

张娜娜, 张卫民, 彭惠靖, 等. 竹子活性炭工艺对煤矿酸性污染地下水中锌和镉去除的试验[J]. 净水技术, 2025, 44(5): 138-148.

ZHANG N N, ZHANG W M, PENG H J, et al. Experiment of bamboo activated carbon process for zinc and cadmium removal in coal mine acidic polluted groundwater[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(5): 138-148.

竹子活性炭工艺对煤矿酸性污染地下水中锌和镉去除的试验

张娜娜^{1,2}, 张卫民^{1,2,3,*}, 彭惠靖^{1,2}, 聂家璇^{1,2}

(1. 东华理工大学地下水污染成因与修复江西省重点实验室, 江西南昌 330013; 2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 江西南昌 330013; 3. 东华理工大学自然资源部环鄱阳湖区域矿山环境监测与治理重点实验室, 江西南昌 330013)

摘要 【目的】为解决煤矿酸性污染地下水 pH 低, Zn²⁺、Cd²⁺ 等离子污染物浓度超标问题。【方法】文章研究以竹子活性炭为吸附剂去除煤矿酸性污染地下水中 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 污染物的效果和机理, 利用某煤矿酸性污染地下水系统地开展了不同反应时间、粒径、投加量、温度、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 初始浓度和 pH 对竹子活性炭吸附 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 效果的影响, 又使用扫描电子显微镜 (SEM-EDS) 和傅里叶红外线光谱 (FTIR) 表征手段并结合吸附动力学、等温吸附模型和热力学模型对其吸附机理进行探究。【结果】结果表明, 竹子活性炭能有效地吸附煤矿酸性污染地下水中 Zn²⁺、Cd²⁺ 污染物, 在反应时间为 240 min, 粒径为 0.25~0.50 mm, 投加量为 10 g/L 条件下, 竹子活性炭对 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的去除率分别为 95.92% 和 98.11%, 反应后水中 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 质量浓度分别为 0.495 mg/L 和 0.005 mg/L, pH 值为 6.21; 在模拟温度、pH、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 浓度不断变化的实际场地中, 竹子活性炭对煤矿酸性污染地下水表现出良好的处理效果, 处理后 pH、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 浓度均达到《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III 类水要求。【结论】竹子活性炭对 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 吸附过程更符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型是单层化学吸附; 吸附反应属于吸热、熵增加和自发的过程, 较高的温度有利于反应的进行。竹子活性炭既能中和煤矿酸性污染地下水的酸性又可去除水中超标的 Zn²⁺ 和 Cd²⁺, 是一种环境经济友好型吸附剂。

关键词 竹子活性炭 煤矿酸性污染地下水 Zn²⁺ Cd²⁺ 吸附机理

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)05-0138-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.05.015

Experiment of Bamboo Activated Carbon Process for Zinc and Cadmium Removal in Coal Mine Acidic Polluted Groundwater

ZHANG Nana^{1,2}, ZHANG Weimin^{1,2,3,*}, PENG Huijing^{1,2}, NIE Jiaxuan^{1,2}

(1. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Genesis and Remediation of Groundwater Pollution, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

3. Key Laboratory of Environmental Monitoring and Management of Mines in Poyang Lake Region, Ministry of Natural Resources, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract [Objective] To solve the problem of low pH value and excessive concentration of Zn²⁺ and Cd²⁺ plasma pollutants in coal mine acidic polluted groundwater. [Methods] To study the effect and mechanism of using bamboo activated carbon as adsorbent to remove Zn²⁺ and Cd²⁺ pollutants in coal mine acidic polluted groundwater, the effect of different reaction time, particle size, dosage,

[收稿日期] 2024-07-11

[基金项目] 环鄱阳湖区域矿山环境监测与治理重点实验室资助项目 (MEMI-2023-13); 东华理工大学科技发展基金项目 (K20240014)

[作者简介] 张娜娜 (1999—) 女, 硕士研究生, 研究方向为地下水科学与工程, E-mail: 2394975350@qq.com。

[通信作者] 张卫民 (1965—) 男, 教授, 博导, 主要从事水文地质和地下水污染控制与修复等方面教学与科研工作, E-mail: wmzhang@ecut.edu.cn。

temperature, initial concentration of Zn^{2+} and Cd^{2+} and pH on the effect of bamboo activated carbon adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} was systematically carried out by using the coal mine acidic polluted groundwater, which was then analyzed by using the scanning electron microscope (SEM-EDS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) characterization means and combined with adsorption kinetics, isothermal adsorption model and thermodynamic model to explore the adsorption mechanism. [Results] The result showed that bamboo activated carbon could effectively adsorb Zn^{2+} and Cd^{2+} pollutants in the coal mine acidic polluted groundwater, and the removal rates of Zn^{2+} and Cd^{2+} by bamboo activated carbon were 95.92% and 98.11% respectively under the conditions of reaction time of 240 min, particle size was from 0.25 to 0.50 mm, and dosage was 10 g/L, the mass concentrations of Zn^{2+} and Cd^{2+} in groundwater after reaction were 0.495 mg/L and 0.005 mg/L, and the pH value was 6.21. In the actual site where the simulated temperature, pH, Zn^{2+} and Cd^{2+} concentrations were constantly changing, the bamboo activated carbon showed good treatment effect on the coal mine acidic polluted groundwater, and the post-treatment pH, Zn^{2+} , and Cd^{2+} concentrations reached the *Standard for Groundwater Quality* (GB/T 14848—2017) Class III water requirements. [Conclusion] The adsorption process of Zn^{2+} and Cd^{2+} by bamboo activated carbon is more in line with the quasi-secondary kinetic model and Langmuir adsorption isotherm model as a monolayer chemical adsorption; adsorption reaction is a heat absorption, entropy increase and spontaneous process, and higher temperature is favorable for the reaction. Bamboo activated carbon can neutralize the acidity of coal mine acidic polluted groundwater and remove the excessive Zn^{2+} and Cd^{2+} in water, which is an environmentally and economically friendly adsorbent.

