

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中PM _{2.5} 的源贡献分析·····	李莉, 安静宇, 严茹莎 (3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季PM _{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析·····	陈仕意, 曾立民, 董华斌, 朱彤 (3554)
成都市大气PM _{2.5} 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源·····	印红玲, 李世平, 叶芝祥, 杨迎春, 梁金凤, 游俊杰 (3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究·····	黄帅, 黄欣怡, 吴水平, 胡清华, 陈晓秋 (3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究·····	陈一娜, 赵普生, 何迪, 董璠, 赵秀娟, 张小玲 (3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯·····	郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 邹雪华, 朱承驻, 陈冬 (3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素·····	尹文华, 于晓巍, 韩静磊, 冯桂贤, 付建平, 杨艳艳, 鞠勇明, 张素坤 (3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析·····	张妍, 王元刚, 卢志强, 韩萌, 商彬彬, 曹阳, 张君 (3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子·····	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 肖薇, 肖启涛, 徐家平 (3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演·····	王珊珊, 李云梅, 王桥, 吕恒 (3620)
河口盐度梯度下短叶茳苳沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征·····	杨平, 张子川, 杜威宁, 黄佳芳, 全川 (3633)
石家庄市土壤水分运移的稳定同位素特征分析·····	陈同同, 陈辉, 韩璐, 邢星, 付阳阳 (3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素·····	白薇扬, 张成, 唐振亚, 赵铮, 王定勇 (3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态·····	王晓峰, 袁兴中, 刘红, 张磊, 尉建军, 岳俊生 (3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系·····	王伟颖, 吕昌伟, 何江, 左乐, 颜道浩 (3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移·····	李邵龙, 陈道毅 (3683)
城市道路径流的排污特征·····	武俊良, 任玉芬, 王雪梅, 王效科, 陈利顶, 刘刚才 (3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征·····	段圣辉, 赵钰, 单保庆, 唐文忠, 张文强, 张淑珍, 郎超 (3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律·····	杨哲, 孙迎雪, 石娜, 胡洪管 (3706)
天然有机物和电解质对水中C ₆₀ 凝聚行为的影响·····	方华, 荆洁, 于江华, 王钰葶 (3715)
铅改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果·····	王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入 (3720)
污水管网中无机氮类营养盐变迁规律·····	金鹏康, 焦丁, 任武昂 (3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究·····	朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 伏小勇, 陈学民, 邱延波, 吴晓峰 (3738)
倒置A ² /O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性·····	王旭东, 马亚斌, 王磊, 杨怡婷, 黄丹曦, 夏四清 (3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响·····	李祥, 崔剑虹, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 刘忻 (3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性·····	李姜维, 杨晓永, 胡安谊, 于昌平 (3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径·····	宋佳秀, 李玲, 盛凡凡, 郭翠香, 张永明, 李祖元, 王天丽 (3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响·····	杨朋兵, 李祥, 黄勇, 朱亮, 崔剑虹, 徐彬彬 (3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化·····	鲁磊, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建, 武勇 (3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化·····	马娟, 李璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟, 陈永志 (3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究·····	刘吉宝, 李亚明, 吕鑑, 魏源送, 杨敏, 郁达伟 (3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响·····	贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 才兴 (3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征·····	丁咸庆, 马慧静, 朱晓龙, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦 (3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响·····	祁心, 江长胜, 郝庆菊, 李鉴霖 (3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制·····	吴东, 黄志霖, 肖文发, 曾立雄 (3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响·····	冯书珍, 苏以荣, 张伟, 陈香碧, 何寻阳 (3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响·····	沈冰洁, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 王久荣, 陈明利, 吴晓英, 吴金水 (3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险·····	纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静 (3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响·····	陈永华, 张富运, 吴晓英, 梁希, 袁斯文 (3852)
菹草乙酸酯组分抑藻活性物质的分离纯化和鉴定·····	孙颖颖, 苏振霞, 浦寅芳, 肖辉, 王长海 (3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险·····	李昆, 赵高峰, 周怀东, 赵健, 张盼伟, 刘巧娜, 王兴勋, 刘晓茹 (3866)
生物传感细胞ADP1_pWHLux在水环境急性毒性检测中的应用·····	唐慧, 宋一之, 姜博, 陈光玉, 贾建丽, 张旭, 李广贺 (3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况·····	高锴, 闫佩, 檀翠玲, 罗彦鹤, 孙静, Maria E. Jönsson, Ingvar Brandt, 唐运平 (3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应·····	刘林, 赵群芬, 金凯星, 朱帅旗, 王小飞, 吕佳昀 (3884)
黄连根茎浸提物对隆线蚤的急性毒性作用·····	陈亚楠, 袁玲 (3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性·····	谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣 (3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯·····	高晨晨, 李锋民, 卢伦, 孙玥 (3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析·····	李志华, 张银, 韩杏, 余科, 李汝佳 (3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用·····	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展·····	邓欢, 薛洪婧, 姜允斌, 钟文辉 (3926)
《环境科学》征订启事 (3553)	
《环境科学》征稿简则 (3589)	
信息 (3705, 3755, 3763, 3800)	

发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性

谢晓梅^{1,4}, 廖敏^{1,4*}, 华嘉媛^{1,4}, 陈娜^{1,4}, 张楠^{1,4}, 徐培智², 解开治², 徐昌旭³, 刘光荣³

(1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 2. 广东省农业科学院土壤肥料研究所, 广州 510640; 3. 江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所, 南昌 330200; 4. 浙江省亚热带土壤与植物营养重点研究实验室, 杭州 310058)

摘要: 为了解发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 离子的固定潜力, 采用静态批式法研究了发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 离子的吸附行为, 探讨了反应时间、溶液中 Fe^{2+} 和 S^{2-} 浓度、溶液 pH、吸附反应环境温度及溶液离子强度对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 特性的影响, 并进一步通过解吸附试验了解发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的稳定性。结果表明, 发酵稻壳吸附 Fe^{2+} ($r=0.9121$) 和 S^{2-} ($r=0.9011$) 的动力学过程均符合 Elovich 动力学模型, 且 Fe^{2+} ($R^2=0.9651$) 和 S^{2-} ($R^2=0.9366$) 的等温吸附特征可较好地用 Freundlich 等温吸附模型描述。发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附为非优惠型吸附, 其中对 Fe^{2+} 的吸附为非自发反应, 对 S^{2-} 的吸附为自发反应。发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附过程是一吸热过程, 升温有利于吸附作用的进行, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附主要为配位吸附, 而对 S^{2-} 的吸附主要为阴离子交换吸附。一定 pH 范围内 (1.50 ~ 11.50) 发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 具有较强的适应性。同时随着离子强度的增加发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附量有所增加, 而对 S^{2-} 的吸附量略有减少, 进一步证明发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附以内层配位为主, 对 S^{2-} 的吸附以外层络合为主。此外, 不同 pH 条件及离子强度下发酵稻壳吸附的 Fe^{2+} 和 S^{2-} 解吸率很低, 解吸率均小于 10.00%。上述结果说明, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 具有较好的吸附能力和环境适应性, 吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 稳定性好, 不易再释放。

