

Cu²⁺改性秸秆活性炭的制备及其去除废水中As(Ⅲ)的研究

陈丽萍, 斯钦达来

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

摘要:以向日葵秸秆为原料,先经磷酸活化法制得活性炭,然后采用浸渍法制备载铜活性炭,研究Cu²⁺改性活性炭(Cu-AC)对水溶液中As(Ⅲ)的吸附等温线,并分析了吸附剂的投加量、pH、As(Ⅲ)的初始浓度和温度对Cu-AC去除As(Ⅲ)的影响。结果表明,当吸附剂的投加质量浓度为4 g·L⁻¹、pH为12.0、温度为30℃时Cu-AC对As(Ⅲ)的去除率可达99.95%。Langmuir方程能更好地描述As(Ⅲ)在Cu-AC上的等温吸附特征,静态吸附容量为64.105 mg·g⁻¹;吸附焓变 $\Delta H > 0$ 且大于42 kJ·mol⁻¹,说明吸附过程为吸热的化学吸附;吸附自由能 $\Delta G < 0$,说明吸附为自发的反应;吸附熵变 $\Delta S > 0$,说明As(Ⅲ)在Cu-AC和水溶液的固-液界面运动的随意性增强。

关键词:As(Ⅲ);向日葵秸秆;Cu²⁺改性活性炭;吸附;热力学

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)09-1823-05 doi:10.11654/jaes.2014.09.021

Preparation of Cu²⁺-Modified Straw Activated Carbon and Its Use for Removal of As(Ⅲ) from Wastewater

CHEN Li-ping, Siqindalai

(College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: Sunflower straw is agricultural waste. Here we used it to produce Cu²⁺-modified activated carbon after modification by phosphoric acid and copper employing impregnation method, and then employed the activated carbon to examine adsorption isotherm of As(Ⅲ) in a batch reactor. The effects of reaction time, adsorbent doses, initial concentrations of adsorbent, pH, and temperature on As(Ⅲ) adsorption by the activated carbon were evaluated. The adsorbent at 4 g·L⁻¹ was efficient, and removed As(Ⅲ) up to 99.95% at a pH of 12.0 at 30℃. The adsorption data fitted reasonably well to the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity was 64.105 mg·g⁻¹. Positive values of adsorption enthalpy $\Delta H > 42$ kJ·mol⁻¹ indicated that the adsorption process is endothermic and chemical adsorption in nature. Negative changes in free energy (ΔG) showed that the adsorption is a spontaneous process. Positive values of ΔS suggested increased randomness at the solid-solution interface during the adsorption of As(Ⅲ) from aqueous solution by Cu²⁺-modified activated carbon.

Keywords: As(Ⅲ); sunflower straw; copper impregnated activated carbon; adsorption; thermodynamics

砷是严重威胁人类健康的剧毒元素之一,近年来,随着现代工业的发展,其对环境的破坏越来越严重,砷的污染来自金属冶炼、石油精制、杀虫剂、除草剂、化肥、玻璃、陶瓷等行业排放的废水,砷的毒性强弱因其氧化态的不同而不同,As(Ⅲ)比As(V)具有更强的毒性。长期接触和饮用高砷水可导致皮肤癌

变、肺脏功能衰竭及其他多种疾病。鉴于此,世界卫生组织(WHO)确定了饮用水中砷的标准限值为0.01 mg·L⁻¹。地下水是饮用水的重要来源,地下水的砷污染问题已经备受关注,我国的台湾、新疆、内蒙古局部地区地下水砷含量严重超标^[2]。当前常用的除砷技术主要包括石灰沉淀法、离子交换法、生物处理法和膜过滤法等^[3]。吸附法除As(Ⅲ)采用了多种材料,如活性炭^[4]、氧化铝^[5]、氢氧化铁浸渍硅胶^[6]、氢氧化铁和酒石酸浸渍活性炭^[7],活性炭作为一种具有显著吸附性能、巨大比表面积、发达孔隙结构和稳定化学性质的

收稿日期:2014-01-06

基金项目:内蒙古自然科学基金(2010MS0217)