Keywords bamboo activated carbon coal mine acidic polluted groundwater Zn^{2+} Cd^{2+} adsorption mechanism

随着我国经济的飞速发展,煤矿资源需求量日渐增加。在煤矿资源生产加工过程中会产生大量酸性污染水,其酸性强且重金属离子种类多,易造成环境污染^[1]。某煤矿长期的开采及加工活动,导致酸性污染地下水含有超标的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 污染物^[2]。这些污染物不仅会对土壤、水体环境产生直接危害,抑制植物生长发育^[3],而且酸性污染地下水中的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 污染物会通过沉淀^[4]、形成络合物和氧化还原反应^[5]等作用干扰水生动植物的生长发育,破坏自然生态系统,并以食物链的方式富集到人体,造成人体中毒。因此,有必要对煤矿酸性污染地下水进行治理修复,以减少其对环境和人类的危害。

目前,煤矿酸性污染地下水的处理技术主要有化学沉淀法、吸附法、离子交换法、微生物法、人工湿地法等^[6],其中活性炭吸附法在污染物去除方面具有简便、可行、高效的特性^[7],尤其在处理低浓度污染物时表现更佳,但活性炭的高成本一直是制约其大规模应用的障碍。因此,生物质活性炭一直备受关注,如各种果壳、咖啡渣、农林废弃物等均可用作生产生物质活性炭的碳源^[8-9]。Khairiah 等^[10]利用香蕉皮活性炭吸附 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 金属离子去除率分别达 68.87%、80.61%、99.27%、87.83%; Abir 等^[11]以椰枣纤维为原料, $ZnCl_2$ 为活化剂制备椰枣纤维活性炭吸附剂,对 Pb 和 Cu 的吸附量分别为 29.85 mg/g 和 26.64 mg/g;袁杰等^[12]以 KOH 为

活化剂,高温碳化制备花生壳活性炭,吸附水中 Cu^{2+} 去除率可达 96.57%;邵义等^[13]以核桃壳为原料制备的活性炭吸附剂处理含有 Zn^{2+} 工业废水,对水中 Zn^{2+} 去除率可以达到 90%;刘鸣兴等^[14]以榛子壳为原料,磷酸为活化剂,通过高温碳化制备活性炭,吸附 Cr(VI) 的吸附率高达 98.67%。这些研究均表明生物质活性炭对重金属离子的吸附具有潜在的发展前景。

竹子生长周期短、环境适应性强、分布范围广,是我国活性炭厂常用的原材料。近年来,竹子活性炭作为一种新型的环境友好型材料,因其优越的比表面积、丰富的孔隙结构、较低的密度和灰分含量、稳定的化学性质和 pH 在去除水体中的有害物质方面显示出良好的潜力^[15-19]。然而,目前针对竹子活性炭在处理酸性污染地下水中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 污染物的性能研究较少,其机理和效果需进一步研究。

因此,为了探讨竹子活性炭吸附酸性污染地下水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 污染物的效果和机理,本文利用某煤矿酸性污染地下水系统开展了反应时间、粒径、投加量、温度、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 初始浓度、pH 对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 效果的影响研究,而后又利用扫描电子显微镜(SEM-EDS)和傅里叶红外光谱(FTIR)表征手段并结合吸附动力学、等温吸附模型和热力学模型对其吸附机理进行探究,以为竹子活性炭处理煤矿酸性污染地下水提供理论依据。

1 试验材料和方法

1.1 试验仪器和材料

试验仪器:在试验过程中使用了 SMART-Q30 型的实验室纯水系统、AR2140 型的电子天平、SEZ-82A 型的气浴恒温振荡器、FE20 型的 pH 计、Nova Nano SEM450 型的扫描电子显微镜、Nicolet-460 型的傅里叶红外光谱仪和 Agilent 5100 ICP-OES 型的电感耦合等离子体发射光谱仪。

试验材料:在试验过程中使用的竹子活性炭来自江西某农产品加工厂,其比表面积为 800~1 500 m^2/g 、密度为 0.3~0.6 g/cm^3 、灰分含量<5%、pH 值(中性至微碱性范围)为 7~8。将竹子活性炭破碎成需要的粒径,用去离子水反复清洗多次,烘干,密封备用。本次试验用的酸性污染地下水是 2024 年 5 月 16 日采集的某煤矿监测点 S2 地下水,其 pH 值为 3.85, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 质量浓度分别为 9.31 mg/L 和 0.53 mg/L 。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附性能试验

向 150 mL 锥形瓶中加入 100 mL 酸性污染地下水,然后向溶液中加入竹子活性炭,振荡后测定 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度与 pH。吸附性能控制条件如下。

(1) 反应时间:称取粒径为 0.25~0.50 mm 的竹子活性炭 1.0 g(10 g/L),振荡时间为 15、30、60、90、120、150、180、240、300、360 min,然后测定 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度和 pH。

(2) 粒径:称取粒径分别为 <0.125、0.125~0.250、0.25~0.50、0.5~1.0、1.0~2.0 mm 的竹子活性炭 1.0 g(10 g/L),振荡时间为试验(1)中获得最佳时间,然后测定 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度和 pH。

(3) 投加量:称取试验(2)中获得最佳粒径竹子活性炭质量分别为 0.10(1.0 g/L)、0.25(2.5 g/L)、0.50(5.0 g/L)、1.00(10.0 g/L)、1.50 g(15.0 g/L),振荡时间同上,然后测定 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度和 pH。

(4) 温度:调节温度分别为 25、30、35、40、45 $^{\circ}\text{C}$,选择试验(1)、(2)、(3)所确定的最佳条件,重复以上步骤,然后测定 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度和 pH。

(5) Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 初始浓度:固定 Cd^{2+} 浓度,调节 Zn^{2+} 初始质量浓度分别为 1、5、10、15、20、25、30、35、40 mg/L ;固定 Zn^{2+} 浓度,调节 Cd^{2+} 初始质量浓度分别为 0.5、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、

15.0、17.5、20.0 mg/L ,选择试验(1)、(2)、(3)所确定的最佳条件,重复以上步骤,然后测定 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。

(6) pH:调节 pH 值分别为 3、4、5、6、7,选择试验(1)、(2)、(3)所确定的最佳条件,重复以上步骤,然后测定 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。

1.2.2 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度的测定

试验后剩余 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行测定,采用式(1)计算 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 去除率。

$$R = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_0 —— Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 初始质量浓度, mg/L ;

t ——反应时间;

C_t —— t 时刻 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 质量浓度, mg/L ;

R —— Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率。

2 结果和讨论

2.1 反应时间对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附效果的影响

在原水 pH 值为 3.85、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度分别为 9.31 mg/L 和 0.53 mg/L 的条件下,控制反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、投加粒径为 0.25~0.50 mm 活性炭 1.0 g(10 g/L),考察反应时间对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响。如图 1 所示,随着反应时间的增加,竹子活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除效果不断增强,剩余 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度不断降低。在时间为 0~240 min 时,活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 去除效果变化显著,呈快速增长趋势;在 240~360 min 时,吸附速率变慢,去除率曲线平缓。反应初期活性炭表面存在大量活性点并且最初 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度较高, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 以随机方式优先占据吸附位点,因此,前期吸附速率较快,后期由于大部分吸附位点已被占据,吸附速率开始减缓。当反应时间为 240 min 时, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率分别为 94.68% 和 99.06%,反应后的酸性污染地下水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度分别为 0.495 mg/L 和 0.005 mg/L ,pH 值为 6.21,均达到《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III 类水要求。因此,选择 240 min 为竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的反应时间。

2.2 粒径对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附效果的影响

在原水 pH 值为 3.85、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度分别为 9.31 mg/L 和 0.53 mg/L 的条件下,控制反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 240 min、投加量为 1.0 g

