



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办
生态环境研究中心
科学出版社 出版

9
2015

目 次

水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响	张崇森	庄凯	巨欣	王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性	任金柱	李军	王朝朝	刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒				
.....	郭浩	周瑛	周晓琴	李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca ²⁺ 强化短程硝化颗粒污泥培养	吕永涛	贾燕妮	鞠恺	赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化	王云	朱能武	沈伟航	李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe ₃ O ₄ 的制备及降解染料橙 II		邓景衡	李佳喜	余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R	贺玲	刘红玉	杨春平	彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果			胡威	王毅力 储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响	陈国元	李青松	谢莆尧	陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO ₂ 光催化降解三氯乙酸及协同机理	王芬	赵宝秀	李想	李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化		贾泽宇	郑剑锋	孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水	张周	赵明星	阮文权	缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬			周晓倩	郭华明 赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响	冉春秋	邹学军	范立明	崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析				
.....	杨美蓉	李坤权	徐恩兵	乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性			金鹏康	宋利 任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响	陈永华	吴晓芙	纪智慧	马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用			赵加斌	赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化	邹艺娜	胡振	张建	谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估	蔡锋	陈刚才	彭枫	杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO ₂ /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解				
.....	黄嘉瑜	王学江	卜云洁	张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ 的制备及对水中五氯苯酚的吸附		孙梦圆	崔春月	吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响			黄胜娟	荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性			穆浩荣	张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐		李同燕	李文奇	胡伟武 冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果	匡武	王翔宇	周其胤	杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝	翁艺斌	阎光绪	李敏	翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水质时空分布特征及其荧光特性		于佳真	王晓昌	薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠	任瑞晨	张乾伟	石倩倩	李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性	王文华	赵瑾	张晓青	成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果		徐鹏	单继宏	金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响		杨波	单晓明	田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理		徐后涛	赵凤斌	张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解	李洁冰	李玉龙	Asif Hussain	王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行				
.....	左倬	仓基俊	朱雪诞	成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮	郭华	王军林	张小燕	王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水				
.....	李贵霞	岳琳	潘贵芳	刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解		冯振涛	刘海津	汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子	张琪	罗琳	张嘉超	刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化	陈忠林	李金春子	沈吉敏	王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附			张一凡	金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
H ₂ O ₂ /Fe ⁰ 、H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 、H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ 3种体系处理印染废水			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文 桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟			潘武轩	宋翀芳 何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO ₂ 吸附性能的影响			魏建文	和凯凯 孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞			郑慧敏	刘清才 王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 Fe ₂ O ₃ 脱硫剂脱除 H ₂ S 反应特性	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰 张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定			孙佩璇	娄永江 庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾 张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响			韩剑宏	黄永海 卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果			刘 鹏	郑 洁 宋雪瑞 王小艳(4483)

固体废物处置

市政污泥干化动力学研究	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)
响应曲面法优化 CO ₂ 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉 张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用			杨 崇	朱能武 崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属			蔡丽楠	殷 进 张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 CO ₂	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣 王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
O ₂ /CO ₂ 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性			邵志伟	黄亚继 严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验			杨志杰	孙俊民 张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程			靳登超	李 阳 鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌	谭显东	王君君	王 浪	羊依金 郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析			陈 芬	李 伟 刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶			黄 凡	谭显东 胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能			姚 力	信 欣 郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析			徐 亚	能昌信 刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸			王 晋	李习伟 符 波 杨 彦 刘 和(4565)

土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟 雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构				董祯琴 陆海军 李继祥(4578)

环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化				
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华 冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能			李跃武	吴平霄 李丽萍 党 志(4591)

环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究			隋迎光	彭吉友 刘志明 任 华(4609)

基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺 改性影响因素分析

杨美蓉¹ 李坤权^{1*} 徐恩兵¹ 乔小朵¹ 潘根兴² 郑正³

(1. 南京农业大学工学院智能化农业装备江苏省重点实验室, 南京 210031;

2. 南京农业大学资源与环境学院, 南京 210031; 3. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要 通过硝酸氧化和乙二胺聚合成功在蔗渣基生物质中孔炭孔道内修饰多胺基团,以铅(II)为探针,通过 $L_9(3^4)$ 正交实验探讨了硝酸浓度、氧化时间、乙二胺用量和反应时间等多胺生物质炭吸附性能的影响,获得适宜的改性条件是硝酸浓度17.5%、氧化时间5 h、乙二胺用量125 mL、乙二胺改性时间48 h,根据正交实验数据分析了不同胺化条件下生物质炭对铅(II)的吸附特性与机制。结果表明,乙二胺改性条件对生物质炭对铅(II)吸附性能影响显著,不同条件下制备的胺化改性生物质炭铅(II)吸附量相差35%;硝酸浓度对多胺生物质炭铅(II)吸附性能的影响最大,高于乙二胺用量与改性时间,说明调节生物质炭孔道内羧基含量是调控胺化改性介孔炭的铅吸附性能的关键因素。胺化改性后生物质炭对铅(II)的吸附行为更加符合Langmuir模型,表明改性后多胺生物质炭表面能量分布更加均衡,对铅(II)的吸附更趋向于单分子层的均质吸附。

