林丽娜, 黄 青, 刘仲齐, 等. 生物炭-铁锰氧化物复合材料制备及去除水体砷(Ⅲ)的性能研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(2):182–188. LIN Li-na, HUANG Qing, LIU Zhong-qi, et al. Preparation of Biochar–Ferro Manganese Oxide Composite Material and Properties of Removal of Arsenic(Ⅲ) from Aqueous Solution[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(2):182–188.

生物炭-铁锰氧化物复合材料制备及 去除水体砷(Ⅲ)的性能研究

林丽娜 1.2, 黄 青 1.2, 刘仲齐 2, 宋正国 2*

(1.沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110000; 2.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘 要:采用浸渍法制备了4种不同的生物炭-铁锰氧化物复合材料(F₁M₁BC₁₀, F₁M₄BC₂₅, F₃M₁BC₂₀),采用 SEM,XPS 和 FTIR 表征方法分析了几种复合材料与生物炭表面性质的差异,比较了4种不同配比生物炭-铁锰氧化物复合材料对砷(Ⅲ)去除性能,分析了不同投加量的吸附材料对砷(Ⅲ)去除效率及吸附量的差异。结果表明,与生物炭相比,炭、铁和锰不同配比的生物炭-铁 锰氧化物复合材料比表面积明显增大,由 61.0 m²·g⁻¹ 增加到 208 m²·g⁻¹,孔径变小,由 23.7 nm 下降到 2.76 nm;碱性官能团含量明显 增加;材料表面形成了 MnOx、FeOx。与生物炭相比,4种生物炭-铁锰氧化物复合材料对砷(Ⅲ)的动力学吸附量大小与去除率顺序 依次为 F₁M₄BC₂₅>F₁M₃BC₂₀>F₁M₁BC₁₀>F₃M₁BC₂₀>BC。F₁M₄BC₂₅(m_§:m_≦:m_§=1:4:25)是去除砷(Ⅲ)最优的复合材料,在用量为 0.016 g·mL⁻¹时,对砷(Ⅲ)的去除率可达 82.6%,是生物炭去除率的 2.3 倍。研究表明,生物炭-铁锰氧化物复合材料是一种潜在的去除水体 砷污染的炭基材料。

关键词:生物炭-铁锰氧化物复合材料;砷(Ⅲ);去除效率
 中图分类号:X703.5
 文献标志码:A
 文章编号:2095-6819(2017)02-0182-07
 doi: 10.13254/j.jare.2016.0238

Preparation of Biochar–Ferro Manganese Oxide Composite Material and Properties of Removal of Arsenic(III) from Aqueous Solution

LIN Li-na^{1,2}, HUANG Qing^{1,2}, LIU Zhong-qi², SONG Zheng-guo^{2*}

(1.School of Land and Environmental Sciences, Shenyang Agriculture University, Shenyang 110000, China; 2.Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: By impregnation method for four kinds of different proportions of biochar–ferro manganese oxide composite (FMBC) material ($F_1M_1BC_{10}$, $F_1M_3BC_{20}$, $F_1M_4BC_{25}$, $F_3M_1BC_{20}$) were prepared. FMBC materials at four different ratios were characterized using SEM, XPS, and FTIR and the As(III) removal efficiencies and adsorbing capacities were studied. When comparing the FMBC with biochar(BC), the specific surface area increased from $61.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $208 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the pore diameter decreased from 23.7 nm to 2.76 nm, and the concentration of basic functional groups increased. MnOx and FeOx were created on surface of FMBC. The As(III) removal efficiencies and adsorbing capacity us-ing different ratios of FMBC increased significantly compared with BC. The As(III) removal efficiencies and adsorbing capacities were in the order of $F_1M_4BC_{25} > F_1M_3BC_{20} > F_1M_1BC_{10} > F_3M_1BC_{20} > BC$, and the As(III) removal rate of $F_1M_4BC_{25}$ (Fe:Mn:biochar=1:4:25, mass ratio) (82.6%) was higher than that of BC(35.4%) when their dosage was $0.016 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. This study demonstrated that FMBCs would be potential carbon sorbents for removing As(III) from polluted waterbodies.

