

## 铁锰改性生物炭处理低浓度含 As(III) 废水的研究

张 路, 刘长青\*, 殷 悦, 矫 辰, 张国闽

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525)

**摘 要:**以玉米秸秆为原料制备生物炭,通过加碱沉淀的方式对生物炭进行改性,并通过静态及动态实验分析了其对水中 As(III)的吸附机理及性能。结果表明,静态吸附符合准二级动力学模型以及 Freundlich 等温吸附模型,对 As(III)的吸附过程以非均匀多分子层的化学吸附为主,铁锰改性生物炭(FMBC)的最大静态吸附容量为 20.63 mg/g;FMBC 吸附 As(III)的适宜 pH 范围广,但共存物质中  $PO_4^{3-}$ 、 $SiO_3^{2-}$  对吸附效果影响较大;进水流量及进水 As(III)浓度会影响动态吸附的有效床体积,Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型对动态吸附曲线都有较好的拟合效果;在进水 As(III)浓度为 200  $\mu$ g/L、流量为 9 mL/min 时,FMBC 的最大动态吸附容量为 1.41 mg/g。本研究可为 FMBC 处理含 As(III)废水的应用提供必要的支撑。

**关键词:**铁锰改性生物炭;As(III);静态吸附;动态吸附

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1673-4602(2024)05-0076-10

## Study on the treatment of wastewater containing low concentration As(III) by Fe-Mn modified biochar

ZHANG Lu, LIU Changqing\*, YIN Yue, JIAO Chen, ZHANG Guomin

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

**Abstract:** Biochar was prepared from corn straw and modified by alkali precipitation, and its adsorption mechanism and properties on As(III) in water were analyzed through static and dynamic experiments. The results showed that the static adsorption was consistent with the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich isothermal adsorption model. The adsorption process of As(III) was mainly chemical adsorption of heterogeneous multilayer. The maximum static adsorption capacity of Fe-Mn modified biochar (FMBC) was 20.63 mg/g. FMBC had a wide range of suitable pH for adsorption of As(III), but  $PO_4^{3-}$  and  $SiO_3^{2-}$  of the co-existing substances had great influence on the adsorption effect. The influent flow rate and As(III) concentration could affect the effective bed volume of dynamic adsorption. Both Thomas model and Yoon-Nelson model had a good fitting effect on the dynamic adsorption curve. When the concentration of As(III) was 200  $\mu$ g/L and the flow rate was 9 mL/min, the maximum dynamic adsorption capacity of FMBC was 1.41 mg/g. This study can provide necessary data support for the application of FMBC in treating wastewater containing As(III).

收稿日期:2023-04-11

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2020YFD1100303)

作者简介:张 路(1997—),男,河北石家庄人。硕士,研究方向为“三废”处理与综合利用。E-mail:1131823279@qq.com。

\* 通信作者:刘长青(1973—),男,山东聊城人。博士,教授,主要从事城镇污水及固体废弃物处理及资源化等方面的研究。  
E-mail:lcqlyf@163.com。

**Key words:** Fe-Mn modified biochar; As(Ⅲ); static adsorption; dynamic adsorption

水体中砷污染的主要来源为采矿活动以及化肥农药的使用<sup>[1-2]</sup>。据估计,地下水和地表水中砷的存在对全球约 2 亿人的健康构成威胁<sup>[3]</sup>。由于其高毒性,世界卫生组织(WHO)规定饮用水中砷的最高浓度为 0.01 mg/L<sup>[4]</sup>。

在现有的除砷方法中,吸附法因低成本、易操作等优点受到越来越多的关注<sup>[5]</sup>。由于生物炭具有价格较低、无环境风险、制备方法简单,原料来源广泛的特点<sup>[6-9]</sup>,成为目前研究较多且前景广阔的吸附材料。但制备得到的生物炭因其表面带负电<sup>[10]</sup>,对砷离子的吸附能力较低,需要通过改性/负载等方式制备复合材料提升吸附效果<sup>[11]</sup>。

目前,生物炭改性多以铁、锰、钙、铈等金属氧化物为主,其中铁氧化物易在生物炭表面生成赤铁矿( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、针铁矿( $\alpha$ -FeOOH)等,具有较大的比表面积,对 As(V)也具有较好的亲和性,但其对毒性更大的 As(Ⅲ)的吸附效果并不理想。有研究表明,锰氧化物(MnO<sub>2</sub>)中的 Mn(IV)可以将 As(Ⅲ)氧化为 As(V),进而可通过吸附实现 As(Ⅲ)的高效去除<sup>[12-14]</sup>。因此,本研究通过制备铁锰联合改性的生物炭,探究其对水体中 As(Ⅲ)的吸附效果,考察了其吸附的基本规律及吸附机理,并通过动态实验加以进一步分析与验证,以期为其实际应用提供数据支撑。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

生物炭:将玉米秸秆洗净,粉碎后过 40 目筛,80 °C 烘干,然后放入管式炉中,在 600 °C 氮气氛围下热解 2 h,冷却至室温后取出,清洗 3 遍后,80 °C 烘干备用。

改性生物炭:原始生物炭(BC)在 1 mol/L 的 KOH 溶液中搅拌浸泡 4 h,用去离子水洗涤为中性,于 80 °C 烘箱中过夜烘干。取 15 g FeCl<sub>3</sub> 和 2.5 g KMnO<sub>4</sub> 于 1 L 的去离子水中溶解混合,取 30 g 生物炭于上述混合溶液中,在磁力搅拌器上搅拌 4 h 后,加入 NaOH 调节 pH 到 11 左右,搅拌 2 h,静置 24 h,放在离心机中离心,用去离子水清洗为中性,80 °C 烘干,研磨至 100 目以获得铁锰改性生物炭(FMBC)。

试剂:FeCl<sub>3</sub>(分析纯)、KMnO<sub>4</sub>(分析纯)、KOH(分析纯)、NaOH(分析纯),国药集团上海有限公司。

动态实验处理原水以 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>(1000 μg/mL)混合取自山东省青岛市某水库的水配制而成,水库水各物质含量见表 1。

