

朱灵峰,何怡雪,耿悦,等.还原剂改性生物炭吸附亚甲基蓝的动力学[J].江苏农业科学,2017,45(9):232-234.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.062

还原剂改性生物炭吸附亚甲基蓝的动力学

朱灵峰,何怡雪,耿悦,陈洁,孙倩,谷一鸣,李国亭

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

摘要:选用还原剂改性生物炭,以亚甲基蓝为目标污染物,试验研究还原剂改性生物炭吸附亚甲基蓝的动力学行为。结果表明,亚甲基蓝在小麦秸秆生物炭上的吸附速率快,亚甲基蓝的吸附去除大部分发生在反应的初始 60 min 内,准二级动力学、Elovich 和双常数动力学模型能对试验数据进行较好的非线性拟合。吸附可能为化学吸附,并伴有显著的扩散速率机制。当 pH 值为 9 时,还原剂改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的去除率最高。 Na_2SO_3 改性、 FeSO_4 改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的去除率分别达到 79.92%、63.94%。

关键词:亚甲基蓝;还原剂;生物炭;吸附;动力学

中图分类号: X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)09-0232-02

印染和其他相关工业废水常为难降解污染物,一般包含高度着色物质,目前世界染料的年产量约为 80 万~90 万 t,而我国的染料年产量约为 15 万 t,位居世界染料行业前列,约为 10%~15% 的染料会在制造业处理操作期间随废水排放到环境中。这些废水中的染料极其稳定,进入水域后难以自然降解,从而影响水生动植物的正常生命活动,破坏水体的生态平衡;同时,染料多为有毒物质,具有致癌致畸效应,排放到环境中对人类以及其他生物的健康构成极大的威胁^[1]。目前染料行业已成为有毒有机污染防治的重点行业,引起社会的高度关注。各种物理、化学和生物方法包括吸附、生物吸附、混凝/絮凝、高级氧化、臭氧化、膜过滤和液液萃取已被广泛应用于含染料废水的治理^[2]。其中,吸附法多采用商品活性炭为吸附剂,目前人们试图研发更廉价的吸附材料以取代活性炭来进一步提高吸附效率并降低成本。

生物炭是生物质原料(如树木、农业废弃物、植物组织等)在限氧条件下通过热化学转化得到的一种固态富碳物质^[3]。生物炭含有大量芳环结构,主要包含脂肪族和芳香族化合物,其中还有少量的羧基、酚羟基、苯环、羰基以及酯族双键等主要官能团^[4]。生物炭在高温热解和炭化过程中保留了原有生物质的孔隙结构,使得炭化后形成很多微小孔洞,因此具有较高的比表面积和较大的孔隙度^[5-6]。生物炭材料的表面改性可以增大比表面积,或形成更多的官能团来提高它们去除重金属和有机污染物的能力和选择性,并在近年来得到越来越多的关注。本试验采用亚硫酸钠和硫酸亚铁改性小麦秸秆生物炭,进行还原剂改性后的生物炭对染料亚甲基蓝的吸附动力学研究。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料与试剂

试验所用小麦秸秆采自河南郑州郊区。亚甲基蓝(分析

纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);无水亚硫酸钠(分析纯,山东省烟台市双双化工有限公司);硫酸亚铁(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);盐酸(分析纯,河南省开封市芳晶化学试剂有限公司);氢氧化钠(分析纯,山东省烟台市双双化工有限公司)。

1.2 仪器与设备

FA1004 型电子分析天平(上海恒平科学仪器有限公司);UV mini-1240 紫外可见分光光度计(日本岛津公司);ZH-D 全温振荡器(江苏省金坛市精达仪器制造有限公司);FN101-0A 电热鼓风恒温干燥箱(湘潭华丰仪器制造有限公司);SX2 箱式电阻炉(湘潭华丰仪器制造有限公司);FZ102 微型植物试样粉碎机(上海树立仪器仪表有限公司);SHZ-D(Ⅲ)循环水式多用真空泵(河南省巩义华玉仪器厂)。

