

改性活性炭纤维的制备及对重金属吸附性能的研究

成悦, 季伟伟, 邵敏, 万玉山

(常州大学环境与安全工程学院, 江苏常州 213164)

[摘要] 通过氢氧化钠-高温煅烧法对活性炭纤维(ACF)进行复合改性, 制备出改性活性炭纤维 ACF-Na-HT, 利用扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)等分析手段对改性前后的 ACF 进行表征。采用 ACF-Na-HT 对含镉废水进行吸附处理, 利用批量实验对不同的影响因素进行探究, 并对吸附过程进行热力学及动力学研究。结果表明, ACF-Na-HT 对含镉废水的 Cd^{2+} 去除率可达到 98%, Cd^{2+} 吸附量为 17.7 mg/g, 且吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级吸附动力学模型。

[关键词] 活性炭纤维; 改性; 吸附; 镉

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0114-08

Preparation of modified activated carbon fiber and the adsorption properties for heavy metals

CHENG Yue, JI Weiwei, SHAO Min, WAN Yushan

(Changzhou University School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract: Modified activated carbon fiber ACF-Na-HT was prepared by composite modification of activated carbon fiber (ACF) with sodium hydroxide and high temperature calcination. The activated carbon fiber before and after modification was characterized by SEM, FTIR and XRD. Adsorption of heavy metal cadmium contaminated wastewater was studied by ACF-Na-HT, different influencing factors were investigated by batch experiments, and thermodynamics and kinetics of adsorption were studied. The results showed that the removal rate of ACF-Na-HT from heavy metal cadmium contaminated wastewater could reach 98% and the adsorption capacity was 17.7 mg/g. The adsorption process is in line with Langmuir isothermal adsorption model and quasi second-order adsorption kinetic model.

Key words: activated carbon fiber; modification; the adsorbent; Cd

水源和土壤受到重金属离子的严重污染是世界公认的环境问题^[1]。环境中的镉主要来源于自然和人为活动, 包括自然沉积物的腐蚀、金属精炼厂的排放和有色金属的开采^[2]、电镀、采矿和电池制造^[3]。其中, 工业废水、矿井排放物、燃烧煤炭和农业生态系统的径流通常都含有微量元素, 如 Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Ni、Zn 等, 这些元素通过风蚀或地表径流从土壤中淋滤出来, 最终排入附近的水生生态系统^[4-6]。大量研究表明, 土壤中重金属的过度积累通常会威胁人类健康、食品安全和土壤生态服务^[7-8]。在中国, 约 80% 的土壤污染也是由重金属造成的, 约 20% 的农田遭受砷、镉和铅的污染^[9]。镉被认为是土壤中

主要的重金属污染, 具有高持久性和高毒性^[10-12]。这主要是因为镉在生态环境中容易迁移, 易于被植物(尤其是水稻)吸收, 然后通过食物链在人体内生物累积^[13-14]。不仅在土壤中会出现这样的情况, 在水中具有高流动性的 Cd^{2+} 也会通过食物链进入人体, 长时间接触镉后, 可导致人类患多种疾病, 如骨损伤、血压问题、肾功能衰竭、神经问题, 甚至癌症^[15]。全球范围内多次出现由重金属镉导致的危害, 日本因镉中毒曾出现“痛痛病”; 中国广西宜州龙江河段重金属镉严重超标水污染事件直接危害了下游沿江人民的饮水安全。目前, 研究者已研究了多种镉污染废水处理技术以降低重金属对环境的毒

[基金项目] 江苏省研究生科研与实践创新计划(SJCX21_1263)

性,例如吸附法、化学沉淀法、膜分离法等^[16]。其中,吸附法是从水中去除镉的一种优选方法^[17]。因其具有经济、高效和易于操作的优势而受到普遍赞誉^[18]。

活性炭纤维(ACF)由于其具有多孔的结构,使其能够有效吸附重金属、气体、有机和无机材料,因此通常用作吸附剂。ACF的孔隙仅由微孔组成。重金属可以直接进入大多数微孔并被高速吸附。与生物炭和活性炭等常见吸附剂相比,ACF具有优异的吸附性能,直径更小,可以增大与被吸附物质的接触面积从而提高吸附率;ACF的比表面积更大,从而吸附点位就更多、吸附容量就更大;其次,ACF的孔径小,很少有大孔,吸脱附速度比其他吸附剂更快^[19]。在去除水中重金属离子时,一般都是将材料放入水中进行吸附,但活性炭和生物炭这类粉末状材料在正常条件下很难从水中分离,因此需要通过离心或过滤等复杂的方法进行分离,这使回收过程变得很复杂^[20]。但是ACF一般可根据需要制成各种制品和多种形态,如纤维、毡、布等,简化了回收过程。与其他酸、氧化剂相比,NaOH能有效增加、维持孔结构的氧官能团^[21]。正是因为ACF结构特征优异^[22],其已经被用来当做吸附剂使用,例如对水中大分子有机物的吸附。路晏红等^[23]采用NaClO对ACF进行氧化改性吸附Cu²⁺,结果表明,用改性ACF去除水溶液中Cu²⁺的性能明显比未改性的高,Cu²⁺去除率由70.2%增加到94.5%。赵子科等^[24]用榴莲壳、椰壳活性炭和ACF在不同条件下对低浓度的Hg(II)溶液进行吸附,实验结果表明,3种材料最大吸附量:ACF(5.61 μg/g)>榴莲壳(1.68 μg/g)>椰壳活性炭(0.96 μg/g)。

