

笋壳基活性炭对铜离子 和亚甲基蓝的共吸附性能研究

翁晴

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

摘要:以笋壳为原材料,经过 NaOH 活化、碳化后制得笋壳基活性炭,研究了其对重金属及有机污染物的单独和共吸附性能。选取 Cu(II)和亚甲基蓝(MB)作为复合污染水体的特征污染物,探讨活性炭对两者的单独和共吸附性能,并从动力学角度探讨了吸附机理。结果表明,不同类型的污染物单独存在时,笋壳基活性炭对 Cu(II)和 MB 的吸附量分别是 6.55 mg/g 和 18.26 mg/g;而当上述两种污染物共存时,吸附量均明显下降,这说明 Cu(II)和 MB 存在竞争吸附。准二级动力学方程很好地描述了笋壳基活性炭对 Cu(II)和 MB 的吸附行为。吸附速率的控制步骤是内扩散,吸附速率还受膜扩散的控制。

关键词:笋壳;活性炭;铜离子;亚甲基蓝;共吸附

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2018)01-0022-06

Research on bamboo-shoot-shell-based activated carbon's absorption of copper ions and methylene blue

WENG Qing

(School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Activated carbon based on bamboo shoot shells was prepared through a two-step NaOH activation and carbonization process with bamboo shoot shells as the raw material. It was studied for its absorption of individual heavy metals and organic pollutants as well as its co-absorption of them. Cu(II) and methylene blue (MB) were selected as the characteristic pollutants of the compound polluted water bodies. Activated carbon's absorption of the two were investigated and the adsorption mechanism was discussed from the kinetic point of view. Results show that, in mono-pollutant systems, the maximum capacity for absorbing Cu(II) and MB were 6.55 mg/g and 18.26 mg/g respectively. However, the adsorption capacity for Cu(II) and MB decreased in the Cu(II) - MB binary system, which indicates that there is competitive adsorption between Cu(II) and MB. The quasi-second order kinetic equation was found to explain the adsorption kinetics most effectively. The adsorption rate was not only controlled by intra-particle diffusion but also controlled by membrane diffusion.

Keywords: bamboo shoot shells; activated carbon; copper ions; methylene blue; coabsorption

收稿日期: 2017-10-08

基金项目: 福建省科技厅资助项目(2017J05017); 泉州市重点产业科技创新项目(2017G012); 福建工程学院科研项目(GY-Z17011)

作者简介: 翁晴(1981-), 女, 福建永泰人, 实验师, 硕士, 研究方向: 环境化学。

随着工业的发展,水体污染日趋严重,环境中的重金属和染料通过各种途径进入到水体中,传统处理污染废水的方法主要有电化学法^[1]、氧化法^[2-3]、微生物法^[4]和吸附法等。吸附法不仅具有高效的去除能力,而且经济可行,操作方便,因而成为最具应用价值的方法之一。活性炭是一种多孔炭材料,它具有高度发达的孔隙结构,吸附能力强,化学稳定性好,机械强度高,使用失效后易再生等特点,是一种常用的吸附剂,广泛应用于环境领域中多种气相或液相污染物的去除。传统的活性炭制备原料为煤炭、木材及椰壳,这3种原材料因来源有限或生长周期过长,生产出来的活性炭成本较高。近年来,以农业废弃物制备生物质吸附材料并将其应用于水体污染处理研究成为关注的热点^[5-6]。笋壳是竹笋加工当中的大宗废弃物,笋壳含水量高,易腐烂,大量笋壳被随意丢弃堆积构成固体废弃物污染或焚烧造成大气污染,不仅破坏生态环境,而且浪费可供使用的资源。笋壳主要成分为木质素、纤维素和半纤维素,笋壳中含有大量的含氧官能团,成为制备笋壳基活性炭的首选材料。将笋壳废弃物做原材料制备笋壳基活性炭,为笋壳的资源化利用开辟新的途径。

