# 载镧生物质炭吸附水体中 As(V)的过程与机制

冯彦房1,2,薛利红1,杨 根1,刘 杨2,3,段婧婧1,何世颖1,杨林章1,2\*

(1.江苏省农业科学院农业资源与环境研究所,农业部长江下游平原农业环境重点实验室,南京 210014; 2.中国科学院南京土壤研究所,土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京 210008; 3.江苏省农业科学院农业经济与信息研究所,南京 210014)

摘 要:将镧氧化物的纳米颗粒通过浸渍、负载、炭化等流程负载到以玉米秸秆为原材料制备的生物质炭(Biochar)表面,得到了对水体中 As(V)具有高效吸附性能的载镧生物炭(La-biochar)。采用扫描电子显微镜(SEM)和 X-射线电子能谱(XPS)对制备所得 La-biochar 进行了表征,研究了吸附剂用量、接触时间、初始 pH 值和初始 As(V)浓度等因素对吸附过程的影响,同时探讨了吸附机制。结果表明:La-biochar 对 As(V)的去除效率随着吸附剂量的增加而增加,最优吸附剂投加量为 2.0 g·L<sup>-1</sup>;La-biochar 对 As(V)的吸附动力学过程数据遵循准二级吸附动力学方程,Langmuir 吸附等温模型更适合描述 La-biochar 对 As(V)的吸附,并且吸附能力随着初始溶液 pH 值的增大而减小;La-biochar 对 As(V)的吸附主要归结为复杂的离子交换过程。研究表明,La-biochar 是一种高效的除砷吸附剂,具有一定的应用潜力。

关键词:稀土镧;生物质炭负载;五价砷;吸附

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)11-2190-08 doi:10.11654/jaes.2015.11.022

# Adsorption of As(V) from Aqueous Solution by Lanthanum Oxide-loaded Biochar; Process and Mechanisms

FENG Yan-fang<sup>1,2</sup>, XUE Li-hong<sup>1</sup>, YANG Bei<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>2,3</sup>, DUAN Jing-jing<sup>1</sup>, HE Shi-ying<sup>1</sup>, YANG Lin-zhang<sup>1,2\*</sup>

(1.Institute of Resources and Environment, Key Laboratory of Agro-Environment in Downstream of Yangtze Plain, Ministry of Agriculture, Jiangsu Academy of Agriculture Sciences, Nanjing 210014, China; 2.Institute of Soil Science, State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3.Institute of Agricultural Economics and Information, Jiangsu Academy of Agriculture Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: In this study, a lanthanum(La)-loaded biochar was prepared by impregnating, loading, and carbonizing La oxide nanoparticles with biochar derived from corn stalk and was used to study its removal of As(V) from aqueous solutions. The prepared La-biochar was characterized by scanning electron microscopy(SEM) and X-ray photoelectron spectra(XPS). The effects on As(V) adsorption by various factors, including adsorbent rate, contact time, solution pH, and initial As(V) concentrations, were investigated. The removal efficiency of As(V) increased with increasing La-biochar rates. The maximum adsorption was attained when the adsorbent rate was  $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . However, the removal efficiency decreased as the solution pH increased. The adsorption isotherm of As(V) on La-biochar was well described by Langmuir adsorption model and Freundlich adsorption isotherm, with better fitting by Langmuir model. The maximum adsorption capacity estimated by the Langmuir model was  $38.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , which was higher than the previous reported adsorption amount for biochars. This Labiochar adsorbed As(V) very fast, with the adsorption being equilibrated within 60~90 min. The kinetics of As(V) adsorption followed the pseudo-second-order kinetic model. Moreover, intraparticle diffusion model showed that diffusion was present between particles during adsorption process. The dominant adsorption mechanism might be complicated ion exchange. The results indicate La-biochar would be a promising adsorbent that can be utilized in purifying As(V)-contaminated water.

**Keywords:** lanthanum; biochar; As(V); adsorption

收稿日期:2015-06-05

**基金项目:**国家自然科学基金青年基金(41401345);江苏省农业自主创新基金(CX(14)2050);土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放课题(Y412201428);江苏省自然科学基金(BK20140755)

作者简介:冯彦房(1986—),男,山东济南人,博士,助研,主要从事农业面源污染控制和炭基环境材料制备研究。E-mail;yanjieyanfang@163.com \*通信作者:杨林章 E-mail;Lzyang@issas.ac.cn