作者简介:陈丽萍(1965—),女(汉族),内蒙古呼和浩特人,副教授,硕士生,研究方向为废水处理。E-mail:clp@imnu.edu.cn

吸附材料广泛应用于给水处理当中。但直接采用活性炭吸附除 As(Ⅲ)的效果并不明显^[8]。用化学法处理活性炭可提高其对砷的吸附容量,Rajaković等^[9]制备了负载 Ag⁺、Cu²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺的活性炭,研究表明负载 Cu²⁺的活性炭对 As(Ⅲ)的去除效果优于负载其他 4 种离子,吸附量的增加与离子吸附和交换有关。这些研究多采用商用活性炭作为除砷材料,但商业活性炭成本太高不适宜推广,因此有必要寻找低成本易获得的活性炭制备原料用于规模生产。

向日葵秸秆是我国一种废弃量大的农业废弃物,仅内蒙古河套平原年种植向日葵就达 1720 km²,每年副产向日葵秸秆约 100 万 t,因为其秸秆内部呈海绵状,存在天然孔隙,所以以其为活性炭制备原料相对其他材料具有比表面大、孔隙发达、吸附性能好等特性。本文以低成本的农业副产物向日葵秸秆为原料,以磷酸为活化剂制成秸秆活性炭,先用活性炭负载溶液中的 Cu²⁺,然后用载铜活性炭去除溶液中的 As(Ⅲ),研究吸附的适宜条件,解决废水中 As(Ⅲ)的污染问题,为以向日葵秸秆为原料制备活性炭的研究与应用提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 Cu²⁺改性秸秆活性炭的制备

将向日葵秸秆洗净、烘干、粉碎制成秸秆粉。按照向日葵秸秆粉:磷酸=1:1.8(W/W)的浸渍比将样品浸渍在磷酸($\rho=1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)溶液中 12 h,然后放入烘箱中在 150 °C 下活化 24 h,取出用去离子水清洗至水的 pH 为 7 左右,105 °C 干燥、研碎、过筛,制得秸秆活性炭(AC);取 10 g AC 加入到 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ Cu²⁺溶液,在 pH 为 7.0、温度为 30 °C 的振荡器中振荡 24 h;取出用蒸馏水清洗至活性炭为中性,烘干后过 100 目筛,即得 Cu²⁺改性活性炭(Cu-AC)。

1.2 Cu²⁺改性秸秆活性炭对溶液中 As(Ⅲ)的吸附

准确称取一定量的 Cu-AC 吸附剂置于 50 mL 具塞锥形瓶中,然后加入 50 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 As(Ⅲ)溶液(其储备液由碱溶解 As₂O₃ 制得),置于恒温振荡器上,150 r·min⁻¹ 振荡 24 h,待振荡结束后,过滤,做 3 个平行样,取其平均值。空白实验为不加 Cu-AC,其他操作相同,结果表明 As(Ⅲ)总量的变化 < 1%,可忽略操作过程的影响。采用原子吸收分光光度法测定上清液中 As(Ⅲ)的浓度,由下式计算平衡吸附量和去除率:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

$$\eta = \frac{(c_0 - c_e) \times 100\%}{c_0}$$

式中: c_0 为原液中 As(Ⅲ)的浓度,mg·L⁻¹; c_e 为吸附平衡后 As(Ⅲ)的浓度,mg·L⁻¹; V 为加入溶液的体积,L; m 为吸附剂的质量,g; q_e 为平衡吸附量,mg·g⁻¹; η 为去除率,%。

1.3 测试方法

Cu²⁺和 As(Ⅲ)溶液的浓度由原子吸收分光光度法测定(原子吸收分光光度计,日本日立公司)。

2 结果与分析

2.1 活性炭改性前后去除 As(Ⅲ)性能的比较

在温度为 30 °C,As(Ⅲ)初始浓度为 50 mg·L⁻¹,振荡时间为 24 h,pH 为 12 的条件下,考察向日葵秸秆粉末(SS)、吸附剂 Cu-AC 和 AC 用量对 As(Ⅲ)去除率的影响,结果见图 1。

