

互花米草厌氧发酵渣活性炭处理含镉废水的研究

王正芳¹, 郑 正², 罗兴章¹, 张继彪¹, 聂 耳¹, 浦君梅¹, 李坤权²

(1.污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093; 2.复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘 要:采用静态吸附法,进行磷酸活化法不同剂料质量比(0.5~3.0)及活化温度(400~700 ℃)条件下制备的互花米草厌氧发酵渣活性炭对镉的吸附性能研究,考察不同初始浓度条件下活性炭对镉的平衡吸附量,旨在以吸附法治理含镉废水,探索吸附机理、影响因素、除镉吸附剂的最佳制备条件以及活性炭物化性质对镉吸附性能的影响。结果表明,镉的吸附性能与活性炭的制备条件有关,随着活化温度的升高,镉的吸附量逐渐增大,主要是因为高温条件下活性炭表面 PO_4^{3-} 充当活性位点,促进镉的吸附。当剂料质量比为 1.0,活化温度为 700 ℃时,制备出的活性炭对镉的吸附性能最好,其最大吸附量可达 $38.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远远高于商业活性炭。镉的吸附量随着溶液初始浓度的增加而增大,吸附等温线符合 Langmuir 方程。溶液 pH 和活性炭表面化学性质是决定镉吸附量大小的决定性因素,当溶液 pH 在 2~4 时,各活性炭对镉的吸附能力随 pH 的增加而增加。本文为含镉废水的处理提供了一种低价高效的方法。

关键词:活性炭;互花米草厌氧发酵渣;含镉废水;吸附等温线;pH

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)12-2383-07

The Treatment of Cadmium-contained Wastewater Using Activated Carbon Prepared from Anaerobic Digested Residue of *S.alterniflora*

WANG Zheng-fang¹, ZHENG Zheng², LUO Xing-zhang¹, ZHANG Ji-biao¹, NIE Er¹, PU Jun-mei¹, LI Kun-quan²

(1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2.Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: This study was aimed to remove cadmium ions from aqueous solutions by adsorption. Studies on the adsorption of cadmium ions by different activated carbons with different physical and chemical properties were reviewed and the adsorption mechanism, influence factors, favorable activation conditions, etc, discussed in this paper. As adsorbent, activated carbons were obtained from anaerobic digested residue of *S.alterniflora* by phosphoric acid activation using different activation conditions: various activation temperatures (400~700 ℃) and different acid/precursor impregnation ratios (0.5~3.0). Adsorption isotherms of cadmium ions were determined from solutions with different initial concentrate. Uptake of cadmium was found to be dependent on the preparation and activation procedure. This uptake increased as function of activation temperature for the H_3PO_4 activated carbons which could be attributed to the presence of some PO_4^{3-} that may act as active centers contribute in cadmium adsorption. The results showed that an impregnation ratio and an activation temperature around 1 g $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ anaerobic digested residue of *S.alterniflora* and 700 ℃, respectively, were recommended as the best combination of operating conditions to prepare activated carbons for cadmium adsorption. The maximum adsorption capacity reached $38.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was superior to the ordinary commercial activated carbon on the market. The adsorption capacity of the investigated carbons increased with initial concentrate of solutions. The results revealed that obtained isotherms exhibited the model fitting according to Langmuir equation. The pH of solution and the surface chemistry of the carbons were found to play a decisive role in the uptake of cadmium ions from aqueous solutions rather than the carbon texture characteristics. It indicated that the investigated carbons removed appreciable amounts of cadmium ions which increased by increasing pH of solutions from 2 to 4. The data obtained provides a cost-effective technique in designing a treatment for cadmium-contained wastewater.

Keywords: activated carbon; anaerobic digested residue of *S.alterniflora*; cadmium-contained wastewater; isotherms; pH

收稿日期:2010-06-21

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项课题(2008ZX07101-004)

作者简介:王正芳(1987—),女,山西大同人,硕士研究生,主要从事材料的制备及水体污染控制方面的研究。E-mail:wzhf19870530@163.com

通讯作者:郑 正 E-mail:zzhenghj@fudan.edu.cn

金属镉被认为是对环境影响最大的重金属之一,其高毒性和环境法律的新要求促进了含镉废水处理工艺的发展。含镉废水的处理方法较多,镉含量及镉存在形态不同,采用的处理方法不同。

