

表面改性活性炭的制备及其去除污水中 Cd^{2+} 的试验研究

韩香云¹, 储磊², 陈天明¹

(1. 盐城工学院 环境科学与工程学院, 江苏 盐城 224051; 2. 江苏科易达环保科技有限公司, 江苏 盐城 224051)

摘要:以花生壳生物质炭(PSB)为原料,采用 KOH 活化法制备了比表面积为 $461 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的花生壳活性炭(K-PSB),利用氮气吸附脱附等温线、SEM 等对样品进行了表征,并将孔隙结构发达的花生壳活性炭用于重金属 Cd^{2+} 的吸附,考察反应时间、溶液 pH 值、花生壳活性炭的投加量等对 Cd^{2+} 吸附的影响。结果表明:随着吸附时间的推移, Cd^{2+} 的吸附量逐渐增加直至达到平衡,当 Cd^{2+} 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值等于 6, 投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,花生壳活性炭对 Cd^{2+} 的吸附效果最佳;该吸附是一个吸热反应,随着温度的增加,吸附量逐渐增大。

关键词:花生壳活性炭; Cd^{2+} 离子; 吸附等温线; 热力学常数

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5322(2015)03-0059-06

随着社会经济的快速发展,重金属污染问题越来越严重。废水、废气中的重金属不但在常温环境中不能降解,而且还可以通过一定的途径进入食物链中,在人体里富集,对人体健康产生一定的影响。由于重金属污染具有长期性、隐蔽性和不可逆性等特点^[1],寻找一种有效的方法来处理重金属污染物是非常必要的。在目前所有去除污水中重金属污染物的技术中,吸附法被证明是最有效、最可靠的方法^[2],其吸附效果的好坏主要取决于吸附剂材料^[3]。活性炭因其具有高的比表面积、孔容和窄的孔径分布而成为一种常用的吸附剂材料^[4]。

因活性炭的制作成本较高,所以现在有大量的关于利用其他各种各样的材料通过一定的改性方法来制备活性炭的研究^[5-7]。 H_3PO_4 、KOH 和 ZnCl_2 是 3 种常用的改性剂。柯玉娟等^[8]以剩余污泥为原材料,采用 ZnCl_2 活化法制备活性炭,并用其吸附溶液中 Cr(VI)。结果表明,在 Cr(VI) 初始质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值为 2, 污泥活性炭投加量为 0.2 g 的条件下,经过改性的污泥活性炭对 Cr(VI) 去除率达到 99.9%。李坤权等^[9]以互花米草和棉秆为原料,采用 KOH 活化法制备高比表面积的生物质炭,利用电子扫描电镜

(SEM)、氮气吸附脱附等温线、傅里叶红外光谱仪(FTIR)等对其进行表征,处理废水中的 2-4 二硝基苯酚。结果表明,制备的生物质炭具有较高的比表面积和孔容,对 2-4 二硝基苯酚的吸附效果均优于普通活性炭和活性炭纤维。

花生壳是一种量大、价廉、易得的农业生物质废弃物。本文以其为原料,制备花生壳活性炭,处理污水中迁移能力最强、对环境毒害最大的重金属镉,考察溶液 pH 值、活性炭投加量、初始镉浓度及温度等对其吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:氢氧化钠(分析纯)、盐酸(分析纯)、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、硝酸钠(分析纯)、氢氧化钾(分析纯)、高纯氮气(99.9%)。

仪器:管式炉(NBD-0)、水浴恒温振荡器(WHY-2)、pH 计(PhS-3C)、原子吸收分光光度计(TAS-990AFG)、电子扫描电镜(EOL-5100)、比表面积及孔隙分析仪(ASAP-2020, USA)。

1.2 花生壳活性炭的制备

将经过热裂解的花生壳炭用浓度为 $5 \text{ mol} \cdot$

收稿日期:2015-06-22

基金项目:江苏省环保科研项目(2013012)