关键词: 发酵稻壳; 亚铁离子; 还原态硫离子; 吸附; 解吸

中图分类号: X712 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)10-3896-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.10.046

Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions

XIE Xiao-mei^{1,4}, LIAO Min^{1,4*}, HUA Jia-yuan^{1,4}, CHEN Na^{1,4}, ZHANG Nan^{1,4}, XU Pei-zhi², XIE Kai-zhi², XU Chang-xu³, LIU Guang-rong³

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Institute of Soil & Fertilizer, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Institute of Soil & Fertilizer and Resource & Environment, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China; 4. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Subtropical Soil and Plant Nutrition, Hangzhou 310058, China)

Abstract: To understand the potential of rice husk to fix Fe^{2+} and S^{2-} ions, the sorption of Fe^{2+} and S^{2-} by fermented rice husk was studied by using batch incubation experiments in the present study. The effects of adsorption time, Fe^{2+} and S^{2-} concentration, pH, the temperature and ionic strength in adsorption reaction solution on the sorption were investigated. Therefore, the stability of Fe^{2+} and S^{2-} adsorbed by fermented rice husk was further validated by desorption experiments performed under similar conditions as adsorption. The results showed that, the adsorption kinetics of Fe^{2+} ($r=0.9121$) and S^{2-} ($r=0.9011$) by fermented rice husk fits the Elovich kinetics equation, and Freundlich isotherm model could simulate the isotherm adsorption processes of Fe^{2+} ($R^2=0.9651$) and S^{2-} ($R^2=0.9366$) on fermented rice husk was better than other models. The adsorption processes on fermented rice husk were non-preferential adsorption for Fe^{2+} and S^{2-} , while the adsorption process of Fe^{2+} on fermented rice husk was spontaneous reaction and the adsorption process of S^{2-} was non-spontaneous reaction. The adsorption processes of Fe^{2+} and S^{2-} on fermented rice husk were endothermic process since high temperature could benefit to the adsorption. The adsorption mechanism of Fe^{2+} on fermented rice husk was mainly controlled by coordination adsorption, the adsorption mechanism of S^{2-} on fermented rice husk was mainly controlled by ligand exchange adsorption. The adsorption processes of Fe^{2+} and S^{2-} on fermented rice husk showed greater pH adaptability which ranged from 1.50 to 11.50. With the increasing of ionic strength, the amount of adsorbed Fe^{2+} on fermented rice husk was increased in some extent, the amount of adsorbed S^{2-} on fermented rice husk was slightly decreased, which further proved the adsorption of Fe^{2+} was major in inner sphere complexation and the adsorption of S^{2-} was major in outer complexation. The desorption rates of Fe^{2+} and S^{2-} which was adsorbed by fermented rice husk were lower in different pH or ionic strength conditions, the desorption rates were all below 10 percentage which proved that the adsorption stabilities of Fe^{2+} and S^{2-} on fermented rice husk were superior. The above results indicated that, the adsorption abilities to Fe^{2+} and S^{2-} on fermented rice husk were better and had greater environmental

收稿日期: 2015-04-08; 修订日期: 2015-05-21

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003059)

作者简介: 谢晓梅(1970~), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为环境化学与环境生物学, E-mail: xiexiaomei@zju.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: liaomin@zju.edu.cn

adaptability. The Fe^{2+} and S^{2-} adsorbed by fermented rice husk showed higher stability, and were not easy to release again.

Key words: fermented rice husk; ferrous ion; reduced sulfur ion; adsorption; desorption

据第二次全国土壤普查资料,我国约有 346.00 万 hm^2 冷浸田,占全国稻田面积的 15.07%,占低产稻田面积的 44.25%,广泛分布于南方诸省山区谷地或丘陵低洼地段^[1].冷浸田水稻低产的一个重要原因是土壤长期淹水导致还原型物质尤其是游离态的亚铁(Fe^{2+})和还原硫(S^{2-})离子过量累积而产生的毒害作用.烂泥田(冷浸田)的水溶态 Fe^{2+} 含量为 21.00 ~ 176.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 108.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.水稻受害的水溶态 Fe^{2+} 临界浓度约为 50.00 ~ 100.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤中游离态 Fe^{2+} 的含量愈高,水稻受害程度愈重,特别是锈水田(冷浸田)中大量游离态 Fe^{2+} 被氧化成絮状沉淀物而包被在水稻茎基部,或因这种絮状沉淀物浮在整个田面,进一步促进了土壤还原过程的发展^[1].冷浸田土壤 pH 一般在 5.00 ~ 6.00 之间,也有利于硫化物或硫化氢的形成^[1].而要减轻冷浸田游离态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 对水稻生产负效应,必须控制冷浸田 Fe^{2+} 和 S^{2-} 生物有效性,这需开发可控制冷浸田 Fe^{2+} 和 S^{2-} 生物有效性的固定材料,进而快速改良冷浸田,控制冷浸田游离态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 对水稻生产的毒害作用.

稻壳是稻谷加工后的副产品,占稻谷籽粒质量的 18% ~ 22%.我国作为水稻种植大国,稻谷的产量非常大,所以这是一种巨大的可再生资源^[2,3].目前稻壳的综合利用率不足 10%,远未得到充分使用^[3].相较于其他农业废弃物,稻壳中含有 14% ~ 16% 的 SiO_2 ,并且以网络状分布其中,起着骨架的作用,木质素、纤维素等填充其中,对阳离子型和阴离子型重金属离子都具有良好的吸附作用^[3~7].贾娜娜等研究发现^[3],稻壳对 Cr(VI) 的去除率接近 98.4%,吸附满足 Langmuir 方程,最大吸附量达到 3.11 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.陈云嫩等^[4]研究了稻壳对水中镉离子的吸附动力学及热力学特性,发现稻壳对镉离子的

吸附满足二级动力学,等温吸附满足 Langmuir 方程,最大吸附量达到 41.84 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,且吸附反应是一自发过程,相似结果在 Ajmal 等^[5]的研究中得到证实.聂锦霞等^[6]研究了稻壳对水中铜离子的吸附动力学及热力学特性,发现稻壳对铜离子的吸附满足二级动力学,等温吸附满足 Langmuir 方程,最大吸附量达到 32.73 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,且吸附反应是一自发过程.Krishnani 等^[7]研究发现,稻壳对镍、镉、铅等 9 种重金属均有较好的去除效果,且相关等温吸附满足 Langmuir 方程.可见将其作为吸附剂具有良好的应用前景,但有关稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附固定特征研究未见报道.

