

获取海水中钙镁资源来制备改性木基生物炭吸附剂及其对水中磷的吸附

吴艳钰, 蔡节奎, 张敏, 李海, 李晨毅

阳光学院土木工程学院, 福建 福州

收稿日期: 2022年4月25日; 录用日期: 2022年5月24日; 发布日期: 2022年5月31日

摘要

含CaO/MgO的改性木基生物炭(MCP-700)对水中磷具有良好的吸附性能。采用TG、XRD、SEM、EDX等手段表征了MCP-700制备后的化学组成、结构和微观形貌。考察了pH、投加量等因素对MCP-700吸附磷酸盐的影响。溶液pH明显影响MCP-700对水中磷的吸附量。结果表明, 在pH = 4~9之间, MCP-700对磷酸盐的去除率都几乎达到100%。当投加量 $\geq 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, MCP-700对水中总磷的去除率大于95%。研究了温度为25°C, pH = 7, 投加量为1 g·L⁻¹的情况下, MCP-700和Carbon-700对水中磷酸盐的吸附性能。根据Langmuir模型拟合, MCP-700和Carbon-700对水中磷酸盐的最大吸附量分别为9.75 mg P·g⁻¹和1.29 mg P·g⁻¹, 改性木基生物炭吸附性得到较大提升。本研究将为低成本改性木基生物炭去除水中磷酸盐提供科学依据和技术基础。

关键词

生物炭, 磷酸盐、吸附剂, 改性木基

Acquisition of Calcium and Magnesium Resources from Seawater to Prepare the Modified Wood-Based Biochar Adsorbent and Its Adsorption of Phosphate from Water

Yanyu Wu, Jiekui Cai, Min Zhang, Hai Li, Chenyi Li

School of Civil Engineering, Yango University, Fuzhou Fujian

Received: Apr. 25th, 2022; accepted: May 24th, 2022; published: May 31st, 2022

文章引用: 吴艳钰, 蔡节奎, 张敏, 李海, 李晨毅. 获取海水中钙镁资源来制备改性木基生物炭吸附剂及其对水中磷的吸附[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(3): 201-208. DOI: 10.12677/hjcet.2022.123028

Abstract

The modified wood-based biochar (MCP-700) containing CaO/MgO exhibits excellent adsorption properties for removal of phosphate from water. TG, XRD, SEM and EDX were used to characterize the chemical composition, crystal structure and micro-morphologies of MCP-700. The effects of pH and dosage on phosphate removal by MCP-700 were investigated. The pH had obvious effect on the adsorption capacity. The adsorption on MCP-700 reached the 100% at pH of 4~9. The removal rate of total phosphate in water by MCP-700 is greater than 95% when the dosage $\geq 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. According to the Langmuir model, the maximum absorption capacity of MCP-700 and Carbon-700 were $9.75 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.29 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ at temperature of 25°C (pH = 7 and dosage $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). The adsorption capacity of modified wood based biochar was greatly improved. This study will provide the basis in theory and technique for the application of the low-cost modified wood-based biochar to remove phosphate in water.

Keywords

Biochar, Phosphorus, Adsorbent, Modified Wood-Based

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水中的磷是藻类生长和繁殖的主要营养成分之一[1],但是当水体中磷浓度超过 0.03 mg/L 时就会使水体发生富营养化污染,进而发生赤潮现象。废水除磷的方法主要有化学沉淀法[2]、生物法[3]、吸附法[4]和离子交换法[5]等。其中:化学沉淀法易产生大量沉淀物淤泥且难以达到排放标准,同时化学法往往会产生二次污染而且处理成本较高。生物法对菌种的稳定性要求较高,操作方法严格;而吸附法因操作简便、高效等优点而被广泛使用,其关键是选用适宜的吸附剂。

通常去除水中磷的吸附剂有氧化铝、氧化铁、沸石、水滑石、活性炭、陶瓷粉末以及各种需要实验室复杂制备的复合金属吸附剂等[6]。但吸附剂处理环境富磷水,涉及到成本问题,因而很少使用。而对于木屑废弃生物质,虽然便宜易得,但不能有效吸附磷。氧化钙和氧化镁等与磷反应生成稳定的磷酸钙和磷酸镁,而海水中恰恰存在大量的钙镁资源可以利用。因而采用水杉木屑通过浸渍获取海水中的钙离子和镁离子,最后经过煅烧,形成负载氧化镁和氧化钙的木基生物炭吸附剂。