本研究以ACF为原料,利用NaOH-高温煅烧法制备改性ACF以提高其对水中Cd²⁺的吸附能力。对改性活性炭纤维进行了表征分析;在模拟重金属镉污染废水的情况下,考察了各种因素对改性ACF饱和和吸附特性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料、试剂及仪器

材料:ACF购买于南通森友炭纤维有限公司。

主要试剂:氯化镉,国药集团;氢氧化钠,上海凌峰;镉标准溶液,阿拉丁试剂,以上试剂均为分析纯。

仪器:电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限

公司;PHS-3C型pH计;OTF-1200X型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;YH-A2003型电子天平;SHA-A型水浴恒温振荡器,天津赛得利斯;novAA300型火焰原子分光光度计,德国耶拿。

1.2 实验材料的制备

预处理:为了去除ACF中的杂质,将其剪成边长为1.5 cm的ACF小块放入水中煮沸,持续搅拌1 h。随后用去离子水冲洗ACF表面,直到滤液为中性。置于烘箱内于120 °C下干燥12 h。取出密封干燥保存,记作ACF-0。

NaOH-高温改性:称取1 g ACF-0浸泡在1 mol/L 100 mL NaOH溶液中,60 °C恒温振荡3 h。用去离子水冲洗干净至滤液为中性,置于烘箱内120 °C下干燥12 h。取出密封干燥保存,记作ACF-Na。分别将ACF-Na、ACF-0置于管式加热炉中,在N₂保护下以10 °C/min升温至600 °C,保温2 h后,随炉至200 °C以下空冷。取出密封干燥保存,分别记作ACF-Na-HT、ACF-HT。

1.3 批量吸附实验

1.3.1 Cd²⁺去除率、Cd²⁺吸附量的计算

准确称取一定质量、一定浓度的镉溶液于烧杯中,加入一定量的ACF,用恒温磁力搅拌器在一定温度和一定转速条件下搅拌,使用注射器对溶液定时取样,随后使用0.45 μm的滤膜,对提取的溶液进行过滤,采用火焰原子分光光度计测定水样中残留Cd²⁺的浓度和吸附平衡时水样中Cd²⁺的质量浓度。Cd²⁺去除率、Cd²⁺吸附量由式(1)、式(2)计算得到。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V \times (C_0 - C)}{m} \quad (2)$$

式中: η ——Cd²⁺去除率,%;

C_0 ——Cd²⁺初始质量浓度,mg/L;

C ——剩余溶液Cd²⁺质量浓度,mg/L;

q_t —— t 时刻的Cd²⁺吸附量,mg/g;

V ——含镉溶液体积,L;

m ——材料的质量,g。

1.3.2 镉标准曲线的绘制

精密称量2.031 1 g的氯化镉在300 mL烧杯中溶于少量去离子水,移到1 000 mL容量瓶内并用去离子水将其稀释到刻度后摇匀,以此作为1 000 mg/L的储备液。

1.4 材料的表征

改性前后的 ACF 表面形貌用 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社)进行分析;改性前后的 ACF 表面官能团用 Nicolet iS50 型傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔)进行测试;改性前后的 ACF 采用 D/MAX2500 X 射线粉末衍射仪(日本理学公司)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 ACF 的表征

2.1.1 扫描电镜分析(SEM)

ACF-0、ACF-Na、ACF-HT 和 ACF-Na-HT 的 SEM 如图 1 所示。

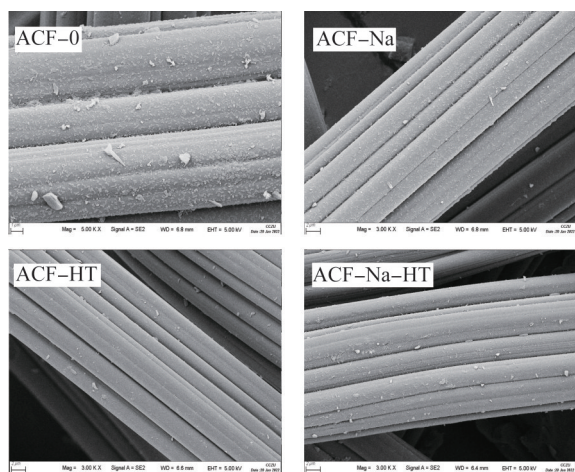


图 1 ACF-0、ACF-Na、ACF-HT、ACF-Na-HT 的 SEM

Fig. 1 SEM images of the ACF-0, ACF-Na, ACF-HT and ACF-Na-HT

由图 1 可知,改性前后的 ACF 均呈现清晰、交错纵横的条状纤维结构,表面形成了大量凹槽,且在内部形成大量孔隙。ACF-0 表面比较粗糙,有明显的鳞状物质;ACF-Na 表面的鳞状物质脱落,表面更加光滑;ACF-HT 表面与未改性的 ACF 表面一样存在较多的鳞状物质;ACF-Na-HT 表面的大部分鳞状物质脱落,使其表面比改性前光滑一些。综上可知,高温改性并不会影响 ACF 表面的鳞状物质,表面鳞状物质脱落减少的原因是由氢氧化钠改性造成的。