表 1 地表水水质分析

项目	TOC/ (mg · L <sup>-1</sup> )	pH	NH <sub>3</sub> -N/ (mg · L <sup>-1</sup> )	总氮/ (mg · L <sup>-1</sup> )	磷酸盐/ (mg · L <sup>-1</sup> )	As/ (μg · L <sup>-1</sup> )	Ca/ (mg · L <sup>-1</sup> )	Mg/ (mg · L <sup>-1</sup> )	Fe/ (μg · L <sup>-1</sup> )	Mn/ (μg · L <sup>-1</sup> )
含量	6.19	8.50	0.17	2.66	0.13	—	40.77	13.49	1.84	0.99

### 1.2 静态吸附实验

在各批次 100 mL 锥形瓶中加入 0.025 g FMBC 以及 50 mL 模拟含砷废水,密封后置于恒温振荡器,在 25 °C 下以 180 r/min 速度振荡一定时间。As(Ⅲ)初始质量浓度为 0.1~30 mg/L,调节初始 pH 值、离子强度、阴阳离子以及腐殖酸的浓度。反应结束后水样过 0.22 μm 滤膜,使用北京吉天原子荧光光度计(AFS-830)测定残留砷的浓度。

### 1.3 动态吸附实验

动态实验在常温下进行,将一定量的 FMBC 填充到吸附柱(内径 5 mm,长 67 mm)中,使用蠕动泵保持水流向上流动,以掺杂 As(Ⅲ)的天然地表水为进水,在柱两端使用大约 10 mm 的石英棉分散水流,动态实验系统如图 1 所示。

## 1.4 分析与表征方法

采用氢化物发生-原子荧光光度法测定溶液中的砷浓度。生物炭改性前后的比表面积及孔隙、孔径采用康塔 Autosorb-IQ 分析仪测定;表面形貌及元素组成采用 CARL ZEISS Sigma 300 扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)测定;改性前后官能团采用珀金埃尔默 Frontier 型傅立叶变换红外光谱

(FTIR)测定;吸附前后的吸附剂表面元素采用 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱(XPS)测定;地表水中的阴阳离子采用 Agilent 5110(ICP-OES)测定。

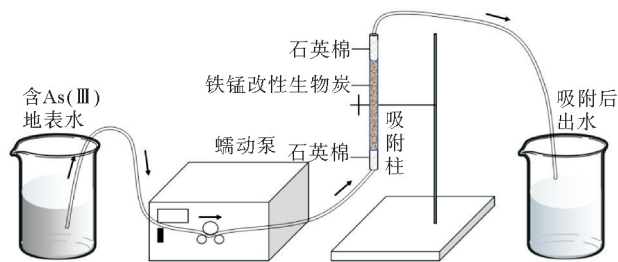


图1 动态吸附实验装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性生物炭的性能表征

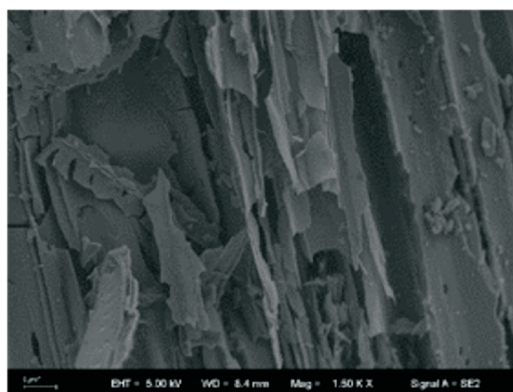
#### 2.1.1 比表面积、表面形貌以及元素组成分析

FMBC 的比表面积(BET)表征结果如表 2 所示,由表 2 可以看出,相对于未改性生物炭,改性后 FMBC 的比表面积增大了 3.67 倍,平均孔容增加了 2.09 倍,平均孔径增加了 11.8%。

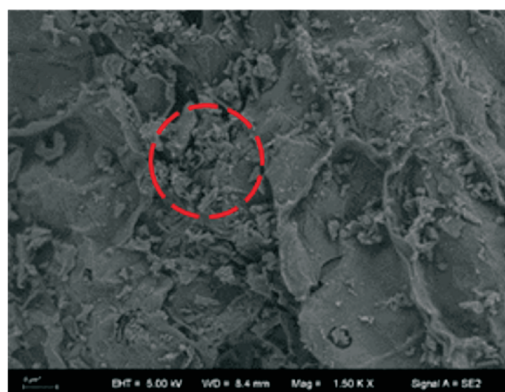
BC 和 FMBC 的扫描电镜如图 2 所示,从图中可以看到,相较于 BC,FMBC 的表面和孔隙中具有更多的颗粒,表面粗糙不平,推测 FMBC 表面的颗粒为铁锰氧化物。

表 2 改性前后生物炭的 BET 表征结果

材料	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
BC	22.831	0.022	3.413
FMBC	106.636	0.068	3.816



(a) BC



(b) FMBC

图2 生物炭的 SEM 分析结果

此外,通过 EDS 分析了 BC 和 FMBC 的元素组成,结果见表 3。BC 主要由 C (90.84%) 和 O (9.16%) 元素组成。FMBC 的 EDS 结果中出现了 Fe、Mn 元素,并且 O 元素含量也有一定提升,表明 Fe、Mn 氧化物成功负载到 FMBC 表面。

#### 2.1.2 表面官能团分析

BC 与 FMBC 的 FTIR 光谱如图 3 所示,由于 BC 和 FMBC 本质上都是生物炭,二者在 FTIR 光谱中出现了共性现象:在  $3410 \text{ cm}^{-1}$  处由于 O—H 伸缩振动出现吸收峰;在  $1585 \text{ cm}^{-1}$  处由于 C=O 伸缩振动出现吸收峰;在  $1400 \text{ cm}^{-1}$  处由于苯环芳香结构出现吸收峰;在  $1080 \text{ cm}^{-1}$  处由于 C—O 伸缩振动出现

表 3 BC 和 FMBC 的 EDS 分析结果 %

元素种类	BC 的 质量百分比	FMBC 的 质量百分比
C	90.84	58.61
O	9.16	17.70
Fe	0.00	19.96
Mn	0.00	3.73

