



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190024

数字出版日期: 2020-07-06; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20200704.1009.001.html>

高锰酸钾改性核桃壳基生物炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能

商中省, 涂佳勇, 蔡毅猛, 吴 龙, 李占勇

(天津市轻工与食品工程机械装备集成设计与在线监控重点实验室, 天津市低碳绿色过程装备国际联合研究中心,
天津科技大学机械工程学院, 天津 300222)

摘要: 为提高核桃壳基生物炭吸附水溶液中 Cu^{2+} 的效率, 用不同浓度高锰酸钾溶液对高温 (600 °C) 热解制备的核桃壳基生物炭进行改性. 通过 N_2 吸附等温线、SEM-EDX 和 XPS 对改性前后核桃壳基生物炭的结构特征和表面化学特性进行分析, 结果表明: 改性核桃壳基生物炭表面添加了新的含氧基团, 含氧基团主要以 Mn—O 和 Mn—OH 的形式与锰基团结合. 在温度为 25 °C、pH 为 5.3 的条件下改性核桃壳基生物炭对 Cu^{2+} 的最大吸附能力为 61.35 mg/g, 是未改性核桃壳基生物炭的 5.3 倍. 改性核桃壳基生物炭吸附 Cu^{2+} 能力的增加主要是因为表面负载了 MnO_x 和氧基团.

关键词: 核桃壳; 改性; Cu^{2+} ; MnO_x ; 含氧基团

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2020)05-0025-07

Adsorption of Cu^{2+} from Aqueous Solution with Walnut Shell Biochar Modified by KMnO_4

SHANG Zhongsheng, TU Jiayong, CAI Yimeng, WU Long, LI Zhanyong

(Tianjin Key Laboratory of Integrated Design and On-line Monitoring for Light Industry & Food Machinery and Equipment, Tianjin International Joint Research and Development Center of Low-Carbon Green Process Equipment, College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: In order to improve the adsorption efficiency of Cu^{2+} in waste-water, the granular walnut shell derived biochar (BC) through pyrolysis at 600 °C was modified using KMnO_4 solution of different concentration. The structural characteristics and surface chemical properties of the original and KMnO_4 modified BCs were analyzed by N_2 adsorption isotherm, SEM-EDX and XPS. The results indicate that new oxygen-containing active sites were added to the surface of KMnO_4 modified BCs, and the surface oxygen was bonded to Mn mainly in the forms of Mn—O and Mn—OH. Under the conditions of 25 °C and pH 5.3 the maximum Cu^{2+} adsorption capacity of the KMnO_4 modified BC was 61.35 mg/g, which was 5.3 times that of the original BC. The increased adsorption of Cu^{2+} on the KMnO_4 modified BCs was mainly due to the loading of MnO_x and O groups on the surface of KMnO_4 modified BCs.

Key words: walnut shell; modify; copper ion; MnO_x ; oxygen-containing group

随着城市化和工业化的快速发展, 大量含有重金属离子的生活污水和工业废水排入河海以及地下水中, 重金属水污染问题已成为十分严重的世界性难题之一^[1-3]. Cu^{2+} 是毒性最大的重金属离子之一, 摄入过多的 Cu^{2+} 不仅会影响动植物的生长, 而且会对人体

健康产生危害^[4-6], 如损害中枢神经系统、损害肝肾和引发肺癌等. 因此, 开发有效的 Cu^{2+} 吸附剂十分重要^[7].

吸附法被认为是去除水中重金属的优选之法, 特别适用于离子浓度不高的环境, 其优点是经济、高效

收稿日期: 2019-01-20; 修回日期: 2019-08-23

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (18JCQNJC78000); 天津市教委科研计划项目 (2018KJ1117)

