

黄宏霞, 胡平, 陈小敏. 木屑活性炭吸附去除水中重金属离子的研究[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(3): 306-308.

木屑活性炭吸附去除水中重金属离子的研究

黄宏霞^{1,2}, 胡平¹, 陈小敏¹

(1. 湖北工程学院农学院, 湖北孝感 432000; 2. 湖北省特色果蔬质量安全控制重点实验室, 湖北孝感 432000)

摘要:以木屑为原料、磷酸为活化剂、硼酸为催化剂制备生物活性炭,并对所制备的木屑活性炭进行吸附重金属离子 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的研究。结果表明,生产活性炭的最佳工艺条件为磷屑比 1:1、硼酸添加量 3%、活化温度 400 °C、活化时间 60 min,此时亚甲基蓝吸附值为 227.6 mg/g。吸附试验结果表明,接触时间为 90 min 时即可达到吸附平衡。吸附动力学数据能很好地与准二级动力学模型拟合 ($R^2 > 0.999$)。而与 Langmuir 模型相比,等温吸附过程与 Freundlich 模型拟合得更好,木屑活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的理论最大吸附量分别为 9 497、14 225 mg/kg。

关键词:木屑;活性炭;化学改性; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; 吸附等温线

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)03-0306-03

随着世界经济的快速发展,冶炼、电解、医药、油漆、合金、电镀、纺织印染、造纸、陶瓷与无机颜料制造等行业每年排放大量含有多种重金属离子的工业废水。具有高毒性、难生物降解的重金属对环境安全带来严重的威胁,正逐步成为全球关注的问题。2010年,我国各大江河湖库均受到不同程度的重金属污染,辽河、黄河、西南诸河和长江等水系共有 40 个断面出现重金属超标现象^[1]。这些水体中的重金属离子及其化合物能在鱼类及其他水生生物体内富集,通过饮水和食物链的生物积累、生物浓缩、生物放大等作用,对人类和周围的生态环境造成严重的危害^[2]。因此,目前重金属成为了最受瞩目的一类环境污染物,减少重金属危害一直是国内外工业界与环保部门的重点研究课题。

针对水体中重金属污染治理最根本的解决途径除了从产生源头上应用清洁生产和循环经济思路对重金属的使用和排放进行限制外,因传统的化学、物理法处理成本高、效果不稳定^[3-4],还应积极探索新的重金属污染治理手段,如研究和发新型天然吸附剂、重金属捕集剂和生物技术对重金属污染的治理,充分发挥它们成本低的优势,同时加强多种治理技术的联合应用,从而寻找出治理重金属污染的有效途径^[5]。生物活性炭吸附法作为一种效率高、成本低的治理重金属污染的有效途径,越来越多地引起了人们的重视^[6]。本研究以廉价易得的木屑为原料,对其进行化学改性,探讨改性后的生物活性炭对水中重金属离子 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附去除效果。

1 材料与方

1.1 试剂与仪器

硝酸铅和五水硫酸铜(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),其他试剂均为市售分析纯。KTC 100C 空气恒温摇床(上海福玛实验设备有限公司),721 可见光分光光度计(上

海元析仪器有限公司),TAS-986 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),SX-4-16 箱式节能电阻炉(湖北英山国营实验设备厂)。

1.2 木屑活性炭的制备

原料木屑取自废弃木材,经除灰、清洗后于 105 °C 下烘干,破碎至 1~2 mm 颗粒待用。称取一定量的木屑,以不同质量的木屑与浓度为 50% 的磷酸按不同的比例混合均匀,同时添加一定量的硼酸进行催化,在 80 °C 下置于烘箱中浸渍 3 h,放入大小合适的坩埚中,置于马弗炉中于一定的温度下活化 60 min。活化结束后,用蒸馏水反复洗涤至 pH 中性,烘干备用。生物活性炭的制备流程见图 1。

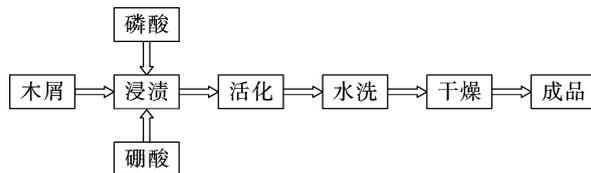


图1 木屑活性炭的制备工艺流程

以亚甲基蓝吸附值为衡量指标,以磷酸和木屑的质量比(磷屑比)、硼酸的添加量(质量分数)、活化温度为影响因素,分别选取 3 个水平进行试验。根据 $L_9(3^3)$ 正交表设计的试验方案(表 1),测定不同条件下制备活性炭的亚甲基蓝的吸附值,并据此用极差分析法分析正交试验的结果。以亚甲基蓝吸附值作为参考时的最佳工艺组合为 $A_1B_3C_2$,即磷酸和木屑的质量比为 1:1,硼酸添加量为 3%,活化温度为 400 °C。参照传统的磷酸法活化工艺^[7]试验结果,生产同样品质的活性炭产品,采用硼酸催化活化工艺,所需的温度从 500 °C 降至 400 °C,磷屑比由 3:1 降到 1:1,这对降低生产能耗和设备投资具有重要意义。

