

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2020.291

# 碱改柚子皮生物炭对水体中 Mn(II) 的动态吸附研究

安 强, 朱 胜, 缪 乐, 焦乙泉, 宋嘉力

(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

**摘要:**为了探求碱改柚子皮生物炭在实际应用中去除水体中 Mn(II) 的理论依据, 考察了其在固定床中对 Mn(II) 的动态吸附。以流量、床高、Mn(II) 初始质量浓度为变量, 研究了这三类运行条件对碱改柚子皮生物炭在固定床中吸附 Mn(II) 的影响, 并对实验结果进行了模型拟合, 结果表明: 碱改柚子皮生物炭对 Mn(II) 的吸附有一定的缓冲作用; 降低流量和 Mn(II) 初始质量浓度, 增加床高均能使固定床的运行时间延长; 在流量为 1 mL/min, Mn(II) 初始质量浓度为 150 mg/L, 床高为 2 cm 时, 观察到了碱改柚子皮生物炭对 Mn(II) 的最大比吸附量为 25.59 mg/g; Thomas 模型表明内部扩散和外部扩散不是吸附过程中的限制性步骤; 在 Adams-Bohart 模型的拟合中发现固定床系统吸附初期的动力学受外部传质控制, 且其线性表达式 (BDST 模型) 较为准确的预测了各初始条件下 Mn(II) 穿透 70% 的运行时间; modified dose-response 模型准确的描述了 Mn(II) 穿透曲线的形状。

**关键词:** 生物炭; 锰; 动态吸附; 固定床; 模型拟合

**中图分类号:** TQ424.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-582X(2021)06-096-13

## The dynamic adsorption of Mn(II) in water by alkali modified pomelo peel biochar

AN Qiang, ZHU Sheng, MIAO Yue, JIAO Yixiao, SONG Jiali

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** In order to study the theoretical basis of Mn(II) removal in water by alkali modified pomelo peel biochar, the dynamic adsorption of Mn(II) in a fixed bed was investigated. Using flow rate, bed height, and initial concentration of Mn(II) as variables, the effects of these three operating conditions on the adsorption of Mn(II) in a fixed bed of alkali-modified pomelo peel biochar were studied, and the data were fitted by varying models. The results show that the alkali-modified pomelo peel biochar has a certain buffering effect on the adsorption of Mn(II). The fixed bed operation time is prolonged with the decrease of flow rate and Mn(II) initial concentration, as well as the increase of bed height. The highest adsorption capacity of alkali modified pomelo peel biochar for Mn(II) is observed (25.59 mg/g) when the flow rate is 1 mL/min, Mn(II) initial concentration is 150 mg/L and bed height is 2 cm. The Thomas model indicates that internal and external diffusion are not control procedures in the process of adsorption; the Adams-

**收稿日期:** 2020-01-06

**网络出版日期:** 2020-03-20

**基金项目:** 重庆市技术创新与应用示范(社会民生类)一般项目(cstc2018jcsx-msybX0308)。

Supported by Chongqing Technology Innovation and Application Demonstration (Social and Livelihood) Project (cstc2018jcsx-msybX0308).

**作者简介:** 安强(1979—), 博士, 博士生导师, 主要从事固体废物资源化处置、城市生态环境效应及生态修复、土壤污染控制与生态修复、水资源与生态环境等工作, (E-mail) anqiang@cqu.edu.cn.

Bohart model suggests that the adsorption preliminary kinetics in the fixed bed is controlled by external mass transfer, and its linear expression (the BDST model) relatively accurately predicts the operation time of effluent Mn(II) concentration reaching 70% of influent Mn(II) concentration under each initial condition; the modified dose-response model accurately describes the shape of the Mn(II) breakthrough curve.

**Keywords:** biochar; manganese; dynamic adsorption; fixed bed; model fitting

锰的水体污染主要来源于锰矿厂和以锰为原料的化工厂所排放的废水<sup>[1]</sup>,通过食物链,锰可以在人体中积累<sup>[2]</sup>。虽然锰是人体必需的微量元素之一,但当摄入过量的锰时,人体的神经系统会受到严重损害<sup>[3]</sup>。相较于其他重金属,锰更难以被去除,且因为其复杂的化学性质而较少得到研究<sup>[4]</sup>。目前去除水体中锰污染的方法有沉淀法<sup>[5]</sup>、膜处理法<sup>[6]</sup>、氧化过滤法<sup>[7]</sup>、电化学法<sup>[8]</sup>以及吸附法<sup>[9-10]</sup>等,其中吸附法具有操作便捷、去除高效的特性,是一种极具潜力的处理方法<sup>[11]</sup>。

生物炭是利用农林废弃物在高温缺氧或绝氧环境下热解得到的产物,它具有较大的比表面积和较多的官能团,是一种廉价易得、环保高效的吸附剂<sup>[12]</sup>。近年来,有不少学者在固定床装置中填充生物炭,再往床层中连续注入污染溶液以测试生物炭的动态吸附特性,从而对生物炭在固定床中的实际应用提供一定的指导。Jung等<sup>[13]</sup>研究了流速、床高、磷酸盐初始质量浓度对电改生物炭-海藻酸钙微珠去除磷酸盐的影响,并用3种模型拟合了实验数据,发现Yoon-Nelson模型的拟合程度最高;Lu等<sup>[14]</sup>使用木屑生物炭在固定床中去除雨水中的双酚A,观察到了高达98.4%的去除率,并且同时对大肠杆菌也有一定的去除作用;周旋等<sup>[15]</sup>在固定床中填充黄姜皂素生物炭作为吸附剂来去除废水中的铅,Thomas模型显示吸附过程中不存在轴向扩散。

前期实验结果表明<sup>[16]</sup>,碱改柚子皮生物炭在静态吸附中对Mn(II)有较好的吸附效果,静态饱和吸附容量达到85.889 mg/g,这里将进一步考察碱改柚子皮生物炭对Mn(II)的动态吸附。引用了前期对碱改柚子皮生物炭的BET、FTIR表征结果,选取流量、床高、Mn(II)初始质量浓度为变量进行了碱改柚子皮生物炭的固定床实验,并采用了3种固定床平衡动力学吸附模型对实验结果进行拟合,以期能为碱改柚子皮生物炭在下一步固定床中的实际应用提供一定的设计依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

柚子皮:购自中国江西省,自然风干后切成1~2 cm的小块,在60℃下放入烘箱中烘干,直至获得恒定重量。

化学试剂:氯化锰(MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),用于配制含锰废水;氢氧化钠(NaOH),用于改性生物炭以及调节Mn(II)溶液的pH;盐酸(HCl),用于调节Mn(II)溶液的pH;高碘酸钾(KIO<sub>4</sub>)、焦磷酸钾(K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、乙酸钠(CH<sub>3</sub>COONa),测定Mn(II)的缓冲溶液与显色剂,所有试剂均为分析纯。

