

活性炭对含 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的重金属废水 吸附净化效果研究

邓 清¹ 李春阳¹ 邓志华^{2*} 郑买富¹ 李艳梅¹ 刘佩琪¹

(1.西南林业大学生态与水土保持学院,昆明 650224;2.西南林业大学湿地学院,昆明 650224)

摘 要 以椰壳活性炭和煤质柱状活性炭为吸附剂,考察了 pH、活性炭投加量、震荡反应时间和反应温度等净化条件对两种活性炭吸附效果的影响。结果表明:(1)随着 pH 的增加,活性炭对含重金属废水的净化能力都呈现先增加后降低的趋势,当 pH=7 时,去除率最高;(2)活性炭投加量为 4g 时,两种吸附材料对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力均达到饱和;(3)振荡反应时间为 120min 时,活性炭的吸附达到饱和,且活性炭对重金属废水的净化能力为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$;(4)当反应温度达到 40℃ 时,活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率均达到最大;(5)椰壳活性炭吸附 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附等温线和动力学都较好地符合 Langmuir 吸附等温式和准二级反应动力学模型。

关键词 活性炭,重金属离子,吸附

Adsorption of activated carbon to Zn^{2+} and Cd^{2+} in heavy metal wastewater

Deng Qing¹ Li Chunyang¹ Deng Zhihua² Zheng Maifu¹ Li Yanmei¹ Liu Peiqi¹

(1.College of Ecology and Soil & Water Conservation,Southwest Forestry University,Kunming 650224;2 College of Wetland,Southwest Forestry University,Kunming 650224)

Abstract Coconut shell activated carbon and coal columnar activated carbon were used as adsorbents. The effects of pH value,activated carbon dosage,shaking reaction time and temperature on the adsorption performance of activated carbons were investigated.The experimental results showed that:(1)when pH value was 7,the removal rate was the highest.(2)When the dosage of activated carbon was 4g,the adsorption capacity of Zn^{2+} and Cd^{2+} were all approached saturation point.(3)When the reaction time was 120min,the adsorption of activated carbon was saturated, and the purification capacity of activated carbon for heavy metal wastewater was $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.(4)When the reaction temperature reached 40℃,The removal rates of Zn^{2+} and Cd^{2+} reached the maximum.(5)The adsorption isotherms and kinetics of Zn^{2+} and Cd^{2+} adsorbed by coconut shell activated carbon were in good agreement with Langmuir adsorption isothermal and quasi-second-order reaction kinetics models.

Key words activated carbon,heavy metal ion,adsorption

随着我国工业化的不断发展,排放重金属的行业越来越多,这导致环境压力逐渐增大^[1]。而重金属废水的强毒性、致癌性、突变性、难降解及易富集等特性使其对环境 and 人类生活造成严重威胁^[2-4]。目前,处理重金属废水的主要方法可分为物理法、化学法和生物法^[5-10]。

活性炭因其优良的理化性质和具有较好地吸附能力,在重金属废水净化领域得到一定的应用。刘冰等^[11]研究了利用 KMnO_4 改性活性炭吸附重金

属离子 Cr(VI) ,并探讨各种参数对吸附 Cr(VI) 的影响,得到利用 KMnO_4 改性活性炭对重金属离子 Cr(VI) 的吸附效果较好且改性活性炭吸附 Cr(VI) 过程符合准二级动力学方程的结果。刘宏艳^[12]采用 HNO_3 、 H_2O_2 和十二烷基硫酸钠(SDS)对椰壳活性炭进行改性,并对改性椰壳活性炭进行表征,结果表明改性活性炭的吸附性能高于未做处理的活性炭。上诉研究均证明利用活性炭吸附处理重金属废水能够有效治理重金属废水污染。

基金项目: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:邓清(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为环境生态学。

联系人:邓志华(1976-),女,博士,副教授,主要从事环境规划、生态保护和“三废”治理方面的工作。

本研究以椰壳活性炭和煤质柱状活性炭为吸附剂处理模拟重金属废水,考察了 pH、活性炭投加量、震荡反应时间和反应温度等不同操作条件下,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 重金属废水的吸附净化效果。最后还对椰壳活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的热力学及动力学特性进行了研究,为活性炭处理重金属污染废水的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料

