

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202005009



# 废菌渣活性炭对苯酚和铜离子的 的吸附性能分析

严铁尉<sup>1,2</sup>, 李红艳<sup>1,2</sup>, 崔建国<sup>1,2</sup>, 张峰<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030600;

2. 山西省市政工程研究生教育创新中心, 山西 太原 030600)

**摘要:** 以废菌渣为原料,采用硫酸铝与硝酸复合改性制备废菌渣活性炭,应用红外光谱分析和等电点进行表征,并对活性炭吸附苯酚、铜离子的动力学与等温线进行拟合分析.实验结果表明:活性炭具有芳香共轭结构,表面富含多种官能团,有利于对苯酚、铜离子的吸附;活性炭对苯酚、铜离子的吸附满足二级动力学模型,且颗粒内扩散不是控制吸附速率的主要步骤;活性炭对苯酚的吸附为自发放热的优惠吸附,而对铜离子的吸附为自发吸热的优惠吸附,符合 Freundlich 等温吸附模型;双组分等温吸附仍满足 Freundlich 等温吸附模型,苯酚与铜离子在活性炭上的吸附表现为协同作用;活性炭对苯酚的吸附机理主要为疏水键力,而对铜离子的吸附机理主要为离子交换和配位作用.

**关键词:** 废菌渣; 活性炭; 苯酚; 铜离子; 等温吸附模型

**中图分类号:** X 523

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-5013(2021)02-0207-07

## Adsorption of Phenol and Copper Ions by Mushroom Residue Activated Carbon

YAN Tiewei<sup>1,2</sup>, LI Hongyan<sup>1,2</sup>, CUI Jianguo<sup>1,2</sup>, ZHANG Feng<sup>1,2</sup>

(1. College of Environment Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030600, China;

2. Shanxi Municipal Engineering Graduate Education Innovation Center, Taiyuan 030600, China)

**Abstract:** Activated carbon from spent mushroom residue was prepared by composite modification of aluminum sulfate and nitric acid, and characterized by infrared spectroscopy and isoelectric point. The kinetics and isotherm of adsorption of phenol and copper ions on activated carbon were analyzed by fitting. The experimental results show that the activated carbon has an aromatic conjugate structure and the surface is rich in various functional groups, which is conducive to the adsorption of phenol and copper ions; the adsorption of phenol and copper ions by activated carbon satisfies the second-level kinetic model, and intra-particle diffusion is not the main step to control the adsorption rate; the adsorption of phenol by activated carbon is a preferential adsorption of self-release heat, and the adsorption of copper ions is a preferential adsorption of spontaneous heat absorption, which is in line with the Freundlich isotherm adsorption model; the two-component isothermal adsorption still meets the Freundlich isotherm model, and the adsorption of phenol and copper ions on activated carbon is synergistic; the adsorption mechanism of activated carbon on phenol is mainly hydrophobic bond

**收稿日期:** 2020-05-07

**通信作者:** 李红艳(1975-),女,副教授,博士,主要从事水处理与能源资源化的研究. E-mail: lhy3166@126.com.

**基金项目:** 山西省重点研发计划项目(201703D211013, 201803D31046); 山西省研究生联合培养基地人才培养项目(2018JD19)

force, and the adsorption mechanism for copper ions is mainly ion exchange and coordination.

**Keywords:** mushroom residue; activated carbon; phenol; copper ions; isothermal adsorption model

苯酚是炼油、石化、造纸、制药等行业产生的工业废水的主要成分之一<sup>[1]</sup>,可通过水体迁移、大气沉降、生物富集等方式威胁人类及生态安全.铜离子不仅是生命体代谢过程中必不可少的微量元素<sup>[2-3]</sup>,同时,由于其良好的导电、导热等性能,在生产生活中也发挥着重要作用<sup>[4]</sup>.每年有 340 万 t 铜被排放,对土壤与水体造成严重污染<sup>[5]</sup>.活性炭由于比表面积巨大、空隙结构发达和官能团丰富等优点,在去除芳香化合物及重金属污染方面具有一定的优势<sup>[6]</sup>.以廉价的废菌渣为原料制备活性炭,不仅可以解决废菌渣简单焚烧填埋造成的资源浪费和环境污染,还可以降低活性炭的成本<sup>[7]</sup>.由于实际废水通常是多种污染物的混合物,比模拟的单一组分废水复杂得多,带来的危害和去除效果的不确定性也更大<sup>[8]</sup>.鉴于此,研究活性炭对混合溶液的吸附有助于合理设计并选择合适的活性炭来修复污染水体.

