

改性花生壳粉对钙离子的吸附特性研究

刘光全 张 华 吴百春

(中国石油集团安全环保技术研究院环保技术研究所, 北京 100085)

摘 要 利用改性花生壳粉吸附去除水中产生硬度的主要离子钙离子, 考察了改性花生壳粉的吸附动力学和吸附平衡特性, 并利用傅立叶红外光谱 (FTIR) 对其结构特性进行了表征。结果表明, 钙离子吸附量的 85% 发生在 45 min 时, 其吸附平衡基本在 4 h 内完成, 可以通过准二级吸附动力学准确地表征该吸附过程, 且改性花生壳粉对钙离子的吸附能够很好地遵循 Langmuir 等温吸附模型。当 pH 由 2 升高至 12 时, 钙离子吸附量随之增加, 且在强碱性时吸附效果尤为显著。在花生壳粉固定床吸附实验中, 钙离子的穿透曲线很好地遵循 Thomas 方程。通过 FTIR 分析发现, 改性花生壳粉中较高含量的不饱和基团 ($C=C$, $C=O$) 和 $C-O$ 官能团在对钙离子的吸附过程中作用最强。

关键词 改性花生壳粉 钙离子 吸附动力学 等温吸附 FTIR

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)12-2733-06

Study on adsorption characteristics of calcium ions on modified peanut shell

Liu Guangquan Zhang Hua Wu Baichun

(Department of Environmental Technology, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing 100085, China)

Abstract Modified peanut shell was used to adsorb calcium ions from water to reduce hardness. The kinetic and equilibrium characteristics of adsorption were investigated in the uptake of calcium ions, and fourier transform infra-red (FTIR) analysis was employed to characterize the adsorbent. Results showed that 85% of the uptake by the modified peanut shell occurred in 45 min, and the adsorption equilibrium was obtained within 4 h, which was well described by a pseudo-second-order kinetic model. The equilibrium adsorption was effectively described by Langmuir adsorption isotherm. Furthermore, the adsorption increased when pH increased from 2 to 12, and a significantly high adsorption was caused by strong basicity. In fixed-bed column adsorption, the breakthrough curve was well fitted by the Thomas model. According to the FTIR analysis, the high content of unsaturated structures ($C=C$, $C=O$) and $C-O$ groups in modified peanut shell contributed to the adsorption of calcium ions significantly.

Key words modified peanut shell; calcium ions; kinetic model; adsorption isotherm; FTIR

硬度在市政用水及工业用水过程中产生诸多问题^[1], 如供水管道、锅炉、冷却塔、热交换器等用水设备中结垢, 洗衣过程中与肥皂作用生成皂垢, 以及人体的肾炎病症也被认为与水中的硬度有关^[2]。此外, 在水处理过程中硬度离子易产生碳酸盐沉淀, 导致滤膜污染, 降低水处理效率^[1]; 硬度离子浓度过高还能抑制厌氧消化作用, 削弱 COD 的降解^[3]。因此, 去除水中的硬度离子是解决结垢等问题、改善水处理效果的最有效途径。

自 20 世纪 90 年代以来, 开发低成本的可再生有机吸附材料去除金属离子已成为水处理领域的研究热点, 特别是利用生物质及农业废物去除金属离子倍受关注^[1]。Karnitz 等^[1]利用乙二胺四乙酸二酐 (EDTAD) 对丝光纤维素和甘蔗渣化学改性后进行钙离子 (Ca^{2+}) 和镁离子的去除研究, 结果表明该

材料对钙离子和镁离子的吸附容量分别由 15.6 和 13.5 mg/g 增至 54.1 和 42.6 mg/g, 表现出了较好的除硬效果; Fatin-Rouge 等^[4]从褐藻中提取出一种无毒的多聚糖-藻酸盐, 能与硬度离子络合形成体积较大的絮体或胶体而不能透过超滤膜或微滤膜。此外, 从杏核壳、泥炭等制备出的活性炭等材料也被众多学者应用于钙、镁等二价金属离子的去除研究^[5,6]。

