

果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附性能

郭丰艳¹, 刘 迎², 金昌磊¹

(1. 唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000; 2. 石家庄学院 化工学院, 石家庄 050035)

摘要:以木屑为原料, 高温热解制备生物炭。以聚乙烯醇为粘结剂, 采用混合法将生物炭与果胶复合, 并负载磁性, 经烘干定型制备果胶包覆的磁性生物炭材料(果胶 @生物炭- Fe_3O_4)。采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)及 N_2 吸附-脱附(BET)等方法对果胶 @生物炭- Fe_3O_4 进行表征, 结合吸附实验分析其对 Cu^{2+} 的吸附特性。结果表明, 当生物炭、果胶、 Fe_3O_4 质量比为 5 : 1 : 1, 溶液 pH 值为 6, 吸附 24 h, 果胶 @生物炭- Fe_3O_4 对 Cu^{2+} 吸附效果最好; 二级动力学方程能较好地描述果胶 @生物炭- Fe_3O_4 对 Cu^{2+} 的吸附过程, Freundlich 模型能较好地拟合其吸附行为; SEM 结果显示该材料具有不规则的孔隙结构; XRD 分析显示纳米 Fe_3O_4 是其主要的晶体结构; BET 测得其比表面积为 $25.654 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 20.18 nm。

关键词: 果胶; 生物炭; Fe_3O_4 ; Cu^{2+} ; 吸附性能

中图分类号: X703; O647.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2020)06-0024-07

DOI: 10.16160/j.cnki.tsxyxb.2020.06.006

Making of Pectin @ Biochar Fe_3O_4 and Its Adsorption Property for Cu^{2+}

GUO Feng-yan¹, LIU Ying², JIN Chang-lei¹

(1. Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China;

2. School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: Sawdust is used as a raw material to make biochar by pyrolysis. With polyvinyl alcohol as binder, biochar and pectin are compounded by mixing method. After magnetizing and drying treatment, the magnetic biochar covered by pectin(Pectin @ Biochar Fe_3O_4) is obtained. Then it is characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and N_2 adsorption-desorption (BET). The adsorption property for Cu^{2+} is analyzed based on the adsorption experiment. The results show that: The adsorption effect of Pectin @ Biochar Fe_3O_4 can reach its best with the mass ratio of biochar, pectin and Fe_3O_4 being 5 : 1 : 1, pH being 6, and adsorption time being 24 hours; The adsorption process can be well described by second-order kinetic equation and the adsorption behavior can be well fitted by Freundlich model; SEM results show that Pectin @ Biochar Fe_3O_4 has irregular pore structures, and XRD analysis reveals that nano Fe_3O_4 is the main crystal structure; Its specific surface area is $25.654 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and the average pore diameter is 20.18 nm by BET test.

Key Words: pectin; biochar; Fe_3O_4 ; Cu^{2+} ; adsorption property

基金项目: 唐山市科技计划项目(17130253a); 2020 年河北省高等学校科学技术研究指导项目(Z2020130)

作者简介: 郭丰艳(1981—), 女, 河北唐山人, 讲师, 硕士, 主要从事生物炭的改性及应用研究。

铜是人体健康必不可少的微量元素,对血液、免疫系统、中枢系统有着重要的影响,对皮肤、骨骼组织及脑、心、肝等脏器的发育也起着重要的作用。但人体内铜含量过多,可引起高血压、冠心病、动脉硬化等诸多不良后果^[1]。随着工业废水和生活污水的大量排放,水体中重金属如铜离子含量不断增多,若不进行有效处理,会对环境和人体健康产生严重危害,因此,除去水体中多余的铜离子十分必要。

