

改性玉米秸秆吸附磷的动力学和热力学特征研究

韩珏, 李佳欣, 崔红艳, 吕纬, 白淑琴

引用本文:

韩珏, 李佳欣, 崔红艳, 等. 改性玉米秸秆吸附磷的动力学和热力学特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 2008–2014.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0316>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三峡库区库尾典型农用地土壤重金属污染特征及潜在风险

王金霞, 罗乐, 陈玉成, 何清明, 詹玲玲

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2711–2717 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0844>

湘潭县农田土壤重金属污染及生态风险评价

刘瑞雪, 乔冬云, 王萍, 安毅, 霍莉莉

农业环境科学学报. 2019, 38(7): 1523–1530 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1491>

规模化猪场灌区土壤重金属污染特征及风险评价——以重庆市某种猪场为例

杨璐, 张玉, 张智, 李余杰, 翁张帆, 孙磊, 孔媛

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2166–2174 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1775>

江苏沿海某设施农区土壤重金属累积特点及生态风险评价

姚荣江, 杨劲松, 谢文萍, 伍丹华, 余世鹏, 张新

农业环境科学学报. 2016, 35(8): 1498–1506 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0118>

克鲁伦河沿岸带土壤重金属污染风险评估

杨培峰, 李卫平, 于玲红, 陈阿辉, 杨文焕, 韩佩江, 任娟慧, 焦丽燕

农业环境科学学报. 2015, 34(11): 2126–2132 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.11.013>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

韩珏, 李佳欣, 崔红艳, 等. 改性玉米秸秆吸附磷的动力学和热力学特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 2008–2014.

HAN Jue, LI Jia-xin, CUI Hong-yan, et al. Kinetic and thermodynamic characteristics of phosphorus adsorption by modified corn straw[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(9): 2008–2014.



开放科学 OSID

改性玉米秸秆吸附磷的动力学和热力学特征研究

韩珏^{1,2}, 李佳欣², 崔红艳², 吕伟², 白淑琴^{1,2*}

(1. 长江师范学院绿色智慧环境学院, 重庆 408100; 2. 内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特 010021)

摘要:为实现玉米秸秆的资源化,对玉米秸秆进行化学改性,制备成了一种阳离子型吸附剂,并对其吸附水溶液中的磷进行了研究。通过改变初始磷浓度、吸附时间、吸附温度等条件,研究了改性玉米秸秆对磷的吸附行为。结果表明:随着反应时间的延长,吸附量开始急剧上升,后缓慢减小至达到平衡,平衡吸附量随着磷初始浓度的增大而增大。在 298 K 的条件下,改性玉米秸秆对磷的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模式,最大吸附量为 $12.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;吸附过程符合伪二级反应动力学模式,且受颗粒内扩散模式控制,吸附过程主要为化学吸附;吸附热力学参数 ΔH 和 ΔG 均小于 0,表示该过程是一个可自发进行的放热反应。研究表明,改性玉米秸秆对水中的磷有很好的去除效果,是一种良好的磷吸附剂。

关键词:改性玉米秸秆;磷;等温吸附;吸附机理

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)09-2008-07 doi:10.11654/jaes.2020-0316

Kinetic and thermodynamic characteristics of phosphorus adsorption by modified corn straw

HAN Jue^{1,2}, LI Jia-xin², CUI Hong-yan², LÜ Wei², BAI Shu-qin^{1,2*}

(1. Green Intelligence Environmental School, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China; 2. School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: In order to realize the resource utilization of corn straw, this study used corn stalks as raw materials after a series of chemical modifications including hydrolysis with NaOH solution, ultrasonic vibration, epichlorohydrin etherification, and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ soaking. The corn residues were modified into cationic adsorbents, and the adsorption of phosphorus in water was studied. The influences of the initial concentration of phosphorus solution, adsorption time, and adsorption temperature on the adsorption of phosphorus were observed. The results indicated that the adsorption amount began to increase sharply with the increase in reaction time, and then slowly decreased to reach equilibrium. The equilibrium adsorption capacity of phosphorus increased with the increase in initial concentration. The adsorption process of phosphorus by modified corn straw was well-fitted to a Langmuir adsorption isotherm when the temperature was 298 K, and the maximum adsorption of phosphorus was $12.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The study of the adsorption kinetics showed that it was also well-fitted to the pattern of the pseudo second-order model and controlled by the pattern of the particle diffusion model, thereby indicating that the adsorption process was dominated by chemical adsorption. Thermodynamic experiments with varying adsorption temperatures showed that the thermodynamic parameters ΔH and ΔG were less than zero, which revealed that the adsorption process was exothermic and spontaneous. The results showed that the modified corn stalk has a good removal effect on phosphorus in water and is a good adsorbent of phosphorus.