出现吸收峰;在  $1080 \text{ cm}^{-1}$  处由于 C—O 伸缩振动出现

吸收峰;在 879 和 800  $\text{cm}^{-1}$  处由于芳香化合物的 C—H 弯曲振动出现吸收峰。但由图 3(b)可以看出, FMBC 在 530~580  $\text{cm}^{-1}$  之间有若干小峰值,这归因于 Fe—O 振动,在 515  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归因于 Mn—O 键的振动,再次验证了 Fe、Mn 氧化物已经负载到 FMBC 上<sup>[15-16]</sup>。

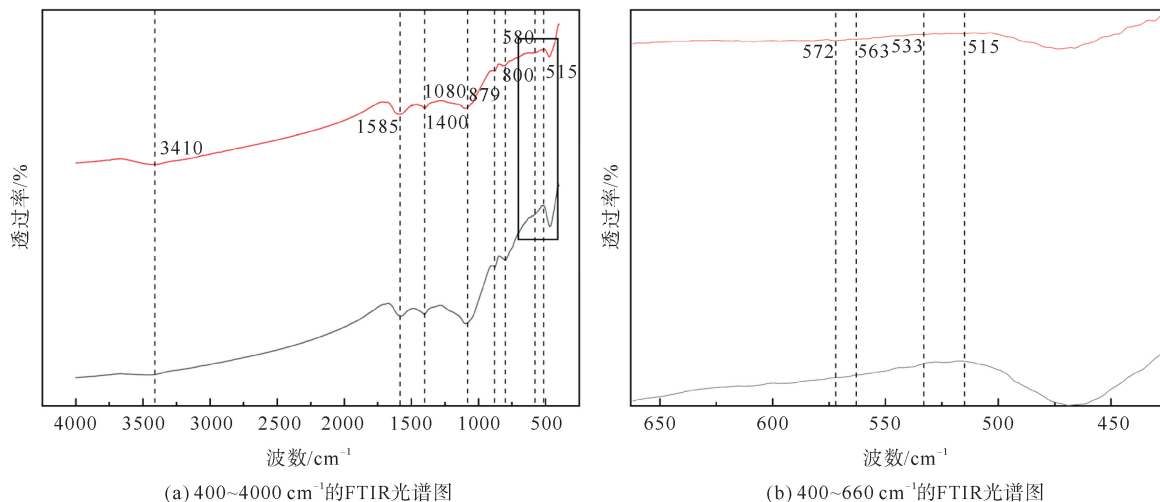


图 3 BC和FMBC的FTIR光谱图  
— FMBC; — BC

## 2.2 静态吸附实验

### 2.2.1 吸附等温线

在 10 和 25  $^{\circ}\text{C}$  的条件下,考察了 FMBC 对 As(Ⅲ)的静态吸附过程,并采用 Langmuir 及 Freundlich 等温吸附模型(式(1)(2))对 FMBC 吸附等温线进行了拟合,结果如图 4 及表 4 所示。

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中: $q_e$  为吸附剂的平衡吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;  $q_{\max}$  为吸附剂的最大平衡吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 吸附平衡常数,  $\text{L/mg}$ ;  $K_F$  为 Freundlich 吸附平衡常数,  $\text{mg/g}$ ;  $C_e$  为吸附平衡时溶液中的 As(Ⅲ)浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $n$  为 Freundlich 吸附相关强度常数。

从图 4 及表 4 可以看出, FMBC 比较适合 Freundlich 等温吸附模型( $R_2^2 > 0.99$ ),表明改性生物炭对 As(Ⅲ)的吸附过程为非均匀多分子层吸附为主。在 25  $^{\circ}\text{C}$  的条件下, FMBC 的 Langmuir 最大吸附容量  $q_{\max}$  为 20.63  $\text{mg/g}$ 。当温度由 10  $^{\circ}\text{C}$  上升到 25  $^{\circ}\text{C}$  时,  $q_{\max}$  也随之升高,由此判断,此吸附过程为吸热。

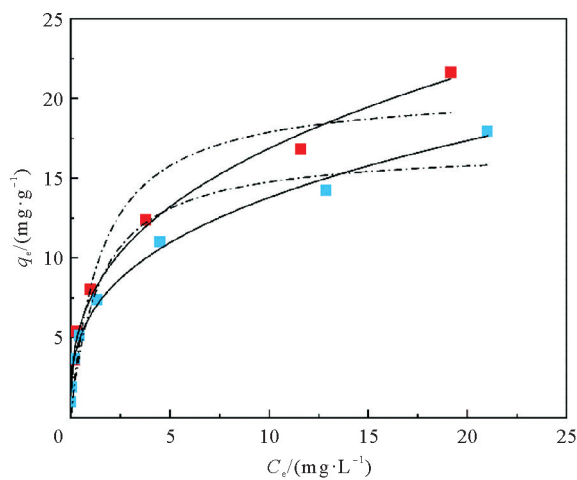


图 4 10和25  $^{\circ}\text{C}$  的条件下, FMBC对As(Ⅲ)的吸附等温线  
■ 25  $^{\circ}\text{C}$ ; ■ 10  $^{\circ}\text{C}$ ; --- Langmuir; — Freundlich

表 4 FMBC 吸附 As(Ⅲ)的吸附等温线模型拟合结果

温度/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R_1^2$	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$n$	$R_2^2$
10	16.90	0.69	0.9253	6.41	3.00	0.9921
25	20.63	0.65	0.9319	7.48	2.83	0.9921

2.2.2 吸附动力学

采用准一级动力学、准二级动力学(式(3)(4))研究了 FMBC 在不同初始 As(III) 浓度(0.1、1.0、5.0 mg/L)下的吸附动力学,结果如图 5 及表 5 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附容量, mg/g;  $q_t$  为吸附时间  $t$  时的吸附量, mg/g;  $k_1$  为准一级动力学常数;  $k_2$  为准二级动力学常数。

图 5 为 As(III) 吸附浓度  $C_t$  与进水 As(III) 浓度  $C_0$  之比随时间  $t$  变化的吸附动力学曲线。由图 5 可知, FMBC 吸附 As(III) 是一个吸附速度由快变慢, 直至趋于平衡的过程。吸附平衡时, 3 种不同的初始 As(III) 浓度条件下的吸附容量  $q_{e,exp}$  分别为 0.1920、1.9190、8.0243 mg/g。动力学拟合结果如表 5 所示, 准二级动力学 ( $R_4^2 > 0.99$ ) 能够更好地描述不同初始 As(III) 浓度下的动力学数据。根据准二级动力学方程计算得到的 FMBC 平衡吸附容量  $q_{e,cal}$  为 0.1951、1.9459、8.1400 mg/g, 与实验值非常接近。由上述结果分析表明, FMBC 对 As(III) 的吸附主要为化学吸附<sup>[11]</sup>。