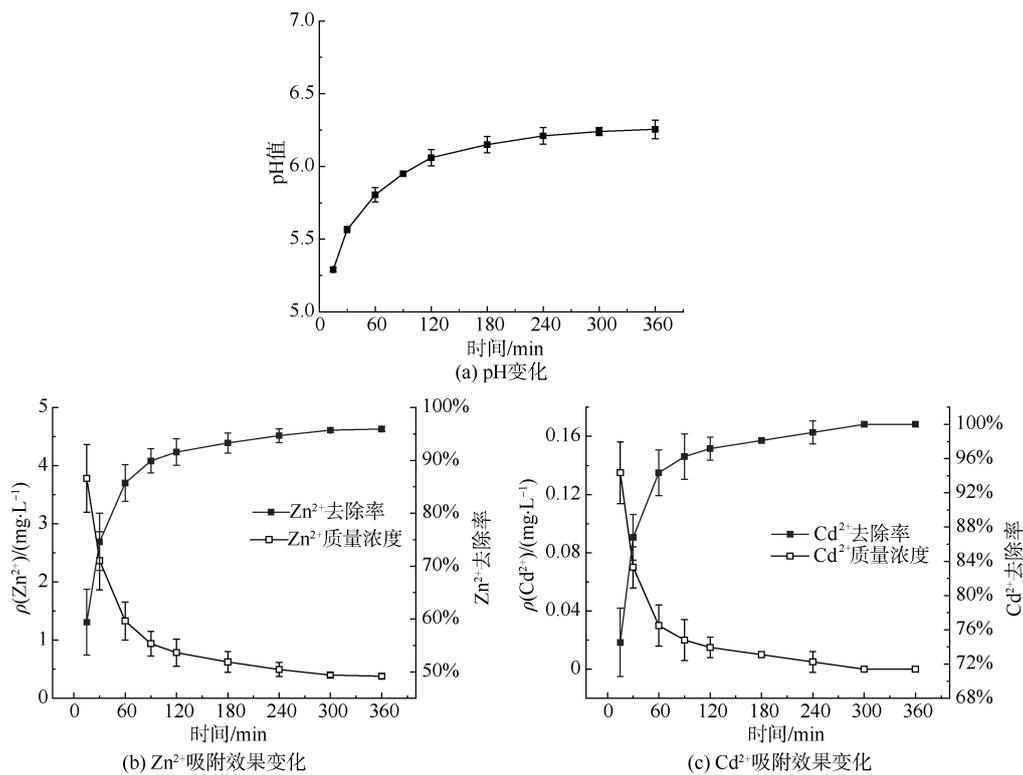


图1 反应时间对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} , Cd^{2+} 及 pH 的影响

Fig. 1 Influence of Reaction Time on Adsorption of Zn^{2+} , Cd^{2+} and pH Value

(10 g/L), 考察粒径对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响。如图 2 所示, 随着粒径不断增大, 竹子活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率逐渐降低, 剩余 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度逐渐增加。粒径越小, 活性炭颗粒比表面积越大用于吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 活性位点就越多, 对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附效果就越好, 但活性炭粒径过小其机械强度会相对较低且会增加生产运输成本。当活性炭粒径为 0.25~0.50 mm 时, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率分别为 94.25% 和 99.43%, 反应后酸性污染地下水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度分别为 0.535 mg/L 和 0.003 mg/L, pH 值为 6.19, 均达到《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III 类水要求。因此, 选择 0.25~0.50 mm 为竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的粒径。

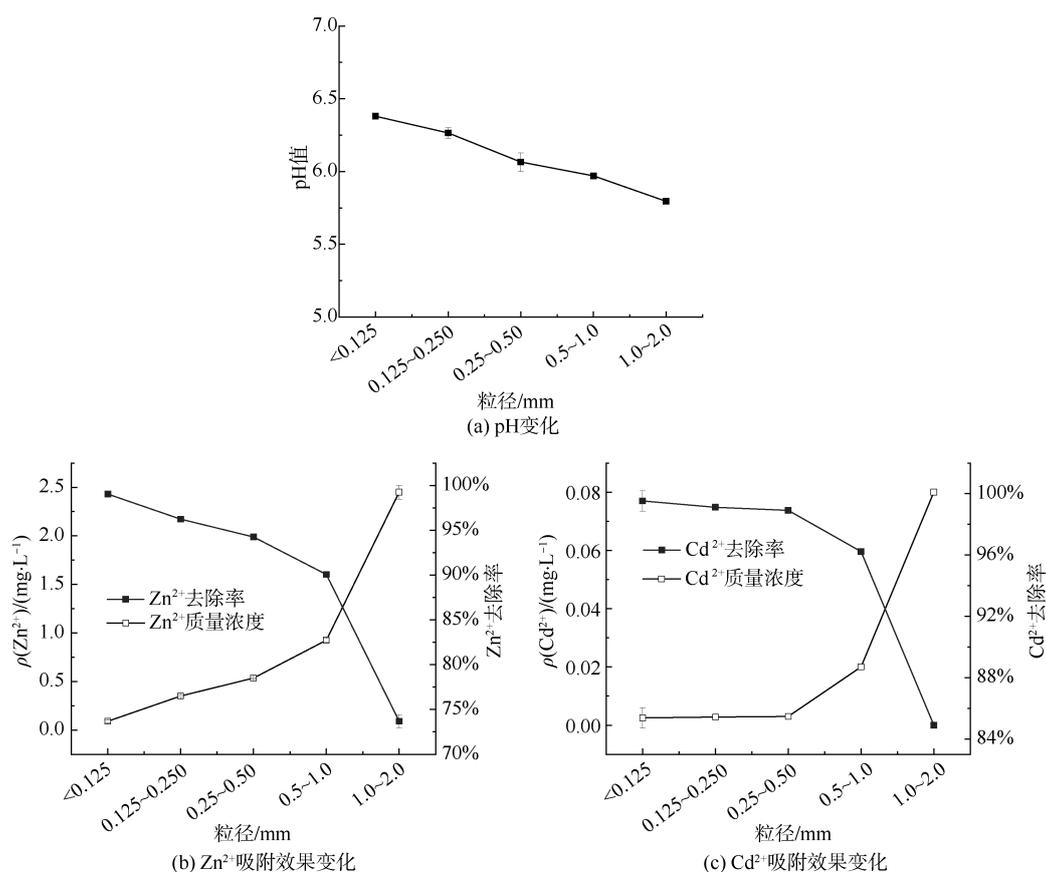
2.3 投加量对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附效果的影响

在原水 pH 值为 3.85、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度分别为 9.31 mg/L 和 0.53 mg/L 的条件下, 控制反应温度为 25 °C、反应时间为 240 min、粒径为 0.25~0.50 mm, 考察投加量对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响。如图 3 所示, 随着投加量的增大, 竹子