Keywords: modified corn straw; phosphorus; isothermal adsorption; adsorption mechanism

收稿日期:2020-03-20 录用日期:2020-05-08

作者简介:韩珏(1993—),女,河北石家庄人,硕士研究生,主要从事水处理及资源化研究。E-mail:hanjue0607@163.com

*通信作者:白淑琴 E-mail:baishuqin2000@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21666025);内蒙古自治区科技计划项目(201802101);内蒙古自治区自然科学基金项目(2018MS02021)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(21666025); Project of Science and Technology Plan of Inner Mongolia Autonomous region(201802101); The Inner Mongolia Natural Science Foundation(2018MS02021)

玉米秸秆作为地球上可再生资源之一,在我国的年产量高达几亿吨,但其中仅有不足40%被用于工业原料、牲畜饲料或生物质能源等,其余大部分被闲置或就地焚烧,造成了极大的资源浪费和环境污染^[1-2]。玉米秸秆分子链上存在大量羟基活性基团,且具有成本低廉、来源丰富和可自然降解等优点,因此成为了被广泛研究的新型吸附材料。天然秸秆的吸附能力较小,目前研究更侧重于改性玉米秸秆,将其用于吸附去除水环境中多种类型的污染物^[3-4]。随着工农业的迅速发展,含磷废水排放量不断增大,水体富营养化问题频繁发生,对水生生态系统的结构和功能造成严重影响^[5-6]。常规的磷去除技术(如化学法、反渗透法、电渗析法)存在资源消耗大、成本费用高的问题,生物技术又存在去除效率较低的弊端,对比分析下吸附法表现出明显优势,其不仅去除效率高、环境影响小,还可以实现一定程度的回收利用^[7]。但现有吸附剂如离子交换树脂等大多价格昂贵,近年来利用廉价易得的玉米秸秆改性吸附材料成为研究热点。

一般的改性方法包括物理法、生物法和化学法。物理处理主要通过高压、热、水及人工等条件使秸秆粉碎,降低其膨化性,多用于预处理步骤;生物法利用微生物的发酵、酶解、青贮等作用提高秸秆纤维素含量,主要用于造纸工业;化学法则是以水解、醚化、醚化、酯化、接枝共聚等反应进行改性,在水中磷去除领域获得了广泛关注^[8-10]。李平等^[11]以2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为醚化剂,利用吡啶的催化作用接入季胺基团改性玉米秸秆,探究磷酸盐的去除。王宇等^[12]将玉米秸秆溶解在N,N-二甲基甲酰胺中(DFM),加入环氧氯丙烷、二乙胺进行化学改性制成阴离子交换剂,用于吸附去除水溶液中磷酸根。考虑到吡啶和DFM毒性较高且价格昂贵,隋欣恬^[7]在研究中用NaOH作为环氧氯丙烷的开环催化剂,对秸秆纤维起到润胀作用的同时提高了反应活性,但依旧引入了有毒的季铵盐作为接枝共聚材料。除了通过碱化+醚化+季铵化引入氨基改性秸秆,吴文清^[8]曾以小麦秸

秆为原料,经碱化处理、醚化反应后引入 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 进行金属盐改性,使其具有较强吸附性能的同时兼具沉淀作用,实现了对水中低浓度磷酸根离子的去除。

尽管有不少学者采用改性玉米秸秆吸附磷酸盐,但是多采用了含毒性材料进行改性,无毒金属盐改性鲜有报道。为此本研究采用NaOH代替DFM和吡啶,采用硝酸钙代替胺类改性剂,在最优的改性条件下进行化学改性合成高效的阳离子型吸附剂来吸附磷,探究了吸附过程中的影响因素,并系统地研究了该过程中的等温吸附、吸附动力学和吸附热力学特征,为实现玉米秸秆资源化、开发廉价高效的新型磷吸附材料提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中所用玉米秸秆取自内蒙古自治区呼和浩特市周边的农田,初始材料经清洗、烘干、粉碎后过筛,得到粒径在80~100目的玉米秸秆粉末。实验用磷酸溶液是通过将固体磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,分析纯)溶解在超纯水(Mill-Q SP系统,Millipore)中,配制成浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以P计)的含磷储备溶液,后续用超纯水稀释到目标浓度。