目前常用的方法主要有^[1-4]有化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜分离法、生物法等。化学沉淀法是处理含镉废水的主要方法,通过调节废水 pH,促使大部分镉离子沉淀,适合浓度较高的含镉废水的处理。沉淀法虽能去除废水中大部分的镉离子,但镉却不能回收利用,沉渣还可能造成二次污染。离子交换法可回收废水中的镉,适合于低浓度含镉废水的处理,但是树脂价格较高,且易受污染或氧化失效,再生频繁,处理成本较高。膜分离法具有去除率高,能回收废水中的镉盐,工艺简单等优点,但其投资较高,膜孔易堵塞。生物法主要是利用藻类、细菌等微生物来处理较低浓度的含镉废水,依靠微生物将重金属离子吸附到表面,然后通过细胞膜将其运输到体内积累,从而达到去除重金属的效果,但是生物法处理含镉废水对于微生物的种类及数量要求较高,应用并不广泛。

吸附法是利用多孔性的固体物质,使水中的一种或多种物质被吸附在固体表面而除去的方法。可用于处理含镉废水的吸附剂有:活性炭、沸石、硅藻土、壳聚糖等。活性炭因其巨大的比表面积、较高的孔隙结构及丰富的表面官能团,对重金属离子吸附速率快、容量大而得到广泛使用。Ahmad Jusoh 等^[5]考察了以椰壳制备的颗粒活性炭对含镉废水的吸附性能,实验表明该活性炭对 20.54 mg·L⁻¹ 的含镉废水去除率可达 99.52%;Aljundi 等^[6]以橄榄壳为原料,CO₂ 活化法 700 ℃条件下制备的活性炭对镉的吸附量可达 21 mg·g⁻¹。

互花米草原产美国东南部海岸,近 20 年来将我国沿海的许多淤泥质沙滩从不毛之地变为海滩绿地,在我国海堤保护及陆地围垦等方面做出了巨大的贡献,但其快速扩张也引起了一系列的生态和环境问题,如绞杀土著物种、侵占航道、危害贝类养殖等。本课题组对互花米草的资源化(主要是发酵方面)做了很多研究,实验过程中产生较多的互花米草厌氧发酵渣废弃物。发酵渣的研究与应用目前主要用于肥料、造纸及饲料等方面,本文从固体废弃物的资源化再利用以及活性炭制备原料的开发角度出发,尝试用互花米草厌氧发酵渣为原料制备活性炭,探索其物化性质以及对污染物的吸附性能。到目前为止,以互花米草厌氧发酵渣为原料制备活性炭,用来处理含镉废水的研究还鲜见报道。

本文利用互花米草厌氧发酵渣活性炭处理含镉废水,考察了不同剂料质量比和活化温度制备条件下所得到的活性炭对镉的吸附性能,研究了溶液 pH、活性炭制备条件、活性炭表面物理性质、化学性质对吸附的影响,得出处理效果好的活性炭的最佳制备条件,为以互花米草厌氧发酵渣活性炭为吸附剂处理含镉废水的研究与应用提供了基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器

实验所用互花米草厌氧发酵渣活性炭为文献[7]中以磷酸为活化剂,在不同活化温度(400~700 ℃)和剂料质量比(活化剂磷酸质量/原料互花米草厌氧发酵渣质量=0.5~3.0)条件下所制备出的活性炭成品,其中互花米草厌氧发酵渣经互花米草茎秆在 35 ℃、60 d 下厌氧发酵所得。将烧制的成品活性炭进行标记,用以区分各不同的活性炭。按照活化剂类别、活化剂与原料的剂料质量比、活化温度的排列顺序进行标记,标记方法如下:磷酸(H₃PO₄)活化以 P 表示,在活化剂后面紧跟数字表示剂料质量比与活化温度,剂料质量比为 1.0 以数字 1 表示,活化温度 500 ℃以数字 500 表示。如以磷酸为活化剂,在剂料质量比为 1.0,活化温度 500 ℃下制备的活性炭标记为 P-1-500。不同条件下制备的活性炭标记如下:P-1-400,P-0.5-500,P-1-500,P-2-500,P-3-500,P-1-600,P-1-700。其主要性质参数见表 1,以上活性炭均过 200 目筛。

