



移动扫码阅读

王佳琪,邹成龙,官坤,等. 羟基磷灰石炭化稻谷壳吸附 Cu(II) 性能研究[J]. 能源环境保护,2022,36(6): 52-60.
WANG Jiaqi, ZOU Chenglong, GUAN Kun, et al. Study on the Cu(II) adsorption properties of hydroxyapatite charatized rice husk[J]. Energy Environmental Protection,2022,36(6):52-60.

羟基磷灰石炭化稻谷壳吸附 Cu(II) 性能研究

王佳琪,邹成龙*,官坤,徐志威,李春兰,龚友

(华东交通大学土木建筑学院,江西南昌330013)

摘要:为了提高稻谷壳生物炭对重金属离子的吸附性能,在制备的稻谷壳炭上负载纳米羟基磷灰石进行复合改性,开发出羟基磷灰石炭化稻谷壳(HAP@BC)。构建了Cu(II)吸附实验,分析了改性材料的吸附性能,探索了最佳使用条件。基于吸附动力学、吸附等温模型及吸附热力学,分析了吸附过程的作用机理。结果表明:在35℃、初始pH为5.0条件下,采用1.0g/L HAP@BC吸附初始浓度为50mg/L的Cu(II)模拟废水,Cu(II)残余浓度和去除率分别达到1.60mg/L和96.80%。吸附过程符合伪二级吸附动力学模型和Langmuir等温模型,为自发吸热的过程且偏向于化学吸附作用控制。

关键词:羟基磷灰石;稻谷壳;Cu(II);吸附

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)06-0052-09

Study on the Cu(II) adsorption properties of hydroxyapatite charatized rice husk

WANG Jiaqi, ZOU Chenglong*, GUAN Kun, XU Zhiwei, LI Chunlan, GONG You
(School of Civil Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In order to improve the heavy metal ion adsorption capacity of rice shell biochar, a new adsorption material hydroxyapatite charatized rice husk (HAP@BC) was prepared by loading nano hydroxyapatite on the rice shell biochar. Cu(II) adsorption experiments were constructed to study the adsorption properties of the modified material, and the appropriate application conditions. The adsorption mechanism was analyzed by sorption kinetics, sorption isotherm model and sorption thermodynamics. The results showed that when 1.0 g/L HAP@BC was used to treat simulated Cu(II) wastewater with initial concentration of 50 mg/L at 35 °C and initial pH of 5.0, the Cu(II) residual concentration was 1.6 mg/L and the removal efficiency was 96.80%. The adsorption process conformed to the quasi-secondary adsorption kinetic model and the Langmuir isothermal model. It was a spontaneous endothermic process, and is more inclined to chemical adsorption control.

Key Words: Hydroxyapatite; Rice husk; Cu(II); Adsorption

0 引言

工业生产的发展往往伴随着环境问题的产生,以此造成的重金属污染已成为全球关注的焦点,在诸多重金属污染中,铜离子污染日臻严重,

铜污染治理已迫在眉睫^[1]。铜离子污染主要来源于采矿、电镀、金属加工等行业的生产而排放的废水与废渣^[2]。铜是生物体内多种生物功能所必需的微量元素,但细胞中过量的铜会因其氧化还原特性而产生毒性,而氧化还原特性对其在铜酶中

收稿日期:2022-09-13;责任编辑:金丽丽

基金项目:全国大学生创新创业训练项目(1500421053);江西省教育厅科研项目(GJJ190340);江西省自然科学基金青年项目(20212BAB214012)

第一作者简介:王佳琪(2000—),女,江西上饶人,本科生,主要从事污水金属离子吸附处理研究工作。E-mail:2263273297@qq.com

通讯作者简介:邹成龙(1989—),男,江西高安人,讲师,从事水污染控制工艺技术及专用材料研究工作。E-mail:zoujoseph@163.com

的功能至关重要,还可能导致脂质、核酸和蛋白质损伤^[3]。目前,诸多方法被用于含铜废水的净化,如膜分离技术^[4]、化学沉淀法^[5]、离子交换法^[6]、电化学法^[7]等。这些方法成本高、效率低,对环境不友好。因此,在实际应用中存在诸多局限性,难以大规模、长时间使用。相比之下,吸附法以其方便、经济和能降低痕量重金属而受到越来越多的关注。

生物炭作为一种来源广泛的吸附治理材料,不仅价格低廉,且具有较好的吸附性能,引起了国内外学者的广泛研究。农林废弃物(稻壳、秸秆、花生壳等)制得的生物炭具有较高的比表面积、有较高化学活性,易化学改性,作为高效吸附剂来处理工业废水,可达到以废治废的目的^[8]。基本的生物炭对污染物吸附容量有限,因此为了提高吸附性能可对生物炭进行改良^[9]。羟基磷灰石(HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)是一种磷酸氢钙化合物,其化学组成和结构类似于哺乳动物骨骼^[10]。由于其特殊的六方晶体结构,HAP上的 Ca^{2+} 和 OH^- 可以与其他离子交换,因此具有良好的离子吸附和交换特性^[11]。如果将 HAP 纳米颗粒加载到稻壳炭上,可以解决团聚问题,并获得良好的吸附性能。此外,合成吸附剂对污染物的吸附能力也将得到提高^[12]。