1.2 玉米秸秆改性

将一定量预处理后的玉米秸秆粉末置于三口烧瓶中,加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液,35℃条件下消解1 h。将消解后的材料取出置于超声振荡器中振荡10~15 min,随后继续在35℃条件下水浴搅拌30 min。加入环氧氯丙烷(环氧氯丙烷与氢氧化钠体积比为10:1),升温至90~100℃水浴搅拌1 h,再加入硝酸钙(硝酸钙与玉米秸秆质量比为10:1)继续热搅拌3 h至改性反应结束。真空抽滤后40℃烘干,得到钙型吸附剂,对改性前后的秸秆样品进行扫描电子显微镜(HITACHI SU8200)观察。制备流程见图1。

1.3 实验方法

本研究采用单因子吸附平衡实验方案,在锥形瓶

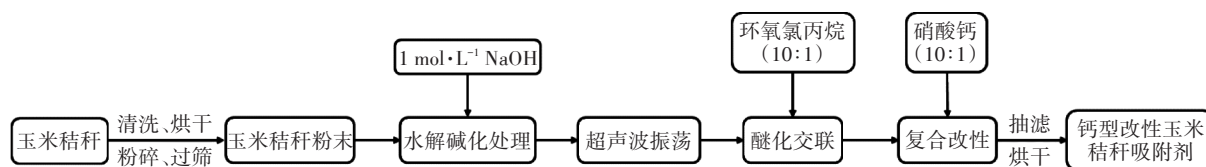


图1 改性玉米秸秆制备流程图

Figure 1 Flow chart of modified corn straw preparation

中加入一定浓度的磷酸二氢钾溶液 250 mL,准确称取一定量的改性玉米秸秆投入锥形瓶内,溶液调节 pH 9~10(雷磁酸度计 pH-3C),置于恒温振荡器(HZQ-X300C,上海一恒)中 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡。按一定时间间隔取样后用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,向滤液中加入过硫酸钾溶液于 120°C 条件下消解,采用钼酸铵分光光度法,用紫外可见分光光度计(Alpha-1506,上海谱元仪器)测定滤液中磷浓度。

1.3.1 初始磷浓度对吸附的影响

称取 1.0 g 改性玉米秸秆添加到盛有 250 mL、初始浓度分别为 5、10、20、30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液中,调节 pH 9~10,在 298 K 条件下恒温振荡,按照一定时间间隔取样过滤,测定滤液中的磷浓度,根据式(1)计算不同初始磷浓度条件下改性玉米秸秆对磷的吸附量(以 P 计)。

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

式中: Q_t 为 t 时刻改性玉米秸秆对磷的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为溶液中磷的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻滤液中磷的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为改性玉米秸秆质量, g。

1.3.2 吸附平衡实验

改变磷酸二氢钾溶液的初始浓度(30、40、50、60、80、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),其余操作同 1.3.1,并根据式(1)计算平衡吸附量,采用两参数的等温吸附模式 Langmuir 方程(2)、Freundlich 方程(3)和 Temkin 方程(4)对吸附平衡后的实验数据进行拟合,分析吸附过程的属性^[13]。

$$Q_e = \frac{K_L Q_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (3)$$

$$Q_e = A_T + B_T \ln C_e \quad (4)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡后滤液中磷的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_L 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 和 K_F 为吸附平衡常数; n_F 为吸附能力常数; A_T 为 Temkin 吸附常数; B_T 为 Temkin 能量常数。

1.3.3 吸附动力学实验

改变磷酸二氢钾溶液的初始浓度为 5、20、30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其余操作同 1.3.1,计算得到不同吸附时间下改性玉米秸秆对磷的吸附量。采用伪一级动力学方程(4)、伪二级动力学方程(5)和颗粒内扩散模式方程(6)对该吸附过程进行拟合。 R^2 表示实验数据与模型预测值之间的一致性^[14-15]。

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (5)$$

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (6)$$

$$Q_t = K_3 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

式中: Q_t 为 t 时刻改性玉米秸秆对磷的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为反应时间, h; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 、 K_2 、 K_3 分别为伪一级、伪二级和颗粒内扩散动力学模型的速率常数; C 为常数。

