

木耳菌糠生物炭对阳离子染料的吸附性能研究

苏 龙,张海波,程红艳*,张国胜,罗 渊,何小芳,任元森,闫双堆 (山西农业大学资源环境学院,山西 太谷 030801)

摘要: 为了有效处理印染废水,以废弃木耳菌糠(AG)为原料,采用限氧热解法在 350、550、750℃ 的温度下制备木耳菌糠生物炭(AGBC),处理含有孔雀石绿(MG)、番红花红 T(ST)的有色废水.考察了不同初始 pH 值、吸附时间、初始浓度对 AGBC 吸附 MG、ST 的影响,讨论了吸附动力学及等温吸附特性.并利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等技术对吸附前后的菌糠生物炭进行表征,探究吸附机理.结果表明:随着热解温度的升高,吸附剂表面的含氧官能团数量逐渐减少,而比表面积和芳香化程度逐渐增加.MG 的平衡吸附量随溶液 pH 值的升高而增大,而 ST 的平衡吸附量呈现相反趋势.AGBC 对 MG、ST 的吸附分别在 8h 和 4h 基本达到平衡.AGBC 对 MG 的吸附过程符合准一级动力学模型与 Freundlich 模型,说明吸附过程以物理吸附为主;对 ST 的吸附过程符合准二级动力学模型与 Freundlich 模型,说明吸附过程以化学吸附为主.与 AG350 和 AG550 相比,AG750 对 MG 和 ST 的吸附量更高,经 Langmuir 模型拟合,其对 MG 和 ST 的最大吸附量分别为 10249.79mg/g、3353.49mg/g.吸附机理表明,AGBC 对 MG 的吸附主要为静电引力和 π - π 共轭作用,对 ST 的吸附主要为氢键作用、 π - π 共轭作用以及静电引力.说明 AGBC 对阳离子染料具有一定的吸附潜力,是一种经济高效的吸附材料.

关键词: 菌糠; 生物炭; 阳离子染料; 热解温度; 吸附机理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)02-0693-11

Study on adsorption properties of biochar derived from spent *Auricularia auricula* substrate for cationic dyes. SU Long, ZHANG Hai-bo, CHENG Hong-yan*, ZHANG Guo-sheng, LUO Yuan, HE Xiao-fang, REN Yuan-sen, YAN Shuang-dui (College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China). *China Environmental Science*, 2021,41(2): 693~703

Abstract: In order to effectively treat dyeing wastewater and develop an economic and efficient adsorbent, the biochar derived from spent *auricularia auricula* substrate (AGBC) was prepared by oxygen limited pyrolysis method at 350℃, 550℃ and 750℃ to treat colored wastewater containing malachite green (MG) and safranin T (ST) in this study. The effects of initial pH, adsorption time and initial concentration on the adsorption of MG and ST by AGBC were investigated, and the adsorption kinetics and isothermal adsorption characteristics were discussed. FTIR, XRD and SEM and other techniques were used to characterize the biochar derived from spent *auricularia auricula* substrate before and after adsorption, and the adsorption mechanism was explored. The results showed that with the increase of pyrolysis temperature, the number of oxygen functional groups on the adsorbent surface decreased, while the specific surface area and aromatization degree increased gradually. The equilibrium adsorption capacity of MG increased with the increase of pH value, while the equilibrium adsorption amount of ST showed the opposite trend. The adsorption of MG and ST on AGBC reached equilibrium at 8h and 4h, respectively. The adsorption process of MG on AGBC followed the pseudo first order kinetics model and the Freundlich model, which indicated that it is mainly physical adsorption. The adsorption process of ST conformed to the pseudo second order kinetics model and the Freundlich model, which indicated that the adsorption process is mainly chemical adsorption. Compared with AG350 and AG550, AG750 had higher adsorption capacity for MG and ST, and the maximum adsorption capacity of AG750 on MG and ST were 10249.79mg/g and 3353.49mg/g, respectively, which were fitted by Langmuir model. The adsorption mechanism showed that the adsorption of MG on AGBC is mainly electrostatic attraction and π - π stacking interaction, while ST is mainly hydrogen bonding, π - π stacking interaction and electrostatic attraction. This showed that AGBC has excellent adsorption potential for cationic dyes, therefore it can be an economical and efficient adsorption material.

Key words: spent mushroom substrate; biochar; cationic dyes; pyrolysis temperature; adsorption mechanism

近年来,随着纺织印染、化工等行业的迅速发展,大量含有染料的废水被排放到水体中,染料逐渐成为自然水体中主要的污染源之一^[1-2].当前研发的各种染料大都朝着耐生物降解、耐氧化、耐光解的方向发展,治理难度较大^[3-4].阳离子染料在印染行业中被广泛使用,由此造成的污染颇为严重.例如孔雀石绿在一定条件下可以分解产生多种致癌芳香胺,可

引起人体 DNA 结构病变,并诱发癌症^[5].番红花红 T

收稿日期: 2020-07-17

基金项目: 山西省自然科学基金(201901D111216);山西省重点研发计划重点项目(201903D211012-05);食用菌山西省科技创新重点团队(201805D131009);山西省煤基重大科技攻关项目(FT2014-03);山西省优秀博士来晋工作奖励基金(SXYBKY201803);山西农业大学科技创新基金项目(2018YJ39)

* 责任作者, 教授, ndchenghy@163.com

会刺激人类皮肤和呼吸道,并对人眼角膜造成永久性伤害^[6]。因此,对染料废水的处理刻不容缓。在过去的几十年里,各种技术如混凝、溶剂萃取和高级氧化法被用于去除废水中的染料^[7-8],但这些方法大多数都存在能耗高、脱色不彻底、甚至进一步产生有毒污泥等缺点^[9]。吸附法因其具有经济环保、操作简便、不易产生二次污染、综合效益好等优势,在染料废水处理方面有着广阔的应用前景^[10-11]。

生物炭是一种富含碳的固体,它是在限氧条件下通过热解生物质而获得的一种多孔产物^[12],其具有比表面积大、孔结构发达、含氧官能团丰富和表面负电荷数量多等特性^[13],具有良好的吸附性能。研究发现,在不同热解温度下制备的生物炭的比表面积、有机元素含量等主要理化性质不同,而这些性质又是影响生物炭吸附能力的主要因素^[14]。制备生物炭的原料多种多样,主要来源于农业生产剩余物质和其他固体废弃物。不同原料制备的生物炭性质差异大,吸附效率也各有不同,例如以木材、秸秆和畜禽粪便等为原料制备的生物炭对染料的吸附效果不甚理想。因此,寻找一种合适的生物炭制备材料对吸附法的实际应用至关重要。

菌糠是指食用菌栽培后所产生的剩余培养基。据统计,2018年我国的食用菌总产量达4000万t,总产值达2741.78亿元,约占世界总产量的80%左右^[15]。然而,当前菌糠大多被露天堆放或焚烧处理,不但会造成环境污染,而且也浪费了资源。由于菌糠中含有大量的纤维素、半纤维素、木质素以及多种可以引起吸附的官能团,国内外众多学者将菌糠原料直接作为染料的吸附剂进行了大量研究。例如,黄嘉芳等^[16]利用银耳菌糠吸附亚甲基蓝(MB),发现当银耳菌糠投加量、溶液pH值、MB初始浓度和吸附时间分别为4.0g/L、8,150mg/L和120min时的吸附效果最佳,吸附量高达23.30mg/g。马友文等^[17]利用NaOH改性蘑菇菌糠吸附水中的结晶紫,发现在NaOH浓度为0.3mol/L,时间为90min的最优条件下,改性后的菌糠对结晶紫的脱色率和吸附量增大到94.34%、19.18mg/g。Wu等^[18]利用灵芝菌糠(SSGL)吸附孔雀石绿、藏红T和亚甲基蓝,发现SSGL具有丰富的羟基和羰基,吸附过程主要为单分子层上的化学吸附,是一种高效的吸附剂。然而,以菌糠为原料制备生物炭吸附剂吸附染料的研究却鲜有报道,且

