

椰壳活性炭对水中重金属离子的吸附研究

邓志华 刘佩琪 邓 清 李春阳

(西南林业大学环境科学与工程学院,昆明 650224)

摘 要 研究活性炭对废水中重金属离子的吸附性,以椰壳活性炭与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 重金属离子为研究对象,分析在不同 pH、活性炭用量、振荡时间以及温度条件下,椰壳活性炭对重金属离子吸附能力的差异。模拟废水实验结果表明:(1)随着 pH 的增大,活性炭的吸附量也在增加,当 $\text{pH} > 7$ 时,随着 pH 的增大,活性炭的吸附作用有所减弱, $\text{pH} = 7$ 时,活性炭对溶液中重金属离子的吸附能力最强;(2)活性炭投加量为 6g 时,其对这 4 种重金属离子的吸附能力均已达到饱和,并且对 Zn^{2+} 的吸附变化最显著;(3)振荡时间达到 200min 时,活性炭的吸附效果就达到饱和,其中,活性炭对 4 种重金属离子吸附能力由强到弱依次为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$;(4)温度达到 30°C 时,活性炭对 4 种金属离子的吸附能力最佳。

关键词 椰壳活性炭,重金属离子,吸附

Research on the adsorption of coconut shell activated carbon for heavy metal ion in the water

Deng Zhihua Liu Peiqi Deng Qing Li Chunyang

(School of Environmental Science and Engineering, Southwest Forestry University,
Kunming 650224)

Abstract Choosing the coconut shell activated carbon and Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} this 4 kinds of heavy metal ions as the research object, the activated carbon adsorption of heavy metal ions in waste water was studied. The difference of adsorption capacity was analyzed under different pH, the dosage of activated carbon, the oscillation time and temperature conditions for heavy metal ions. Under simulated wastewater condition, the experimental results showed that: (1) With the increase of pH, the adsorption volume of activated carbon increased. When pH value increased to alkaline, the adsorption subsided. Activated carbon adsorption ability of heavy metal ions in pH value of 7 solution was strongest. (2) Activated carbon additive quantity was 6g, its adsorption ability of four kinds of heavy metal ions saturated, and the most significant changes in the adsorption of Zn^{2+} . (3) When the oscillation time was 200min, activated carbon adsorption was saturated. Among them, the adsorption capacity from strong to weak on four kinds of heavy metal ions were: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. (4) The adsorption ability on four kinds of metal ions was best at the 30°C temperature.

Key words coconut shell activated carbon, heavy metal ion, adsorption

未经过处理的生活废水和工业污水的排放,对水资源造成了极大的破坏。重金属污染是常见的一种水污染方式,机械加工、矿山开采、钢铁金属冶炼以及化工企业的生产都会产生大量含有重金属离子的废水^[1-2]。重金属是不可降解的有毒物质,人摄取微量或者低浓度的重金属离子都会对健康产生危害^[3-4]。活性炭是一种比表面积高、孔容大、孔径分布可控、表面化学性质可调,具有高吸附容量、稳定的物理化学性质和高机械强度

的吸附剂,可针对重金属离子物理化学性质以及所处化学环境的不同,对废水中的重金属进行快速、高效的吸附^[5-7]。

目前,国内外的专家学者通过研究不同类型的活性炭,得出普通的粉煤活性炭吸附性远不如改性后的粉煤活性炭^[8-9];花生壳粉、汉麻粉体和虾壳等均能制成活性炭,对各种重金属离子均具有一定的吸附作用^[10-12]。

本研究通过考察植物椰壳制成的活性炭在不同

基金项目: 云南省教育厅重点项目(2014z112);西南林业大学博士启动基金(111411);西南林业大学教育科学研究项目(yb201522)

作者简介: 邓志华(1976-),女,博士,副教授,主要研究方向为“三废”治理和生态环境保护。

条件下对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 重金属离子的吸附性,探讨椰壳活性炭的吸附条件,以期今后的研究提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

椰壳活性炭,巩义市国清水材料有限公司,其主要理化性质如表 1 所示。

表 1 椰壳活性炭的主要理化性质

碘值/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	强度/ %	亚甲蓝值/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	水分/ %	比表面积/ ($\text{mg}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	填充密 度/%	灰分/ %	pH
900~ 1100	≥ 90	100~ 150	≤ 5	1000	0.45~ 0.55	≤ 8 12	8~ 10

1.2 模拟废水的配制

模拟含 Zn^{2+} 废水的配制:准确称取 2.0311g 氯化镉于 300mL 烧杯中,溶于少量水后,移入 1000mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,配制成浓度为 1000mg/L 的储备液备用。