1.3.4 吸附热力学实验

称取 1.0 g 改性玉米秸秆添加到盛有 250 mL 初始磷浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锥形瓶中,调节 pH 9~10,分别在不同温度(298、308、318 K)下振荡,测定滤液中磷浓度。根据滤液中的磷浓度变化,分析改性玉米秸秆对磷的吸附热力学参数。自由能变化(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)等相关参数计算公式如下^[16]:

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (9)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

式中: K_D 为分配系数; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K; ΔH 和 ΔS 由公式(10)拟合而得。

2 结果与讨论

2.1 改性玉米秸秆表征

用扫描电子显微镜(SEM)对改性前后的玉米秸秆粉末进行形貌观察,结果见图2。由图2(a)可知,未改性的秸秆表面结构致密,纤维束呈有序且紧密排列状态。图2(b)显示改性后的秸秆样品表面原致密结构被破坏,内部纤维暴露出来,呈现出粗糙、褶皱、沟壑等凹凸不平的疏松状态。说明碱化、醚化、硝酸钙改性一系列反应破坏了原来的结构,降低了秸秆纤维的结晶度,使其变得蓬松、多孔,进而可提供更多的

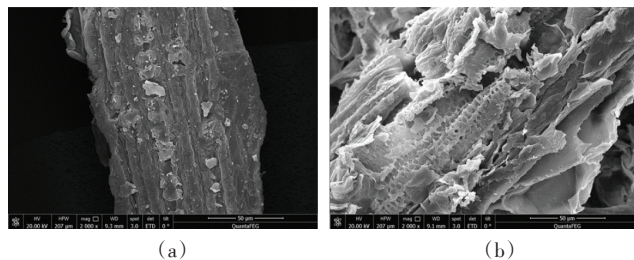


图2 玉米秸秆改性前(a)和改性后(b)的扫描电镜图
Figure 2 SEM of natural(a) and modified corn stalks(b)

活性点位,更有利于吸附。

2.2 初始磷浓度对吸附的影响

室温条件下,一定量的改性玉米秸秆吸附不同初始浓度磷溶液的结果如图3所示,可以看出不同磷初始浓度下改性玉米秸秆对磷的吸附曲线趋势大体相同。随着吸附时间的延长,吸附量首先急剧增加,随后缓慢上升至基本出现平台,吸附达到平衡。吸附速率反映单位时间内吸附剂吸附液相中目标物的量,图中各点的斜率即代表每个时刻改性玉米秸秆对磷的瞬时吸附速率^[12]。各条曲线斜率的减小表明对磷的瞬时吸附速率逐渐减小。平衡吸附量随着磷初始浓度的增大而增大,且平衡时间随着初始浓度的增大而延长。以吸附30 mg·L⁻¹的磷溶液为例,图中曲线可以分为3个部分:初始吸附阶段($t < 4$ h),溶液中磷浓度较大,与钙型吸附剂上吸附点位接触的机会较多,吸附量急剧上升;吸附减缓阶段(4~10 h),由于吸附剂表面的活性点位被充分利用,斜率减小,吸附量缓慢上升;动态平衡阶段($t > 10$ h),吸附剂表面吸附点位基本饱和,吸附曲线达到一个平台,吸附量不再随时间的延长而上升。以上结果表明,改性玉米秸秆对磷有较好的吸附性,对磷的吸附是一个快速的吸附过程,且在10 h内达到饱和平衡。

2.3 等温吸附研究

为探究改性玉米秸秆对磷的最大吸附量和吸附机理,室温条件下,用1.0 g玉米秸秆吸附不同初始浓度的磷溶液达到平衡,对平衡吸附量和平衡浓度之间的关系通过Langmuir、Freundlich和Temkin 3种等温吸附模式进行了非线性拟合,结果见图4,回归结果与相关参数见表1。

