

枣树枝改性生物炭对水溶液中锌离子的吸附性能研究^①

陈冬素, 陈亮, 阎丽
(湖南省环境保护科学研究院, 湖南长沙 410004)

摘要: 通过水热碳化枣树枝生成水热炭, 以氯化锌为活化剂对水热炭进行活化, 得到枣树枝改性生物炭, 所得生物炭表面具有丰富的孔结构及高度芳香化结构。以枣树枝改性生物炭为吸附剂吸附溶液中 Zn^{2+} , 在吸附时间 80 min、溶液 pH=9、改性生物炭投加量 700 mg/L、反应温度 55 °C、 Zn^{2+} 初始浓度 30 mg/L 条件下, Zn^{2+} 去除率达到 99% 以上; 吸附过程与 Freundlich 吸附模型拟合度高, 表明改性生物炭对 Zn^{2+} 的吸附过程为多层分子吸附; 改性生物炭经 5 次循环吸附与解吸后, 对 Zn^{2+} 去除率仍在 97% 以上。

关键词: 废水处理; 锌冶炼废水; 枣树枝; 生物质; 生物炭; 吸附剂; 氯化锌; 锌离子

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.028

文章编号: 0253-6099(2024)03-0130-05

Adsorption of Zinc Ions in Aqueous Solution by Modified Biochar from Jujube Branch

CHEN Dongsu, CHEN Liang, YAN Li

(Hunan Research Academy of Environmental Sciences, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: Hydrothermal carbon generated by hydrothermal carbonization of waste jujube branches was activated with zinc chloride as an activator, and a kind of modified biochar was prepared with highly porous and aromatic structure on its surface, which was then used to adsorb Zn^{2+} in aqueous solution. It is shown that for the solution with pH of 9 and initial Zn^{2+} concentration of 30 mg/L, after 80 min adsorption at a temperature of 55 °C by adding 700 mg/L modified biochar, the removal rate of Zn^{2+} therein exceeds 99%. The adsorption process is well-fitted to the Freundlich adsorption model, indicating that the adsorption process with the modified biochar is a multilayer molecular adsorption. The removal rate of Zn^{2+} by the modified biochar, after 5 cycles of adsorption and desorption, can still remain over 97%.

Key words: wastewater treatment; wastewater from metallurgical processing of zinc; jujube branches; biomass; biochar; adsorbent; zinc chloride; zinc ion

随着社会对锌需求量增加, 锌的生产量和消费量迅速增加。电力工厂及其输送网络、机场、桥梁、道路等场地均需要使用大量镀锌材料。在锌材料生产过程中会产生大量锌冶炼废水^[1-3], 含锌废水具有持久性强、毒性强的特点, 对人体和工农业生产具有严重危害性, 一旦进入循环系统将很难被生物降解, 大多数参与了食物链循环, 并且最终积累在生物体内, 破坏其正常生理代谢活动, 危害动植物健康。

目前含锌废水处理方法主要有电解法^[4-5]、硫化物沉淀法^[6-8]、离子交换法^[9]、膜分离技术^[10-12]、吸附

法^[13-16]等。电解法适用于处理高浓度的锌离子废水, 但该方法无法将锌离子浓度降到很低, 并且消耗电能、水资源巨大, 投资成本高且出水率低。硫化物沉淀法是在弱碱性条件下利用硫化剂使废水中的锌离子形成硫化物沉淀而除去, 虽然成本低廉, 但难以控制硫化物使用量, 容易引起二次污染, 而且过量的硫与某些重金属离子会形成溶于水的络合离子, 反而降低处理效果。离子交换法和膜分离技术则适用于高浓度锌离子废水的处理, 其设备要求较高、投资成本大。

吸附法能够适应各种不同重金属废水处理需求,

① 收稿日期: 2023-12-01

基金项目: 湖南省科技创新计划项目(2021RC5030)

作者简介: 陈冬素(1977—), 女, 湖南洞口人, 硕士, 工程师, 主要从事重金属污染防治与规划、生态环境规划与政策研究、农业农村生态环境保护等工作。E-mail: 360918907@qq.com

通信作者: 阎丽(1984—), 女, 河南郑州人, 博士, 工程师, 主要从事重金属污染防治与规划、山水林田湖草沙一体化保护与修复、生态环境规划与政策研究等工作。E-mail: 11720793@qq.com