本文以废菌渣为原料,采用硫酸铝与硝酸复合改性制备废菌渣活性炭(MRAC),研究其对苯酚、铜离子的吸附性能.通过单一组分溶液吸附动力学、热力学及双组分溶液等温吸附,研究 MRAC 对苯酚、铜离子的吸附机理,以期高效处理含硝基苯与铜离子废水提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

废菌棒产自山西;硫酸铝、盐酸(天津市恒兴化学试剂有限公司);硝酸(汕头市西陇科学股份有限公司);硝基苯、铜试剂、4-氨基安替比林(天津市大茂化学试剂厂);硫酸铜(天津市北辰方正试剂厂);实验用水为超纯水,自制.

XL-1 型马弗炉(北京市科伟永兴仪器有限公司);FW200 型研磨机(北京市中兴伟业仪器有限公司);752 型紫外分光光度计(上海市菁华科技仪器有限公司);STP 型电子分析天平(上海市上平仪器有限公司);CMD-20X 型电热恒温鼓风干燥箱(上海市朗环设备有限公司);THZ-82B 型数显恒温振荡器(江苏省金坛市盛威实验仪器厂);FE20 型精密 pH 计(梅特勒托利多仪器(上海)有限公司);手动移液器(北京市大龙兴创实验仪器有限公司).

1.2 MRAC 的制备

将废菌渣用研磨机粉碎后过 10 目筛,取 12 g 过筛后的废菌渣与 20 mL 1.2 g · L<sup>-1</sup>的硫酸铝溶液充分混合,静置 15 h 后,置于 100 mL 坩埚中,在 800 ℃ 马弗炉中煅烧 1.5 h.冷却至常温后,活性炭的质量与 1.25 mol · L<sup>-1</sup>硝酸的体积按 1 : 5 的比例充分混合,静置 20 h 后,置于 100 mL 坩埚中,在 800 ℃ 马弗炉中煅烧 2.5 h.先酸洗,再水洗至中性,烘干、粉碎,过 100 目筛.采用 pH 漂移法测定 MRAC 的等电点,采用 TENSOR 27 型红外光谱仪分析 MRAC 表面官能团,波数为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>.

1.3 MRAC 性能测定

称取一定量的 MRAC 置于一系列 100 mL 锥形瓶中,分别加入 50 mL 一定质量浓度的苯酚、铜离子(硫酸铜)模拟废水溶液,振荡反应一定时间后,过滤,并用 4-氨基安替比林分光光度法测定剩余苯酚的质量浓度(测定波长为 510 nm),用铜试剂显色分光光度法测定剩余铜离子的质量浓度(测定波长为 452 nm).为保证实验的准确性与重现性,每组实验均重复 3 次.

2 结果与讨论

2.1 MRAC 结构分析

2.1.1 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析 MRAC 的 FT-IR 表征图,如图 1 所示.图 1 中:σ 为波数.由图 1 可知:MRAC 在 3 412 cm<sup>-1</sup>处有 1 个—OH 伸缩振动峰,1 620 cm<sup>-1</sup>处的峰是由 C=O, C=C 键伸缩振动形成的,1 430 cm<sup>-1</sup>处的峰是 C=O, C=C—H

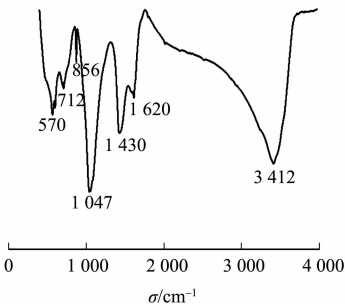


图 1 MRAC 的 FT-IR 表征图  
Fig. 1 FT-IR characterization diagram of MRAC

变形振动引起的,  $1\,047\text{ cm}^{-1}$  的最强峰是 C—O 伸缩振动峰,  $856, 712, 570\text{ cm}^{-1}$  处则是由 Al—O—Al 键形成的. 由此可知, MRAC 含有丰富的官能团且高度芳香化, 有利于对苯酚、铜离子的吸附.

