



笋壳渣对阴阳离子染料的吸附特征及机制研究

祖林鹏¹, 邓斌¹, 杨成^{1,2}, 王章鸿^{1,2}, 刘涛泽^{1,2}, 刘庆友³

(1. 贵州民族大学生态环境工程学院, 贵州贵阳 550025;

2. 贵州民族大学固废污染控制与资源化工程研究中心, 贵州贵阳 550025;

3. 中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550081)

[摘要] 为实现竹笋加工废弃笋壳(BSS)的综合利用,将笋壳逐级提取甾醇、木糖后产生的笋壳渣(BSSE)作为吸附材料,选用典型的阳离子染料亚甲基蓝(MB)和典型的阴离子染料酸性大红(AS)作为吸附质,研究 BSSE 对阳离子染料和阴离子染料的吸附特征及机制。结果表明:随着溶液初始 pH 的增大,BSSE 对 MB 的去除率大体呈上升趋势,而对 AS 的去除率大体呈下降趋势;当 MB 溶液和 AS 溶液的初始质量浓度均为 100 mg/L 时,BSSE 的最佳投加质量浓度为 1.5 g/L,此时去除率分别可达 99.5% 和 95.7%;BSSE 吸附 MB 的过程较好地符合 Freundlich 和 Elovich 模型,吸附可自发进行,以化学吸附为主,物理吸附为辅;吸附 AS 的过程较好地符合 Langmuir 和 Elovich 模型,吸附可自发进行,以物理吸附为主,化学吸附为辅。

[关键词] 笋壳渣;甾醇;木糖;染料;吸附性能

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)07-0109-09

Adsorption characteristics and mechanism of anion and cation dyes by bamboo shoot shell residue

ZU Linpeng¹, DENG Bin¹, YANG Cheng^{1,2}, WANG Zhanghong^{1,2}, LIU Taoze^{1,2}, LIU Qingyou³

(1. College of Ecological and Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Engineering Research Center of Solid Waste Pollution Control and Resource Utilization, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: In order to realize the comprehensive utilization of bamboo shoots processing waste bamboo shoot shell (BSS), the bamboo shoot shell residue (BSSE) produced by extracting sterol and xylose step by step was used as the adsorption material. A typical cationic dye methylene blue (MB) and a typical anionic dyes acid scarlet (AS) were selected as adsorbents to study the adsorption characteristics and mechanism of BSSE for cationic and anionic dyes. The results showed that with the increase of the initial pH of the solution, the removal rate of MB generally showed a rising trend, while the removal rate of AS generally showed a downward trend. When the initial mass concentration of MB solution and AS solution was 100 mg/L, the optimal dosage of BSSE was 1.5 g/L, and the removal rate of MB and AS could reach 99.5% and 95.7%, respectively. The process of BSSE adsorption for MB better conformed to Freundlich and Elovich models, which was a spontaneous and mainly chemical adsorption process with complementary physical adsorption. The adsorption process of BSSE adsorption for AS better conformed to the Langmuir and Elovich models, which was a spontaneous and mainly physical adsorption process with complementary chemical adsorption.

Key words: bamboo shoot shell residue; sterols; xylose; dyes; adsorption performance

染料废水属于传统高污染废水,如果处理不当,不仅会对环境造成污染,还会对人类健康构成威胁。据

估计,全球每年生产染料超过 $7 \times 10^5 \text{ t}^{[1]}$,在纺织、印刷和皮革等行业中,约有 20% 的染料未被完全固定而流

[基金项目] 贵州省特色林业产业项目(特林研 2020-04);贵州省教育厅科技拔尖人才支持项目(黔教合 KY 字[2018]044);全国大学生创新创业训练计划项目(201610672002)

失^[2]。为了满足消费市场的需求,合成染料一般都具有抗生物降解性,在合成染料中,阴离子染料和阳离子染料被广泛应用于印染生产中。研究表明,大多数合成染料对人体具有致畸、致癌和诱变作用。随着人们对健康问题和环境问题的关注程度日渐提高,寻求高效、低成本的染料废水处理方法成为急需解决的课题。与絮凝法、光催化降解法和膜过滤法相比,吸附法具有成本低、效率高、易操作等优点而被广泛应用。废弃生物质来源丰富,利用废弃生物质为原料制备活性吸附材料,不仅可以降低原料成本,而且还可以获得吸附性能良好的材料。

我国竹子资源丰富,是世界上竹子资源开发与利用最充分的国家之一。竹笋壳(BSS)是竹笋加工产生的废弃物,随着竹笋加工业的迅猛发展,废弃竹笋壳产量巨大,成为竹笋加工业的主要污染源。因此,急需寻找竹笋壳处理与资源化利用的有效途径。目前,废弃笋壳资源化利用的研究主要集中于以下几个方面:(1)提取可利用物质。Lei JIANG等^[3]研究了笋壳中酚类化合物的提取;龚卫华等^[4]研究了从笋壳中提取木质素;张帅等^[5]研究了从笋壳中提取多糖。(2)制备吸附材料。Hui HU等^[6]采用笋壳对六价铬进行吸附去除;Yanrui HOU等^[7]研究了改性笋壳对有机染料的吸附去除效果。(3)生产饲料。梁磊等^[8]研究了竹笋壳固态发酵生产功能性饲料;姜俊芳等^[9]研究了笋壳与稻壳混合青贮生产饲料。但是,笋壳提取可利用物质后还会产生废渣,制备吸附材料时其中的可提取物质会被浪费,生产饲料的话基料损耗大,饲料质量低,即上述研究都没有达到废弃笋壳真正综合利用的目的,因此,还需开展能实现废弃笋壳综合利用方面的研究。