果胶是植物细胞壁上的一种多糖物质,具有廉价易得、生物相容性好、可被生物降解等优点^[2],其链节上含有大量的-COOH、-OH等活性基团^[3],可与金属离子发生作用,如果胶改性的Fe₃O₄纳米颗粒用于吸附游离的重金属离子^[4]。生物炭因具有比表面积大、孔隙结构丰富、热稳定性好等特性^[5-6],对水中的重金属及有机污染物有较好的去除效果。由于生物炭的吸附行为受比表面积大小、表面官能团的种类和数量的影响,因此,近年来生物炭的改性处理得到了广泛的研究。如Yang Bei等^[7]通过四种不同的方法采用LaFeO₃对稻草生物炭进行功能化处理,又如Zhang Yaping等^[8]利用硝化和胺化相结合的方法将-NH₂引入到稻草生物炭表面,再如笔者^[9]利用羧甲基纤维素钠包覆生物炭并负磁等。然而,目前生物炭的改性研究尚处于实验研究阶段,且步骤相对复杂,不太适合改性产物的批量生产。因此,本研究以聚乙烯醇作为粘结剂,采用混合法,利用果胶包覆生物炭并负磁制备一种新型的复合材料,用于模拟水体中对Cu²⁺的吸附。此制备方法简单,有望用于大规模生产。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TAS-990原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);SX-4-10马弗炉(北京永光明有限公司);BGZ-30型程序控温烘箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂);SHA-C水浴恒温振荡器(常州国华仪器有限公司);pHSJ-3H型pH计(上海精密科学仪器有限公司);PG-328B型电子天平(上海精密科学仪器

有限公司);EVO18型扫描电子显微镜(德国蔡司公司);D8 Advance X射线衍射仪(德国布鲁克公司);SSA-4300孔径比表面积分析仪(北京彼奥德电子技术有限公司)。

木屑(来自石家庄地区的农村);盐酸(分析纯,天津市振兴化工试剂酸厂);氨水(分析纯,永飞化工厂);六水合氯化铁(分析纯,天津市光复科技发展有限公司);六水合硫酸亚铁铵(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);果胶(分析纯,北京梦怡典生物科技有限公司);聚乙烯醇(分析纯,天津市光复精细化工研究所);五水合硫酸铜(优级纯,天津市光复科技发展有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 生物炭的制备

先将木屑样品清洗,烘干,粉碎,过筛,然后放入坩埚内,在马弗炉中500℃热解3h。冷却至室温后取出,将所得的热解产物用一定浓度的盐酸清洗3次,再用去离子水冲洗至中性。过滤,收集滤纸上的固体,再经烘干,即得木屑生物炭。

1.2.2 Fe₃O₄纳米颗粒的制备

Fe₃O₄纳米颗粒由共沉淀法合成^[10]。

1.2.3 果胶@生物炭-Fe₃O₄复合材料的制备

固定生物炭与纳米Fe₃O₄质量比为5:1,按生物炭与果胶质量比为2:1~15:1称取生物炭、纳米Fe₃O₄和果胶。取生物炭、Fe₃O₄放于少量去离子水中,超声分散30min。将一定量果胶加入到适量6%聚乙烯醇溶液中,搅拌使其混合。将上述物质混合后充分搅拌,水浴加热至50℃反应2h。反应结束后,将其挤压成直径约为2mm的小颗粒,最后经120℃烘干1h,制得复合材料果胶@生物炭-Fe₃O₄。

1.2.4 吸附性能研究

(1)生物炭与果胶质量比对Cu²⁺吸附量的影响

取50mL 30mg·L⁻¹Cu²⁺溶液若干份,分别投加0.2g不同配比的果胶@生物炭-Fe₃O₄,将其密封后放入恒温振荡器内,于室温、溶液pH值为6、转速为100r·min⁻¹的条

件下振荡吸附 24 h。待吸附平衡后,磁分离,用原子吸收分光光度法^[11]测定吸附后残液中 Cu^{2+} 浓度,计算吸附量(见式 1),得出最佳配比。后续实验选用最佳配比制得的材料进行性能研究。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为吸附前溶液中 Cu^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附后残液中 Cu^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L ; m 为吸附材料用量, g 。