2.1.2 红外光谱分析(FTIR)

ACF-0 和 ACF-Na-HT 的 FTIR 如图 2 所示。

由图 2 可知,约 $3\,448\text{ cm}^{-1}$ 出现羟基 O—H 的红外特征峰, $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 附近出现甲基和亚甲基的吸收

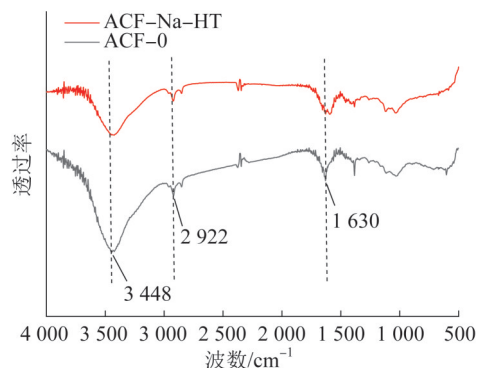


图 2 ACF-0 和 ACF-Na-HT 的 FTIR

Fig. 2 FTIR spectra of the ACF-0 and ACF-Na-HT

峰, $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 出现羰基的吸收峰,这可能为羧基、羰基或者酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 红外特征吸收峰。通过酸碱和高温改性的 ACF-Na-HT 的羟基峰和甲基峰的峰高发生了变化,表明经过改性处理后,ACF 表面的羟基减少。在 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 等处与原来的 ACF-0 几乎没有发生变化,这说明改性并没有改变 ACF 原有的结构,仍保留着纤维素的结构骨架。

2.1.3 X 射线衍射表征(XRD)

ACF-0 和 ACF-Na-HT 的 XRD 如图 3 所示。

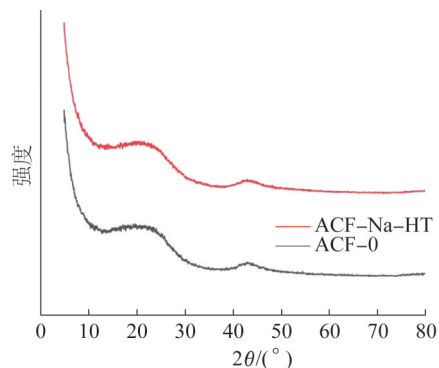


图 3 ACF-0 和 ACF-Na-HT 的 XRD

Fig. 3 XRD spectra of the ACF-0 and ACF-Na-HT

由图 3 可知,2 个样品均显示出一系列可以分别归属于石墨碳的特征衍射峰。在 2θ 分别为 24° 和 43° 附近的衍射峰分别对应石墨碳的(002)和(100)晶面^[25]。结果表明,2 个样品的衍射峰均呈现出“馒头峰”的特点,意味着 2 个样品均具有碳材料典型的无定形和非晶特征,有利于提高样品的比表面积和在吸附方面的性能^[26]。此外,ACF-Na-HT 的衍射峰半高宽与 ACF-0 相比似乎略有减小,这可能意味着经过 NaOH 浸渍和高温改性后,可能会在一定程

度上小幅改善碳纤维的结晶性。

2.2 改性活性炭纤维吸附性能影响因素研究

2.2.1 改性方法对吸附效率的影响

分别称取 0.1 g 的 ACF-0、ACF-Na、ACF-HT、ACF-Na-HT, 加入装有 30 mL、60 mg/L 镉溶液的烧杯中, 在 pH 为 7.0, 恒温 25 °C, 转速为 120 r/min, 振荡 4 h 的条件下, 考察改性方法对 Cd²⁺ 吸附效果的影响, 结果如图 4 所示。

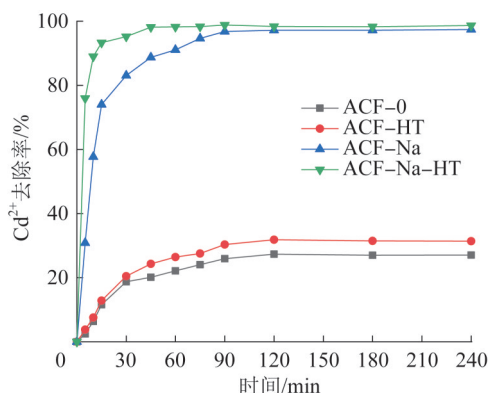


图4 改性方法对 Cd²⁺ 吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of modification methods on removal rates of Cd²⁺

由图 4 可知, 改性前 ACF 吸附 Cd²⁺ 效果较差, Cd²⁺ 去除率只有 22.13%, 而通过不同方法改性后的 ACF 对 Cd²⁺ 的吸附效果有着不同程度的提升。ACF-Na-HT 的 Cd²⁺ 吸附效果最佳, 吸附时间为 45 min 时, Cd²⁺ 去除率就能高达 98.12%, ACF-Na-HT 对 Cd²⁺ 的吸附已经基本上达到平衡。这说明碱-高温改性有利于提高 ACF 对 Cd²⁺ 的吸附效果, 这可能是因为氢氧化钠-高温改性丰富了 ACF 的孔道孔径, 从而有效提高了 ACF 对 Cd²⁺ 的吸附效果。因此, 本实验基于此改性方法探究后续的实验影响因素。

