

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放	何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气CH ₄ 和CO在线观测方法研究	汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子	朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究	王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征	段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究	王灿,席劲瑛,胡洪营,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征	丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究	许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素	蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化	陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟	马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究	侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析	张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究	陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)
Pd/TiO ₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究	张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响	冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究	陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价	宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析	曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究	谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响	庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究	吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用	徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究	廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究	陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究	贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法	宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为MUCT工艺运行控制参数	王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响	董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响	刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究	曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究	陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估	陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究	杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建	朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究	别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)
纳米TiO ₂ 对短裸甲藻的毒性效应	李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险	李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中PCNs的污染水平、分布特征与来源解析	王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险	刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价	刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律	项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究	吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复	付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征	江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)
Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响	黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究	张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用PCR-DGGE分析未开发油气田地表微生物群落结构	满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与AMF群落多样性研究	封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析	张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响	赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)
《环境科学》征稿简则(7)	
《环境科学》征订启事(19)	
信息(47,70,202,304)	

农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用

徐仁扣¹, 赵安珍¹, 肖双成¹, 袁金华^{1, 2}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 将稻草、稻壳、大豆秸秆和花生秸秆低温热解制备生物质炭, 用平衡吸附实验和淋溶实验研究了制备的生物质炭对阳离子染料亚甲基蓝的吸附及对水体中亚甲基蓝的去除效果。结果表明, 生物质炭对亚甲基蓝有很高的吸附能力, 但不同生物质炭之间存在较大差异, 4种生物质炭吸附亚甲基蓝能力的大小顺序为: 稻草炭 > 大豆秸秆炭 > 花生秸秆炭 > 稻壳炭, 这一顺序与生物质炭表面负电荷数量和生物质炭比表面的大小顺序基本一致。但亚甲基蓝在生物质炭表面主要发生专性吸附, 因为亚甲基蓝的吸附量随介质离子强度的增加而增加, 而且亚甲基蓝吸附使生物质炭颗粒的 Zeta 电位向正值方向位移。Langmuir 方程对吸附等温线的拟合效果较好, 可以用 Langmuir 方程描述生物质炭对亚甲基蓝的吸附。由 Langmuir 方程预测的亚甲基蓝在稻草炭、大豆秸秆炭、花生秸秆炭和稻壳炭表面的最大吸附量分别为 196.1、169.5、129.9 和 89.3 mmol·kg⁻¹。淋溶实验表明, 156 g 稻壳炭可以将 30 L 水中亚甲基蓝浓度为 0.3 mmol·L⁻¹ 的染料几乎全部除去, 累积吸附量达 57.7 mmol·kg⁻¹。生物质炭可以用作高效吸附剂去除染料废水中的亚甲基蓝。

关键词: 农业废弃物; 生物质炭; 亚甲基蓝; 吸附; 染料废水; Zeta 电位

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)01-0142-05

Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues

XU Ren-kou¹, ZHAO An-zhen¹, XIAO Shuang-cheng¹, YUAN Jin-hua^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Biochars were prepared from straws of rice, peanut and soybean and rice hull using a low temperature pyrolysis method and adsorption of methylene blue by these biochars were investigated with batch and leaching experiments. Results indicated that biochars have high adsorption capacity for methylene blue and followed the order: rice straw char > soybean straw char > peanut straw char > rice hull char. This order is generally consistent with the amount of negative charge and specific surface area of these biochars. While methylene blue was mainly adsorbed specifically by the biochars, because the adsorption of methylene blue increased with the increase of ionic strength and the adsorption led to the shift of zeta potential of biochar particles to positive value direction. Langmuir equation fitted the adsorption isotherms well and can be used to describe the adsorption behaviors of methylene blue by the biochars. The maximum adsorption capacity of methylene blue predicted by langmuir equation was 196.1, 169.5, 129.9 and 89.3 mmol·kg⁻¹ for rice straw char, soybean straw char, peanut straw char and rice hull char, respectively. Leaching experiments show that rice hull char of 156 g can remove methylene blue from 30 L water containing 0.3 mmol·L⁻¹ of methylene blue completely and the cumulative amount of methylene blue absorbed by the biochar reaches 57.7 mmol·kg⁻¹. The biochars can be used as efficient adsorbents to remove methylene blue from waste water of dye.

