改性生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附研究

包　坤[a,b]，王培若[a]，刘艳娟[a,b]

（唐山学院 a. 新材料与化学工程学院，b. 唐山市水环境生态修复技术重点实验室，河北 唐山 063000）

摘要：研究以玉米秸秆为原料制备生物质活性炭，并分别进行 NaOH 和 HNO_3 改性。考察三种生物质活性炭的用量和粒径、水溶液 pH 值和吸附时间对水溶液中 Cu^{2+} 吸附性能的影响，并对其等温吸附特征、吸附动力学和吸附热力学进行研究。结果表明：当 0.15～0.30 mm 的生物质活性炭投加量为 0.30 g，pH 值为 6.0 时，对溶液中 Cu^{2+} 具有很好的去除率，在 360 min 时达到吸附平衡；吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 模型以及准二级动力学方程，且热力学参数 $\Delta G^0<0$，ΔH^0 和 $\Delta S^0>0$，为自发的、吸热的和熵增的过程，对水溶液中 Cu^{2+} 均具有较好的亲和力；相同条件下，三种生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附效果表现为：NaOH 改性＞HNO_3 改性＞未改性。

关键词：生物质活性炭；吸附性能；NaOH 改性；HNO_3 改性；Cu^{2+}

中图分类号：O647.33　**文献标志码**：A　**文章编号**：1672－349X(2022)06－0041－08

DOI：10.16160/j.cnki.tsxyxb.2022.06.007

Adsorption of Cu^{2+} in Aqueous Solution by Modified Biomass Activated Carbon

BAO Kun[a,b], WANG Pei-ruo[a], LIU Yan-juan[a,b]

(a. School of New Materials and Chemical Engineering, b. Tangshan Key Lab of Water Environment Ecological Restoration Technology, Tangshan University, Tangshan 063000, China)

Abstract: In this study, biomass activated carbon was prepared from corn stalks and modified with NaOH and HNO_3 respectively. The adsorption effects of the dosage, particle size, pH and adsorption time of the three biomass activated carbons on the adsorption performance to Cu^{2+} in the aqueous solution were studied, and the isotherm adsorption characteristics, adsorption kinetics and thermodynamics were also studied. The results show that when the dosage of 0.15～0.30 mm biomass activated carbon is 0.30 g and the pH is 6.0, the carbon has a good adsorption effect on Cu^{2+}, and the adsorption reaches equilibrium at 360 min. The adsorption process conforms to the Langmuir and Freundlich model and pseudo-second-order kinetic equation, with the thermodynamic parameters $\Delta G^0<0$, ΔH^0 and $\Delta S^0>0$, which is a spontaneous, endothermic, and entropy-increasing process, where both have good affinity for Cu^{2+} in aqueous solution. Under the same conditions, the adsorption effects of the three biomass activated carbons on Cu^{2+} shows that: NaOH modified biomass activated carbon＞HNO_3 modified biomass activated carbon ＞ unmodified biomass activated carbon.

Key Words: biomass activated carbon; absorption performance; NaOH modification; HNO_3 modification; Cu^{2+}

作者简介：包坤(1984－)，男，内蒙古通辽人，讲师，博士，研究方向为污染物环境行为与效应。

0 引言

重金属进入水环境中,会对生态环境产生持续的危害,并对社会经济产生重大影响。根据不完全数据统计,重金属污染每年给我国带来的直接经济损失高达 200 亿元[1]。同时,重金属通过生物链的作用会对人体造成很大的伤害,因此,对水体中的重金属污染进行治理在我国很受重视。目前,生物质活性炭吸附法是污水重金属处理中比较常用的方法,该方法操作便捷,性价比高,且处理效果好[2]。生物质活性炭是指利用农业废弃物(果壳、秸秆、木材等)和工业废弃物(如污泥)等制备而成的一种活性炭[3]。然而未改性的生物质活性炭的可选择性较差且吸附容量较小,因此,对改性生物质活性炭进行研究成为必然趋势。通过对生物质活性炭进行改性处理,可以有效扩大生物质活性炭的适用范围,并且可以提高其吸附容量。