1.3 试验方法

1.3.1 还原剂改性小麦秸秆生物炭的制备 将小麦秸秆洗净,干燥后粉碎,过 40 目筛子,装入密封袋中备用。称取一定量的小麦秸秆颗粒,按照固液体积比 1:10 的比例分别加入 0.001 mol/L 亚硫酸钠溶液和 0.001 mol/L 硫酸亚铁溶液中,浸渍 2 h。浸渍后的小麦秸秆颗粒经抽滤分离后,在烘箱中 80 ℃ 条件下烘 24 h。在 600 ℃ 下,将烘干后的小麦秸秆颗粒采用限氧生物炭化法处理 2 h^[7],将热解后的 2 种生物炭分别取出一部分用 0.1 mol/L 盐酸浸渍 2 h,再抽滤,同时用蒸馏水反复冲洗直至生物炭 pH 值呈中性,将这部分除去灰分后的生物炭烘干备用。

1.3.2 吸附动力学试验 配制 3 mg/L 亚甲基蓝溶液 500 mL,分别加入 100 mg 除去灰分后的 Na_2SO_3 改性、 FeSO_4 改性生物炭,室温条件下,放于磁力搅拌器上搅拌 24 h 进行吸附,并且均在 0、5、10、15、30、60、120、240、360、480、720、1 440 min 时取样,经孔径 0.45 μm 的滤膜过滤后,在 664 nm 处用 UVmini-1240 紫外可见分光光度计测定其吸光度,根据朗伯-比尔定律,用标准曲线法计算亚甲基蓝的吸附量 q_e 和去除率 r ^[8]。

$$q_e = V \times (C_0 - C_e) \div m; \quad (1)$$

$$r = (C_0 - C_e) \div C_0 \times 100\%。 \quad (2)$$

收稿日期:2016-07-29

基金项目:国家自然科学基金(编号:51378205)。

作者简介:朱灵峰(1958—),男,河南南阳人,博士,教授,主要从事环境污染防治技术研究。E-mail:zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

式中: C_0 为吸附前亚甲基蓝的浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时亚甲基蓝的浓度,mg/L; m 为吸附剂的质量,g; V 为溶液体积,L。溶液的 pH 值采用 NaOH 或 HCl 的稀溶液进行调节控制。

2 结果与分析

2.1 吸附动力学

为了解还原剂改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的吸附机制,采用准一级动力学、准二级动力学、Elovich 和双常数动力学模型曲线进行模拟。

准一级动力学模型^[9]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

准二级动力学模型^[10]:

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

Elovich 动力学模型^[11]:

$$q_t = a + k \ln t \tag{5}$$

双常数动力学模型:

$$q_t = e^{(a + k \ln t)} \tag{6}$$

式中: q_e 为平衡吸附容量,mg/g; q_t 为时间 t 时的吸附容量,mg/g; k_1 为准一级动力学模型的吸附速率, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的速率常数,mg/(g · min); t 为吸附时间,min。Elovich 和双常数动力学模型中 k 为吸附速率常数, a 为常数。

Na₂SO₃ 改性、FeSO₄ 改性小麦秸秆生物炭吸附剂对亚甲基蓝的吸附量随时间的变化而变化情况如图 1、图 2 所示。大部分亚甲基蓝的吸附发生在初始 60 min 内,以一级反应动力学为例,在反应 60 min 时亚甲基蓝的吸附去除率达到 100%,Na₂SO₃ 改性、FeSO₄ 改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的吸附量分别达到 7.26、7.99 mg/g。接下来的慢速吸附阶

段要经历较长的时间,这可能是因为生物炭表面的活性位点随时间饱和造成的^[12]。由表 1 可知,在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,准二级动力学、Elovich 和双常数动力学模型较好的拟合了试验数据,相关系数均在 0.978 以上。准二级动力学模型基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制,说明吸附可能为化学吸附,并伴随有显著的扩散速率机制。