基于笋壳含有植物甾醇和木糖,且具有天然的多孔微观结构,是制备吸附材料的优良前驱体,本研究将笋壳逐级提取甾醇、木糖后产生的笋壳渣作为吸附材料,研究其对阴阳离子染料的吸附性能,为竹笋加工废弃笋壳的综合利用及染料废水的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 吸附材料的制备

笋壳取自贵州遵义桐梓县某竹笋加工厂,样品采集回来后洗净烘干,粉碎过筛后储存,用于后续甾醇和木糖的提取。

利用正己烷和稀硫酸作为提取剂,逐级提取笋壳中的甾醇和木糖,将产生的笋壳废渣烘干后作为吸附材料,记作BSSE。

1.2 吸附材料的表征

利用扫描电镜(Zeiss Sigma 500,德国蔡司)观察和分析BSSE吸附前后表面微观形貌的变化,利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR Nixolet iS50,美国赛默飞)分析BSSE吸附前后表面官能团的变化。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附实验

本研究选取亚甲基蓝(MB)和酸性大红(AS)作为吸附质来模拟染料废水,探讨BSSE对阳离子染料和阴离子染料的吸附特征及机制。

pH对吸附效果的影响:将BSSE洗至中性,取2组50 mL锥形瓶,向1组锥形瓶内各投加0.015 g BSSE,并分别倒入30 mL 100 mg/L的pH为1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0、13.0的MB溶液,另1组锥形瓶内各投加0.045 g BSSE,并分别倒入30 mL 100 mg/L的pH为1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0、13.0的AS溶液,加盖封口,置于298.15 K的恒温振荡箱(SHZ-82,常州荣华仪器制造有限公司)中进行振荡吸附600 min,实验结束后,过滤并测定MB或AS质量浓度,考察pH对吸附效果的影响。

BSSE投加量对吸附效果的影响:取2组50 mL锥形瓶,分别加入30 mL 100 mg/L MB溶液和AS溶液,之后向各组内锥形瓶分别投加不同质量的BSSE(0.007 5~0.075 g),加盖封口,置于298.15 K的恒温振荡箱中进行振荡吸附600 min,实验结束后,过滤并测定MB或AS质量浓度,考察BSSE投加量对吸附的影响。

吸附等温实验:分别设置MB溶液和AS溶液初始质量浓度为25、50、100、200、300、400、500 mg/L 7个梯度,BSSE投加质量浓度均为1.5 g/L,温度为288.15、298.15、308.15 K,将样品分批置于恒温振荡箱中进行振荡吸附600 min,实验结束后,过滤并测定MB或AS质量浓度。

动力学实验:设置MB溶液和AS溶液的初始质量浓度均为100 mg/L,BSSE投加质量浓度均为1.5 g/L,将样品置于298.15 K的恒温振荡箱中进行吸附反应,分别在反应时间为5、10、20、30、50、80、110、140、200、260、320、440、560、680 min时取出,过滤并测定MB或AS质量浓度。

1.3.2 循环再生实验

设置染料初始质量浓度为 100 mg/L, BSSE 投加质量浓度为 1.5 g/L, 吸附达到平衡后采用乙醇作为解吸液, 与吸附后的 BSSE 进行混合, 置于恒温振荡器中振荡洗脱 1 h, 解吸后的 BSSE 用去离子水冲洗过滤, 并在 60 °C 下烘干, 处理完成后再次用于吸附染料, 经历解吸-吸附过程循环 5 次, 探究 BSSE 的再生利用性能。

所有实验均设置 3 个平行样, 利用紫外分光光度计分别在波长 664 nm (MB 最大吸收波长) 和 502 nm (AS 最大吸收波长) 处测定 2 种染料的吸光度, 并计算其质量浓度。

1.4 数据分析

BSSE 对染料的吸附量和去除率计算见式(1)、式(2)。

$$Q_t = V(C_0 - C_t) / m \quad (1)$$

$$R_t = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_t —— t 时刻吸附量, mg/g;

R_t —— t 时刻去除率, %;

C_0 ——MB/AS 初始质量浓度, mg/L;

C_t —— t 时刻 MB/AS 平衡质量浓度, mg/L;

V ——溶液体积, L;

m ——BSSE 投加质量, g。

等温吸附数据采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合; 吸附动力学数据采用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程和颗粒内扩散方程进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 BSSE 的结构表征