作者简介:韩香云(1974-),女,河北易县人,副教授,硕士,主要研究方向为污水处理及环境影响评析。

L^{-1} 的 KOH 溶液按浸渍比 $v_{KOH}/m_{花生壳} = 2:1$ (mL/g) 浸泡 24 h, 然后在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干。将烘干后的花生壳炭放入石英舟中, 然后置于管式炉里, 在氮气保护下, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 60 min 后, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率降到室温, 取出。将取出的样品, 先用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 酸洗至 pH 值等于 7, 然后用热的去离子水水洗至无氯离子存在^[10]。

1.3 样品表征

利用比表面积及孔径测定仪测定样品的氮气吸附脱附等温线, 计算样品的比表面积和孔结构等参数, 利用电子扫描电镜对样品的形态进行扫描分析。

1.4 吸附实验

取 25 mL 一定浓度的 Cd^{2+} 溶液于 50 mL 的容量瓶中, 加入 0.025 g 的花生壳炭, 利用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 将溶液的 pH 调至 6。然后将其放入水浴振荡器中恒温振荡 2 h, 取上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 测定滤液中 Cd^{2+} 的浓度。样品对 Cd^{2+} 的吸附量 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 根据式(1)进行计算^[11]。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 为 Cd^{2+} 的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为 Cd^{2+} 的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, L; m 为样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 氮气吸附脱附等温线

图 1 为 KOH 活化前后的花生壳炭的氮气吸附脱附等温线。从图 1 可以看出, 当相对压力 ($P/P_0 < 0.2$) 时, 两种样品的吸附量随压力的增大均迅速增加, 当相对压力 ($0.2 < P/P_0 < 0.8$) 时, 两种样品的吸附量随压力的增大上升速率均变缓, 当相对压力 ($P/P_0 > 0.8$) 时出现了翘尾现象, 这主要是因为多孔炭中存在中孔所致。另外, 由图 1 还可知, 经过 KOH 活化的花生壳活性炭的氮气吸附脱附等温线的吸附与脱附分离程度较未活化的花生壳炭低, 且其基本没有平台出现, 滞后环面积较大, 说明, 经过 KOH 活化的花生壳活性炭孔隙结构较未活化的花生壳炭丰富, 出现大量的中孔^[12]。

2.2 比表面积与孔结构

根据样品的氮气吸附脱附等温线, 利用 BET、

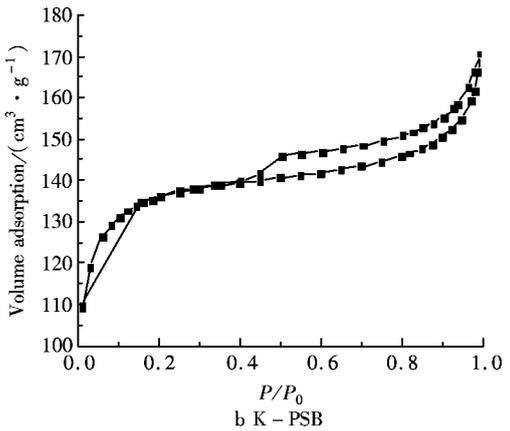
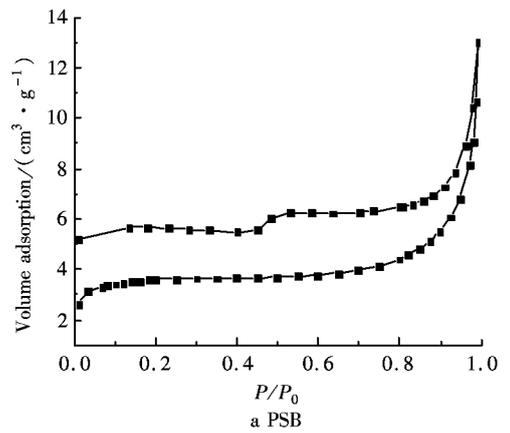


图 1 氮气吸附脱附等温线

Fig. 1 N_2 adsorption - desorption isotherms

BJH、t - plot 方程计算得到样品的孔结构参数如表 1 所示。

表 1 孔结构参数

Table 1 The pore structure parameters

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
PSB	10.28	0.025	0.006	0.017	15.51
K-PSB	461.17	0.65	0.54	0.11	3.61