砷是众所周知的有毒元素,即使低浓度的含砷污水也会威胁水生动植物和人类的健康<sup>[1-2]</sup>。砷广泛分布在环境中,特别是砷黄铁矿或金属砷酸,并且砷连同其他一些重金属进入水体的方式多样,包括通过自然来源如火山喷发、天然矿物、大气沉积、暴雨冲刷等以及通过人为来源如有色冶炼、化石燃料发电厂等<sup>[3-4]</sup>。无机砷在水体中一般形态有三价(主要存在于地下水)或五价(主要存在于溶氧量高的水中)<sup>[5]</sup>。自 1993年以来,世界卫生组织(WHO)建议最大污染水平饮用水中砷含量为 10 μg·L<sup>-1[6]</sup>。因此,降低水体中砷的浓度一直是研究和关注的焦点。现在除砷技术主要包括电絮凝、化学沉淀、过滤、反渗透、离子交换、膜处理、生物法等<sup>[6-13]</sup>,其中吸附法以其操作简便、成本低廉等优点,引起了广泛的关注<sup>[14-16]</sup>。

稀土元素镧的氧化物已被证明有较高的阴离子 吸附能力,并被应用于水体的吸附净化研究[17-19]。然而,直接投加使用镧的氧化物,不易进行回收,且在加大使用成本同时易造成资源的浪费和二次污染。此外,细小的氧化物颗粒易堆积产生传质阻力,阻碍吸附质进入到堆积体内部,限制了吸附能力[20-21]。因此,有必要设计一种新型的吸附剂材料,将镧的纳米颗粒负载分布在适宜的载体上,以提升吸附性能,降低吸附成本和环境风险。

农业废弃物材料,如秸秆、谷物、米糠皮、锯末等近年来常被作为一类低成本的吸附剂用于去除水体污染物的试验研究[<sup>22-24]</sup>。然而,由于原生态的农业废弃物稳定性较差,直接用于水体污染物吸附会释放出化感物质,腐烂后更会导致水体污染[<sup>25]</sup>。利用农作物(秸秆类)等植物材料在缺氧或绝氧,低于 700 ℃的条件下热解制备出的生物炭,容重小,且具有大量的表面负电荷以及高电荷密度的特征,构成了生物炭良好的吸附特性,能吸附水、土壤或沉积物中的一些无机阳离子及极性或非极性有机化合物[<sup>26-27]</sup>,而且生物炭施入土壤后更可控制温室气体释放,提高土壤肥力等,是一种成本低、来源广泛、环境友好的新兴炭基材料[<sup>28-29]</sup>。生物炭表面的性质决定了其对阴离子的吸附能力较差,因此需要生物炭进行改性修饰,以增加其对阴离子污染物的去除能力[<sup>30-33]</sup>。

本研究将生物炭材料和稀土元素镧的氧化物纳米颗粒结合起来,用于砷酸根离子吸附和砷污染水体的净化系统。将镧的氧化物负载到以玉米秸秆为原材料烧制的生物炭上,制备成一种成本低廉且具有高效除砷性能的载镧生物炭(La-biochar)。本研究考

察了La-biochar 对砷酸根的吸附动力学、吸附等温线以及主要操作参数(如 La-biochar 投加量和初始溶液 pH值)对吸附砷酸根离子的影响,探讨了 La-biochar 对 As( V)的吸附机制,以期为秸秆废弃物资源化提供一种方法,也为水体中砷污染治理提供一种新的技术手段。

# 1 材料与方法

# 1.1 试剂与仪器

氯化镧(LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、95%乙醇、硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)、砷酸二氢钠(Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>)等均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司),实验用水为去离子水。主要仪器:紫外可见分光光度计(日本岛津 UV-2450);pH 计(中国精密科学仪器 PHS-3C);离心机(英国 SciQuip Sigma 3-16);水浴恒温振荡器(中国科析仪器 SHA-3C);马弗炉(中国上海精宏 SXL-120);电热恒温鼓风干燥箱(中国华伟DGG-9070B)。

负载镧生物炭表面特征的测定:表面分析采用扫描电子显微镜(日本 Hitachi S-4300);X 射线光电子能谱仪(美国 EDAX GENESIS XM2 60S);比表面及孔性结构分析采用全自动比表面和孔隙度分析仪(美国Quantachrome-NOVA4000e)。

水样中 AsO<sup>‡</sup>浓度采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Thermo 6300 ICP)测定,进行水样测定前使用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。

#### 1.2 载镧生物炭的制备

实验选用采自江苏省农科院的玉米秸秆为原材料,洗净并去除杂质,风干后破碎,过2 mm 筛。

取 20 g 过筛的玉米秸秆加入到 200 mL 1 mol·L¹ La³+溶液中,边搅拌边向上述混合溶液中逐滴加入 6 mol·L¹ NaOH 溶液至 pH 值为 10,继续搅拌 1 h;搅拌得到的产物离心后倒掉上清液,将剩余固体用 95%乙醇清洗至淋洗液中,用 0.1 mol·L¹ AgNO₃ 检测不到 Cl⁻;清洗过后烘干至恒重,置于马弗炉中绝氧焙烧,以 20 ℃·min⁻ 升温至 400 ℃,并在此温度条件下保持一定时间,待冷却至室温后取出炭化产物,使用去离子水反复清洗至淋洗液的 pH 值为中性;最后于 105 ℃条件下烘干,过 0.25 mm 筛,即获得载镧生物炭(La-biochar),装瓶备用。