表 1 活性炭主要性质参数
Table 1 Characteristics of activated carbons

厌氧发酵渣活性炭	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔容/cm ³ ·g ⁻¹	得率/%
P-1-400	863.46	0.45	49.65
P-0.5-500	501.67	0.26	50.65
P-1-500	1 033.77	0.56	54.65
P-2-500	1 152.96	0.85	47.25
P-3-500	749.93	0.56	56.25
P-1-600	933.08	0.54	51.85
P-1-700	921.14	0.49	50.40

注:表 1 中数据引自文献[7]。

实验所用 Cd(NO₃)₂(1 000 mg·L⁻¹)、HNO₃(质量分数 65%)、NaOH(质量分数 96%)购自南京化学试剂有限公司,均为分析纯。商业活性炭购自南京中東化玻璃仪器有限公司。

实验所用仪器:电子天平(北京赛多利斯天平有

限公司)、PHS-2C 型 pH 计(上海康仪仪器有限公司)、THZ-C 恒温振荡器(江苏省太仓市光明实验分析仪器厂)、电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司)、DF-II 集热式磁力加热搅拌器(江苏金坛医疗仪器厂)、SOLAAR M6 原子吸收光谱仪(美国 Thermo 公司)。

1.2 含镉废水的配制

将 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 标准液,用去离子水稀释得到所需浓度的水样,采用浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液或 NaOH 溶液调节水样 pH 值。

1.3 实验方法

1.3.1 静态吸附实验

吸附实验采用静态吸附法。分别取 100 mL 浓度为 $5\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以镉计)的含镉废水($\text{pH}=6.15$)和 0.1 g 活性炭放入 250 mL 锥形瓶中,于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 24 h ,待吸附平衡后,取样过滤,测定水样中镉的浓度,通过吸附前后镉的浓度变化,确定活性炭对镉的吸附量以及去除率。

活性炭的平衡吸附量: $q_e = V(C_0 - C_e)/W$

水样中镉的去除率: $\eta = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\%$

式中: C_0 和 C_e 分别为水样中镉初始浓度和吸附平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为水样体积, L ; W 为活性炭的质量, g 。

1.3.2 水样 pH 值对吸附的影响

取 100 mL 含镉废水放入 250 mL 磨口锥形瓶内,采用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HNO_3 调节水样 pH 值,使水样初始 pH 值为 $2\sim 10$ 。称取 0.1 g 活性炭分别投入上述瓶内,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h 至吸附平衡,取样过滤,测定水样中镉的浓度,通过吸附前后镉的浓度变化,确定活性炭的吸附量。

1.3.3 分析方法

镉的浓度利用原子吸收法测定,原子吸收仪器的型号为 SOLAAR M6,测定时取稀释后的含镉废水 10 mL ,加入 $0.1\text{ mL } 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液。

2 结果与分析

2.1 不同条件下制备的活性炭对含镉废水的处理效果

本实验选择活化温度($400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$)与剂料质量比($0.5\sim 3.0$)两个因素制备活性炭。由表 1 可见,在相同剂料质量比、不同活化温度($400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$)条件下所制备的活性炭比表面积为 $863.46\sim 1\,033.77\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时所制备的活性炭比表面积最大,为 $1\,033.77\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。活性炭比表面积大小通常作为吸附性能的一个重要指标,故选择比表面积最大的活化温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$

进行实验,以得到同一活化温度条件下,剂料质量比的不同对活性炭吸附性能的影响差异。

图 1 为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时,活化温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,不同剂料质量比条件下所制取的活性炭对镉的吸附等温线。从图中可以看出,剂料质量比的不同对活性炭吸附性能有较大的影响。以互花米草厌氧发酵渣为原料制备的活性炭对镉的吸附在剂料质量比为 1.0 时,效果最佳。P-2-500、P-0.5-500 吸附效果次之,P-3-500 最差。图 2 为相应的去除率曲线,可以看出,随着镉初始浓度的增大,去除率曲线呈下降趋势,P-1-500、P-2-500 对低浓度含镉废水的处理效果较好,在初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,对镉的去除率可达 90% 左右;P-0.5-500、P-3-500 去除效果较差,最大去除率为 $50\%\sim 60\%$ 。

在剂料质量比为 1.0 ,不同活化温度条件下所制取的活性炭对镉的吸附等温线如图 3 所示。从图中可以看出,随着活化温度的升高,活性炭对镉的吸附量显著增大。活化温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时制备的活性炭对镉的