Key words: agricultural byproduct; biochar; methylene blue; adsorption; waste water of dye; Zeta potential

印染行业排放的废水中含有染料等污染物, 处理不当会污染水环境。亚甲基蓝是水溶性染料的代表性化合物, 是一种广泛使用的阳离子染料。工业上用亚甲基蓝与氯化锌形成的复盐对棉、麻、纸张和皮革进行染色, 应用非常广泛。我国印染废水日排放 300~400 万 t, 这些废水具有量大、有机污染物含量高和处理难度大等特点^[1]。吸附法是去除水体中亚甲基蓝等染料的有效方法之一, 黏土矿物和活性炭是常用的吸附剂^[2~5]。近年来人们还研制了一些纳米复合材料用作亚甲基蓝的吸附剂^[1, 6], 但这些吸

附剂的制备成本较高。

生物质炭是有机废弃物经过低温热解的产物, 它也是生物质燃料如秸秆气化生产燃气的下脚料^[7]。生物质炭表面含有丰富的有机官能团, 如—COOH 和—OH 等^[8], 其表面一般带负电荷^[8, 9], 它对有机污染物和重金属等均具有良好的吸附性

收稿日期: 2011-02-18; 修订日期: 2011-05-03

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-Q10-3)

作者简介: 徐仁扣 (1965~), 男, 研究员, 主要研究方向为表面化学原理与土水污染防治, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

能^[10~15]. 生物质炭对染料也表现出很好的吸附性能^[16,17], 但目前缺少不同原料制备的生物质炭对染料吸附效果的比较, 对生物质炭吸附染料的机制也不完全清楚. 生物质炭的原料丰富、成本低廉, 具有广阔的应用前景. 而且生物质炭是一种生物燃料, 吸附染料后的生物质炭很容易进行后续处置. 本研究分析了由 4 种农作物残体制备的生物质炭对亚甲基蓝的吸附性能, 探讨其对水中亚甲基蓝的去除作用, 以期高效和廉价染料废水处理新方法的建立提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 生物质炭制备及性质表征

生物质炭按文献[10]报道方法制备. 将稻草、大豆秸秆和花生秸秆分别于 80℃ 下烘干、粉碎后过 0.83 mm 筛. 过筛后的物料分别装填入 30 mL 的陶瓷坩埚中, 装满后轻微压实, 盖上盖子置于马弗炉中 350℃ 下加热 4 h, 待自然冷却至室温后取出磨碎, 按照不同测定要求分别过 0.83、0.149 和 0.054 mm

筛备用. 来源于南京江宁区某秸秆气化站的稻壳炭用于对比研究.

生物质炭 pH 按文献[18]报道方法测定, 具体操作步骤为: 准确称取 1.000 g 生物质炭, 加入 5.0 mL 去离子水, 在磁力搅拌器上搅拌 2 min, 静置 1 h 后将复合 pH 电极插入悬液中, 待 pH 计 (Orion 3-Star) 读数稳定后记录 pH 数据, 每个样品重复测定 3 次.

生物质炭的阳离子交换量 (CEC) 按文献[18]报道方法测定, 称取过 0.83 mm 筛的生物质炭 0.200 0 g, 先用 100 mL 的去离子水分 5 次淋洗, 每次 20 mL; 接着用 100 mL pH 7.0 的 1 mol·L⁻¹ 乙酸钠溶液淋洗生物质炭 5 次, 每次 20 mL; 再用 100 mL 的无水酒精淋洗生物质炭 5 次, 每次 20 mL, 以洗去多余的 Na⁺. 最后用 100 mL pH 7.0 的 1 mol·L⁻¹ 乙酸铵溶液淋洗生物质炭 5 次, 每次 20 mL, 收集淋滤液并测定其中的 Na⁺, 根据 Na⁺ 离子浓度计算生物质炭的 CEC. 生物质炭比表面用 N₂ 吸附法测定. 用 Boehm 滴定法对生物质炭含氧官能团进行定量分析^[19]. 生物质炭的性质列于表 1.