吸附特性和吸附机理尚不明确。

因此,本研究以木耳菌糠为原料,在350℃、550℃、750℃下慢速热解制备生物炭,通过批量吸附实验研究其对孔雀石绿(MG)、番红花T(ST)的吸附特性,并利用SEM、XRD、FTIR等现代化技术对生物炭样品进行表征,分析吸附机理,以期为废弃菌糠的资源化处置以及将菌糠生物炭应用于废水处理领域提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:孔雀石绿($C_{23}H_{25}ClN_2$)购于天津市鼎盛化工有限公司,AR;番红花红T($C_{20}H_{19}ClN_4$)购于天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司,AR;氢氧化钠(NaOH)购于天津市恒兴化学试剂制造有限公司,AR;乙醇(95%)(CH_3CH_2OH)购于天津市富宇精细化工有限公司,AR;实验用水为去离子水。

仪器:BET:TriStar II 3020,美国Micromeritics;XRD:D8advance,日本SHIMADZU;SEM:FEI Inspect F50,美国FEI;FTIR:Tensor 27,德国Bruker;Zeta电位分析仪:Zetasizer Nano,英国Malvern Panalytical;有机元素分析仪:Elementar Vario MACRO cube,德国Elementar;恒温振荡器:THZ-D 恒温振荡器,江苏盛蓝仪器;紫外-可见分光光度计:UV-2500,日本SHIMADZU。

1.2 生物炭的制备

供试木耳菌糠(AG)由山西农业大学食用菌中心提供。将废弃菌糠风干后去除杂物,经高速粉碎机粉碎后过0.5mm筛,并于60℃烘干48h,保存备用。烘干后的菌糠通过马弗炉在限氧条件下(在 N_2 氛围中热解),以15℃/min的速率升温至指定温度后(350℃、550℃、750℃)保持3h,自然冷却后取出,研磨并过100目筛,最后将制备的样品收集在密封袋中保存备用。根据原料名称和热解温度,将木耳菌糠生物炭分别命名为AG350、AG550和AG750。

1.3 批量吸附实验

1.3.1 pH值对吸附效果的影响 用HCl和NaOH调节溶液初始pH值为3~10,准确称取0.015g菌糠生物炭于50mL离心管中,加入40mL浓度为3500mg/L的MG和ST溶液,置于25℃、200r/min的恒温振荡培养箱中振荡24h后取出,用0.45μm的

PTFE 膜过滤,于紫外-可见分光光度计 617nm、530nm 波长下测定吸光度,以去离子水为空白,分别测定溶液中 MG 和 ST 的吸光度并计算吸附量。

1.3.2 吸附动力学实验 准确称取 0.015g 菌糠生物炭于 50mL 离心管中,加入浓度为 3500mg/L 的 MG(pH 值:10)和 ST(pH 值:6)溶液 40mL,置于 25℃、200r/min 的恒温振荡培养箱中,分别在预定时间取样(10~1440min),然后测定溶液中 MG 和 ST 的含量。

1.3.3 等温吸附实验 准确称取 0.015g 菌糠生物炭于 50mL 离心管中,分别加入不同初始浓度(250~3500mg/L)的 MG(pH 值:10)和 ST(pH 值:6)溶液 40mL,置于 25℃、200r/min 的恒温振荡培养箱中振荡 24h 后取出,测定溶液中 MG 和 ST 的含量。

1.4 解吸及再吸附实验

将 0.015g 生物炭置于 40mL 离心管,加入 3500mg/L 的 MG 和 ST 溶液,反应 24h 后,使用紫外-可见分光光度计测定其吸光度,计算吸附量。过滤获得负载 MG 和 ST 的固体样品,用 10mL 的乙醇解吸 2h,然后通过离心机进行固液分离,同时使用去离子水对分离出的固体样品进行多次洗涤,之后加入 40mL 3500mg/L 的 MG 和 ST 溶液,再次进行吸附、过滤。实验条件与 1.3 节中的描述一致,实验重复 3 次。

1.5 分析及计算方法

使用紫外-可见分光光度计分别在 617nm、530nm 波长处测量 MG 和 ST 溶液的吸光度^[19-20]。

按式(1)和式(2)计算染料吸附量 Q_e 和去除率 η :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_0 为溶液中染料初始浓度,mg/L; C_e 为吸附后溶液中染料浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂的质量,g; η 为染料去除率,%。

使用 Microsoft Excel 2010 处理实验中测定的各项数据,使用 Origin Pro 2019 进行拟合作图分析。

1.6 模型构建

1.6.1 吸附动力学 利用准一级、准二级动力学与颗粒内扩散模型拟合 AGBC 对 MG 和 ST 的吸附过程,方程如式(3)、(4)、(5)所示:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (4)$$

$$Q_t = k_{pi} t^{\frac{1}{2}} + c \quad (5)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; Q_e 为平衡吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; k_1 为准一级动力学吸附速率常数,1/min; k_2 为准二级动力学吸附速率常数,1/min; i 表示吸附过程处于 2 个连续步骤中的第 i 阶段($i=1,2$); k_{pi} 为颗粒内扩散吸附速率常数,mg/g/min^{1/2}; c 为边界层常数,若 $c=0$,则表示吸附过程完全受内扩散控制。

1.6.2 吸附等温线 利用 Langmuir 模型与 Freundlich 模型对吸附等温线进行拟合,方程如式(6)和式(8)所示:

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量,mg/g; Q_{max} 为最大吸附量,mg/g; C_e 为平衡浓度,mg/L; K_L 为 Langmuir 吸附系数; R_L 为由 Langmuir 模型拟合的无量纲常数分离因子; K_F 为 Freundlich 常数; n 为吸附特征常数。

2 结果与讨论

2.1 AGBC 表征

2.1.1 理化性质分析 不同热解温度下的 AGBC 主要理化性质如表 1 所示。随热解温度的升高,AGBC 的产率逐渐下降,灰分含量以及 pH 值明显增加,pH 值呈碱性的主要原因可能是随着热解温度的升高,AGBC 中的酸性物质会逐渐挥发,部分弱酸盐也逐渐熔合而形成碱性物质,最终造成 AGBC 呈碱性^[21]。同时,AGBC 中的 C 元素含量略有增加,而 H、O、N 元素含量均有所降低。H 与 O 元素含量降低的原因是高温热解过程中 AGBC 发生了脱水作用,N 元素含量降低的原因可能是随着热解温度的升高,部分挥发性含氮物质的损耗^[22]。O/C 与 H/C 值的大小分别反应吸附剂的炭化程度与芳香化程度,O/C 值越低,含氧官能团数量越少;H/C 值越低,吸附剂芳香化程度越强^[23]。热解温度对 AGBC 的 zeta 电位影响较小,其表面均为负电

荷,对阳离子染料 MG 和 ST 而言,可通过静电引力占据吸附位点.利用 N₂ 吸附-脱附法测定了 AGBC 的比表面积、孔径及孔体积.发现热解温度越高,AGBC 的比表面积与孔体积越大,这说明高温会造成生物炭内部气孔增多,气孔的增加是由于在温度较低时未碳化的挥发分逃逸造成的^[24].AG750 的比表面积与孔体积分别为 AG350 的 30 倍、10 倍,说明高温下制备的生物炭拥有更大的比表面积与孔体积,可以为染料提供更充足的吸附位点.

