

# 磁性生物炭材料在含油废水处理中的应用研究

刘梅\*, 薛代惠美, 郭玉超, 刘新月, 朱鹏飞, 杨梅  
(西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500)

**摘要:**以天然废弃物柚子皮为原料,采用共沉淀法制备出磁性生物炭材料,考察了其处理模拟含油废水的性能,同时利用SEM、FT-IR和XRD等对其结构进行了表征。结果表明,所制备的磁性生物炭材料为柚子皮生物炭与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的复合物,在这种复合物中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 得到均匀分布。该磁性材料为三维网状多孔结构,具有较大的比表面积与较好的磁性,易于分离和再生,有良好的除油性能与重复利用性能。在室温、反应时间为30 min、含油废水质量浓度为260 mg/L、磁性生物炭材料质量浓度为3 g/L时,材料的除油率可达83.9%,材料对废水中油的去除是生物炭和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 协同作用的结果。

**关键词:**生物炭;柚子皮;磁性;含油废水

**中图分类号:**X703.5

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)03-0149-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.030

## Study on application of magnetic biochar in treatment of oil-bearing wastewater

LIU Mei\*, XUE Dai-huimei, GUO Yu-chao, LIU Xin-yue, ZHU Peng-fei, YANG Mei

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** Magnetic biochar material is prepared by co-precipitation method with natural spent pomelo peel as raw agents. Its performance in treating with simulated oil-bearing wastewater is studied, and its structure is characterized by means of SEM, XRD, FTIR, and so on. Results show that the prepared magnetic biochar material is a compound of pomelo peel biochar and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , in which  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  distributes uniformly. The magnetic material owns three-dimensional network structure with multi-pore, large specific surface and good magnetism, and it can be easily be separated from water and regenerated. It shows excellent oil-removal performance and regeneration property. The oil removal rate can reach 83.9% as reaction has performed for 30 min at room temperature, the concentration of oil-bearing wastewater is  $260 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the dosage of the magnetic material is  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The removal of oil by this material is contributed to the synergistic effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and biochar.

**Key words:** biochar; pomelo peel; magnetism; oil-bearing wastewater

近年来,随着石油开采量的不断增大,含油废水对生态环境的危害愈加严重。科学统计数据表明,全球每年至少有上千万吨油类物质进入水中,对水生生物及环境带来很大的危害<sup>[1-2]</sup>。含油废水处理是环境保护和经济可持续发展的重要一环。处理含油废水技术的运用常常受成本、效果与次生污染等因素的限制,如化学法处理效果好,却容易造成二次污染,需要化学试剂量多且价格昂贵;生物法中能有效分解含油物质的微生物较少,向含油废水投放高效嗜油菌以提高对油类物质的分解效率会影响溢油区域生态系统的平衡<sup>[3-8]</sup>;吸附法是应用较早的物理化学法,因其具有操作简单、可再生、原料易获取、成本廉价、吸附效果好等优点而被广泛应用于废水处理领域。生物炭具有丰富的孔结构、较高的比表面积、酸碱稳定性与丰富的官能团,是一种性能优

良、环境友好的吸附剂<sup>[9-10]</sup>。基于此,笔者利用生活废弃物柚子皮将其热解改性,并制备出磁性柚子皮生物炭材料用于处理模拟含油废水,考察废水处理条件对除油效果的影响,研究其重复利用性能与结构特征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

**实验试剂:**正己烷、氯化亚铁、三氯化铁、氢氧化钠、十二烷基硫酸钠、重铬酸钾、硫酸,AR,成都市科龙化工试剂厂生产。

**实验仪器:**管式炉,TL1200型,南京博蕴通仪器科技有限公司生产;双光束紫外分光光度计,UV-1800型,日本岛津生产;真空干燥箱,DZ-2BC型,天津市泰斯特仪器有限公司生产;傅里叶红外光谱

收稿日期:2020-04-22;修回日期:2021-01-06

基金项目:功能化学品开发与污染控制四川省青年科技创新团队项目(2015TD0007)