根据最佳工艺组合制备生物活性炭,测得其亚甲基蓝吸附值为 227.6 mg/g。该结果远大于芦春梅制备的秸秆活性炭的亚甲基蓝吸附值(75.6 mg/g)^[8],表明该法制备的活性炭孔隙相对较大,性能更好。

1.3 活性炭对水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附

在装有 30 mL 8~36 mg/L 含 Pb^{2+} 溶液和 4~24 mg/L 含

收稿日期:2013-07-17

基金项目:湖北省小城镇发展研究中心开放科研项目(编号:2007k710);湖北工程学院科研立项(编号:z2008020)。

作者简介:黄宏霞(1980—),女,湖北荆州人,硕士,讲师,主要从事环境污染修复研究。E-mail:hongxiah2009@126.com。

表1 活性炭制备工艺正交试验设计

编号	影响因素		
	A: 磷屑比	B: 硼酸添加量(%)	C: 活化温度(°C)
1	1:1	1	300
2	1:1	2	400
3	1:1	3	500
4	1.5:1	1	400
5	1.5:1	2	500
6	1.5:1	3	300
7	2:1	1	500
8	2:1	2	300
9	2:1	3	400

Cu²⁺ 溶液的锥形瓶中投加 0.02 ~ 0.20 g 按上文最优条件制备好的生物活性炭, 25 °C 下在转速 180 r/min 的摇床上振荡一定时间后 5 000 r/min 离心 10 min。取上清液测定其吸光度, 按下式计算吸附去除率^[9]:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为去除率(%); C_0 和 C_e 分别为金属离子吸附平衡前、后的浓度(mg/L)。

2 结果与分析

2.1 投加量对木屑活性炭吸附 Pb²⁺、Cu²⁺ 的影响

从图 2 可以看出, 在质量浓度和体积一定的条件下, 随着活性炭投加量增加, Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的去除率逐渐增大, 活性炭投加量较高时, 可进行吸附的活性位点数量也较多^[10], 有更多的金属离子进入孔隙内部, 因此去除率上升。在 Pb²⁺ 浓度为 24 mg/L、体积为 30 mL 时, 活性炭投加量超过 0.1 g 后, 去除率增加幅度较小, 趋于平缓; 当活性炭投加量大于 0.1 g 时, Pb²⁺ 的去除率可达 80% 以上。同时, 在 Cu²⁺ 浓度为 10 mg/L、体积为 30 mL 时, 活性炭投加量超过 0.1 g 后, 吸附率增加幅度也较小, 趋于平缓; 当活性炭投加量大于 0.1 g 时, Cu²⁺ 的去除率可达 91% 以上。

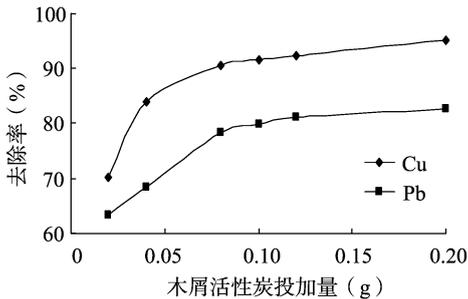


图2 投加量对活性炭吸附Pb²⁺、Cu²⁺的影响

在活性炭投加量少于 0.1 g 时, 水中的 Pb²⁺ 或 Cu²⁺ 还没有被全部吸附, 而活性炭已经达到了饱和吸附量; 在活性炭投

加量多于 0.1 g 时, 水中的 Pb²⁺ 或 Cu²⁺ 基本上被全部吸附, 但是活性炭还没有达到饱和吸附量, 就造成了活性炭的浪费。因此, Pb²⁺ 浓度为 24 mg/L、体积为 30 mL 时, 活性炭的最佳投加量为 0.1 g; Cu²⁺ 浓度为 10 mg/L、体积为 30 mL 时, 活性炭的最佳投加量为 0.1 g。