本课题研究过程中先将稻谷壳炭化再负载纳米羟基磷灰石进行改性,以增加活性官能团和活性位点的数量来制备出新型吸附材料^[13],对其物理化学结构进行表征分析并研究了其吸附 Cr(VI) 性能。本次研究以 Cu(II) 为处理对象,对改性材料吸附 Cu(II) 的性能进行分析与评价,并探讨吸附过程中合适的使用条件范围;进而通过吸附动力学、吸附等温模型以及吸附热力学对其吸附过程的作用机理加以探讨,旨在拓宽其应用处理范围,为防治铜离子污染提出了一种新材料和可参考的理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

本研究所用稻壳取于江西省南昌市某稻米加工厂,将稻谷壳清洗,烘干,并粉碎过 100 目筛备用。实验所使用的试剂:磷酸氢二铵、氯化钙、盐酸羟胺、柠檬酸钠、乙酸、乙酸钠、三氯甲烷、六水合硝酸铜、2,9-二甲基-1,10-菲罗啉、氢氧化钠、盐酸、甲醇均为分析纯并购于国药集团化学试剂

有限公司。

1.2 改性生物炭的制备

取一定质量稻谷壳粉于马弗炉中(N_2 氛围),以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 并热解 2.0 h,制得稻谷壳炭(BC);取一定质量的 BC 置于一定体积 0.4 mol/L CaCl_2 溶液中,然后采用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 至 10;取同体积 0.24 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液(钙磷摩尔比为 1.67)在快速搅拌条件下将其逐滴加入混合液中,同时滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 维持 pH 为 10;混合溶液在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下继续搅拌反应 1 h 并在室温下老化 40 h;将混合物沉淀离心分离后采用去离子水洗涤 3 次,然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,最后研磨并过 80 目筛制得羟基磷灰石炭化稻谷壳(HAP@BC)。

1.3 吸附实验

采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 配置浓度为 200 mg/L 的 Cu(II) 储备液,使用时取一定体积溶液,用去离子水稀释至所需浓度后置于 250 mL 锥形瓶中,采用 0.10 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 到设定值,加入一定质量制备的 HAP@BC,并置于恒温振荡器中(160 r/min),在一定温度下振荡反应,吸附过程定期取样,并采用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,滤液中 Cu(II) 的浓度采用 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法测定。

Cu(II) 的去除率 r 和吸附量 q_t 分别按公式(1)和公式(2)进行计算。

$$r = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: r 为 Cu(II) 的去除率,%; q_t 为吸附过程中 t 时刻的 Cu(II) 吸附量, mg/g ; c_t 为吸附过程中 t 时刻溶液中 Cu(II) 浓度, mg/L ; c_0 和 c_e 分别为溶液中 Cu(II) 的初始浓度和平衡浓度, mg/L ; V 为吸附溶液体积, L ; m 为吸附剂质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 羟基磷灰石负载量的影响

HAP 具有大比表面积和高微孔率,可以为反应提供更多的相互作用位点,对重金属离子的吸附、离子交换、沉淀、表面络合等具有特殊作用^[14]。改性的目的是通过在原始生物炭上沉积 HPA,增加原始生物炭的吸附位点和活性官能团,扩大其在吸附重金属离子方面的应用潜力,但如

果负荷过大,则会堵塞原始生物炭上的孔洞,使比表面积减小,从而导致有效吸附位点的减少。因此负载 HAP 会影响原始生物炭的吸附效果,而适宜的羟基磷灰石负载量是影响吸附效果的关键。本研究着重探究了 HAP@BC 制备过程中钙炭质量比对其吸附性能的影响。在不同钙炭质量比条件下制备出不同 HAP@BC,并通过对比吸附性能获取最优的制备条件。实验在 35 ℃、初始 pH 为 5.0 条件下,采用 1 g/L 不同钙炭质量比制备的 HAP@BC 吸附初始浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 废水。不同羟基磷灰石负载量的 HAP@BC 吸附 Cu(II) 平衡后其残余浓度 c_e 和去除率 r 随羟基磷灰石负载量变化关系如图 1 所示。

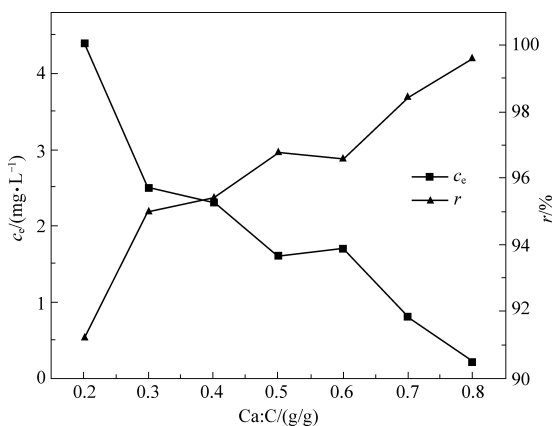


图1 钙炭质量比对 HAP@BC 吸附 Cu(II) 去除效果的影响

Fig.1 Effect of Ca/C mass ratio on the removal of Cu(II) by HAP@BC adsorption

从图 1 可以看出,羟基磷灰石的负载量对于其吸附 Cu(II) 性能影响较大,加载羟基磷灰石后,Cu(II) 去除率随着钙炭质量比的提高而增大,而残留离子浓度降低。分析原因可能是随着 HAP 的加载,增加了 HAP@BC 吸附点位以及离子交换容量,促进了 Cu(II) 与复合材料之间的接触,因此钙炭质量越大,材料吸附效果越好。可见,羟基磷灰石对于改性稻壳炭 HAP@BC 中吸附去除 Cu(II) 起重要的作用。然而羟基磷灰石负载量过高则会造成材料的浪费,并不符合经济原则。因此,综合考虑采用羟基磷灰石负载量为钙炭质量比为 0.5 时的改性稻壳炭 HAP@BC 材料继续之后的实验。