2.2.2 吸附时间对吸附效果的影响

称取 0.1 g ACF-Na-HT 加入装有 30 mL、60 mg/L 镉溶液的烧杯中, 调节 pH 至 7.0 左右, 在恒温 25 °C、转速为 120 r/min 的条件下振荡 4 h, 用注射器每 5~10 min 及 1、2、3、4 h (酌情增加中间取样时间以便观察吸附速率) 对溶液进行取样, 考察吸附时间对吸附效果的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 反应前 10 min, ACF-Na-HT 吸附 Cd²⁺ 的速率急速上升, Cd²⁺ 去除率达到 88.99%, 吸附量为 16.02 mg/g, 反应时间进行到 45 min 时, ACF-Na-HT 对 Cd²⁺ 的去除率达到 98.12%, Cd²⁺ 吸附量为

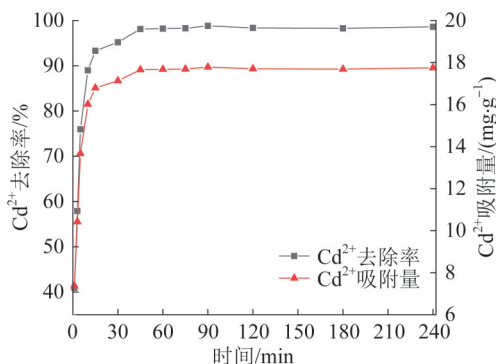


图5 吸附时间对 Cd²⁺ 吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of adsorption time on removal rates of Cd²⁺

17.66 mg/g。增加吸附反应的时间, Cd²⁺ 去除率最终趋于平衡, 此时, Cd²⁺ 去除率达到 98.66% 左右, 吸附量为 17.7 mg/g。这可能是因为刚开始吸附的时候, ACF 表面有大量孔隙及吸附点位, Cd²⁺ 比较容易吸附在孔隙上, 但随着反应时间的增加, ACF-Na-HT 上的吸附点位逐渐被 Cd²⁺ 填充而接近饱和, 进而造成了吸附速率的降低直到达到平衡。

2.2.3 ACF-Na-HT 投加量对吸附效果的影响

分别称取 0.01、0.05、0.1、0.15、0.2 g 的 ACF-Na-HT 加入装有 30 mL、60 mg/L 镉溶液的烧杯中, 在 pH 为 7.0, 恒温 25 °C, 转速为 120 r/min, 振荡 45 min 的条件下考察 ACF-Na-HT 投加量对 Cd²⁺ 吸附效果的影响, 结果如图 6 所示。

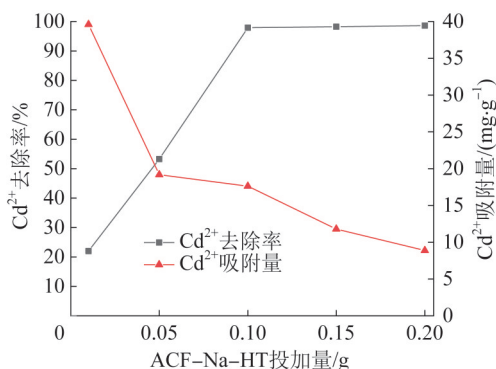


图6 ACF-Na-HT 投加量对 Cd²⁺ 吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of dosage of modified activated carbon fiber on removal rates of Cd²⁺

由图 6 可知, 随着 ACF-Na-HT 投加量的增加, 单位质量吸附剂吸附的 Cd²⁺ 降低, 而 Cd²⁺ 去除率却逐渐提高。其中, ACF-Na-HT 投加量由 0.05 g 增至 0.1 g 时, Cd²⁺ 去除率由 53.27% 升高到 98.26%, Cd²⁺ 吸附量由 19.18 mg/g 降低到 17.62 mg/g。虽然 Cd²⁺ 吸附

量降低了 1.56 mg/g, 但是 Cd^{2+} 去除率增加了 45.99%, 出现这种情况是因为 ACF-Na-HT 投加量越少, 单位质量上吸附点位能够吸附的 Cd^{2+} 越多, Cd^{2+} 吸附量就越大; ACF-Na-HT 投加量增大以后, 单位质量吸附点位有可能重叠或者集聚, 反而导致了 ACF 的利用率降低, 造成吸附量下降^[27]。因此, 为了兼顾吸附量与投加量, 选择最佳 ACF-Na-HT 投加量为 0.1 g。

2.2.4 pH 对吸附效果的影响

称取 0.1 g ACF-Na-HT 加入装有 30 mL、60 mg/L 镉溶液的烧杯中, 调节溶液 pH 分别至 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0, 在恒温 25 °C, 转速为 120 r/min, 振荡 45 min 的条件下考察 pH 对 Cd^{2+} 吸附效果的影响, 结果如图 7 所示。