2.1.2 SEM 分析 利用扫描电子显微镜对 AGBC 进行微观形态观察,由图 1(a)~图 1(c)可知,不同碳化温度下的 AGBC 的表面形态差异较大,AG350 形成了明显的骨架结构,AG550 形成了凹凸不平的片状层叠结构,并有部分颗粒堆积.当热解温度升至 750℃时,AGBC 表面形成了类似“蜂窝状”的多孔结构,表明高温热解有利于其形成更为致密、均匀的

孔径结构.同时,这种粗糙表面及多孔结构可为染料提供大量的吸附位点,有利于吸附质的吸附^[25].

表 1 AGBC 的理化性质			
Table 1 The physical and chemical properties of AGBC			
测试指标	AG350	AG550	AG750
产率 (%)	51.70	44.13	30.10
灰分 (%)	21.48	25.12	28.84
pH 值	9.25	10.74	11.41
zeta 电位 (mV)	-24.4	-25.3	-22.0
BET (m ² /g)	9.12	10.05	326.87
平均孔径 (nm)	11.5	8.65	2.62
孔体积 (cm ³ /g)	0.02	0.03	0.21
C (%)	52.10	53.23	54.01
H (%)	10.45	9.99	9.56
O (%)	13.46	9.21	5.18
N (%)	2.51	2.45	2.41
O/C	0.26	0.17	0.10
H/C	0.20	0.19	0.18

注:O = 100 - (C + N + H + Ash).

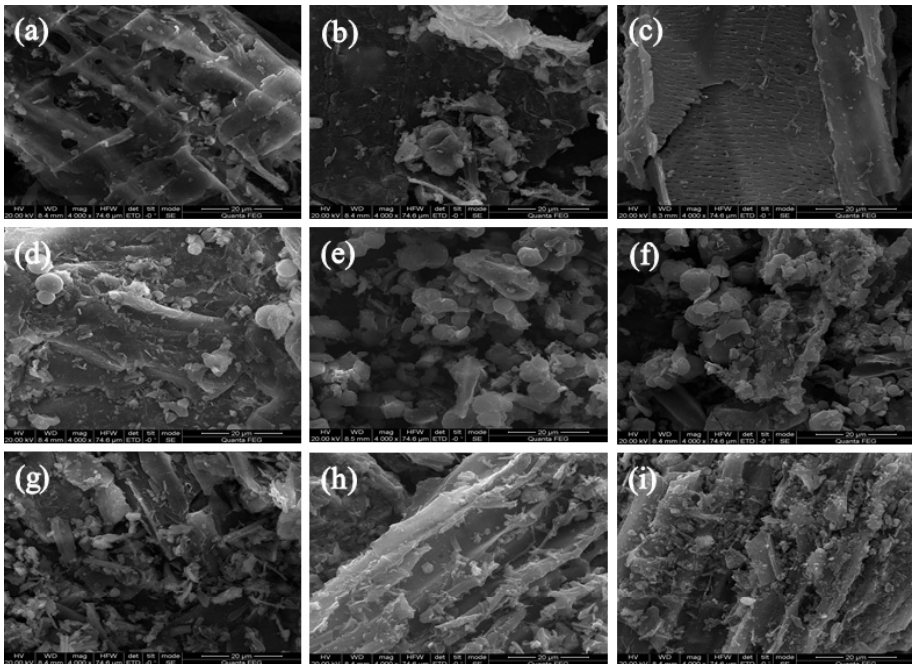


图 1 AGBC 扫描电镜图 (×4000)

Fig.1 SEM images of AGBC (×4000)

(a)~(i)分别代表 AG350, AG550, AG750, AG350+MG, AG550+MG, AG750+MG, AG350+ST, AG550+ST 和 AG750+ST

2.1.3 XRD 分析 为了确定 AGBC 的晶相组成,进行了 XRD 分析,结果如图 2 所示.AGBC 主要由 SiO₂ 和 CaCO₃ 晶体组成,SiO₂ 的 6 个主要识别峰分别位于 2θ=20.84°、26.55°、36.47°、50.05°、59.93°、68.09°;另外 2 个主要识别峰分别位于 29.39°、39.48°,其对应着典型的方解石型 CaCO₃ 标准衍射数据.随

热解温度的升高,SiO₂ 衍射峰的峰值强度变小,而 CaCO₃ 衍射峰的峰值强度有所增强,这与生物炭灰分含量随热解温度升高而增加趋势一致^[26],表明了高温热解有利于碳酸盐矿物的形成,生物炭灰分主要由无机矿物组成.由于 CaCO₃ 矿物参与了染料的吸附过程,因此,这可能是造成高温生物炭的吸附性

能优于低温生物炭吸附性能的原因之一。

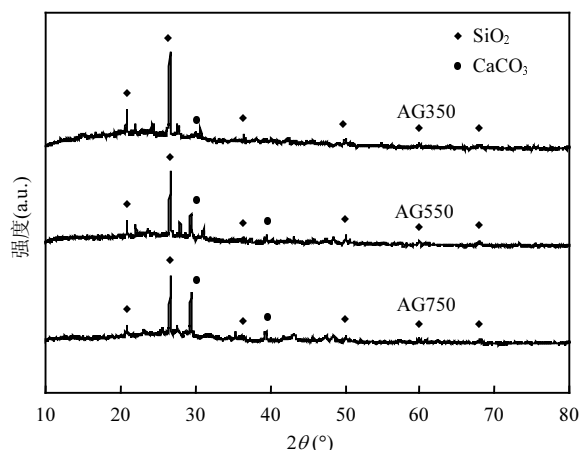


图2 AGBC 的 X 射线衍射分析

Fig.2 X-ray diffraction pattern of AGBC

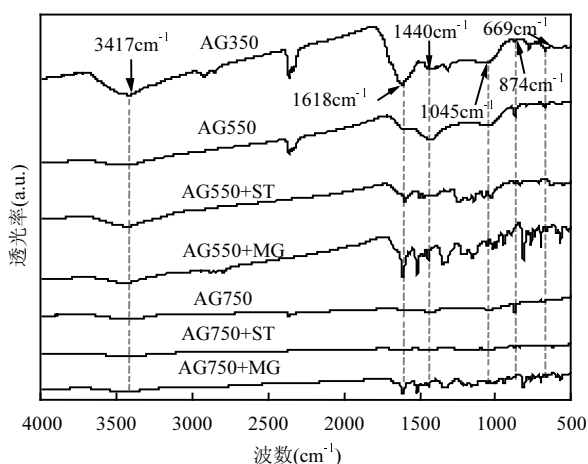


图3 AGBC 吸附前后的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of AGBC before and adsorption

