

傅瑞琪, 刘 榆, 楼子墨, 等. 氨基改性猪热解炭化物及对水中微量 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ 的去除研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(10):1998–2004.

FU Rui-qi, LIU Yu, LOU Zi-mo, et al. Aminized pig biochar and its removals of trace $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ from aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(10): 1998–2004.

氨基改性猪热解炭化物及对水中微量 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ 的去除研究

傅瑞琪, 刘 榆, 楼子墨, 孙 悦, 周晓馨, 王卓行, 徐新华*

(浙江大学环境工程系, 杭州 310058)

摘要: 采用一步合成法制备氨基功能化改性猪热解炭化物($\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$)来去除水中微量离子态铜和络合态铜。通过 SEM、EDX、FTIR、XPS 等分析手段对改性前后猪热解炭化物复合材料进行表征, 了解其形貌、结构、化学组成等, 考察其对水中微量 $\text{Cu}(\text{II})$ 和柠檬酸铜($\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$)的吸附去除能力以及去除效果的影响因素, 深入探讨其对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ 的吸附去除机理。结果表明, $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ 对水体中微量 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ 的去除有促进作用, 去除效率随着复合材料投加量的增加而增大; 吸附材料对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ 的最大吸附容量分别为 $25.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附过程符合 Langmuir 模型; 溶液 pH 值对材料吸附去除 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ 均有显著的影响, 两重金属溶液最佳初始 pH 为 6.0。 $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ 的去除机理主要包括络合反应、静电吸附以及离子交换, FTIR 和 XPS 分析结果显示, 吸附过程中 -NH_2 基团和重金属之间的络合吸附占主导作用。

关键词: 吸附; 氨基功能化; 猪热解炭化物; $\text{Cu}(\text{II})$; $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$; 络合

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)10-1998-07 doi:10.11654/jaes.2016-0428

Aminized pig biochar and its removals of trace $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ from aqueous solution

FU Rui-qi, LIU Yu, LOU Zi-mo, SUN Yue, ZHOU Xiao-xin, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua*

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Aminized pig biochar($\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$) was prepared via a co-condensation process to enhance its removals of trace $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ from aqueous solutions. SEM, EDX, FTIR and XPS were employed to investigate the morphological, structural and chemical composition of modified/unmodified pig biochar. The adsorption performance and influencing factors of $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ for $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ adsorption were studied. The possible adsorption mechanisms of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ on $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ were extensively analyzed. High removal efficiencies of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ by $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ were found. Moreover, higher removal efficiencies were achieved by increasing amount of adsorbent. $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ showed the maximum adsorption capacity of $25.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $5.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$, respectively. The adsorption data of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ were fitted well to the Langmuir isotherm model. Solution pH was one of the most important factors influencing adsorption process. The optimum initial pH was 6.0. The adsorption mechanism of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ included complexation adsorption, electrostatic attraction and ion-exchange. Complexation adsorption mechanism was prominent in $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$ adsorption on $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ under the presence of amino groups.

Keywords: adsorption; amine group; pig carbonization material; $\text{Cu}(\text{II})$; $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cit}$; complexation

铜是人类最早使用的金属之一,也是生命所必需

的微量元素之一,但过量的铜对人体和动植物都有害。水中含铜量达到 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,会对水体自净有抑制作用,超过 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 会产生异味,超过 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 就无法饮用^[1]。近年来,随着电子、电镀、石化等产业的迅猛发展和大量络合剂的使用,络合铜废水排放量增大,废水成分也越来越复杂,它的处理已成为环保领

收稿日期: 2016-03-30

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07101-012-04)

作者简介: 傅瑞琪(1992—),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制。E-mail: 1064209526@qq.com

* 通信作者: 徐新华 E-mail: xuxinhua@zju.edu.cn

域的难点。与游离态铜离子相比,络合态铜不再以单一的重金属离子形式存在,而是与柠檬酸、EDTA、 NH_3 等物质配位形成稳定的可溶性络合物,去除难度增大,传统的化学沉淀法难以获得满意的处理效果。因此,探索络合铜废水有效的治理技术成为环保科技工作者广泛关心的热点问题。