2.2 时间的影响

研究了接触时间对吸附效果的影响,为后续的吸附动力学研究提供基础数据。实验在 3 ℃、初始 pH 为 5.0 条件下,采用 1.0 g/L 钙炭质量比

为 0.5 的 HAP@BC 吸附初始浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 废水,0~24 h 内溶液中 Cu(II) 的浓度 c_t 和去除率 r 随吸附时间变化如图 2 所示。

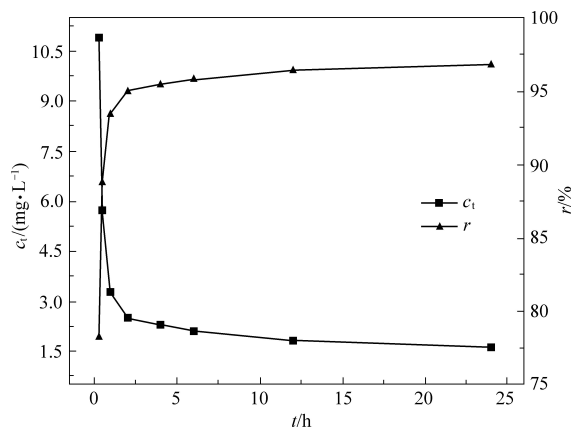


图2 时间对 HAP@BC 吸附去除 Cu(II) 的效果影响
Fig.2 Effect of time on the removal of Cu(II) by HAP@BC adsorption

从图 2 中可以看出在 2 h 内 Cu(II) 的去除率迅速上升,但残余浓度 c_t 快速下降,随后趋于平缓,并在 24 h 时吸附反应达到平衡,去除率达到最大值为 96.8%。此结果可能是因为吸附初期 HAP@BC 表面存在大量的活性吸附点位,且在初始阶段 Cu(II) 浓度较大,Cu(II) 与吸附点位的接触机会较大,从而会加速吸附过程。随着吸附过程的不断进行,Cu(II) 浓度不断降低,且 HAP@BC 表面的吸附位点减少,吸附逐渐接近饱和,HAP@BC 颗粒内扩散作用减弱,吸附速率减小,吸附达到平衡。

吸附过程的动力学研究主要是用来描述吸附剂吸附溶质的速率快慢及动力学特性^[15]。为进一步研究 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附过程,选用伪一级动力学和伪二级动力学及颗粒内扩散方程模型对实验数据进行拟合,用以了解 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附动力学行为及其吸附机理。

伪一级动力学:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

伪二级动力学:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: k_1 为伪一级动力学常数,1/h; k_2 是伪二级动力学常数,g/(mg·h); k_p 为颗粒内扩散常数,mg/(g·h^{0.5}); q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g。

本研究首先采用伪一级和伪二级两种动力学

模型对 Cu(II) 在复合材料 HAP@BC 上吸附实验数据进行非线性拟合, 拟合结果如图 3, 得到吸附动力学参数, 见表 1。

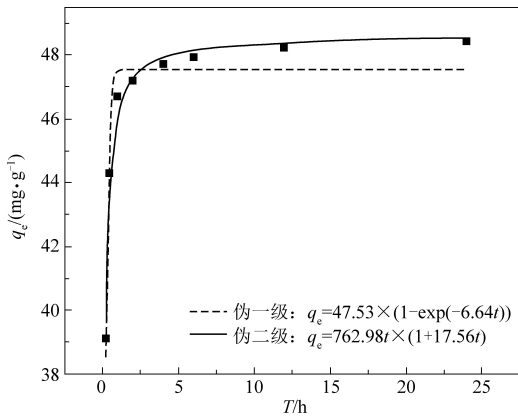


图 3 吸附动力学模型拟合曲线

Fig.3 Fitting curve of the adsorption kinetic model

表 1 HAP@BC 吸附 Cu(II) 动力学模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the kinetic model for the adsorption of Cu(II) on HAP@BC

伪一级反应动力学		伪二级反应动力学	
$q_{exp}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	48.4	$q_{exp}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	48.40
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	47.53	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	48.59
k_1/h^{-1}	0.111	$k_2/(\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	0.006
R^2	0.920	R^2	0.978

通过图像拟合与对比两种动力学模型的相关性系数 R^2 可以看出, HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附更符合伪二级动力学, 且得出的平衡吸附量为 48.59 mg/g 与实验数据所得的平衡吸附量 48.40 mg/g 更接近。此结果说明 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附可以用伪二级吸附动力学方程描述, Cu(II) 在 HAP@BC 上的吸附过程受多个限速步骤影响, 吸附机理更偏向于化学吸附^[16]。

为了更好地探究吸附过程的限速步骤和吸附机理, 采用颗粒内扩散模型拟合 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附过程, 如图 4 所示, 拟合参数见表 2。

从图 4 可以看出, 整个吸附过程可以划分为 3 个阶段, 第一阶段为 Cu(II) 通过液膜扩散的作用在 HAP@BC 表面活性点位上进行吸附, 第二阶段为 Cu(II) 进一步在吸附剂表面上迁移至吸附点位, 第三阶段为 Cu(II) 发生吸附的过程, Cu(II) 浓度不断下降, 吸附逐渐达到平衡。从表 2 中可知, 第二阶段的相关系数 ($R^2 > 0.93$) 处于较高水平, 表明粒子内扩散模型适合描述实验数据, 因此在这个阶段起主导作用的是颗粒内扩散^[17]。颗粒内边界层 C_2 大于液膜边界层 C_1 , 说明随着吸附的