由表 1 可知, 经过 KOH 活化的花生壳活性炭的比表面积和孔容较未活化的花生壳炭增加很多, 且主要由微孔和中孔组成, 平均孔径较小。说明, 经过 KOH 活化的花生壳活性炭比未活化的花生壳炭有更丰富的孔结构。

2.3 扫描电镜 (SEM) 分析

图 2 为 KOH 活化前、后的花生壳炭的 SEM 图。由图 2 可知, 经过 KOH 活化的花生壳活性炭较未活化的花生壳炭具有更丰富的孔隙结构, 且分布不规则; 活化后的花生壳活性炭石墨化程度较高, 主要以微孔和中孔为主, 且中孔数量较多。

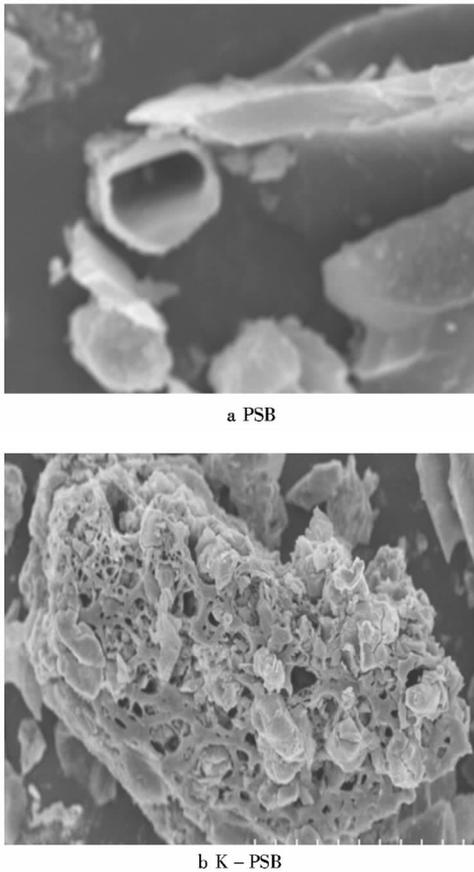


图2 扫描电镜
Fig.2 SEM

2.4 吸附时间对 Cd^{2+} 吸附效果的影响

当初始 Cd^{2+} 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液体积为 25 mL ,花生壳炭投加量为 0.025 g ,溶液pH值为6。温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,吸附时间对样品吸附 Cd^{2+} 效果的影响如图3所示。

由图3可知,反应开始时,随着吸附时间的延长,两个样品对 Cd^{2+} 吸附效果都逐渐增强,一段时间后,吸附达到平衡。这主要是由于反应开始时,两个样品表面的活性位点都较多,吸附作用显著,反应进行一段时间后,样品的活性位点逐渐减少,吸附达到饱和。另外,由图3可知,经过KOH活化的花生壳活性炭对 Cd^{2+} 的吸附效果明显优于未活化的花生壳炭。吸附达到平衡时,未活化的花生壳炭对 Cd^{2+} 的吸附量仅为 $3.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,活化的花生壳活性炭对 Cd^{2+} 的吸附量为 $47.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,且经过KOH改性的花生壳活性炭对 Cd^{2+} 吸附速率更快。这主要是由于经过KOH活化的花生壳活性炭的孔结构比未活化的花生壳炭的孔结构更加丰富,活性位点数量较多。所以,本