2. 实验部分

1) 干净海水的获取

海水中存在大量的钙镁资源,如图1所示,一般Ca和Mg在海水中的浓度约为5 wt%。先将取来的海水存放整晚,使泥沙等固体颗粒物沉淀下来,得到比较澄清的海水。

2) 改性木基生物炭吸附剂的制备

将普通干燥的水杉木屑过80目筛网。改性木屑的制备方案如图2所示。将20克木屑和3000毫升净化海水混合在玻璃烧杯中,室温磁搅拌12小时。过滤负载 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的木屑,在 100°C 下干燥6h,在此过程中,木屑中的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 分别与空气中的 CO_2 反应生成 MgCO_3 和 CaCO_3 。将干燥后的木屑在 700°C

下空气中烧结 1 小时，将 MgCO_3 和 CaCO_3 分别转化为 MgO 和 CaO 。得到的吸附剂命名为 MCP-700。而为浸渍海水的木屑，通过同样的干燥煅烧过程形成的吸附剂称为 Carbon-700。

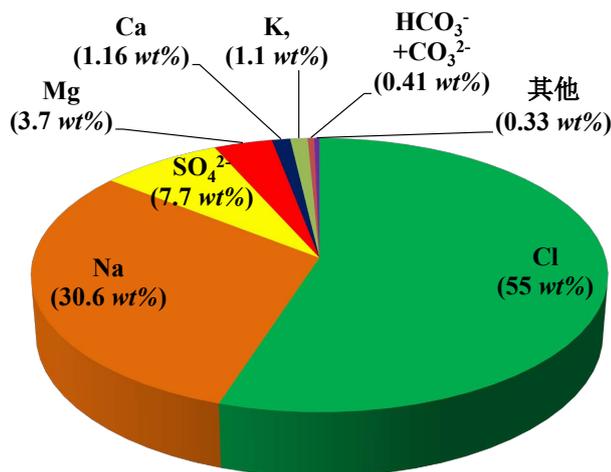


Figure 1. Composition of major soluble ions in seawater
图 1. 主要溶解性离子在海水中的成分图

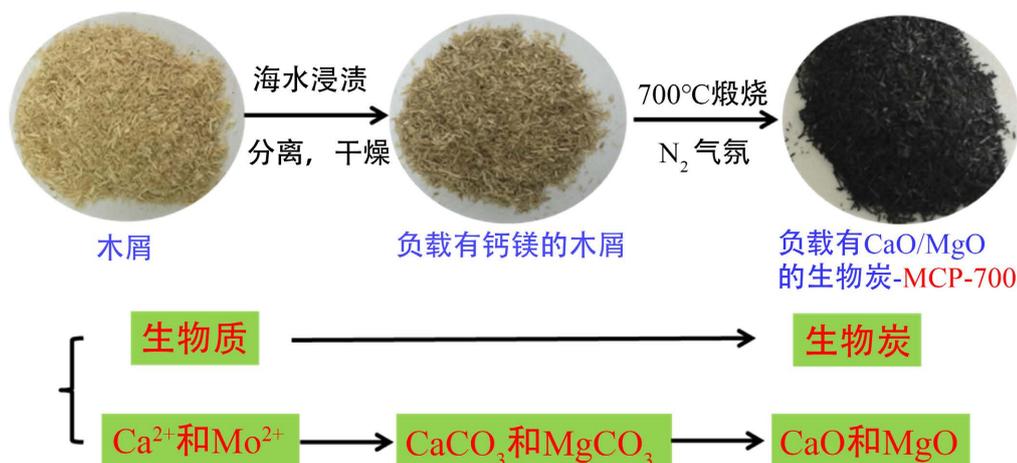


Figure 2. Schematic of preparation of modified wood-based biochar phosphorus removal adsorbent
图 2. 改性木基生物炭除磷吸附剂的制备示意图

