



## 槟榔渣烧结碳的 制备及其对废水中锰的吸附性能

龙秋萍<sup>1,2</sup>, 万祖杨<sup>1,2</sup>, 熊利芝<sup>1,2</sup>, 何则强<sup>1,2</sup>

(1. 吉首大学 生物资源与环境科学学院, 吉首 416000;  
2. “锰锌钒产业技术”湖南省 2011 协同创新中心, 吉首 416000)

**摘要:**以槟榔渣(Waste areca, WA)为原料在氩气气氛中于 450 °C 碳化 45 min 制备槟榔渣烧结碳(ACWA), 采用 X 射线衍射、扫描电镜、碘吸附值测定、比表面测定等对其性能进行表征。结果表明, 制备的烧结碳为多孔的碳材料, 平均孔径为 4.25 nm, 比表面积和碘吸附值分别达到 742.53 g/m<sup>2</sup> 和 1241.82 mg/g。以 ACWA 为吸附剂, 对废水中 Mn(II) 的吸附进行研究, 考察 ACWA 用量、溶液 pH 值和共存离子 (Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup>) 等因素对吸附效果的影响, 并对吸附等温线和吸附动力学进行研究。结果表明: ACWA 对 Mn(II) 具有良好的吸附作用, 对浓度为 180 mg/L 的 Mn(II) 废水在 60 min 内可实现最大吸附容量 34.28 mg/g, Mn(II) 吸附率高达 95.2%。热力学和动力学研究表明, ACWA 对 Mn(II) 可用 Langmuir 吸附等温方程来描述, 而吸附动力学符合准二级动力学模型。机理研究表明, 由于表面具有丰富的负电性官能团, ACWA 主要通过化学络合和静电吸附作用而实现对废水中 Mn(II) 的高效去除。

**关键词:** 槟榔渣; 锰离子; 吸附性能; 废水处理

文章编号: 1004-0609(2019)-12-2877-11

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

由于重金属离子的高毒性和生物不可逆性, 重金属离子污染已经引起全世界的广泛关注。重金属离子通过各种途径进入人体并长期过量累积后, 将导致各种疾病如“疼痛病”、癌症等, 或者损伤人体各个器官如大脑、肾脏、神经系统等<sup>[1-3]</sup>。因此, 对重金属废水进行有效处理对维护人们的生命健康具有重要意义。

水体中的锰主要来自于工业、农业、城市径流、生活污水、采矿、电子废物(各种电池、家用电器等)以及地下水等<sup>[4]</sup>。美国环境保护局规定饮用水中 Mn<sup>2+</sup> 允许存在的最大含量为 0.05 mg/L<sup>[5-6]</sup>。锰虽然是人体健康所必需的微量元素, 可以活化多种酶。但人体过量摄入锰将导致锰中毒<sup>[7]</sup>, 产生不可逆的神经障碍<sup>[8]</sup>。当水中的 Mn(II) 含量超过 0.1 mg/L 时, 将导致水变色、产生异味而不适合饮用<sup>[9]</sup>。Mn<sup>2+</sup> 可使家具、管道、

服装产生黑斑或褐斑<sup>[10]</sup>。特别是锰的开采、冶炼集中的地区, 如“锰三角”地区, 锰对水资源的污染相对严重。因此, 有效处理水中的 Mn(II) 对于维护饮用水安全、保护生态环境都具有十分重要的意义。

迄今为止, 用于去除水中 Mn(II) 的方法包括溶剂萃取、过滤法、膜处理法、吸附法、离子交换法、沉淀法以及化学给药法等<sup>[11-19]</sup>。其中, 吸附法是一种水处理特别是水中重金属离子去除的一种最有效的方法, 具有成本低、操作简单、选择性好、效率高等优点<sup>[20-21]</sup>。目前用于 Mn(II) 的吸附材料包括硅胶<sup>[22-23]</sup>、金属氧化物<sup>[24]</sup>、离子交换树脂<sup>[25]</sup>、天然吸附剂<sup>[26]</sup>、矿物材料<sup>[27]</sup>、生物质<sup>[28]</sup>、碳纤维<sup>[29]</sup>以及有机废物<sup>[30]</sup>等。槟榔是湖南湘潭、长沙和益阳等地区十分流行的植物食品, 号称“植物口香糖”, 目前已在湖南形成了上百亿的产业链。槟榔被咀嚼后形成的槟榔渣一般被随

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51862008, 51672104); 湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ2216); 湖南省重点学科建设项目(JSU0713); 湖南省高校科技创新团队支持计划“环境能源材料与武陵山区矿产资源精深加工”项目; 吉首大学校级项目(JDZ201503, JDY16013, JDX16016, JDX16017); 生态旅游湖南省重点实验室开放项目(JDSTLY1612); 湖南省大学生研究性学习与创新性实验计划项目(湘教通 2017[205]号-406); 矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室开放项目(MCPEGFM2006010); 杜仲综合利用技术国家地方联合工程实验室资助项目(NLE201603)

收稿日期: 2018-05-20; 修订日期: 2019-03-15

通信作者: 何则强, 教授, 博士; 电话: 0743-8564416; E-mail: csuhzq@163.com

意丢弃在环境中,对生态环境造成了较大的污染。考虑到槟榔渣是一种生物质,本文以槟榔渣为原料制备了槟榔渣烧碳(ACWA),并用于废水中Mn(II)的吸附去除,研究其吸附过程的热力学与动力学及吸附机理,以期达到以废治废的目的。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器与试剂

主要实验仪器与设备:电热鼓风干燥箱(BGZ-240型,上海君曦科学仪器有限公司);节能程控管式炉(SK6-6-12型,杭州久力烘箱制造有限公司);X射线衍射仪器(D8 Advance型,德国Bruker公司);扫描电子显微镜(JSM-5600LV型,日本JEOL公司);全自动比表面和孔径分布仪(ASAP2010型,美国Micromeritics公司);傅里叶红外光谱(Nicolet6700型,美国Thermo公司);恒温水浴摇床(HSY-B型,浙江金坛市精达仪器制造有限公司);原子吸收光谱仪(PinAAcle 900T型,美国PE公司)。

