

# 玉米芯基活性炭吸附去除水中重金属 的实验及机理研究

赵 研, 郎 朗, 姜彬慧, 邓 烁

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 运用农作物废弃物玉米芯为原料,通过马弗炉在不同工艺条件下碳化制备玉米芯基活性炭,考察了其对锌、锰和铅三种重金属的吸附性能,并利用傅里叶红外光谱、扫描电镜(SEM及EDS)等手段研究了其吸附重金属锌的机理,并对吸附后的吸附剂进行解吸实验.实验结果表明,合适工艺下生产的玉米芯基活性炭对水中锌离子有极高的吸附率,吸附动力学行为符合准二级动力学方程;对玉米芯基活性炭的解吸,酸解吸法比电场干预解吸法能取得更好的效果.初步判断玉米芯基活性炭可用于吸附重金属,是一种低成本吸附剂.

**关 键 词:** 玉米芯; 锌离子; 吸附; 吸附机理; 解吸

中图分类号: X 522

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)03-0441-05

## Experiment and Mechanistic Study on Adsorption and Removal of Heavy Metals in Water by Corncob-Based Activated Carbon

ZHAO Yan, LANG Lang, JIANG Bin-hui, DENG Shuo

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: JIANG Bin-hui, professor, E-mail: jiangbinhui@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The corncob-based activated carbon was prepared by the carbonization with muffle furnace under different process conditions, and the corncob of wasted crops was used as raw material. The adsorption performance for heavy metals, such as Zn, Mn and Pb, were investigated, and the adsorption mechanism of the corn cob-based activated carbon for heavy metal zinc was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM and EDS). Then the desorption experiment was carried out on the adsorbent after adsorption. The results showed that the corncob-based activated carbon prepared by appropriate technology has a very high adsorption rate for zinc ions in water, the adsorption kinetic behavior accords with the quasi-second order kinetics equation. For the desorption of corncob-based activated carbon, the effect of acid desorption is better than electric field intervention desorption. The preliminary conclusion is that the corncob-based activated carbon can be used for absorbing heavy metals and is a kind of low-cost adsorbent.

**Key words:** corncob; zinc ion; adsorption; adsorption mechanism; desorption

随着工业的迅速发展,工业生产制造了越来越多的含重金属污水,而与之相对应的环境处理工艺仍难以让人满意,大量含重金属污水直接排入自然环境,诸多河流、湖泊、土壤中的重金属含量高于限值,威胁人体健康<sup>[1]</sup>. 锌污染是指锌及其化合物所引起的环境污染. 锌矿开采、冶炼加工、机械制造以及镀锌、仪器仪表、有机物合成和

造纸等工业的排放都会产生含锌重金属废水. 汽车轮胎磨痕,燃烧煤炭产生的粉尘、烟尘中均含有含锌化合物,工业废水中的锌常以锌的羟基络合物存在,摄入过量锌离子及部分含锌化合物会引起中毒,有呕吐、腹泻等胃肠道疾病发生;工厂锌雾的吸入可引起低热及感冒病症;慢性锌中毒可引发贫血等不良反应;动物实验证明锌的过量摄

入导致了动物的肝功能、肾功能及免疫系统受损。目前处理含重金属废水的常用方法主要有混凝沉淀、离子交换、活性炭吸附法等<sup>[2]</sup>。由于上述处理方法在药剂制备和使用、树脂再生、活性炭制备和脱附等过程中难以避免二次污染、成本居高不下等问题,因此亟待开发高效率、低成本、环境友好型含锌废水处理技术。近年来有多名学者分别利用山竹果皮、短麻纤维、茶叶渣、锯末、水藻球、豆渣纤维、杉木树皮等<sup>[3-6]</sup>进行重金属废水吸附实验,均取得较好效果。以上研究及成果表明生物基是一类制作活性炭的极佳原料,且在吸附重金属方面能力突出于以玉米芯为原料制备生物吸附剂的研究仍未见报道。本文以玉米芯为原料制备玉米芯基活性炭,考察其对锌等重金属的吸附效果、吸附规律和解吸效果,为废弃玉米芯的开发和应用提供理论依据和实践指导。