(2) 吸附等温线研究

准确称取 0.2 g 果胶 @生物炭- Fe_3O_4 加入到一系列 50 mL 浓度为 10~90 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液中,调节溶液 pH 值为 6,在室温下,将其密封后放入恒温振荡器内以转速为 100 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡吸附 24 h,测定吸附后残液中 Cu^{2+} 浓度,计算吸附量。

(3) 吸附动力学研究

取 50 mL 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 溶液若干份,加入 0.2 g 果胶 @生物炭- Fe_3O_4 ,密封后放入恒温振荡器内,于室温、溶液 pH 值为 6 的条件下振荡吸附 2 h, 3 h, 5 h, 12 h, 17 h, 24 h, 40 h, 48 h, 测定吸附后残液中 Cu^{2+} 浓度,计算吸附量。

(4) 溶液 pH 值对 Cu^{2+} 吸附量的影响

取 50 mL 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 溶液若干份,分别调节溶液 pH 值为 2~8,加入 0.2 g 果胶 @生物炭- Fe_3O_4 ,密封后放入恒温振荡器内,于室温条件下振荡吸附 24 h,测定吸附后残液中 Cu^{2+} 浓度,计算吸附量。

以上每组均做平行实验 3 组。

2 结果与讨论

2.1 生物炭与果胶质量比对 Cu^{2+} 吸附量的影响结果

生物炭与果胶质量比对 Cu^{2+} 吸附量的影响结果如表 1 所示。由表 1 可知,随着生物炭与果胶的质量比增加,果胶 @生物炭- Fe_3O_4 对 Cu^{2+} 的吸附量出现了先增大后减小的趋势。当生物炭与果胶质量比为 5 : 1 时, Cu^{2+} 吸附量最高,为 3.23 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,后续实验均采用该质量比制得的果胶 @生物炭- Fe_3O_4 。

表 1 生物炭与果胶质量比对 Cu^{2+} 吸附量的影响

生物炭与果胶质量比	吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
2 : 1	2.37
3 : 1	2.50
5 : 1	3.23
10 : 1	2.10
15 : 1	1.93

2.2 吸附等温线

图 1 为果胶 @生物炭- Fe_3O_4 吸附 Cu^{2+} 的吸附等温线。由图 1 可知,随着体系中 Cu^{2+} 平衡浓度的增加,果胶 @生物炭- Fe_3O_4 对 Cu^{2+} 的平衡吸附量也随之增加。初始时吸附量增加较快,这是由于溶液浓度的增加为其吸附 Cu^{2+} 提供了驱动力^[12],使得 Cu^{2+} 更易接近材料表面上的活性位而被吸附。为进一步探索吸附机理,采用 Freundlich(式 2)和 Langmuir(式 3)两种吸附模型对图 1 中吸附平衡数据进行拟合,结果见图 1 中的曲线,拟合参数见表 2。从中可知, Freundlich 方程能更好地拟合果胶 @生物炭- Fe_3O_4 表面对 Cu^{2+} 的吸附行为(R^2 为 0.991)。说明该材料表面不均匀,吸附 Cu^{2+} 的位点不相同,其对 Cu^{2+} 的吸附可能主要为多层非均相吸附。另外,本实验 Freundlich 方程中的 $1/n$ 为 0.5,于 0.1~1 范围内,表明 Cu^{2+} 很容易被吸附到该材料上。

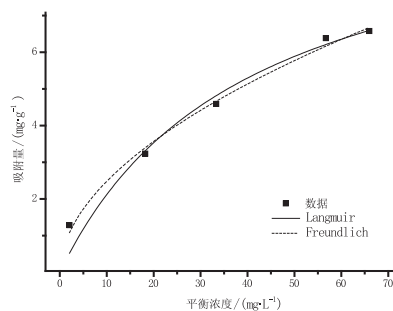


图 1 果胶 @生物炭- Fe_3O_4 吸附 Cu^{2+} 的吸附等温线

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_m 为理论最大平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为溶液平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附常数,

$\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$; n 为与吸附强度有关的经验常数; K_L 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

表 2 果胶@生物炭-Fe₃O₄ 吸附 Cu²⁺ 的 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温方程参数

