

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.08.2015121101

徐磊, 郑学博, 崔红标, 等. 生物质电厂底渣对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附特性[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1642-1648

XU Lei, ZHENG Xuebo, CUI Hongbiao, et al. Adsorption of Cu^{2+} in water by biomass ash[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(8): 1642-1648

生物质电厂底渣对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附特性*

徐磊^{1,2,3,4,5} 郑学博^{1,2,3,4,5} 崔红标⁶ 梁家妮^{1,2} 陶志慧¹
祝振球^{1,2,3,4,5} 刘冰冰¹ 周静^{1,2,3,4,5**}

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京, 210008; 2. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京, 210008;

3. 中国科学院大学, 北京, 100049; 4. 江西省重金属污染生态修复工程技术研究中心, 南昌, 330096;

5. 国家红壤改良工程技术研究中心, 中国科学院红壤生态实验站, 鹰潭, 335211; 6. 安徽理工大学地球与环境学院, 淮南, 232001)

摘 要 本实验选用安徽某生物质发电厂燃烧炉底渣, 通过研究吸附等温线、吸附时间以及电厂灰投加量和溶液初始 pH 对生物质灰吸附 Cu^{2+} 的影响, 以确定其对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附特性. 结果表明, Cu^{2+} 初始浓度在 50—100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, Langmuir 模型能很好地描述生物质电厂底渣对 Cu^{2+} 的等温吸附规律, 其理论饱和吸附量为 20 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 非常接近实际饱和吸附量 19.45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 溶液初始 pH 值在 2—6 范围时, Cu^{2+} 的去除率随 pH 值的升高而增加, 当 pH 在 6 附近时去除率最佳, 接近 100%. 溶液 Cu^{2+} 初始浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积为 50 mL 时, 随生物质电厂底渣投加量增加, 其对 Cu^{2+} 的去除率上升, 但去除效率下降, 0.2 g 左右可能是达到最佳去除效率和去除率的用量. 溶液中 Cu^{2+} 的去除率随吸附时间的增加而升高, 用量越大达到吸附平衡的时间越短, 但 90 min 左右时各个用量的去除率均趋于稳定.

关键词 生物质底渣, Cu^{2+} , pH, 投加量, 吸附时间.

Adsorption of Cu^{2+} in water by biomass ash

XU Lei^{1,2,3,4,5} ZHENG Xuebo^{1,2,3,4,5} CUI Hongbiao⁶ LIANG Jiani^{1,2} TAO Zhihui¹
ZHU Zhenqiu^{1,2,3,4,5} LIU Bingbing¹ ZHOU Jing^{1,2,3,4,5**}

(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Nanjing, 210008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. Jiangxi Academy of Science, Jiangxi Engineering Research Center of Eco-Remediation of Heavy Metal Pollution, Nanchang, 330096, China; 5. National engineering and Technology Research Center for Red Soil Improvement, Red Soil Ecological Experiment Station, Chinese Academy of Sciences, Liujiashan Plantation, Yingtan, 335211, China; 6. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan, 232001, China)

Abstract: In the experiment, biomass ash was selected as an adsorbent to investigate the effects of time, dosage and initial pH on the adsorption for Cu. Results showed that the Langmuir model could well fit the isothermal adsorption of Cu by biomass ash, and its calculated adsorption capacity (20 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) was close to the experimental value (19.45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). The removal rate of Cu^{2+} increased with the increase of initial pH value (2—8), and the removal rate (~100%) of Cu was

2015 年 12 月 11 日收稿 (Received: December 11, 2015).

* 国家“973”课题 (2013CB934302), 江西贵溪镉铜污染土壤修复技术示范 (KFJ-EW-STS-016), 赣鄱英才 555 工程, 国家科技支撑计划课题 (2015BAD05B01), 国家自然科学基金重点项目 (U1033004) 资助.

Supported by the National Basic Research Program of China (2013CB934302), Demonstration of Remediation Technology of Cadmium and Copper Contaminated Soil in Guixi, Jiangxi (KFJ-EW-STS-016), Jiangxi Province Talent Project 555, National Science and Technology Support Plan (2015BAD05B01), National Natural Science Foundation of China (U1033004).