吸附染料前后 BSSE 的扫描电镜见图 1。

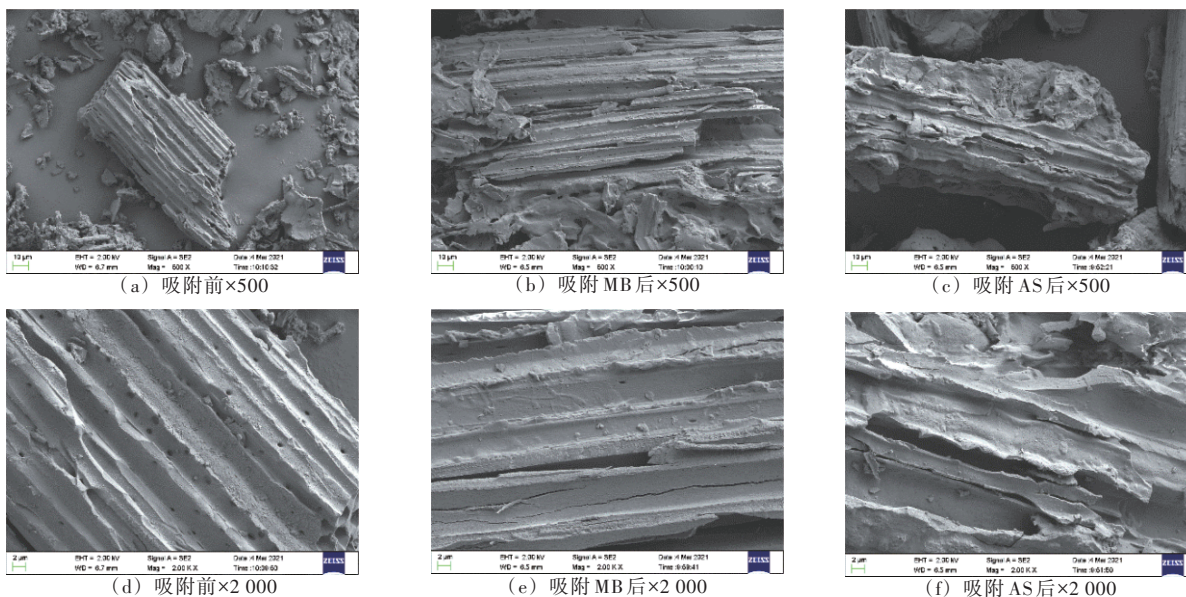


图 1 吸附前后 BSSE 的 SEM

Fig. 1 SEM of BSSE before and after adsorption

由图 1 可以看出, BSSE 侧面呈现蜂窝状骨架结构, 正面具有多孔结构, 这是笋壳在提取及烘干过程中因氧化作用及炭化作用所形成的, 这种结构有利于染料通过孔道进入吸附材料内层与更多的内层表面活性位点结合。吸附 MB 和 AS 后, BSSE 表面孔隙结构明显减少, 这是由于吸附后部分孔隙消失, 且 BSSE 出现破裂, 表面更细碎。

BSS、BSSE 及吸附 MB 和 AS 后 BSSE 的红外光谱见图 2。

对比 BSS 和 BSSE 可以发现, BSSE 在 $1\ 168\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的峰, 该峰为醇或酚的 C—O 吸收峰^[10], 这表明笋壳渣相较于笋壳具有更为丰富的官能团结构; 在 $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 处的羧酸—OH 特征峰^[11] 振动强度降低, 表明提取和烘干过程发生了脱羟反应; 在 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 处的芳香族 C—O 伸缩振动峰明显减弱, 表明提取和烘干后纤维素和半纤维素显著减少^[12]。

对比 BSSE 吸附 MB 前后可以发现, 吸附后, $1\ 596\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 MB 吡啶环结构的骨架环伸缩吸收峰^[13],

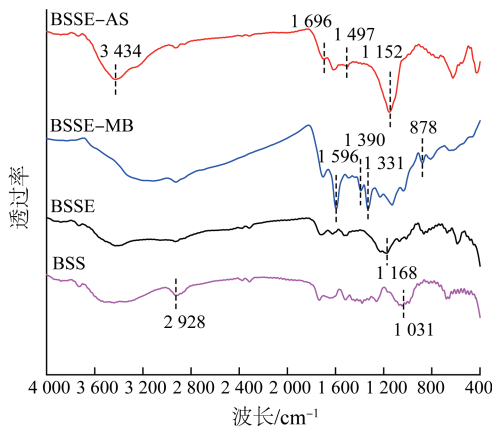


图2 吸附材料制备前后及吸附前后 FT-IR 光谱
Fig. 2 FT-IR spectra before and after the preparation and adsorption of adsorption materials

1 331 cm^{-1} 处出现了 MB 中 C—H 的面内变形振动峰^[14], 在 1 390 cm^{-1} 处出现了 MB 中 C—N 的伸缩振动峰, 此外 878 cm^{-1} 处出现了 —NH₂ 伸缩振动吸收峰, 而 MB 中也存在氨基, 表明 MB 被吸附于 BSSE 表面^[15]。

对比 BSSE 吸附 AS 前后可以发现, 吸附后, 3 434 cm^{-1} 处 O—H 伸缩振动峰增强, 1 152 cm^{-1} 处 C—O 吸收峰发生了位移并增强, 同时, 1 696 cm^{-1} 处羧酸的 C=O 伸缩振动吸收峰和 1 497 cm^{-1} 处 C—H 弯曲振动吸收峰也发生了位移, 表明上述官能团参与了反应过程^[16]。

2.2 pH 的影响

在染料吸附过程中, 溶液 pH 会直接影响到吸附剂表面的电荷和官能团的解离, 并且对溶液中染料的结构也会产生影响^[17]。基于此实验考察了溶液 pH 对 MB 和 AS 吸附效果的影响, 结果见图 3。

图 3(a) 为溶液 pH 对 MB 吸附的影响。如图 3(a) 所示, 在 MB 初始质量浓度为 100 mg/L, BSSE 投加质量浓度为 0.5 g/L 的条件下, pH 小于 3 时, MB 去除率低于 80.0%, 当 pH 大于 3 时, 去除率随着 pH 的增大而提高, pH 达到 9 时, 去除率趋于稳定, 可达 99.0% 以上。究其原因, 可能是 pH 影响了 BSSE 表面官能团的解离, 在 pH 较低条件下, BSSE 表面的官能团易质子化, 在一定程度上限制了对带正电的 MB 离子的吸附, 而随着 pH 的逐渐增大, BSSE 表面的官能团去质子化, 负电荷密度增加, 为 MB 提供了更多的配位点, 提高了吸附量^[18], 这与 Shisuo FAN 等^[19] 研究的污泥生物炭去除 MB 的结论相同。