Keywords: biochar-ferro manganese oxide composite; As(III); removal rate

收稿日期:2016-10-09

基金项目:天津市应用基础与前沿技术研究计划(15JCZDJC33900);国家自然科学基金项目(41243136)

作者简介:林丽娜(1991一),女,山东菏泽人,硕士研究生,从事砷污染土壤的生物化学修复研究。E-mail:linlina91@163.com

^{*}通信作者:宋正国 E-mail:forestman1218@163.com

砷作为一种常见的环境污染物,其化合物对生态环境及人体健康产生巨大威胁^[1],被国际癌症研究机构(IARC)认定为 I 类致癌物^[2]。无机砷在酸性、中性和碱性水体中溶解性和流动性较高,在中性pH 条件下,砷多以砷酸盐[H₂AsO₄,As(V)]和亚砷酸盐[H₃AsO₃,As(Ⅲ)]的形式存在^[3]。吸附法因其成本低,操作简单,且去除效果好,成为近年来去除水体砷污染的研究热点^[4-5],而生物炭是应用较为普遍的吸附材料。

生物炭是生物有机材料在无氧或低氧环境中高 温裂解产生的固相物质^[6]。它具有一定的比表面积和 丰富的孔隙结构^[7],且在其孔表面上存在着大量羧基、 酚羟基、羰基、酸酐羟基、烷基等官能团。生物炭制备 方法简单,原料来源广泛,农业废弃物如木材、秸秆、 果壳等都是制备生物炭的重要原料,已有研究表明玉 米秸秆生物炭对砷有一定的吸附能力^[8]。

铁锰氧化物具有表面电荷高、比表面积大,吸附 能力强、易于分离等优势,作为吸附材料广泛应用于 去除水体中的砷。铁氧化物表面对砷的吸附主要属于 内层专性吸附,在吸附过程中,铁氧化物表面的羟 基同砷(Ⅲ)发生固/液界面的配体交换和络合反应^⑨。 但由于铁氧化物不能直接参与氧化作用,限制了其 吸附容量。锰氧化物对砷有一定的氧化和吸附能力, 砷(Ⅲ)吸附在氧化锰表面,表面的砷(Ⅲ)可被氧化 为砷(V),砷(V)在锰氧化物表面发生配位反应,形成 砷(V)-MnO2双齿双核桥接复合物。近年来,铁锰氧 化物/碳基复合材料因其吸附性能优越和易分离再生 等优点而受到广泛的关注[10-11]。Luo 等[12]发现,将 Fe₃O₄ 负载到 MnO₂ 纳米材料上对砷(Ⅲ)进行吸附的效果 较好。Tamilarasan 等^[13]负载铁锰氧化物的多壁碳纳 米管吸附砷(Ⅲ)的速率明显增加,在 pH=7 的条件下 砷(Ⅲ)的最大吸附容量高达 114.0 mg·g⁻¹。鉴于生物 炭与活性炭等碳材料的理化性质较为接近,且较为廉 价,本文提出以生物炭为基本材料,通过铁、锰氧化物 改性,制备出生物炭-铁锰氧化物复合材料,通过复合 材料表面性能的表征及其对砷(Ⅲ)的动力学及去除 实验, 探讨不同配比生物炭-铁锰氧化物复合材料去 除性能差异,以期找到去除效率最佳的材料,为水体 砷污染治理提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料的制备

生物炭(Biochar,简称 BC):将自然风干的玉米秸

秆磨碎后置于刚玉坩埚内,以氮气(600 cm³·min⁻¹)作 为保护气,马弗炉内(600 ℃)无氧热解 2 h,冷却至室 温后取出,随后用去离子水将生物炭洗至中性,抽滤 分离并烘干研磨,过 100 目尼龙筛,备用。