作者简介:刘梅(1981-),女,硕士,高级实验师,研究方向为环境水处理,通讯联系人,verababy620@126.com。

仪, WQF-520 型, 北京瑞利分析仪器公司生产; COD 消解器, LB-901B 型, 青岛路博伟业环保科技有限公司生产; 超导干涉量子仪, MPMSXL-7 型, 美国 Quantum Design 公司生产; 扫描电子显微镜, KYKY-EM6900 型, 北京中科科仪股份有限公司生产; 热场发射扫描电镜, QUANTA Q400 型, 美国 FEI 公司生产; 能谱仪, GENESIS 型, 美国 EDAX 公司生产; 比表面积和孔径分析仪, QUADRASORB EVO 型, 美国 Quantachrome 公司生产。

## 1.2 材料的制备及表征

材料的制备: 将新鲜柚子皮洗净, 切成约为  $1\text{ cm}^3$  的小块, 于  $100^\circ\text{C}$  下干燥  $8\sim 10\text{ h}$ , 再将干燥后的柚子皮研磨并过 100 目筛, 记为天然柚子皮粉 (NP)。取适量干燥后的柚子皮粉放入石英舟中, 放入管式炉于高纯氮气氛  $600^\circ\text{C}$  热解  $2.5\text{ h}$ , 升温速度为  $10\sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ , 热解后所得产品记为热解柚子皮生物炭 (TPB)。固定  $m(\text{TPB})/m(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ 理论产量})=5:1$ , 取 TPB 粉末加入  $\text{FeCl}_3$  与  $\text{FeCl}_2$  混合溶液中, 搅拌  $20\text{ min}$ , 再加入一定量  $\text{NaOH}$  共沉淀, 于  $50^\circ\text{C}$  水浴下搅拌  $20\text{ min}$  后过滤, 将沉淀于  $100^\circ\text{C}$  干燥  $2\text{ h}$ , 冷却至室温, 所得样品记为磁性生物炭 (MPB)。

材料的表征: 将所制备的样品分别用 XRD、FT-IR、SEM、BET 等进行分析与表征。

## 1.3 含油废水处理实验

室温下, 取一定质量的柴油 ( $0^\#$ ), 以十二烷基硫酸钠为乳化剂, 配制一定浓度的模拟含油废水。称取一定量所制备的材料于锥形瓶中, 加入  $100\text{ mL}$  模拟含油废水, 用保鲜膜封口, 搅拌反应一段时间后, 用磁铁在瓶外壁将材料吸附, 将处理后的废水转移至分液漏斗, 加入  $10\text{ mL}$  正己烷萃取, 取油层用紫外分光光度法<sup>[11]</sup> (测定波长为  $225\text{ nm}$ ) 测定废水中油含量, 用重铬酸钾法测定 COD 值。除油率与 COD 去除率计算式分别为:

$$\text{除油率} = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{COD 去除率} = [(COD_0 - COD_1)/COD_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $C_0$  为处理前废水中油质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;  $C_1$  为处理后废水中油质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;  $COD_0$  为处理前废水 COD,  $\text{mg}/\text{L}$ ;  $COD_1$  为处理后废水 COD,  $\text{mg}/\text{L}$ 。

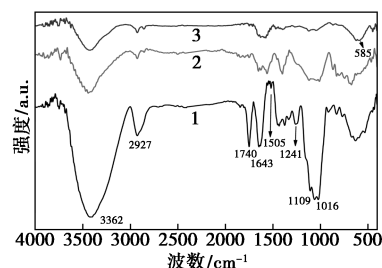
## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

#### 2.1.1 FT-IR 分析

NP、TPB 和 MPB 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。

由图 1 可以看出, NP 在  $3362\text{ cm}^{-1}$  处有较强的羟基特征吸收峰; 在  $1016\text{ cm}^{-1}$  处有一明显的 C—C 伸缩振动峰; 在  $1643\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 C=C 伸缩振动峰; 在  $1740$ 、 $1109\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可分别归属于 C=O 伸缩振动峰及 C—O 键的吸收;  $2927\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  反对称伸缩振动峰;  $1505\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的吸收峰;  $1241\text{ cm}^{-1}$  处为酚羟基伸缩振动。说明在 NP 样品中存在大量纤维素、半纤维素和木质素。TPB 以及 MPB 样品在  $3362\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰明显减弱, 表明样品的纤维素和半纤维素已经在高温下大量分解, 且在  $1740\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰基本消失, 表明非共轭羰基也在高温热解后发生改变。在 MPB 样品中,  $585\text{ cm}^{-1}$  处出现吸收峰, 这是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 Fe—O 键的伸缩振动<sup>[12]</sup>。

