

滩涂污灌土壤吸附剂的制备研究

董毛毛¹, 唐帆², 钱晓荣³

- (1. 盐城市环境监测中心站, 江苏 盐城 224000;
2. 盐城工学院 环境科学与工程学院, 江苏 盐城 224003;
3. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:研究了滩涂污灌土壤吸附剂的制备方法。通过正交实验, 比较了氯化锌、磷酸、氢氧化钾、盐酸几种活化剂在不同秸秆加入量、活化剂浓度、活化时间、活化温度的情况下制备的吸附剂, 对水溶液中邻硝基甲苯的吸附效果影响。实验结果表明, 选择盐酸活化法制备吸附剂, 在秸秆加入量为15%, 经2 mol/L的盐酸按液固比为1:1浸泡处理滩涂污灌土壤后, 用氮气做保护气在400℃的条件下碳化1 h, 制备的土壤吸附剂对水溶液中邻硝基甲苯的吸附效率可以达到90%以上。

关键词:土壤吸附剂; 秸秆; 活化; 碳化; 邻硝基甲苯

中图分类号: X522

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2011)01-0030-05

利用土壤制备吸附剂是一种经济合理的方法。近几年来, 国内外均开展了以土壤为原料制备吸附剂的研究, 主要有物理活化法和化学活化法^[1-2]。物理活化法主要是对原料进行炭化处理以除去其中的可挥发成分, 使之生成富碳的固体热解物, 然后用合适的氧化性气体对炭化物进行活化处理, 但是该法必须要在高温下进行, 而且需要在惰性气体的保护下进行^[3]。化学活化法主要是利用氯化锌处理土壤, 优点是工艺简单、操作方便、原料利用率高、吸附性能好, 但也存在环境污染、氯化锌回收困难、成本高等缺陷, 影响该工艺的工业规模生产和应用推广^[4-6]。因此, 进一步探索土壤吸附剂更好的制备方法, 具有重要的实际意义。滩涂污灌土壤盐份含量较高, 呈弱碱性, 有机质含量不高, 不适合作物生长及其它用途; 而秸秆因得不到综合利用常通过焚烧处理污染环境^[7-10], 本文利用此两种物质制备土壤吸附剂, 体现了循环经济的理念, 具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

污灌苇田土壤: 盐城市胜达纸业有限公司; 秸

秆: 由水稻秆经烘干粉碎后得到; 邻硝基甲苯、甲醇、氯化锌、盐酸、磷酸、氢氧化钾均为分析纯; 甲醇为色谱纯; 实验用水为二次去离子水。

1.2 主要仪器

1200型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); TAS-986型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); FP-640火焰光度计(上海精密科学仪器有限公司); HZS-HA型水浴振荡器(哈尔滨市东明医疗仪器厂); SKZ-1-10型电阻炉(上海意丰电炉有限公司);

1.3 邻硝基甲苯的测定^[11]

色谱柱: 安捷伦 Eclipse XDB-C18

检测器: 紫外光度检测器

流动相: 甲醇(70%)与水(30%)混合相, 每500 mL水中滴加3滴磷酸

检测波长: 278 nm

流速: 1.0 mL · min⁻¹

运行时间: 6.0 min

邻硝基甲苯标准曲线的绘制

分别吸取100 mg · L⁻¹的邻硝基甲苯标准溶液0.0、5.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0 mL定容到100 mL, 即得浓度为0、5、10、20、40、60、80 mg

收稿日期: 2010-12-24

作者简介: 董毛毛(1968-), 男, 江苏盐城人, 高级工程师, 主要研究方向为环境监测与水处理技术。

· L⁻¹—组邻硝基甲苯溶液。用高效液相色谱仪测定邻硝基甲苯的吸光度,并以浓度(mg/L)为横坐标,峰面积(mAU · s)为纵坐标,绘制标准曲线。根据测定结果绘制邻硝基甲苯浓度与吸光度的标准曲线。如图所示,回归方程为 $y = 53.512x + 7.4309$, $R^2 = 0.9994$ 。结果表明,标准曲线在测定的浓度范围内具有良好的线性关系,可用来测定计算邻硝基甲苯的浓度。

