稿日期: 2013-07-10

基金项目: 武汉工程大学第四届研究生教育创新基金项目(编号 CX201240)

作者简介: 周旋(1971-), 女, 湖北黄冈人, 副教授, 博士. 研究方向: 清洁生产、固废资源化.

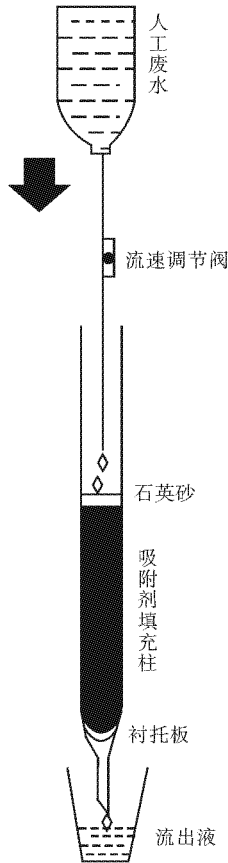


图 1 动态实验装置示意图

Fig. 1 Device diagram of dynamic experiment

穿透曲线是用来描述吸附柱滤液浓度变化的曲线. 本实验选取 $C_t/C_0=0.5$ (C_t 为吸附 t 时刻滤液的质量浓度, mg/L; C_0 为溶液的初始质量浓度, mg/L) 时的穿透时间为穿透曲线的穿透点, 并对穿透时间进行分析.

2 结果与讨论

2.1 生物炭投加量的影响

选择不同的生物炭的投加量, 1.5、2.0、2.5 g, 其滤液浓度与时间的穿透曲线见图 2.

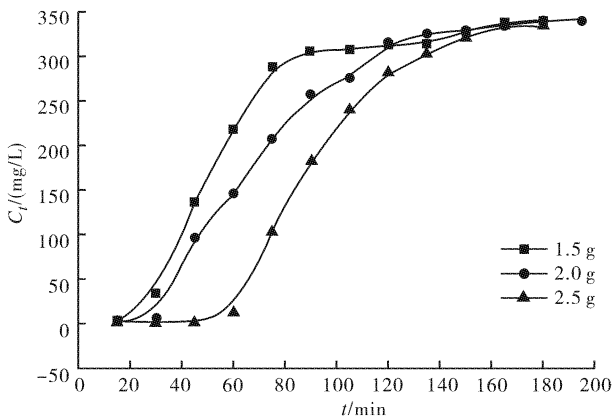


图 2 生物炭投加量对吸附过程的影响

Fig. 2 Influence of biochar dosage on adsorption process

由图 2 可见, 生物炭投加量分别为 1.5、2.0、2.5 g 时, 对应的穿透时间为 55、74、95 min. 表明在其它条件不变的情况下, 随着生物炭投加量的增加, 穿透时间增长. 这是因为增加生物炭的量, 吸附柱内的吸附点位和比表面积增加, 吸附柱较难达到饱和, 即穿透时间延长.

2.2 初始浓度的影响

改变不同的重金属溶液的初始浓度, 即质量浓度 (mg/L) 分别为 200、400、600, 其滤液浓度与时间的穿透曲线见图 3.

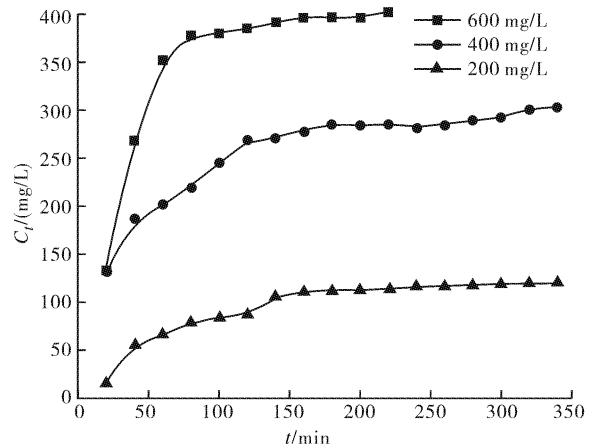


图 3 初始浓度对吸附过程的影响

Fig. 3 Influence of adsorbent concentration on adsorption process

由图 3 可见, 质量浓度分别为 200、400、600 mg/L 时, 对应的穿透时间为 130、55、45 min. 表明在其它条件不变的情况下, 随着上柱 Pb^{2+} 初始浓度的增加, 穿透时间缩短. 这是由于 Pb^{2+} 浓度增大, 传质动力也随之增大, 吸附点位可以轻易被 Pb^{2+} 迅速占据, 导致吸附带时间缩短.