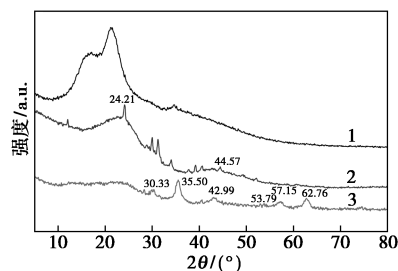


1—NP; 2—TPB; 3—MPB

图 1 NP、TPB 和 MPB 的 FT-IR 谱图

#### 2.1.2 XRD 分析

NP、TPB 和 MPB 的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, NP 样品在  $10\sim 30^\circ$  范围内出现了一个较大的衍射峰, 说明样品中存在大量的无定型结构, 而该处的吸收峰在热解后的样品 (TPB) 中出现了明显的减弱, 说明热解使得柚子皮粉的无定型程度减弱。在 MPB 样品中,  $2\theta = 42.99^\circ$  的衍射峰归属于  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $2\theta$  为  $30.33$ 、 $35.50$ 、 $53.79$ 、 $57.15$ 、 $62.76^\circ$  的衍射峰归属于立方相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[13]</sup>, 说明通过共沉淀法在热解后的柚子皮生物炭上成功负载了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 且其结晶



1—NP; 2—TPB; 3—MPB

图 2 NP、TPB 和 MPB 的 XRD 谱图

度较高。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的存在为材料具有良好的磁性能打下基础。TPB样品在 $24.21^\circ$ 、 $44.57^\circ$ 出现无定型碳和石墨化碳的特征衍射峰(即活性炭),在MPB样品中,此二处的衍射峰强度明显变弱或消失,这是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的晶型比活性炭更强,遮盖了活性炭的衍射峰。TPB样品中其他的杂质峰是柚子皮中含有的微量金属元素在高温热解过程中形成的一些金属碳化物的衍射峰。

### 2.1.3 SEM及EDS分析

NP、TPB和MPB样品的SEM图及MPB样品的EDS谱图如图3所示。由图3可以看出,NP和TPB材料在形貌上有很大区别。未热解的NP呈块状,表面较为光滑。热解后的样品表面出现了许多褶皱,变得粗糙,并有大量交错的三维网状结构,孔结构增多,孔径增大。通过共沉淀法制备出的MPB保留了TPB的三维网状多孔结构,样品属于介孔材料,并且在材料上未发现明显的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒,但其EDS图谱表明,在样品中存在大量铁元素。说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与柚子皮粉形成了新的复合物,并且在这种

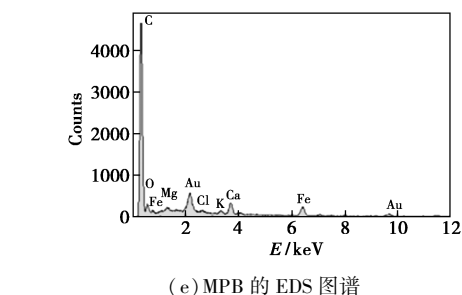
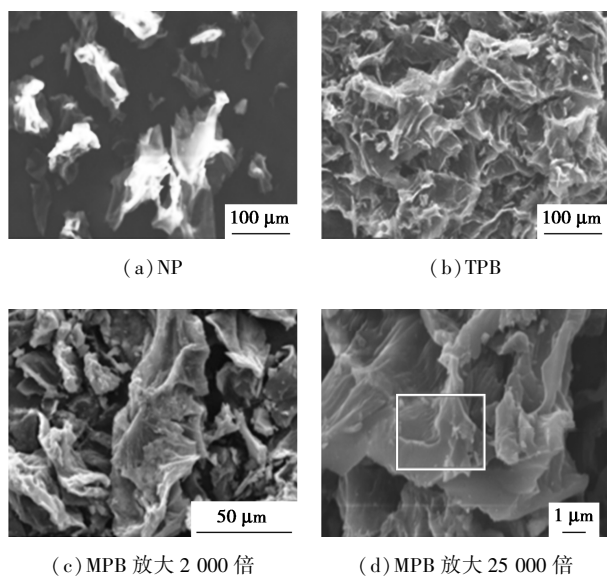


