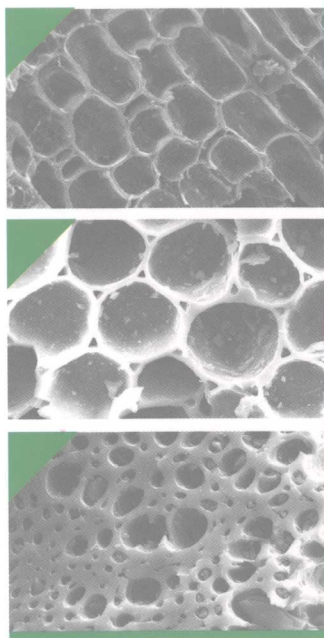


竹炭

朱义年 张学洪 曾鸿鹄 / 主编

在水环境污染防治中的应用研究



ZHUTAN

ZAI SHUI HUANJINGWURAN
FANGZHI ZHONG DE
YINGYONG YANJIU

中国环境科学出版社

竹炭在水污染防治中的应用研究

朱义年 张学洪 曾鸿鹄 主编

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

竹炭在水环境污染防治中的应用研究/朱义年, 张学洪, 曾鸿鹄主编. —北京: 中国环境科学出版社, 2009.1
ISBN 978-7-80209-908-1

I. 竹… II. ①朱… ②张… ③曾… III. 竹材—应用—水污染—污染防治—研究 IV. X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 209223 号

责任编辑 刘 璐
封面设计 龙文视觉

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.cn>
联系电话: 010-67112765 (总编室)
发行热线: 010-67125803

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2009 年 1 月第 1 版
印 次 2009 年 1 月第 1 次印刷
开 本 880×1230 1/32
印 张 5.5
字 数 153 千字
定 价 35.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

竹炭在水环境污染防治中的应用研究

编 委 会

主编 朱义年 张学洪 曾鸿鹄

编委 赵文玉 陆燕勤 游少鸿 黄 明

前 言

环境问题是二十一世纪的主题之一，水和大气污染一直是困扰我们的两大问题，并且正在影响着我们生存的空间，已经成为人类生活中所关注的问题。竹炭作为环境保护材料正是在这种背景下应运而生，并引起人们的高度重视。

在众多用炭来做吸附材料的应用中，由于其资源有限的原因限制了它的发展，而竹材具有生长快、产量高和可再生等优点，通过热解得到竹炭，正越来越得到环境治理专家的重视，我国自 1995 年开始烧制竹炭，在浙江省的衡县、新昌、遂昌及福建的建瓯等地先后开发了竹炭系列产品，出口日本、韩国，涌现了一批竹炭制品生产、加工和销售大户。竹炭烧制和产品开发是一个新兴产业，目前在我国生产竹炭已有一定规模，也实现了初步产业化，并出现了“竹炭热”。利用竹炭吸附机能进行环境污染物的去除具有可行性，比如水资源的保全、住宅环境的改善、养殖生物环境的改善、农林业土壤的改良等。

本书以控制环境中的污染物技术为主线，通过对竹炭的利用效率研究、竹炭处理印染废水研究、竹炭处理糖蜜酒精废水研究等，利用竹炭对控制环境中的污染物的应用技术进行了全面的介绍，书中吸收了国内外诸多研究文献的成果，在此谨向文献的作者表示衷

心的感谢。

在本书的编写过程中借鉴和采用了曾鸿鹄博士论文和覃鸿东硕士论文的许多内容，他们为本书的出版做出了重大贡献，在此表示衷心的感谢。由于作者的水平和能力有限，书中不妥之处，还望各位同行、读者不吝指正。

编著者

2008年12月15日于桂林

符号说明

符 号	意 义	单位或量纲
BOD	生化需氧量	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
BOD ₅	五日生化需氧量	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
COD _{Cr}	化学需氧量	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
C_0	吸附前溶液氨氮的初始浓度	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
C_e	吸附后溶液氨氮的平衡浓度	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
K_2	准二级动力学速率常数	$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h}^{-1})^{-1}$
K_L	Langmuir 等温吸附方程式常数	
K_F	Freundlich 等温吸附常数	
M	竹炭质量	g
Q	单位质量竹炭吸附氨氮的量	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
q_e	吸附平衡时的吸附量	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
q_t	吸附 t 时的吸附量	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
q_m	最大吸附量	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
TN	总氮	
TOC	总有机碳	
TP	总磷	
Y	包膜尿素的氮素累计溶出率	
Y_t	氨的累计挥发量	mg