由于农业秸秆类物质种类繁多且含有多种官能团, 因此在与金属离子作用时的反应机理也表现为

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2013ZX07512)

收稿日期: 2011-06-07; **修订日期:** 2011-07-19

作者简介: 刘光全 (1965~), 男, 副教授, 主要从事石油石化污染控制技术的研究与应用。

E-mail: liu-guangquan@cnpc.com.cn

多样性,如络合、化学吸附、离子交换等。

近年来,利用花生壳粉制备吸附剂用于金属离子如 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等的去除研究较多^[7-9],而对于硬度离子的去除研究较少。

因此,本研究选择花生壳为吸附剂,分别对其进行改性,考察改性条件对花生壳结构特性及其对除硬效果的影响,并研究其吸附动力学和吸附平衡特性,为解决工业生产中结垢等问题、改善水处理效果提供理论基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

Optima 7000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪,美国;U-3010 紫外分光光度计,日本日立公司出品;Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR 光谱仪,美国;水浴恒温摇床,中国;蠕动泵。

NaOH、NaCl、柠檬酸均为分析纯;钙离子标准溶液(1 000 mg/L)购自国家标准物质研究中心;市售腐植酸(HA)购自北京化学试剂公司。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂制备方法

先用自来水将花生壳洗净,再用去离子水冲洗,置于烘箱中 55 ℃ 烘至恒重,然后用粉碎机打碎过筛,选取 0.15 mm 的颗粒,置于干燥器中备用。

取过筛后的花生壳粉 20 g 置于圆底烧瓶中,加入 2% 的 NaOH 溶液 250 mL,于 80 ℃ 水浴中搅拌反应 1 h,抽滤并以去离子水将其洗至中性后,置于烘箱中 55 ℃ 烘至恒重。

取上述经 NaOH 改性的花生壳粉 10 g 置于圆底烧瓶中,加入 0.6 mol/L 的柠檬酸溶液 250 mL 于 70 ℃ 水浴中回流反应 4 h,抽滤并以去离子水将其洗至中性后,置于烘箱中 55 ℃ 烘至恒重。

1.2.2 吸附实验

室温下,取适量吸附剂于 100 mL 含钙离子溶液中,置于摇床中进行吸附反应 24 h,吸附完毕,经 0.45 μm 滤膜过滤后,测定滤出液中钙离子浓度。

1.2.3 傅立叶红外光谱(FTIR)表征

将吸附剂与 KBr 混合(1:100)压片,在 Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR 光谱仪上测定。

吸附剂吸附钙离子后过滤,置于烘箱中 55 ℃ 烘至恒重,再进行 KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 花生壳改性条件对其吸附钙离子的影响

分别向 100 mL 含钙离子 200 mg/L 的溶液中投

加不同量(0.5 ~ 5 g/L)的花生壳粉及其改性吸附剂,置于摇床中室温反应 24 h 后,测定钙离子浓度,如图 1 所示。可以看出,在花生壳粉及两种改性吸附剂中,经 NaOH 改性的花生壳粉表现出了最佳的钙离子吸附效果,其次是未经改性的花生壳粉,而经 NaOH-柠檬酸改性后的花生壳粉对钙离子几乎没有吸附效果。而且花生壳粉及其经 NaOH 改性后对钙离子的吸附量随着吸附剂投加量的增加而升高。

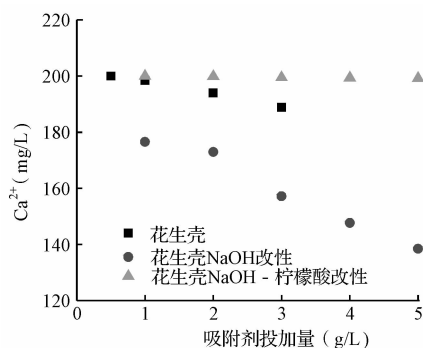
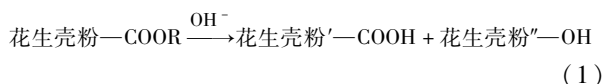


