

新型磁性生物炭复合材料的制备及其对土壤重金属吸附性能研究

庞斌

中国能源建设集团山西省电力勘测设计院有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i3.2628

[摘要] 本论文旨在研究新型磁性生物炭复合材料的制备方法,探索其对土壤重金属的吸附性能。通过采用共沉淀法将磁性 Fe_3O_4 颗粒负载于生物炭表面,制备出磁性生物炭复合材料。运用多种表征手段对材料结构和性质进行分析,并通过静态吸附实验研究其对土壤中铅(Pb)、镉(Cd)的吸附行为。结果表明,所制备的磁性生物炭复合材料具有良好的磁性和较大的比表面积,对Pb、Cd的吸附符合准二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型。该材料在土壤重金属修复领域展现出潜在的应用价值,为土壤重金属污染治理提供了新的思路和方法。

[关键词] 磁性生物炭复合材料; 制备; 土壤重金属; 吸附性能; 修复

中图分类号: Q938.1+3 文献标识码: A

Preparation of new magnetic biochar composites and their adsorption performance on soil heavy metals

Bin Pang

China Energy Engineering Group Shanxi Electric Power Survey and Design Institute Co., Ltd

[Abstract] This paper aims to study the preparation methods of new magnetic biochar composite materials and explore their adsorption performance for heavy metals in soil. By using co-precipitation, magnetic Fe_3O_4 particles were loaded onto the surface of biochar to prepare magnetic biochar composite materials. Various characterization techniques were employed to analyze the structure and properties of the material, and static adsorption experiments were conducted to investigate its adsorption behavior for lead (Pb) and cadmium (Cd) in soil. The results show that the prepared magnetic biochar composite materials exhibit good magnetism and a large specific surface area, with their adsorption of Pb and Cd conforming to the quasi-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm adsorption model. This material demonstrates potential application value in the field of soil heavy metal remediation, providing new ideas and methods for the treatment of soil heavy metal pollution.

[Key words] magnetic biochar composite material; preparation; soil heavy metals; adsorption performance; remediation

引言

随着工业化与农业现代化的快速发展,土壤重金属污染问题日益严峻。铅、镉等重金属具有高毒性、难降解、易富集等特性,不仅破坏土壤生态平衡,还通过食物链威胁人体健康。吸附法因操作简便、成本可控等优势,成为土壤重金属修复的重要技术方向。生物炭作为一种环境友好型吸附材料,虽具有丰富孔隙结构和表面官能团,但在土壤中难以分离回收,限制其大规模应用。将磁性纳米颗粒与生物炭复合制备磁性生物炭复合材料,既能保留生物炭的吸附性能,又赋予其磁性分离特性,为土壤重金属修复提供了新思路。本研究旨在探索新型磁性生物炭复合材料的制备方法,系统研究其对土壤重金属的吸附性能,以期为土壤重金属污染治理提供理论依据与技术支持。

1 研究背景与意义

随着工业的快速发展、采矿活动的频繁开展以及农业生产中化肥和农药的不合理使用,土壤重金属污染问题日益严峻。铅(Pb)、镉(Cd)等重金属具有毒性高、难降解、易在生物体内富集等特点,不仅会导致土壤肥力下降、生态系统破坏,还可通过食物链进入人体,威胁人类健康。因此,寻求高效、经济、环保的土壤重金属修复技术成为当前环境科学领域的研究热点。

吸附法因其操作简单、成本较低、处理效果好等优点,在土壤重金属修复中具有广阔的应用前景。生物炭是一种由生物质在缺氧条件下热解而成的富碳材料,具有较大的比表面积、丰富的孔隙结构和表面官能团,对重金属具有一定的吸附能力。然而,

普通生物炭在土壤中难以分离回收,限制了其大规模应用。将磁性纳米颗粒与生物炭复合,制备磁性生物炭复合材料,不仅可以保留生物炭的吸附性能,还赋予其磁性,便于通过外加磁场实现快速分离,提高材料的重复利用率,为土壤重金属修复提供了新的途径。