主要材料与试剂:槟榔渣(从环境中收集而来);氩气(99.99%,长沙星发祥气体贸易公司);去离子水(自制);而MnSO<sub>4</sub>、NaOH、HCl、NaCl、NH<sub>4</sub>Cl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>和AlCl<sub>3</sub>等均为分析纯市售试剂,未经处理直接使用。

### 1.2 ACWA的制备条件优化与性能表征

将收集到的槟榔渣洗净、在105℃鼓风干燥箱中干燥过夜后用于制备ACWA的原料。将干燥后的槟榔渣装入瓷舟置于节能程控管式炉的恒温区,在氩气气氛中于300~600℃恒温烧制15~90 min,随炉冷却后将样品研磨得到ACWA,备用。

采用X射线衍射对ACWA的物相结构进行表征;采用扫描电子显微镜对ACWA的表面形貌和孔结构进行观察并对其颗粒大小进行估算;采用碘吸附法测定ACWA的碘吸附值,采用全自动比表面和孔径分布仪测定ACWA的比表面积和孔径分布;采用傅里叶红外光谱分析ACWA的红外吸收特征。

### 1.3 ACWA对Mn(II)的吸附性能

#### 1.3.1 吸附条件优化

以MnSO<sub>4</sub>为原料配制2000 mg/L的Mn(II)储备液,经去离子水稀释得到不同质量浓度的Mn(II)溶液。采用1.0 mol/L的NaOH调节Mn(II)的pH。向250 mL的锥形瓶中加入100 mL不同质量浓度、不同

pH的Mn(II)溶液,并投加不同量的ACWA,在转速为200 r/min的恒温水浴(30℃)摇床吸附不同时间,静置30 min后过滤,采用原子吸收法测定滤液中Mn(II)的含量,考察吸附条件对ACWA吸附Mn(II)效果的影响,得到优化的吸附条件。在此条件下,向废水中分别添加0.1 mol/L的一价(Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、二价(Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)和三价(Al<sup>3+</sup>)阳离子,考察共存阳离子的存在对Mn(II)的去除率的影响。

#### 1.3.2 吸附动力学实验

向100 mL pH值为6、Mn(II)初始质量浓度为180 mg/L的废水中,投加0.5 g ACWA,测定不同时刻(0~180 min)ACWA对Mn(II)的吸附量,考察ACWA对Mn(II)吸附动力学规律。

#### 1.3.2 吸附等温线

固定反应温度为30℃,pH=6.0,吸附剂用量为0.5 g,吸附时间为180 min,废水体积100 mL,考察Mn(II)初始质量浓度范围为20~300 mg/L时,吸附过程中ACWA的平衡吸附量与废水中Mn(II)的平衡浓度之间的关系,采用Langmuir吸附等温模型<sup>[31]</sup>和Freundlich吸附等温模型<sup>[32]</sup>对等温吸附过程进行模拟。

### 1.4 分析与计算方法

ACWA对Mn(II)吸附量 $q$ 用式(1)进行计算:

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho)V}{m} \quad (1)$$

而Mn(II)的去除率 $\eta(\%)$ 则采用式(2)计算:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\rho_0$ 和 $\rho$ 分别为起始和任意时刻 $t$ 的Mn(II)浓度,mg/L; $\rho_e$ 为平衡时溶液中Mn(II)浓度,mg/L; $V$ 为体积,L; $m$ 为ACWA的质量,g; $q$ 为吸附量,mg/g; $q_e$ 、 $q_t$ 和 $q_m$ 分别为平衡吸附量、即时吸附量和最大吸附量,mg/g; $\eta$ 为Mn(II)的去除率,%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备条件对ACWA吸附Mn(II)的影响

为了考察制备条件对ACWA吸附性能的影响,对不同烧制温度和烧制时间制备的ACWA的平衡吸附量进行了研究。为了分析造成ACWA平衡吸附量差别的原因,同时测定了它们的比表面积。图1(a)所示为300~600℃烧制60 min得到的ACWA对Mn(II)的平

衡吸附量。从图 1(a)可见,不同烧结温度得到的 ACWA 对 Mn(II)的平衡吸附量不一样:随着烧结温度的升高,ACWA 的平衡吸附量先增加后降低,以 450 °C 烧结 60 min 得到的 ACWA 的平衡吸附量最高,达到 34.21 mg/g。这可能与不同烧结温度下得到的 ACWA 的比表面积大小直接相关。从图 1(b)知道,在较低的烧结温度下,槟榔渣碳化不充分,ACWA 的比表面积虽然比原始槟榔渣的大,但比表面积增加不显著。烧结温度越高,槟榔渣碳化越充分,生成的生物碳颗粒越多,比表面积越大。但当烧结温度超过一定值时,由于生物碳颗粒之间的相互团聚,导致 ACWA 的比表面积(S)反而降低。图 1(c)所示为 450 °C 不同烧结时间得到的 ACWA 的平衡吸附量。由图 1(c)可以看出,不同烧结时间得到的 ACWA 的平衡吸附量的变化规律与图 1(a)相似。而从图 1(d)可知,在烧结温度一定的情况下,烧结时间越长,槟榔渣碳化程度越高,生成的碳微粒越多,比表面积增加越明显。但烧结时间超过一定值,ACWA 的比表面积反而降低。当 450 °C 烧结 45 min 时,ACWA 的吸附性能最好,此时 ACWA 的比

表面积达到 740.54 mg/m<sup>2</sup>,平衡吸附量达到 34.27 mg/g。

为了了解 ACWA 的物相结构及表面形貌,对 450 °C 碳化 45 min 得到 ACWA 进行了表征。图 2(a)和图 2(b)所示分别为 WA 和经 450 °C 碳化 45 min 得到 ACWA 的照片。图 2(c)所示为 ACWA 的 XRD 谱。从图 2(c)可知,样品的 XRD 谱上在 2θ 值分别为 25.7°、42.3°、53.1°和 79.4°的位置分别出现了碳材料(002)、(100)、(004)和(110)的特征峰<sup>[33]</sup>,而且各衍射峰都具有一定的强度,表明槟榔渣 450 °C 碳化 45 min 可以获得结晶较好的碳材料。图 2(c)中插图所示为经 450 °C 碳化 45 min 得到 ACWA 的 SEM 像。