3) 实验仪器

电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9030A 型, 上海浦东荣丰科学仪器有限公司); 恒温摇床(ZHTY-70, 上海知楚仪器有限公司); ICP-OES (optima 8300, 美国珀金埃尔默仪器有限公司); pH 计(UB-7, 美国丹佛仪器有限公司); XRD (X'Pert Pro 型, 荷兰 PANalytical B.V.公司); SEM (S-4800 型, 日本 Hitachi 公司); EDS (Genesis XM2 型, 美国 EDAX 公司); 热重分析仪(TG 209 F3 型, 德国耐驰公司)。

4) 表面电荷特性(零电荷点)测定

首先, 加入 0.1 M HCl 或 NaOH 溶液调节 NaCl 溶液(10 mM)的初始 pH 值(pH_i)。然后将 100 毫克吸附剂粉末分散在 100 毫升 NaCl 溶液中, 置于锥形瓶中, 剧烈搅拌并在室温下平衡 24 小时, 记录平衡后的 pH (pH_f)。吸附剂的零电荷点是由 pH_f 对 pH_i 的曲线平台(或曲线拐点)所决定的。

5) 模拟溶液中磷的吸附实验

吸附实验均在 500 mL 锥形瓶中进行, 重复三次, 将 200 mg 吸附剂样品分散在 200 mL 的磷溶液(10 mM NaCl)中, 在恒温摇床中振荡 24 h。在 pH 影响的实验中, 磷酸盐的浓度为 5 mg P/L。在等温吸附实验中, 磷酸盐溶液的 pH 为 7.5 ± 0.3 , 初始磷酸盐浓度在 0.1~60 mg P/L 之间。吸附实验结束后离心, 收集上清液, 采用电感耦合等离子体发射光谱法测定平衡态磷酸盐浓度。样品表面吸附磷酸盐的量(q_e , mg P/g)和去除效率按下式计算:

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (2)$$

其中 V (L) 为溶液的体积, m (g) 为样品质量, C_0 和 C_f (mg P/L) 分别为初始浓度和平衡浓度

6) 实际河水中总磷的吸附实验

选取实际河水水样, 首先简单过滤去除固体杂质, 然后测定 pH、温度及总磷浓度等。吸附实验均在多个 250 mL 锥形瓶中进行, 将一定质量的吸附剂样品分散在 100 mL 的水样中, 搅拌 1 h。吸附实验结束后离心, 收集上清液, 采用流动注射-钼酸铵分光光度法测定平衡态总磷浓度。

3. 结果与讨论

1) 材料的表征

图 3 是木屑的 TG 和 DTG 图。由图可知, 在烧结温度 $\geq 600^\circ\text{C}$ 时, 木屑失重达到平衡, 此时生物质已经完全转化为生物炭, 因而采用 700 度的烧结温度, 木屑能全部转化为生物炭。图 4 是 MCP-700 的 XRD 图。只检测到 MgO 衍射峰, 没有 CaO 衍射峰的存在, 可能是由于 CaO 含量较低且分散程度较高。

图 5 是 MCP-700 的 SEM 图和 EDX 图, 可见 MCP-700 的颗粒大小不一, 通过 EDX 测试发现 MCP-700 表面存在 Mg 和 Ca 元素, 可以证明 MCP-700 上存在 MgO 和 CaO。同时 EDX 半定量测得 MgO 和 CaO 的含量为 8 wt% 和 2 wt%。

图 6 是 MCP-700 的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布图。由图可知 MCP-700 属于介孔材料, 比表面高达 $289 \text{ m}^2/\text{g}$ (表 1), 有利于对水中磷的吸附。