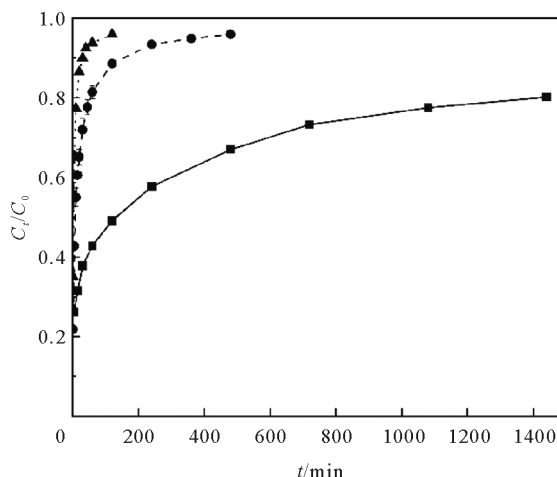


图 5 FMBC 在不同的初始 As(III) 质量浓度下的吸附动力学曲线  
 ···▲··· FMBC-0.1; -●- FMBC-1; -■- FMBC-5

表 5 FMBC 吸附 As(III) 动力学反应模型拟合参数

$C_0/$ (mg · L <sup>-1</sup> )	$q_{e,exp}/$ (mg · g <sup>-1</sup> )	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$q_{e,cal}/$ (mg · g <sup>-1</sup> )	$k_1/$ min <sup>-1</sup>	$R_3^2$	$q_{e,cal}/$ (mg · g <sup>-1</sup> )	$k_2/$ (g · mg <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	$R_4^2$
0.1	0.1920	0.0914	0.0586	0.9177	0.1951	2.3247	0.9998
1.0	1.9190	0.7968	0.0109	0.9309	1.9459	0.0580	0.9997
5.0	8.0243	4.6913	0.0027	0.9927	8.1400	0.0022	0.9952

2.2.3 初始 pH 值对吸附效果的影响

吸附剂的表面电性以及砷的存在形式都与水体的 pH 值有关, 有研究表明, As(III) 在 pH < 9.2 时不带电, 在 pH > 9.2 时带负电, As(V) 在 pH > 2.2 时带负电<sup>[5]</sup>, 因此研究 pH 值对 FMBC 吸附效果的影响对其实际应用具有重要意义。初始 pH 值对 FMBC 吸附效果的影响以及零电荷点如图 6 所示。由图 6 可知, FMBC 的零电荷点 ( $\Delta pH = 0$ ) 约为 6.9, 其与 FMBC 的表面电性有关<sup>[17]</sup>。初始 pH 值在 3~7 范围内, As(III) 去除率保持在 80% 左右, 这是因为 pH 低于零电荷点时, FMBC 表面带正电荷, 部分中性的 As(III) 被高价态锰氧化为带负电的 As(V), 由此吸附剂通过静电吸引保持了对砷的高效吸附; 随着 pH 的升高, As(III) 去除率逐渐下降, 这是因为 pH 高于零电荷点时, FMBC 表面带负电荷, 和带负电的 As(V) 以及 As(III) 之

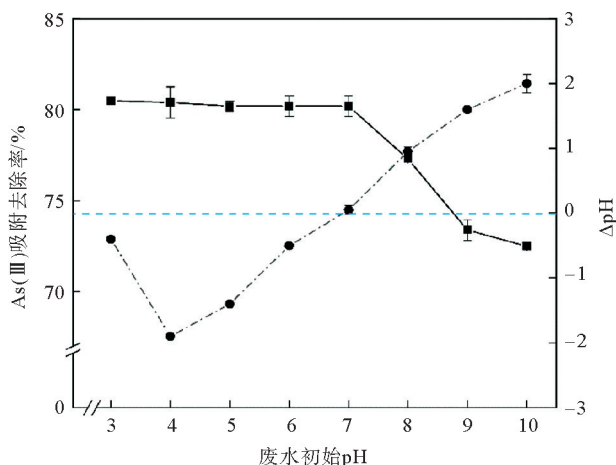


图 6 废水初始 pH 值对 FMBC 吸附 As(III) 的影响以及 FMBC 的零电荷点(初始 As(III) 浓度: 5.0 mg/L)  
 -■- As(III) 吸附去除率; -●- ΔpH

间产生静电排斥,导致了吸附效果的降低。但由于其静电吸附之外的其他吸附作用,吸附剂对As(III)的吸附效率仍维持在72%以上。综上,pH在3~10的范围内,As(III)去除率均高于72%,表明FMBC吸附As(III)的pH适应范围较广。

#### 2.2.4 共存离子和腐殖酸对吸附效果的影响

实际废水中成分复杂,常含有多种阴阳离子等共存物质,为了评价水中共存物质对FMBC除砷性能的干扰,分别研究了离子强度、阴阳离子以及腐殖酸对As(III)去除率的影响。

离子强度对FMBC吸附As(III)的影响如图7(a)所示,由图可知,离子强度对平衡吸附容量的影响不明显。离子强度虽然对吸附剂与溶质外球络合作用有显著影响,但不影响其内球络合作用<sup>[18]</sup>。由此可判断,砷在FMBC上的吸附符合内球络合机制。因此可进一步确定,FMBC对As(III)的吸附主要为化学吸附,静电吸引不是其主要除砷机制<sup>[19]</sup>。