从图 2(c)插图可知,该材料具有明显的多孔结构,平均孔径约为 3~5 nm。多孔结构的形成将可提供更多的活性吸附位点,表明该材料具有良好的吸附性能。图 2(d)所示为经 450 °C 碳化 45 min 得到 ACWA 的傅里叶红外光谱图。从图 2(d)可知,波数为 3867~3738、2326~2103、1905~1885 cm<sup>-1</sup>和 1763~1243、1001~625 cm<sup>-1</sup> 范围内分别出现了对应于—OH<sup>[34]</sup>、C≡C、—COOH 的伸缩振动吸收峰和—OH、C—O—C 的面

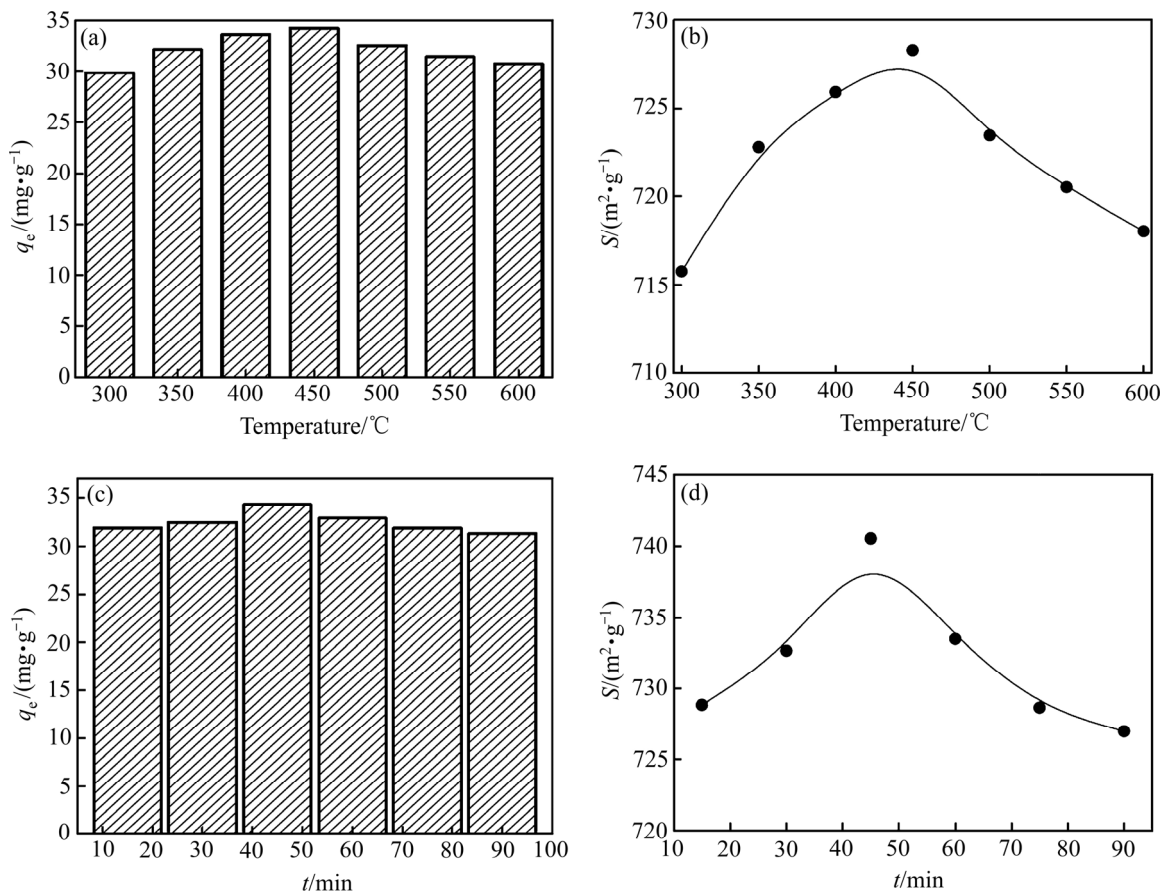


图 1 不同烧结条件下得到的 ACWA 的平衡吸附量与比表面积

Fig. 1 Equilibrium adsorption capacity(a), (c) and specific surface area(b), (d) of ACWA obtained under various calcining conditions: (a), (b) At different temperatures for 60 min; (c), (d) At 450 °C for different time

