

百方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.6  
第40卷 第6期

目次

北京城区大气金属元素干湿沉降特征 ..... 张国忠, 潘月鹏, 田世丽, 王永宏, 熊秋林, 李广, 顾梦娜, 吕雪梅, 倪雪, 何月欣, 黄威, 刘博文, 王跃思 (2493)

北京城郊 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价 ..... 徐静, 李杏茹, 张兰, 陈曦, 杨阳, 刘水桥, 赵清 (2501)

上海城区二次气溶胶的形成: 光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响 ..... 高杰, 乔利平, 楼晟荣, 严茹莎, 周敏, 刘瑜存, 冯加良, 黄丹丹 (2510)

天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析 ..... 徐虹, 肖致美, 陈魁, 李立伟, 杨宁, 高璟赞, 李源, 孔君, 毕温凯, 邓小文 (2519)

典型非金属矿物制造工艺过程源成分谱特征 ..... 赵雪艳, 于高峰, 王信梧, 张向炎, 殷宝辉, 刘盈盈, 王歆华, 杨文, 赵若杰 (2526)

垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征 ..... 余卓君, 吴建会, 张裕芬, 张进生, 冯银厂, 李蒲 (2533)

天津市春季样方法道路扬尘碳组分特征及来源分析 ..... 马妍, 姬亚芹, 国纪良, 赵静琦, 李越洋, 王士宝, 张蕾 (2540)

霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测 ..... 杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 于兴娜, 李艳伟, 安俊琳, 赵秀勇, 李岩, 王梓航, 吴尚 (2546)

宁东能源化工基地大气 PM<sub>2.5</sub> 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险 ..... 刘攀亮, 剧媛丽, 毛满萱, 黄韬, 高宏, 马建民 (2556)

2014 ~ 2016 年间郑州市控制 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 污染的健康效益评估 ..... 韩士杰, 王佳, 燕启社, 杨留明, 赵庆炎, 王申博, 李晨, 张轶舜, 张瑞芹 (2565)

1990 ~ 2017 年中国地区气溶胶光学厚度的时空分布及其主要影响类型 ..... 刘莹, 林爱文, 覃文敏, 何利杰, 李霄 (2572)

北京春季一次霾-沙天气污染特性与成因分析 ..... 王耀庭, 李青春, 郑祚芳, 窦有俊 (2582)

江苏省内河船舶大气污染物排放清单及特征 ..... 徐文文, 殷承启, 许雪记, 张玮 (2595)

亚热带稻区大气 NO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> 及硝态氮污染特征及干湿沉降 ..... 欧阳秀琴, 王波, 沈健林, 朱潇, 王杰飞, 李勇, 吴金水 (2607)

长江源区降水氢氧稳定同位素特征及水汽来源 ..... 汪少勇, 王巧丽, 吴锦奎, 何晓波, 丁永建, 王利辉, 胡召富 (2615)

基于高山湖泊沉积记录的贵州北部大气重金属污染历史重建 ..... 梁梦瑶, 刘恩峰, 张恩楼, 纪明, 李小林 (2624)

青岛 4 个海水浴场微塑料的分布特征 ..... 罗雅丹, 林千惠, 贾芳丽, 徐功娣, 李锋民 (2631)

鄱阳湖湿地候鸟栖息地微塑料污染特征 ..... 刘淑丽, 简敏菲, 周隆胤, 李文华, 吴希恩, 饶丹 (2639)

三峡库区消落带土壤溶解性有机质溯源: 基于氮/碳比值的线性双端元源负荷分析 ..... 江韬, Joeri Kaal, 梁俭, 刘江, 张耀玲, 王定勇, 魏世强, 赵铮 (2647)

水生生物光合作用对雪玉洞岩溶水体中 CDOM 的影响 ..... 范佳鑫, 蒋勇军, 贺秋芳, 王家楠, 何瑞亮, 张彩云, 马丽娜, 汪睿容 (2657)

水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示 ..... 张雅, 苏春利, 马燕华, 刘伟江 (2667)

崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评价 ..... 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯 (2675)

云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析 ..... 张勇, 郭纯青, 朱彦光, 于爽 (2686)

鄱阳湖流域多尺度 C、N 输送通量及其水质参数变化特征 ..... 陆瑶, 高扬, 贾珺杰, 宋贤威, 陈世博, 马明真, 郝卓 (2696)

合流制面源污染传输过程与污染源解析 ..... 房金秀, 谢文霞, 朱玉玺, 沈雷, 马玉坤, 李佳, 姜智绘, 李叙勇, 赵洪涛 (2705)

强化浅基质层干植草沟对道路径流的脱氮效果 ..... 段进凯, 李田, 张佳炜 (2715)

水源水库暴雨径流过程水体锰的迁移及其影响 ..... 邓立凡, 黄廷林, 李楠, 李凯, 吕晓龙, 毛雪静 (2722)

巢湖十五里河沉积物磷吸附潜力及对外源碳的响应 ..... 李如忠, 鲍琴, 张瑞钢, 陈志 (2730)

金盆水库沉积物磷的来源及分布特征 ..... 毛雪静, 黄廷林, 李楠, 徐金兰, 苏露, 吕晓龙, 邓立凡 (2738)

水库水体热分层的水质及细菌群落分布特征 ..... 王禹冰, 王晓燕, 庞树江, 杨晓明, 刘洋 (2745)

不同水温分层水库沉积物间隙水营养盐垂向分布与细菌群落结构的关系 ..... 王慎, 张思思, 许允, 官卓宇, 杨正健, 刘德富, 马骏 (2753)

表面流人工湿地长期运行后的底泥营养盐累积特征与释放规律 ..... 朱伊梦, 姜翠玲, 朱立琴, 杜观超, 高旭, 陈红卫, 李峰东, 张海阔, 张雪, 秦文凯, 李一平 (2764)

针铁矿改性生物炭对砷吸附性能 ..... 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 商建英, 陈冲, 瞿婷 (2773)

改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制 ..... 史月月, 单锐, 袁浩然 (2783)

厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性 ..... 闫欢沙, 许振钰, 金春姬, 邵梦雨, 郭亮, 赵阳国 (2793)

污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除 ..... 王小东, 王子文, 陈明飞, 王燕, 王硕, 李激 (2800)

碱度对沸石序批式反应器亚硝化的影响 ..... 王瑞鑫, 陈婧, 汪晓军, 胡浩林, Karasuta Chayangkun (2807)

活性污泥物理结构对呼吸过程的影响 ..... 郭耀, 李志华, 杨成建, 王慧娟, 李亚明, 姜阳 (2813)

好氧颗粒污泥处理畜禽养殖沼液污染物的特性 ..... 廖杰, 叶嘉琦, 曾志超, 刘琳, 徐开钦, 刘超翔 (2821)

快速城市化区河流温室气体排放的时空特征及驱动因素 ..... 刘婷婷, 王晓锋, 袁兴中, 龚小杰, 侯春丽 (2827)

生物炭对潜流人工湿地污染物去除及NO<sub>x</sub>排放影响 ..... 邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 方丹丹, 陈玉成, 杜刚 (2840)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田N<sub>2</sub>O排放的影响及其微生物机制 ..... 吴杰, 李志琳, 徐佳迎, 王珏, 蒋静艳 (2847)

不同施氮水平对紫花苜蓿草地土壤呼吸和土壤生化性质的影响 ..... 胡伟, 张亚红, 李鹏, 张鹏, 李满友, 尤璟涛, 田水泉 (2858)

典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价 ..... 何博, 赵慧, 王铁宇, 孟晶, 肖荣波, 刘胜然, 周云桥, 史斌 (2869)

西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征 ..... 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕 (2877)

基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析 ..... 白一茹, 张兴, 赵云鹏, 王幼奇, 钟艳霞 (2885)

喀斯特地区小尺度农业土壤砷的空间分布及污染评价 ..... 汪花, 刘秀明, 刘方, 唐启琳, 王世杰 (2895)

黄土高原不同植被带人工刺槐林土壤团聚体稳定性及其化学计量特征 ..... 瞿晴, 徐红伟, 吴旋, 孟敏, 王国梁, 薛蓁 (2904)

秸秆还田配施氮肥对喀斯特农田微生物群落及有机碳矿化的影响 ..... 徐学池, 苏以荣, 王桂红, 刘坤平, 胡亚军, 陈香碧, 郑小东, 何寻阳 (2912)

生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响 ..... 阴文敏, 关卓, 刘琛, 何杨, 杨飞, 唐翔宇 (2920)

稳定性同位素 DNA-SIP 示踪中性紫色土的氮氧化过程 ..... 刘天琳, 王智慧, 闫小娟, 赵永鹏, 贾仲君, 蒋先军 (2930)

纳米银和银离子对土壤中硝化微生物及其氮氧化速率的影响 ..... 伍玲丽, 张旭, 舒昆慧, 张丽, 司友斌 (2939)

农田沟道土壤中锰氨氧化(Mn-ANAMMOX)过程的探究 ..... 陈湜, 李正魁, 覃云斌, 丁帮琛, 陈志浩 (2948)

污泥四环素含量对蚯蚓堆肥中氨氧化菌群的影响 ..... 吴颖, 黄魁, 夏慧, 陈景阳 (2954)

《环境科学》征订启事(2929) 《环境科学》征稿简则(2947) 信息(2646, 2656, 2857)

# 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制

史月月<sup>1,2,3,4</sup>, 单锐<sup>1,2,3</sup>, 袁浩然<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学技术大学纳米科技学院, 苏州 215123)

**摘要:** 本文以废弃稻壳为原料, 通过不同改性方法将其制成生物炭吸附剂, 并用于水体中甲基橙 (MO) 的吸附. 通过氮吸附、X 射线衍射 (XRD)、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜分析 (SEM)、热重分析 (TG)、透射电镜 (TEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术分析了改性剂种类、浸渍比和热解温度对生物炭的物理化学性质及对 MO 吸附量的影响, 发现热解温度为 400℃, 以 ZnCl<sub>2</sub> 为改性剂, 浸渍比为 2:1 时制备的生物炭 Z2RT400 对 MO 的去除效果最好. 以 Z2RT400 为吸附剂, 探究吸附剂添加量、吸附时间、初始污染物浓度、溶液 pH 等对甲基橙吸附效果的影响, 结果表明, 饱和吸附时间为 420 min, 吸附反应的最佳 pH 为 4, 当吸附剂用量为 10 mg, 初始甲基橙浓度为 2 000 mg·L<sup>-1</sup> 时, Z2RT400 对 MO 的最大吸附量可达 1 967.72 mg·g<sup>-1</sup>; 当吸附剂添加量为 80 mg 时, 去除率最高可达 99.52%. 此外, 对吸附机制进行分析, 发现吸附等温线数据符合 Freundlich 模型, 吸附动力学数据符合拟二级动力学模型, 说明吸附以化学吸附为主, 物理吸附为辅. 因此, 废弃稻壳为原料改性制备的生物炭可作为高效的有机染料吸附剂, 并应用于水体中污染物的治理.