作者简介: 商中省 (1991—), 男, 山东人, 硕士研究生; 通信作者: 吴 龙, 讲师, wulong@tust.edu.cn

且易于实现. 农林废弃物制备的生物炭吸附剂是一种很有前途的重金属吸附剂, 比活性炭吸附剂的制备和运行成本更低. 农林废弃物主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 其表面富含极性官能团^[8], 目前的研究表明大多农林废弃物是有效的吸附剂, 例如稻壳、玉米芯、坚果壳、甘蔗渣和核桃壳等. Liu 等^[9]以稻壳制备生物炭, 研究其对 Pb^{2+} 的吸附特性, 结果表明稻壳生物炭对 Pb^{2+} 的吸附能力为 2.4 mg/g. Mohan 等^[10]分别以松木、橡木、松树皮、橡树皮制备活性炭, 研究其对 Pb^{2+} 的吸附特性, 结果表明所得活性炭对 Pb^{2+} 的吸附能力分别可达到 4.13、2.62、3.00、13.10 mg/g. 农林废弃物核桃壳具有较大比表面积、离子交换性和不用经过加工制备成活性炭就可发生物理吸附和化学吸附的特性, 因而可以用作吸附剂, 并且核桃壳又可通过改性过程提高吸附能力^[11]. 核桃壳主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 质量分数分别占 40%、20% 和 18%. 核桃壳储量大, 在中国每年可产生 10 万 t 的核桃壳^[12]. 核桃壳具有从水溶液中吸附 Cu^{2+} 的能力, 但它吸附 Cu^{2+} 的效果还未达到商业水平. 为解决这个问题, 可以通过对核桃壳进行炭化和改性处理增加其吸附能力^[13-15]. 核桃壳经过炭化处理可以得到具有含氧官能团的生物炭, 这些含氧官能团有一部分经过改性处理可成为有效的吸附位点. 李佳霜等^[16]用高锰酸钾对玉米秸秆炭进行改性, 所得未改性生物炭对 $Sb(III)$ 的吸附能力为 1.13 mg/g, 所得改性生物炭对 $Sb(III)$ 的吸附能力为 2.98 mg/g, 改性后的生物炭吸附能力提升明显. 邓潇等^[17]以高锰酸钾对玉米秸秆炭和花生壳炭进行改性, 与未改性的生物炭相比, 改性生物炭吸附能力分别提高了 3.8 倍和 6.2 倍.

生物炭改性有两种方式, 通过化学改性(氧化)可增加表面酸度, 通过负载金属氧化物改性可增强表面羟基化程度^[18-19]. 为提升生物炭对废水中 Cu^{2+} 的吸附性能, 本研究采用高锰酸钾改性核桃壳基生物炭, 期望得到一种可用于废水处理的新型廉价吸附剂. 采用高锰酸钾作为改性试剂, 不仅因为它具有强氧化性, 更因为它是 MnO_x 的前驱体. 通过一系列氧化反应可以将 MnO_x 负载至生物炭表面, 从而提高生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能. 本文通过 BET、SEM-EDX 和 XPS 等测试技术对改性前后核桃壳基生物炭的结构特征和表面化学性质进行分析, 研究不同高锰酸钾含量对改性核桃壳基生物炭吸附 Cu^{2+} 的影响. 通过核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭对 Cu^{2+} 吸附性能的实验研究和吸附动力学特性分析, 探索吸附

Cu^{2+} 的机理.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

核桃壳颗粒, 天津赤龙净水材料有限公司; 五水硫酸铜, 分析纯, 无锡市亚泰联合化工有限公司.

BELSORP-max 型比表面积孔结构分析仪, 日本麦奇克拜尔公司; S220 型 pH & 铜离子复合测试仪, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司; S-4800 型扫描电子显微镜和元素能谱分析仪, 日本日立公司; ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪, 美国赛默飞世尔科技公司.

1.2 改性核桃壳生物炭的制备

核桃壳颗粒经过筛网选取粒径在 0.5 ~ 1.0 mm 范围内的颗粒作为实验物料. 将筛选的核桃壳颗粒用去离子水洗净, 干燥, 然后称取干燥后的核桃壳颗粒 50 g 放置于马弗炉中, 并通入 N_2 , 在 600 °C 恒温加热 2 h, 得到核桃壳基生物炭, 记为 BC. 分别取高锰酸钾 1、2、3、4 g 加入到去离子水中配制成体积均为 40 mL 的高锰酸钾溶液, 高锰酸钾溶液质量浓度分别为 25、50、75、100 g/L. 每份高锰酸钾溶液中加入 5 g 核桃壳基生物炭, 搅拌 0.5 h 后用超声波处理 2 h, 过滤出滤渣放在热风干燥箱中, 80 °C 恒温干燥 5 h. 干燥后的滤渣放在马弗炉中, 并通入 N_2 , 在 600 °C 恒温加热 0.5 h, 得到改性核桃壳基生物炭, 记为 MBC, 然后用去离子水水洗, 水洗干燥后备用. 因为高锰酸钾与核桃壳基生物炭的质量比分别为 0.2、0.4、0.6、0.8, 所以改性核桃壳基生物炭分别记为 0.2 MBC、0.4 MBC、0.6 MBC、0.8 MBC.

1.3 物料表征

通过测量 N_2 吸附-解吸等温线来测定样品的多孔特性, 温度条件为 77 K. 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程分别测定核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭的比表面积 (S_{BET}) 和总孔体积 (V_{total}), 采用微孔分析法计算微孔尺寸分布. 扫描电子显微镜观察样品表面形貌特征, X 射线能谱仪 (EDX) 分析表面元素组成 (C/O/Mn/Cu), X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析样品中 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Mn_{2p} 结合能.