图1 花生壳及改性吸附剂对钙离子的吸附

Fig. 1 Adsorption of Ca^{2+} on peanut shell and its modified products

为了分析吸附剂的结构特性对钙离子吸附的影响,分别对 3 种吸附剂进行了 FTIR 光谱表征,如图 2 所示。可以看出,花生壳粉的特征吸收峰除了 2 700 ~ 3 000 cm^{-1} (在甲基和亚甲基中的 C—H 伸缩振动),还主要包括 1 740 cm^{-1} (羧基的 C=O、酮类中的羰基—C=O 及酯类的—C=O 伸缩振动),1 639 cm^{-1} (芳香结构中 C=C 伸缩振动或醛酮的 C=O 振动),1 510 cm^{-1} (酰胺中 N—H 的变形振动),1 380 ~ 1 400 cm^{-1} (反对称羧基 COO^- 伸缩振动,或脂肪烃中 C—H 弯曲振动),1 100 ~ 1 200 cm^{-1} (OCH_3 、醇类和糖类的 C—O 伸缩振动,脂肪官能团的 C—C 伸缩振动或芳香环 C—H 面内变形振动),以及 610 cm^{-1} (C—H 面外变形振动)^[10-12]。

从图 2 中可以看出,花生壳粉经 NaOH 改性后,1 740 cm^{-1} 处吸收峰消失,这表明此处主要为酯基 C=O 官能团,在 NaOH 水溶液中被催化水解生成羧基和醇羟基,因此导致 1 100 ~ 1 200 cm^{-1} 处 C—O 吸收峰的相对强度有所增强,如方程(1)所示。



继续以柠檬酸对其改性,发现又于 1 740 cm^{-1} 处出现吸收峰,而 1 639 cm^{-1} 及 1 100 ~ 1 200 cm^{-1} 左右处的吸收峰相对强度均减弱,这表明柠檬酸的加入引发了酯化反应,导致酯基官能团含量增加。

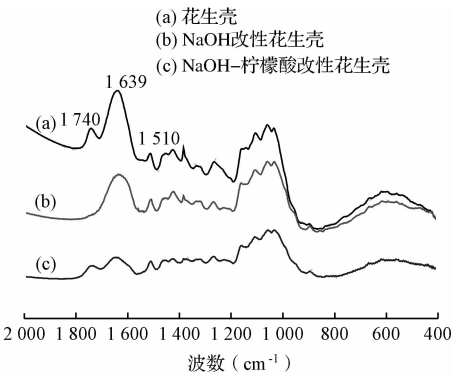


图 2 花生壳及改性吸附剂的 FTIR 表征
Fig. 2 FTIR analysis of peanut shell and its modified products

结合图 1 进行分析,发现具有较好钙离子吸附效果的吸附剂是经 NaOH 改性的花生壳粉,几乎不含酯基官能团,其不饱和结构($C=C$ 、 $C=O$)及 $C-O$ 官能团含量较高,这表明对吸附钙离子起作用的官能团是芳香结构、 $C=O$ (醛、酮、羧基) 及 $C-O$ 基团,而非酯基。

2.2 吸附动力学

在 3 种吸附剂中,经 NaOH 改性的花生壳粉具有最好的吸附效果,因此下面主要考察了该吸附剂对钙离子的吸附动力学,如图 3 所示($T=293\text{ K}$, $\text{pH}=6$, 吸附剂投加量 1 g/L)。可以看出,该吸附剂对 Ca^{2+} 吸附量的 85% 发生在 45 min 时,之后随着反应时间的延长吸附相对缓慢,吸附平衡基本在 4 h 内完成。在快速反应阶段,瞬时吸附或界面吸附占主导,溶液中钙离子浓度较高,与吸附剂表面作用力较强,吸附速率大^[13]。随着吸附推动力的减弱,吸附速率降低。因此,改性花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附主要受外部传质扩散的控制,而非内部粒子传质扩散作用。

