



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201811145

中图分类号 X703

文献标识码 A

李丹阳, 杨蕊嘉, 罗海艳, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性生物炭对水中镉离子吸附性能的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 1809-1821.

LI Danyang, YANG Ruijia, LUO Haiyan, et al. Effect of adsorption of cadmium from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(8): 1809-1821.

## 十六烷基三甲基溴化铵改性生物炭对水中镉离子吸附性能的影响

李丹阳<sup>1,2</sup>, 杨蕊嘉<sup>1,2</sup>, 罗海艳<sup>1,2</sup>, 刘寿涛<sup>1,2</sup>, 刘玉玲<sup>1,2</sup>, 彭鸥<sup>1,2</sup>, 铁柏清<sup>1,2,\*</sup>

1. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128

2. 湖南省灌溉水源水质污染净化工程技术研究中心, 长沙 410128

第一作者: 李丹阳(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 重金属污染治理与修复。E-mail: 775074249@qq.com

\*通信作者: 铁柏清(1963—), 男, 硕士, 教授。研究方向: 农业环境污染与治理。E-mail: tiebq@qq.com

**摘要** 针对水体重金属污染治理问题, 通过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对竹炭(BC)、椰壳炭(CSC)进行改性, 采用傅里叶红外变换光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱分析(XPS)和热稳定性分析(TGA)对改性前后的材料进行了表征, 探究了投加量、pH对2种改性材料吸附去除水中镉离子性能的影响, 并进行了动力学方程拟合及等温吸附模型拟合, 探讨了CTAB改性前后活性炭吸附水中镉离子的机理。结果表明: 2种CTAB改性材料基本结构虽未改变, 但提升了竹炭(BC)和椰壳炭(CSC)的吸附性能, 改性后材料的饱和吸附量分别为 $12.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (CTAB-BC)、 $10.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (CTAB-CSC), 较改性前分别提高了111%和92%; 同时, CTAB-BC、CTAB-CSC的吸附量受pH影响较大, 对二者的最适pH分别为4~7、6~7; CTAB-BC、CTAB-CSC均能较好地拟合准二级动力学方程( $R^2_{\text{CTAB-BC}}=0.9999$ ,  $R^2_{\text{CTAB-CSC}}=0.9937$ )及Langmuir模型( $R^2_{\text{CTAB-BC}}=0.9703$ ,  $R^2_{\text{CTAB-CSC}}=0.9768$ )。通过分析可知, CTAB-CSC、CTAB-BC 2种材料对含镉废水均有较好的去除效果。

**关键词** 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB); 活性炭; 镉; 吸附

镉是联合国环境规划署提出的12种全球性的危险化学物质中位于首位的有毒重金属, 控制环境中尤其是水体中的镉含量十分重要<sup>[1]</sup>。当前, 去除水体中 $\text{Cd}^{2+}$ 的常用方法包括化学沉淀法、离子交换法、膜处理等, 但这些方法受到操作要求高、效率低、成本高等因素的制约, 难以大面积推广<sup>[2]</sup>。吸附法因其具有绿色可行、便捷有效<sup>[3]</sup>的特点已成为当前研究的一个热点, 但选取廉价、高效的吸附材料仍是目前面临的难题。

生物炭是指由富炭生物质经热处理, 在限氧条件下不完全燃烧生成的产物<sup>[4]</sup>。有研究<sup>[5]</sup>表明, 生物炭具有比表面积巨大, 表面能高等特性, 这些特性决定了生物炭在吸附水体重金属方面具有巨大的潜力。当前, 为了强化生物炭的吸附性能, 增加其吸附容量, 许多研究者通过改性的方法来增加生物炭对重金属的吸附效果。WU等<sup>[6]</sup>使用化学改性方法对椰子纤维炭进行修饰, 增加其表面游离的羧基和羟基, 研究结果表明, 改性后生物炭的吸附容量较改性前可显著提高。马天行等<sup>[7]</sup>

收稿日期: 2018-11-23; 录用日期: 2019-04-17

基金项目: 农业部、财政部专项(20160606, 20160610); 国家重点研发计划(2017YFD0801505)

通过亲电芳香取代和还原反应在生物炭表面实现表面氨基化,再使用液相还原法在制备成功的氨基生物炭表面负载纳米零价铁,研究表明,制得的材料具有优良的吸附性能。王静等<sup>[8]</sup>利用活性炭与巯基乙酸的酯化反应,将巯基嫁接到活性炭上,改性后活性炭对汞的最大吸附容量为 $556\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,远远优于原材料。陈维芳等<sup>[9]</sup>使用十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)改性活性炭,结果表明,改性后活性炭对 $\text{As}^{5+}$ 的吸附能力显著提高,且在中性pH范围内,吸附效果最佳。在改性材料中,CTAB是一种价格低廉且应用范围较广的阳离子表面活性剂,由于生物炭表面多带负电荷,故CTAB通过静电吸附的作用很容易吸附于生物炭表面,同时插入材料表面的烷基基团在材料表面形成混合胶束,加大了与 $\text{Cd}^{2+}$ 的静电吸引力,从而提升了材料的吸附容量。

本研究采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为改性剂,椰壳炭(CSC)和竹炭(BC)作为改性材料,制备改性椰壳炭(CTAB-CSC)和竹炭(CTAB-BC),运用傅里叶红外变换光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱分析(XPS)和热稳定性分析(TGA)对材料进行了表征,研究了其吸附机理,并对其进行了动力学拟合和等温吸附曲线拟合,探究了2种改性材料对溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

仪器:磁力搅拌器(MS200型,上海般特仪器制造有限公司)、电子天平(FA1004型,上海舜禹恒平科学仪器有限公司)、超声波清洗机(DTD-6R型,长沙皓嵘仪器设备有限公司)、高速冷冻离心机(ST-16R型,赛默飞世尔科技有限公司)、便携式pH计(PHBJ-260,仪电科学仪器股份有限公司)、恒温培养振荡器(NNY-21113,天津欧诺仪器仪表有限公司)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES美国PEB00)。

试剂:六偏磷酸钠( $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$ )、氯化镉( $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ )、十六烷基三甲基溴化铵( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ )、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)。这些试剂均为分析纯,去离子水为实验室自制。

### 1.2 材料的制备

材料预处理:椰壳炭购自江苏艾格尼丝环境科技有限公司;竹炭购自浙江省农业科学院。将购买的椰壳炭和竹炭使用研磨机研磨,过 $0.180\text{ mm}$ 筛;将过筛后的生物炭使用去离子水清洗3次,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,在烘箱中烘干备用,记做CSC(椰壳炭)和BC(竹炭)。