活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率随之增长, 剩余 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度快速下降后保持稳定。投加量的增加不仅为 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 提供了大量的吸附位点, 同时还增加了活性炭与 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的接触概率, 有利于吸附的发生, 从而提高了 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率。当活性炭质量浓度为 10 g/L 时, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率分别为 96.62% 和 99.43%, 反应后酸性污染水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度分别为 0.315 mg/L 和 0.003 mg/L, pH 值为 6.16, 均达到《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III 类水要求。对于体积一定的酸性污染地下水而言, 水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的量一定, 投加量持续增加时, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 几乎被全部吸附, 去除率增加不明显。因此, 选择 10 g/L 为竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的投加量。

2.4 不同温度对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附效果的影响

在原水 pH 值为 3.85、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度分别为 9.31 mg/L 和 0.53 mg/L 的条件下, 控制反应时间为 240 min、粒径为 0.25~0.50 mm、投加量为 1.0 g (10 g/L), 考察温度对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响。如图 4 所示, 随着温度的升高, 竹子活

图2 粒径对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} , Cd^{2+} 及 pH 影响Fig. 2 Influence of Particle Size on Adsorption of Zn^{2+} , Cd^{2+} and pH Value

性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率随之增大, 剩余 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度降低。这是由于升高反应体系的温度, 反应体系体积内分子总数不变, 活化分子数增加, 加快了不同类型离子在溶液中的无规则扩散运动和碰撞概率^[6], 提高了单位质量竹子活性炭对水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附速率。这一结果表明, 竹子活性炭在水中吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的过程属于吸热反应。

2.5 不同初始浓度对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附效果的影响

在原水 pH 值为 3.85 的条件下, 控制反应温度为 25 °C、反应时间为 240 min、粒径为 0.25~0.50 mm、投加量为 1.0 g (10 g/L), 考察不同初始浓度对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响。如图 5 所示, 随着水中初始 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度的增加, 竹子活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率降低, 剩余 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度逐渐增大。 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 含量较低时, 活性炭表面吸附位点足够, 因此去除率高, 而随着 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度不断增加, 活性炭继续吸附, 但由于吸附位点总量有限, 去除率不断下降。在某煤矿 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度

会发生不同变化的实际场地中, 活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率均能达到 80% 以上。因此, 竹子活性炭去除污染物浓度范围大, 效果好。

2.6 不同 pH 对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附效果的影响

在原水 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 质量浓度分别为 9.31 mg/L 和 0.53 mg/L 的条件下, 控制反应温度为 25 °C、反应时间为 240 min、粒径为 0.25~0.50 mm、投加量为 1.0 g (10 g/L), 考察不同 pH 对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响, 结果如图 6 所示。如图 6(a) 所示, 竹子活性炭固体颗粒表面电荷为 0 时的 pH (pH_{pzc}) 值为 7.24, 说明溶液 pH 值小于 7.24 时, 竹子活性炭表面呈正电性, 反之活性炭表面呈负电性。如图 6(b)、图 6(c) 所示, 随着 pH 的增加, 竹子活性炭对水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率呈现上升趋势, 剩余 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度逐渐下降。一是 pH 较低时, H^+ 含量多, 会与 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 竞争吸附位点。随着 pH 的增加, H^+ 含量减少, 吸附剂表面的吸附位点增加, 所以 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率增加; 二是 pH 值 < 7 的情况

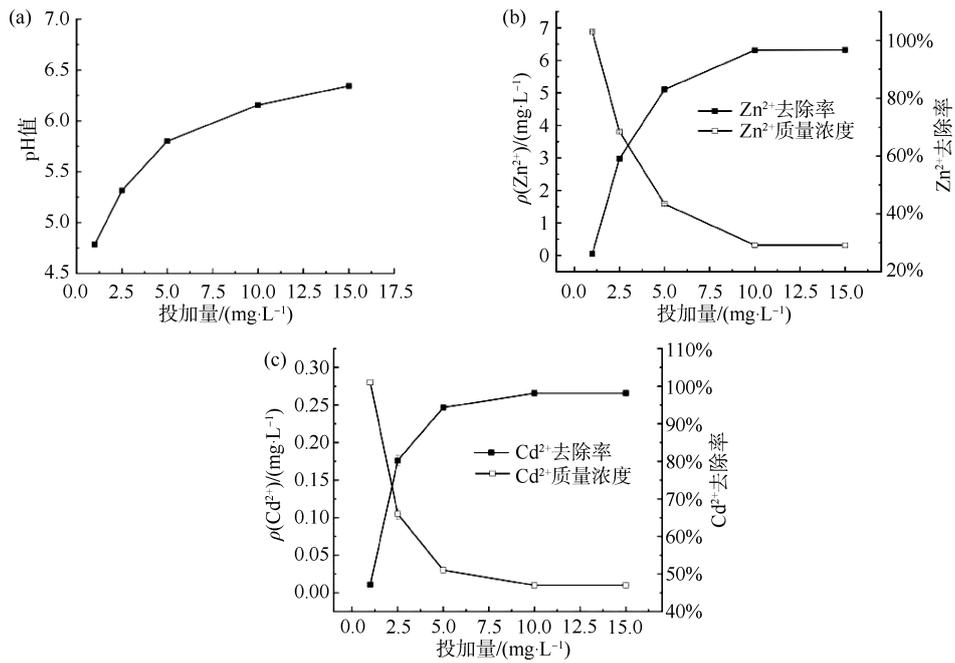


图3 投加量对竹子活性炭吸附 Zn²⁺, Cd²⁺ 及 pH 影响

Fig. 3 Influence of Dosage on Adsorption of Zn²⁺, Cd²⁺ and pH Value

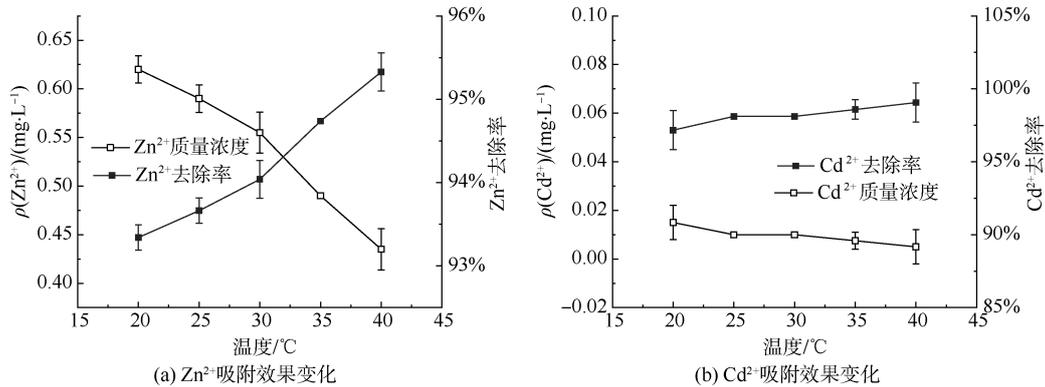


图4 初始浓度对竹子活性炭吸附 Zn²⁺, Cd²⁺ 影响

Fig. 4 Influence of Initial Concentration on Adsorption of Zn²⁺, Cd²⁺

下活性炭表面带有正电荷与以阳离子形式存在的 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 发生排斥作用导致去除率下降,但在较低的 pH 下,竹子活性炭对 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的去除率较高,不受活性炭表面电荷的影响,这是由于在酸性条件下,重金属离子与竹子活性炭之间的分子间作用^[15]、氢键、表面官能团^[16] 等多种作用力协同发生作用的原因。总体来说,在酸性范围内竹子活性炭对 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的去除率均能达到 90% 以上,处理酸性污染地下水效果好。