此外稻壳不仅取材方便,处理成本低廉,无污染性.同时稻壳中含有大量有益于植物生长的元素,对于土壤改良具有附加的肥效功能,将稻壳施在农田中,可改变土壤的结构,改善土壤的类型,提高土壤透气性^[8].

可见,稻壳具有改良土壤物理特性和固定降低土壤中有害物质生物有效性的潜力.鉴此,本研究采用经发酵改性获得的稻壳为材料,探讨了发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附-解吸行为特征,通过了解发酵稻壳对游离态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的固定能力,以期发酵稻壳将来作为冷浸田土壤改良剂,控制 Fe^{2+} 和 S^{2-} 对水稻生产负效应提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试发酵稻壳

发酵稻壳由本课题组制备提供,制备见本课题组专利^[9],此举目的使稻壳表面部分纤维素腐殖化,同时突出其二氧化硅网状骨架,增加表面活性点位.发酵稻壳经烘干(65℃,24 h),研磨后过 60 目细筛备用.发酵稻壳的主要化学组成见表 1.

表 1 发酵稻壳的化学组成

Table 1 Chemical composition of fermented rice husk

成分	水分	二氧化硅	有机质	纤维素	灰分	C/N 比
质量分数/%	14	26	39	12	37	16

1.1.2 化学试剂

试验所用主要试剂: $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaOH 和 HCl ,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产.

1.2 主要仪器

台式恒温振荡器(HZ-9201K),太仓市科教器材厂生产;台式低温离心机(L-550),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司生产;分光光度计(722S),上海

精密科学仪器有限公司生产; pH 计(MP120 型), 梅特勒-托利多国际股份有限公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附动力学过程与等温吸附

称取 0.50 g 发酵稻壳置于系列 100 mL 离心管中, 分成 4 组, 其中 2 组(A)加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 或 S^{2-} 溶液 50 mL, 另外 2 组(B)分别加入 10、30、50、100、150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 或 10、30、50、80、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ S^{2-} 溶液 50 mL, 放入恒温振荡器中, 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、25℃条件下振荡。对于前者(A)分别在反应 0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00 h 取样离心过滤, 测定滤液中 Fe^{2+} 或 S^{2-} 浓度(c_t); 对于后者(B)反应 3 h 取样并静置过夜后, 离心过滤测定滤液中 Fe^{2+} 或 S^{2-} 的浓度(c_e)。采用的离心速率为 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 离心时间 10 min。此外, 为了控制吸附过程 Fe^{2+} 或 S^{2-} 可能被氧化, 本研究在上述吸附反应过程通过氮气钢瓶使振荡器箱体中一直充满氮气。

1.3.2 吸附体系环境条件对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的影响

称取 0.50 g 发酵稻壳置于系列 100 mL 离心管中, 分成 3 组, 其中 2 组均分别加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 或 S^{2-} 标准溶液 50 mL, 之后一组在 15、25、35、45℃下反应, 一组分别加入用 HCl 和 NaOH 溶液调节反应体系初始 pH 于 1.00 ~ 12.00 下反应; 另外一组加入 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 和 0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 的电解质溶液 50 mL(溶液中含 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 或 S^{2-}); 之后均在 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 3.00 h, 静置过夜, 最后 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 过滤, 测定滤液中 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的浓度(c_e), 得到吸附体系的不同环境温度下、不同 pH 及不同离子强度下发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附量。此外, 上述吸附反应过程通过氮气钢瓶使振荡器箱体中一直充满氮气, 控制吸附过程 Fe^{2+} 或 S^{2-} 可能发生的氧化。

1.3.3 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸

(1) 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 材料的制备

称取 0.50 g 发酵稻壳置于若干个 100 mL 离心管中, 分别加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 或 S^{2-} 溶液 50 mL, 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、25℃条件下振荡 3 h。静置过夜, 离心后取上清液分析化验, 测定 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的浓度($c_{\text{e解}}$), 计算出发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的量。上述吸附反应过程通过氮气钢瓶使振荡器箱体中一直

充满氮气, 控制吸附过程 Fe^{2+} 或 S^{2-} 可能发生的氧化。将离心后的发酵稻壳用去离子水洗涤 3 ~ 5 次, 每次离心后弃去溶液, 将洗涤好的发酵稻壳真空干燥, 获得发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 材料, 放入真空袋, 抽真空, 置于真空干燥器待用。

(2) 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸动力学过程及解吸剂体系环境对解吸的影响

称取若干份上述发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 材料, 每份 0.10 g 发酵稻壳置于若干个 25 mL 离心管中, 分成三组, 第一组每个试管中加入 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 10 mL, 第二组分别加入用 HCl 和 NaOH 溶液调节反应初始 pH 分别为 1.00 ~ 12.00 的 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 10 mL, 第三组分别加入 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 和 0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液 10 mL, 均于 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、25℃条件下振荡。对于第一组反应 0.25、0.5、2、3、4、5 h 分别取样, 离心过滤, 测定解析后滤液中 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的浓度($c_{\text{解}}$)。对于第二和第三组取样并静置过夜后, 离心过滤, 测定解吸后滤液中 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的浓度($c_{\text{e解}}$)。采用的离心速率为 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 离心时间 10 min。上述解吸反应过程通过氮气钢瓶使振荡器箱体中一直充满氮气, 控制解吸过程 Fe^{2+} 或 S^{2-} 可能发生的氧化。

1.4 测定方法

亚铁测定采用邻菲罗啉分光光度法^[10], 硫离子测定采用对氨基二甲基苯胺光度法^[11], 发酵稻壳的主要化学组成测定采用常规方法获得^[10]。

1.5 吸附量、吸附率、解析量、和解析率

吸附效果通常用吸附量 q 和吸附率 η 表示, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附量 q 和吸附率 η 计算如下:

$$q = \frac{(c_0 - c_t) \times v}{m} \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \frac{(c_0 - c_e) \times 100}{c_0} \quad (2)$$

式中, q 为单位质量吸附剂所吸附的吸附质的质量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_0 为溶液中离子初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_t 为吸附后溶液中 t 时刻离子剩余浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 为溶液中离子吸附平衡时浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; v 为吸附反应液体积, mL, m 为吸附剂的质量, g; η 为吸附率, %。

解析效果通常用解析量 $q_{\text{解}}$ 和解吸率 $\eta_{\text{解}}$ 表示, 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸量 $q_{\text{解}}$ 和吸附率 $\eta_{\text{解}}$ 计算如下:

$$q_{\text{解}} = \frac{(c_{t\text{解}} \text{ 或 } c_{e\text{解}}) \times v_{\text{解}}}{m_{\text{解}}} \quad (3)$$

$$\eta_{\text{解}}(\%) = \left(\frac{q_{\text{解}}}{q} \right) \times 100 \quad (4)$$

式中, $q_{\text{解}}$ 为单位质量解吸剂所解吸的物质质量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $c_{e\text{解}}$ 为解吸平衡后溶液中离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{t\text{解}}$ 为解吸附后溶液中 t 时刻离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $v_{\text{解}}$ 为解吸反应液体积 mL ; $m_{\text{解}}$ 为解吸剂 (吸附态发酵稻壳) 的质量, g ; q 为解吸前解吸剂所吸附的物质质量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\eta_{\text{解}}$ 为解吸率, %.