椰壳活性炭、煤质柱状活性炭,巩义市国清净水材料有限公司,椰壳活性炭和煤质柱状活性炭的主要理化性质分别见表1和表2。

表1 椰壳活性炭的主要理化性质

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

表2 煤质柱状活性炭的主要理化性质

碘值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	强度/%	亚甲兰值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	余氯/吸附率/%
800~1050	>92	120~150	>0.8	1000	≥ 85

含锌模拟废水:准确称取一定量高纯硫酸锌于100mL烧杯中加入一定量1%硫酸溶液溶解后移入1000mL容量瓶中用去离子水稀释定容至刻度,摇匀。

含镉模拟废水:准确称取一定量氯化镉于100mL的烧杯中加入少量去离子水溶解后移入1000mL容量瓶中用去离子水稀释定容至刻度,摇匀。

1.2 吸附实验

分别移取50mL 1mg/L的重金属离子溶液于不同锥形瓶中,加入吸附剂,控制pH、活性炭投加量、震荡反应时间和反应温度等变量,然后于恒温震荡器内震荡(200r/min),过滤,保存待测。

Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率(E)按式(1)计算。

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为吸附前模拟废水溶液中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度,mg/L; C_1 为吸附后模拟废水溶液中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 不同类型活性炭的吸附性能研究

2.1.1 震荡反应时间

在反应温度为25℃、活性炭投加量为1.0g、溶液pH=7的条件下,考察震荡反应时间对椰壳活性炭和煤质柱状活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响,结果见图1。

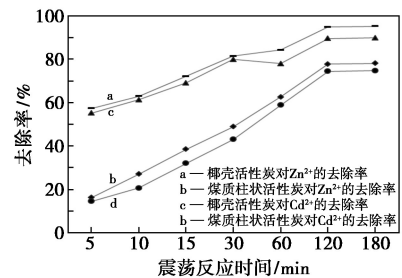


图1 震荡反应时间对椰壳活性炭和煤质柱状活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响

由图可见,椰壳活性炭和煤质柱状活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率均随时间延长而不断增大,但是递增的趋势随着反应时间的延长逐渐变得缓慢。在0~60min时,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除速率逐渐增大,且去除 Zn^{2+} 的速率较快;在60~120min时,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除速率逐渐变得缓慢;在120min后,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率略微波动,吸附达到平衡。这可能是因为刚开始吸附时两种活性炭表面的吸附位点相对较多,而且溶液中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度相对较高,使得溶液中的吸附传质动力较大,所以两种活性炭的去除速率较快;60min后,两种活性炭表面的吸附位点变少,去除率逐渐变慢;120min后,两种活性炭表面的吸附位点达到饱和,去除率增长趋势不甚明显,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附基本达到饱和^[13],椰壳活性炭和煤质柱状活性炭在震荡反应时间为120min时对 Zn^{2+} 去除率分别为96%和79%,对 Cd^{2+} 的去除率分别为90%和75%。实验结果表明两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 去除能力的强弱为:椰壳活性炭>煤质柱状活性炭, Zn^{2+} > Cd^{2+} 。

2.1.2 活性炭投加量

在反应温度为25℃、震荡反应时间为60min、溶液pH=7的条件下,考察活性炭投加量对椰壳活性炭和煤质柱状活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响,结果见图2。

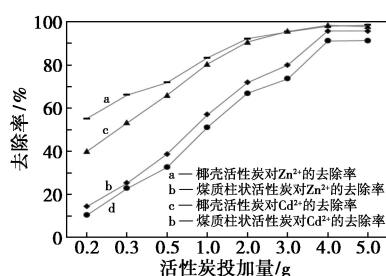


图 2 活性炭投加量对椰壳活性炭和煤质柱状活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响

由图可见,去除率先随两种活性炭投加量的增加而增加,当两种活性炭投加量都为 4.0g 时,二者对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率均达到最大,随后随着两种活性炭投加量的增加,两种活性炭的吸附量均达到吸附平衡,去除率不再变化,这是因为同等浓度的重金属离子溶液,活性炭增多,吸附位点也越多去除率也就越大,当两种活性炭投加量达到 4g 后,活性炭增多,吸附位点增多,溶液中的 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 量不变,当活性炭吸附完溶液中的重金属离子,活性炭没有吸附质继续进行吸附,此时吸附达到平衡。椰壳活性炭和煤质柱状活性炭在投加量为 4.0g 时,对 Zn^{2+} 去除率分别为 98% 和 96%,对 Cd^{2+} 去除率分别为 98% 和 91%。结果表明椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率均大于煤质柱状活性炭。在相同条件下,椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 废水的净化能力要强于煤质柱状活性炭,去除效果更佳。这可能是因为椰壳活性炭的粒度孔隙率、比表面积等理化性质都要优于煤质柱状活性炭。