生物炭-铁锰氧化物复合材料的制备(FM-Biochar, 简称 FMBC):称取一定量的生物炭放入刚玉坩埚内, 分别加入浓度为 0.06~0.24 mol·L⁻¹ 的高锰酸钾 40 mL 和浓度为 0.06~0.18 mol·L⁻¹ 硝酸铁 40 mL,混合均匀 后,放入数字超声仪中超声分散 2 h,继续搅拌均匀 后,放入水浴锅内恒温(95 ℃)水浴蒸干;然后放入马 弗炉内,以氮气(600 cm³·min⁻¹)作为保护气,在 600 ℃ 条件下无氧热解 0.5 h,冷却至室温后取出,储存 备用^[14],共制备 4 种不同比例的生物炭-铁锰氧化物 复合材料,铁、锰和炭的理论质量比为 1:1:10、1:3:20、 1:4:25、3:1:20,依次标记为 $F_1M_1BC_{10}$ 、 $F_1M_3BC_{20}$ 、 $F_1M_4BC_{25}$ 、 $F_3M_1BC_{20}$ 。

1.2 材料表征

生物炭及生物炭-铁锰氧化物的比表面积在77 K 的 N_2 比表面积测定仪测定(Quantachrome, USA)。

试验仪器采用 LEO 1530VP 型扫描电镜,观察其显微结构,包括晶粒形状、晶粒大小、断口相貌等。

用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380,Nicolet Corp)测定生物炭的红外光谱,采用 KBr 压片制样,扫描波数范围为 400~4 000 cm⁻¹。

表面酸碱官能团的测定方法采用 Boehm 滴定方法。炭材料在 105 ℃条件下干燥 24 h,精确称量各种炭材料 0.10 g,分 2 组,放入 100 mL 锥瓶中,在锥形瓶中分别加入 50 mL 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液(酸性官能团滴定)和 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液(碱性官能团滴定),于 25 ℃下振荡 48 h,同时做仅有 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液和 HCl 溶液的空白试验,此后,0.45 μ m 滤膜取滤液 15 mL,酸性官能团滴定加入 2 滴甲基橙指示剂用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液返滴定,碱性 官能团滴定加入 2 滴酚酞指示剂,用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液反滴定。根据滴加酸碱的量计算出表面酸 性(碱性)官能团含量。

1.3 吸附动力学实验

称取 0.10 g 生物炭和 4 种生物炭-铁锰氧化物复 合材料于 50 mL 棕色玻璃瓶中,加入 20 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的含 As(Ⅲ)溶液,每个处理设置 3 个平行, 振荡平衡 6 h,分别振荡不同时间(5 min~12 h)后取 样,用 Whatman No.42 滤纸过滤,用原子荧光光谱仪 (AFS-9760)测定滤液中砷的浓度。

1.4 砷去除实验

分别称取 0.04、0.08、0.16、0.24、0.32 g 生物炭和 4 种生物炭-铁锰氧化物复合材料($F_1M_1BC_{10}$ 、 $F_1M_3BC_{20}$ 、 $F_1M_4BC_{25}$ 、 $F_3M_1BC_{20}$),置于 50 mL 棕色玻璃 瓶中,加入 20 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹的含砷(III)溶液 (以 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 为电解质),每个处理设置 3 个平行,振荡平衡 6 h,分别振荡不同时间(5 min~12 h)后取样,用 Whatman No.42 滤纸过滤,用原子荧光 光谱仪(AFS-9760)测定滤液中砷的浓度。

1.5 数据与分析

采用 Excel、XPSPEAK 进行数据分析, Origin8.6 进行数据绘图。

2 结果与讨论

2.1 比表面积及孔隙分布

5 种材料的比表面积大小顺序为 F₁M₄BC₂₅> F₁M₃BC₂₀>F₁M₁BC₁₀>F₃M₁BC₂₀>BC,平均孔径大小为 BC>F₃M₁BC₂₀>F₁M₃BC₂₀>F₁M₁BC₂₀>F₁M₄BC₂₅,FMBC 的 pH 值略高于生物炭(表 1)。F₁M₄BC₂₅ 比表面积为 208 m²·g⁻¹,而生物炭仅为 61.0 m²·g⁻¹,F₁M₄BC₂₅ 比表面积 是生物炭的比表面积的 3.4 倍,且 F₁M₄BC₂₅ 比表面积 是生物炭的比表面积的 3.4 倍,且 F₁M₄BC₂₅ 平均孔径 仅为 2.76 nm,说明 F₁M₄BC₂₅ 具备更发达的孔隙结构, 且其 BET 平均孔径偏小,可能是表面大量的中孔、微 孔孔隙降低了孔隙孔径的平均水平,并且结构相对疏 松,含有较多的微孔及细孔,而其他材料结构质地较 硬,孔隙较少。