实际污染水体中不会仅有单一污染物,常以重金属-有机物复合污染的形式存在。不同类型的污染物在水体中的环境化学行为不仅相互独立又相互联系。因此,本文以农业废弃物笋壳为原料,经过NaOH活化、碳化后制得笋壳基活性炭。分别选取Cu(Ⅱ)和亚甲基蓝(MB)作为重金属和有机物的典型污染物,研究其在笋壳基活性炭上的单独吸附和共吸附行为,并探讨了吸附过程及机理,以期为进一步发展生物质吸附材料治理实际水体污染提供理论基础。

1 实验

1.1 实验试剂、材料和仪器

原料:笋壳,来源于当地市场,使用前先用自来水反复浸泡冲洗,再用蒸馏水洗涤干净,置于110℃鼓风干燥箱内烘干,粉碎后备用。

试剂:亚甲基蓝、硝酸铜、氢氧化钠,购自中国医药集团上海化学试剂公司,所有化学试剂均为分析纯,使用前未做任何进一步纯化。

仪器:TU1901紫外分光光度计,AA240火焰

原子吸收光谱仪,JW-BK-1112比表面及孔径分析仪,101A-2E型电热鼓风干燥箱,KTL1400-Ⅲ型管式电阻炉,SHZ-82恒温振荡器,BS224S分析天平,80-2型台式离心机,PHS-3C型酸度计。

1.2 笋壳基活性炭的制备

将笋壳粉末浸泡在3 mol/L NaOH溶液中24 h后干燥,再将样品放入管式电阻炉中,在500℃温度下活化2 h,自然冷却至室温,过60目分样筛,得到笋壳基活性炭。

1.3 单独吸附实验

Cu(Ⅱ)的吸附实验:精确称取0.1 g笋壳基活性炭投入到含20 mL 50 mg/L Cu(Ⅱ)的锥形瓶中,在温度为303 K中恒温振荡,分别在0、15、30、45、60、75、90、105、120 min时取样过滤,取滤液用火焰原子吸收法测定滤液中Cu(Ⅱ)质量浓度,采用公式1计算出不同时刻 t 的吸附量 Q_t ,以吸附量来评价笋壳基活性炭对Cu(Ⅱ)的单独吸附性能。

$$Q_t = \frac{C_0 V_0 - C_t V_t}{M} \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_t 分别为吸附前和吸附 t 时刻后Cu(Ⅱ)的质量浓度,mg·L⁻¹; V_0 、 V_t 分别为吸附前和吸附后溶液的体积,L; M 为加入笋壳基活性炭的质量,g。

MB的吸附实验:精确称取0.1 g笋壳基活性炭投入到含20 mL 100 mg/L MB的锥形瓶中,在温度为303 K中恒温振荡,分别在0、15、30、45、60、75、90、105、120 min时取样过滤,取滤液用紫外分光光度计于665 nm处测定吸光度,通过MB浓度对吸光度的标准曲线计算出MB的质量浓度,以吸附量来评价笋壳基活性炭对MB的单独吸附性能。

1.4 共吸附实验

精确称取0.1 g笋壳基活性炭投入到含20 mL 50 mg/L Cu(Ⅱ)和100 mg/L MB的锥形瓶中,在温度为303 K中恒温振荡,分别在0、15、30、45、60、75、90、105、120 min时取样过滤,分别测定滤液中Cu(Ⅱ)和MB的质量浓度,以吸附量来评价笋壳基活性炭对Cu(Ⅱ)和MB的共吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 笋壳基活性炭的比表面积

用比表面分析仪对笋壳和笋壳基活性炭的物

理结构进行了分析,在表 1 列出了笋壳和笋壳基活性炭的比表面积和孔容量。笋壳基活性炭的比表面积和孔容量均明显的增加,测得其比表面积为 350.7 m²/g,孔容量为 0.236 cm³/g。这说明笋壳经过 NaOH 活化、碳化处理后,产生大量的多孔孔隙结构,导致比表面积和孔容量均明显增大。

表 1 笋壳和笋壳基活性炭表面性质变化
Tab.1 Changes of surface properties of bamboo shells and activated carbon

项目	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	孔容量/(cm ³ · g ⁻¹)
笋壳	63.1	0.039
笋壳基活性炭	350.7	0.236

