

水稻秸秆灰对水中双酚 A 的吸附去除性能研究

王健斐, 陈再明*, 李 兵

(宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以比表面积为 $1572 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的粉末活性炭为参照, 研究了水稻秸秆于 350 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧产生的灰对双酚 A 的吸附性能, 为认识和利用水稻秸秆灰去除水中有机微污染物提供参考. 结果显示, 水稻秸秆灰对双酚 A 的去除过程符合两室模型, 其快吸附阶段在 2 h 内平衡, 慢吸附阶段需 $5\sim 7 \text{ d}$ 才能平衡, 慢于活性炭的吸附平衡过程(需 2.5 h). 水稻秸秆灰的吸附等温线符合 Dubinin-Ashtakhov 模型, 单位质量的最大吸附容量为 $18.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (350 $^{\circ}\text{C}$ 灰分)和 $10.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (500 $^{\circ}\text{C}$ 灰分), 是活性炭($245 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)的 $4.2\%\sim 7.3\%$; 单位比表面积的最大吸附容量为 $1.81 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ (350 $^{\circ}\text{C}$ 灰分)和 $1.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ (500 $^{\circ}\text{C}$ 灰分), 是活性炭($0.156 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)的 $11\sim 12$ 倍, 表明水稻秸秆灰是一种单位比表面吸附效率较高的双酚 A 吸附剂.

关键词: 水稻秸秆灰; 双酚 A; 吸附; 去除

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2020) 02-0066-07

双酚 A (Bisphenol A) 是重要的有机化工原料, 也是一种具有环境风险的内分泌干扰物. 由于双酚 A 较难降解, 生产使用中双酚 A 的泄漏释放使得土壤和水体环境逐渐受到污染^[1]. 进入水体的双酚 A 会危害水生生物的性腺生长, 抑制雄鱼的精子生成, 导致雄鱼雌性化, 且会通过食物链进入鱼类等水产品, 带来食品安全风险^[2-3]. 接触和使用塑料吸管、瓶盖、食品罐内衬塑料以及医疗器械等含双酚 A 的塑料也可导致人体摄入双酚 A, 引发暴露风险^[1]. 研究表明双酚 A 对人类男性精子质量有一定的影响, 并且对胎儿发育也会产生一定的障碍和损伤^[4].

吸附是去除水中双酚 A 较为简单和廉价的一种方法, 也是改变双酚 A 环境健康风险的一个重要自然过程. 目前已有研究报道的双酚 A 吸附材料或固体种类丰富, 涉及腐殖酸、沸石和蒙脱石等天然颗粒, 活性炭(Activated Charcoal, AC)、生物炭、石墨烯等碳质材料, 以及聚酰胺、 β -环糊精/环氧氯丙烷共聚物、金属有机骨架/氧化石墨烯复合物等人工制造材料^[2,5-11]. 吸附速率和吸附容量

是表征材料或天然颗粒吸附性能的主要参数. 活性炭被认为是去除双酚 A 的优良吸附剂, 测定结果显示活性炭具有较快的吸附速率(平衡时间 $< 2 \text{ d}$) 和大的饱和吸附容量(可达到 $42\sim 772 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[2,11].

水稻秸秆灰是水稻秸秆燃烧(包括露天焚烧、作为生物质燃料燃烧等)产生的固体, 在草木灰的资源化利用及对污染物环境行为影响方面引起了研究关注. 盛光耀课题组系统研究了水稻秸秆燃烧产生的灰对土壤中农药敌草隆迁移转化的影响, 发现水稻秸秆灰进入土壤后可有效提高土壤对农药的吸附^[12], 降低农药的生物有效性^[13]. Ji 等^[14]研究表明, 水稻秸秆灰中含有的黑炭组分对磺胺甲恶唑的吸附能力显著高于土壤、腐殖酸和 Na 离子交换的蒙脱土, 进入土壤后可提高磺胺甲恶唑的吸附. 截至目前, 关于水稻秸秆灰吸附去除双酚 A 的性能机制、应用潜力及对双酚 A 环境行为影响的研究仍未涉及.

本文研究了水稻秸秆于 350 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 燃烧产生的灰对双酚 A 的吸附作用, 测定分析了吸附动力学曲线和吸附等温线, 以表征水稻秸秆灰对双酚 A

收稿日期: 2019-09-01.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家住建部研究开发项目(2018-K7-010); 浙江省自然科学基金(LQ15B070001, LGF19E080006).