## 1 实验部分

### 1.1 玉米芯基活性炭的制备

将干燥玉米芯破碎,并置于马弗炉中以 500 ℃ 灼烧 30 min,冷却残渣,用研钵研磨并通过 8 000,4 750,1 400,1 000 μm 等不同微米筛子筛分,去离子水洗净,干燥即得玉米芯基活性炭(ACC)。在 280 W 微波下 5 min 对其改性,在恒温干燥箱内烘干至恒重。

### 1.2 吸附实验

配制  $\text{ZnCl}_2$  溶液,于锥形瓶中加入玉米芯基活性炭吸附剂,转速 200 r/min,室温下吸附 35 min,过滤,测定吸附率。改变投加的吸附剂用量,测定吸附率,寻找吸附剂饱和容量。

称取一定量的玉米芯生物吸附剂,加入固定体积、梯度质量浓度的  $\text{Zn}(\text{II})$  溶液,25 ℃ 下恒温吸附一定时间,过滤后取上层清液,利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定其中残留  $\text{Zn}(\text{II})$  的含量。由特征谱线的强度定量分析各种物质的含量,根据吸附前后  $\text{Zn}(\text{II})$  浓度的变化计算吸附率和吸附量。

### 1.3 酸解吸实验

常温下,用 8.0 g/L ACC 粉末对 50 mL, 30 mg/L  $\text{Zn}(\text{II})$  溶液进行吸附,将吸附后 ACC 粉末干燥,并取等量干燥粉末置于锥形瓶中,加入 40 mL 去离子水,分别加入 10 mL 浓度为 1,2,3,4,5 mol/L 的盐酸溶液,以 200 r/min 转速,振荡 30 min,测定解吸量。

### 1.4 电场解吸实验

常温下,用 8.0 g/L ACC 粉末对 50 mL, 30 mg/L  $\text{Zn}(\text{II})$  溶液进行吸附,将吸附后 ACC 粉末干燥,取一定量干燥粉末置于锥形瓶中,加入 400 mL 去离子水,在 1 V 电压下,加入极板进行解吸,每隔 10 min 取样测定解吸量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ACC 表面形貌分析

将未处理玉米芯和 ACC 吸附  $\text{Zn}(\text{II})$  前的干燥粉末固定在样品台上,经离子溅射仪镀金后,用 SHIMADZU SSX-550 扫描电子显微镜观察其表面及断面形貌,其扫描电子显微镜(SEM)图见图 1。未处理玉米芯的表面形貌显得十分光滑,孔隙较少,而 ACC 单位体积上的孔隙结构比未处理玉米芯要丰富许多,孔隙间距更为紧密,孔径以中孔与微孔为主,这种结构的存在使得 ACC 的吸附性能较玉米芯有了极大的提高<sup>[7]</sup>。

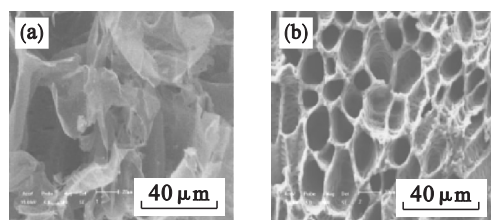


图 1 SEM 图

Fig. 1 SEM image

(a)—未处理玉米芯; (b)—玉米芯基活性炭。

### 2.2 ACC 投加量对吸附效果的影响

向 50 mL,  $\text{Zn}(\text{II})$  质量浓度为 30 mg/L 废水中分别加入 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 及 0.5 g ACC 吸附剂,转速 200 r/min, 30 ℃ 下吸附 35 min, 过滤,测定吸附率,如图 2 所示。当 ACC 投加量为 0.4 g (即 8 g/L) 时,吸附已经饱和,故之后均以