图3 NP、TPB和MPB的SEM图及MPB的EDS分析

复合物中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 得到均匀分布,没有明显的团聚,使材料的磁性更加均匀。

### 2.1.4 BET分析

MPB材料的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线和孔径分布如图4所示。采用BET(Brunauer-Emmett-Teller)法算得样品的比表面积如表1所示。由图4可以看出,所制备的MPB样品的氮气吸附等温线出现明显的滞后环,为IV型等温吸附,其滞后环存在于较低的相对压力( $p/p_0$ )范围内,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的均匀分散使得样品获得更大的有效表面积,并在一定程度上抑制了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的团聚,进一步提高了样品的吸附性能。结合图4和表1可以看出,MPB的孔径主要分布在 $0\sim 50\text{ nm}$ ,平均孔径为 $7.496\text{ nm}$ 。样品具有较高的比表面积,有利于污染物分子与材料接触,对油的去除较为有利。该样品属于有序介孔结构,与SEM表征结果一致。

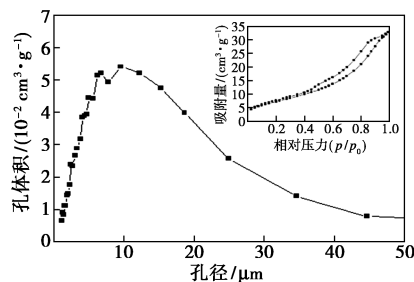


图4 MPB的孔径分布及 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线(内嵌)

表1 MPB材料的比表面积、孔体积和孔径

比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/ $\text{nm}$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
27.03	7.496	0.0507

### 2.1.5 磁性能测试

MPB材料的磁性测定结果如图5所示。由图5可以得出,MPB在磁性检测范围内出现磁矩,其饱和强度为 $6.39\text{ emu/g}$ ,表明材料具有一定的磁性。这是由于在共沉淀时柚子皮粉表面的一OH

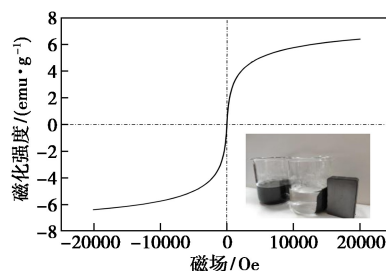


图5 MPB的磁滞回线

和—COOH 吸附了  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  并转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。另外,其剩磁以及矫顽力接近于 0,可初步判断所制备的 MPB 材料为超顺磁性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在 TPB 上的成功负载为材料在外加磁场下从水溶液分离提供了有利条件。

## 2.2 处理含油废水性能研究

### 2.2.1 不同材料除油性能对比

用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、NP、TPB 和 MPB 按 1.3 中所述的方法进行含油废水处理实验(投加量为 1 g/L,废水质量浓度为 100 mg/L,反应时间为 30 min),结果如表 2 所示。

表 2 几种材料的除油性能

材料	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	NP	TPB	MPB
除油率/%	39.2	41.0	53.0	59.3

由表 2 可知,单独的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 NP 均有一定的除油效果,但其除油率较低。TPB 除油效果较 NP 有所提高,这是因为热解使材料孔结构增多,孔径增大,比表面积增大,吸附能力增强。MPB 材料除油率最高,这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  本身具有更大的比表面积(约  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[14]</sup>,当负载到 TPB 上以后会使得材料的比表面增大,在吸附过程中,生物炭与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  发生了协同作用。