** 通讯联系人: Tel: 13913387498, E-mail: zhoujing@issas.ac.cn.

Corresponding author, Tel: 13913387498, E-mail: zhoujing@issas.ac.cn.

the highest at pH ~6. The removal rate of Cu^{2+} increased with the increase of the dosage, and the best removal efficiency for Cu was obtained with 0.2 g biomass ash. The removal rate of Cu^{2+} increased over time and adsorption reached equilibrium after 90 mins. Our results indicated biomass ash has strong adsorption capacity for Cu and could be used to remediating wastewater treatment.

Keywords: biomass ash, Cu^{2+} , pH, dosage, adsorption time.

随着电镀、冶金、化工等行业的兴起和发展,水体中 Cu^{2+} 的污染问题日趋突出^[1],而我国的情况更加严峻,研究表明,我国 7 大水系中 Cu^{2+} 均出现不同程度的超标现象^[2].铜元素在水体中广泛存在,是人体必不可少的微量元素,但过量的铜会对环境和人体产生巨大的危害.研究结果显示,当水中 Cu^{2+} 浓度达 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水体的自净能力将受到明显的抑制;达到 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水体会产生明显的异味;饮用 Cu^{2+} 超过 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水会导致肝硬化^[3].目前,对含铜废水的处理主要方法有吸附法、电解法、沉淀法、氧化还原法、膜分离法等,目前,用于除去重金属的有效分离工艺有沉淀、离子交换、电化处理、膜技术、蒸发凝固等,但这些技术的应用受工艺和经济的限制.而吸附法因处理效果好、操作简便、成本低廉而得到广泛应用^[4].

利用生物质材料发电已经成为部分发达国家和发展中国家解决能源危机的策略之一^[5].自 2005 年通过的《可再生能源法》之后,生物质发电技术在我国得到了广泛推广.然而在生物质发电产生能源的过程中,灰渣的大量产生和堆积问题越来越突出,给环境质量和人体健康造成了负面影响.近年来有报道指出,粉煤灰对水溶液中的重金属离子有一定的吸附性能^[6-7],而关于生物质电厂灰渣的吸附能力鲜有报道.生物质电厂底渣和粉煤灰在成分上存在相似性,比如都含有大量的 Si、Al 的氧化物,都具有一定的碱性,因而对重金属离子的固定可能具有一定的潜力.

本文选择了安徽某生物质发电厂的底渣,系统研究了它对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附特性,以期为生物质电厂底渣在污水处理上的应用奠定理论基础.

1 材料与方 法 (Materials and methods)

1.1 生物质底渣

生物质底渣采自安徽省某生物质发电厂的锅炉灰渣,该生物质发电厂装机容量为 3 台 $65 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ 生物质锅炉配备 2 台 12 MW 汽轮发电机组,年均供电量为 19000 万千瓦时、供汽 40 万吨.该发电厂主要应用小麦、水稻、玉米、棉花等的秸秆作为燃料,在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下燃烧发电,生物质底渣采集后,在室温下晾干过 1 mm 筛备用.

1.2 物理-化学和表面特性的表征

本文采用 ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2000) 用来测定生物质灰的元素组成.扫描电镜 (SEM Hitachi S-4800) 用来测定生物质灰的表面形貌.利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Spectrum Two IR Spectrometers, Perkin Elmer) 在 $4000\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ 的分析,测定生物质灰的官能团组成,用 BET 法计算样品比表面积,pH 测定使用梅特勒·托利多 pH 计 (S40 SevenMulti™) (固液比为 1:5).

1.3 吸附实验

为了评价生物质电厂底渣对 Cu^{2+} 的吸附能力,进行了各种吸附实验,包括等温吸附实验、初始 pH 影响实验以及吸附剂用量和吸附时间实验.实验过程中所用试剂均为分析纯或优级纯.用 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 标准溶液配制 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液,放入冰箱备用,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH.

1.3.1 等温吸附实验

用 Cu^{2+} 储备液配制成 Cu^{2+} 浓度 50、60、70、80、90、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,用 pH 调节液调 pH 值至 5.准确称取 0.1 g 生物质电厂底渣于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 上述不同浓度 Cu^{2+} 溶液,置于恒温振荡器中振荡 24 h ($25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,用火焰原子吸收法 (SpectrAA-220) 测定滤液中 Cu^{2+} 浓度.