共存离子对FMBC吸附As(III)的影响如图7(b)所示,由图可知,钙盐( $\text{Ca}^{2+}$ )、镁盐( $\text{Mg}^{2+}$ )会略微减弱吸附剂的吸附效果,这是因为这两种粒子带的正电荷数量多,易被吸附到带负电荷的生物炭上<sup>[20]</sup>,并且生物炭表面的C=C、C-O会与 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 结合,从而堵塞吸附剂的孔隙,影响砷在吸附剂内的扩散<sup>[21-22]</sup>。阴离子对As(III)的影响顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SiO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 。 $\text{NO}_3^-$ 对As(III)的吸附没有明显影响,这是因为As(III)与FMBC形成的是内球络合物,而 $\text{NO}_3^-$ 在FMBC表面形成外球络合物,不会同砷竞争吸附位点<sup>[14]</sup>; $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 对As(III)的吸附有一定的抑制作用,主要是这两种离子会在FMBC表面形成不牢固的内球络合物,对As(III)的吸附会有轻微影响<sup>[18]</sup>;而 $\text{SiO}_3^{2-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 有较强的抑制作用,这是因为硅和磷与砷处于同一主族或是对角线的位置,具有相似的结构,并且会和金属氧化物形成内球络合物,同砷竞争吸附位点<sup>[23]</sup>。

腐殖酸是天然水体中常见的有机质,常用其表示有机物存在对吸附反应的影响。由图7(c)可知,较低浓度的腐殖酸对吸附As(III)的效果有微弱的促进作用,这是因为腐殖酸会和FMBC中的铁形成单质子化双齿络合物,这种双齿络合物对溶液中的砷有一定的吸附能力<sup>[24]</sup>。当腐殖酸浓度 $>30$  mg/L时,过量的腐殖酸会和砷竞争吸附位点,导致吸附效果有略微下降<sup>[25]</sup>。

综上,水体的共存物质中 $\text{SiO}_3^{2-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 对FMBC吸附As(III)性能的影响较大,其他离子及有机物对吸附As(III)性能的影响较小。

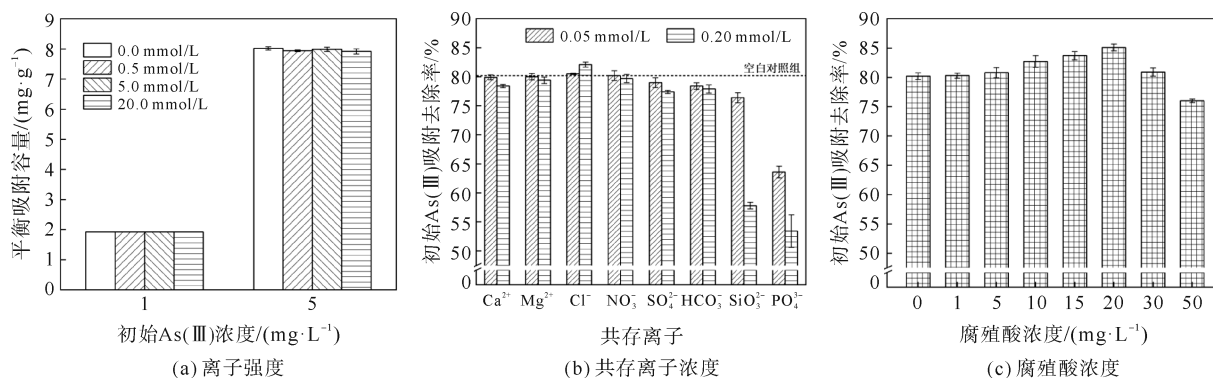


图7 FMBC吸附As(III)的影响因素(初始As(III)浓度:5 mg/L)

### 2.3 改性生物炭的吸附机理

为了探究FMBC在去除As(III)过程中的吸附机理,测定了吸附过程中砷价态的变化并对吸附前后的FMBC进行了XPS分析。图8(a)为吸附过程中砷价态的变化,由图可以看出,在吸附过程中,含砷溶液里检测到少量的As(V),这说明了高价态的锰确实可以直接氧化As(III)。

图8(b)为吸附后的As 3d高精度分峰谱图,由图可以看出,吸附的总砷中As(V)占50.01%,As(III)占49.99%,表明在吸附过程中,溶液中的As(III)在FMBC表面被部分氧化成As(V),强化了吸附效果。

图8(c)(d)为吸附前后的Fe 2p高精度分峰谱图,在吸附前,结合能为711.11、724.60 eV的特征峰分

别对应于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeOOH}$ ;在吸附后, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeOOH}$  的峰位置几乎没有偏移,占比也几乎没有变化,表明溶液中的砷与 FMBC 中的铁氧化物通过形成络合物完成吸附。图 8(e)(f)为吸附前后的 Mn 2p 高精度分峰谱图,在吸附前,结合能为 642.8、653.7 eV 的特征峰对应于  $\text{MnO}_2$ ;在吸附后, $\text{MnO}_2$  的占比降低为 49.94%,出现  $\text{MnO}$ (结合能为 641.76、653.11 eV),其占比为 50.06%,说明 FMBC 中的一部分  $\text{MnO}_2$  将 As(III)氧化为 As(V)的同时,自身由  $\text{MnO}_2$  还原为  $\text{MnO}$ 。

综上,结合动力学的分析以及 XPS 结果,可以确定 FMBC 吸附 As(III)以化学吸附为主,一部分 As(III)直接与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeOOH}$  络合,另一部分 As(III)被 FMBC 表面的  $\text{MnO}_2$  氧化为 As(V)后,迅速与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeOOH}$  络合,实现了高效去除的目的。