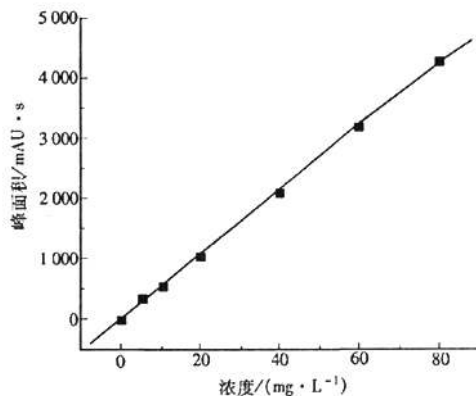


图1 邻硝基甲苯的标准曲线

Fig.1 The standard curve of o-nitrotoluene

1.4 土壤吸附剂的制备方法

1.4.1 土壤的预处理

将采集回来的土壤样品置于真空干燥箱中, 105 ℃ 的条件恒温干燥 24 h 至样品质量不再发生变化。然后用研钵反复研磨使其全部通过 26 目筛, 即得干土壤样品。将其用封口袋密封, 保存于冰箱中待用。

1.4.2 碳化实验装置

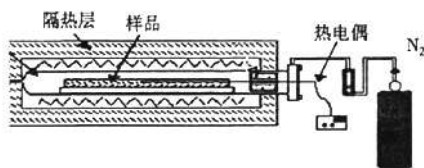


图2 碳化装置

Fig.2 the equipment of carbonization

1.4.3 土壤吸附剂的制备方法

取一定量的干土壤样品, 按液固比^[1] (活化剂与土壤的质量比) 为 1:1 加入活化剂混合均匀后在常温下静置 24 h; 将处理过的土壤样品置于真空干燥箱中, 105 ℃ 的条件恒温干燥至土壤样品的质量不再发生变化。取出土壤样品, 将土壤

置于电阻炉中碳化一段时间, 得到土壤吸附剂。

1.5 土壤基本性质的测定

依据《GB15618-1995 土壤环境质量标准》规定的检测方法测定土壤的含水率、pH 值、有机质含量, 用原子吸收分光光度计, 火焰分光光度计测定土壤中的 Zn、Cu、Na、K 金属元素的含量。

1.6 邻硝基甲苯的静态吸附

取制备的土壤吸附剂 6 g 置于锥形瓶中, 加入 100 mL 邻硝基甲苯水溶液, 放于恒温水浴振荡器中, 在 20 ℃ 的条件下, 以 150 r/min 振荡吸附 1 h 后取出静置 6 h, 利用高效液相色谱仪测定上清液中的邻硝基甲苯的含量, 计算吸附率。

2 实验结果与讨论

2.1 土壤的基本性质

表1 污灌苇田土壤的基本性质
Table 1 The basic character of the impurely irrigated soil of reed field

土壤的性质测定结果	
土壤的含水率	12.8%
土壤的 pH 值	7.5-7.6
土壤的有机质含量	8.9%
Zn 含量	52 mg/kg
Cu 含量	9.87 mg/kg
Na 含量	163 mg/kg
K 含量	13 861 mg/kg

2.2 活化剂的选择

影响吸附剂吸附性能的因素主要是活化剂的种类、活化剂的浓度、秸秆加入量、活化温度、活化时间等。本实验通过正交方法比较了氯化锌、盐酸、氢氧化钾、磷酸 4 种化学活化法中常用的活化剂对土壤吸附剂吸附性能的影响, 并探索了活化剂浓度、秸秆加入量等因素的作用。正交实验按 $L_{16}(4^3)$ 设计, 实验结果见表 2。