1.3.2 初始 pH 影响实验

pH 的变化可能会改变生物质灰的表面电荷,从而引起吸附能力的变化.为了评价初始 pH 的影响,

并确定最佳吸附的初始 pH,准确称量 0.1 g 生物质电厂底渣于 50 mL 离心管中,然后分别加入 25 mL 浓度 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 2.0—8.0 的 Cu^{2+} 溶液,置于恒温振荡器中振荡 2 h,离心过滤后测定溶液中 Cu^{2+} 浓度.

1.3.3 吸附剂用量和吸附时间

为了确定吸附剂用量和吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响,将 0.1、0.2、0.5 g 生物质电厂底渣放入 100 mL 离心管中,分别加入 50 mL $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液中,并调节初始 pH 值为 5,在恒温振荡器中振荡 2 h,并在 5、10、15、20、30、60、90、120 min 时将离心管取出,离心 10 min,用移液枪准确移出 5 mL,过滤后测定 Cu^{2+} 浓度,剩余液体继续振荡,实验共进行 8 次.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 生物质电厂底渣的化学组成和表面特征

生物质电厂底渣的主要组成元素是 Si、Ca、K,含量分别为 120.40 、 43.14 、 $33.11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1). Mn、Zn、Fe、Cu、Cd 等微量元素含量较低,不足以影响其对 Cu^{2+} 的吸附.生物质电厂底渣的 BET 比表面积为 $21.38 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, pH 值为 10.40,偏碱性. SEM 的表面分析结果表明,生物质电厂底渣主要包含球形颗粒和部分片状颗粒,颗粒粒径在 $10\text{--}60 \mu\text{m}$ 之间,分散性良好 (图 1a). FTIR 光谱分析结果表明,生物质底渣在 3429 cm^{-1} 处有一个较强的吸收峰,这个吸收峰可能是生物质底渣中的 O—H 基团. 在 830 cm^{-1} 和 1044 cm^{-1} 处可看到两个较强的吸收峰,这可能是生物质底渣中的 Si—O—Si 基团的吸收峰 (图 1b). 这 3 个吸收峰代表的基团可能和生物质灰对金属离子的吸附有关^[8].

表 1 生物质电厂底渣成分分析结果

Table 1 The composition of the biomass ash

元素	Si	Ca	K	Al	Fe	Mg	Na	P	S	Mn	Ni	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd
含量/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	120.40	43.14	33.11	21.12	10.78	6.54	4.23	4.10	0.73	0.34	0.18	0.15	0.035	0.022	0.005	0.002

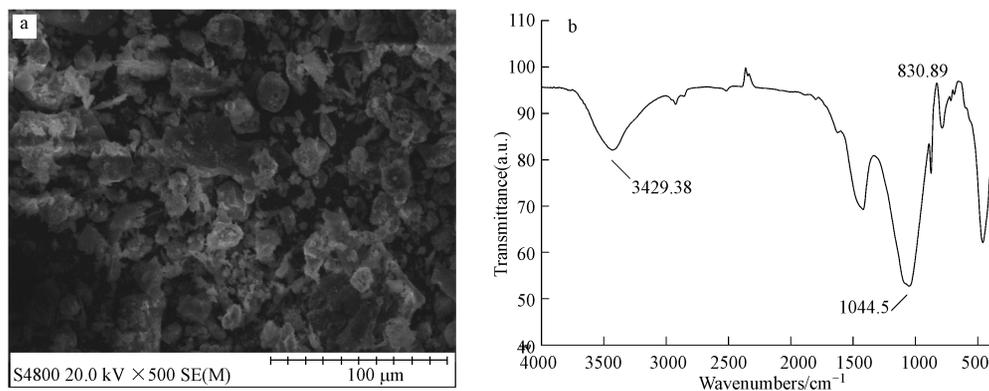


图 1 生物质电厂底渣特性表征图谱 (a. SEM 图谱表征; b. FTIR 图谱表征)

Fig.1 (a) SEM of biomass ash at 20 keV, magnification 500. (b) FT-IR spectra of biomass ash