仪器:分析天平(AL104,梅特勒-托利多仪器有限公司)、烘箱(DHG-9070A,上海一恒)、恒温振荡器(SHZ-82,国华企业有限公司)、热解炉(GF110-B,南京薄蕴通仪器科技有限公司)、固定床,取直径×高=13 mm×100 mm的层析柱作为固定床装置、蠕动泵(BT-600EA,重庆杰恒蠕动泵有限公司)、紫外分光光度计(UV-1200,北京普析通用公司)。

### 1.2 生物炭的制备与改性

将干燥柚子皮与NaOH溶液按1:5(g:mL)的比例混合,30℃下于150 r/min持续搅拌24 h。在此基础上,将碱处理后的生物质在60℃下干燥数日,直到得到一个恒定的重量。处理后的生物质在热解炉中热解,氮气流量为5℃/min,升温至500℃,保温2 h,固体产物自然冷却收集。研磨生物炭,过筛将粒径控制在0.25~0.38 mm之间,而后去离子水清洗多次去除残余碱和杂质。在60℃烘箱中干燥24 h,储存在干燥环境中备用<sup>[16]</sup>,为后述描述方便,记碱改柚子皮生物炭为MBC。

### 1.3 固定床影响因素实验

选取流量(1.0, 1.5, 2.0 mL/min)、床高(0.4, 1.2, 2.0 cm)、Mn(II)初始质量浓度(50, 100, 150 mg/L)做三因素三水平实验, 实验初始条件设计见表 1。固定床装置如图 1, 层析柱中填入 MBC, 在柱顶部和底部均填入 1.5 cm 高的粒径为 0.18~0.25 mm 的石英砂(在 MBC 和底部的石英砂之间再铺设一张 300 目的涤纶筛网), 以均匀分配流量和防止 MBC 流失<sup>[17]</sup>。使用 HCl(0.1 mol/L)和 NaOH(0.1 mol/L)将 Mn(II)溶液的 pH 调节至 7.0±0.1, 使用蠕动泵将 Mn(II)溶液从上往下注入柱中, 为了更加准确的描述 Mn(II)的穿透曲线(坐标  $x$  轴为时间, 坐标  $y$  轴为流出液中 Mn(II)质量浓度与初始 Mn(II)质量浓度之比), 以一定的时间间隔收集柱出口处流出的溶液。根据《水质 锰的测定 高碘酸钾分光光度法》(GB 11906—1989), 使用紫外分光光度计在 525 nm 波长处测定流出液中 Mn(II)质量浓度。

表 1 各初始条件下固定床中 MBC 去除锰的运行参数

Table 1 The fixed bed operation parameters of Mn(II) removal by MBC in each initial condition

初始条件			运行参数							
$Q/$ (mL·min <sup>-1</sup> )	$Z/$ cm	$C_0/$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$t_b/$ min	$t_e/$ min	$t_{total}/$ min	$m_{total}/$ mg	$q_{total}/$ mg	$R/$ %	$q_{eq}/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$Z_m/$ cm
1.0	2.0	50	22	580	640	32.00	10.95	34.23	21.91	1.92
1.5	2.0	50	12	380	465	34.88	9.51	27.26	19.02	1.94
2.0	2.0	50	6	257	307	30.70	7.39	24.09	14.79	1.95
1.0	1.2	50	14	366	443	22.15	6.33	28.58	21.10	1.15
1.0	0.4	50	6	130	200	10.00	1.81	18.07	18.07	0.38
1.0	2.0	100	13	380	470	47.00	12.10	25.74	24.19	1.93
1.0	2.0	150	9	317	390	58.50	12.79	21.87	25.59	1.94

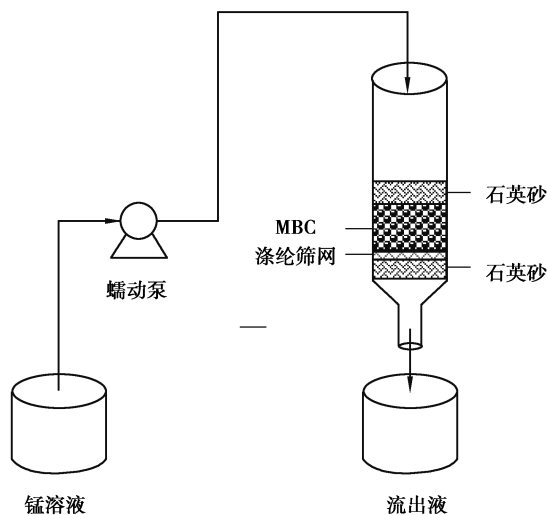


图 1 固定床装置

Fig. 1 Fixed bed apparatus

### 1.4 固定床运行参数的计算

$$q_{total} = \frac{QA}{1\ 000} = \frac{Q}{1\ 000} \int_0^{t_{total}} (C_0 - C_e) dt, \quad (1)$$

式中: $q_{\text{total}}$ 为MBC吸附的总锰量,mg; $Q$ 为流量,mL/min; $C_0$ 为初始进水锰质量浓度,mg/L; $C_e$ 是出水锰质量浓度,mg/L; $t_{\text{total}}$ 为固定床运行总时间,min; $A$ 为 $(C_0 - C_e) - t$ 曲线与 $t$ 轴围成的面积(mg·L/min)。

$$m_{\text{total}} = \frac{C_0 Q t_{\text{total}}}{1000}, \quad (2)$$

$$R = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100, \quad (3)$$

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_{\text{total}}}{m}, \quad (4)$$

式中: $m_{\text{total}}$ 是流过固定床的总锰量,mg; $R$ 为MBC对锰的去除率,%; $q_{\text{eq}}$ 代表MBC对锰的比吸附量,mg/g; $m$ 为MBC质量,g。

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e}\right), \quad (5)$$

式中: $Z_m$ 为传质区长度<sup>[18]</sup>,cm; $t_b$ 为穿透时间,min(即 $C_e/C_0 = 5\%$ 的时间<sup>[19]</sup>); $t_e$ 为饱和时间,min(即 $C_e/C_0 = 90\%$ 的时间<sup>[19]</sup>); $Z$ 为固定床中炭层高度,cm。

### 1.5 Mn(II)穿透曲线的模型拟合

为了更加了解MBC对Mn(II)的动态吸附过程和规律,并为实际应用中固定床的参数设计提供一定的依据和指导,分别使用了Thomas模型<sup>[20]</sup>、Adams-Bohart模型<sup>[21]</sup>、modified dose-response模型<sup>[22]</sup>对Mn(II)穿透曲线进行了拟合。

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{\text{TH}} q_m}{Q} - K_{\text{TH}} C_0 t\right)}, \quad (6)$$

式(6)为Thomas模型。式中: $K_{\text{TH}}$ 为Thomas动力学常数,L/(mg·min); $q$ 为饱和吸附能力,mg/g。Thomas模型拟合出的吸附剂的饱和和吸附能力对于固定床的实际应用具有重要意义,且能说明吸附过程的扩散特性<sup>[20]</sup>。

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{\text{AB}} N_0 Z}{v} - K_{\text{AB}} C_0 t\right)}, \quad (7)$$

