

李林璇, 廖云开, 范世锁. 改性秸秆- Fe_3O_4 复合材料对染料废水中亚甲基蓝的去除研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1130–1141.

LI Lin-xuan, LIAO Yun-kai, FAN Shi-suo. Removal of methylene blue in aqueous solution by citric acid-modified rice straw loaded with Fe_3O_4 composite [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1130–1141.

改性秸秆- Fe_3O_4 复合材料对染料废水中亚甲基蓝的去除研究

李林璇, 廖云开, 范世锁*

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要:利用柠檬酸(CA)对秸秆(RS)进行改性制备改性秸秆(CA-RS),并通过化学沉淀法负载 Fe_3O_4 以制得柠檬酸改性秸秆- Fe_3O_4 (CA-RS-Fe)复合材料,利用FTIR和XPS对CA-RS,CA-RS-Fe进行表征,研究在不同固液比、温度、溶液初始pH和浓度条件下,其对溶液中亚甲基蓝(MB)的吸附去除效果。结果表明:固液比为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH在3.0~11.0范围内时,CA-RS对MB去除率达95%以上。拟二级动力学模型能较好地拟合CA-RS和CA-RS-Fe对MB的去除过程。Langmuir模型可以描述MB在CA-RS和CA-RS-Fe表面的吸附。FTIR和XPS分析表明CA-RS表面官能团中的羧基在MB吸附过程中发挥重要作用。CA-RS对MB的吸附机理包括静电作用、氢键和 $\pi-\pi$ 作用。 Fe_3O_4 的引入减少了CA-RS表面羧基的数量,降低了其对MB的吸附能力,但能实现快速固液分离。研究表明,CA-RS可作为去除染料废水中MB的良好吸附剂,CA-RS负铁之后会降低对MB的吸附量,但有利于提升固液分离效果。

关键词:柠檬酸;改性秸秆;磁性 Fe_3O_4 ;亚甲基蓝;官能团;吸附

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)05-1130-12 doi:10.11654/jaes.2018-0993

Removal of methylene blue in aqueous solution by citric acid-modified rice straw loaded with Fe_3O_4 composite

LI Lin-xuan, LIAO Yun-kai, FAN Shi-suo*

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: For this study, two adsorption materials, citric-acid-modified rice straw (CA-RS) and citric-acid modified rice straw loaded with Fe_3O_4 (CA-RS-Fe) were prepared via the chemical precipitation method. The adsorption materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. Their adsorption ability for methylene blue (MB) removal in an aqueous solution was investigated. Influencing factors, including solid-to-liquid ratios, temperature, solution pH, and concentrations, were evaluated. Results showed that at the optimal solid-to-liquid ratio of $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, more than 95% of MB was removed by CA-RS with a pH ranging from 3.0~11.0. Adsorption kinetics of MB by the CA-RS and CA-RS-Fe methods could be well-described by the pseudo-second-order kinetics model. Furthermore, the Langmuir isotherm equation could describe the adsorption of MB on CA-RS and CA-RS-Fe. The characterization results of FTIR and XPS, before and after adsorption, reveal that functional groups, especially carboxyl group in the CA-RS, played important roles in MB removal. The interaction mechanisms between MB and CA-RS involved electrostatic attraction, hydrogen bonding, and $\pi-\pi$ interaction. Introduction of Fe_3O_4 reduced the amount of carboxyl groups and decreased the

收稿日期:2018-08-02 录用日期:2018-09-25

作者简介:李林璇(1998—),女,安徽来安人,主要从事生物质材料制备去除水体污染物研究。E-mail:951586339@qq.com

*通信作者:范世锁 E-mail:fanshisuo@ahau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(51809001);安徽省高校自然科学重点项目(KJ2018A0125);茶树生物学与资源利用国家重点实验室开放课题(SKLTOF20170117)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(51809001); The Natural Science Foundation of the Education Department of Anhui Province(KJ2018A0125); The Open Fund of State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization(SKLTOF20170117)

adsorption of MB. However, rapid and simple solid–liquid separation was achieved, owing to the existence of Fe_3O_4 . This indicates that CA-RS could be a good adsorbent for MB dye-removal from wastewater, and the loading of Fe_3O_4 in CA-RS can be beneficial for solid–liquid separation.

Keywords: citric acid; modified rice straw; magnetic Fe_3O_4 ; methylene blue; functional groups; adsorption

染料废水具有毒性大、色度高、生物降解难、抗光解和抗氧化性强等特点^[1]。亚甲基蓝(Methylene blue, MB)是印染废水中典型的有机污染物之一,进入环境后会给水环境和人类健康带来潜在的危害。研发能有效去除印染废水中MB且成本低廉的技术方法尤为迫切^[2]。目前,MB染料废水的处理技术包括吸附法、膜分离法、电化学法、高级氧化法和生物法等^[3–6],其中,吸附法由于具有操作流程简易、去除效率高、运行成本低等特点^[7],在染料废水污染去除中被广泛应用。

应用吸附法去除水体中污染物时,为增加吸附剂的吸附容量,一般吸附剂的比表面积较大,吸附剂颗粒较小,这就导致吸附剂的快速固液分离成为一个挑战。近年来,利用磁性材料的磁性实现吸附材料的固液分离得到了较多的应用。磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒因具有制备工艺简单、低毒、可调控性等特点引起了广泛关注^[8]。将纳米 Fe_3O_4 负载至生物质吸附剂上,有助于解决小粒径吸附剂的分离和回收难题。而且通过在生物质(如麦秆、玉米秸秆、木屑、茶渣、橘子皮等)上负载 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒从而制得复合材料,并用于去除废水中的污染物,也取得了良好效果^[9]。

据统计,我国每年农作物秸秆产量约在7.6亿t,资源化利用是秸秆处理的主要途径^[10]。当前,秸秆基吸附剂已应用于去除废水中的重金属、有机污染物、染料等污染物^[11–12]。然而,原状秸秆吸附剂对污染物的吸附容量有限。为提升秸秆吸附剂的去除效果,可对秸秆进行化学改性以增加其表面的官能团类型和数量,其中,利用柠檬酸对生物质进行改性被广泛采用^[13–15]。柠檬酸改性生物炭^[16]、柠檬酸改性纤维^[17]、柠檬酸改性草坪草^[18]、柠檬酸改性麦秆^[19]等,均提高了改性吸附剂对MB的吸附和去除能力。柠檬酸改性可增加生物质表面的羧基官能团,从而大幅提高对污染物的去除能力。然而,改性生物质与污染物之间的微观作用机制,以及提高柠檬酸改性生物质的固液分离效果还缺乏深入研究。

本研究以水稻秸秆为研究对象,利用柠檬酸对秸秆进行化学改性,通过化学沉淀法制备磁性的柠檬酸改性秸秆/ Fe_3O_4 复合材料。对柠檬酸改性秸秆和磁性

柠檬酸改性秸秆进行表征,考察改性材料对废水中MB的去除效果,并结合FTIR和XPS分析进一步揭示秸秆对MB去除的作用机制。研究结果可为秸秆的资源化利用和染料废水的治理提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