2.1.4 FTIR 分析 AGBC 的红外光谱图见图 3,从图中可以看出 AG350 表面官能团较为丰富, 3417cm^{-1} 附近吸收峰代表 O—H 和 N—H 伸缩振动, 1618cm^{-1} 代表芳香骨架 C=C 伸缩振动, 1440cm^{-1} 为脂肪族—CH—的伸缩振动峰, 1045cm^{-1} 代表芳香环 C—O 伸缩振动, 874cm^{-1} 的 C=O 和 C—O 的伸缩振动为 CaCO_3 晶体特征峰, 669cm^{-1} 代表芳环上=C—H 面外弯曲振动^[15,27]。随热解温度的上升,除 874cm^{-1} 处的峰值有所增强外,其他特征峰的峰值强度均逐渐变弱或者消失,这主要是由高温热解的生物炭脱水反应(3417cm^{-1})、活性炭原子缩聚为芳香结构(1618cm^{-1} 、 669cm^{-1})、脂肪族物质分解(1440cm^{-1})和含氧化合物热解挥发(1045cm^{-1})所造成的^[28-29]。 874cm^{-1} 处的峰值增强说明高温有利于碳酸盐矿物的形成^[30-31],这与 XRD 分析结果一致。此外,AG550

和 AG750 吸附染料后出现了新的吸收峰,这可能与被吸附的染料分子结构有关。

2.2 AGBC 对溶液中 MG、ST 的吸附

2.2.1 初始 pH 值对吸附的影响 在吸附体系中,溶液初始 pH 值对吸附剂活性位点和吸附形态具有重要影响。本研究在 pH 值为 3~10 的范围内观察其对 AGBC 吸附阳离子染料 MG、ST 的影响。从图 4(a)可以看出,当溶液初始 pH 值由 3 到 6 时,AGBC 对 MG 的吸附量急剧上升,以 AG750 为例,吸附量由 4135.24mg/g 增加到 8240.18mg/g 。随着 pH 值进一步增加,AGBC 对 MG 的吸附量增幅减缓,并在 pH 值为 10 时达到最大值。然而,从图 4(b)可以看出,当溶液的初始 pH 值由 3 上升到 6 时,AGBC 的吸附量随 pH 值变化不明显,当 pH 值继续增大至 10 时,吸附量明显降低,表明 AGBC 对 ST 的吸附在酸性条件下是有利的。MG 作为一种阳离子染料,在水中电离后含显色基团的部位带正电。当 pH 值较低时,溶液中的 H^+ 会与带正电的 MG 产生排斥力,且 H^+ 还会与 MG 竞争 AGBC 表面的吸附位点,因此,溶液的酸性越强,AGBC 吸附 MG 的能力越弱;随溶液 pH 值的增大, H^+ 含量减少,质子化减弱,AGBC 可为染料提供更多的吸附位点,同时,附着在 AGBC 上的 OH 数量增多,当其达到一定程度时,生物炭表面的负电性增强,可与带正电的 MG 通过静电引力迅速结合,在较短的时间内达到吸附平衡。然而,同为阳离子染料的 ST 却与 MG 具有相反的吸附趋势。这是由于 AGBC 在吸附 ST 的过程中,溶液 pH 值会影响染料在水体中的溶解度和呈色特点^[6],ST 在酸性环境中的溶解度明显高于碱性环境,且在酸性环境下容易发生变色;此外,ST 分子在碱性环境中相互之间可能会缔合产生二聚体甚至更高分子量的聚集体,这会造成其与 AGBC 间产生一定的空间位阻效应,从而降低 AGBC 对 ST 的吸附性能,这与 Liu 等^[32]用蘑菇菌糠吸附阳离子染料罗丹明 B 的研究结果一致。总之,溶液初始 pH 值是影响 AGBC 吸附阳离子染料 MG 和 ST 的关键因素。所以,在后续的吸附研究中,可把 MG 和 ST 溶液的初始 pH 值分别定为 10 和 6,以最大程度发挥出 AGBC 的吸附能力。

2.2.2 吸附动力学分析 反应时间对染料吸附的影响和准一级、准二级动力学模型见图 5,由图可知高温生物炭(AG750)对两种染料的吸附效果最好,其

次为 AG550,AG350 的吸附能力最差.如图 5(a)所示,AG750 对 MG 的吸附在 120min 时达到了 5935.55mg/g,在 480min 时达到了饱和吸附量的 98.7%,吸附量高达 9046.94mg/g.如图 5(b)所示,AGBC 对 ST 的吸附是一个较快的过程,在 240min 时基本都达到吸附平衡,其中表现最好的 AG750 吸附量为 2254.21mg/g. AGBC 优良的吸附性能表明其在实际印染废水应用中具有巨大潜力.

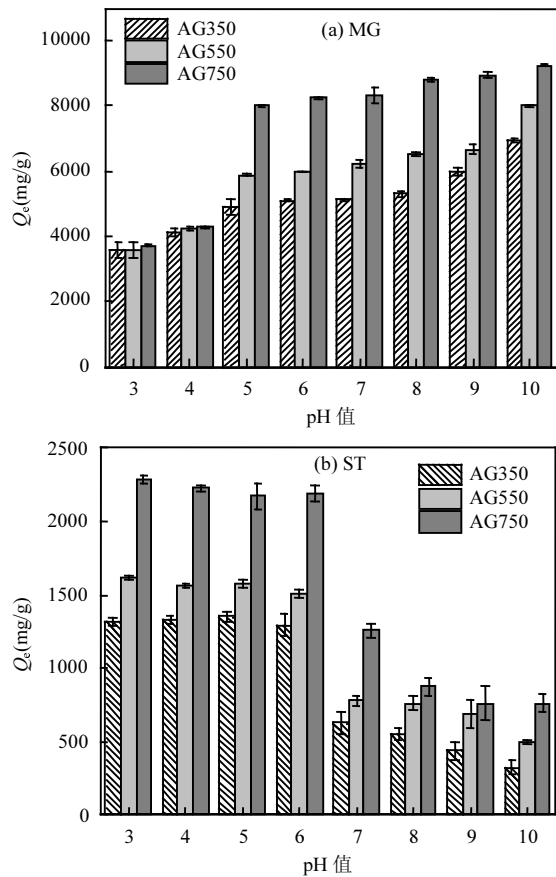


图 4 初始 pH 值对 AGBC 吸附 MG/ST 的影响
Fig.4 Effect of initial pH value on adsorption of MG/ST by AGBC

准一级、准二级动力学模型相关参数见表 2,由

表 2 MG 及 ST 的准一级、准二级动力学模型参数

Table 2 Parameters of pseudo first order kinetics and pseudo second order models of MG and ST								
吸附质	生物炭	Q_e^a	准一级动力学			准二级动力学		
			Q_e^b	k	R^2	Q_e^b	k_2	R^2
MG	AG350	6910.37	7031.65	0.0049	0.9915	8485.87	5.9538	0.9743
	AG550	8007.75	8191.70	0.0050	0.9907	9874.80	5.1836	0.9714
	AG750	9168.37	9201.83	0.0081	0.9922	10511.84	9.0054	0.9773
ST	AG350	1314.29	1251.51	0.0595	0.9312	1317.89	7.1946	0.9828
	AG550	1619.05	1552.67	0.0062	0.9326	1620.30	7.8578	0.9857
	AG750	2285.71	2210.43	0.0101	0.8701	2291.88	8.6473	0.9941

注:a:实际吸附;b:理论吸附.