表	1 吸附材料的 BET 比表面积和孔结构参数
Table 1	BET surface areas and porosity of adsorption material

吸附材料	BET 比表面积/ m ² ·g ⁻¹	单点总孔容/ cm ³ •g ⁻¹	BET 平均 孔径/nm	pH 值
BC	61.0	0.031 0	23.7	8.93
$F_1M_1BC_{10}$	121	0.096 5	3.35	8.96
$F_1M_3BC_{20}\\$	126	0.111	3.53	9.27
$F_1M_4BC_{25}$	208	0.144	2.76	9.60
$F_3M_1BC_{20}$	115	0.113	3.73	9.27

2.2 表面酸碱官能团

碱性官能团含量大小顺序为 $F_1M_4BC_{25}>F_1M_3BC_{20}>$ $F_1M_1BC_{10}>F_3M_1BC_{20}>BC,酸性官能团含量顺序大小为$ $<math>F_1M_4BC_{25}>F_1M_1BC_{10}>BC>F_1M_3BC_{20}>F_3M_1BC_{20},4$ 种复 合材料的零点电荷(pH_{pec})比较接近(表 2)。有研究表 明^[15],炭表面含有较多的酸性基团,对阳离子有较高 的吸附交换能力,同时,表面含有较多的碱性基团,对

Table 2	Functional	groups and	pH _{me} of	composite	material	surface
		0	- pac -			

吸咐材料	酸性官能团含量/ mmol·g ⁻¹	碱性官能团含量/ mmol·g ⁻¹	$\mathrm{pH}_{\mathrm{pzc}}$
BC	0.400	0.196	9.03
$F_1M_1BC_{10}$	0.450	0.412	9.10
$F_1M_3BC_{20}$	0.350	0.681	9.40
$F_1M_4BC_{25}$	0.561	0.948	9.80
$F_3M_1BC_{20}$	0.050	0.289	9.25

阴离子有较高的吸附交换能力,可以提高对重金属的 吸附能力。

2.3 扫描电镜分析

图 1a~图 1d 依次为 F₁M₁BC₁₀、F₁M₃BC₂₀、F₁M₄BC₂₅、 F₃M₁BC₂₀ 扫描电镜图。从图 1 中可以看出, F₁M₁BC₁₀ 材料块状结构的表面排布了规律的块状结构、部分出 现大小不一的开口,有些孔道内甚至还清晰可见碎屑 的分布,粗糙的表面加之形状各异的孔隙结构相对较 大的比表面积和孔容结论是相符合的(图 1a); F₁M₃BC₂₀ 表面可见细而碎的组织结构略显杂乱,大量 细小的结构高度分散,比表面积以及孔隙孔容也增大 (图 1b);F₁M₄BC₂₅ 表面呈高度分散的结构以及粗糙的 多层组织,具有最大的比表面积和孔体积,具备一定 的结构优势,提供更多的吸附位点,从而增加其物理 吸附量(图 1c);F₃M₁BC₂₀ 材料表面分散着大小不一的 块状结构,板结度比较大,使得比表面积较小。(图 1d)。

改性后的生物炭表面比较粗糙,凹凸不平,有颗 粒团聚体产生,块状规律、分布有序的"石块"状结构 清晰可见,粗糙的表面加之形状各异的孔隙结构;研 究表明吸附孔径越小,比表面积越大,吸附容量更大, 吸附也更容易进行^[15-16]。Mayo等^[17]证实,砷的去除效 率大大地依赖于吸附材料的颗粒大小。F₁M₄BC₂₅ 表面 负载了许多小颗粒,增大了材料比表面积与孔隙率, 使得吸附材料更为疏松、均匀,且含有较多的碱性官 能团,更有利于砷的吸附作用。