Freundlich			Langmuir		
$K_F/(\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
0.741	1.905	0.991	10.591	0.025	0.955

2.3 吸附动力学

图 2 为果胶@生物炭-Fe₃O₄ 吸附 Cu²⁺ 的吸附动力学曲线。由图 2 可知,随着吸附时间的延长,果胶@生物炭-Fe₃O₄ 对 Cu²⁺ 的吸附量逐渐增大,后趋于平缓。当吸附时间为 24 h 时基本达到了平衡。

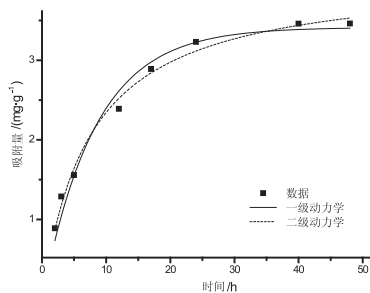


图 2 果胶@生物炭-Fe₃O₄ 吸附 Cu²⁺ 的吸附动力学曲线

为了更好地描述该材料对溶液中 Cu²⁺ 的吸附行为,采用一级动力学方程(式 4)、二级动力学方程(式 5)对实验数据进行拟合。

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q), \quad (4)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2. \quad (5)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为反应时间, h ; q 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为一级动力学的速率常数, h^{-1} ; K_2 为二级动力学的速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

果胶@生物炭-Fe₃O₄ 吸附 Cu²⁺ 的吸附动力学的拟合结果见图 2 中曲线,拟合参数见表 3。从中可知,二级动力学方程的拟合结果(R^2 为 0.991)优于一级动力学方程。表明,该材料吸附 Cu²⁺ 遵循二级动力学模型,吸附速率受化学吸附影响,其吸附过程主要由化学吸附机制控制。

表 3 果胶@生物炭-Fe₃O₄ 吸附 Cu²⁺ 的一级、二级动力学参数

一级动力学			二级动力学		
$K_1/(\text{h}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
0.121	3.413	0.976	0.033	4.073	0.991

2.4 溶液 pH 值对 Cu²⁺ 吸附量的影响

室温下,溶液初始 pH 值对果胶@生物炭-Fe₃O₄ 吸附 Cu²⁺ 的影响结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着溶液 pH 值的增加,果胶@生物炭-Fe₃O₄ 对 Cu²⁺ 的吸附量出现了先增大后减小的规律。分析认为,在较低 pH 值的环境下,生物炭表面存在着 H⁺ 和 Cu²⁺ 对吸附位点的竞争,同时,果胶分子的 -COO- 多以 -COOH 形式存在,使得 Cu²⁺ 在材料表面的吸附量较低。而随着 pH 值的逐渐增加,果胶@生物炭-Fe₃O₄ 表面的负电荷密度增大,与 Cu²⁺ 之间的静电吸引力增强,使得 Cu²⁺ 的吸附量有所增加。由氢氧化铜的离子积可计算出,当溶液 pH 值高于 5.75 时,会产生氢氧化铜沉淀^[13]。实验结果也证实了这一点,显示 pH 值为 6 时,

该材料对 Cu²⁺ 的吸附量最高, $\text{pH} > 6$ 时,吸附量迅速下降。故并不是 pH 值越高越有利于果胶@生物炭-Fe₃O₄ 对 Cu²⁺ 的吸附。