进行, 附面层的厚度增加, 附面层的阻力作用更加明显, 颗粒中的扩散速率减慢, 吸附过程受到抑制。颗粒内扩散方程拟合得到的曲线未过原点, 表示颗粒内扩散不是唯一的控速步骤, 吸附速率还受到如离子交换、沉淀等反应的影响^[18]。

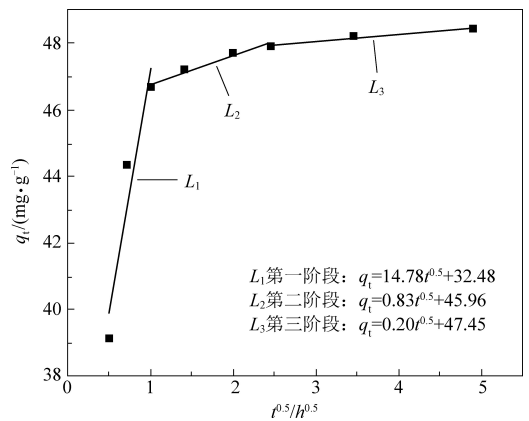


图 4 颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig.4 Fitting curve of the intra-particle diffusion model

表 2 HAP@BC 吸附 Cu(II) 的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the intra-particle diffusion model for the adsorption of Cu(II) on HAP@BC

参数	第一阶段	第二阶段	第三阶段
C	32.48	45.96	47.45
$k_p/(\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h}^{0.5}))$	14.78	0.83	0.20
R^2	0.823	0.952	0.908

2.3 pH 的影响

pH 是吸附剂吸附金属离子的重要影响因素之一, pH 过低时大量 H^+ 会与金属离子形成竞争关系, 将会阻碍金属离子向吸附剂靠近; pH 过高则 OH^- 离子使金属离子发生沉淀反应, 故 pH 是吸附研究中必不可少的因素。为探究 pH 对 HAP@BC 吸附 Cu(II) 效果的影响, 探索了吸附 Cu(II) 适宜的 pH 应用范围。实验在 35 °C、初始 pH 为 2.0 ~ 6.0 条件下, 采用 1.0 g/L HAP@BC 用量吸附初始浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 离子废水, 吸附平衡后残余 Cu(II) 浓度 c_e 及去除率 r 如图 5 所示。

从图 5 可以看出, pH 为 2.0 时, HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附效果较差, 几乎没有吸附作用, 无法去除水中的 Cu(II)。这主要是因为, 在强酸条件下, 高浓度的 H^+ 会增加带正电荷的 CaOH_2^+ 和中性的 POH^0 , 吸附剂的表面就会带净正电荷, 与净负电荷位置相比, 净正电荷增加会阻止 Cu(II) 靠近吸附剂, 不利于吸附剂表面与 Cu(II) 发生络合^[19]。pH 在 2.0 ~ 3.0 时, Cu(II) 的吸附剩余浓度

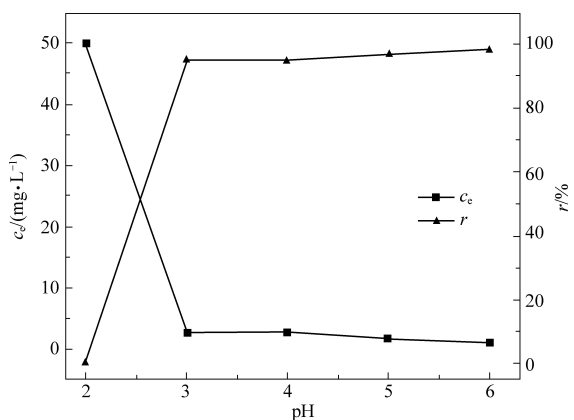


图5 初始 pH 对 HAP@BC 吸附去除 Cu(II) 的效果影响

Fig.5 Effect of initial pH on the removal of Cu(II) by HAP@BC adsorption

c_e 迅速降低且去除率 r 迅速上升。当 $\text{pH} > 3.0$ 时, 去除率仍在缓慢上升逐渐趋于平衡, 在 pH 为 5.0 左右时, 吸附效果达到最佳, Cu(II) 去除率高达 96.8%, 残余 Cu(II) 浓度低至 1.6 mg/L, 原因是随着 pH 的升高, OH^- 浓度逐渐升高, 吸附剂表面质子化程度逐渐降低, 带负电荷的基团 ($\equiv \text{PO}^-$) 和中性基团 ($\equiv \text{CaOH}$) 占主导地位, 导致复合吸附剂表面带负电, 有利于 Cu(II) 在吸附剂上发生吸附, 二者通过静电相互作用和表面络合进行吸附^[20]。

2.4 投加量的影响

吸附剂投加量决定着吸附剂比表面积的大小与吸附点位的多少^[21]。吸附剂投加量过小会导致污染物去除不彻底, 达不到吸附效果, 投加量过大又会导致吸附剂未被完全利用, 造成吸附剂的浪费, 不利于节约成本^[22]。为了研究 HAP@BC 用量对 Cu(II) 吸附效果的影响, 得到比较合理的用量, 实验在 35 °C、初始 pH 为 5.0 条件下, 采用 0.4~1.2 g/L HAP@BC 投加量吸附初始浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 废水, 吸附平衡浓度 c_e 及去除率 r 如图 6 所示。