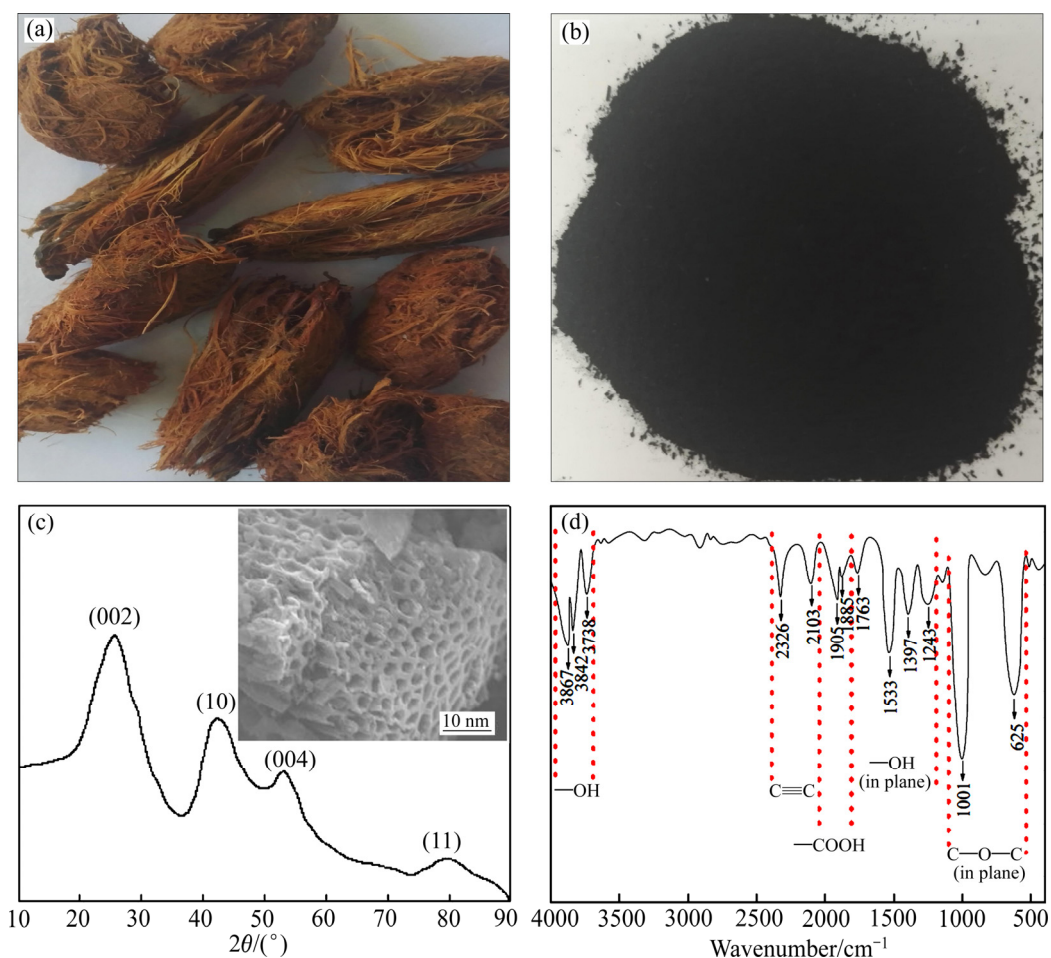


图2 WA和ACWA的照片及ACWA的XRD谱和傅里叶红外光谱

Fig. 2 Photos for WA(a) and ACWA(b), XRD pattern(c) and FTIR spectrum(d) of ACWA

内振动吸收峰<sup>[35]</sup>,表明经 450 °C 碳化 45 min 得到 ACWA 表面具有丰富的羟基、炔基、羧基以及酚、酯、醚等物质的特征官能团。这些负电性官能团的存在,将有助于 ACWA 对金属离子的高效吸附。表 1 列出了 ACWA 的碘吸附值、比表面积、平均孔径等物理参数。从表 1 可见,经 450 °C 碳化 45 min 得到 ACWA 的碘吸附值达到 1241.82 mg/g,表明 ACWA 具有较好的吸附性能<sup>[36]</sup>。ACWA 的比表面积达到 740.54 m<sup>2</sup>/g,平均孔径为 4.25 nm。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定<sup>[37]</sup>,材料可分为微孔材料(孔径小于 2 nm)、介孔材料(孔径范围为 2~50 nm)和大孔材料(孔径

表 1 450 °C 烧结 45 min 得到的 ACWA 的物理性能

Table 1 Physical properties of ACWA obtained by calcinating at 450 °C for 45 min

Iodine adsorption value/(mg·g <sup>-1</sup> )	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average pore diameter/nm
1241.82	740.54	4.25

大于 50 nm), ACWA 属于介孔材料,这与从扫描电镜得到的结果相一致。ACWA 的高比表面特性也预示其较好的吸附性能。

## 2.2 吸附条件对 Mn(II)去除率的影响

吸附剂 ACWA 的用量对废水中 Mn(II)去除率的影响如图 3(a)所示。从图 3(a)可知,随着 ACWA 投加量的增加,Mn(II)的去除率也随之增加。当 ACWA 用量从 1.0 g/L 增加至 5.0 g/L 时,Mn(II)的去除率从 8.03% 增加至 95.1%。继续增加 ACWA 用量,Mn(II)去除率增加不大,表明 5.0 g/L 为最佳的 ACWA 用量。ACWA 良好的吸附性能可能与其多孔结构以及较大的比表面积和较多的活性吸附位点有关<sup>[38-39]</sup>。

重金属离子的去除具有重要的影响。如图 3(b)所示,随着 pH 值的升高,ACWA 对 Mn(II)的去除呈现出先缓慢增加后迅速增加最后趋于平缓的趋势。当 pH 值从 1 增加至 3 时,ACWA 对 Mn(II)的去除率从 2.49% 增加至 11.96%。在 pH 值较低时,废水中 H<sup>+</sup>与 Mn(II)

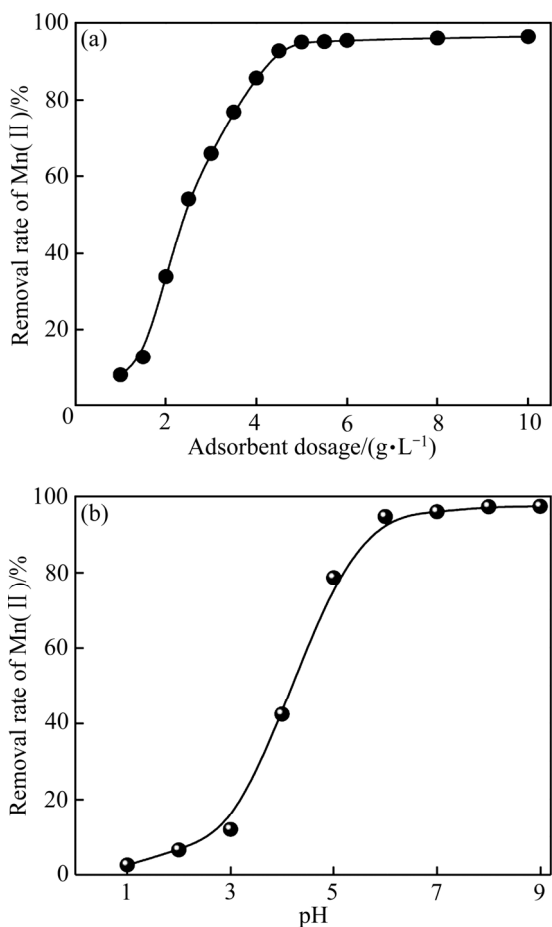


图 3 吸附剂用量(a)和 pH(b)对 Mn(II)去除率的影响  
 Fig. 3 Effect of adsorbent dosage (a) and pH (b) on removal rate of Mn(II)