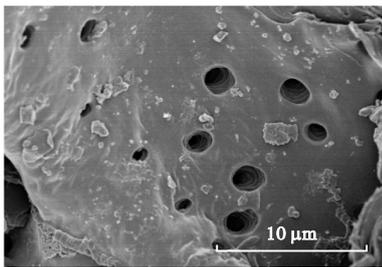
1.4 吸附实验

将五水硫酸铜晶体溶解在去离子水中制备成质量浓度为 1 g/L 的 Cu^{2+} 溶液, 实验时稀释至适合每次实验所需的浓度. 制备的 Cu^{2+} 溶液 pH 为 5.3. 在容

积 100 mL 锥形瓶中进行吸附实验, 锥形瓶中加入 25 mL Cu^{2+} 溶液, 并放置在恒温旋转振荡器中, 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭投入量同为 0.1 g. 为测得改性核桃壳基生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能, 通过吸附时间、 Cu^{2+} 浓度和改性核桃壳基生物炭 Mn 投入量 3 个变量条件观察吸附剂去除 Cu^{2+} 的效果. 吸附实验后过滤分离出滤渣(吸附剂), 待滤渣干燥后留待备用, 同时测量滤液中 Cu^{2+} 浓度. 计算吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附量.

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t)V/m \quad (1)$$

式中: q_t 为 t 时刻铜离子吸附量, mg/g; ρ_0 为溶液中



(a) 核桃壳基生物炭

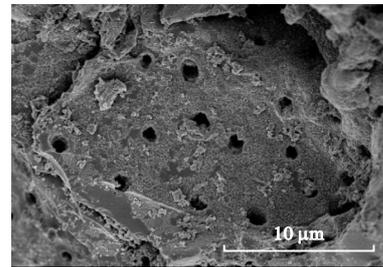
Cu^{2+} 初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时刻滤液中 Cu^{2+} 质量浓度, mg/L; V 为 Cu^{2+} 溶液体积, L; m 为吸附实验中吸附剂的投入量, g.

2 结果与讨论

2.1 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭的表征

2.1.1 扫描电镜(SEM)、BET 和孔结构分析

SEM 可以直观观测到不同样品的表面差异. 为节省版面, 只给出核桃壳基生物炭和最终选定改性核桃壳基生物炭 0.8 MBC 样品的 SEM 图, 见图 1.



(b) 改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC)

图 1 不同样品的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of different samples

由图 1 可知: 核桃壳基生物炭表面较为光滑, 改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 表面略显粗糙, 可以观察到微小颗粒堆积. 这是因为在改性时高温热解可以将高锰酸钾转化为 MnO_x 颗粒并附着在其表面, 由文献[15]可知负载 MnO_x 颗粒的改性核桃壳基生物炭去除 Cu^{2+} 的能力更强.

核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭的氮气吸附等温线如图 2 所示. 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭在孔吸附中, 微孔占据主导地位. 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭的比表面积、孔结构参数见表 1. 从表 1 可以看出, 核桃壳基生物炭经过高锰酸钾改性比表面积减小, 高锰酸钾浓度越大比表面积越小. 核桃壳基生物炭经过高锰酸钾改性平

均孔径增大, 这是由于改性可导致材料的合并、黏结, 以及堵塞一些微孔和其他孔结构, 从而导致平均孔径增加.

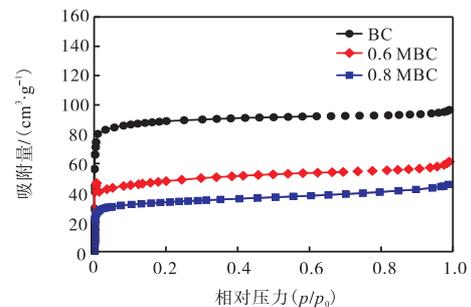


图 2 不同样品的氮气吸附等温线

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherm linear plot of different samples

表 1 不同样品的比表面积和孔结构参数

Tab. 1 Surface area and pore structure parameters of different samples

| 样品 | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | 平均孔径/nm | $V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ | $V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ | $V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ |
|---------|---|---------|--|--|---|
| BC | 299 | 1.99 | 0.15 | 0.13 | 0.02 |
| 0.6 MBC | 159 | 2.38 | 0.09 | 0.06 | 0.03 |
| 0.8 MBC | 122 | 2.54 | 0.07 | 0.05 | 0.02 |

注: V_{micro} 、 V_{meso} 、 V_{total} 分别为微孔体积、介孔体积、总孔体积.