2.4 傅立叶红外光谱(FTIR)分析

从图 2 生物炭和复合材料红外光谱可知,生物炭在1 800、1 435、968 cm⁻¹ 附近处有较强的吸收峰出现,添加铁锰材料后 4 种生物炭-铁锰氧化物复合材料产生特征吸收峰的波数范围大致相同,相似特征峰的峰值及峰宽有所不同,说明不同材料表面的官能团数量可能会有差异,铁锰-炭复合材料在 1 725、1 435、776、580、530 cm⁻¹ 处有较强的吸收峰出现。可以看出



a 为 F1M1BC10,b 为 F1M1BC20,c 为 F1M1BC25,d 为 F3M1BC20

图 1 4 种复合材料的扫描电镜图

Figure 1 Scanning electron micrograph of four compound material



Figure 2 FTIR spectra scan for adsorption material

加入铁锰氧化物后生物炭的红外光谱变化很大。

红外光谱多用于检验材料表面吸附官能团的情况。一般来说,由于铁锰氧化物的引入,会使生物炭表面的官能团发生变化。3700 cm⁻¹ 附近处的峰是 O-H的伸缩振动,2955 cm⁻¹ 处是脂肪性-CH₂ 不对称伸缩振动^[18-19],1600~1750 cm⁻¹ 之间的吸收峰为 C=O 和芳环的骨架伸缩振动产生^[20],1435 cm⁻¹ 附近处为-CH₃伸缩振动引起的,968 cm⁻¹ 处的强吸收峰是 C-O-C 吡喃环骨架振动^[21],756 cm⁻¹ 处的吸收峰对应的是 Si-O-的振动吸收^[22],580 cm⁻¹ 处的吸收峰缘于 Fe-O 伸

缩震动^[23],530 cm⁻¹和720 cm⁻¹处出现 Mn-O 特征吸 收峰。引人铁锰氧化物后,出现 Fe-O、Mn-O 峰,容易 与砷结合,形成 Fe-O-As 以及 Mn-O-As 等络合物, 有很多研究表明 Fe-O、Mn-O 均为活性官能团,容易 与砷形成络合物,提高对重金属的吸附能力^[24]。

2.5 X-射线光电子能谱(XPS)分析

由表 3 可知,与生物炭相比,4 种复合材料氧的 含量均增加,F₁M₄BC₂₅ 与 F₁M₃BC₂₀ 表面氧含量增加了 12.0%左右,说明含氧官能团在嵌入铁锰后增加;碳的 原子百分比减少,F₁M₄BC₂₅ 与 F₁M₃BC₂₀ 碳含量降低了 32.6%和 31.6%。从复合材料的 X-射线光谱图(图 3) 可以看出,4 种生物炭-铁锰氧化物表面出现 Fe、 Fe2p1、Fe2p3、Mn、Mn2p1、Mn2p3、Mn2s 的峰值,表面

表 3 吸附材料的 XPS 分析(原子百分比,%)

Table 3 The X-ray photoelectron spectroscopy of adsorption material(%)

	吸附材料	锰(Mn)	铁(Fe)	碳(C)	氧(0)	硅(Si)
	BC	—	—	75	15.3	1.13
	$F_1M_1BC_{10}$	2.44	1.24	69.2	20.0	1.97
	$F_1M_3BC_{20}$	7.08	0.84	42.4	37.4	3.26
	$F_1M_4BC_{25}$	7.43	1.11	43.4	37.0	3.51
	$F_3M_1BC_{20}$	1.26	1.87	59.9	24.7	1.86
-						

注:"一"表示未测出。

http://www.aed.org.cn







嵌入铁锰元素后含碳官能团发生了很大变化。说明铁 锰氧化物已经嵌入生物炭,使表面酸碱官能团发生改 变,进而影响了材料的理化性质及吸附性能。

X-射线光电子能谱可提供准确的材料结构表面 组分及其化学状态信息,生物炭-铁锰氧化物复合材 料表面存在不同形态的铁锰。本实验中,锰在 641.56 eV 有特征峰,表明锰主要以 Mn(Ⅱ)、Mn(Ⅲ)和 Mn(Ⅳ) 的价态存在生物炭-铁锰氧化物复合材料表面^[25]。Fe 在 710 eV 附近处出现不同峰,说明生物炭-铁锰氧化 物复合材料表面 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)存在,这与 Li 等^[26] 的研究结果相一致。