第一作者: 王健斐(1994-), 男, 浙江台州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 有机污染控制. E-mail: 1528500632@qq.com

*通信作者: 陈再明(1986-), 男, 浙江台州人, 讲师, 主要研究方向: 土壤污染控制. E-mail: chenzaiming@nbu.edu.cn

的吸附速率、吸附容量和吸附亲和力, 并以粉末活性炭为参照, 探讨了水稻秸秆灰在双酚 A 的吸附去除与环境行为方面的潜在作用。

1 材料与方法

1.1 主要试剂、材料

双酚 A (>99.0%)和粉末活性炭(分析纯, ≥ 200 目)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。双酚 A 的水溶解度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (25 °C), pK_a 值为 10.08 (25 °C)。水稻秸秆采自浙江台州, 经自来水冲洗、晒干、粉碎过 60 目筛子得到水稻秸秆粉。水稻秸秆灰和水稻秸秆炭由水稻秸秆粉末加热燃烧制备。称取 30 g 水稻秸秆粉于 100 mL 的坩埚, 将坩埚置于 350 °C (或 500 °C)马弗炉中 7 d, 使生物质组分充分燃烧, 得到水稻秸秆灰分样品; 将坩埚置于 350 °C (或 500 °C)马弗炉中 6 h, 使生物质组分部分裂解, 得到水稻秸秆炭样品。350 和 500 °C 下制备的灰分分别标记为 Ash-RS-350 和 Ash-RS-500, 得到的水稻秸秆炭分别标记为 C-RS-350 和 C-RS-500。依据燃烧前后的质量差计算灰产率。

1.2 组成结构表征

采用傅里叶红外光谱法(FTIR)表征样品的官能团组成, 使用仪器为 Nicolet 6700 型红外光谱仪(美国 Thermo 公司), 扫描的波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 2 cm^{-1} 。采用 BET- N_2 吸附法测定水稻秸秆灰和活性炭的比表面积, 使用仪器为 ASAP 2020M 型比表面积与孔隙率分析仪(美国麦克仪器公司)。参照国家标准^[15]测定水稻秸秆灰和水稻秸秆炭中无机矿物组分的含量, 即将 1.000 g 干燥样品置于坩埚, 敞口于 800 °C 灰化 4 h。依据灰化前后的质量差计算样品中无机矿物含量。

1.3 批量吸附实验

吸附实验在 $(25 \pm 0.5) \text{ °C}$ 避光条件下进行, 使用 0.01 M CaCl_2 溶液, 并以乙酸-乙酸钠为缓冲液控制溶液 pH 为 5.0 ± 0.1 。其中, 添加的 CaCl_2 用来模拟水体中普遍存在的无机离子的影响; 添加的乙酸-乙酸钠缓冲液用来模拟水体有机酸对 pH 的缓冲作用; 控制 pH 为 5.0 ± 0.1 使水中双酚 A 主要以分子态存在, 且可模拟本身呈碱性的水稻秸秆灰经水体 pH 缓冲后的吸附性能。吸附剂与双酚 A 溶液混合后, 将样品瓶放于恒温振荡器以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

的速度水平旋转振荡进行吸附。分别测定吸附动力学曲线和吸附等温线以探测反应时间和双酚 A 质量浓度对吸附的影响。吸附动力学实验中, 双酚 A 的初始质量浓度配制成 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在反应一定时间(20 min~7 d, 设置 9 个反应时间)后取样测定。吸附等温线实验中, 双酚 A 的初始质量浓度配制成 $0.5 \sim 50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在反应 5 d 吸附过程达到表观平衡后取样测定。实验设置不加双酚 A 但含有吸附剂的对照空白, 以探测样品溶出所带来的影响; 设置不加吸附剂的双酚 A 溶液以探测样品瓶中双酚 A 是否存在吸附降解现象。采用过滤和离心两种方式分离上清液用以测定吸附前后溶液中双酚 A 的浓度: 对于吸附时间小于 1 d 的样品, 上清液经孔径 $5 \mu\text{m}$ 聚醚砜水相滤头过滤后测定; 对于吸附时间大于等于 1 d 的样品, 样品瓶 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后取上清液测定。过滤分离(<2 min)比离心分离(10~20 min)需时短, 可减少分离过程对吸附动力学实验反应时间的影响。采用高效液相色谱法测定水溶液中双酚 A 的浓度, 仪器型号为 WatersE2690, 使用 pH 4.0、以体积分数为 65% 的甲醇与 35% 的超纯水混合液为流动相, 流速为 $1.000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 色谱柱为 X-bridge C18 柱, 设定柱温(30 °C), 使用紫外检测器, 其检测波长设定为 225 nm。