**关键词:** 改性; 氯化锌; 稻壳生物炭; 甲基橙 (MO); 吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2783-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201811227

## Effects and Mechanisms of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Modified Rice Shell Biochar

SHI Yue-yue<sup>1,2,3,4</sup>, SHAN Riu<sup>1,2,3</sup>, YUAN Hao-ran<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China; 4. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

**Abstract:** Waste rice shell (RS) was used for modified biochar preparation via different activation methods. The types of modifiers, impregnation ratio, and pyrolysis temperature have significant effects on the characteristics of biochar and the adsorption capacity of methyl orange (MO). The physical and chemical properties of modified biochar and MO adsorption mechanisms were analyzed by N<sub>2</sub>-adsorption, X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analyzer (TG), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The results showed that the modified biochar (named Z2RT400) prepared at 400℃ with a mass ratio of 2:1 (ZnCl<sub>2</sub>: rice shell) had the highest adsorption capacity for MO. Under the following conditions with a solution pH value of 4, adsorbent dosage of 10 mg, initial MO concentration of 2 000 mg·L<sup>-1</sup>, and reaction time of 420 min, the maximum adsorption capacity of Z2RT400 was 1 967.72 mg·g<sup>-1</sup>. When the adsorbent dosage was 80 mg, the maximum removal rate reached 99.52%. The adsorption data fitted well with the pseudo-second order kinetic model and Freundlich isotherm model, which indicates that chemical adsorption is the main adsorption mechanism and physical adsorption is the auxiliary adsorption mechanism. Therefore, the waste rice shell derived biochar can be used as a highly efficient dye adsorbent in applications such as sewage treatment.

**Key words:** modified; zinc chloride; rice husk biochar; methyl orange (MO); adsorption

随着经济的发展, 人们对印染制品的需求不断增大, 染料广泛用于纸张、皮革和纺织品的印染行业. 现阶段使用的染料大部分是含芳香环的有机盐, 易溶于水, 色度高, 多具有毒性, 难以降解, 排入水体之后, 污染水源, 危害水体生物, 印染废水的处理引起人们广泛地关注<sup>[1, 2]</sup>. 目前对印染废水的处理方式主要有电化学法、生物法和吸附法. 电化学法易操控, 但处理成本高; 生物法处理周期长, 操作要求高, 处理效果一般; 吸附法因其成本低、操作简单、使用范围广、处理效果好而被广泛应用于印染污水的处理<sup>[3]</sup>.

常用的吸附剂有以碳质为原料的各种生物炭、活性炭吸附剂和金属、非金属氧化物类吸附剂(如硅胶、氧化铝、分子筛和天然黏土等), 为了节省成本和缓解有机固体废弃物堆积造成的环境问题, 很多学者采用生物质为原料(如秸秆)制备吸附剂, 用于去除水溶液中的染料. 由于生物炭含炭量大、孔

收稿日期: 2018-11-27; 修订日期: 2018-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51776211, 51676194); 广东省科技项目(2017B040404009, 2017B040404011)

作者简介: 史月月(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为化学工程, E-mail: 2310859447@qq.com

\* 通信作者, E-mail: yuanhr@ms.giec.ac.cn

结构和表面化学官能团丰富,可被广泛地用于水体和土壤中污染物的吸附<sup>[4]</sup>.利用生物炭作为吸附剂对染料进行处理有很多报道,任晓莉等<sup>[5]</sup>用污泥制备的生物炭对偶氮染料进行吸附;季雪琴等<sup>[6]</sup>研究了秸秆生物炭对有机染料的吸附;Aboua等<sup>[7]</sup>研究了生物炭吸附甲基橙和亚甲基蓝的过程.由于纯的生物炭比表面积较小,吸附位点有限,吸附效果不够理想,很多学者对生物炭进行了改性处理以优化吸附效果,酸、碱、盐和强氧化剂是常用的改性剂<sup>[8-11]</sup>.改性可以提高吸附效率,但多数改性生物炭生产成本较高,制备过程复杂,吸附效果提升不够显著.因此,为了能将生物炭吸附剂进一步推广到工业化应用,找到安全无害,高效和成本低廉的改性方法尤其重要.

我国的稻壳资源极为丰富,对废弃稻壳进行热解制备生物炭,不仅可以实现固体废弃物资源化利用,还可以减少稻壳堆积所带来的环境问题.稻壳的热解产物孔结构和表面官能团较丰富,热解产率较高,可以被应用于水中镉和锌离子、硝酸盐等的吸附<sup>[12-15]</sup>.但关于稻壳生物炭对水溶液中染料的吸附研究鲜见报道.因此,如果对稻壳生物炭采用适当的改性手段,将会得到吸附效果好且低成本的处理染料废水的吸附剂.

甲基橙具有染料化合物主体的偶氮结构,有很强的代表性,故本实验选取甲基橙作为吸附对象,研究了不同改性生物炭对其吸附的效果.对比改性剂类型(HCl、ZnCl<sub>2</sub>和KOH),热解温度,浸渍比等条件对改性稻壳生物炭物理化学性质的影响,分析其改性机制.用制备的最优改性生物炭吸附剂为研究对象,讨论环境因素(溶液pH、吸附剂添加量、吸附时间和初始污染物浓度等)对吸附反应的影响,寻找吸附剂的最佳使用条件,最后对吸附机制进行探究,以期对稻壳废弃物的资源化利用和水体中阴离子染料的处理提供了一种经济环保高效的方法.

## 1 材料与方法

### 1.1 改性稻壳生物炭的制备

本实验所用稻壳购于广东省广州市,甲基橙、KOH、HCl和ZnCl<sub>2</sub>购于上海麦克林生化科技有限公司,纯度为分析纯.

将稻壳原料用去离子水清洗数遍,除去表面的灰尘,然后置于烘箱内,80℃烘干过夜.将烘干后的稻壳用粉碎机粉碎,过60目筛.以改性生物炭Z2RT300的制备为例(Z2代表改性剂与生物质原料的比例为2:1,T300代表制备温度为300℃):取100 mL的烧杯,加入过筛后的稻壳5 g,ZnCl<sub>2</sub>10 g,去离

子水25 mL,将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌24 h,再于80℃的烘箱里烘12 h.取烘干后的样品放入管式炉中,通入氮气,以10℃·min<sup>-1</sup>的升温速率,升温到300℃,并在300℃恒温热解120 min,将制得的改性生物炭记为Z2RT300,储存在干燥箱中.

### 1.2 生物炭的表征

采用场发射扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析生物炭表面的形貌特征;X射线衍射(XRD)分析其晶体结构;使用元素分析仪分析其元素组成;傅立叶红外光谱(FT-IR)和X射线光电子能谱(XPS)研究其官能团种类与含量,分析其吸附机制;TG-DSC分析生物质热解的过程;用紫外分光光度计在300~600 nm的范围内测试吸附反应后甲基橙的浓度,甲基橙的浓度在波长464 nm处测得<sup>[16]</sup>.

### 1.3 吸附实验

用超纯水配置浓度为2 000 mg·L<sup>-1</sup>的甲基橙溶液,稀释至所需浓度.不同改性生物炭对甲基橙吸附效果对比实验:取10 mL浓度为500 mg·L<sup>-1</sup>的甲基橙溶液于15 mL的离心管中,加入20 mg制备的生物炭吸附剂,在试管翻转仪上振荡吸附反应420 min,然后用0.22 μm的针孔滤器过滤,滤液用紫外分光光度计在300~600 nm的范围内测甲基橙的吸光度,算出其浓度.pH影响实验:取10 mL浓度为2 000 mg·L<sup>-1</sup>的甲基橙溶液,用5 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH和HCl调节pH 2~12,其余条件与上面一致.吸附剂质量的影响:向10 mL 2 000 mg·L<sup>-1</sup>的甲基橙溶液中加入10~80 mg的生物炭吸附剂,其余反应条件不变.

生物炭对甲基橙的吸附效果用吸附量( $q_e$ )和去除率( $E$ )来表示,其计算公式分别如式(1)和式(2)所示.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

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

式中, $q_e$ 为平衡时生物炭对甲基橙的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $c_0$ 为初始甲基橙溶液的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $c_e$ 为吸附平衡时甲基橙溶液的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $V$ 是甲基橙溶液的体积,mL;  $m$ 加入生物炭的质量,g;  $E$ 是去除效率,%.

### 1.4 吸附动力学和吸附等温线实验

吸附动力学实验,取10 mL初始浓度为2 000 mg·L<sup>-1</sup>的甲基橙溶液,加入20 mg的生物炭吸附剂,设置一系列反应时间梯度,从5~420 min,测量吸附后的甲基橙浓度.常用拟一级吸附动力学模型和拟二级吸附动力学模型来分析吸附过程并计算

吸附速率. 拟一级吸附动力学模型如公式(3)所示, 拟二级吸附动力学模型如公式(4)所示.