表 1 生物质炭的 pH、CEC、比表面和含氧官能团的含量

Table 1 Contents of oxygen-containing functional groups, pH, CEC and specific surface area of the biochars

生物质炭	pH	CEC /cmol·kg ⁻¹	比表面 /m ² ·g ⁻¹	羧基 /cmol·kg ⁻¹	内酯基 /cmol·kg ⁻¹	酚羟基 /cmol·kg ⁻¹
稻草炭	7.7	152.1	8.0	9.0	23.7	106.4
大豆秸秆炭	9.0	97.8	0.7	6.4	28.2	139.2
花生秸秆炭	8.9	81.2	0.9	6.4	36.9	160.0
稻壳炭	6.4	86.4	0.2	13.4	21.1	87.3

生物质炭的 Zeta 电位用微电泳法测定^[8]. 称取 0.050 0 g 过 0.054 mm 筛的生物质炭于 250 mL 三角瓶中, 分别加去离子水 (对照) 和 0.1 mmol·L⁻¹ 亚甲基蓝溶液 200 mL, 放置 2 h 后用超声波分散 1 h (频率 40 kHz, 功率 300 W). 将分散后的悬液平均分成 6 份. 用稀 HCl 和 NaOH 调节 pH 至适宜值, 放置 3~4 d, 期间多次调节 pH 至其基本稳定, 然后用 JS94G+ 型微电泳仪 (上海中晨数字技术设备有限公司) 测定生物质胶体的电泳淌度, 根据电泳淌度计算 Zeta 电位值.

1.2 吸附实验

吸附等温线: 准确称取 0.100 0 g 生物质炭于 80 mL 离心管中, 加入浓度分别为 0.1、0.3、0.5、0.7、1.0、1.5、2.0 mmol·L⁻¹ 的亚甲基蓝 25 mL. 室温下以 120 r·min⁻¹ 速度振荡 2 h, 放置 22 h 后 9 900 r·min⁻¹ 离心. 吸取不同体积的离心清液稀释, 在 660 nm 波长下比色, 计算吸附量 (稻壳炭没有做 0.1 mmol·L⁻¹ 的点).

pH 影响: 称取 0.100 0 g 生物质炭于 80 mL 离心管中, 加入 1.0 mmol·L⁻¹ 的亚甲基蓝溶液 25 mL. 用稀 HCl 和 NaOH 调节 pH 至适宜值, 室温下以 120 r·min⁻¹ 速度振荡 2 h, 放置 22 h 后 9 900 r·min⁻¹ 离心, 测定吸附平衡液 pH. 吸取不同体积的离心清液稀释, 用分光光度法在 660 nm 波长下测定溶液中亚甲基蓝的含量, 计算生物质炭对亚甲基蓝的吸附量.

1.3 淋溶实验

淋溶实验用长 30 cm、内径 5 cm 的塑料柱, 底部放置 2 张定性滤纸, 其上放置 3 cm 厚的石英砂, 再均匀装入 156 g 过 20 目筛的稻壳炭 (约 20 cm 高), 稻壳炭上部再放置 2 cm 厚的石英砂. 配制 0.3 mmol·L⁻¹ 的亚甲基蓝水溶液, 用蠕动泵以 1.5 mL·min⁻¹ 的速度向淋溶柱中匀速加入该溶液, 用 100 mL 容量瓶收集淋出液, 每采集 100 mL 淋出液记为 1 次采样. 分别测定淋出液的 pH 和亚甲基蓝浓度, 亚甲基蓝的测定方法同上. 滤纸对亚甲基蓝的吸附量很小, 其对结果的影响可以忽略.