水稻秸秆(Rice straw, RS)来自安徽省合肥市郊区某农田。实验中所用柠檬酸(Citric acid, CA)、亚甲基蓝(MB)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇等化学试剂均为分析纯,购于国药公司。

1.2 柠檬酸改性秸秆复合材料的制备

去除秸秆中杂质,用纯水洗涤至无色,于烘箱中70℃烘干24 h;破碎后过100目筛,保存在样品瓶中备用,记为RS。

柠檬酸改性秸秆方法参照文献[17–18]:称取上述处理后的秸秆样品10.0 g于烧杯中,加入200 mL 0.6 mol·L⁻¹的柠檬酸溶液,室温下磁力搅拌1 h。将混合物置于不锈钢盒中并在50℃的烘箱中干燥24 h后,将烘箱温度调节至120℃继续放置90 min。冷却至室温后,用蒸馏水反复洗涤烘干物以去除未反应的柠檬酸,直至洗涤溶液的pH接近中性。将洗涤后的样品置于0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液中搅拌60 min(置换出羧基上的氢离子),再用蒸馏水洗涤以去除残留的NaOH。将样品置于50℃烘箱中干燥24 h,破碎后过100目筛,保存在广口瓶中备用,记为CA-RS。

化学沉淀法负载 Fe_3O_4 的方法参照文献并做适当修改^[20]:称取5.2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和7.4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于三口烧瓶中,加入80 mL纯水溶解,边充N₂边剧烈搅拌。当溶液加热至80℃后,匀速滴加20 mL 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,再加入10.0 g柠檬酸改性秸秆,在80℃下持续搅拌30 min。冷却至室温后,在外加磁场作用下,使用纯水和无水乙醇对固体吸附剂反复洗涤,去除杂质得到黑色固体,真空干燥后过100目筛保存备用,记为CA-RS-Fe。

1.3 表征

使用傅里叶变换红外分析(FTIR Spectrometer,

Nicolette is50, Thermo Fourier, USA) 和 XPS 分析 (Thermo-VG Scientific, ESCALAB250, USA) 对吸附 MB 前后的吸附剂进行表征, 研究 CA-RS、CA-RS-Fe 中官能团类型及官能团在吸附 MB 中所发挥的作用。

1.4 吸附实验

固液比影响: 分别称取不同质量的 CA-RS、CA-RS-Fe 复合材料于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 适当浓度的 MB 溶液(初始浓度为 100 mg·L⁻¹), 分别调节固液比为 0.5、1.0、2.0、3.0 g·L⁻¹。摇床振荡速度为 150 r·min⁻¹, 温度为 25 °C。振荡 24 h 后离心过 0.45 μm 膜, 分光光度计在 665 nm 测定滤液中 MB。MB 的去除率(*R*)和吸附量(*q_e*)由公式(1)和公式(2)计算。

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中: *C₀* 为溶液中 MB 的初始浓度, mg·L⁻¹; *C_e* 为溶液中 MB 的平衡浓度, mg·L⁻¹; *q_e* 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; *V* 为溶液体积, L; *m* 为 CA-RS 或 CA-RS-Fe 的质量, g。

pH 影响: 分别称取 0.03 g CA-RS、CA-RS-Fe 复合材料于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 适当浓度的 MB 溶液(初始浓度 100 mg·L⁻¹), 用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 NaOH 调节 pH 值在 3.0~11.0 范围。离心管放置在摇床上、25 °C 150 r·min⁻¹ 振荡 24 h。溶液离心、过膜, 分光光度计测定 MB 吸光度。

吸附动力学: 分别称取 0.10 g CA-RS、CA-RS-Fe 复合材料于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 初始浓度为 100、300、500 mg·L⁻¹ 的 MB 溶液。将装有 MB 溶液的烧杯置于恒温搅拌器上, 150 r·min⁻¹、25 °C 吸附 2 h, 在 0~120 min 间隔时间取样, 过 0.45 μm 滤膜后测定吸光度, 按照公式(3)计算吸附量。

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

式中: *q_t* 为时间 *t* 时 CA-RS 或 CA-RS-Fe 复合材料对 MB 的吸附量, mg·g⁻¹。

吸附等温线: 在 50 mL 离心管中加入 20 mL 浓度范围在 100~500 mg·L⁻¹ 的 MB 溶液, 再分别加入 0.02 g CA-RS 和 CA-RS-Fe 复合材料, 在恒温振荡器上 25 °C、150 r·min⁻¹ 振荡 24 h, 离心、过膜、测定 MB 吸光度。

吸附实验重复 3 次, 数据用平均值±标准偏差形式表示。

1.5 模型拟合

采用拟一级动力学、拟二级动力学方程对 CA-

RS 和 CA-RS-Fe 吸附 MB 的数据进行拟合^[21~22]。

拟一级动力学方程:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

拟二级动力学方程:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

式中: *q_t*、*q_e* 分别为 *t* 时刻和吸附平衡时 MB 的吸附量, mg·g⁻¹; *t* 为吸附时间, min; *k₁*、*k₂* 分别为拟一级、拟二级速率常数, 单位分别是 min⁻¹、g·mg⁻¹·min⁻¹。

采用 Langmuir、Freundlich 吸附等温方程来描述 CA-RS 和 CA-RS-Fe 对 MB 的吸附行为^[23~24], 方程式如公式(6)和公式(7)所示。

$$\text{Langmuir 方程: } q_e = \frac{q_{\max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (6)$$

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: *C_e* 为溶液平衡浓度, mg·L⁻¹; *q_e* 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; *b* 为 Langmuir 常数, L·mg⁻¹; *q_{max}* 为最大吸附量, mg·g⁻¹; *K_F* 为 Freundlich 常数; *1/n* 为反映吸附亲和力的常数。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

RS、CA-RS、CA-RS-Fe 吸附 MB 前后的 FTIR 谱图见图 1。由于磁性 Fe₃O₄ 的引入, CA-RS 的官能团发生了变化, 新的官能团峰出现, 同时也有官能团峰消失。CA-RS 吸附 MB 后, 部分官能团峰发生偏移。FTIR 相对应的官能团类型及变化见表 1。

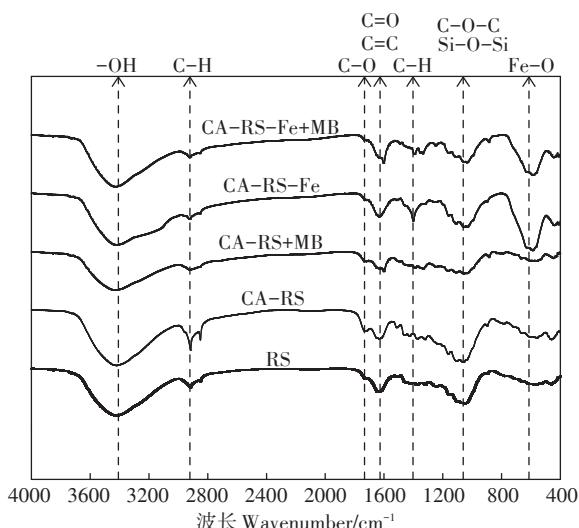


图 1 RS、CA-RS 和 CA-RS-Fe 吸附 MB 前后的 FTIR 图

Figure 1 FTIR spectrum of RS, CA-RS and CA-RS-Fe before and after the MB adsorption