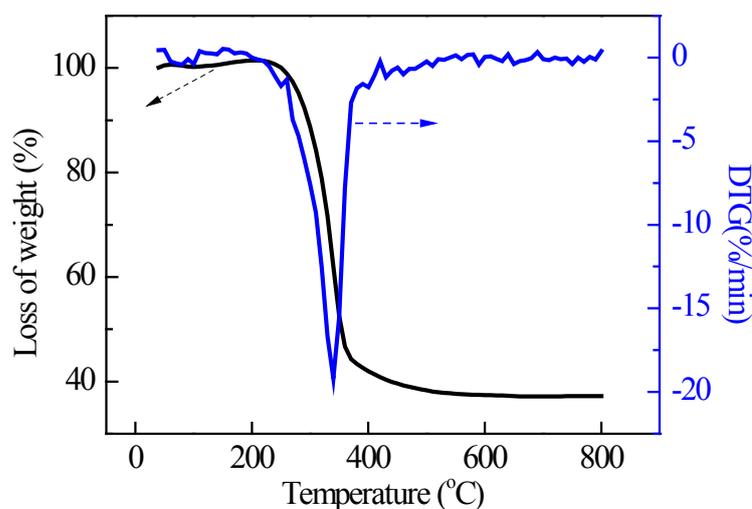


Figure 3. TG and DGT of wood chips
图 3. 木屑的 TG 和 DGT 图

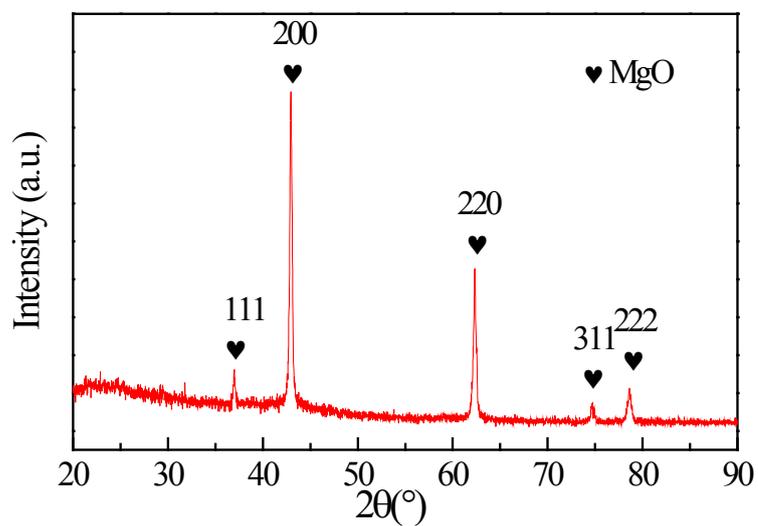


Figure 4. XRD of the MCP-700
图 4. MCP-700 的 XRD 图

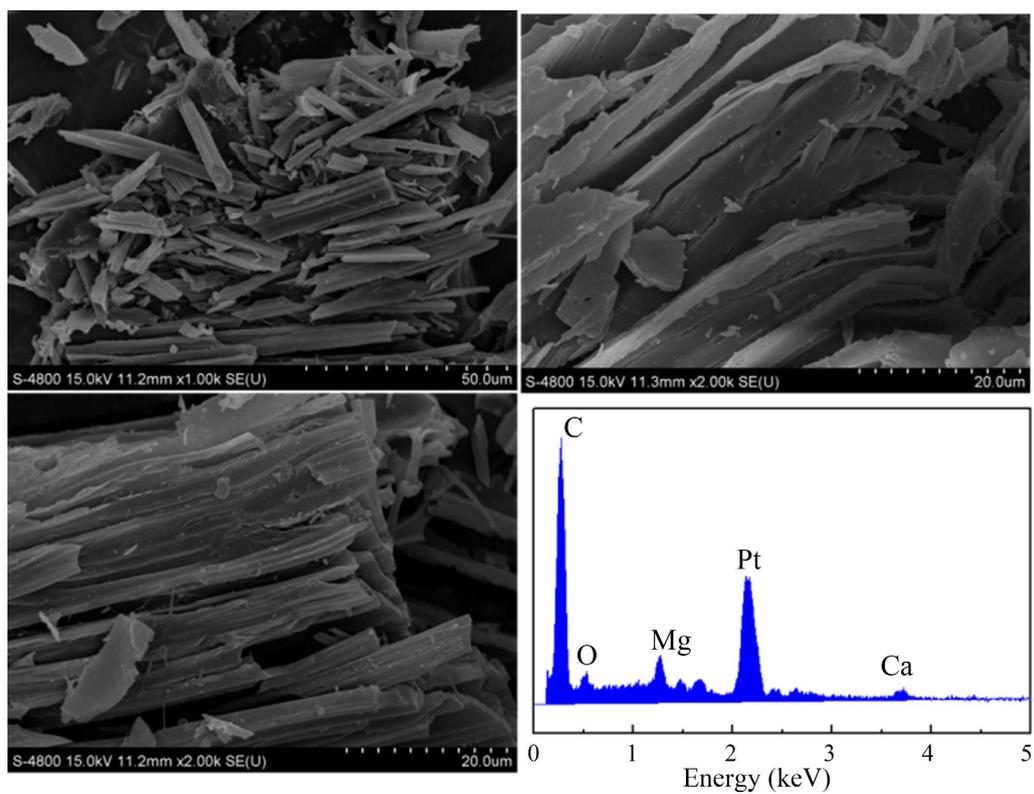


Figure 5. SEM and EDX of the MCP-700s
图 5. MCP-700 的 SEM 图和 EDX 图

Table 1. Specific surface area, pore volume and mean pore-size
表 1. 比表面积、孔容和平均孔径