2.1.2 能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 分析

对核桃壳基生物炭 (BC)、改性核桃壳基生物炭 (0.6 MBC)、改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 和吸附

Cu^{2+} 后的改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC- Cu^{2+}) 进行能谱分析, 详细数据见表 2. 核桃壳基生物炭主要含 C、O 两种元素, 不含 Mn、Cu 元素, 改性核桃壳基生

物炭(0.6MBC)含有 C、O 和 Mn 3 种元素, Mn 元素质量分数为 25.76%, 表明经过高锰酸钾改性的核桃壳基生物炭成功添加上 Mn 元素. 改性核桃壳基生物炭(0.8MBC)含有 C、O 和 Mn 元素且 Mn 元素质量分数为 43.65%, 与改性核桃壳基生物炭(0.6MBC)比较可知, 高锰酸钾投入量增加可以增加改性核桃壳基生物炭的 Mn 含量. 吸附 Cu^{2+} 后的改性核桃壳基生物炭(0.8MBC- Cu^{2+}) Mn 元素质量分数降低到 4.68%, 得出 Mn 元素与 Cu^{2+} 去除有关系.

表 2 不同样品的能谱分析

Tab. 2 Energy spectrum analysis of different samples

| 样品 | 质量分数/% | | | |
|---------------------------|--------|-------|-------|-------|
| | C | O | Mn | Cu |
| BC | 72.83 | 27.17 | 0 | 0 |
| 0.6 MBC | 53.69 | 20.55 | 25.76 | 0 |
| 0.8 MBC | 36.43 | 19.92 | 43.65 | 0 |
| 0.8 MBC- Cu^{2+} | 53.24 | 25.07 | 4.68 | 17.01 |

2.1.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭的 X 射线光电子能谱(XPS)谱图如图 3 所示.

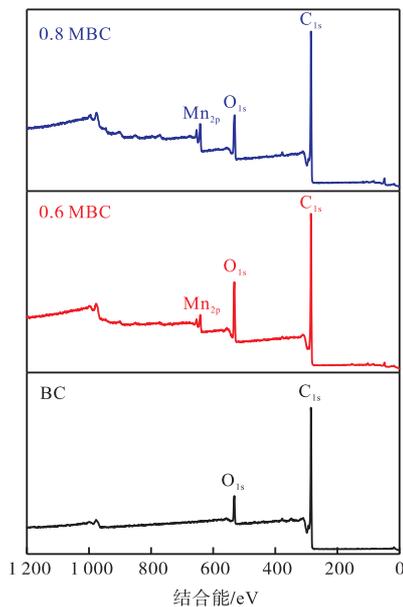


图 3 不同样品的高分辨率 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of high-resolution scan of different samples

由图 3 可知, 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭的主要元素为 C、O 元素, 分别出现在 285 eV (C_{1s}) 和 533 eV (O_{1s}) 处. 改性核桃壳基生物炭(0.6MBC 和 0.8MBC)在 641.65 eV (Mn_{2p}) 和 653.5 eV (Mn_{2p}) 处显示有两个小峰值, 此处为锰元素, 高锰酸钾制备改性核桃壳基生物炭时被还原为 MnO_x [20].

改性核桃壳基生物炭(0.8MBC) O_{1s} 激发的高分辨率 XPS 谱图如图 4 所示. 在图 4 中, O_{1s} 光谱可由 Mn—O (530.1 eV)、Mn—OH (531.4 eV)、C—OH (532.4 eV)、 H_2O (533.2 eV) 4 个特征峰拟合, 所占比例分别为 30.1%、23.4%、8.6%、37.9%. 结果表明, 改性核桃壳基生物炭(0.8MBC)添加了 Mn—OH 基团. 众所周知, 羟基在 Cu^{2+} 吸附中起重要作用 [21-22]. 因此, 羟基的增加促进了改性核桃壳基生物炭对 Cu^{2+} 的吸附.

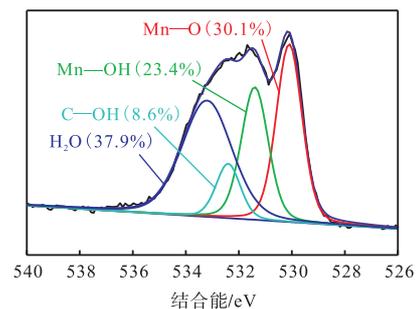


图 4 改性核桃壳基生物炭(0.8MBC)的高分辨率 XPS 谱图的 O_{1s} 光谱图

Fig. 4 O_{1s} of XPS spectra of high-resolution scan of 0.8 MBC

2.2 吸附实验结果

2.2.1 高锰酸钾投入量对 Cu^{2+} 吸附的影响

核桃壳基生物炭和不同高锰酸钾投入量改性核桃壳基生物炭对溶液中 Cu^{2+} 吸附平衡曲线如图 5 所示. 吸附实验条件: 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 5.3, Cu^{2+} 溶液体积为 25 mL, Cu^{2+} 质量浓度为 200 mg/L, 吸附剂投入量为 0.1 g, 吸附时间为 1 440 min.