式(7)为Adams-Bohart模型。式中: $K_{\text{AB}}$ 表示Adams-Bohart速率常数,L/(mg·min); $N_0$ 为固定床的吸附能力,mg/L; $v$ 是线速度,cm/min。Adams-Bohart模型能够说明吸附过程的传质特性<sup>[21]</sup>。

Adams-Bohart模型的线性表达式(BDST模型)如下:

$$t = \frac{N_0}{C_0 v} Z - \frac{1}{K_{\text{AB}} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right). \quad (8)$$

BDST模型又可以简化如下:

$$t = AZ - B, \quad (9)$$

式中: $A = \frac{N_0}{C_0 v}$ ,  $B = \frac{1}{K_{\text{AB}} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right)$ 。

当固定流量、污染物初始质量浓度以及污染物流出质量浓度与初始质量浓度之比不变时, $A$ 、 $B$ 均保持不变;当只改变流量时, $A$ 变成 $A'$ , $B$ 变成 $B'$ ,其中, $A' = \frac{QA}{Q'}$ , $B' = B$ , $Q'$ 是变化后的流量;当只改变污染物初

始质量浓度时, $A$ 变成 $A'$ , $B$ 变成 $B'$ ,其中, $A' = \frac{C_0 A}{C'_0}$ , $B' = B \frac{\ln\left(\frac{C'_0}{C_e} - 1\right)}{\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right)}$ , $C'_0$ 是变化后的污染物

初始质量浓度<sup>[23]</sup>。BDST模型拟合出的床高和运行时间之间的直线,不需附加实验,便可预测一定范围内改变初始条件下的床层运行时间<sup>[23]</sup>。

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{m q_0}{C_0 Q t}\right)^a}, \quad (10)$$

式(10)为 modified dose-response 模型。式中,  $a$  为改良剂量反应模型常数,  $q_0$  是最大吸附能力, mg/g。由数学分析推导出的 modified dose-response 模型能够非常精准的拟合污染物的穿透曲线<sup>[22]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MBC 的 BET、FTIR 表征

为了说明 MBC 良好的吸附性能, 引用了前期对 MBC 的 BET、FTIR 表征结果<sup>[16]</sup>。MBC 的 BET 参数如表 2 所示。为了体现 MBC 良好的孔隙结构, 一并引用了柚子皮生物炭的 BET 参数。较之柚子皮生物炭, 尽管 MBC 的孔容有所减小、平均孔径有所增大, 但是比表面积却增大了约 9.3 倍。吸附材料的比表面积越大, 则其表面的吸附位点也越多<sup>[24]</sup>。因此总体来说, MBC 具有良好的孔隙结构, 有利于锰的吸附。

表 2 柚子皮生物炭、碱改柚子皮生物炭的比表面积、总孔容、平均孔径参数

Table 2 Surface area, total pore volume and average pore size of pomelo peel biochar and MBC

生物炭	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm
柚子皮生物炭	0.259	$9.5 \times 10^{-5}$	1.467
MBC	2.407	$6.8 \times 10^{-3}$	11.351

图 2 是 MBC 的傅里叶红外光谱图。图 2(a)显示了  $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$  范围内的吸收峰, 由于  $4\ 000 \sim 2\ 300\ \text{cm}^{-1}$  的高频区的出峰点不明显, 另外  $2\ 300 \sim 1\ 900\ \text{cm}^{-1}$  属于背景吸收峰, 且出峰点主要集中在  $1\ 600 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ , 因此只分析  $1\ 600 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$  范围内的吸收峰。如图 2(b)所示, 出峰点主要有 3 处:  $1\ 574, 1\ 428, 878\ \text{cm}^{-1}$ 。 $878, 1\ 428\ \text{cm}^{-1}$  处的峰主要归因于  $\text{CO}_3^{2-}$  中 C—O 或 —COO 的伸缩振动<sup>[25]</sup>;  $1\ 574\ \text{cm}^{-1}$  处的峰则是由 C=O 的振动引起的<sup>[26]</sup>。分析表明, MBC 上存在着  $\text{CO}_3^{2-}$ 、C—O、—COO、C=O 等含氧官能团, 其中某些官能团中可能会参与锰的吸附过程。

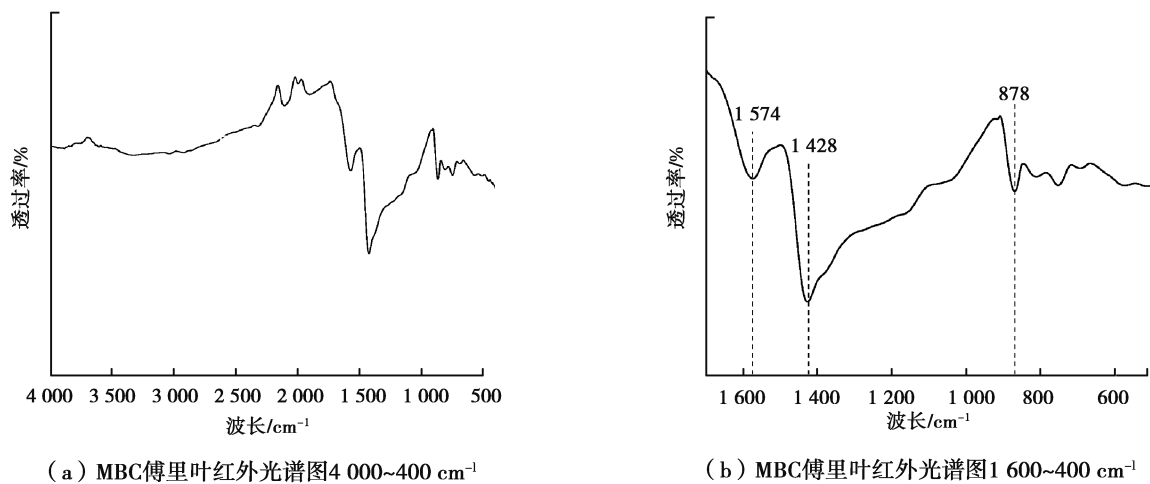


图 2 MBC 傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of MBC

### 2.2 MBC 对 Mn(II) 的动态吸附特性

通过绘制 Mn(II) 出水质量浓度以及 Mn(II) 去除率随时间的变化曲线来阐述 MBC 对 Mn(II) 的动态吸附特性<sup>[19]</sup>。如图 3 所示, Mn(II) 出水质量浓度与时间的关系曲线在运行初期的斜率较大, 出水 Mn(II) 质量浓度迅速增加, 随着时间的延长, 曲线的斜率逐渐减小, 出水 Mn(II) 质量浓度平缓上升直到接近进水 Mn(II) 质量浓度; 与之对应, Mn(II) 去除率与时间关系曲线的斜率随时间的推移而逐渐减小, 这种斜率的变化趋势使得固定床的运行总时长和处理水量极大的增加, 同时表明 MBC 对 Mn(II) 的吸附具有一定缓冲能力。Sicupira 等<sup>[27]</sup>在使用骨炭作为吸附剂吸附 Mn(II) 以及胡奇等<sup>[28]</sup>在利用改性木屑对水中苯胺进行动