2.1.2 MRAC 等电点的测定 采用 pH 漂移法测定 MRAC 的等电点, 测得 MRAC 等电点为 8.8, 接近文献报道的氧化铝的等电点 8.5. 因此, 经硝酸改性后的 MRAC 在水溶液中呈碱性, 可能与 MRAC 表面含有较多氧化铝和芳香结构有关. MRAC 的等电点较高, 有利于吸附带正电的离子, 如铜离子. 高度芳香性可以增加 MRAC 的疏水性, 有利于吸附疏水性污染物苯酚.

2.2 MRAC 去除水中苯酚、铜离子实验

2.2.1 pH 值对水中苯酚去除效果的影响 pH 值对 MRAC 去除苯酚、铜离子的影响, 如图 2 所示. 图 2 中:  $\eta$  为去除率;  $q_e$  为吸附平衡时的吸附容量.

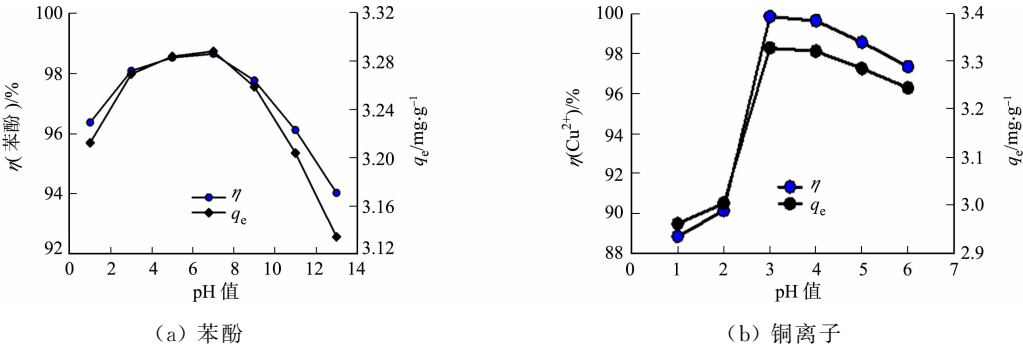


图 2 pH 值对 MRAC 去除苯酚、铜离子的影响  
Fig. 2 Effect of pH value on MRAC removal of phenol and copper ions

由图 2(a)可知: 当  $\text{pH} < 7$  时, pH 值变化对 MRAC 吸附苯酚的影响不大; 当 pH 值由 7 升高到 9 时, 苯酚的去除率略有下降; 而当  $\text{pH} > 9$  时, 随着 pH 值的升高, MRAC 对苯酚的去除率急剧下降. 这可能是由于苯酚的解离常数为  $9.96^{[9]}$ , 当  $\text{pH} < 7$  时, 苯酚在溶液中主要以分子形式存在, pH 值变化对 MRAC 吸附苯酚的影响不大; 当  $\text{pH} > 7$  时, 苯酚转化为苯酚盐, 在水中的溶解度升高, 其疏水性下降, 不利于 MRAC 对苯酚的吸附, 因此, MRAC 的去除率、吸附容量均下降; 而当  $\text{pH} > 9$  时, 带负电荷的离子态苯酚与带负电荷的 MRAC 发生静电排斥, MRAC 的去除率与吸附容量急剧下降.

由于铜离子在碱性条件下可能与氢氧根结合形成氢氧化铜沉淀, 因此, 选择  $\text{pH} < 7$  进行研究. 由图 2(b)可知: MRAC 对铜离子的去除率和吸附容量均随着 pH 值的升高而急剧上升, 后略有下降, 并在 pH 值为 3 时取得最大值. 这可能是由于当  $\text{pH} < 3$  时, 随着 pH 值的升高, 溶液中与铜离子竞争吸附位点的氢离子浓度降低, MRAC 表面羧基等官能团去质子化程度升高, 从而更好地与铜离子结合, 使铜离子去除率升高; 同时, 带正电荷的 MRAC 与铜离子产生静电排斥, 抑制铜离子与 MRAC 上活性位点的接触; 当  $\text{pH} > 3$  时, 铜离子以配离子形式存在的量增多, 影响 MRAC 对铜离子的吸附, 因此, 去除率和吸附容量又随着 pH 值的升高而下降<sup>[10]</sup>.