目前,对于改性生物质活性炭的研究越来越多。石家豪等[4]利用 Na_2CO_3 与粉煤灰制备复合改性生物质活性炭,并就其对磷的吸附效果进行研究,发现改性后的生物质活性炭较未改性的粉煤灰吸附效果更强,磷的去除率可高达 98.01%。肖瑶等[5]利用玉米芯残渣和膨润土制成生物质活性炭,并用氯化钙进行改性处理,改性后的生物质活性炭对水溶液中 Pb^{2+} 的去除率高达 98%,最大饱和吸附量为 232.2 mg/g。Yin 等[6]利用无水 $MgCl_2$ 对巨菌草秸秆进行改性,制备的改性生物质活性炭具有良好的去除水中 Cd^{2+} 的能力,且吸附过程符合 Langmuir 等温吸附和准二级动力学吸附模型。Yan 等[7]以小麦秸秆为原料,并用 K_2FeO_4 制备铁改性生物质活性炭,表征结果表明其对 Cu^{2+} 和磺胺嘧啶吸附效果均较好,最大吸附量分别为 46.85 mg/g 和45.43 mg/g。Quyen 等[8]利用咖啡渣为原料,并用 NaOH 进行改性,以此生物质活性炭为吸附剂考察了其对水中 Pb^{2+},Cd^{2+} 的吸附性能,结果表明,此生物质活性炭能够去除废水中 89.6% 的 Pb^{2+} 和 81.5%的 Cd^{2+},是一种高效且低成本的吸附剂。Wallacee 等[9]利用改性后的奶牛粪制得一种衍生生物质活性炭,表现出对金属离子按 $Pb^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$ 顺序具有竞争性去除的特征,Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率随 pH 值的升高而增大,而 Zn^{2+} 的去除率在 pH 值≈7.5 时达到最大。

我国是一个农业大国,秸秆资源十分丰富,仅 2017 年,我国的秸秆资源就达到了9.0×10^8 t,但是其利用效率不足 40%[10],利用秸秆这样一种具有优良的重金属去除性能的生物质活性炭,不仅可以解决生物质活性炭收集困难、来源不稳定等问题,还可以有效地提高其经济价值,达到高利用的目的。而且,对这些秸秆进行回收再利用,还可有效降低其对环境的负面影响。本研究以玉米秸秆为原料制备生物质活性炭,分别应用 NaOH 和 HNO_3 对其进行改性,以提高其吸附水溶液中 Cu^{2+} 的潜能,以此为利用改性生物质活性炭进行水污染处理的研究提供一定的理论借鉴。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

试剂:铜标准贮备液(1.000 mg/mL),$CuSO_4$,H_2SO_4,HNO_3,NaOH 均为分析纯。实验用水为去离子水。

仪器:原子吸收分光光度计(TAS-990,北京普析);电热恒温干燥箱(101-1AB,天津泰斯特);气浴恒温振荡器(SHZ-82,常州金坛良友);马弗炉(SX2-10-13,四川恩格);离心机(80-2,江苏中大);pH 计(PHSJ-3F,上海精密科学)。

1.2 供试材料

实验所用玉米秸秆取自唐山市某农田。用去离子水对其冲洗三遍后,放入电热恒温干燥箱中干燥(80 ℃),将其粉碎后,放入马弗炉内 700 ℃低氧分解 120 min。利用干筛法进行过滤,获得三种不同粒径的生物质活性炭(0.15~0.30 mm,0.30~0.50 mm,0.50~1.00 mm)。按料液比 1∶30[m(g)∶V(mL)]将生物质活性炭加入到 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液(或 3% HNO_3 溶液)中,再在 40 ℃的水浴中保持 240 min,过滤,洗涤到中性,50 ℃烘干,储存,由此获得

改性生物质活性炭。

1.3　实验方法

在锥形瓶中，加入一定浓度的 Cu^{2+} 溶液(20 mL)，分别准确称取一定质量的 NaOH 改性、HNO_3 改性和未改性的生物质活性炭，用稀 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节 pH 值，恒温振荡后，0.45 μm 水系滤膜过滤样品，原子吸收分光光度计测量滤液中的 Cu^{2+} 浓度，并重复三次。

$$\eta=\frac{C_0-C}{C_0}\times 100\%, \tag{1}$$

$$Q=\frac{V\times(C_0-C)}{m}。 \tag{2}$$

式中，η 为 Cu^{2+} 去除率，%；C_0 为 Cu^{2+} 初始质量浓度，mg/L；C 为吸附平衡时 Cu^{2+} 质量浓度，mg/L；Q 为 Cu^{2+} 平衡吸附量，mg/g；V 为溶液总体积，L；m 为生物质活性炭用量，g。

2　吸附理论模型

2.1　等温吸附模型

本研究应用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程来表征恒温条件下生物质活性炭的表面吸附量与水溶液中 Cu^{2+} 的平衡浓度之间的关系[11]。

Langmuir 方程：

$$Q_e=\frac{K_1Q_mC_e}{1+K_1C_e}。 \tag{3}$$

Freundlich 方程：

$$Q_e=K_2C_e^{\frac{1}{n}}。 \tag{4}$$

式中，Q_e 和 Q_m 分别为 Cu^{2+} 平衡吸附量和饱和吸附量，mg/g；C_e 为 Cu^{2+} 平衡质量浓度，mg/L；K_1 为 Langmuir 常数，L/mg；K_2 为 Freundlich 中与吸附能力有关的常数，$(mg^{1-1/n}\cdot L^{1/n})/g$；$n$ 为 Freundlich 常数。