在 ACWA 表面存在竞争吸附, pH 值越低, 废水中参与竞争吸附的 H<sup>+</sup>越多, ACWA 表面吸附的 H<sup>+</sup>也可能越多, 导致 ACWA 对 Mn(II)吸附减弱, Mn(II)的去除率降低。当 pH 值由 3 增加至 6 时, 去除率从 11.96% 迅速增加至 94.72%。这可能是由于废水 pH 值越高, H<sup>+</sup>浓度越低, Mn(II)在 ACWA 表面的吸附转变为优势吸附, 因而 Mn(II)的去除率增加较快。继续增加 pH 值, ACWA 对 Mn(II)的去除率增幅不大, 当 pH 值分别为 7、8 和 9 时, Mn(II)的去除率分别为 95.96%、97.25% 和 97.38%。这可能是 ACWA 表面活性吸附位置已经被溶液中 Mn(II)所饱和的缘故。根据 Mn(OH)<sub>2</sub> 的溶度积( $K_{sp}=3.68 \times 10^{-13}$ )计算, 当 Mn(II)的初始质量浓度为 180 mg/L 时, 产生 Mn(OH)<sub>2</sub> 沉淀的 pH 值约为 8.9。因此, 为了避免生成沉淀而影响 ACWA 对 Mn(II)的吸附效果的测定, 不再对 pH>9 的情况进行研究, 并认为 pH 值为 6 是较佳的处理条件。

废水中共存阳离子将与目标重金属离子在吸附剂表面产生竞争吸附<sup>[40]</sup>。从表 2 可知, 由于共存阳离子参与了在吸附剂 ACWA 表面的竞争吸附, Mn(II)的去

除率明显降低。但不同共存阳离子由于其离子半径以及所带电荷的大小等不一样<sup>[41]</sup>, 对 Mn(II)去除率的影响不一样, 其中 Al<sup>3+</sup>的影响最大, 而 Na<sup>+</sup>的影响最小, 与 HE 等<sup>[42]</sup>的研究结果基本一致。

表 2 废水中共存离子对 Mn(II)去除率的影响

Table 2 Effect of coexisting ions in waste water on removal rate of Mn(II)

Coexisting ion	Mn(II) removal rate/%
Na <sup>+</sup>	51.88
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	39.65
Mg <sup>2+</sup>	43.73
Ca <sup>2+</sup>	36.59
Al <sup>3+</sup>	25.04
Blank	94.9

### 2.3 吸附动力学

废水中重金属离子在吸附剂表面的吸附动力学直接影响了吸附剂对重金属离子的吸附速率, 并决定了吸附反应所需的时间。通常根据实验数据, 采用准一级(式(3))和准二级(式(4))动力学反应模型来描述吸附剂对废水中重金属的吸附动力学<sup>[43-44]</sup>:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1}{2.303} t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中:  $K_1(\text{min}^{-1})$ 和  $K_2(\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}))$ 分别为准一级和准二级动力学常数。 $K_1$ 可通过  $\lg(q_e - q_t) - t$  的线性拟合直线的斜率求出, 而  $K_2$  则可从  $t/q_t - t$  的线性拟合直线的截距求出。

图 4(a)所示为不同时刻 ACWA 对 Mn(II)的吸附量。可以看出, 随着吸附时间的增加, ACWA 对 Mn(II)的吸附量逐渐增加, 在最初的 60 min 内吸附量增加很快, 吸附 60 min 时吸附量已经达到 34.48 mg/g, 而 60 min 后继续延长吸附时间, 吸附量增加不明显, 表明 ACWA 对 Mn(II)的吸附主要在 60 min 内完成。为了保证 Mn(II)在 ACWA 上的吸附达到充分平衡, 将吸附时间延长到 180 min。

根据图 4(a)的实验结果, 按照准一级和准二级动力学方程可以得到拟合直线, 如图 4(b), 拟合结果归纳于表 3。

可以看出, 按照两种动力学反应模型得到的拟合直线都具有较高的相关系数 ( $R^2 > 0.9990$ ), 但按照准

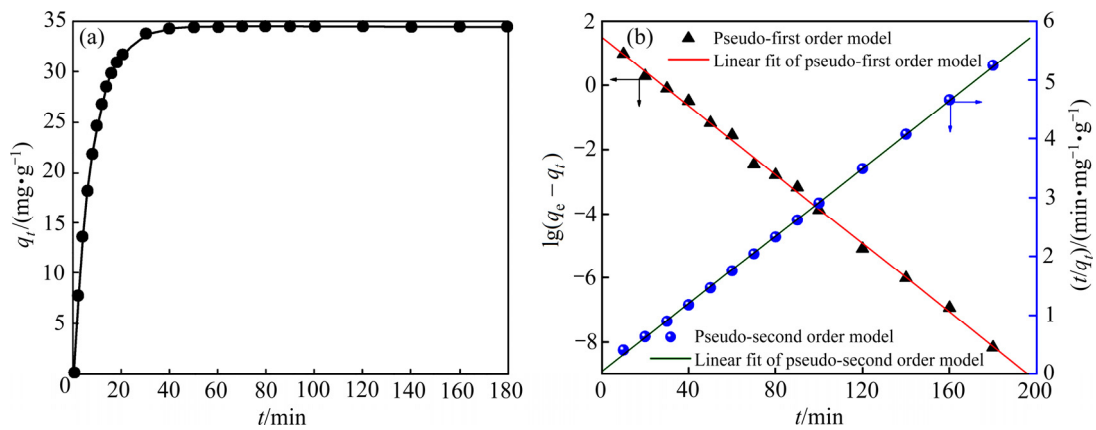


图4 Mn(II)在ACWA上的吸附动力学曲线

Fig.4 Adsorption kinetics of Mn(II) on ACWA: (a) Mn(II) adsorption amount on ACWA at various time; (b) Linear fit curves for various models

表3 从不同吸附动力学模型得到的动力学参数

Table 3 Kinetics parameters obtained from different adsorption kinetics models

$q_{e,exp}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$K_1/(min^{-1})$	$R_{r1}^2$	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$R_{r2}^2$
34.48	34.31	0.124	0.9990	34.56	0.02347	0.9998

二级动力学方程拟合的直线的系数更高 ( $R_r^2 = 0.9998$ ), 拟合计算得到的平衡吸附量(34.56 mg/g)与实验测定的平衡吸附量(34.48 mg/g)更接近, 说明 ACWA 对 Mn(II)的吸附过程更符合准二级动力学方程, 这可能是吸附过程主要为化学吸附为主的缘故。