# 1.3 La-biochar 吸附 As( V )实验

静态吸附试验处理均设三个平行。

# 1.3.1 吸附动力学

分别取 0.05 g La-biochar 加入到 50 mL 含  $AsO_4^3$  50、100 mg·L<sup>-1</sup> 的溶液中,置于水浴恒温振荡器中,振荡速率为 200 r·min<sup>-1</sup>,保持温度为 25 °C。分别在固定的时间采样测定溶液中残余砷含量,其中 t 时刻 Labiochar 对 As(V)的吸附量计算式如下:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

式中: $C_0$  和  $C_t$  分别为溶液中砷酸根离子的初始浓度 和 t 时刻的浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ;V 为溶液体积, L;m 是吸附 剂质量,  $g_0$ 

# 1.3.2 等温吸附研究

各取 0.05 g La-biochar 分别加入到 50 mL 含有 10、50、75、100、125 mg·L¹的 AsO⁴溶液中,在 25 ℃于 恒温振荡器中 200 r·min¹振荡 24 h 以确保达到吸附 平衡。La-biochar 对不同浓度的砷酸根离子的平衡吸附量计算如式(1)。

#### 1.3.3 La-biochar 剂量对吸附 As( V )的影响

分别取 0.025、0.05、0.075、0.1 、0.2 g La –biochar 加入到 50 mL 含 50 mg·L<sup>-1</sup> AsO<sup>3</sup>-的溶液中,置于水浴恒温振荡器中振荡 24 h,转速为 200 r·min<sup>-1</sup>,保持温度为 25 °C。不同 La–biochar 添加量对 As( V )的去除率计算式如下:

去除率=
$$\frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$
 (2)

式中: $C_0$ 和  $C_e$ 分别为溶液中 As(V)的初始浓度和 24 h 后砷酸根的浓度, $mg \cdot L^{-1}$ 。

# 1.3.4 pH 值对吸附砷酸根离子的影响

各取 0.05 g La-biochar 加入到 50 mL 含 50 mg·L¹ AsO⁴的溶液中,用 0.1 mol·L¹ NaOH 或 HCl 分别 将溶液的 pH 调节为不同值,置于水浴恒温振荡器中振荡 24 h,转速为 200 r·min⁻¹,保持温度为 25 ℃。不同 pH 条件下 La-biochar 对砷酸根的去除率计算如式(2)。

# 2 结果与讨论

# 2.1 La-biochar 的表征

#### 2.1.1 扫面电子显微镜(SEM)分析

通过扫描电子显微镜(SEM)观察 La-biochar 吸附砷酸根离子前后形态(图 1)。总的来说, La-biochar 整体呈片状堆积, 在较高放大倍数下观察吸附前后载镧生物炭, 可以发现表面较为均匀的分布着白色颗粒,可能被负载上镧的纳米颗粒。另外, 热解产生的腐蚀性气体可能刻蚀生物炭表面, 造成表面粗糙不平, 经比表面积分析测试,得到生物炭比表面积由对照的

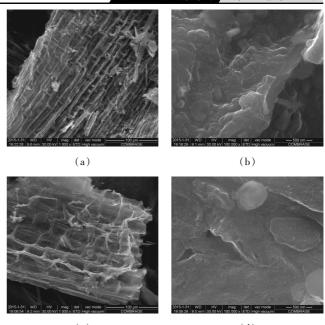


图 1 吸附 As( V )前后 La-biaochar 的扫描电子显微镜图 Figure 1 SEM images of La-biochar before(a,b) and after(c,d) As( V ) adsorption

27.98 m²·g⁻¹增加到 128.95 m²·g⁻¹,证实了制备过程对 微孔起到扩增效应,同时,微孔增加也利于更多纳米 级镧氧化物的附着,进一步提高了载镧生物炭的吸附 能力。

# 2.1.2 X 射线光电子能谱(XPS)分析

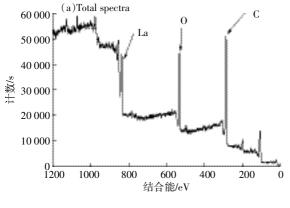
从图 2a 可见,通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析,La-biochar 的 XPS 总谱图有三个较明显的峰,分别对应着碳元素、氧元素和镧元素,说明经过本试验制备的生物炭表面成功负载了较多量的镧元素,这也为提升其对砷酸根的吸附能力打下了良好基础。