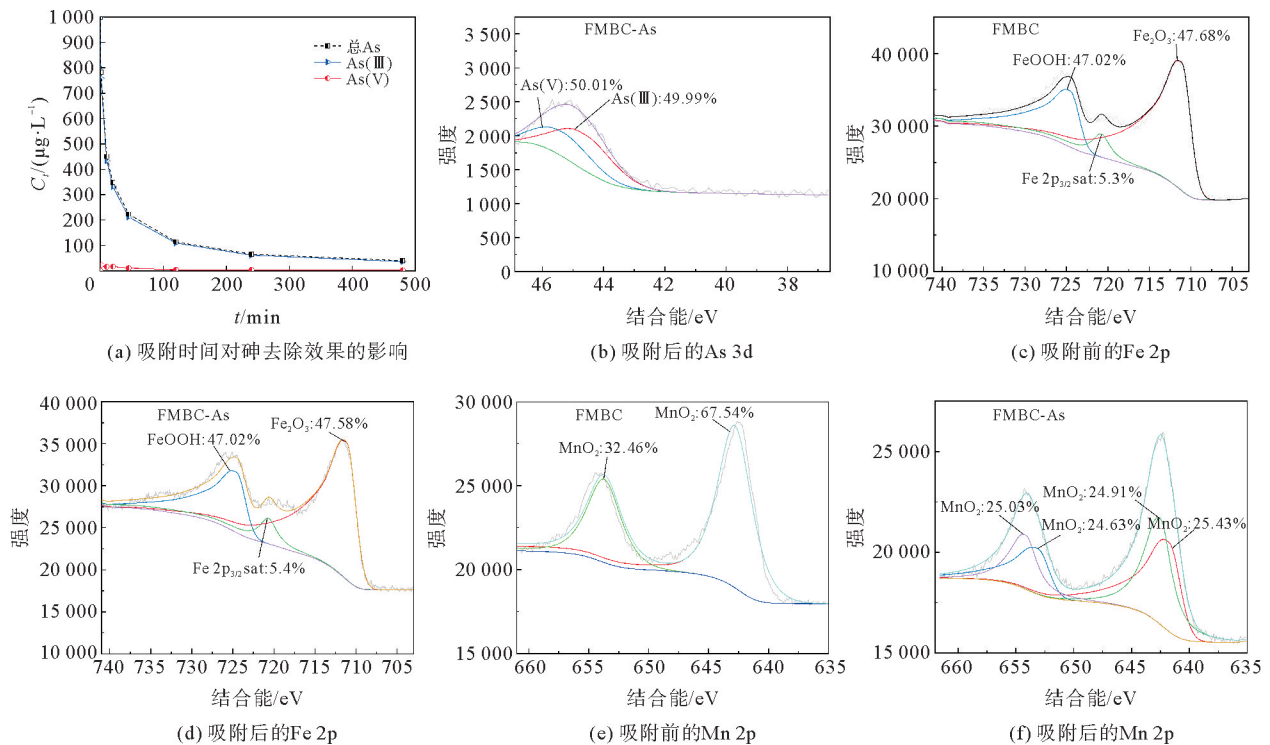


图 8 吸附前后砷价态的变化以及 XPS 的高精度分峰谱图

## 2.4 动态吸附实验

本研究以《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定的砷的限值( $C_t = 10 \mu\text{g/L}$ )为穿透点,对于不同的进水 As(III)浓度(50、200  $\mu\text{g/L}$ ),其出水 As(III)浓度与进水 As(III)浓度之比  $C_t/C_0$  为 0.2、0.05 时,所对应的通过吸附柱的床体积为有效床体积。基于此,考察了不同进水流量(9、13.5、22.5 mL/min)和不同初始 As(III)浓度(50、200  $\mu\text{g/L}$ )对 FMBC 吸附柱吸附 As(III)性能的影响。

### 2.4.1 进水流量和初始 As(III)浓度的影响

固定初始 As(III)浓度,改变进水流量,研究了流量对床体积的影响。如图 9(a)~(c)所示,在进水浓度为 50  $\mu\text{g/L}$ ,进水流量为 9、13.5、22.5 mL/min 的情况下,超出限值的床体积分别为 1016、845、693,所对应处理含 As(III)废水的体积分别为 4.5720、3.8025、3.1185 L,可见,随着进水流量的增加,有效床体积会减小。类似地,如图 9(d)~(f)所示,在进水浓度为 200  $\mu\text{g/L}$  时,也存在相同的规律。这是因为随着流量的增加,As(III)在吸附柱中的停留时间减少,未能与 FMBC 表面的吸附位点充分接触,进而影响了 FMBC 的吸附性能。不难发现,进水流量与有效床体积有着较强的线性关系,这将有助于在处理含 As(III)废水时对吸附柱进水流量的调控。

固定进水流量,改变初始 As(III)浓度,研究了 As(III)浓度对床体积的影响。如图 9(a)(d)所示,在进水流量为 9 mL/min,进水浓度为 50、200  $\mu\text{g/L}$  的情况下,超出限值的床体积为 1016、440,所对应处理含

As(III)废水的体积分别为 4.572、1.98 L。可见,随着进水浓度的增加,有效床体积减小,穿透曲线变陡。在其他进水流量下,也存在相同的规律。这是因为浓度的增加会扩大 FMBC 与 As(III)之间的浓度梯度,使传质驱动力变大,FMBC 表面的吸附位点被快速占据,使穿透时间缩短,有效床体积减小,即处理的总水量减少。因此,在较低浓度下,FMBC 吸附柱的处理时间较长,处理的总水量较多。