2 结果与讨论

2.1 生物质炭对亚甲基蓝的吸附等温线

生物质炭对亚甲基蓝的吸附等温线如图 1 所示,4 种生物质炭对亚甲基蓝吸附量的大小顺序为:稻草炭>大豆秸秆炭>花生秸秆炭>稻壳炭,这一吸附量顺序基本与生物质炭的 CEC 的大小相一致. CEC 代表生物质表面负电荷数量的多少,CEC 越大,表明生物质炭所带的负电荷数量越多. 亚甲基蓝是一种阳离子染料,带正电荷,由于静电引力作用它容易靠近带负电荷的表面,因此生物质炭所带负电荷数量越多,越有利亚甲基蓝靠近其表面,并发生吸附反应. 表 1 结果表明,稻草炭的 CEC 最高,它对亚甲基蓝的吸附量最高,其次为大豆秸秆炭,花生秸秆炭和稻壳炭的 CEC 最小,它们对亚甲基蓝的吸附量也较其它 2 种生物质炭小. 另外,极性有机物与生物质炭表面的含氧官能团之间还存在专性相互作用,是生物质炭吸附亚甲基蓝的另一重要机制^[16]. 花生秸秆炭表面的酚羟基和内酯基的数量远高于稻壳炭,这可能是前者对亚甲基蓝吸附量高于后者的主要原因. 4 种生物质炭对亚甲基蓝的吸附量也与它们比表面的大小基本一致,稻草炭的比表面最大,其次为花生秸秆炭和大豆秸秆炭,稻壳炭的比表面最小. 稻草炭表面大量的负电荷(CEC)和巨大的比表面积使它对亚甲基蓝有很高的吸附容量. 因此,生物质炭的比表面是影响其对亚甲基蓝吸附能力的另一个重要因素. 本研究报道的生物质炭比表面的数据低于 Chun 等^[10]报道的小麦秸秆制备的炭,但与文献[20]中报道的松树皮、松木和橡木制备的生物质炭的比表面比较接近.

由表 1 可见,除稻壳炭外其它 3 种炭均呈碱性,

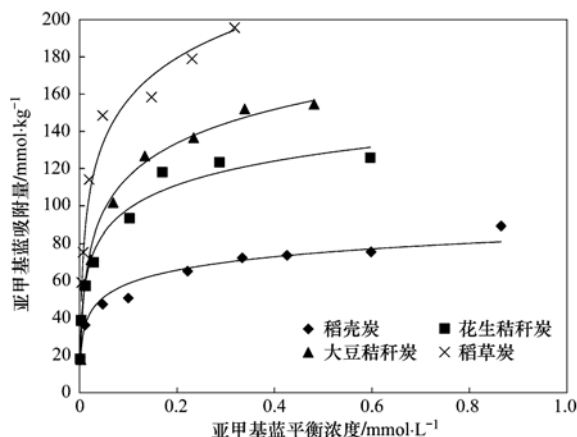


图 1 生物质炭对亚甲基蓝的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of methylene blue on biochars

因此吸附平衡液的 pH 在碱性至弱碱性范围. 稻草炭吸附平衡液 pH 在 7.13~7.43 之间,大豆秸秆炭在 8.52~8.74 之间;花生秸秆炭在 9.38~9.51 之间,稻壳炭在 8.51~9.11 之间.

研究表明,亚甲基蓝在吸附剂表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温线,可以用 Langmuir 吸附等温方程来描述^[1~3]. 本研究也用 Langmuir 方程对亚甲基蓝在生物质炭表面的吸附等温线进行拟合,拟合所用方程为:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{KQ_m c_e} + \frac{1}{Q_m}$$