2.2 笋壳基活性炭的单独吸附性能

为了探讨笋壳基活性炭的吸附性能,对笋壳基活性炭进行单独吸附重金属 Cu(Ⅱ)和亚甲基蓝 MB 的实验,结果如图 1。由图 1 可知,在吸附的初始阶段,吸附时间 30 min 以内,吸附速度均很快,这与笋壳基活性炭表面吸附点位比较多有

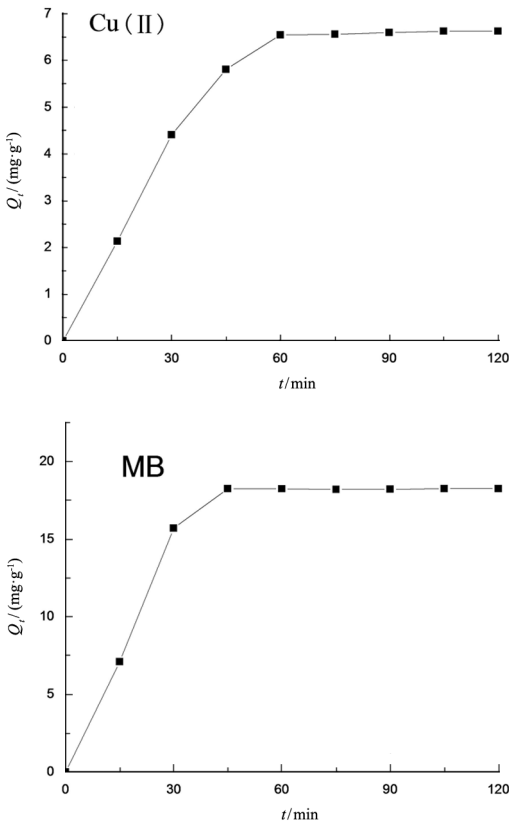


图 1 笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ)和 MB 的单独吸附性能
Fig.1 Adsorption of Cu(Ⅱ) and MB by activated carbon respectively

关,随着吸附的进行,各吸附点位逐渐达到饱和,吸附速度取决于 MB 或 Cu(Ⅱ)从笋壳基活性炭外部进入内部吸附点位的速度。当吸附时间达到 60 min,笋壳基活性炭对重金属 Cu(Ⅱ)的吸附过程基本达到平衡;而笋壳基活性炭对 MB 的吸附过程则在吸附 45 min 后即达到平衡,这说明笋壳基活性炭具有很好的吸附性能。通过对比发现,笋壳基活性炭对 MB 吸附量明显高于对重金属 Cu(Ⅱ)的吸附,笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ)的平衡吸附量为 6.55 mg/g;对 MB 的平衡吸附量为 18.26 mg/g。

2.3 笋壳基活性炭的共吸附性能

然而,在实际自然环境的水体中,大多是以多种重金属及有机染料复合污染的形式存在,因此仅仅探究笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ)或 MB 单独吸附性能是远远不够的,探究笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ)和 MB 共吸附性能具有更重要的意义。由图 2 可以看出,约 60%的 Cu(Ⅱ)和 80%的 MB 在吸附开始的 30 min 内被去除,这一阶段的吸附速度最快。当吸附时间达到 60 min 时,笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ)和 MB 基本达到吸附平衡,曲线变得平缓,此时,笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ)和 MB 的吸附量分别是 3.95 mg/g 和 12.96 mg/g,比单独吸附 Cu(Ⅱ)和 MB 的吸附量降低了 39.7%和 29.1%。Cu(Ⅱ)和 MB 共存的吸附过程,笋壳基活性炭对两者的吸附量均下降,Cu(Ⅱ)下降的幅度稍大,说明 MB 在笋壳基活性炭上优先被吸附,并占据吸附剂表面上大量的吸附点位,间接抑制了 Cu(Ⅱ)的吸附量。这表明 Cu(Ⅱ)和 MB 共存时,