在吸附动力学研究中,常采用吸附动力学模型来考察吸附机理与吸附特性,其中准一级吸附动力学模型和准二级吸附动力学模型通常用以预测吸附进程。

准一级吸附动力学模型为^[14]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{2}$$

准二级吸附动力学模型为^[14]:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \tag{3}$$

其中: q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和反应时间 t 时的吸附量(mg/g), k_1 为准一级吸附的速率常数(min^{-1}), k_2 为准二级吸附的速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)。

根据方程(2)和(3),利用非线性回归分析计算 q_e 、 k_1 和 k_2 ,如表 1 所示,拟合曲线见图 3。

从表 1 可以看出,准二级吸附动力学模型的相

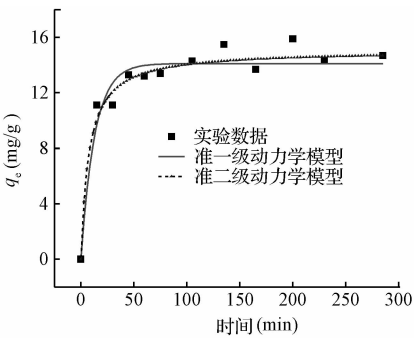


图 3 NaOH 改性的花生壳粉对钙离子的吸附动力学
Fig. 3 Adsorption kinetics of Ca^{2+} by NaOH-modified peanut shell

关系数 R^2 (0.95) 高于准一级吸附动力学模型,并具有较高的 x^2 值,而且其拟合曲线更接近实验数据(图 2)。因此可以推断,准二级吸附动力学方程能够相对准确地表征改性花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附,这也表明其吸附速率与初始 Ca^{2+} 浓度有很大关系。

表 1 293 K 时改性花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附动力学模型参数
Table 1 Adsorption kinetics parameters for Ca^{2+} adsorption on modified peanut shell at 293 K

模 型	参 数				
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	R^2	x^2
准一级吸附	14.11	0.077	—	0.91	16.12
准二级吸附	15.10	—	0.0088	0.95	9.17

注: $x^2 = \sum (q - q_e)^2$, q 和 q_e 分别为实验数据和根据模型计算出的数据。

此外,半吸附时间 $t_{1/2}$ 可以通过平衡浓度等数据计算获得,方程如下^[15]:

$$t_{1/2} = 1 / (k_2 q_e) \tag{4}$$

其中: k_2 和 q_e 见表 1。

通过方程(4)计算出 $t_{1/2}$ 为 8 min,表明改性花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附属于快速吸附反应,即界面吸附占主导。

2.3 氢氧化钠改性花生壳粉的吸附平衡

2.3.1 pH 的影响

pH 对改性花生壳粉吸附 Ca^{2+} 的影响如图 4 所示($T=293\text{ K}$, 吸附剂投加量 1 g/L , 反应时间 4 h)。可以看出,对于不同初始浓度的 Ca^{2+} 溶液, pH 为 2 时,吸附效果较差;当 pH 升高至 4 时,吸附量增加了近 3 倍,但 pH 由 4 变化至 10 时,花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附量呈现缓慢增加趋势;之后随着 pH 升高,吸附量又急剧增加,当 pH 升高至 12 时,改性花生壳粉对 125 mg/L 的 Ca^{2+} 溶液的吸附量升至 30 mg/g 。