2.6 不同复合材料吸附动力学

动力学吸附实验(图 4)发现在 30 min 内生物炭 和 4 种复合材料对砷的吸附量迅速增加,50 min 左右 达到最大吸附量,200 min 后趋于稳定。生物炭和 4 种 复合材料的吸附曲线类似,但是复合材料对砷吸附的 效果明显好于生物炭,吸附量大小顺序依次为





 $F_1M_4BC_{25} > F_1M_3BC_{20} > F_1M_1BC_{10} > F_3M_1BC_{20} > BC_{\circ}$

用准一级和准二级动力学方程拟合均能较好拟 合,但准二级拟合系数均达到 0.998 以上(表 4),可见 用准二级动力学方程拟合材料吸附过程效果更好,说 明吸附与生物炭相比较,4 种复合材料对砷的吸附 量均增大,且效果较明显。其中,F₁M₄BC₂₅ 的吸附量 达 6.21 mg·g⁻¹,是生物炭吸附量的 2.2 倍。很多研 究表明^[27-28],铁锰氧化物有利于材料对砷的吸附性 能,这与材料的表面的铁锰氧化物以及官能团有很大 关系,说明改性后的碳基材料更利于砷的去除。

表 4 动力学方程拟合参数

Table 4 The dynamic equation of fitting parameters

吸附材料	一级动力学方程			二级动力学方程			
	$Q_{\rm e}/{\rm mg}{ \cdot g^{\rm -1}}$	K_1/\min^{-1}	R^2	$Q_{e}/\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1}$	$K_2/\mathrm{g}\cdot\mathrm{mg}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1}$	R^2	
BC	2.94	0.282	0.942	2.84	0.144	0.999	
$F_1M_1C_{10}$	4.48	0.202	0.978	4.29	0.161	0.999	
$F_1M_3C_{20}$	5.08	0.150	0.959	5.11	0.148	0.999	
$F_1M_4C_{25}$	6.18	0.157	0.954	6.21	0.093 6	0.999	
$F_{3}M_{1}C_{20}$	4.01	0.190	0.742	4.11	0.211	0.998	

2.7 不同复合材料及不同投加量的去除效率

吸附剂添加量对生物炭和复合材料吸附砷有很 大影响。结果表明(图 5),与生物炭相比,复合材料对 砷(III)的去除率均有所提高,且随着投加量的增加 去除率呈增大趋势。 $F_1M_1BC_{10}$ 、 $F_1M_3BC_{20}$ 、 $F_1M_4BC_{25}$ 、 $F_3M_1BC_{20}$ 和 BC 在投加量为 0.016 g·mL⁻¹时,对砷(III) 的去除率分别为 65.24%、68.28%、82.6%、61.71%、 35.38%。由图 5 可知, $F_1M_4C_{25}$ 材料去除砷(III)的效率 最高,依次是 $F_1M_3BC_{20}$ 、 $F_1M_1BC_{10}$ 、 $F_3M_1BC_{20}$ 、BC。复合 材料中铁、锰含量比例对其去除砷(III)的效果有很大 影响。



http://www.aed.org.cn

2017年3月

与生物炭相比,生物炭-铁锰氧化物复合材料能 增大对砷的去除率,这与 Driehaus 等[29]及 Zhang 等[39] 报道一致。砷的含氧阴离子可以与碳基材料表面负载 的含铁物质发生配位体交换,形成内部球面单配位基 或双配位基的表面络合体,砷的吸附过程可能包含静 电吸引和表面络合两个阶段四。锰氧化物在氧化砷(Ⅲ) 的过程中释放出的 Mn²⁺并不完全以溶解态形式存在 溶液中,会随后以某种方式吸附到氧化物表面,使表 面正电荷增加,增强了对砷酸根的静电引力从而导致 对砷的吸附量增加。同时, Mn²⁺的溶出,导致铁锰-炭 表面结构发生破坏,提供了新的吸附位点,进而增大 对砷(Ⅲ)的去除率。当溶液中砷(Ⅲ)浓度一定时,随 着吸附材料投加量增大,可供利用活性吸附位点增 多,砷(Ⅲ)与吸附材料的活性位点结合机率增大,吸 附砷(Ⅲ)离子绝对量就会增加,达到吸附平衡时的平 衡浓度降低,所以砷(Ⅲ)吸附率就会升高但当其投加 量增大到一定程度(0.2g),砷(Ⅲ)的去除率变化不大 且趋于平稳,这与范荣桂等³¹的研究相似;随着吸附 剂投加量的增大,去除率逐渐趋于平稳趋势,原因是 投加量的增大增加了化学吸附点位的数量,溶液中吸 附剂粉末的浓度增大,从而增大了粉末颗粒间的相互 碰撞和聚焦效应,单位质量的吸附材料的吸附量反而 减小,王洋等^[2]也有类似的研究报道。说明过量吸附 剂造成吸附剂的重叠,不能得到充分利用,从而使去 除率趋于平稳。