由正交实验结果可知, 传统的氯化锌活化法制备的土壤吸附剂的吸附效果最好, 且吸附效率相对稳定。用盐酸活化法制备的土壤吸附剂吸附效率总体一般, 但在碳化温度为 400 ℃、盐酸浓度为 4 mol/L、秸秆加入量为 15% 的条件下, 其吸附效率可高达 90% 以上。考虑经济效益和环境效益等因素, 实验选用盐酸做活化剂, 探索盐酸活化条件下的最佳制备吸附剂的方法。

表 2 正交实验结果
Table 2 The result of the orthogonal tests

	活化剂	秸秆加入量/%	活化剂浓度/ (mol · L ⁻¹)	碳化温度/℃	碳化时间/h	去除率/%
1	ZnCl ₂	5	1	400	1	94.4
2	ZnCl ₂	10	2	500	2	98.1
3	ZnCl ₂	15	3	600	2.5	98.8
4	ZnCl ₂	20	4	700	3	89.5
5	HCl	5	2	600	3	51.2
6	HCl	10	1	700	2.5	42.9
7	HCl	15	4	400	2	90.2
8	HCl	20	3	500	1	79.5
9	KOH	5	3	700	2	65.3
10	KOH	10	4	600	1	62.6
11	KOH	15	1	500	3	56.6
12	KOH	20	2	400	2.5	64.5
13	H ₃ PO ₄	5	4	500	2.5	70.1
14	H ₃ PO ₄	10	3	400	3	41.2
15	H ₃ PO ₄	15	2	700	1	65.9
16	H ₃ PO ₄	20	1	600	2	58.6
均值 1	0.952	0.703	0.631	0.726	0.756	
均值 2	0.659	0.612	0.699	0.761	0.780	
均值 3	0.622	0.777	0.712	0.678	0.691	
均值 4	0.590	0.730	0.781	0.659	0.596	
极差	0.362	0.167	0.150	0.102	0.184	

2.3 秸秆加入量的影响

在温度为 400 ℃、盐酸浓度为 1 mol/L、碳化时间为 1 h(当温度达到设定值时开始计时)、液固比为 1:1 的条件下秸秆加入量对吸附剂吸附性能的影响如图 3。

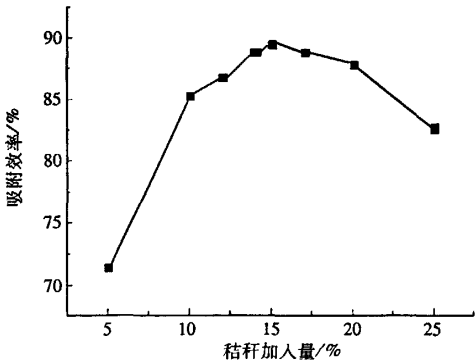


图 3 秸秆加入量对土壤吸附剂吸附率的影响
Fig.3 The influence of the amount of added straw to the adsorption rate of the soil sorbent

由图 3 可知,秸秆加入量对吸附剂的吸附效果影响较大。秸秆最佳的加入量为 15%,当低于

这个值时,土壤吸附剂达不到最佳吸附效果;当超过这个值时,土壤吸附剂的吸附率随秸秆加入量的增多而降低。这是因为,滩涂污灌土壤中的有机质含量较低,加入秸秆提高了土壤中的有机质含量。此外,滩涂污灌土壤里含有大量的钠和钾离子,加入的盐酸中氯离子与钠和钾离子反应生成氯化钠、氯化钾。生成的氯化钠和氯化钾的作用与氯化锌相似,能促进热解过程,并对加入土壤中的秸秆以及土壤中原有的有机物起润胀、胶溶以致溶解的作用,从而形成孔隙,提高吸附剂的吸附性能。由于土壤中的钠和钾离子含量一定,过多加入影响吸附效果,因此,秸秆加入量为 15% 时处理效果最佳。

2.4 碳化温度对吸附效果的影响

在秸秆加入量为 15%、盐酸浓度为 1 mol/L、碳化时间为 1 h、液固比为 1:1 的条件下,碳化温度对吸附剂吸附效率的影响见图 4。

由图 4 可知,碳化温度对吸附剂的吸附率影响较为明显。最佳碳化温度为 400 ℃左右,当低于 400 ℃时,吸附效率随温度增高提高较为明显;当高于 400 ℃时,随温度升高吸附效率反而降低。