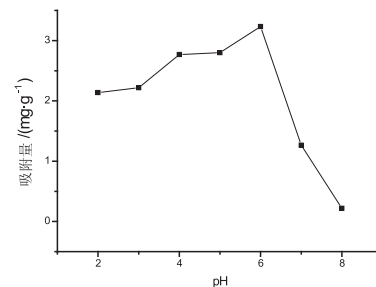


图 3 溶液 pH 值对 Cu²⁺ 吸附量的影响

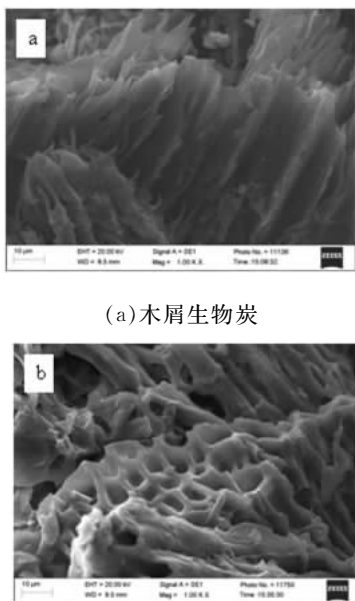
综上所述, Cu²⁺ 在果胶@生物炭-Fe₃O₄ 表面的吸附受化学吸附作用控制。推测 Cu²⁺ 在其表面的吸附机理主要是 Cu²⁺ 与生物炭、Fe₃O₄ 表面官能团如 -OH 之间发生的化学交联

作用^[14], Cu^{2+} 与果胶组成中半乳糖醛酸上的 H^+ 发生的离子交换^[15-16], 以及在材料表面沉积而发生的物理吸附等^[17]。

2.5 果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的表征

2.5.1 SEM 分析

图 4 为木屑生物炭和果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的 SEM 图。由图 4 可知, 木屑生物炭表面有细小且较为规则的孔隙结构, 使其比表面积较大, 利于对金属离子的吸附。果胶 @生物炭- Fe_3O_4 表面同样存在明显的孔隙结构, 略有不规则, 且在部分孔隙的纵向断裂处或孔口处附着着一定量的“粘合物”, 这可能是制备过程中添加的果胶与少量聚乙烯醇包覆、粘结在生物炭表面引起的。



(a) 木屑生物炭

(b) 果胶 @生物炭- Fe_3O_4

图 4 木屑生物炭和果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的 SEM 图

2.5.2 XRD 分析

图 5 为木屑生物炭和果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的 XRD 谱图。木屑生物炭在 $2\theta=24^\circ$ 附近呈现了一个较宽的馒头峰, 说明其结晶度较低, 推测为木屑经炭化逐渐形成的类石墨化结构^[18-19]。果胶 @生物炭- Fe_3O_4 在 20° 附近也出现了馒头峰, 表明在该材料中也存在类石墨化结构。同时, 在 $2\theta=30.2^\circ, 35.5^\circ, 43.0^\circ, 53.2^\circ, 57.1^\circ, 62.9^\circ$ 处出现了衍射峰, 为 Fe_3O_4 的特征峰, 分

别对应 (220)(311)(400)(422)(511)(440) 晶面位置^[20], 说明该材料制备过程未改变 Fe_3O_4 的晶型结构。

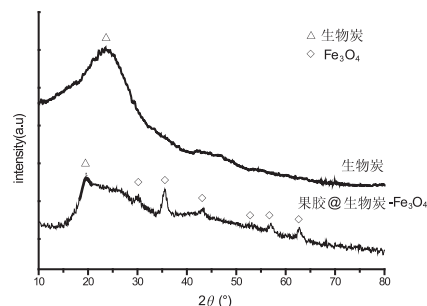


图 5 木屑生物炭和果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的 XRD 谱图

2.5.3 BET 分析

图 6 为果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的 N_2 吸附-脱附等温线, 符合 IUPAC 分类中的 II 型等温线, 是孔性介质表面发生多层吸附的典型情况。其脱附曲线与吸附曲线没有重合, 而是出现了明显的滞后现象, 在相对压强 (P/P_0) 减少为 0.25 (<0.3) 时仍有少量 N_2 未脱附, 表明脱附滞后不是由毛细凝聚现象产生的, 可能是由于吸附导致该材料中的层状结构间距变大, 原来 N_2 不能进入的细孔也发生了吸附作用, 此类间距约为分子直径的几倍, 与微孔相近, 进入到层间的 N_2 分子很难脱离, 所以曲线在压力很低时也不能发生闭合^[21-23]。结合果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的比表面积和孔结构参数 (见表 4)、孔径分布曲线 (见图 7) 可知, 平均孔径为 20.18 nm, 曲线在孔直径 3 nm 附近出现峰值, 推断其可能以中孔为主, 存在少量微孔和大孔。