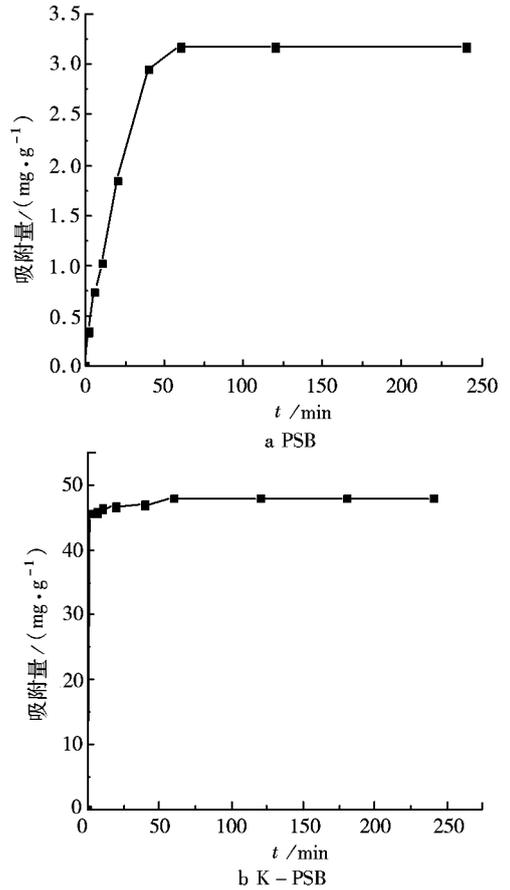


图3 吸附时间对 Cd^{2+} 吸附效果的影响
Fig.3 The effect of adsorption time on the adsorption of Cd^{2+}

文主要研究活化的花生壳活性炭对 Cd^{2+} 的吸附行为。

2.5 溶液pH值对花生壳活性炭吸附 Cd^{2+} 效果的影响

当初始 Cd^{2+} 的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液体积为 25 mL ,投加量为 0.025 g ,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,振荡 2 h ,溶液pH值对花生壳活性炭吸附 Cd^{2+} 效果的影响如图4所示。由图4可知,当pH值由4增加到6时,花生壳活性炭对 Cd^{2+} 的吸附量由 $45.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $47.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,当pH值由6增加到8时,花生壳活性炭对 Cd^{2+} 的吸附量增加速率比较平缓。所以pH值可选择6。

2.6 投加量对花生壳活性炭吸附 Cd^{2+} 效果的影响

当初始 Cd^{2+} 的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液体积为 25 mL ,溶液pH值为6,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,振荡 2 h 时,投加量对花生壳活性炭吸附 Cd^{2+} 效果的影响如图5所示。

由图5可知,开始时随着投加量的增加,花生壳活性炭对 Cd^{2+} 吸附的效果逐渐增强。当投加

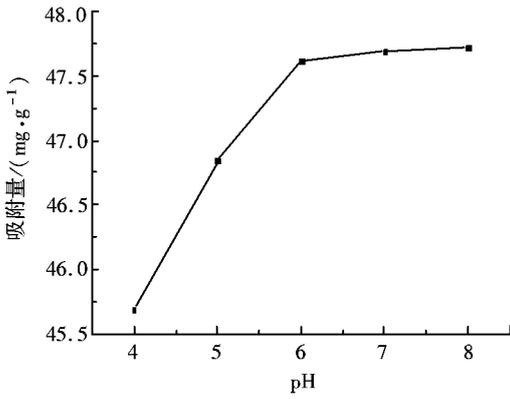


图 4 pH 值对花生壳活性炭吸附 Cd²⁺ 效果的影响
Fig. 4 The effect of pH on the adsorption of Cd²⁺

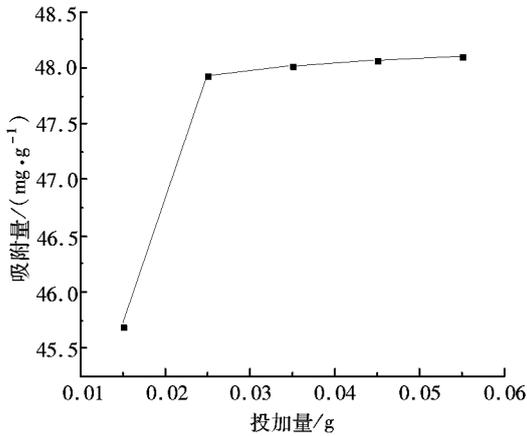


图 5 投加量对花生壳活性炭吸附 Cd²⁺ 离子效果的影响
Fig. 5 The effect of dosage on the adsorption of Cd²⁺ by K-PSB