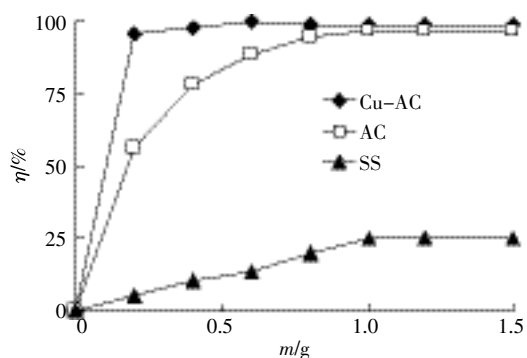


图 1 SS、Cu-AC 和 AC 的投加量对 As(Ⅲ)去除率的影响

Figure 1 Removal rates of As(Ⅲ) from aqueous solution by sunflower straw powder(SS), ss-derived activated carbon(AC) and Cu-modified AC(Cu-AC)

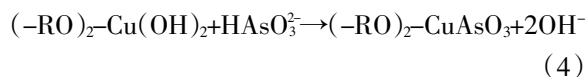
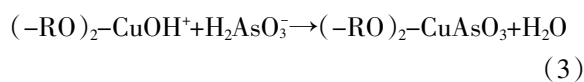
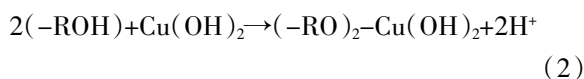
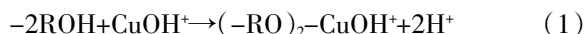
从图 1 可看出,Cu-AC 和 AC 对 As(Ⅲ)的去除率比 SS 明显提高。随着吸附剂 SS、Cu-AC 和 AC 用量的增加,As(Ⅲ)去除率迅速增大。当 Cu-AC 投加量增加到 0.2 g 时,As(Ⅲ)的去除率达到最大值 99.95%,说明在浓度为 50 mg·L⁻¹ 条件下,出水 As(Ⅲ)的质量浓度为 0.025 mg·L⁻¹,低于国家排放标准限值(0.050 mg·L⁻¹),可以排放。吸附剂 AC 的投加量增加到 1.0 g,去除率最大为 97.07%。这说明通过 Cu²⁺改性之后,活性炭的吸附位点增加,由其比表面积数据可知,Cu-AC 的比表面积(2054 m²·g⁻¹)比常规活性炭(1100 m²·g⁻¹)提高 1.86 倍,所以具有优良的吸附性能。考虑经济方面的

影响,选取 Cu-AC 投加浓度为 4 g·L⁻¹。

2.2 pH 对 Cu-AC 吸附 As(Ⅲ)的影响

Cu-AC 吸附剂的投加浓度为 4 g·L⁻¹,As(Ⅲ)的初始浓度分别为 50 mg·L⁻¹ 和 100 mg·L⁻¹, 吸附温度为 30 ℃,反应时间为 24 h,考察 pH 对 As(Ⅲ)吸附量的影响,结果见图 2。

由图 2 可知,As(Ⅲ)的吸附量随溶液 pH 的增加而增大,pH 对溶液中 As(Ⅲ)的存在形态及吸附材料的电荷性质产生影响^[8]。pH 为 1~9 时,As(Ⅲ)主要的形态是中性分子 H₃AsO₃^[10],其不利于吸附在带电荷的表面上。pH 为 12 时,吸附量最大,初始浓度为 50 mg·L⁻¹ 和 100 mg·L⁻¹ 的 As(Ⅲ)溶液,平衡吸附量从 12.23 mg·g⁻¹ 增加到 24.03 mg·g⁻¹。可能的原因是在 pH 为 12 时,As(Ⅲ)的主要存在形态为 H₂AsO₃⁻ 和 HAsO₃²⁻^[4],这些组分与 Cu-AC 表面的 Cu²⁺ 发生化学反应生成 CuAsO₃^[11];同时制备 Cu-AC 时选取的 pH 为 7.0,在此 pH 条件下铜的主要存在形态为 CuOH⁺、Cu(OH)₂,这些组分与 AC 中含氧官能团配位羟基-OH 发生如式(1)、(2)的离子交换反应^[11],这样 H₂AsO₃⁻ 和 HAsO₃²⁻ 与 Cu-AC 表面的含氧官能团发生如式(3)和(4)的离子交换反应^[12],对 As(Ⅲ)吸附量产生正效应。pH 为 12.0 时不加 Cu-AC 的空白实验结果表明,Cu(OH)₂ 沉淀对浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 As(Ⅲ)溶液的吸附量为 1.05 mg·g⁻¹。因此,Cu-AC 对 As(Ⅲ)的吸附能力随 pH 升高而增大主要是离子交换作用增强所致,实际应用时可将水体调节在 pH 为 10.0。