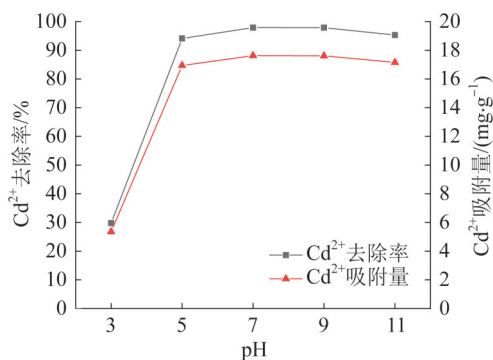


图 7 pH 对 Cd^{2+} 吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of pH on removal rates of Cd^{2+}

由图 7 可知, 溶液的 pH 对重金属的吸附效果有着重要的影响。H⁺会通过影响重金属离子形态以及氢氧根与重金属离子之间的配位作用而改变重金属离子和吸附剂之间的相互作用^[28-29]。质子化的官能团与带正电的 Cd^{2+} 之间存在静电排斥^[30]。随着 pH 的升高, ACF-Na-HT 吸附效率提高。当 pH < 5 时, ACF-Na-HT 对 Cd^{2+} 的去除率很低, 这是因为 ACF-Na-HT 与 Cd^{2+} 之间存在静电斥力, pH 越小, 斥力越大。此时, 溶液中 H⁺ 的浓度高于 Cd^{2+} 的浓度, H⁺ 会和 Cd^{2+} 竞争 ACF 表面的吸附点位, 从而导致 ACF 表面吸附的 Cd^{2+} 较少, 降低了 Cd^{2+} 去除率。当 pH 增大为 6~7 时, 静电斥力减小, 吸附量逐渐增大, 因为 H⁺ 浓度减小, 其与 Cd^{2+} 对吸附位点的竞争减弱, 结合位点释放增多, 从而 Cd^{2+} 的去除率升高^[31]。但当 pH 继续增大, 镉形态发生变化, 可能有 CdOH^+ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的形态出现, 此时, Cd^{2+} 的去除可能是吸附

与沉淀的协同作用^[32]。

2.2.5 反应温度对 Cd^{2+} 吸附效果的影响

称取 0.1 g ACF-Na-HT 加入装有 30 mL、60 mg/L 镉溶液的烧杯中, 调节 pH 至 7.0 左右, 在温度分别为 5、15、25、35、45 °C, 转速为 120 r/min, 振荡 45 min 的条件下, 考察反应温度对 Cd^{2+} 吸附效果的影响, 结果如图 8 所示。

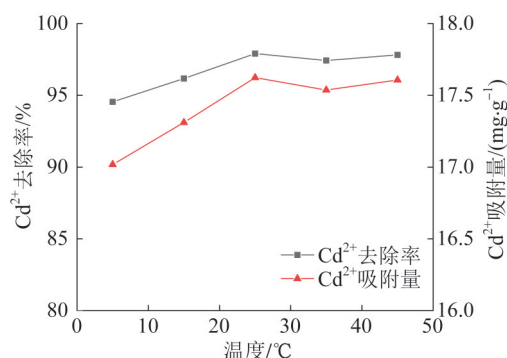


图 8 反应温度对 Cd^{2+} 吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on removal rates of Cd^{2+}

由图 8 可知, ACF-Na-HT 的吸附效果随着温度的升高有一定程度的增加, 温度由 5 °C 升到 45 °C 的过程中, Cd^{2+} 去除率从 94.5% 增加到 97.4%, Cd^{2+} 吸附量由 17.0 mg/g 增加到 17.6 mg/g, Cd^{2+} 去除率和吸附量增加得并不明显, 这说明 ACF-Na-HT 对 Cd^{2+} 的吸附属于吸热过程, 且温度的变化对于 ACF 吸附 Cd^{2+} 即处理含镉废水的影响较小。

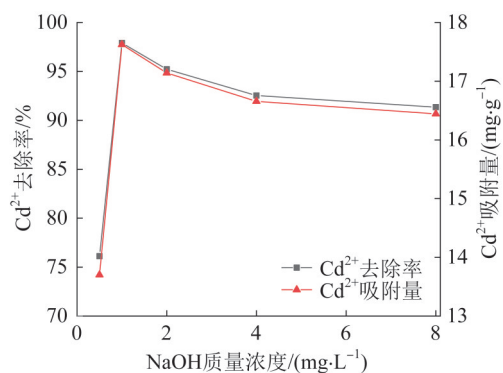
2.2.6 NaOH 浓度对 Cd^{2+} 吸附效果的影响

称取 0.1 g 分别由 0.5、1、2、4、8 mol/L NaOH 改性后再高温改性的 ACF-Na-HT, 加入装有 30 mL、60 mg/L 镉溶液的烧杯中, 在 pH 为 7.0, 恒温 25 °C, 转速为 120 r/min, 振荡 45 min 的条件下, 考察 NaOH 浓度对镉吸附效果的影响, 结果如图 9 所示。