图 3(b) 为溶液 pH 对 AS 吸附的影响。由图 3(b) 可知, pH 对 AS 的吸附效果有着较大的影响, 在 AS 初

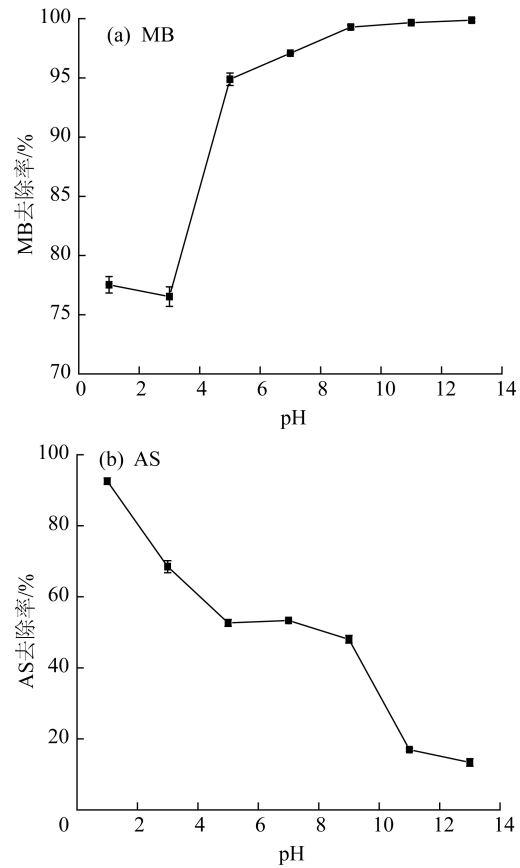


图3 溶液 pH 对 MB 和 AS 吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on adsorption of MB and AS

始质量浓度为 100 mg/L, BSSE 投加质量浓度为 1.5 g/L 的条件下, pH 从 1.0 增加至 13.0, 去除率从 92.5% 降低至 13.4%。这可能是由于在溶液 pH 较低条件下, BSSE 表面的官能团易质子化, 通过静电作用与带负电荷的 AS 离子相吸, 吸附量增加, 但随着溶液初始 pH 的增大, BSSE 表面的官能团去质子化, 与 AS 的配位点减少, 导致吸附量迅速下降^[20], 这与韩双艳等^[21] 研究的复合材料吸附 AS 的结论相一致。

2.3 BSSE 投加量的影响

在 MB 溶液和 AS 溶液初始质量浓度均为 100 mg/L 时, 考察在温度为 298.15 K 条件下 BSSE 投加量对染料吸附效果的影响, 结果见图 4。

由图 4 可知, MB 和 AS 的去除率随着 BSSE 投加量的增大而不断提高。投加量的增大会使吸附总表面积增加, 产生更多吸附位点, 从而提高了去除率。在 BSSE 投加质量浓度为 1.5 g/L 时, 对 MB 和 AS 的去除率分别可达 99.5% 和 95.7%。图 4 中还可以看出, 投加量增大,

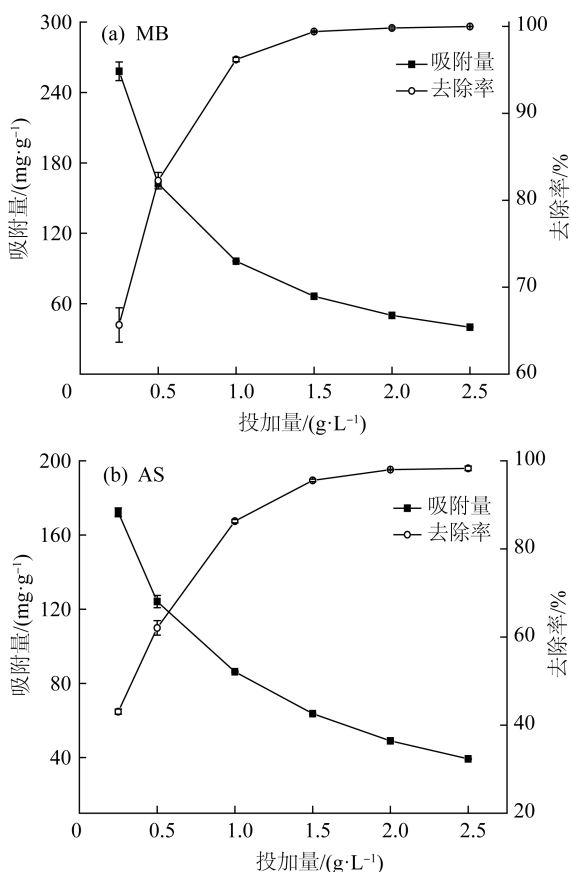


图4 BSSE投加量对MB和AS吸附的影响

Fig. 4 Effect of BSSE dosage on adsorption of MB and AS

BSSE的吸附量减小,这可能是由于2个原因造成的,其一可能是在染料浓度和体积一定的情况下,投加量的增大会导致吸附质吸附位点的饱和,其二可能是由于微粒间的相互作用,高投加量增加了颗粒之间的碰撞概率,导致微粒间的重叠和聚集,这种聚集会减小BSSE的比表面积,增加吸附质扩散路径长度^[22-23]。综合去除效果和经济角度考虑,去除2种染料的BSSE最佳投加质量浓度均为1.5 g/L。

2.4 吸附等温模型

实验数据采用Langmuir和Freundlich模型进行非线性拟合,拟合结果见图5,拟合参数见表1。

拟合结果可知,对于BSSE吸附MB来讲, Freundlich模型的拟合度较高($R^2=0.971\sim 0.993$),表明其吸附机理为非均质表面的多层吸附。这与吴海露等^[24]关于生物炭对MB吸附的研究结论相同。 $1/n$ 能够反应位点能量的非均匀性和吸附强度^[25],当 $1/n$ 小于1时,表示吸附性良好,在3个温度下 $1/n$ 均小于1,表明了吸附反应易于发生。对于BSSE吸附AS来讲,Langmuir模