目前国内外处理络合铜废水的研究主要集中在化学沉淀法、氧化还原法、吸附法、离子交换法、硫酸亚铁法等^[2]。吸附法操作简便、稳定性好,所使用的吸附剂来源广泛、制造工艺简单、成本低,被广泛研究。其中,生物质炭作为一类新型环境功能材料,具有大量的孔隙结构和大的比表面积,表面负电荷量丰富,在土壤改良、受污染环境修复等方面都展现出了应用潜力^[3-4]。当前以农作物秸秆和动物性废弃物为原材料的生物质炭的制备和应用研究较多,但以病死动物热解炭化物为原材料的生物质炭的研究较少。病死动物热解之后的炭化物可以进一步资源化利用,通过表面改性,引入相应功能基团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等)来增强其对微量重金属的吸附性能,实现环境保护和经济价值的高度统一。

本文以病死猪热解炭化物(简称炭化物)为原料,对其进行表面修饰,引入螯合性能较好的官能团 $-\text{NH}_2$,增强其对重金属的吸附效果,考察氨基改性炭化物对水体中微量 Cu^{2+} 和 Cu(II)-Cit 的吸附效果,研究其去除机制,为炭化物进一步资源化利用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用药品均为分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司和阿拉丁(Aladdin)公司。病死猪热解炭化物取自某废物处理中心(将动物尸体在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行无氧热解炭化处理)。称取一定量的炭化物 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h ,碾磨过 80 目筛,储存备用。游离态 Cu^{2+} 储备液由三水硝酸铜晶体配制, Cu(II)-Cit 储备液由柠檬酸三钠和三水硝酸铜混合配成(两者摩尔比为 $1:1$),两重金属储备液 $C_{\text{铜}}$ 均为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,使用前用去离子水稀释。

1.2 氨基功能化改性炭化物复合材料制备

本实验采用一步合成法制备氨基功能化炭化物($\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$),具体步骤如下:称取一定量的炭化物于 150 mL 乙醇和水的混合溶液中,超声分散后缓慢加入 3 mL 氨水,在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 环境中搅拌均匀,之后依次加入正硅酸乙酯(TEOs)和 3 -氨丙基三甲氧基硅烷

(APTMS),持续反应 4 h 后产物过滤分离,用去离子水洗涤至中性,真空干燥。同样在不加 APTMS 的条件下按照上述步骤制备 PCM@SiO_2 。

1.3 实验方法

用重金属储备液配制一定浓度的含 $\text{Cu(II)}/\text{Cu(II)-Cit}$ 模拟废水(基准浓度为 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),调节 pH 后取 25 mL 于 100 mL 锥形瓶中,并加入一定质量的 $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ 。将锥形瓶密封,放入恒温摇床中在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下反应、吸附一定时间后,取上清液用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,所得滤液留待分析。

实验主要考查材料投加量($0\sim 3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、溶液 pH (Cu(II) : $2\sim 9$, Cu(II)-Cit : $2\sim 11$)、初始浓度($2\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 吸附效率的影响。每组条件实验均设置平行样以及空白样以确保实验结果的可靠性。

1.4 分析测试方法

采用扫描电镜(SEM)以及X射线能谱(EDX ,日本日立公司 S-3000N 型)分析所制备 $\text{PCM@SiO}_2\text{-NH}_2$ 的形态结构和元素组成。对反应前后的材料进行傅里叶变换红外光谱(FTIR ,美国 NICOLET 公司 AVA TAR370 型)与X射线光电子能谱(XPS ,美国赛默飞世尔公司 Escalab 250Xi 型)分析,测定其表面官能团、原子价态等。

实验所得滤液中总铜浓度采用日本岛津公司 AA-6300 型原子吸收分光光度计测定。溶液 pH 值使用梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产的 pH 计(SG2)测定。材料的吸附容量和吸附效率由如下公式计算:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (2)$$

式中: q_e 为材料平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别为溶液中 Cu^{2+} 初始和反应平衡时浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 是反应溶液总体积, mL ; W 是吸附剂投加量, mg ; η 是吸附效率,%。

2 结果与讨论

2.1 氨基功能化改性炭化物扫描电镜(SEM)及元素分析(EDX)

对炭化物、氨基功能化炭化物及其吸附 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 之后的形态和表面元素组成进行了 SEM 和 EDX 测试,结果见图1。对比图1a和图1b的