吸附剂	比表面积(m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
MCP-700	289	0.13	18.06

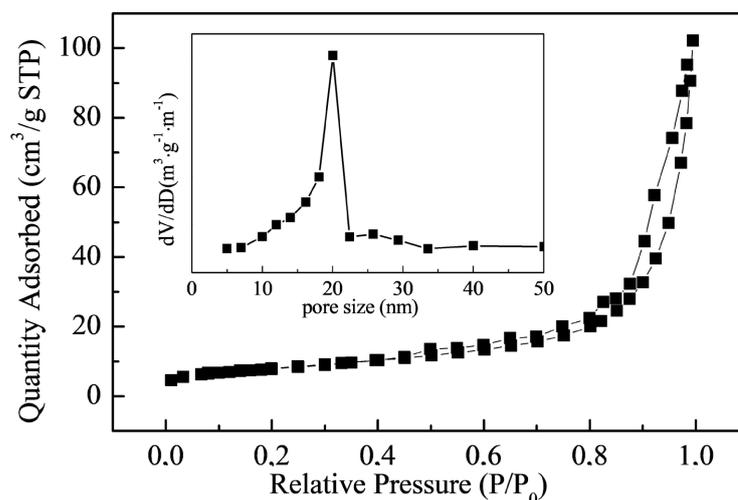


Figure 6. N₂ adsorption and desorption isotherms and pore-size distribution (inset) for MCP-700

图 6. N₂ 吸脱附曲线和孔径分布图

如图 7 所示, MCP-700 和 Carbon-700 的 pH_{ZPC} 值分别为 11.0 和 6.2。CaO/MgO 修饰后的 MCP-700 的 pH_{ZPC} 值升高, 说明吸附剂表面与磷酸盐之间的静电斥力降低, 有利于提高对磷酸盐的吸附量。