由图 2 可知,改性花生壳粉含有多种可离子化

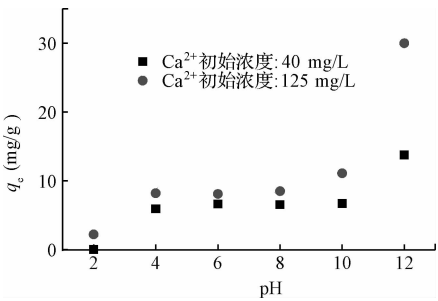


图 4 pH 对改性花生壳吸附钙离子的影响
Fig. 4 Effect of pH on the adsorption of Ca^{2+} on modified peanut shell

的官能团,如羧基 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 等结构。当 pH 较低时,改性花生壳粉被质子化,荷正电,因此 Ca^{2+} 溶液与该花生壳粉之间的吸附推动力降至最低;随着 pH 的升高, H^+ 浓度降低,质子化减弱,吸附推动力有一定增强,导致 Ca^{2+} 吸附量随着 pH 的升高而缓慢增加。当 pH 升高至 12 时,改性花生壳粉呈现较强的负电性,同时溶液中较高的 OH^- 浓度使得 Ca^{2+} 以 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 或以微溶 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形式存在于溶液中,从而导致改性花生壳粉在高 pH 时对 Ca^{2+} 表现出了较强的吸附作用。而且本研究中的吸附剂是经过 NaOH 改性的花生壳粉,这也证明 OH^- 对于花生壳粉吸附钙离子具有很强的促进作用。

2.3.2 等温吸附特征

配置不同浓度的钙离子溶液,考察室温下改性花生壳粉在投加量为 1 g/L 时对钙离子的平衡吸附量。为了研究吸附剂的吸附行为,选用 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 吸附模型对数据进行拟合^[16,17]。

Freundlich 方程为:

$$q_e = k_f C_e^n \tag{5}$$

Langmuir 方程为:

$$q_e = q_{\max} b C_e / (1 + b C_e) \tag{6}$$

Temkin 方程为:

$$q_e = A + B \ln C_e \tag{7}$$

式中: C_e (mg/L) 为钙离子的质量平衡浓度, q_e (mg/g) 为吸附平衡时钙离子的吸附量, $q_{\max}$ 为 Langmuir 最大吸附容量, K_f 和 n 为 Freundlich 方程经验常数, b 为 Langmuir 吸附常数, A 和 B 为 Temkin 吸附常数。

利用非线性回归分析分别计算出 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 模型的常数,如表 2 所示。吸附等温线的拟合曲线见图 5 ($T = 293 \text{ K}$, $\text{pH} = 6$, 吸附剂投加量 1 g/L, 反应时间 4 h)。

表 2 293 K 时改性花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附等温线参数
Table 2 Adsorption isotherm parameters for Ca^{2+} adsorption on modified peanut shell at 293 K

模 型	吸附模型常数	R^2	χ^2
Freundlich	$K_f (\text{mg}^{1-n} / (\text{L}^n \cdot \text{g}))$	3.10	0.90
	n	0.28	
Langmuir	$q_{\max} (\text{mg/g})$	14.57	0.99
	b	0.048	
Temkin	A	-1.18	0.94
	B	2.78	

注: $\chi^2 = \sum (q - q_e)^2$, q 和 q_e 分别为实验数据和根据模型计算出的数据。

从表 2 可以看出,实验数据经 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 方程拟合后,其相关系数 R^2 分别为 0.90、0.99 和 0.94, χ^2 分别为 3.23、1.04 和 1.97,而且从图 5 可以看出实验数据曲线更接近 Langmuir 方程拟合曲线。因此可以推断,在 3 种模型中,Langmuir 等温吸附方程最能准确地反映改性花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附特性。而且这种改性吸附剂的 Freundlich 常数 ($n = 0.28$) 在 0 和 1 之间,表明改性吸附剂在吸附 Ca^{2+} 时是向有利于吸附的方向进行的。