1.4 数据处理

由于吸附实验过程中样品瓶吸附、双酚 A 的挥发和降解可忽略, 双酚 A 的吸附量可依据质量平衡关系计算。

$$Q_e = V(C_0 - C_e) / m, \quad (1)$$

$$Q_t = V(C_0 - C_t) / m, \quad (2)$$

式中: Q_e 和 Q_t 分别为吸附平衡和吸附时间为 t (单位: min)时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V 为溶液的体积, mL; m 为吸附剂的质量, mg; C_0 为未加吸附剂的对照组中双酚 A 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 和 C_t 分别为吸附平衡和吸附时间为 t 时上清液中双酚 A 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用 Origin 软件对吸附动力学和吸附等温线数据进行拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

水稻秸秆灰与 AC 对双酚 A 的吸附量随时间变

化的情况如图1所示. 由图可知, 在最初的2 h, 水稻秸秆灰对双酚A的吸附量迅速增加, 之后吸附量增加减缓, 反应5 d (7 200 min)后吸附量增加不明显. AC对双酚A的吸附量在经过最初2 h的迅速增加之后不再增加, 吸附过程达到表观平衡.

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、颗粒内扩散模型和两室模型^[16]对吸附动力学数据进行拟合, 公式依次为:

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

$$Q_t = Q_e^2 t / (1 + k_2 Q_e t), \quad (4)$$

$$Q_t = k_{id} t^{0.5} + C, \quad (5)$$

$$Q_t = Q_{e,f}(1 - e^{-k_f t}) + Q_{e,s}(1 - e^{-k_s t}), \quad (6)$$

式中: k_1 、 k_2 和 k_{id} 分别为准一级、准二级和颗粒

内扩散模型的速率常数, 对应单位分别为 min^{-1} 、 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$; k_f 和 k_s 分别为快吸附阶段和慢吸附阶段的速率常数, min^{-1} ; $Q_{e,f}$ 和 $Q_{e,s}$ 分别为快吸附阶段和慢吸附阶段的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C 为截距, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 两室模型由两个准一级动力学模型构成(见两室模型公式和准一级模型公式), 适用于双组分吸附剂, 即吸附剂上存在2个与吸附质的相互作用速率不同的组分, 曾被用于描述炭质固体的吸附动力学过程(如生物炭对萘的吸附^[16]、活性炭对2-氯联苯的吸附^[17]等). 拟合结果见表1, 拟合曲线如图1所示. 由图1和表1可知, 两室模型的拟合曲线与测定数据最吻合, 决定系数 R^2 为 0.875~0.990. 根据两室模型的拟合结果,