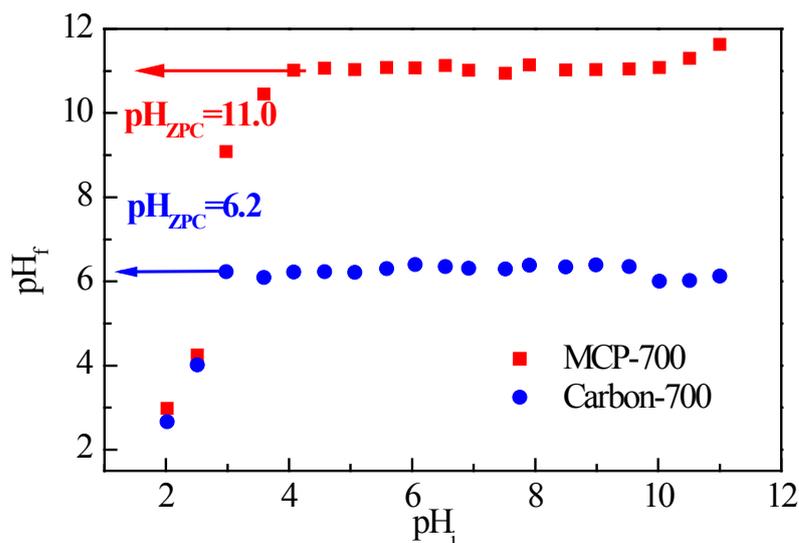


Figure 7. The relation of pH_i - pH_f

图 7. pH_i - pH_f 间的关系图

2) 吸附性能测试

图 8 是 pH 对吸附的影响。在 $\text{pH} = 2\sim 4$ 之间, MCP-700 对磷酸盐的去除率随着 pH 的增大而增大。在 $\text{pH} = 4\sim 9$ 之间, MCP-700 对磷酸盐的去除率都几乎达到 100%。在 $\text{pH} = 9\sim 11$ 之间, MCP-700 对磷酸盐的去除率略有下降, 这可能是水中过多的 OH^- 与磷酸盐发生竞争吸附导致去除率有所下降。Carbon-700 对磷酸盐的去除率都低于 15%。图 9 是磷酸盐吸附实验的平衡数据图(用量 1 g/L, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$)。根据 Langmuir 模型拟合, 如表 2 所示, MCP-700 和 Carbon-700 对水中磷酸盐的最大吸附量分别为 9.75 和 1.29 mg P/g。可见, 改性后的 MCP-700 对水中磷酸盐的吸附能力大大提高了, 海水改性木屑是成功的。

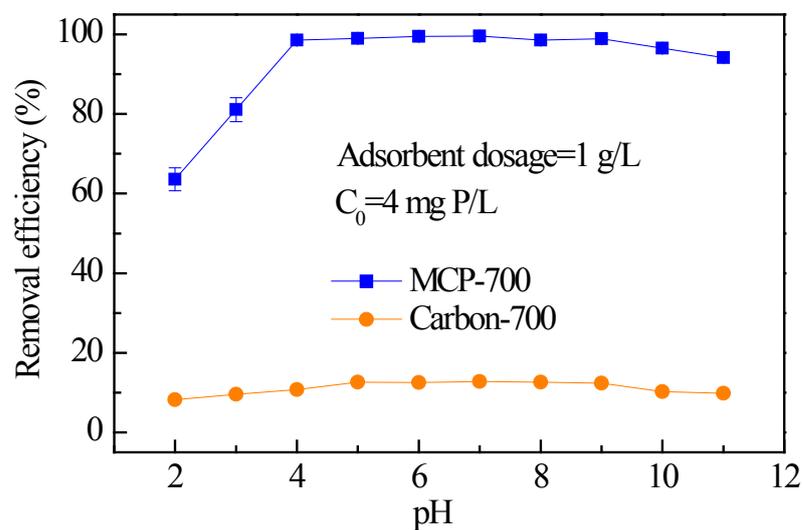


Figure 8. Effect of pH on phosphate removal
图 8. pH 值的影响

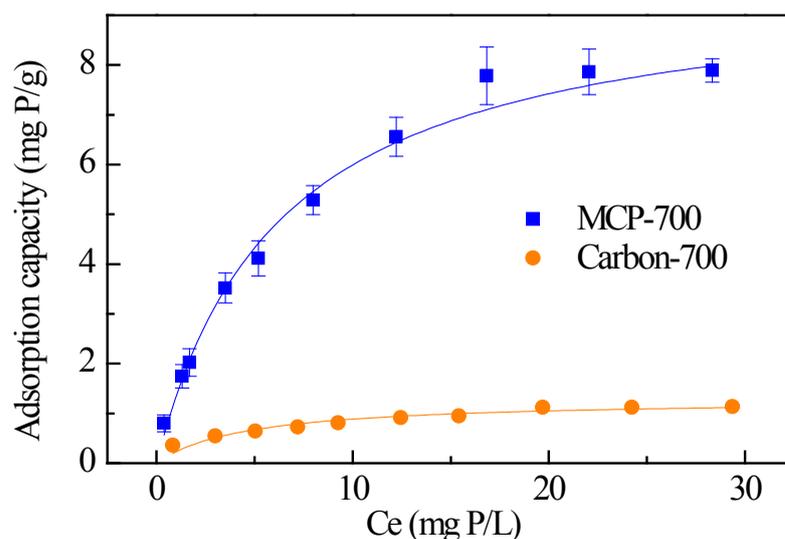


Figure 9. Adsorption properties of MCP-700 and Carbon-700 for phosphate in water
图 9. MCP-700 和 Carbon-700 对水中磷酸盐的吸附性能图