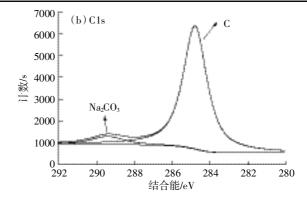
La-biochar 的 C1s 光谱(图 2b)由两个峰组成,  $Na_2CO_3$ (峰 1,289.4 eV)和 C(峰 2,284.8 eV)。峰 2 说 明该物质的主要组成是碳元素,峰 2 的出现是因为材料制备过程中使用 NaOH 溶液调节 pH 值,引入了钠元素。O1s 光谱(图 2c)组成如下:  $Na_2CO_3$ (峰 1,533.2 eV), $La_2O_3$ (峰 2,532.8 eV)和  $La2(C_2O_4)_3$ (峰 3,531.5 eV)。La3d 光谱(图 2d)由  $La_2O_3$ (峰 2,835.3 eV)和  $La_2(C_2O_4)_3$ (峰 3,838.8 eV)组成。O1s 光谱和 La3d 光谱都表明镧元素被成功负载在 La-biochar 的表面上,并且镧元素的主要存在形式为  $La_2O_3$  和  $La_2(C_2O_4)_3$ 。

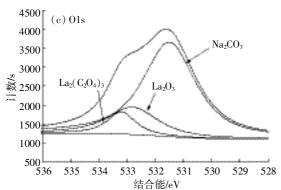
#### 2.2 La-biochar 吸附 As( V )的过程

# 2.2.1 吸附动力学

La-biochar 接触时间对吸附 As(V)的影响如图 3 所示。在最初的几分钟,吸附非常快,是因为刚开始







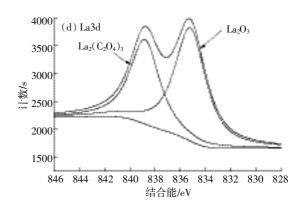


图 2 La-biochar 表面的 X 射线光电子能谱(XPS)

Figure 2 X ray photoelectron spectra of La-biochar

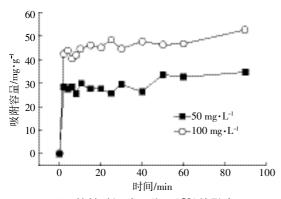


图 3 接触时间对吸附 As( V )的影响

Figure 3 Effect of contact time on As( V ) adsorption

La-biochar 上有丰富的可利用的吸附位点,然后吸附位点逐渐被 As(V)填满,吸附速度放缓最后达到平衡饱和。本实验条件下 La-biochar 吸附 As(V)的平衡时间为 60~90 min。未修饰的生物炭对 As(V)的吸附量只有 0.15 mg·g<sup>-1</sup>,本实验制备的载镧生物炭对 As(V)的吸附量达到 38.02 mg·g<sup>-1</sup>,吸附能力明显高于修饰前。

本实验采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和内扩散模型对 La-biochar 吸附 As(V)的动力学

过程进行拟合<sup>[32-35]</sup>。初始浓度为 50、100 mg·L<sup>-1</sup>, 平衡时浓度分别为 34.59、46.60 mg·L<sup>-1</sup>, 准一级动力学模型和内扩散模型可以表示如下:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2303} \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_i} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

$$q_t = K_t t^{1/2} + C \tag{5}$$

式中: $q_t$ 和  $q_e$ 分别为 t 时刻和吸附平衡时 La-biochar 对 As(V)的吸附容量, $mg \cdot L^{-1}; k_1(min), k_2(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$ 分别为准一级动力学和准二级动力学模型的速率常数; $K_t$ 为粒内扩散速率常数, $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}; C$  为与边界层厚度有关的常数。

线性拟合结果如图 4 和表 1 所示,相比准一级动力学相关系数,准二级动力相关系数更接近 1.000,表明准二级动力学模型更适合描述 La-biochar 对 As (V)吸附。

大量的研究表明,准二级动力学模型往往更符合 对吸附过程的描述。而准二级动力学模型的速率常数 则与吸附材料本身的一些性质(如粒径)以及吸附体 系中的环境要素(如温度、吸附剂添加量、吸附质浓度等)有关联。如表 1 所示,较高初始浓度条件下,准二级动力学速率常数  $k_2$  低于较低初始浓度的试验处理,说明 La-biochar 在较高 As(V)浓度条件下需要更长的时间达到吸附平衡。