3 结论

(1)与生物炭相比,改性后的生物炭-铁锰复合材料的比表面积变大,孔径变小;表面的官能团结构与 含量发生变化,碱性官能团含量增加,pH_{pe}与生物炭 接近,表面有 FeOx 和 MnOx 的形成。

(2)生物炭与生物炭-铁锰复合材料对砷(Ⅲ)的 吸附用二级动力学方程拟合较好,吸附量大小顺序为 F₁M₄BC₂₅ >F₁M₃BC₂₀ >F₁M₁BC₁₀ >F₃M₁BC₂₀ >BC, F₁M₄BC₂₅ 的吸附量最大,为 6.21 mg·g⁻¹。

(3)生物炭-铁锰复合材料明显提高了其对砷(Ⅲ)的去除效率,去除能力依次为 F₁M₄BC₂₅>F₁M₃BC₂₀> F₁M₁BC₁₀>F₃M₁BC₂₀>BC。其中,F₁M₄BC₂₅去除砷(Ⅲ)效率最高。F₁M₄BC₂₅投加量为 0.016 g·mL⁻¹时,砷(Ⅲ) 去除率为82.6%,比 BC 的去除率提高1.3 倍。

参考文献:

[1] Basu A, Saha D, Saha R, et al. A review on sources, toxicity and remedi-

ation technologies for removing arsenic from drinking water[J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40(2):447.

- [2] Jomova K, Jenisova Z, Feszterova M, et al. Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2011, 31 (2):95.
- [3] Akter A, Ali M H. Arsenic contamination in ground water and its proposed remedial measures[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, 8 (2): 433.
- [4] Huang L H, Kong J J, Wang W L, et al. Study on Fe(III) and Mn(II) modified activated carbons derived from Zizania latifolia to removal basic fuchsin[J]. Desalination, 2012, 286:268–276.
- [5] Inyang M, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110:50–56.
- [6] 张 垚,索 龙,潘凤娥,等. 生物质炭对砖红壤性质与养分及硝化作用的影响[J].农业资源与环境学报, 2016, 33(1): 55-59.
 ZHANG Yao, SUO Long, PAN Feng-e, et al. Effects of biochar application on soil physical properties, nutrients and nitrification in latosol[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33 (1): 55-59. (in Chinese)
- [7] 王晓琦, 唐 琦, 黄一帆, 等. 两种生物炭对污染土壤铜有效性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(4): 361-368.
 WANG Xiao-qi, TANG Qi, HUANG Yi-fan, et al. Effects of two kinds of biochars on soil Cu availability in contaminated soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(4): 361-368. (in Chinese)
- [8] 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.
 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. (in Chinese)
- [9] 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.
- [10] 常方方,曲久辉,刘锐平,等. 铁锰复合氧化物的制备及其吸附除 砷性能[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11):1769.
 CHANG Fang-fang, QU Jiu-hui, LIU Rui-ping, et al. Preparation of Fe-Mn bimetal oxide adsorbent and its adsorption characteristics of arsenic [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26 (11): 1769. (in Chinese)
- [11] 王 楠. 铁锰氧化物对砷的吸附和氧化特性研究[D]. 沈阳:沈阳农 业大学, 2012.