态吸附研究时也得到了相似形状的曲线。

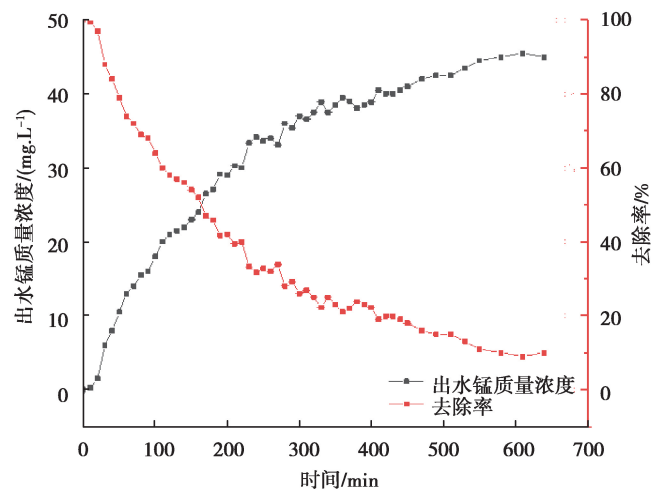


图 3 MBC 对 Mn(II) 的动态吸附特性 ( $Q=1$  mL/min,  $Z=2$  cm,  $C_0=50$  mg/L)

Fig. 3 The dynamic adsorption of Mn(II) by MBC ( $Q=1$  mL/min,  $Z=2$  cm,  $C_0=50$  mg/L)

## 2.3 固定床运行的影响因素

### 2.3.1 流量的影响

图 4 展示了不同流速下 Mn(II) 的穿透曲线,其中床层高度固定为 2 cm, Mn(II) 初始质量浓度固定为 50 mg/L。从图 4 中可以明显看出,随着流量的增大,曲线的斜率也随之增大,表明 Mn(II) 越不容易在固定床中保留, Mn(II) 的穿透时间和饱和时间大大缩短。类似的, Debiparna De 等<sup>[22]</sup> 在研究流量对农用工业废弃物生物炭在固定床中吸附氟的影响时,也发现了随着流量的增大,氟离子的穿透时间和饱和时间明显提前。根据表 1 的数据:当流量从 1.0 mL/min 增加到 1.5 mL/min 最后再增加到 2.0 mL/min 时,固定床的穿透时间从 22 min 缩短到 12 min,进一步缩短到 6 min;固定床的饱和时间从 580 min 缩短到 380 min,进一步缩短到 257 min,造成这种现象的原因是流量增大引起的湍流程度增大,从而 Mn(II) 在固定床中的停留时间减小, Mn(II) 与 MBC 的接触时间缩短,使得 Mn(II) 在 MBC 上的颗粒内扩散效应受到限制<sup>[29]</sup>。同样地,流量的增大也使得 MBC 对 Mn(II) 的比吸附量和去除率减小,当流量为 1.0, 1.5, 2.0 mL/min 时, MBC 对 Mn(II) 的比吸附量分别为 21.91, 19.02, 14.79 mg/g, 这些数值远低于我们前期静态吸附的研究中 MBC 对 Mn(II) 的饱和吸附量 85.889 mg/g, 这可能归因于: 1) 静态吸附中, 吸附剂颗粒可以在水溶液中自由移动, 为

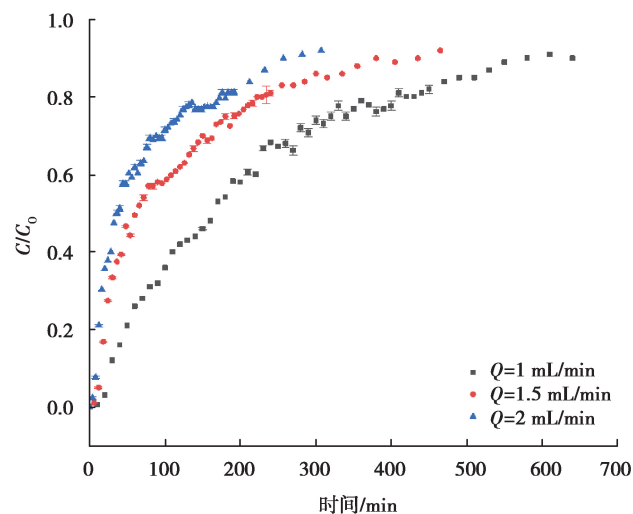


图 4 不同流速下 Mn(II) 的穿透曲线 ( $Z=2$  cm,  $C_0=50$  mg/L)

Fig. 4 The Mn(II) breakthrough curve in varying flow rates ( $Z=2$  cm,  $C_0=50$  mg/L)

吸附质和吸附剂活性位点提供了更好的接触条件,传质效率更高<sup>[30]</sup>;2)静态吸附下,吸附剂与吸附质的接触时间更长;3)固定床中形成了沟流,降低了传质效率<sup>[31]</sup>。从以上的分析可以得知,低流速对固定床的运行是有利的。

### 2.3.2 床高的影响

图 5 描述了在不同床高下 Mn(II) 的穿透曲线,在这一系列床高下保持流量为 1 mL/min 和 Mn(II) 初始质量浓度为 50 mg/L 不变。图 5 系列曲线显示出如下规律:床高越高,曲线的斜率越小,固定床的穿透时间和饱和时间与床高呈正相关关系,从表 1 可得,当床高从 0.4 cm 增加到 1.2 cm,从 1.2 cm 增加到 2 cm 时,固定床的穿透时间均延长了 8 min;饱和时间分别延长了 236,214 min。不同的床高所引起的这些差异主要是因为更高的床高能够提供更多的吸附位点、吸附剂与吸附质的接触时间以及传质区<sup>[32]</sup>。然而,与传统静态吸附中吸附剂比吸附量随吸附剂用量的变化规律相反,在本动态吸附研究中,随着床高增加,MBC 对 Mn(II) 的比吸附量呈上升趋势,这可能是由于床高越高,吸附剂的活性位点利用率越高、颗粒内传质越强烈<sup>[4]</sup>。另外,随着床高从 0.4 cm 增加到 2 cm,除了固定床运行总时长延长,MBC 吸附的总 Mn(II) 增加了 9.14 mg,MBC 对 Mn(II) 的去除率也增大了 16.16%。Singh 等<sup>[33]</sup>的研究证实了本文的结果,他在利用螺旋藻颗粒去除水中铜铅离子时,观察到了随着床高的增加,固定床的运行时间和去除铜铅的量也得到了增加。因此,较高的床层有助于固定床的良好运行。