2.2　吸附动力学模型

应用 Lagergren 准一级动力学方程和准二级动力学方程对实验数据进行拟合，研究生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附动力学特征[12-13]。

准一级动力学方程：

$$\lg(Q_e-Q_t)=\lg Q_e-\frac{k_1t}{2.303}。 \tag{5}$$

准二级动力学方程：

$$\frac{t}{Q_e}=\frac{1}{k_2Q_e^{\,2}}+\frac{t}{Q_e}。 \tag{6}$$

式中，Q_e 为 Cu^{2+} 平衡吸附量，mg/g；Q_t 为 t 时刻 Cu^{2+} 吸附量，mg/g；k_1 为准一级动力学反应速率常数，min^{-1}；k_2 为准二级动力学反应速率常数，g/(mg·min)。

2.3　吸附热力学模型

应用 Gibbs-Helmholtz 方程计算 ΔG^0(吸附自由能)、ΔH^0(吸附焓变)及 ΔS^0(吸附熵变)，来分析温度对生物质活性炭吸附水溶液中 Cu^{2+} 的影响[14]。

$$\lg K_d=-\frac{\Delta H^0}{2.303R}\times\frac{1}{T}+\frac{\Delta S^0}{2.303R}, \tag{7}$$

$$\Delta G^0=\Delta H^0-\Delta S^0T。 \tag{8}$$

式中，K_d 为平衡分配系数；R 为气体常数，J/(mol·K)；T 为绝对温度，K；ΔG^0 为吸附自由能，kJ/mol；ΔH^0 为吸附焓变，kJ/mol；ΔS^0 为吸附熵变，J/(mol·K)。

3　结果与分析

3.1　生物质活性炭用量对吸附性能的影响

在 35 ℃条件下，考察 NaOH 改性、HNO_3 改性以及未改性的生物质活性炭(粒径均为 0.15～0.30 mm)的不同投加量(0.10 g，0.15 g，0.20 g，0.25 g，0.30 g，0.40 g，0.50 g 和 0.60 g)对浓度为 40 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液(20 mL)的吸附效果，溶液 pH 值为 6.0，震荡吸附 360 min，结果如图 1 所示。

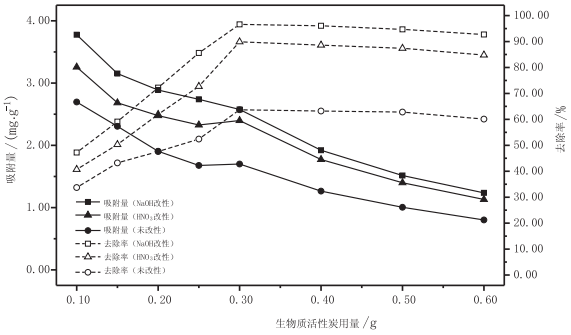

图 1　生物质活性炭用量对吸附量和去除率的影响

由图 1 可知,生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附量随生物质活性炭用量的增加而下降,这是由于生物质活性炭的投加量越高,单位质量的生物质活性炭吸收的 Cu^{2+} 的量减少,则吸附量就越小。当生物质活性炭用量由 0.10 g 增加到 0.30 g 时,Cu^{2+} 的去除率不断升高,当用量由 0.30 g 增加到 0.60 g 时,去除率逐渐稳定甚至降低,这是由于当吸附剂用量增加到一定程度后,过量的吸附剂无法得到充分的利用,从而形成诸多空位,此时生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附达到饱和状态[15]。从吸附量和去除率两个方面进行综合考虑,0.30 g 为最适宜的投加量,此时生物质活性炭对溶液中 Cu^{2+} 的去除率最高,分别为 96.60%(NaOH 改性)、89.90%(HNO_3 改性)和 63.70%(未改性),吸附量分别为 2.58 mg/g(NaOH 改性)、2.40 mg/g(HNO_3 改性)和 1.70 mg/g(未改性)。在生物质活性炭用量相等的条件下,三种生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能表现为:NaOH 改性>HNO_3 改性>未改性。

3.2 生物质活性炭粒径对吸附性能的影响

在 35 ℃条件下,分别取 0.30 gNaOH 改性、HNO_3 改性以及未改性的生物质活性炭(粒径均为三种:0.15~0.30 mm,0.30~0.50 mm,0.50~1.00 mm),对浓度为 40 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液(20 mL)进行吸附,溶液 pH 值为 6.0,震荡吸附 360 min,结果如图 2 所示。