表 2 可知,AGBC 对 MG 的吸附过程更符合准一级动力学模型,相关系数均较高($R^2>0.99$),且由准一级动力学拟合出的理论吸附量与实际吸附量更接近,相对误差不超过 3%.与准一级动力学相比,ACBC 对 ST 的吸附更符合准二级动力学模型,说明吸附的速度控制步骤为化学吸附,且其对 ST 的吸附速率受到染料浓度和吸附剂性能的共同影响^[33-34].由此可知,AGBC 对 MG 的吸附过程以物理吸附为主,对 ST 的吸附过程以化学吸附为主.同时,AG750 的吸附速率常数均大于其他两种温度生物炭的吸附速率常数,说明 AG750 具有更好的吸附性能.

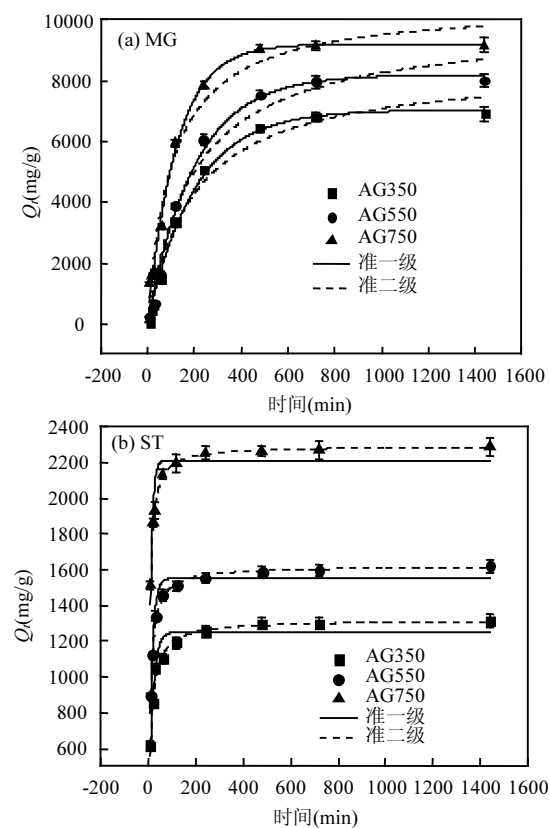


图 5 MG 及 ST 的准一级和准二级动力学模型拟合
Fig.5 Pseudo first order and pseudo second order models fitting of MG and ST

颗粒内扩散模型及相关参数见图 6 和表 3, AGBC 吸附两种阳离子染料的颗粒内扩散模型均可分成两个线性阶段,即边界层扩散和颗粒内扩散^[35]. 第一阶段为边界层快速扩散过程,在吸附初始阶段,吸附剂表面活性位点充足,MG 和 ST 在 AGBC 边界层迅速扩散;第二阶段为颗粒内缓慢扩散过程,MG 和 ST 从 AGBC 的外表面进入到内部孔隙中并在孔隙流体中进行扩散,之后逐渐趋于动态平衡.MG 和 ST 的颗粒内扩散模型直线均不经过原点,表明 AGBC 在吸附这两种染料的过程中,颗粒内扩散不是唯一的限速步骤.

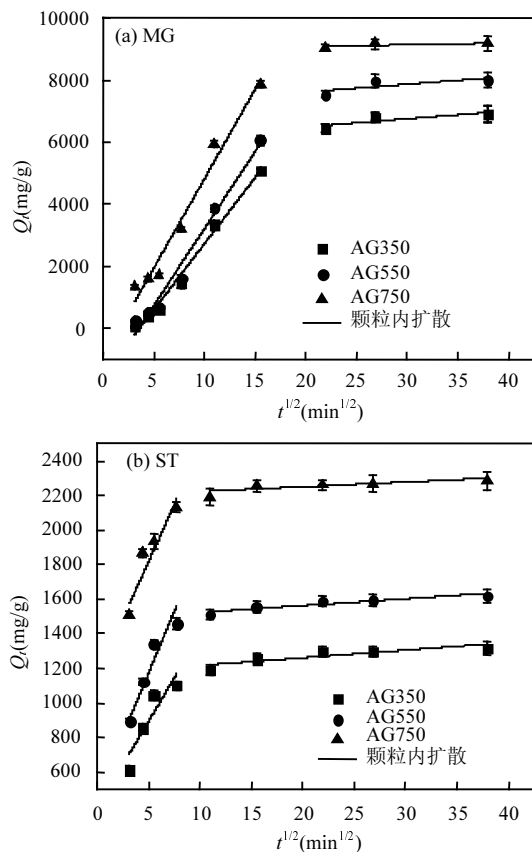


图 6 MG 及 ST 的颗粒内扩散模型拟合
Fig.6 Intra-particle diffusion models fitting of MG and ST

2.2.3 吸附等温线分析 AGBC 对两种染料的等温吸附模型及相关参数见图 7 及表 4.由图 7 可知, AGBC 对 MG 的吸附量随平衡浓度的增加而快速增加,对 ST 的吸附量随平衡浓度的增加趋势略缓,但总体而言,当染料初始浓度较低时,AGBC 对两种染料的吸附量均呈迅速递增趋势,随着初始浓度的增加,其对 MG 和 ST 的吸附量增幅逐渐变缓,这主要是因为低浓度条件下,AGBC 可为染料提供更多的吸

附位点以及活性基团,有利于 MG 和 ST 的快速吸附,当浓度逐渐增大时,AGBC 表面的吸附位点逐渐趋于饱和导致吸附量增幅变缓.

表 3 MG 及 ST 的颗粒内扩散模型参数
Table 3 Parameters of intra-particle diffusion kinetics models of MG and ST

吸附质	生物炭	颗粒内扩散					
		k_{p1}	k_{p2}	c_1	c_2	R_1^2	R_2^2
MG	AG350	426.24	25.82	-1535.29	5976.30	0.9844	0.7189
	AG550	496.58	25.15	-1750.93	7108.92	0.9744	0.6164
	AG750	576.02	6.28	-941.12	8946.18	0.9688	0.5435
ST	AG350	100.59	4.46	390.08	1172.02	0.7323	0.6706
	AG550	142.89	3.90	457.54	1484.84	0.9167	0.8307
	AG750	131.66	2.73	1158.80	2196.08	0.8551	0.4941

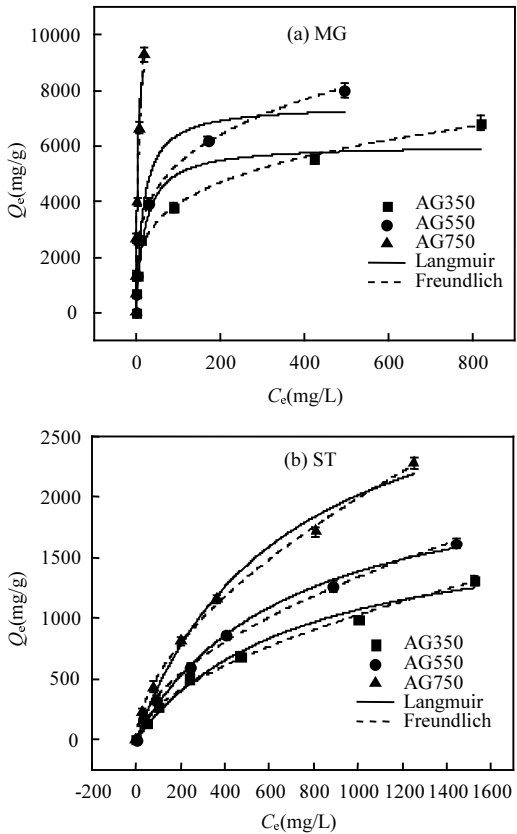


图 7 MG 和 ST 的等温吸附及模型拟合
Fig.7 Adsorption isotherms and isotherm model fitting of MG and ST