目 录

1 概 述	1
1.1 竹炭概述	1
1.1.1 竹材资源概况.....	1
1.1.2 竹炭的产生背景及研究现状.....	2
1.1.3 竹炭的烧制.....	3
1.1.4 竹炭的分类.....	3
1.1.5 竹炭的组成结构及性质	4
1.1.6 竹炭的应用.....	5
1.2 农业面源污染现状与控制技术研究进展.....	11
1.2.1 农业面源污染现状和危害	11
1.2.2 桂林市漓江流域农业面源污染现状.....	12
1.2.3 氮肥损失途径.....	14
1.2.4 农业面源污染控制技术研究进展.....	19
2 竹炭包膜尿素研制和缓释性能的试验研究及机理分析	32
2.1 竹炭包膜尿素的研制及筛选.....	32
2.1.1 材料与方法.....	32
2.1.2 结果与讨论.....	36
2.1.3 结 论	40
2.2 竹炭包膜尿素氮淋失特征及其影响因素研究.....	40
2.2.1 氮淋失影响因素试验研究.....	40
2.2.2 竹炭包膜尿素和常用氮肥的氮素淋失特征 对比试验研究	49

2.3 竹炭包膜尿素在土壤中氨挥发损失及影响因素研究	59
2.3.1 材料与方法	60
2.3.2 结果与分析	62
2.3.3 结论	70
2.4 竹炭包膜尿素盆栽肥效试验研究	71
2.4.1 材料与方法	71
2.4.2 结果与分析	72
2.4.3 结论	73
2.5 竹炭包膜尿素释放动力学探讨	73
2.5.1 释放机理和释放模型	74
2.5.2 模型验证	77
2.5.3 结论	79
2.6 本章小结	80
3 竹炭土壤改良截留吸附技术研究及机理分析	83
3.1 竹炭对氮氮的吸附性能及其影响因素的研究	83
3.1.1 材料与方法	84
3.1.2 结果与讨论	85
3.1.3 结论	93
3.2 土壤吸附氮试验研究	93
3.2.1 室内氮吸附试验	94
3.2.2 蔬菜地氮吸附试验	95
3.2.3 结果与分析	97
3.3 本章小结	103
4 竹炭在堆肥中强化氮吸附技术的试验研究	105
4.1 竹炭堆肥效果研究	105
4.1.1 试验材料	105
4.1.2 试验设计	106
4.1.3 试验方法	107

4.1.4	试验结果分析.....	109
4.2	竹炭堆肥熟料在田间施用的试验研究.....	119
4.2.1	堆肥熟料稻田施用的试验研究.....	119
4.2.2	堆肥熟料晚稻施用的试验研究.....	122
4.3	本章小结	125
4.3.1	竹炭堆肥试验.....	125
4.3.2	竹炭堆肥熟料田间施用试验.....	125
5	竹炭对亚甲基蓝的吸附及其影响因素研究.....	127
5.1	竹炭吸附亚甲基蓝的效果研究.....	127
5.1.1	试验部分	128
5.1.2	结果与讨论.....	129
5.2	本章小结	134
6	竹炭吸附法处理糖蜜酒精废水中 COD 的研究	135
6.1	竹炭吸附糖蜜酒精废水效果研究.....	135
6.1.1	材料与方法.....	136
6.1.2	结果与讨论.....	137
6.2	本章小结	142
7	竹炭吸附-微波辐射法去除糖蜜酒精废水中 COD 的研究	143
7.1	竹炭吸附-微波辐射法去除糖蜜酒精废水 去除效果对比试验研究	143
7.1.1	材料与方法.....	144
7.1.2	结果与讨论.....	145
7.2	本章小结	151
	参考文献	152