SEM图可发现,氨基功能化后的炭化物有着更为粗糙的表面,说明氨基基团可能已成功修饰到炭化物表面。PCM@SiO₂-NH₂与Cu(Ⅱ)和Cu(Ⅱ)-Cit废水反应后,大多数Cu被复合材料吸附,如图1c和图1d所示,吸附后的EDX图中明显有Cu元素的存在,而且Cu(Ⅱ)的吸附量明显高于Cu(Ⅱ)-Cit。炭化物及氨基功能化炭化物吸附前后主要元素组成见表1。

2.2 氨基功能化改性炭化物的红外光谱(FTIR)分析

本实验采用FTIR定性分析了氨基功能化炭化物的官能团变化,结果如图2所示。在1047 cm⁻¹处的特征吸收峰为Si-O-Si的伸缩振动峰^[5];3406 cm⁻¹处广而强的峰即为水分子中O-H的伸缩振动峰^[6]。在

1634 cm⁻¹和2934 cm⁻¹处的特征吸收峰分别为C-H和N-H伸缩振动峰,表明-NH₂已成功修饰在炭化物表面;794 cm⁻¹处的C-N摇摆振动峰以及1558 cm⁻¹处的-NH₂弯曲振动峰也进一步证明了材料中-NH₂基团的存在^[7-8]。此外,吸附反应之后C-N峰逐渐变弱,而-NH₂峰几乎消失,表明-NH₂基团在吸附去除Cu(Ⅱ)以及络合态铜过程中起着重要作用。

2.3 氨基功能化改性炭化物对Cu(Ⅱ)和Cu(Ⅱ)-Cit的吸附研究

2.3.1 材料投加量及n(Cu²⁺)/n(Cit)不同摩尔比对重金属吸附的影响

单独考察PCM@SiO₂-NH₂投加量对吸附的影响。

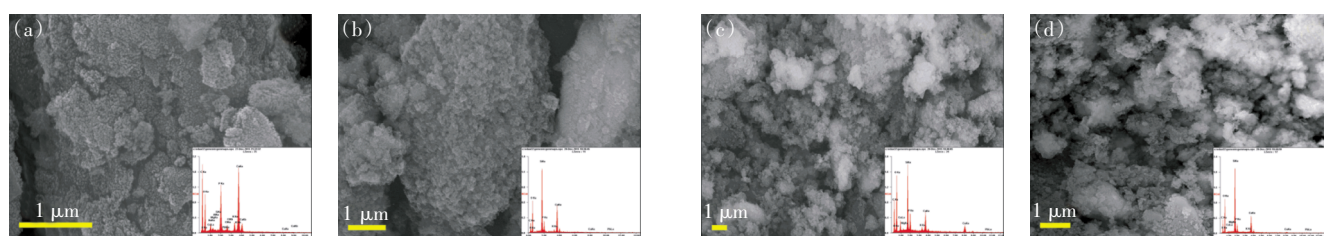


图1 吸附材料扫描电镜(SEM)及X射线能谱(EDX)分析

(a)PCM; (b)PCM@SiO₂-NH₂; (c)PCM@SiO₂-NH₂-Cu(Ⅱ); (d)PCM@SiO₂-NH₂-Cu(Ⅱ)-Cit

Figure 1 SEM and EDX images of PCM(a), PCM@SiO₂-NH₂ (b) and PCM@SiO₂-NH₂ after Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅱ)-Cit adsorption(c, d)

表1 炭化物及氨基功能化炭化物吸附前后主要元素组成

Table 1 Elementary composition of PCM, PCM@SiO₂-NH₂ before and after Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅱ)-Cit adsorption

材料 Material	C/%	N/%	O/%	Si/%	P/%	Ca/%	Pb/%	Cu/%
PCM	47.39	3.42	23.80	0.19	6.12	14.25	0.19	0.19
PCM@SiO ₂ -NH ₂	32.04	5.23	38.44	13.39	2.66	6.49	0.58	0.25
PCM@SiO ₂ -NH ₂ -Cu	41.11	6.31	36.04	7.65	2.00	2.50	0.48	3.04
PCM@SiO ₂ -NH ₂ -Cu-Cit	34.02	5.08	39.76	13.81	1.75	3.97	0.67	0.57