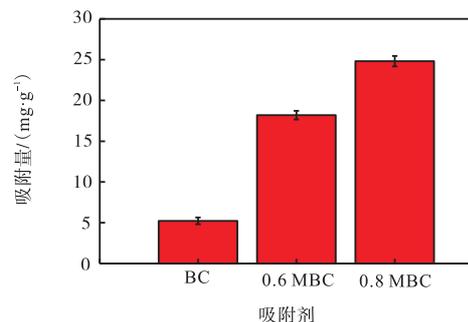


图 5 高锰酸钾投入量对 Cu^{2+} 吸附的影响

Fig. 5 Effects of KMnO_4 input on the adsorption of Cu^{2+}

由图 5 可知: 经过高锰酸钾改性的核桃壳基生物炭 Cu^{2+} 吸附能力明显高于核桃壳基生物炭, 说明加入高锰酸钾可有效提高改性核桃壳基生物炭对 Cu^{2+} 吸附能力. 改性核桃壳基生物炭中 0.8MBC 的吸附效果最好, 说明高锰酸钾投入量越高, 改性生物炭对

Cu²⁺的吸附能力越强.

2.2.2 吸附时间对Cu²⁺吸附的影响

核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭对溶液中Cu²⁺的吸附量随吸附时间变化的曲线如图6所示. 吸附实验条件:温度为25℃,pH为5.3,Cu²⁺溶液体积为25 mL,Cu²⁺质量浓度为200 mg/L,吸附剂投入量为0.1 g.

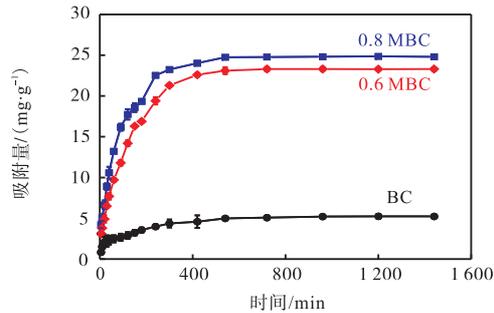


图6 吸附时间对核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭吸附Cu²⁺的影响

Fig. 6 Effects of adsorptive time on the adsorption of Cu²⁺ with BC and MBC

由图6可知:核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭对溶液中Cu²⁺的吸附量随着吸附时间增加而不断增加,大体分为2个阶段:第1阶段为吸附阶段,吸附时间在0~720 min;第2阶段为吸附平衡阶段,吸附时间在720 min之后,溶液中Cu²⁺浓度在很小的范围内波动近似不再发生变化.出现这种情况是因为吸附开始时核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭表面的吸附点位处在最大值,溶液中Cu²⁺浓度也处在最大值,吸附传质动力较大,所以吸附速率较快;吸附时间到720 min后,Cu²⁺吸附处在吸附平衡阶段,表现为Cu²⁺吸附量不再改变.由此可推断出,改性核桃壳基生物炭对Cu²⁺的吸附平衡点位于吸附时间720 min处.

2.2.3 Cu²⁺质量浓度对Cu²⁺吸附的影响

不同Cu²⁺质量浓度条件下,达到吸附平衡时,核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭对Cu²⁺吸附的效果如图7表示.吸附实验条件:温度为25℃,pH为5.3,Cu²⁺溶液体积为25 mL,吸附剂投入量为0.1 g,吸附时间为1440 min.由图7可知:随着Cu²⁺质量浓度的增大,核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭对Cu²⁺的吸附量逐渐增加,这可归因于较高的Cu²⁺质量浓度引起较高的驱动力,从而增强了Cu²⁺吸附过程.由此推知随着Cu²⁺浓度的增加,吸附值可能越来越接近于吸附剂活性点位的吸附饱和值,表现为

吸附曲线无限接近于最大吸附值.

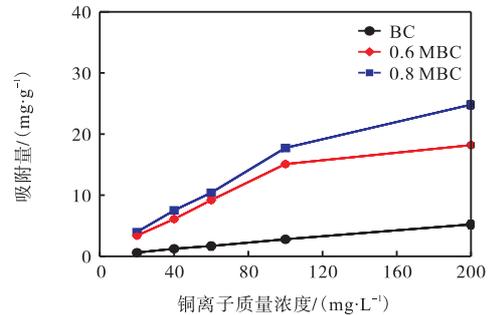


图7 Cu²⁺浓度对核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭吸附Cu²⁺的影响

Fig. 7 Effect of concentration on the adsorption of Cu²⁺ with BC and MBC

2.3 吸附动力学

为了研究Cu²⁺在核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭(0.8 MBC)上的吸附动力学过程,本研究采用了3种动力学模型:准一级模型、准二级模型和韦伯-莫里斯模型.