从图 6 中可以看出, 随着投加量从 0.4 g/L 增加到 1.0 g/L, 残余浓度 c_e 逐渐减小, 去除率 r 逐渐增大。这是因为随着吸附剂投加量的增大, 吸附剂总体活性点位也会增多, Cu(II) 与 HAP@BC 的接触几率增大, 有利于吸附剂对 Cu(II) 的吸附, 但当吸附剂投加量大于 1.0 g/L 时, 去除率增加不明显, 而是呈现一种平衡的趋势, 因为在 Cu(II) 离子初始浓度保持不变的前提下, 吸附反应达到平衡后, 残余的 Cu(II) 浓度已经较低, 吸附驱动力很小, 再增加吸附剂的投加量也无法提高吸附效率, 只会造成

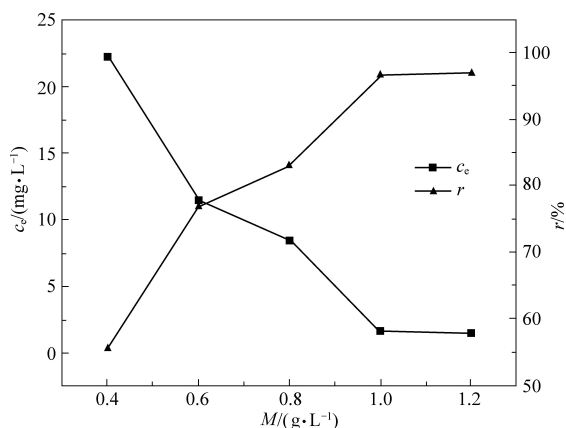


图6 HAP@BC 投加量对 Cu(II) 去除效果的影响

Fig.6 Effect of HAP@BC dosage on the removal of Cu(II)

吸附材料的浪费。因此, Cu(II) 浓度为 50 mg/L 时, 吸附剂投加量为 1.0 g/L 时, 可以获得较好的吸附效果, 处理经济成本也相对合适。

2.5 初始浓度的影响

大量研究表明在适宜的初始浓度范围内吸附处理目标重金属离子, 是其去除彻底且提升生物炭使用效率的有效途径^[23-25]。为探究 HAP@BC 对不同初始浓度的 Cu(II) 废水处理效果, 获得 HAP@BC 吸附 Cu(II) 废水的浓度适用范围。实验在 35 °C、初始 pH 为 5.0 条件下, 采用 1.0 g/L HAP@BC 投加量吸附初始浓度为 40~80 mg/L 的含 Cu(II) 废水, 吸附平衡后 Cu(II) 吸附量 q_e 及去除率 r 如图 7 所示。

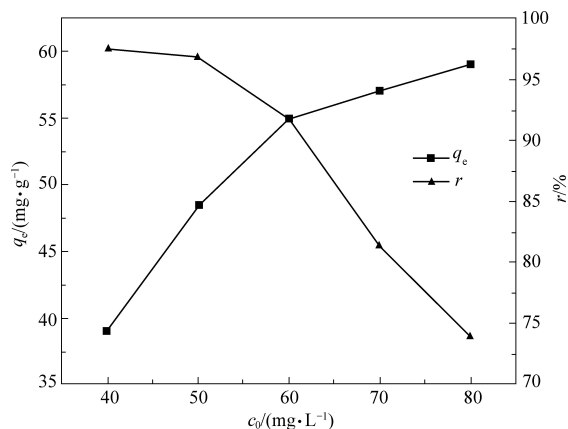


图7 初始浓度对 HAP@BC 吸附 Cu(II) 效果的影响

Fig.7 Effect of initial concentration on adsorption of Cu(II) on HAP@BC

从图 7 中可以看出, 随着初始浓度的增加, 吸附量在不断增大, 但去除率不断降低, 原因是 Cu(II) 初始浓度较低时, 吸附剂表面有相对较多的活性点位; 随着初始浓度逐渐提高, 液固二相的含量差异也就越来越大, 吸附的推动力逐渐增大,

从而引起了吸附量的增大^[26]。当 Cu(II) 初始浓度过高, 吸附量增加速率逐渐减慢, 主要是因为较高浓度的 Cu(II) 在与 HAP@BC 接触时迅速占据表面吸附位点, 在较短时间内达到吸附饱和, Cu(II) 需要竞争 HAP@BC 表面吸附点位, 因此吸附量的增加逐渐减慢。去除率快速下降的原因可能是随着 Cu(II) 初始浓度的提高, HAP@BC 表面吸附点位大多被占用, Cu(II) 的过剩导致去除率急剧降低。

为了进一步分析 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附机理, 采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 D-R 模型对吸附平衡数据进行分析, 其方程式见公式 (6)~公式 (10)。

Langmuir 模型:

$$q_e = Q \frac{k_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (6)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

D-R 模型:

$$q_e = q_m e^{-k_m \varepsilon^2} \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_{em}} \right) \quad (9)$$

$$E_s = \frac{1}{\sqrt{2k_d}} \quad (10)$$

式中: Q 为 Langmuir 饱和吸附量, mg/g; K_L 表示 Langmuir 吸附常数, L/mg; K_F 与 n 为 Freundlich 吸附特征系数; c_e 为平衡吸附浓度, mg/L。 q_m 为 D-R 模型最大吸附量, mg/g; k_d 为 D-R 等温吸附模型常数, mol²/J²; ε 为 Polanyi 吸附势, J/mol; c_{em} 为平衡吸附浓度, mol/L; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; E_s 为平均吸附自由能, kJ/mol。