综上,进水流量和初始 As(III)浓度会影响 FMBC 吸附柱的有效床体积,进而影响了其吸附 As(III)的性能。

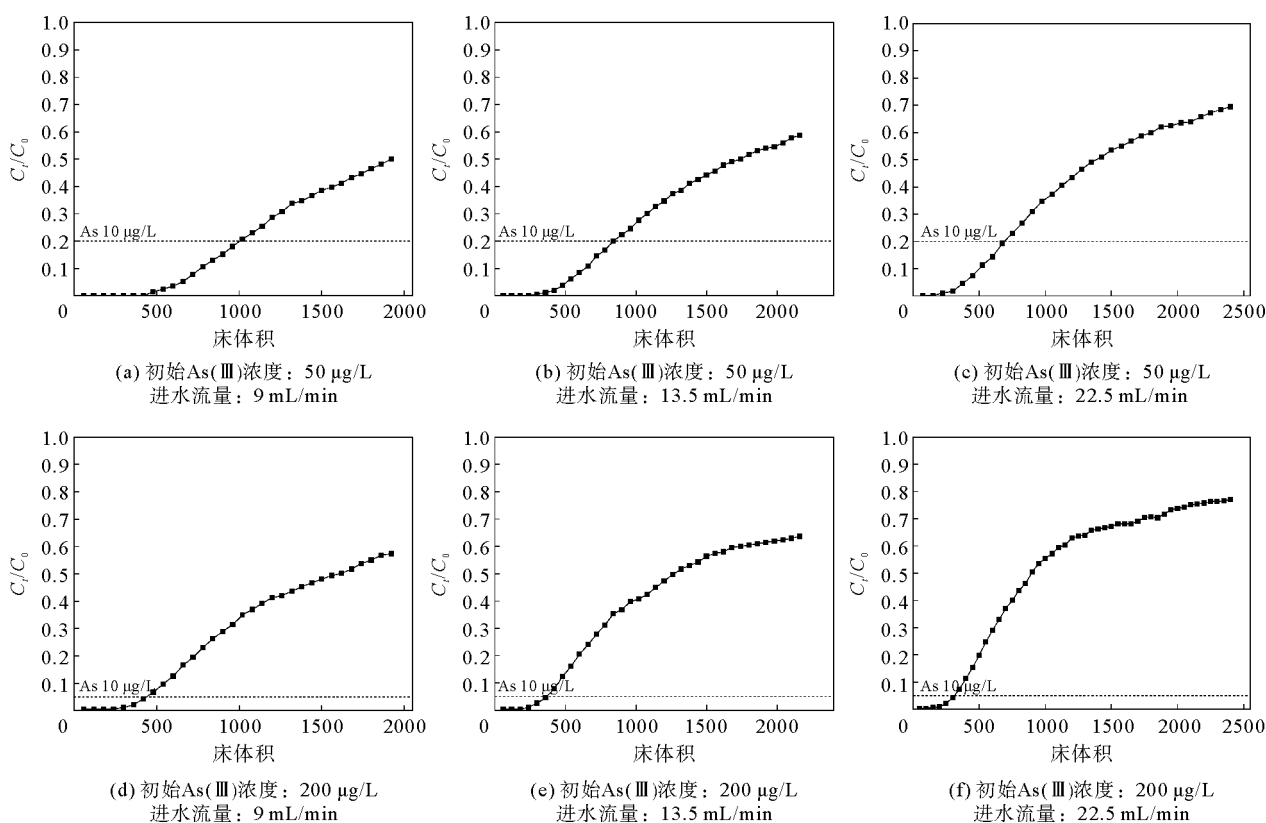


图 9 进水流量和初始 As(III)浓度对吸附效果的影响

#### 2.4.2 穿透曲线的模型拟合

为了更好地理解各变量对 FMBC 吸附 As(III)能力的影响,采用 Thomas 和 Yoon-Nelson 进行模型拟合,其表达式如下<sup>[26]</sup>:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}q_{th}m}{Q} - k_{th}C_0t\right)} \quad (5)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k_{YN}(t_{YN} - t)]} \quad (6)$$

式中: $k_{th}$  为 Thomas 模型速率常数,  $\text{mL}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ;  $q_{th}$  为吸附剂的理论最大吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;  $m$  为吸附剂的质量,  $g$ ;  $k_{YN}$  为 Yoon-Nelson 模型速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $t_{YN}$  为吸附柱半饱和时的运行时间,  $\text{min}$ 。

Thomas 模型适用于描述内部扩散和外部扩散在吸附过程中可以忽略的吸附情况,可用于描述动态吸附中 FMBC 的理论吸附性能。拟合参数如表 6 所示,最大吸附容量  $q_{th}$  随着初始 As(III)浓度的增加和进水流量的减小而增加,速率常数  $k_{th}$  相应减小。在初始 As(III)浓度  $C_0$  为  $200 \mu\text{g/L}$ 、流量  $Q$  为  $9 \text{ mL/min}$  时,最大的吸附容量为  $1.41 \text{ mg/g}$ 。这是因为浓度的升高和流量的减小增加了 As(III)在吸附柱中的接触时间,使 As(III)更易与 FMBC 充分接触。因此,低流量、高进水浓度有助于 FMBC 对 As(III)的动态吸附。相关系数  $R_5^2$  为  $0.8722 \sim 0.9468$ ,说明 Thomas 模型可以较为准确地模拟 FMBC 对 As(III)的动态

吸附过程,可以推断出,内部扩散和外部扩散不是吸附速率的限制步骤<sup>[27-28]</sup>。

Yoon-Nelson 模型常用来预测吸附柱半饱和时的运行时间<sup>[29]</sup>。拟合参数如表 6 所示,半饱和时间  $t_{YN}$  随着初始 As(III)浓度和进水流量的增加而减小,速率常数  $k_{YN}$  相应增加。在初始 As(III)浓度  $C_0$  为 50  $\mu\text{g/L}$ 、流量  $Q$  为 9  $\text{mL/min}$  时,最长的半饱和时间  $t_{YN}$  为 947.39 min,这说明低进水流量有利于 FMBC 对 As(III)的吸附,这与 Thomas 模型拟合所得到的结论一致。相关系数  $R_6^2$  为 0.8503~0.9340,说明 Yoon-Nelson 模型可以较好地拟合动态吸附过程,可用于预测 FMBC 吸附柱的半饱和时间,为实际操作参数的设定提供理论支撑。

综上,Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型对动态吸附曲线都有较好的拟合效果,低进水流量有利于 FMBC 对 As(III)的吸附。

表 6 FMBC 动态吸附 As(III)的模型拟合参数

实验参数		Thomas 模型			Yoon-Nelson 模型		
$C_0/$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$Q/$ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$k_{th}/$ ( $\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$q_{th}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R_5^2$	$k_{YN}/$ $\text{min}^{-1}$	$t_{YN}/$ min	$R_6^2$
50	22.5	153.22	0.35	0.9248	0.0070	315.31	0.9228
200	22.5	41.82	1.03	0.8722	0.0084	229.60	0.8722
50	13.5	99.36	0.39	0.9340	0.0050	581.43	0.9340
200	13.5	23.12	1.31	0.8899	0.0060	469.36	0.8503
50	9	79.45	0.40	0.9468	0.0032	947.39	0.9243
200	9	17.60	1.41	0.9202	0.0035	781.38	0.9202

### 3 结论

1) 以加碱沉淀的方式可制备铁锰改性生物炭(FMBC),其孔容孔径和比表面积增大,铁锰氧化物在生物炭表面的负载为吸附提供了更多的位点。

2) FMBC 对 As(III)的吸附过程符合准二级动力学模型以及 Freundlich 等温吸附模型,吸附过程以非均匀多分子层的化学吸附为主,最大吸附容量可达 20.63  $\text{mg/g}$ 。FMBC 对溶液 pH 的适应范围广,共存物质中  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  对吸附效果影响较大。