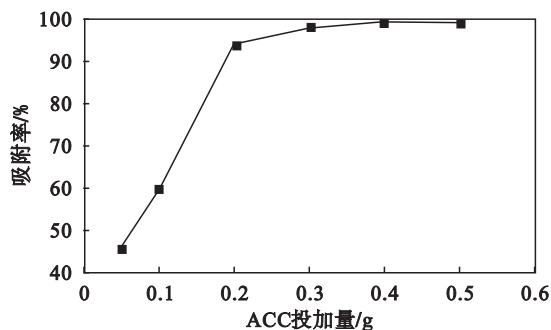


图 2 ACC 投加量对吸附率的影响

Fig. 2 Effect of ACC dosage on adsorption rate

8 g/L 为 ACC 投加量进行实验。

2.3 ACC 吸附 Zn(Ⅱ) 机理的研究

2.3.1 ACC 的表征

红外光谱分析:活性炭主要组成元素为 C、O 及 H,图 3 中 a、b 曲线分别表示玉米芯基活性炭吸附 Zn(Ⅱ)前后的红外光谱图,按文献[8]分析可得:缔合的 O—H 伸展振动峰从 3 442.97 cm<sup>-1</sup> 红移到 3 466.04 cm<sup>-1</sup>,说明 O 在结合锌离子时,使 O—H 键长增加或断裂,振动峰横移。峰值为 1 081.87 cm<sup>-1</sup> 处,在吸附 Zn 后红移至 1 058.70 cm<sup>-1</sup>处,这可能是 C—O 与锌离子结合而产生的振动峰横移。据此推测活性炭吸附重金属离子是物理与化学吸附相结合的吸附方式。

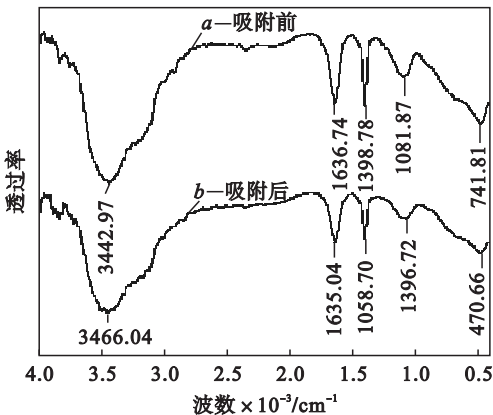


图 3 ACC 吸附前后的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of pure ACC and adsorbed ACC

SEM 及 EDS 能谱分析:将吸附 Zn(Ⅱ)前后的 ACC 干燥粉末固定在样品台上,经离子溅射仪镀金后,用 SHIMADZU SSX-550 扫描电子显微镜进行形态观察及元素分析;图 4 与图 5c 分别为 ACC 吸附 Zn(Ⅱ)前后的 EDS 图;图 5 a、图 5 b 分别为 ACC 吸附 Zn(Ⅱ)后放大 500 倍与 1 500 倍的 SEM 图,图 5b 中明显存在亮白色晶体,初步估计为锌的化合物;由吸附后的 EDS 能谱图(图 5c)可见吸附 Zn(Ⅱ)后 ACC 出现 Zn 元素峰值,

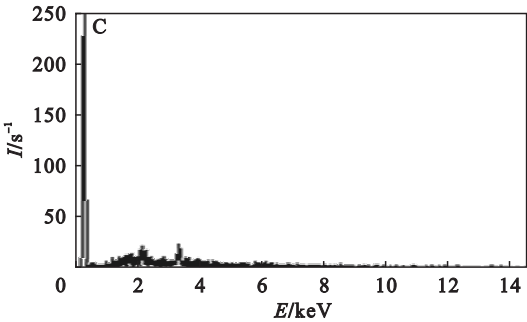


图 4 ACC 吸附 Zn(Ⅱ) 前的 EDS 图

Fig. 4 EDS diagram of pure ACC without Zn(Ⅱ)

表明 ACC 对 Zn(Ⅱ)具有一定的吸附能力<sup>[9]</sup>,验证了这一猜想。

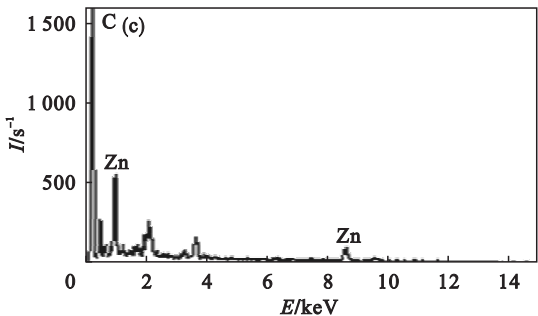
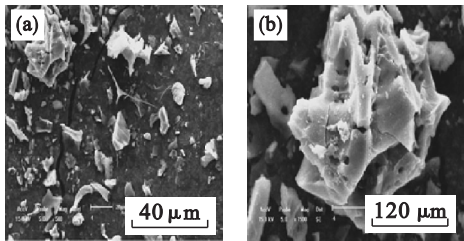