2.2 吸附实验

2.2.1 等温吸附分析

生物质电厂底渣对溶液中 Cu^{2+} 的吸附量及去除率随溶液中 Cu^{2+} 平衡浓度的变化如图 2 所示. 由图 2 可知,随着溶液中 Cu^{2+} 平衡浓度的增加,吸附量开始显著增加,后逐渐趋于平衡,其饱和吸附量为 $19.45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 溶液中 Cu^{2+} 浓度刚开始升高时,溶液中单位体积内 Cu^{2+} 的数量增加,单位时间内 Cu^{2+} 生物质底渣接触的几率增大,从而被生物质底渣吸附的量相应增加,而当 Cu^{2+} 达到一定浓度时,较多 Cu^{2+} 吸附在生物质底渣表面,堵塞了生物质底渣的孔道,并导致生物质底渣活性下降,吸附过程趋向饱和. 相反,溶液中 Cu^{2+} 的去除率随其平衡浓度增大而减小,由平衡浓度为 0 时的 100% 下降至平衡浓度为

$22.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 77%, 这是因为当生物质灰量一定时, 其表面吸附点位一定, 随着 Cu^{2+} 浓度增加, 溶液中未被吸附的 Cu^{2+} 的量也相应增加^[9].

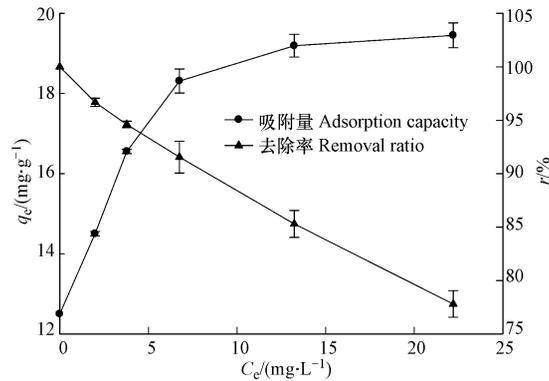


图2 生物质电厂底渣对 Cu^{2+} 的吸附量和去除率
(生物质电厂底渣: 0.1 g, 时间: 24 h, 初始 pH 5)

Fig.2 Adsorption mass and removal rate of Cu^{2+} by biomass ash
(Biomass ash: 0.1 g, time: 24 h, initial pH 5)

选用较常用的 Freundlich 模型(3)和 Langmuir 模型(4)对上述等温吸附过程进行拟合^[10-11], 具体参数见表 2.

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

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + n \ln(C_e) \quad (4)$$

式中, C_e 为 Cu^{2+} 的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_e 为吸附平衡时 Cu^{2+} 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_L 为单分子层的饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_F 为 Freundlich 常数, n 为浓度指数.

表 2 Cu^{2+} 在生物质灰上吸附的两种等温模型参数

Table 2 Values of the fitting parameters of the adjusted adsorption models

Langmuir Model			Freundlich Model		
$q_L / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F / [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})]^{1/n}$	R^2
20	2.08	0.999	2.67	37.52	0.9657

由表 2 可知, Langmuir 模型的拟合线性相关系数 R^2 (0.999) 大于 Freundlich 模型的 R^2 (0.9657), 且由 Langmuir 模型拟合得到的理论饱和吸附量 ($20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 与实验所得的实际饱和吸附量 ($19.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 相近, 说明生物质电厂底渣对 Cu^{2+} 的等温吸附行为更适合用 Langmuir 模型, 即 Cu^{2+} 在生物质灰渣上的吸附行为属于单分子层吸附, 与 Bourliva 等的研究结果相似^[9]. 表 3 比较了文献中报道的几种吸附材料对溶液中 Cu^{2+} 的吸附能力, 可以看出溶液初始 pH 值在 5 附近时, 生物质电厂底渣对 Cu^{2+} 的吸附能力优于大部分吸附材料.