### 2.2.2 反应时间对除油性能的影响

固定 MPB 投加量为 1 g/L、废水油质量浓度为 100 mg/L,考察反应时间对除油性能的影响,结果如图 6 所示。

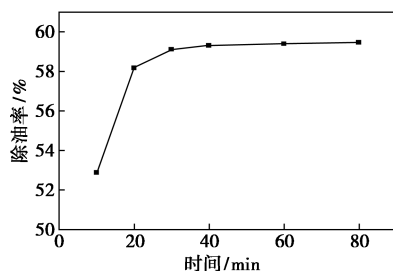


图 6 反应时间对除油性能的影响

由图 6 可得,随着反应时间的延长,除油率不断升高。当反应时间达到 30 min 时,除油率几乎不变。这是因为在吸附刚开始时,MPB 材料上的活性点位数目相对较多,吸附较为容易,除油率上升较快。但随着时间的延长,能被利用的活性点位减少,油分子数目也在减少,材料吸附柴油分子变得困难。因此,最佳反应时间为 30 min。

### 2.2.3 废水 pH 对除油性能的影响

固定 MPB 投加量为 1 g/L、废水质量浓度为 100 mg/L、反应时间为 30 min,考察废水 pH 对除油性能的影响,结果如图 7 所示。

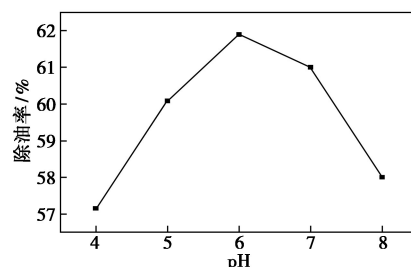


图 7 废水 pH 对除油性能的影响

由图 7 可知,随着 pH 的增大,除油率先增大后减小。这是由于废水中  $\text{H}^+$  的浓度较高时,会使材料中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  溶出,除油率降低。随着  $\text{OH}^-$  浓度增大,废水中会发生皂化反应,使得部分乳化剂溶解在水中,分散性降低,导致除油率降低。由于废水本身 pH 为 6.0~6.5,在后续实验中未调节 pH。

### 2.2.4 废水质量浓度对除油性能的影响

固定 MPB 投加量为 1 g/L、反应时间为 30 min,考察废水质量浓度对除油性能的影响,结果如图 8 所示。

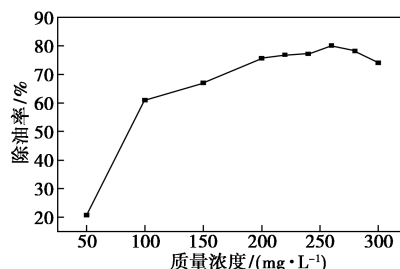


图 8 废水质量浓度对除油性能的影响

由图 8 可得,随着废水质量浓度的增加,除油率逐渐增大。这是因为随着溶液中油质量浓度的增大,溶液中油分子与 MPB 材料接触几率增大,使吸附平衡向右移动,含油废水中油质量浓度达到 260 mg/L 时,除油率最大。当柴油质量浓度继续增大时,材料中含有的吸附点位已达到饱和,且溶液中柴油质量浓度的增加将增大其溶剂效应,洗脱部分被吸附的柴油,使得除油率降低。所以最佳的废水质量浓度为 260 mg/L。

### 2.2.5 材料投加量对除油性能的影响

固定废水质量浓度为 260 mg/L、反应时间为 30 min,考察材料投加量对除油性能的影响,结果如

图9所示。

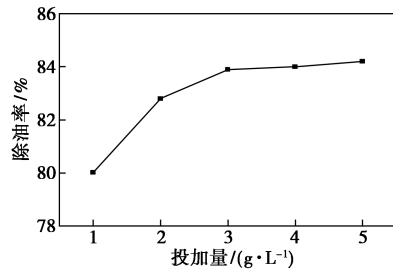


图9 材料投加量对除油性能的影响

由图9可得,随着MPB投加量的增加,除油率增加。这是因为投加量的增大使溶液中活性点位总数增加,吸附的总容量也随之增大。但由于废水中含油量一定,投加量的增加降低了废水中柴油分子与材料的活性吸附位点的有效碰撞,所以在投加量达到3 g/L时,除油率为83.9%,在此之后,除油率增长变得缓慢。