改性材料的制备:称取 $20.00\text{ g}$ 的材料(CSC和BC),置于 $100\text{ mL}$ 烧杯中,在烧杯中按照固液比1:2.5的比例加入质量分数为6%的六偏磷酸钠溶液 $50\text{ mL}$ ,磁力搅拌 $30\text{ min}$ ,然后超声分散 $30\text{ min}$ ,按照1:10的质量比( $M_{\text{CTAB}}:M_{\text{材料}}$ )在烧杯中加入CTAB(质量为 $2.000\text{ g}$ ),于常温下搅拌 $10\text{ h}$ ,静置沉淀,抽滤洗涤至没有泡沫产生,冷冻干燥得改性材料,记作CTAB-CSC和CTAB-BC,密封保存待用。

$\text{Cd}^{2+}$ 模拟废水配置:准确称取 $2.032\text{ g}$   $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,置于烧杯中,加 $500\text{ mL}$ 的去离子水溶解,再将其转移至 $1\text{ 000 mL}$ 容量瓶中,定容摇匀后,配置 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度为 $1\text{ 000 mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的母液。在后期使用中,所需不同浓度的废水均由母液按照浓度梯度稀释。

### 1.3 材料的表征

2种材料的形态和外貌采用热场发射扫描电镜显微镜(QUANTA430,美国FEI公司)观测;CTAB-CSC和CTAB-BC吸附前后的能谱图及元素含量由X射线显微分析系统(美国FEI公司)获得;CTAB-CSC和CTAB-BC改性前后的傅里叶红外光谱由NICOLET 570 FTIR Spectrometer(美国热电尼高力仪器公司)获得;材料的热稳定性由热重分析仪(Q500,美国TA公司)测定。

### 1.4 材料吸附实验

1) 吸附剂投加量对吸附效率的影响分析。称量 $0.050\text{ 0}$ 、 $0.100\text{ 0}$ 、 $0.200\text{ 0}$ 、 $0.350\text{ 0}$ 、 $0.500\text{ 0}$ 、 $0.600\text{ 0}$ 、

0.700 0 g 等 7 个不同质量梯度 (每个梯度设置 3 个平行样) 的 CTAB-CSC 和 CTAB-BC, 置于 50 mL 的离心管中, 在离心管中加入 25 mL 浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液, 摇匀放置于气浴恒温振荡箱中振荡, 直至吸附平衡, 后于  $3\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 10 min 后取出再过滤, 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。

2) pH 对吸附效率的影响分析。准确称量 18 个 0.200 0 g CTAB-CSC 和 CTAB-BC 样品, 置于 50 mL 离心管中, 在离心管中加入 25 mL 浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液, 使用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH, 调节 pH 的梯度至 2、3、4、5、6、7 (每个梯度设置 3 个平行样), 摇匀后, 置于气浴恒温振荡箱振荡至吸附平衡, 后于  $3\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 10 min 后, 再取出过滤, 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。

3) 吸附动力学实验。准确称量 27 个 0.200 0 g CTAB-CSC 和 CTAB-BC 样品, 置于 50 mL 离心管中, 在离心管中加入 30 mL 浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液, 调节溶液 pH 为 7, 根据时间梯度 5、15、30、60、120、240、320、720、1 440 min (每个梯度设置 3 个平行样), 分批次置于气浴恒温振荡箱中, 振荡时间停止后, 取出过滤, 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。

4) 等温吸附模型实验。准确称量 15 个 0.500 0 g CTAB-CSC 和 CTAB-BC 样品, 置于 50 mL 离心管中, 准确设置浓度梯度为 30、60、120、250、500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液 (每个梯度设置 3 个平行), 在离心管中分别加入 25 mL 不同浓度的溶液, 摇匀后, 置于气浴恒温振荡箱中振荡至吸附饱和, 振荡结束后, 在  $3\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的条件下, 离心 10 min, 离心结束后过滤, 滤液稀释待测。

5) 材料再生实验。将吸附饱和的材料通过抽滤进行固液分离, 将分离出的材料用去离子水充分洗涤 3~5 次, 烘干, 分别放入  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液中, 振荡 24 h, 振荡结束后, 重复进行分离和干燥, 将干燥的材料置于  $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液中进行吸附, 待吸附饱和后过滤, 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。重复吸附-脱附步骤 3 次, 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。

## 1.5 数据分析

吸附材料的吸附效果分别用去除率和吸附量来衡量, 其计算公式分别如式 (1) 和式 (2) 所示。

$$\delta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中:  $\delta$  为去除率;  $C_0$  为溶液初始浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_e$  为溶液吸附平衡时浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液体积, mL;  $m$  为吸附剂质量, g。

动力学模型拟合。为了研究 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 的吸附动力学, 分别用一级动力学方程和二级动力学方程模型进行拟合。一级动力学方程和二级动力学方程<sup>[10]</sup> 如式 (3) 和式 (4) 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

式中:  $q_e$  为吸附剂吸附平衡时吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻吸附剂的吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_1$  为一级动力学吸附系数;  $K_2$  为二级动力学吸附系数。

等温吸附模型拟合。本研究使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 等温吸附实验数据进行分析。其中, Langmuir 模型属单分子层吸附, Freundlich 模型属多分子层吸附, 以参数分离因子来分析 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 2 种材料的吸附性能, 其中 Langmuir 和 Freundlich 模型<sup>[10]</sup> 如式 (5) 和式 (6) 所示。

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中： $q_{\max}$ 为吸附剂的单层饱和最大吸附， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； $C_e$ 为吸附平衡时溶液浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $K_L$ 为Langmuir吸附常数， $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ，当 $0 < K_L < 1$ ，表示有利于吸附； $K_L > 1$ ，表示不利于吸附； $K_L = 1$ ，属于线性分配； $K_L$ 趋于0，表示不可逆吸附。 $K_F$ 是Freundlich吸附常数； $1/n$ 是Freundlich模型中表示吸附强度的参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

#### 2.1.1 傅里叶红外光谱

傅里叶红外图谱通过检测材料内部分子的振动和转动，从而可知材料中所含化合物的化学结构，包括各种官能团，如氨基、羧基和羰基等。生物炭改性前后的傅里叶红外图谱如图1(a)和图1(b)所示，从图1中可知，2种改性后的生物炭表面均含有更为丰富的官能团。

由图1(a)可知，CTAB-CSC在 $3440\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是一NH伸缩振动引起的吸收峰<sup>[11]</sup>；在 $1634\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是一NH弯曲振动引起的吸收峰<sup>[12]</sup>，这充分证明有氨基集团成功嫁接到生物炭表面<sup>[13]</sup>。氨基集团可以和 $\text{Cd}^{2+}$ 发生配合反应<sup>[14]</sup>。同时，在 $2927\text{ cm}^{-1}$ 和 $2846\text{ cm}^{-1}$ 处的2个峰可以归因于甲基和亚甲基中C—H的伸缩振动，在图1(b)中，也观察到类似的现象，这充分说明CTAB分子已成功嫁接在生物炭表面<sup>[15]</sup>。图1(c)和图1(d)是改性材料改性前后的XPS总谱，改性后，在 $400\text{ eV}$ 左右出现了N1s的峰，亦可以证明材料改性后，其表面有氨基集团的存在。