### 2.4 吸附等温线

根据 ACWA 对废水中 Mn(II)的吸附动力学, 测定了 ACWA 对废水中 Mn(II)的吸附等温线(见图 5(a))。从图 5(a)可知, 在温度和其他条件固定的条件下, 吸附过程中 ACWA 的平衡吸附量与废水中 Mn(II)的平衡浓度之间存在一定的关系。

一般而言, 废水中重金属离子与吸附剂之间的相互作用关系可以通过两种热力学模型来描述, 即 Langmuir 吸附等温模型(式(5))<sup>[31]</sup>和 Freundlich 吸附等温模型(式(6))<sup>[32]</sup>。其中 Langmuir 吸附等温模型适用于单分子层吸附和均相吸附过程, 而 Freundlich 吸附等温模型适用于多相吸附过程。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log \rho_e + \lg k_F \quad (6)$$

式中:  $k_L$  为结合常数(L/mg);  $k_F$  为 Freundlich 系数 [ $(mg \cdot g^{-1})/(mg \cdot L^{-1})^{(1/n)}$ ];  $n$  为表观常数, 表示吸附能力

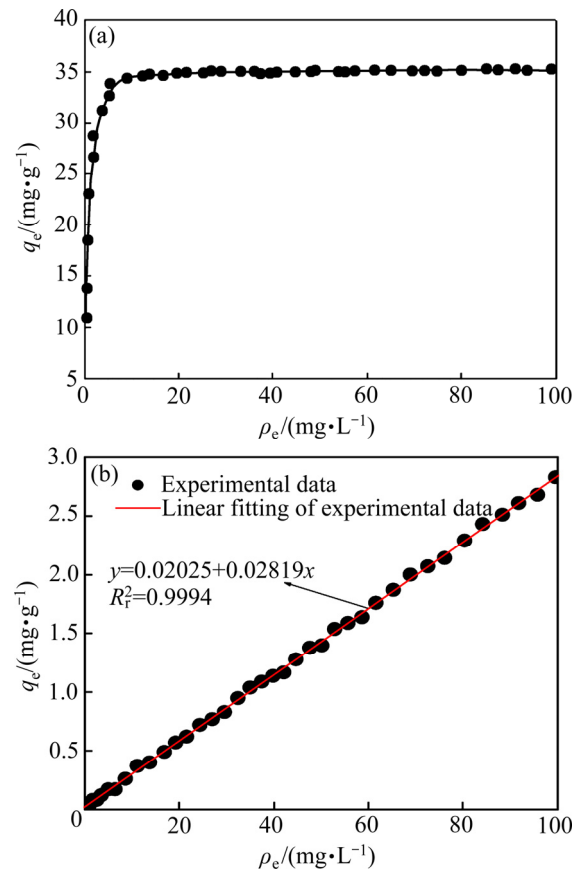


图5 Mn(II)在ACWA上的吸附热力学

Fig.5 Adsorption thermodynamic of Mn(II) on ACWA: (a) Isothermal adsorption of Mn(II) on ACWA; (b) Linear fitting curve according to Langmuir isothermal model

的大小。

将图 5(a)的实验数据分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型线性拟合, 得到如图 5(b)的拟合曲线, 相应的吸附等温参数列在表 4 中。

表 4 从 Langmuir 等温吸附模型得到的吸附热力学参数  
Table 4 Isotherm parameters obtained from Langmuir isothermal adsorption model

$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$k_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R_L^2$
35.47	1.392	0.9994

很明显, 采用 Langmuir 模型得到的直线的相关系数  $R_L^2$  高达 0.9994, 而采用 Freundlich 模型得到的直线的相关系数  $R_L^2$  只有 0.7010(图 5 中未给出)。从 Langmuir 吸附等温模型计算得到的最大吸附量(35.47 mg/g)也与动力学实验得到的平衡吸附量(34.48 mg/g)比较接近, 表明 ACWA 对 Mn(II)的吸附更符合 Langmuir 吸附等温模型, Mn(II)是以单分子层的形式覆盖于 ACWA 的表面。表 5 比较了本研究与常见 Mn(II)的吸附效果。从表 5 可以发现, 采用 ACWA 为 Mn(II)的吸附剂能实现 34.28 mg/g 的最大吸附容量, 是一种良好的 Mn(II)吸附剂。

表 5 不同吸附剂对 Mn(II)的吸附容量的比较  
Table 5 Comparison of Mn(II) adsorption capacity of various adsorbents

Adsorbent	Adsorption capacity/ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	Reference
ACWA	34.28	This work
Fly ash	30.89	[42]
PMF Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles	36.81	[24]
Chemically modified banana peels	5.73	[30]
Raw vermiculite	28.32	[27]
Loess	7.83	[45]
Natural zeolitic tuff	10.00	[46]
Crab shell particles	69.90	[47]
Thermally decomposed leaf	66.57	[26]
Dehydrated hazelnut husks carbon	44.80	[48]

### 2.5 Mn(II)在 ACWA 上的吸附机理

根据实验结果和红外光谱分析, 可以认为, ACWA 对 Mn(II)的高效吸附主要是基于酸性环境中 Mn(II)和 Mn(OH)<sup>+</sup>等阳离子与 ACWA 表面所带负电性官能团如羧基(-COOH)、羟基(-OH)之间的络合作用

用<sup>[49-50]</sup>。在一定的 pH 范围内, pH 越大, 羧基产生去质子化作用而形成负电性更大的一COO<sup>-</sup>官能团, 越有利于通过络合作用而吸附溶液中的 Mn(II)等阳离子而实现对 Mn(II)的吸附去除<sup>[51]</sup>。而 ACWA 表面的羟基、羰基、炔基等官能团也可通过离解而产生负电性的吸附活性位置, 有助于 ACWA 对正电性的金属离子的静电吸附作用<sup>[52-53]</sup>。根据以上分析, 本文作者认为 Mn(II)在 ACWA 上的可能吸附机制可用图 6 表示。Mn(II)在 ACWA 上的吸附可采用两种方式进行: 第一种方式为化学络合方式, 即 Mn(II)与两个-COOH 或两个-OH 官能团形成四配位的络合物, 并产生两分子 H<sup>+</sup>; 或者 Mn(II)与两个去质子化的一COO<sup>-</sup>或两个-O<sup>-</sup>官能团形成四配位的络合物。而第二种方式为静电吸附方式, 即 ACWA 表面负电性的一C≡C<sup>-</sup>、一C=O<sup>-</sup>或 O<sup>-</sup>与正电性的 Mn(II)通过静电相互引力作用而实现对 Mn(II)的吸附。