式中, Q 为生物质炭对亚甲基蓝的吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$), K 为与吸附强度有关的常数 ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$), c_e 为吸附平衡浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), Q_m 为最大吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$). 用 Langmuir 方程对亚甲基蓝吸附等温线拟合所获得的参数列于表 2. 结果表明,Langmuir 方程对吸附等温线拟合的相关系数 (R^2) 在 0.989~0.949 之间,拟合效果较好,可以用 Langmuir 方程描述生物质炭对亚甲基蓝的吸附,预测吸附量. 由 Langmuir 方程拟合获得的最大吸附量也与图 1 中的结果一致,不同农业废弃物制备的生物质炭对亚甲基蓝的最大吸附量 Q_m 存在很大差异,在 89.3~196.1 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,稻草炭的 Q_m 是稻壳炭 Q_m 的 2.2 倍. 表 2 中 K 值的大小顺序为:稻草炭>花生秸秆炭>大豆秸秆炭>稻壳炭,因此亚甲基蓝不仅在稻草表面的吸附量最高,其吸附强度也最大,而稻壳炭正好相反.

表 2 Langmuir 方程对亚甲基蓝在生物质炭表面吸附等温线拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir equations fitting adsorption isotherms of methylene blue on biochars

生物质炭	$K/\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$	$Q_m/\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2
稻壳炭	12.4	89.3	0.965
花生秸秆炭	38.5	129.9	0.949
大豆秸秆炭	19.7	169.5	0.989
稻草炭	72.9	196.1	0.980

2.2 pH 和离子强度对生物质炭吸附亚甲基蓝的影响

介质离子强度和 pH 对亚甲基蓝在花生秸秆炭和稻壳炭表面吸附的影响如图 2 所示,结果表明,在所研究的 pH 4~8.5 范围内,亚甲基蓝在 2 种生物质炭表面的吸附基本不受介质 pH 变化的影响,但介质离子强度的增加导致亚甲基蓝在 2 种生物质炭表面吸附量增加. 这些结果说明亚甲基蓝主要不是以静电吸附机制被生物质炭吸附,主要发生化学吸

附或物理吸附. 因为按照胶体化学理论, 以静电吸附方式被吸附的离子由于离子与带相反电荷的表面之间的静电引力作用而存在于胶体双电层的扩散层中, 随着离子强度增加, 电解质溶液中离子与吸附离子竞争吸附位, 导致静电吸附离子的吸附量降低. 另一方面, 随着 pH 升高, 生物质炭表面的负电荷数量增多, 如果亚甲基蓝在生物质炭表面发生静电吸附, 其吸附量应该随 pH 升高而增加.

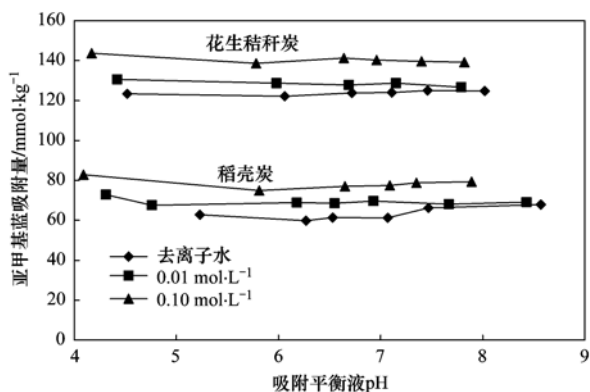


图2 离子强度和 pH 对花生秸秆炭和稻壳炭吸附亚甲基蓝的影响

Fig. 2 Effects of ionic strength and pH on adsorption of methylene blue by peanut straw char and rice hull char

Zeta 电位 (动电电位) 是胶体颗粒在电场中运动时胶体与溶液相滑动面上的电位, 它是胶体的特征参数, 其正负符号和数值主要受胶体表面电荷状况的影响. 颗粒表面带净负电荷时, Zeta 电位为负值; 颗粒表面带净正电荷时, Zeta 电位为正值. 图 3 所示为亚甲基蓝吸附对花生秸秆炭 Zeta 电位的影响, 结果表明在所测定的 pH 2.7 ~ 8.0 范围内, 花生秸秆炭的 Zeta 电位为负值, 说明在这一 pH 范围内

