

改性核桃壳炭基吸附材料对 Cu^{2+} 的 吸附性能研究

何荔枝¹ 王美城¹ 姚思聪¹ 邹宏菁² 左小利² 陈 尧^{1*}

(1.四川大学建筑与环境学院,成都 610065;2.成都酉辰环境检测有限公司,成都 610045)

摘 要 利用核桃壳作为原料制备出普通核桃壳活性炭(WS)和软锰矿改性核桃壳活性炭(WS_{Mn}),探讨了 WS_{Mn} 中改性剂软锰矿的最佳添加量,并对 2 种活性炭进行了表面特性分析,研究了 2 种活性炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附特性。结果表明:当软锰矿添加量为 1%(质量分数)时, WS_{Mn} 的孔隙结构更加发达,以微孔和中孔为主,比表面积为 $1433.13\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.9083\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积比未添加软锰矿的核桃壳活性炭提高了 27.16%。室温下,当活性炭投加量为 6g/L , Cu^{2+} 溶液质量浓度为 200mg/L ,溶液初始 $\text{pH}=4.3$,吸附平衡时间为 1h 时, WS_{Mn} 和 WS 对溶液中 Cu^{2+} 的去除率分别为 95.5%和 73.67%。准二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温方程能准确地描述 2 种活性炭对 Cu^{2+} 的吸附过程。

关键词 核桃壳,活性炭,改性,重金属离子吸附

Removal of Cu^{2+} from aqueous solution using walnut shell-based activated carbon with pyrolusite modification

He Lizhi¹ Wang Meicheng¹ Yao Sicong¹ Zou Hongjing² Zuo Xiaoli² Chen Yao¹

(1.College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065;
2.UCEN Environment Co., Ltd., Chengdu 610045)

Abstract Unmodified (WS) and pyrolusite modified activated carbons (WS_{Mn}) were developed from walnut shell. The optimized addition of pyrolusite in the activated carbons production was also discussed. Analysis of surface characteristics and Cu^{2+} adsorption performance in the solution for both activated carbons were carried out. The BET surface area and pore volume of WS_{Mn} was up to $1433.13\text{m}^2/\text{g}$ and $0.9083\text{cm}^3/\text{g}$, the BET surface area was 27.16% higher than WS's. Compared with WS, the pore structure of WS_{Mn} was more developed with mesopores and micropores. At room temperature, with the 200mg/L Cu^{2+} , $\text{pH}=4.3$, 6g/L adsorbent and 60min reaction, the maximum removal rate of Cu^{2+} could be 95.5% and 73.67% for WS_{Mn} and WS, respectively. For both activated carbons the adsorption kinetics was fitted well with the pseudo-second order model and the adsorption isotherm followed Langmuir model.

Key words walnut shell, activated carbon, modification, heavy metal ion-adsorption

农林废弃物已成为当今能源再生与环境领域的研究热点,其作为生物质能的一部分,具有极大的开发价值和利用潜力^[1]。目前每年都会产生大量的农林废弃物,四川省农业发达,核桃产量较高,与此同时每年产生的核桃壳数量极为可观。然而现有的处理方法是大量的核桃壳集中焚烧或丢弃掩埋,造成了严重的资源浪费和环境问题^[2]。

活性炭是应用广泛的吸附剂,传统的活性炭制备多以煤炭、木炭、石油、沥青为原料^[3]。由于森林

化石燃料不可再生,导致制备活性炭的原料受到极大的限制,因此寻找其他原料制备活性炭具有重要意义^[4-5]。适宜于制备活性炭的原料应具有较高的有机碳和挥发分含量,同时应含有较少的灰分,核桃壳是满足要求的含碳物质,将其用于制备活性炭前景广阔。软锰矿分布广泛且价格低廉,其主要成分为 MnO_2 、 Fe_2O_3 ,同时含有微量的 Ti、Ni 等元素,软锰矿本身具有表面吸附、氧化还原以及催化效应,环境属性良好^[6-7]。研究发现,添加软锰矿能够改善污

基金项目:国家青年自然科学基金项目(51208323)