关键词 多孔炭 乙二胺 正交设计 吸附 铅离子

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4185-08

Ethylenediamine modification on mesoporous carbons and its influencing factors for removal of lead(II)

Yang Meirong¹ Li Kunquan¹ Xu Enbing¹ Qiao Xiaoduo¹ Pan Genxing² Zheng Zheng³

(1. Jiangsu Key Laboratory for Intelligent Agricultural Equipment, College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China; 2. College of Resource and Environment, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China;

3. Environmental Science & Engineering Department of Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Polyamine groups were modified on the biomass-based carbon channels' surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with ethylenediamine, polyamine-modified biomass-based carbon composites with high efficiency for aqueous Pb(II) removal were prepared. A $L_9(3^4)$ (four three-level factors) orthogonal design table was established to discuss the experimental program and process conditions of mesoporous polyamine-modified carbon. The appropriate modified conditions were as follows: nitrate concentration of 17.5%, oxidation time of 5 hours, ethylenediamine dosage at 175 mL and activation time of 48 hours. According to the results of orthogonal design, the influence of nitric acid concentration, oxidation time, ethylenediamine dosage and reaction time on the Pb(II) adsorption capacity of the polyamine-modified carbon was analyzed. The results showed that there are 35% differences in adsorption capacity of these polyamine-modified carbons. Compared with ethylenediamine dosage and reaction time, nitric acid concentration is the most important factor in preparation of ethylenediamine-modified mesoporous carbon for Pb(II) adsorption. This demonstrated that the adsorption properties of lead on ethylenediamine-modified mesoporous carbons could be more effectively regulated by adjusting the concentration of nitric acid. Lead(II) adsorption on ethylenediamine-modified carbon was well fitted by the Langmuir model, which suggested that the surface energy of the polyamine-modified carbon is more uniform. Lead(II) adsorption on ethylenediamine-modified carbon is more likely to homogeneous sub-layer adsorption.

Key words porous carbon; ethylenediamine; orthogonal design; adsorption; lead ion

活性炭材料具有发达的孔隙结构和天然环保等特点,是一种优良的吸附剂,已被广泛应用于空气净化、毒物防护、水处理、催化载体和溶剂脱色等工业及民用领域^[1-3]。铅是工业中常用的元素之一,铅

基金项目:国家自然科学基金项目(51102136);教育部博士点基金项目(20110097120021);国家大学生创新创业训练项目(201310307079)

收稿日期:2014-06-30; **修订日期:**2014-09-07

作者简介:杨美蓉(1993—),女,本科生,主要从事新型环境纳米材料制备与污染物控制研究。E-mail:15195902355@163.com

* 通讯联系人, E-mail: kqlee@njau.edu.cn

离子可以通过食物链进入人体,其毒性可以导致贫血、神经机能失调和肾损伤等^[4]。由于其不能被生物降解,因此各国均将铅列为水中优先控制的污染物^[5,6]。吸附法因具有可回收有价金属、选择性高、方便使用等特点而倍受欢迎^[7-9],所以将活性炭应用于对重金属的吸附既环保又方便。

表面化学对活性炭的重金属吸附有重要影响。在吸附过程中,活性炭表面或孔道内的官能团可与重金属发生离子交换或螯合等化学作用^[10],化学作用因表面官能团种类与性质不同而不同,因此通过引入特定吸附性能的官能团能够有效提高活性炭对特定金属离子的吸附性能^[11-13]。研究表明,活性炭类材料表面引入碱性基团使之提供可选择的表面多样性,将促进该类材料满足分离、催化、材料和生物技术等领域更广泛应用的需要^[11]。谢国仁等^[12]通过乙二醇改性淀粉发现,新型氨基改性淀粉对铅(II)吸附性能有较大提高;高洁等^[13]通过二乙烯三胺改性反应成功制备了多胺螯合树脂,研究发现,其在对Cu(II)的吸附上表现出良好的吸附性能;张青梅等^[14]成功地将胺基官能团嫁接到树脂表面,使得其对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附性能有较大提升。李坤权等^[15]研究发现,乙二醇改性能有效增强生物质介孔炭对铅的吸附性能。

本研究以甘蔗渣为原料、磷酸为活化剂通过一步活化法成功制备高中孔率的生物质活性炭,在此基础上,通过 $L_9(3^4)$ 正交实验,详细探讨了硝酸浓度、硝酸氧化时间、乙二醇用量和乙二醇改性时间等多胺改性因素对乙二醇改性生物质铅(II)吸附的影响与机制,并根据正交实验数据结果分析了不同条件下乙二醇改性生物质样品对铅(II)的等温吸附特性与机理,将为定向制备高效吸附铅(II)的多胺改性生物质炭材料提供数据支持与理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

甘蔗渣、磷酸、硝酸、乙二醇(EDA)、N,N-二环己基炭酞亚胺(DCC)、硝酸铅等化学试剂均为分析纯,涉及用水均为去离子水,主要仪器包括amicus型X射线电子能谱仪(岛津公司),利用德国Bruker公司TENSOR27 FT-IR型红外光谱仪扫描60次,作红外谱图;3H-2000Ps2型比表面与孔径分析仪(北京贝士德仪器科技有限公司),火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用A3型),智能微波炭材料制