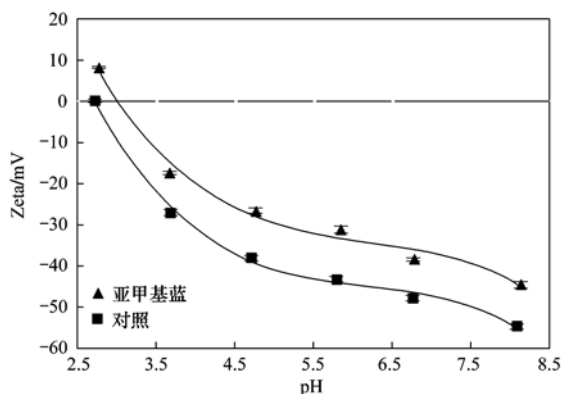


图3 亚甲基蓝吸附对花生秸秆炭 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Effect of methylene blue on Zeta potential of peanut straw char

花生秸秆炭表面带负电荷. 图 3 结果还表明, 亚甲基蓝吸附导致花生秸秆炭的 Zeta 电位向正值方向位移, 这一结果进一步证明亚甲基蓝与生物质炭发生专性相互作用, 亚甲基蓝进入生物质炭表面双电层的紧密层, 将其表面部分正电荷转移到生物质炭表面, 导致生物质炭表面负电荷数量减少, Zeta 电位的绝对值减小.

亚甲基蓝的吸附量基本不随 pH 的改变而变化, 且亚甲基蓝吸附导致生物质炭的 Zeta 电位向正值方向位移, 这些结果说明亚甲基蓝与生物质炭表面发生了专性相互作用.

上述结果表明, 虽然生物质炭表面带负电荷有利于阳离子染料亚甲基蓝向生物质炭表面靠近, 并发生吸附反应, 但亚甲基蓝在生物质炭表面主要发生专性吸附, 与其它有机污染物在生物质炭表面的吸附机制相似^[10,16]. 有关亚甲基蓝在生物质炭表面的成键方式还有待今后在分子水平上作进一步探讨.

由于 pH 对生物质炭吸附亚甲基蓝的影响很小, 这为生物质炭用于污水处理提供便利, 无论酸性还是碱性的含亚甲基蓝和类似污染物的污水, 生物质炭吸附剂均可获得良好的吸附和去除染料的效果.

2.3 淋溶条件下稻壳炭对亚甲基蓝的吸附

为了考察淋溶条件下生物质炭对亚甲基蓝的吸附, 选择 4 种生物质炭中对亚甲基蓝吸附容量最小的稻壳炭进行淋溶实验, 淋溶液中亚甲基蓝的浓度为 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 收集淋出液, 测定其中的亚甲基蓝浓度, 结果如图 4 所示. 结果表明, 稻壳炭表现出对亚甲基蓝较好的去除效果, 采样 300 次之前, 淋出液中亚甲基蓝的浓度接近 0, 表明溶液中的亚甲基

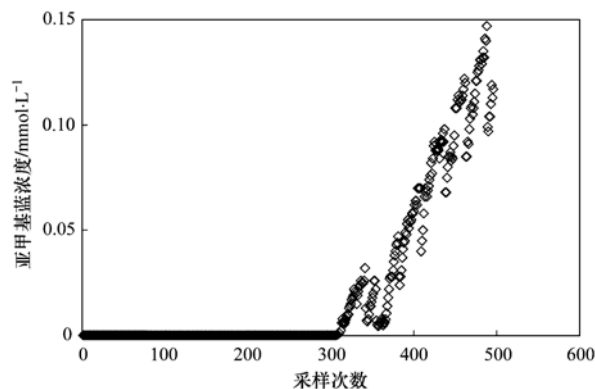


图4 淋溶实验中淋出液中亚甲基蓝浓度的动态变化

Fig. 4 Dynamics of methylene blue concentration in leachates of leaching experiment

蓝几乎全部被稻壳炭吸附,此时淋出液的累积体积为 30L,稻壳炭对亚甲基蓝的累积吸附量为 $57.7 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 这一累积吸附量低于表 2 中 Langmuir 方程预测的稻壳炭对亚甲基蓝的最大吸附量,说明此时稻壳炭还没有达到吸附饱和状态. 由于稻壳炭在 4 种炭中吸附能力最低,因此,可以预期在实际应用中其它 3 种炭对亚甲基蓝的吸附和去除效果将更佳. 生物质炭是去除水体中亚甲基蓝等阳离子染料的良好吸附剂,而且生物质炭为生物质燃料,吸附染料的生物质炭可以通过焚烧进行进一步处理,不产生二次污染.