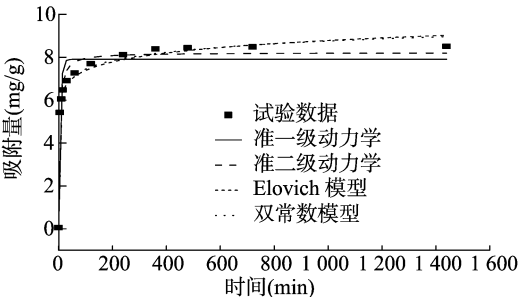


图1 Na₂SO₃ 改性小麦秸秆生物炭吸附亚甲基蓝的动力学拟合曲线

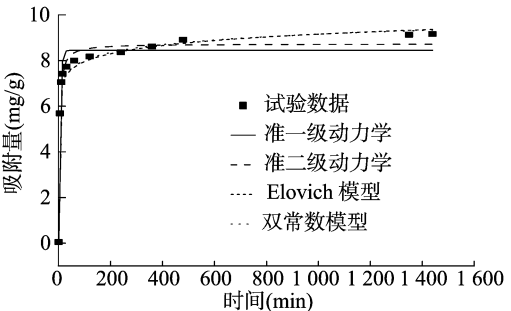


图2 FeSO₄ 改性小麦秸秆生物炭吸附亚甲基蓝的动力学拟合曲线.

表 1 还原剂改性小麦秸秆生物炭吸附亚甲基蓝的动力学拟合参数

改性类型	准一级动力学			准二级动力学			Elovich 模型			双常数模型		
	k_1 (min)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 [mg(g/min)]	q_e (mg/g)	R^2	a	k	R^2	a	k	R^2
Na ₂ SO ₃ 改性	0.17	7.90	0.924	0.04	8.21	0.978	4.84	0.57	0.992	1.65	0.07	0.987
FeSO ₄ 改性	0.19	8.45	0.960	0.04	8.73	0.986	5.71	0.50	0.982	1.79	0.06	0.979

2.2 不同 pH 值时还原剂改性生物炭对亚甲基蓝的吸附

在 pH 值分别为 5、7、9 时,还原剂改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的吸附效果如图 3 所示。由于亚甲基蓝可用 MB⁺Cl⁻ 表示,为阳离子有机染料,且生物炭具有负电性^[13],同时还还原剂改性生物炭负电性随着溶液 pH 值的提高也会不断增强,因此,FeSO₄ 改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的去除率随着溶液 pH 值的提高而增大,Na₂SO₃ 改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的去除率随着溶液 pH 值的提高先减小后增大(图 3)。在 pH 值为 9 时,去除率达到最大值,Na₂SO₃ 改性和 FeSO₄ 改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的去除率分别达到 79.92%、63.94%。

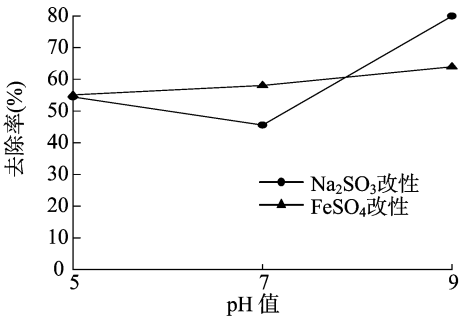


图3 反应 pH 值条件对还原剂改性小麦秸秆生物炭吸附亚甲基蓝的影响

3 结论

还原剂改性生物炭对亚甲基蓝的吸附速率快,亚甲基蓝的吸附去除大部分发生在反应的初始 60 min 内,在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型较好地拟合了试验数据,相关系数均在 0.978 以上。准二级动力学

模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制,说明吸附可能为化学吸附,并伴随有显著的扩散速率机制。在 pH 值为 5~9 的范围内,FeSO₄ 改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的去除率随着溶液 pH 值的提高而增大,Na₂SO₃ 改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的去除率随着溶液 pH 值的提高先减小后增大。在 pH 值为 9 时,去除率达到最大值,Na₂SO₃ 改性和 FeSO₄ 改性小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝的去除率分别达到

何 秀,文小琴,舒英格,等.喀斯特石漠化区土地利用方式对土壤质量性状的影响[J].江苏农业科学,2017,45(9):234-238.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.063

喀斯特石漠化区土地利用方式对土壤质量性状的影响

何 秀,文小琴,舒英格,何腾兵

(贵州大学农学院,贵州贵阳 550025)