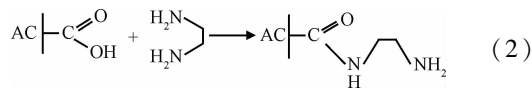
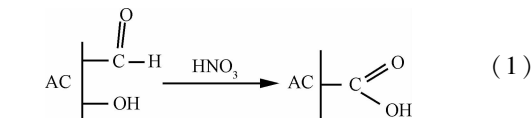
备系统(南京宇电自动化科技有限公司)、酸度计(PHS-2C,上海康仪仪器有限公司),集热式磁力搅拌器(DF-II型,金坛市金祥龙电子有限公司)等。

1.2 材料的制备

将甘蔗渣日晒、清洗、烘干后用粉碎机粉碎、过50目筛。取20g甘蔗渣于1:1.5浸渍比(质量比)下在磷酸溶液中浸渍24h,之后将上述浸渍后的料在105℃下烘干6h,再放置于管式炉中,在氮气流保护下,以5℃/min升温至活化温度500℃,达到活化温度后恒温90min。将活化后的样品用0.1mol/L盐酸粗洗3h,再用热蒸馏水洗至pH>7,烘干之后将活性炭研磨过筛,得蔗渣基中孔生物质炭。该生物质炭的亚甲基蓝值为220mg/g, BET比表面积938m²/g,总孔容为1.49cm³/g,介孔孔隙率为90.7%。

1.3 改性实验方法

将蔗渣基生物质炭置于10%的盐酸溶液于60℃下加热搅拌5h后,用去离子水洗至pH>7,在105℃的条件下烘干;然后称取5g干燥后活性炭加入150mL质量分数为17.5%~32.5%的硝酸溶液于60℃下加热搅拌3~5h,便得到氧化后活性炭;最后,准确称取5g氧化后蔗渣基生物质中孔炭并将其分散于125~175mL乙二醇中,待搅拌均匀后加入5gDCC,回流搅拌24~48h,并于油浴下保持恒温120℃,将产物依次用乙醇、乙醚过滤洗涤后于80℃下干燥8h即得到多胺改性后活性炭。多胺改性反应机理如下式所示:



1.4 性质表征

样品孔结构利用北京贝士德仪器科技有限公司生产的3H-2000Ps2型比表面及孔径分析仪测定,以氮气为吸附介质、在77K下和相对压力(P/P_0)为 10^{-3} ~1.0的范围内进行氮吸附测定。测试前样品在300℃下脱气12h。采用BET法计算介孔炭总比表面,按照Horvath-Kawazoe(H-K)方程、BJH方程分别计算介孔炭微孔(V_{H-K})与中孔容积(V_{BJH}),以上二者之和计为总孔(V_{total}),用DFT方程表征介孔炭全孔孔径分布。利用日本Ulvac-Phi公司PHI 5000 Versa-Probe型X射线电子能谱仪测定介孔生物质炭与吸

附铅离子前后的胺化改性生物质炭 XPS 光谱图。

1.5 吸附性能

碘与亚甲基蓝吸附值:碘吸附值按 GB/T12496.8-1999 的标准方法测定;亚甲基蓝吸附值按照 GB/T12496.10-1999 的标准方法测定。

等温吸附:分别称取 0.02 g 改性后活性炭置于 250 mL 锥形瓶中,准确加入 100 mL 铅(II)浓度为 6~40 mg/L 的硝酸铅溶液,于 25℃ 下在恒温振荡器中振荡 24 h 至吸附平衡,过滤后,采用普析原子吸收分析仪测定铅(II)离子的平衡浓度,作一组平行样。

平衡吸附量(Q_e)根据式(3)计算:

$$Q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad (3)$$

式中: C_0 和 C_e 分别为溶液中吸附质的初始浓度和吸附平衡浓度(mg/L), V 为溶液体积(mL), m 为吸附剂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 改性因素对材料铅(II)吸附的影响

研究表明,乙二胺改性能有效增强介孔炭对铅(II)的吸附性能,多胺基团在铅(II)吸附中发挥了主导作用^[15]。然而,乙二胺需要通过和生物质炭表面羧基发生共缩聚反应才能有效接枝在生物质炭孔道内,如式(1)、(2)所示,为此,影响生物质炭乙二胺接枝有效性的因素有很多,如硝酸浓度、氧化时间、乙二胺用量和改性时间等^[15,16],根据正交原理,设计了 $L_9(3^4)$ 的正交表分析硝酸浓度、氧化时间、乙二胺用量和改性时间4个因素对吸附的影响,各

因素与水平见表 1。

表 1 生物质介孔炭乙二胺改性正交实验因素与水平
Table 1 Factors and levels of orthogonal design on biomass-based mesoporous activated carbon with ethylenediamine modification

水平	因素			
	A (硝酸浓度) (%)	B (氧化时间) (h)	C (乙二胺用量) (mL)	D (改性时间) (h)
1	17.5	3	125	24
2	25	4	150	36
3	32.5	5	175	48