准一级动力学模型基于如下假设:吸附质占据吸 附位点的速率与未被占据的位点数目成正比。该模型 往往不适合描述整个吸附过程,但这符合对物理吸附 过程的描述。如图 4a 所示,对于整个吸附过程而言, 准一级动力学对吸附过程数据的符合程度并不好,拟 合参数  $R^2$  不超过 0.640~0 (表 1)。但对于吸附开始的 很短时间内准一级动力学模型与试验数据符合程度 较好,只是限于试验技术手段,无法在吸附刚开始的 很短时间内采集足够样品。本研究使用的准二级动力 学模型的基本假设为吸附质在吸附剂上的吸附过程 为化学吸附,而准二级动力学模型对整个吸附过程都 有较好的拟合参数,其 $R^2$ 不低于0.9200(表 1)。通过 对准一级和准二级动力学模型的讨论可以推测,在吸 附过程刚开始的阶段,可能同时存在物理吸附(如静 电作用)和化学吸附(如离子交换)过程,随着吸附过 程的进一步进行,化学吸附开始占主导,而这与后文 中对吸附机制的讨论相呼应。

从整个吸附过程来看,初始浓度为50 mg·L¹和100 mg·L¹时用内扩散模型拟合得到一次线性相关系数分别0.4706和0.7037,其线性相关性不高,表明吸附过程中存在颗粒间扩散现象。但是该过程只发生在吸附开始阶段,并不是速率控制阶段,并且吸附过程由两个甚至多个步骤控制。

# 2.2.2 等温吸附研究

应用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线模型 对La-biochar 吸附 As(V)的等温吸附过程进行拟合[36-37]。二者的线性表达式如下:

$$\lg q_e = \frac{1}{n \lg C_e} + \frac{1}{\lg K_F} \tag{6}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} C_e + \frac{C}{K_L q_{\text{max}}} \tag{7}$$

式中:qe和qmax分别为吸附剂平衡时的吸附量和理论

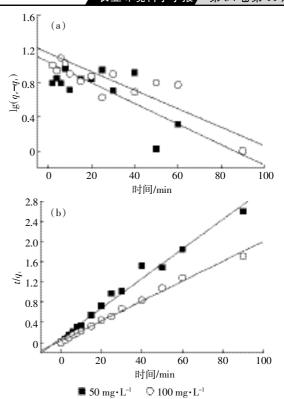


图 4 La-biochar 吸附 As(V)的一级动力学(a)和 二级动力学(b)线性图

Figure 4 Pseudo-first-order(a) and pseudo-second-order(b) kinetic plots for As( V ) adsorption on La-biochar

最大吸附量, $mg \cdot g^{-1}$ ; $K_L$  为 Langmuir 常数, $L \cdot mg^{-1}$ ; $K_F$  和 n 分别都为 Freundlich 模型的常数。

在 Langmuir 模型的吸附研究中常使用分离常数  $(R_L)$ 来衡量吸附过程是不是良性的,是不是有利于吸附进行的<sup>[38]</sup>。分离常数  $R_L$  是对 Langmuir 模型本质的另一种表达:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{8}$$

当  $R_L$ =0 时,该吸附过程是不可逆的;当  $0 < R_L < 1$  时,该吸附过程是良性的;当  $R_L$ =1 时,意为线性吸附; 当  $R_L > 1$  时,表示不利于吸附。

由表 2 所见, La-biochar 对 As(V)的吸附过程更适合用 Langmuir 吸附等温方程描述, 说明其对 As(V)的吸附为单层吸附, 计算得  $R_L$  的值为 0.964 8

# 表 1 La-biochar 吸附 As( V ) 一级动力学、二级动力学以及内扩散模型常数

Table 1 Parameters of pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models for As(V) adsorption on La-biochar

初始浓度/	一级动力学			二级动力学			内扩散		
$\mathbf{mg} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{L}^{-1}$	$q_{\scriptscriptstyle e}$	$k_1$	$R^2$	$q_{\scriptscriptstyle e}$	$k_2$	$R^2$	C	$K_{\iota}$	$R^2$
50	11.12	0.027 8	0.639 8	34.01	0.029 4	0.928 4	25.02	0.829 2	0.470 6
100	14.10	0.025 1	0.626 2	50.70	0.011 4	0.993 3	40.62	1.090 7	0.703 7

# 表 2 La-biochar 吸附 As( V )的 Langmuir 和 Freundlich 热力学常数

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm constants for As( V ) adsorption on La-biochar

I	angmuir 常	数	Freundlich 常数				
$K_L$	$q_{\mathrm{max}}$	$R^2$	$K_F$	1/n	$R^2$		
0.73	38.02	0.988 9	14.9	0.241 9	0.864 0		