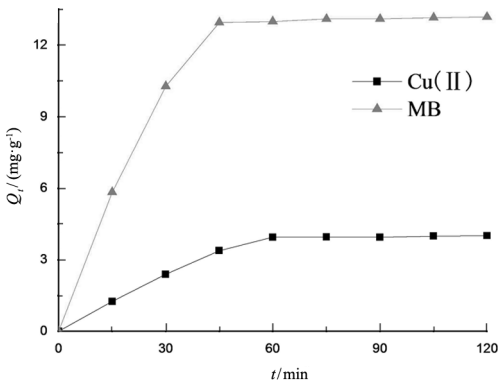


图 2 笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ)和 MB 的共吸附性能
Fig.2 The coabsorption of Cu(Ⅱ) and MB by activated carbon

二者存在竞争吸附^[7],一方面 Cu(II)的水合作用形成离子络合物可能同时占有多个水合外层,从而导致对 MB 吸附的抑制;另一方面,MB 和吸附剂表面的官能团发生化学反应形成了配合物,间接地竞争吸附表面的亲水和疏水点位,因此和单独吸附相比,两者的吸附量都会下降。

2.4 笋壳基活性炭吸附动力学研究

吸附动力学研究对吸附的过程意义重大,表示固体体系中吸附量和吸附时间之间的关系,通过吸附动力学研究,可以深入探讨吸附机理,建立吸附动力学模型,本文使用准一级动力学方程和准二级动力学方程对图 2 的数据进行线性拟合得到动力学拟合曲线^[8]。

准一级动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{2}$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{3}$$

$$h = k_2 Q_e^2 \tag{4}$$

式中, Q_t 同上, Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级方程的吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级方程的吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; h 为初始吸附速率, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

准一级动力学方程和准二级动力学方程的拟合曲线见图 3、图 4 和结果见表 2,由此可以看出,笋壳基活性炭对 Cu(II) 和 MB 的准一级动力学方程相关系数分别为 0.901 2 和 0.922 2,准二级动

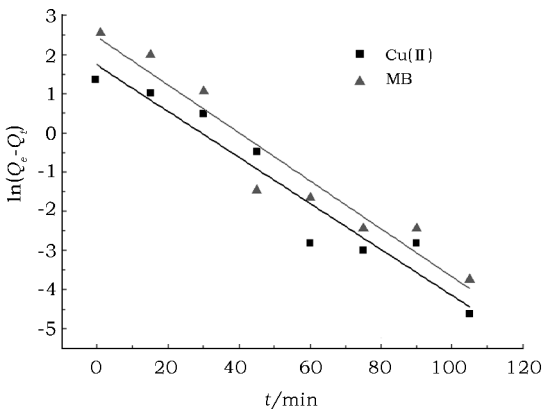


图 3 准一级动力学方程的线性拟合
Fig.3 Linear fitting of quasi order kinetic equation

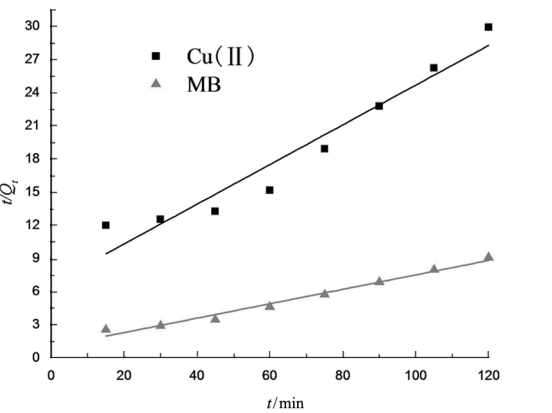


图 4 准二级动力学方程的线性拟合
Fig.4 Linear fitting of quasi-second order kinetic e-
quations

表 2 笋壳基活性炭对 Cu(II) 和 MB 的吸附动力学拟合参数

吸附质	准一级方程			准二级方程			
	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$h/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
Cu(II)	5.613	0.058	0.901 2	5.569	4.781×10^{-3}	0.148 3	0.940 5
MB	11.590	0.061	0.922 2	15.380	4.238×10^{-3}	1.002 0	0.978 1

力学方程相关系数分别为 0.940 5 和 0.978 1,准二级动力学方程的相关系数均大于准一级动力学方程的相关系数,因此,笋壳基活性炭对 Cu(II) 和 MB 的吸附更符合准二级动力学方程模型。这是因为,与准一级动力学模型相比,准二级动力学模型包括了外部液膜扩散、表面吸附和粒子内扩散