1.6 数据处理

上述试验均为 3 重复, 所得数据采用 Microsoft Excel (2007) 软件进行平均值和标准差计算, 采用 DPS 7.0 软件对数据进行统分析.

发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 不同时间下的吸附结果采用以下模型分析: ①一级动力学方程, $\ln Q_t = \ln Q_e + Bt$; ②Elovich 方程, $Q_t = A + B \ln t$; ③双常数方程, $\ln Q_t = A + B \ln t$. 式中, t 为时间, min , Q_t 为 t 时刻的累积吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; A 、 B 为动力学方程的参数.

等温吸附结果采用以下模型分析: ①Langmuir

等温式, $c_e/q_e = 1/(K \cdot q_m) + c_e/q_m$, 式中, q_m 为理论饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, K 为表征吸附表面强度的常数; ②Freundlich 等温式, $q_e = K_f c_e(1/n)$, 吸附系数 K_f 表示吸附能力的强弱, n 为等温吸附常数.

2 结果与讨论

2.1 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附动力学特征

由图 1 可知, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 在吸附反应初始阶段, 即 0.20 h 内, 是一快反应过程, 0.20 h 时, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附率达到约 83.12%, 之后吸附率随时间缓慢增加 (0.20 ~ 2.00 h), 吸附反应 3.00 h 后达到吸附平衡, 此时发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附率分别达到 89.83%. 而发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附, 在吸附反应初始阶段 (0.00 ~ 1.00 h) 也是一快反应过程, 吸附容量随吸附时间呈直线上升, S^{2-} 的吸附率在 1.00 h 就已达 97.68%. 随着吸附时间的延长, 吸附速率逐渐减慢, 吸附反应 3.00 h 后, 吸附基本达到平衡, 其对 S^{2-} 的吸附率达到 98.62%. 因此本研究选择 3.00 h 为发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附平衡时间.

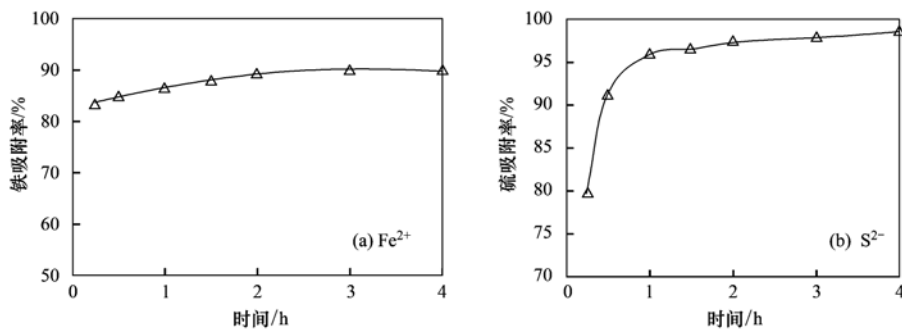


图 1 吸附时间对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 吸附率的影响

Fig. 1 Effect of adsorption time on adsorption rates of Fe^{2+} and S^{2-}

为了了解发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附动力学过程, 采用一级动力学方程①、Elovich 方程②和双常数方程③对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 随时间的变化进行拟合, 结果见表 2. 从中可知, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 吸附的拟合相关系数 r 顺序为② > ③ > ①, 发酵稻壳对 S^{2-} 吸附的拟合相关系数 r 顺序为② > ③ > ①, 表明发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 吸附的动力学特征可用 Elovich 方程描述, Elovich 方程对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的动力学过程拟合的相关系数 r 分别为 0.912 1 和 0.901 1. 发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的动力学过程与 Elovich 方程具有较高的相关性, 说明该吸附属于非均相的扩散过程^[12].

表 2 不同动力学方程对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的拟合回归系数 (r)

Table 2 Regression coefficient of fermented rice husk adsorb Fe^{2+} and S^{2-} under different kinetic equations

吸附类型	一级动力学方程 $\ln Q_t = \ln Q_e + Bt$	Elovich 方程 $Q_t = A + B \ln t$	双常数方程 $\ln Q_t = A + B \ln t$
发酵稻壳- Fe^{2+}	0.646 2	0.912 1	0.893 7
发酵稻壳- S^{2-}	0.475 1	0.901 1	0.787 5

Elovich 方程的一般表达式为: $dQ/dt = \alpha \exp(-\beta Q)$, 式中, Q 为 t 时刻的吸附量, α 和 β 是常数, 对其积分求得: $Q = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$, 方程可简写成 $Q_t = A + B \ln t$, 式中斜率是影响吸附速率相关因

子的反映, α 是与吸附反应初始速率正相关的常数, β 是脱附常数, 与吸附反应相关的速度因子, 其值大小与反应速度呈负相关^[13]. 经拟合, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 吸附的 Elovich 方程参数 α 和 β 见表 3. 从中可知, α 值显示发酵稻壳对 Fe^{2+} 吸附的 α 显著大于对 S^{2-} 的吸附的 α , 意味着对 Fe^{2+} 吸附的初始速度显著大于对 S^{2-} 的吸附, 这一结果在图 1 中也

表 3 Elovich 方程及参数

Table 3 Elovich equation and its parameter

吸附类型	Elovich 方程	参数	
		α	β
发酵稻壳- Fe^{2+}	$Q_t = 1\,749.4 + 95.342 \ln t$	8.87×10^9	0.010 5
发酵稻壳- S^{2-}	$Q_t = 1\,704.6 + 148.28 \ln t$	1.46×10^7	0.006 7

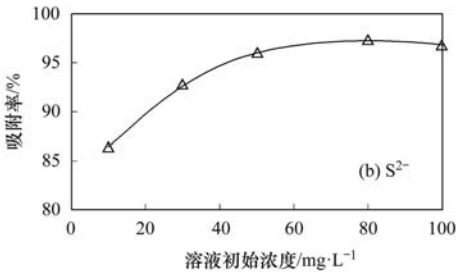
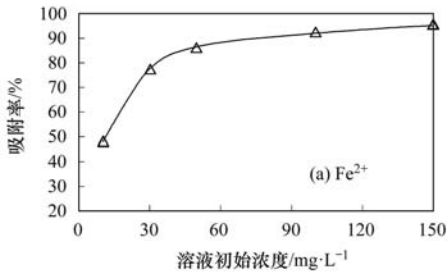


图 2 初始浓度对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附率的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration on adsorption rates of Fe^{2+} and S^{2-}

上述结果表明初始溶液质量浓度是影响吸附作用的主要因素之一: 首先, 溶液质量浓度越高, 可供吸附的吸附质越多; 其次, 溶液质量浓度越高, 溶液本体与吸附剂外表面液膜之间的浓度差越大, 导致吸附质向吸附剂表面迁移的动力增大^[14,15]. 因此, 增大溶液浓度有利于提高吸附剂的吸附能力.