概 述

1.1 竹炭概述

1.1.1 竹材资源概况

竹材是可再生生物资源之一，具有生长快、成材早、产量高的优点。据统计，目前全世界有竹类植物 50 多属，1 200 余种，竹林面积 2 200 万 hm^2 。我国是世界竹材资源中心，有竹类植物 40 多属，500 余种，竹林面积 720 万 hm^2 ，其中纯竹林 420 万 hm^2 ，原始高山竹丛 300 万 hm^2 ，纯竹林面积约为世界竹林总面积的 1/5。近年来以每年 100 万 hm^2 的速度递增。竹子在我国素有第二森林之称。全国的竹类资源中，以毛竹最多，主要分布在长江以南的浙江、江西、福建、湖南、湖北、安徽、广东、广西、四川和贵州等地，毛竹林总面积 300 万 hm^2 ，毛竹蓄积量 9.12 亿株。每年可砍毛竹 5 亿多支、杂竹 300 多万 t，相当于 1 000 余万 m^3 木材，约占木材年采伐量的 1/5 以上。与木材相比，竹子具有生长速度快、再生能力强、易于大面积种植且具高力学性能等特点（江泽慧等，2004）。开展竹材综合利用是解决目前森林资源严重匮乏的最佳途径，也是使林业资源利用进入良性循环和可持续发展的有力措施之一。广西作为一个竹类资源丰富地区，为该地区开展竹类资源有效利用，开发竹炭系列产品，提供了十分有利的条件。

1.1.2 竹炭的产生背景及研究现状

随着人类文明的进步、工业的增长、地球人口急增，环境污染加剧而受到重视。矿物资源的不断枯竭，天然林资源的减少及保护森林、生态环境的时代要求，人们越来越关注生长快、成材早、产量高的可再生资源——竹材的高效开发利用；而竹炭作为一种炭化物，可以固体形态直接将碳元素固定下来，使碳元素不会形成 CO_2 进入大气中，造成 CO_2 浓度增加，有间接降低大气温室效应的环境效益。竹炭作为机能性材料和环境保护材料正是在这种背景下应运而生，并引起人们的高度重视。因此，自 20 世纪 90 年代以来，竹材炭化的研究成为可再生生物质资源热解的一个研究热点。在中国和日本，竹炭的生产和销售企业蓬勃兴起，但关于竹炭的科学研究还刚刚起步，且主要集中在亚洲的日本、中国和韩国，此外印度、印度尼西亚、马来西亚、巴西和哥斯达黎加等也有学者对竹炭进行研究（姜树海，2002）。关于竹炭的研究可归纳为以下六方面：

（1）竹炭烧制的前处理研究——日本京都大学木质材料研究所的野村隆哉先生对炭材进行烟熏前处理后发现，经过烟熏前处理的炭材烧制的竹炭质量好（Takaya Nomura, et al., 2001）；

（2）烧制温度对竹炭质量的影响——根据控制温度获得所需的炭种；

（3）炭化工艺和设备的研究——主要进行土窑、简易炉和连续式干馏炉等炭化过程的研究；

（4）竹炭用途的开发研究——主要利用竹炭机能性开发新型材料，比如开发净水和空气净化炭，以及制作内含竹炭粉的枕头、帽子、垫子等生活用品和农林业的应用研究；

（5）竹炭机能性机理的研究；

（6）竹醋液的成分分析及应用研究等。

我国自 1995 年开始烧制竹炭，在浙江省的衡县、新昌、遂昌及福建的建瓯等地先后开发了竹炭系列产品，出口日本、韩国，涌现了一批竹炭制品生产、加工和销售大户。竹炭烧制和产品开发是

一个新兴产业，目前在我国生产已有一定规模，也实现了初步产业化，并出现了“竹炭热”。利用竹炭吸附机能进行环境污染物的去除具有可行性，比如水资源的保全、住宅环境的改善、养殖生物环境的改善、农林业土壤的改良等。