CA-RS 中的主要官能团包括 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 变形、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等。相比于原状秸秆, 柠檬酸改性秸秆呈现出明显的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩(1733 cm^{-1} 和 1633 cm^{-1})，表明柠檬酸改性成功。吸附 MB 之后, 官能团类型没有变化, 只有部分官能团的吸收峰位置发生变化, 如 $1632 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1600 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1513 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1492 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1368 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1389 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1319 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1333 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1232 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1248 \text{ cm}^{-1}$, $1061 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1054 \text{ cm}^{-1}$, $897 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 885 \text{ cm}^{-1}$, 涉及芳香骨架振动、 $\text{C}-\text{H}$ 变形、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等^[25-26]。

CA-RS 负载之后, 基本保留了原有的官能团类型, 增加了 $\text{Fe}-\text{O}$ 官能团(587 cm^{-1})^[27], 而 1732 cm^{-1} 和 1455 cm^{-1} 峰消失。CA-RS-Fe 秸秆吸附 MB 之后, 也是部分官能团的吸收峰位置发生变化, $1633 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1602 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1512 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1491 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1321 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1335 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1255 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1249 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1111 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1107 \text{ cm}^{-1}$ 、 $441 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 444 \text{ cm}^{-1}$, 涉及 $-\text{CH}_3$ 变形、 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 变化、 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩、 $\text{Fe}-\text{O}$ 等。

图 2 和图 3 为 CA-RS 和 CA-RS-Fe 吸附 MB 前后的 XPS 图谱。XPS 分析可获取样品表面元素成分、化学态和分子结构等信息, 从峰强或峰面积可获得样品表面元素的相对含量。CA-RS、CA-RS-Fe 官能团类型及分峰拟合结果见表 2^[28-31]。负载之后, CA-RS 中

出现了 $\text{Fe}-\text{O}$ 官能团, 同时, 含碳官能团、含氧官能团和含氮官能团也发生了变化。

CA-RS 吸附 MB 之后, $\text{O}=\text{C}/\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、氨基官能团发生变化。从分峰拟合得到的相对含量来看, 相对含量增加的官能团有 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{CO}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}/-\text{OH}$ 、 $\text{CO}-\text{N}-\text{CO}/\text{N}-\text{CO}-\text{O}$ 和氨基官能团, 而官能团相对含量降低的涉及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{C}-\text{OH}/\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{O}=\text{C}/\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 。CA-RS 中官能团参与吸附 MB 的机制涉及静电作用、氢键和 $\pi-\pi$ 堆积, 柠檬酸引入的羧基能发挥重要作用。

CA-RS 负载 Fe_3O_4 之后, 含碳和含氧官能团均发生较大变化, 主要是由于 Fe_3O_4 的引入, 少了 289.19 eV 的 $-\text{COOH}$ 官能团, 出现了新的 533.52 eV 的 $\text{Fe}-\text{O}$ 官能团。从 O 分峰拟合的相对比例来看, 负载 Fe_3O_4 后, 改性秸秆中 $-\text{COOH}$ 的相对含量比例从 59.07% 降至 49.47% 。同时, 含氮官能团也发生变化, $400.12 \text{ eV} \rightarrow 399.98 \text{ eV}$, $401.80 \text{ eV} \rightarrow 401.59 \text{ eV}$ 。

CA-RS-Fe 吸附 MB 之后, 含氧官能团和含氮官能团发生显著变化, 涉及 $\text{O}=\text{C}/\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{N}$ 。从分峰拟合得到的相对含量变化来看, $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{C}-\text{OH}/\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{OH}/-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、氨基官能团相对含量明显降低, $\text{O}=\text{C}/\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{CO}-\text{N}-\text{CO}/\text{N}-\text{CO}-\text{O}$ 和 $\text{Fe}-\text{O}$ (O 分峰) 相对含量明显增加。CA-RS-Fe 中官能团参

表 1 CA-RS 及 CA-RS-Fe 吸附 MB 前后的主要官能团

Table 1 Main functional groups of CA-RS and CA-RS-Fe before and after the MB adsorption

RS/ cm^{-1}	CA-RS/ cm^{-1}	CA-RS+MB/ cm^{-1}	对应官能团 Assignment	CA-RS-Fe/ cm^{-1}	CA-RS-Fe+MB/ cm^{-1}	对应官能团 Assignment
3 423.89	3 423.41	3 423.86	$-\text{OH}$	3 423.52	3 423.84	$-\text{OH}$
2 921.13	2 917.39	2 919.51	$-\text{CH}_3$	2 922.69	2 923.25	$-\text{CH}_3$
	2 850.07	2 852.20	$-\text{CH}_3$	2 853.17	2 853.65	$-\text{CH}_3$
	1 732.92	1 734.66	$\text{C}=\text{O}$ 伸缩	1 633.10	1 602.02	$\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$
1 636.00	1 632.98	1 600.69	$\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$	1 512.40	1 491.67	芳香骨架振动
1 512.43	1 513.26	1 492.15	芳香骨架振动	1 400.69	1 391.94	$\text{C}-\text{O}$ 伸缩
1 455.51	1 455.51	1 455.51	$\text{C}-\text{H}$ 变形/ $\text{C}-\text{N}$	1 321.00	1 335.48	$-\text{CO}$ 伸缩
1 420.32	1 426.59	1 425.62	$\text{C}-\text{H}$ 变形	1 255.91	1 248.89	$-\text{CO}$ 伸缩
1 382.65	1 368.25	1 389.48	$\text{C}-\text{H}$ 变形	1 160.46	1 159.01	$-\text{CO}$ 伸缩
1 321.31	1 319.95	1 333.28	$\text{C}-\text{O}$ 伸缩	1 111.28	1 107.42	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$
1 250.61	1 232.29	1 248.85	$-\text{CO}$ 伸缩	1 034.57	1 035.49	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}/\text{C}-\text{O}$
1 161.88	1 162.36	1 164.64	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动	900.11	885.87	无定型纤维素
1 108.39	1 106.46	1 109.35	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	587.22	587.50	$\text{Fe}-\text{O}$
1 050.36	1 061.24	1 054.90	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}/\text{C}-\text{O}$	440.65	443.99	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$
897.70	897.70	885.64	无定型纤维素			
		783.92		Si-O-Si		
557.09	559.32	559.39		Si-O-Si		
		460.30		Si-O-Si		