2.7 吸附行为及机理分析

2.7.1 SEM-EDS 分析

使用 SEM-EDS 对竹子活性炭进行形貌观察和

元素分析,结果如图 7 所示。图 7(a)、图 7(b) 分别为放大 200、1 000 倍时活性炭的微观形貌。如图 7(a) 所示,竹子活性炭表面粗糙,凹凸不平,分布着许多长短不一的裂隙;对图 7(a) 中红色区域进行放大,得到图 7(b),可以看出,活性炭表面结构复杂,杂乱无序地分布着许多孔隙和孔道并且附着一些碎块状的颗粒物。这些使得吸附剂的比表面积增加为 Zn²⁺、Cd²⁺ 提供了大量吸附位点。EDS 面扫图元素分析显示[图 7(c)],竹子活性炭含有 C、Ca、O、Al、Fe 化学元素,其中 C、Ca、O 含量较高分别为 42.59%、22.20% 和 18.18%。

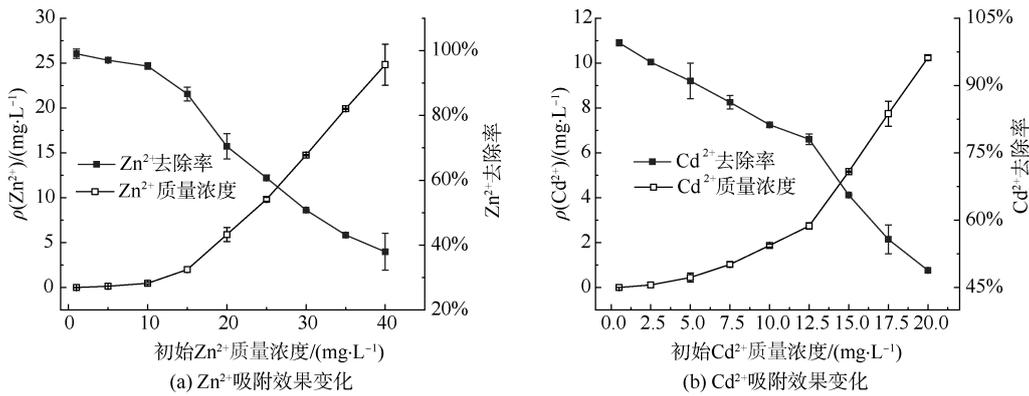


图5 初始质量浓度对竹子活性炭吸附 Zn²⁺、Cd²⁺影响

Fig. 5 Influence of Initial Mass Concentration on Adsorption of Zn²⁺ and Cd²⁺

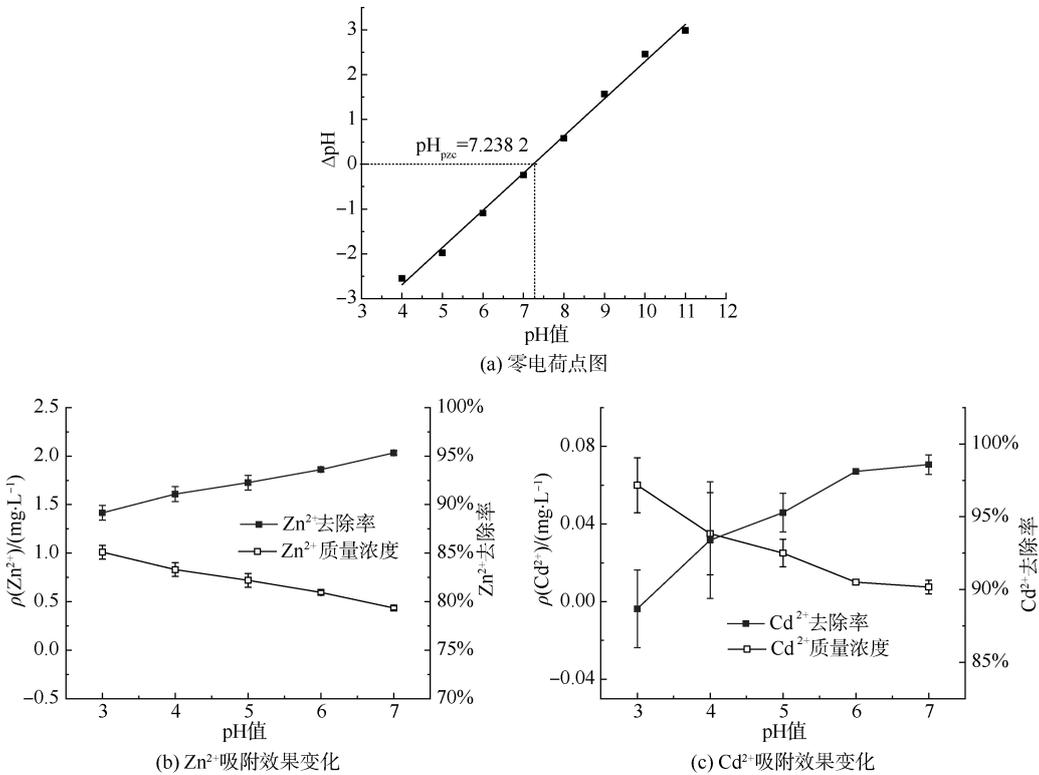


图6 pH对竹子活性炭吸附 Zn²⁺、Cd²⁺影响

Fig. 6 Influence of pH Value on Adsorption of Zn²⁺ and Cd²⁺

2.7.2 FTIR 分析

如图8所示,竹子活性炭对应的红外图谱在官能团区(1 300~4 000 cm⁻¹)有 3 724.74、3 359.22、1 572.38、1 376.03 cm⁻¹ 4处吸收峰,其中活性炭在 3 724.74 cm⁻¹与 3 359.22 cm⁻¹处出现的较强吸收波峰是由羟基基团(-OH)的伸缩振动引起的^[17];在 1 572.38 cm⁻¹处对应的吸收峰则是因为苯环中碳双键(C=C)伸缩振动产生,说明活性炭中有苯环存

在^[18];在 1 376.03 cm⁻¹处附近出现的振动带是甲基(-CH₃)对称弯曲振动引起的;在指纹区(600~1 300 cm⁻¹)有 1 090.37、785.32 cm⁻¹ 2处吸收峰,其中 1 090.37 cm⁻¹处的微弱振动带归因于碳氧单键(C-O)的伸缩振动^[19];在 785.32 cm⁻¹处的振动是苯的碳氢键(C-H)外弯曲面振动引起的^[20]。