Langmuir 方程和 Freundlich 方程是描述等温吸附过程的重要模型之一^[16~19], 有研究表明, 多数的物理吸附是多分子层的, 在浓度较大的情况下会不遵循 Langmuir 方程, 如果覆盖度较小, 吸附热变化不大时能较好地与此方程相符^[16~19]. 通过 Langmuir 方程可得到吸附质的最大吸附量. 用

Langmuir 等温吸附曲线对发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 吸附随 Fe^{2+} 和 S^{2-} 初始浓度的变化进行拟合, 结果见图 3. 用 Freundlich 等温吸附曲线对发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 吸附随 Fe^{2+} 和 S^{2-} 初始浓度的变化进行拟合, 结果见图 4. 由图 3 和图 4 可知, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 等温吸附过程用 Langmuir 方程拟合的相关系数均 < 0.90 , 相关系数 R^2 分别为 0.838 7 和 0.847 8, 拟合度较差. 而用 Freundlich 拟合发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 等温吸附过程呈显著相关 ($r^2 > 0.90$), 相关系数 R^2 分别为 0.965 1 和 0.936 6. 可见发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 等温吸附过程可较好地用 Freundlich 曲线进行描述, 而不

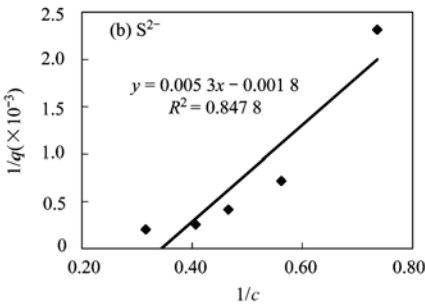
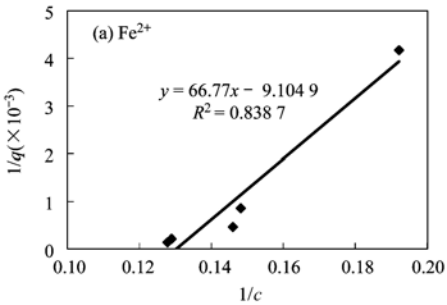


图 3 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的 Langmuir 等温吸附方程拟合曲线

Fig. 3 Langmuir absorption isotherm of Fe^{2+} and S^{2-}

能用 Langmuir 方程进行描述. Freundlich 拟合发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 等温吸附过程相关参数见表 4. 由表 4 可知, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 等温吸附

过程 Freundlich 方程拟合所得参数 n 都小于 1, 表明发酵稻壳对溶液中 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附过程均为非优惠型吸附.

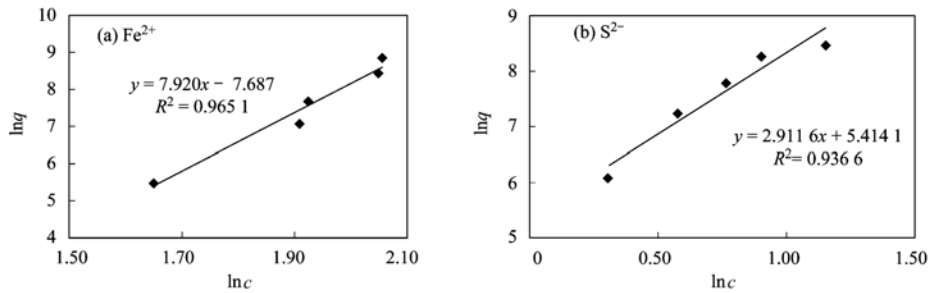


图 4 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的等温吸附 Freundlich 拟合曲线

Fig. 4 Freundlich absorption isotherm of Fe^{2+} and S^{2-}

表 4 Freundlich 方程及其参数

Table 4 Freundlich equation and its parameter

吸附类型	参数 K_f	参数 n	相关系数 r^2	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
发酵稻壳- Fe^{2+}	4.59×10^{-4}	0.126	0.965 1	19.05
发酵稻壳- S^{2-}	224.55	0.343	0.936 6	-13.42

发酵稻壳吸附剂对 Fe^{2+} 或 S^{2-} 溶液的吸附作用可分为^[17-20]: ① 离子交换吸附. 此吸附又称为非专属吸附, 指 Fe^{2+} 或 S^{2-} 通过与发酵稻壳吸附的其它离子发生交换作用, 离子交换吸附的离子在一定条件下可以释放出来. ② 配位吸附. 此吸附又称为专属吸附, 指离子作为 Fe^{2+} 或 S^{2-} 配位体与发酵稻壳表面的 $\text{Si}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{P}-\text{O}$ 等发生配位或配体交换而保持在吸附剂表面的吸附, 难以被其他离子所代换, 这一过程是化学力的作用, 也称作化学吸附.

吸附自由能 ΔG 是吸附驱动力的表现, $\Delta G = -RT\ln K_f$, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 或 S^{2-} 吸附自由能 ΔG 计算结果见表 4, 从中可知, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 吸附的 ΔG 为 $19.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明供试发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 的过程为非自发反应, 反应较稳定; 而发酵稻壳对 S^{2-} 吸附的 ΔG 分别为 $-13.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明供试

发酵稻壳吸附 S^{2-} 离子的过程为自发反应. 从而推断发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附主要为配位吸附, 而对 S^{2-} 的吸附主要为阴离子交换吸附.

2.3 不同环境因素对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的影响

2.3.1 温度对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的影响

由图 5 可知, 当温度由 15°C 升到 35°C 时, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附率随温度的升高而增大. 当温度大于 35°C 时, 温度对吸附率的影响不大, 趋于平衡. 而发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附率随温度的升高一直呈缓慢增大趋势. 随着温度的变化, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 以及发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附率的变化范围分别是 $87.51\% \sim 91.46\%$ 、 $95.16\% \sim 97.55\%$. 温度的变化对吸附效率的影响并不大, 这表明, 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附受温度的影响较小, 说明若应用到土壤改良将不易受到季节变化的影响.