无论废水中重金属离子浓度高低、废水水质变化情况如何,通过选择适当的吸附剂,吸附法可以实现对重金属离子的高效去除。吸附法还能够有效去除废水中其他有害物质,提高废水处理效果。此外,吸附剂在处理重金属废水过程中不会产生新的有害物质,避免了二次污染问题。同时,还可以通过一定的解吸方法从吸附剂中将重金属离子释放出来,实现重金属资源有效回收和再利用,这样不仅可以降低处理成本,还能实现资源的可持续利用。

活性炭具有优越的吸附性,目前用作制备活性炭的生物质废弃物有蔗渣废料、玉米芯、咖啡渣、橙皮、棉花废弃物、玉米秸秆、番茄废弃物、大麦秸秆等。由于枣树枝具有较高的碳含量及较低的灰分含量,可以用于制备活性炭,但目前鲜有这方面的报道。我国枣树枝以焚烧、堆放处理为主,资源利用率低。枣树枝改性制备生物炭,并应用于锌冶炼废水处理,一方面扩大了活性炭的原料来源,另一方面减少了废弃物处理成本,具有一定研究价值。

1 实验

1.1 实验原料

实验用枣树枝取自北方某林场,其生物质工业分析结果见表1。由表1可知,枣树枝生物质中有较高含量的挥发性有机物和固定碳。

表1 枣树枝生物质工业分析结果(质量分数) %

挥发性有机物	固定碳	水分	灰分
72.25	18.66	8.21	0.88

配制 Zn^{2+} 浓度分别为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 的锌离子溶液,并调节溶液 pH 值为 7.0,备用。

1.2 实验仪器

实验所用仪器包括马弗炉(XZL-6)、扫描电镜(S4800)、傅里叶红外光谱仪(NICOLET 380)、数显恒温水浴锅(DZKW-4)、反应釜(KF1000L)等。

1.3 实验方法

1.3.1 枣树枝改性生物炭吸附材料的制备

1) 原料准备:将枣树枝粉碎至 60 目(0.25 mm),烘干,于常温干燥条件下储藏,备用;取枣树枝粉末 10 质量份,加入 100 质量份的去离子水中,倒入高温高压反应釜中充分混合,将反应釜放入箱式电阻炉中,固定拧紧。

2) 检查装置气密性:密封反应釜,充入氮气排空

反应釜内部空气;然后继续充入氮气,使反应釜内压力为 4 MPa,保持 10 min,检查反应装置气密性。

3) 置换空气:反应装置气密性检查合格后,释放反应釜中氮气,再充入氮气,使釜内压力达到 4 MPa 后,排空氮气,反复进行充排气 3 次,然后保持充气速率与排气速率相同,边充边排 5 min 后,关闭充气阀,待排空氮气后,关闭排气阀;最后充入氮气,保持釜内压力 4 MPa。

4) 水热碳化反应:充气完毕后,开启搅拌器,搅拌速度保持 300 r/min;对反应釜升温加热,温度为 250 ℃,按照设定反应水平进行水热碳化反应。

5) 水热炭的收集:水热碳化反应完成后,停止对反应釜加热,打开内部冷却水循环装置、冷风机对反应釜降温,冷却至室温;打开反应釜,收集反应釜内混合物,通过真空抽滤,得到不溶物,放入电热鼓风干燥箱脱水 8~24 h,烘干得到水热炭粉。

6) 活化:将水热炭粉放入烧杯,以氯化锌为活化剂,加入去离子水,搅拌 30 min,然后放入反应釜进行活化反应。氯化锌浓度为 0.7 mol/L,活化温度 200 ℃,活化时间 10 h,此条件下即得到目标产物——改性生物炭吸附材料。

1.3.2 Zn^{2+} 去除率的计算

Zn^{2+} 去除率按下式计算:

$$r = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 r 为去除率,%; C_0 为 Zn^{2+} 初始浓度,mg/L; C_e 为平衡时 Zn^{2+} 浓度,mg/L。

1.3.3 吸附材料表征

采用 SEM 测定水热炭及改性生物炭的表面形貌;采用 FTIR 红外光谱测定改性生物炭的官能团。

1.3.4 吸附热力学分析

称取 5 份 100 mg 枣树枝改性生物炭,分别加入 500 mL Zn^{2+} 浓度分别为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 的溶液中,反应温度 45 ℃,吸附时间 80 min,考察改性生物炭对含锌溶液的吸附效率,并分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合。

Langmuir 方程:

$$Q_e = \frac{aQ_m C_e}{1 + aC_e} \quad (2)$$

可转化为线性方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{aQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