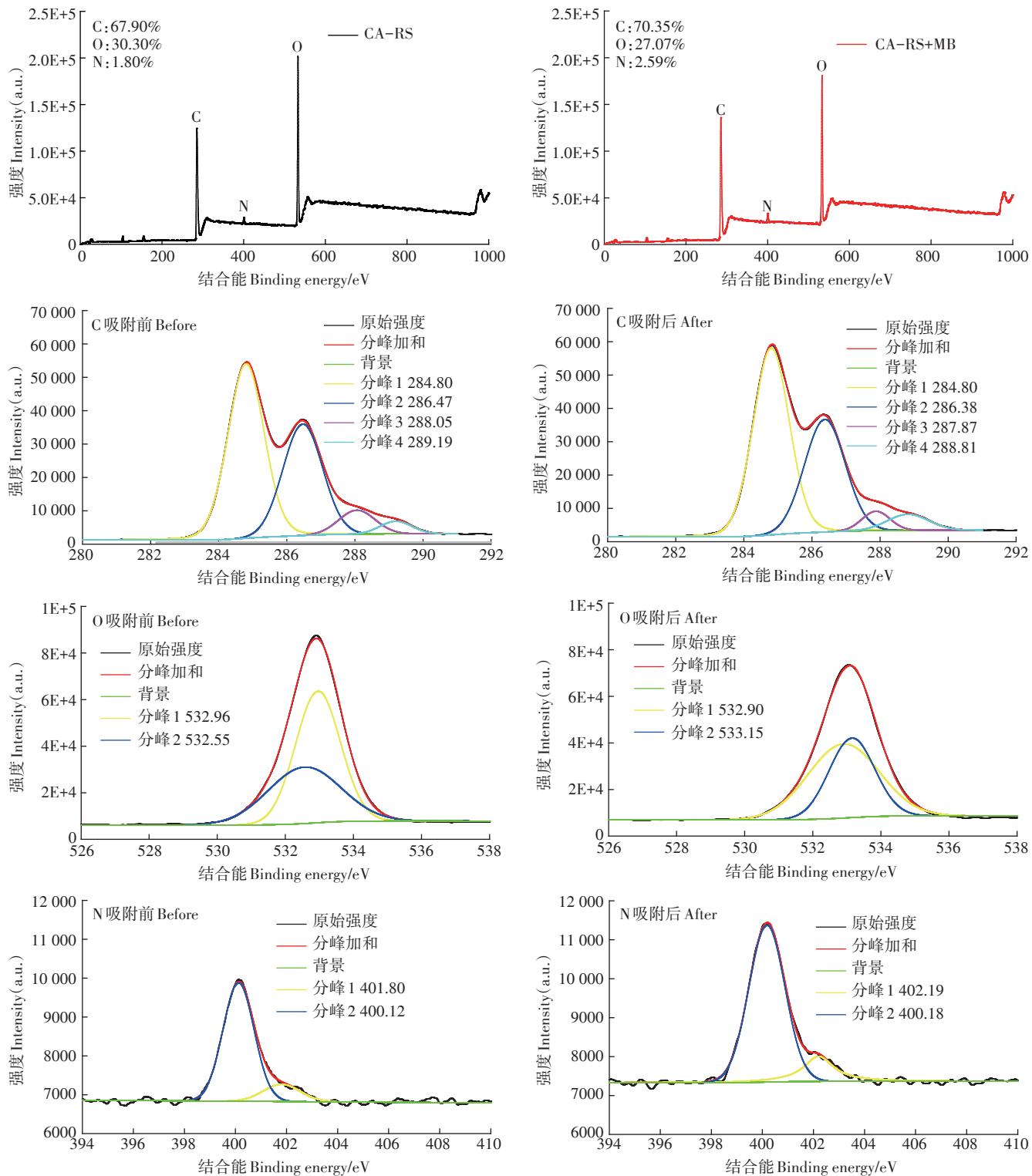


图2 CA-RS 吸附 MB 前后的XPS图

Figure 2 XPS diagram of CA-RS before and after MB adsorption

与吸附MB的机制包括静电作用、氢键及 $\pi-\pi$ 堆积。 Fe_3O_4 的引入对CA-Fe吸附MB的静电作用有所影响(pH效应)。

可见,柠檬酸改性秸秆的负铁过程会改变官能团

类型,尤其是含碳和含氧官能团的变化,同时含氮官能团也发生略微变化。CA-RS和CA-RS-Fe吸附MB之后, $\text{O}=\text{C}/\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 均会发生变化,同时碳、氧、氮官能团的相对含量发生变化。CA-RS中有