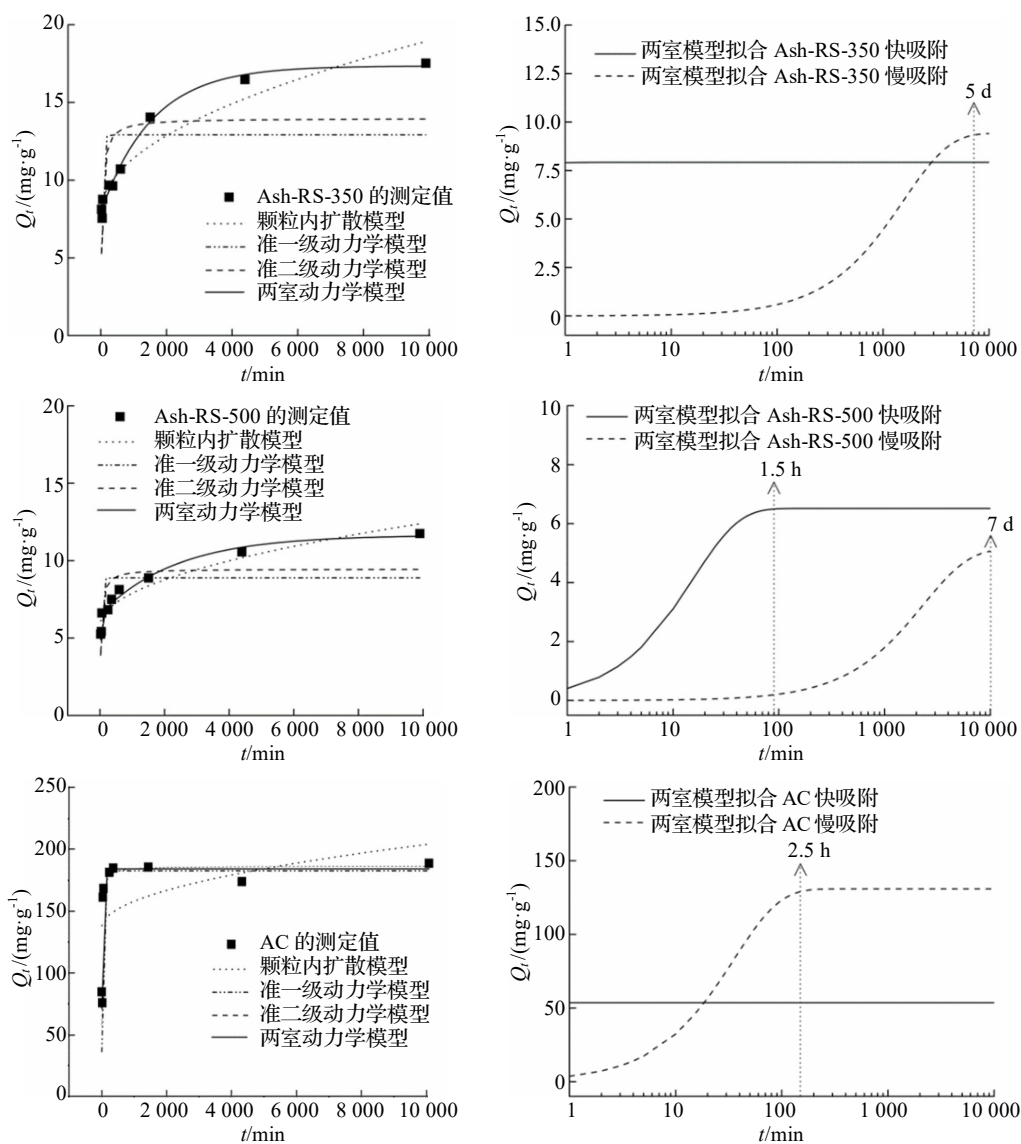


图1 水稻秸秆灰和AC对双酚A的吸附动力学曲线

表 1 水稻秸秆灰和活性炭吸附双酚 A 的动力学模型拟合参数

模型	吸附剂	参数 1	参数 2	参数 3	参数 4	R^2
准一级动力学模型	Ash-RS-350	$Q_e = 12.9$	$k_1 = 0.025\ 8$	—	—	0.345
	Ash-RS-500	$Q_e = 8.89$	$k_1 = 0.027\ 5$	—	—	0.480
	AC	$Q_e = 183$	$k_1 = 0.044\ 0$	—	—	0.770
准二级动力学模型	Ash-RS-350	$Q_e = 14.0$	$k_2 = 0.002\ 07$	—	—	0.536
	Ash-RS-500	$Q_e = 9.46$	$k_2 = 0.003\ 77$	—	—	0.651
	AC	$Q_e = 187$	$k_2 = 0.004\ 80$	—	—	0.793
颗粒内扩散模型	Ash-RS-350	$C = 7.92$	$k_{id} = 0.111$	—	—	0.924
	Ash-RS-500	$C = 5.81$	$k_{id} = 0.066\ 1$	—	—	0.924
	AC	$C = 137$	$k_{id} = 0.674$	—	—	0.267
两室模型	Ash-RS-350	$Q_{e,f} = 7.92$	$k_f = 6.03$	$Q_{e,s} = 9.42$	$k_s = 0.000\ 640$	0.990
	Ash-RS-500	$Q_{e,f} = 6.51$	$k_f = 0.064\ 8$	$Q_{e,s} = 5.14$	$k_s = 0.000\ 430$	0.970
	AC	$Q_{e,f} = 53.5$	$k_f = 26.9$	$Q_{e,s} = 131$	$k_s = 0.028\ 4$	0.875

水稻秸秆灰和 AC 对双酚 A 的吸附过程被划分为快慢两个阶段(如图 1 左侧所示): Ash-RS-350 和 AC 的快阶段在 1 min 内迅速平衡, 而 Ash-RS-500 的快阶段需 1.5 h 才能达到平衡; Ash-RS-350 和 Ash-RS-500 的慢吸附阶段需 5~7 d 达到平衡, 而 AC 的慢阶段只需 2.5 h 即可平衡. 水稻秸秆灰的吸附平衡过程显著慢于 AC, 表明水稻秸秆灰对双酚 A 的吸附能长期持续进行.