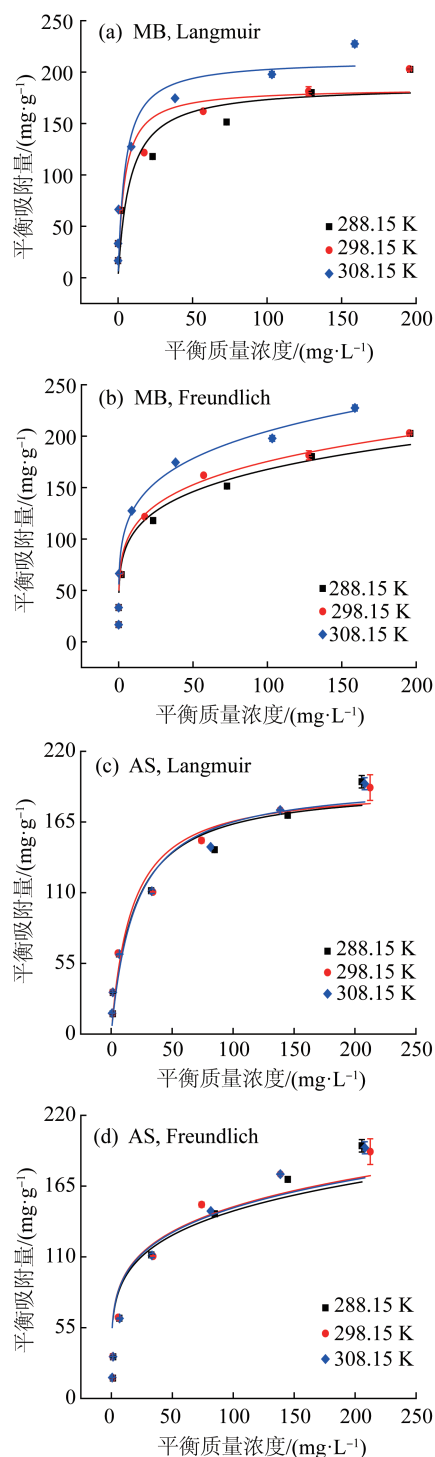


图5 MB和AS的等温吸附拟合曲线

Fig. 5 Isotherm adsorption fitting curve of MB and AS

型的拟合度较高($R^2=0.958\sim 0.960$),且由Langmuir模型拟合出的3个温度下的最大饱和吸附量 Q_m (198.9~201.7 mg/g)与实际最大吸附量(191.8~196.3 mg/g)基本一致,这表明BSSE上的吸附位点是均匀分布的,且

对 AS 的吸附主要为单分子层吸附,这与陈凤翔等^[26]关于天然超细针状羽绒粒子吸附 AS 的研究结果一致。通过 Langmuir 方程常数 K_L 计算得出分离因子 R_L 为

0.030~0.036,表明 AS 利于被 BSSE 吸附^[27],且在本实验条件下 BSSE 对于 AS 的理论饱和和吸附量可达 201.7 mg/g,是一种性能良好的吸附材料。

表 1 吸附等温线拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption isotherm

染料	T/K	Langmuir			R^2	Freundlich		
		$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R_L/(g \cdot L^{-1})$	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$		$K_F/(mg^{1-n} \cdot g^{-1} \cdot L^{-n})$	n	R^2
MB	288.15	0.130	0.015	199.442	0.820	55.144	4.124	0.971
	298.15	0.183	0.011	200.321	0.838	63.650	4.301	0.992
	308.15	0.259	0.008	222.222	0.790	81.339	4.978	0.993
AS	288.15	0.053	0.036	201.735	0.959	21.617	2.324	0.846
	298.15	0.065	0.030	198.886	0.958	24.575	2.455	0.869
	308.15	0.061	0.032	200.602	0.960	24.289	2.449	0.868

2.5 吸附热力学

表 2 为 BSSE 吸附 2 种染料的热力学参数。

表 2 吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of adsorption

染料	T/K	$\Delta G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^0/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
MB	288.15	-11.710		
	298.15	-14.152	73.626	0.296
	308.15	-17.645		
AS	288.15	-7.614		
	298.19	-8.697	12.200	0.069
	308.15	-8.979		

由表 2 可以看出,在 288.15、298.15、308.15 K 这 3 个温度下,2 种染料的吸附反应 ΔG^0 均小于 0,即吸附反应均是自发进行的,且温度越高 ΔG^0 越小,反应的自发能力越强^[28];2 种染料的吸附反应 ΔS 均大于 0,表明吸附反应是一个熵增的过程,在 BSSE 吸附染料的过程

中固-液界面的自由度增加,这是因为染料吸附导致了周围水分子数量的下降和水分子自由度的增加^[17]。一般来说, ΔH 小于 25 kJ/mol 时,以物理吸附为主,即通过吸附质分子与吸附剂分子间的引力进行吸附; ΔH 在 40~200 kJ/mol 时,以化学吸附为主,是通过吸附质与吸附剂之间产生的化学键力进行吸附,高温利于化学吸附^[19]。在本研究中,BSSE 对 MB 的吸附 ΔH^0 为 73.626 kJ/mol,说明 BSSE 对 MB 的吸附是以化学吸附为主,高温有利于吸附。BSSE 对 AS 的吸附 ΔH^0 为 12.200 kJ/mol,说明 BSSE 对 AS 的吸附是以物理吸附为主,化学吸附为辅^[19]。

2.6 吸附动力学

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Elovich 模型对实验结果进行拟合,拟合结果见图 6,拟合参数见表 3。