模拟含 Cd^{2+} 废水的配制:准确称取 4.3977g 高纯硫酸锌于 200mL 烧杯中加入 100mL 1%(质量分数)硫酸溶液溶解后移入 1000mL 容量瓶中用去离子水稀释至刻度,摇匀,配制成浓度为 1000mg/L 的储备液备用。

模拟含 Pb^{2+} 废水的配制:将一定量硝酸铅置于 110℃ 烘箱中干燥 2h,在干燥器中放冷,精确称取 1.5990g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 于 50mL 烧杯中,加入 10mL HNO_3 进行溶解,溶解完全后转移至 1L 容量瓶中用去离子水定容至刻度,摇匀,配制成浓度为 1000mg/L 的储备液备用。

模拟含 Cu^{2+} 废水的配制:将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 置于 110℃ 烘箱中干燥 2h,在干燥器中放冷,精确称取 3.8019g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 于 50mL 烧杯中溶解,溶解完全后转移至 1L 容量瓶中用去离子水定容至刻度,摇匀,配制成浓度为 1000mg/L 的储备液备用。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附实验

分别移取 50mL 配制好的浓度为 1000mg/L 的含有 4 种重金属离子的溶液于不同的 250mL 锥形瓶中,加入椰壳活性炭,控制反应时间、pH、吸附温度和吸附剂投加量等变量,在 200r/min 的恒温振荡箱内振荡后过滤。用火焰原子吸收光度仪测定溶液中重金属离子的剩余含量,计算椰壳活性炭对重金

属离子的吸附量。

1.3.2 标准曲线的绘制

对不同浓度梯度的重金属离子溶液吸光度进行测定,得出吸光度与溶液浓度相对应的标准曲线,如图 1 所示。

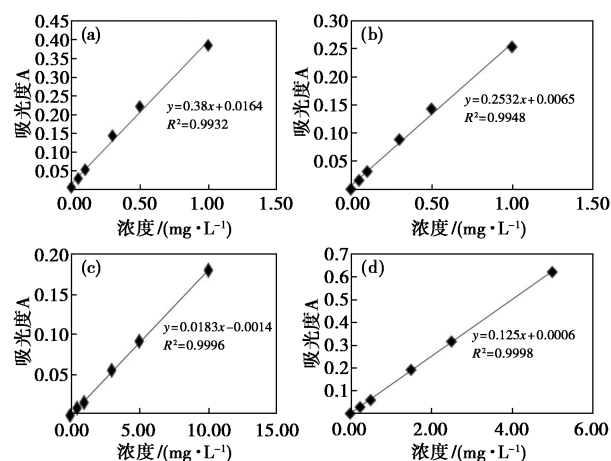


图 1 4 种重金属离子的吸光度标准曲线图

[(a) Zn^{2+} ; (b) Cd^{2+} ; (c) Pb^{2+} ; (d) Cu^{2+}]

1.3.3 数据处理

实验所测得的数据使用 Excel 进行统计计算,使用 SPSS 21.0 软件进行相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 对活性炭重金属离子吸附性能的影响

在不同 pH 下,大多数重金属离子容易与水中阴离子以及水分子形成配位数不同的配合物,导致重金属离子的水化半径发生变化,当离子的水化半径较大时,重金属配合物难以进入活性炭内的微孔,从而直接影响活性炭对重金属离子的吸附效果^[13]。

在活性炭用量、温度、振荡时间和恒温振荡器转速相同条件下,对比在不同 pH 环境下,椰壳活性炭对 4 种重金属离子吸附效果的差异,结果如图 2 所示。

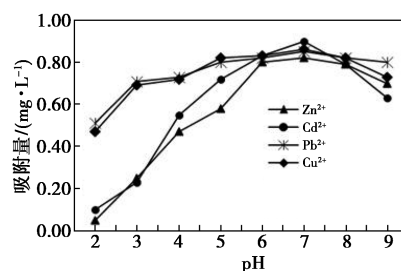


图 2 pH 对活性炭重金属离子吸附性能的影响

由图可知,在不同 pH 条件下,随着 pH 的增大,活性炭对 4 种重金属离子的吸附量也在增加,当

到达最高吸附量时,活性炭的吸附效果就会慢慢降低。这是因为随着溶液 pH 的升高,活性炭表面官能团被质子化,从而使表面电势降低,金属离子与活性炭表面的静电斥力减少,因此吸附量就会增加。由于活性炭表面的官能团为弱酸性,随着溶液 pH 的升高,活性炭上负电势点增多,当 $\text{pH} > 7$ 时,溶液中重金属离子含量减少缓慢,即活性炭吸附作用有所减弱,吸附量有所下降。随着 pH 继续增大,溶液中的 OH^- 与金属离子的化学作用力增大,导致氢氧化物沉淀的生成,使得吸附量相对降低。所以当 $\text{pH} = 7$ 时,活性炭对溶液中重金属离子的吸附能力最强。对比椰壳活性炭对这 4 种离子的吸附量,可以看出 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 更容易被椰壳活性炭吸附。