 $(0<R_L<1)$ ,该吸附过程是良性的<sup>[39]</sup>。

### 2.3 关键操作条件对吸附过程的影响

#### 2.3.1 吸附剂量对 As( V )吸附的影响

La-biochar 剂量对 As( V)的去除率如图 5 所示, 正如预期, As( V )去除率随着吸附剂剂量的增大而增 大,在吸附剂剂量达到 2.0 g·L-1 时趋于平衡。

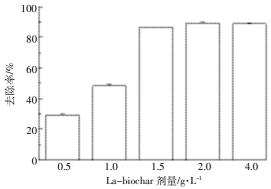


图 5 不同吸附剂剂量对吸附 As( V )的影响

Figure 5 Effect of adsorbent rates on As( V ) adsorption

# 2.3.2 初始 pH 值对吸附 As( V )的影响

随着 pH 值的不同,砷酸根可以在溶液中电解成 不同形式[12,40], 其电离式如下(p $Ka_1$ =2.24, p $Ka_2$ =6.76,  $pKa_3=11.60$ ):

$$H_3AsO_4 \stackrel{pKa_1}{\longleftrightarrow} H_2AsO_4^- + H^+$$
 (9)

$$H_2AsO_4^- \stackrel{pKa_2}{\longleftrightarrow} HAsO_4^{2-} + H^+$$
 (10)

$$\text{HAsO}_4^{2-} \stackrel{pKa_3}{\longleftrightarrow} \text{HAsO}_4^{3-} + \text{H}^+$$
 (11)

从图 6 可以看到, La-biochar 对砷酸根离子的去 除率随着 pH 值的变化有较大的浮动。随着 pH 值的 增大,对 As( V )的吸附能力减小。整体上来说,酸性 条件下 La-biochar 对 As( V )的去除率要显著高于碱 性条件。这是因为酸性条件下 La-biochar 容易被质子 化而带更多的正电,吸附带负电的 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>和 HAsO<sub>4</sub>; 而且,碱性条件下较高浓度的 OH-会与砷酸水解产生 的阴离子竞争 La-biochar 表面的吸附点位,阻碍了对 As(V)的吸附。

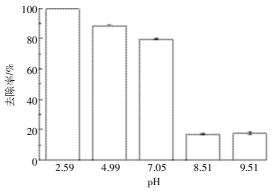


图 6 初始 pH 值对 As( V )去除率的影响

Figure 6 Effect of initial pH on As( V ) removal efficiency

# 2.4 La-biochar 制备过程及吸附相关机制

#### 2.4.1 La-biochar 制备过程反应

经过对 La-biochar 初步的表征分析,可以发现, 镧的氧化物纳米颗粒成功负载到了生物炭表面。基于 XPS 数据分析和 SEM 观察,推测镧氧化物纳米颗粒 负载到生物炭表面的过程可能由以下步骤组成:

- (1)将生物质材料粉末置于含有 La3+的溶液中, 由于生物质材料表面含有大量的羧基、羟基等含氧官 能团,对于阳离子的 La3+具有良好的静电吸附作用; 同时生物质材料因纤维素木质素等形成的粗糙表面, 为吸附前述的 La3+离子提供了较多的吸附位点[32]。
- (2)经过充分的吸附反应和传质过程,生物质表 面和微孔中负载了大量的 La3+,为后续的热解以及进 一步的负载镧的氧化物提供了前提条件。
- (3)负载了La3+的生物质材料在较高温度条件下 灼烧,发生脱水过程,稀土氯化物将会首先生成 LaOCI, 进而分解成为镧的氧化物(图 2), 与此同时产 生腐蚀性气体 HCl(相关反应式: LaCl3+ H2O=LaOCl+ 2HCl), 进而发生如下反应: 2LaOCl+H2O=La2O3+ 2HCl<sub>o</sub>
- (4)生物炭的烧制过程中,易分解和易挥发的成 分随着温度升高而烧失;同时,反应过程中由于产生 腐蚀性的 HCl 气体,在高温烧制过程中会对生物炭 表面的微孔形成刻蚀,使炭表面易于被酸腐蚀的有机 物质和矿物质脱离表面,微孔增多,孔径增大,接着上 述有机物质和矿物质被随后制作过程中的洗涤等过 程清洗。该过程结束后留下的是相对稳定的炭骨架, 同时形成较大的比表面积和孔容孔径(比表面积增大 4.6 倍)为镧氧化物提供附着的载体,进而为提高载镧 生物炭对砷酸根的吸附性能提供了条件。

# 2.4.2 La-biochar 对 As( V )的吸附机制

根据以上实验结果分析, La-biochar 吸附 As( V) 的机制可以归因于负载到生物炭上的纳米镧氧化物 和氧酸之间的吸附。水和氧化物具有活跃的核心,可 以吸附阴离子。当镧纳米颗粒和砷酸根离子之间存在 静电吸附,其水和氢氧化键被砷酸根离子所取代便形 成新的复杂的化合物。因此,这个过程可以有效地去 除阴离子[22,41]。La-biochar 对 As( V )的吸附过程可归 结为复杂的离子交换吸附过程,该吸附机制可使用图 7进行描述。