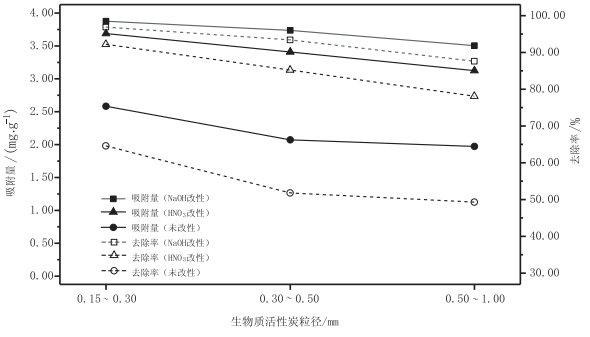

图 2 生物质活性炭粒径对吸附量和去除率的影响

由图 2 可知,在三种不同粒径的生物质活性炭中,粒径在 0.15~0.30 mm 的生物质活性炭具有较好的吸附效果,NaOH 改性、HNO_3 改性和未改性生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附量分别为 3.88 mg/g,3.69 mg/g 和 2.58 mg/g,且对 Cu^{2+} 的去除率也达到最大,分别为 96.90%,92.20% 和 64.59%。这是缘于生物质活性炭的比表面积、孔隙结构等因素,它们决定了其吸附性能,即粒径较大的生物质活性炭具有较低的比表面积,其孔隙率越低,吸附性能也就越差[16]。故在探究其他因素对吸附效果的影响时,选用粒径在 0.15~0.30 mm 的生物质活性炭,可以达到较好的吸附效果。在生物质活性炭粒径相等的条件下,三种生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能表现为:NaOH 改性>HNO_3 改性>未改性。

3.3 pH 值对吸附性能的影响

在 35 ℃条件下,分别取三种生物质活性炭 0.30 g(粒径均为 0.15~0.30 mm,下同),吸附处理不同 pH 值(2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0)的 Cu^{2+} 溶液(40 mg/L,20 mL),震荡吸附 360 min,结果如图 3 所示。

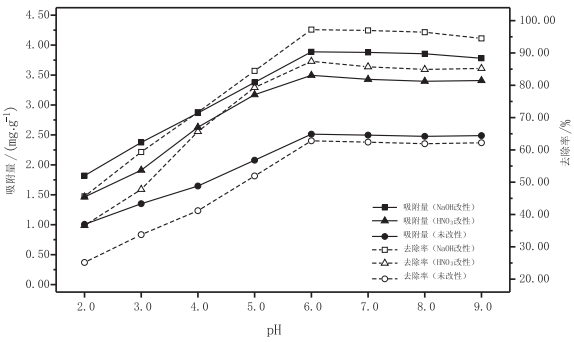

图 3 pH 值对吸附量和去除率的影响

由图 3 可知,pH 值为 2.0~6.0 时,生物质活性炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附量随 pH 值的升高而增大,且吸附量受 pH 值变化的影响较大,这主要是由于 pH 值为 2.0~6.0 时,pH 值越小,溶液中 H^+ 浓度越高,高浓度的 H^+ 会与 Cu^{2+} 形成吸附位点的竞争,对吸附过程产生不利影响,因此出现较低的吸附量,而随着 pH 值的升高,溶液中 H^+ 浓度降低,对吸附位点的竞争相对减弱,吸附量就会不断增加[17]。而当溶液 pH 值过高时会呈胶体状态,不易于固液分离[18]。当 pH 值为 6.0 时,NaOH 改性、HNO_3 改性以及未改性的生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸

附量达到最大，分别为 3.89 mg/g，3.50 mg/g 和 2.51 mg/g，此时对 Cu^{2+} 的去除率也达到最大，分别为97.20%，87.40%和 62.80%。在陈钰等[11]的研究中，在 pH 值为 6.0 时，玉米秸秆生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附量及去除率也达到最大，这与本研究结论一致。故在探究其他因素对吸附效果的影响时，控制实验条件 pH 值为 6.0，能达到较好的吸附效果。在相同 pH 值条件下，三种生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能表现为：NaOH 改性＞HNO_3 改性＞未改性。

3.4　吸附时间对吸附性能的影响

在 35 ℃条件下，分别取三种生物质活性炭 0.30 g，对浓度为 40 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液(20 mL)进行吸附，震荡时间分别为 0，60 min，120 min，180 min，240 min，300 min，360 min，420 min，480 min 和 540 min，溶液 pH 值为 6.0，结果如图 4 所示。