2.1.1 改性中孔炭铅(II)吸附正交实验分析

乙二胺改性生物质炭铅(II)的正交实验^[17]分析结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,不同条件下制备的 9 组多胺改性生物质炭对铅(II)的吸附量均远高于未改性炭材料 I,而且不同条件下改性制备的生物质炭材料铅(II)吸附性能存在较大差异,I8 对铅(II)的吸附性能最优,吸附量为 185 mg/g;I5 对铅(II)的吸附性能最差,吸附量为 137 mg/g,二者对铅(II)的吸附量差异达 48 mg/g,说明生物质炭的胺化改性因素对多胺生物质炭铅吸附性能有较大影响。如表 2 所示,硝酸浓度、氧化时间、乙二胺用量、乙二胺改性时间 4 个改性因素对应的胺化生物质介孔炭铅吸附能力的 R 值分别为 22、5、16 和 11 mg/g。

由此可见,不同改性因素对胺化生物质介孔炭铅吸附能力的影响不同。其中,硝酸浓度对胺化介孔炭铅吸附性能影响最大,其次乙二胺用量,影响最小的是氧化时间。

表 2 生物质中孔炭乙二胺改性实验设计、铅(II)吸附性能与极差分析

Table 2 Experimental design, adsorption of lead(II) and range analysis of biomass-based mesoporous activated carbon with ethylenediamine modified

编号	硝酸浓度(%)	氧化时间(h)	乙二胺用量(mL)	乙二胺改性时间(h)	吸附量(mg/g)
I	—	—	—	—	100
I1	17.5	3	125	24	175
I2	17.5	4	150	36	181
I3	17.5	5	175	48	175
I4	25	3	150	48	163
I5	25	4	175	24	137
I6	25	5	125	36	164
I7	32.5	3	175	36	164
I8	32.5	4	125	48	185
I9	32.5	5	150	24	177
k_1	177	167	175	163	
k_2	155	168	174	170	
k_3	175	172	159	174	
R	22	5	16	11	

表3 乙二胺改性生物质介孔炭铅(II)吸附性能方差分析

Table 3 Analysis of variance on the Pb(II) adsorption performance of the mesoporous biomass-based carbon with ethylenediamine modified

因素	偏差平方和	自由度	均方	<i>P</i> -value	显著性	权重
A	928.667	2	464.333	0.042	显著*	0.578
C	482.000	2	241.000	0.078	不显著	0.300
D	194.667	2	97.333	0.173	不显著	0.122
误差	40.667	2	20.333			

注: * $P < 0.05$ 影响显著; $P > 0.05$ 影响不显著。

按文献[18]介绍的方法对胺化介孔炭铅(II)吸附性能的正交实验数据做方差分析,结果如表3所示,计算得各 F 检验统计量的观测值和概率 p 值,A因素(硝酸浓度)的 p 值0.042小于显著性水平0.05,表明相对于氧化时间、乙二胺用量和改性时间,硝酸浓度对胺化改性介孔炭铅吸附性能的影响程度更强,并达到显著水平,说明调节生物质炭孔道内羧酸基含量是调控胺化改性介孔炭的铅吸附性能的关键因素。相对于其他3个因素,通过调节硝酸浓度,可以更加有效调节胺化改性介孔炭的铅吸附性能。极差分析的 k 值能反映出因素不同水平对胺化改性介孔炭铅吸附性能的影响。如表2所示,在实验条件下,各影响因素的最佳水平分别为: $A_1 B_3 C_1 D_3$,即适宜的改性条件是硝酸浓度17.5%、氧化时间5 h、乙二胺用量125 mL、乙二胺改性时间48 h。

2.1.2 硝酸浓度对铅(II)吸附的影响

图1为硝酸浓度对多胺改性生物质炭吸附铅(II)的影响,从图中可以看出,随着硝酸浓度的增加,多胺改性生物质炭铅(II)吸附能力先下降,后升高。当硝酸浓度从17.5%上升到25%的过程中,生物质炭表面硝酸氧化程度越来越强,表面羧酸基团含量越来越多^[19],从而使得更多的乙二胺被接枝在生物质炭上,但这也可能使得部分微孔结构被接枝

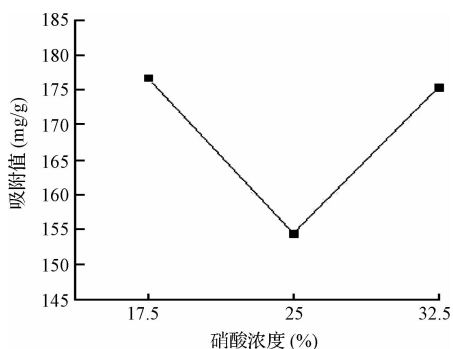


图1 硝酸浓度对铅(II)吸附值的影响

Fig. 1 Effect of concentration of nitric acid on the lead(II) adsorption

在孔内的羧酸基团或多胺基团堵住^[20],导致铅(II)离子吸附量减少;但是当硝酸浓度继续上升时,过量硝酸的强氧化性破坏了生物质炭的微孔结构,使得相当一部分连接微孔的孔壁塌陷,部分微孔烧结成中孔^[16,19],增大的中孔结构不仅更易接上更多的羧酸基团与多胺基团,并为多胺基团与铅(II)离子螯合提供了更大的反应空间^[13,14,21],此时又增加了其对铅离子的吸附效果。