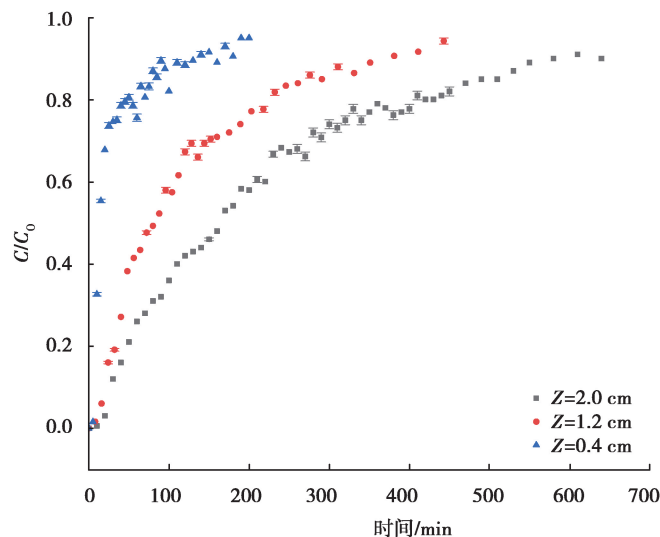
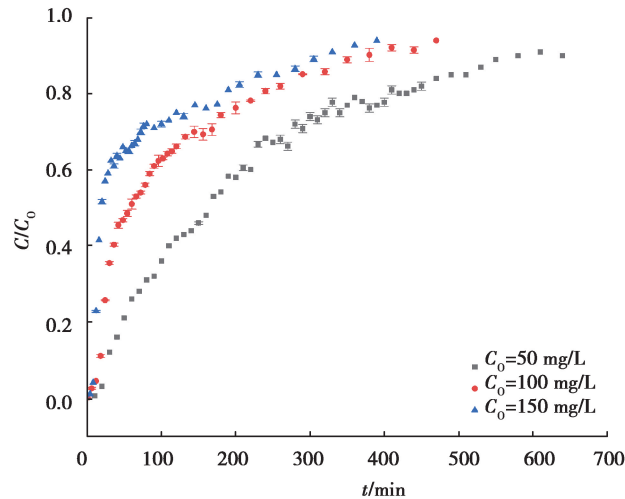


图 5 不同床高下 Mn(II) 的穿透曲线 ( $Q=1$  mL/min,  $C_0=50$  mg/L)

Fig. 5 The Mn(II) breakthrough curve in varying bed heights ( $Q=1$  mL/min,  $C_0=50$  mg/L)

### 2.3.3 Mn(II) 初始质量浓度的影响

图 6 给出了 Mn(II) 初始质量浓度对 Mn(II) 穿透的影响,控制流量始终为 1 mL/min、床高始终为 2 cm 不变。从图 6 可以得知,初始 Mn(II) 质量浓度的增大使穿透曲线的斜率显著增大,Mn(II) 的穿透时间和饱和时间显著缩短,Banerjee 等<sup>[34]</sup>在绘制不同初始铬质量浓度下的铬穿透曲线时,发现铬初始质量浓度的增加使得曲线往左偏移,曲线的斜率也越大,从而得到了一个更短的穿透时间和饱和时间。如表 1 所示,当 Mn(II) 初始质量浓度为 50,100,150 mg/L 时,Mn(II) 的穿透时间和饱和时间分别为 22,13,9 min 和 580,380,317 min。与此同时,MBC 对 Mn(II) 的比吸附量也随着 Mn(II) 初始质量浓度的增大而增大,初始 Mn(II) 质量浓度增大 100 mg/L,MBC 的比吸附量随之增大 3.67 mg/g。Mn(II) 初始质量浓度的增加会在固定床中形成更高的质量浓度梯度,高质量浓度梯度为 MBC 吸附 Mn(II) 提供了更大的驱动力,颗粒内扩散效应更显著,从而使 Mn(II) 从液相中扩散到固相中的速率增大,但由于吸附位点有限,因此 Mn(II) 的穿透时间和饱和时间随着 Mn(II) 初始质量浓度的增加而大大缩短<sup>[19]</sup>。此外,Mn(II) 初始质量浓度增大不仅使 MBC 对 Mn(II) 的去除率降低而且使固定床运行总时长也明显缩短,固定床处理水量大大减少。因此,制定一个最大的污染物初始质量浓度是固定床良好运行的必要前提。

图 6 不同初始质量浓度下 Mn(II) 的穿透曲线 ( $Q=1$  mL/min,  $Z=2$  cm)Fig. 6 The Mn(II) breakthrough curve in varying initial Mn(II) concentrations ( $Q=1$  mL/min,  $Z=2$  cm)

## 2.4 Mn(II) 穿透曲线的拟合

### 2.4.1 Thomas 模型

Thomas 模型被广泛应用于描述固定床中污染物的穿透曲线以及评估吸附剂对污染物的吸附能力<sup>[35-36]</sup>。Thomas 模型假定吸附过程符合 Langmuir 等温吸附以及 pseudo second-order 动力学模型,适用于描述内部扩散和外部扩散在吸附过程中可以忽略的吸附情况<sup>[20]</sup>。Thomas 模型的拟合参数如表 3 所示,可以看出床层高度的变化对  $K_{TH}$  造成了相对较大的影响, $K_{TH}$  随床层高度的增加而迅速降低,造成这一现象的原因可能是当流量和 Mn(II) 初始质量浓度保持不变时,增加床层高度使得吸附位点增多,从而延长了固定床的运行总时长<sup>[30]</sup>;类似地,固定床运行时长的延长同样可以解释流量对  $K_{TH}$  的影响。另一方面,流量、床高拟合出的  $q$  的变化规律也与实际计算得出的规律一致。然而当仅改变 Mn(II) 初始质量浓度时, $K_{TH}$  和  $q$  的变化规律与实际情况相反,这可能是由于 Thomas 模型在描述高质量浓度污染物的穿透曲线时的局限性<sup>[37]</sup>,从  $R^2$  也可以看出这一局限性(当 Mn(II) 初始质量浓度为 150 mg/L 时, $R^2$  只有 0.652)。另外,由于  $R^2$  整体偏高,因此内部扩散和外部扩散不是吸附过程中的限制性步骤。

表 3 各初始条件下 Mn(II) 穿透曲线拟合 Thomas 模型的拟合参数

Table 3 The Thomas model fitting parameters of Mn(II) breakthrough curve in each initial condition

初始条件			拟合参数		
$Q/$ (mL·min <sup>-1</sup> )	$Z/$ cm	$C_0/$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$K_{TH} \times 10^{-4}/$ (L·(mg·min) <sup>-1</sup> )	$q/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$R^2$
1.0	2.0	50	1.576	18.67	0.927
1.5	2.0	50	2.337	13.46	0.867
2.0	2.0	50	3.175	10.73	0.811
1.0	1.2	50	2.952	16.40	0.899
1.0	0.4	50	9.672	10.30	0.721
1.0	2.0	100	1.402	16.32	0.839
1.0	2.0	150	1.116	11.39	0.652