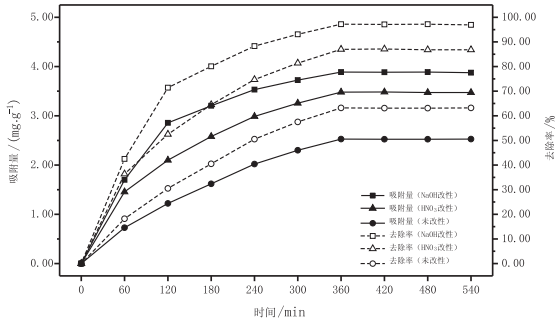

图 4　吸附时间对吸附量和去除率的影响

由图 4 可知，在吸附开始的 240 min 内，吸附量呈现较大的增长速率，处于快速吸附阶段，这是由吸附剂与吸附质间的范德华力造成的，属于物理吸附占主导的吸附过程[19]。化学吸附过程主要发生在 240～360 min 内，这时的三种生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附速率趋于平缓，这是由吸附剂上活性位点被充分利用或者发生表面吸附引起的[11]。然后在 360 min 时达到了吸附平衡，此时 NaOH 改性、HNO_3 改性和未改性生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附量分别为 3.89 mg/g，3.48 mg/g 和 2.53 mg/g，去除率分别为 97.20%，87.00%和 63.19%。与本研究相比，在陈钰等[11]的研究中，$ZnCl_2$ 改性的玉米秸秆对 Cu^{2+} 的吸附平衡时间为 480 min，时间稍长。在相同吸附时间条件下，三种生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能表现为：NaOH 改性＞HNO_3 改性＞未改性。

3.5　等温吸附研究

在 15 ℃，25 ℃和 35 ℃条件下，分别取三种生物质活性炭 0.30 g 吸附处理不同浓度(0，10 mg/L，20 mg/L，30 mg/L，40 mg/L，50 mg/L，60 mg/L，70 mg/L，80 mg/L)的 Cu^{2+} 溶液(20 mL)，震荡吸附 360 min 后，测定 Cu^{2+} 在不同平衡浓度时的吸附量。应用Origin软件分别对 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合和分析。拟合参数和曲线如表 1 和图 5－7 所示。

表 1　Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

T/℃	生物质活性炭	Langmuir 拟合			Freundlich 拟合		
		Q_m/(mg·g^{-1})	K_1/(L·mg^{-1})	R^2	n	K_2/(mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$·g^{-1})	R^2
15	NaOH 改性	4.11	4.97×10^{-3}	0.990 6	5.67	4.54×10^{-3}	0.991 4
25		5.04	5.24×10^{-2}	0.973 1	2.97	0.21	0.973 4
35		6.27	0.51	0.945 5	0.83	2.18	0.937 2
15	HNO_3 改性	3.55	2.88×10^{-5}	0.998 8	8.80	9.84×10^{-5}	0.956 9
25		4.33	8.24×10^{-4}	0.967 3	7.41	1.06×10^{-3}	0.914 1
35		4.95	7.45×10^{-3}	0.977 1	3.52	0.14	0.947 3
15	未改性	2.86	2.86×10^{-5}	0.997 5	11.78	4.14×10^{-7}	0.984 8
25		3.22	2.38×10^{-4}	0.996 3	8.60	4.46×10^{-5}	0.984 7
35		3.82	3.72×10^{-3}	0.978 9	5.18	4.35×10^{-3}	0.971 7

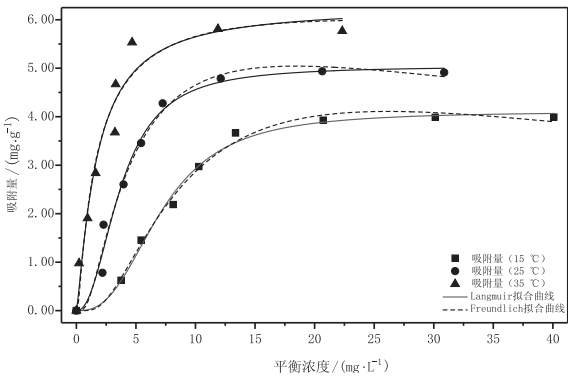

图 5 等温吸附拟合曲线(NaOH 改性)

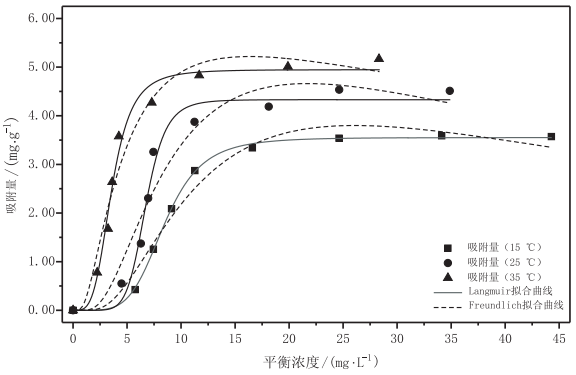

图 6 等温吸附拟合曲线(HNO_3 改性)