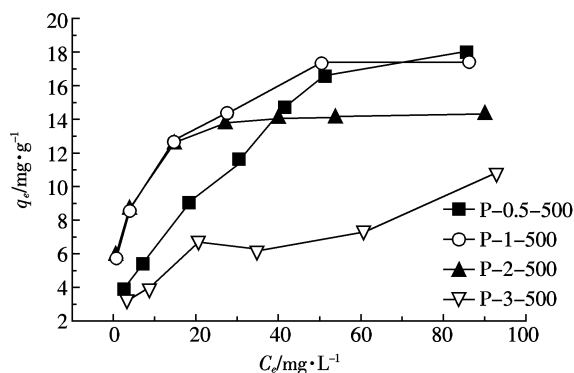


图 1 不同剂料质量比条件下活性炭的镉吸附等温线($25\text{ }^\circ\text{C}$)
Figure 1 Adsorption isotherms of Cd on activated carbons obtained at different impregnation ratios($25\text{ }^\circ\text{C}$)

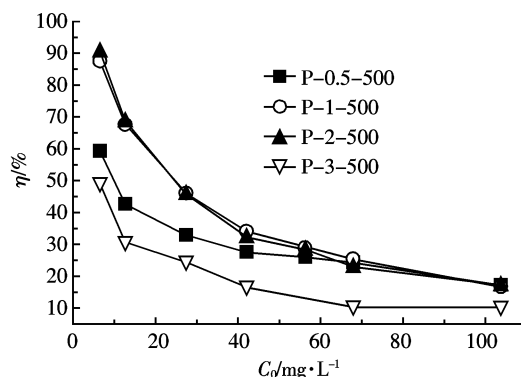


图 2 不同剂料质量比条件下活性炭的镉去除率曲线($25\text{ }^\circ\text{C}$)
Figure 2 Removal rates of Cd on activated carbons obtained at different impregnation ratios($25\text{ }^\circ\text{C}$)

Langmuir 最大吸附量仅为 $9.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 当活化温度升高至 700°C 时, 活性炭对镉的 Langmuir 最大吸附量增至 $38.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 4 为相应的去除率曲线, 可以看出, P-1-700 处理效果明显, 适合于 $5 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含镉废水的处理, 处理效率均为 90% 以上, 特别是当初始浓度较低时, 去除率可达 96% 以上。P-1-600 适合于低浓度含镉废水的处理, 当初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, 对镉的去除率可达到 90%。当活化温度较低时所制备的活性炭对镉的吸附性能较差, P-1-400 低浓度条件下最大去除率仅为 51.26%。

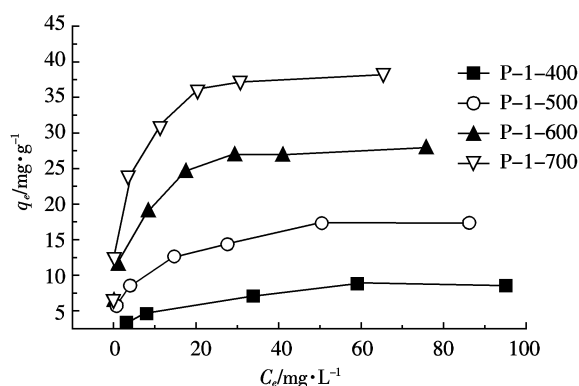


图 3 不同活化温度条件下活性炭的镉吸附等温线(25 °C)

Figure 3 Adsorption isotherms of Cd on activated carbons obtained at different activation temperatures(25 °C)

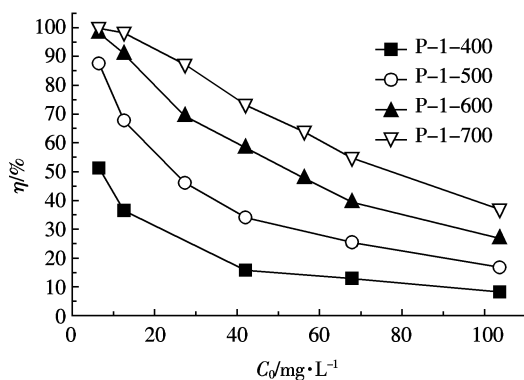


图 4 不同活化温度条件下活性炭的镉去除率曲线(25 °C)

Figure 4 Removal rates of Cd on activated carbons obtained at different activation temperatures(25 °C)

2.2 平衡吸附等温线

通常吸附等温线可以描述吸附质和吸附剂之间的相互作用, 反映不同平衡浓度下吸附剂的吸附量。目前已有多种吸附模型, 本研究采用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型对以上实验数据进行拟合。

