

时间和温度对活性炭与板栗壳吸附铜锌铅镉的影响

段孟辰, 薛科社, 邹卓彪

(西北大学城市与环境学院, 陕西 西安 710127)

摘要:随着工业化和城市化进程的加快,废水排放引起的水环境重金属污染问题越来越突出,去除污水中的重金属成为水环境保护的重要内容之一。本文选取活性炭与板栗壳作为吸附剂,研究在不同的时间及温度下,这2种吸附剂对废水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能影响。研究发现,活性炭作为吸附剂时, Cu^{2+} 吸附量最大是在0.5 h时, Zn^{2+} 是在3 h时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 则是1 h时;用板栗壳吸附时, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量最大在1 h, Zn^{2+} 是在1 h时, Cd^{2+} 则是0.5 h时。吸附剂为活性炭或板栗壳,温度对 Zn^{2+} 的吸附率影响都不大;吸附 Cu^{2+} 时,活性炭受温度的影响大于板栗壳,其吸附率随温度的升高而减小; Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附受温度影响明显,均是40℃时吸附率较高,但板栗壳>活性炭,且 Cd^{2+} > Pb^{2+} 。

关键词:活性炭;板栗壳;铜;锌;铅;镉;时间;温度;吸附

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1005-4944(2013)05-0068-04

Effects of Time and Temperature on Adsorption of Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} by Activated Carbon and Chestnut Shell

DUAN Meng-chen, XUE Ke-she, ZOU Zhuo-biao

(College of Urban and Environment, Northwestern University, Xi'an 710127, China)

Abstract: With the acceleration of the process of industrialization and urbanization, heavy metal pollution caused by wastewater discharge has become an increasingly prominent problem, and has proved to be one of the important content of water environment protection. This paper selected activated carbon and chestnut shell as adsorbent, researched their effects on Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} in wastewater at different times and temperatures. Results showed that adsorption quantity maximum of Cu^{2+} happened at 0.5 h, Zn^{2+} happened at 3 h, Pb^{2+} and Cd^{2+} happened at 1 h when activated carbon as adsorbent. Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption maximum happened at 1 h, Zn^{2+} happened at 1 h, Cd^{2+} happened at 0.5 h when chestnut shell as adsorbent. Regarding the influence of temperature, adsorbent for activated carbon or chestnut shell, the temperature had little effect on the rate of adsorption of Zn^{2+} ; when activated carbon as adsorbent, with temperature rise and the adsorption of Cu^{2+} rate reduced and its effect was greater than chestnut shell. When temperature was 40℃, the adsorption rate of Pb^{2+} and Cd^{2+} were higher. The adsorption of chestnut shell was greater than activated carbon and Cd^{2+} > Pb^{2+} .

Keywords: activated carbon; chestnut shell; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; time; temperature; adsorption

随着经济、技术的快速发展,生产活动对金属矿产品需求量的不断增大,使得重金属污染物大量排放,水源和土壤的重金属污染日益加剧,由重金属引发的环境问题日趋严重^[1]。但重金属在环境中不能被生物降解,倾向于通过食物链在生物体内积累,从而导致机体各种疾病和机能紊乱,因此去除污水中的重金属成为水资源保护的重要内容之一^[2]。在重金属的污染问题中,铜、锌、铅、镉及其化合物已成为污水中

的重要污染源而备受人们的关注,在环保、卫生、食品等部门世界各国均有严格的法规限制其允许量^[3-4]。

当前处理重金属污染的方法主要有化学沉淀法、电化学法、吸附法和膜分离法等,其中吸附法具有操作简便、成本低廉等优点^[5]。吸附法的效果主要取决于吸附剂和吸附条件,吸附剂包括物理吸附剂和生物吸附剂。活性炭作为一种非极性物理吸附剂,来源丰富,是目前废水处理中应用最广的吸附剂之一,它具有良好的吸附性能和稳定的化学性质^[6]。近年来,除物理性吸附剂外,人们也关注用廉价的生物质材料作为生物吸附剂,如米糠、胡萝卜渣、板栗壳等^[7-8]。其中,板栗壳

收稿日期:2013-05-16

作者简介:段孟辰(1988—),女,云南昆明人,硕士,研究方向为环境监测、色谱分析等。E-mail:duanmc0103@126.com

是板栗食品加工过程中产生的下脚料,生产上尚未开发利用,其具有天然有机吸附剂的丰富易得、价格便宜、环境友好等特点,已成为一种经济有效的吸附材料^[9]。同时,我国是板栗的生产大国,2007 年其产量占当年全球栗子产量的 75.61%^[7],将这些“废物”资源化利用,具有十分重要的现实意义。本文选用物理吸附剂活性炭和生物吸附剂板栗壳,对比分析其对重金属铜、锌、铅、镉的吸附性能及条件影响,以期为废水中重金属的污染治理提供科学的依据。