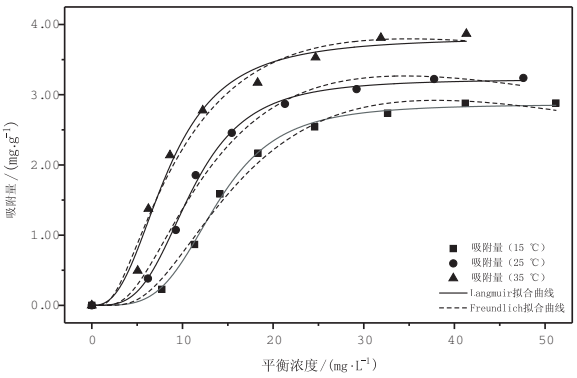

图 7 等温吸附拟合曲线(未改性)

Langmuir 和 Freundlich 模型都能较好地表征三种生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附效果,最大吸附量与理论吸附量值都相差不大。随着温度的增加,Langmuir 模型中最大的理论吸附量 Q_m 值与 K_1 值均增大,表明温度增加能促进 Cu^{2+} 的吸附[20]。Freundlich 模型的非线性程度基本上随着 n 值的增大而增大,表明在 15 ℃,25 ℃和 35 ℃的条件下,该吸附过程均基本呈现非线性吸附特征。Langmuir 模型能更好地表征 HNO_3 改性和未改性生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附效果。而对于 NaOH 改性生物质活性炭,在 15 ℃和 25 ℃时,Freundlich 模型能更好地表征对 Cu^{2+} 的吸附效果,在张华丽等[21]的研究中,Freundlich 模型也能较好地表征碱改性玉米秸秆对 Cu^{2+} 的吸附,这与本研究结论一致;而在 35 ℃时,Langmuir 模型能更好地表征对 Cu^{2+} 的吸附效果,这与徐长伟和刘鑫娜[22]研究的 NaOH 改性玉米秸秆对 Cu^{2+} 的等温吸附性能结论一致。

3.6 吸附动力学研究

利用 Lagergren 准一级动力学方程和准二级动力学方程[式(5)和(6)]来推断三种生物质活性炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附机理,并应用 Origin 软件分别对两种动力学模型进行拟合和分析。吸附动力学的拟合参数和曲线如表 2 和图 8 所示。

表 2 吸附动力学拟合参数

生物质活性炭	准一级动力学			准二级动力学		
	Q_e/(mg·g^{-1})	k_1/min^{-1}	R^2	Q_e/(mg·g^{-1})	k_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	R^2
NaOH 改性	4.68	5.82×10^{-3}	0.990 2	3.93	9.93×10^{-3}	0.997 7
HNO_3 改性	4.46	4.02×10^{-3}	0.992 3	3.59	7.64×10^{-3}	0.995 0
未改性	3.85	2.17×10^{-3}	0.983 4	2.82	5.14×10^{-3}	0.990 4

通过准一级和准二级动力学模型拟合,可以看出两种模型的表征值都比较高,但与准一级动力学模型相比,准二级动力学模型能更好地描述生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附过程,这与汪怡等[23]研究的三种改性生物质活性炭对 Cu^{2+},Pb^{2+} 的吸附动力学研究结论一致。准二级动力学模型包含了吸附的外部膜扩散、表面吸附和内扩散等所有过程,能更全面地描述生物质活性炭对 Cu^{2+} 吸附的过程[24]。准二级动力学模型计算出的平衡吸附量(NaOH 改性:

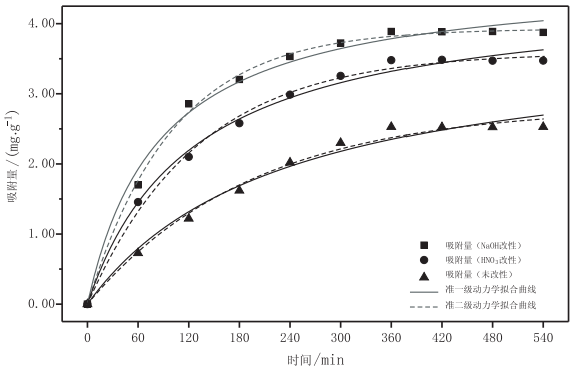

图 8　吸附动力学拟合曲线

3.93 mg/g；HNO_3 改性：3.59 mg/g；未改性：2.82 mg/g）与实验值（NaOH 改性：3.89 mg/g；HNO_3 改性：3.48 mg/g；未改性：2.53 mg/g）相比较，二者相对误差分别为 1.02%，3.06%和 10.28%，说明吸附过程中有物理吸附和化学吸附两种形式存在，而且主要以化学吸附为主。