拟合结果如图 8 所示, 具体参数见表 3。

由图表可知 Langmuir 模型的 R^2 比 Freundlich 模型的 R^2 更大, 达到了 0.958, 表明 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附过程更符合 Langmuir 模型, 同时也表明 Cu(II) 在 HAP@BC 材料表面的吸附过程倾向于单分子层吸附^[27]。由 Langmuir 模型得到的 HAP@BC 吸附 Cu(II) 的最大吸附量为 60.08 mg/g。

朱司航等^[28]以小麦秸秆为原料, 制备了羟基磷灰石改性生物炭, 用 Langmuir 模型计算得到生物炭改性材料对铜的最大吸附量为 57.01 mg/g, 与羟基磷灰石改性稻壳炭 HAP@BC 的吸附量接近。此外, n 的值为 9.09, 属于 1~10 的范围内, 表

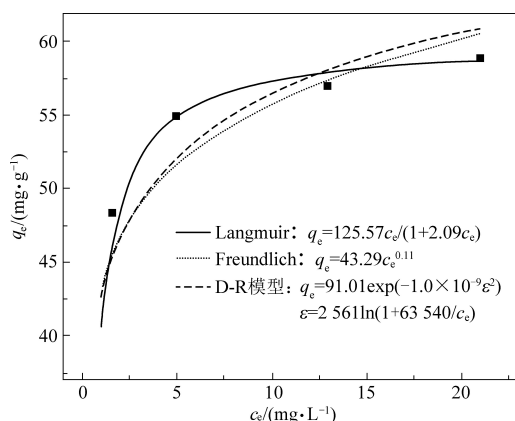


图 8 HAP@BC 吸附 Cu(II) 的等温线

Fig.8 Isotherms of Cu(II) adsorption on HAP@BC

表 3 HAP@BC 吸附 Cu(II) 的等温模型参数

Table 3 Isothermal model parameters of Cu(II) adsorption on HAP@BC

Langmuir		Freundlich		D-R 模型	
$Q/(mg \cdot g^{-1})$	60.08	n	9.09	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	91.01
$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	2.09	K_F	43.29	$E_s/(kJ \cdot mol^{-1})$	22.36
R^2	0.958	R^2	0.799	R^2	0.868

明材料表面结构不均匀, 活性位点呈指数分布且吸附过程较易进行。参数 K_F 是与吸附量有关的系数, 数值越大, 代表吸附能力越强。在此实验中 $K_F = 43.29$, 表明 HAP@BC 对 Cu(II) 具有较强的吸附能力。另外 D-R 模型通过拟合得到的系数 k_d 可以计算出平均吸附自由能 E_s 为 22.36 kJ/mol, 当 $E_s > 16$ kJ/mol, 主要体现该吸附过程为化学吸附过程^[29], 该结果也与动力学模型拟合分析结果一致。D-R 模型计算得到的最大吸附量大于 Langmuir 模型计算得到的最大吸附量, 这是由于 Langmuir 模型是基于单层吸附的, 吸附只发生在吸附剂的外表面。微孔填充理论是 D-R 模型假设吸附的理论基础, 吸附质会对吸附剂的孔隙进行填充, 对材料的最大吸附量进行分析对于研究材料的吸附性能具有关键性作用。所有模型均表现出较高的拟合程度, 表明 3 种模型均可用于描述吸附过程。吸附机理复杂, 包括单分子层化学吸附和非均匀表面吸附。

2.6 温度的影响

温度是影响重金属吸附效果的重要因素, 会影响材料对重金属的去除效果以及吸附特征^[30]。为探究反应温度对 HAP@BC 吸附 Cu(II) 性能的影响, 得到适宜的温度应用范围。实验在 5~45 °C, 初始 pH 为 5 条件下, 采用 1.0 g/L HAP@BC 吸附初始浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 废水, 吸附

平衡后残余 Cu(II) 废水浓度 c_e 及去除率 r 如图 9 所示。

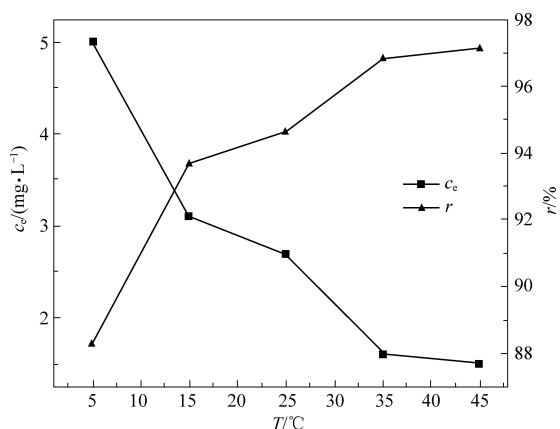


图9 温度对 HAP@BC 吸附 Cu(II) 效果的影响

Fig.9 Effect of temperature on adsorption of Cu(II) on HAP@BC

从图 9 中可以看出,随着温度的增高,Cu(II) 的剩余浓度 c_e 不断降低,去除率 r 不断升高。分析原因可能是随着温度的升高,HAP@BC 与 Cu(II) 的接触加速,二者接触的概率增加。根据平衡移动原理,升高温度,平衡会向减弱这种改变的方向移动,因此推断该吸附过程是一个吸热过程。为了进一步探究温度对吸附反应的影响,采用吸附热力学拟合分析不同温度条件下的吸附平衡数据,通过分析吸附热力学参数变化探究吸附机理,吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)、熵变(ΔS)可以通过公式(11)~(14)进行计算^[31]。

$$K_d = \rho_w \times \frac{q_e}{c_e} \quad (11)$$

$$\Delta G = -R \ln K_d \quad (12)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; c_e 为平衡浓度,mg/L; ρ_w 为水的密度,1 000 g/L; K_d 为平衡常数,L/mg; R 为气体摩尔常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; T 为热力学温度,K。