当外扩散传质起主导作用时,Cu²⁺在吸附剂上的吸附可看作准一级模型.准一级模型的方程一般表示为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

式中: q_e 表示平衡状态下单位质量吸附剂对Cu²⁺的吸附量,mg/g; k_1 为准一级模型的速率常数,min⁻¹.

准二级模型通常用来描述活化位点上的化学吸附过程以及化学反应主导吸附的过程^[23].准二级模型的表达式为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

式中: k_2 为准二级模型的速率常数,g/(mg·min).

准一级模型和准二级模型都不能描述内扩散过程,韦伯-莫里斯模型可以用来描述粒子内扩散过程,以便研究扩散机制的过程^[24].韦伯-莫里斯模型的表达式为

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (4)$$

式中: k_{int} 是颗粒内扩散速率常数,mg/(g·min^{1/2}); C 是与吸附的边界层效应有关的常数,mg/g.

将核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭(0.8 MBC)的实验数据(图6)分别用准一级模型、准二级模型和韦伯-莫里斯模型进行拟合,结果如图8所示.3种模型的动力学参数见表3.

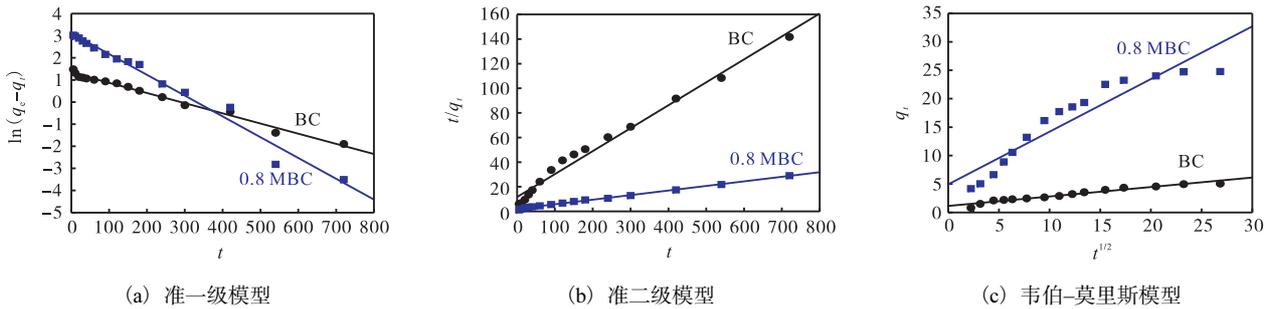


图 8 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 吸附 Cu²⁺ 的动力学模型
Fig. 8 Kinetics models for the adsorption of Cu²⁺ with BC and 0.8 MBC

表 3 不同模型的动力学参数

Tab. 3 Kinetics parameters of different models

| 样品 | q _{e,exp} / (mg·g ⁻¹) | 准一级模型 | | | 准二级模型 | | | 韦伯-莫里斯模型 | | |
|---------|---|---|-----------------------------------|----------------|---|--|----------------|----------|---|----------------|
| | | q _{e,cal} /(mg·g ⁻¹) | k ₁ /min ⁻¹ | R ² | q _{e,cal} /(mg·g ⁻¹) | k ₂ /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) | R ² | C | k _{im} /(mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2}) | R ² |
| BC | 5.23 | 3.78 | 0.004 6 | 0.988 3 | 5.37 | 0.003 0 | 0.984 5 | 1.14 | 0.166 2 | 0.952 3 |
| 0.8 MBC | 24.81 | 22.44 | 0.009 4 | 0.978 5 | 26.9 | 0.000 7 | 0.997 2 | 4.94 | 4.940 2 | 0.882 6 |

从图 8(a) 中可以看出, ln(q_e - q_t) 与 t 的曲线表现出一定的线性关系. 表 3 显示核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 的准一级模型相关系数 R² 分别为 0.988 3 和 0.978 5. 此外, 准一级模型的 q_e 计算值 (q_{e,cal}) 与实验值 (q_{e,exp}) 相近但有一定的差距, 这些结果表明准一级模型可部分描述 Cu²⁺ 在生物炭表面的吸附过程. 由图 8(b) 可知, t/q_t 与 t 显示出良好的线性关系. 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 的准二级模型相关系数 R² 分别为 0.984 5 和 0.997 2, q_e 的计算值与实验值也很好地吻合 (表 3), 这表明 Cu²⁺ 和吸附剂之间的相互作用可以用准二级模型充分描述, Cu²⁺ 在核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭上的吸附主要受化学吸附的控制^[25-26]. 因此, Cu²⁺ 在吸附剂上的吸附主要取决于吸附剂的表面活化位点. 由图 8(c) 可知: q_t 与 t^{1/2} 的曲线没有出现良好的线性关系, 因此, 韦伯-莫里斯模型不能有效拟合 Cu²⁺ 在核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭上的吸附动力学过程.