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

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

式中,  $q_t$  代表  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$  表示反应时间,  $\text{min}$ ;  $q_e$  表示平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  和  $k_2$  分别表示拟一级和拟二级动力学方程的反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$  和  $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ .

吸附等温线实验, 分别取一系列浓度梯度 (50 ~ 2 000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的甲基橙溶液 10 mL, 加入吸附剂 20 mg, 吸附时间设置为 420 min. 常用的吸附等温线模型为 Langmuir 和 Freundlich 模型, 其中 Langmuir 模型基于吸附质在吸附剂表面发生单分子层吸附, Freundlich 基于多相不均匀表面上的吸附. Langmuir 等温线模型如公式(5)所示, Freundlich 等温线模型如公式(6)所示.

$$q_e = q_m k_L c_e / (1 + k_L c_e) \quad (5)$$

$$q_e = k_F c_e n_F \quad (6)$$

式中,  $c_e$  表示吸附平衡时的吸附质甲基橙浓度;  $q_m$  表示 Langmuir 最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_L$  是 Langmuir 常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $k_F$  是吸附容量  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $n_F$  是 Freundlich 常数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭的性质

#### 2.1.1 比表面积和元素分析

不同温度下制备的生物炭的比表面积和元素含

表 1 生物炭的比表面积和元素分析

Table 1 Specific surface area and elemental analysis of biochar

项目	N/%	C/%	H/%	S/%	O/%	灰分/%	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总体孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
Z2RT300	0.140 0	20.85	2.850	0.130 0	50.81	25.22	1.652	0.004 591	7.640
Z0RT400	0.550 0	50.47	2.680	0.440 0	29.33	25.33	6.824	0.016 85	9.870
Z2RT400	0.050 0	34.84	2.270	0.880 0	35.55	26.41	3.947	0.007 541	5.560
Z2RT800	0.330 0	53.24	0.850 0	0.410 0	10.97	34.20	996.4	0.681 2	1.370
Z2RT1100	0.170 0	56.99	0.500 0	0.450 0	5.010	36.88	1 356	0.893 1	1.320

#### 2.1.2 SEM 分析

图 2 显示了不同温度制备的生物炭的扫描电镜图. 对比可知, 不同温度制备的改性生物炭表面形貌有很大差别. 在 300℃ 制备的改性生物炭表面变得粗糙, 整体呈块状结构; 随着热解温度的升高, 400℃ 下制备的生物炭表面的块状结构分裂, 出现了片层结构, 但孔结构不明显; 当热解温度为 800℃ 时, 改性生物炭的表面变成相对整齐的管状结构, 孔状结构增加; 当热解温度升高到 1 100℃, 管状结构出现坍塌, 形成分层多孔碳微粒结构, 且孔结构更加明显, 孔变得更小更密<sup>[18]</sup>. 与表 1 中给

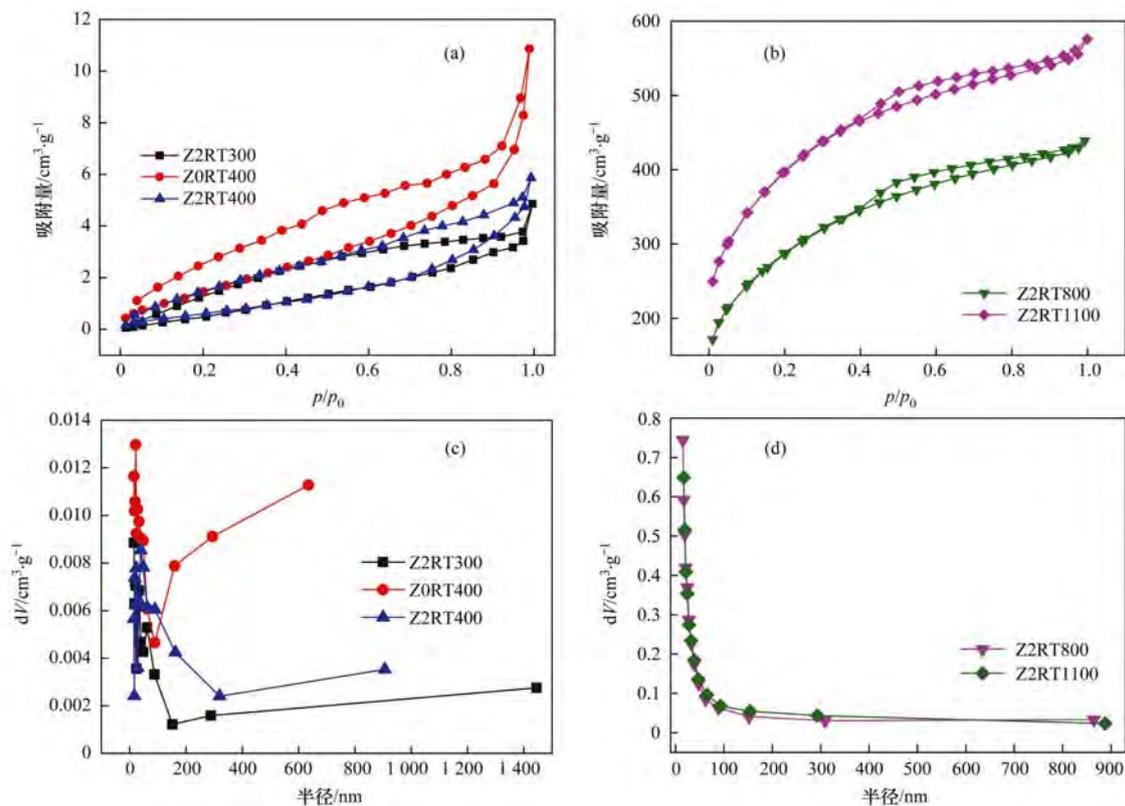
出的比表面积的相关数据吻合, 即在低温时, 改性稻壳生物炭的比表面积较小, 随着温度的升高, 比表面积逐渐增大.

量如表 1 所示. 从中可知, 随着热解温度的升高, 生物炭比表面积和总体孔容不断增大, 平均孔径不断减小, 可能是升温使  $\text{ZnCl}_2$  与稻壳生物物质中的有机物进一步反应, 促进了孔结构的发展. 而 400℃ 下未改性的稻壳生物炭比改性后的比表面积大, 可能是由于在较低的温度下,  $\text{ZnCl}_2$  与稻壳生成熔融盐后热解不充分, 造成部分孔结构被堵塞. 随着热解温度的升高, 生物炭中 C 和矿质元素富集, 碳含量逐渐增加, 而氢氧含量下降, 生物炭的芳香化程度升高; 生物炭中灰分含量也有所提高, 主要是高温促进大分子有机物分解, 而灰分中主要成分为重金属、矿物质或者硅酸盐等高温下不易分解的物质<sup>[17]</sup>.

不同热解温度下制备的改性生物炭的氮吸附-脱附曲线和 BJH 孔径分布如图 1 所示. 结合表 1 的数据可知, 低温 (< 500℃) 下制备的生物炭主要存在介孔和大孔, 随着热解温度升高, 介孔的比例和数量逐渐增大, 800℃ 和 1100℃ 制备的改性生物炭中主要是介孔. 在低污染物浓度时, 高温下制备的生物炭 (Z2RT800 和 Z2RT1100) 对甲基橙的吸附效果优于低温下制备的生物炭 (Z2RT400), 可能是介孔的存在有利于物理吸附的进行; 而当甲基橙浓度较高时, 依赖于孔结构的物理吸附效果有限, 可能达到饱和, 生物炭表面含氧官能团主导的化学吸附可能占主要作用, 而 Z2RT400 拥有较高的 O 含量, 即表面含氧官能团较多, 这可能是其对高浓度甲基橙溶液吸附效果较好的原因之一.

#### 2.1.3 XRD 分析

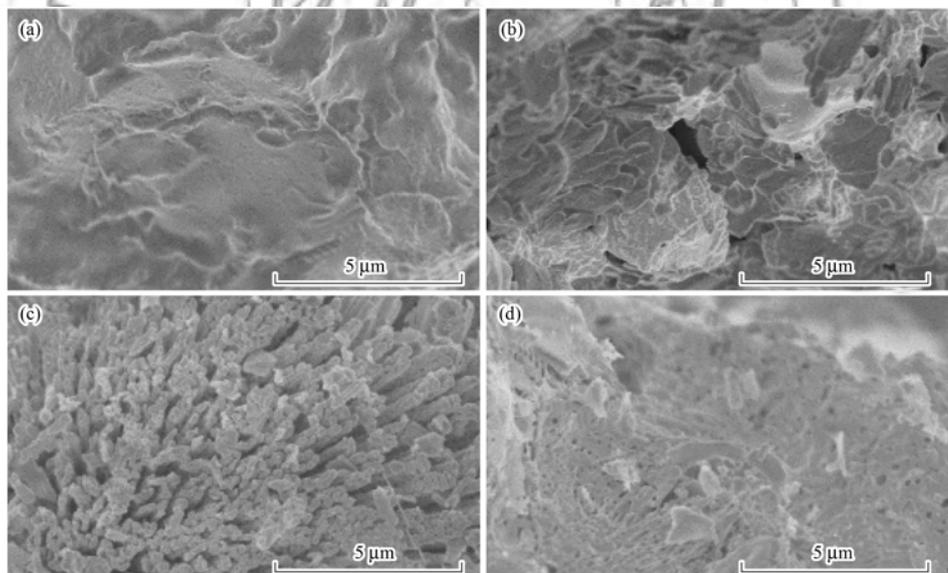
对生物炭和改性生物炭进行 XRD 分析, 如图 3 所示, 低温制备的原始稻壳生物炭 Z0RT400 主要为无定形结构的炭 ( $2\theta$  为 24.8° 和 43.9°)<sup>[19]</sup>, 而在  $2\theta$  为 28.3° 和 40.6° 的衍射峰对应 KCl 晶体; 当用  $\text{ZnCl}_2$  改性后, KCl 对应的峰消失, 出现了明显的  $\text{ZnOHCl}$  的峰 ( $2\theta$  为 15.8°、34.7°、45.1° 和 54.7°) 可能是  $\text{ZnCl}_2$  与稻壳生物物质中的有机组分发生了反