2.2 吸附时间对木屑活性炭吸附 Pb²⁺、Cu²⁺ 的影响

由图 3 可知, 吸附反应初期(前 30 min 内), 随吸附时间延长, 活性炭对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附率快速升高, 此时的吸附可能主要发生在活性炭表面和孔内表面; 30 ~ 90 min 内, 随时间延长, 去除率增幅较小。而在吸附后期(90 min 后), 吸附受扩散控制, 可能主要发生在深孔内表面, 因此吸附速率减缓。当吸附时间为 90 min 时, 活性炭对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附接近于饱和, 此时 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的去除率分别约为 82%、92%。因此最佳吸附时间为 90 min。

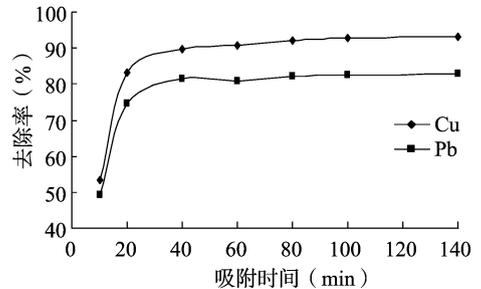


图3 吸附时间对活性炭吸附Pb²⁺、Cu²⁺的影响

2.3 吸附动力学

进行吸附动力学研究是了解吸附机制的一个重要途径, 可以揭露物质结构和吸附性能之间的联系, 还可以预测吸附过程和吸附结果。本研究采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附动力学数据进行拟合, 拟合后得到的动力学参数见表 2。准一级、准二级动力学方程分别如式(2)和式(3)所示^[10-12]。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

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

式中: q_e 和 q_t 分别是吸附平衡时和吸附进行到 t (min) 时刻的吸附量(mg/kg); k_1 (L/min)、 k_2 [kg/(mg·min)] 分别为准一级、准二级反应速率常数, 较大的吸附速率常数 k_1 通常表示更快的吸附速率, 而 k_2 值越大则说明吸附速率越慢。

由图 4 和表 2 可知, 准二级动力学方程的拟合度更高 ($R^2 > 0.999$), 说明生物活性炭吸附重金属离子的过程能更好地与准二级动力学方程拟合。此外, 从表 2 还可以看出, 准二级动力学方程计算的理论吸附量 ($q_{e,cal}$) 非常接近试验所得的实际吸附量 ($q_{e,exp}$), 两者之间的偏差小于 40 mg/kg, 而准一级动力学方程计算出的理论吸附量与实际吸附量之间的偏差大于 2 700 mg/kg, 从而可以说明准二级动力学方程能很好

表2 吸附动力学数据与准一级动力学、准二级动力学模型拟合所得参数

重金属离子	$q_{e,exp}$ (mg/kg)	准一级方程			准二级方程		
		k_1 (L/min)	$q_{e,cal}$ (mg/kg)	R^2	k_2 [kg/(mg·min)]	$q_{e,cal}$ (mg/kg)	R^2
Cu ²⁺	2 784	0.008	45.87	0.586 4	0.16	2 820	0.999 5
Pb ²⁺	5 834	0.045	127.32	0.322 2	0.11	5 869	0.999 1

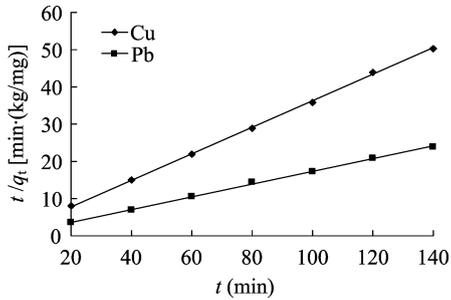


图4 吸附动力学数据与准二级动力学模型拟合

地描述该吸附动力学过程,吸附机理主要是以化学吸附为主的^[11-12]。

2.4 吸附等温线

静态吸附容量是描述和预测活性炭吸附性能的重要指标,因此可以根据活性炭吸附前后样品浓度的变化,用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式模型来进一步分析其吸附性能。在试验条件下,对一系列不同浓度的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属离子进行吸附试验,测定吸附平衡后对应溶液中金属离子的浓度,所得数据换算为吸附量,分别绘制等温线。

Langmuir 等温式假设吸附剂表面具有均匀的吸附能力,所有的吸附机理相同,被吸附的吸附质分子之间没有相互作用力,也不影响分子的吸附,在吸附剂表面只形成单分子层吸附^[13],其公式为:

$$q_c = \frac{kbC_c}{1 + kC_c} \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温式是一个经验式,该式与不均匀表面吸附理论所得的吸附量与吸附热关系相符^[10],经验公式为:

$$q_c = KC_c^{1/n} \quad (5)$$

式中, q_c 为吸附量 (mg/kg); b 为单层吸附的理论最大吸附量 (mg/kg); C_c 为吸附平衡后溶液的浓度 (mg/L); k 为 Langmuir 常数 (L/g); K, n 均为 Freundlich 常数。