2.1.3 溶液 pH

在反应温度为 25℃、震荡反应时间为 60min、活性炭投加量为 1g 的条件下,考察溶液 pH 对椰壳活性炭和煤质柱状活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响,结果见图 3。

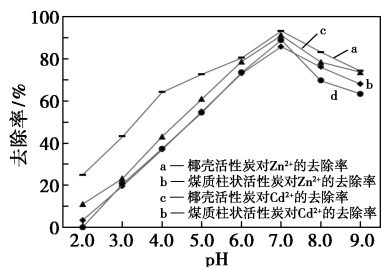


图 3 溶液 pH 对椰壳活性炭和煤质柱状活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响

由图可见,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除效果是随 pH 增加呈现先增加后上升的趋势。当 pH=7 时,两种活性炭的去除率达到最大,椰壳活

性炭和煤质柱状活性炭对 Zn^{2+} 去除率最大分别为 93% 和 86%,对 Cd^{2+} 去除率最大分别为 95% 和 92%,当溶液处于碱性范围时,随着 pH 的增加,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 废水的去除效果不断减小。当 pH=9 时,椰壳活性炭和煤质柱状活性炭对 Zn^{2+} 的去除率分别为 74% 和 68%,对 Cd^{2+} 的去除率分别为 74% 和 63%。原因是,当溶液 pH 较低时,模拟废水溶液中的 H^+ 数量较多,会与重金属离子形成竞争吸附位点,并且会使吸附剂表面静电斥力增加,使得活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量降低;随着溶液 pH 的升高,模拟废水溶液中的 H^+ 数量逐渐减少,吸附剂表面的吸附位点增加,所以重金属吸附量会增大;当 pH 继续增大到碱性时,溶液中会电离出大量的 OH^- ,与重金属离子结合生成沉淀,从而使吸附过程无法进行^[14]。总之,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附最佳 pH 均为 7。

2.1.4 吸附反应温度

在活性炭投加量为 1g、震荡反应时间为 60min、溶液 pH=7 的条件下,考察吸附反应温度对椰壳活性炭和煤质柱状活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响,结果见图 4。

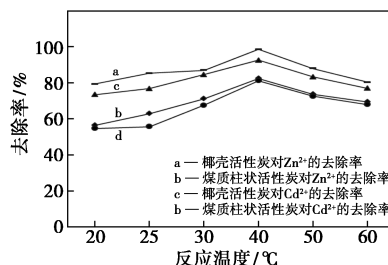


图 4 吸附反应温度对椰壳活性炭和煤质柱状活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响

由图可见,去除率先随吸附反应温度升高而增加,当温度为 40℃ 时,椰壳活性炭和煤质柱状活性炭的去除率均达到最大,随后随着吸附反应温度升高,两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率减小,这是因为当吸附反应温度逐渐升高时活性炭的热稳定性逐渐升高,去除率也逐渐增大;当吸附反应温度达到 40℃ 以后,温度升高配合物的热稳定性下降,吸附效果变差,去除率下降。当吸附反应温度达到 40℃ 时,椰壳活性炭和煤质柱状活性炭对 Zn^{2+} 的去除率分别为 98% 和 88%,对 Cd^{2+} 的去除率分别为 77% 和 68%,结果表明去除 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 能力的强弱顺序为:椰壳活性炭>煤质柱状活性炭。

综上,最佳吸附剂是椰壳活性炭。所以以下选用椰壳活性炭进行吸附等温线和吸附动力学实验

分析。

2.2 吸附等温线和吸附动力学实验

2.2.1 椰壳活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附等温线

用 Langmuir 等温吸附模型来描述椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附, Langmuir 模型是理想的单分子层吸附模型, 其线性关系式见式(2):

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q} = \frac{1}{bq_{\text{max}}} + \frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}} \quad (2)$$