(a) 低温制备的改性生物炭的氮吸附-解吸曲线; (b) 高温制备的改性生物炭的氮吸附-解吸曲线;  
(c) 低温制备的改性生物炭 BJH 孔径分布; (d) 高温制备的改性生物炭 BJH 孔径分布

图 1 不同温度下热解制备的改性生物炭的氮吸附-解吸曲线和 BJH 孔径分布

Fig. 1  $N_2$  adsorption-desorption curves and BJH pore size distribution diagrams of modified biochar prepared by pyrolysis at different temperatures



(a) Z2RT300; (b) Z2RT400; (c) Z2RT800; (d) Z2RT1100

图 2 改性生物炭的扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron microscopy images of modified biochar

应; 随着热解温度的升高(800℃), 有机大分子进一步分解, 稻壳中的  $SiO_2$  所占比例逐渐增多, 生成  $Zn_2SiO_4$  晶体 ( $2\theta$  为 12.6°、21.8°、25.4°、31.3°、38.7°、44.8°、48.8°、56°、60.8°、65.6°、68.5° 和 70.1°); 当热解温度升高到 1100℃ 时, 高温下 C 可

能还原  $Zn_2SiO_4$ , 此时的生物炭中出现  $SiO_2$  的衍射峰 ( $2\theta$  为 20.6°、21.8°、26.4°、36.4°、39.2°、42.2°、45.6°、49.9°、54.6°、59.8°、63.8° 和 67.8°). 结合热解温度对吸附剂吸附性能的影响, 400℃ 下热解制备的生物炭对甲基橙的吸附效果最

好, 可能  $\text{ZnCl}_2$  活化稻壳后低温热解形成有机物-熔融盐  $\text{ZnOHCl}$ , 其与甲基橙有静电络合作用。

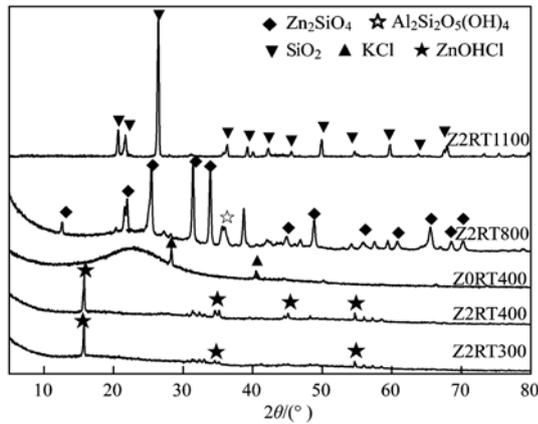


图 3 生物炭的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of biochar

#### 2.1.4 TG-DTG 分析

RS 和  $\text{ZnCl}_2/\text{RS}$  (质量比 2:1) 的 TG-DTG 曲线如图 4 所示. 从图 4(a) 中可以看出, 在 100℃ 以前为失去吸附水分过程, 该过程在 85℃ 左右时速率最高; 在 250 ~ 400℃ 出现的失重可能是稻壳中纤维素等有机组分的热解, 最大失重速率在 385℃ 左右达到<sup>[20]</sup>; 随后热解温度继续升高, 几乎没有失重, 可能是稻壳中含有的二氧化硅与木质素较稳定. 图 4(b) 显示了  $\text{ZnCl}_2$  和稻壳原料质量比 2:1 时, 在  $\text{N}_2$  气氛下的热解的过程可分为 3 个阶段, 100 ~ 300℃ 的失重对应于  $\text{ZnCl}_2$  与生物质中的有机组分结合, 使有机物分解, 且其自身转化成  $\text{ZnOHCl}$ . 450 ~ 600℃ 之间失重约 55%, 可能是热解温度增加, 稻壳中的有机组分如纤维素完全分解,  $\text{SiO}_2$  含量增大, 与  $\text{ZnOHCl}$  反应生成  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . 最后一个阶段, 当热解温度超过 850℃ 后, 有一个轻微的失重, 可能是高温下部分  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  被 C 还原, 变成  $\text{Zn}(\text{g})$  和  $\text{SiO}_2$ , 这也与 XRD 的分析结果一致.

#### 2.1.5 TEM 分析

为了进一步确定多孔碳的结构, 对生物炭材料进行了透射电镜分析. Z2RT400 和 Z2RT800 的透射电镜如图 5 所示, 从中可知 400℃ 和 800℃ 制备的改性稻壳生物炭都为无定形炭结构. 400℃ 下制备的生物炭生成许多微小的石墨结构点并且材料中几乎没有孔道结构, 结合 XRD 图的分析, 可能低温时氯化锌与有机物初步反应形成熔融盐, 不利于孔道结构的形成, 这与 Z2RT400 的 SEM 图及氮吸附的数据相一致. 但是随着热解温度升高, 800℃ 下制备的生物炭中, 氯化锌与炭反应生成很多孔道, 且此时出现了棒状的形貌结构, 可能是氯化锌与生物质中的有机组分在较高温度下进一步反应, 生成了

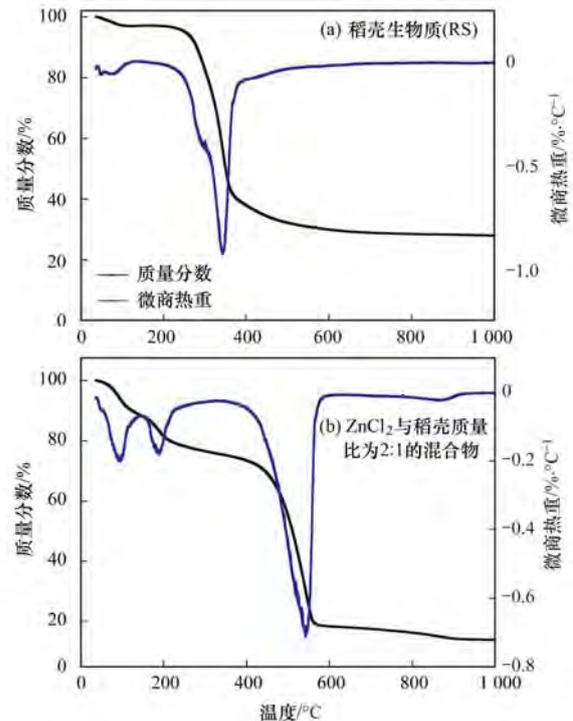
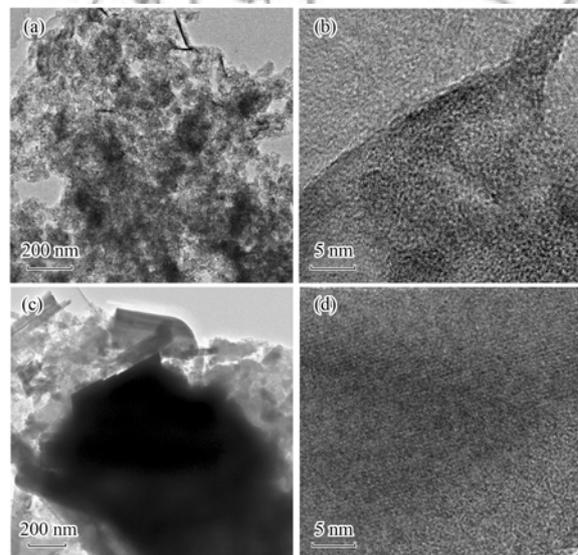


图 4 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves

硅酸锌, 促进了孔道结构的发展, 与此同时, 生成的大量介孔使得生物炭的比表面积大大增加, 增加了物理吸附效果, 这也与前面 SEM 和氮吸附的结论相符合.



(a)、(b) Z2RT400; (c)、(d) Z2RT800

图 5 改性生物炭的透射电镜图

Fig. 5 Transmission electron microscopy images of modified biochar

#### 2.1.6 FT-IR 分析

除了物理吸附和表面孔隙结构对吸附效果有影响, 表面化学特性对吸附也有巨大的影响. 为了研究化学官能团对生物炭吸附作用的影响, 对生物炭进行了 FT-IR 分析, 如图 6 所示. 其中  $3570\text{ cm}^{-1}$  左右的峰对应的是羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的伸缩振动, 对比

ZORT400 和 Z2RT400 发现  $\text{ZnCl}_2$  改性主要增加了羟基峰的强度, 而不同改性剂对稻壳改性后的生物炭, H2RT500、K2RT500 和 Z2RT500 的羟基峰强度有很大差别. Z2RT400 在该处的峰最强, 有研究报道羟基有利于吸附反应的进行<sup>[20]</sup>, 认为  $\text{ZnCl}_2$  活化引入的羟基官能团和甲基橙发生表面络合, 故对它的有巨大的吸附作用.  $1\ 611\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由酮类、酸类等  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动以及单核芳烃的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动形成, 研究的生物炭在这两处均有峰出现, 且峰强为  $\text{Z2RT400} > \text{Z2RT500} > \text{Z2RT300} > \text{H2RT500} > \text{K2RT500} > \text{Z2RT800} > \text{Z2RT1100}$ , 说明  $\text{ZnCl}_2$  改性有助于生物炭表面含氧官能团的形成; 热解温度升高减少了表面含氧官能团的量, 促进了生物炭的芳香化结构.  $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰被认为是酚类  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动形成.  $925\ \text{cm}^{-1}$ 对应的吸收峰是芳香  $\text{C}-\text{H}$  键的变形振动形成. 总的来说, 随着温度的升高, 出现芳香族化合物峰, 说明芳香化程度升高, 含氧官能团减少<sup>[21]</sup>.