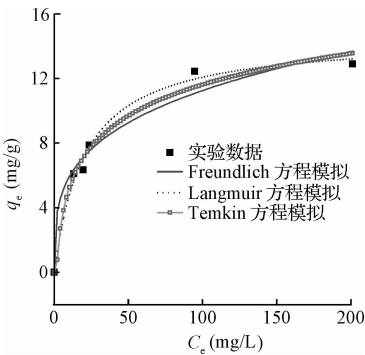


图 5 改性花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of Ca^{2+} on modified peanut shell

2.3.3 固定床动态吸附与解吸

为了考察改性花生壳粉对钙离子的动态吸附特性,本文进行了固定床柱吸附实验。取改性花生壳粉 2 g 填充于玻璃柱 (2.5 cm × 50 cm) 中,其床层高度约 4.5 cm。钙离子初始浓度 90 mg/L,设定过柱流速 5 mL/min。关于 C_T/C_0 (钙离子浓度与初始浓度比值) 的穿透曲线如图 6 所示 ($T = 293 \text{ K}$)。

可以看出,固定床在 40 min 前吸附良好,几乎无钙离子流出;但 40 ~ 70 min 时,钙离子穿透严重;至 80 min 时, C_T/C_0 接近 90%。

利用 Thomas 模型分析钙离子穿透曲线的特性。Thomas 模型以 Langmuir 吸附-解吸动力学为基础,是目前最为广泛应用的模型之一^[18]。Thomas 方程为^[18]:

$$C_T/C_0 = 1/[1 + \exp(k_{TH}q_0x/v - k_{TH}C_0t)] \quad (8)$$

其中: k_{TH} (mL/(min·mg)) 为 Thomas 速率常数; q_0 (mg/g) 为吸附平衡时钙离子的吸附量; x (g) 为固定床吸附剂量; v (mL/min) 为过柱速率。

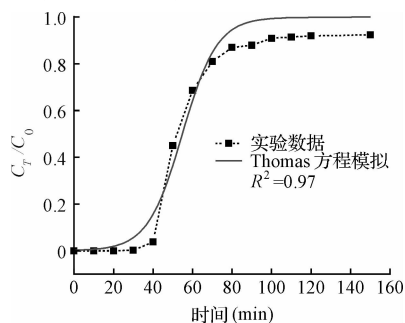


图 6 固定床柱吸附实验中 Ca^{2+} 的穿透曲线

Fig. 6 Breakthrough curve of Ca^{2+} by a fixed-bed adsorption column

利用非线性回归分析,获得柱实验数据的 Thomas 模型拟合曲线(图 6),其相关系数 $R^2 = 0.97$,表明改性花生壳粉固定床对钙离子的动态吸附遵循 Thomas 方程。

当固定床对钙离子吸附饱和后,分别利用 0.1 mol/L 的 NaCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液对其再生。发现 NaOH 再生时,再生液中钙离子的浓度在 30 min 内随解吸时间的延长而增加;而利用 NaCl 再生时,再生液中钙离子的浓度在解吸 5 min 时达最高,且远远高于 NaOH 再生液中钙离子的浓度,随后降低。这表明 Na^+ 在再生过程与吸附剂上的钙离子发生交换;但具有相同 Na^+ 浓度的 NaOH 却表现不同,可能是由于 OH^- 在再生过程与花生壳上的有机官能团发生反应,而影响了 Na^+ 与钙离子的交换速率。

2.3.4 改性花生壳粉吸附钙离子前后的红外表征

改性花生壳粉吸附 Ca^{2+} 前后的 FTIR 光谱表征,如图 7 所示。可以看出,吸附钙离子后,原吸附剂在 1639 cm^{-1} 处的吸收峰转变为 1629 cm^{-1} ,表明 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 不饱和结构吸收峰发生红移;而 1107 cm^{-1} 和 1160 cm^{-1} 处吸收峰的相对强度则有较大减弱。这进一步表明不饱和结构、 $\text{C}-\text{O}$ 结构与钙离子发生了结合,导致溶液中 Ca^{2+} 浓度降低。