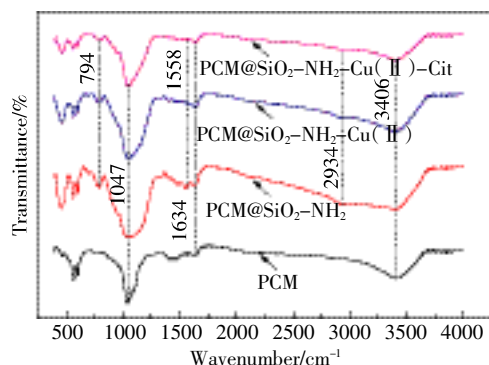


图2 炭化物及氨基功能化炭化物吸附前后红外光谱图

Figure 2 FTIR spectrums of PCM, PCM@SiO₂-NH₂ and PCM@SiO₂-NH₂ after Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅱ)-Cit adsorption

由于Cu(Ⅱ)和Cu(Ⅱ)-Cit溶液在C(Cu²⁺)=5 mg·L⁻¹时有不同的初始pH值,本实验将上述两溶液pH均调节为5.0±0.1。从图3看出,随着吸附剂投加量的增多,两种重金属溶液去除效率逐渐提高,且Cu(Ⅱ)比Cu(Ⅱ)-Cit更容易去除。Cu(Ⅱ)溶液中0.16 g·L⁻¹的投加量能达到90%以上的去除率,而在Cu(Ⅱ)-Cit溶液中,要达到相同去除率需要1.8 g·L⁻¹吸附剂。考虑到经济适用性,在接下来的研究中Cu(Ⅱ)溶液投加量取0.16 g·L⁻¹,Cu(Ⅱ)-Cit溶液投加量取1.8 g·L⁻¹。

不同柠檬酸含量对络合态铜的去除结果见图3(内插图)。溶液不含柠檬酸时,Cu(Ⅱ)全为游离状态,较容易被吸附剂去除;随着柠檬酸含量的增加,

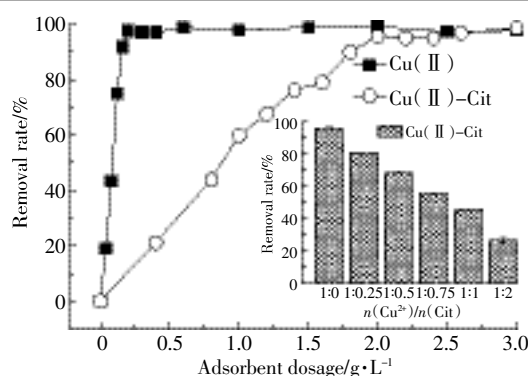


图3 吸附剂投加量对 Cu(II)/Cu(II)-Cit 去除的影响及 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Cit})$ 不同摩尔比的影响

Figure 3 Effect of adsorbent rates on Cu(II)/Cu(II)-Cit removal at different mole ratios of copper to cit

Cu(II)-Cit 的去除率逐渐减小; 而当 Cit 浓度大于 Cu(II) 浓度时, Cu^{2+} 全部为络合态, 去除率降至 27%, 表明柠檬酸的加入阻碍了 Cu(II) 的去除。在处理络合态铜废水实际应用中, 可降低柠檬酸含量来提高重金属去除率。本文将摩尔比为 1:1 的柠檬酸铜作为实验对象展开研究。

2.3.2 pH 对 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 吸附的影响

图 4a 为溶液 pH 值在 2~9 范围内 PCM@SiO₂-NH₂ 对 Cu(II) 去除效率的影响及反应前后溶液 pH 的变化值, 图 4b 中 Cu(II)-Cit 溶液 pH 范围设置为 2~11 (强碱条件会抑制 PCM@SiO₂-NH₂ 络合性能)。随着初始 pH 的上升, 两种废水溶液的去除率增大, 当 pH 过高时, 去除效率有所减小。溶液 pH 的变化会影响溶液中重金属的离子分布、形态以及吸附剂的结构、性能等^[9]。Cu(II) 溶液的 pH 范围设置在 9.0 以内, 因为 pH 过高含铜废水本身可能会形成 Cu(OH)₂