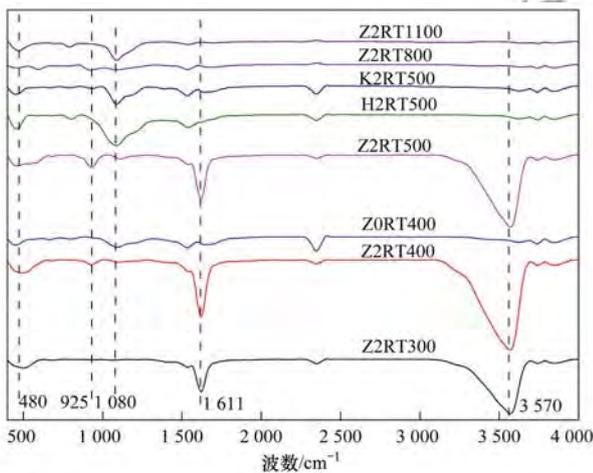


图 6 生物炭的红外图谱

Fig. 6 FT-IR spectra of biochar

### 2.1.7 XPS 分析

对改性前后的生物炭表面官能团种类和含量进行 XPS 分析, 如图 7 所示. 图 7(a) 为稻壳改性前后和吸附前后的总谱图, 从中可以看出, 改性前的稻壳生物炭表面主要是  $\text{C}\ 1s$  和  $\text{O}\ 1s$  的电子能谱峰, 说明  $\text{C}$  和  $\text{O}$  是稻壳的主要组成成分, 这与未改性稻壳生物炭的元素分析相符合. 而  $\text{ZnCl}_2$  改性之后的稻壳生物炭, 各元素的含量有所变化,  $\text{Zn}$  和  $\text{O}$  的含量大幅提高,  $\text{C}$  的含量有所降低. 说明  $\text{ZnCl}_2$  改性稻壳, 有利于提高含氧官能团的含量, 这与 FTIR 的结果一致.  $\text{ZnCl}_2$  改性稻壳生物炭吸附甲基橙后, 其表面的  $\text{C}$ 、 $\text{Zn}$  和  $\text{O}$  的含量都有所下降, 尤其是  $\text{Zn}$  的含量变化最大. 图 7(b) 对  $\text{Zn}$  的  $2p$  轨道进行光谱分析, 该谱图由  $\text{Zn}\ 2p_{1/2}$  ( $1\ 045.3\ \text{eV}$ ) 和

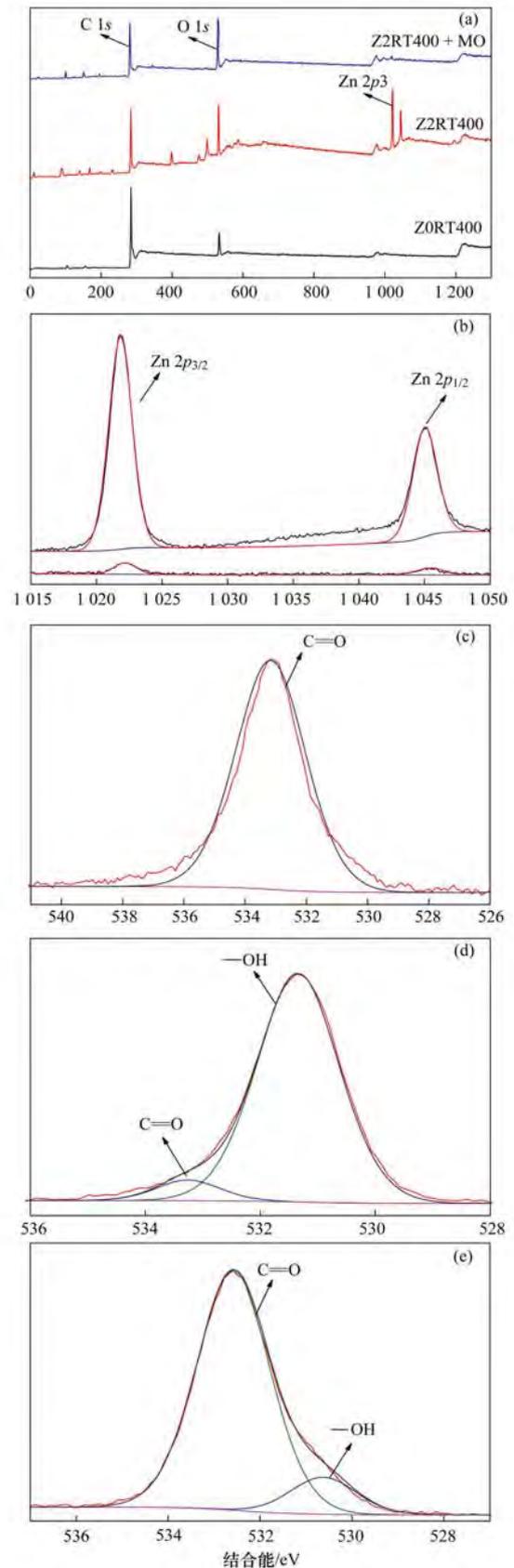


图 7 生物炭的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of biochar

$\text{Zn}\ 2p_{1/2}$  ( $1\ 021.8\ \text{eV}$ ) 两个峰组成, 对应  $\text{Zn}-\text{O}$  的特征峰, 吸附甲基橙后  $\text{Zn}$  的含量变化很大, 但峰的位置基本没有变化. 分别对 ZORT400、Z2RT400

和吸附甲基橙的 Z2RT400 的 O1s 峰进行分峰拟合 [图 7(c)~7(e)], 发现在未改性的稻壳生物炭中 O 主要是以 C=O 形式存在, 且含量较低; 而改性生物炭 Z2RT400 中 O 的含量显著提高, 且以—OH 作为主要存在形式; 吸附甲基橙之后以—OH 形式存在的 O 含量下降, 而 C=O 形式存在的 O 含量增多<sup>[22]</sup>. 结合 FT-IR 和 XRD 的分析, 说明生物炭表面的含氧官能团(—OH)和 Zn 的氧化物在甲基橙的吸附中占据重要作用.

## 2.2 最佳改性条件的确定

### 2.2.1 改性剂种类的影响

分别采用酸(HNO<sub>3</sub>)、盐(ZnCl<sub>2</sub>)和碱(KOH)对稻壳生物质进行改性, 与原始稻壳生物炭相比, 改性后的生物炭对甲基橙的吸附效果如图 8 所示. 从中可以看出 HNO<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub> 和 KOH 活化稻壳后制备的生物炭, 对甲基橙的吸附性能均有所提升. 但是在同样的条件下, ZnCl<sub>2</sub> 浸渍对稻壳生物炭吸附效果的提升更好, 可能是由于在浸渍过程 ZnCl<sub>2</sub> 与稻壳生物质中的纤维素进行反应, 导致纤维素分子间的链断, 增加生物炭表面官能团含量; 而且氯化锌具有开孔扩孔、加速炭化进程的作用, 还能抑制焦油的产生, 保留更多的碳素<sup>[23]</sup>, 故选取 ZnCl<sub>2</sub> 作为改性剂进行后续实验.

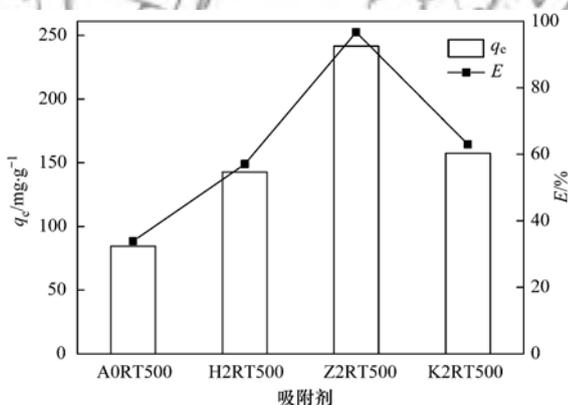


图 8 不同改性剂作用下的生物炭对加甲基橙的吸附效果

Fig. 8 Adsorption effect of biochar prepared with different modifiers on MO

### 2.2.2 浸渍比的影响

活化剂(ZnCl<sub>2</sub>)与生物质原料(稻壳)的浸渍比也是影响生物炭吸附效果的重要因素之一. 图 9 显示了 ZnCl<sub>2</sub> 与稻壳的质量比分别为 1:1、2:1 和 3:1, 热解温度为 400℃ 时制得的生物炭对甲基橙的吸附效果. 从中可以发现, 随着浸渍比的增大, 生物炭对甲基橙的吸附量增大; 当浸渍比为 2:1 时吸附效果最好; 随后再继续增大浸渍比, 吸附效果反而下降. 这可能是由于随着 ZnCl<sub>2</sub> 的增加, 提高了有机组分被活化的效率, 生成的生物炭吸附剂上活性位

点增多, 有利于吸附的进行<sup>[24]</sup>. 当浸渍比为 2:1 时, 几乎所有有机碳都被活化了, 表面官能团和孔结构都较发达, 故吸附效果最好. 继续增大浸渍比, ZnCl<sub>2</sub> 含量较高时, 溶液的黏稠度增加, 导致与稻壳的混合不完全, 活化程度下降, 浸渍后部分结晶盐残留在生物炭上, 堵塞孔结构, 影响吸附效果<sup>[25]</sup>. 故选择 2:1 作为最优浸渍比.