WANG Nan. Adsorption and oxidation of arsenic by iron oxide and manganese oxide[D]. Shenyang:Shenyang Agriculture University, 2012. (in Chinese)

- $$\label{eq:starseq} \begin{split} \mbox{[12] Luo X B, Wang C C, Luo S L, et al. Adsorption of As(III) and As(V)} \\ \mbox{from water using magnetite Fe_3O_4 reduced graphite oxide $-MnO_2$ } \\ \mbox{nanocomposites}[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187(1): 45. \end{split}$$
- [13] Tamilarasan P, Ramaprabhu S. AIP conference proceedings[C]. 2012, 1447(1): 321.

- [14] Song Z G, Lian F, Yu Z H, et al. Synthesis and characterization of a novel MnOx –loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242(15):36.
- [15] Wanngah W S, Hanapiah M A. Removal of heavy metal ions from waste water by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3935.
- [16] Sud D, Mahajan G, Kaurmpf, et al. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 6017.
- [17] Mayo J T, Yavuz C, Yean S, et al. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2007, 8(1/2): 71.
- [18] Xue S, Ye P, Sheng R. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by the nonliving biomass of alligator weed:Kinetics and equilibrium[J]. Springer Science Business Media, LLC, 2008, 14:823.
- [19] Yuan J, Xu R, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technolo*gy, 2011, 102:3488.
- [20] 徐楠楠,林大松,徐应明,等. 玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附特性及 影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 958.
 XU Nan -nan, LIN Da -song, XU Ying -ming, et al. Adsorption of aquatic Cd²⁺ by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 958. (in Chinese)
- [21] Kolodyńska D, Wnetrzak R, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 295–305.
- [22] 陈再明,方 远,徐义亮,等.水稻秸秆生物炭对重金属 Pb²⁺的吸附 作用及影响因素[J].环境科学学报, 2012, 32(4):769. CHEN Zai-ming, FANG Yuan, XU Yi-liang, et al. Adsorption of Pb²⁺ by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. A cta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(4):769. (in Chinese)
- [23] Jiang C M, Lin X Q. Electrochemical sythesis of Fe₃O₄–PB nano particles with core-shell structure and its electrocatalytic reduction toward H₂O₂[J]. Journal of Soild State Electrochemistry, 2008, 13(8): 1273.

- [24] 李 晶, 尹小龙, 张 虹, 等. 天然矿物材料处理重金属废水研究进展[J]. 能源环境保护, 2012, 26(2): 5-8.
 LI Jing, YI Xiao-long, ZHANG Hong, et al. Research progress on treatment of heavy metal wastewater with natural mineral materials[J]. Energy Environmental Protection, 2012, 26(2): 5-8. (in Chinese).
- [25] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, et al. Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal[J]. Water Research, 2007, 41:1921.
- [26] Li P, Jiang E Y, Bai H L. Fabrication of ultrathin epitaxial γ-Fe₂O₃ films by reactive sputtering[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2011, 44(7): 075003.
- [27] Bessley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. *Environment Pollution*, 2010, 159: 474–480.
- [28] Chandra V, Park J, Chun Y, et al. Water-dispersible magnetite-reduced grapheme oxide composites for arsenic removal[J]. A CS Nano, 2010(4): 3979.
- [29] Driehaus W, Seitfa R, Jekel M. Oxidation of arsenate(Ⅲ) with manganese oxides in water treatment[J]. Water Research, 1995, 29(1): 297.
- [30] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, et al. Removal mechanism of As (III) by a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent: Oxidation and sorption[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(13):1921.
- [31] 范荣桂, 姜清凤, 张世强, 等. 改性玉米秸秆对水中砷的吸附[J]. 环 境工程学报, 2015, 9(11): 5493.

FAN Rong-gui, JIANG Qing-feng, ZHANG Shi-qiang, et al. Adsorption of arsenic in water by modified corn straw[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(11):5493. (in Chinese)

[32] 王 洋,张雪峰,张保生,等.介孔纳米 γ-Al₂O₃ 对稀土元素镧、铈的吸附性能[J].环境工程学报,2012,6(12):4519.
WANG Yang, ZHANG Xue-feng, ZHANG Bao-sheng, et al. Adsorption performance of mesoporous nanometer γ-Al₂O₃ to rare earth elements lanthanum and cerium[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(12): 4519. (in Chinese)