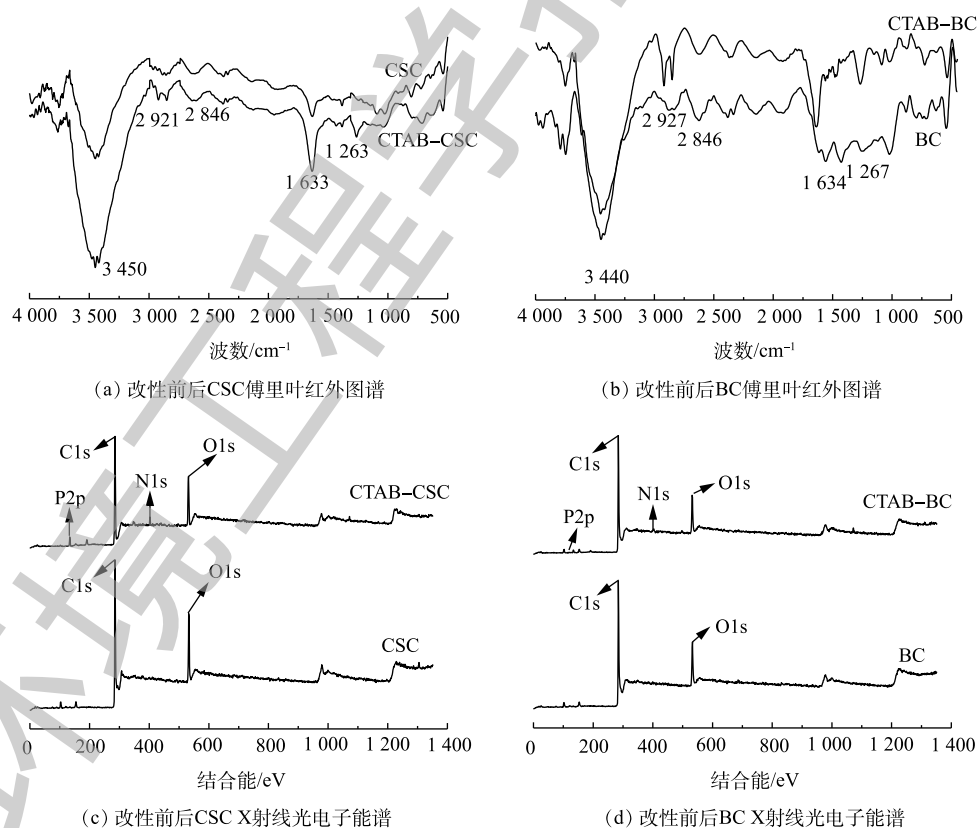


图1 改性前后傅里叶红外谱图和X射线光电子能谱图

Fig. 1 FT-IR and XPS spectra of biochar before and after modification

### 2.1.2 扫描电镜

改性前后的 2 种材料的冷场发射扫描电子显微镜观察结果如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 改性前, CSC 表面棱角分明, 表面较为平整; 而经 CTAB 改性后, CSC(图 2(b)) 表面有一定凸起, 棱角较改性前更加圆滑。由图 2(c) 和图 2(d) 可知, 改性后的 CTAB-BC 表面更加平滑, 且材料表面还存在一些堆积状的颗粒, 且在改性后表面颜色变浅, 说明 CTAB 已经负载在材料的表面。

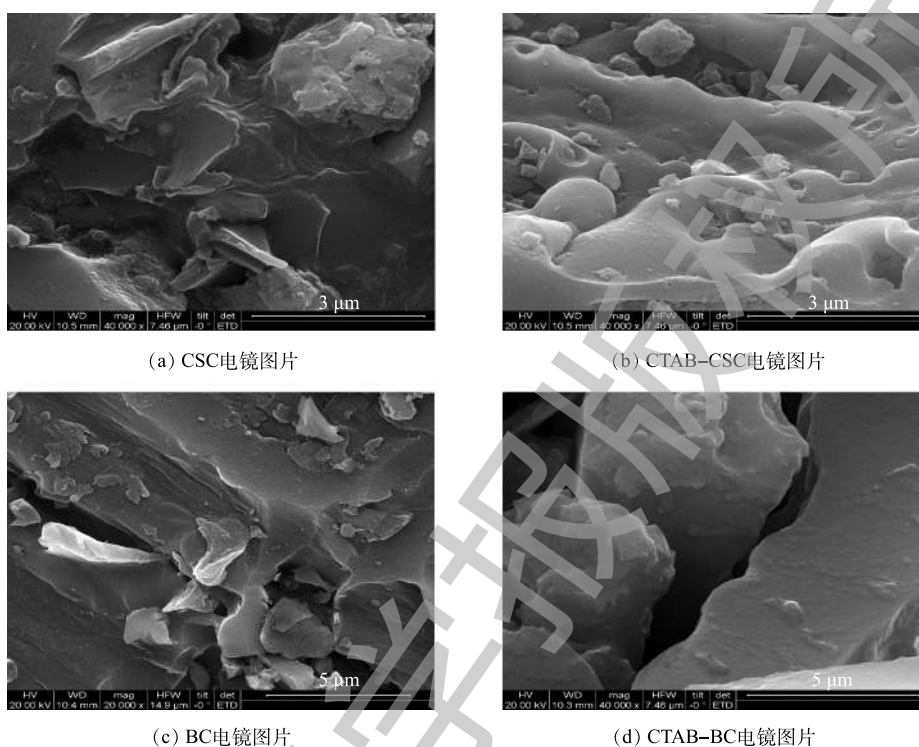


图 2 CSC, BC, CTAB-CSC 和 CTAB-BC 电镜图

Fig. 2 SEM images of CSC, BC, CTAB-CSC and CTAB-BC

### 2.1.3 X 射线光电子能谱分析

X-射线光电子能谱(XPS)具有较高的表面灵敏度, 通过比较吸附  $\text{Cd}^{2+}$  前后的生物炭表面元素结合能的变化来进一步研究生物炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附机理。图 3(a) 和图 3(b) 分别是 CTAB-CSC 的吸附  $\text{Cd}^{2+}$  前后的 C1s 谱图。通过分峰处理, 在 284.7 eV 和 286.4 eV 处捕捉到 2 个可见峰, 可以将其归为 C—C/C—H(芳香族) 和 C—O/C—O—C(醇式羟基和醚)<sup>[16-18]</sup>。利用 XPS peak 软件对 RWA 值及峰面积进行分析, 发现 C—C/C—H 的峰未发生显著变化, 这说明 C—C/C—H 形式的碳原子没有直接参与  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附; 而 C—O/C—O—C 的峰面积发生了明显变化, 这说明 C—O/C—O—C 形式的碳原子在一定程度上参与了生物炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附。图 3(c) 和图 3(d) 分别是 CTAB-BC 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  前后的 C1s 谱图, 通过分峰处理, 得到了与 CTAB-CSC 同样的结论。