2.7.3 吸附动力学分析

图9为使用准一级和准二级动力学模型得到

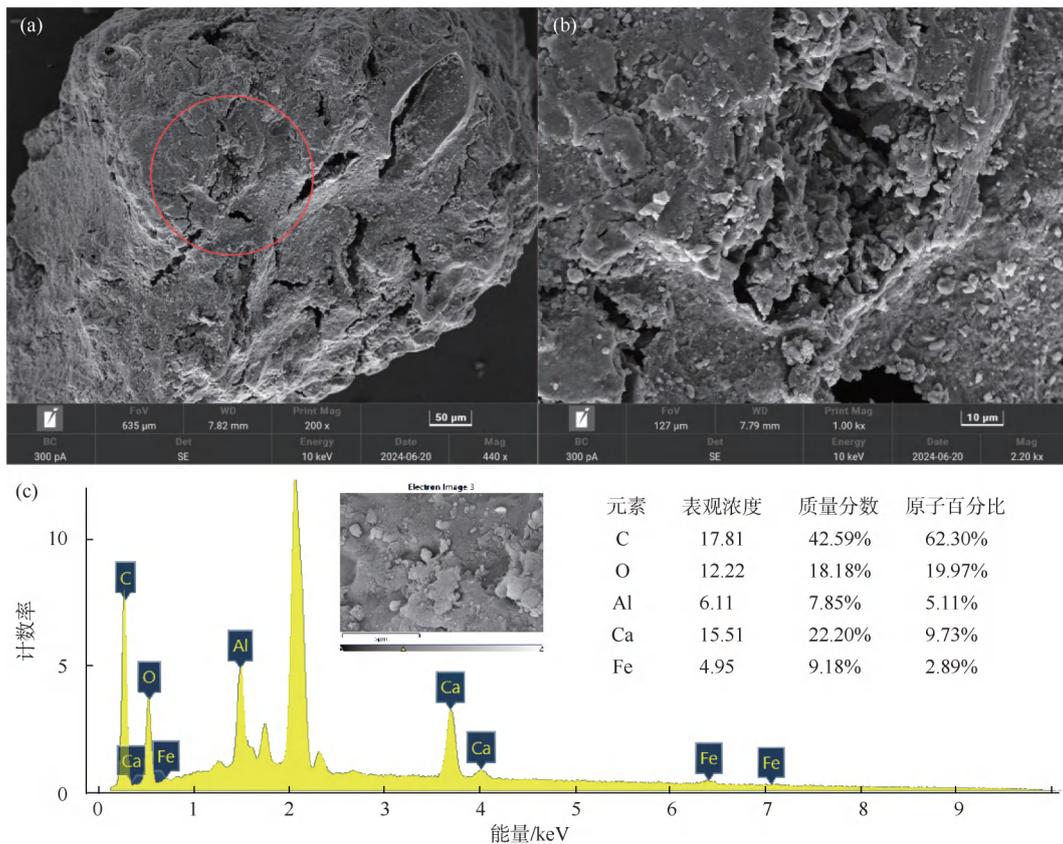


图7 SEM-EDS 图谱

Fig. 7 Spectrum of SEM-EDS

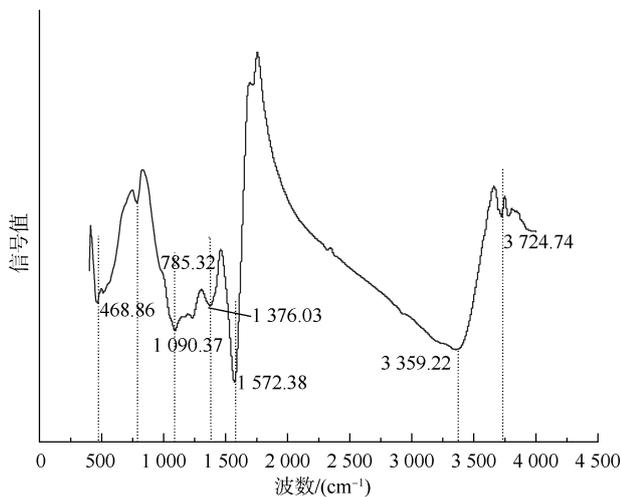


图8 FTIR 图谱

Fig. 8 FTIR Spectrum

的拟合曲线。这2种动力学模型拟合曲线的相关系数皆超过0.90,2种模型都能较好地解释 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 在竹子活性炭中的吸附动力学过程。但准二级动力学模型 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的拟合曲线相关系数分别为0.99859和0.99632, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 拟合得

到的吸附量($Q_{e,cal}$)分别为0.92033 mg/g和0.05386 mg/g更接近试验得到的吸附平衡时的吸附量($Q_{e,exp}$)分别为0.893 mg/g和0.053 mg/g,这表明,准二级动力学模型更适于描述竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的反应过程,此吸附反应主要为化学吸附。

2.7.4 吸附等温线分析

图10为使用Langmuir和Freundlich等温模型得到的拟合曲线。竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的Langmuir吸附等温模型拟合相关系数分别为0.99408、0.98641,均比Freundlich吸附等温模型的相关系数大,说明竹子活性炭对酸性污染地下水中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附属于单层吸附,污染物质在活性炭表面形成了能量均匀的吸附位点。

2.7.5 吸附热力学分析

如图11和表1所示,通过相关热力学方程式对竹子活性炭吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的过程进行拟合可知,活性炭在吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 反应中,化学反应焓变(ΔH)>0为正值,表明该吸附过程属于吸

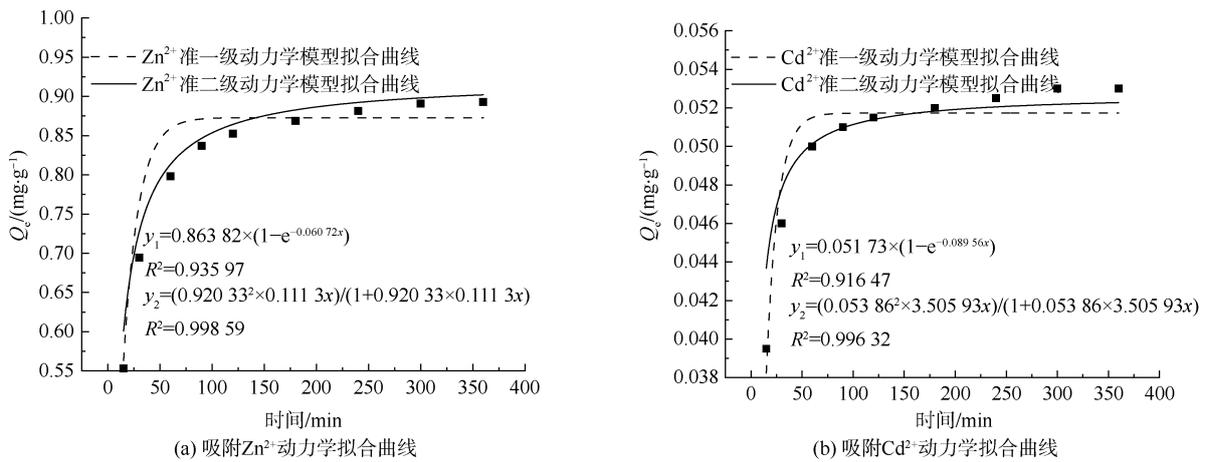


图9 竹子活性炭吸附 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的动力学模型拟合曲线

Fig. 9 Kinetic Model Fitting Curves for Adsorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ by Bamboo Activated Carbon