3 结论

(1) 由农作物残体制备的生物质炭对亚甲基蓝有很高的吸附能力,4 种生物质炭吸附亚甲基蓝能力的大小顺序为:稻草炭 > 大豆秸秆炭 > 花生秸秆炭 > 稻壳炭.

(2) 亚甲基蓝在生物质炭表面主要发生专性吸附,因为亚甲基蓝的吸附量随介质离子强度的增加而增加,而且亚甲基蓝吸附使生物质炭颗粒的 Zeta 电位向正值方向位移.

(3) Langmuir 方程可以描述生物质炭对亚甲基蓝的吸附等温线. 生物质炭可以用作高效吸附剂去除染料废水中的亚甲基蓝.

参考文献:

- [1] 袁勋, 柳玉英, 嵇淑萍, 等. 有序介孔炭的合成及液相有机大分子吸附性能研究 [J]. 化学学报, 2007, **65**(17): 1814-1820.
- [2] 姚超, 刘敏, 李为民, 等. 凹凸棒石/氧化锌纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附性能 [J]. 环境科学学报, 2010, **30**(6): 1211-1219.
- [3] 钟远红, 梁晓亮, 朱建喜, 等. 钒掺杂磁铁矿对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1568-1574.
- [4] 左宋林, 刘军利, 杨建校, 等. 磷酸活化法活性炭性质对亚甲基蓝吸附能力的影响 [J]. 林产化学与工业, 2010, **30**(4): 1-6.
- [5] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries [J]. Water Research, 2004, **38**(8): 2043-2052.
- [6] 焦新亭, 李晓东, 刘国文, 等. 碳纳米管对亚甲基蓝的吸附

性能研究 [J]. 安全与环境学报, 2007, **7**(3): 44-47.

- [7] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, *et al.* A review of biochar and its use and function in soil [J]. Advances in Agronomy, 2010, **105**: 47-82.
- [8] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(3): 3488-3497.
- [9] Inyang M, Gao B, Pullammanappallil P, *et al.* Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(22): 8868-8872.
- [10] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, *et al.* Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(21): 4649-4655.
- [11] Zhu D Q, Kwon S, Pignatello J J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(11): 3990-3998.
- [12] Wang X L, Xing B S. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars [J]. Environmental Science and Technology, 2007, **41**(24): 8342-8348.
- [13] Qiu Y P, Cheng H Y, Xu C, *et al.* Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption [J]. Water Research, 2008, **42**(3): 567-574.
- [14] Cao X D, Ma L N, Gao B, *et al.* Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. Environmental Science and Technology, 2009, **43**(9): 3285-3291.
- [15] 何娇, 孔火良, 韩进, 等. 秸秆生物质环境材料的制备及对水中多环芳烃的处理性能 [J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 135-139.
- [16] Qiu Y P, Zheng Z Z, Zhou Z L, *et al.* Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar [J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(21): 5348-5351.
- [17] 何娇, 孔火良, 高彦征. 表面改性秸秆生物质环境材料对水中 PAHs 的吸附性能 [J]. 中国环境科学, 2011, **31**(1): 50-55.
- [18] Gaskin J W, Steiner C, Harris K, *et al.* Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2008, **51**(6): 2061-2069.
- [19] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment [J]. Carbon, 2002, **40**(2): 145-149.
- [20] Mohan D, Pittman C U Jr, Bricka M, *et al.* Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **310**(1): 57-73.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert ...	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene ...	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, JIN Yun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian) , P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行