图 4(a) 和图 4(b) 是分别是 CTAB-CSC 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  前后 O1s 谱图, 峰值在 532.0 eV 和 532.7 eV ( $\text{Cd}^{2+}$  吸附前后) 可归类为 C=O, 峰值在 532.9 eV 和 534.4 eV ( $\text{Cd}^{2+}$  吸附前后) 可归类为 COO—<sup>[19]</sup>。从图 4(a) 中可以观察到, 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  后, C=O 的峰面积从 35.81% 增加到 83.28%; COO—的峰面积从 64.19% 降低到 16.72%。图 4(c) 和图 4(d) 分别是 CTAB-BC 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  前后 O1s 谱图, 峰值在 530.5 eV 和 530.7 eV ( $\text{Cd}^{2+}$  吸附前后) 可归类为 C=O, 峰值在 532.4 eV 和 532.0 eV ( $\text{Cd}^{2+}$  吸附前后) 可归类为 C—O/C—O—C(醇羟基和醚)<sup>[20]</sup>。从图 4(b) 中可以观察到, 吸附后, C=O 的峰面积从 50.03% 减少

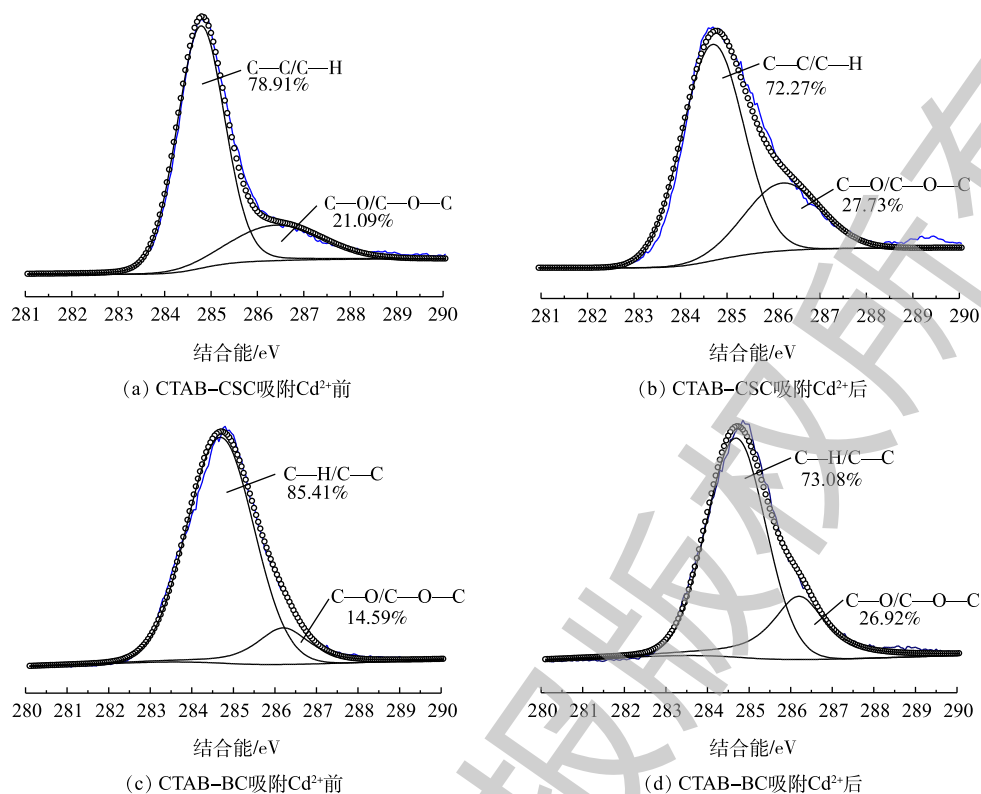


图3 碳元素核心轨道X射线光电子能谱图

Fig. 3 XPS spectra of carbon element core orbit

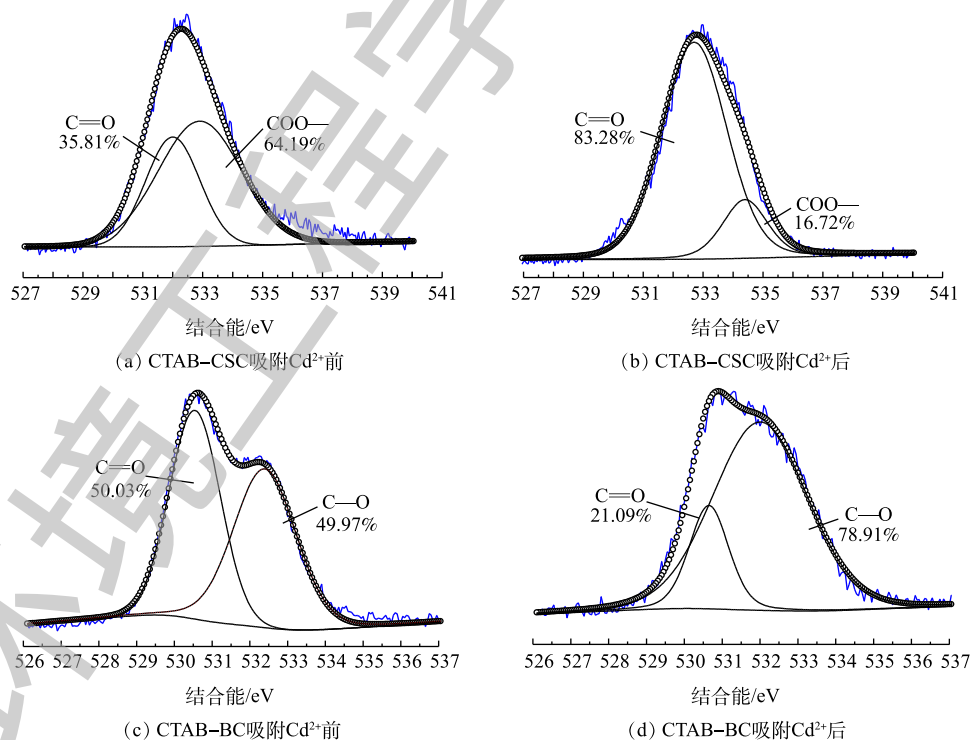


图4 氧元素核心轨道X射线光电子能谱图

Fig. 4 XPS spectra of oxygen element core orbit

到 21.09%；C—O/C—O—C 的峰面积从 49.97% 增加到 78.91%。

结合能的变化可能是因为  $\text{Cd}^{2+}$  在吸附过程中与氧元素结合，导致氧元素的电子密度降低<sup>[21]</sup>。结合峰面积的变化，我们可以推断，氧原子是  $\text{Cd}^{2+}$  的 1 个主要吸附点位，氧原子可以和  $\text{Cd}^{2+}$  形成配位键。图 5(a) 和图 5(b) 分别为 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  后 Cd3d 谱图，经过 XPS 分析，发现 Cd3d 的峰出现在 405.5 eV 的位置，为  $\text{CdCO}_3$ 、Cd 的氢氧化物以及—OCdOH。这表明生物炭对 Cd 的吸附机理主要为 Cd 与生物炭表面的羟基化表面（—OH）或其去质子化（—O—）络合<sup>[22]</sup>，这与 O1s 谱图的结果一致。