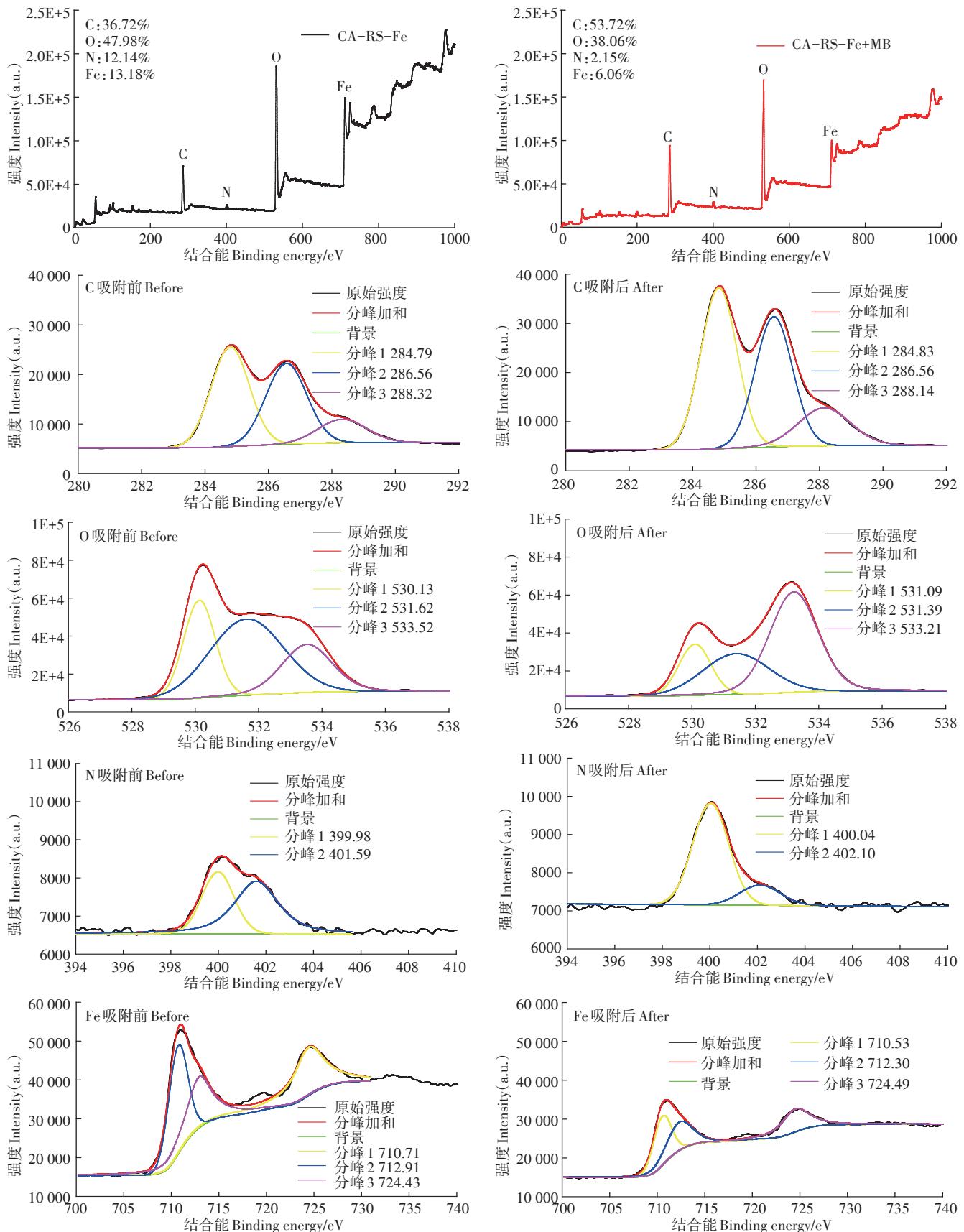


图3 CA-RS-Fe 吸附 MB 前后的XPS图

Figure 3 XPS diagram of CA-RS-Fe before and after MB adsorption

表2 CA-RS及CA-RS-Fe吸附MB前后的官能团变化及分峰拟合(XPS分析)

Table 2 Functional groups and peak fitting before and after adsorption of MB by CA-RS and CA-RS-Fe (XPS analysis)

对应官能团 Adsorbent	指标 Index	CA-RS	CA-RS+ MB	CA- RS-Fe	CA-RS- Fe+MB
C	C-C/C-H	结合能/eV 284.80	284.80	284.79	284.83
	相对比例/%	53.87	54.81	46.19	45.97
O	C-O-C/C- OH/C-N	结合能/eV 286.47	286.38	286.56	296.56
	相对比例/%	35.86	35.80	40.11	38.01
N	O=C/O-C-O	结合能/eV 288.05	287.87	288.32	288.14
	相对比例/%	7.05	4.22	13.70	16.02
O	N-CO-O	结合能/eV 289.19	288.81		
	相对比例/%	3.22	5.17		
O	C-OH/-OH	结合能/eV 532.55	532.90	530.13	530.09
	相对比例/%	40.93	59.29	27.40	17.15
Fe	-COOH	结合能/eV 532.96	533.15	531.62	531.39
	相对比例/%	59.07	40.71	49.47	28.47
Fe	Fe-O	结合能/eV 533.52	533.21		
	相对比例/%		23.12	54.38	
N	CO-N-CO/N-	结合能/eV 400.12	400.18	399.98	400.04
	CO-O	相对比例/%	85.30	83.53	40.12
Fe	氨基官能团	结合能/eV 401.80	402.19	401.59	402.10
	相对比例/%	14.7	16.47	59.88	18.29
Fe	Fe-O	结合能/eV 710.71	710.53		
	相对比例/%		33.76	34.19	
Fe	Fe-O	结合能/eV 712.91	712.30		
	相对比例/%		30.56	32.99	
Fe	Fe-O	结合能/eV 724.43	724.49		
	相对比例/%		35.68	32.82	

有机官能团能在MB的吸附中发挥重要作用,其中羧基和含氮官能团可参与静电作用和氢键作用,芳香结构则涉及 $\pi-\pi$ 作用。

2.2 固液比和pH对MB去除的影响

图4(a)为CA-RS和CA-RS-Fe去除MB的效果。从图中可知,相同固液比下,CA-RS对MB的去除效果优于CA-RS-Fe,主要是因为CA-RS负载 Fe_3O_4 后,吸附位点减少(主要是表面官能团变化)。随着固液比增加,CA-RS和CA-RS-Fe对MB的去除率逐渐提高。固液比从0.5 g·L⁻¹增加到3.0 g·L⁻¹,CA-RS对MB的去除率从94.84%增加到99.69%,而CA-RS-Fe对MB的去除率从36.44%增加到97.29%。刚开始吸附发生在改性秸秆表面,吸附位点快速被MB染料分子占据。整个体系到达平衡后,吸附材料表面的吸附位点已饱和,后续增加固液比,去除率增加缓慢。固液比越高,意味着吸附材料添加量越大,可提供的吸附位点更多,MB去除率也就越高。当固液比为1.0 g·L⁻¹时,CA-RS和CA-RS-Fe对MB的去除率分别为99.40%和70.53%。综合去除效果和经济性考虑,可选择1.0 g·L⁻¹作为适合的固液比。

pH是影响吸附剂对污染物去除的关键因素,既可影响吸附质在溶液中的存在状态,也可影响吸附剂的表面特性和电荷情况。溶液初始pH对CA-RS、CA-RS-Fe去除MB的影响见图4(b)。溶液pH在3.0~11.0范围内,CA-RS和CA-RS-Fe均可有效去除MB。相同pH条件下,CA-RS-Fe的去除率明显低于CA-RS,这与RS-Fe表面吸附位点(主要是羧基)减少有关。当MB溶液的pH从3.0升到11.0,CA-RS对MB的去除率从97.80%增加至99.38%,CA-RS-Fe对MB的去除率从28.25%急剧增加至97.49%。可见,由于MB是阳离子染料,碱性环境更有利于CA-RS-Fe对MB的去除。随着溶液pH增加,静电斥力弱化,静电引力逐渐占据主导。根据文献报道^[32], Fe_3O_4 的

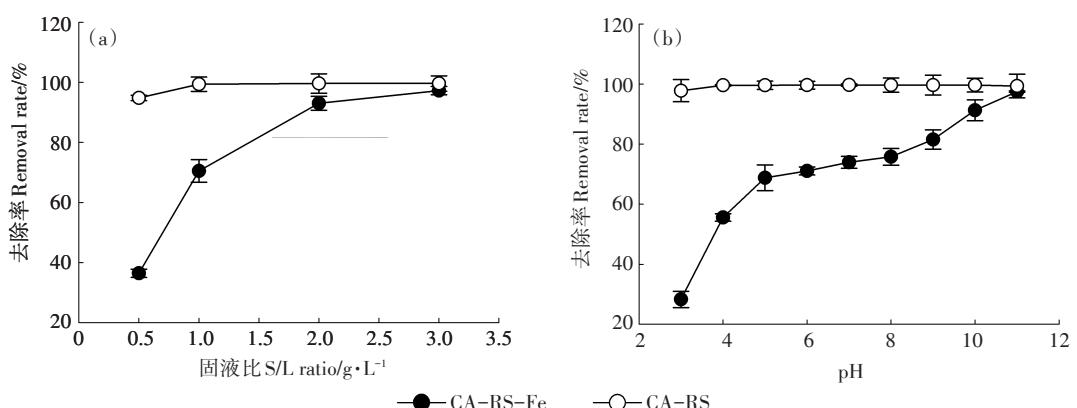


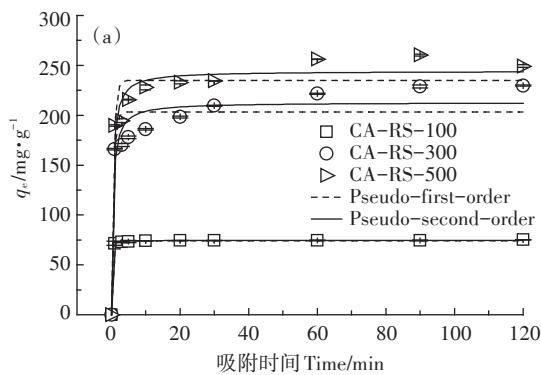
图4 固液比(a)和pH(b)对MB去除的影响
Figure 4 Effect of S/L ratio(a) and pH(b) on MB removal