2.4 吸附等温线

采用 Langmuir 等温线模型对实验吸附数据 (图 7) 进行分析. Langmuir 等温线模型表示为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

式中: q_m 是单分子层最大理论吸附量, mg/g; b 是与吸附自由能有关的常数, L/mg; C_e 是 Cu²⁺ 吸附平衡质量浓度, mg/L.

核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭

(0.8 MBC) 吸附 Cu²⁺ 在 Langmuir 等温线模型上的回归曲线如图 9 所示, 由 Langmuir 等温线模型得出的动力学参数列于表 4 中.

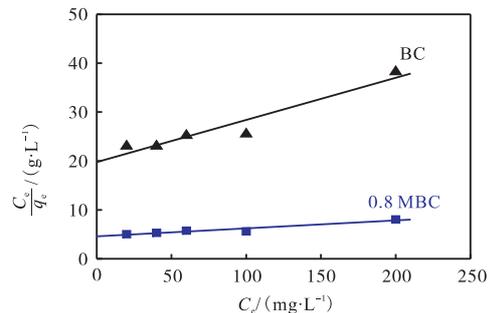


图 9 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 吸附 Cu²⁺ 的吸附等温线

Fig. 9 Adsorption isotherms of Cu²⁺ with BC and 0.8 MBC

表 4 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 吸附 Cu²⁺ 的吸附等温线参数

Tab. 4 Isotherm parameters of Cu²⁺ adsorption with BC and 0.8MBC

| 样品 | q _m /(mg·g ⁻¹) | b/(L·mg ⁻¹) | R ² |
|---------|---------------------------------------|-------------------------|----------------|
| BC | 11.6 | 0.004 4 | 0.925 |
| 0.8 MBC | 61.35 | 0.003 5 | 0.923 |

结果表明: 核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 的最大理论吸附值分别是 11.6、61.35 mg/g, 改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 的吸附量是原始核桃壳基生物炭吸附量的 5.3 倍. Langmuir 等温线模型可较准确地描述核桃壳基生物炭和改性核桃壳基生物炭 (0.8 MBC) 表面吸附过程, 表明其表

面是均匀吸附,Cu²⁺在吸附剂表面的吸附是单层吸附过程。

3 结 论

以核桃壳基生物炭为原料,经高锰酸钾改性制备的改性核桃壳基生物炭吸附剂可有效吸附水中的Cu²⁺。在温度为25℃、pH为5.3的条件下改性核桃壳基生物炭对Cu²⁺的吸附量是61.35 mg/g,是原始核桃壳基生物炭吸附量的5.3倍。这是由于改性核桃壳基生物炭表面负载上MnO_x颗粒和羟基基团,有效提高了对重金属Cu²⁺的吸附能力。所得改性核桃壳基生物炭对Cu²⁺的吸附动力学可用准二级模型描述,Cu²⁺在改性核桃壳基生物炭上的吸附主要是化学吸附,吸附能力取决于其表面吸附位点。

参考文献:

- [1] Wang H, Gao B, Wang S, et al. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 197: 356–362.
- [2] Zhang C, Yu Z G, Zeng G M, et al. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability[J]. *Environment International*, 2014, 73(4): 270–281.
- [3] Hua S, Liang J, Zeng G, et al. How to manage future groundwater resource of China under climate change and urbanization: An optimal stage investment design from modern portfolio theory[J]. *Water Research*, 2015, 85(15): 31–37.
- [4] 毛世春, 林舒佳, 李军. 改性硅藻土处理铜离子污染水试验研究[J]. *水工业市场*, 2011(4): 69–72.
- [5] 周托, 张忠孝, 乌晓江, 等. 粉煤灰合成沸石去除废水中铜离子的研究[J]. *煤炭转化*, 2011, 34(2): 76–81.
- [6] 饶品华, 张文启, 李永峰, 等. 氧化铝对水体中重金属离子吸附去除研究[J]. *水处理技术*, 2009, 35(12): 71–74.
- [7] El-Bayaa A A, Badawy N A, Alkhalik E A. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 1204–1209.
- [8] 周晓燕, 陈敏智, 杜官本. 农林生物质材料表面等离子体改性技术研究进展[J]. *林业工程学报*, 2017, 2(1): 1–7.
- [9] Liu Z, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 933–939.
- [10] Mohan D, Pittman C U, Bricka M, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2007, 310(1): 57–73.
- [11] 徐会, 唐扬, 刘贺, 等. Fe(III)负载改性核桃壳对Cu²⁺吸附研究[J]. *安徽农学通报*, 2016, 22(21): 16–24.
- [12] Wu L, Shang Z, Wang H, et al. Production of activated carbon from walnut shell by CO₂ activation in a fluidized bed reactor and its adsorption performance of copper ion[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(3): 1676–1688.
- [13] 王晓佩, 薛英文, 程晓如, 等. 生物炭吸附去除重金属研究综述[J]. *中国农村水利水电*, 2013(12): 51–56.
- [14] 吕宏虹, 宫艳艳, 唐景春, 等. 生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(8): 1429–1440.
- [15] 陆嫚嫚, 马洁晨, 张学胜, 等. MnO_x负载生物质炭对Cu²⁺、Zn²⁺的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(10): 2297–2303.
- [16] 李佳霜, 冒国龙, 赵松炎, 等. 改性生物炭对Sb(III)的吸附行为及机理[J]. *化工环保*, 2018, 38(5): 546–551.
- [17] 邓潇, 周航, 陈珊, 等. 改性玉米秸秆炭和花生壳炭对溶液中Cd²⁺的吸附[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6325–6331.
- [18] Wang M C, Sheng G D, Qiu Y P. A novel manganese-oxide/biochar composite for efficient removal of lead(II) from aqueous solutions[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(5): 1719–1726.
- [19] Hua M, Zhang S J, Pan B C, et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211/212: 317–331.
- [20] Liang J, Li X M, Yu Z G, et al. Amorphous MnO₂ modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb(II) and Cd(II)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5049–5058.
- [21] Biniak S, Pakuła M, Szymański G S, et al. Effect of activated carbon surface oxygen-and/or nitrogen-containing