2.3 吸附等温特征

2.3.1 吸附等温线

吸附剂 Cu-AC 的投加浓度为 4 g·L⁻¹,As(Ⅲ)初始浓度在 50~250 mg·L⁻¹ 的条件下,不同温度下的吸附等温线见图 3。随 As(Ⅲ)初始浓度的增大,平衡吸附量逐渐增大。温度越高,平衡吸附量越大,说明 Cu-AC 对 As(Ⅲ)的吸附是一个吸热过程,升高温度有利于吸附。这种吸附量的增加可能是由于温度升高使吸附剂的孔径增大,有利于 As(Ⅲ)向吸附剂的内表面扩散^[13]。

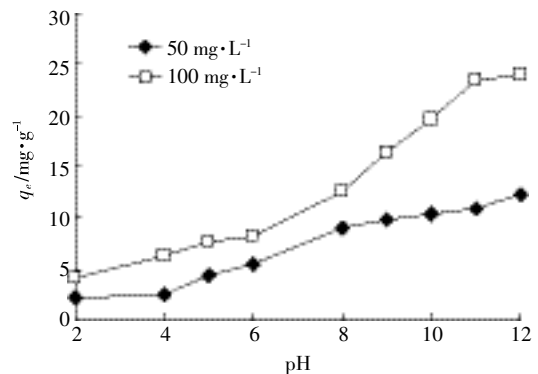


图 2 pH 对 Cu-AC 吸附 As(Ⅲ)的影响

Figure 2 Effect of pH on adsorption of As(Ⅲ) by Cu-AC

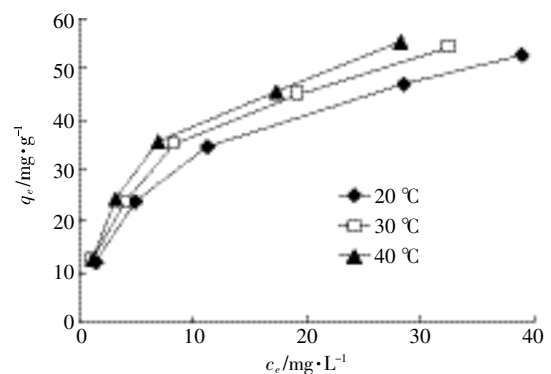


图 3 温度对 Cu-AC 吸附 As(Ⅲ)的影响

Figure 3 Effect of temperature on As(Ⅲ) adsorption by Cu-AC

2.3.2 吸附等温方程

等温条件下,固体吸附剂对溶液中溶质的吸附特征常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程来描述,相应的表达式分别为:

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m}$$

式中: q_m 为吸附剂最大吸附量,mg·g⁻¹; b 为 Langmuir 常数,L·mg⁻¹。 q_m 和 b 值可由 c_e/q_e 与 c_e 关系方程的斜率和截距算出。

$$\text{Freundlich 方程: } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$$

式中: K_F 为平衡吸附系数; n 为经验常数。一般认为, $1/n$ 介于 0.1~0.5 时吸附效果最好, $1/n$ 大于 2 时为难吸附,其值可由 $\ln q_e$ 与 $\ln c_e$ 直线方程的斜率和截距算出。

吸附等温线的拟合结果见表 1。从等温方程的相关系数 R^2 来分析,Langmuir 等温模型可以更好地描述 Cu-AC 对 As(Ⅲ)的等温吸附过程,说明吸附剂的表面是均匀的,被吸附的离子没有发生交互作用,为单层吸附^[14]。Langmuir 模型参数 $b \gg 1$,且随着温度的