图 5 ACC 的 SEM 和 EDS 图

Fig. 5 SEM and EDS diagram of ACC

- (a)—ACC 吸附 Zn(Ⅱ)后的 SEM(×500);
- (b)—ACC 吸附 Zn(Ⅱ)后的 SEM(×1 500);
- (c)—ACC 吸附 Zn(Ⅱ)后的 EDS 图。

2.3.2 ACC 吸附 Zn(Ⅱ)动力学研究

向 50 mL、Zn(Ⅱ)质量浓度为 30 mg/L 废水中加入 8.0 g/L ACC 吸附剂,并将锥形瓶置于恒温振荡器中以 30 ℃、200 r/min 转速振荡,在 pH 值为 3、5 及 7,吸附 10、20、30、40、50、60、90 及 120 min 时,测算吸附率与吸附量。

实验结果表明 pH 值为 5、7 时,Zn(Ⅱ)大部分以 Zn(OH)<sub>2</sub> 形式沉淀,当 pH≤3 时,Zn(Ⅱ)大部分被 ACC 所吸附。拟合动力学曲线结果如图 6 所示,将实验数据拟合,得到的有关动力学参数如表 1 所示,q<sub>e</sub> 理论值与实际值接近,相关系数达 0.999 9,表明准二级动力学模型较好描述了该过程中的吸附动力学行为。

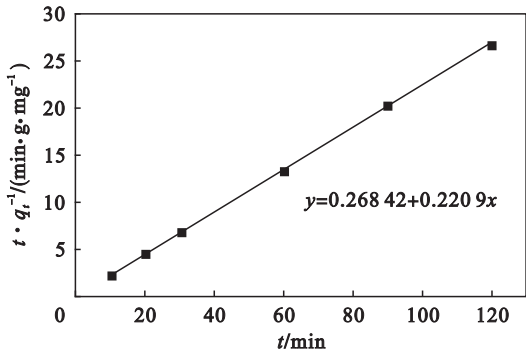


图 6 ACC 准二级动力学方程拟合吸附过程

Fig. 6 ACC quasi-second-order kinetic equation fitting the adsorption process

表 1 吸附动力学有关参数

Table 1 Adsorption kinetics parameters for ACC			
温度/K	$q_e$ (理论)/(mg·g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (实验)/(mg·g <sup>-1</sup> )	$R^2$
303	4.527	4.502	0.999 9

2. 4 玉米芯基活性炭的解吸

2. 4. 1 ACC 吸附 Zn(Ⅱ) 的酸解吸实验

酸解吸结果如图 7 所示,随着盐酸浓度的增加,ACC 的解吸能力逐渐提高,在浓度为 3 mol/L 时达最高值,然后缓慢下降.这可能是由于随着盐酸的加入,活性炭基团上 H(Ⅰ) 数量增多与 Zn(Ⅱ) 产生静电排斥作用,降低了吸附的稳定性,破坏了活性炭表面的酸碱平衡,使得重金属离子很好地解吸下来;而当盐酸量过多时,部分会溶解于溶液中而产生反向静电排斥,不利于解吸<sup>[10]</sup>.

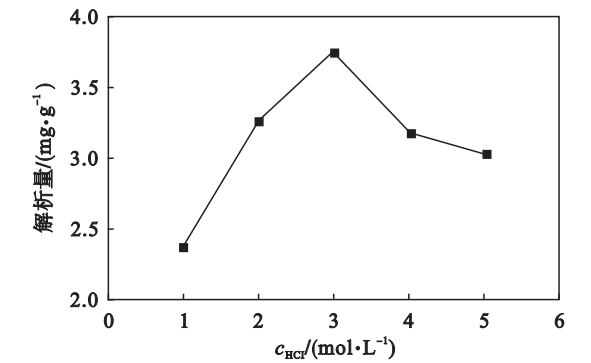


图 7 盐酸浓度对 ACC 解吸效果的影响  
Fig. 7 Effect of concentration of hydrochloric acid on the desorption of ACC