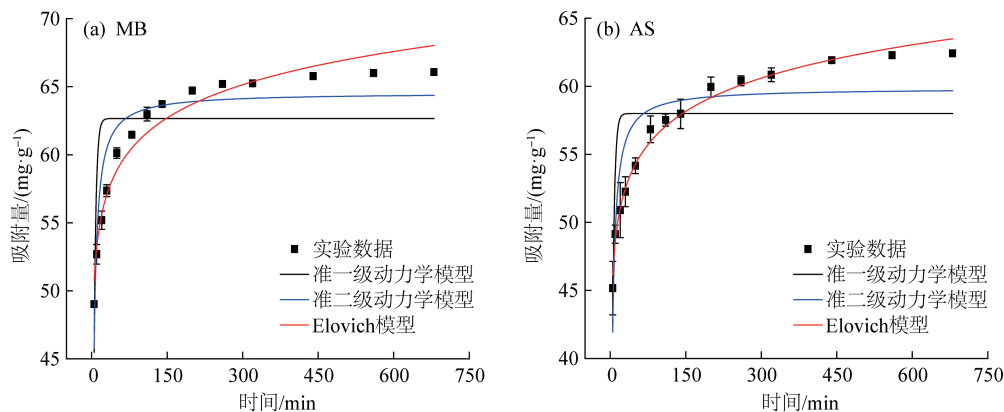


图 6 MB 和 AS 的吸附动力学及拟合曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics and fitting curves of MB and AS

从图 6 可以看出,BSSE 对于 MB 和 AS 的吸附,分别在前 50 min 和 80 min 吸附量明显增加,但随后

吸附量上升缓慢,并均在 560 min 达到平衡。

从表 3 可以看出,Elovich 模型和准二级动力学模

型对 MB 和 AS 的拟合度高于准一级动力学方程。准二级动力学模型对 MB 和 AS 的拟合度 R^2 分别为 0.875 和 0.812,较好地描述了实验结果,说明 2 种染料在 BSSE 孔隙上的扩散限制了吸附速率^[17]。Elovich 模型对 MB 和 AS 的拟合度 R^2 分别为 0.957 和 0.988,较准二级动力学模型更加优越,由此可知,Elovich 模型可能是描述

BSSE 吸附 2 种染料动力学最合适的模型。Elovich 模型假设吸附剂表面的活性位点本质上是不均匀的,并表现出不同的吸附活化能,由此推断,BSSE 对染料的吸附受多种机理控制。此动力学分析结果与 Yiming LI 等^[17]研究的芦苇生物炭复合材料去除水中有机染料的结论相一致。

表 3 吸附动力学参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters

染料	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
	$k_1/(min^{-1})$	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$a/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$\beta/(g \cdot mg^{-1})$	R^2
MB	0.259	62.665	0.550	0.008	64.557	0.875	1.287×10^6	0.284	0.957
AS	0.259	57.996	0.492	0.008	59.860	0.812	3.369×10^5	0.283	0.988

此外 Elovich 模型拟合出的 2 种染料的吸附常数 a 远大于解吸常数 β ,表明吸附作用占主导地位^[29],进一步证明 BSSE 对 2 种染料具有良好的吸附性能。

为进一步明确吸附控速步骤,对 MB 和 AS 的吸附行为进行颗粒内扩散模型拟合,拟合结果见图 7,拟合参数见表 4。

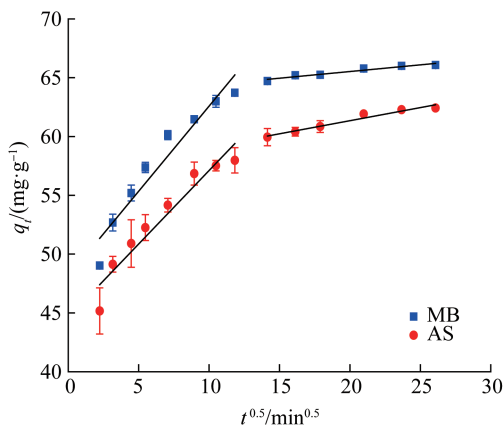


图 7 MB 和 AS 的颗粒内扩散模型拟合

Fig. 7 Fitting of the intraparticle diffusion model of MB and AS

表 4 颗粒内扩散模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of the intraparticle diffusion model

染料	第 1 阶段			第 2 阶段		
	$k_{p1}/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5})$	C_1	R^2	$k_{p2}/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5})$	C_2	R^2
MB	1.448	48.103	0.931	0.114	63.253	0.943
AS	1.250	44.607	0.929	0.223	56.890	0.957

拟合结果表明,2 种染料拟合出的直线均不通过原点,表明吸附不是由颗粒内扩散过程单一控制,吸附过程为 2 阶段,第 1 阶段为液膜扩散过程,染料通过液膜扩散到 BSSE 的表面,第 2 阶段为颗粒内扩散过程,染料从 BSSE 的表面向其颗粒内部扩散^[30]。

扩散速率常数 $k_{p1} > k_{p2}$,边界层 $C_1 < C_2$,表明第 1 阶段染料在 BSSE 的表面扩散速率较快,而第 2 阶段染料在 BSSE 的颗粒内扩散速率相对缓慢。这是因为在吸附过程的初始阶段,BSSE 表面存在着大量可用的吸附位点,染料很容易被吸附,随着吸附反应的进行,可用的吸附位点逐渐被占据完全,之后的吸附过程就主要由颗粒内扩散控制^[31],这与徐祺等^[32]研究的改性生物炭吸附废水中染料的结论一致。