温度对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 过程中的颗粒外部扩散阶段和颗粒内部扩散阶段都有影响, 首先, 吸附质需要克服吸附剂颗粒周围液膜的阻力扩散到吸附剂的外表面, 然后才能向细孔深处扩散. 当温度升高时, 不仅使离子克服吸附剂表面液膜阻力的

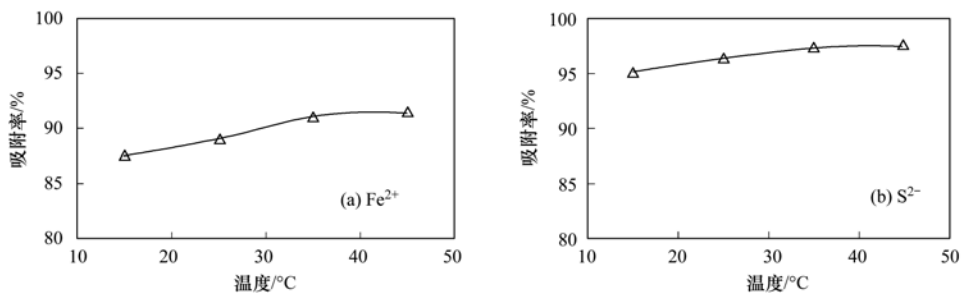


图 5 环境温度对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 吸附率的影响

Fig. 5 Effect of environmental temperature on adsorption rates of Fe^{2+} and S^{2-}

能力增强,而且有利于吸附剂表面吸附的离子沿其微孔向其内部迁移,使可供使用的表面吸附位增多^[17~20]. 同时,溶液中吸附剂对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附必然伴随着对水分子的脱附,水分子脱附产生的熵值增加,且量大于 Fe^{2+} 和 S^{2-} 被吸附的熵值减少量,使得整个体系的熵变为正值. 物理吸附作用通常是放热反应,吸附量随温度的降低而增加;化学吸附作用通常是吸热过程,吸附量随温度的增高而增加^[19~22]. 升高温度有利于发酵稻壳和吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 作用的进行,说明该吸附过程在一定程度上受化学吸附控制.

2.3.2 体系 pH 对对发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的影响

pH 值是影响离子吸附的重要因素之一,它决定溶液中离子的存在形式,吸附剂表面的羟基解离及表面电荷等^[23]. 由图 6 可知,当溶液 pH 值从 1.76 增加到 3.39 时,稻壳对 Fe^{2+} 的吸附率逐渐上升,pH 值 > 7.57 时随着 pH 的增加吸附率又逐步降低,pH 为 5 左右时还出现一个小的低谷. 总体而言,不同 pH 下,发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附率在 80% ~ 90% 之间变动,说明发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附具有一定的 pH 适应性. 造成上述结果原因可能是:在 pH 值较低时,稻壳表面的官能团大部分被质子化,从而对 Fe^{2+} 的吸附量下降,并且体系中大量的 H_3O^+ 会与 Fe^{2+} 竞争吸附位点,导致稻壳对 Fe^{2+} 的吸附能力下

降;在较高 pH 值条件下,稻壳表面的官能团去质子化,而且大部分带有负电荷,与带正电荷的 Fe^{2+} 具有强烈的引力作用,因此 Fe^{2+} 吸附率升高;继续提高溶液 pH 值,少量 Fe^{2+} 会水解生成氢氧化铁沉淀,沉积在稻壳表面,使吸附活性位点受到影响,或者可能出现带负电荷的铁羟合配离子,与同电荷的稻壳官能团发生相斥作用,从而导致稻壳对 Fe^{2+} 的吸附能力下降^[4].

同时由图 6 可知,溶液的 pH 值变化对发酵稻壳吸附 S^{2-} 的具有一定的影响,当溶液 pH 值从 1.76 增加到 3.39 时,发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附率略有上升之后随着 pH 的增加吸附率区域平稳,吸附率保持在 92.00% 以上,说明发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附具有较高的 pH 适应性. 原因可能是,在 pH 值较低时, H^+ 可能会阻碍活性基团的解离,致使吸附位点减少,从而 S^{2-} 的吸附率相对低一些,之后随着 pH 增加,发酵稻壳表面活性基团的解离能力获得加强,配体交换作用增加,促使 S^{2-} 的吸附率升高, S^{2-} 的吸附率达到较高水平. 之后继续随着 pH 的升高,一方面促进了发酵稻壳表面的活性基团的解离,表面带负电增加,从而增强了与 S^{2-} 电荷互斥作用,增加了吸附的阻力,同时也加强了 OH^- 与 S^{2-} 的吸附竞争,从而导致发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附维持在一个平稳状态.

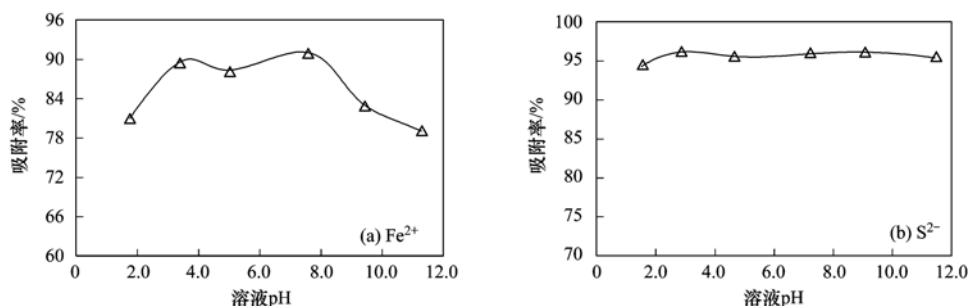


图 6 pH 对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 吸附率的影响

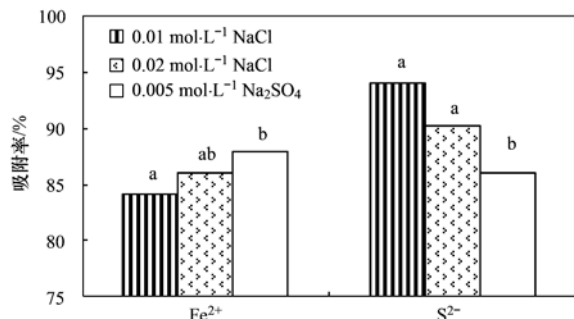
Fig. 6 Effect of pH on adsorption rates of Fe^{2+} and S^{2-}