2.1.3 硝酸氧化时间对铅(II)吸附的影响

图2为硝酸氧化时间对多胺生物质炭铅(II)吸附性能的影响。如图2所示,氧化时间越长,多胺生物质炭铅(II)吸附性能越强,尤其是当氧化时间大于4 h后,影响更为明显。硝酸氧化时间越长,活性炭表面氧化越充分,活性炭表面羧酸基团含量越高^[22],从而更易进行乙二胺接枝改性反应^[23],提高生物质炭上的多胺基团含量,增强多胺生物质炭的铅(II)吸附能力。

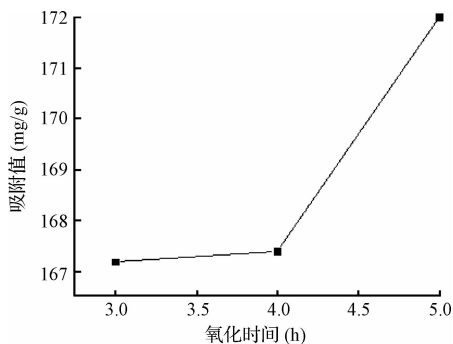


图2 氧化时间对铅(II)吸附值的影响

Fig. 2 Effect of oxidation time on lead(II) adsorption

2.1.4 乙二胺用量对铅(II)吸附的影响

图3为乙二胺用量对多胺生物质炭铅(II)离子吸附性能的影响。从图3可以看出,当乙二胺用量 < 150 mL时,多胺生物质炭铅(II)离子吸附性能随乙二胺用量变化呈现比较平稳的趋势,但是乙二胺用量从150 mL增大到175 mL时,多胺生物质炭铅(II)离子吸附性能明显降低。乙二胺在与生物质炭接枝

聚合时,首先发生在最易反应的生物质炭表面,而后分别是大孔与中孔,最后是微孔;而多胺生物质炭的铅(II)离子吸附性能是其表面多胺基团含量与孔结构共同作用的结果。当乙二胺用量 > 150 mL 时,过量的乙二胺进入生物质炭微孔结构并发生接枝反应,使得生物质炭微孔发生堵塞^[11,14],微孔孔容变小,从而降低了多胺生物质炭的铅(II)离子吸附性能。

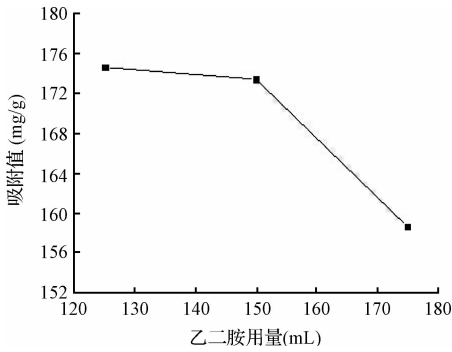


图 3 乙二胺用量对铅(II)吸附值的影响

Fig. 3 Effect of ethylenediamine dosage on lead(II) adsorption

2.1.5 乙二胺反应时间对铅(II)吸附的影响

图 4 为乙二胺反应时间对多胺生物质炭铅(II)吸附性能的影响。如图 4 所示,随乙二胺反应时间的增加,多胺生物质炭对铅(II)吸附性能呈现递增的趋势,但这种趋势随着乙二胺反应时间的进一步增大出现了明显的降低。在乙二胺反应时间起始时,生物质炭表面与乙二胺反应速度较快,多胺基团接枝的速度也较快,因此多胺生物质炭对铅(II)吸附性能随着反应时间增大较快,随着反应时间的延长,生物质炭表面上可同乙二胺反应的活性点越来越少,多胺基团接枝的速率降低,因此多胺生物质炭对铅(II)吸附性能的增强程度变小。

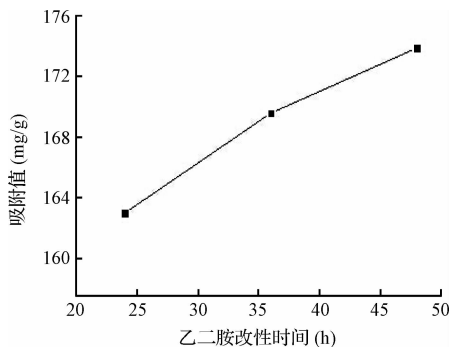


图 4 改性时间对铅(II)吸附值的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on lead(II) adsorption

2.2 改性多胺生物质炭对铅(II)的吸附

图 5 为对比生物质活性炭 I、多胺生物质炭 15 和 18 对铅离子的等温吸附,从图中可以清楚看出,改性后的多胺生物质炭对铅离子的吸附能力均高于生物质活性炭,多胺生物质炭 18 对铅(II)的吸附量高于 15。说明成功接上的氨基基团对铅(II)吸附性能有较大提高,并且不同改性条件下多胺生物质炭对铅离子吸附性能也有较大差异。