2.2.1 Langmuir 等温线

Langmuir 吸附等温式理论的建立基于以下假定: ①吸附剂表面是均匀的, 各吸附中心能量相同; ②吸附质分子间互不作用; ③一个分子只占据一个吸附中心, 吸附是单分子层吸附; ④一定条件下, 吸附与脱附可建立动态平衡。其等温方程式如下所示:

$$q_e = b q_m C_e / (1 + b C_e)$$

式中: q_e 为吸附质在吸附剂上的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为溶液中的吸附质平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_m 和 b 分别为与最大吸附量和吸附能量相关的 Langmuir 常数。

2.2.2 Freundlich 等温线

Freundlich 通过大量的实验数据, 总结出如下经验吸附等温式:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

式中: q_e 为吸附质在吸附剂上的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为溶液中的吸附质平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_F 为异均相吸附剂的 Freundlich 常数; n 与吸附推动力大小及吸附位的能量分布有关。

2.2.3 D-R 等温线

D-R (Dubinin-Radushkevich) 等温吸附方程常用于判定吸附过程是化学吸附还是物理吸附, 其方程为:

$$\ln q_e = \ln q_m - k \varepsilon^2$$

式中: q_m 为金属的理论饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k 为表征吸附自由能的吸附常数, $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$; ε 为 Polanyi 吸附势。

ε 值的计算公式为: $\varepsilon = RT \ln[1 + (1/C_e)]$

可用 k 计算吸附能 ($E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 其公式为:

$$E = (2k)^{-0.5}$$

可用 E 的大小判断吸附过程是物理吸附还是离子交换吸附; E 在 $8 \sim 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 吸附过程为离子交换; E 小于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附过程为物理吸附。

用 Oringe 软件对各实验值进行拟合, 各模型求得的吸附平衡等温线参数如表 2 所示, 拟合曲线如图 5 所示。

从表中可以看出, 用来描述互花米草厌氧发酵渣活性炭对镉等温吸附过程的 3 种等温吸附模型, 其中 Langmuir 模型拟合的相关系数较好, $R^2 > 0.96$ 。另外, 从数据中可以发现, 随着制备活性炭所用活化温度的升高, 3 种等温吸附模型得到的饱和吸附量也随之增大, 与实验现象一致。

Freundlich 方程拟合结果中, n 均大于 1, 表明镉在活性炭上的吸附是优惠吸附。 K_F 和 n 与温度呈正相关, 表明吸附强度随着活化温度的升高而升高, 与