式中, q_{e} 为平衡吸附量, mg/g ; q_{max} 为饱和吸附量, 为 mg/g ; C_{e} 为吸附平衡浓度, mg/L ; b 常数, $1/\text{mg}$ 。

由实验数据绘制出椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的 Langmuir 吸附等温线, 见图 5。

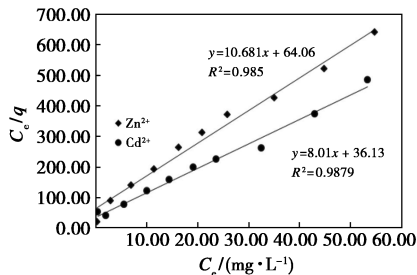


图5 椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的 Langmuir 吸附等温线图

根据图 5 直线的斜率和截距得到椰壳活性炭吸附 Zn^{2+} 的 Langmuir 模型常数和关系数为 $q_{\text{max}} = 0.0936 \text{ mg/g}$, $b = 0.1667$, 相关系数值 $R^2 = 0.985$; 椰壳活性炭吸附 Cd^{2+} 的常数和关系数为 $q_{\text{max}} = 0.1248 \text{ mg/g}$, $b = 0.2217$, 相关系数值 $R^2 = 0.9879$ 。因此, 椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能较好地符合 Langmuir 吸附等温式。

2.2.2 椰壳活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附动力学模拟

采用 Lagergren 准二级反应动力学模型描述椰壳活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的动力学, Lagergren 准二级反应动力学方程表达式见式(3)。

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

式中, q_{e} 为平衡吸附量, mg/g ; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; k_2 为二级吸附反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由实验数据绘制出椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的 Lagergren 准二级反应动力学曲线, 见图 6。

由图可知, 椰壳活性炭吸附 Zn^{2+} 的 Lagergren 准二级反应动力学模型常数和关系数为 $q_{\text{e}} = 0.049 \text{ mg/g}$, $k_2 = 3.5646 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, 相关系数值

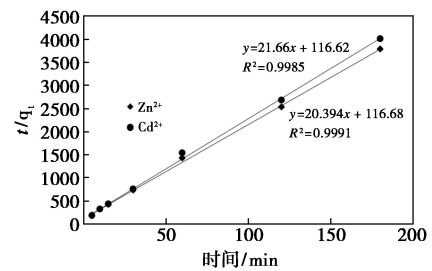


图6 椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的 Lagergren 准二级反应动力学曲线图

$R^2 = 0.9991$; 椰壳活性炭吸附 Cd^{2+} 的 Lagergren 准二级反应动力学模型常数和关系数为 $q_{\text{e}} = 0.0462 \text{ mg/g}$, $k_2 = 3.0229 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, 相关系数值 $R^2 = 0.9985$ 。表明 Lagergren 准二级反应动力学模型适合描述椰壳活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的过程。因此, 椰壳活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附均是以化学吸附为主的反应过程。

3 结论

(1) 随着 pH 的增加, 两种活性炭对含 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 废水的净化能力都呈现先增加后降低的趋势, 当 $\text{pH} = 7$ 时, 两种活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的能力达到最强。

(2) 当椰壳活性炭和煤质柱状活性炭的投加量为 4 g 时, 两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力均达到饱和, 此时两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 废水的净化能力达到最强。

(3) 当振荡时间为 120 min 时, 两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率达到最大, 且两种活性炭对两种重金属离子的去除能力由强到弱依次为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。两种活性炭的净化能力为: 椰壳活性炭 $>$ 煤质柱状活性炭。

(4) 当温度达到 40°C 时, 两种活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率均达到最大。

参考文献

- [1] 桂新安, 杨海真, 王少平, 等. 铬在土壤中的吸附解吸研究进展[J]. 土壤通报, 2007, 38(5): 1007-1012.
- [2] 万柳, 徐海林. 活性炭吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 能源环境保护, 2011, 25(5): 20-22.
- [3] 张昱. 碳羟磷灰石对重金属离子的吸附研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [4] Satoh Nagasawa N, Mori M, Nakazawa N, et al. Mutations in rice (oryza sativa) heavy metal ATPase 2 (OsHMA2) restrict the translocation of zinc and cadmium[J]. Plant & Cell Physiology, 2012, 53(1): 213.

(下转第 212 页)