2.2.2 吸附动力学 MRAC 对不同质量浓度的苯酚、铜离子的吸附容量随着时间的变化, 如图 3 所示. 图 3 中:  $t$  为吸附时间;  $\rho$  为质量浓度.

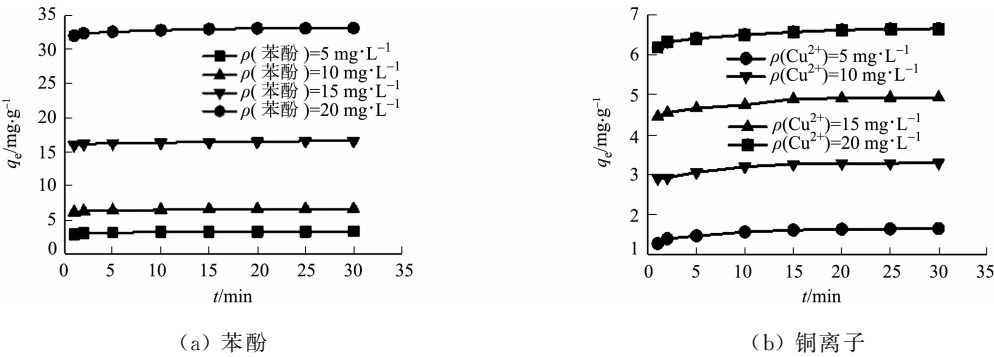


图 3 MRAC 对苯酚、铜离子的吸附容量随着时间的变化

Fig. 3 Change of adsorption capacity of MRAC for phenol and copper ion with time

一级动力学模型方程、二级动力学模型方程、颗粒内扩散模型分别为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t. \tag{1}$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e. \tag{2}$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + I. \tag{3}$$

式(1)~(3)中: $q_t$  为  $t$  时刻 MRAC 的吸附容量; $k_1$  为一级动力学吸附速率常数; $k_2$  为二级动力学吸附速率常数; $k_i$  为颗粒内扩散速率常数; $I$  为涉及厚度、边界层的常数.

采用一级动力学、二级动力学和颗粒内扩散模型对图 3 进行拟合,结果如表 1 所示.表 1 中: $r^2$  表示拟合度.

表 1 MRAC 吸附动力学拟合参数  
Tab. 1 Adsorption kinetic fitting parameters of MRAC

污染物	$\rho/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	一级动力学模型			二级动力学模型			颗粒内扩散模型					
		$k_1$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$r^2$	$k_2$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$r^2$	$k_1$	$I_1$	$r^2$	$k_2$	$I_2$	$r^2$
苯酚	10	0.15	0.42	0.98	1.14	3.35	1.00	0.12	2.85	0.93	0.04	3.13	0.95
	20	0.15	0.57	0.97	0.88	6.68	1.00	0.14	6.07	0.92	0.05	6.38	0.92
	50	0.14	0.76	0.84	0.65	16.61	0.99	0.16	15.90	0.93	0.10	16.06	0.91
	100	0.14	1.16	0.99	0.41	33.22	1.00	0.35	31.79	0.93	0.09	32.66	0.91
铜离子	5	0.13	0.13	0.94	1.20	1.68	1.00	0.12	1.19	0.94	0.02	1.54	0.94
	10	0.18	0.51	0.96	1.02	3.33	0.99	0.14	2.75	0.98	0.02	3.20	0.79
	15	0.19	0.69	0.97	0.81	4.97	1.00	0.13	4.35	0.96	0.03	4.80	0.92
	20	0.17	0.85	0.94	0.62	6.63	1.00	0.19	5.79	0.94	0.05	6.30	0.95