表1 不同温度下的 Langmuir、Freundlich 等温方程拟合结果

Table 1 Parameters for Langmuir and Freundlich models at different temperatures

t/°C	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	R ²	q _m /mg·g ⁻¹	b/L·mol ⁻¹	R ²	K _f	1/n
20	0.990 6	58.823	7 245.902	0.978 5	11.129 5	0.429 0
30	0.979 7	62.500	13 982.8	0.986 0	12.720 3	0.434 8
40	0.991 9	64.105	31 132.4	0.975 1	13.122 1	0.452 1

升高而增大,说明 As(Ⅲ)可以牢固地吸附在 Cu-AC 表面上。随温度的升高,吸附剂 Cu-AC 对 As(Ⅲ)的吸附量逐渐增加,当温度从 20 °C 上升到 40 °C,对 As(Ⅲ)的最大吸附量由 58.823 mg·g⁻¹ 上升至 64.105 mg·g⁻¹。这说明,Cu-AC 对 As(Ⅲ)的吸附是吸热反应过程。相比已研究的材料,该吸附剂的最大吸附量大于负载铁锰氧化物的改性活性炭(32.37 mg·g⁻¹)^[15]、铁改性活性炭(32.37 mg·g⁻¹)^[2]、煤质活性炭(0.337 1 mg·g⁻¹)^[16]等,本实验所用的吸附材料对 As(Ⅲ)的吸附能力较好。

2.3.3 吸附热力学参数分析

由表 1 可知,Langmuir 模型参数 b 与温度有线性关系,因此本研究将参数 b 当作吸附平衡常数 K_c 用于计算 ΔG 。吉布斯自由能(ΔG)、焓(ΔH)和熵(ΔS)可通过以下公式计算:

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$$

计算结果如表 2 所示,在不同温度下, ΔG 均为负值,而且随温度的升高而减小,表明吸附过程为自发进行的,自发性随温度的升高而增加,整个过程中 ΔH 为正值,说明 Cu-AC 对 As(Ⅲ)的吸附为吸热反应,与“2.3.2”等温吸附实验结果一致。一般认为, $|\Delta H| < 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为物理吸附, $|\Delta H| > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为化学吸附^[17]。As(Ⅲ)在 Cu-AC 上的吸附以化学吸附为主,吸附主要是活性基团间的离子交换作用的结果。该吸附过程中熵值 ΔS 为正值,表明吸附了 As(Ⅲ)的 Cu-AC 表面结构发生变化,As(Ⅲ)在固-液

表2 吸附热力学参数

Table 2 Parameters of adsorption thermodynamics

t/°C	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R ²
20	-21.651 7	263.302 4		
30	-24.046 7	262.516 9	55.495 0	0.994 3
40	-26.923 2	263.320 0		

界面的无序性增加。

2.4 pH 对吸附剂中 Cu²⁺的流失率的影响

在 25 °C 下,称取 0.2 g 吸附剂 Cu-AC,加入 50 mL 蒸馏水振荡 24 h,静置后,在 pH 为 2.0~12.0 范围内研究 pH 对吸附剂中 Cu²⁺的流失率的影响。其变化规律如表 3 所示,随 pH 的增加,吸附剂中 Cu²⁺的流失率逐渐减小,最大值仅为 0.007 9%。这表明该吸附剂的稳定性好,从而保证了除砷效果的稳定性,且不会造成 Cu²⁺的二次污染。

表3 pH 值对吸附剂中 Cu²⁺流失率的影响Table 3 Effect of pH on outflow rates of Cu²⁺ on adsorbent

溶液 pH	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
Cu ²⁺ 的流失率/%	0.007 9	0.006 7	0.006 7	0.004 6	0.004 5	0.004 5

3 结论

(1)以秸秆活性炭为载体负载溶液中的 Cu²⁺制得的改性活性炭,其 As(Ⅲ)的去除率比未改性活性炭明显提高。

(2)Cu²⁺改性向日葵秸秆活性炭吸附 As(Ⅲ)的最佳实验条件:Cu-AC 投加质量浓度为 4 g·L⁻¹,pH 为 10.0,初始 As(Ⅲ)的浓度为 50 mg·L⁻¹,As(Ⅲ)的去除率为 89.17%。