由图4和表1可知,3种模式中拟合程度最好的

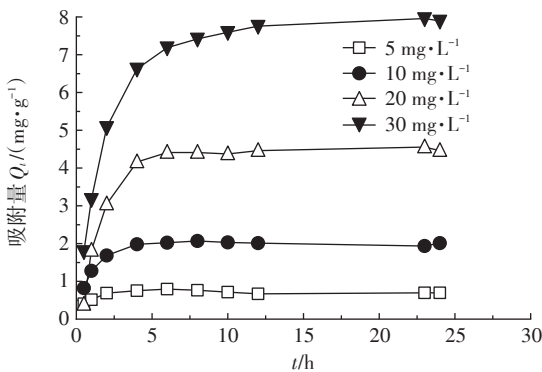


图3 不同磷初始浓度的吸附曲线

Figure 3 Adsorption curves of different initial phosphorus concentrations

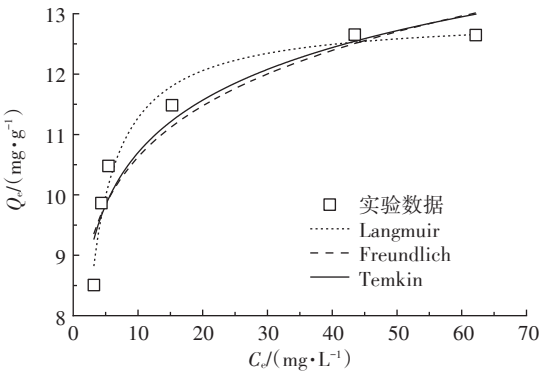


图4 改性玉米秸秆对磷的吸附等温线

Figure 4 Adsorption isotherms of phosphorus by modified corn straw

表1 3种吸附等温模式拟合参数

Table 1 Three adsorption isotherms constants

Langmuir	Freundlich	Temkin
$Q_m=12.960$	$n_F=9.010$	$A_T=502.320$
$b=0.668$	$K_F=8.228$	$B_T=1.255$
$R^2=0.973$	$R^2=0.900$	$R^2=0.917$

是Langmuir吸附等温模式,表明改性玉米秸秆对磷的吸附属于单分子层的化学吸附,每个吸附质占据一个吸附点位,最大吸附量为12.96 mg·g⁻¹(以P计)。从Freundlich吸附等温模式拟合得到的参数 n_F 为9.010,介于2~10范围内,表明改性玉米秸秆对磷的吸附能力很强。对比前人关于利用废弃物资源化吸附去除磷的研究:牛粪生物炭在适宜条件下对磷的吸附量为3~5 mg·g⁻¹^[17-18],自燃煤矸石对磷的最大饱和吸附量为7.07 mg·g⁻¹^[19],水乡特色农业废弃物茭白叶改性后对磷的吸附量为4.36 mg·g⁻¹^[20],均小于本研究得到的最大吸附量,即玉米秸秆进行改性后用于吸附水中的磷不仅有利于实现玉米秸秆资源化,且能较好地去除水体中的磷。

2.4 吸附动力学研究

吸附过程的动力学研究主要用于描述吸附剂吸附吸附质的速率快慢,通过动力学模型对数据进行拟合,探讨吸附机理和潜在的控速步骤。考虑到吸附过程的复杂性,文献中已经报道了各种简化的动力学模型,但每种模型都有其局限性^[21-22]。在本次研究中选用伪一级动力学、伪二级动力学和颗粒内扩散模式对实验数据进行拟合,结果见图5,相关参数见表2。

改性玉米秸秆对磷的吸附量随时间推移而增大,并逐渐趋于稳定。表2和图5(a)结果表明,伪二级动

表2 吸附动力学参数

Table 2 Parameters of kinetics equation

浓度 Concentration/ (mg·L ⁻¹)	伪一级动力学 Pseudo first-order equation		伪二级动力学 Pseudo second-order equation	
	K_1	R_1^2	K_2	R_2^2
5	1.256	0.918	2.624	0.923
20	0.419	0.943	0.095	0.953
30	0.464	0.986	0.072	0.994