等电点是pH=6.7。当pH>6.7时,微粒表面带负电荷;当pH<6.7时,微粒带正电荷。MB在水溶液中带正电,所以在酸性条件下,静电斥力导致MB去除率较低;碱性条件下,静电引力致使CA-RS-Fe对MB有较高的去除效果。相比于柠檬酸改性秸秆,溶液初始pH对负铁柠檬酸改性秸秆去除MB的影响更明显。

2.3 吸附动力学

CA-RS和CA-RS-Fe对MB的吸附动力学曲线及拟合曲线见图5。前10 min内,CA-RS和CA-RS-Fe对MB的吸附速率很快。吸附初始阶段,MB迅速占据秸秆吸附剂表面上大量空余的吸附位点。吸附40 min之后,吸附剂表面吸附位点的减少导致吸附速率减慢,吸附逐渐趋于稳定。由图可见,当溶液浓度从100 mg·L⁻¹增加到500 mg·L⁻¹时,CA-RS对MB的平衡吸附量从74.20 mg·g⁻¹增加到234.84 mg·g⁻¹,CA-RS-Fe对MB的吸附量从53.04 mg·g⁻¹增加到81.22 mg·g⁻¹。高初始浓度的MB溶液可以提供更高的驱动力以克服染料分子在固相和液相之间的传质阻力,致使染料分子与吸附剂上活性位点更多结合^[33]。

CA-RS和CA-RS-Fe对MB吸附动力学的拟合



参数见表3。与拟一级动力学方程相比,拟二级动力学方程的相关系数R²均大于0.94,其计算出的q_e与实验所测数据更为接近,故拟二级动力学方程能更好地反映CA-RS及CA-RS-Fe对MB的实际吸附过程。通常,拟二级动力学能够描述吸附的外部液膜扩散、表面吸附和粒子内扩散等所有过程^[34],涉及价力通过共享或交换吸附剂与吸附质之间的电子,形成共价键和离子交换,说明整个吸附过程以化学作用为主^[35-36]。可见,两种复合材料吸附MB主要受到化学吸附过程的控制。

2.4 吸附等温线

CA-RS和CA-RS-Fe对MB的吸附等温线及拟合曲线见图6。表4为两种吸附等温线的拟合参数。对CA-RS、CA-RS-Fe吸附MB而言,Langmuir和Freundlich等温方程式拟合结果相似。Langmuir吸附等温方程式计算所得的理论最大吸附量(318.40 mg·g⁻¹)和实验所得数据(340.09 mg·g⁻¹)更为接近(表5)。故CA-RS吸附MB时,表面性质均匀,吸附活性位点分布均匀,两者之间主要发生表面单分子层吸附^[37]。相比于原状秸秆对MB的最大吸附量(75 mg·g⁻¹),预

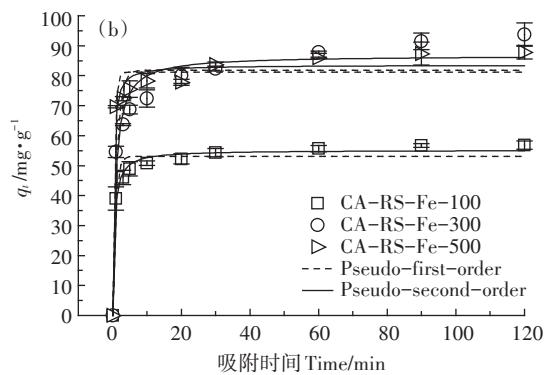


图5 CA-RS(a)和CA-RS-Fe(b)吸附MB的吸附动力学及拟合曲线(25 °C)

Figure 5 Adsorption kinetics of MB on CA-RS(a) and CA-RS-Fe(b)(25 °C)

表3 CA-RS和CA-RS-Fe对MB吸附动力学的拟合参数(25 °C)

Table 3 Adsorption kinetics of MB on CA-RS and CA-RS-Fe(25 °C)

样品 Samples	拟一级动力学 Pseudo-first-order			拟二级动力学 Pseudo-second-order		
	k ₁ /min ⁻¹	q _e /mg·g ⁻¹	R ²	k ₂ /g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	q _e /mg·g ⁻¹	R ²
CA-RS-100	3.321 9	74.206 8	0.999 2	0.289 7	74.561 3	0.999 8
CA-RS-300	1.587 2	203.423 2	0.897 2	0.010 8	212.800 3	0.943 9
CA-RS-500	1.537 0	234.840 2	0.931 5	0.010 2	244.252 9	0.969 4
CA-RS-Fe-100	1.217 8	53.042 0	0.960 3	0.037 7	55.158 5	0.990 9
CA-RS-Fe-300	0.825 1	81.810 3	0.883 3	0.013 6	86.729 0	0.955 3
CA-RS-Fe-500	1.896 8	81.215 7	0.956 2	0.045 0	83.529 4	0.977 3

注:100、300、500是指MB初始浓度,mg·L⁻¹。

Notes: 100, 300 and 500 refer to the initial concentration of MB, mg·L⁻¹.

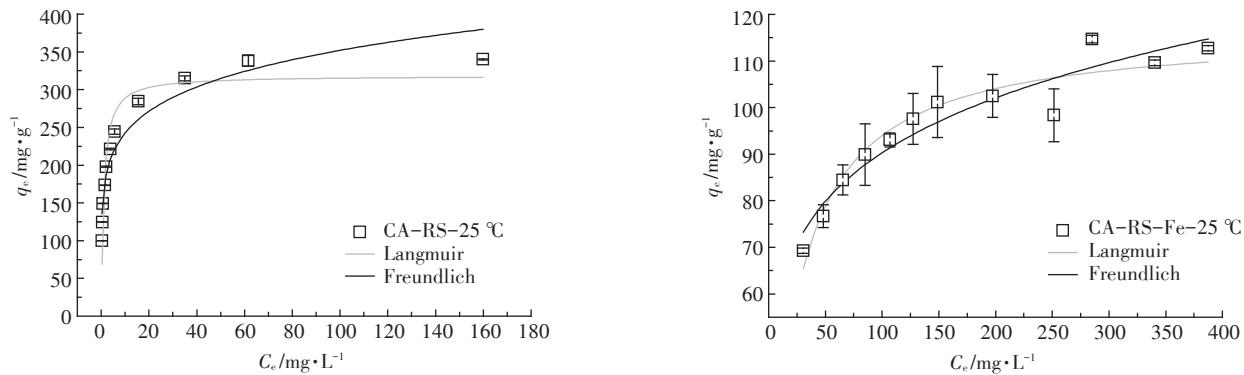


图6 CA-RS和CA-RS-Fe吸附MB的等温线及拟合曲线(25 °C)