2.2 吸附等温线

图 2 所示为双酚 A 的吸附量随溶液质量浓度变化的测定结果. 随着溶液质量浓度增加, 水稻秸秆灰 Ash-RS-350 和 Ash-RS-500 对双酚 A 的吸附量逐渐增大, 而增速逐渐变慢, 吸附曲线呈非线性且与 AC 的吸附等温线形状相似. Langmuir 模型、Freundlich 模型和基于 Polanyi 吸附势理论构建的 Dubinin-Ashtakhov (DA)模型常用来描述有机污染

物在炭材料(如活性炭、碳纳米管)、土壤及其矿物组分上的吸附等温线^[2,11,16,18], 公式依次为:

$$Q_e = Q_m C_e / (K_L + C_e), \tag{7}$$

$$Q_e = K_f C_e^N, \tag{8}$$

$$Q_e = 10^{-\frac{(RT \ln \frac{C_e}{C_s})^b}{E}} Q_m, \tag{9}$$

式中: Q_m 为最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为表征吸附剂与吸附质之间亲和力的参数, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_f 为 Freundlich 吸附容量参数, $\text{mg}^{1-N} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^N$; N 为 Freundlich 指数; $R=8.314\ \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, 为理想气体常数; T 为吸附实验体系温度, K; C_s 为吸附质的溶解度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; E 为相关因子, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; b 为 DA 模型拟合参数. 模型拟合得到的曲线如图 2 所示. 由图 2 可知, Freundlich 模型拟合曲线与 Ash-RS-350 吸附数据吻合较好, 与 Ash-RS-500 和 AC 的吸附数据在较高浓度区域产生明显偏差. Langmuir 模型拟合

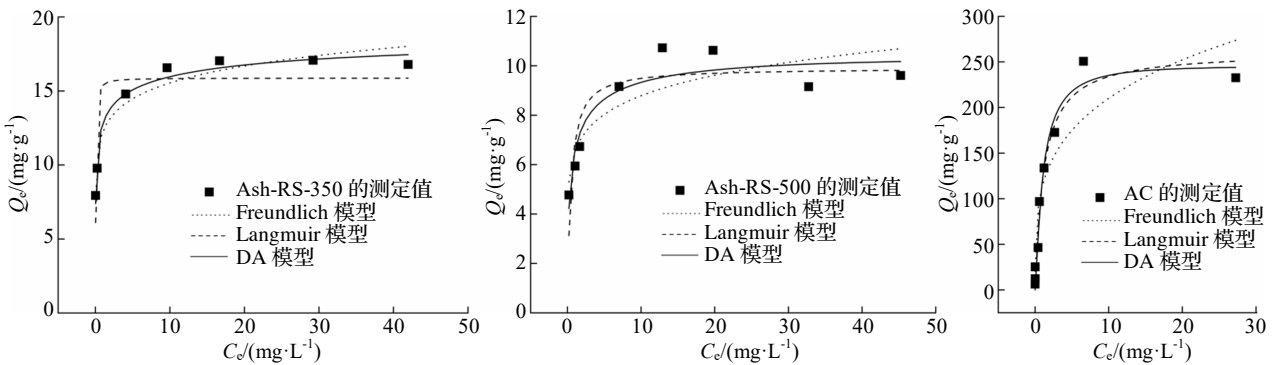


图 2 水稻秸秆灰和 AC 对双酚 A 吸附等温线(单位质量吸附剂的吸附量)

曲线与较高浓度下 Ash-RS-350 的吸附数据、较低浓度下 Ash-RS-500 的吸附数据产生明显偏差,而与 AC 的吸附数据吻合较好. DA 模型拟合曲线与 Ash-RS-350、Ash-RS-500 和 AC 的吸附数据均吻合较好. 拟合参数(表 2)进一步显示了模型拟合效果. 3 种模型的拟合决定系数 R^2 分别为 0.823~0.965 (Freundlich 模型)、0.684~0.967 (Langmuir 模型)和 0.898~0.979 (DA 模型).

由 DA 模型拟合结果可知, Ash-RS-350、Ash-RS-500 和 AC 的最大吸附容量 Q_m 分别为 18.0、10.3 和 245 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Ash-RS-350 和 Ash-RS-500 的最大吸附容量达到 AC 的 4%~7%, 说明水稻秸秆灰有望成为去除水中双酚 A 的廉价吸附剂. Bhatnagar 等^[2]曾回顾了系列吸附材料对双酚 A 的吸附研究. 本研究中水稻秸秆灰的最大吸附容量与部分分子印迹材料相当, 优于酸改性生物质材料和改性云母类材料, 弱于活性炭、石墨烯和碳纳米管等材料.