本研究的目的是探索一种高效的新型磁性生物炭复合材料制备方法,并深入研究其对土壤重金属的吸附性能,分析吸附过程的影响因素和作用机制。通过本研究,有望开发出一种性能优良、可重复利用的土壤重金属吸附材料,为土壤重金属污染修复提供理论依据和技术支持,对于改善土壤环境质量、保障生态安全和人类健康具有重要的现实意义。

2 材料与方法

材料制备-生物炭的制备:选取玉米秸秆为生物质原料,将其洗净、烘干后粉碎至一定粒径。称取适量玉米秸秆粉末置于管式炉中,在氮气保护氛围下,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 500°C ,并在此温度下热解2h。热解结束后,待冷却至室温,取出固体产物,用去离子水反复洗涤至中性,烘干后得到生物炭(BC)。

3 磁性生物炭复合材料的制备

采用共沉淀法制备磁性生物炭复合材料(MBC)。称取一定量的生物炭置于去离子水中,超声分散30min使其均匀分散。将 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按1:2的摩尔比溶解于去离子水中,缓慢加入到生物炭悬浮液中,在氮气保护下剧烈搅拌30min。然后,在搅拌条件下逐滴加入2mol/L的NaOH溶液,调节pH至10~11,继续搅拌反应1h。反应结束后,利用外加磁场分离出黑色固体产物,用去离子水和乙醇反复洗涤多次,烘干后得到磁性生物炭复合材料(MBC)。

4 材料表征

使用扫描电子显微镜(SEM)观察生物炭和磁性生物炭复合材料的表面形貌;利用X射线衍射仪(XRD)分析材料的晶体结构;通过比表面积分析仪测定材料的比表面积和孔隙结构;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征材料表面的官能团种类和变化。

吸附实验-静态吸附实验:称取一定量的磁性生物炭复合材料置于一系列锥形瓶中,分别加入不同浓度、不同体积的含铅(Pb^{2+})、镉(Cd^{2+})溶液,调节溶液pH,在恒温振荡器中以 $150\text{r}/\text{min}$ 的转速振荡一定时间。吸附结束后,利用外加磁场分离固液混合物,取上清液,采用原子吸收分光光度计测定溶液中剩余重金属离子的浓度。通过计算吸附量(q_e)和去除率(R),研究磁性生物炭复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能。

吸附量(q_e , mg/g)计算公式为:

$$q_{\{e\}} = \frac{(C_{\{0\}} - C_{\{e\}})V}{m}$$

去除率(R , %)计算公式为:

$$R = \frac{C_{\{0\}} - C_{\{e\}}}{C_{\{0\}}} \times 100\%$$

其中, C_0 和 C_e 分别为吸附前后溶液中重金属离子的浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

5 影响因素实验

分别研究吸附时间、初始重金属离子浓度、溶液pH、磁性生物炭复合材料投加量等因素对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附性能的影响。在研究单个因素时,保持其他条件不变,通过改变目标因素的取值,进行吸附实验,分析吸附量和去除率的变化规律。

6 结果与分析

材料表征结果-扫描电子显微镜(SEM)分析:生物炭表面呈现出不规则的多孔结构,孔隙分布较为均匀;而磁性生物炭复合材料表面除了保留生物炭的多孔结构外,还附着了许多细小的颗粒,这些颗粒为负载的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,表明磁性颗粒成功负载于生物炭表面,形成了复合材料。

X射线衍射仪(XRD)分析:生物炭的XRD图谱主要呈现出宽的衍射峰,代表其无定形结构;磁性生物炭复合材料的XRD图谱中,在 $2\theta=30.1^{\circ}$ 、 35.5° 、 43.2° 、 53.4° 、 57.1° 和 62.7° 处出现了明显的衍射峰,与 Fe_3O_4 的标准衍射峰(JCPDS No. 19-0629)相符,进一步证明了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的成功制备和负载。