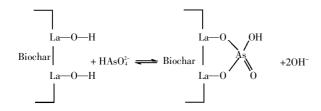


图 7 La-biochar 吸附砷酸根机制

Figure 7 Mechanism of As( V ) adsorption by La-biochar

此外,如前文所述,制备 La-biochar 过程中会显著 增加生物炭比表面积,一方面利于更多的纳米镧氧化物 的负载,另一方面由于生物炭表面存在丰富的官能团, 也会在一定程度上增强生物炭对砷酸根的吸附作用。

#### 结论 3

- (1)镧的氧化物纳米颗粒被负载在玉米秸秆烧制 的生物炭(La-biochar)表面上,SEM 分析该生物炭表 面上分布着许多纳米颗粒,XPS分析负载后生物炭含 有大量镧氧化物纳米颗粒,其主要形态为 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $La_2(C_2O_4)_{30}$
- (2)制备的 La-biochar 对 As( V)吸附随着投加 量的增大而增大,在投加量为 2.0 g·L-1 时达到最大去 除率。随着 pH 值的增大,载镧生物炭对砷酸根的吸 附能力呈下降趋势。
- (3)La-biochar 对 As( V)吸附在短时间内即达到 平衡,吸附过程符合准二级动力学方程。吸附过程 更加符合 Langmiur 吸附等温模型, La-biochar 对 As(V)的最大饱和吸附量为  $38.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,高于文献 报道的炭基吸附材料对砷酸根的吸附能力,具有较好 的应用前景。
- (4)La-biochar 对 As( V )的吸附是复杂的离子交 换过程。

致谢:中国科学院南京土壤研究所戴敏先生参加了本研究 部分试验的具体操作,在此表示感谢。

#### 参考文献:

- [1] Mathieu N K, 曾希柏, 李莲芳, 等. 几种叶类蔬菜对砷吸收及累积特 性的比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):485-490. Mathieu N K, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, et al. A screening study of five leafy vegetable species for torlerance and accumulation of toxic inorganic arsenic (V) under hydroponic conditions [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(3):485-490.
- [2] Liu Y, Zheng B H, Fu Q, et al.Risk assessment and management of arsenic in source water in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2/3):729-734.
- [3] 李 彤, 易 雯, 付 青, 等. 极端暴雨条件下北江重金属非点源污 染负荷估算[J]. 环境科学研究, 2014, 27(9):990-997. LI Tong, YI Wen, FU Qing, et al. Load estimation of non-point heavy metal pollution in Beijiang River during extreme storm runoff event[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(9):990-997.
- [4] He J, Charlet L. A review of arsenic presence in China drinking water[J]. Journal of Hydrology, 2013, 492:79-88.
- [5] Sorg T J, Chen A S, Wang L L. Arsenic species in drinking water wells in the USA with high arsenic concentrations[J]. Water Research, 2014, 48: 156-169
- [6] Dou X M, Mohan D, Pittman C U. Arsenate adsorption on three types of granular schwertmannite[J]. Water Research, 2013, 47(9):2938-2948.
- [7] Oncel M, Muhcu A, Demirbas E, et al. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013,1 (4):989-995.
- [8] Neumann A, Kaegi R, Voegelin A, et al. Arsenic removal with composite iron matrix filters in Bangladesh: A field and laboratory study [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9):4544-4554.
- [9] Do V T, Tang C Y, Reinhard M, et al. Effects of hypochlorous acid exposure on the rejection of salt, polyethylene glycols, boron and arsenic (V) by nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. Water Research, 2012, 46(16):5217-5223.
- [10] An B, Liang Q Q, Zhao D Y. Removal of arsenic (V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles[J]. Water Research, 2011, 45(5): 1961-1972.
- [11] Xu P, Capito M, Cath T Y. Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260:885-891.
- [12] 席北斗, 王晓伟, 霍守亮, 等. 纳滤膜技术在地下水除砷应用中的研 究讲展[J]. 环境工程学报, 2012, 2(6):353-360. XI Bei-dou, WANG Xiao-wei, HUO Shou-liang, et al. Investigation progress of arsenic removal from groundwater by nanofiltration membrane technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineer ing, 2012, 2(6):353-360.
- [13] Altun M, Sahinkaya E, Durukan I, et al. Arsenic removal in a sulfidogenic fixed-bed column bioreactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 269:31-37.
- [14] Li W G, Gong X J, Wang K, et al. Adsorption characteristics of arsenic