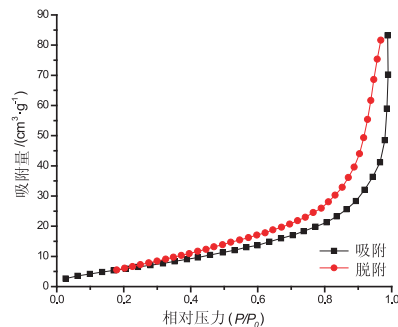
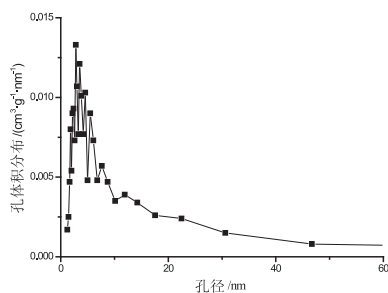


图 6 果胶 @生物炭- Fe_3O_4 的 N_2 吸附-脱附等温线

表4 果胶@生物炭-Fe₃O₄的BET数据

BET/(m ² · g ⁻¹)	平均孔径/nm	总孔容/(cm ³ · g ⁻¹)
25.654	20.18	0.130

图7 果胶@生物炭-Fe₃O₄的孔径分布曲线

3 结论

以生物炭、果胶、纳米 Fe₃O₄ 为原料,聚乙烯醇为粘结剂,采用混合法制备了果胶@生物炭-Fe₃O₄。当吸附条件相同时,以生物炭、果胶、纳米 Fe₃O₄ 质量比为 5 : 1 : 1 制备的材料对 Cu²⁺ 的吸附效果最好。研究表明,Freundlich 方程能更好地拟合果胶@生物炭-Fe₃O₄ 表面对 Cu²⁺ 的吸附行为,其对 Cu²⁺ 的吸附可能主要为多层非均相吸附;二级动力学方程对该材料吸附 Cu²⁺ 具有较好的拟合度,其吸附过程主要是由化学吸附机制控制;Cu²⁺ 在果胶@生物炭-Fe₃O₄ 表面被吸附的原因主要是由于 Cu²⁺ 与该材料中的生物炭和 Fe₃O₄ 表面官能团之间发生化学作用、与果胶组成中半乳糖醛酸上的 H⁺ 发生离子交换以及在材料表面发生物理吸附等。

经 XRD 结果表明,果胶@生物炭-Fe₃O₄ 具有 Fe₃O₄ 晶体的特征峰。SEM 分析表明,该材料表面存在明显的孔隙结构,在部分孔隙的纵向断裂处附着着一定量的“粘合物”。同时,比表面积分析仪测试结果也表明,该材料内部含有丰富的中孔等孔隙结构,测得其比表面积为 25.654 m² · g⁻¹,平均孔径为 20.18 nm。

参考文献:

[1] 王夏芳. 铜离子对环境危害现状及对策研究[J]. 国土与自然资源研究, 2015(1): 55 - 57.

[2] 刘义武,刘岚,王碧,等. 果胶磁性微球的制备及其对 Mn(II) 及 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 168 - 179.

[3] 谢明勇,李精,聂少平. 果胶研究与应用进展[J]. 中国食品学报, 2013, 13(8): 1 - 14.

[4] RAKHSHAE R, GIAHI M, POURAHMAD A. Removal of methyl orange from aqueous solution by Azolla filiculoides: synthesis of Fe₃O₄ nano-particles and its surface modification by the extracted pectin of Azolla[J]. Chinese Chemical Letters, 2011, 22(4): 501 - 504.

[5] 郭丰艳,邵俊,崔彦杰. 蚓粪生物炭的制备、氧化处理及表征[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(21): 163 - 167.

[6] 马洁晨,汪新亮,张学胜,等. 不同热解温度龙虾壳生物炭特征及对 Zn²⁺ 的吸附机制[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(7): 900 - 908.