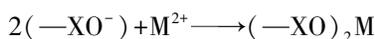
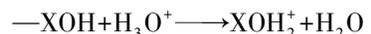
表 3 不同吸附材料对溶液中 Cu^{2+} 的吸附能力

Table 3 The comparison of Cu^{2+} adsorption capacity by different adsorbents

吸附材料 Adsorption material	吸附量 Adsorption capacity/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	初始 pH Initial pH	文献 Reference
生物质电厂底渣	19.45	5	本实验
花生壳	7.83	4	[12]
沸石	3.2	5	[13]
壳聚糖交联沸石小球	7.6	5	[13]
粉煤灰	9.44	5	[6]
活性炭	20.36	5	[6]
香蕉皮	6.8	6.9	[14]
杏仁壳生物炭	20.00	7	[15]

2.2.2 初始 pH 对 Cu^{2+} 吸附性能的影响

生物质电厂底渣在不同 pH 条件下对溶液中 Cu^{2+} 的吸附效果如图 3 所示.由图 3 可知,生物质电厂底渣对 Cu^{2+} 的去除率受初始 pH 的影响非常明显.当 $\text{pH}<4$ 时,生物质底渣对 Cu^{2+} 的吸附能力非常低,这可能是由于在低 pH 时 Cu^{2+} 和 H_3O^+ 存在竞争吸附的结果^[16].当 pH 升高时, Cu^{2+} 的去除率迅速上升,这可能是由于在较低 pH 时,溶液中的 H_3O^+ 浓度远远高于 Cu^{2+} ,生物质电厂底渣的表面几乎被 H_3O^+ 覆盖, Cu^{2+} 失去吸附点位,吸附量较低.当 pH 升高时,越来越多的 H_3O^+ 离子离开生物质底渣表面, Cu^{2+} 可以吸附在其表面的活性点位上^[17],当 pH 值大于 4 时, Cu^{2+} 吸附量迅速增加.这可能归结于生物质底渣中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等成分,它们的表面电荷会随 pH 的改变而变化.这一现象可以用以下的方程解释:



X: Si、Al、Fe

当 pH 升高时,生物质底渣表面的负电荷增加,从而提高了 Cu^{2+} 和吸附剂之间的静电吸附能力^[18].生物质底渣对 Cu^{2+} 的最大吸附效率出现在 $\text{pH}5-5.8$ 之间;当 $\text{pH}>6$ 时,虽然去除率升高,但去除效率降低,这可能是由于在 pH 较大时, Cu^{2+} 会生成氢氧化物或碳酸盐沉淀(图 3),但此时生物质灰表面附着的 Cu 主要是以何种形式存在仍需进一步通过 XRD、SEM 等手段表征分析后确定^[19].

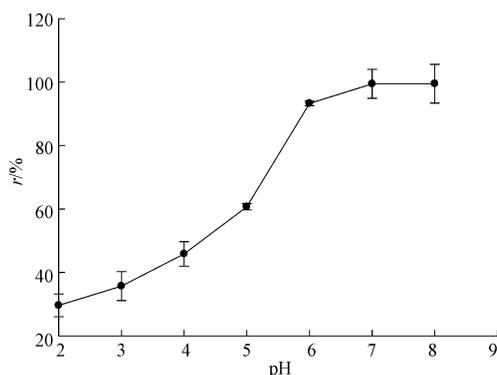


图 3 溶液 pH 对生物质电厂灰吸附 Cu^{2+} 的影响

(生物质电厂底渣:0.1 g,初始 Cu^{2+} 浓度:50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附时间:2 h)

Fig.3 Effect of solution pH on Cu^{2+} adsorption on biomass ash

(Biomass ash:0.1 g, initial Cu^{2+} concentration, time:2 h)

2.2.3 吸附剂用量与吸附时间对去除效率的影响

图 4 显示了 Cu^{2+} 去除效率随吸附剂用量和吸附时间的变化情况.由图 4 可知,随着生物质电厂底渣用量的增加,达到吸附平衡的时间减小,当达到 0.5 g 时,30 min 即可达到吸附平衡.当用量为 0.1 g 和 0.2 g 时, Cu^{2+} 去除率随时间的延长而不断增加,但去除效率逐渐降低,最大去除效率出现在 60 min 左右,此时去除率分别为 49.93% 和 79.04%.随后随着时间的延长, Cu^{2+} 的去除率虽然也有所增加,但增加的速率较低.这可能是由于随着吸附过程的进行,生物质底渣表面的活性点位逐渐减少,在进一步的吸附过程中, Cu^{2+} 需要扩散至生物质底渣的孔隙中,而在扩散初期 Cu^{2+} 分布在靠近表面的活性点位上,这就进一步阻止了 Cu^{2+} 向其内部的扩散过程,进而降低了吸附的速率^[20].生物质底渣的投加量对 Cu^{2+} 去除率有很大影响,当投加量从 0.1 g 提高到 0.5 g 时,在 120 min 的吸附时间内, Cu^{2+} 去除率从 89.14% 提高到了 99.60%.但从 0.2 g 到 0.5 g 时,去除率仅提高了 1% 左右,这是因为随着吸附剂用量的增加,有较多的吸附基团,对 Cu^{2+} 的吸附量增加.当吸附剂的用量在 0.2 g 时,已经有足够的吸附基团去除溶液中的 Cu^{2+} , Cu^{2+} 的去除率趋于稳定.