Figure 6 Adsorption isotherm of MB on CA-RS and CA-RS-Fe(25 °C)

表4 RS和RS-Fe对MB吸附等温线的拟合参数(25 °C)

Table 4 Adsorption isotherm of MB on CA-RS and CA-RS-Fe(25 °C)

吸附剂 Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CA-RS	318.401 4	0.972 8	0.918 3	167.088 4	0.161 8	0.916 9
CA-RS-Fe	116.557 7	0.041 7	0.923 2	39.980 1	0.176 9	0.912 9

表5 吸附剂对亚甲基蓝最大吸附量的比较

Table 5 Comparison of maximum adsorption capacities of MB onto different adsorbents

吸附剂 Adsorbent	制备方法 Preparation method	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	参考文献 Reference
甘蔗渣生物炭	300 °C热解,过325目筛	544.46	[2]
混合基质膜	多步合成	165.81	[2]
污泥生物炭	500 °C	24.10	[7]
Fe ₃ O ₄ @C 纳米颗粒	水热法	44.38	[8]
水稻秸秆炭	预炭化,KOH高温活化	527.6	[11]
PVA/Cs/Agr@Clay/Fe ₃ O ₄ 纳米水凝胶	多步合成	800.00	[12]
改性木屑生物炭	柠檬酸、酒石酸、乙酸改性	178.57、99.01、29.94	[16]
柠檬酸改性纤维	柠檬酸改性	131.60	[17]
柠檬酸改性草坪草	柠檬酸改性	301.10	[18]
山核桃、苔藓和松针基生物质炭	600 °C热解	34.10、18.00、41.90	[37]
Fe ₃ O ₄ @AMCA-MIL-53(Al) 纳米复合材料	多步合成	325.62	[40]
活化的木质素-壳聚糖材料	热解	36.25	[41]
活性炭球	反应釜合成	602.40	[42]
聚多巴胺微球	多步合成	90.70	[43]
生物炭	300 °C热解	19.38	[44]
柠檬酸改性秸秆	柠檬酸改性	318.40	本研究
磁性柠檬酸改性秸秆	柠檬酸改性后,负磁	116.56	本研究

实验结果,本文未显示),柠檬酸改性秸秆对MB的吸附量大幅提升。CA-RS-Fe对MB的最大理论吸附量为116.56 mg·g⁻¹。Freundlich吸附等温线也能较好拟合CA-RS、CA-RS-Fe对MB的吸附过程。Freundlich方程中 $1/n$ 可以反映吸附的难易。通常,当 $1/n$ 小于0.5时,污染物容易被吸附剂吸附;而 $1/n$ 大于2时,则

污染物难于被吸附剂吸附^[38]。由表4可知,CA-RS和CA-RS-Fe吸附MB拟合得到的 $1/n$ 均小于0.2,说明吸附过程容易进行。

不同吸附剂对MB最大吸附量的比较见表5。相比于其他类型吸附剂,柠檬酸改性秸秆和柠檬酸改性秸秆-Fe₃O₄复合材料对MB有较好的去除效果,说明

柠檬酸改性和负载磁性是可行和合适的,具有实际的应用潜力。

2.5 吸附机理

通常,吸附剂去除MB的过程涉及静电作用、离子交换、表面络合、氢键作用、 $\pi-\pi$ 作用、阳离子- π 作用等^[40-44],主导机制还取决于吸附剂的物化性质及具体的溶液环境。本研究结合影响因素、吸附动力学、吸附等温线及标准分析发现,CA-RS和CA-RS-Fe吸附MB是一个复杂的过程,存在多个步骤,且多种机制共同发挥作用。

pH影响的实验结果显示,静电作用能影响CA-RS与MB之间的结合,特别是CA-RS-Fe与MB之间的相互作用。当pH较低时,静电斥力导致CA-RS-Fe对MB的去除效果变差,而对CA-RS吸附MB的影响较小。可见,还存在其他机制影响CA-RS对MB的吸附性能。

FTIR分析结果显示,CA-RS中官能团能在MB吸附中发挥关键作用,包括芳香骨架振动、C-H、C-O、Si-O-Si,特别是羧基的作用,涉及机理包括氢键和 $\pi-\pi$ 堆积。XPS结果显示,CA-RS中的O=C-C-含氮官能团参与了MB的吸附,主要机理涉及氢键作用和 $\pi-\pi$ 堆积。MB分子含有两个苯环,极易与CA-RS上的芳香结构形成 $\pi-\pi$ 堆积。通过柠檬酸对秸秆化学改性而引入的羧基能在吸附机理中发挥重要作用,涉及静电作用和氢键,从而大幅提高对MB的吸附能力。

柠檬酸改性秸秆负铁后对MB的吸附量降低,主要是由于 Fe_3O_4 的引入导致了柠檬酸改性秸秆中官能团的减少。磁性纳米 Fe_3O_4 的主要作用是方便固液分离,同时也会影响与MB之间的静电斥力。

可见,柠檬酸改性秸秆去除MB的机理包括静电作用、氢键作用、 $\pi-\pi$ 堆积,机理示意图见图7。 Fe_3O_4 的引入能方便固液分离,提高分离效果,但会降低吸附量,并对吸附机理中的静电作用造成影响。

3 结论

(1)相比于CA-RS,CA-RS-Fe对MB的去除受溶液pH影响,碱性条件更有利MB的去除。CA-RS和CA-RS-Fe对MB的去除符合拟二级动力学过程。

(2)Langmuir模型能更好地描述CA-RS和CA-RS-Fe对MB的吸附过程。CA-RS和CA-RS-Fe对MB的最大理论吸附量分别为 $318.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $116.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

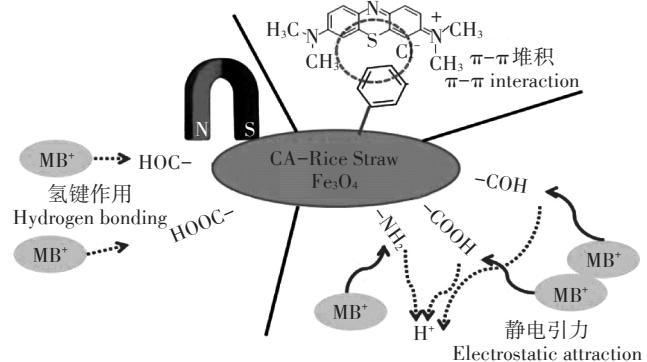


图7 柠檬酸改性秸秆与亚甲基蓝相互作用的示意图

Figure 7 Schematic diagram of interactions between CA-RS, CA-RS-Fe and MB

(3)FTIR和XPS分析表明CA-RS表面官能团(尤其是羧基)在MB吸附过程中发挥重要作用。CA-RS对MB的吸附机理包括静电作用、氢键作用和 $\pi-\pi$ 作用。CA-RS-Fe能提升固液分离效果,但会降低对MB的吸附量,影响吸附机理中的静电作用。