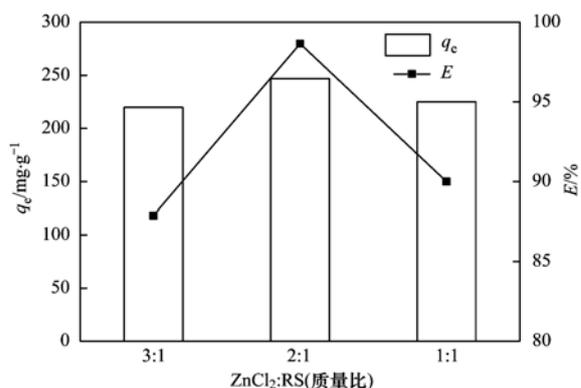


图 9 浸渍比对生物炭吸附甲基橙效果的影响

Fig. 9 Effect of the impregnation ratio on adsorption of MO by biochar

### 2.2.3 热解温度的影响

选取 ZnCl<sub>2</sub> 为活化剂, 浸渍比为 2:1, 在不同的温度下进行热解, 热解温度对生物炭吸附效果的影响如图 10 所示. 可以看到, 在低浓度阶段, 随着热解温度的升高, 生物炭对甲基橙的去除率都逐渐增大, 并且去除率均高于 80%; 当甲基橙溶液的浓度逐渐增大 (>800 mg·L<sup>-1</sup>) 时, 低温制备的生物炭反而显示出更好的吸附效果, 此时去除率的大小为: Z2RT400 > Z2RT300 > Z2RT500 > Z2RT1100 > Z2RT800. 结合前面 SEM、氮吸附以及元素分析的相关表征, 可能是在低浓度时, 物理吸附占据主要优势, 因此孔结构丰富的高温生物炭吸附效率高; 而在高浓度时, 由于物理吸附的达到饱和, 化学吸附占据主要作用, 此时表面官能团丰富, 吸附位点多的低温生物炭吸附率高<sup>[26]</sup>. 综合考虑, 选取 Z2RT400 作为制备的最优吸附剂进行后续实验.

## 2.3 反应条件对吸附效果的影响

### 2.3.1 溶液 pH 的影响

图 11 反映了在不同 pH 条件下, Z2RT400 对甲基橙的吸附效果. 在酸性介质中, 甲基橙的磺酸钠盐变成对二甲氨基苯基偶氮苯磺酸的内盐型式(成对醌结构), 呈现红色, 变色范围 pH 3.1(红色)至 4.4(黄色), 故在 pH=4 时, 测试吸附后甲基橙浓度低于碱性环境中的; 当溶液中酸性太强, pH 为 2 时, 可能溶液中的对二甲氨基苯基偶氮苯磺酸的内盐型式含量过高, 吸附剂会优先吸附, 导致甲基橙

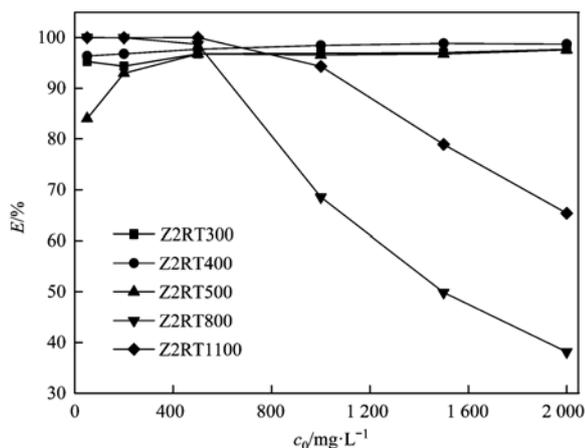


图 10 不同热解温度下制备的生物炭对甲基橙的吸附效果

Fig. 10 Adsorption effect on MO by biochar prepared at different pyrolysis temperatures

的吸附减少, 吸附量略低于 pH = 4 时. 甲基橙是阴离子染料, 碱性环境中 OH<sup>-</sup> 浓度较高, 会与之竞争, 减少甲基橙与生物炭表面的静电络合作用, 使吸附量有所减少.

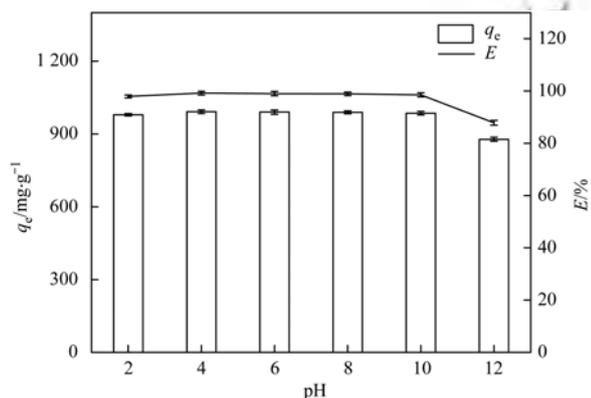


图 11 不同 pH 下 Z2RT400 对甲基橙的吸附效果

Fig. 11 Adsorption effect of Z2RT400 on MO at different pH values

### 2.3.2 吸附剂投加量的影响

吸附剂的添加量也是影响吸附反应进程的重要因素, 吸附剂添加过少, 吸附效果差, 吸附不彻底, 污染物残留多; 吸附剂添加量过多, 会造成吸附效率低, 资源浪费, 而且会增加分离吸附剂的成本. 图 12 展示了甲基橙浓度为 2 000 mg·L<sup>-1</sup>、溶液体积为 10 mL 时, 吸附剂添加量不同对吸附过程的影响. 增大吸附剂的添加量时, 吸附效率增加, 但是单位质量的生物炭对甲基橙的吸附量降低, 可能是

随着吸附剂添加量增多, 总的吸附位点增加, 当污染物浓度一定时, 吸附位点不能被完全占据, 造成单位吸附位点吸附的污染物数量较低. 当吸附剂用量为 10 mg 时, Z2RT400 生物炭对甲基橙的吸附量最大, 为 1967.72 mg·g<sup>-1</sup>, 此时的去除率为 98.39%; 当吸附剂添加量增加到 20 mg 时, 去除率显著增加, 超过 99%, 吸附量为 991.09 mg·g<sup>-1</sup>; 随后吸附剂添加量继续增加, 去除率变化不大, 单位质量吸附剂的吸附量大幅减少, 当吸附剂添加量为 80 mg 时, 去除率为 99.52%, 吸附量为 248.81 mg·g<sup>-1</sup>. 综合考虑, 选取吸附剂添加量为 20 mg.

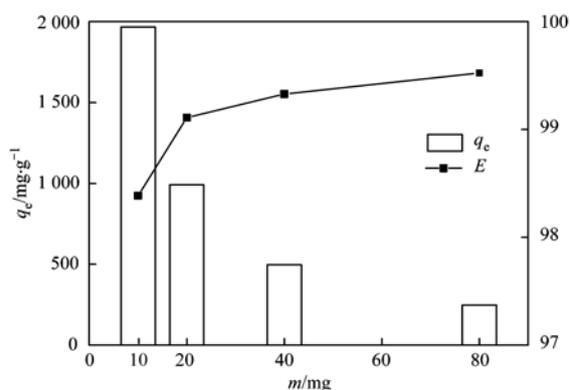


图 12 吸附剂质量对甲基橙吸附的影响

Fig. 12 Influence of the adsorbent dose on MO removal

### 2.4 吸附等温线和吸附动力学

等温线指一定温度条件下吸附质的平衡浓度与吸附剂对吸附质的吸附量之间的关系曲线, 可描述吸附质与吸附剂之间的相互作用<sup>[27]</sup>. 由图 13 和表 2 可知, Z2RT400 对甲基橙的吸附更符合 Freundlich 吸附等温线方程 ( $R^2 = 0.9850$ ), 且  $0.1 < 1/n_F < 1$  表明吸附反应易于发生, 所以生物炭对甲基橙的吸附是建立在多相表面上的化学吸附<sup>[28]</sup>.

对吸附数据进行吸附动力学拟合, 准一级和准二级吸附动力学拟合如图 14 所示, 拟合参数如表 2 所示. 由拟合曲线的对比可知, Z2RT400 的吸附更符合准二级吸附动力学模型, 说明其对甲基橙的吸附能力与生物炭吸附剂上的吸附点位有关, 占据主导地位的是化学吸附而非物理吸附. 吸附动力学的的数据与吸附等温线数据一致.

表 2 吸附等温线和吸附动力学拟合数据

Table 2 Fitting parameters of the adsorption isotherm and adsorption kinetics models

吸附等温线参数						吸附动力学参数						
Freundlich 模型			Langmuir 模型			$q_{e, \text{exp}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	拟一级吸附动力学			拟二级吸附动力学		
$k_F / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$n_F$	$R^2$	$q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_L / \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$		$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_1$	$R^2$	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2$	$R^2$
2.863	1.885	0.9850	$1.248 \times 10^8$	$2.989 \times 10^{-9}$	0.8412	991.1	990.8	1.196	0.8188	991.0	0.07040	0.9938