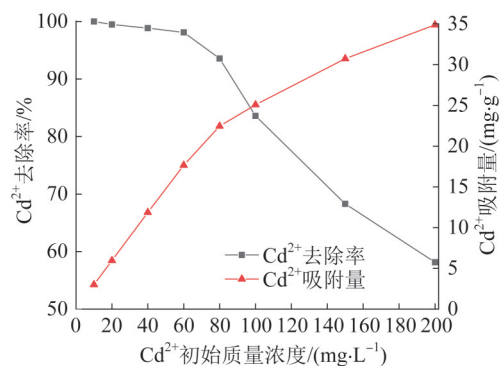
由图 9 可知, 随着 NaOH 浓度的增高, Cd^{2+} 去除率有一定程度的增高。这可能是因为改性 ACF 的含氧官能团和孔径分布发生改变, 丰富了金属离子的吸附点位, 从而提高了 Cd^{2+} 去除率。但当 NaOH 浓度由 1 mol/L 升高到 8 mol/L 时, Cd^{2+} 去除率由 97% 下降到 91%, 这可能是因为 NaOH 浓度过高时, 改变了 ACF 的表面基团和孔径, 反而抑制了对重金属离子的吸附效果。

2.2.7 Cd^{2+} 初始浓度对吸附效果的影响

称取 0.1 g ACF-Na-HT 加入装有 30 mL、不同初

图9 NaOH浓度对Cd²⁺吸附效果的影响Fig. 9 Effect of concentration of NaOH on removal rates of Cd²⁺

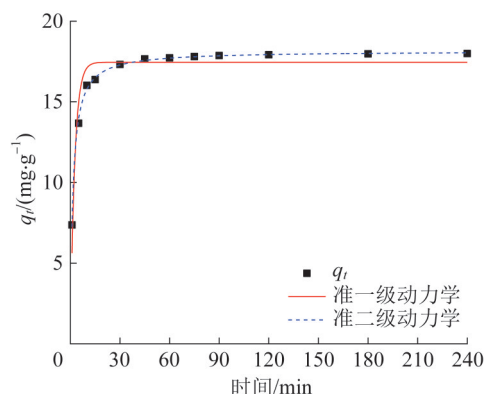
始浓度镉溶液的烧杯中,设置Cd²⁺初始质量浓度分别为10、20、40、60、80、100、150、200 mg/L,调节pH至7.0左右,期间用注射器定时对溶液进行取样,在恒温25℃,转速为120 r/min,振荡45 min的条件下考察Cd²⁺初始质量浓度对Cd²⁺吸附效果的影响,结果如图10所示。

图10 Cd²⁺初始质量浓度对Cd²⁺吸附效果的影响Fig. 10 Effect of initial concentration on removal rates of Cd²⁺

由图10可知,当溶液Cd²⁺初始质量浓度增大后,Cd²⁺吸附量不断增大,而Cd²⁺去除率却随之下降。当Cd²⁺初始质量浓度由10 mg/L提高至200 mg/L时,Cd²⁺吸附量由3 mg/g升至34.89 mg/g,Cd²⁺去除率由100%降至60.83%。其原因在于同等条件下,Cd²⁺初始浓度比较低时,此时ACF-Na-HT投加量相对较大,在ACF表面的吸附点位较多,能够快速和Cd²⁺相结合,因此提高了Cd²⁺去除率。伴随着Cd²⁺初始质量浓度的提高,当吸附达到饱和时,Cd²⁺去除率有明显降低。溶液中Cd²⁺浓度较低时,单位面积活性炭纤维上Cd²⁺的吸附量低,Cd²⁺初始质量浓度增加时,之前未与Cd²⁺产生吸附作用的吸附点位也开始与Cd²⁺进行吸附反应,从而使吸附量持续上升至饱和状态^[33]。

2.3 吸附动力学模型

溶液的吸附过程较为复杂,吸附动力学及传质过程分析非常关键。本实验分别采用准一级动力学和准二级动力学方程对实验数据进行了拟合,并分析了动力学过程^[23],拟合结果及参数分别如图11、表1所示。

图11 ACF-Na-HT对Cd²⁺的吸附动力学模型Fig. 11 Adsorption kinetics model of Cd²⁺ by ACF-Na-HT表1 ACF-Na-HT对Cd²⁺的吸附动力学参数

ACF	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	R ²	K ₁	(q _e /g ⁻¹)	R ²	K ₂	(q _e /g ⁻¹)
ACF-Na-HT	0.914 7	0.388 8	17.454 2	0.998 1	0.036 6	18.151 6

由图11、表1可知,与准一级动力学方程对比发现,实际吸附量更倾向于准二级动力学方程的理论平衡吸附量。 R^2 与1更接近的是准二级动力学方程,意味着ACF-Na-HT吸附Cd²⁺的过程更符合准二级动力学方程。

2.4 吸附热力学模型

吸附等温线是吸附剂在不同平衡浓度下吸附容量变化规律的体现。Langmuir和Freundlich吸附等温模型的拟合结果和参数分别如图12、表2所示。

由图12、表2可知,对比2种吸附模型的 R^2 发现,在温度相同时,Langmuir吸附模型的 R^2 更接近1,拟合度相比Freundlich吸附模型更合适,这说明ACF-Na-HT对Cd²⁺的吸附与理想状态下的单分子吸附相接近。