沉淀, 不能代表其去除是通过功能化炭化物的吸附作用^[10]。PCM@SiO₂-NH₂ 表面富含的 -NH₂ 基团在酸性条件下易发生质子化, 随着 pH 的升高, 溶液中 H⁺ 下降, -NH₂ 质子化作用变弱, H⁺ 和 Cu(II) 之间的竞争吸附下降, PCM@SiO₂-NH₂ 对 Cu(II) 的吸附能力增大, 在 pH 6 时最大去除率为 97%^[11]。在 Cu(II)-Cit 溶液中, pH 为 2~9 时, 吸附剂对 Cu(II)-Cit 的去除率从 28% 上升到 92%, 随后逐渐稳定。在该 pH 范围内, 由溶液碱度引起的去除率小于 5%, 而吸附剂使溶液去除率提高到 90% 以上。图 4a 和图 4b 也分别显现出吸附前后溶液 pH 变化值。当溶液 pH 约为 6 时, 两金属溶液均可达到去除最高值, 且不会造成 -NH₂ 基团质子化, 不会促使 Cu(OH)₂ 沉淀, 故后续都采用 pH 6.0±0.1 的 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 溶液来进行吸附实验。

2.3.3 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 初始浓度对吸附的影响

为了进一步研究 PCM@SiO₂-NH₂ 对 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 的吸附机制, 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型分别对吸附平衡数据进行拟合。

Langmuir 模型和 Freundlich 模型分别表示为^[12]:

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中: C_e 为平衡时溶质的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为平衡时单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为吸附等温线的饱和吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 是 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附系数, $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (1 \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$; $1/n$ 为 Freundlich 常数^[13]。

图 5 是 PCM@SiO₂-NH₂ 对 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 的吸附等温线。由图可知, Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 的吸

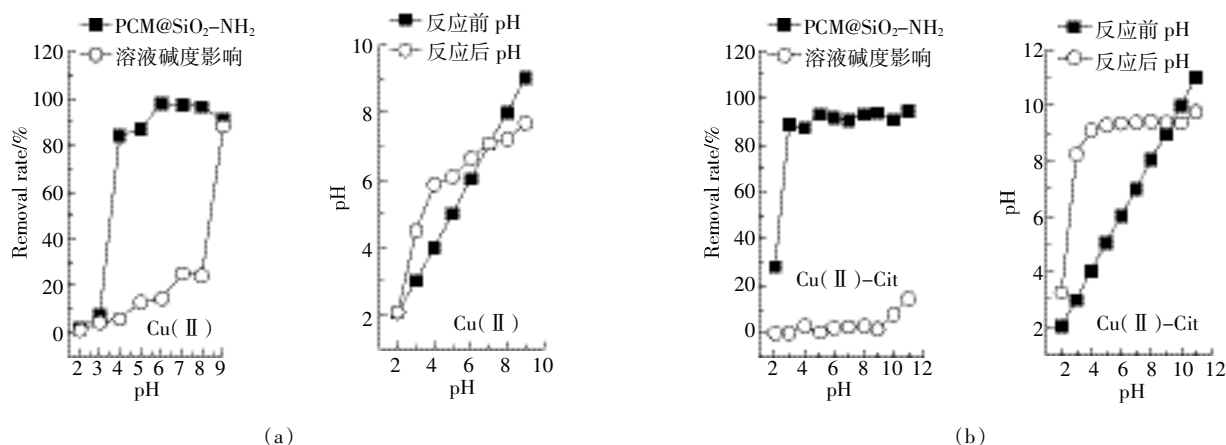


图4 初始 pH 对 Cu(II)(a)、Cu(II)-Cit(b)去除的影响以及吸附反应前后溶液 pH 的变化

Figure 4 Effect of initial pH on Cu(II) (a) and pH variation in solution during adsorption and Cu(II)-Cit removal(b)

附容量随着平衡浓度 C_e 的增加而增大, 然后趋于稳定。对 PCM@SiO₂-NH₂ 等温吸附数据采用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合, 拟合结果见表 2。通过比较拟合相关系数 R^2 , 可知 Langmuir 模型能更好地描述 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 在 PCM@SiO₂-NH₂ 上的吸附行为, 表明 PCM@SiO₂-NH₂ 表面具有均一性, 且是单层吸附^[14-15], 复合材料对 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 的吸附机理主要为化学吸附。

2.4 吸附反应机理

根据实验研究, 氨基功能化炭化物能有效地去除微量 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit, 吸附机理可能包含络合反应、静电吸附以及离子交换。