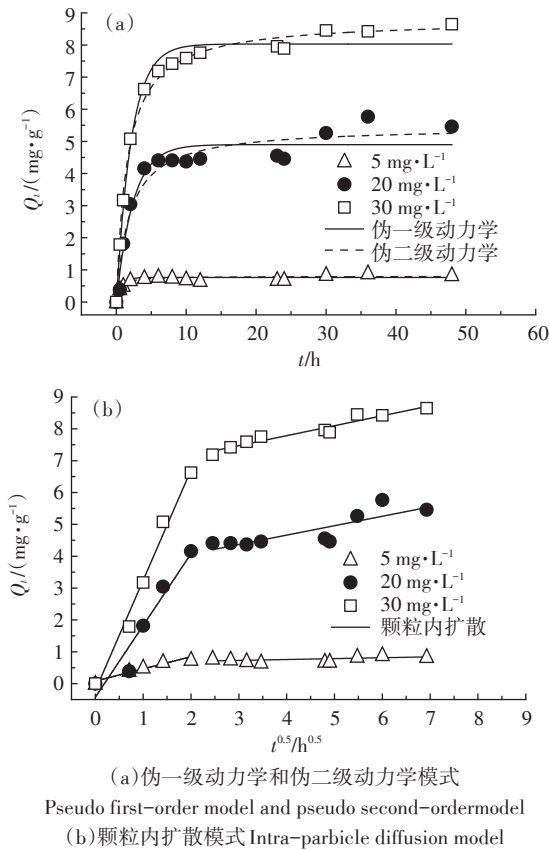


图5 改性玉米秸秆对磷吸附过程的动力学模式拟合

Figure 5 Kinetic model of phosphorus adsorption process by modified corn stalk

力学方程的拟合效果更好,且随着磷初始浓度的增加,伪二级动力学模型的 K 值呈现下降趋势,表明此过程属于化学吸附^[23]。这之前报道的生物炭吸附磷的研究和自燃煤矸石吸附磷研究的动力学模式一致^[17,19,24]。在颗粒内扩散模式中,分别对3种不同初始浓度磷的吸附过程进行了两阶段拟合,由图5(b)可以看出,第一阶段(2 h内)为磷扩散到吸附剂表面,斜率较大,表明边界扩散过程很快。随着反应的进行,边界层的阻力不断增大,溶液中磷浓度逐渐降低;第二阶段的斜率明显较小,且逐渐达到平衡,吸附过程以点位吸附为主。颗粒内扩散模式认为若直线通

过原点,则颗粒内扩散为控速步骤;若未通过原点,则还有其他过程与颗粒内扩散一起共同构成控速步骤^[25]。图5(b)显示直线未经过原点,所以改性玉米秸秆吸附磷时,由颗粒内扩散和表面吸附共同控制吸附速率。分析认为,玉米秸秆改性之后变得蓬松多孔、比表面积增大,吸附剂活性增强,动力学结果符合前人所研究的嫁接季胺基团或复合金属盐改性玉米秸秆吸附磷酸盐所得结论,但与前人研究中吸附剂与磷酸盐之间发生静电吸附和离子交换作用的吸附机理不同的是,本研究通过 Ca^{2+} 与磷酸根(PO_4^{3-})形成磷酸钙沉淀来实现磷的去除^[8,26]。

2.5 吸附热力学研究

研究改性玉米秸秆对磷的吸附热力学主要通过研究吸附热力学参数变化进行,包括吉布斯自由能变化(ΔG)、标准焓变(ΔH)和标准熵变(ΔS)等,从而深入探究吸附反应过程的类型及机理。本研究选取1.0 g改性玉米秸秆在不同温度下吸附初始浓度为10 mg·L⁻¹的磷溶液,不同温度条件下磷吸附量随时间的变化如图6所示。在24 h内,吸附温度不同,改性玉米秸秆对磷的吸附量也不同,当达到吸附平衡状态时,温度越高,相应的磷吸附量越小,表明温度升高不利于反应的进行,即该反应为放热反应。

表3 为评价改性玉米秸秆吸附磷相关热力学性

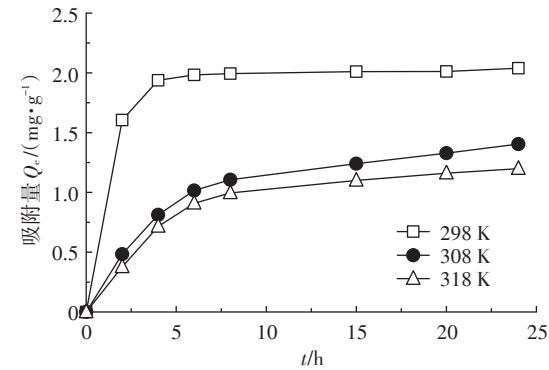


图6 不同温度下改性玉米秸秆对磷的吸附量随时间的变化
Figure 6 Change of adsorption amount by modified corn straw with time under different temperatures

表3 吸附热力学参数

Table 3 Parameters of thermodynamics equation

T/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	-3.982		
308	-1.545	-63.20	-199.2
318	-0.018		