DA 模型拟合得到的 E 是与吸附亲和力相关的参数, 对较低浓度下污染物的吸附量影响较大. E 值越大, 吸附亲和力越强, 对较低浓度污染物的吸附能力越好. 由表 2 可知, 秸秆灰 Ash-RS-350 和 Ash-RS-500 的 E 值大于 AC, 意味着水稻秸秆灰具有更强的吸附亲和力.

2.3 吸附机理探讨

由于尺寸效应, 中孔(孔直径为 2~50 nm)往往是吸附剂吸附多环芳烃、双酚 A 等小分子有机污染物的主要场所. 相应地, BET- N_2 法测定计算的比表面积往往作为重要指标表征吸附剂吸附能力的强弱^[2,16-17]. BET- N_2 法测定计算的 Ash-RS-500、

Ash-RS-350 和 AC 的比表面积 S_A 分别为 6.12、9.93 和 1572 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与最大吸附容量的大小顺序一致(吸附容量从小到大顺序: Q_m (Ash-RS-500) < Q_m (Ash-RS-350) 和 Q_m (AC)). S_A 越大, 吸附容量越大. 图 3 所示为基于单位比表面积水稻秸秆灰和活性炭对双酚 A 的吸附等温线, 其中吸附量被换算成单位面积吸附剂上双酚 A 的吸附量($Q_{e,S_A} = Q_e / S_A$, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$).

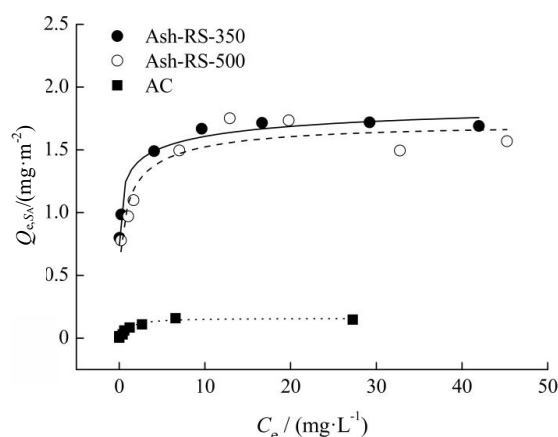


图3 水稻秸秆灰和 AC 对双酚 A 吸附等温线

由图 3 可知, 在转换为单位比表面积吸附量之后, Ash-RS-350 和 Ash-RS-500 吸附等温线几近重合, 说明中孔比表面积差异是造成两种灰分吸附能力不同的主要因素. 相同平衡浓度下, 水稻秸秆灰 Ash-RS-350 和 Ash-RS-500 的单位比表面积吸附量显著高于活性炭 AC, 单位比表面积的最大吸附容量($Q_{m,S_A} = Q_m / S_A$, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)由大到小顺序为 1.81 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ (Ash-RS-350)、1.68 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ (Ash-RS-500) 和 0.156 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ (AC). 水稻秸秆灰的单位面积最大吸

表 2 水稻秸秆灰和活性炭对双酚 A 的吸附等温线模型拟合参数

模型	吸附剂	参数 1	参数 2	参数 3	R^2
Langmuir 模型	Ash-RS-350	$Q_m = 15.9$	$K_L = 0.029\ 4$	—	0.692
	Ash-RS-500	$Q_m = 9.90$	$K_L = 0.442\ 5$	—	0.784
	AC	$Q_m = 262$	$K_L = 1.180\ 0$	—	0.967
Freundlich 模型	Ash-RS-350	$K_f = 12.3$	$N = 0.103$	—	0.952
	Ash-RS-500	$K_f = 6.51$	$N = 0.130$	—	0.787
	AC	$K_f = 114$	$N = 0.264$	—	0.871
DA 模型	Ash-RS-350	$Q_m = 18.0$	$E = 39\ 604$	$b = 1.59$	0.974
	Ash-RS-500	$Q_m = 10.3$	$E = 23\ 687$	$b = 2.35$	0.879
	AC	$Q_m = 245$	$E = 15\ 614$	$b = 4.34$	0.969

