

生物炭制备及其在水污染控制中的应用*

刘楠楠^{1,2,3} 迟杰^{1#} 褚一威³ 马同宇³ 张博³ 陶君³

1 天津大学环境科学与工程学院,天津 300350;

2 天津城建大学环境与市政工程学院,天津 300384;

3 天津生态城水务投资建设有限公司,天津 300467

DOI: 10.18686/hjfv1i3.1298

【摘要】生物炭在改善水污染,碳固存和环境修复方面的突出特性使其成为农业和环境保护领域的研究热点。然而由于生物炭的稳定性强、比表面积大,用在水中将改变原始水环境并将影响水中重金属的环境。本文综述了水中重金属的生物炭制备,特性,稳定机理及影响因素,在此基础上研究了生物炭在水中的环境行为和归宿重金属污染水质的生物炭修复机理及环境效应、生物炭前体物的环境风险与生物炭作为负载材料等方面进行了展望。

【关键词】生物炭;水质修复;重金属

生物炭是一种热溶性,稳定,高度芳香,富含碳的固体生物质材料,在高温条件下经历热解和热解,孔隙率大,比表面积大,表面积大。具有大阳离子交换容量和强吸附,氧化和生物降解性以及富含氧,氮和硫的官能团的负电荷和高电荷密度是良好的。用于制备吸附剂生物炭的原料被广泛使用,主要用于农业和林业废物如木材,木柴和树皮,以及有机废物如工业和城市生活中产生的废物和污泥。生物炭在水质改善,碳固存和温室气体减排以及环境恢复方面具有广阔的应用前景,是解决全球尺度气候变化和水污染环境问题的新解决方案。提供一个想法。近年来,重金属在生物炭上的吸附行为研究受到广泛关注,但生物炭的来源和特点及其在重金属污染水质修复中的研究和应用尚未得到系统的总结。本文分析了生物炭的制备和表征方法,阐述了生物炭对重金属的吸附机理和影响因素,并回顾了生物炭在重金属污染水修复中的应用和前景。

1 生物炭的制备与改性

1.1 生物炭的制备

利用生物质原料制备生物炭的方法主要有热液碳化和热解,也可进一步分为慢速热解,快速热解和高温限制氧化。缓慢的热分解是生物生产中最常用的方法,通常以 20 至 100℃·min⁻¹ 的速率热解,最高温度不高于 600℃,并且是气态,液态和固态得到三相热。快速热解方法是指以 100—1000℃·min⁻¹ 的速率快速热解,且最高温控制在 650℃以内以获得固体生物炭和液态油。高温限制氧化过程是指在 800—1400℃和限氧条件下将含碳生物质转化为 CO 和 H₂,其主要产物是气体。水热碳化方法是通过将恒定温度(160 至 220℃,300 至 350℃)下的富含碳的生物质在恒定压力(12 至 20MPa)下保持

恒定时间而获得的碳质材料。生物炭的制备方法不常见。此外,还有用于制备生物炭的微波热解方法,其是含有一定量水的生物质材料的慢速热解以获得大颗粒生物炭。由于热分解材料,热分解方法,热分解温度等的差异,这些制备方法在生物炭特性方面具有很大差异。

生物炭的独特性质一大表面积,多孔结构和富含表面的官能团—提供吸附重金属和有机污染物的潜力。根据玉米秸秆和猪肥生物炭控制重金属 Cd, Cr, Hg 和 Pb 污染土壤的研究,结果表明生物油在油菜中生长,含油小麦可食部分的重金属含量表明它可以得到有效宣传。有不同程度的下降,土壤中的各种重金属污染得到改善。通过对生物炭结构的吸附和催化水解的研究,生物炭的孔隙填充,比吸附