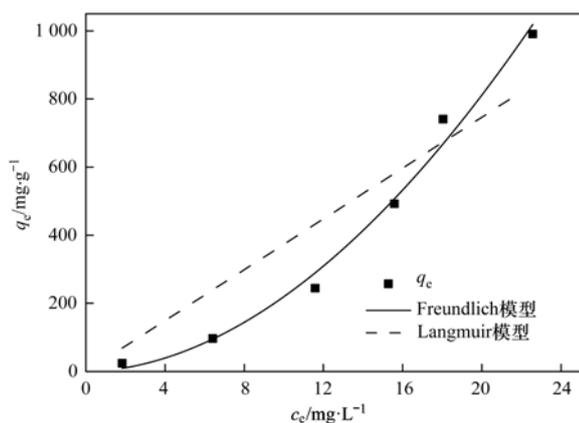


图 13 生物炭 Z2RT400 吸附甲基橙的吸附等温线拟合

Fig. 13 Equilibrium adsorption isotherms of MO by Z2RT400

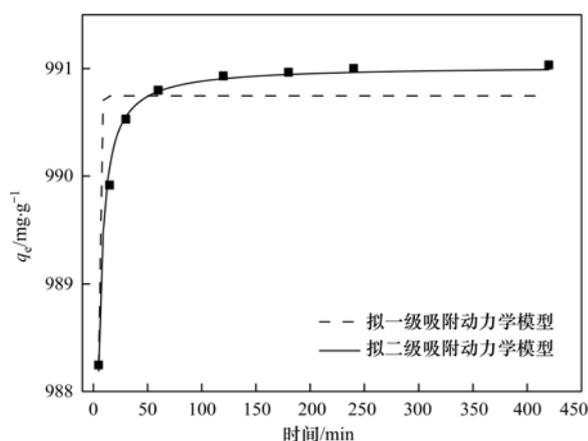


图 14 生物炭 Z2RT400 吸附甲基橙的吸附动力学拟合

Fig. 14 Adsorption kinetic fitting of MO by Z2RT400

## 2.5 吸附机制分析

氮吸附、孔径分布与 SEM 的结果表明,  $\text{ZnCl}_2$  具有开孔扩容的作用, 显著增大生物炭的比表面积; XRD 分析结合 TG-DTG 分析表明  $\text{ZnOHCl}$  是 Z2RT400 主要的晶体结构,  $\text{ZnCl}_2$  的改性可以引入金属离子; 通过 FT-IR 与 XPS 对生物炭的表面元素组成和官能团进行分析, 证明  $\text{ZnCl}_2$  改性增加生物炭表面含氧官能团。总体来说,  $\text{ZnCl}_2$  改性稻壳基生物炭吸附剂对甲基橙主要吸附机制是:  $\text{ZnCl}_2$  浸渍后的生物质在绝氧环境下热解, 形成碳前体和离子盐模板, 并形成中孔到大孔的几个长度范围内具有可控孔径的孔结构<sup>[29]</sup>, 有利于对污染物的物理吸附;  $\text{ZnCl}_2$  浸渍后促进生物质中的纤维素等有机物大分子分解, 形成更多的含氧官能团(如—OH、C—O 和 C=O), 与污染物进行表面络合作用, 有利于吸附反应的进行; 改性制备的生物炭引入了金属离子, 形成金属氧化物和熔融盐, 通过静电吸引作用促进甲基橙的吸附。结合 Z2RT400 对甲基橙吸附反应条件的讨论及吸附动力学和吸附等温线的研究, 可以发现该吸附是基于多层不均匀表面的吸

附, 化学吸附为主, 物理吸附为辅。Z2RT400 具有吸附速率快、吸附容量大、吸附效率高和化学稳定性好的优点, 且其制备简单和经济环保。所以 Z2RT400 可以作为水体中有机染料甲基橙的高效吸附剂, 后期将继续研究改性生物炭吸附剂对水体中其它污染物的吸附, 探究其实用性, 为其推广和使用提供理论依据。

## 3 结论

本文通过活化剂种类、活化剂与生物质原料的浸渍比、活化温度等因素探究了改性条件对稻壳生物炭和甲基橙吸附效果的影响。实验结果表明, 对甲基橙吸附效果最好的生物炭吸附剂为 Z2RT400 ( $\text{ZnCl}_2$  改性, 浸渍比为 2:1, 热解温度为  $400^\circ\text{C}$ )。同时, 在  $\text{pH}=4$ , 吸附时间为 420 min, 甲基橙溶液初始浓度为  $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 体积为 10 mL, 吸附剂添加量为 10 mg 时, 吸附量最大可达  $1967.72\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 吸附剂添加量为 80 mg 时, 去除效率最高可达到 99.52%。另外, 对吸附数据进行吸附动力学和吸附等温线拟合, 发现 Z2RT400 对甲基橙的吸附更符合拟二级吸附动力学和 Freundlich 吸附等温线模型, 说明该吸附是以多相表面上的化学吸附为主。 $\text{ZnCl}_2$  和生物质中的有机物形成的碳前体和离子熔融盐模板促进了生物炭孔结构的形成和表面官能化, 引入了金属离子; 通过对吸附剂的表征发现, 吸附剂对甲基橙吸附的主要作用为生物炭表面含氧官能团(羟基、羧基等)的表面络合, 金属离子的静电吸引, 生物炭孔结构的物理吸附等。综上,  $\text{ZnCl}_2$  改性的稻壳生物炭(Z2RT400)是一种高效的有机染料吸附剂, 可以用于水体中甲基橙等有机染料的去除。

## 参考文献:

- [1] Sponza D T. Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **138**(3): 438-447.
- [2] 刘剑, 朱秋香, 谭雄文, 等. 改性活性炭对甲基橙的吸附 [J]. *过程工程学报*, 2016, **16**(2): 222-227.  
Liu J, Zhu Q X, Tan X W, *et al.* Adsorption of methyl orange on modified activated carbon [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2016, **16**(2): 222-227.
- [3] 刘其霞, 何丽芬, 杨佳慧, 等. 黄麻纤维活性炭对亚甲基蓝和甲基橙溶液的吸附性能研究 [J]. *产业用纺织品*, 2012, (12): 27-32.  
Liu Q X, He L F, Yang J H, *et al.* Adsorption property of jute fiber-based activated carbon on methyl blue and methyl orange [J]. *Technical Textiles*, 2012, (12): 27-32.
- [4] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, **99**: 19-33.
- [5] 任晓莉, 康洁, 朱开金, 等. 污泥生物炭对偶氮染料的吸附

- 性能研究[J]. 应用化工, 2017, **47**(1): 113-120.
- Ren X L, Kang J, Zhu K J, *et al.* Studies on the adsorption characteristics of AZO dyes on sludge biochar [J]. Applied Chemical Industry, 2017, **47**(1): 113-120.
- [ 6 ] 季雪琴, 吕黎, 陈芬, 等. 秸秆生物炭对有机染料的吸附作用及机制[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(5): 1648-1654.
- Ji X J, Lv L, Chen F, *et al.* Sorption properties and mechanisms of organic dyes by straw biochar [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(5): 1648-1654.
- [ 7 ] Aboua K N, Yobouet Y A, Yao K B, *et al.* Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit [J]. Journal of Environmental Management, 2015, **156**: 10-14.
- [ 8 ] Gokce Y, Aktas Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol[J]. Applied Surface Science, 2014, **313**: 352-359.
- [ 9 ] Li M J, Liu C M, Cao H B, *et al.* KOH self-templating synthesis of three-dimensional hierarchical porous carbon materials for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, **2**(36): 14844-14851.
- [ 10 ] Sun L, Yuan D, Wan S G, *et al.* Adsorption performance and mechanisms of methylene blue removal by non-magnetic and magnetic particles derived from the *Vallisneria natans* Waste[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, **26**(7): 2992-3004.
- [ 11 ] Anfruns A, García-Suárez E J, Montes-Morán M A, *et al.* New insights into the influence of activated carbon surface oxygen groups on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and oxidation of pre-adsorbed volatile organic compounds[J]. Carbon 2014, **77**: 89-98.
- [ 12 ] Simões dos Reis G, Wilhelm M, Canuto de Almeida Silva T, *et al.* The use of design of experiments for the evaluation of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, **93**: 590-597.
- [ 13 ] Gong X M, Huang D L, Liu Y G, *et al.* Pyrolysis and reutilization of plant residues after phytoremediation of heavy metals contaminated sediments; For heavy metals stabilization and dye adsorption [J]. Bioresource Technology, 2018, **253**: 64-71.
- [ 14 ] Patel K P, Tank S K, Patel K M, *et al.* Removal of cadmium and zinc ions from aqueous solution by using two type of husks [J]. APCBEE Procedia, 2013, **5**: 141-144.
- [ 15 ] 王艳红, 李盟军, 唐明灯, 等. 稻壳基生物炭对生菜 Cd 吸收及土壤养分的影响 [J]. 中国生态农业学报, 2015, **23**(2): 207-214.
- Wang Y H, Li M J, Tang M D, *et al.* Effect of rice husk biochar on lettuce Cd uptake and soil fertility [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2015, **23**(2): 207-214.
- [ 16 ] Haque E, Jun J W, Jhung S H. Adsorptive removal of methylene orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(1): 507-511.
- [ 17 ] Wang P F, Wu C F, Guo Y, *et al.* Experimental and theoretical studies on methylene blue and methyl orange sorption by wheat straw-derived biochar with a large surface area [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, **18**(43): 30196-30203.
- [ 18 ] Smith K M, Fowler G D, Pullket S, *et al.* Sewage sludge-based adsorbents; a review of their production, properties and use in water treatment applications [J]. Water Research, 2009, **43**(10): 2569-2594.
- [ 19 ] Shi S Q, Yang J K, Liang S, *et al.* Enhanced Cr(VI) removal from acidic solutions using biochar modified by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> particles [J]. Science of the Total Environment, 2018, **628-629**: 499-508.
- [ 20 ] Leng L J, Yuan X Z, Huang H J, *et al.* Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge [J]. Fuel Processing Technology, 2015, **129**: 8-14.
- [ 21 ] Lin L N, Qiu W W, Wang D, *et al.* Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, **144**: 514-521.
- [ 22 ] Lyu H H, Tang J C, Huang Y, *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **322**: 516-524.
- [ 23 ] Li H, Qiu Y F, Wang X L, *et al.* Biochar supported Ni/Fe bimetallic nanoparticles to remove 1, 1, 1-trichloroethane under various reaction conditions [J]. Chemosphere, 2017, **169**: 534-541.
- [ 24 ] Yang S J, Antonietti M, Fechner N. Self-assembly of metal phenolic mesocrystals and morphosynthetic transformation toward hierarchically porous carbons [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, **137**(25): 8269-8273.
- [ 25 ] Qian Q R, Machida M, Aikawa M, *et al.* Effect of ZnCl<sub>2</sub> impregnation ratio on pore structure of activated carbons prepared from cattle manure compost: application of N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2008, **10**(1): 53-61.
- [ 26 ] Cibati A, Foerid B, Bissessur A, *et al.* Assessment of *Miscanthus × giganteus* derived biochar as copper and zinc adsorbent: study of the effect of pyrolysis temperature, pH and hydrogen peroxide modification [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, **162**: 1285-1296.
- [ 27 ] Wang P F, Cao M H, Wang C, *et al.* Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite [J]. Applied Surface Science, 2014, **290**: 116-124.
- [ 28 ] 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.
- [ 29 ] Xia D, Tang F, Zhang C P, *et al.* ZnCl<sub>2</sub>-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal [J]. Applied Surface Science, 2016, **337**: 361-369.