1 材料与方法

1.1 材料

吸附剂:活性炭(分析纯、不定型颗粒)先用(1+1) HCl 浸泡 1 h, (1+1) HNO₃ 浸泡 0.5 h, 然后用 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 洗涤,再用蒸馏水冲洗,105 ℃烘干,放入广口瓶中备用。板栗购于西安当地市场,手工剥取其壳,直接将其粉碎至 0.15~2.00 mm,用超纯水洗净,65 ℃烘干备用。

吸附质:将 CuSO₄·5H₂O、ZnCl₂、Pb(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂·4H₂O (均为分析纯)配置成为浓度分别为 5.0、0.5、5.0、1.0 mg·L⁻¹ 的模拟废水溶液。

1.2 试验

1.2.1 吸附时间试验

在 5 组三角瓶中分别加入 50 mL 浓度分别为 5.0、0.5、5.0、1.0 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺溶液(每组中每种离子各 2 瓶),然后每一组中其中一瓶加入 0.01 g 的活性炭,另一瓶加入 0.01 g 的板栗壳,在 28 ℃下各组分别震荡 30、60、120、180、240 min 后过滤并测定溶液中 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的浓度。

1.2.2 吸附温度试验

在 4 组锥形瓶内分别加入 50 mL 浓度分别为 5.0、0.5、5.0、1.0 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺溶液(每组中每种离子各 2 瓶),然后每一组中其中一瓶加入 0.01 g 的活性炭,另一瓶加入 0.01 g 的板栗壳,每一组分别置于 25、40、55、70 ℃的水域恒温箱中震荡 90 min 后过滤,测定 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的浓度。

1.2.3 重金属测定

使用 AA7000 系列原子吸收光谱仪(北京市东西电子技术研究所)以校正曲线法定量测定吸附后溶液中的 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的剩余浓度。

1.3 数据分析

吸附完成后,活性炭与板栗壳对 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的吸附量 q_e (mg·g⁻¹) 与吸附率 q (%) 按照公式

(1)、(2)计算:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 和 C_e 分别为起始时和平衡时 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺在液相中的浓度 (mg·L⁻¹), V 为吸附质溶液的体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

2 结果与讨论

吸附量受到吸附剂、初始浓度、pH、时间、温度等因素的影响,即因条件不同,吸附平衡时间不同,如吴亚男等^[10]的研究结果显示,在 10 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺加入 0.5 g 板栗壳,在 pH = 5, 温度为 30 ℃时金属离子在 180 min 时吸附量最大。陈惠雨等^[11]的研究显示用 0.4 g 60 目筛的改性玉米芯吸附 10 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺时,在温度为 298 K, pH = 7 时,吸附时间为 60 min。张淑琴等^[12]研究显示活性炭吸附 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺,当投加量为 0.2 g, pH = 4.8, 吸附时间为 60 min 时,其吸附过程受温度影响不大。郑国跃等^[13]用脱硫渣作吸附剂时,研究发现,当用此吸附剂吸附 Cu²⁺时,当 pH = 8~9, 吸附时间为 1.5 h, Cu²⁺的去除率接近 100%。本文投加 0.01 g 的不定型颗粒活性炭及只作破碎处理的板栗壳,在不同的吸附时间及温度下,吸附 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺时也显示出不同的吸附过程。

2.1 时间对吸附的影响

模拟活性炭及板栗壳对废水中的 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的吸附作用,由公式(1)计算其吸附量,其吸附量随时间的变化如表 1 所示。

根据新建企业水污染物排放浓度限值和单位产品基准排水量^[14]以及仪器检测限,分别配制 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的浓度为 5.0、0.5、5.0、1.0 mg·L⁻¹。在此浓度下探究活性炭与板栗壳吸附 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的最大吸附量时间。由表 1 可知,在 0.5~4 h 的时间范围内,随着时间的增加,活性炭对 Cu²⁺的吸附量逐渐减少,2 h 以后吸附量减少的较为明显;板栗壳对 Cu²⁺的吸附量随时间先增加后减少。对于 Cu²⁺,活性炭为吸附剂时,最大吸附量在 0.5 h,板栗壳吸附时,最大吸附量在 1 h;对于 Zn²⁺,活性炭为吸附剂时,最大吸附量在 3 h,板栗壳作吸附剂时在 0.5 h;对于 Pb²⁺,活性炭与板栗壳的最大吸附量时间均在 1 h,其吸附量分别为 7.67、8.67 mg·g⁻¹,板栗壳>活性炭;对于 Cd²⁺,活性炭与板栗壳的最大吸附量时间分别在 1 h 和 2 h。