量为 0.025 g 时,花生壳活性炭对 Cd²⁺ 的吸附量达到 48.02 mg · g⁻¹;随着投加量的进一步增加,花生壳活性炭对 Cd²⁺ 的吸附量增加不显著。这主要是因为当投加量增加到一定时,Cd²⁺ 基本被吸附。所以在镉离子浓度为 50 mg · L⁻¹时,投加量选择为 1 g · L⁻¹。

2.7 花生壳活性炭吸附 Cd²⁺ 的吸附等温线

花生壳活性炭吸附 Cd²⁺ 的过程是一个动态平衡的过程,可以利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型来探讨花生壳活性炭对 Cd²⁺ 的吸附规律。Langmuir 模型主要描述的是单分子层吸附,Freundlich 模型主要描述的是目标物在异质表面上的吸附^[13]。

Langmuir 方程^[14]为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

式中:K_L为吸附平衡常数,L · mg⁻¹;C_e为吸附平衡时Cd²⁺的浓度,mg · L⁻¹;q_e为吸附平衡时Cd²⁺的吸附量,mg · g⁻¹;q_m为最大吸附量,mg · g⁻¹。

Freundlich 方程^[2]为:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中:C_e为吸附平衡时Cd²⁺的浓度,mg · L⁻¹;q_e为吸附平衡时Cd²⁺的吸附量,mg · g⁻¹;K_F为吸附平衡常数,L · mg⁻¹;1/n为组分因子。

将温度为 25 °C、35 °C、45 °C 的吸附实验数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型进行拟合,结果如图 6 和表 2 所示。

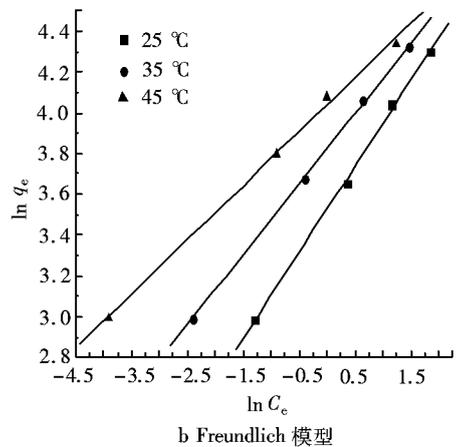
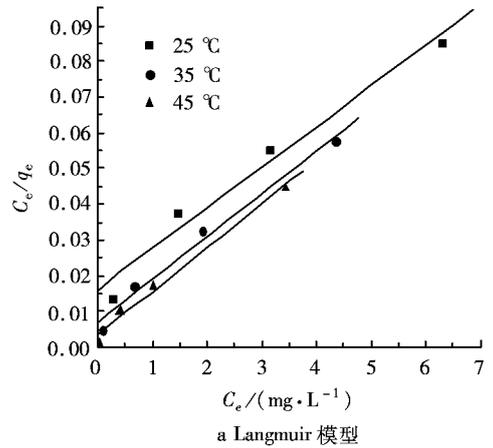


图 6 吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherms

由表 2 可知,Langmuir 和 Freundlich 方程均能很好地拟合花生壳活性炭对 Cd²⁺ 的吸附,但 Freundlich 拟合的相关系数全部高于 Langmuir 拟合的相关系数,表明 Freundlich 模型能更好地反应花生壳活性炭对 Cd²⁺ 的吸附行为;等温吸附 Freundlich 常数均大于 1,说明花生壳活性炭对

Cd²⁺的吸附为优惠吸附过程^[14]。

表2 花生壳活性炭对Cd²⁺吸附的等温线常数

Table 2 Isothermal parameters for adsorption of Cd²⁺ by K-PSB

等温模型	常数	花生壳活性炭		
		25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	q_m (mg · g ⁻¹)	87.72	83.33	81.30
	K_L (L · g ⁻¹)	0.71	1.74	3.62
	R^2	0.973	0.982	0.988
	K_F (L · mg ⁻¹)	34.03	45.75	56.85
Freundlich	n	2.36	2.89	3.77
	R^2	0.998	0.999	0.998