2.7 循环再生性能

不同循环次数对 MB 和 AS 的去除效果见图 8。

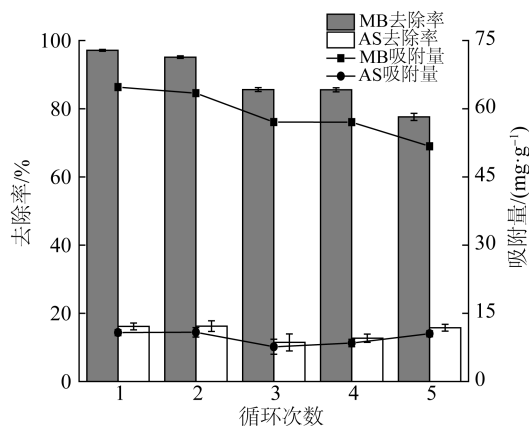


图 8 循环再生对 MB 和 AS 吸附的影响

Fig. 8 Effects of recycling on adsorption of MB and AS

由图 8 可知,经过 5 次循环,BSSE 对 MB 的去除率逐渐下降,但降幅较小,5 次循环后,对 MB 仍具有较好的去除效果,去除率可达 77.6%(吸附量为 51.7 mg/g),表明乙醇能够有效解吸出被 BSSE 吸附的 MB,为再次吸附 MB 重新提供吸附位点。但 BSSE 经过循环再生后对 AS 的去除效果不是很理想,第 1 次循环再生后去除率为 16.2%(吸附量为 10.8 mg/g),后面 4 次与第 1 次接近,

这可能是由于经过吸附-解吸后, BSSE孔隙率以及表面官能团数量降低, 还有1个重要原因是AS为阴离子染料, 在酸性条件下有利于吸附, 初始的BSSE呈酸性, 而经过吸附-解吸后, BSSE表面去质子化, 酸性减弱, 不利于对AS的吸附。上述结果表明, 对于MB的吸附来讲, BSSE可循环多次使用, 而对于AS的吸附, BSSE再生性能不够理想。

3 结论

(1) 考察了pH及BSSE投加量对于MB及AS吸附的影响。结果表明, pH对BSSE吸附MB的影响较小, 而对BSSE吸附AS的影响较大, 在pH较低条件下对AS的吸附效果较好, 随着pH的逐渐增高, 吸附效果明显降低; 随着BSSE投加量的增大, MB和AS的去除率不断提高, 当MB溶液和AS溶液的初始质量浓度均为100 mg/L时, BSSE最佳投加质量浓度为1.5 g/L, 去除率分别可达99.5%和95.7%。

(2) BSSE对MB的吸附较好地符合Freundlich模型, 吸附为非均质表面的多层吸附, 对AS的吸附较好地符合Langmuir模型, 吸附为单层吸附。

(3) 吸附热力学研究表明, BSSE对MB的吸附是一个以化学吸附为主, 物理吸附为辅的自发反应过程, 对AS的吸附是一个以物理吸附为主, 化学吸附为辅的自发反应过程。

(4) BSSE对MB和AS的吸附较好地符合Elovich模型, BSSE表面的活性位点不均匀, 并表现出不同的吸附活化能。颗粒内扩散模型对吸附MB和AS的拟合结果表明, 吸附速率由液膜扩散过程和颗粒内扩散过程共同控制。

(5) BSSE用于MB染料废水吸附处理时可循环多次使用, 对MB的吸附具有良好的循环再生性能。

参考文献

- [1] AL-QODAH Z, LAFI W K, AL-ANBER Z, et al. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica [J]. *Desalination*, 2007, 217(1/2/3): 212-224.
- [2] MANE V S, BABU P V V. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust [J]. *Desalination*, 2011, 273(2/3): 321-329.
- [3] JIANG Lei, BELWAL T, HUANG Hao, et al. Extraction and characterization of phenolic compounds from bamboo shoot shell under optimized ultrasonic-assisted conditions: A potential source of nutraceutical compounds [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2019, 12(10): 1741-1755.
- [4] 龚卫华, 冉占祥, 向卓亚, 等. 笋壳醋酸木质素的提取及抗氧化活性研究 [J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(11): 225-230. GONG Weihua, RAN Zhanxiang, XIANG Zhuoya, et al. Extraction and antioxidant activities of lignin from bamboo shoot shell [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2016, 42(11): 225-230.
- [5] 张帅, 郑宝东, 林良美, 等. 笋壳多糖的微波-超声波联合辅助提取工艺优化及其抗氧化活性 [J]. *食品科学*, 2015, 36(16): 72-76. ZHANG Shuai, ZHENG Baodong, LIN Liangmei, et al. Microwave-ultrasonic assisted extraction and antioxidant activity of polysaccharides from bamboo shoot shell [J]. *Food Science*, 2015, 36(16): 72-76.
- [6] HU Hui, GAO Yanling, WANG Tian, et al. Removal of hexavalent chromium, an analogue of pertechnetate, from aqueous solution using bamboo (*Acidosasa edulis*) shoot shell [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 321(2): 427-437.
- [7] HOU Yanrui, YAN Sinian, HUANG Gege, et al. Fabrication of N-doped carbons from waste bamboo shoot shell with high removal efficiency of organic dyes from water [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 303: 122939.
- [8] 梁磊, 黄清铎, 张柳莲, 等. 食药菌固态发酵竹笋壳生产功能性饲料研究 [J]. *中国饲料*, 2016(5): 14-16. LIANG Lei, HUANG Qinghua, ZHANG Liulian, et al. Study on the functional feed produced by solid-state fermentation of bamboo shoots shell with edible/medicinal fungi [J]. *China Feed*, 2016(5): 14-16.
- [9] 姜俊芳, 柳俊超, 吴建良, 等. 笋壳与稻壳混合青贮品质动态变化研究 [J]. *浙江农业学报*, 2020, 32(10): 1757-1763. JIANG Junfang, LIU Junchao, WU Jianliang, et al. Study on dynamic change of fermentation quality in mixed silages of bamboo shoot shell and rice husk [J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2020, 32(10): 1757-1763.
- [10] 黄超, 罗米娜, 陈馥, 等. 核桃壳基磁性生物炭对亚甲基蓝的吸附特性研究 [J]. *应用化工*, 2020, 49(8): 1956-1961. HUANG Chao, LUO Mina, CHEN Fu, et al. Study on sorption characteristics of methylene blue by magnetic biochar derived from walnut shell [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(8): 1956-1961.
- [11] 潘紫倩, 黄华军, 何小武, 等. 污泥液化生物炭对亚甲基蓝的吸附特性及机理 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(1): 217-226. PAN Ziqian, HUANG Huajun, HE Xiaowu, et al. Characteristic and mechanism of methylene blue adsorption by biochar from the liquefaction of sewage sludge [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(1): 217-226.
- [12] ZHANG Guixiang, ZHANG Qing, SUN Ke, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2594-2601.
- [13] 周崎. 白腐真菌培养废弃物吸附阳离子染料的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012. ZHOU Qi. Study on adsorption of cationic dyes on white rot fungal culture waste [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [14] 陈颖颖. 膨润土颗粒材料的制备及其对染料的吸附研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2019. CHEN Yingying. Study on preparation of bentonite granulated ma-