- from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 165:166–173.
- [15] Mertens J, Rose J R M, Kagi R, et al. Adsorption of arsenic on polyaluminum granulate[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(13):7310-7317.
- [16] Feng Y F, Yang F, Wang Y Q, et al. Basic dye adsorption onto an agrobased waste material Sesame hull(Sesamum indicum L)[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(22):10280–10285.
- [17] Guo Y W, Zhu Z L, Qiu Y L, et al. Adsorption of arsenate on Cu/Mg/Fe/ La layered double hydroxide from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239/240:279–288.
- [18] Zhang C G, Shan C, Jin Y J, et al. Enhanced removal of trace arsenate by magnetic nanoparticles modified with arginine and lysine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 340–348.
- [19] Jiang M, Park J K, Shin E W. Lanthanum functionalized highly ordered mesoporous media: implications of arsenate removal [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 75(1):159–168.
- [20] Bohlandt A, Schierl R, Diemer J, et al. High concentrations of cadmium, cerium and lanthanum in indoor air due to environmental tobacco smoke[J]. Science of the Total Environment, 2012, 414;738–741.
- [21] Zhang L, Zhou Q, Liu J Y, et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185:160-167.
- [22] Setyono D, Valiyaveettil S. Chemically modified sawdust as renewable adsorbent for arsenic removal from water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(12):2722–2729.
- [23] Feng Y F, Dionysiou D D, Wu Y H, et al. Adsorption of dyestuff from aqueous solutions through oxalic acid-modified swede rape straw: Adsorption process and disposal methodology of depleted bioadsorbents [J]. Bioresource Technology, 2013, 138C:191-197.
- [24] 李瑞月, 陈 德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb²+、Cd²+的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5):1001–1008.

  LI Rui–yue, CHEN De, LI Lian–qing, et al. Adsorption of Pb²+ and Cd²+ in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J].

  Journal of A gro–Environment Science, 2015, 34(5):1001–1008.
- [25] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent a critical review[J]. Bioresource Technology, 2014, 160; 191–202.
- [26] Yao Y, Gao Bin, Zhang M, et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil [J]. Chemosphere, 2012, 89(11):1467-1471.
- [27] Liu Y X, Yang M, Wu Y M, et al. Reducing CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> emissions from waterlogged paddy soil with biochar[J]. *Journal of Soils and Sedi*ments, 2011, 11(6):930–939.
- [28] Wang S G, Gao B, Zimmerman A R, et al. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. Biore source Technology, 2015, 175:391–395.

- [29] Lehmann J. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 447 (7174): 143– 144
- [30] Jiang J, Xu R K. Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated Ultisol; Evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(II) immobilization[J]. Bioresource Technology, 2013, 133;537-545.
- [31] 于志红, 黄一帆, 廉 菲, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料吸附砷(Ⅲ)的性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1):155-161.

  YU Zhi-hong, HUANG Yi-fan, LIAN Fei, et al. Adsorption of arsenic (Ⅲ) on biochar-manganese oxide composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(1):155-161.
- [32] Feng Y F, Zhou H, Liu G H, et al. Methylene blue adsorption onto swede rape straw(*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms[J]. *Bioresource Technolo*gy, 2012, 125:138–144.
- [33] Wang S G, Gao B, Li Y C, et al. Manganese oxide-modified biochars: Preparation characterization, and sorption of arsenate and lead[J]. Bioresource Technology, 2015, 181:13-17.
- [34] Zhou X Y, Wei J F, Zhang H, et al. Adsorption of phthalic acid esters (PAEs) by amphiphilicpolypropylene nonwoven from aqueous solution: The study of hydrophilic and hydrophobic microdomain[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273;67–69.
- [35] Wu D B, Sun Y H, Wang Q G. Adsorption of lanthanum( III ) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono−2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260;409-419.
- [36] Jian M P, Liu B, Zhang G S. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8) nanoparticles
  [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering As pects, 2015, 465:67-76.
- [37] Honkkanen S, Repo E, Lou S, et al. Removal of arsenic(V) by magnetic nanoparticle activated microfibrillated cellulose[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260:886–894.
- [38] Salameh Y, Albadarin A B, Allen S, et al. Arsenic ( III , V ) adsorption onto charred dolomite: Charring optimization and batch studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259:663-671.
- [39] Agrafioti E, Kalderis D, Diamadopoulos E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 133:309–314.
- [40] Velickovic Z, Vukovic G D, Marinkovic A D, et al. Adsorption of arsenate on iron( III ) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181:174–181.
- [41] Jun H, Zhu Z L, Lu H T, et al. Effect of metal composition in lanthanum-doped ferric-based layered double hydroxides and their calcined products on adsorption of arsenate[J]. RSC Advances, 2014, 4: 5156-5164.