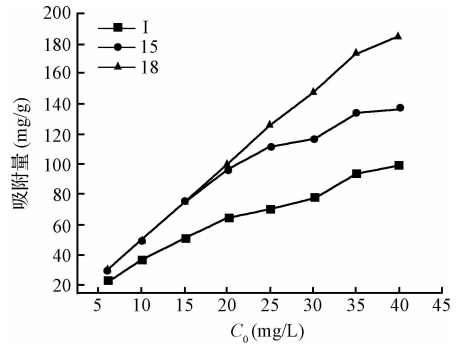


图 5 多胺生物质炭 15、18 和生物质活性炭 I 对铅(II)的吸附量

Fig. 5 Lead(II) adsorption for carbon I and mine-modified carbon 15, 18

2.3 改性生物质炭对铅(II)的等温吸附特性

为了进一步探究改性前及不同条件改性生物质炭对铅(II)的吸附行为,使用常用的 Langmuir 和 Freundlich 对等温吸附数据进行分析。将 Langmuir 和 Freundlich 等温方程进行线性化后,对原样生物质活性炭 I、多胺生物质炭 15 和 18 铅(II)吸附等温平衡数据进行线性拟合,拟合参数如表 4 所示,不同炭样品的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合曲线分别见图 6 和图 7。

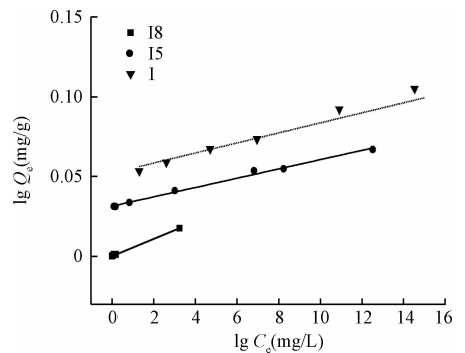


图 6 多胺生物质炭 15、18 和生物质活性炭 I 对铅(II)的 Langmuir 等温吸附拟合曲线图

Fig. 6 Isotherms of lead(II) adsorption on mine-modified carbon 15, 18 and carbon I

表4 铅(II)离子在原样炭 I 和胺化中孔炭 I5、I8 上的吸附等温拟合参数

Table 4 Isotherm parameters for lead(II) adsorption onto carbon I and mine-modified carbon I5, I8

模型	模型等温式	参数	I	I5	I8
Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{b} Q_0$	Q_0 (mg/g)	127	137	189
		b (L/mg)	2 337	49 453	52 7420
		R^2	0.960	0.993	0.999
Freundlich	$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K$	K (L/mg)	22	82	173
		n	1.936	4.209	3.233
		R^2	0.981	0.829	0.815

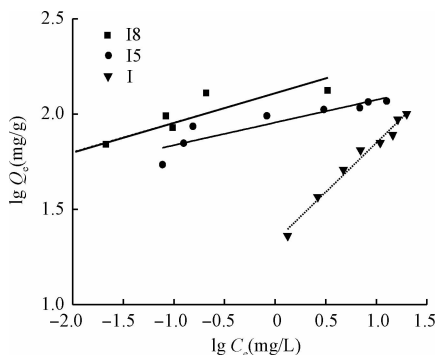


图7 多胺生物质炭 I5、I8 和生物质活性炭 I 对铅(II)的 Freundlich 等温吸附拟合曲线图

Fig. 7 Isotherms of lead(II) adsorption on mine-modified carbon I5, I8 and carbon I

Langmuir 方程的线性化形式为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{b} Q_0 \quad (4)$$

Freundlich 方程的线性化形式为:

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K \quad (5)$$

式中: C_e 为溶液中吸附质的平衡质量浓度, mg/L; Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; Q_0 为 Langmuir 饱和吸附容量, mg/g; K, b 为吸附等温线常数, L/mg。

根据等温模型拟合结果中相关系数 R^2 可以看出, Langmuir 等温吸附相关系数依次为: $I8 > I5 > I$, 而 Freundlich 等温吸附拟合结果显示拟合度从高到低依次为: $I > I5 > I8$ (见表4), 从图6和图7中可以直观看出, 原样生物质炭 I 对 Langmuir 和 Freundlich 模型的拟合系数均较高, Freundlich 的相关系数略高于 Langmuir; 而多胺生物质炭中 Langmuir 的拟合度均高于 Freundlich。Langmuir 等温模型主要应用于吸附剂表面均一的单分子层吸附, 且被吸附的分子之间不互相影响^[24]; Freundlich 等温模型则更适合描述非均质吸附, 呈线性降低^[25, 26]。由拟合结果可知, 改性后炭样对铅(II)的吸附更加符合 Langmuir 模型假定的均一型, 表面能量均衡, 说明多胺

生物质炭主要以单分子层的内部化学吸附为主, 而且由 Langmuir 模型拟合出的饱和吸附量分别为 127、137 和 189 mg/g 符合实际情况, 而原样生物质炭 I 对 2 个模型的拟合度均较高, 说明其对铅(II)的吸附既存在物理吸附, 又存在化学吸附^[24-26]。

3 结论

以蔗渣基生物质中孔炭为原料, 通过硝酸氧化和乙二胺聚合法, 成功制备能高效去除水中铅(II)的多胺基生物质炭复合材料, 探讨了硝酸浓度、硝酸氧化时间、乙二胺用量和乙二胺反应时间等制备因素对乙二胺改性蔗渣基中孔生物质炭铅(II)吸附性能的影响。