比表面积及孔隙结构分析:比表面积分析仪测定结果显示,生物炭的比表面积为 $120.5\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 8.5nm ;磁性生物炭复合材料的比表面积增加至 $156.3\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径减小为 7.2nm 。这表明磁性颗粒的负载增加了材料的比表面积,同时使部分大孔转变为介孔,有利于提高材料对重金属离子的吸附能力。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析:生物炭的FT-IR光谱在 3430cm^{-1} 附近出现宽峰,对应于O-H伸缩振动;在 1630cm^{-1} 处的峰归因于C=O伸缩振动; 1080cm^{-1} 处的峰代表C-O-C伸缩振动。磁性生物炭复合材料的FT-IR光谱中,除了上述生物炭的特征峰外,在 580cm^{-1} 处出现了Fe-O键的伸缩振动峰,表明 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒成功负载到生物炭表面,且复合材料表面官能团未发生明显破坏,仍保留了生物炭的活性基团。

7 吸附性能研究结果

吸附动力学分析:在不同吸附时间下,磁性生物炭复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量随时间的变化可以看出,吸附初期(0~60min)吸附速率较快,随后逐渐减慢,在120min左右达到吸附平衡。分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附动力学数据进行拟合,拟合方程如下:

准一级动力学模型: $\ln(q_{\{e\}} - q_{\{t\}}) = \ln q_{\{e\}} - k_1 t$

准二级动力学模型: $\frac{t}{q_{\{t\}}} = \frac{1}{k_2 q_{\{e\}}} + \frac{t}{k_2 q_{\{e\}}}$

其中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时的吸附量(mg/g), k_1 为准一级动力学吸附速率常数(min^{-1}), k_2 为准二级动力学吸附速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)。

拟合结果表明,磁性生物炭复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附更符合准二级动力学模型,相关系数 R^2 均大于0.99,说明化学吸附是主要的吸附过程,涉及吸附剂与重金属离子之间的电子转移和化学键的形成。

吸附等温线分析:在不同初始浓度下,磁性生物炭复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附平衡数据分别采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型进行拟合,拟合方程如下:

Langmuir等温吸附模型: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$

Freundlich等温吸附模型: $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$

其中, C_e 为平衡时溶液中重金属离子的浓度 (mg/L), q_e 为平衡时的吸附量 (mg/g), q 为单分子层饱和吸附量 (mg/g), b 为 Langmuir 吸附常数 (L/mg), K_F 为 Freundlich 吸附常数, n 为吸附强度指数。

拟合结果显示, 磁性生物炭复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型, 相关系数 R^2 均大于 0.98, 表明吸附过程为单分子层吸附, 吸附剂表面均匀, 重金属离子在吸附剂表面的吸附位点具有相同的吸附能。通过 Langmuir 模型计算得到磁性生物炭复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的单分子层饱和吸附量分别为 85.4 mg/g 和 62.3 mg/g。

8 影响因素分析

吸附时间: 随着吸附时间的增加, 磁性生物炭复合材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量逐渐增大, 在 120 min 左右达到平衡, 之后吸附量基本保持不变。

初始重金属离子浓度: 在一定范围内, 随着初始重金属离子浓度的增加, 吸附量逐渐增大, 但去除率逐渐降低。这是因为吸附剂的吸附位点有限, 当浓度过高时, 吸附位点被快速占据, 导致去除率下降。

溶液 pH: 溶液 pH 对吸附过程影响显著。在酸性条件下, H^+ 与重金属离子竞争吸附位点, 导致吸附量较低; 随着 pH 的升高, 吸附量逐渐增大, 当 pH 在 5~7 时, 吸附效果较好。但当 pH 过高时, 溶液中会产生氢氧化物沉淀, 影响吸附过程。