式中 Q_e 为平衡吸附容量,mg/g; Q_m 为理论最大吸附

容量, mg/g; a 为 Langmuir 模型吸附常数, L/mg, 它表示吸附剂对离子的亲和力。

Freundlich 方程:

$$Q_e = bC_e^{1/n} \quad (4)$$

可转化为线性方程:

$$\ln Q_e = \ln b + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

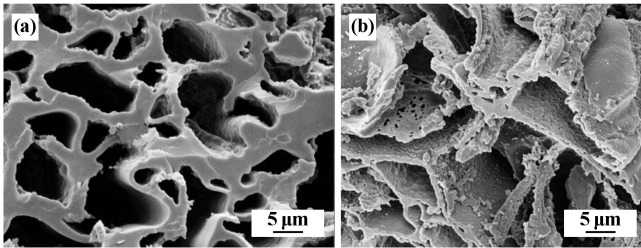
式中 b 和 $1/n$ 均为 Freundlich 模型吸附常数, 分别代表吸附剂吸附容量 (L/mg) 和吸附强度。

2 实验结果与讨论

2.1 改性生物炭表征

2.1.1 SEM 分析

枣树枝水热炭及其改性生物炭 SEM 图像如图 1 所示。由图 1 可知, 经氯化锌活化后的生物炭具有丰富的海绵状孔结构, 具有高比表面积, 为吸附质的扩散提供了快速通道和吸附表面。



(a) 枣树枝水热炭; (b) 枣树枝改性生物炭

图 1 枣树枝水热炭及改性生物炭 SEM 图像

2.1.2 改性生物炭红外光谱分析

枣树枝改性生物炭的红外光谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 枣树枝改性生物炭的红外光谱吸收峰出现在 3419 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 附近, 表明其表面存在 $-\text{OH}$ 基、烷烃甲基和亚甲基 $-\text{C}-\text{H}_2$ 、 $-\text{C}-\text{H}_3$ 、芳香族酸的 $-\text{COOH}$ 基、酰胺 $-\text{C}=\text{O}$, 具有高度芳香化结构, 表明枣树枝改性生物炭具有从废水中去除重金属的巨大潜力。

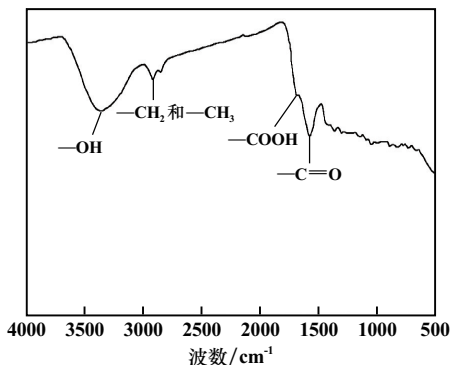


图 2 枣树枝改性生物炭的红外光谱

2.2 枣树枝改性生物炭吸附实验

2.2.1 吸附时间对 Zn^{2+} 去除率的影响

溶液 $\text{pH}=7$ 、改性生物炭投加量 600 mg/L 、反应温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 Zn^{2+} 初始浓度 30 mg/L 条件下, 考察了吸附时间对 Zn^{2+} 去除率的影响, 结果如图 3 所示。

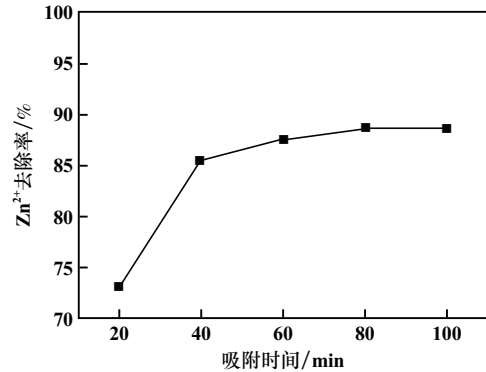


图 3 吸附时间对 Zn^{2+} 去除率的影响

由图 3 可见, 吸附反应的前 80 min , 改性生物炭对 Zn^{2+} 的去除率随吸附时间延长而增大; 80 min 后, Zn^{2+} 去除率上升不再明显。反应开始时, 改性生物炭吸附位点多, 且溶液中 Zn^{2+} 浓度大, 改性生物炭与 Zn^{2+} 接触的机会大, 因此吸附速率快。随着吸附反应的进行, 吸附位点被占据, 同时溶液中 Zn^{2+} 浓度下降, Zn^{2+} 去除率增加变慢。选择吸附时间 80 min , 此时 Zn^{2+} 去除率为 88.6% 。