(1) 乙二胺接枝改性能有效增强蔗渣基中孔生物质炭材料对铅(II)的吸附性能。获得适宜的改性条件是硝酸浓度 17.5%、氧化时间 5 h、乙二胺用量 125 mL、乙二胺改性时间 48 h, 最佳条件下制备的胺化改性中孔炭材料 I8 对铅(II)的吸附量高达 185 mg/g, 比改性前生物质炭铅(II)吸附量提高 85%, 乙二胺接枝能有效增强蔗渣基生物质炭对铅(II)去除能力。

(2) 胺化改性中孔炭材料对铅(II)的吸附性能因改性条件不同存在较大差异。不同改性条件下制备的胺化改性中孔炭样品铅(II)吸附量分布在 137 ~ 185 mg/g 之间; 硝酸浓度对多胺生物质炭材料的铅吸附性能影响最大, 其次是乙二胺用量与乙二胺改性时间, 影响最小的是硝酸氧化时间。与硝酸氧化时间相比, 硝酸浓度对胺化改性中孔炭铅(II)吸附达显著水平, 暗示着通过调节硝酸浓度, 可以更加有效调节胺化改性中孔炭的铅吸附性能。

(3) 胺化改性生物质炭对铅(II)的吸附能量更加均一稳定。改性前生物质中孔炭对铅(II)的等温吸附能更好地符合 Freundlich 等温模型, 而乙二胺改性后生物质炭 I5 与 I8 的铅(II)吸附行为更加符合 Langmuir 等温模型, 说明多胺改性蔗渣基中孔生

物质炭对铅(II)的吸附呈现表面能量均一,主要以单分子层吸附为主。

参考文献

- [1] 郭瑞霞, 李宝华. 活性炭在水处理应用中的研究进展. 炭素技术, **2006**, 25(1): 20-24
Guo Ruixia, Li Baohua. Progress of application of activated carbon in water treatment: An overview. Carbon Techniques, **2006**, 25(1): 20-24 (in Chinese)
- [2] 李鹏. 活性炭吸附法在工业废水处理中的应用. 科技与企业, **2013**, (21): 316
Li Peng. Application of active carbon adsorption in industrial wastewater treatment. Technology and Enterprise, **2013**, (21): 316 (in Chinese)
- [3] 邓兵杰, 李晨曦, 李惠民. 活性炭纤维预处理方法对碘吸附量的影响研究. 炭素, **2006**, (4): 36-37
Deng Bingjie, Li Chenxi, Li Huimin. Influence of ACF by different pretreatment on iodine adsorption. Carbon, **2006**, (4): 36-37 (in Chinese)
- [4] 陈红燕, 羊依金, 张卓君, 等. 城市污泥-膨润土颗粒吸附剂的制备条件对吸附 Pb^{2+} 的影响. 化学研究与应用, **2010**, 22(6): 800-804
Chen Hongyan, Yang Yijin, Zhang Zhuojun, et al. Effects of the preparation conditions of municipal sewage sludge-bentonite adsorbent on adsorption of Pb^{2+} . Chemical Research and Application, **2010**, 22(6): 800-804 (in Chinese)
- [5] 董二凤, 姚建. 铅酸蓄电池项目环境影响评价关键问题探讨. 化学工程与装备, **2011**, (3): 167-170
Dong Erfeng, Yao Jian. Key problems discussion on environment impact evaluation of lead-acid battery project. Chemical Engineering & Equipment, **2011**, (3): 167-170 (in Chinese)
- [6] Benjamin M. M., Leckie J. O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. Journal of Colloid and Interface Science, **1981**, 79(1): 209-221
- [7] 张伟, 杨柳, 蒋海燕, 等. 污泥活性炭的表征及其对 Cr(VI) 的吸附特性. 环境工程学报, **2014**, 8(4): 1439-1446
Zhang Wei, Yang Liu, Jiang Haiyan, et al. Characterization of sludge-based activated carbon and its adsorption properties on Cr(VI). Chinese Journal of Environmental Engineering, **2014**, 8(4): 1439-1446 (in Chinese)
- [8] 金惠, 邢云, 孙小梅, 等. 均苯四甲酸酐修饰壳聚糖微球对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附. 应用化学, **2009**, 26(5): 582-587
Jin Hui, Xing Yun, Sun Xiaomei, et al. Adsorption behavior of pyromellitic dianhydride-modified chitosan microspheres for Pb^{2+} and Cd^{2+} . Chinese Journal of Applied Chemistry, **2009**, 26(5): 582-587 (in Chinese)
- [9] 陈维芳, 程明涛, 张道方, 等. 有机酸-铁改性活性炭去除饮用水中的砷. 中国环境科学, **2011**, 31(6): 910-915
Chen Weifang, Cheng Mingtao, Zhang Daofang, et al. Granular activated carbon tailored by organic acid-Fe for arsenic removal. China Environmental Science, **2011**, 31(6): 910-915 (in Chinese)
- [10] 徐啸, 刘伯羽, 邓正栋. 活性炭吸附重金属离子的影响因素分析. 能源环境保护, **2010**, 24(2): 48-50
Xu Xiao, Liu Boyu, Deng Zhengdong. Analysis of decisive parameters in activated carbon's adsorption of heavy metals. Energy Environmental Protection, **2010**, 24(2): 48-50 (in Chinese)
- [11] 王友兰, 尹笃林, 夏悦, 等. 乙二胺改性制备碱性活性炭的结构与性能特征. 炭素技术, **2008**, 27(4): 22-25
Wang Youlan, Yin Dulin, Xia Yue, et al. Structure and properties of basic activated carbon modified with ethylenediamine. Carbon Techniques, **2008**, 27(4): 22-25 (in Chinese)
- [12] 谢国仁, 尚小琴, 刘汝峰, 等. 乙二胺改性淀粉 GMA 共聚物对 Pb(II) 的吸附性能. 化工学报, **2011**, 62(4): 970-976
Xie Guoren, Shang Xiaoqin, Liu Rufeng, et al. Adsorption of Pb(II) on copolymer of glycidyl methacrylate grafted on starch modified with ethylenediamine. CIESC Journal, **2011**, 62(4): 970-976 (in Chinese)
- [13] 高洁, 刘福强, 李兰娟, 等. 新型多胺螯合树脂对 Cu(II) 的吸附性能研究. 离子交换与吸附, **2013**, 29(2): 108-116
Gao Jie, Liu Fuqiang, Li Lanjuan, et al. Adsorption performances of a novel chelating polyamine resin towards copper(II) in aqueous. Ion Exchange and Adsorption, **2013**, 29(2): 108-116 (in Chinese)
- [14] 张青梅, 郑寿荣, 王家宏, 等. 胺基树脂的合成及对水中重金属离子的吸附特征. 环境工程学报, **2010**, 4(12): 2657-2661
Zhang Qingmei, Zheng Shourong, Wang Jiahong, et al. Synthesis of amine resin and its adsorption properties for heavy metal ions in water. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2010**, 4(12): 2657-2661 (in Chinese)
- [15] 李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 等. 多胺功能化介孔炭对