以 $1/T$ 为横坐标, $\ln K_d$ 为纵坐标作图,结果如图 10 所示,通过拟合曲线的斜率和截距求出 ΔH 和 ΔS 的值,见表 4。

从表 4 中结果可知, $\Delta G < 0$,表明该吸附过程是自发进行的,随着温度的不断升高,其绝对值随吸附温度的升高而增大,说明升高温度会加大反应过程的推动力有利于吸附过程的进行。 $\Delta H > 0$,

说明 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附过程是一个吸热过程,验证了图 9 中的实验现象,温度升高能够让吸附反应进行得更彻底。HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附过程中 ΔH 为 23.14 kJ/mol 在 20.9~418.4 kJ/mol 之间,说明吸附过程主要属于化学吸附^[32],吸附过程主要发生了离子交换反应与表面络合。 $\Delta S > 0$,说明 HAP@BC 吸附 Cu(II) 过程是一个熵增加的过程,前后体系的混乱度增大,固液界面的随机性增加^[33]。

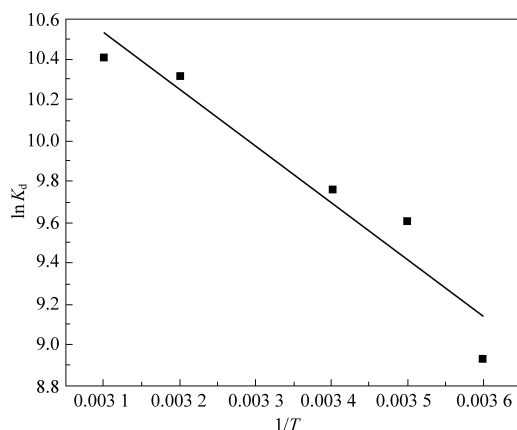


图10 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附热力学拟合曲线

Fig.10 Fitting curve of adsorption thermodynamics for the adsorption of Cu(II) on HAP@BC

表4 HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of the adsorption of Cu(II) on HAP@BC

T/K	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
278	-21.15		
288	-22.74		
298	-24.33	23.14	159.30
308	-25.92		
318	-27.52		

3 结 论

本研究中以稻谷壳为基础制备出新型吸附材料羟基磷灰石炭化稻谷壳(HAP@BC),探究其吸附 Cu(II) 的性能和作用机理,为防治铜离子污染提供了可借鉴依据。实验结果显示:HAP@BC 对 Cu(II) 有良好的吸附性能,在 35 °C、初始 pH 为 5 的条件下,采用 1.0 g/L HAP@BC 吸附初始浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 废水,Cu(II) 残余浓度为 1.6 mg/L,去除率达到 96.80%。

HAP@BC 对 Cu(II) 的吸附过程更符合伪二级吸附动力学模型,吸附过程受多个限速步骤影

响,吸附作用机理更偏向于化学吸附。Langmuir 等温吸附模型可以很好地描述吸附过程,吸附过程为单分子层吸附。热力学结果显示该吸附过程是一个自发性的吸热过程,升高温度有利于吸附的进行。