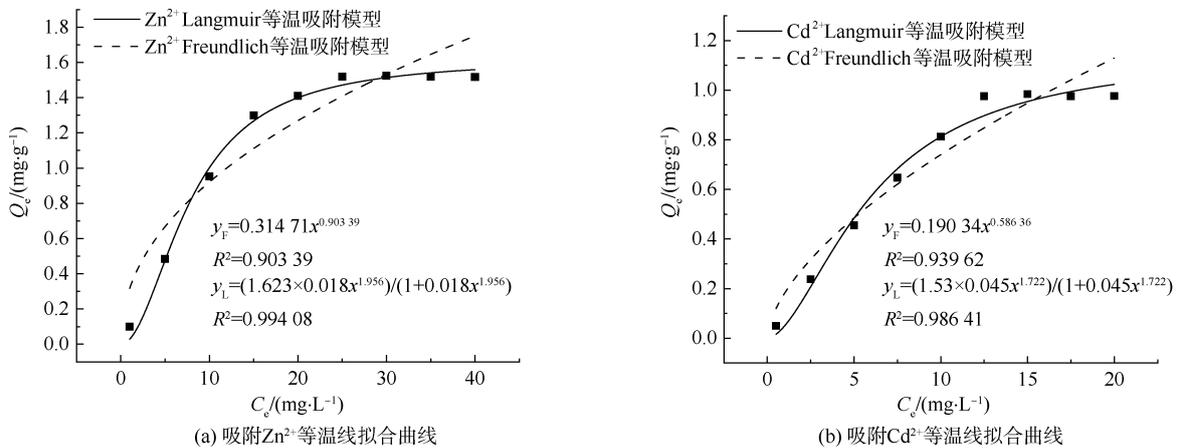


图10 竹子活性炭吸附 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的等温线模型拟合曲线

Fig. 10 Isotherm Model Fitting Curves for Adsorbed Zn²⁺ and Cd²⁺ by Bamboo Activated Carbon

热反应^[21], 温度的增加有助于吸附 Zn²⁺ 和 Cd²⁺; 化学反应熵变 (ΔS) > 0 为正值, 表明该吸附过程属于熵增反应, 是一个由有序向无序发展的过程^[22]; 吉布斯自由能 (ΔG) < 0 为负值, 说明该吸附过程为自发进行, 伴随温度的升高, 自发程度越来越大^[23]。综上所述, 竹子活性炭去除 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附过程属于一个吸收热、熵增加和自发的反应过程。

2.8 竹子活性炭的投加成本

竹子活性炭购买于江西某农产品加工厂, 成本为 12 元/kg, 由吸附动力学拟合结果所得出的竹子活性炭最大吸附量可知, 用竹子活性炭处理 1 t (按 10 g/L 投加量) 上述 pH 值为 3.85, Zn²⁺、Cd²⁺ 质量浓度分别为 9.31 mg/L 和 0.53 mg/L 煤矿酸性污染地下水所需吸附剂的成本为 113.652 元。

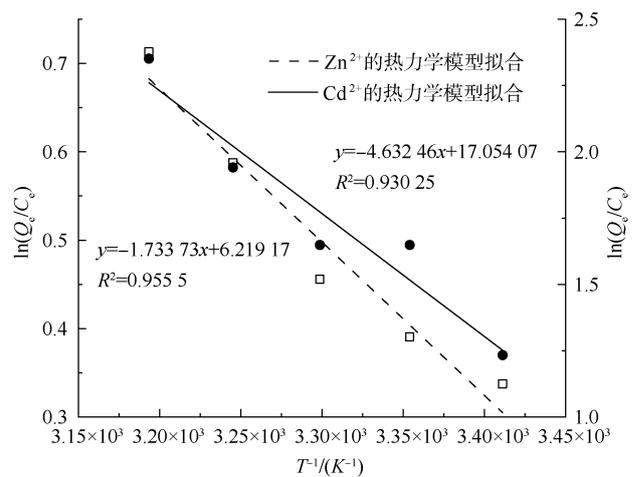


图11 竹子活性炭吸附 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的热力学图

Fig. 11 Thermodynamic Diagram of Zn²⁺ and Cd²⁺ Adsorption by Bamboo Activated Carbon

表 1 吸附 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的热力学参数
Tab. 1 Thermodynamic Parameters of Zn²⁺ and Cd²⁺ Adsorption

离子	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				
			288 K	293 K	298 K	303 K	308 K
Zn ²⁺	14.41	51.70	-15 141	-15 399	-15 658	-15 916	-16 175
Cd ²⁺	38.51	141.79	-41 527	-42 236	-42 945	-43 654	-44 363

3 结论

(1) 竹子活性炭在反应时间为 240 min、粒径为 0.25~0.50 mm, 投加量为 10 g/L 条件下, Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的去除率分别为 95.92% 和 98.11%, 反应后水中 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 质量浓度分别为 0.495 mg/L 和 0.005 mg/L, pH 值为 6.21。

(2) 竹子活性炭在模拟 pH、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 浓度会发生不断变化的实际场地中对煤矿酸性地下水表现出良好处理效果, 处理后的 pH、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 浓度均达到《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III 类水要求。

(3) 竹子活性炭对 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 吸附更符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型是单层化学吸附过程, 吸附反应属于吸热、熵增和自发的过程。

(4) 竹子活性炭既能中和煤矿酸性污染地下水的酸性又可去除水中超标的 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 是一种环境经济友好型吸附剂。

参考文献

[1] 车志远, 刘虎, 周林康, 等. 碳钢渣处理煤矿酸性废水及其去除机理[J]. 太原理工大学学报, 2022, 54(3): 451-457.
CHE Z Y, LIU H, ZHOU L K, et al. Carbon steel slag treatment of acid mine drainage and its removal mechanism[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2022, 54(3): 451-457.

[2] 庞雅雯. 煤矿酸性矿井水的成因分析及处理技术研究进展[J]. 煤炭与化工, 2023, 46(12): 116-119.
PANG Y W. Research progress on cause analysis and treatment technology of acid mine water in coal mines[J]. Coal and Chemical Industry, 2023, 46(12): 116-119.

[3] JAISWAL A, MANI R, BANERJEE S, et al. Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium (VI) from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 202: 52 - 61. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.004.