2.2.2 溶液 pH 值对 Zn^{2+} 去除率的影响

吸附时间 80 min , 其他条件不变, 溶液 pH 值对 Zn^{2+} 去除率的影响如图 4 所示。

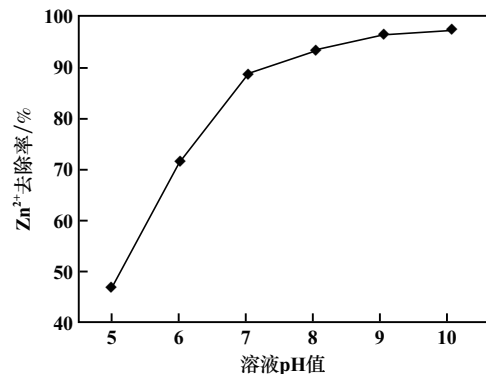


图 4 溶液 pH 值对 Zn^{2+} 去除率的影响

由图 4 可见, 溶液 pH 值会影响改性生物炭对 Zn^{2+} 的吸附能力。酸性条件下, H^+ 较多, 降低了改性生物炭对 Zn^{2+} 的吸附能力。当溶液 $\text{pH}=5$ 时, 对 Zn^{2+} 去除率仅 46.6% ; 随着溶液 pH 值升高, 溶液中 H^+ 越来越少, 改性生物炭的活性位点越来越多, 增强了对 Zn^{2+} 的吸附能力, Zn^{2+} 去除率增大; 溶液 $\text{pH}=9$ 时, Zn^{2+} 去除

率增至 96.4%; 溶液 pH 值继续上升, Zn^{2+} 去除率增大不明显。因此, 选择溶液 pH=9。

2.2.3 改性生物炭投加量对 Zn^{2+} 去除率的影响

溶液 pH=9, 其他条件不变, 改性生物炭投加量对 Zn^{2+} 去除率的影响如图 5 所示。

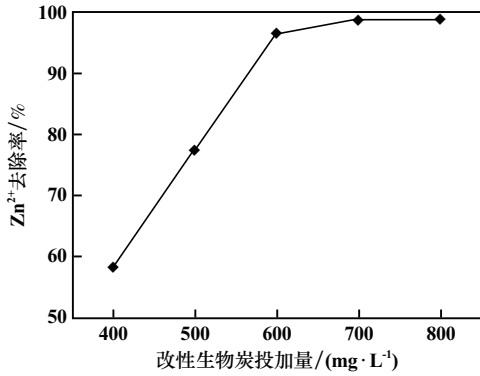


图 5 改性生物炭投加量对 Zn^{2+} 去除率的影响

由图 5 可见, 增加改性生物炭投加量, Zn^{2+} 去除率逐渐增大, 改性生物炭投加量 700 mg/L 时, Zn^{2+} 去除率达 98.6%, 继续增大改性生物炭投加量, Zn^{2+} 去除率基本保持不变。因此, 选择改性生物炭投加量 700 mg/L。

2.2.4 反应温度对 Zn^{2+} 去除率的影响

改性生物炭投加量 700 mg/L, 其他条件不变, 反应温度对 Zn^{2+} 去除率的影响如图 6 所示。

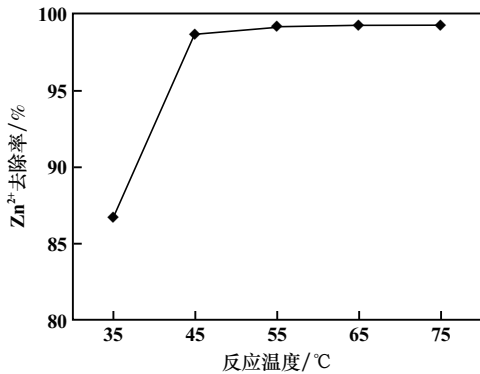


图 6 反应温度对 Zn^{2+} 去除率的影响

由图 6 可见, 反应温度升高, Zn^{2+} 去除率增加, 反应温度达到 55 °C 时, Zn^{2+} 去除率达到 99.1%, 温度继续升高时, Zn^{2+} 去除率无明显变化。故选择反应温度 55 °C。