表 1 不同时间下活性炭与板栗壳吸附 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的吸附量(mg·g⁻¹)

时间/h	活性炭吸附量				板栗壳吸附量			
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
0.5	15.81	2.20	2.67	1.87	10.42	3.95	3.08	0.29
1	8.65	2.36	7.67	3.91	16.00	3.82	8.67	0.21
2	8.40	2.42	5.58	2.29	12.09	2.78	7.17	0.36
3	5.86	4.70	4.58	1.86	6.63	3.83	6.42	0.33
4	2.09	4.37	1.18	1.75	0.55	3.89	4.17	0.35

对相同初始浓度的 Cu²⁺与 Pb²⁺比较,吸附剂为活性炭或是板栗壳,Cu²⁺的吸附量整体大于 Pb²⁺。

2.2 温度对吸附的影响

吸附剂对吸附质的吸附作用是吸附和脱附 2 种反应的竞争。温度对吸附作用的影响主要是 2 个方面:一方面,一般吸附是放热反应,低温有利,脱附是吸热反应,高温有利,吸附作用中“吸附过程”的放热反应,吸附热越大,温度对吸附的影响越大;另一方面,温度对物质的溶解度有影响,因此对吸附也有影响^[15]。不同温度下活性炭及板栗壳对 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的吸附率由公式(2)计算得到,其吸附率如图 1、图 2 所示。

由图 1 可见,活性炭吸附 Cu²⁺时,温度从 25~70 ℃,吸附量随温度的升高而减少,活性炭对 Cu²⁺的最适温度是 25 ℃。活性炭对 Zn²⁺的吸附量随温度的升高而增加,吸附量最大时的温度是 55 ℃;对 Pb²⁺、Cd²⁺的吸附量随温度的升高先增加再减少,吸附率最大温度在 40 ℃。由图 1 的吸附率看,温度对活性炭吸附 Cu²⁺和 Pb²⁺的影响多于对 Zn²⁺和 Cd²⁺的影响,Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的吸附率对温度出现明显变化均是在 40 ℃,其吸附率大小为:Pb²⁺> Cd²⁺> Cu²⁺> Zn²⁺。

由图 2 看温度对板栗壳吸附 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺作用的影响可知,板栗壳吸附 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺时均随温度的升高吸附量先增加再减少。其中,板栗壳吸附

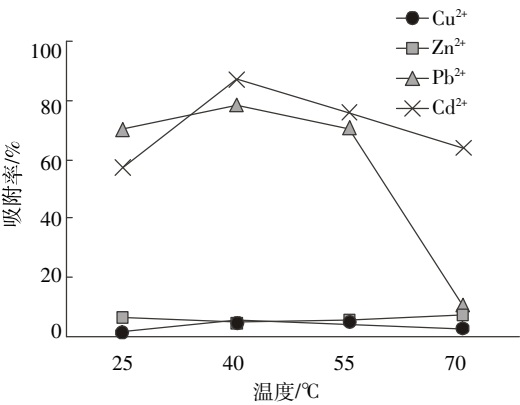


图 2 温度对板栗壳吸附铜、锌、铅、镉吸附率的影响

Pb²⁺在 40 ℃时吸附率最大为 77.86%,70 ℃时降为 10.71%,反应较为明显,这是由于温度影响分子布朗运动,溶液温度升高,分子热运动加剧,导致吸附平衡破坏,吸附量下降。Zn²⁺在 55~70 ℃时,吸附量增加,由于本研究未作高于 70 ℃的分析,所以不确定 Zn²⁺的吸附量增加是否属于偶然现象。由吸附率曲线看出,温度对板栗壳吸附 Cu²⁺、Zn²⁺影响不大,吸附率曲线平缓。40 ℃时,板栗壳的吸附率大小为 Cd²⁺> Pb²⁺> Cu²⁺> Zn²⁺。

在温度为 25~70 ℃的范围内,不论吸附剂是活性炭还是板栗壳,Pb²⁺、Cd²⁺受影响均强烈,相反 Cu²⁺的吸附作用几乎不受影响。40 ℃均是 Pb²⁺、Cd²⁺的“平衡温度”,在此相同的温度下比较活性炭与板栗壳的吸附作用,对 Pb²⁺来说,活性炭>板栗壳;对 Cd²⁺来说,板栗壳>活性炭。