2.3 流速的影响

改变不同的过柱流速, 即流速 (mL/min) 分别为 2、4、6, 其滤液浓度与时间的穿透曲线见图 4.

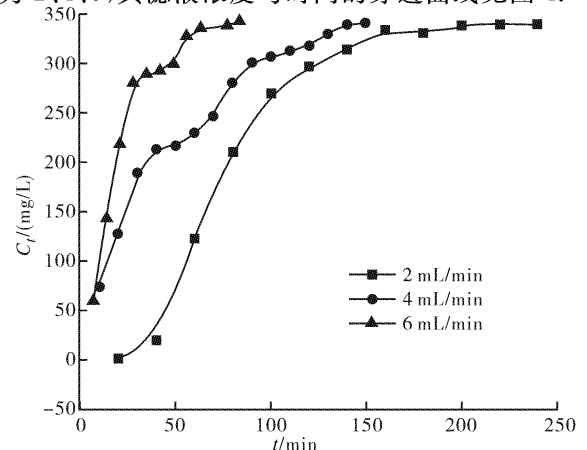


图 4 流速对吸附过程的影响

Fig. 4 Influence of flow velocity on adsorption process

由图 4 可见,2、4 和 6 mL/min 流速时的穿透时间分别为 81 min、35 min 及 21 min. 表明在其它条件不变的情况下,随着流速增大,穿透时间缩短. 这可能是由于随着 Pb^{2+} 溶液流速的加快,同等时间流经吸附柱的 Pb^{2+} 的量随即增加,吸附柱更容易达到饱和,即穿透时间缩短.

2.4 pH 值对吸附过程的影响

改变不同的重金属废水的 pH 值,即 pH 值分别为 1、2、3、4、5,其滤液浓度与时间的穿透曲线见图 5.

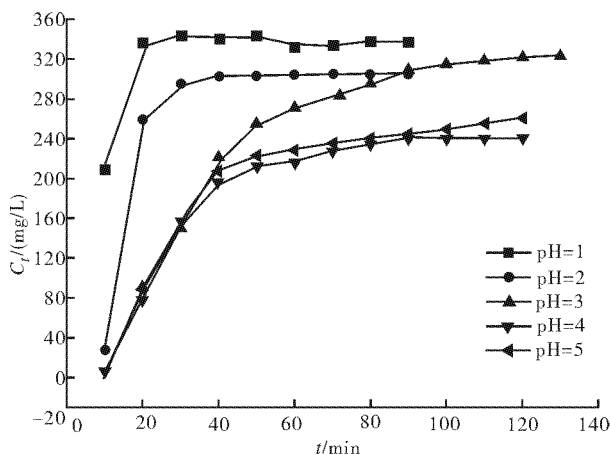


图 5 pH 值对吸附过程的影响

Fig. 5 Influence of pH value on adsorption process

由图 5 可见,pH 值为 1 时的穿透时间很短,约 10 min,pH 值为 2、3、4、5 时,其穿透时间分别为 18、37、45 及 38 min. 表明在其它条件不变的情况下,随着 pH 值的增大,穿透时间延长. 这是因为生物炭表面存在大量的 $-OH$, $-COOH$, $-C=O$ 等活性基团,当 pH 值较低时,溶液中 H^+ 浓度增加, H^+ 与 $-OH$, $-COOH$, $-C=O$ 活性基团发生反应,从而降低了生物炭表面负电荷活性基团的浓度及亲和性,重金属阳离子吸附减弱. 随着溶液中 pH 值的升高, H^+ 浓度逐渐减少, H^+ 与 $-OH$, $-COOH$, $-C=O$ 活性基团发生反应减缓,生物炭表面有大量的活性基团可以充分吸附重金属阳离子,增加其吸附量,达到吸附饱和的时间也会延长,即穿透时间延长.