由表 1 可知:一级动力学模型和颗粒内扩散模型的拟合效果均较差,且计算吸附容量明显低于实验值,表明 MRAC 对苯酚的吸附不满足一级动力学方程,可能与硝酸改性后孔洞崩塌有关;而二级动力学模型对 MRAC 吸附苯酚、铜离子的拟合效果均较好,相关系数均在 0.99 以上,且拟合所得吸附容量与实验结果比较接近,因此,MRAC 对苯酚的吸附满足二级动力学方程,该过程是物理化学共同作用的结果.由颗粒内扩散模型结果可知,MRAC 对苯酚、铜离子的吸附均有  $k_1 \gg k_2, I_2 > I_1$ ,即在前 10 min,吸附速度较快,这可能是由于前 10 min 溶液中污染物含量较多,MRAC 活性位点较充足,苯酚与 MRAC 有效碰撞的机会多,因此,能够快速扩散进入 MRAC 表面;而 10~30 min 内,污染物向 MRAC 深处扩散,扩散路径长,扩散阻力增大,吸附速度降低;到 30 min 时,MRAC 对苯酚的吸附已经平衡,因此,不存在第三阶段,且颗粒内扩散模型未通过原点,说明颗粒内扩散不是控制吸附速率的主要步骤.

2.2.3 吸附等温线 在固体颗粒吸附剂对溶液中吸附质微界面吸附的研究中,Freundlich,Langmuir 等温吸附模型是经典的吸附等温线模型,其表达式分别为

$$\ln q_e = \ln K_F + (\ln \rho_e)/n, \tag{4}$$

$$\rho_e/q_e = \rho_e/q_{\max} + 1/(q_e K_L). \tag{5}$$

式(4),(5)中: $\rho_e$  为吸附平衡时的质量浓度; $K_F$  和  $n_F$  分别为与吸附量和吸附强度有关的常数; $q_{\max}$  和  $K_L$  分别表示固相负载物的最大吸附容量和吸附热力相关的能量常量.

MRAC 吸附苯酚和铜离子的等温线,如图 4 所示.图 4 中: $T$  为吸附温度.从  $\ln q_e$  与  $\ln \rho_e$  的相关曲

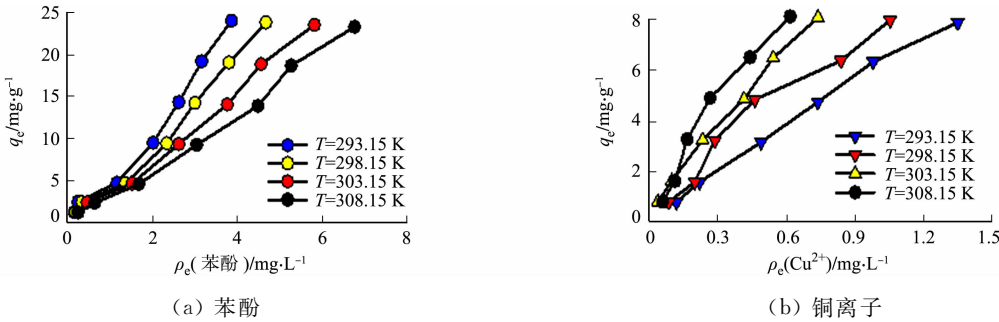


图 4 MRAC 吸附苯酚、铜离子的等温线  
Fig. 4 Isotherm of MRAC adsorption of phenol and copper ions

线的截距与斜率可求得 Freundlich 等温吸附模型的相关参数,从  $\rho_e/q_e$  与  $\rho_e$  的相关曲线的截距与斜率可求得 Langmuir 等温吸附模型的相关参数,结果如表 2 所示。

由表 2 可知: Freundlich 等温吸附模型能够更好地对 MRAC 吸附苯酚、铜离子等温数据进行拟合( $r^2>0.97$ )。拟合结果表明, MRAC 对苯酚、铜离子的吸附均为多层吸附,且 MRAC 表面结构复杂,吸附位点不均匀;特征常数  $n_F$  值均大于 1,说明该吸附是优惠吸附,较容易吸附,MRAC 去除苯酚的特征参数  $K_F$  值随着温度升高逐渐降低,说明升温不利于 MRAC 对苯酚的吸附,整个吸附过程是一个放热过程. 这可能是由于随着温度升高,苯酚在水中的溶解度增加,疏水性降低,MRAC 与苯酚之间的疏水键力减弱,苯酚去除率下降. 同时,温度升高促进苯酚的脱附,因此,苯酚的平衡质量浓度升高. 而 MRAC 吸附铜离子的特征参数  $K_F$  值随着温度的升高由 6.25 升高到 15.16,因此,升温有利于 MRAC 对铜离子的吸附,整个吸附过程是一个吸热的过程. 这可能是由于温度升高,分子运动速度加快,铜离子与 MRAC 的结合效果也更好<sup>[11]</sup>。

2.2.4 吸附热力学 热力学参数可以衡量温度对吸附平衡的影响,求得吉布斯自由能变化( $\Delta G$ )的表达式为

$$\Delta G=-RT\ln K_e.$$

(6)

从  $\ln K_e$  与  $1/T$  相关曲线的斜率和截距可求得焓变  $\Delta H$  与熵变  $\Delta S$ ,即

$$\ln K_e=\Delta S/R-\Delta H/RT.$$

(7)

式(6),(7)中: $R$  为气体常数,取  $8.314\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $K_e$  为吸附平衡常数.