由表 4 可知,与 Langmuir 模型相比,AGBC 对 MG、ST 的吸附等温线与 Freundlich 模型更为吻合.Freundlich 中的 n 值和 K_F 值可判断吸附剂对污染物的吸附性能, $1/n$ 的数值一般在 0~1 之间,其值越小,吸附性能越好, $1/n$ 在 0.1~1 之间表示易吸附.AGBC

吸附 MG、ST 的 $1/n$ 均小于 1,这表明吸附易进行^[36]. K_F 值与吸附剂的吸附能力有关,其值越大,吸附能力越强,吸附量也越大.无论是 MG 吸附,还是 ST 吸附,就 K_F 值而言,AG750 > AG550 > AG350,即高温下制备的生物炭具有更好的吸附性能,这与准一级动力

学拟合所得的结果一致.由 Langmuir 模型计算的 AG750 对 MG 和 ST 的最大吸附量分别为 10249.79mg/g、3353.49mg/g.与已报道结果相比(表 5),本研究中 AGBC 对 MG、ST 表现出了较高的吸附能力,甚至高于一些改性和复合材料.

表 4 MG 及 ST 的吸附等温模型参数
Table 4 Parameters of adsorption isotherms models of MG and ST

吸附质	生物炭	Langmuir				Freundlich		
		$Q_{\max}$	K_L	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
MG	AG350	6045.33	0.0479	0.0059	0.8519	1198.52	0.2574	0.9926
	AG550	7492.22	0.0592	0.0048	0.8812	1622.46	0.2593	0.9944
	AG750	10249.79	0.3195	0.0009	0.9498	2756.02	0.4206	0.9919
ST	AG350	1861.07	0.0014	0.1695	0.9808	20.28	0.5682	0.9948
	AG550	2335.19	0.0015	0.1600	0.9912	28.75	0.5561	0.9971
	AG750	3353.49	0.0015	0.1600	0.9806	38.36	0.5718	0.9983

表 5 不同吸附剂对 MG、ST 的最大吸附量
Table 5 Maximum adsorption capacity of MG and ST by different adsorbents

吸附质	吸附剂	Q_e (mg/g)	来源
MG	木耳菌糠生物炭(AG750)	10249.79	本研究
	Zeolitic imidazolate framework (ZIF)-sponge	4093	[37]
	ZIF composited with graphene oxide	3300	[38]
	Fibrous cellulose sulfate	945	[39]
	Nickel nanoparticles encapsulated in porous carbon and carbon nanotube hybrids	898	[40]
	海藻废弃物(AW)	303.95	[41]
ST	木耳菌糠生物炭(AG750)	3353.49	本研究
	淀粉纳米颗粒(starch nanoparticles,SNPs)	177	[42]
	玉米微孔淀粉	123.98	[43]
	Spent substrate of <i>Ganodorma lucidum</i>	33.00	[18]

2.3 解吸及再吸附分析

吸附剂的可回收性是影响其实际应用的关键

因素之一.本研究采用乙醇洗涤法对吸附 MG、ST 后的 AGBC 进行解吸并分析再吸附性能.

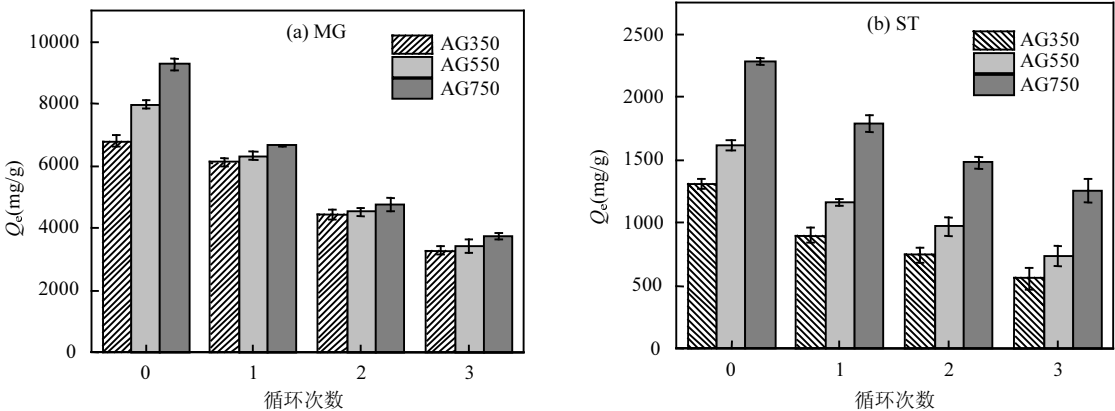


图 8 AGBC 的解吸及再吸附实验
Fig.8 Desorption and reabsorption experiments of AGBC

由图 8 可知,随着吸附循环次数的增加,AGBC 的吸附性能逐渐下降,这可能是经过离心以及乙醇洗涤后部分染料未能从 AGBC 上解吸彻底,其仍占据有效吸附位点,造成吸附量随解吸次数的增加而降低。但是可以看出,即使经过 3 次吸附循环,AG750 对 MG 和 ST 的吸附量分别为 3753.83mg/g、1255.78mg/g,较最初吸附量分别降低了 59.53%、46.37%。因此,尽管再生 AGBC 的吸附能力较最初吸附量降低明显,但对 MG 和 ST 的吸附性能仍优于其他许多吸附剂(表 5)。

2.4 吸附机理分析

分析吸附染料机理对评估生物炭应用潜力及对环境的影响具有一定的实践意义。由 BET 测定结果可知(表 1),AGBC 是一种典型的介孔结构(平均孔径:2~50nm)材料,一般来说,平均孔径越小,比表面积越大,吸附能力越强^[44]。与 AG350 和 AG550 相比,AG750 的平均孔径最小,比表面积和总孔隙体积最大,表明其可以为染料分子提供更多的吸附位点,考虑到较大比表面积和高吸附量之间的关系,可能的原因是比表面吸附和孔隙填充,即这是造成高温生物炭吸附性能好的原因之一。由图 1(d)~图 1(f)和图 1(g)~图 1(i)可知,吸附后的 AGBC 表面有明显的颗粒状物质和纤维状物质,说明生物炭表面的凹槽和孔隙均被染料分子所占据。

常见的染料吸附机理主要包括 π - π 共轭作用、静电引力和氢键作用力等^[45]。由 FTIR 图可知(图 3),吸附染料后,AGBC 在波长为 1618cm^{-1} 处的吸收峰发生了明显的变化,这可能是由于生物炭上芳香族 π 电子和染料中苯环结构上 π 电子发生了 π - π 共轭作用。AGBC 中含有一定量的官能团,而这些官能团大部分带负电,可以与 MG 和 ST 中带正电的显色基团 N^+ 以静电吸引的方式相结合。另外,在 874cm^{-1} 处的吸收峰也发生了明显的变化,表明生物炭中含有 CO_3^{2-} 的碳酸盐矿物参与了染料的吸附过程^[46-47]。许多研究发现,碳酸盐矿物中的 CO_3^{2-} 会通过静电引力吸附阳离子染料^[46],这与本研究结果一致。由 2.1.3 和 2.1.4 节分析结果可知,高温生物炭 AG750 中存在较多碳酸盐矿物,这可能是高温生物炭吸附性能好的另一原因。在吸附 MG 后, 3417cm^{-1} 处代表 O—H 或 N—H 的吸收峰未发生明显变化,而在吸附 ST 后,该特征峰明显减小,说明 AGBC 吸附 ST 过程中存在氢键