* 天津市企业科技特派员项目 18JCTPJC59600

和亲和力是农药吸附的主要因素,灰分产生的金属离子和矿物表面是有机的。指出催化裂化起着重要作用。

1.2 生物炭的改性

生物炭稳定性高,比表面积大,孔结构丰富,可广泛用于污染控制,但面临污染物吸附有限,吸附选择性低的问题。因此,靶向修饰生物炭的相关研究越来越多,旨在提高生物炭的吸附能力和对污染物的选择性。生物质材料改性的主要目的是加工原料或生物炭,改变其表面的物理化学性质,增加反应性官能团的数量和类型,并增加生物炭对污染物的表面积。促进吸附生物炭重整方法主要提到两种。

1.2.1 氧化剂—活化氧化剂主要通过将生物炭浸入氧化剂中以氧化生物炭表面的碳质材料来活化,改性生物炭比未经处理的生物炭更具有含氧官能团,有利于吸附目标污染物。然而,对污染物的吸附能力高度依赖于生物炭和污染物表面的静电吸引和扩散能力。通过分别以农业废玉米芯为原料的 HCl, H₂O₂ 和 HNO₃ 对通过氧限制热解(600℃)制备的生物炭进行改性。由 HNO₃ 改性的生物炭表面上的酸性含氧官能团增加。吸附氨氮的能力已大大提高。以废茶叶为原料,将生物炭浸渍在 HNO₃ 中,结果表明,改性后的生物炭表面的含氧官能团增加,对苯酚和亚甲蓝的吸附能力增强。通过 H₂O₂ 水热碳化制备花生壳,制备改性生物炭,去除水中重金属,生物炭表面羧基等含氧官能团增加,铅吸附量达到 22.82mg·g⁻¹。是一种灭活的生物炭。将松针、小麦秸秆和玉米秸秆热解制备的生物炭用 H₂O₂ 活化后能有效地降解 2-氯联苯,主要是由于活化后生物炭表面产生了羟基自由基。将松木在 400℃ 下热解制备的生物炭用不同浓度的 H₂O₂ 活化,低浓度 H₂O₂ 活化后生物炭表面由于引入酸性含氧官能团,导致改性生物炭的阳离子交换量增大,但随着 H₂O₂ 浓度的增加,改性生物炭对亚甲基蓝的吸附能力降低,含氧官能团的增加减弱了生物炭与亚甲基蓝之间的 $\pi-\pi$ 相互作用。从而整体降低性能。

1.2.2 高分子材料/表面活性剂活化

用表面活性剂处理生物炭可以改变生物炭表面上的官能团,增加吸附位点,并促进目标的吸附。生物炭可以用壳聚糖改性,制备出低成本的吸附剂,对环境中的重金属具有良好的吸附作用,也可以用作

土壤改良剂。与未改性的生物炭相比,壳聚糖改性生物炭促进了溶液中 Pb²⁺, Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的去除,主要是改性生物炭表面的氨基官能团和各种金属离子。强大的结合能力。研究了阳离子表面活性剂改性活性炭吸附 Cr(VI)的十六烷基三甲基铵改性生物炭,与十六烷基吡啶鎓改性生物炭相比,更适合 Cr(VI)。吸附容量高,阳离子表面活性剂改性生物炭提高了 Cr(VI)的吸附速率和吸附容量。

2 特征污染物的吸附性能及机理

生物炭基吸附剂对污染物吸附的影响取决于过程中不同的吸附,即物理和化学效应。物理效应主要是范德华力,化学相互作用包括非特异性吸附中的氢键和静电。类似于配体交换,络合等在特定吸附中的作用。吸附机理主要通过吸附热力学和 pH 等影响因素的实验和表征来推断。以下是生物炭基复合材料对重金属,PPCP 和氮磷染料的吸附性能和机理的概述。