(下转第65页)

正确性;对传动部件进行有限元静力学分析,得出最大负载是原风阀执行器的3倍。

参考文献:

- [1] 王瑞锋,张立勇,张建伟,等. 谐波齿轮传动概述[J]. 机械传动,2019,43(1):171-176.
- [2] 胡满红,马长安. 谐波齿轮主要元件的设计[J]. 机械管理开发,2005(6):1-2.
- [3] 闫艳红. 塑料谐波齿轮传动结构尺寸的优化设计[J]. 机械设计,2002,19(10):38-40.
- [4] 肖前进,贾宏光. 齿啮式谐波传动中短环型柔轮变形及应力[J]. 塑性工程学报,2012,19(6):28-34.
- [5] 李秋芳,程凯,钟健. 谐波齿轮传动柔轮变形与变形力研究[J]. 机械设计,2008,25(11):48-50.
- [6] 田林,徐世杰. 谐波齿轮几何模型参数优化及ADAMS仿真研究[J]. 工程图学学报,2011,32(6):57-61.
- [7] 张功学,马车. 谐波减速器的柔轮应力及疲劳强度分析[J]. 煤炭技术,2018,37(3):209-212.
- [8] 付军锋,董海军,沈允文. 谐波齿轮传动中柔轮应力的有限元分析[J]. 中国机械工程,2007,18(18):2210-2214.
- [9] 严锋,杨为,段成财,等. 谐波减速器柔轮的疲劳寿命分析[J]. 现代制造工程,2013(10):17-19.
- [10] 张超,王少萍,邵靖宇. 基于ANSYS的谐波齿轮减速器疲劳寿命仿真分析[J]. 液压气动与密封,2012,32(8):72-74.

责任编辑:周建军

(上接第24页)

- 烯复合材料催化臭氧降解苯酚的研究[J]. 环境工程,2016,34(7):56-60.
- [15] Nawrocki J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, 142/143(5):465-471.
- [16] Sun Q, Li L, Yan H, et al. Influence of the surface hydroxyl groups of MnO_x/SBA-15 on heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242(8):348-356.
- [17] 臧兴杰,张华,石锐,等. Mn(II)/O₃降解草酸作用机制的定量解析[J]. 化工学报,2009,60(2):428-434.
- [18] Huang Y, Cui C, Zhang D, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon[J]. Chemosphere, 2015, 119:295-301.
- [19] Qi F, Chu W, Xu B. Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst CuFe₂O₄: The reaction and transformation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262:552-562.
- [20] 谭超,张开仕,贺革,等. 复杂化学反应体系独立反应数的确定[J]. 宜宾学院学报,2010,10(6):65-67.

责任编辑:周建军

(上接第31页)

- groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution[J]. Langmuir, 1999, 15(18):6117-6122.
- [22] Chen J P, Wu S, Chong K H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption[J]. Carbon, 2003, 41(10):1979-1986.
- [23] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5):451-465.
- [24] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153(1/2/3):1-8.
- [25] Tong K S, Kassim M J, Azraa A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1):145-153.
- [26] Feng N C, Guo X Y, Liang S. Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3):1286-1292.

责任编辑:周建军