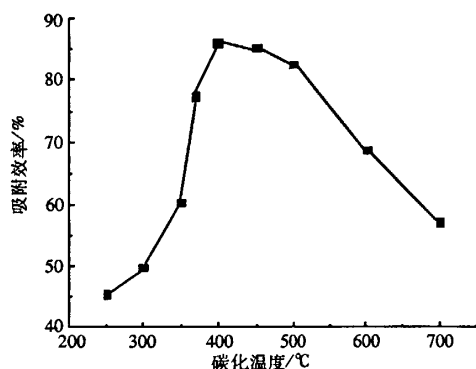


图4 碳化温度对土壤吸附剂的吸附率的影响

Fig.4 The influence of carbonization temperature on the adsorption rate of the soil sorbent

这是因为,在整个升温过程中,0~250℃时,土壤中的自由水和结合水逐渐去除,部分易挥发的有机质随水蒸气一起挥发;250~400℃时,土壤中的秸秆和部分有机物发生碳化,挥发性有机物被去除。此时,钠离子和钾离子可进入纤维孔隙中间,在碳化过程中促进纤维素的降解,含碳化合物缩聚成不挥发的缩聚碳,从而得到多孔结构发达的土壤吸附剂;当温度超过400℃时,原来形成的孔隙逐渐被烧结,使得吸附能力降低。因此在400℃的条件下有利于提高吸附剂的吸附效率,降低碳化过程中的能量消耗,节约生产成本。

2.5 活化剂浓度对吸附效果的影响

在秸秆加入量为15%、碳化温度为400℃、碳化时间为1h、液固比为1:1的条件下,活化剂盐酸的浓度对吸附剂吸附效率的影响如图5。

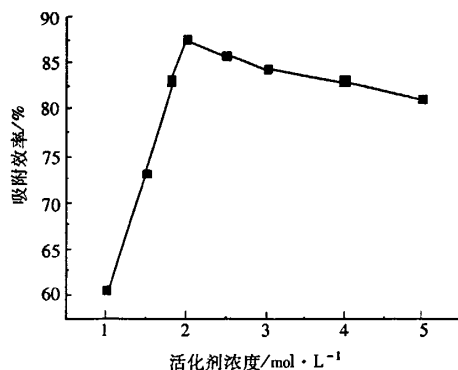


图5 活化剂浓度对土壤吸附剂的吸附率的影响

Fig.5 The influence of Activator Concentration on the adsorption rate of the soil sorbent

由图5可知,当盐酸的浓度不超过2 mol/L时,浓度越高,吸附效果越好;当浓度大于2 mol/L时,吸附剂的吸附效果反而略有下降。这是因为,加入的盐酸主要是通过生成氯化钠、氯化钾等化合物对土壤产生脱水、缩合、润胀从而起到增大孔隙的作用。盐酸浓度越高,脱水缩合作用越大,土壤吸附剂产生的孔隙就越发达,吸附效果也就越好;但盐酸浓度过高,由于活化反应比较激烈,从而导致土壤吸附剂的孔隙偏大,反而降低了土壤吸附剂的吸附效果。因此,盐酸活化剂的最佳浓度在2 mol/L左右。

2.6 碳化时间对吸附效果的影响

在秸秆加入量为15%、碳化温度为400℃、活化剂浓度为2 mol/L、液固比为1:1的条件下,碳化时间对吸附性能的影响如图6。

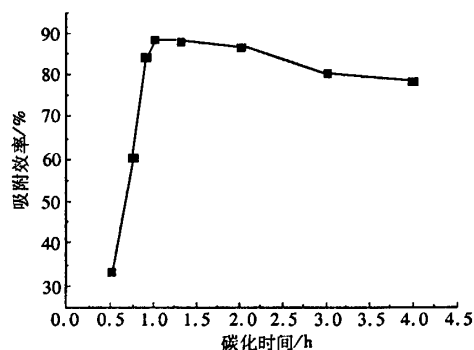


图6 碳化时间对土壤吸附剂的吸附率的影响

Fig.6 The influence of carbonization time on the adsorption rate of the soil sorbent