将活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的等温吸附试验数据分别与 Langmuir 模型和 Freundlich 模式进行拟合,所得相关参数见表 3。

表3 吸附等温线拟合的相关特征值

重金属离子	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	b (mg/kg)	k	R^2	n	K	R^2
Cu^{2+}	9 497	0.01	0.977 4	0.89	7.24	0.991 4
Pb^{2+}	14 225	0.04	0.992 5	1.55	2.12	0.996 4

由表 3 可知,所制备的活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的等温吸附过程均能较好地与 Freundlich、Langmuir 方程拟合,但拟合 Freundlich 所得的相关系数 (0.996 4 和 0.991 4) 比拟合 Langmuir 所得的相关系数 (0.992 5 和 0.977 4) 更接近 1,说明该活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附用 Freundlich 方程来拟合效果更好。Langmuir 模型基于吸附剂是同质的吸附表面的假设; Freundlich 模型基于吸附剂的表面具有不同吸附位及吸附能的假设,因而活性炭的表面更符合 Freundlich 模型的假

设^[14]。本试验结果同时也表明木屑活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附介于单层吸附和多层吸附之间,吸附剂表面不均匀性将对吸附有一定影响。

该活性炭对 Cu^{2+} 的理论最大吸附量 (14 225 mg/kg) 远大于对 Pb^{2+} 的理论最大吸附量 (9 497 mg/kg),且吸附达到平衡时该活性炭对 Cu^{2+} 的去除率可达到 90% 以上,而对 Pb 的去除率为 80% 以上,表明所制备的生物活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附去除效果都较好,其中对 Cu^{2+} 的去除效果更好一些。

3 结论

采用磷酸活化硼酸催化的方法对木屑进行化学改性,并开展了改性后的生物活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的平衡吸附试验,结果表明,木屑活性炭对溶液中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附分为先快后慢 2 个阶段。吸附 40 min 后,木屑活性炭对 Cu^{2+} 的去除率可达到 90% 以上,对 Pb 的去除率能达到 80% 以上。活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的平衡吸附数据用 Freundlich 方程来拟合效果更好, R^2 可达到 0.99 以上。活性炭对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的理论最大吸附量分别为 9 497、14 225 mg/kg。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2006—2010 中国环境质量报告 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [2] 朱惠刚. 重金属对人体的危害 [J]. 电镀与环保, 1982, 4(4): 9-13.
- [3] 王琳, 施永生, 毛云. 离子交换法去除水中硒的研究 [J]. 有色金属设计, 2005, 32(1): 53-57.
- [4] 宝迪, 张树芳, 王永军. 天然沸石处理含铅、镉废水的试验研究 [J]. 内蒙古石油化工, 2003, 29(2): 5-7.
- [5] 孙康, 蒋剑春. 国内外活性炭的研究进展及发展趋势 [J]. 林产化学与工业, 2009, 29(6): 98-104.
- [6] 高尚愚, 左宋林, 周建斌, 等. 几种活性炭的常规性质及孔隙性质的研究 [J]. 林产化学与工业, 1999, 19(1): 17-22.
- [7] 张会平, 叶李艺, 杨立春. 磷酸活化法制备木质活性炭研究 [J]. 林产化学与工业, 2004, 24(4): 49-52.
- [8] 芦春梅. 秸秆活性炭的制备及在印染废水中的应用研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2005.
- [9] 王明华, 胡玉才, 李中玲, 等. 活性炭纤维对 Cu^{2+} 的吸附性能的研究 [J]. 化学工程师, 2012(6): 63-66.
- [10] Gao P, Feng Y J, Zhang Z H, et al. Kinetic and thermodynamic studies of phenolic compounds' adsorption on river sediment [J]. Soil Sediment Contamination, 2012, 21: 625-639.
- [11] Qiu T, Zeng Y, Ye C S, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of p-xylene on activated carbon [J]. J Chem Eng Data, 2012, 57(5): 1551-1556.
- [12] 贺志丽. 铅改性凹凸棒石及锆/铝/铈体系复合除氟材料的制备及其除氟性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [13] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. J Amer Chem Soc, 1916, 38(11): 2221-2295.
- [14] Rose E P, Rajam S. Equilibrium study of the adsorption of iron(II) ions from aqueous solution on carbons from wild jack and jambul [J]. Adv Appl Sci Res, 2012, 3(3): 1889-1897.