附容量是活性炭的 11~12 倍, 表明水稻秸秆灰是一种单位比表面吸附效率较高的双酚 A 吸附剂。

通过 FTIR 表征分析了水稻秸秆灰表面潜在的吸附作用位点。由图 4 可知, 水稻秸秆灰的主要红外吸收来自 SiO_2 (波数在 $1\,060$ 、 796 和 570 cm^{-1} 处的吸收峰)、碳酸盐矿物组分 (波数在 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 处) 和羟基 (波数在 $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 处)。水稻秸秆生物质含有 K、Ca、Mg、Mn 等微量元素, 在灼烧后可转化为碳酸盐而成为灰分组分。另外, FTIR 分析显示, 水稻秸秆灰在 $2\,927$ 和 $2\,856\text{ cm}^{-1}$ 处存在微弱的红外吸收, 与 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 中 C-H 键的非对称、对称振动吸收位置一致。波数在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能来自 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的振动吸收。因此, 除了 SiO_2 、碳酸盐等无机组分, 水稻秸秆灰中还可能残留少量的黑炭, 成为双酚 A 的吸附位点。

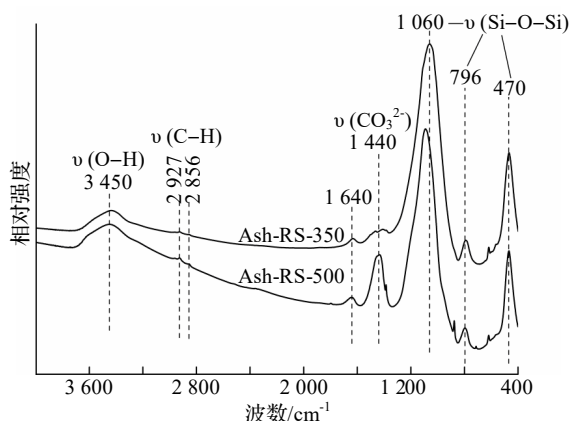


图 4 水稻秸秆灰的 FTIR 谱

图 5 比较了水稻秸秆灰和水稻秸秆炭对双酚 A 的吸附去除能力。其中, 水稻秸秆灰 Ash-RS-350 和 Ash-RS-500 中无机矿物灰分的质量分数分别为 84.6% 和 95.7%, 高于水稻秸秆炭 (C-RS-350 和 C-RS-500 中无机矿物灰分质量分数分别为 44.3% 和 35.0%)。双酚 A 溶液初始浓度为 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 添加量为 10.0 mL 。Ash-RS-350 和 C-RS-350 的添加量为 40.0 mg , Ash-RS-500 和 C-RS-500 的添加量为 25.0 mg 。由图 5 可知, 水稻秸秆灰对双酚 A 的去除率为 99.8%~100%, 显著高于水稻秸秆炭的去除率 (C-RS-350 和 C-RS-500 的去除率分别为 86.6% 和 39.7%), 灰分含量更高的样品表现出更好的去除效果。这一结果表明, 水稻秸秆灰中的无机矿物灰分对双酚 A 的吸附能力强于有机黑炭组分。

为此, 在水稻秸秆灰吸附双酚 A 的过程中, 无机矿物组分对总吸附的贡献率应大于其在水稻秸秆灰中的含量, 即对于 Ash-RS-350, 贡献率 > 84.6%; 对于 Ash-RS-500, 贡献率 > 95.7%。

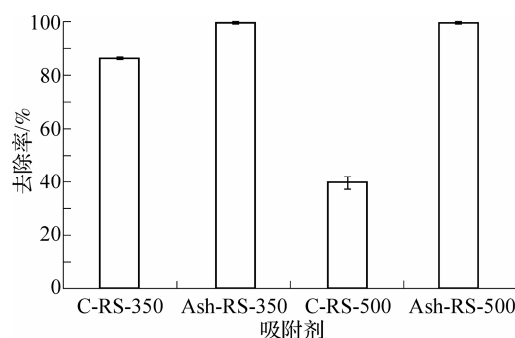


图 5 水稻秸秆灰和水稻秸秆炭对双酚 A 的去除能力比较

3 结论

(1) 水稻秸秆灰对双酚 A 的吸附去除过程符合由快、慢两阶段构成的两室模型, 其快吸附阶段在 2 h 内平衡, 慢吸附阶段需 5~7 d 才能平衡, 吸附速率慢于活性炭 (2.5 h 达到平衡)。