1.1.3 竹炭的烧制

与木材一样，竹材也是一种天然生长的有机体，其主要化学成分是纤维素（约 55%）、半纤维素（戊聚糖约 20%）和木素（约 25%）。竹炭就是由竹材炭化烧制而得。生产中竹炭的烧制方法很多，归纳起来大体有土窑直接烧制法和机械炭化炉干馏热解法两种。竹炭制取的方法不同，竹材的受热分解情况会有差异。竹材干馏制取竹炭的热解过程大体上可划分为 4 个阶段：干燥、预炭化、炭化、锻烧（胡永煌，2002；张齐生，2001）。竹材热解时可以得到固体产物竹炭、液体产物竹醋液及气体产物，其主要成分是二氧化碳、一氧化碳、甲烷、乙烷、氢气等，也叫木煤气（黄律先，1996）。

1.1.4 竹炭的分类

目前，全国尚无统一的竹炭分类标准，生产上按所使用的原料、干馏炭化的最终温度、精炼度、竹炭形状、导电性、用途等来分类。根据使用原料的不同可以分为：原竹炭和竹屑棒炭。原竹炭是以竹子为原料烧制而成，竹屑棒炭是利用竹材加工剩余物经粉碎、干燥、挤压成型制成竹屑棒后烧制而成。以干馏炭化的最终温度来区分竹炭的类型时，可分为 3 种：低温炭 400℃、中温炭 600~700℃和高温炭 1 000℃。目前竹炭炭化程度也参照木炭的精炼度来进行分等，精炼度高低与竹炭的挥发分、水分、灰分等因素有关。精炼度是日本木炭标准中用来测定木炭的炭化程度的一种方法，此项标准对指导生产与消费具有一定作用，常用精炼计来测定。它的原理是根据木炭电阻测定其炭化度，测定范围是 100~108Ω，其指数 0~8 称为精炼度，109Ω以上的精炼度为 9。炭化度越高，电阻值越小，精炼度值越小（贾明勋，1992）。按竹炭的形状来区分，可分为 5 种：

筒炭、片炭、颗粒炭、粉炭和工艺炭（将竹炭加工成工艺品）。按导电性能分，竹炭导电性常与竹炭的密度、精炼度、含水率、灰分含量等因素有关，导电性较好的竹炭密度较大，精炼度高，含灰分少，电阻值较小。生产中常用电导率仪来粗略判定竹炭的导电性。按其电阻值大小可分高中低三等（张文标等，2001）。按用途可以分为净化水用炭、净化空气用炭、保健用炭、水果保鲜用炭等。

1.1.5 竹炭的组成结构及性质

竹炭是炭化热解后形成的多孔性固体产物，是一种机能性环境保护材料。竹炭的组成简单，主要成分是碳（75%~95%），其次是灰分（2%~12%），还包括 Na、K、Si、Ca、Mn 等金属的氧化物和少量挥发分；竹炭以不定型炭为主。竹炭的炭含量与炭化温度有关，灰分含量与竹子生长地的质地有关。在烧制温度为 300~1 000℃时，竹炭的比表面积为 23~385 m²·kg⁻¹；充填密度为 0.56~0.724 g·cm⁻³，竹炭片炭含水率 5%~8%，颗粒炭含水率 14%~18%，固定碳含量 80%~88%，灰分含量 2%~4%，干碳热值 30 000~33 000 kJ·kg⁻¹，pH 值 8~9，气干密度 0.80~1.32 g·cm⁻³。竹炭的元素组成除碳以外，还含有氧、氢、钾、钙及其他元素。氧元素和氢元素在竹炭中，大多与碳元素形成化学结合，生成表面氧化物，其他元素则主要构成竹炭的灰分。