参考文献:

- [1] Verma A K, Dash R R, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 93(1): 154-168.
- [2] He J, Cui A, Deng S, et al. Treatment of methylene blue containing wastewater by a cost-effective micro-scale biochar/polysulfone mixed matrix hollow fiber membrane: Performance and mechanism studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 190-197.
- [3] Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409 (20): 4141-4166.
- [4] Sarayu K, Sandhya S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater: A review[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012, 167(3): 645-661.
- [5] Ahmad A, Mohd-Setapar S H, Chuong C S, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(39): 30801-30818.
- [6] Zangeneh H, Zinatizadeh A A L, Habibi M, et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 26: 1-36.
- [7] Fan S, Wang Y, Wang Z, 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.
- [8] Zhang Z, Kong J. Novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C}$ nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193: 325-329.

- [9] Safarik I, Baldikova E, Prochazkova J, et al. Magnetically modified agricultural and food waste: Preparation and application[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(11):2538–2552.
- [10] 高利伟, 马林, 张卫峰, 等. 中国作物秸秆养分资源数量估算及其利用状况[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7):173–179.
- GAO Li-wei, MA Lin, ZHANG Wei-feng, et al. Estimation of nutrient resource quantity of crop straw and its utilization situation in China[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(7):173–179.
- [11] Sangon S, Hunt A J, Attard T M, et al. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172:1128–1139.
- [12] Sarkar N, Sahoo G, Das R, et al. Three-dimensional rice straw-structured magnetic nanoclay-decorated tripolymeric nanohydrogels as superadsorbent of dye pollutants[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(3):1188–1203.
- [13] Bhatnagar A, Sillanpää M, Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270:244–271.
- [14] Ngah W S W, Hanafiah M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10):3935–3948.
- [15] Abdolali A, Guo W S, Ngo H H, et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160:57–66.
- [16] Sun L, Chen D, Wan S, et al. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198:300–308.
- [17] Sajab M S, Chia C H, Zakaria S, et al. Citric acid modified kenaf core fibres for removal of methylene blue from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(15):7237–7243.
- [18] Chen L, Ramadan A, Lü L, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution using lawn grass modified with citric acid[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(8):3392–3399.
- [19] Han R P, Zhang L J, Song C, et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 79(4):1140–1149.
- [20] Fan S, Wang Y, Li Y, et al. Facile synthesis of teawaste / Fe₃O₄ nanoparticle composite for hexavalent chromium removal from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(13):7576–7590.
- [21] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24:1–39.
- [22] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5):451–465.
- [23] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9):1361–1403.
- [24] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen[J]. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 1907, 57:385–470.
- [25] 曹莹菲, 张红, 赵聪, 等. 秸秆腐解过程中结构的变化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(5):976–984.
- CAO Ying-fei, ZHANG Hong, ZHAO Cong, et al. Changes of organic structures of crop residues during decomposition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5):976–984.
- [26] 梁昊, 罗朝晖, 赵海燕, 等. 7种改性水稻秸秆对溶液中 Cd²⁺的吸附[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(2):596–607.
- LIANG Hao, LUO Zhao-hui, ZHAO Hai-yan, et al. Adsorption of Cd²⁺ in solution by 7 modified rice straw[J]. *Chinese Environmental Science*, 2018, 38(2):596–607.
- [27] Kiprono S J, Ullah M W, Yang G. Encapsulation of *E. coli* in biomimetic and Fe₃O₄-doped hydrogel: Structural and viability analyses[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102(2):933–944.
- [28] Liu Y, Zhu X, Qian F, et al. Magnetic activated carbon prepared from rice straw-derived hydrochar for triclosan removal[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(109):63620–63626.
- [29] Pan M, Gan X, Mei C, et al. Structural analysis and transformation of biosilica during lignocellulose fractionation of rice straw[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1127:575–582.
- [30] Tan G, Wu Y, Liu Y, et al. Removal of Pb(Ⅱ) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar a low-cost and highly effective sorbent[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 84:85–92.
- [31] Oliveira J R, Martins M C L, Mafra L, et al. Synthesis of an O-alkynyl-chitosan and its chemoselective conjugation with a PEG-like amino-azide through click chemistry[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1):240–249.
- [32] Nigam S, Barick K C, Bahadur D. Development of citrate-stabilized Fe₃O₄ nanoparticles: Conjugation and release of doxorubicin for therapeutic applications[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, 323(2):237–243.
- [33] Ai L, Jiang J. Fast removal of organic dyes from aqueous solutions by AC/ferrospinel composite[J]. *Desalination*, 2010, 262(1/2/3):134–140.
- [34] 李金阳, 郭海燕, 沈飞, 等. 水稻秸秆及其厌氧消化残渣生物炭对 Cd(Ⅱ)吸附性能研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(3):585–591.
- LI Jin-yang, GUO Hai-yan, SHEN Fei, et al. Removal of aqueous Cd(Ⅱ) by biochar derived from rice straw and its anaerobically digested residue[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3):585–591.
- [35] 朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附的特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1):179–185.
- ZHU Yin-tao, LI Ye-dong, WANG Ming-yu, et al. Adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization on zinc[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):179–185.
- [36] 陈春强, 吴娟, 邬欣慧, 等. 水热氢氧化钾改性花生壳对染料的吸附性能[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(11):2224–2230.
- CHEM Chun-qiang, WU Juan, WU Xin-hui, et al. Preparation and adsorption performance of peanut shells based adsorbent by potassium hydroxide-assisted hydrothermal method[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11):2224–2230.

- ronment Science, 2016, 35(11):2224–2230.
- [37] 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 Hai-lu, CHE Xiao-dong, DING Zhu-hong, 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.
- [38] 罗文文, 徐应明, 王农, 等. 贝壳粉对Cd(Ⅱ)的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11): 2240–2247.
LUO Wen-wen, XU Ying-ming, WANG Nong, et al. Adsorption performance of cadmium onto shell powder[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2240–2247.
- [39] Saleh T A, Adio S O, Asif M, et al. Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 182:960–968.
- [40] Alqadami A A, Naushad M, Alothman Z A, et al. Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green dyes: Kinetics, isotherm and mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223:29–36.
- [41] Albadarin A B, Collins M N, Naushad M, et al. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307:264–272.
- [42] Jia Z, Li Z, Li S, et al. Adsorption performance and mechanism of methylene blue on chemically activated carbon spheres derived from hydrothermally-prepared poly(vinyl alcohol) microspheres[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 220:56–62.
- [43] Fu J, Chen Z, Wang M, et al. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent(polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259:53–61.
- [44] Fan S, Tang J, Wang Y, 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.