等吸附过程,可以更加准确地反映 Cu(II) 和 MB 在笋壳基活性炭上的吸附机理。笋壳基活性炭吸附 MB 的初始吸附速率为 $1.002\ 0\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 大于 Cu(II) 的 $0.148\ 3\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,这也证实了 MB 在笋壳基活性炭上的竞争吸附能力优于 Cu(II)。

2.5 吸附机理研究

对于一个固液吸附体系,吸附质从液相被吸附到吸附剂颗粒中,需经过以下 4 个步骤^[9]:一是吸附质在液相主体存在浓度差别而存在的外扩散;二是吸附质在固体吸附剂表面所包裹的液膜中进行的膜扩散;三是吸附质穿过液膜进入到固体颗粒内部进行的粒子内扩散;四是吸附质在吸附剂上达到的吸附-解析平衡阶段。吸附过程的总速率取决于上述过程最慢的阶段,即限速步骤。一般而言,通过振荡可以消除外扩散,吸附-解析平衡阶段的吸附反应速率很快,迅速建立吸附平衡。因此,总的吸附速率由膜扩散、内扩散或两者共同控制。采用菲克第二定律对笋壳基活性炭吸附 Cu(Ⅱ) 和 MB 的动力学数据进行分析^[10]。

菲克第二定律

$$\frac{Q_t}{Q_e} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{5}$$

式中, r 为吸附剂平均粒径, cm ; D 为扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

如图 5 所示,笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ) 和 MB 吸附过程均分为 3 个步骤,ab 段为膜扩散控制过程,bc 段为内扩散控制阶段,cd 段为吸附-解析平衡阶段,此阶段溶液组成变化很小,笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ) 和 MB 的吸附量基本达到平衡,对整个

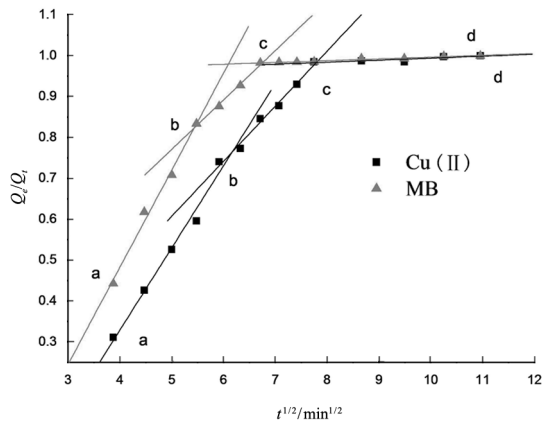


图 5 吸附控制步骤曲线
Fig.5 Curves of adsorption control steps

吸附过程速率的影响很小。根据相应各段的拟合结果可以计算出相应的扩散系数。按吸附剂平均粒径为 0.25 mm 来计算,笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ) 吸附过程的膜扩散系数 $D = 2.199 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot$

min^{-1} ,内扩散系数为 $D = 9.889 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$;笋壳基活性炭对 MB 吸附过程的膜扩散系数 $D = 3.068 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,内扩散系数为 $D = 1.485 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,膜扩散系数稍大于内扩散系数,这说明无论笋壳基活性炭对 Cu(Ⅱ) 的吸附,还是对 MB 的吸附,内扩散是该吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,吸附速率还受膜扩散的控制。

为了进一步验证上述结果,采用 Weber-Morris 粒子内扩散方程对笋壳基活性炭吸附 Cu(Ⅱ) 和 MB 的动力学数据进行进一步的分析。

Weber-Morris 粒子内扩散方程

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \tag{6}$$

式中, k_{id} 是粒子内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ 。 k_{id} 值越大,吸附质越容易在吸附剂内部扩散, C 是膜扩散程度。以 Q_t 对 $t^{1/2}$ 作图,如果呈线性关系,且通过原点,则表明由内扩散控制吸附速率;若不通过原点,截距越大,膜扩散在速率控制步骤中的影响也越大。