质的具体数值。参考Kavak等^[27]的报道,在3个温度下, ΔG 均为负数且位于 $0\sim -20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,说明反应是自发进行的物理吸附过程。焓变值 $\Delta H<0$,且在 $60\sim 200\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,表明吸附过程是放热反应,属于化学吸附。综上所述,改性玉米秸秆与磷的相互作用是自发进行的放热反应,高温会抑制吸附反应的进行,且此吸附反应是包含物理吸附和化学吸附的综合吸附过程,这与许多研究者对于改性玉米秸秆吸附去除水中污染物的结论相同^[12,28-29]。

3 结论

本文以玉米秸秆为原料,经改性后制备成一种可以有效吸附水中磷的钙型吸附剂。改性玉米秸秆能够吸附较宽浓度范围内的磷溶液,在指定的浓度范围内随着反应时间的延长可快速达到吸附平衡。吸附磷的过程属于Langmuir吸附等温模式,是单层的化学吸附,最大吸附量为 $12.96\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,比目前大多数的生物质吸附剂吸附量大。吸附过程符合伪二级动力学模式,主要进行化学吸附。该过程为自发进行的放热反应,升温不利于反应的进行。

参考文献:

- [1] 左旭,王红彦,王亚静,等.中国玉米秸秆资源量估算及其自然适宜性评价[J].中国农业资源与区划,2015,36(6):5-10,29.
- [2] 王如芳,张吉旺,董树亭,等.我国玉米主产区秸秆资源利用现状及其效果[J].应用生态学报,2011,22(6):1504-1510.
- [3] Li R H, Yue Q L, Shen F, et al. Adsorption of aqueous mercury (II) by thiol-modified corn stalk[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2013, 22(1A):178-185.
- [4] Wang W, Ma X L, Sun J, et al. Adsorption of enrofloxacin on acid/alkali-modified corn stalk biochar[J]. *Spectroscopy Letters*, 2019, 52(7):367-375.
- [5] Qu J, Fan M. The current state of water quality and technology development for water pollution control in China[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(6):519-560.
- [6] 郝晓地,衣兰凯,王崇臣,等.磷回收技术的研发现状及发展趋势[J].环境科学学报,2010,30(5):897-907.
- [7] 隋欣恬.改性玉米秸秆去除水中硝酸根和磷酸根的特性和机理研究[D].广州:华南理工大学,2017.
- [8] 吴文清.金属盐改性秸秆对水中低浓度磷的吸附特征研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [9] Kumar S, Gupta R, Lee Y Y, et al. Cellulose pretreatment in subcritical water: Effect of temperature on molecular structure and enzymatic reactivity[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4):1337-1347.
- [10] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'dwyer T F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(15):6709-6724.
- [11] 李平,卓凤萍,高立洪,等.改性农用废弃物处理含磷废水研究[J].西南农业学报,2012,25(4):1444-1448.
- [12] 王宇,高宝玉,岳文文,等.改性玉米秸秆对水中磷酸根的吸附动力学研究[J].环境科学,2008,29(3):703-708.
- [13] Ding W, Bai S Q, Mu H R, et al. Investigation of phosphate removal from aqueous solution by both coal gangues[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(4):785-792.
- [14] Rengaraj S, Kim Y, Joo C K, et al. Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: Kinetics and equilibrium[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273(1):14-21.
- [15] 阿柔娜.邻羟基型改性树脂吸附去除硅酸的研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2018.
- [16] 王宝贝,蒲洋,林丽芹,等.离子交换树脂对D-甘油酸的吸附热力学和动力学[J].化工学报,2016,67(11):4671-4677.
- [17] 马锋锋,赵保卫,钟金魁,等.牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J].中国环境科学,2015,35(4):1156-1163.
- [18] 茉莉得尔·金斯汗.干旱区牛粪生物炭对水中磷的吸附特性研究[J].新疆环境保护,2018,40(3):35-39,46.
- [19] SUI Xin-tian. Study on the removal of nitrate and phosphate from water by modified corn straw: Characteristics and mechanism[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [20] WU Wen-qing. Study on the adsorption characteristics of low concentrations of phosphorus in water by metal salts modified straw[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [21] Kumar S, Gupta R, Lee Y Y, et al. Cellulose pretreatment in subcritical water: Effect of temperature on molecular structure and enzymatic reactivity[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4):1337-1347.
- [22] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'dwyer T F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(15):6709-6724.
- [23] 李平,卓凤萍,高立洪,等.改性农用废弃物处理含磷废水研究[J].西南农业学报,2012,25(4):1444-1448.
- [24] LI Ping, ZHUO Feng-ping, GAO Li-hong, et al. Study on treatment of wastewater by modified agriculture residues[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2012, 25(4):1444-1448.
- [25] 王宇,高宝玉,岳文文,等.改性玉米秸秆对水中磷酸根的吸附动力学研究[J].环境科学,2008,29(3):703-708.
- [26] WANG Yu, GAO Bao-yu, YUE Wen-wen, et al. Adsorption kinetics of phosphate from aqueous solutions onto modified corn residue[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(3):703-708.
- [27] Ding W, Bai S Q, Mu H R, et al. Investigation of phosphate removal from aqueous solution by both coal gangues[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(4):785-792.
- [28] Rengaraj S, Kim Y, Joo C K, et al. Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: Kinetics and equilibrium[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273(1):14-21.
- [29] 阿柔娜.邻羟基型改性树脂吸附去除硅酸的研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2018.
- [30] A Rou-na. Study on removal of silicic acid by adjacent hydroxyl modified resin[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2018.
- [31] 王宝贝,蒲洋,林丽芹,等.离子交换树脂对D-甘油酸的吸附热力学和动力学[J].化工学报,2016,67(11):4671-4677.
- [32] WANG Bao-bei, PU Yang, LIN Li-qin, et al. Thermodynamics and kinetics of D-glyceric acid adsorption on ion exchange resin[J]. *CI-ESC Journal*, 2016, 67(11):4671-4677.
- [33] 马锋锋,赵保卫,钟金魁,等.牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J].中国环境科学,2015,35(4):1156-1163.
- [34] MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, ZHONG Jin-kui, et al. Characteristics phosphate adsorption onto biochars derived from dairy manure and its influencing factors[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(4):1156-1163.
- [35] 茉莉得尔·金斯汗.干旱区牛粪生物炭对水中磷的吸附特性研究[J].新疆环境保护,2018,40(3):35-39,46.