3 结论

ACF表面均匀、窄而浅的微孔可以通过孔隙填

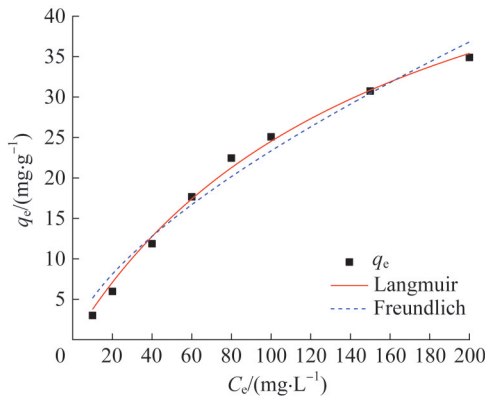


图 12 ACF-Na-HT对Cd²⁺的等温吸附模型

Fig. 12 The sorption isotherm of Cd²⁺ by ACF-Na-HT

表 2 ACF-Na-HT对Cd²⁺的吸附等温线参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of ACF-Na-HT for Cd²⁺

ACF	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot g^{-1})$	R^2	n	K_F	R^2
ACF-Na-HT	63.605 3	0.006 2	0.994	3.832 5	0.657 0	0.970 6

充机制快速吸附Cd²⁺。Cd²⁺通过阳离子-离子-电子共享机制与含氧官能团强烈相互作用。改性的活性炭纤维ACF-Na-HT含有丰富的金属离子吸附位点,能够有效吸附更多的Cd²⁺。

系统地研究了改性方法、吸附时间、改性ACF投加量、pH、温度和Cd²⁺初始质量浓度等因素对重金属镉模拟废水吸附性能的影响,改性ACF的吸附实验表明,ACF-Na-HT在25℃,pH=7时,对60 mg/L含镉模拟废水中Cd²⁺的吸附量达到17.7 mg/g,Cd²⁺去除率达到98.66%。动力学及热力学吸附研究表明,ACF在Cd²⁺的吸附过程中偏向单分子层吸附。

参考文献

[1] XU Damao, FU Rongbing, WANG Junxian, et al. Chemical stabilization remediation for heavy metals in contaminated soils on the latest decade: Available stabilizing materials and associated evaluation methods: A critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 321: 128730.

[2] PENG Qichuan, LIU Lihu, LUO Yao, et al. Cadmium removal from aqueous solution by a deionization supercapacitor with a birnessite electrode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(50): 34405-34413.

[3] GUO Xinyue, HU Yanqiu, CHEN Chaowen, et al. Rapid remediation of Cd(II)-contaminated water using a magnetically collectable iron-based primary battery[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107191.

[4] TAUQEER H M, KARCZEWSKA A, LEWIŃSKA K, et al. Chapter 36-Environmental concerns associated with explosives (HMX, TNT, and RDX), heavy metals and metalloids from shooting range soils: Prevailing issues, leading management practices, and future perspectives[M]//HASANUZZAMAN M, PRASAD M N V. Handbook of Bioremediation. Academic Press, 2021: 569-590.

[5] IFTIKHAR S, TURAN V, TAUQEER H M, et al. Chapter 5-Phyto-management of As-contaminated matrix: Physiological and molecular basis[M]//HASANUZZAMAN M, PRASAD M N V. Handbook of Bioremediation. Academic Press, 2021: 61-79.

[6] POLECHOŃSKA L, KLINK A, GOLOB A, et al. Evaluation of *Nuphar lutea* as bioindicator of metal pollution in freshwater ecosystems[J]. Ecological Indicators, 2022, 136: 108633.

[7] CHENG Wei, LEI Shaogang, BIAN Zhengfu, et al. Geographic distribution of heavy metals and identification of their sources in soils near large, open-pit coal mines using positive matrix factorization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121666.

[8] JIANG Huihao, CAI Limei, WEN Hanhui, et al. An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals[J]. Science of the Total Environment, 2020, 701: 134466.

[9] CHEN Xiuxiu, LIU Yumin, ZHAO Qingyue, et al. Health risk assessment associated with heavy metal accumulation in wheat after long-term phosphorus fertilizer application[J]. Environmental Pollution, 2020, 262: 114348.

[10] HE Yijia, QIAN Lichao, ZHOU Ruirui, et al. Graphene oxide promoted cadmium uptake by rice in soil[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(12): 10283-10292.

[11] LIU Yaoxing, KE Xiong, WU Xiaoyun, et al. Simultaneous removal of trivalent chromium and hexavalent chromium from soil using a modified bipolar membrane electrodialysis system[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(20): 13304-13313.

[12] WIGGENHAUSER M, BIGALKE M, IMSENG M, et al. Cadmium isotope fractionation in soil-wheat systems[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17): 9223-9231.

[13] WANG Dongfang, ZHANG Guilong, DAI Zhangyu, et al. Sandwich-like nanosystem for simultaneous removal of Cr(VI) and Cd(II) from water and soil[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(21): 18316-18326.

[14] ZHAI Xiuqing, LI Zhongwu, HUANG Bin, et al. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization[J]. Science of the Total Environment, 2018, 635: 92-99.

[15] GE Jing, ZHANG Cong, SUN Yanchun, et al. Cadmium exposure triggers mitochondrial dysfunction and oxidative stress in chicken (*Gallus gallus*) kidney via mitochondrial UPR inhibition and Nrf2-mediated antioxidant defense activation[J]. Science of the Total Environment, 2019, 689: 1160-1171.