## 2.4.2 Adams-Bohart 模型

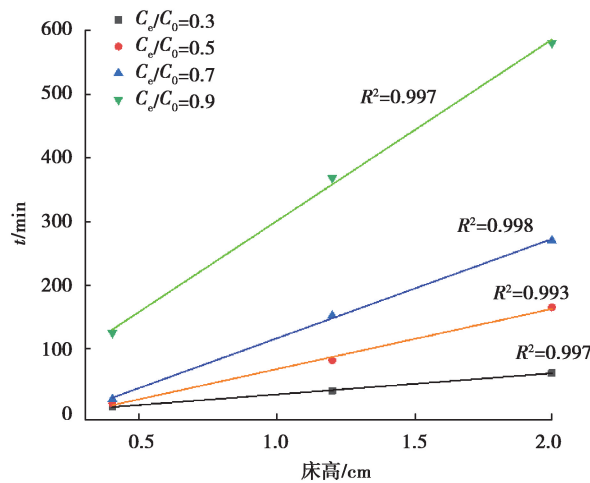
Adams-Bohart 模型基于表面反应理论,简单来说就是吸附过程的速率受吸附质质量浓度和未使用的吸附剂容量之间的表面反应控制,同时它忽略了颗粒内部的传质和膜扩散阻力,假定吸附平衡是瞬时的,且常用于描述穿透曲线的初始阶段<sup>[21]</sup>。Adams-Bohart 模型的拟合参数详见表 4。当固定 Mn(II) 初始质量浓度和床高时,随着流量增大, $K_{AB}$  和  $N_0$  分别增大和减小, $K_{AB}$  随流速的增大而增大表明固定床系统吸附初期的动力学受外部传质控制<sup>[38]</sup>;与流量的影响完全相反,床高的增大使得  $K_{AB}$  减小和  $N_0$  增大,然而  $K_{AB}$  的减小可能会使得固定床更易被穿透<sup>[39]</sup>;在只改变 Mn(II) 初始质量浓度的情况下,观察到  $K_{AB}$  和  $N_0$  均随 Mn(II) 初始质量浓度的增大而减小, $N_0$  减小表明固定床吸附能力的下降,这与实验得出来的结论是一致的(随着 Mn(II) 初始质量浓度的增大,MBC 对 Mn(II) 的去除率减小)。

表 4 各初始条件下 Mn(II) 穿透曲线拟合 Adams-Bohart 模型的拟合参数

Table 4 The Adams-Bohart model fitting parameters of Mn(II) breakthrough curve in each initial condition

初始条件			拟合参数		
$Q/$ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$Z/$ cm	$C_0/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$K_{AB} \times 10^{-4} /$ ( $\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ )	$N_0 /$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$R^2$
1.0	2.0	50	1.576	3 261.80	0.927
1.5	2.0	50	2.337	2 352.08	0.867
2.0	2.0	50	3.175	1 874.37	0.811
1.0	1.2	50	2.950	2 865.52	0.899
1.0	0.4	50	9.677	1 800.12	0.721
1.0	2.0	100	1.403	2 850.84	0.839
1.0	2.0	150	1.120	1 989.65	0.652

BDST 模型是 Adams-Bohart 模型的线性表达式,即在流量、污染物初始质量浓度以及污染物流出质量浓度与初始质量浓度之比保持不变的情况下,床层运行时间与床高呈线性关系<sup>[40]</sup>。图 7 展示了在流量恒为 1 mL/min, Mn(II) 初始质量浓度恒为 50 mg/L, 当 Mn(II) 流出质量浓度与初始质量浓度之比分别为 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 时, BDST 模型对 3 个不同床高(0.4, 1.2, 2.0 cm) 的床层运行时间的拟合情况,可以看出床高越

图 7 BDST 模型在不同的  $C_e/C_0$  下的拟合效果 ( $Q=1 \text{ mL/min}$ ,  $C_0=50 \text{ mg/L}$ )Fig. 7 The fitting results of the BDST model in different  $C_e/C_0$  ( $Q=1 \text{ mL/min}$ ,  $C_0=50 \text{ mg/L}$ )

高,达到某一固定的 Mn(II)流出质量浓度与初始质量浓度之比的时间越晚,这和之前的结论是一致的。另外,4 条直线的拟合度都非常高( $R^2 > 0.99$ ),当 Mn(II)流出质量浓度与初始质量浓度之比为 0.7 时,获得了最高的拟合度( $R^2 = 0.998$ ),因此选择  $C_e/C_0 = 0.7$  来预测流量和 Mn(II)初始质量浓度变化时固定床的运行时间。从表 5 中可以看出,预测值和实测值的相对误差在 10% 以内,偏差可能源于 BDST 模型忽略的颗粒内部传质<sup>[41]</sup>。因此,在一定初始条件的变化范围内,利用 BDST 模型对固定床的运行进行预测是可行的,从而其对下一步固定床实际应用的初始条件的设计也是有一定指导意义的。

表 5 BDST 模型对各流量和 Mn(II)初始质量浓度下穿透时间( $C_e/C_0 = 0.7$ )的预测

Table 5 The BDST model prediction of breakthrough time ( $C_e/C_0 = 0.7$ ) in different flow rates and initial Mn(II) concentrations

Q/ (mL·min <sup>-1</sup> )	Z/ cm	C <sub>0</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	A'	B'	穿透时间( $C_e/C_0 = 0.7$ )		
					预测值/min	实测值/min	相对误差/%
1.0	2	50	155.63	39.08	272	270	0.74
1.5	2	50	103.75	39.08	168	163	3.07
2.0	2	50	77.82	39.08	117	107	9.35
1.0	2	100	77.82	19.54	136	144	5.56
1.0	2	150	51.88	13.03	91	86	5.81

#### 2.4.3 Modified dose-response 模型

Modified dose-response 模型是专为药理学研究而开发的一种模型,现也被用于描述固定床中各类污染物的吸附过程<sup>[22]</sup>。Modified dose-response 模型是由 Thomas 模型和 Adams-Bohart 模型发展而来的,它的推导基于实验数据的数学分析而非基本原理,减小了上述 2 种模型在穿透曲线初始阶段和结束阶段的误差,因此它较之更能准确的描述固定床的穿透曲线<sup>[42]</sup>。正如表 6 所示,modified dose-response 模型的使用得到了一个更大的  $R^2$  (0.928~0.994)。由表 6 可以看出,无论在哪个影响因素方面,modified dose-response 模型拟合出的  $q_0$  与 Thomas 模型拟合出的  $q$  变化规律一致,尽管  $q_0$  更加偏离实际计算得到的  $q_{eq}$ 。此外也有研究指出,modified dose-response 模型的拟合参数与固定床运行参数的关联度很小,拟合参数  $a$  并不能反映任何吸附过程的特性,拟合参数  $q$  也与实际运行得到的  $q_{eq}$  相差较大,它只能准确的描述穿透曲线的形状<sup>[39]</sup>。

表 6 各初始条件下 Mn(II)穿透曲线拟合 modified dose-response 模型的拟合参数

Table 6 The modified dose-response model fitting parameters of Mn(II) breakthrough curve in each initial condition