计算得到的吸附热力学参数  $\Delta G,\Delta H$  和  $\Delta S$ ,如表 3 所示.

表 3 吸附热力学参数

Tab. 3 Thermodynamic parameters of adsorption

组分	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				$\Delta S/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K		
苯酚	-4.25	-4.05	-3.60	-3.26	-67.95	-24.22
铜离子	-4.47	-5.20	-5.80	-6.97	160.63	42.67

由表 3 可知:在各温度条件下,MRAC 吸附苯酚的  $\Delta G<0,\Delta H<0$ . 因此,MRAC 对苯酚的吸附为自发的放热反应,温度升高不利于 MRAC 对苯酚的吸附.  $20<|\Delta H|<40$ ,即 MRAC 对硝基苯的去除以物理吸附为主,化学吸附为辅. 疏水性作用可能是 MRAC 吸附硝基苯的主要机理,静电吸引等也发挥重要作用. 熵变  $\Delta S<0$  可能是由于吸附后自由度下降,表明 MRAC 对苯酚的吸附是稳固有效的.

在各温度条件下,MRAC 去除铜离子的  $\Delta G<0,\Delta H>0$ . 因此,MRAC 对铜离子的吸附为自发的吸热反应,升温有利于 MRAC 对铜离子的吸附,此结论与吸附等温线的结论一致. 这可能是由于 MRAC 表面对铜离子的吸附以化学吸附(离子交换、配位螯合作用)为主,升温有利于化学吸附的进行<sup>[12]</sup>. 焓变  $\Delta H>40$ ,同样表明 MRAC 对铜离子的吸附以化学吸附为主;熵变  $\Delta S>0$  可能是由于在 MRAC 吸附铜离子的同时,原先附着在 MRAC 表面的水分子发生脱附,而水分子的摩尔体积比铜离子小,因此,脱附下的水分子的量比吸附在 MRAC 表面的铜离子多,固液界面混乱度增加<sup>[13]</sup>。

2.3 双组分等温吸附

使用 Langumir, Freundlich, Modified Langmuir, Extended Freundlich, Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch 等 5 种模型对双组分混合溶液吸附等温线进行拟合.

双组分 Modified Langmuir 等温吸附模型为

$$q_{e,i}=\frac{q_{\max,i}K_{L,i}\rho_{e,i}/\eta_{i,i}}{1+K_{L,i}\rho_{e,i}/\eta_{i,i}+K_{L,j}\rho_{e,j}/\eta_{i,j}}.$$

(8)

双组分 Extended Freundlich 等温吸附模型为

$$q_{e,j}=\frac{K_{F,i}\rho_{e,i}^{1/n_i+x_i}}{\rho_{e,i}^{x_i}+y_i\rho_{e,j}^{z_i}}.$$

(9)

双组分 Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch 等温吸附模型为

$$q_{e,i}=K_{F,i}\rho_{e,i}(a_{i,i}\rho_{e,i}+a_{i,j}\rho_{e,j})^{(1/n_i)-1}.$$

(10)

式(8)~(10)中: $q_{e,i}$ 为双组分溶液中吸附平衡时 MRAC 对污染物  $i$  的吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\rho_{e,i}$ ,  $\rho_{e,j}$  分别为双组分溶液中吸附平衡时污染物  $i, j$  的剩余质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $K_{L,i}$ ,  $K_{L,j}$  分别为 Langmuir 等温吸附模型对单组分溶液中污染物  $i, j$  的拟合参数  $K_L$ ;  $K_{F,i}$ ,  $K_{F,j}$ ,  $n_i$  分别为 Freundlich 等温吸附模型对单组分溶液中污染物  $i, j$  的拟合参数  $K_F$ ,  $n_F$ ;  $\eta_{i,i}$ ,  $\eta_{i,j}$  为修正系数;  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  为拟合得到的相关系数;  $a_{i,j}$  为污染物  $j$  对 MRAC 吸附污染物  $i$  的抑制系数.