图 5 显示了单位生物质电厂底渣对 Cu^{2+} 的吸附量随投加量和吸附时间的变化情况.图 5 中可以明显看到,随着生物质电厂底渣投加量的增加,在各个吸附时间内,单位生物质底渣对 Cu^{2+} 的吸附量是逐渐降低的,在 0.2 g, 90 min 时有一个明显的拐点,说明在生物质底渣投加量逐渐增加的过程中,0.2 g 可

能是其吸附效率急剧下降的量.结合以上去除率和去除效率的结果,可以说明 Cu^{2+} 初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,投加 0.2 g 生物质灰,振荡 90 min 可能是兼具去除率和去除效率的条件.

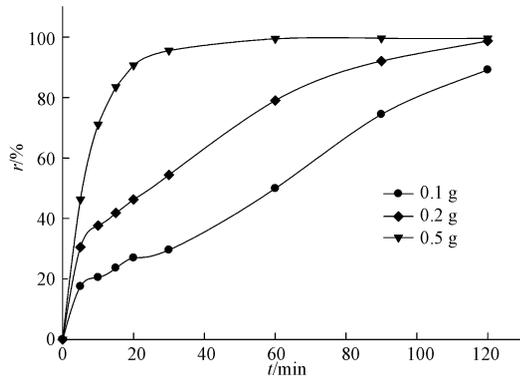


图4 生物质灰用量和吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响
(初始 pH:5, 初始 Cu^{2+} 浓度: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.4 The effect of biomass ash dosage and adsorption time on the removal rate of Cu^{2+}
(Initial pH:5, initial Cu^{2+} concentration: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Time (min)

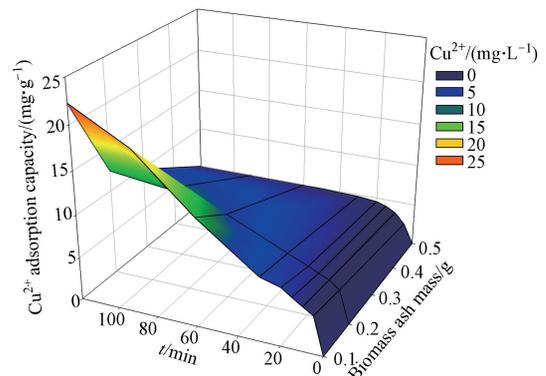


图5 生物质灰用量和吸附时间对生物质灰吸附效率的影响
(初始 pH:5, 初始 Cu^{2+} 浓度: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.5 The influence of biomass ash dosage and adsorption time on the adsorption efficiency of biomass ash
(Initial pH:5, initial Cu^{2+} concentration: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
 Cu^{2+} adsorption capacity ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

3 结论 (Conclusion)

(1) 生物质电厂底渣对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附量随 Cu^{2+} 初始浓度的增加先快速增大后趋于平缓,饱和吸附量为 $19.45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,高于文献中报道的大部分吸附材料.而 Cu^{2+} 去除率的变化则呈下降趋势,由平衡浓度为 0 时的 100% 下降至平衡浓度为 $22.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 77%,其对 Cu^{2+} 的吸附热力学规律可用 Langmuir 模型很好地模拟.

(2) 生物质电厂底渣对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附量在 $\text{pH}<4$ 时较低,随后随 pH 的升高而增大,并在 pH 值为 6 附近达到最大.