2.3.3 离子强度对吸附的影响

由图 7 可知,发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附率随着离子强度的增大而增大,吸附率由 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 中的 84.49% 升到 0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 中的 87.98%. 而发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附去除率都随着离子强度的增大而减小,吸附率由 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 中的 93.91% 降到 0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 中的 86.01%,这主要是由于发酵稻壳吸附固定 Fe^{2+} 和 S^{2-} 方式不同之故. 离子强度对吸附的影响是判断

吸附为专属吸附还是非专属吸附的重要依据,吸附行为中不受离子强度影响或随离子强度增大而增大的是因为发生内层配位及专属吸附之故,而把吸附量随着溶液离子强度增加而趋于减少则是因为形成的是外层络合物之故,即简单的作为相反电荷被静电吸附在扩散层^[24]. 由此可见,发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附随离子强度增大而增大(图 7),表明发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附作用以专属吸附为主,表面络合作用形成内层配合物为主^[25],这是因为发酵稻壳表面可

提供大量的活性基团,如 $\text{Si}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{P}-\text{O}$ 等,吸附过程中可与 Fe^{2+} 发生络合作用.而发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附去除率却都随着离子强度的增大而减小(图7),表明发酵稻壳对 S^{2-} 的吸附主要为外层络合吸附.



图中不同字母表示不同离子强度下差异显著($P < 0.05$)

图7 离子强度对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 吸附率的影响

Fig. 7 Effect of ionic strength on adsorption rates of Fe^{2+} and S^{2-}

2.4 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 稳定性特征

2.4.1 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 解吸动力学特征

图8可知,解吸曲线呈现不同的转折点说明发

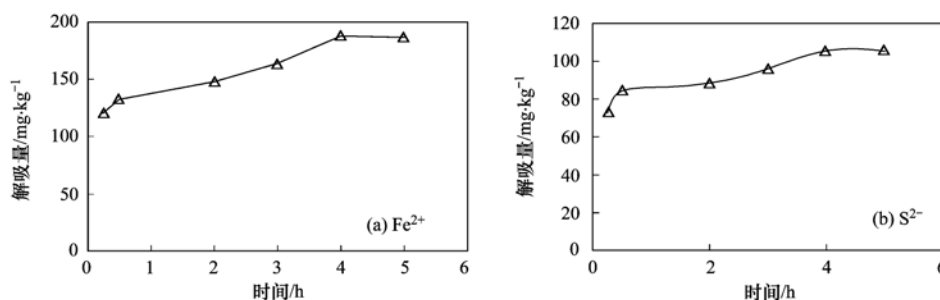


图8 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸动力学特征

Fig. 8 Desorption kinetics of the absorbed Fe^{2+} and S^{2-} of fermented rice husk

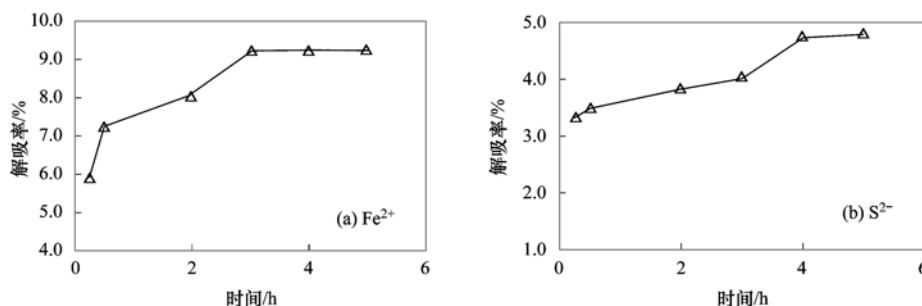


图9 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸率随时间变化关系

Fig. 9 Relationship between time and desorption of absorbed Fe^{2+} and S^{2-} of fermented rice husk

2.4.2 体系pH对吸附稳定性的影响

图10是发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸率随体系pH变化,从中可知,除初始pH为1.34时发酵稻壳对 Fe^{2+} 的解吸率达到7.98%外,之后随pH

升高,解吸率逐步下降,pH > 3之后,发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 的解吸率均在7.00%以下,表明不同pH下发酵稻壳吸附的 Fe^{2+} 比较稳定,不易解吸,进一步证明,发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附以内层配位及专属吸

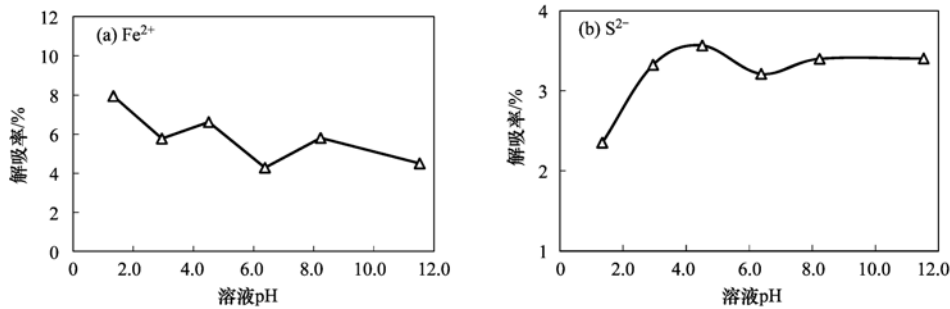


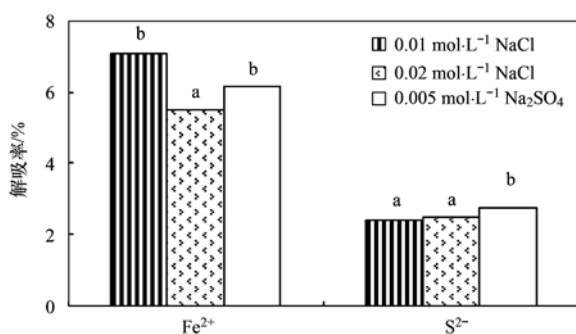
图 10 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸率随体系 pH 变化

Fig. 10 Relationship between pH and desorption of absorbed Fe^{2+} and S^{2-} of fermented rice husk

附为主. 而发酵稻壳吸附态 S^{2-} 的解吸率随体系 pH 变化较小, 虽然在 pH 从 1.8 升至 4.0 时, S^{2-} 解吸量有所上升, 但解吸量也只是从 2.35% 升至 3.56%, 之后随着 pH 的升高, 解析率维持在 3.50% 左右, 可见 pH 对发酵稻壳吸附态 S^{2-} 的解吸影响很小. 由此预见, 若在常见的自然土壤 pH 条件下, 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 均具有较好的稳定性.

2.4.3 离子强度对吸附稳定性的影响

图 11 是发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸率随体系离子强度的变化, 从中可知, 不同离子强度下, 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸率分别为 4.48% ~ 5.49% 和 2.39% ~ 2.74%. 可见虽然解析体系不同的离子强度对发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸有不同的影响, 但影响很小. 这进一步表明发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 均具有较好的稳定性, 也说明发酵稻壳具有应用于冷浸田 Fe^{2+} 和 S^{2-} 毒害土壤改良的潜力和前景.