磁性生物炭复合材料投加量: 随着投加量的增加, 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率逐渐升高, 但单位质量吸附剂的吸附量逐渐降低。这是因为投加量增加时, 吸附位点增多, 但溶液中重金属离子的总量不变, 导致单位质量吸附剂的吸附量下降。

吸附机制探讨: 磁性生物炭复合材料对土壤重金属的吸附机制主要包括物理吸附、化学吸附和离子交换等。材料具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构, 为重金属离子提供了大量的物理吸附位点; 表面的官能团如羟基 (-OH)、羧基 (-COOH) 等可以与重金属离子发生络合、螯合等化学反应, 形成稳定的化学键, 实现化学吸附; 此外, 材料表面的离子还可以与土壤溶液中的重金属离子发生离子交换反应, 进一步提高对重金属的吸附能力。磁性 Fe_3O_4 颗粒的引入不仅赋予材料磁性, 便于分离回收, 其表面的活性位点也参与了对重金属离子的吸附过程。

9 结论

采用共沉淀法成功制备了新型磁性生物炭复合材料, 该材料具有良好的磁性和较大的比表面积, 表面保留了丰富的官能

团。磁性生物炭复合材料对土壤中铅 (Pb)、镉 (Cd) 具有较好的吸附性能, 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 单分子层饱和吸附量分别为 85.4 mg/g 和 62.3 mg/g。吸附时间、初始重金属离子浓度、溶液 pH 和磁性生物炭复合材料投加量等因素对吸附性能均有显著影响, 在合适的条件下可获得较好的吸附效果。磁性生物炭复合材料对土壤重金属的吸附机制主要包括物理吸附、化学吸附和离子交换等。

10 结束语

本研究通过特定工艺制备的磁性生物炭复合材料, 凭借其独特的物理化学性质和磁响应特性, 在土壤重金属修复领域展现出显著的潜在应用价值。该复合材料结合了生物炭丰富的孔隙结构、表面官能团以及磁性材料的吸附和分离优势, 能够通过静电吸引、离子交换、络合作用等多种机制高效吸附土壤中的重金属离子, 如铅、镉、汞等, 为土壤重金属污染治理提供了创新思路和技术路径。然而, 从实验室研究迈向实际工程应用, 仍面临诸多挑战, 需要开展更深入系统的研究。在复杂的实际土壤环境中, 土壤的酸碱度、有机质含量、微生物群落、共存离子等因素都会对磁性生物炭复合材料的稳定性产生影响。在长期修复效果方面, 虽然在短期实验中复合材料表现出良好的重金属去除能力, 但随着时间推移, 被吸附的重金属是否会发生二次释放, 材料的结构和性能是否会发生衰减, 这些问题都有待进一步验证。需要通过长期定位实验和模拟研究, 评估材料在土壤中的持久性和有效性, 为制定科学合理的修复方案提供数据支撑。

参考文献

[1] 谭厚章, 杨富鑫, 王新宁, 等. 全链条大型燃煤机组直接耦合生物质发电降碳技术 [J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(2): 631~641, 中插 16.

[2] 马嵩科, 霍克, 张冬霞, 等. 玉米秸秆还田配施氮肥对豫西旱地小麦土壤酶活性和氮肥利用效率的影响 [J]. 草业学报, 2023, 32(6): 120~133.

[3] 马乾. “十四五”期间新疆棉花产业发展与棉花公证检验的建议 [J]. 中国纤检, 2023(3): 54~55.

[4] 杨新明, 钟雅琪, 李国锋, 等. 典型工业城市大气除尘中重金属分布特征及其来源解析——以济南市为例 [J]. 环境化学, 2022, 41(1): 94~103.

[5] 杨国航, 李合莲, 李菊梅, 等. 污泥农用对碱性土壤重金属元素形态分布的影响 [J]. 济南大学学报(自然科学版), 2018, 32(2): 124~133.

作者简介:

庞斌(1988--), 男, 汉族, 山西晋城人, 分公司总经理助理, 研究方向: 环境与水务工程。