作用力,而在吸附 MG 过程中并未有氢键参与,具体吸附机理见图 9。

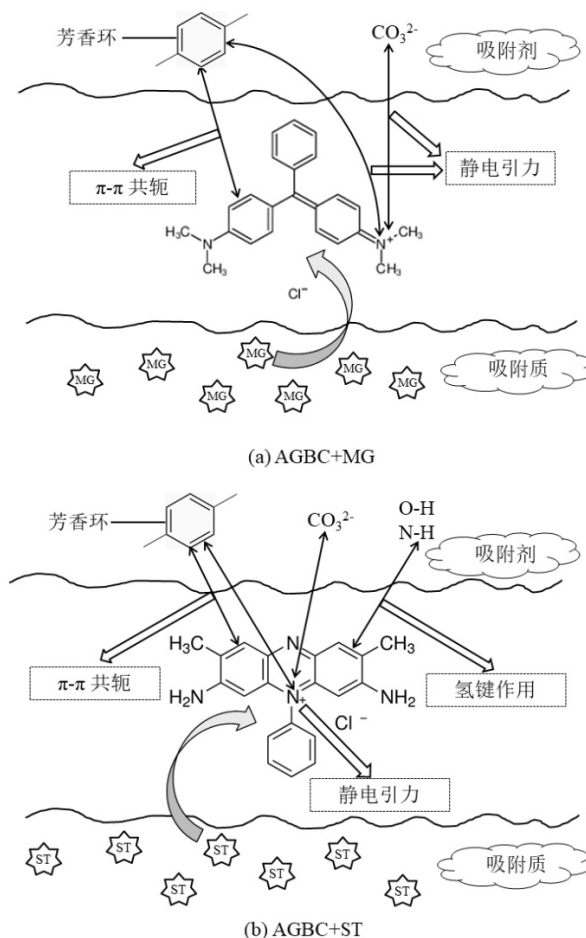


图 9 AGBC 吸附 MG 及 ST 的机理分析

Fig.9 The mechanism analysis of MG and ST adsorption on AGBC

3 结论

3.1 AGBC 的 pH 值、灰分、比表面积、孔体积以及芳香化程度均随着热解温度的升高而增加,而产率、含氧官能团随热解温度的升高而减少。批量吸附实验表明:AGBC 对两种染料的吸附效果都很好,且温度越高,吸附效果越好。

3.2 AGBC 吸附 MG 和 ST 过程的反应动力学分别符合准一级动力学与准二级动力学,吸附等温线均符合 Freundlich 模型。根据吸附扩散分析可知,颗粒内扩散不是控制 MG 和 ST 扩散速率的唯一因素。经 Langmuir 模型拟合,吸附性能最好的 AG750 对 MG 和 ST 的最大吸附量分别为 10249.79mg/g、3353.49mg/g。

3.3 经过 3 次连续吸附-解吸后,AG750 对 MG 和 ST 的吸附量分别为 3753.83mg/g、1255.78mg/g.表明乙醇解吸 MG 和 ST 有很好的效果.同时,通过再吸附实验也反映出 AGBC 良好的吸附性能,可作为一种廉价高效吸附剂应用于染料废水处理领域.

3.4 通过分析吸附机理,发现 AGBC 吸附 MG 过程中主要涉及两方面机理:静电引力和 π - π 共轭作用.而对 ST 而言,主要的吸附机理为氢键作用、 π - π 共轭作用以及静电吸引力.

参考文献:

- [1] DAWOOD S, SEN T K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design [J]. *Water Research*, 2012,46(6):1933-1946.
- [2] 陈文华,李 刚,许方程,等.染料废水污染现状及处理方法研究进展 [J]. *浙江农业科学*, 2014,1(2):264-269.
Chen W H, Li G, Xu F C, et al. Research on pollution status and treatment methods of dye wastewater [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2014,1(2):264-269.
- [3] 凌 芳,李光明.染料废水的治理现状及展望 [J]. *江苏环境科技*, 2006,19(S2):98-101.
Ling F, Li G M. The current situation and prospect of the treatment of dye wastewater [J]. *Jiangsu Environmental Science and Technology*, 2006,19(S2):98-101.
- [4] 薛方亮,张雁秋.染料废水处理技术最新研究进展 [J]. *水科学与工程*, 2007,(2):26-29.
Xue F L, Zhang Y Q. Recent advances in dye wastewater treatment technology [J]. *Water Science and Engineering*, 2007,(2):26-29.
- [5] Balakrishnan V K, Shirin S, Aman A M, et al. Genotoxic and carcinogenic products arising from reductive transformations of the azo dye, Disperse Yellow 7 [J]. *Chemosphere*, 2016,146:206-215.
- [6] 王丽敏,魏 薇.玉米芯对水溶液中曙红和藏红 T 染料的吸附研究 [J]. *吉林化工学院学报*, 2013,30(1):8-11.
Wang L M, Wei W. The adsorption of the corn core to the tetrabromofluorescein and saffron T dyes in the aqueous solution [J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Engineering*, 2013,30(1):8-11.
- [7] Nidheesh P V, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview [J]. *Desalination*, 2012, (299):1-15.
- [8] Li R, Wang J J, Zhou B, et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017,(147):96-107.
- [9] De Luna M D G, Flores E D, Genuino D A D, et al. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls-Optimization, isotherm and kinetic studies [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013,44(4):646-653.
- [10] Han H K, Wei W, Jiang Z F, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2016,(509):539-549.
- [11] Ngulube T, Gumbo J R, Masindi V, et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017,(191):35-57.
- [12] Tan X F, Liu Y G, Zeng G G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2015, (125):70-85.
- [13] Al-wabel M I, Al-omran A, El-naggar A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2013,131:374-379.
- [14] Zhou Z, Xu Z, Feng Q, et al. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018:996-1005.
- [15] 中国食用菌协会.中国食用菌协会 2018 年度全国食用菌统计调查结果分析 [EB/OL]. <http://hz.cefa.com.cn/UploadFiles/news/2020/3/202003191813353595.pdf>, 2020-04-16.
China Edible Bacteria Association. China edible bacteria association 2018 national edible bacteria statistical survey results analysis [EB/OL]. <http://hz.cefa.com.cn/UploadFiles/news/2020/3/202003191813353595.pdf>, 2020-04-16.
- [16] 黄嘉芳,苏佳欣,吴冰虹,等.银耳菌糠对亚甲基蓝的吸附特性研究 [J]. *广东化工*, 2020,(5):30-31.
Huang J F, Su J X, Wu B H, et al. Study on the adsorption properties of silver ear bacteria to methylene blue [J]. *Guangdong Chemical*, 2020,(5):30-31.
- [17] 马友文,杨 兴,李 萍,等.改性菌糠对水中结晶紫的吸附特性研究 [J]. *化工新型材料*, 2016,(3):241-244.
Ma Y W, Yang X, Li P, et al. Study on the adsorption properties of the crystalline purple in the water [J]. *New Chemical Materials*, 2016,(3): 241-244.
- [18] Wu J, Zhang T, Chen C, et al. Spent substrate of *Ganoderma lucidum* as a new bio-adsorbent for adsorption of three typical dyes [J]. *Bioresource Technology*, 2018,266:134-138.
- [19] Dai L, Yao Z, Yang W, et al. Crab shell: A potential high-efficiency and low-cost adsorbent for dye wastewater [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2017,26(8):4991-4998.
- [20] Dotto G L, Santos J M N, Rodrigues I L, et al. Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015,446:133-140.
- [21] 黄 菲,闫 梦,常建宁,等.不同菌糠生物炭对水体中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能 [J]. *环境化学*, 2020,39(4):1116-1128.
Huang F, Yan M, Chang J N, et al. The adsorption properties of different bacteria biochar to Cu^{2+} 、 Cd^{2+} in water [J]. *Environmental Chemistry*, 2020,39(4):1116-1128.
- [22] Alam M S, Konhauser K O, Alessi D S, et al. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019,209:927-936.
- [23] 计海洋,汪玉璞,吕豪豪,等.不同炭化温度制备的蚕丝被废弃物生物炭对重金属 Cd^{2+} 的吸附性能 [J]. *应用生态学报*, 2018,29(4): 1328-1338.
Ji H Y, Wang Y Y, Lv H H, et al. Cd^{2+} adsorption by biochar prepared