[7] YANG B, FENG Y F, YU Y L, et al. Lanthanum ferrite nanoparticles modification onto biochar: derivation from four different methods and high performance for phosphate adsorption[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(21): 22010 - 22020.

[8] ZHANG Y P, YUE X P, XU W W, et al. Amino modification of rice straw-derived biochar for enhancing its cadmium (II) ions adsorption from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120783.

[9] 郭丰艳. CMC-Fe₃O₄-PSB 复合材料制备及吸附性能研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(4): 20 - 23.

[10] 汪婷,高滢,金晓英,等. 纳米四氧化三铁同步去除水中的 Pb(II) 和 Cr(III) 离子[J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3476 - 3482.

[11] 全国海湖盐标准化中心. 制盐工业通用试验方法 铜离子的测定(原子吸收分光光度法): GB/T20675-2006[S]. 北京: 中国标

- 准出版社, 2007.
- [12] 王家宏, 雷思莉. 磺酸基改性磁性吸附剂去除水中的 $\text{Cu}(\text{II})$ [J]. 环境化学, 2019, 38(8): 1-8.
- [13] 王喜洋. 果胶修饰的磁性纳米材料吸附剂的制备及其去除重金属的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [14] 曹向宇, 李垒, 陈灏. 羧甲基纤维素/ Fe_3O_4 复合纳米磁性材料的制备、表征及吸附性能的研究[J]. 化学学报, 2010, 68(15): 1461-1466.
- [15] GÉRENTE C, MESNIL P C D, ANDRÈS Y, et al. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach[J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, 46(2): 135-144.
- [16] LIANG S, GUO X Y, FENG N C, et al. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1): 756-762.
- [17] 刘延湘, 黄彪, 张丽. 花生壳生物炭对水中重金属 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(13): 81-85.
- [18] 余峻峰, 陈培荣, 俞志敏, 等. KOH 活化木屑生物炭制备活性炭及其表征[J]. 应用化学, 2013, 30(9): 1017-1022.
- [19] 赵涛, 蒋成爱, 丘锦荣, 等. 皇竹草生物炭对水中磺胺类抗生素吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(4): 56-65.
- [20] 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.
- [21] 叶协锋, 于晓娜, 周涵君, 等. 不同秸秆生物炭的孔隙结构及其差异[J]. 生物质化学工程, 2019, 53(2): 41-46.
- [22] 安增莉. 生物炭的制备及其对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附特性研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2011.
- [23] 近藤精一, 石川达夫, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006: 96.

(责任编辑: 李秀荣)

(上接第 5 页)

- [4] OLSSON T, HAAGE M, KIHLMAN H, et al. Cost-efficient drilling using industrial robots with high-bandwidth force feedback[J]. Robotics & Computer Integrated Manufacturing, 2010, 26(1): 24-38.
- [5] LIANG J, BI S S. Design and experimental study of an end effector for robotic drilling[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 50: 399-407.
- [6] 牛军燕, 顾寄南. 基于 PLC 的自动换刀系统研究[J]. 制造业自动化, 2010, 32(6): 35-36.
- [7] 王蕊, 张孝元, 高昆, 等. 基于 PLC 的刀库自动换刀控制系统设计[J]. 电子技术与软件工程, 2018(13): 110-111.
- [8] 刘媛媛. FANUC 斗笠式刀库换刀的控制与实现[J]. 机械工程与自动化, 2018(4): 163-164.
- [9] PIGAN R. 西门子 PROFINET 工业通信指南[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2007: 25-38.
- [10] 林燕文, 李曙生. 工业机器人应用基础——基于 KUKA 机器人[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2016: 192-195.
- [11] 郭磊, 王培光, 宗晓萍. 基于 KUKA 机器人的 PROFINET 协议通讯分析[J]. 电子世界, 2017(6): 113-114.
- [12] 李维臣, 沙伟, 孙德志, 等. KUKA 机器人在 840D 刀库管理中的应用研究[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2019(2): 150-153.

(责任编辑: 夏玉玲)