- Pb(II)的吸附动力学与机制. 环境科学, **2014**, 35(8): 3198-3205
- Li Kunquan, Wang Yanjin, Yang Meirong, et al. Adsorption kinetics and mechanism of lead(II) on polyamine-functionalized mesoporous activated carbon. Environmental Science, **2014**, 35(8): 3198-3205(in Chinese)
- [16] 孙新元, 吴光前, 张齐生. 竹炭对微污染水中有机污染物的吸附. 环境科技, **2010**, 23(1): 15-18
Sun Xinyuan, Wu Guangqian, Zhang Qisheng. Adsorption of organic pollutions in micro-polluted water by bamboo charcoal. Environmental Science and Technology, **2010**, 23(1): 15-18(in Chinese)
- [17] 苑玉凤. 多指标正交试验分析. 湖北汽车工业学院学报, **2005**, 19(4): 53-56
Yuan Yufeng. Analysis of multi-target orthogonal experiment. Journal of Hubei Automotive Industries Institute, **2005**, 19(4): 53-56(in Chinese)
- [18] 王政, 魏莉. 利用SPSS软件实现药理学实验中正交设计的方差分析. 数理医药学杂志, **2014**, 27(1): 99-102
Wang Zheng, Wei Li. Using SPSS software achieve pharmacy experiment orthogonal design's variance analysis. Journal of Mathematical Medicine, **2014**, 27(1): 99-102(in Chinese)
- [19] 杨颖, 李磊, 孙振亚, 等. 活性炭表面官能团的氧化改性及其吸附机理的研究. 科学技术与工程, **2012**, 12(24): 6132-6138
Yang Ying, Li Lei, Sun Zhenya, et al. The research on the surface oxidation modification of activated carbon and its adsorption mechanisms of organic matter and heavy metal ions. Science Technology and Engineering, **2012**, 12(24): 6132-6138(in Chinese)
- [20] 肖勇, 高闯, 施亚运, 等. 以活性炭为基材负载季磷盐多孔碳材料的制备与表征. 无机化学学报, **2012**, 28(6): 1222-1228
Xiao Yong, Gao Chuang, Shi Yayun, et al. Synthesis and characterization of porous carbons materials containing quaternary phosphonium salt based on activated carbon. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **2012**, 28(6): 1222-1228(in Chinese)
- [21] 刘立恒, 辜敏, 鲜学福. 孔结构和表面化学性质对活性炭吸附性能的影响. 环境工程学报, **2012**, 6(4): 1299-1304
Liu Liheng, Gu Min, Xian Xuefu. Effect of pore structure and surface chemical properties on adsorption properties of activated carbons. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2012**, 6(4): 1299-1304(in Chinese)
- [22] 侯方, 陈明, 佟明友. 硝酸处理对活性炭性质的影响. 化学与生物工程, **2011**, 28(5): 70-73
Hou Fang, Chen Ming, Tong Mingyou. Influence of nitric acid modification on properties of active carbon. Chemistry & Bioengineering, **2011**, 28(5): 70-73(in Chinese)
- [23] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展. 离子交换与吸附, **2007**, 23(1): 88-94
Meng Guanhua, Li Aimin, Zhang Quanxing. Studies on the oxygen-containing groups of activated carbon and their effects on the adsorption character. Ion Exchange and Adsorption, **2007**, 23(1): 88-94(in Chinese)
- [24] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of American Chemistry Society, **1918**, 40(9): 1361-1403
- [25] Freundlich H. M. F. Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, **1906**, 57: 385-470
- [26] Tempkin M. J., Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta Physiochim, URSS, **1940**, 12: 217-222