- from pyrolysis of silk waste at different temperatures [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018,29(4):1328-1338.
- [24] Ahmad M, Lee S S, Dou X, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. Bioresource Technology, 2012,(118):536-544.
- [25] 林肖庆,吕豪豪,刘玉学,等.生物质原料及炭化温度对生物炭产率与性质的影响 [J]. 浙江农业学报, 2016,28(7):1216-1223.
- Lin X Q, Lv H H, Liu Y X, et al. Effects of biomass raw materials and carbonated temperatures on biocarbon production rates and properties [J]. Zhejiang Journal of Agriculture, 2016,28(7):1216-1223.
- [26] 张海波,闫洋洋,程红艳,等.平菇菌糠生物炭对水体中 Pb^{2+} 的吸附特性与机制 [J]. 环境工程学报, 2020,(11):1-12.
- Zhang H B, Yan Y Y, Cheng H Y, et al. The adsorption properties and mechanisms of the bio-carbon of mushroom bacteria to Pb^{2+} in water [J]. Environmental Engineering, 2020,(11):1-12.
- [27] Dai L, Tan F, Li H, et al. Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal [J]. Journal of Environmental Management, 2017,198:70-74.
- [28] Huang W, Chen J, Zhang J Q. Adsorption characteristics of methylene blue by biochar prepared using sheep, rabbit and pig manure [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(29):29256-29266.
- [29] Zhao Y, Feng D, Yu Z, et al. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar [J]. Fuel Processing Technology, 2015,141(2):54-60.
- [30] Choi Y K, Kan E. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of alfalfa-derived biochar for the adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole in water [J]. Chemosphere, 2018,(218):741-748.
- [31] Chang J N, Zhang H B, Cheng H Y, et al. Spent *Ganoderma lucidum* substrate derived biochar as a new bio-adsorbent for Pb^{2+}/Cd^{2+} removal in water [J]. Chemosphere, 2019,241:125121.
- [32] Liu J, Shi J H, Qian C X, et al. Decolorization of Rhodamine-B from aqueous solutions by spent mushroom substrate. [J]. BioResources, 2017,12(4):8612-8628.
- [33] Pérez-Marín A B, Zapata V M, Ortuo J F, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,139(1):122-131.
- [34] Sun S, Wang A. Adsorption kinetics of Cu(II) ions using N,O-carboxymethyl-chitosan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 131(1-3):103-111.
- [35] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000,73(1):63-75.
- [36] Wang C Q, Wang H, Cao Y J. Pb(II) sorption by biochar derived from Cinnamomum camphora and its improvement with ultrasound-assisted alkali activation [J]. Colloid and Surfaces A, 2018,(556): 177-184.
- [37] Lin K A, Chang H. Zeolitic Imidazole Framework (ZIF)-Sponge Composite prepared via a Surfactant-assisted Dip-Coating Method [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015,3(40):20060-20064.
- [38] Abdi J, Vossoighi M, Manmoodi N M, et al. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,326:1145-1158.
- [39] Baghdadi M, Soltani B A, Nourani M. Malachite green removal from aqueous solutions using fibrous cellulose sulfate prepared from medical cotton waste: Comprehensive batch and column studies [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017,55:128-139.
- [40] Jin L, Zhao X, Qian X, et al. Nickel nanoparticles encapsulated in porous carbon and carbon nanotube hybrids from bimetallic metal-organic-frameworks for highly efficient adsorption of dyes [J]. J Colloid Interface, 2017,509:245-253.
- [41] 刘志伟,李 欣,张慧超,等.海藻废弃物对结晶紫和孔雀石绿两种染料的吸附效率研究 [J]. 烟台大学学报(自然科学与工程版), 2020, (6):1-12.
- Liu Z W, Li X, Zhang H C, et al. Research on the adsorption efficiency of seaweed waste to crystalline purple and peacock stone green [J]. Yantai University Journal (Natural Sciences and Engineering Edition), 2020,(6):1-12.
- [42] 孙 锦,关 欣,寇宗亮,等.淀粉纳米颗粒的高效制备及吸附性能 [J]. 食品与发酵工业, 2019,45(9):112-120.
- Sun J, Guan X, Kou Z L, et al. Efficient preparation and adsorption of starch yamy nanoparticles [J]. Food and fermentation industry, 2019, 45(9):112-120.
- [43] 杨 波,杨 光,刘灿召,等.玉米微孔淀粉与原淀粉吸附性质的研究 [J]. 食品科学, 2008,29(11):122-124.
- Yang B, Yang G, Liu C Z, et al. Study on the adsorption properties of corn microporous starch and raw starch [J]. Food Science, 2008,29(11): 122-124.
- [44] 唐裕芳,赵月梅,李玉芹,等.香樟叶生物炭制备及其吸附孔雀石绿性能研究 [J]. 湘潭大学学报:自然科学版, 2020,42(1):1-6.
- Tang Y F, Zhao Y M, Li Y Q, et al. Study on the preparation of fennel-leaf biomass carbon and its adsorption peacock stone green properties [J]. Xiangtan University Journal (Natural Science Edition), 2020,42(1):1-6.
- [45] 李晓娜,宋 洋,贾明云,等.生物炭对有机污染物的吸附及机理研究进展 [J]. 土壤学报, 2017,54(6):1313-1325.
- Li X N, Song Y, Jia M Y, et al. The research progress of the adsorption and mechanism of biomass carbon to organic pollutants [J]. Journal of Soil, 2017,54(6):1313-1325.
- [46] Chowdhury S, Saha P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,164(1):168-177.
- [47] Zhang S, Yang H, Huang H, et al. Unexpected ultrafast and high adsorption capacity of oxygen vacancy-rich WO_x/C nanowire networks for aqueous Pb^{2+} and methylene blue removal [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017,5(30):15913-15922.

作者简介: 苏 龙(1997-),男,甘肃环县人,山西农业大学资源环境学院硕士研究生,主要研究方向为废弃物资源化利用。