2.2.5 Zn^{2+} 初始浓度对 Zn^{2+} 去除率的影响

反应温度 55 °C, 其他条件不变, Zn^{2+} 初始浓度对 Zn^{2+} 去除率的影响如图 7 所示。

由图 7 可见, Zn^{2+} 初始浓度低于 30 mg/L 时, Zn^{2+}

去除率均高于 99%; Zn^{2+} 初始浓度为 30 mg/L 时, Zn^{2+} 去除率为 99.1%; Zn^{2+} 初始浓度继续升高, Zn^{2+} 去除率明显下降。因此, 选择 Zn^{2+} 初始浓度 30 mg/L。

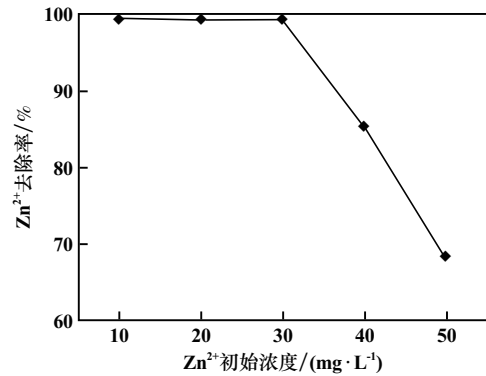


图 7 Zn^{2+} 初始浓度对 Zn^{2+} 去除率的影响

2.2.6 优化条件实验

通过单因素实验, 得到吸附反应优化条件为: 吸附时间 80 min、溶液 pH = 9、改性生物炭投加量 700 mg/L、反应温度 55 °C、 Zn^{2+} 初始浓度 30 mg/L, 此时, Zn^{2+} 去除率达到 99.5%。

2.3 等温吸附过程

改性生物炭对 Zn^{2+} 的等温吸附 Langmuir 模型及等温吸附 Freundlich 模型拟合结果分别如图 8、图 9 及表 2 所示。

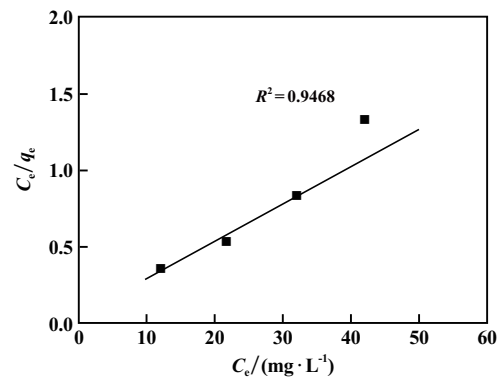


图 8 改性生物炭对 Zn^{2+} 的等温吸附 Langmuir 模型拟合曲线

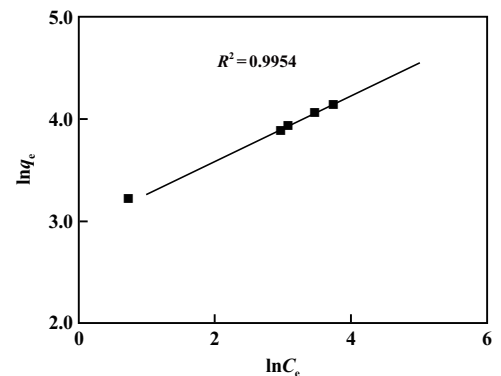


图 9 改性生物炭对 Zn^{2+} 的等温吸附 Freundlich 模型拟合曲线

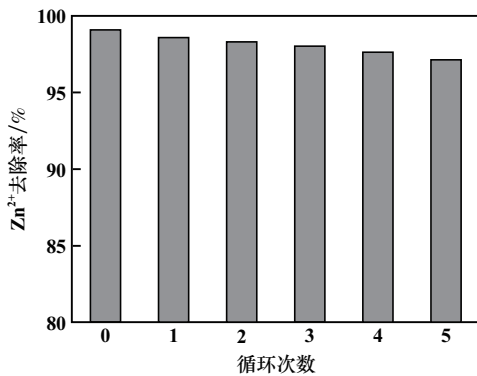
表2 改性生物炭对 Zn^{2+} 等温吸附模型参数

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
a	Q_m	R^2	b	$1/n$	R^2
0.547 5	41.231 4	0.946 8	18.754	0.320 5	0.995 4