由图6可以看出,随着碳化时间的增加,碳化反应充分,吸附效率逐渐增大,但超过1h时,由于土壤吸附剂的部分小孔产生热疲惫而烧结,使吸附效率有所降低。因此,选择1h作为碳化时间,不仅可以得到吸附效率较高的土壤吸附剂,同时又能节约能源、降低成本。

3 结论

(1)实验利用滩涂污灌土壤为原料,采用盐酸作为活化剂并加入一定量的秸秆制备土壤吸附剂,在保证土壤吸附剂吸附效率的前提下,既能节约成本,又能保护环境。为秸秆资源化利用探索了新的方法,具有良好的应用前景。

(2)土壤吸附剂的最佳制备条件为:秸秆加

入量为 15%、碳化温度为 400 °C、盐酸浓度为 2 mol/L、碳化时间为 1 h、液固比为 1:1。在此条件下制得的土壤吸附剂,对水溶液中的邻硝基甲苯的吸附效率可以达到 90% 以上。

参考文献:

- [1] 尹炳奎. 污泥活性炭吸附剂材料的制备及其在废水处理中的应用[J]. 上海交通大学, 2007, 12(2): 35-42.
- [2] 占达东. 污泥资源化利用[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2009.
- [3] 何晶晶, 顾国维, 李笃中, 等. 城市污泥处理与利用[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [4] Caturla F, Molina - Sabio, Rodriguez - Reinoso F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl_2 [J]. Carbon, 1991, 13(2): 188-194.
- [5] 黄利华. 剩余污泥制备活性炭及其应用研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(11): 1555-1557.
- [6] 岑超平, 方平, 陈定盛, 等. 化学活化法制备污泥含碳吸附剂及其应用[J]. 环境卫生工程, 2008, 16(2): 1-3.
- [7] Otero M, Rozada F, Calvo L F, et al. Elimination of organic Water pollutants Using Adsorbents Obtained from Sewage Sludge [J]. Dyes and Pigments, 2003, 57(1): 221-227.
- [8] 彭怡. 污泥活性炭的制备及对染料废水吸附性能的研究[J]. 重庆工商大学, 2009, 14(3): 6-22.
- [9] 解建坤. 污泥活性炭的制备及其对染料的吸附性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [10] Tay J H, Chen X C, Jeyaseelan S, et al. A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons [J]. Chemosphere, 2001, 17(5): 195-197.
- [11] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.

Soils With Beach Preparation of Adsorbent

DONG Mao-mao¹, TANG Fan², QIAN Xiao-rong³

1. Yancheng Environmental Monitoring Center, Jiangsu Yancheng 224000, China;
 2. School of Environmental Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China;
 3. School of Chemical and Bioengineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China

}

Abstract: This article studies the preparation methods of the sorbent for impurely irrigated soil on the beach. Through the desired orthogonal tests, we compared with the influences of the ability of absorbing o-nitrotoluene which spread around the water on the sorbents which created by such zinc chloride, phosphoric acid, potassium hydroxide and hydrochloric acid under different conditions like the amount of added straw, concentration of the activator, the time of acting and the temperature of the activator. Experimental results show that the prepared activated with hydrochloric acid adsorbent selected in the addition of 15% straw, the 2 mol/L hydrochloric acid at a 1:1 ratio of liquid to solid sewage irrigated soil soaked beaches, the use of nitrogen gas at 400 °C to do conservation of soil for 1 hour under the conditions of carbonization, and the adsorption efficiency of the prepared soil adsorbent for the o-nitrotoluene in the aqueous solution can reach over 90%.

Keywords: adsorbent soil; wheat straw; activation; carbonation; o-nitrotoluene

(责任编辑: 范大和; 校对: 张英健)