如图 6 所示,从总体上看, Q_t 对 $t^{1/2}$ 呈现多线段,可以分为两个具有不同斜率的线性部分,说明吸附过程由内扩散和膜扩散共同控制。第 1 部分直线段通过原点,说明在反应的初始阶段,吸附的速率控制步骤为内扩散控制;第 2 部分直线段是平缓吸附过程且不过原点,说明 Cu(Ⅱ) 和 MB 在笋壳基活性炭上吸附的内扩散是该吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,吸附速率同时还受膜扩散控制,这与前面得出的结果相一致。

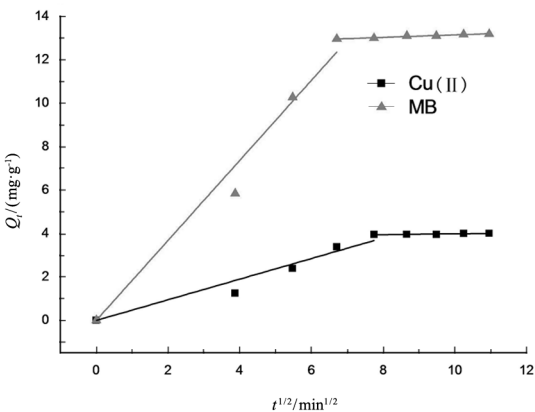


图 6 吸附的 Weber-Morris 曲线
Fig.6 Weber-Morris curve of the adsorption

3 结论

(1)以笋壳为原料,经过 NaOH 活化、碳化后制备笋壳基活性炭,研究其对重金属及有机污染物的单独和共吸附性能。在不同类型的污染物单独存在时,笋壳基活性炭对 Cu(II)和 MB 都具有较高的吸附性能,对 Cu(II)和 MB 的吸附量分别是 6.55 mg/g 和 18.26 mg/g,对 MB 的吸附性能优

于 Cu(II)。而当上述两种污染物共存时,Cu(II)和 MB 存在竞争吸附,两者吸附量均明显下降,分别比单独吸附量降低了 39.7%和 29.1%。

(2)准二级动力学方程很好地描述了笋壳基活性炭对 Cu(II)和 MB 的吸附行为。吸附速率的控制步骤是内扩散,但不是唯一的速率控制步骤,吸附速率还受膜扩散的控制。

参考文献：

[1] 陈慧,张文凯,朱兆连,等.邻甲苯胺废水电化学处理效能的影响因素研究[J].环境科学与技术,2017,40(1):156-160.

[2] 许志至,徐岗,蒋素英,等.过硫酸钠与双氧水催化降解印染废水的试验研究[J].工业水处理,2016,36(5):32-35.

[3] 石湖泉,胡成波,李智慧,等.Yb 掺杂 Bi₂WO₆的制备及光催化降解罗丹明 B 的研究[J].环境科学与技术,2016,39(10):42-46.

[4] 郑红叶,薛雅蓉,刘常宏.裂褶菌 cfcc7252 菌株对孔雀石绿染料的高效降解[J].微生物学通报,2017,44(1):38-48.

[5] 邓潇,周航,陈珊,等.改性玉米秸秆炭和花生壳炭对溶液中 Cd²⁺的吸附[J].环境工程学报,2016,10(11):6325-6331.

[6] 刘斌,顾洁,邱盼,等.稻壳活性炭对水中染料的吸附特性及其回收利用[J].环境科学学报,2014,34(9):2256-2264.

[7] 刘苛,龚继来,曾光明,等.磁性多壁碳纳米管吸附亚甲基蓝和铜(II)[J].环境工程学报,2016,10(9):4961-4967.

[8] 岳钦艳,解建坤,高宝玉,等.污泥活性炭对染料的吸附动力学研究[J].环境科学学报,2007,27(9):1431-1438.

[9] HAMEED B H, EL-KHAIARY M I. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K₂CO₃ activation and subsequent gasification with CO₂[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2/3): 344-351.

[10] 左卫元,全海娟,史兵方.芒果核壳炭的制备及对水中 Cd⁶⁺的吸附[J].环境工程学报,2016,10(8):4134-4140.

(特约编辑:黄家瑜)