为进一步研究吸附机理, 实验测量了 PCM@SiO₂-NH₂ 吸附 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 前后溶液 pH 值的变化(图 4)。在低 pH 环境下, 吸附反应后溶液的 pH 值上升, 说明 PCM@SiO₂-NH₂ 上的氨基基团在酸性环境下会发生质子化, 使材料表面带正电。但质子化的 -NH₂ 功能团仍有可能与 Cu(II) 阳离子发生离子交换而使 H⁺ 释放到溶液中, 然而材料表面可利用的 H⁺ 数量是有限的, 故离子交换不是最主要的吸附机制。随着 pH 的增大, 溶液中 OH⁻ 含量增多, -NH₂ 基团会发生去质子化, 形成带负电的表面, 与溶液中 Cu²⁺ 发生静电吸附。PCM@SiO₂-NH₂ 吸附前后的红外谱图(图 2)显示, 吸附反应之后变弱的 C-N 峰(794

cm⁻¹) 以及几乎消失的 -NH₂ 峰(1558 cm⁻¹) 均说明 -NH₂ 基团可通过与 Cu(II) 形成稳定的络合物而使 Cu(II) 被吸附, 故络合吸附是主要的吸附机制。

图 6a 为 PCM@SiO₂-NH₂ 吸附 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 前后的 XPS 全扫描谱图, 由图可知, 吸附后的 PCM@SiO₂-NH₂ XPS 全扫描谱图在结合能为 940 eV 左右处出现了 Cu2p 的新峰, 表明 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 均已经被成功吸附在 PCM@SiO₂-NH₂ 表面^[16]。图 6c 图 6d 分别为 PCM@SiO₂-NH₂ 吸附 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 后的单扫描 Cu2p 谱图, 前者显示 Cu2p 3/2 和 Cu2p 1/2 吸收峰分别出现在结合能为 935.5、943.7、955.5 eV 的位置, 后者显示 Cu2p 3/2 和 Cu2p 1/2 吸收峰的结合能分别为 933.6、945.0、954.0 eV, 表明 Cu²⁺ 被吸附在复合材料表面且吸附反应并没有改变重金属 Cu 的价态^[17]。PCM@SiO₂-NH₂ 吸附 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 前后的单扫描 N 谱图如图 6b 所示, 图中 N1s 吸收峰的结合能在 400 eV 左右, 进一步证明了氨基基团成功修饰在炭化物表面。溶液吸附反应之后, N1s 的结合能均有所增大, 可能因为 RNH₂Mnⁿ⁺ (Mnⁿ⁺ 代表 Cu²⁺) 复合物的形成。N 原子周围很大一部分孤对电子用于 N 与 Mnⁿ⁺ 之间的结合, 使得 N 原子的电子云密度降低, 导致更高的结合能吸收峰^[18]。因此, N 谱图进一步证明了主要的吸附机理是 -NH₂ 和 Mnⁿ⁺ 之间的络合作用。

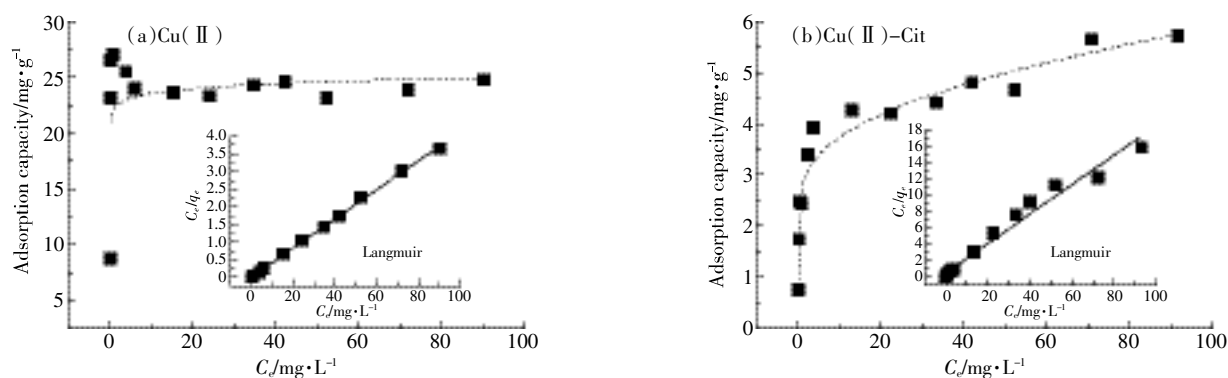


图 5 PCM@SiO₂-NH₂ 对 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 的吸附等温拟合

Figure 5 Isotherms of Cu(II) and Cu(II)-Cit adsorption on PCM@SiO₂-NH₂

表 2 氨基功能化炭化物对 Cu(II) 和 Cu(II)-Cit 的吸附等温拟合参数表

Table 2 Adsorption isotherm constants and correlation coefficients for Cu(II) and Cu(II)-Cit adsorption on aminized pig biochar