作者简介:何荔枝(1996-),女,硕士研究生,研究方向为水污染治理。

联系人:陈尧(1977-),女,博士,副教授,从事环境污染控制研究工作。

泥中活性炭的吸附性能^[8-10]。

目前水中重金属污染成为一大难题,含 Cu^{2+} 废水来源广泛,当水体中 Cu^{2+} 浓度达到一定程度时,会对人和动物造成严重危害。目前处理含 Cu^{2+} 废水的方法主要有电解法、化学沉淀法、吸附法、离子交换法。吸附法具有工艺成熟、维护简单、可再生、可回收的优点^[11]。利用农林废弃物制备低成本吸附剂去除废水中 Cu^{2+} ,既可以实现农林废弃物的资源化利用,又可以无害化处理重金属废水^[12-14]。

本研究采用核桃壳作为原料制备生物质炭基吸附材料,并添加软锰矿对其进行改性,探究改性前后吸附材料的吸附性能,通过实验分别考察了核桃壳活性炭(WS)中软锰矿添加量、反应时间、溶液初始 pH、 Cu^{2+} 初始质量浓度对 Cu^{2+} 吸附效果的影响并研究了吸附机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

普通核桃壳、软锰矿;磷酸(H_3PO_4)、硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 、碘化钾、可溶性淀粉、硫代硫酸钠等,均为分析纯。

分光光度计(UV-1800PC 型),上海美谱达仪器有限公司;比表面积/孔径测定仪(ST-03 型),北京分析仪器厂;场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型),日本电子株式会社;原子吸收仪(PinAAcle 900T 型),铂金埃尔默仪器有限公司。

1.2 活性炭的制备

WS 的制备:将普通核桃壳于 105°C 烘至恒重,用粉碎机粉碎,过 160 目筛。活化剂采用质量分数 40% 的 H_3PO_4 ,在 10g 核桃壳粉末中加入 50mL 活化剂,混合静置 24h 后,将混合物放入鼓风干燥箱于 105°C 烘干,再放入管式炉中高温热解(氮气保护),维持升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,于 550°C 热解 45min,冷却至室温时,取出成品活性炭洗涤至中性。将活性炭放入烘箱中烘干,冷却后粉碎,过 200 目筛后放入干燥器中保存备用。

软锰矿改性核桃壳活性炭(WS_{Mn})的制备: WS_{Mn} 的制备方法同 WS,制备过程中加入一定量软锰矿粉末与核桃壳粉末混合均匀,再加入活化剂充分混合和浸渍。

1.3 测试与表征

按照 GB/T 12496.8—2015《木质活性炭试验方法—碘吸附值的测定》测定活性炭的碘吸附值。

采用比表面积/孔径测定仪,按照 GB/T 19587—

2004《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》测定活性炭样品的比表面积;采用场发射扫描电子显微镜观察活性炭样品的表面形态;采用原子吸收仪测定溶液中 Cu^{2+} 浓度,燃烧气采用乙炔气体。

亚甲基蓝(MB)吸附值的测定:配制质量浓度 1000mg/L 的 MB 溶液,取 50mL MB 溶液置于 150mL 锥形瓶中,加入 0.2g 活性炭样品,置于振荡器振荡 4h 后取出过滤。滤液用 H_3PO_4 缓冲液稀释后,用分光光度计在波长 665nm 处测定吸光度,根据 MB 标准曲线得出相应浓度,通过计算得到 MB 吸附值。

1.4 吸附实验

通过实验分别考察核桃壳炭基吸附材料中软锰矿的最佳添加量、活性炭吸附 Cu^{2+} 实验过程中反应时间、溶液初始 pH、 Cu^{2+} 初始质量浓度对吸附效果的影响。

模拟 Cu^{2+} 废水的配制:将分析纯 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于去离子水中得到 Cu^{2+} 溶液。吸附实验中 Cu^{2+} 废水的体积均为 50mL。

2 结果与讨论

2.1 软锰矿添加量的确定

在普通核桃壳粉末中加入不同量软锰矿粉末制备 WS_{Mn} ,室温下将软锰矿添加量不同的 WS_{Mn} (0.3g) 加入到 50mL 质量浓度为 200mg/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,以转速 150r/min 振荡吸附 1h,取上清液测定溶液中剩余 Cu^{2+} 浓度, WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 去除率的影响见图 1。从图可以看出,当软锰矿添加量为核桃壳质量的 1% 和 5% 时, WS_{Mn} 相较于 WS 的吸附效果提升显著,软锰矿添加量为 1% (wt,质量分数,下同)和 5% 的 WS_{Mn} (分别记作 1% WS_{Mn} 、5% WS_{Mn} ,下同)对 Cu^{2+} 的去除率分别为 96.89% 和 99.49%,相较于 WS 分别增加了 23.11% 和 25.72%。与 1% WS_{Mn} 相比,5% WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 的去除率提高不明显,考虑到活性炭的制备成本,确定软锰矿添加量为 1%。