图中不同字母表示不同离子强度下差异显著 ($P < 0.05$)

图 11 发酵稻壳吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的解吸率随体系离子强度的变化

Fig. 11 Relationship between ionic strength and desorption of absorbed Fe^{2+} and S^{2-} of fermented rice husk

3 结论

(1) 发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附在 3 h 时均

达到平衡, 属于非均相的扩散过程, 吸附动力学特征用 Elovich 方程表征最佳.

(2) 发酵稻壳对溶液中 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的吸附过程为非优惠型吸附, Freundlich 方程可较好描述发酵稻壳对 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的等温吸附过程, 线性显著相关 ($r^2 > 0.90$). 发酵稻壳对 Fe^{2+} 吸附的 ΔG 为 $19.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为非自发反应, 吸附主要为配位吸附; 发酵稻壳对 S^{2-} 吸附的 ΔG 为 $-13.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为自发反应, 吸附主要为阴离子交换吸附.

(3) 发酵稻壳吸附 Fe^{2+} 和 S^{2-} 过程是一吸热过程, 升高温度有利于吸附的发生. 发酵稻壳对 Fe^{2+} 的吸附以内层配位为主, 对 S^{2-} 的吸附以外层络合为主, 进行的吸附作用及形成的吸附态 Fe^{2+} 和 S^{2-} 均具有较大的环境适应性和稳定性, 可作为 Fe^{2+} 和 S^{2-} 良好的吸附固定材料.

参考文献:

- [1] 吕军. 土壤改良学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2011.
- [2] 丁明. 稻壳硅及其应用[J]. 安徽化工, 1998, (4): 31-36.
- [3] 贾娜娜, 方为茂, 赵红卫, 等. 谷壳对水中 Cr(VI) 离子的生物吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(2): 110-121.
- [4] 陈云嫩, 丁元春. 谷壳对水中镉离子的吸附动力学及热力学研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(7): 3190-3192.
- [5] Ajmal M, Rao R A K, Anwar S, et al. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater[J]. Bioresource Technology, 2003, 86(2): 147-149.
- [6] 聂锦霞, 陈云嫩, 陈明. 谷壳对水中铜离子的吸附热力学及动力学研究[J]. 江西有色金属, 2008, 22(4): 35-38.
- [7] Krishnani K K, Meng X G, Christodoulatos C, et al. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3): 1222-1234.
- [8] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(5): 472-476.
- [9] 廖敏, 柴娟娟, 陈娜. 冷浸田亚铁毒害控制剂及其制备法和用法[P]. 中国发明专利: ZL201210157371.1, 2014-4-16.

- [10] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2010.
- [11] 奚旦立, 孙裕生. 环境监测 [M]. (第四版). 高等教育出版社, 2010.
- [12] 朱跃刚, 陈仁民, 李灿华, 等. 钢渣吸附剂在废水处理中的应用[J]. 武钢技术, 2007, **45**(3): 35-38.
- [13] 聂强. 类质同晶晶体化合物的分离过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [14] 赵桂瑜, 周琪, 谢丽. 钢渣吸附去除水溶液中磷的研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2007, **35**(11): 1510-1514.
- [15] 刘娟, 陈迪云, 张静, 等. 铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2889-2894.
- [16] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [17] Haloi N, Sarma H P, Chakravarty P. Biosorption of Lead (II) from water using heartwood charcoal of *Areca catechu*: equilibrium and kinetics studies [J]. Applied Water Science, 2013, **3**(3): 559-565.
- [18] Maszkowska J, Wagil M, Mioduszevska K, et al. Thermodynamic studies for adsorption of ionizable pharmaceuticals onto soil [J]. Chemosphere, 2014, **111**: 568-574.
- [19] Yao Z Y, Qi J H, Wang L H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **174**(1-3): 137-143.
- [20] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1678-1685.
- [21] 梁丽萍. 秸秆类生物吸附剂的制备及其对溶液中六价铬的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
- [22] 张晓峰, 陈迪云, 彭燕, 等. 丁二酸改性茶油树木屑吸附铀的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1686-1693.
- [23] 吴萍萍. 不同类型矿物和土壤对铀的吸附-解吸研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- [24] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响[J]. 土壤学报, 2003, **40**(6): 845-851.
- [25] 吴萍萍, 曾希柏, 李莲芳, 等. 离子强度和磷酸盐对铁铝矿物及土壤吸附 As (V) 的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2012, **31**(3): 498-503.

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology	LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)
Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM _{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer	CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (3554)
Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne PM _{2.5} in Chengdu City	YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (3566)
Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning	HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (3573)
Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing	CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, <i>et al.</i> (3582)
Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction	ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (3590)
Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors	YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, <i>et al.</i> (3596)
Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kitchen Waste in China	ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3603)
Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3611)
Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images	WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3620)
Porewater Dissolved Methane in <i>Cyperus malaccensis</i> Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary	YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, <i>et al.</i> (3633)
Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City	CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, <i>et al.</i> (3641)
Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservoir	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, <i>et al.</i> (3649)
Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, <i>et al.</i> (3662)
Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes	WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (3674)
Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance	LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)
Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater	WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (3691)
Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou	DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (3697)
Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination	YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, <i>et al.</i> (3706)
Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (3715)
Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers	WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (3720)
Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network	JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)
Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater	ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3738)
Efficacy of A ² /O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling	WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, <i>et al.</i> (3743)
Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitrification-ANAMMOX Process with Reflux System	LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, <i>et al.</i> (3749)
Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures	LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, <i>et al.</i> (3756)
2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway	SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, <i>et al.</i> (3764)
Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3771)
Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage	LU Lei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (3778)
Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3786)
Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes	LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, <i>et al.</i> (3794)
Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H ₂ O ₂ -Alkaline Process	JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3801)
Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain	DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, <i>et al.</i> (3809)
Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain	QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (3816)
Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3825)
Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China	FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3832)
Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils	SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (3839)
Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment	JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, <i>et al.</i> (3845)
Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants	CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, <i>et al.</i> (3852)
Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes <i>Potamogeton crispus</i>	SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, <i>et al.</i> (3860)
Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3866)
Application of Whole-cell Biosensor ADPI _p WHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment	TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, <i>et al.</i> (3872)
Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring	GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, <i>et al.</i> (3878)
Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish	LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, <i>et al.</i> (3884)
Acute Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to <i>Daphnia carinata</i>	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)
Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions	XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, <i>et al.</i> (3896)
Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater	GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, <i>et al.</i> (3906)
Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components	LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, <i>et al.</i> (3913)
Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (3918)
Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications	DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (3926)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年10月15日 第36卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 10 Oct. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行