(3)吸附热力学研究发现该吸附过程属于自发的吸热过程,符合 Langmuir 吸附等温模型,40 °C 时吸附量达到 64.105 mg·g⁻¹;As(Ⅲ)以单分子层吸附于 Cu-AC 表面,Cu-AC 对 As(Ⅲ)的吸附能力随水溶液 pH 的升高而增大。

参考文献:

- [1] Dang S V, Kawasaki J, Abella L C, et al. Removal of arsenic from synthetic groundwater by adsorption using the combination of laterite and iron-modified activated carbon[J]. *Journal of Water and Environment Technology*, 2008, 6(1):43-55.
- [2] 赵素莲,王玲芬,梁京辉. 饮用水中砷的危害及除砷措施[J]. *现代预防医学*, 2002, 29(5):651-652.
ZHAO Su-lian, WANG Ling-fen, LIANG Jing-hui. The hazard of arsenic and arsenic removal measures in drinking water[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2002, 29(5):651-652.
- [3] Gupta S K, Chen K Y. Arsenic removal by adsorption[J]. *Water Pollution Control Federation*, 1978, 50(3):493-506.
- [4] Huang C P, Fu P L K. Treatment of arsenic(V) containing water by the activated carbon process[J]. *Water Pollution Control Federation*, 1984, 56(3):233-242.
- [5] Giles D E, Mohapatra M, Issa T B. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water[J]. *Environ Manage*, 2011, 92

- (12); 3011-3022.
- [6] Yoshida I, Kobayashi H, Veno K. Selective adsorption of arsenic ions on silica gel impregnated with ferric hydroxide[J]. *Analytical Letters*, 1976, 9(12):1125-1133.
- [7] Evdokimov C Y, Kogan E A, Shwikina Z P. Sorption of germanium(Ⅳ) and arsenic(Ⅲ) by a fluidized bed of activated carbon modified by iron(Ⅲ) hydroxide and tartaric acid[J]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Leningrad)*, 1973, 46:1938-1942.
- [8] Daus B, Wennrich R, Weiss H. Sorption materials for arsenic removal from water: A comparative study[J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2948-2954.
- [9] Rajaković L V, Mitrović M M. Arsenic removal from water by chemisorption filters[J]. *Environmental Pollution*, 1992, 75(3):279-287.
- [10] Corapcioglu M O, Huang C P. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon[J]. *Water Research*, 1987, 21(9): 1031-1044.
- [11] Mohammed A M, Akhtar H K, Shamim A, et al. Role of sawdust in the removal of copper(Ⅱ) from industrial wastes[J]. *Water Research*, 1998, 32(10):3085-3091.
- [12] Manju G N, Raji C, Anirudhan T S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water[J]. *Water Research*, 1998, 32(10):3062-3073.
- [13] Namasivayam C, Yamuna R T. Adsorption of chromium(Ⅵ) by a low cost adsorbent: Biogas residual slurry[J]. *Chemosphere*, 1995, 30(6): 561-578.
- [14] Oncel M S. Adsorption of copper(Ⅱ) from aqueous solution by Beidellite[J]. *Environ Geol*, 2008, 55(10): 1767-1775.
- [15] 刘振中, 邓慧萍, 詹健, 等. 改性活性炭除亚砷酸盐的性能研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(3):780-786.
LIU Zhen-zhong, DENG Hui-ping, ZHAN Jian, et al. Arsenite removal performance by modified GAC[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(3):780-786.
- [16] 吴云海, 蒋力, 戴琦, 等. 煤质活性炭对Cr(Ⅵ)和As(Ⅲ)的吸附及其影响因素[J]. *水资源保护*, 2012, 28(1):100-104.
WU Yun-hai, JIANG Li, DAI Qi, et al. Investigation into adsorption of Cr(Ⅵ) and As(Ⅲ) onto coaly activated carbon and its influencing factors[J]. *Water Resources Protection*, 2012, 28(1):100-104.
- [17] Demir H, Top A, Balkose D, et al. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1-2): 389-394.