2.5 吸附穿透曲线

考虑到实验周期及可操作性,称取 1.0 g 生物炭,室温下,调节 pH 为 4.5,将 500 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液自上而下以 2.0 mL/min 的流速流过吸附柱,每隔 5 min 收集滤液,抽滤,用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中 Pb^{2+} 的浓度,绘制滤液浓度与时间的穿透曲线见图 6.

从图 6 可见,实验开始时, Pb^{2+} 迅速被生物炭吸附,导致出水 Pb^{2+} 浓度很低,随着时间的推移,

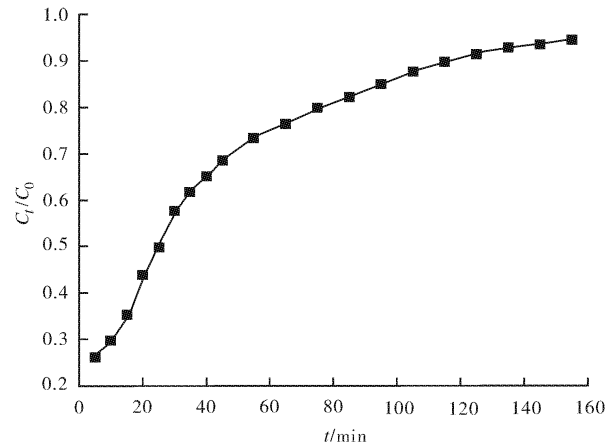


图 6 动态吸附穿透曲线

Fig. 6 Active breakthrough curve of dynamic adsorption
生物炭表面的吸附点位逐渐被占据,生物炭表面亲和性降低,逐渐变得饱和, C_t/C_0 越来越接近 1,直到 $C_t/C_0=0.95$ 为止.

2.6 Thomas 模型线性拟合

Thomas 吸附动力学模型是用来拟合吸附柱滤液穿透曲线并可以计算出吸附剂的饱和吸附量和吸附速率常数的吸附动力学模型. Thomas 吸附动力学模型如公式(1),其线性表达式如公式(2)

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_T(q_0 M - c_0 V)/x]} \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_T q_0 M}{x} - K_T c_0 t \quad (2)$$

式(1)中: K_T [单位, mL/(min · mg)]是速率常数; q_0 (单位, mg/g)是饱和吸附量; M (单位, g)是吸附剂的质量; V (单位, mL)是滤液的体积; x (单位, L/min)是溶液流出速率.

以 t 为横坐标, $\ln(C_0/C_t - 1)$ 为纵坐标作图,结果见图 7. 根据公式(2),从斜率和截距可以计算得到 q_0 和 K_T .

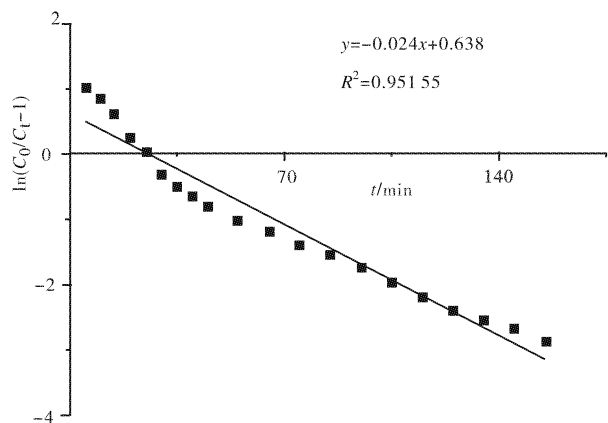


图 7 Thomas 模型线性回归图

Fig. 7 Thomas model linear regression figure

如图 7 可知,拟合系数 $R^2 = 0.95155$,可见 Thomas 模型能用于表达生物炭吸附 Pb^{2+} 的动力学

过程,即说明生物炭动态吸附 Pb^{2+} 不存在轴向扩散. 经计算可得: $q_0 = 26.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $K_T = 4.8 \times 10^{-5} \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$.