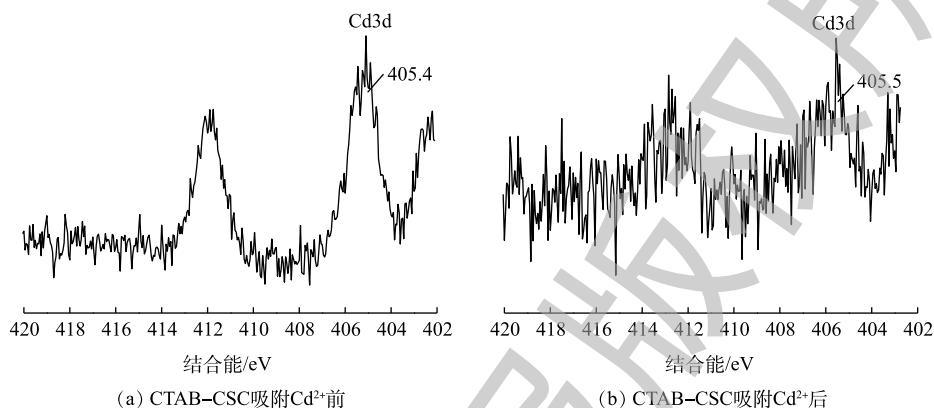


图 5 镉元素核心轨道 X 射线光电子能谱图

Fig. 5 XPS spectra of cadmium element core orbit

#### 2.1.4 热稳定性分析

TGA 即热重分析，是指在程序控制温度下测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术，用来研究材料的热稳定性和组分。图 6 是 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 的热重曲线。由图 6 可知，CTAB-CSC 的热解过程主要分为 4 个阶段。室温到 80 °C 为第 1 个阶段。此阶段为失水阶段，在此阶段中主要产生水分蒸发以及少量挥发性气体析出现象。80~250 °C 为第 2 个阶段。本阶段中样品质量变化很小，在此过程中主要产生秸秆的解聚和“玻璃化转变”现象<sup>[23]</sup>，释放出  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、及  $\text{CO}_2$  等小分子化合物。250~500 °C 为第 3 个阶段。秸秆类生物炭的 3 种主要成分为半纤维素、纤维素以及木质素，其热解难易程度为木质素>纤维素>半纤维素<sup>[24]</sup>。在此阶段中，较易热解的半纤维素和纤维素开始热解；同时，伴随着极少一部分的木质素的分解，主要生成挥发性物质和碳。500 °C 以后为炭化阶段。在本阶段中主要产生木质素缓慢分解现象。图 6 中 CTAB-BC 和 CTAB-CSC 相比，主要差异产生在第 3 个阶段。这可能是因为 CTAB-BC 的半纤维素的质量分数低于 CTAB-CSC 中的半纤维素质量分数，由于半纤维素的质量分数越高的生物质，越容易在该温度范围内出现转折现象<sup>[25]</sup>。

由图 6 可知，当温度达到 800 °C 时，CTAB-CSC 和 CTAB-BC 的质量损失率分别为 30.96% 和 32.24%。2 种材料的热稳定性能均较好，但 CTAB-CSC 的热稳定性优于 CTAB-BC。

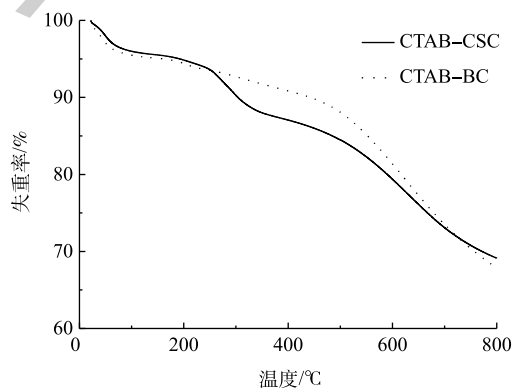


图 6 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 热重曲线

Fig. 6 TGA curves of CTAB-CSC and CTAB-BC

## 2.2 吸附实验分析

### 2.2.1 吸附剂投加量对吸附效果的影响

由图7可知, 设置  $\text{Cd}^{2+}$  废液初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率随着材料的投加量的增加而升高。当投加量为  $0.200 \text{ g}$  时, CTAB-CSC 去除率达到  $98\%$  以上, 达到吸附饱和; 当投加量为  $0.100 \text{ g}$  时, CTAB-BC 去除率达到  $98\%$  以上, 同时, 由图7可知, CTAB-BC 所有投加量的去除率均在  $90\%$  以上, 这可能是由于初始溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度较低所致。综合考虑材料的制备以及原材料的利用率等因素, pH 控制及吸附动力学实验的投加量均选为  $0.200 \text{ g}$ 。