Table 2. Model parameters for Langmuir
表 2. Langmuir 模型参数

吸附剂	R^2	K (L/mg)	q_{\max} (mg P/g)
MCP-700	0.9939	0.159	9.75
Carbon-700	0.9180	0.217	1.29

图 10 是不同 MCP-700 投加量对去除河水中总磷的影响。随着投加量的增加，去除率快速增大，主要是由于吸附活性点位的增加可以有效去除水中的总磷。当投加量 ≥ 2.0 mg/L，MCP-700 对水中总磷的去除率大于 95%，达到项目指标要求。同时吸附后的总磷残留浓度 < 0.1 mg P/L，可达到国家二级地表水环境质量标准(≤ 0.1 mg/L)的总磷浓度。因此，MCP-700 具有从实际河水中有效去除总磷的能力。

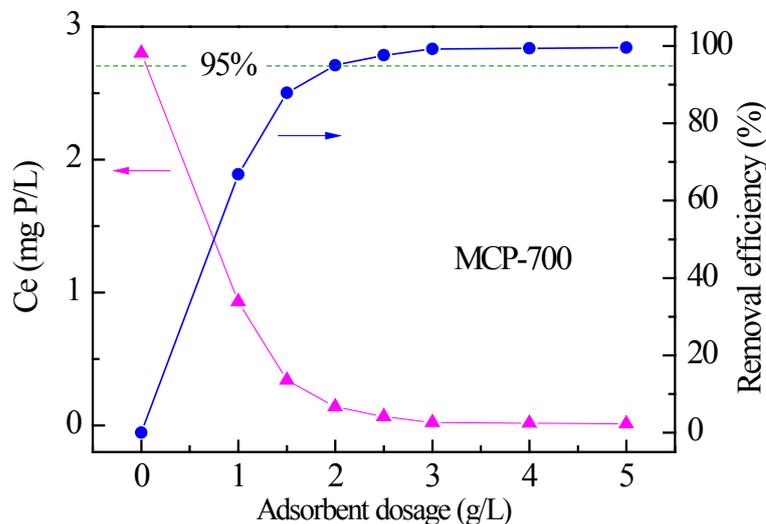


Figure 10. Effects of different MCP-700 dosage on removal of total phosphorus from the river

图 10. 不同 MCP-700 投加量对去除河水中总磷的影响

3) 结论

MCP-700 可以有效吸附水中磷酸盐, 溶液的 pH 值会影响水总磷的吸附量。当 pH 在 4~9 之间时, MCP-700 对磷酸盐的去除率都几乎达到 100%。根据 langmuir 模型拟合, MCP-700 对水中磷酸盐的最大吸附量为 9.75 mg P/g。当投加量 ≥ 2.0 mg/L, MCP-700 对水中总磷的去除率大于 95%, 达到项目指标要求。同时吸附后的总磷残留浓度 < 0.1 mg P/L, 可达到国家二级地表水环境质量标准(≤ 0.1 mg/L)的总磷浓度。因此, MCP-700 具有从实际河水中有效去除总磷的能力。

参考文献

- [1] Oliveira, M., Araujo, A., Azevedo, G., *et al.* (2015) Kinetic and Equilibrium Studies of Phosphorous Adsorption: Effect of Physical and Chemical Properties Adsorption Agent. *Ecological Engineering*, **82**, 527-530. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.05.020>
- [2] 刘云根, 江映翔, 周平. 污水化学除磷技术的现状和进展[J]. 云南环境科学, 2005(24): 45-48.
- [3] 易灵, 赵仕林. 生活废水生物除磷工艺研究[J]. 新疆环境保护, 2005, 27(1): 32-35.
- [4] 马业梅, 刘玉蒙, 苏毅, 李国斌. 改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2021(10): 266-270.
- [5] 王昶, 吕晓翠, 贾青竹, 徐永为. 含磷废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(12): 16-20.
- [6] 唐朝春, 刘名, 陈惠民, 等. 吸附除磷技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2014(9): 1-7.