25 ℃下,双组分等温吸附参数的拟合结果,如表 4 所示.

表 4 双组分等温线吸附参数的拟合结果

Tab. 4 Fitting results of adsorption parameters of two component isotherms

污染物	等温吸附模型	参数	$r^2$
苯酚	Langmuir	$q_{\max}=26.24, K_L=0.31$	0.92
	Freundlich	$K_F=5.46, n_F=1.72$	0.98
	Modified Langmuir	$\eta_{1,1}=17.74, \eta_{1,2}=-2.46$	0.90
	Extended Freundlich	$x_1=-3.00, y_1=5.37, z_1=-2.13$	0.98
	Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch	$a_{1,1}=7.23, a_{1,2}=-7.94$	0.82
铜离子	Langmuir	$q_{\max}=17.33, K_L=2.36$	0.94
	Freundlich	$K_F=16.96, n_F=1.36$	0.95
	Modified Langmuir	$\eta_{1,1}=0.25, \eta_{1,2}=12.57$	0.98
	Extended Freundlich	$x_1=-9.01, y_1=-3.73, z_1=1.03$	0.35
	Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch	$a_{1,1}=-2.56, a_{1,2}=1.60$	0.71

由表 4 可知: Freundlich 等温吸附模型对 MRAC 吸附苯酚、铜离子混合体系的等温吸附数据拟合效果均较好( $r^2>0.95$ ),即 MRAC 对双组分溶液的吸附仍为多层吸附,且  $n_F$  值均大于 1,说明 MRAC 对苯酚、铜离子的吸附仍为优惠吸附;与两种污染物单一组分 Freundlich 等温吸附模型中  $K_F$ ,  $n_F$  值相比,双组分等温模型的  $K_F$ ,  $n_F$  值更大,即苯酚与铜离子混合后吸附效果均加强,二者表现为协同吸附,这可能是由于铜离子可以与苯酚的羟基结合,且铜离子是硬酸,苯酚是硬碱,根据软硬酸碱理论,二者之间存在较强的共价键作用.因此,混合后苯酚与铜离子的吸附效果均增强<sup>[15]</sup>. Extended Freundlich 等温吸附模型对苯酚吸附等温数据拟合效果较好,可能与单一组分中苯酚等温吸附满足 Freundlich 等温吸附模型有关. Modified Langmuir 等温吸附模型对铜离子的等温吸附数据拟合效果最好,可能与修正系数较大有关. Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch 等温吸附模型对两种污染物拟合结果均较差,可能是由于 MRAC 上的吸附点位对苯酚、铜离子的吸附能并不呈指数分布,不满足 Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch 等温吸附模型的假设.

3 结论

- 1) 红外光谱分析结果表明: MRAC 表面富含羟基、羧基等多种官能团. 等电点测定结果表明: MRAC 具有高度共轭的芳香结构. 因此, MRAC 对苯酚、铜离子的吸附效果较好,可以达到国家标准 GB 8978—1996《污水综合排放标准》对硝基苯与铜离子剩余质量浓度的要求.
- 2) MRAC 对苯酚、铜离子的吸附满足二级动力学模型,是物理化学共同作用的结果,且颗粒内扩散不是控制吸附速率的主要步骤. 活性炭对苯酚的吸附为自发放热的优惠吸附,而对铜离子的吸附为自发吸热的优惠吸附,均符合 Freundlich 等温吸附模型.
- 3) Freundlich 等温吸附模型对双组分等温吸附的拟合效果较好,苯酚与铜离子在 MRAC 上的吸附表现为协同作用. 双组分溶液中, MRAC 对苯酚、铜离子的吸附仍是优惠吸附.
- 4) MRAC 对硝基苯的吸附机理主要为疏水键力,而对铜离子的吸附机理主要为离子交换配位螯

合等化学作用.