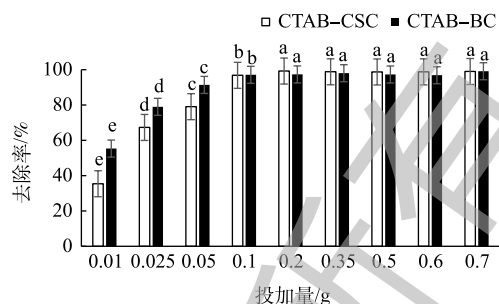
### 2.2.2 溶液 pH 对吸附效果的影响

由图8可以看出, 当  $\text{Cd}^{2+}$  废液初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率随着溶液 pH 的增加而升高; 在极端的酸环境下, 2 种材料对溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率均较低。当  $\text{pH}=2\sim 3$  时, 在 CTAB-CSC 处理过的溶液中,  $\text{Cd}^{2+}$  去除率显著上升; 当  $\text{pH}=3\sim 7$  时, 去除率缓慢上升; 当  $\text{pH}=7$  时, 去除率可达到最高。而 CTAB-BC 在  $\text{pH}=2\sim 3$  时, 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率显著升高; 当  $\text{pH}=3\sim 4$  时, 缓慢上升; 当  $\text{pH}=4\sim 7$  时, 溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率均达到  $98\%$  以上。分析产生上述现象的原因, 可能是在 pH 较低的情况下, 溶液中存在大量与  $\text{Cd}^{2+}$  形成竞争吸附的  $\text{H}^+$ , 其会占据有限的结合位点, 降低  $\text{Cd}^{2+}$  去除率<sup>[26]</sup>; 同时, 这些  $\text{H}^+$  会使材料表面的电荷分布改变, 导致一部分有利于重金属吸附的有机官能团发生解离, 从而抑制材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能<sup>[27]</sup>。随着 pH 的升高,  $\text{H}^+$  量减少, 会暴露大量吸附剂表面结合位点, 负电密度增大, 则吸附容量也随之增加<sup>[28]</sup>。从图8中可以看出, 随着 pH 的升高, 体系中 Zeta 电位在逐渐下降, Zeta 电位均处于负电势。这说明材料表面带负电荷, 由此推测静电作用是吸附水中  $\text{Cd}^{2+}$  的原因之一<sup>[29]</sup>。考虑到 2 种材料的吸附性能的影响, 在后续实验中, 设置溶液初始 pH 为 7。

### 2.2.3 吸附动力学实验

图9为吸附动力学实验结果。可以看出: 2 种改性材料 CTAB-CSC、CTAB-BC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量均随着时间的增加而增加; CTAB-BC 在  $180 \text{ min}$  处达到平衡, CTAB-CSC 在  $240 \text{ min}$  处达到吸附平衡, CTAB-BC 的吸附性能明显优于 CTAB-CSC。

根据式(3)和式(4)拟合  $\ln(q_c - q_t) - t$  和  $t/q_t - t$  的线性关系, 结果如图10所示, 动力学拟合参数如表1所示。由拟合参数可得, 在初



注: 不同小写字母表示在  $P < 0.05$  水平下差异显著 (邓肯法)。

图7 吸附剂投加量对吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of adsorbent dosage on adsorption

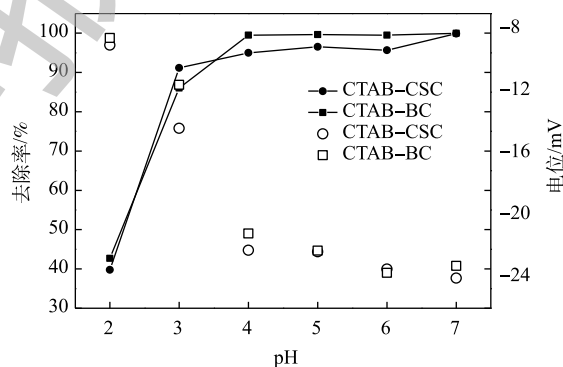


图8 溶液 pH 对吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of solution pH on adsorption

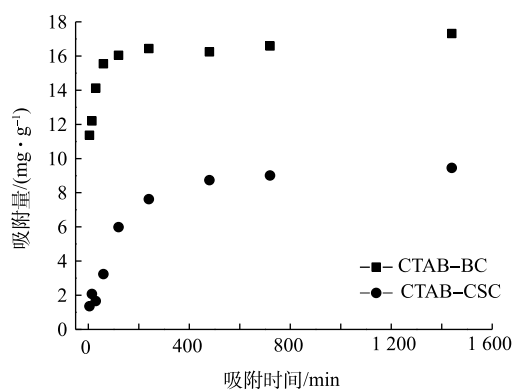


图9 吸附动力学实验结果

Fig. 9 Adsorption kinetics experimental results



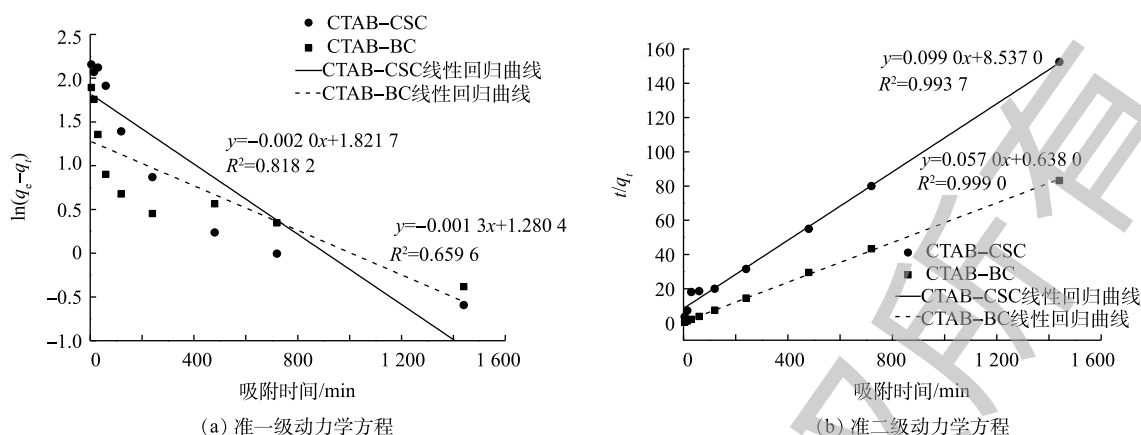


图 10 动力学拟合曲线  
Fig. 10 Adsorption kinetics fitting curve

表 1 动力学拟合参数  
Table 1 Kinetic fitting results

材料	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_1/min^{-1}$	$R^2$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	$R^2$
CTAB-CSC	6.18	0.004 6	0.818 2	10.10	0.001 1	0.993 7
CTAB-BC	3.60	0.003 0	0.659 6	17.54	0.005 1	0.999 9

始  $Cd^{2+}$  浓度为  $100 mg \cdot L^{-1}$  时，CTAB-CSC 的准二级动力学方程可决系数 (0.993 7) 大于准一级动力学方程可决系数 (0.818 2)，CTAB-BC 的准二级动力学方程可决系数 (0.999 9) 大于准一级动力学方程可决系数 (0.659 6)，这说明准二级动力学方程能更好地描述 CTAB-CSC、CTAB-BC 的吸附过程。通过准二级动力学方程拟合计算出 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 的理论最大吸附量分别为  $10.10 mg \cdot g^{-1}$  和  $17.54 mg \cdot g^{-1}$ ，与等温吸附所得实验值较为接近。这也表明 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 对  $Cd^{2+}$  的吸附主要受化学吸附作用的控制。

### 2.2.4 等温吸附实验

表 2 是等温吸附模型的拟合参数；根据式 (5) 和式 (6) 拟合的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型，结果如图 11 所示。通过分析 4 种材料的拟合度  $R^2$  可知，改性前的 CSC 和 BC 2 种材料的吸附过程更符合 Freundlich 模型，由此可推测，改性前的 CSC 和 BC 这 2 种材料对溶液中  $Cd^{2+}$  的吸附过程是一种非均匀的表面吸附过程，而经过改性后的材料 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 更符合 Langmuir 模型，故可推测 CTAB-CSC、CTAB-BC 2 种材料的表面具有有限的吸附位点，对  $Cd^{2+}$  的吸附机制属于单分子层吸附<sup>[26]</sup>。