杨磊等人（2005）用扫描电镜对竹炭的微观结构进行观察，发现竹炭中有许多竹细胞炭化后形成的类似六角形的孔隙结构，并且竹炭是一种具有微孔、过渡孔和大孔的多孔性炭材料，具有较大的比表面积。不同的炭化条件得到的竹炭表现出不同的性能。岩田圭司测定 1 000℃烧制的竹炭比表面积在 200~300 m²·g⁻¹，其吸附力是传统竹炭的 10 倍（岩田圭司）。阪田佑作、井上吉明等比较了竹材与椰子壳 850℃炭化 1 h 所得的竹炭与椰子壳炭的孔隙性能，其中竹炭的孔半径 3.5 nm 附近有一尖峰，具有分子筛的性质，椰子壳炭则在 7~8 nm 有一不太高的峰；竹炭比表面积为 370 m²·g⁻¹，椰子壳炭则为 410 m²·g⁻¹。他们还测定了竹炭与椰子壳炭对多种气体

的吸附等温线与等压吸附线,发现竹炭对线状分子(N_2O 和 CO_2)与扁平分子 C_2H_4 的吸附能力大于体积较大的球形分子 CH_4 ;对 N_2 、 O_2 和 Ar 的吸附等温线相似,但对 N_2 和 Ar 的吸附速率低于对 O_2 的吸附速率(阪田佑作等)。

姜树海(2002)研究了 550°C 的竹片炭和圆筒竹炭、 750°C 颗粒竹炭的吸附甲醇的试验和比表面积测试,结果表明 550°C 的竹片炭和圆筒竹炭、 750°C 颗粒竹炭的吸附甲醇的吸附率分别为13.4%、13.6%、17%,比表面积分别为 $346\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $342\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $357\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.1.6 竹炭的应用

120年前,Thomas Edison用竹材炭化后形成的竹炭为灯丝材料,生产出了世界上第一个电灯泡,当时这种电灯的寿命达到120h之久,改变了人类的照明历史,这无疑是竹炭的利用里程碑上光辉灿烂的一页。竹炭作为一种新型的机能材料和环境保护材料,除了作燃料以外,由于其具有特殊的孔隙结构,比表面积高达 $300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,所以它具有较强的吸附能力,同时竹炭含有丰富的矿物质、经过高温($1\,000^\circ\text{C}$)炭化的竹炭还具有释放远红外线的的作用,产生负离子,对电磁波有吸收作用等性能。竹炭的主要用途表现在:空气和水的净化、湿度调节、抗辐射、电磁屏蔽,土壤改良、日用保健、用于制作活性炭、果品保鲜等。

1.1.6.1 在环境保护方面的应用

环境问题是21世纪的主题之一,水和大气的污染一直是困扰我们的两大环境问题,并且正在影响着我们生存的空间,已经成为人们生活中所关注的问题。竹炭作为环境保护材料正是在这种背景下应运而生,并引起人们的高度重视。

(1) 水处理中的应用

竹炭可用于水质净化,除去水中的有机杂质、重金属、各种臭味等。如:河流湖泊的水质净化、糖蜜酒精废水、生活污水的净化、饮用水净化等。

徐亦钢等人(2002)研究发现竹炭对2,4-二氯苯酚的吸附效果

与其粒径、用量、溶液浓度、吸附时间和平衡方式都有一定的关系。吸附时间从 0 到 30 min 吸附量增加最显著；吸附量随 2,4-二氯苯酚浓度的增加而增大，在 2,4-二氯苯酚浓度小于等于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，两者呈良好的线性关系。叶桂足等人（2005）研究了竹炭颗粒对水溶液中苯酚的吸附性能，结果发现，吸附量随着竹炭用量的增加而增大，随着竹炭粒径的减小而增大；竹炭对苯酚的吸附速度较快，粒径 0.074 mm 竹炭对苯酚的吸附主要发生在前 30 min，2 h 后吸附率增加缓慢；酸性条件有利于竹炭对苯酚的吸附；苯酚初始浓度增大，苯酚吸附率减小，但吸附量增大；苯酚在竹炭上的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程。杨磊等人（2004）研究发现竹炭的粒度、加热处理、超声处理和硝酸氧化处理都不同程度地影响了竹炭对苯酚的吸附能力，竹炭对苯酚的最大吸附量值为 $73.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。肖继波等人（2006）研究了竹炭对染料活性艳红 X-3B 的吸附性能，发现经 ZnCl_2 改性后的竹炭，吸附容量大幅提高，达 $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上； ZnCl_2 改性竹炭对受试的 18 种染料均有较好的吸附效果，吸附容量最高达 $23.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ；投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，对实际印染废水中染料的吸附去除率为 72.3%。