2.1 重金属吸附

生物炭基复合材料通过酸/碱改性,金属改性和有机改性进行改性,使用络合,沉淀,配体交换和与重金属离子的静电相互作用来实现吸附有许多方面。该修饰主要是增加表面上的官能团和带电基团,以提供与有机物化学键合的丰富结合位点。高价金属离子的吸附可能涉及与材料表面的氧化还原反应。HTIPO₄ 活性猪粪生物炭在酸改性前后的 FTIR 变化表明,酸活化导致不饱和键断裂,形成更多共轭稳定结构的芳烃碳—碳双键表明。官能团 P=O 和 P=OOH 也促进材料与重金属离子的络合。通过 XPS,发现 HNO₃ 活化的小麦秸秆生物炭增加了表面酯基团含量,从而增加了生物炭的表面亲水性。酯基主要在生物炭的芳环上,易与 U(VI)在水中接触。形成表面复合物并且生物炭的 ζ 电位降低,这有利于在水中形成与阳离子 U(VI)更强的静电吸引力。将棕榈纤维生物炭加入 H₂O₂ 进行氧化和活化,然后在硅烷偶联剂的作用下加入 Fe₃O₄ 纳米粒子和亚氨基二乙酸,在磁性生物炭表面引入羧基。化学吸附 Cd(II)为实现。将 ZnS 沉积在多元醇溶液中的磁性生物炭的表面上,以获得携带 ZnS 纳米颗粒用于 Pb(II)吸附的磁性稻壳生物炭。

此外,尖晶石系列改性生物炭表现出优异的吸附性能:Pb(II),Cu(II)和 Cd(II)在水中的最大吸附容量与锰铁氧体改性生物炭比其他碳碱高。除了锰

铁氧体生物炭纳米材料对 Sb(III) 和 Cd(II) 的高效吸附外,材料还要高几倍,吸附主要取决于表面络合。据报道,稀土镧掺杂改性磁性生物炭对重金属 Sb(V) 的吸附分别是原生物炭和磁性生物炭的 8.52 和 3.90 倍。此外,近年来,使用肥料和污泥作为前提,并且使用氧化/还原或酸/碱活化改性来获得新的生物炭材料已逐渐增加。

3 总结和展望

Biochar 是一种高效环保材料,对水中的各种有

机金属和重金属具有出色的吸附性。不同的生物炭具有不同的去除特定污染物的效率,生物炭制备过程和吸附条件是调节生物炭吸附效率的重要因素。合适的改性剂可以改善生物炭的吸附性能。生物炭有多种类型,需要处理不同类型的污染物,处理效果差异很大。它应该被合理地分类和使用。

【参考文献】

- [1]李江舟,娄翼来,张立猛,等.不同生物炭添加量下植烟土壤养分的淋失[J].植物营养与肥料学报,2015,21(4):1075-1080.
- [2]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.
- [3]范世锁,汤婕,程燕,等.2015.污泥基生物炭中重金属的形态分布及潜在生态风险研究[J].生态环境学报,24(10):1739-1744.
- [4]李力,陆宇超,刘娅,等.2012.玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附机理研究[J].农业环境科学学报,31(11):2277-2283.
- [5]李桥,雍毅,丁文川,等.2016.紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附[J].环境科学,37(6):2065-2072.
- [6]李智伟,王兴栋,林景江,等.2016.污泥生物炭制备过程中氮磷钾及重金属的迁移行为[J].环境工程学报,10(3):1392-1999.
- [7]罗飞,宋静,董敏刚,等.2014.菜籽饼生物炭中污染物赋存特征及其用于土壤改良的适宜性评价[J].环境科学研究,27(11):1292-1297.
- [8]田家良.2013.生物质炭对几种农药防效、残留及生物有效性的影响[D].南京:南京农业大学.
- [9]王萌萌,周启星.2013.生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J].环境化学,32(5):768-780.
- [10]王银善.2010.生物炭固定化白腐真菌修复 PAHs 污染土壤及作用机理[D].杭州:浙江大学.

第一作者:刘楠楠,女,1985年生,博士,主要从事水污染特征研究。[#] 通讯作者。