3.7　吸附热力学研究

在 15 ℃(288.15 K)，25 ℃(298.15 K)和 35 ℃(308.15 K)条件下，分别取三种生物质活性炭 0.30 g 对浓度为 40 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液(20 mL)进行吸附，溶液 pH 值为 6.0，震荡吸附 360 min，测定 Cu^{2+} 的平衡吸附量，并利用 Gibbs-Helmholtz 方程[式(7)和式(8)]对实验数据进行分析，计算参数见表 3。

表 3　吸附热力学参数

生物质活性炭	T/K	ΔG^0/(kJ·mol^{-1})	ΔH^0/(kJ·mol^{-1})	ΔS^0/(J·mol^{-1}·K^{-1})
NaOH 改性	288.15	−2.77	35.59	133.19
	298.15	−4.11		
	308.15	−5.44		
HNO_3 改性	288.15	−2.28	35.52	131.26
	298.15	−3.59		
	308.15	−4.90		
未改性	288.15	−0.34	14.34	50.99
	298.15	−0.85		
	308.15	−1.36		

三种生物质活性炭吸附 Cu^{2+} 实验的表征热力学参数中，ΔG^0 为负值，表明吸附 Cu^{2+} 的过程为热力学自发过程[25−26]；ΔH^0 为正值，表明该吸附过程为吸热反应，温度增加有利于吸附的进行[18]，这与热力学实验结果一致；ΔS^0 为正值，固/液界面的无序程度增加，表明生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 有较好的亲和力[27]。实验结果与郑小燕等[28]研究的酒石酸改性玉米芯对 Pb^{2+}，Cu^{2+} 的吸附热力学的实验结论一致。

4　结论

利用 NaOH 和 HNO_3 对玉米秸秆生物质活性炭进行改性，并与未改性的生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 进行对比吸附实验。结果表明，当投加量为 0.30 g，粒径为 0.15～0.30 mm，pH 值为 6.0，吸附时间为 360 min 时，生物质活性炭对 Cu^{2+} 的吸附效果最佳。

三种生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附均符合 Langmuir 和 Freundlich 模型。Langmuir 模型中的 Q_m 值和 K_1 值随温度的增加而增大，表明温度增加能促进 Cu^{2+} 的吸附。Freundlich 模型的非线性程度随 n 值的增大而增大，吸附过程均基本呈现非线性吸附特征。

三种生物质活性炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附行为更加符合准二级动力学模型，吸附过程存在物理吸附和化学吸附，并且以化学吸附为主。

吸附热力学实验表明，三种生物质活性炭吸附 Cu^{2+} 的过程为热力学自发的吸热过程，对水溶液中 Cu^{2+} 均具有较好的亲和力。

三种生物质活性炭所表现出来的吸附性能均为：NaOH 改性＞HNO_3 改性＞未改性。因此，NaOH 改性生物质活性炭吸附性能最好。

参考文献：

[1] 张凯旋，李庆林，昂婧，等. 玉米秸秆生物炭修复重金属污染土的性能试验研究[J]. 安徽建筑，2020，27(9)：207－209.

[2] 张帆，李菁，谭建华，等. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 应用化工，2005，34(10)：591－600.

[3] 孙书双，朱亚明，赵先奕，等. 生物质活性炭的制备、应用及再生利用研究进展[J]. 应用化工，2021，50(11)：3165－3170.

[4] 石家豪，韩非，邱磊，等. 复合改性粉煤灰对磷的吸附性能[J]. 化工环保，2020，40(2)：180－185.

[5] 肖瑶，吴中杰，崔美，等. 生物炭－膨润土共改性及其铅离子吸附与稳定化研究[J]. 无机材料学报，2021，36(10)：1083－1090.

[6] YIN G，TAO L，CHEN X，et al. Quantitative analysis on the mechanism of Cd^{2+} removal by $MgCl_2$-modified biomass activated carbon in aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials，2021，420：126487.

[7] YAN J，ZUO X X，YANG S J，et al. Evaluation of potassium ferrate activated biomass activated carbon for the simultaneous adsorption of Copper and Sulfadiazine：competitive versus synergistic[J]. Journal of Hazardous Materials，2022，424(PB)：127435.

[8] QUYEN V T，PHAM T H，KIM J，et al. Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater[J]. Chemosphere，2021，284：131312.

[9] WALLACE A R，SU C M，SEXTON M，et al. Evaluation of the immobilization of coexisting heavy metal ions of Pb^{2+}，Cd^{2+} and Zn^{2+} from water by dairy manure-derived biomass activated carbon：performance and reusability[J]. Journal of Environmental Engineering，2022，148(6)：1823.

[10] 张天乐，邱凌，王雅君. 慢速热解对玉米秸秆炭理化特性的影响[J]. 可再生能源，2019，37(10)：1423－1428.

[11] 陈钰，龚正君，杨顺生，等. 改性玉米秸秆吸附 Cu^{2+} 的动力学和热力学[J]. 环境工程学报，2013，7(2)：523－529.