- terial and its adsorption on dyes[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2019.
- [15] 孙志勇,商铁林,王金东,等. 四乙烯五胺接枝膨润土对酸性大红GR的吸附性能[J]. 化工进展, 2021, 40(5): 2873-2881.
SUN Zhiyong, SHANG Tielin, WANG Jindong, et al. Adsorption properties of acid scarlet GR by tetraethylenepentamine grafted bentonite[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(5): 2873-2881.
- [16] FAN Shisuo, TANG Jie, WANG Yi, et al. Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 220: 432-441.
- [17] LI Yiming, ZHANG Yong, ZHANG Yong, et al. Reed biochar supported hydroxyapatite nanocomposite: Characterization and reactivity for methylene blue removal from aqueous media [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 263: 53-63.
- [18] LENG Lijian, YUAN Xingzhong, HUANG Huajun, 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.
- [19] FAN Shisuo, WANG Yi, WANG Zhen, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 601-611.
- [20] 王春英,刘茹,黄晓霞. 剩余污泥对酸性大红G的吸附[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2218-2224.
WANG Chunying, LIU Ru, HUANG Xiaoxia. Adsorption of Acid Red G on excess activated sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(6): 2218-2224.
- [21] 韩双艳,李北罡. Ca/CTS/FA 复合材料对酸性大红的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1153-1159.
HAN Shuangyan, LI Beigang. Adsorption of acid scarlet 3R by Ca/CTS/FA composite from aqueous solution [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(6): 1153-1159.
- [22] YU Lijia, SHUKLA S S, DORRIS K L, et al. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 100(1/2/3): 53-63.
- [23] SHUKLA A, ZHANG Yuhui, DUBEY P, et al. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 95(1/2): 137-152.
- [24] 吴海露,车晓冬,丁竹红,等. 山核桃、苔藓和松针基生物质炭对亚甲基蓝及刚果红的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1575-1581.
WU Hailu, CHE Xiaodong, DING Zhuhong, et al. Sorption of methylene blue and Congo Red on biochars derived from hickories, mosses and pine needles [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(8): 1575-1581.
- [25] FAN Shisuo, WANG Yi, WANG Zhen, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 601-611.
- [26] 陈凤翔,程凡,刘欣,等. 天然超细针状羽绒粒子对染料的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4759-4765.
CHEN Fengxiang, CHENGFAN, LIU Xin, et al. Adsorption of dyes by natural superfine needle down particle [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(10): 4759-4765.
- [27] 于常武,刘春怡,吴世国. 改性褐煤对喷漆废水中有机物的吸附[J]. 环境工程, 2019, 37(10): 110-115.
YU Changwu, LIU Chunyi, WU Shiguo. Adsorption behaviors of organic matters in painting wastewater onto modified lignite [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(10): 110-115.
- [28] BORAH L, GOSWAMI M, PHUKAN P. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2): 1018-1028.
- [29] 杜敬霆,孙朋飞,赵宇华,等. 壳聚糖-生物炭微球对甲基红的吸附及微球菌剂的吸附增益效应[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2015, 41(2): 228-236.
DU Jingting, SUN Pengfei, ZHAO Yuhua, et al. Biosorption of chitosan-biochar microsphere for methyl red and biosorption enhancing effect of microsphere-microbe complex [J]. Journal of Zhejiang University: Agriculture and Life Sciences, 2015, 41(2): 228-236.
- [30] MAZARJI M, AMINZADEH B, BAGHDADI M, et al. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 233: 139-148.
- [31] 马锋锋,赵保卫,刁静茹,等. 磁性生物炭对水体中对硝基苯酚的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2019, 39(1): 170-178.
MA Fengfeng, ZHAO Baowei, DIAO Jingru, et al. Adsorption characteristics of *p*-nitrophenol removal by magnetic biochar [J]. China Environmental Science, 2019, 39(1): 170-178.
- [32] 徐祺,王三反,孙百超. 超声改性生物炭对染料废水的吸附特性[J]. 水处理技术, 2019, 45(3): 43-47.
XU Qi, WANG Sanfan, SUN Baichao. Adsorption characteristics of dye wastewater by ultrasonic modified biochar [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(3): 43-47.

[作者简介] 祖林鹏(1996—), 硕士。E-mail: zulinpeng@163.com。通讯作者: 杨成, 博士, 教授。E-mail: yang-cheng513@163.com。
[收稿日期] 2022-03-31(修改稿)