初始条件			拟合参数		
Q/ (mL·min <sup>-1</sup> )	Z/ cm	C <sub>0</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	a	q <sub>0</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1.0	2.0	50	1.397	15.09	0.993
1.5	2.0	50	1.090	10.03	0.987
2.0	2.0	50	1.007	7.90	0.987
1.0	1.2	50	1.381	13.21	0.994
1.0	0.4	50	1.163	7.71	0.941
1.0	2.0	100	1.113	12.42	0.983
1.0	2.0	150	0.884	8.34	0.928

## 2.5 MBC 与各类吸附剂对 Mn(II) 动态吸附能力的比较

为了评价 MBC 对 Mn(II) 的动态吸附能力,搜集了几项以往研究中各类吸附剂在固定床中对 Mn(II) 的吸附性能。表 7 罗列了 8 项固定床中去除 Mn(II) 研究中的初始条件以及吸附能力,可以看出 MBC 的吸附能力要比表中大多吸附剂强,且其具有来源广、成本低等特点<sup>[43]</sup>,因此 MBC 有潜力被用作去除水中 Mn(II) 污染的低成本吸附剂。根据笔者前期的研究结果<sup>[16]</sup>,MBC 对 Mn(II) 良好的吸附性能归因于其良好的孔隙结构、一定的阳离子交换能力以及丰富的表面含氧官能团( $-\text{COO}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ )。

表 7 不同吸附剂对 Mn(II) 的动态吸附能力对比

Table 7 The comparison of dynamic adsorption capacity for Mn(II) among varying adsorbents

吸附剂	$Q/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	$m/\text{g}$	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{\text{eq}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献
膨润土	1.4~2.4	1	10~50	0.28~0.37	[44]
石灰石	1~3	55~137.5	1.5~15	0.006~0.028	[45]
骨炭	3~7.5	20~40	100	15.97~26.74	[27]
偏高岭土基聚合物	0.5~6	0.01~0.15	100	27.57~32.32	[46]
原硅酸四乙酯交联的壳聚糖/膨润土/氧化锰珠	0.83~5.1	2.5~10	50~100	13.87~21.00	[4]
活性炭	10~30	10~20	1~2.5	1.98~2.71	[47]
稻壳灰	5~15	25~100	5~20	1.90~7.57	[48]
MBC	1~2	0.1~0.5	50~150	14.7~25.59	本研究

## 3 结 论

考察了 MBC 对 Mn(II) 的动态吸附,探究了流量、床高、Mn(II) 初始质量浓度对 MBC 在固定床中吸附 Mn(II) 的影响,并对 Mn(II) 的穿透曲线进行了拟合,得到了如下结论:

1) Mn(II) 穿透曲线斜率随着时间延长而逐渐减小,表明 MBC 对 Mn(II) 的吸附具有一定的缓冲作用。

2) 降低流量、Mn(II) 初始质量浓度,增加床高均会使 Mn(II) 穿透曲线往右移,表明低流量、低 Mn(II) 初始质量浓度、高床高有利于固定床的运行;在流量为 1 mL/min, Mn(II) 初始质量浓度为 150 mg/L,床高为 2 cm 时,观察到了 MBC 对 Mn(II) 的最大比吸附量(25.59 mg/g)。

3) Thomas 模型较好的拟合 Mn(II) 穿透曲线,说明内部扩散和外部扩散不是吸附过程中的限制性步骤;在 Adams-Bohart 模型的拟合中,发现  $K_{\text{AB}}$  随流速的增大而增大,这表明固定床系统吸附初期的动力学受外部传质控制,而 Adams-Bohart 模型的线性表达式(BDST 模型)较为准确的预测了各初始条件下 Mn(II) 穿透 70% 的运行时间;modified dose-response 模型准确的描述了 Mn(II) 穿透曲线的形状。

在与其他吸附剂对比中,碱改柚子皮生物炭的 Mn(II) 吸附容量和成本都较之占优,通过模型的拟合,进而对固定床运行条件进行优化,MBC 有潜力被用作去除水中 Mn(II) 污染的低成本吸附剂。

### 参考文献:

- [1] Patil D S, Chavan S M, Oubagaranadin J U K. A review of technologies for manganese removal from wastewaters[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 468-487.
- [2] Luo Z, Tian D, Ning C, et al. Roles of Koelreuteria bipinnata as a suitable accumulator tree species in remediating Mn, Zn, Pb, and Cd pollution on Mn mining wastelands in southern China[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(5): 4549-4559.

- [3] O'neal S L, Zheng W. Manganese toxicity upon overexposure: a decade in review[J]. *Current Environmental Health Reports*, 2015, 2(3): 315-328.
- [4] Muliwa A M, Leswifi T Y, Maity A, et al. Fixed-bed operation for manganese removal from water using chitosan/bentonite/MnO composite beads[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(18): 18081-18095.
- [5] Zhao M H, Xu Y, Zhang C S, et al. New trends in removing heavy metals from wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(15): 6509-6518.
- [6] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W H, et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118(1/2): 83-98.
- [7] Malik D S, Jain C K, Yadav A K. Removal of Heavy Metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review[J]. *Applied Water Science*, 2017, 7(5): 2113-2136.
- [8] Nanseu-Njiki C P, Tchamango S R, Ngom P C, et al. Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2): 1430-1436.
- [9] Mehta D, Mazumdar S, Singh S K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater: a review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 7: 244-265.
- [10] Hua M, Zhang S J, Pan B C, et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211: 317-331.
- [11] Yan H, Li H, Tao X, et al. Rapid removal and separation of Iron(II) and Manganese(II) from micropolluted water using magnetic graphene Oxide[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9871-9880.
- [12] An Q, Jiang Y Q, Nan H Y, et al. Unraveling sorption of nickel from aqueous solution by  $\text{KMnO}_4$  and KOH-modified peanut shell biochar: implicit mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 846-854.
- [13] Jung K W, Jeong T U, Kang H J, et al. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211:108-116.
- [14] Lu L, Chen B. Enhanced bisphenol a removal from stormwater in biochar-amended biofilters: combined with batch sorption and fixed-bed column studies[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1539-1549.
- [15] 周旋, 邓光天, 郑琳. 生物炭对铅离子的动态吸附[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(10): 32-35.  
Zhou X, Deng G T, Zheng L. Dynamic adsorption of lead ion by biochar [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2013, 35(10): 32-35. (in Chinese)
- [16] 李雪琴. 生物炭改性方式的优选及对废水溶解态 Cr(VI)吸附性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.  
Li X Q. The optimization of modification methods for biochar and the research on the adsorption performance of dissolved Cr(VI) in wastewater[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018. (in Chinese)
- [17] Chen M, Wang D, Yang F, et al. Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 540-549.
- [18] Kumar P A, Chakraborty S. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 1086-1098.
- [19] Kizito S, Wu S, Wandera S M, et al. Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically digested swine slurry: experimental optimization and modeling[J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 563/564: 1095-1104.
- [20] Xu Z, Cai J G, Pan B C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems[J]. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 2013, 14(3): 155-176.
- [21] Mahdi Z, Yu Q J, El Hanandeh A. Removal of lead(II) from aqueous solution using date seed-derived biochar: batch and column studies[J]. *Applied Water Science*, 2018, 8(6): 181-181.
- [22] De D, Santosha S, Aniya V, et al. Assessing the applicability of an agro-industrial waste to engineered bio-char as a dynamic adsorbent for fluoride sorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 2998-3009.
- [23] Goel J, Kadirvelu K, Rajagopal C, et al. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch

- and column studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 125(1): 211-220.
- [24] Inyang M I, Gao B, Yao Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46(4): 406-433.
- [25] Jung K W, Lee S Y, Choi J W, et al. A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 529-541.
- [26] Chen X C, Chen G C, Chen L G, et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19): 8877-8884.
- [27] Sicupira D C, Tolentino Silva T, Ladeira A C Q, et al. Adsorption of manganese from acid mine drainage effluents using bone char: continuous fixed bed column and batch desorption studies[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(2): 577-584.
- [28] 胡奇, 李玉立, 潘红玉, 等. 改性木屑对水中苯胺的动态吸附[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4663-4667.  
Hu Q, Li Y L, Pan H Y, et al. Dynamic adsorption of aniline in water on modified sawdust [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9):4663-4667. (in Chinese)
- [29] Zhu N, Qiao J, Ye Y, et al. Synthesis of mesoporous bismuth-impregnated aluminum oxide for arsenic removal: Adsorption mechanism study and application to a lab-scale column[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 73-82.
- [30] Jellali S, Diamantopoulos E, Haddad K, et al. Lead removal from aqueous solutions by raw sawdust and magnesium pretreated biochar: experimental investigations and numerical modelling[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 180: 439-449.
- [31] Zhang S, Ji Y, Dang J, et al. Magnetic apple pomace biochar: simple preparation, characterization, and application for enriching Ag(I) in effluents[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 668: 115-123.
- [32] Vilvanathan S, Shanthakumar S. Column adsorption studies on nickel and cobalt removal from aqueous solution using native and biochar form of *Tectona grandis*[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(4):1030-1038.
- [33] Singh A, Kumar D, Gaur J P. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor[J]. *Water Research*, 2012, 46(3):779-788.
- [34] Banerjee S, Joshi S R, Mandal T, et al. Application of zirconium caged activated biochar alginate beads towards deionization of Cr(VI) laden water in a fixed bed column reactor[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4):4018-4029.
- [35] Senthil Kumar P, Sai Deepthi A S L, Bharani R, et al. Study of adsorption of Cu(II) ions from aqueous solution by surface-modified *Eucalyptus globulus* seeds in a fixed-bed column: experimental optimization and mathematical modeling[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(11):8681-8698.
- [36] Dolatyari L, Yaftian M R, Rostamnia S. Adsorption of Th(IV) and U(VI) on functionalized SBA-15 mesoporous silica materials using fixed bed column method; breakthrough curves prediction and modeling[J]. *Separation Science and Technology*, 2018, 53(9): 1282-1294.
- [37] Ai P L, Ahmad Z A. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, 87: 50-61.
- [38] Aksu Z, Gönen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(5):599-613.
- [39] Ghasemi M, Keshtkar A R, Dabbagh R, et al. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *cystoseira indica* alga: breakthrough curves studies and modeling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1/2): 141-149.
- [40] Nassar M M, Awida K T, Ebrahiem E E, et al. Fixed-bed adsorption for the removal of iron and manganese onto palm fruit bunch and maize cob[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2003, 21(2):161-175.

- 31(9): 152-157, 171.
- Lui R R, Ji Z J, Tan J J, et al. Advances in preparation and photocatalytic properties of sepiolite-based metal oxide compounds[J]. *Materials Review*, 2017, 31(9): 152-157, 171. (in Chinese)
- [21] Wang Y, Tan G Q, Liu T, et al. Photocatalytic properties of the  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\{010\}$  facets  $\text{BiVO}_4$  interface Z-Scheme photocatalysts induced by  $\text{BiVO}_4$  surface heterojunction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 234: 37-49.
- [22] Deng Y C, Tang L, Feng C Y, et al. Construction of plasmonic Ag modified phosphorous-doped ultrathin  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets/ $\text{BiVO}_4$  photocatalyst with enhanced visible-near-infrared response ability for ciprofloxacin degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 758-769.
- [23] Zhao B, Yi H H, Tang X L, et al. Using  $\text{CuO-MnO}_x/\text{AC-H}$  as catalyst for simultaneous removal of Hg and NO from coal-fired flue gas[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 700-709.
- [24] Xu X, Du M, Chen T, et al. New insights into Ag-doped  $\text{BiVO}_4$  microspheres as visible light photocatalysts[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(101): 98788-98796.
- [25] Yu S Y, Huang X. Photodegradation of soluble microbial products (SMPs) from membrane bioreactor by  $\text{GO-COOH}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 88: 292-300.
- [26] Song M T, Wu Y H, Xu C, et al. Synergistic effects of multi-active sites in silver modified Bi- $\text{BiVO}_4$  toward efficient reduction of aromatic nitrobenzene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 530-540.
- [27] Zhang K F, Liu Y X, Deng J G, et al. Co-Pd/ $\text{BiVO}_4$ : high-performance photocatalysts for the degradation of phenol under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 350-359.
- [28] Jiang R B, Li B X, Fang C H, et al. Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(31): 5274-5309.

(编辑 郑洁)

~~~~~

(上接第 108 页)

- [41] 孔郑磊, 李晓晨, 杨继利, 等. 改性荔枝皮对水中  $\text{Pb}(\text{II})$  的动态吸附特性[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(10): 1186-1192.
- Kong Z L, Li X C, Yang J L, et al. Biosorption of  $\text{Pb}(\text{II})$  by modified lychee pericarps in fixed-bed columns[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(10): 1186-1192. (in Chinese)
- [42] Yan G, Viraraghavan T, Chen M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2001, 19(1): 25-43.
- [43] Tan X, Liu Y, Zeng G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 70-85.
- [44] An Q, Li X Q, Nan H Y, et al. The potential adsorption mechanism of the biochars with different modification processes to  $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(31): 31346-31357.
- [45] Silva A M, Cordeiro F C M, Cunha E C, et al. Fixed-bed and stirred-tank studies of manganese sorption by calcite limestone[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(38): 12421-12429.
- [46] Kara I, Tunc D, Sayin F, et al. Study on the performance of metakaolin based geopolymer for  $\text{Mn}(\text{II})$  and  $\text{Co}(\text{II})$  removal[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 161: 184-193.
- [47] 陈志冉, 闫凯. 活性炭对地下水中锰的动态吸附实验研究[J]. *工业安全与环保*, 2013, 39(5): 17-19.
- Chen Z R, Yan K. The study of dynamic adsorption test of activated carbon to manganese in the groundwater[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2013, 39(5): 17-19. (in Chinese)
- [48] Zhang Y, Zhao J, Jiang Z, et al. Biosorption of  $\text{Fe}(\text{II})$  and  $\text{Mn}(\text{II})$  Ions from aqueous solution by rice husk ash[J]. *Biomed Research International*, 2014, 2014: 973095.

(编辑 郑洁)