3 结论

当前水处理领域的紧急任务之一是使废水中的重金属含量降低到排放标准以下,吸附法是处理废水中重金属离子的一个重要选择,尤其是生物吸附法的运用,对废水的处理具有非常重要的现实意义。本文对不定型颗粒的活性炭与只作破碎处理的板栗壳进

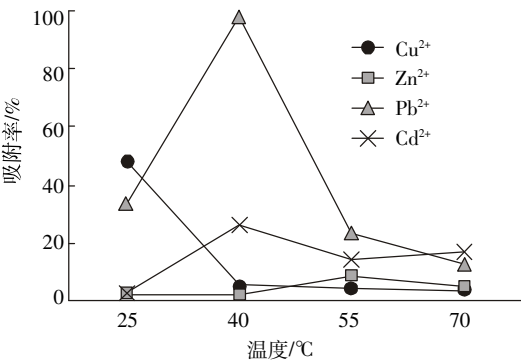


图 1 温度对活性炭吸附铜、锌、铅、镉吸附率的影响

行比较,探讨时间和温度对这2种吸附剂的影响,为处理废水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 提供科学的参考依据,研究结果表明:

(1)在活性炭处于中性,板栗壳只作破碎烘干处理的前提下,用活性炭吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} , Cu^{2+} 吸附量最大是在0.5 h时, Zn^{2+} 是在3 h时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 则是1 h时;用板栗壳吸附时, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量最大在1 h, Zn^{2+} 是0.5 h、 Cd^{2+} 则是2 h。

(2)温度对活性炭与板栗壳吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响,以吸附率表示时,以活性炭或板栗壳为吸附剂,温度对 Zn^{2+} 的吸附率影响都不大,且二者吸附曲线趋近;吸附 Cu^{2+} 时,活性炭受温度的影响大于板栗壳,活性炭吸附时,随温度的升高,其吸附率减小; Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附受温度影响明显,均是40℃时吸附率较高,但板栗壳>活性炭,且 Pb^{2+} > Cd^{2+} 。

参考文献:

- [1] 史明明,刘美艳,曾佑林,等.硅藻土和膨润土对重金属离子 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性[J].环境化学,2012(2):162-167.
- [2] 焦芳,李明利,梁磊.典型天然吸附剂对重金属的吸附性能研究[J].四川环境,2011(2):88-92.
- [3] 王俊,张义生.化学污染与生态效应[M].北京:中国环境科学出版社,1993:185-203.
- [4] 戴芳天.活性炭在环境保护方面的应用[J].东北林业大学学报,2003,31(2):48-49.
- [5] 郑慧.重金属废水的处理技术现状和发展趋势[J].广东化工,2009,36(10):134-135.
- [6] Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from waste water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, 26:137-146.
- [7] 戚建华,梁宗锁,邓西平,等.板栗壳吸附 Cu^{2+} 的平衡与动力学研究及工艺设计[J].环境科学学报,2009(10):2141-2147.
- [8] Altun T, Pehlivan E. Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut, hazelnut and almond shells[J]. *Clean Soil Air Water*, 2007, 35: 601-606.
- [9] 王国惠.板栗壳对重金属 Cr(VI) 吸附性能的研究[J].环境工程学报,2009(5):791-794.
- [10] 吴亚男,黄显怀.板栗壳对 Cr^{6+} 等重金属吸附性能研究[J].安徽建筑工业学院学报:自然科学版,2012(6):76-78.
- [11] 陈惠雨,严素定,揭武,等.改性玉米芯对含铜废水的吸附特性[J].工业用水与废水,2013(1):54-57.
- [12] 张淑琴,童仕唐.活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J].环境科学与管理,2008(4):91-94.
- [13] 郑跃国,谢继铃,李燕峰,等.脱硫酸吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附动力学和热力学[J].硅酸盐学报,2013(3):396-401.
- [14] GB 25467—2010 铜、镍、钴工业污染物排放标准[S].
- [15] 王爱平.活性炭对溶液中重金属的吸附研究[D].昆明:昆明理工大学,2003.

欢迎订阅 2014 年《长江蔬菜》

《长江蔬菜》2013年中国百强科技期刊;30年发行量始终领先的蔬菜杂志,全国基层农技专家、蔬菜生产者自己的杂志;设有栏目:产业经济、有机蔬菜、高山蔬菜、品种导航、新优品种、栽培技术、植保技术、营销一百、管理经验、行业资讯等。

全国各地邮政局均可订阅,邮发代号:38-129

每月一刊,每册4.80元,全年57.60元

地址:武汉市江岸区二七路170号润禾大厦

网站://www.cjveg.com

邮编:430012

电话:(027)85776183

邮箱:cjsczss@263.net