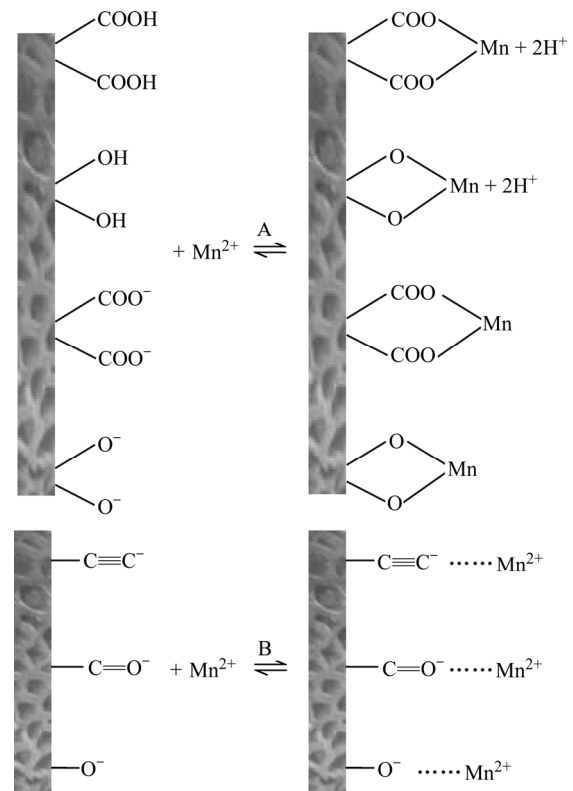


图 6 Mn(II)在 ACWA 上的可能吸附机制  
Fig. 6 Possible adsorption mechanisms of Mn(II) on ACWA (A—Chemical complexation; B—Electrostatic adsorption)

### 3 结论

1) 将槟榔渣(WA)在 450 °C、氩气气氛中烧结 45 min 得到的槟榔渣烧结碳(ACWA)对废水中 Mn(II)具

有良好的吸附性能。在 pH 值为 6、吸附剂用量为 5.0 g/L、温度为 30 °C 等条件下, 该 ACWA 可在 60 min 内实现将 Mn(II) 质量浓度为 180 mg/L 的废水中 95.2% Mn(II) 去除, 对 Mn(II) 的平衡吸附量达到 34.28 mg/g。

2) 动力学和热力学研究表明 ACWA 对 Mn(II) 的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型。ACWA 对 Mn(II) 的理论吸附量可达 35.47 mg/g。

3) 由于 ACWA 表面具有丰富的负电性官能团, 其对 Mn(II) 吸附主要通过化学络合作用和静电吸附作用而实现。

## REFERENCES

- [1] KHAN S, CAO Q, ZHENG Y M, HUANG Y Z, ZHU Y G. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3): 686–692.
- [2] AMIN N, HUSSAIN A, ALAMZEB S, BEGUM S. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, district Mardan, Pakistan[J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(3/4): 1515–1523.
- [3] SINGH R P, AGRAWAL M. Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2010, 73(4): 632–641.
- [4] KABASHI N A, MUYIBI S A, SAEED M E, YAHYA F I. A study on removal characteristics of (Mn<sup>2+</sup>) from aqueous solution by CNT[J]. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2009, 59(35): 349–353.
- [5] TAFFAREL S R, RUBIO J. On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(4): 336–343.
- [6] TARASEVICH Y I. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(4): 1438–1440.
- [7] MARTINEZ-FINLEY E J, GAVIN C E, ASCHNER M, GUNTER T E. Manganese neurotoxicity and the role of reactive oxygen species[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2013, 62(9): 65–75.
- [8] COŞUN G, ŞMŞK İ, ARAR Ö, YÜKSEL Ü, YÜKSEL M. Comparison of chelating ligands on manganese(II) removal from aqueous solution[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(53): 25739–25746.
- [9] MOHAMADREZA M, MARYAM K. Adsorption Isotherm Study of Mn<sup>2+</sup> on MnO<sub>2</sub> and FeO-coated zeolite from aqueous solution[J]. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 2014, 72: 63–72.
- [10] KAN C C. Adsorption of Mn<sup>2+</sup> from aqueous solution using Fe and Mn oxide-coated sand[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(7): 1483–1491.
- [11] ZUANE J D. Handbook of drinking water quality: Standards and control[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [12] TAFFAREL S R, RUBIO J. Removal of Mn<sup>2+</sup> from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(14): 1131–1138.
- [13] CHOO K H, LEE H, CHOOI S J. Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 267(1): 18–26.
- [14] GODE F, PEHLIVAN E. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 100(1/3): 231–243.
- [15] SAHIN I, KESKIN S Y, KESKIN C S. Biosorption of cadmium, manganese, nickel, lead, and zinc ions by *Aspergillus Tamarii*[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(22/24): 4524–4529.
- [16] CVETKOVIC' V S, PURENOVIC' M M, JOVIC'EVIC' J N. Manganese removal from water by magnesium enriched kaolinite-bentonite ceramics[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 24(1/3): 202–209.
- [17] 周兆安, 甘红祥, 李家元, 杨天足, 楚广. 含锰废水深度净化的热力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(9): 2676–2681.  
ZHOU Zhao-an, GAN Hong-xiang, LI Jia-yuan, YANG Tian-zu, CHU Guang. Thermodynamic analysis of deep purification in manganiferous wastewater[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2676–2681.
- [18] JUANG R S, LIN S H, WANG T Y. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(10): 1221–1228.
- [19] QIU Y, MAO L, WANG W. Removal of manganese from waste water by complexation-ultrafiltration using copolymer of maleic acid and acrylic acid[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(4): 1196–1201.