### 2.2.6 材料的重复利用性能

在最优废水处理条件下进行废水处理实验。使用后的MPB材料用正己烷洗脱3次后于100℃干燥2 h,冷却至室温,称重,按相同方法进行废水处理实验,以此类推,得到不同使用次数下的除油率与COD去除率,结果如表3所示。

表3 MPB处理含油废水重复使用性能

重复次数	1	2	3	4	5
除油率/%	83.0	81.4	80.1	78.0	72.0
COD去除率/%	60.0	58.5	58.0	57.0	56.0

由表3可得,用正己烷对使用后的MPB材料进行再生,效果较好,在第5次重复使用后的除油率由第1次的83%降至72%,COD去除率由第1次的60%降至56%,说明所制备的MPB材料具有一定的重复利用价值。

## 3 结论

(1)将柚子皮粉进行热解改性,并与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合制备出磁性柚子皮生物炭材料,该材料为三维网状多孔结构,属于介孔材料,具有较大的比表面积,柚子皮粉与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 形成了新的复合物,在这种复合物中四氧化三铁得到均匀分布,使得材料具有磁性而便于将材料从废水中分离。

(2)在室温、反应时间为30 min、含油废水质量浓度为260 mg/L、材料投加量为3 g/L时,MPB材

料的除油效果最好,除油率可达83.9%。且该材料经过再生,5次重复使用后,除油率仅降低9%,材料具有较好的重复利用性能。材料对废水中油的去除是柚子皮生物炭和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 协同作用的结果。

## 参考文献

- [1] 陆平,王晓丽,彭士涛,等.高吸油材料的研究进展[J].现代化工,2019,39(4):22-26.
- [2] 刘梅,黄健,王世杰,等.载钛壳聚糖—聚硅酸铁复合絮凝剂的结构与性能[J].现代化工,2018,38(2):115-118.
- [3] Li X,Zhang C,Liu J.Adsorption of oil from waste water by coal: Characteristics and mechanism [J]. Mining Science and Technology,2010,20(5):0778-0781.
- [4] 刘梅,朱鹏飞,颜愈丹,等. $\text{Ti}^{4+}$ 复合聚合硫酸铁絮凝剂的制备表征及絮凝性能[J].环境工程报,2014,(11):4795-4799.
- [5] 杨瑞,张翻.含油废水处理技术进展[J].当代化工,2018,47(8):1695-1697,1701.
- [6] 姚团威.含油废水水质及其处理技术[J].化工设计通讯,2018,44(12):214-214.
- [7] Yuan J,Zhang M,Xia M,*et al.* Novel high-capacity and reusable carbonaceous sponges for efficient absorption and recovery of oil from water [J]. Applied Surface Science, 2019, 487 ( 1 ): 398 - 408.
- [8] Swaran B,Volkmar A,Thomas S,*et al.* Effect of fibrous filter properties on the oil-in-water-emulsion separation and filtration performance[J].Journal of Hazardous Materials, 2011, 190 ( 1 - 3 ): 45 - 50.
- [9] Wang B,Jiang Y,Li F,*et al.* Preparation of biochar by simultaneous carbonization,magnetization and activation for norfloxacin removal in water[J].Bioresource Technology,2017,233:159-165.
- [10] Lin C,Zhou J, Ma H, *et al.* Fabrication of magnetic carbon composites from peanut shells and its application as a heterogeneous fenton catalyst in removal of methylene blue [J]. Applied Surface Science, 2015, 324 ( 1 ): 324 - 330.
- [11] 王盈.水中石油类和动植物油类测定标准的探讨[J].环境监测管理与技术,2013,25(4):61-63.
- [12] Maryam A, Hossein F. Magnetization and functionalization of activated carbon prepared by oak shell biowaste for removal of  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions[J].Chemical Engineering Communications, 2018,205(4):519-532.
- [13] Tsipep J, Mamba B, Inamuddin, *et al.*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\beta$ -cyclodextrin-chitosan bionanocomposite for arsenic removal from aqueous solution[J].Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,2018,28:467-480.
- [14] 万霞,梅昌良,何俐臻,等.磁性生物炭的制备、表征及对磷的吸附特性[J].安全与环境学报,2017,17(3):1069-1075.■