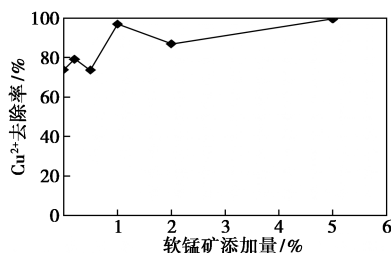


图 1 WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.2 比表面积及孔隙结构分析

2 种活性炭样品的比表面积和孔隙结构参数见表 1。由表可知:添加软锰矿后 WS 比表面积从 $1127.02\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $1433.13\text{m}^2/\text{g}$,提高了 27.16%;微孔孔容提高了 17.48%,中孔孔容提高了 39.48%,说明制备的 WS_{Mn} 主要以中孔结构为主。与 WS 相比, WS_{Mn} 的微孔孔容和中孔孔容均有所提高,总孔容和比表面积也明显增加,说明软锰矿在活性炭的活化过程中具有增孔和扩孔的作用。

表 1 2 种活性炭样品的比表面积和孔隙结构参数

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		微孔	
			中孔 孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔 所占 比例/ %	微孔 孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔 所占 比例/ %
WS	1127.02	0.7500	0.1236	16.5	0.6264	83.5
1% WS_{Mn}	1433.13	0.9083	0.1724	19.0	0.7359	81.0

2.3 SEM 分析

放大 800 倍的 WS 和 WS_{Mn} 的 SEM 图见图 2。由图可知,WS 和 WS_{Mn} 都具备非常发达的孔隙结构,且孔隙以微孔为主。与 WS 相比, WS_{Mn} 的中孔结构更加发达。MB 的几何尺寸为 $1.44\text{nm} \times 0.6\text{nm} \times 0.18\text{nm}$ ^[15],根据立体效应,吸附质分子直径与孔径之间呈一定的倍数关系(1.3~1.8 或 1.7~6),因此 MB 与孔材料的中孔关系密切,通常用来表征孔材料的中孔数量^[16]。 WS_{Mn} 对 MB 的吸附量高于 WS, WS_{Mn} 对 MB 的吸附量为 $228.67\text{mg}/\text{g}$,比 WS 对 MB 的吸附量提高了 6.6%,表明改性剂软锰矿能增加 WS 的中孔数量。 WS_{Mn} 的碘吸附值为 $1021.1\text{mg}/\text{g}$,比 WS 碘吸附值提高了 30.2%。添加软锰矿增加了 WS 的微孔数量,而微孔数量与重金属离子的吸附呈相关性,表明改性核桃壳有利于去除重金属离子。

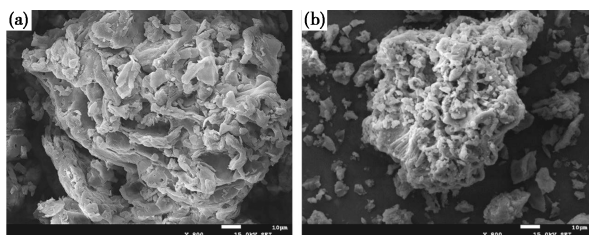


图 2 放大 800 倍的 WS(a) 和 WS_{Mn} (b) 的 SEM 图

2.4 各因素对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.4.1 吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响

分别称取 0.3g WS 和 WS_{Mn} 加入到 50mL 质量

浓度 $200\text{mg}/\text{L}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,在反应温度 25°C 、转速 $150\text{r}/\text{min}$ 条件下振荡吸附一定时间,测定溶液中剩余 Cu^{2+} 浓度,考察吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响(见图 3)。由图可以看出, WS_{Mn} 和 WS 在吸附前期吸附速度很快,随后趋于平缓,最终在 1h 时达到吸附平衡,此时 WS_{Mn} 和 WS 对 Cu^{2+} 的去除率分别为 95.50% 和 73.67%,之后 Cu^{2+} 的去除率基本不变。在吸附初期,溶液中 Cu^{2+} 浓度与活性炭表面浓度差较大, Cu^{2+} 能够较快地吸附在活性炭表面。随着吸附时间的延长,固-液两相之间的浓度差逐渐减少。另一方面吸附质的吸附路径是大孔-过渡孔-微孔,金属离子在内孔中扩散速度很缓慢,因此导致 Cu^{2+} 吸附速率的增加逐渐变缓^[17],直至达到动态吸附平衡。吸附时间为 1h 时, Cu^{2+} 的吸附速率基本不会增加,因此可确定活性炭对 Cu^{2+} 的吸附平衡时间为 1h。