3) FMBC 对 As(III)的吸附机理为部分 As(III)被  $\text{MnO}_2$  氧化为 As(V),后被  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeOOH}$  吸附形成络合物,部分 As(III)直接与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeOOH}$  络合,静电吸引不是主要的除砷机制。

4) 低浓度含 As(III)废水的动态吸附结果表明,进水流量以及初始 As(III)浓度会影响吸附效果,Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型对动态吸附曲线都有较好的拟合效果,低进水流量有利于 FMBC 对 As(III)的吸附。

该研究结果可为 FMBC 处理含 As(III)废水的实际应用提供一定的数据支撑和理论依据。

#### 参考文献(References):

- [1] AVILA-SANDOVAL C, JUNEZ-FERREIRA H, GONZALEZ-TRINIDAD J, et al. Spatio-temporal analysis of natural and anthropogenic arsenic sources in groundwater flow systems[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(11):153-166.
- [2] 殷悦,刘长青,李琳琳,等.低成本吸附材料吸附水中砷的研究进展[J].青岛理工大学学报,2021,42(4):58-64.  
YIN Yue, LIU Changqing, LI Linlin, et al. Research progress of low-cost adsorbents for removal of arsenic from aqueous solutions[J]. Journal of Qingdao University of Technology, 2021, 42(4):58-64.
- [3] RASHEED H, KAY P, SLACK R, et al. Human exposure assessment of different arsenic species in household water sources in a high risk arsenic area[J]. Science of the Total Environment, 2017, 584/585:631-641.
- [4] ALCHOURON J, NAVARATHNA C, CHLUDIL H D, et al. Assessing South American Guadua chacoensis bamboo biochar and

- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135943.
- [5] BENIS K Z, DAMUCHALI A M, SOLTAN J, et al. Treatment of aqueous arsenic: A review of biochar modification methods[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 139750.
- [6] MOHAN D, SARSWAT A, YONG S O, 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.
- [7] XIAO F, CHENG J, CAO W, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution using chitosan-combined magnetic biochars[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 579-584.
- [8] TIAN L, LI H, CHANG Z, et al. Biochar modification to enhance arsenic removal from water: A review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2022, 45(6): 2763-2778.
- [9] NOVAIS S V, ZENERO M D O, TRONTO J, et al. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl<sub>2</sub> for phosphorus adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 214: 36-44.
- [10] 苏浩杰, 吴俊峰, 王召东, 等. 金属改性生物炭及其去除水中氮、磷的研究进展[J]. *工业水处理*, 2022, 42(11): 46-55.  
SU Haojie, WU Junfeng, WANG Zhaodong, et al. Research progress of metal-modified biochar and its removal of nitrogen and phosphorus in water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(11): 46-55.
- [11] LIN L, SONG Z, KHAN Z H, et al. Enhanced As(Ⅲ) removal from aqueous solution by Fe-Mn-La-impregnated biochar composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686: 1185-1193.
- [12] LIU X, ZHANG G, LIN L, et al. Synthesis and characterization of novel Fe-Mn-Ce ternary oxide-biochar composites as highly efficient adsorbents for As(Ⅲ) removal from aqueous solutions[J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2445.
- [13] WU J, HUANG D, LIU X, et al. Remediation of As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 10-19.
- [14] LIN L, QIU W, WANG D, et al. Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 144: 514-521.
- [15] DUTTA GUPTA A, SHEKHER GIRI B, RENE E R, et al. Batch and continuous reactor studies for the adsorption of As(Ⅲ) from wastewater using a hybrid biochar loaded with transition metal oxides: Kinetics and mass transfer analysis[J]. *Environmental Engineering Research*, 2020, 26(6): 200438.
- [16] HE R, PENG Z, LYU H, et al. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 1177-1186.
- [17] YIN Y, XU G, XU Y, et al. Adsorption of inorganic and organic phosphorus onto polypyrrole modified red mud: Evidence from batch and column experiments[J]. *Chemosphere*, 2022, 286(3): 131862.
- [18] WEI Y, WEI S, LIU C, et al. Efficient removal of arsenic from groundwater using iron oxide nanoneedle array-decorated biochar fibers with high Fe utilization and fast adsorption kinetics[J]. *Water Research*, 2019, 167: 115107.
- [19] CHEN T, WEI Y, YANG W, et al. Highly efficient As(Ⅲ) removal in water using millimeter-sized porous granular MgO-biochar with high adsorption capacity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125822.
- [20] WANG Y P, LIU Y L, TIAN S Q, et al. Straw biochar enhanced removal of heavy metal by ferrate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126128.
- [21] 吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 改性磁铁矿对水体中砷的吸附特性研究[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 624-632.  
WU Kunming, GUO Huaming, WEI Chaojun. Adsorption characteristics of arsenic in water by modified magnetite[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 624-632.
- [22] 刘光全, 张华, 吴百春. 改性花生壳粉对钙离子的吸附特性研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(12): 2733-2738.  
LIU Guangquan, ZHANG Hua, WU Baichun. Study on adsorption characteristics of calcium ions on modified peanut shell[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(12): 2733-2738.
- [23] LIU X, GAO M, QIU W, et al. Fe-Mn-Ce oxide-modified biochar composites as efficient adsorbents for removing As(Ⅲ) from water: Adsorption performance and mechanisms[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(17): 17373-17382.
- [24] GUO J, YAN C, LUO Z, et al. Synthesis of a novel ternary HA/Fe-Mn oxides-loaded biochar composite and its application in cadmium(Ⅱ) and arsenic(V) adsorption[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 85: 168-176.
- [25] 尹亚欧, 李科林, 胡熙, 等. 铁改性蛭石-腐殖酸复合吸附剂对As(Ⅲ)吸附条件的响应面优化与吸附机理研究[J]. *矿业研究与开发*, 2020, 40(4): 122-129.  
YIN Yaou, LI Kelin, HU Xi, et al. Response surface optimization and adsorption mechanism of iron-modified vermiculite and humic acid composite adsorbent on the As(Ⅲ) adsorption conditions[J]. *Mining Research and Development*, 2020, 40(4): 122-129.
- [26] SANTOS A F, ARIM A L, LOPES D V, et al. Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly adsorbent[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 238: 451-459.