表 2 等温吸附模型拟合参数  
Table 2 Fitness of isotherm models and corresponding parameters

材料	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$q_{max}/(mg \cdot L^{-1})$	$K_L/(L \cdot g^{-1})$	$R^2$	$K_F/(L \cdot g^{-1})$	$n$	$R^2$
CSC	5.58	0.155 2	0.891 8	1.571 0	3.834 0	0.964 6
CTAB-CSC	10.71	0.054 7	0.976 8	3.037 2	4.608 3	0.731 6
BC	5.95	0.084 0	0.946 8	1.260 0	3.270 0	0.959 0
CTAB-BC	12.56	0.076 9	0.970 3	3.837 0	4.783 0	0.816 3

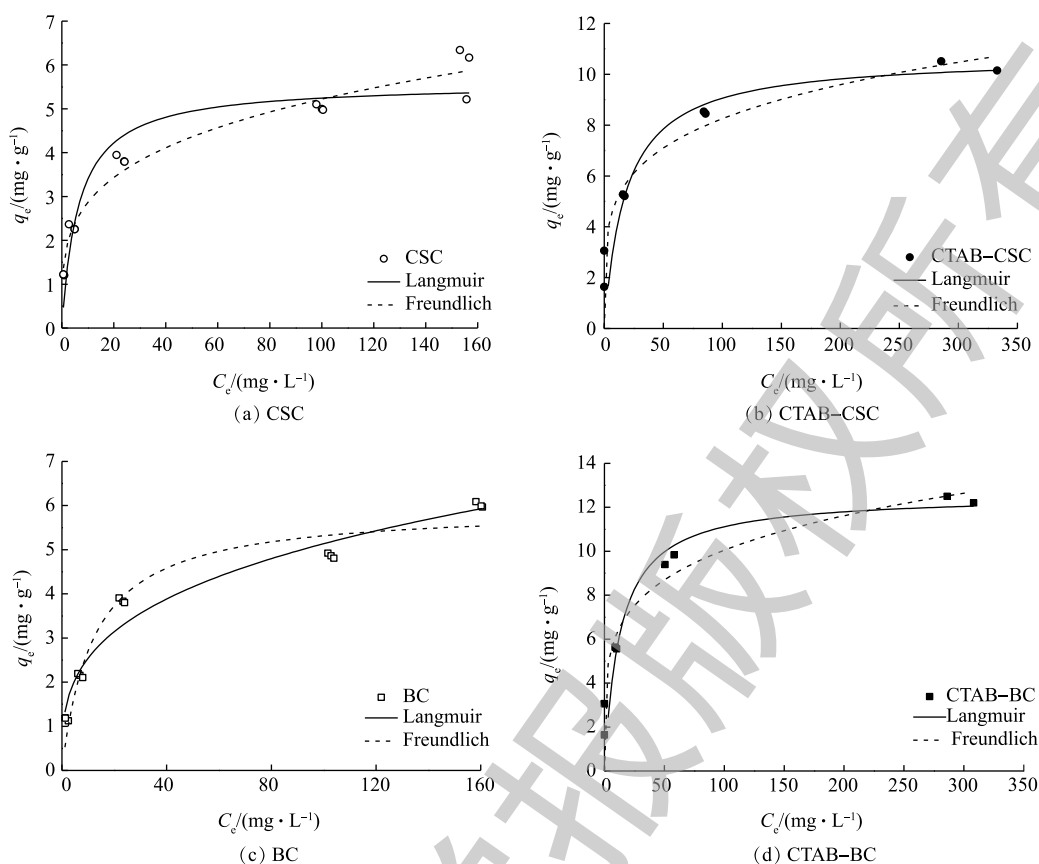


图 11 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线

Fig. 11 Langmuir and Freundlich isotherm plots of  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption

Freundlich 等温吸附方程是一个经验方程。该方程中的  $n$  值能反映材料的吸附性能，其中  $n$  值越大，表明材料的吸附性能越好。一般认为  $1/n$  为 0.1~0.5，容易吸附； $1/n$  大于 2 时，吸附较难进行。通过数据分析，2 种材料的  $1/n$  均处于 0.1~0.5，说明吸附过程是优惠吸附，材料的吸附性能较好。 $K_F$  值与吸附剂吸附容量正相关，CTAB-BC 的  $K_F$  值大于 CTAB-CSC，这表明 CTAB-BC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附容量大于 CTAB-CSC，与本研究结果一致。

CTAB-CSC 和 CTAB-BC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的最大吸附量分别为  $10.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $12.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，较改性前的吸附效果分别提升了 92% 和 111%，改性效果明显提升，且 CTAB-BC 的吸附效果优于 CTAB-CSC。

### 2.2.5 材料再生实验

由图 12 可以看出，在  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时，CTAB-CSC 和 CTAB-BC 首次对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附去除率均在 98% 以上；经过 2 次重复的吸附-脱附实验后，CTAB-CSC、CTAB-BC 对水中的  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率分别降低为 70.33% 和 75.83%，较原材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率分别减少了 29.67% 和 24.17%。经过连续 2 次的吸附-脱附实验后，材料对水中  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率还保持在 70% 左右，且 CTAB-BC 的再生性能优于 CTAB-CSC。以上结果表明 2 种材料均有较好的再生性。

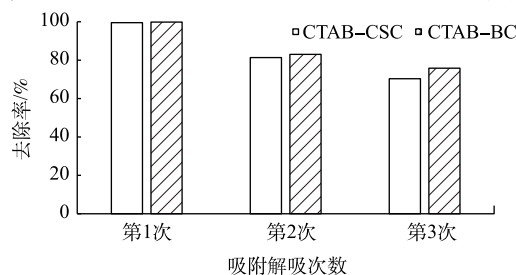


图 12 脱附再生实验效果

Fig. 12 Desorption and regeneration results

### 3 结论

1) 本研究成功制备了 CTAB-CSC 和 CTAB-BC 改性吸附材料, 通过等温吸附实验证实了改性后的吸附材料对水体中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量有明显提升。CTAB-CSC、CTAB-BC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力较 CSC、BC 分别提升了 92% 和 111%, 吸附性能为  $\text{CTAB-BC}(12.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{CTAB-CSC}(10.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{BC}(5.95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{CSC}(5.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 。

2) 2 种改性材料的最佳投加量为 0.100 0~0.200 0 g, CTAB-CSC 的最适 pH 范围较窄, 为 6~7, CTAB-BC 的 pH 范围较广, 在 4~7 时均有较好的吸附效果。