- Molideer·JINSIHAN. Adsorption characteristics of phosphorus in water by dairy manure-derived biochar in arid area[J]. *Environmental Protection of Xinjiang*, 2018, 40(3):35-39, 46.
- [19] 丁伟, 巴图其木格, 张玲玲, 等. 自燃煤矸石吸附磷的动力学和热力学[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(7):4059-4066.
- DING Wei, BATCHIMEG, ZHANG Ling-ling, et al. Kinetic and thermodynamic study of phosphate adsorption by spontaneous combustion coal gangue[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(7):4059-4066.
- [20] 郭萃萍. 农业废弃物再生吸附剂制备及其性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- GUO Cui-ping. Research on the preparation and property of bio-sorbent made from agricultural residues[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009.
- [21] Peydayesh M, Rahbar-Kelishami A. Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21:1014-1019.
- [22] Sadegh H, Shahryari-Ghoshekandi R, Tyagi I, et al. Kinetic and thermodynamic studies for alizarin removal from liquid phase using poly-2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 207:21-27.
- [23] Oliveira M, Araújo A, Azevedo G, et al. Kinetic and equilibrium studies of phosphorous adsorption: Effect of physical and chemical properties of adsorption agent[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 82: 527-530.
- [24] 王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 等. MgO 改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性[J]. *环境科学*, 2019, 40(11):4987-4995.
- WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, et al. Preparation of MgO modified lotus shell biochar and its phosphorus adsorption characteristics[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11):4987-4995.
- [25] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 139(1):2-10.
- [26] 王林. 改性玉米秸秆吸附剂去除水中硝酸盐和磷酸盐研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- WANG Lin. Study on removal of nitrate and phosphate from water by modified corn straw adsorbent[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.
- [27] Kavak D D, Ülkü S. Kinetic and equilibrium studies of adsorption of β -glucuronidase by clinoptilolite-rich minerals[J]. *Process Biochemistry*, 2015, 50(2):221-229.
- [28] 刘晓东, 李沉, 熊杰, 等. 改性玉米秸秆对铜离子的吸附性能[J]. *大连工业大学学报*, 2018, 37(2):100-104.
- LIU Xiao-dong, LI Yuan, XIONG Jie, et al. Adsorption ability of modified corn stalk for Cu^{2+} [J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2018, 37(2):100-104.
- [29] 王宇, 高宝玉, 岳文文, 等. 改性玉米秸秆对水溶液中硝酸根的吸附动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(9):1458-1462.
- WANG Yu, GAO Bao-yu, YUE Wen-wen, et al. Adsorption of nitrate from aqueous solution by modified corn residues[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(9):1458-1462.