## CONTENTS

Concurrent Measurement of Wet and Bulk Deposition of Trace Metals in Urban Beijing .....	ZHANG Guo-zhong, PAN Yue-peng, TIAN Shi-li, <i>et al.</i> (2493)
Concentration and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> Collected in Urban and Suburban Areas of Beijing .....	XU Jing, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (2501)
Secondary Aerosol Formation in Urban Shanghai: Insights into the Roles of Photochemical Oxidation and Aqueous-Phase Reaction .....	GAO Jie, QIAO Li-ping, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (2510)
Secondary Inorganic Pollution Characteristics During Heavy Pollution Episodes of 2017 in Tianjin .....	XU Hong, XIAO Zhi-mei, CHEN Kui, <i>et al.</i> (2519)
Characterization of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> Source Profiles for Emissions from Nonmetal Mineral Products Manufacturing Processes .....	ZHAO Xue-yan, YU Gao-feng, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (2526)
Characteristics of Component Particle Size Distributions of Particulate Matter Emitted from a Waste Incineration Plant .....	YU Zhuo-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (2533)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> During Spring in Tianjin Derived by Using the Quadrat Sampling Method .....	MA Yan, JI Ya-qin, GUO Ji-liang, <i>et al.</i> (2540)
Urban Aerosol Hygroscopicity During Haze Weather .....	YANG Su-ying, TIAN Zhi-jie, ZHANG Tie-ning, <i>et al.</i> (2546)
Atmospheric Pollution Characteristics and Inhalation Exposure Risk of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM <sub>2.5</sub> at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China .....	LIU Pan-liang, JU Yuan-li, MAO Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2556)
Health Benefit Evaluation for PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> Pollution Control in Zhengzhou, China, 2014-2016 .....	HAN Shi-jie, WANG Jia, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (2565)
Spatial-temporal Distribution of Aerosol Optical Depth and Its Main Influence Types in China During 1990-2017 .....	LIU Ying, LIN Ai-wen, QIN Wen-min, <i>et al.</i> (2572)
Research on the Pollution Characteristics and Causality of Haze-sand Air Pollution in Beijing in Spring .....	WANG Yao-ting, LI Qing-chun, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2582)
Vessel Emission Inventories and Emission Characteristics for Inland Rivers in Jiangsu Province .....	XU Wen-wen, YIN Cheng-qi, XU Xue-ji, <i>et al.</i> (2595)
Atmospheric Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, Nitrate Nitrogen Concentrations, and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China .....	OUYANG Xiu-qin, WANG Bo, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2607)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Moisture Sources in the Headwaters of the Yangtze River .....	WANG Shao-yong, WANG Qiao-li, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2615)
Historical Trends of Atmospheric Trace Metal Pollution in Northern Guizhou Province as Reconstructed from Alpine Lake Sediments .....	LIANG Meng-yao, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in Qingdao Coastal Beaches .....	LUO Ya-dan, LIN Qian-hui, JIA Fang-li, <i>et al.</i> (2631)
Pollution Characteristics of Microplastics in Migratory Bird Habitats Located Within Poyang Lake Wetlands .....	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZHOU Long-yin, <i>et al.</i> (2639)
Use of the Nitrogen/Carbon Ratio (N/C) and Two End-Member Sources Mixing Model to Identify the Origins of Dissolved Organic Matter from Soils in the Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir .....	JIANG Tao, JOERI Kaal, LIANG Jian, <i>et al.</i> (2647)
Effects of Photosynthesis of Submerged Aquatic Plants on CDOM in a Karst Water System: A Case Study from Xueyu Cave, Chongqing, China .....	FAN Jia-xin, JIANG Yong-jun, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (2657)
Indicators of Groundwater Evolution Processes Based on Hydrochemistry and Environmental Isotopes: A Case Study of the Dongyuan Drinking Water Source Area in Ji'nan City .....	ZHANG Ya, SU Chun-li, MA Yan-hua, <i>et al.</i> (2667)
Water Quality Analysis and Health Risk Assessment for Groundwater at Xiangshui, Chongzuo .....	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2675)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Buckwheat Field, Yunnan Province .....	ZHANG Yong, GUO Chun-qing, ZHU Yan-guang, <i>et al.</i> (2686)
C and N Transport Flux and Associated Changes of Water Quality Parameters from a Multiscale Subtropical Watershed in the Poyang Lake Area .....	LU Yao, GAO Yang, JIA Jun-jie, <i>et al.</i> (2696)
Pollutant Transport Analysis and Source Apportionment of the Entire Non-point Source Pollution Process in Combined Sewer Systems .....	FANG Jin-xiu, XIE Wen-xia, ZHOU Yu-xi, <i>et al.</i> (2705)
Nitrogen Removal Efficiencies from Road Runoff by Dry Grass Swales with a Shallow Substrate Layer .....	DUAN Jin-kai, LI Tian, ZHANG Jia-wei (2715)
Migration Characteristics of Manganese During Rainfall Events and Its Impacts on Water Quality in a Drinking Water Source Reservoir .....	DENG Li-fan, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2722)
Potential for Phosphorus Uptake by Bed Sediments and Its Response to Carbon Additions in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin .....	LI Ru-zhong, BAO Qin, ZHANG Rui-gang, <i>et al.</i> (2730)
Sources and Distribution of Phosphorus in Sediments of the Jimpen Reservoir .....	MAO Xue-jing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2738)
Water Quality Characteristics and Distribution of Bacterial Communities During Thermal Stratification in the Miyun Reservoir .....	WANG Yu-bing, WANG Xiao-yan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (2745)
Relationship Between the Vertical Distribution of Nutrients and Bacterial Community Structures in Sediment Interstitial Waters of Stratified Reservoirs with Different Water Temperatures .....	WANG Shen, ZHANG Si-si, XU You, <i>et al.</i> (2753)
Accumulation Characteristics and Release Regularity of Nutrients in Sediments of a Surface-flow Constructed Wetland After Long-term Operation .....	ZHU Yi-meng, JIANG Cui-ling, ZHU Li-qin, <i>et al.</i> (2764)
Application of Goethite Modified Biochar for Arsenic Removal from Aqueous Solution .....	ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, YIN Ying-jie, <i>et al.</i> (2773)
Effects and Mechanisms of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Modified Rice Shell Biochar .....	SHI Yue-yue, SHAN Riu, YUAN Hao-ran (2783)
Performance and Membrane Fouling Properties in an Anaerobic Membrane Bioreactor for Salty Wastewater .....	YAN Huan-xi, XU Zhen-yu, JIN Chun-ji, <i>et al.</i> (2793)
Pollution Characteristics and Enhanced Removal of Organic Phosphorus in Effluent from a Wastewater Treatment Plant .....	WANG Xiao-dong, WANG Zi-wen, CHEN Ming-fei, <i>et al.</i> (2800)
Effects of Alkalinity on Partial Nitrification in a Zeolite Sequencing Batch Reactor .....	WANG Rui-xin, CHEN Jing, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (2807)
Effects of the Physical Structure of Activated Sludge on Respiration Processes .....	GUO Yao, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (2813)
Performance of an Aerobic Granular Reactor Treating Biogas Slurry from Pig Farm .....	LIAO Jie, YE Jia-qi, ZENG Zhi-chao, <i>et al.</i> (2821)
Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of Greenhouse Gas Emissions from Rivers in a Rapidly Urbanizing Area .....	LIU Ting-ting, WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, <i>et al.</i> (2827)
Influences of Biochar on Pollutant Removal Efficiencies and Nitrous Oxide Emissions in a Subsurface Flow Constructed Wetland .....	DENG Chao-ren, LIANG Yin-kun, HUANG Lei, <i>et al.</i> (2840)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on N <sub>2</sub> O Emissions and the Associated Microbiological Mechanism in a Rice Field .....	WU Jie, LI Zhi-lin, XU Jia-ying, <i>et al.</i> (2847)
Effects of Different Levels of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration Rates and Soil Biochemical Properties in an Alfalfa Grassland .....	HU Wei, ZHANG Ya-hong, LI Peng, <i>et al.</i> (2858)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Typical Urbanized Area .....	HE Bo, ZHAO Hui, WANG Tie-yu, <i>et al.</i> (2869)
Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils and Crops from an Area with a High Geochemical Background of Cadmium, Southwestern China .....	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, <i>et al.</i> (2877)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Chinese Wolfberry Land Based on GIS and the Receptor Model .....	BAI Yi-ru, ZHANG Xing, ZHAO Yun-peng, <i>et al.</i> (2885)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of As at a Small Scale in Agricultural Soils of the Karst Region .....	WANG Hua, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (2895)
Soil Aggregate Stability and Its Stoichiometric Characteristics in <i>Robinia pseudoacacia</i> Forest within Different Vegetation Zones on the Loess Plateau, China .....	QU Qing, XU Hong-wei, WU Xuan, <i>et al.</i> (2904)
Straw Returning Plus Nitrogen Fertilizer Affects the Soil Microbial Community and Organic Carbon Mineralization in Karst Farmland .....	XU Xue-chi, SU Yi-rong, WANG Gui-hong, <i>et al.</i> (2912)
Effects of Biochar Application and Ageing on the Adsorption of Antibiotics in Purple Soil .....	YIN Wen-min, GUAN Zhuo, LIU Chen, <i>et al.</i> (2920)
Ammonia Oxidation in a Neutral Purple Soil Measured by the <sup>13</sup> C-DNA-SIP Method .....	LIU Tian-lin, WANG Zhi-hui, YAN Xiao-juan, <i>et al.</i> (2930)
Effects of Silver Nanoparticles and Silver Ions on Soil Nitrification Microorganisms and Ammonification .....	WU Ling-li, ZHANG Xu, SHU Kun-hui, <i>et al.</i> (2939)
Insight into the Process of Mn-ANAMMOX in Soils of Agricultural Drainage Ditches .....	CHEN Shi, LI Zheng-kui, QIN Yun-bin, <i>et al.</i> (2948)
Effects of Different Concentrations of Tetracycline in Sludge on Ammonia Oxidizers During Vermicomposting .....	WU Ying, HUANG Kui, XIA Hui, <i>et al.</i> (2954)