王桂仙等人（2006）研究了在不同的吸附条件下竹炭对溶液中 Zn^{2+} 的吸附，发现在 pH 3.2~6.2 范围内的 HAc-NaAc 缓冲体系中，竹炭对溶液中的 Zn^{2+} 均有较大的吸附能力，在吸附酸度 pH=5.3 时，吸附量最大，为 $34.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ；同时发现用水和微波加热的方法对吸附后的竹炭进行再生，竹炭的吸附能力可恢复到原来的 97% 以上。张启伟等人（2006）研究了中林竹炭和机械竹炭对溶液中 Hg^{2+} 的吸附，结果表明竹炭能很好地去除溶液中的 Hg^{2+} ，吸附率在 90% 以上。陈国青等人（2006）研究发现超细竹炭对水中 Pb^{2+} 具有较强的吸附能力，pH 值、吸附时间和吸附温度是影响吸附效果的重要因素，在 pH=4.0、吸附 30 min、水温 25°C 时，超细竹炭对水中 Pb^{2+} 的吸附率为 98%。张启伟等人（2005）研究了不同的竹炭产品对溶液中 Pb^{2+} 的吸附，结果表明在 pH 3.2~6.2 的范围内，竹炭对铅都有较好的吸附，且酸度对吸附的影响不大；在 $T=298 \text{ K}$ 和 $T=308 \text{ K}$ 时，

竹炭对铅的等温吸附服从 Freundlich 吸附等温方程式, 在较低温度下吸附容易进行。木冠南等人(1994)研究了用金竹制备的竹炭对镉(III)离子的吸附, 发现富氧条件下制备的活性竹炭对金属离子的吸附量明显比贫氧条件下的吸附量大, 认为富氧条件下增加了活性竹炭表面的含氧官能团, 推测吸附为化学吸附。张启伟等人(2005)研究了不同种竹炭对饮用水中氟离子的吸附能力, 结果发现, 竹炭对氟具有较好的吸附效果, 是较为理想的饮用水除氟材料。溶液 pH 在 5.2~9.0 的范围内, 三种不同产品的竹炭对氟的去除率均在 87%以上, 且吸附时间短, 吸附 90 min 基本达到平衡; 吸附后的竹炭用 10% NaOH 溶液浸泡再生或水和微波加热再生, 再生后的吸附能力均可恢复到 96%以上。

Bhattacharyya.K.G 等人(1997)研究发现竹炭可以有效去除造纸厂排放流体中的色素, 在酸性条件下吸附效果更好, 每升流体中加入 3 g 竹炭就能除去 99%的色素。Kannan.N 等(2002)发现竹炭对干果红和玫瑰红的吸附去除效果良好。

(2) 改善居住环境

随着人们对室内装饰要求越来越高, 由于追求室内的装饰效果和防水性能, 过多地应用有机物或合成有机溶剂的涂料, 其中有些涂料挥发物的含量较高, 难免存在污染居住环境的现象, 易造成室内湿度过大而显挂“水珠”现象或由于湿度过小引起室内居住人员“口干舌燥”等问题(古绪鹏, 2000)。据有关资料介绍 100 kg 竹炭可以吸收空气中的 4 kg 水分, 净化 5 000 L 空气, 一个 100 m² 的三居室, 使用 400~500 kg 竹炭即可达到调节室内水分和净化空气的目的。用竹炭装填地板下和墙壁中, 由于竹炭对水分的吸放调节功能, 可以遏制湿度上升和霉菌、微生物的繁衍, 起到防菌、调节湿度的功效, 使住宅保持舒适宜人(武川真美)。日本某公司在制造家具用的木板上贴一层喷涂了竹炭粉的薄膜, 以消除甲醛等有害化学物质引起的“新居综合征”(池岛庸元, 2000)。

(3) 屏蔽电磁波

随着电子技术的广泛应用, 电磁波污染日益严重, 电磁干扰已