3 结 语

本研究考察了重金属 Pb^{2+} 溶液的生物炭投加量、初始浓度、流速、及初始 pH 值对生物炭动态吸附过程的影响. 结论如下:

a. 生物炭的投加量增加,动态吸附穿透时间由 55 min 延长至 95 min; Pb^{2+} 初始浓度增加,穿透时间由 200 mg/L 时的 130 min, 缩短为 600 mg/L 时的 45 min; 流速增大穿透时间缩短, 流速 2 mL/min 增大至 6 mL/min 时, 穿透时间由 81 min 缩短为 21 min; pH 值增大穿透时间延长, pH 值 1 增至 5 时, 穿透时间分别为 10、18、37、45 及 38 min.

b. Thomas 模型能够很好地描述生物炭吸附 Pb^{2+} 的动力学特征, 拟合系数 $R^2 = 0.95155$, 经计算可得: $q_0 = 26.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $K_T = 4.8 \times 10^{-5} \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$.

致 谢

感谢武汉工程大学对本研究的资金支持!

参考文献:

- [1] 任洪强,陈坚,伦世仪. 重金属生物吸附剂的应用研究现状[J]. 生物技术, 2000, 10(1): 33-36.
REN Hong-qiang, CHE Jian, LUN Shi-yi. Application conditions of heavy metal biosorbent [J]. Biotechnology, 2000, 10 (1): 33-36. (in

Chinese)

- [2] 林华山,黄伟,邱杨. 霉菌吸附污水中重金属的研究进展[J]. 现代食品科技, 2013, 29(6): 1447-1454.
LIN Hua-shan, HUANG Wei, QIU Yang. Application conditions of heavy metal biosorbent [J]. Modern Food Science and Technolog, 2013, 29 (6): 1447-1454. (in Chinese)
- [3] 刘兆伟,王凯,张晓娣,等. 改性食用菌菌糠对重金属离子的吸附特性研究[J]. 科技视界, 2013(16): 19-20.
LIU Zhao-wei, WANG Kai, ZHANG Xiao-di, et al. Preparation of Modified Spent Mushroom Substrates and Their Absorption Characteristics to Heavy Metals [J]. Science & Technology Vision, 2013 (16): 19-20. (in Chinese)
- [4] 尚宇,周健,黄艳. 生物吸附剂及其在重金属废水处理中的应用进展[J]. 河北化工, 2011, 34(11): 35-40.
SHANG Yu, ZHOU Jian, HUANG Yan. Biosorbent and Its Application Progress on Treatment of Heavy Metal Waste Water[J]. HEBEI HUAGONG, 2011, 34(11): 35-40. (in Chinese)
- [5] 李力,刘娅,陆宇超,等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1411-1421.
LI Li, LIU Ya, LU Yu-chao, et al. Review on Environmental Effects and Applications of Biochar [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(8): 1411-1421. (in Chinese)
- [6] 王亚非,田豫川,刘越,等. 利用城市污水厂剩余污泥制备生物炭吸附镉[J]. 四川环境, 2012, 31(5): 12-15.
WANG Ya-fei, TIAN Yu-chuan, LIU Yue, et al. Cadmium Adsorption of Urban Sewage Plant Excess Sludge Derived Bio-Char[J]. SICHUAN ENVIRONMENT, 2012, 31(5): 12-15.

Dynamic adsorption of lead ion by biochar

ZHOU Xuan, DENG Guang-tian, ZHENG Lin

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Biochar made from the solid waste of diosgenin production was used as adsorbent. Effects of adsorbent dosage, initial concentration, flow rate and initial pH of lead ion solution on the adsorption process by biochar were investigated using down flow fixed bed with packed industrial column. The results show that biochar removes lead ion from aqueous solution efficiently as an adsorbent; the breakthrough time decreases with the increase of biochar dosage and pH value while increases with the increase of initial concentration and flow speed of lead ion solution. The data were analyzed using different models. Linear fitting of experimental data reveal that Thomas model can reflect the characteristics of the adsorption process, which indicates that once a adsorption site occupied by a adsorbate, the adsorption can not occurred any more by the site, and there is no axial diffusion.

Key words: dynamic adsorption; breakthrough curve; heavy metal

本文编辑: 龚晓宁