参考文献

- [1] 裘莲. 氧化锰-大孔生物炭复合材料的研制及其高效去除水中 Cu(II) 和 Sb(III) 的特性研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020: 1-5.
- [2] 刘金桥. 玉米秸秆制备多孔碳用于电化学吸附水中的铜离子 [D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2021: 1-3.
- [3] Rosskopfova O, Galambos M, Ometakova J, et al. Study of sorption processes of copper on synthetic hydroxyapatite [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 293 (2): 641-647.
- [4] Rabindra B, Seung H. Micellar enhanced ultrafiltration and activated carbon fibre hybrid processes for copper removal from wastewater [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, 24 (2): 239-245.
- [5] Burns A D, Abbasi P, Dreisinger D B. Uranous sulfate precipitation as a novel hydrometallurgical process for uranium purification [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 163: 49-54.
- [6] Moghbeli M R, Khajeh A, Alikhani M. Nanosilica reinforced ion-exchange poly HIPE type membrane for removal of nickel ions: Preparation, characterization and adsorption studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 552-562.
- [7] 黄海金, 邹如意, 宋继明. 电化学法处理含铜废水的实验研究 [J]. *沈阳师范大学学报 (自然科学版)*, 2011, 29 (3): 425-427.
HUANG Haijin, ZOU Ruyi, SONG Jiming. Experimental study on electrochemical treatment of copper-containing wastewater [J]. *Journal of Shenyang Normal University (Natural Science Edition)*, 2011, 29 (3): 425-427.
- [8] 郭丹丹. 生物炭和改性生物炭对重金属 Pb(II)、Cd(II) 的吸附性能研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2020: 2.
- [9] Rajapaksha A U, Chen S S, Tsang D C W, et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification [J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 276-291.
- [10] Yang Z, Zhang, C. Adsorption/desorption behavior of protein on nanosized hydroxyapatite coatings: A quartz crystal microbalance study [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 4569-4574.
- [11] Zhu Z, Li L, Zhang H. Adsorption of lead and cadmium on Ca-deficient hydroxyapatite [J]. *Separation Science and Technology*, 2010, 45: 262-268.
- [12] Yang X. Experimental study on removal of Cu(II) in water by nano-modified hydroxyapatite [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 2022: 1-10.
- [13] Zou C, Guan K, Nie F, et al. Preparation optimization of hydroxyapatite - modified carbonized rice husk and its adsorption property for Cr(VI) ions [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2022, 271: 192-205.
- [14] Chen Y, Li M, Li Y, et al. Hydroxyapatite modified sludge-based biochar for the adsorption of Cu(II) and Cd²⁺: Adsorption behavior and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 321 (8): 124413.
- [15] 杜爽, 和诗亮, 孙玉兰, 等. 针铁矿对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. *当代化工*, 2020, 49 (2): 353-356.
DU Shuang, HE Shiliang, SUN Yulan, et al. Study on adsorption performance of goethite for methylene blue [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020, 49 (2): 353-356.
- [16] 李丽. 负载纳米羟基铁生物炭对废水中 Cd(II) 的吸附性能研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2021: 32-33.
- [17] Zhou X, Zhou J, Liu Y, et al. Preparation of iminodiacetic acid - modified magnetic biochar by carbonization, magnetization and functional modification for Cd(II) removal in water [J]. *Fuel*, 2018, 233: 469-479.
- [18] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 生物炭负载纳米羟基磷灰石复合材料的制备及对铅离子的吸附特性 [J]. *化工进展*, 2018, 37 (9): 3492-3501.
ZHANG Lianke, WANG Yang, WANG Weida, et al. Preparation of biochar-loaded nano-hydroxyapatite composites and adsorption characteristics of lead ions [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37 (9): 3492-3501.
- [19] Liao D, Wei Z, Li X, et al. Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177: 126.
- [20] Wei W, Xuan H, Mza B, et al. Macromolecular humic acid modified nano-hydroxyapatite for simultaneous removal of Cu(II) and methylene blue from aqueous solution: Experimental design and adsorption study [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150: 849-860.
- [21] Senturk H B, Ozdes D, Gundogdu A, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172 (1): 353-362.
- [22] 杨奇亮, 吴平霄. 改性多孔生物炭的制备及其对水中四环素的吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39 (12): 3973-3984.
YANG Qiliang, WU Pingxiao. Preparation of modified porous biochar and its adsorption performance on tetracycline in water [J]. *Journal of Environmental Science*, 2019, 39 (12): 3973-3984.
- [23] Liu Z, Zhang F S. Removal of copper(II) and phenol from aqueous solution using porous carbons derived from hydrothermal chars [J]. *Desalination*, 2011, 267 (1): 101-106.
- [24] 杨康, 许艳红, 刘佳梁, 等. 水稻秸秆生物炭对水中 Cd²⁺ 的吸附性能 [J]. *北华大学学报 (自然科学版)*, 2021, 22 (5): 695-700.

- YANG Kang, XU Yanhong, LIU Jialiang, et al. Adsorption performance of rice straw biochar on Cd^{2+} in water [J]. Journal of Beihua University (Natural Science Edition), 2021, 22 (5): 695-700.
- [25] Zhou X, Zhou J, Liu Y, et al. Preparation of iminodiacetic acid-modified magnetic biochar by carbonization, magnetization and functional modification for $\text{Cd}(\text{II})$ removal in water [J]. Fuel, 2018, 233: 469-479.
- [26] 张妍杰, 王欢, 蔡玉福, 等. 改性柚子皮生物炭吸附亚甲基蓝性能研究 [J]. 化学试剂, 2022, 44 (6): 822-827.
- ZHANG Yanjie, WANG Huan, CAI Yufu, et al. Study on the adsorption of methylene blue by modified pomelo peel biochar [J]. Chemical Reagents, 2022, 44 (6): 822-827.
- [27] Liang X, Wei G, Xiong J, et al. Adsorption isotherm, mechanism, and geometry of $\text{Pb}(\text{II})$ on magnetites substituted with transition metals [J]. Chemical Geology, 2017, 470: 132-140.
- [28] 朱司航, 赵晶晶, 楚龙港, 等. 纳米羟基磷灰石改性生物炭对铜的吸附性能研究 [J]. 农业环境科学学报, 2017, 36 (10): 2092-2098.
- ZHU Sihang, ZHAO Jingjing, CHU Longgang, et al. Study on adsorption performance of nano-hydroxyapatite modified biochar on copper [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36 (10): 2092-2098.
- [29] Cantuaria M L, Neto A F D A, Nascimento E S, et al. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: Complete batch system evaluation [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112 (9): 1112-1121.
- [30] 王鑫宇, 张曦, 孟海波, 等. 温度对生物炭吸附重金属特性的影响研究 [J]. 中国农业科技导报, 2021, 23 (2): 150-158.
- WANG Xinyu, ZHANG Xi, MENG Haibo, et al. Study on the effect of temperature on characteristics of biochar adsorption of heavy metals [J]. China Journal of Agricultural Science and Technology, 2021, 23 (2): 150-158.
- [31] Chen H, Chen Q S, Huang B, et al. High-potential use of L-Cysh modified bentonite for efficient removal of $\text{U}(\text{VI})$ from aqueous solution [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 316 (1): 71-80.
- [32] 邹成龙. 磁性膨润土材料制备及吸附重金属离子与再生研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2019: 59.
- [33] Yu R B, Wang S D, Wang D, et al. Removal of Cd^{2+} from aqueous solution with carbon modified aluminum-pillared montmorillonite [J]. Catalysis Today, 2008, 139 (1-2): 135-139.