[12] 李荣华，张增强，孟昭福，等. 玉米秸秆对(Cr)的生物吸附及热力学特征研究[J]. 环境科学学报，2009，29(7)：1434－1441.

[13] 张再利，况群，贾晓珊. 花生壳吸附 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cr^{3+}、Cd^{2+}、Ni^{2+} 的动力学和热力学研究[J]. 生态环境学报，2010，19(12)：2973－2977.

[14] YEDDOU N，BENSMAILII A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay wood sawdust mixture[J]. Desalination，2005，185(1－3)：499－508.

[15] 袁杰，王金涛，刘丽霞. 花生壳活性炭对水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. 云南化工，2022，49(4)：33－36.

[16] XIAO X，CHEN B L，CHEN Z M，et al. Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications：a critical review [J]. Environmental Science & Technology，2018，52(9)：5027－5047.

[17] RAOOF B，CHRISTIAN R，SERGE K. The effect of biochar mild air oxidation on the optimization of lead(II) adsorption from wastewater[J]. Journal of Environmental Management，2019(240)：404－420.

[18] 贾丹，王丽敏，黄进文. 玉米芯生物炭对水中 Pb(II)的吸附[J]. 粮食与油脂，2019，32(2)：41－45.

[19] IVAN S. Preparation of anion exchangers from beech sawdust and corn straw [J]. Industrial Crops and Products，1999，10(3)：167－173.

（下转第 71 页）

and international dynamics of the Triple Helix of scientific co-authorship relationships in South Korea[J]. Scientometrics, 2012,90:163 - 176.

[4] CARAYANNIS E G, CAMPBELL D. Open innovation diplomacy and a 21st Century Fractal Research, Education and Innovation(FREIE) Ecosystem: building on the quadruple and quintuple helix innovation concepts and the "Mode 3" knowledge production system [J]. Journal of the Knowledge Economy,2011,2(3):327 - 372.

[5] KOU K. Effects of the Chinese innovation system on regional innovation performance [J]. Technology and Investment,2018,9:36 - 51.

[6] 朱巍,张景,安然,等.产学研创新系统耦合协调度及影响因素研究:以湖北省为例[J].情报工程,2020,6(3):92 - 104.

[7] PAN Y, WENG G M, LI C H, et al. Coupling coordination and influencing factors among tourism carbon emission, tourism economic and tourism innovation[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health,2021,18(4):1601.

[8] 段宇洁.区域产学研创新系统耦合协调度及影响因素研究:以山西省为例[D].太原:中北大学,2019.

[9] XIA Q. Evolution mechanism of modern service industry on the basis of Haken model[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2013,42(4):683 - 688.

[10] 王伟,孙雷.区域创新系统与产业转型耦合协调度分析:以铜陵市为例[J].地理科学,2016,36(2):204 - 212.

[11] 张旺,周跃云,胡光伟.超大城市"新三化"的时空耦合协调性分析:以中国十大城市为例[J].地理科学,2013,33(5):562 - 569.

(责任编校:李秀荣)

(上接第 48 页)

[20] WANG W, MA X L, SUN J, et al. Adsorption of enrofloxacin on acid/alkali-modified corn stalk biochar[J]. Spectroscopy Letters,2019,52(7):367 - 375.

[21] 张华丽,齐若男,谢嵬旭,等.改性玉米秸秆对 Cu^{2+} 吸附性能研究[J].工业水处理,2020,40(2):71 - 74.

[22] 徐长伟,刘鑫娜.改性玉米秸秆对铜离子的吸附性能[J].农业工程,2021,11(6):54 - 60.

[23] 汪怡,李莉,宋豆豆,等.玉米秸秆改性生物炭对铜、铅离子的吸附特性[J].农业环境科学学报,2020,39(6):1303 - 1313.

[24] 张扬,李子富,张琳,等.改性玉米芯生物碳对氨氮的吸附特性[J].化工学报,2014(3):960 - 966.

[25] 周溢甜,徐璐奕,徐黎蔚,等.Zn/Ni/Cu-BTC 强化吸附刚果红性能研究[J].中国环境科学,2019,39(5):2021 - 2027.

[26] 张吉强,郑平.不同改性处理玉米秸秆对氨氮吸附性能研究[J].工业水处理,2017,37(6):78 - 81.

[27] 曾庆辉,王雨薇,李莉.土壤酸化作用对磺胺氯哒嗪吸附行为的影响[J].土壤,2019,51(2):359 - 365.

[28] 郑小燕,陈良霞,陶红,等.改性玉米芯对 Pb^{2+}、Cu^{2+} 的吸附动力学和热力学的实验研究[J].水资源与水工程学报,2015,26(4):120 - 131.

(责任编校:冯兆娜)