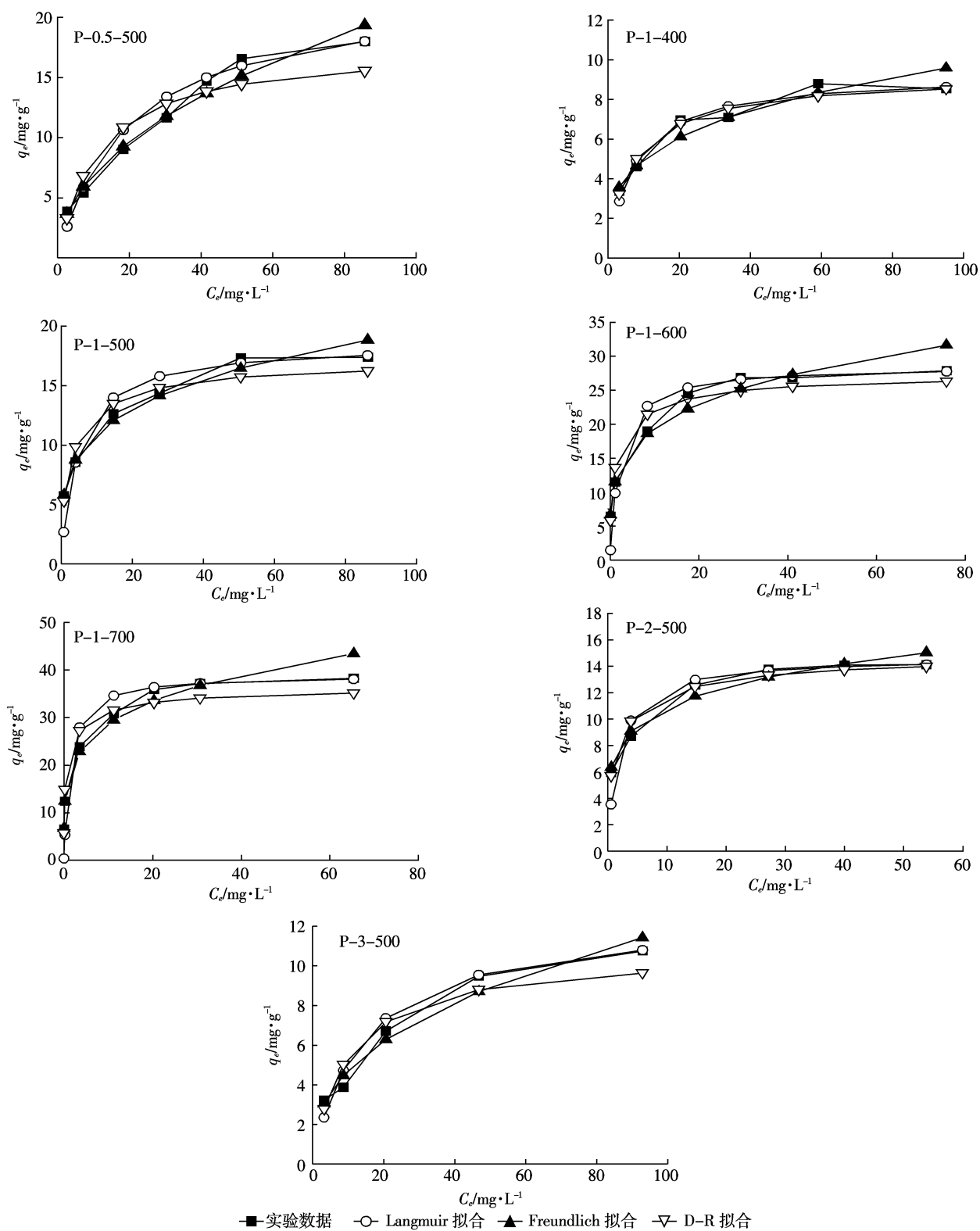


图 5 活性炭对镉的吸附等温线比较

Figure 5 Comparison of different isotherm models for Cd adsorption on activated carbons

实验现象一致。

依照 D-R 等温吸附模型, 若吸附能为 $8\sim 16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 则吸附过程为离子交换; 当吸附能小于 8

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 吸附过程为物理吸附^[8]。从表中数据可以推断, P-1-500、P-2-500、P-1-600、P-1-700 吸附过程主要为离子交换; P-1-400、P-0.5-500、P-3-500 吸

表 2 吸附平衡等温线参数(25 ℃)
Table 2 Isotherms fitting parameters(25 ℃)

互花米草厌氧发酵渣 活性炭	Langmuir			Freundlich			D-R			
	q_m	b	R^2	K_F	n	R^2	q_m	k	E	R^2
P-1-400	9.28	0.14	0.993 7	2.54	3.43	0.936 7	8.95	0.012 9	6.22	0.968 1
P-0.5-500	22.22	0.05	0.961 7	2.30	2.09	0.981 7	16.86	0.018 7	5.17	0.902 3
P-1-500	18.52	0.21	0.994 4	6.13	3.97	0.984 5	16.78	0.007 7	8.07	0.940 9
P-2-500	14.64	0.53	0.998 8	7.00	5.22	0.899 3	14.61	0.005 6	9.43	0.961 8
P-3-500	12.45	0.07	0.986 3	1.89	2.52	0.954 9	10.29	0.016 9	5.44	0.870 5
P-1-600	28.57	0.46	0.997 7	11.16	4.15	0.979 6	27.04	0.005 3	9.76	0.957 5
P-1-700	38.91	0.72	0.997 9	17.30	4.54	0.988 8	35.98	0.003 7	11.69	0.961 2

附过程主要为物理吸附。

2.3 水样 pH 值对吸附的影响

图 6、7 为不同 pH 值条件下,不同活性炭对镉的吸附曲线。由于 pH>10 时水样出现了大量白色沉淀,故 pH>10 不作考虑。由图可见,当 pH 在 2~4 时,各活性炭对镉的吸附能力随 pH 的增加而增加,当 pH>4 时,吸附曲线趋于平稳,与 Srivastava 等的研究结果一