3) 通过动力学实验分析, 准二级动力学方程能更好地描述 CTAB-CSC、CTAB-BC 2 种材料的吸附过程,  $R^2$  均大于 0.99, CTAB-BC 在 180 min 时达到平衡, CTAB-CSC 在 240 min 时达到吸附平衡。

### 参考文献

- [1] XU M, HADI P, CHEN G, et al. Removal of cadmium ions from wastewater using innovative electronic waste-derived material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273(3): 118-123.
- [2] MAHDAVINIA G R, RAHMANI Z, KARAMI S, et al. Magnetic/pH-sensitive  $\kappa$ -carrageenan/sodium alginate hydrogel nanocomposite beads: Preparation, swelling behavior, and drug delivery[J]. *Journal of Biomaterials Science (Polymer Edition)*, 2014, 25(17): 1891-1906.
- [3] 范荣桂, 郜秋平, 高海娟. 吸附法处理废水中砷的研究现状及进展[J]. *工业水处理*, 2013, 33(4): 10-12.
- [4] SUN J, LIAN F, LIU Z, et al. Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd(II) removal potential[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 106(2): 226-231.
- [5] CEHUI M, TANG W Q, PASCASIE N, et al. Removal of heavy metals from sewage sludge by low costing chemical method and recycling in agriculture[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 1998, 10(1): 124-130.
- [6] WU W, LI J, TIAN L, et al. Unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: A microscopic and spectroscopic investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 766-774.
- [7] 马天行, 杨琛, 江鲜英, 等. 纳米零价铁改性氨基生物炭的制备及对 Cd(II) 的吸附和解吸特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(10): 5433-5439.
- [8] 王静, 陈光辉, 陈建, 等. 巯基改性活性炭对水溶液中汞的吸附性能研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(2): 219-222.
- [9] 陈维芳, 王宏岩, 于哲, 等. 阳离子表面活性剂改性的活性炭吸附砷(V)和砷(III)[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(12): 3197-3204.
- [10] 江湛如, 汤媛媛, 李冰玉, 等. 磁性海藻酸铁介孔碳微球的合成及对水体中砷的去除[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(6): 2382-2392.
- [11] YANTASEE W, LIN Y, ALFORD K L, et al. Electrophilic aromatic substitutions of amine and sulfonate onto fine-grained activated carbon for aqueous-phase metal ion removal[J]. *Separation Science and Technology*, 2004, 39(14): 3263-3279.
- [12] CHEN Y, PAN B, LI H, et al. Selective removal of Cu(II) ions by using cation-exchange resin-supported polyethyleneimine (PEI) nanoclusters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3508-3513.
- [13] LIU W J, ZENG F X, JIANG H, et al. Adsorption of lead (Pb) from aqueous solution with *Typha angustifolia*, biomass modified by  $\text{SOCl}_2$  activated EDTA[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(1): 21-28.

- [14] 张国珍, 高小波, 武福平, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性沸石对腐殖酸的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(5): 12-17.
- [15] HUESO J L, ESPINOS J P, CABALLERO A, et al. XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O plasmas[J]. *Carbon*, 2007, 45(1): 89-96.
- [16] ZHOU J H, SUI Z J, ZHU J, et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR[J]. *Carbon*, 2007, 45(4): 785-796.
- [17] WU Z, ZHONG H, YUAN X, et al. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater[J]. *Water Research*, 2014, 67: 330-344.
- [18] LIM S F, ZHENG Y M, ZOU S W, et al. Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS, and mathematical modeling study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(7): 2551-2556.
- [19] BADRUDDOZA A Z, TAY A S, TAN P Y, et al. Carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2): 1177-1186.
- [20] BELANGER D, TOUPIN M. Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations[J]. *Langmuir*, 2008, 24(5): 1910-1917.
- [21] ZHENG J C, FENG H M, LAM H W, et al. Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 780-785.
- [22] TATY-COSTODES V C, FAUDUENT H, PORTE C, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105(1/2/3): 121-142.
- [23] 江美琳, 金辉, 邓聪, 等. 生物炭负载Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子的制备与表征[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(3): 592-597.
- [24] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [25] 朱恂, 李刚, 冯云鹏, 等. 重庆地区7种生物质的成分分析及热重实验[J]. *重庆大学学报*, 2006, 29(8): 44-48.
- [26] ZHAO D, YANG X, ZHANG H, et al. Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 164(1): 49-55.
- [27] 程启明, 黄青, 刘英杰, 等. 花生壳与花生壳生物炭对镉离子吸附性能研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(10): 2022-2029.
- [28] DADA A O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk[J]. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2012, 3(1): 38-45.
- [29] 郜礼阳, 邓金环, 唐国强, 等. 不同温度桉树叶生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附特性及机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 1001-1009.
- (本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

## Effect of adsorption of cadmium from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified biochar

LI Danyang<sup>1,2</sup>, YANG Ruijia<sup>1,2</sup>, LUO Haiyan<sup>1,2</sup>, LIU Shoutao<sup>1,2</sup>, LIU Yuling<sup>1,2</sup>, PENG Ou<sup>1,2</sup>, TIE Boqing<sup>1,2,\*</sup>

1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

2. Hunan Engineering & Technology Research Center for Irrigation Water Purification, Changsha 410128, China

\*Corresponding author, E-mail: tiebq@qq.com

**Abstract** In this study, two kinds of biocarbons were prepared by modifying bamboo charcoal (BC) and coconut shell charcoal (CSC) with hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) for heavy metal pollution control. FT-IR, SEM, XPS and TGA were used to characterize the charcoals before and after modification. The effects of dosage and pH on the adsorption performance for cadmium ion from aqueous solution by the modified biochar were investigated, and the adsorption behaviors were simulated by dynamic and isothermal adsorption models. Their corresponding adsorption mechanisms were also identified. The results showed the adsorption capacities of BC and CSC were significantly improved by modifying with CTAB, although their basic structures were not changed. The saturated cadmium ion adsorption capacities of CTAB-BC and CTAB-CSC were  $12.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $10.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , which were 111% and 92% higher than those of BC and CSC, respectively. Besides, their adsorption capacities were greatly affected by pH, and the corresponding optimum pH ranges were 4~7 and 6~7, respectively. The cadmium ion adsorption by CTAB-BC and CTAB-CSC could be better fitted by quasi-secondary kinetic equations ( $R^2_{\text{CTAB-BC}}=0.999\ 9$ ,  $R^2_{\text{CTAB-CSC}}=0.993\ 7$ ) and Langmuir models ( $R^2_{\text{CTAB-BC}}=0.970\ 3$ ,  $R^2_{\text{CTAB-CSC}}=0.976\ 8$ ). Thus, both CTAB-CSC and CTAB-BC had good performance on the treatment of wastewater containing cadmium.

**Keywords** hexadecyl trimethyl ammonium(CTAB); activated carbon; cadmium; adsorption