摘要:以贵州省晴隆县喀斯特石漠化生态系统不同土地利用方式土壤为研究对象,采用空间代替时间的方法,以林地(封育)条件下石漠化生境土壤为对照,对比分析灌丛草地、草地和耕地 3 种土地利用方式对土壤物理、化学性状的影响。结果表明:喀斯特石漠化区不同土地利用方式下土壤物理、化学性状差异明显。不同土地利用方式下土壤物理性黏粒含量表现为林地 > 耕地 > 灌丛草地 > 草地,草地土壤有机质含量(143.36 g/kg)、全氮含量(7.82 g/kg)和碱解氮含量(362.77 mg/kg)明显高于其他土地利用方式。耕地土壤有机质含量(56.22 g/kg)、全氮含量(3.10 g/kg)、碱解氮含量(125.22 mg/kg)明显低于其他土地利用方式。林地土壤速效钾含量最高,为 192.15 mg/kg,耕地最低,为 112.55 mg/kg,耕地土壤缓效钾含量最高,为 277.25 mg/kg;除土壤物理性黏粒、细粉粒和 pH 值呈弱-中等变异外,其他指标均呈中等变异;土壤物理性黏粒、有机质、碱解氮和速效磷的相关强度较大,在改善土壤物理性质和促进养分循环中起着重要作用,是土壤质量的关键因子;以林地(封育)为对照,草地、灌丛草地和耕地的土壤退化指数(soil degradation index,简称 SDI)分别为 -1.18%、128.80%、-153.59%,耕地土壤退化指数最低,退化程度最高。研究表明,土地利用变化对喀斯特石漠化区土壤物理和化学性状差异明显,相对林地而言,在提高和维护土壤质量性状方面,草地和灌丛草地具有较好的效果,草地土壤质量相对提高,耕地则相对较差,土壤质量发生了严重的退化。

关键词:喀斯特石漠化区;土地利用方式;土壤性状;土壤退化指数(SDI)

中图分类号:X171.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2017)09-0234-05

在喀斯特地区,由于地表破碎,成土过程缓慢,生态系统稳定性差,石漠化的形成受很多因素的影响,土地利用变化

收稿日期:2016-09-23

基金项目:国家自然科学基金(编号:31460133)。

作者简介:何 秀(1992—),女,贵州贵阳人,硕士研究生,研究方向为土壤化学与环境。E-mail:541049776@qq.com。

通信作者:舒英格,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为农业资源与环境。E-mail:maogen958@163.com。

79.92%、63.94%。

参考文献:

- [1] 陈文华,李 刚,许方程,等.染料废水污染现状及处理方法研究进展[J].浙江农业科学,2014(2):264-269.
- [2] 梁志荣.染料废水物理化学处理技术的现状与进展[J].四川环境,2003,22(6):25-29.
- [3] 陈再明,陈宝梁,周丹丹.水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J].环境科学学报,2013,33(1):9-19.
- [4] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota—a review[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43(9):1812-1836.
- [5] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(5):1719-1730.
- [6] Comelissen G, Kukulska Z, Kaiaitidis S, et al. Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13):3632-3640.
- [7] 陈宝梁,周丹丹,朱利中,等.生物炭质吸附剂对水中有机污染物

(强度)直接影响喀斯特石漠化程度的大小^[1-2]。合理的土地利用方式可以改善土壤团粒结构和有机质土壤抵抗外界干扰的能力,提高土壤质量^[3-4]。而土地利用强度越大,对土壤团粒结构、表层沙化、保水能力、有机质、次生植被、种子库等有明显影响,不仅造成地表植被覆盖度低,土壤细颗粒流失、减少,粗颗粒富集、岩石裸露,而且不合理的土地利用方式还会导致土壤侵蚀加剧,土壤质量下降和退化,进而导致石漠化^[3-4]。目前从土地利用、高程和喀斯特环境方面的研究认

的吸附作用及机理[J].中国科学(化学),2008,38(6):530-537.

- [8] 张 鹏.生物炭对西唯因与阿特拉津环境行为的影响[D].天津:南开大学,2013.
- [9] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5):451-465.
- [10] Yeddou N, Bensmaili A. Kinetic model for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture[J]. Desalination, 2005, 185:499-508.
- [11] Li G T, Zhu W Y, Zhu L F, et al. Effect of pyrolytic temperature on the adsorptive removal of p-benzoquinone, tetracycline, and polyvinyl alcohol by the biochars from sugarcane bagasse[J]. Korean J Chem Eng, 2016, 33(7):2215-2221.
- [12] 黄 华,王雅雄,唐景春,等.不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能[J].环境科学,2014,35(5):1884-1890.
- [13] Zou W H, Han R P, Chen Z Z, et al. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode[J]. Colloids and Surfaces A (Physicochem Eng Aspects), 2006, 279(1):238-246.