致^[9]。当水样 pH 为 2 时,活性炭对镉的吸附量最小,利于镉去除的水样最佳 pH 值为 4~8。

3 讨论

不同剂料质量比及活化温度条件下制备出的活性炭对镉的吸附性能差异较大,活化温度为 700 ℃,剂料质量比为 1.0 条件下制备出的活性炭对镉吸附效果最好,Langmuir 最大吸附量可达 38.91 mg·g⁻¹;吸附量最低的是 P-1-400,仅为 9.28 mg·g⁻¹。一般吸附量的显著差异主要归因于活性炭的物理性质(比表面积、孔容等)及化学性质(表面官能团等)的不同^[10]。本研究中,互花米草厌氧发酵渣活性炭 P-1-500、P-2-500 两种活性炭的比表面积分别为 1 033.77、1 152.96 m²·g⁻¹,均比 P-1-700(921.14 m²·g⁻¹)高,但它们对镉的吸附量却比后者低 45%以上。同样的,孔容大小为 0.85 cm³·g⁻¹ 的活性炭 P-2-500 对镉的 Langmuir 最大吸附量为 14.64 mg·g⁻¹,低于 P-0.5-500(孔容仅为 0.26 cm³·g⁻¹)的 22.22 mg·g⁻¹。这说明比表面积及孔容大的活性炭材料对镉的吸附能力不一定强,活性炭的物理性质不是决定镉吸附量大小的决定性因素,所以,可以推断活性炭对镉的吸附主要是由于其化学性质——表面官能团的作用。随着活化温度从 400 ℃到 700 ℃逐渐升高,活性炭对镉的吸附量逐渐增大。可能的原因是,磷酸法制备的活性炭高温条件下活性炭表面 PO₄³⁻充当活性位点,促进镉的吸附^[11]。

随着含镉废水初始浓度的增大,去除率逐渐降低,主要的原因是溶液浓度较低时,活性炭表面活性位点较多,镉的吸附较容易,去除率相对较高。随着初始浓度的增大,活性炭表面活性位点减少,导致镉的吸附量降低,去除率降低^[12]。互花米草厌氧发酵渣活性炭较适合低浓度含镉废水的处理。

从吸附等温线拟合结果可以看出,互花米草厌

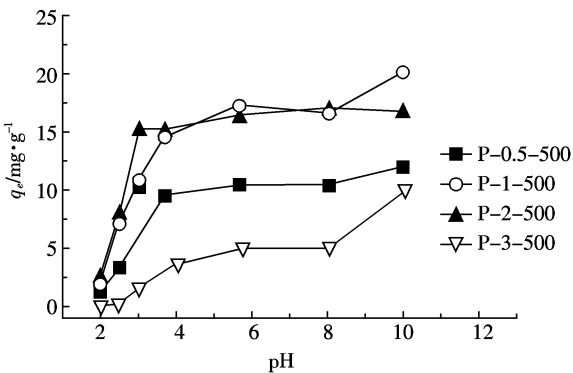


图 6 pH 值对不同剂料质量比条件下活性炭吸附镉的影响
Figure 6 Effects of pH value on Cd adsorption of activated carbons obtained at different impregnation ratios

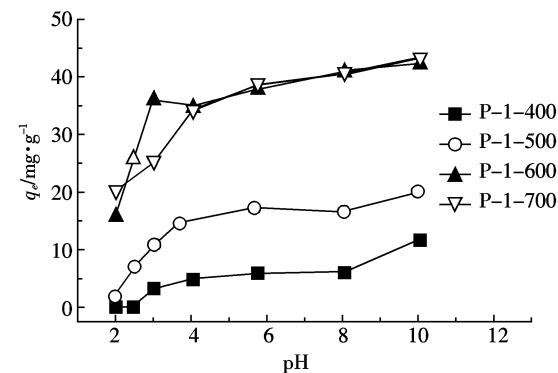


图 7 pH 值对不同活化温度条件下活性炭吸附镉的影响
Figure 7 Effects of pH value on Cd adsorption of activated carbons obtained at different activation temperatures

氧发酵渣所制备的活性炭对镉的吸附与 Langmuir 方程线性相关性较好,相关系数 $R^2 > 0.96$ 。另外,D-R 拟合结果也揭示出活性炭对镉的吸附作用不仅仅是离子交换作用,还可能存在静电引力、表面络合以及物理吸附等作用,所以很难用简单的宏观吸附模型来描述整个吸附情况,详细机理将进一步研究探索。