常温下,用 8.0 g/L ACC 粉末对 50 mL, 30 mg/L 的 Zn(Ⅱ) 溶液进行吸附,将吸附后 ACC 粉末干燥,并取等量干燥粉末置于锥形瓶中,分别加入 40 mL 去离子水与 10 mL 浓度为 3 mol/L 的盐酸溶液,以 200 r/min 转速,振荡 10,20,30,40, 50 及 60 min,测定解吸量.结果如图 8 所示,时间对于盐酸解吸的效果并无很大影响,可以认为在 10 min 以内,ACC 解吸已迅速完成.

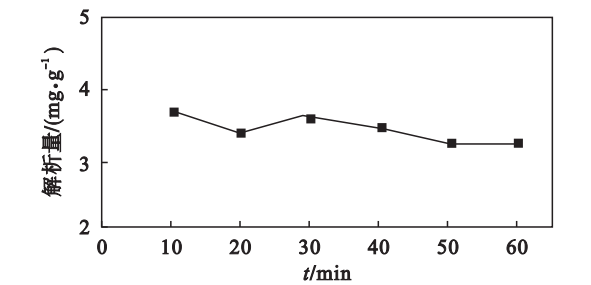


图 8 酸解吸时间对解吸效果的影响  
Fig. 8 Effect of acid desorption time on desorption

2. 4. 2 ACC 吸附 Zn(Ⅱ) 的电场解吸

电场解吸得到的 6 组结果如图 9 所示,随着解吸时间的增加,ACC 解吸量呈先增加后减少的趋势,在 30 min 时达到最大值.这可能是由于 Zn(Ⅱ) 在电场力作用下与活性炭逐渐分离,脱附效果提升,而脱附到一定程度时活性炭孔隙增多又开始吸附 Zn(Ⅱ) 从而降低解吸效果.

解吸后的 ACC 再经进一步的碳化处理,回收炭资源,并且因吸附的重金属量很少,故并不产生二次污染.

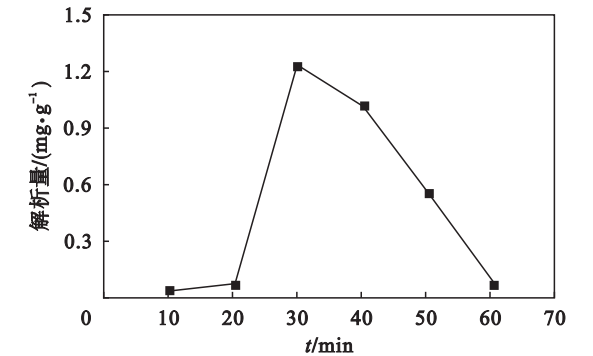


图 9 电解吸时间对解吸效果的影响  
Fig. 9 Effect of electricc desorption time on desorption

3 结 论

- 1) 改性 ACC 在适宜条件下对 Zn(Ⅱ) 有很高的去除率,在 30 mg/L 的 Zn(Ⅱ) 溶液中,ACC 投加量为 8.0 g/L 时去除率可达 97% 以上.
- 2) ACC 对水溶液中 Zn(Ⅱ) 的吸附动力学行为符合准二级动力学方程.
- 3) 对 ACC 的解吸,酸解吸法比电场干预解吸法效果好.酸解吸玉米芯基活性炭的最佳条件是:3 mol/L 的盐酸溶液与去离子水体积比为 1:4,浸泡吸附重金属后的玉米芯基活性炭 10 min 以上,解吸量可达 3.65 mg/g.

参考文献:

[1] Pranee L, Khanittha N, Srichalai K, et al. Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan-montmorillonite[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(5): 502–508.

[2] 李丹琳. 化工行业引起的水体及土壤重金属污染及防治措施[J]. *经营管理者*, 2013(22): 371.

(Li Dan-lin. Pollution of heavy metals in water body and soil caused by chemical industry and preventive measures[J]. *Operation and Management*, 2013(22): 371.)