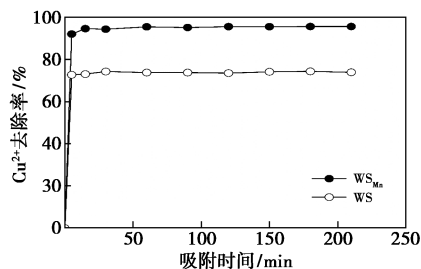


图 3 吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.4.2 溶液初始 pH 对 Cu^{2+} 去除率的影响

分别称取 0.3g WS 和 WS_{Mn} 加入到 50mL 质量浓度为 $200\text{mg}/\text{L}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,在反应温度 25°C 、转速 $150\text{r}/\text{min}$ 条件下,用质量分数 1% 的稀盐酸和 1% 的 NaOH 调节溶液 $\text{pH}=2\sim 6$,振荡吸附 1h,测定溶液中剩余 Cu^{2+} 浓度,考察溶液初始 pH 对 Cu^{2+} 去除率的影响(见图 4)。

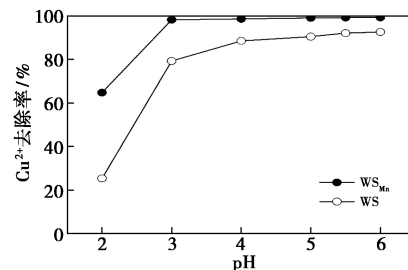


图 4 溶液初始 pH 对 Cu^{2+} 去除率的影响

由图 4 可以看出, Cu^{2+} 去除率随溶液初始 pH 的增加而提高。随着溶液初始 pH 的增加,当 $\text{pH}=3$ 时, WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 的吸附趋于稳定,而 WS 在 $\text{pH}=5.5$ 时吸附才达到稳定。这是因为 WS 表面

有很多含氧基团和其他官能团,它们是吸附剂发挥作用的活性中心。pH 较小时,溶液中含有大量游离 H^+ ,会与活性炭表面的基团结合起来,占据有效的活性中心,所以活性炭无法充分吸附溶液中的 Cu^{2+} ,致使吸附量相对较低。当溶液 pH 增大时,之前占据着活性炭表面官能团活性点的 H^+ 发生解离,将大量活性中心暴露在液相中,使得 Cu^{2+} 可以占据活性炭表面的活性中心,从而被有效吸附,因此吸附量增加^[18]。但是随着 pH 的持续增加,活性炭逐渐达到吸附饱和, Cu^{2+} 去除率也趋于稳定。实验过程中 pH 上限为 6,这是因为 pH 大于 6 时,溶液中 OH^- 基团的增加会造成 Cu^{2+} 沉淀,生成 $Cu(OH)_2$ 沉淀物影响吸附效果,此时吸附作用将被化学沉淀作用替代,成为去除溶液中 Cu^{2+} 的主要方式^[19]。

通过图 4 可以发现,WS 吸附 Cu^{2+} 的最佳 pH=5~6, WS_{Mn} 吸附 Cu^{2+} 的最佳 pH=3~6。 WS_{Mn} 对 pH 的适应范围较广, Cu^{2+} 模拟废水初始 pH=4.3 时,适合 WS_{Mn} 的吸附。

2.4.3 活性炭投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响

将 2~10g/L 活性炭投加到 50mL 质量浓度为 200mg/L 的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中,在反应温度 25℃、转速 150r/min 条件下,振荡吸附 1h,测定溶液中剩余 Cu^{2+} 浓度,考察活性炭投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响(见图 5)。由图可知,随着活性炭投加量的增加,WS 和 WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 的去除率均提高,当投加量为 6g/L 时, WS_{Mn} 和 WS 对 Cu^{2+} 的去除率分别为 95.50% 和 73.67%;超过 6g/L 时,活性炭对 Cu^{2+} 的去除率增幅减缓。当投加量为 8g/L 时,WS 和 WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 的去除率分别达到 91.61% 和 99.38%。随着活性炭投加量的增加,吸附位点也会增加,所以 Cu^{2+} 去除率会相应提高,但提高的速率却随着投加量的增加而逐渐降低。这是因为活性炭投加量增加,达到吸附平衡时溶液中金属离子浓度会降低,按照吸附平衡规律,单位吸附剂的相对吸附容量随之下降,所以对 Cu^{2+} 去除率也会降低。