反应溶液 Reaction solution	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	$q_m/mg \cdot g^{-1}$	R^2	n	$K_F/mg \cdot g^{-1} \cdot mg^{-1/n}$	R^2
Cu(II)	5.9	25.3	0.998 8	27.9	3.8	0.088 7
Cu(II)-Cit	0.35	5.6	0.983 0	6.0	1.5	0.932 5

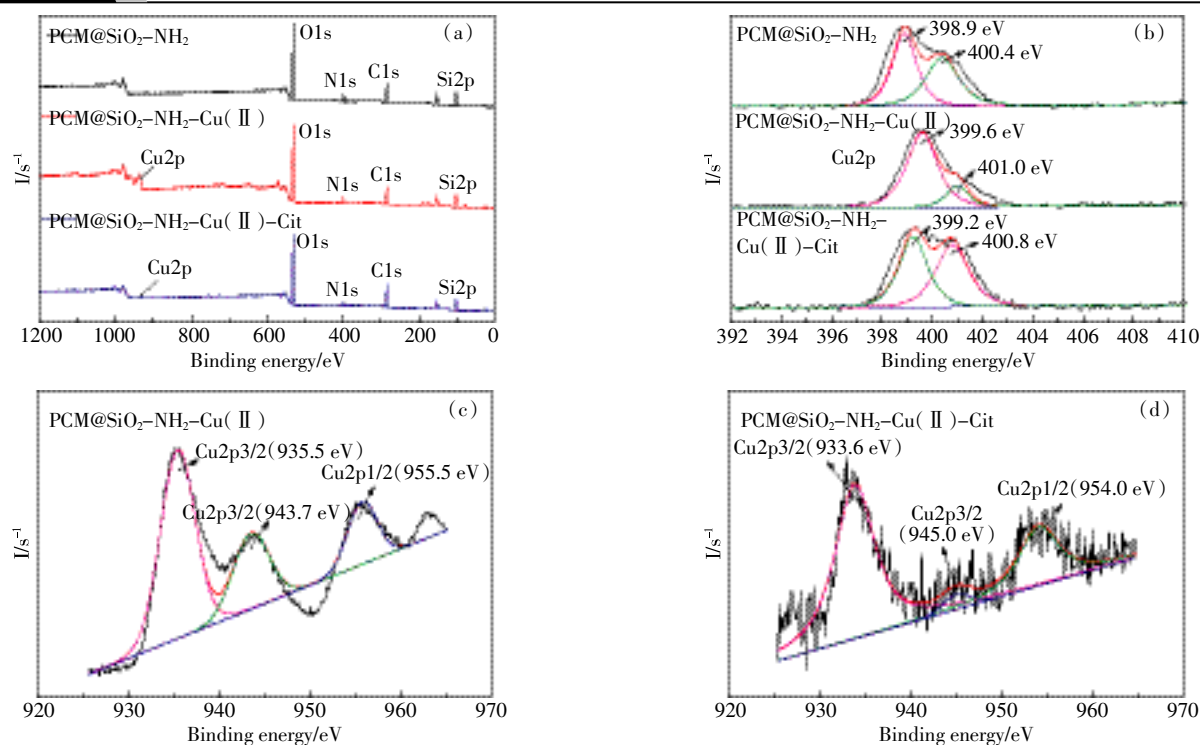


图 6 (a)PCM@SiO₂-NH₂ 吸附 Cu(II)和 Cu(II)-Cit 前后的 XPS 全扫描谱图;(b)PCM@SiO₂-NH₂ 吸附 Cu(II)和 Cu(II)-Cit 前后的单扫描 N 谱图;(c)PCM@SiO₂-NH₂ 吸附 Cu(II)后的单扫描 Cu 谱图;(d)PCM@SiO₂-NH₂ 吸附 Cu(II)-Cit 后的单扫描 Cu 谱图

Figure 6 XPS spectra of PCM@SiO₂-NH₂(a) and N1s core level spectra(b) before and after Cu(II)/Cu(II)-Cit adsorption; Copper spectrum(c, d) after Cu(II) and Cu(II)-Cit adsorption