一般来说, $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和酯基官能团呈现一定的负电性,而钙离子荷正电,当正、负电物

质相遇时可能会发生静电反应,导致钙离子被花生壳等所吸附。但经 NaOH-柠檬酸改性的花生壳粉虽然具有一定的酯基官能团(图 2),却未能呈现较好的钙离子吸附效果。因此,不饱和结构和 $\text{C}-\text{O}$ 官能团在静电反应之外,可能还存在其他的吸附钙离子的机理。

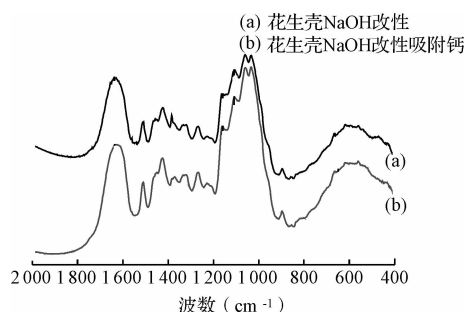


图 7 改性花生壳粉吸附 Ca^{2+} 前后的 FTIR 比较

Fig. 7 FTIR analysis of modified peanut shell and its Ca^{2+} -loaded form

在实验中发现,花生壳粉投加到水中后,其 pH 一般呈现中性,这说明其中的 COO^- 和 $\text{C}-\text{O}$ 基团一般以盐的形式存在,可能是钠盐。因此钙离子与钠离子之间在很大程度上会发生离子交换反应,这可能是 COO^- 和 $\text{C}-\text{O}$ 基团吸附 Ca^{2+} 的又一原因。该结果与再生实验的推论一致。

为了进一步分析有机物的官能团与 Ca^{2+} 的作用,选择了具有较多不饱和结构和 $\text{C}-\text{O}$ 结构的溶解性腐植酸(HA)。Schnitzer 等^[19,20]认为,天然有机物 HA 的芳香 $\text{C}=\text{C}$ 、酮类和羧基 $\text{C}=\text{O}$ 结构及其他助色基团(如 $\text{C}-\text{OH}$ 和胺基等官能团)均在 254~280 nm 的紫外区有明显吸收。本研究考察了 HA 与不同浓度 Ca^{2+} 结合后的 UV-Vis 扫描光谱,发现 Ca^{2+} 与 HA 结合后显著降低了 HA 在 254~280 nm 段的 UV 吸收值,这表明 Ca^{2+} 与 HA 中的不饱和基团及 $\text{C}-\text{O}$ 结构具有较强的作用,这与图 7 的红外结果一致。

可以推断, $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等不饱和结构和 $\text{C}-\text{O}$ 结构在改性花生壳粉吸附 Ca^{2+} 的过程中表现出了极强的作用。因此,在利用改性花生壳吸附 Ca^{2+} 时,为改善对钙离子的吸附效果,应尽量增加花生壳粉中不饱和结构及 $\text{C}-\text{O}$ 官能团的相对含量。

3 结 论

花生壳粉对 Ca^{2+} 具有一定的吸附效果,经 NaOH 改性后吸附效果得到显著改善,但再经柠檬

酸处理则大大降低对 Ca^{2+} 的吸附。经 NaOH 改性后的花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附主要受外部传质扩散的控制,该过程更符合准二级吸附动力学模型,其半吸附时间仅为 8 min。而且改性花生壳粉对 Ca^{2+} 的吸附能够很好地遵循 Langmuir 等温吸附。当 pH 由 2 升高至 12 时, Ca^{2+} 吸附量随之增加,且在强碱性时吸附效果尤为显著。利用花生壳粉固定床考察对钙离子的动态吸附,发现其穿透曲线遵循 Thomas 模型,而且在吸附剂的再生过程中,NaCl 中的 Na^+ 表现出了与 Ca^{2+} 较强的交换作用。结合吸附剂的 FT-IR 光谱分析,发现在对 Ca^{2+} 的吸附过程中,起较大作用的是不饱和基团($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$)和 $\text{C}-\text{O}$ 官能团,而酯基的存在不利于 Ca^{2+} 的吸附。