[3] Ngah W S W, Teong L C, Hanafiah M A K M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4): 1446–1456.



[ 4 ] Vukcevic M, Pejic B, Lausevic M, et al. Influence of chemically modified short hemp fiber structure on biosorption process of  $\text{Zn}^{2+}$  ions from wastewater [ J ]. *Fiber Polym*, 2014, 15 ( 4 ) : 687 – 697.

[ 5 ] Ferrero R. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142 ( 1/2 ) : 144 – 152.

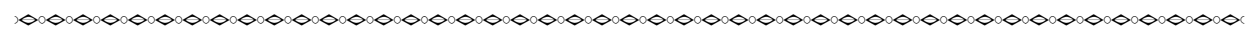
[ 6 ] Stravinskene E S, Grigor'ev Y S. The modifying effect of natural waters on the toxicity of heavy metals for algae *chlorella vulgaris* [ J ]. *Water Resources*, 2012, 39 ( 3 ) : 330 – 334.

[ 7 ] Huang K, Xiu Y F, Zhu H M. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by chemically modified mangosteen pericarp [ J ]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52 ( 37/38/39 ) : 7108 – 7116.

[ 8 ] 卢灏泉, 邓振华. 实用红外光谱解吸 [ M ]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 99 – 247.  
( Lu Nang-quan, Deng Zhen-hua. Analysis of infrared spectroscopy [ M ]. Beijing: Electronic Industry Press, 1989: 99 – 247. )

[ 9 ] Qureshi I, Memon S, Yilmaz M. An excellent arsenic ( V ) sorption behavior of p-tert-butylcalix [ 8 ] areneoctamide impregnated resin [ J ]. *Comptes Rendus Chimie*, 2010, 13 ( 11 ) : 1416 – 1423.

[ 10 ] Kawai K. Desorption properties of heavy metals from cement hydrates in various chloride solutions [ J ]. *Construction and Building Materials*, 2014, 67 ( A ) : 55 – 60.



( 上接第 435 页 )

[ 2 ] Tang C A, Kaiser P K. Numerical simulation of cumulative damage and seismic energy release during brittle rock failure—part II : rib pillar collapse [ J ]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 1998, 35 ( 2 ) : 123 – 134.

[ 3 ] Zhang Y, Stead D, Elmo D. Characterization of strength and damage of hard rock pillars using a synthetic rock mass method [ J ]. *Computers and Geotechnics*, 2015, 65 ( 20 ) : 56 – 72.

[ 4 ] Wang S Y, Sloan S W, Huang M L, et al. Numerical study of failure mechanism of serial and parallel rock pillars [ J ]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2011, 44 ( 2 ) : 179 – 198.

[ 5 ] 冯小静. 岩石破坏细观机理及失稳前兆声发射特征的研究 [ M ]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2016.  
( Feng Xiao-jing. Research on mesoscopic mechanism of rock failure and acoustic emission precursor characteristic of instability [ M ]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2016. )

[ 6 ] Chen D, Wang E, Li N. Analyzing the rules of fracture and damage, and the characteristics of the acoustic emission signal of a gypsum specimen under uniaxial loading [ J ]. *Journal of Geophysics and Engineering*, 2017, 14 ( 4 ) : 780 – 791.

[ 7 ] Liang Y, Li Q, Gu Y, et al. Mechanical and acoustic emission characteristics of rock: effect of loading and unloading confining pressure at the postpeak stage [ J ]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 44 : 54 – 64.

[ 8 ] Kong B, Biao E, Li Z, et al. Acoustic emission signals frequency-amplitude characteristics of sandstone after thermal treated under uniaxial compression [ J ]. *Journal of Applied Geophysics*, 2017, 136 : 190 – 197.

[ 9 ] Wang S Y, Lee C I, Ranjith P G, et al. Modeling the effects of heterogeneity and anisotropy on the excavation damaged/ disturbed zone ( EDZ ) [ J ]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2009, 42 ( 2 ) : 229 – 258.

[ 10 ] Xu S, Liu J P, Xu S D, et al. Experimental studies on pillar failure characteristics based on acoustic emission location technique [ J ]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22 ( 11 ) : 2792 – 2798.