(2) 水稻秸秆灰对双酚 A 的吸附等温线符合 Dubinin-Ashtakhov 模型, 单位质量的最大吸附容量为 $18.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灰分) 和 $10.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灰分), 是活性炭 ($245\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 4.2%~7.3%; 单位比表面积的最大吸附容量为 $1.81\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灰分) 和 $1.68\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灰分), 是活性炭 ($0.156\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$) 的 11~12 倍, 表明水稻秸秆灰是一种单位比表面吸附效率较高的双酚 A 吸附剂。

参考文献:

- [1] Im J, Löffler F E. Fate of bisphenol A in terrestrial and aquatic environments[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50:8403-8416.
- [2] Bhatnagar A, Anastopoulos I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review[J]. Chemosphere, 2017, 168:885-902.
- [3] 姜秋云, 魏磊, 王晓娜, 等. 双酚 A 暴露对不同黑色素含量长牡蛎的影响研究[J]. 海洋通报, 2019, 38(3):319-326.
- [4] 周家辉, 陈涛涛, 李芹, 等. 双酚 A 对稀有鮎鲫胚胎及仔鱼的急性毒性[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(6):1039-1042.
- [5] 赵春雷, 赵悦, 王锐, 等. 水溶液中双酚 A 吸附材料的

- 研究新进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(9):233-237.
- [6] Maiyara P, César T. Bisphenol A adsorption in aqueous medium by investigating organic and inorganic components of hybrid polymer (polyvinyl/pyridine/SiO₂/APTMS)[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 367:102-114.
- [7] Md A, Vahid B, Mdtariqul I, et al. Sustainable synthesis and remarkable adsorption capacity of MOF/graphene oxide and MOF/CNT based hybrid nanocomposites for the removal of bisphenol A from water[J]. Science of the Total Environment, 2019, 673:306-317.
- [8] 谢志红. 磁性载铁有序介孔碳对双酚 A 去除的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [9] 王利民, 杨千才, 战书函, 等. 磁性竹炭对双酚 A 的吸附特性研究[J]. 广东化工, 2018, 45(13):127-129.
- [10] 易锦馨, 霍志鹏, Abdullah M A, 等. 农林废弃生物质吸附材料在水污染治理中的应用[J]. 化学进展, 2019, 31(5):760-772.
- [11] Liu G F, Ma J, Li X, et al. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164:1275-1280.
- [12] Yang Y N, Sheng G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 3635-3639.
- [13] Yang Y, Sheng G Y, Huang M S. Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char[J]. Science of the Total Environment, 2006, 354:170-178.
- [14] Ji L L, Wan Y Q, Zheng S, et al. Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(13):5580-5586.
- [15] GB/T 17664-1999. 木炭和木炭试验方法[S].
- [16] Chen Z M, Chen B L, Chiou C T. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46:11104-11111.
- [17] Choi H, Al-Abed S R. PCB congener sorption to carbonaceous sediment components: Macroscopic comparison and characterization of sorption kinetics and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165:860-866.
- [18] Yang K, Xing B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polyanyi theory and its application[J]. Chemical Reviews, 2010, 110: 5989-6008.

Adsorptive removal of bisphenol A by rice straw derived ash in aqueous solution

WANG Jianfei, CHEN Zaiming*, LI Bing

(School of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Adsorptive characteristics of bisphenol A onto two ashes made by combustion of rice straw at 350 and 500 °C were investigated to develop a new sorbent for bisphenol A removal. Sorption of bisphenol A onto an activated charcoal (AC) with specific surface area of 1 572 m²·g⁻¹ was also examined as reference. Sorption kinetics of rice straw ashes followed a two-compartment model, owing a fast sorption with equilibrium time <2 hours and a slow sorption with equilibrium time of 5–7 days. The adsorptive rates of the ashes were slower than AC, on which the sorption was finished within 2.5 hours. Sorption isotherm curves of ashes followed the Dubinin-Ashtakhov model. The mass-based maximum adsorption capacity of ashes was estimated to be 18.0 mg·g⁻¹ (ash from 350 °C) and 10.3 mg·g⁻¹ (ash from 500 °C) respectively, reaching 22%–39% of AC adsorption capacity (245 mg·g⁻¹). The surface area-based maximum adsorption capacity (Q_{m,S_A}) of ashes was 1.81 mg·m⁻² (ash from 350 °C) and 1.68 mg·m⁻² (ash from 500 °C) respectively. These values were 11–12 times of AC ($Q_{m,S_A}=0.156$ mg·m⁻²), demonstrating that rice straw ash had a surface of high-efficiency for bisphenol A adsorption.

Key words: rice straw ash; bisphenol A; adsorption; removal

(责任编辑 韩超)