## 参考文献:

- [1] SHAHRYARI S,ZAHIRI H S,HAGHBEEN K,*et al.* High phenol degradation capacity of a newly characterized *Acinetobacter* sp. SA01: Bacterial cell viability and membrane impairment in respect to the phenol toxicity[J]. *Eco-toxicology and Environmental Safety*,2018,164:455-466. DOI:10. 1016/j. ecoenv. 2018. 08. 051.
- [2] BARROS G K G C,MELO R P F,DE BARROS NETO E L. Removal of copper ions using sodium hexadecanoate by ionic flocculation[J]. *Separation and Purification Technology*,2018,200:294-299. DOI:10. 1016/j. seppur. 2018. 01. 062.
- [3] SIU P,KOONG L,SALEEM J,*et al.* Equilibrium and kinetics of copper ions removal from wastewater by ion exchange[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*,2016,24(1):94-100. DOI:10. 1016/j. cjche. 2015. 06. 017.
- [4] WANG Wu,JIANG Fengying,WU Fei,*et al.* Biodetection and bioremediation of copper ions in environmental water samples using a temperature-controlled, dual-functional *Escherichia coli* cell[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*,2019,103(16):6797-6807. DOI:10. 1007/s00253-019-09984-9.
- [5] LIU Qiong,QU Lingbo,REN Baozeng. Effective removal of copper ions from aqueous solution by iminodiacetic acid-functionalized *Paeonia ostii* seed coats[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*,2019,38(2):1-10. DOI:10. 1080/01932691. 2019. 1614457.
- [6] 侯森,马翠,贾胜勇,等. 牛粪炭@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化臭氧处理煤气化废水的特性实验[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*,2019,40(3):356-362. DOI:10. 11830/ISSN. 1000-5013. 201902009.
- [7] SUN Zhiwei,SRINIVASAKANNAN C,LIANG Jinsheng,*et al.* Preparation and characterization of shiitake mushroom-based activated carbon with high adsorption capacity[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*,2019,44(6):5443-5456. DOI:10. 1007/s13369-019-03746-5.
- [8] OH W D,LEE M G H,UDAYANGA W D C,*et al.* Insights into the single and binary adsorption of copper(Ⅱ) and nickel(Ⅱ) on hexagonal boron nitride: Performance and mechanistic studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,2019,7(1):102872. DOI:10. 1016/j. jece. 2018. 102872.
- [9] 姚夏妍,鲁兴武,程亮,等. 磁场对氨基和巯基修饰多壁碳纳米管复合材料吸附苯酚的影响[J]. *化工新型材料*,2019,47(1):189-193.
- [10] MONDAL S,MAJUMDER S K. Honeycomb-like porous activated carbon for efficient copper(Ⅱ) adsorption synthesized from natural source: Kinetic study and equilibrium isotherm analysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,2019,7(4):103236. DOI:10. 1016/j. jece. 2019. 103236.
- [11] HOTOVÜ G,SLOVÜK V,ZELENKA T,*et al.* The role of the oxygen functional groups in adsorption of copper(Ⅱ) on carbon surface[J]. *Science of The Total Environment*,2020,711:135436. DOI:10. 1016/j. scitotenv. 2019. 135436.
- [12] HOSLETT J,GHAZAL H,AHMAD D,*et al.* Removal of copper ions from aqueous solution using low temperature biochar derived from the pyrolysis of municipal solid waste[J]. *Science of The Total Environment*,2019,673:777-789. DOI:10. 1016/j. scitotenv. 2019. 04. 085.
- [13] ONARAN G,GİREL L,ARGUN H. Detoxification of waste hand paper towel hydrolysate by activated carbon adsorption[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*,2020,17(2):799-808. DOI:10. 1007/s13762-019-02499-w.
- [14] MOBARAK M,MOHAMED E A,SELIM A Q,*et al.* Surfactant-modified serpentine for fluoride and Cr(VI) adsorption in single and binary systems: Experimental studies and theoretical modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*,2019,369:333-343. DOI:10. 1016/j. cej. 2019. 03. 086.
- [15] ABIRAM K,SAIKIA K,NEERAJ G,*et al.* Remediation of bio-refinery wastewater containing organic and inorganic toxic pollutants by adsorption onto chitosan-based magnetic nanosorbent[J]. *Water Quality Research Journal*,2020,55(1):36-51. DOI:10. 2166/wqrj. 2019. 003.

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:刘源岗)