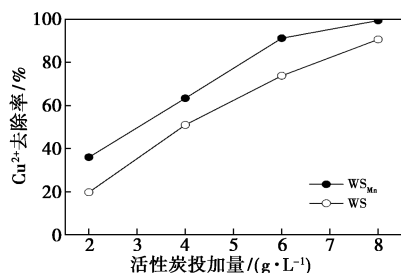


图 5 活性炭投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.4.4 溶液初始质量浓度对 Cu^{2+} 吸附量的影响

分别称取 0.2g WS 和 WS_{Mn} 加入到 50mL 初始质量浓度为 100~400mg/L 的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中,在反应温度 25℃、转速 150r/min 条件下振荡吸附 1h,测定溶液中剩余 Cu^{2+} 浓度,考察溶液初始质量浓度对 Cu^{2+} 吸附量的影响(见图 6)。由图可知,随着溶液初始质量浓度的增加,WS 和 WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 吸附量也随之增加,WS 在 Cu^{2+} 初始质量浓度达到 300mg/L 时已趋近饱和, Cu^{2+} 吸附量达到 24.7mg/g,之后 Cu^{2+} 吸附量随 Cu^{2+} 初始浓度的增加基本无变化。这是因为活性炭的吸附位点是固定的,当 Cu^{2+} 占据活性炭所有吸附位点后,活性炭对 Cu^{2+} 吸附量达到饱和。由图还看出, Cu^{2+} 初始质量浓度达到 300mg/L 时, WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 吸附量可达 55.0mg/g,比 WS 增加了 30.3mg/g。而当 Cu^{2+} 初始质量浓度达到 400mg/L 时, WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 吸附量达到 63.5mg/g,比 WS 增加了 38.8mg/g。由此得出结论: WS_{Mn} 的吸附位点多于 WS,且孔隙结构也更发达。可以推测,在活性炭投加量一定的条件下,可供吸附质分子附着的吸附表面积和位点有限, Cu^{2+} 初始质量浓度较低时不利于吸附,而随着 Cu^{2+} 初始质量浓度的增加,加大了 Cu^{2+} 与吸附剂活性位点的结合概率,吸附剂的吸附位点趋于饱和,因此吸附量提高后呈现稳定的趋势。通过实验确定 Cu^{2+} 初始质量浓度为 200mg/L。

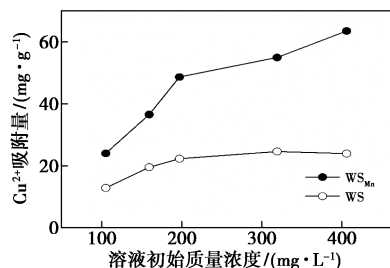


图 6 溶液初始质量浓度对 Cu^{2+} 吸附量的影响

2.5 等温吸附模型及吸附动力学研究

2.5.1 等温吸附方程

吸附等温线是在一定温度下吸附达到动态平衡时,吸附质在固-液两相中浓度之间的分配关系,可以利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型描述。Langmuir 等温吸附模型是基于单分子层吸附,经过整理的线性方程^[20-21] 见式(1):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{1}{Q_m} \times C_e \quad (1)$$

式中, C_e 为吸附平衡浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附

量, mg/g ; Q_m 为饱和吸附量, mg/g ; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg 。

Freundlich 等温吸附方程则考虑了吸附剂表面非均相吸附能的经验模型, 其方程式见式(2), 经过整理的线性方程见式(3):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

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

式中, K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 模型常数, 分别代表吸附容量和过程强度, 单位分别为 $\text{mg/g} \cdot [(\text{L/mg})^{-1/n}]$, mmol/g 。

在不同温度条件下(20°C 、 30°C 、 40°C)分别取不同浓度的 Cu^{2+} 溶液 50mL, WS 和 WS_{Mn} 投加量为 4g/L , 以转速 150r/min 振荡吸附 1h, 测定吸附平衡时 Cu^{2+} 浓度。利用式(1)和式(3)对实验数据进行拟合, 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合的相关参数见表 2。