[16] YANG Tingting, XU Yingming, HUANG Qingqing, et al. Adsorption

- characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd(II) in water[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 333: 125078.
- [17] ZOU Kaijian, WEI Junfu, WANG Di, et al. A novel remediation method of cadmium(Cd) contaminated soil: Dynamic equilibrium of Cd²⁺ rapid release from soil to water and selective adsorption by PP-g-AA fibers-ball at low concentration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125884.
- [18] BOIX G, TROYANO J, GARZÓN-TOVAR L, et al. MOF-beads containing inorganic nanoparticles for the simultaneous removal of multiple heavy metals from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 10554-10562.
- [19] KANG K C, KIM S S, CHOI J W, et al. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(1): 131-135.
- [20] ZHANG Ying, QU Jianhua, YUAN Yihang, et al. Simultaneous scavenging of Cd(II) and Pb(II) from water by sulfide-modified magnetic pinecone-derived hydrochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 341: 130758.
- [21] KIM D W, WEE J H, YANG C M, et al. Efficient removals of Hg and Cd in aqueous solution through NaOH-modified activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123768.
- [22] 赵鹏, 李红艳, 崔建国, 等. 载铝活性炭纤维的制备及其脱氮除磷性能[J]. *工业水处理*, 2020, 40(11): 79-83.
- ZHAO Peng, LI Hongyan, CUI Jianguo, et al. Preparation of aluminum-loaded activated carbon fiber and its nitrogen and phosphorus removal performance[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(11): 79-83.
- [23] 路晏红, 祝方, 姜雪梅. NaClO 改性 ACFs 对水中铜的吸附动力学和热力学研究[J]. *太原理工大学学报*, 2018, 49(1): 67-72.
- LU Yanhong, ZHU Fang, JIANG Xuemei. Study on the adsorption kinetics and thermodynamics of copper on NaClO modified activated carbon fiber[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2018, 49(1): 67-72.
- [24] 赵子科, 陈春亮, 柯盛, 等. 榴莲壳和不同炭材料对低汞溶液的吸附动力学[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 90-98.
- ZHAO Zike, CHEN Chunliang, KE Sheng, et al. Adsorption kinetics of low mercury solution with durian shell and activated carbon[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 90-98.
- [25] 李诗杰, 张继刚, 李金晓, 等. 超级电容器用马尾藻基超级活性炭的制备及其电化学性能[J]. *材料工程*, 2018, 46(7): 157-164.
- LI Shijie, ZHANG Jigang, LI Jinxiao, et al. Preparation and electrochemical property of gulfweed-based super activated carbon for supercapacitor[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(7): 157-164.
- [26] 曹向禹, 田俊阳, 李维鑫, 等. 微波-超声-磷酸法制备亚麻基活性炭纤维及其表征[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(12): 171-175.
- CAO Xiangyu, TIAN Junyang, LI Weixin, et al. Preparation and characterization of flax-based activated carbon fiber by microwave-ultrasonic-phosphoric acid method[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(12): 171-175.
- [27] 曹向禹, 田俊阳, 李维鑫. 亚麻基活性炭纤维的制备及其对甲基橙吸附性能的研究[J]. *毛纺科技*, 2022, 50(1): 62-68.
- CAO Xiangyu, TIAN Junyang, LI Weixin. Preparation of flax-based activated carbon fibers and their adsorption properties for methyl orange dye solution[J]. *Wool Textile Journal*, 2022, 50(1): 62-68.
- [28] CAO Fujun, YIN Ping, ZHANG Jiang, et al. Nanoplates of cobalt phosphonate with two-dimensional structure and its competitive adsorption of Pb(II) and Hg(II) ions from aqueous solutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 2568-2573.
- [29] 师杰, 赵志伟, 崔福义, 等. 化学改性强活性炭纤维吸附重金属离子[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(8): 102-107.
- SHI Jie, ZHAO Zhiwei, CUI Fuyi, et al. Enhancement of heavy metals adsorption on activated carbon fibers by chemically modification[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(8): 102-107.
- [30] WANG Shuai, WANG Nan, YAO Kai, et al. Characterization and interpretation of Cd(II) adsorption by different modified rice straws under contrasting conditions[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 17868.
- [31] TANG Chunfang, SHU Yan, ZHANG Riqing, et al. Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Typha angustifolia* and *Salix matsudana*[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(26): 16092-16103.
- [32] 张辰凌, 韩梅, 贾娜, 等. ICP-OES 研究活性炭无纺布对镉的吸附[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(3): 931-936.
- ZHANG Chenling, HAN Mei, JIA Na, et al. A study on adsorption of Cd on activated carbon fiber by using ICP-OES[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(3): 931-936.
- [33] 张杰, 贺敏婕, 陈可欣, 等. 马缨丹生物炭对水中 Pb(II) 污染的吸附研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(7): 122-127.
- ZHANG Jie, HE Minjie, CHEN Kexin, et al. Preparation of lantana biochar material and its adsorption behavior to Pb²⁺ in water[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(7): 122-127.
- [作者简介] 成悦(1997—), 硕士研究生. 电话: 18261055869, E-mail: 1149504601@qq.com. 通讯作者: 万玉山, 博士, 副教授. 电话: 13776872038, E-mail: wanyushan@cczu.edu.cn.
- [收稿日期] 2023-03-13(修改稿)