参考文献

- [1] Karnitz J. O., Alves Gurgel L. V., Frédéric G. L., *et al.* Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79(1):184-191
- [2] Entezari M. H., Tahmasbi M. Water softening by combination of ultrasound and ion exchange. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2009**, 16(3):356-360
- [3] Ahn J. H., Do T. H., D. Kim S. D., *et al.* The effect of calcium on the anaerobic digestion treating swine wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, **2006**, 30(1):33-38
- [4] Fatin-Rouge N., Dupont A., Vidonne A., *et al.* Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with alginate. *Water Research*, **2006**, 40(6):1303-1309
- [5] Hammes F., Seka A., de Knijf S., *et al.* A novel approach to calcium removal from calcium-rich industrial wastewater. *Water Research*, **2003**, 37(3):699-704
- [6] Kim Y. H., Yeom S. H., Ryu J. Y., *et al.* Development of a novel UASB/ CO_2 -stripper system for the removal of calcium ion in paper wastewater. *Process Biochemistry*, **2004**, 39(11):1393-1399
- [7] 张庆芳,杨国栋,孔秀琴,等. 改性花生壳吸附水中 Cr^{6+} 的研究. *化学与生物工程*, **2008**, 25(2):29-31
Zhang Q. F., Yang G. D., Kong X. Q., *et al.* Study on adsorption of Cr^{6+} in water by modified peanut shell. *Chemistry & Bioengineering*, **2008**, 25(2):29-31 (in Chinese)
- [8] 黄翔,宗浩,陈文祥,等. 花生壳对水溶液中铜离子的吸附特性. *四川师范大学学报(自然科学版)*, **2007**, 30(3):380-383
- [9] Huang X., Zong H., Chen W. X., *et al.* Biosorption of copper(II) in aqueous solution by peanut-shuck. *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science)*, **2007**, 30(3):380-383 (in Chinese)
- [9] 孙小梅,刘勇,李步海. 改性花生壳粉对 Mn^{2+} 的吸附. *中南民族大学学报(自然科学版)*, **2009**, 28(4):23-27
Sun X. M., Liu Y., Li B. M. Effects of modified peanut shell on its adsorption behavior for Mn^{2+} . *Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science)*, **2009**, 28(4):23-27 (in Chinese)
- [10] Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., *et al.* *Humic Substances in Soils, Sediments and Water*. New York: John Wiley & Sons, **1985**
- [11] Silverstein R. M., Webster F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York: John Wiley & Sons, **1998**
- [12] Stevenson F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Second ed. New York: John Wiley & Sons, **1994**
- [13] Song J. Y., Zou W. H., Bian Y. Y., *et al.* Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination*, **2011**, 265(1-3):119-125
- [14] Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation and Purification Methods*, **2000**, 29(2):189-232
- [15] Dogan M., Ozdemir Y., Alkan M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes Pigments*, **2007**, 75(3):701-713
- [16] Kang J., Liu H. J., Zheng Y. M., *et al.* Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy, UV-visible spectroscopy and kinetic modeling for elucidation of adsorption chemistry in uptake of tetracycline by zeolite beta. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 354(1):261-267
- [17] Silbey R. J., Alberty R. A., Bawendi M. G. *Physical Chemistry*, 4th edition. New York: John Wiley & Sons, **2004**
- [18] Thomas H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, **1944**, 66(10):1664-1666
- [19] Schnitzer M., Khan S. U. *Humic Substances in the Environment*. New York: Marcek Dekker, **1972**
- [20] Ghosh K., Schnitzer M. UV and visible absorption spectroscopic investigations in relation to macromolecular characteristics of humic substances. *Journal of Soil Science*, **1979**, 30(4):735-745