2.2 活性炭用量对其重金属离子吸附性能的影响

在常温常压下,分别取不同投加量的活性炭,放入 50mL 初始浓度为 1000mg/L 的溶液中,调节溶液 $\text{pH} = 7$,温度均为 25°C ,振荡时间为 60min,恒温振荡器转速为 200r/min,结果如图 3 所示。

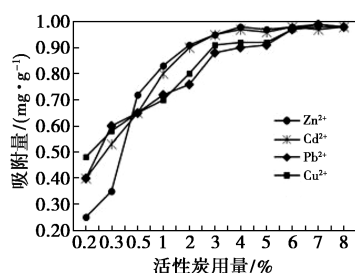


图3 活性炭用量对其重金属离子吸附性能的影响

由图可知,随着活性炭用量的逐渐加大,吸附效果也越好,直到趋于平衡。从宏观趋势判断,当活性炭用量加到 5g 之后,它的吸附效果就逐渐平缓,当加到 6g 之后,它的吸附量不再变化,已经处于饱和状态。从微观分析,当活性炭从 0.2g 增加到 0.5g 时, Zn^{2+} 被吸附的效果最佳,其余 3 种离子的被吸附量相差较小,从 0.5g 增加到 4g 的过程中, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 被吸附量变化一致,活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附效果相同,当增加到 6g 时,活性炭对这 4 种重金属离子的吸附量均已达到饱和,但这 4 种离子中 Zn^{2+} 被吸附量的变化最显著,所以活性炭对 Zn^{2+} 的吸附性最佳。

2.3 振荡时间对活性炭重金属离子吸附性能的影响

活性炭在反应体系中的停留时间对重金属的净化效率有影响,在反应过程中不但要保证活性炭在重金属废水中有足够长的停留时间以确保较高的去除效率,但停留时间不宜过长。吸附时间过短,会使吸附进行的不完全,吸附时间过长,在实际应用中会

浪费掉更多的能耗,增加吸附成本。在常温常压条件下,控制模拟废水溶液初始浓度为 1000mg/L,调节溶液 $\text{pH} = 7$,温度均为 25°C ,活性炭投加量为 7g,恒温振荡器转速为 200r/min,控制不同梯度的反应时间,结果如图 4 所示。

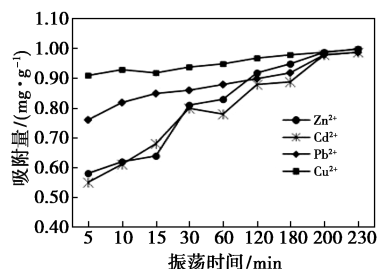


图4 振荡时间对活性炭重金属离子吸附性能的影响

由图可知,振荡时间越长,活性炭的吸附量就越大,可以保证活性炭的吸附性得到最大程度的发挥。当振荡时间为 200min 时,活性炭的吸附效果达到饱和了,随着时间的增加, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 去除量增长较快,而 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 去除量的增长较为缓慢,因此振荡时间对活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响较大。随着时间的增长,活性炭对 4 种重金属离子吸附能力由强到弱依次为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。

2.4 温度对活性炭重金属离子吸附性能的影响

对比在不同温度条件下,活性炭对重金属离子的吸附量,结果如图 5 所示。

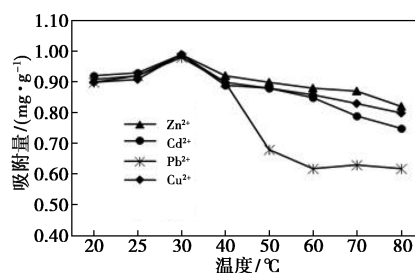


图5 温度对活性炭重金属离子吸附性能的影响

由图可知,当初始温度设置在 20°C 时,随着温度的升高,活性炭的吸附能力也在增强,当温度达到 30°C 时,活性炭对 4 种金属离子的吸附能力到达巅峰,之后,随着温度的升高,活性炭的吸附能力反开始逐渐降低,其中对 Pb^{2+} 的吸附能力下降的最快。这是因为吸附反应是放热的,温度越低,越有利于吸附的放热反应,吸附效果越好。