溶液 pH 值是影响吸附效果的重要因素,在较低 pH 条件下,活性炭对镉的吸附性能较差,主要是因为 pH 值较低时,溶液中过多的水合氢离子(H_3O^+)与 Cd^{2+} 竞争,消耗了活性炭表面活性官能团,如 $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ 等,导致吸附量不高;随着 pH 值的升高,与活性炭表面官能团结合的 H_3O^+ 发生离解,使得大量的活性位点暴露在活性炭表面,镉将占据这些活性位点而被有效地吸附,吸附量逐渐增加^[13]。但是随着 pH 值继续增大,沉淀作用起主导作用。实验结果显示,活性炭处理含镉废水的最佳 pH 值范围为 4~8。

4 结论

(1) 剂料质量比和活化温度是影响活性炭对镉吸附性能的两个重要条件,吸附性能最好的活性炭的制备条件为:剂料质量比为 1.0,活化温度为 700 °C,该活性炭对镉的 Langmuir 最大吸附量可达 $38.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远远高于商业活性炭(饱和吸附量低于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。因此,所制备的互花米草厌氧发酵渣活性炭有望成为一种低价高效的吸附材料,在含镉废水处理中具有潜在的应用前景。

(2) 活性炭对镉的吸附与活性炭的物理、化学性质有关,起决定作用的是其化学性质,主要是活性炭表面官能团以及活性位点的作用。吸附机理主要有离子交换作用,也有静电引力、表面络合以及物理吸附等作用,详细机理将进一步研究探索。

(3) 镉在活性炭上的吸附较符合 Langmuir 方程,吸附过程为优惠吸附。

(4) 活性炭对重金属镉的吸附效果受溶液 pH 值的影响,当溶液 pH 在 2~4 时,各活性炭对镉的吸附能力随 pH 的增加而增加;当 $\text{pH} > 4$ 时,吸附曲线趋于平稳。活性炭处理含镉废水的最佳 pH 值范围为 4~8。

参考文献:

[1] 邱廷省,成先雄,郝志伟,等.含镉废水处理技术现状及发展[J].四川有色金属,2002(4):38-41.

- QIU Ting-sheng, CHENG Xian-xiong, HAO Zhi-wei, et al. Present situation and development for wastewater containing cadmium treatment technology[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2002(4):38-41.
- [2] 王 璞, 闵小波, 柴立元. 含镉废水处理现状及其生物处理技术的进展[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(8):14-17.
- WANG Pu, MIN Xiao-bo, CHAI Li-yuan. The status of treatment technology on wastewater containing cadmium and the development of its bio-treatment technology[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2006, 32(8):14-17.
- [3] 张剑如, 叶金武, 徐立宏. 含镉废水处理研究进展 [J]. 广东化工, 2007, 34(2):28-30.
- ZHANG Jian-ru, YE Jin-wu, XU Li-hong. Progress of the research on the treatment of cadmium-contained wastewater[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2007, 34(2):28-30.
- [4] 曾江萍, 汪模辉. 含镉废水处理现状及研究进展 [J]. 内蒙古石油化工, 2007, 33(11):5-7.
- ZENG Jiang-ping, WANG Mo-hui. The status and development of treatment technology on wastewater containing cadmium[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2007, 33(11):5-7.
- [5] Jusoh A, Shiungb L S, Ali N, et al. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead[J]. *Desalination*, 2007, 206(1-3):9-16.
- [6] Aljundi I H, Jarrah N. A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2008, 81(1):33-36.
- [7] 王正芳, 郑 正, 罗兴章, 等. 互花米草厌氧发酵渣活性炭的制备、表征及吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7):1374-1381.
- WANG Zheng-fang, ZHENG Zheng, LUO Xing-zhang, et al. Preparation, characterization and absorption capability of activated carbon from anaerobic digested residue of *S. alterniflora*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(7):1374-1381.
- [8] Kilislioglu A, Bilgin B. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118Hresin[J]. *Appl Radiat Isotopes*, 2003, 50:155.
- [9] Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. study of sorption behaviour through characterization and kinetics[J]. *Chem Eng Process*, 2008, 47:1269-1280.
- [10] Swiatkowski A, Pakula M, Biniak S, et al. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions[J]. *Carbon*, 2004, 42(15):3057-3069.
- [11] El-Hendawy A A. The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions via effective adsorbents from low-cost biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1-3):260-267.
- [12] Wang F Y, Wang H, Ma J W. Adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3):300-306.
- [13] Unlu N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2):272-280.