(3) 当初始 Cu^{2+} 浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 5 时,吸附剂用量的增加和吸附时间的延长均可以提高水溶液中 Cu^{2+} 的去除率,生物质灰用量为 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡 90 min 是最佳的去除条件.

参考文献 (References)

- [1] SNEZANA M S, ANA A L, JELENA V K, et al. Assessment of air pollution originating from copper smelter in Bor (Serbia) [J]. Environmental Earth Sciences, 2014;71:1651-1661.
- [2] 岳霞,刘魁,林夏露,等.中国七大主要水系重金属污染现状[J].预防医学论坛,2014,20(3):209-213.
YUE X, LIU K, LIN X L, et al. Status of heavy metal pollution in seven major river systems in China[J]. Preventive Medicine Tribune, 2014,20(3):209-213 (in Chinese).
- [3] 李博,刘述平.含铜废水的处理技术及研究进展[J].矿产综合利用,2008,10(5):33-37.
LI B, LIU S P. The technologies for treating waste water containing copper and research progress[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2008,10(5):33-37 (in Chinese).
- [4] 黄君涛,熊帆,谢伟立,等.吸附法处理重金属废水研究进展[J].水处理技术,2006,32(2):9-12.
HUANG J T, XIONG F, XIE W L, et al. Progress in researches on treatment of heavy metal waste water by adsorption process [J]. Technology of Water Treatment, 2006,32(2):9-12 (in Chinese).
- [5] TARELHOL A C, TEIXEIRA E R, SILVA D F R, et al. Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor[J]. Energy, 2015,90:387-402.
- [6] 舒颖,吴彩斌,胡雪峰,等.粉煤灰活性炭处理含铜废水的性能[J].环境化学,2013,32(5):819-826.
SHU Y, WU C B, HU X F, et al. Treatment Cu-containing wastewater by using activated carbon made from coal ash[J]. Environmental Chemistry, 2013,32(5):819-826 (in Chinese).
- [7] 贾艳萍 姜成 张羽汐,等.粉煤灰的特性及其去除水中重金属的研究进展[J].硅酸盐通报,2015,34(7):1896-1902.

- JIA Y P, JIANG C, ZHANG Y X, et al. Characteristics of fly ash and its study progress in removing heavy metals in wastewater[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015,34(7):1896-1902(in Chinese).
- [8] PIZARRO J M, CASTILLO X M N, JARA S B T, et al. Adsorption of Cu^{2+} on coal fly ash modified with functionalized mesoporous silica [J]. Fuel, 2015, 156(15):96-102.
- [9] BOURLIVA A.N, MICHAELIDIS K P, SIKALIDIS C S T, et al. Adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ onto natural bentonite: Study in mono- and multi-metal systems[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(9):5435-5444.
- [10] HO Y S, PORTER J F, MCKAY G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems[J]. Water Air and Soil Pollution, 2002, 141:1-33.
- [11] NETHAJI S, SIVASAMY A, MANDAL A B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2013, 10:231-242.
- [12] 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.
- ZHANG Z L, KUANG Q, JIA X S. Study on the kinetics and thermodynamics of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} adsorption onto peanut hull[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(12):2973-2977(in Chinese).
- [13] 甄豪波, 胡勇有, 程建华. 壳聚糖交联沸石小球对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7):1369-1376.
- ZHEN H B, HU Y Y, CHENG J H. Adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} by chitosan cross-linked zeolite beads [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(7):1369-1376(in Chinese).
- [14] ANNADRUAL G, RUEY S J, LEE D J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels[J]. Water Science and Technology, 2003, 47(1):185-190.
- [15] MURAT K L, CISEM K B Y. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis [J]. Applied Surface Science, 2013, 283:856-862.
- [16] AHMET S R, MUSTAFA T Z, DEMIRHAN C T, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2):283-291.
- [17] SUSMITA S G, BHATTACHARYYA K G. Immobilization of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium [J]. Journal of Environmental Management, 2008, 87(1):46-58.
- [18] CETIN S, PEHLIVAN E. The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 298:83-87.
- [19] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8):1411-1421.
- LI L, LIU Y, LU Y C, et al. Review on environmental effects and applications of biochar [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(8):1411-1421(in Chinese).
- [20] ARGUN M E, DURSUN S K, OZDEMIR C, et al. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1):77-85.