3 结论

(1)病死猪热解炭化物能去除水体中微量 Cu(II)和 Cu(II)-Cit,但去除效率有限;通过一步法合成的氨基功能化改性炭化物,能够更有效地去除水体中微量重金属。

(2)Cu(II)和 Cu(II)-Cit 的去除效率随着 PCM@SiO₂-NH₂ 投加量的增大而增大,且单位质量吸附剂对 Cu(II)的去除效果高于 Cu(II)-Cit;吸附剂对 Cu(II)和 Cu(II)-Cit 最佳初始 pH 值为 6.0。

(3)PCM@SiO₂-NH₂ 去除 Cu(II)的最大吸附容量为 25.3 mg·g⁻¹,去除 Cu(II)-Cit 的最大吸附容量为 5.6 mg·g⁻¹;Langmuir 模型能较好地描述重金属在氨基功能化炭化物上的吸附行为。

(4)对吸附反应前后的 PCM@SiO₂-NH₂ 进行 FTIR 和 XPS 分析,结果表明材料能有效地去除微量 Cu(II)和 Cu(II)-Cit,氨基基团与重金属直接的络合吸附为主要的吸附机理。

参考文献:

[1] 刘新梅,毛文洁,陈夏. 重金属捕集剂 DTC(BETA)处理含铜废水效

果研究[J]. 广西工学院学报, 2008, 19(4): 90-92.

LIU Xin-mei, MAO Wen-jie, CHEN Xia. Studies on the treatment effect of wastewater containing Cu²⁺ with heavy metal chelating agent DTC (BETA)[J]. *Journal of Guangxi University of Technology*, 2008, 19(4): 90-92.

[2] 陈文松, 宁寻安. 络合铜废水处理技术[J]. 水处理技术, 2008, 34(6): 1-3.

CHEN Wen-song, NING Xun-an. Treatment technology of wastewater-with copper in complex state[J]. *Technology of Water Treatment*, 2008, 34(6): 1-3.

[3] Roberts K G, Gloy B A, Joseph S, et al. Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic, and climate change potential[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(2): 827-833.

[4] Smelik R, Kookana R, Skjemstad J. NMR characterization of ¹³C-benzene sorbed to natural and prepared charcoals[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(6): 1764-1769.

[5] Sharma R K, Puri A, Monga Y, et al. Acetoacetanilide-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles for selective and cyclic removal of Pb²⁺ ions from different charged wastewaters[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 12888-12898.

[6] Tan L S, Xu J, Xue X Q, et al. Multi-functional nanocomposites Fe₃O₄@SiO₂-mPD/SP for selective removal of Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *RSC Advance*, 2014, 4: 45920-45929.

[7] Wei P, Xie Z, Ge C, et al. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper

- from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 9–16.
- [8] Fu R Q, Liu Y, Lou Z M, et al. Adsorptive removal of Pb(II) by magnetic activated carbon incorporated with amino groups from aqueous solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 62: 247–258.
- [9] Ge Y Y, Cui X M, Kong Y, et al. Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283(11): 244–251.
- [10] Fu H, Lv X S, Yang Y P, et al. Removal of micro complex copper in aqueous solution with a dithiocarbamate compound[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 39: 103–111.
- [11] Tan Y Q, Chen M, Hao Y M. High efficient removal of Pb(II) by amino-functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 104–111.
- [12] Kim E J, Lee C S, Chang Y S, et al. Hierarchically structured manganese oxide-coated magnetic nano-composites for the efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9628–9634.
- [13] Wu Y, Luo H, Wang H, et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyl-trimethylammonium bromide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394(1): 183–191.
- [14] Wu Z, Cheng Z, Ma W. Adsorption of Pb(II) from glucose solution on thiol-functionalized cellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104: 807–809.
- [15] Bohli T, Ouederni A, Fiol N, et al. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2015, 18(1): 88–99.
- [16] Liu Y, Fu R Q, Sun Y, et al. Multifunctional nanocomposites Fe₃O₄@SiO₂-EDTA for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 369: 267–276.
- [17] Chen D, Zhang H, Yang K, et al. Functionalization of 4-aminothiophenol and 3-aminopropyltriethoxysilane with graphene oxide for potential dye and copper removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 310: 179–187.
- [18] Wu N M, Li Z K. Synthesis and characterization of poly(HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 15(215/216): 894–902.