表 2 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合的相关参数

样品	温度/ $^\circ\text{C}$	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
		$Q_m/$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	$K_L/$ ($\text{L} \cdot$ mg^{-1})	R^2	$K_F/$ [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot$ ($\text{L/mg})^{-1/n}$]	$1/n/$ ($\text{mmol} \cdot$ g^{-1})	R^2
WS	20	24.45	0.46	1.00	9.97	0.19	0.49
	30	42.74	0.24	0.98	11.76	0.33	0.71
	40	42.19	0.21	0.96	12.57	0.69	0.70
WS_{Mn}	20	63.53	0.44	0.99	41.27	0.08	0.95
	30	63.58	0.27	0.99	44.31	0.06	0.77
	40	63.64	0.30	0.99	45.46	0.05	0.80

由表 2 可知:温度为 20°C 、 30°C 、 40°C 时, WS 的饱和吸附量分别为 24.45, 42.74, 42.19 mg/g , WS_{Mn} 的饱和吸附量分别为 63.53, 63.58, 63.64 mg/g 。由此表明 Langmuir 等温吸附模型可以准确地描述 WS 和 WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 的吸附过程, WS 和 WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 的吸附主要是单分子层吸附。

2.5.2 吸附动力学模型

常用的吸附动力学模型主要有准一级动力学模型^[22-23]、准二级动力学模型^[24-25]和颗粒内扩散模型^[26]。

室温条件下, 根据图 3 分别用 $\ln(q_e - q_t)$ (q_t 为 t 时刻的吸附量) 对时间 t 、 t/q_t 对时间 t 、 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图, 利用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩

散模型进行线性拟合, 所得吸附动力学模型相关参数见表 3。由表可知, 利用准二级动力学模型拟合的 WS_{Mn} 和 WS 的线性相关系数 R^2 分别为 1 和 0.999, 具有很好的相关性, 说明 2 种活性炭对 Cu^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型。准二级动力学模型是基于速率限制步骤, 可能是化学吸附或涉及吸附剂、吸附质分子间作用力或电子交换的化学吸附的假设, 它假定吸附能力正比于吸附剂上活性点的数量^[27]。该模型认为吸附限制因素是吸附机制, 而不是传质^[28-29]。

表 3 利用 3 种模型拟合的相关参数

项目	WS_{Mn}	WS
q_e 实验值	33.792	24.685
准一级动力学模型		
q_e 计算值	1.552	24.870
k_1/min^{-1}	0.024	0.007
R^2	0.461	0.073
准二级动力学模型		
q_e 计算值	33.784	24.814
$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.139	0.280
R^2	1.000	0.999
颗粒内扩散模型		
$k_p/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	0.077	0.029
R^2	0.647	0.459

注: k_1 为准一级吸附速率常数; k_2 为准二级吸附速率常数; k_p 为内扩散速率常数。

3 结论

(1) 通过实验确定软锰矿的最佳投加量为 1%, 用其改性的 WS_{Mn} 的碘吸附值和 MB 吸附值分别为 1021.1 mg/g 、228.67 mg/g , 比 WS 分别提高了 30.2% 和 6.6%。

(2) WS 和 WS_{Mn} 的孔隙都以微孔和中孔为主, 添加了软锰矿的 WS_{Mn} 其孔隙结构更加发达。 WS_{Mn} 的比表面积为 1433.130 m^2/g , 比 WS 比表面积增加了 27.16%, 表明软锰矿在活性炭改性过程中具有增孔和扩孔的作用。

(3) 在活性炭投加量为 6 g/L 、反应温度为 20°C 、转速 150 r/min 、 Cu^{2+} 质量浓度为 200 mg/L 条件下, WS_{Mn} 和 WS 对 Cu^{2+} 的去除率分别为 95.50% 和 73.67%, WS_{Mn} 对 Cu^{2+} 的去除率较 WS 提高了 21.83%。

(4) WS 和 WS_{Mn} 吸附平衡时间均为 1h, WS 吸附 Cu^{2+} 的最佳 pH=5~6, WS_{Mn} 吸附 Cu^{2+} 的最佳 pH=3~6。 Cu^{2+} 去除率随着活性炭投加量的增加而提高, 当活性炭投加量大于 6g/L 时, 活性炭对 Cu^{2+} 的去除率增幅减缓。