2.8 花生壳活性炭对Cd²⁺吸附热力学参数的计算

吸附热力学参数决定了花生壳活性炭对Cd²⁺吸附的反应进程。自由能变化、标准焓和标准熵由公式(4)和(5)^[15]计算:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (4)$$

$$K = \frac{C_A}{C_e} \quad (5)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

式中: R 为热力学参数, 8.314 J · (K · mol)⁻¹; C_A 和 C_e 分别为吸附平衡时 Cd²⁺ 在固相和溶液中的浓度, 标准焓和标准熵通过公式(6) $\ln K$ 对 $1/T$ 作图的斜率和截距求得(如图7和表3所示)。

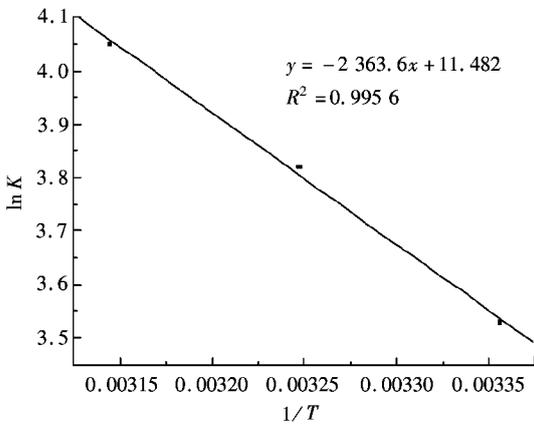


图7 花生壳活性炭对Cd²⁺吸附的Van, t Hoff图

Fig.7 Van, t Hoff plot for adsorption of Cd²⁺ by K-PSB

表3 花生壳活性炭对Cd²⁺吸附的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for adsorption of Cd²⁺ by K-PSB

样品	T/ K	ΔG_0 / (kJ · mol ⁻¹)	ΔH_0 / (kJ · mol ⁻¹)	ΔS_0 / (kJ · mol ⁻¹ K ⁻¹)
K-PSB	298	-3.01	21.27	99.29
	308	-3.11		
	318	-3.20		

由表3可知, ΔG_0 是负值, 说明花生壳活性炭对Cd²⁺的吸附是一种自发的过程^[16], 且 ΔG_0 越小, 吸附能力越强, 当温度为318 K时, ΔG_0 最小, 所以, 当温度为318 K时, 花生壳活性炭对Cd²⁺的吸附能力最强; ΔH_0 为正值, 说明该反应是一个吸热的过程; ΔS_0 为正值, 说明吸附过程发生后, 整个体系的紊乱度变大了。

3 结论

1) 经过KOH活化的花生壳活性炭比表面积增大, 孔隙结构丰富。其比表面积增大到461 m² · g⁻¹, 总孔隙为0.65 cm³ · g⁻¹, 平均孔径为3.61 nm。

2) 随着时间的推移, 花生壳活性炭对Cd²⁺的吸附量逐渐推移, 60 min左右达到平衡; 当溶液pH值等于6时, 花生壳活性炭对Cd²⁺的吸附量最大; 当初始Cd²⁺的浓度为50 mg · L⁻¹时, 最佳投加量为1 g · L⁻¹。

3) Langmuir和Freundlich方程均能很好地拟合花生壳活性炭对Cd²⁺的吸附, 相比较而言, Freundlich模型能更好地反应花生壳活性炭对Cd²⁺的吸附行为。

当温度为318 K时, 花生壳活性炭对Cd²⁺的吸附效果最好。常温中花生壳活性炭在不同温度下的 ΔG_0 为负值, ΔH_0 、 ΔS_0 为正值, 说明花生壳活性炭对Cd²⁺的吸附是一个吸热反应, 且随着温度的增加, 吸附量逐渐增大。

参考文献:

- [1] 蒋艳艳,胡孝明,金卫斌. 生物炭对废水中重金属吸附研究进展[J]. 湖北农业科学,2013,52(13):2 984 - 2 988.
- [2] Gao Q, Liu H, Cheng C, et al. Preparation and characterization of activated carbon from wool waste and the comparison of muffle furnace and microwave heating methods[J]. Powder Technology,2013,249:234 - 240.
- [3] 刘玉强,郭敏. 我国矿山尾矿固体废物及地质环境现状分析[J]. 中国矿业,2004,13(3):1 - 5.
- [4] Concas A, Ardaù C, Cristini A. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site[J]. Chemosphere, 2006,63:244 - 253.
- [5] 杨世东,李玉玲,王冬梅,等. 负载羟基氧化铁改性滤料对苯酚吸附研究[J]. 水处理技术,2010,36(6):69 - 72.
- [6] 徐锁洪,严滨. 改性羽毛对重金属吸附性能的研究[J]. 工业水处理,1999,19(6):27 - 18.
- [7] 李明玉,林达红,任刚,等. 改性沸石粉去除微污染源水中镉(II)的试验研究[J]. 中国给水排水,2008,24(17):79 - 83.
- [8] 柯玉娟,陈泉源,张立娜. 污泥活性炭的制备及其对溶液中 Cr^{6+} 的吸附[J]. 化工环保,2009,29(1):75 - 79.
- [9] 李坤权,李焯,郑正,等. 高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. 环境科学,2013,34(1):328 - 335.
- [10] 余峻峰,陈培荣,俞志敏,等. KOH 活化木屑生物炭制备活性炭及其表征[J]. 应用化学,2013,30(9):1 017 - 1 022.
- [11] 张蕊,葛滢. 稻壳基活性炭制备及其对重金属吸附研究[J]. 环境污染与防治,2011,33(2):41 - 51.
- [12] 李艳秋,李开喜,孙国华,等. 高中孔率活性炭的制备与表征[J]. 新型炭材料,2011,26(2):131 - 136.
- [13] 严家保,张浩. 改性活性炭吸附 RFCC 柴油中碱性氮化物的动力学研究[J]. 石油炼制与化工,2007,38(8):48 - 50.
- [14] Jibril B. Y. Effects of feedstock pre - drying on carbonization of KOH - mixed bituminous coal in preparation of activated carbon[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80(2): 277 - 282
- [15] 刘转年,何禅. 粉煤灰微波改性及其对亚甲基橙的吸附性能[J]. 西安科技大学学报,2008,28(2):336 - 339.
- [16] 卫志宏,吕兴菊,王正芳. 载铁活性炭的制备及对水中 $\text{P}(\text{V})$ 的吸附性能研究[J]. 昆明理工大学学报,2012,37(2):72 - 77.

Study on the Preparation of Surface Modified Activated Carbon and Its Removal of Cd^{2+} in Wastewater

HAN Xiangyun¹, CHU Lei², CHEN Tianming¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China;
2. Jiangsu keyida environmental protection technology co., LTD. Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: The activated carbon (K - PSB) was prepared from peanut shell biomass carbon (PSB) as raw material whose specific surface area is $461 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ by using the KOH activation method. The samples were characterized by nitrogen adsorption desorption isotherms and SEM. And the porous structure of peanut shell activated carbon was used for the adsorption of heavy metal Cd^{2+} . The effects of reaction time, pH value of solution, and the dosage of Cd^{2+} on the adsorption of the activated carbon were investigated. The results show that, with the adsorption time, the adsorption capacity of Cd^{2+} gradually increased until it reached equilibrium. When the Cd^{2+} concentration is $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the pH value is 6. When the dosage is $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the adsorption effect of activated carbon on the adsorption of Cd^{2+} was the best. This adsorption is an endothermic reaction, with the increase of temperature, the adsorption capacity increased gradually.

Keywords: Peanut shell activated carbon; Cd^{2+} ; adsorption isotherm; thermodynamic parameter

(责任编辑:孙新华)