由表2可知, Freundlich 吸附模型拟合曲线的 R^2 值为 0.995 4, 高于 Langmuir 吸附模型拟合曲线的 R^2 值 0.946 8, 所以本实验采用 Freundlich 吸附模型进行实验结果分析。在 Freundlich 吸附模型中, 吸附常数 $b=18.754$, $1/n=0.320 5$, 表明 Freundlich 吸附模型可以适当描述等温过程, 说明改性生物炭对 Zn^{2+} 的吸附过程为多层分子吸附, 且对 Zn^{2+} 吸附是稳定的。

2.4 改性生物炭循环使用性能

使用盐酸作为解吸剂, 研究了枣树枝改性生物炭的循环使用性能, 结果如图 10 所示。由图 10 可见, 经过多次循环吸附与解吸后, 改性生物炭对 Zn^{2+} 吸附率有所降低, 但降低并不明显, 5 次循环后, Zn^{2+} 去除率仍保持在 97% 以上, 说明改性生物炭适宜处理含锌废水。

图 10 改性生物炭吸附 Zn^{2+} 的循环使用性能

3 结 论

1) 氯化锌改性枣树枝生物炭具有丰富的海绵状孔结构及高度芳香化结构, 对 Zn^{2+} 的吸附性能好, 饱和吸附率高; 吸附过程与 Freundlich 吸附模型等温线拟合较好, 表明改性生物炭对 Zn^{2+} 的吸附过程为多层分子吸附。

2) 氯化锌改性枣树枝生物炭在吸附时间 80 min、溶液 pH=9、改性生物炭投加量 700 mg/L、反应温度

55 °C、 Zn^{2+} 浓度 30 mg/L 条件下, Zn^{2+} 去除率达到 99% 以上。

3) 氯化锌改性枣树枝生物炭经 5 次循环吸附与解吸后, 对 Zn^{2+} 仍能保持 97% 以上的去除率, 证明改性生物炭适宜处理含锌废水。

参考文献:

- [1] 王云燕, 许欢, 傅杰, 等. 铅锌冶炼含砷废水砷形态分析及深度处理技术研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(2): 485-494.
- [2] 杨易. 铅锌冶炼废水零排放处理工艺分析[J]. 中国金属通报, 2023(10): 13-15.
- [3] 杨玮, 李文香, 王倩, 等. 某铅锌矿选矿废水回用于铅锌浮选的效果研究[J]. 矿冶工程, 2022(1): 53-56.
- [4] 罗超, 石国臣, 杨志军. 化学废水中重金属离子浓度软测量方法研究[J]. 能源与环保, 2022(6): 78-82.
- [5] 汪成运. PST 强化纳滤与低压反渗透法处理含锌废水的实验研究[D]. 北京: 北京大学, 2011.
- [6] 何绪文, 胡建龙, 李静文, 等. 硫化物沉淀法处理含铅废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(4): 1394-1398.
- [7] 贺迎春, 李绪忠, 周前军. 硫化物沉淀法处理含铜酸性废水的实践[J]. 硫酸工业, 2013(6): 2-5.
- [8] 李琛, 韩俊伟, 刘维, 等. 硫化沉淀法回收锌浸出液中的铜[J]. 矿冶工程, 2019, 39(1): 102-105.
- [9] 张翔宇, 宋宝华, 李萌, 等. 离子交换法回收电解金属锰废水中锰的研究[J]. 中国锰业, 2013, 31(4): 33-36.
- [10] 苏赛赛. 膜分离法处理低浓度含锌废水的实验研究[J]. 山西化工, 2014, 34(2): 59-62.
- [11] 李艳静. 电解锌漂洗废水处理技术的实验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [12] 张维润, 樊雄. 膜分离技术处理放射性废水[J]. 水处理技术, 2009(10): 1-5.
- [13] 程德义, 杜超, 黄兆琴, 等. 巯基化稻壳炭吸附废水中 $Zn(II)$ 试验研究[J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(5): 519-526.
- [14] 彭映林, 刘晓云, 李安, 等. 改性硅酸盐矿物的制备及其对水中 Zn^{2+} 的吸附性能研究[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2019, 28(6): 73-78.
- [15] 郭刚军, 马尚玄, 胡小静, 等. 氯化锌活化制备澳洲坚果壳活性炭试验[J]. 林业科技开发, 2020, 5(6): 106-113.
- [16] 卢胜男, 王龙杰, 王龙, 等. 新疆南疆典型农业残余物生物炭制备及其对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 塔里木大学学报, 2023, 35(2): 43-51.

引用本文: 陈冬素, 陈亮, 阎丽. 枣树枝改性生物炭对水溶液中锌离子的吸附性能研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(3): 130-134.