3 结语

本研究是基于模拟单一重金属离子废水的基础上所做的实验,其污染程度以及重金属离子之间的

相互影响作用远不如现实生活中工厂所排出的废水复杂,所以本实验的设计还有待提高,但得出的结果及其规律与其他的专家学者所得出的结论具有一致性。李国斌等^[14]研究粉煤灰活性炭处理含铬电镀废水时,得出吸附时间对活性炭的吸附量具有一定的影响,随着时间的延长,吸附量会逐渐增大,当到达一定时间时,吸附基本完全,吸附量虽然增加但不明显。刘剑等^[15]通过研究酸改性活性炭对乙二胺四乙酸(EDTA)废水的吸附,得出吸附率会随着活性炭投加量的增加而增加,但是单位吸附容量会随之减小。刘永梅等^[16]研究花生壳粉处理废水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 得出同等的 pH、活性炭投加量以及吸附时间的条件下,花生壳粉对 Zn^{2+} 的去除率大于对 Cd^{2+} 的去除率。本实验后期可以对不同离子浓度的去除率进行研究,探索改性后椰壳活性炭的吸附能力,添加 pH 空白实验以及活性炭性质表征等。

参考文献

- [1] 邱胤轩,杨丽梅,黄松涛,等.协同萃取法分离和回收废水中重金属离子的研究现状[J].稀有金属,2015,39(8):749-758.
- [2] 李萌,张翔宇.电絮凝法处理电镀废水中重金属的研究[J].安全与环境学报,2016,16(1):217-220.
- [3] 廖玉华,程群鹏,邓芳,等.半焦吸附养殖废水中的重金属[J].环境工程学报,2016,10(4):1842-1846.
- [4] 张帆,李菁,谭建华,等.吸附法处理重金属废水的研究进展[J].化工进展,2013,32(11):2749-2756.
- [5] 包汉峰,杨维薇,张立秋,等.污泥基活性炭去除水中重金属离子效能与动力学研究[J].中国环境科学,2013(1):69-74.
- [6] Liu R, Jiang B, Chen J, et al. Research advances of Pb(II) contaminated wastewater treatment by adsorption method[J]. Advances in Environmental Protection, 2014, 4(2): 32-39.
- [7] 范晓丹,洪惠,张襄楷.微波法再生污泥活性炭对水中重金属的吸附特性[J].净水技术,2015,34(3):41-44,54.
- [8] Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J, et al. Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(16): 15801-15806.
- [9] Kango S, Kalia S, Celli A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-a review[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(8): 1232-1261.
- [10] 常会庆,王浩,徐晓峰.无烟煤活性炭对酸碱性不同染料废水的吸附研究[J].水土保持学报,2014,28(2):276-280.
- [11] 张波文,唐晓龙,易红宏,等.改性活性炭吸附去除 NO 实验研究[J].化工新型材料,2015,43(7):111-113.
- [12] 李依丽,李利平,尹晶,等.污泥活性炭对次甲基蓝废水的吸附[J].环境工程学报,2013,7(8):3059-3064.
- [13] 万柳,徐海林.活性炭吸附法处理重金属废水研究进展[J].能源环境,2011,25(5):20-22.
- [14] 李国斌,杨明平.粉煤灰活性炭处理含铬电镀废水[J].材料保护,2004,37(12):47-51.
- [15] 刘剑,凤依,谭雄文,等.酸改性活性炭对 EDTA 废水的吸附[J].材料导报,2015,29(20):81-86.
- [16] 刘永梅,罗恒飞,刘帅.花生壳粉处理废水中锌和镉离子的研究[J].广东化工,2011,38(8):251-252.

收稿日期:2016-11-30

修稿日期:2017-01-22

(上接第 272 页)

- [32] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [33] Medintz I L, Uyeda H T, Goldman E R, et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing[J]. Nat Mater, 2005, 4: 435-446.
- [34] 董微.量子点的制备及在生物标记中的应用[D].沈阳:东北大学,2009.
- [35] Ravindran S, Kim S, Martin R, et al. Quantum dots as bio-labels for the localization of a small plant adhesion protein[J]. Nanotechnology, 2005, 16(1): 1-4.
- [36] 张雨琴,张友玉,叶敏,等.光度法研究 L-半胱氨酸修饰的 ZnS 纳米粒子与牛血红蛋白的作用[J].应用化学,2008,25(9): 1011-1016.
- [37] Hahn M A, Tabb J S, Krauss T D. Detection of single bacterial pathogens with semiconductor quantum dots[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(15): 486-4869.
- [38] Wang S P, Mamedova N, Kotov N A, et al. Antigen/antibody immunocomplex from CdTe nanoparticle bioconjugates[J]. Nano Lett, 2002, 2(8): 817-822.
- [39] Peng H, Zhang L J, Kjllman T H M, et al. DNA hybridization detection with blue luminescent quantum dots and dye-labeled single-stranded DNA[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(11): 3048-3049.
- [40] 马璇. CdTe 和 CdTe@ZnS 量子点的细胞毒性及其对蛋白质结构的影响[D].西安:西北大学,2014.

收稿日期:2016-11-28

修稿日期:2017-02-28