(5) Langmuir 吸附等温模型能够准确地描述 2 种活性炭对 Cu^{2+} 的吸附规律, WS 和 WS_{Mn} 的吸附过程符合准二级动力学模型。

参考文献

- [1] 余琼粉, 李明, 宁平, 等. 核桃壳活性炭的制备及其在环境保护中的应用[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(6): 63-67.
- [2] Hamissa A M B, Lodi A, Seffen M, et al. Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions onto agave Americana fibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 159(1): 67-74.
- [3] Girodsa P, Dufoura A, Fierrob V, et al. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterisation and phenol adsorption capacities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 491-501.
- [4] 赖波, 周岳溪, 杨平. 生物活性炭法处理 ABS 树脂生产废水[J]. 中国环境科学, 2012, 32(2): 254-259.
- [5] Zaini M A A, Okayama R, Machida M. Adsorption of aqueous metal ions on cattle-manure-compost based activated carbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2/3): 1119-1124.
- [6] 高翔, 鲁安怀, 郑辙, 等. 锰的氧化物和氢氧化物在污染水体净化中的应用研究现状[J]. 矿物岩石, 2002, 22(1): 77-81.
- [7] 蒋文勇. 软锰矿在环境污染治理中的应用[J]. 四川化工, 2008, 11(4): 48-51.
- [8] 刘琛, 蒋文举, 王娟, 等. 软锰矿-污泥基活性炭对活性艳红 X-3B 的吸附特性研究[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(4): 37-40.
- [9] 张望, 蒋文举, 刘琛, 等. 微波法制备软锰矿-污泥基活性炭的工艺条件及吸附性能研究[J]. 四川化工, 2009, 12(1): 41-45.
- [10] 陈维芳, 程明涛, 张道方, 等. 有机酸-铁改性活性炭去除饮用水中的砷[J]. 中国环境科学, 2011, 31(6): 910-915.
- [11] Dimitrova S V. Metal sorption on blast-furnace slag[J]. Water Res, 1996, 30: 228-332.
- [12] Vagheti J C P, Lima E C, Royer B, et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 270-280.
- [13] Basci N, Kocagistan E, Kocagistan B. Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by wheat shells[J]. Desalination, 2003, 164(2): 135-140.
- [14] Khan M N, Wahab M F. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 237-244.
- [15] 李雪英, 李坤权, 乔小朵, 等. 活化因素对蔗渣基生物质炭中孔结构的影响[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2017-2024.
- [16] Raposo F, De La Rubia M A, Borja R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3): 291-299.
- [17] Esposito A, Pagnanelli F, Veglio F. PH-rated equilibria models for biosorption in single metal systems[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(3): 307-313.
- [18] 汪莉, 陈尧, 蒋文举, 等. 软锰矿改性污泥活性炭对 Cu^{2+} 吸附特性的研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11): 118-121.
- [19] Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2002, 26(2): 137-146.
- [20] Juang R S. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solution on chitosan[J]. Chemical Technology and Biotechnology, 1997, 70(4): 391-399.
- [21] Namasivayam C, Senthilkumar S. Removal of arsenic from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies[J]. Ind Eng Chem Research, 1998, 37(23): 4816-4822.
- [22] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochem, 1999, 34(5): 451-465.
- [23] Ozacar M, Sengil I A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust[J]. Process Biochem, 2005, 40(2): 565-572.
- [24] Yang X, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon[J]. Colloid Interface Sci, 2005, 287(1): 25-34.
- [25] Bulut Y, Aydm H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells[J]. Desalination, 2006, 194(1/2/3): 259-267.
- [26] Kannan N, Sundaram M M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study[J]. Dyes Pigments, 2001, 51(1): 25-40.
- [27] Ho Y S, McKay G. Kinetic model for lead(II) sorption on to peat[J]. Adsorpt Sci Technol, 1998, 16(4): 243-255.
- [28] Seredych M, Bandosz T J. Removal of copper on composite sewage sludge/industrial sludge-based adsorbents: the role of surface chemistry[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 302(2): 379-388.
- [29] Sharma Y C, Prasad G, Rupainwar D C. Removal of Ni(II) from aqueous solutions by sorption[J]. International Journal of Environmental Studies, 1991, 37(3): 183-191.

收稿日期: 2018-09-19

修稿日期: 2019-10-18