[4] YANG L, TANG Y G, CAO D N, et al. Remediation of acid mine drainage (AMD) using steel slag: Mechanism of the

alkalinity decayed process [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2023, 20(4): 2805. DOI:10.3390/ijerph20042805.

[5] YANG M Y, LU C F, QUAN X J, et al. Steel slag as a potential adsorbent for efficient removal of Fe(II) from simulated acid mine drainage: Adsorption performance and mechanism[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 29(17): 25639-25650.

[6] NAIDU G, RYU S, THIRUVENKATACHARI R, et al. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage[J]. Environmental Pollution, 2019, 247: 1110-1124. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.01.085.

[7] 张琪. 改性木基纤维素和活性炭吸附剂的制备及除镉应用研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2020.
ZHANG Q. Preparation of modified wood cellulose-based and biochar adsorbents and application in cadmium removal[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2020.

[8] 卢杰, 李玉娇, 杨志敏, 等. 磁性纳米羟基磷灰石对污染土壤中镉的吸附—移除效果[J]. 生态与农村环境学报, 2023, 39(6): 803-809.
LU J, LI Y J, YANG Z M, et al. Adsorption and removal of Cd from contaminated soil by magnetic nano-hydroxyapatite [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2023, 39(6): 803-809.

[9] 朱友利, 施永生, 张晓瑞. 沸石的改性及其除锌效果研究[J]. 材料导报, 2010, 24(s2): 484-487.
ZHU Y L, SHI Y S, ZHANG X R. Study on the method of modifying zeolite and the removal efficiency to zinc(II) by the modified zeolites[J]. Materials Guide, 2010, 24(s2): 484-487.

[10] KHAIRIAH K, ERNA F, KERISTA S, et al. Data on characterization, model, and adsorption rate of banana peel activated carbon (*Musa Acuminata*) for adsorbents of various heavy metals (Mn, Pb, Zn, Fe)[J]. Data in Brief, 2021, 39: 107611. DOI: 10.1016/j.dib.2021.107611.

[11] ABIR M, MURAT Y, MIKA S, et al. Low-cost date palm fiber activated carbon for effective and fast heavy metal adsorption from water: Characterization, equilibrium, and kinetics studies[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 672: 131775. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.131775.

[12] 袁杰, 王金涛, 刘丽霞. 花生壳活性炭对水中 Cu²⁺ 的吸附研

- 究[J]. 云南化工, 2022, 49(4): 33-36.
YUAN J, WANG J T, LIU L X. Adsorption of Cu^{2+} in water by activated carbon made from peanut shell[J]. Yunnan Chemical Industry, 2022, 49(4): 33-36.
- [13] 邵义, 李长虹. 核桃壳活性炭对工业废水中锌离子的吸附研究[J]. 新疆环境保护, 2021, 43(4): 30-36.
SHAO Y, LI C H. Study on adsorption of zinc ions in industrial wastewater by walnut-shell activated carbon [J]. Xinjiang Environmental Protection, 2021, 43(4): 30-36.
- [14] 刘鸣兴, 温宇彤, 项哲, 等. 榛子壳活性炭对 Cr(VI) 重金属废水的吸附研究[J]. 山东化工, 2023, 52(11): 233-235, 240.
LIU M X, WEN Y T, XIANG Z, et al. Activated carbon from hazelnut shell for Cr(VI) heavy metal wastewater adsorption [J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(11): 233-235, 240.
- [15] 陈盈帆, 张庆鑫, 陈洋, 等. 榛壳活性炭的制备及其去除废水中苯酚类污染物的吸附行为[J]. 离子交换与吸附, 2021, 37(1): 14-25.
CHEN Y F, ZHANG Q X, CHEN Y, et al. Preparation of activated carbon from hazelnut shell for adsorption removal of phenols [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2021, 37(1): 14-25.
- [16] 徐卓锐, 陈超荣, 田高峰, 等. 镧镁改性海泡石微球对黑臭水体中磷的吸附性能评价[J]. 净水技术, 2024, 43(2): 152-161, 197.
XU Z R, CHEN C R, TIAN G F, et al. Performance evaluation of La/Mg modified sepiolite microspheres for adsorption of phosphorus in black-odorous water body[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(2): 152-161, 197.
- [17] 田华宇, 刘焕, 王国睿, 等. 刺竹活性炭的制备及吸附性能研究[J]. 浙江农林大学学报, 2024, 41(2): 429-436.
TIAN H Y, LIU H, WANG G R, et al. Production and adsorption properties of activated charcoal from *Bambusa sinospinosa* [J]. Journal of Zhejiang Agriculture and Forestry University, 2024, 41(2): 429-436.
- [18] 段珊珊, 吴国勇, 孙晓波, 等. 楠竹活性炭同时对敌草隆和 3,4-二氯苯胺吸附[J]. 广州化工, 2022, 50(23): 88-92, 101.
DUAN S S, WU G Y, SUN X B, et al. Simultaneous adsorption of diuron and 3,4-dichloroaniline from water on Nanzhu activated carbon[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(23): 88-92, 101.
- [19] 杨梦圆, 崔策, 翟健玉, 等. 竹活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(11): 268-271, 277.
YANG M Y, CUI C, ZHAI J Y, et al. Preparation of activated carbon from bamboo and its adsorption properties [J]. New Chemical Materials, 2022, 50(11): 268-271, 277.
- [20] 郑利. 磷酸法制备竹活性炭及其对氨氮吸附的研究[J]. 广东化工, 2022, 49(13): 56-58, 72.
ZHENG L. Preparation of bamboo scraps activated carbon by phosphoric acid method and its adsorption on ammonia nitrogen wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(13): 56-58, 72.
- [21] 李蓓旻, 张卫民, 陈家鸿, 等. 不同钙源纳米零价铁-羟基磷灰石复合材料的制备及其对 Mn(II) 的吸附性能[J]. 有色金属, 2023(10): 126-137.
LI Q M, ZHANG W M, CHEN J H, et al. Preparation of nano zero-valent iron-hydroxyapatite nanocomposites with different calcium sources and their adsorption properties for Mn(II)[J]. Nonferrous Metals, 2023(10): 126-137.
- [22] 李严, 王欣, 黄金田. 沙柳活性炭纤维改性及其对铅离子的吸附性能[J]. 材料导报, 2018, 32(14): 2360-2365.
LI Y, WANG X, HUANG J T. Modification of salix psammophila activated carbon fibers and adsorption properties of lead ion[J]. Materials Herald, 2018, 32(14): 2360-2365.
- [23] 王新宇, 张卫民, 王玉罡, 等. 活性炭负载纳米零价铁-羟基磷灰石的制备及其对 Mn(II) 的吸附性能[J]. 有色金属, 2022(11): 97-104.
WANG X Y, ZHANG W M, WANG Y G, et al. Preparation of nano-zero-valent iron-hydroxyapatite coated activated carbon and its adsorption performance for Mn(II)[J]. Nonferrous Metals, 2022(11): 97-104.