- [20] BARAKAT M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4(4): 361–377.
- [21] ADITYA D, ROHAN P, SURESH G. Nano-adsorbents for wastewater treatment: A review[J]. *Research Journal of Chemistry & Environment*, 2011, 15(2): 1033–1040.
- [22] YUAN N J, REN T Z, CHRISTENSEN J. A study of Mn(II) ion capture by mesoporous silica[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2011, 29(4): 345–356.
- [23] XIA K S, FERGUSON R Z, LOSIER M, TCHOUKANOVA N, BRÜNING R, DJAOUED Y. Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1/3): 554–564.
- [24] LIU Y, BAI J, DUAN H, YIN X. Static magnetic field-assisted synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their adsorption of Mn(II) in aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(1): 32–36.
- [25] QIU T, HAN S C, WU Y X. Recovery of Co(II) and Mn(II) from pure terephthalic acid wastewater[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(7): 2399–2404.
- [26] LI Z Z, IMAIZUMI S, KATSUMI T, INUI T, TANG X W, TANG Q. Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/3): 501–507.
- [27] KEBABI B, TERCHI S, BOUGHERARA H, REINERT L, DUCLAUX L. Removal of manganese(II) by edge site adsorption on raw and milled vermiculites[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 139: 92–98.
- [28] MOHAN S, SREELAKSHMI G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1/2): 75–82.
- [29] CHEN S, ZHAN X, LU D, YANG M. Study on adsorption behavior of Mn(II) and Mn(VII) on modified carbon nanofibers and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2008, 29(2): 45–50.
- [30] ALI A. Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2017, 7: 57–63.
- [31] WU D Y, SUI Y M, HE S B, WANG X Z, LI C J, KONG H N. Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(3): 415–423.
- [32] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2010, 36(3): 327–363.
- [33] 李同起, 杨晓光, 许正辉, 孙银洁, 王晓叶. 样品位置对碳材料 XRD 测试结果的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2009, 39(4): 76–80.
- LI Tong-qi, YANG Xiao-guang, XU Zhang-hui, SUN Yin-jie, WANG Xiao-ye. Influence of testing position on XRD results of carbon material[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2009, 39(4): 76–80.
- [34] AMJAD H E S, ALAN P N, HAFIDK A D, SUKI P, NEIL C. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2004, 71(1): 151–164.
- [35] BACCAR R, BOUZID J, FEKI M, MONTIEL A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 1522–1529.
- [36] 钟世彬, 闫喜凤, 蔡鹤生, 张彩香. 用黄姜皂素残渣制备活性炭[J]. *化工环保*, 2006, 26(1): 48–51.
- ZHONG Shi-bin, YAN Xi-feng, CAI He-sheng, ZHANG Cai-xiang. Preparation of activated carbon from residue in yan diosgen in production[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2006, 26(1): 48–51.
- [37] EVERETT D H. Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology symbols in colloid and surface chemistry[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1972, 31(4): 577–638.
- [38] WANG S B, LIN L, ZHU Z H. Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(2): 254–259.
- [39] XU X T, LI Q, CUI H, PANG J F, SUN L, AN H, ZHAI J P. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash Cenospheres[J]. *Desalination*, 2011, 98(1/3): 98–106.
- [40] WEN Y, TANG Z R, CHEN Y, GU Y. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as Biosorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175(22): 110–116.
- [41] VEGA F A, COVELO E F, ANDRADE M L. Competitive

- sorption and desorption of heavy metals in mine soils: influence of mine soil characteristics[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2006, 298(2): 582–592.
- [42] HE K, CHEN Y, TANG Z, HU Y. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(3): 2778–2788.
- [43] AYOOB S, GUPTA A K, BHAKAT P B, BHAT V T. Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1/3): 6–14.
- [44] HUI K S, CHAO C Y H, KOT S C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(1/3): 89–101.
- [45] 王 艳, 唐晓武, 王恒宇, 刘 维. 重金属 Mn(II)在黄土上的吸附和解吸特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2011, 33(s1): 369–373.
- WANG Yan, TANG Xiao-wu, WANG Heng-yu, LIU Wei. Sorption and desorption behaviors of heavy metal Mn(II) on loess soil[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2011, 33(s1): 369–373.
- [46] RAJIC N, STOJAKOVIC D, JEVTIC S, LOGAR N Z, KOVAC J, KAUCIC V. Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2): 1450–1457.
- [47] VIJAYARAGHAVAN K, WINNIE H Y N, BALASUBRAMANIAN R. Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions[J]. *Desalination* 2011, 266(1): 195–200.
- [48] IMAMOGLU M, VURAL A, ALTUNDAG H. Evaluation of adsorptive performance of dehydrated hazelnut husks carbon for Pb(II) and Mn(II) ions[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(37/39): 7241–7247.
- [49] NORTON L, BASKARAN K, MCKENZIE T. Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids[J]. *Advances in Environmental Research*, 2004, 8(3/4): 629–635.
- [50] PEREZ-MARIN A B, ZAPATA V M, ORTUNO J F, AGUILAR M, SAEZ J, LLORENS M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(1): 122–131.
- [51] HO LEE S, HUN JUNG C, CHUNG H, YEAL LEE M, YANG J W. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues[J]. *Process Biochemistry*, 1998, 33(2): 205–211.
- [52] MOHAMMAD M. Studies on the adsorption of heavy metal ions and dye from aqueous solution using physic seed hull[M]. Malaysia: Universiti Teknologi Petronas, 2010.
- [53] SITKO R, ZAWISZA B, MALICKA E. Modification of carbon nanotubes for preconcentration separation and determination of trace-metal ions[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 37: 22–31.

## Preparation of activated carbon derived from waste areca and its adsorption performance on Mn(II)

LONG Qiu-ping<sup>1,2</sup>, WAN Zu-yang<sup>1,2</sup>, XIONG Li-zhi<sup>1,2</sup>, HE Ze-qiang<sup>1,2</sup>

(1. College of Biology and Environmental Sciences, Jishou University, Jishou 416000, China;

2. The Collaborative Innovation Center of Manganese-Zinc-Vanadium Industrial Technology, The 2011 Plan of Hunan Province, Jishou 416000, China)

**Abstract:** Activated carbon materials derived from waste areca (ACWA) were prepared by calcinating the waste areca(WA) at 450 °C for 45 min under argon atmosphere and characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), iodine adsorption value and specific surface area measurements. The adsorption performance of ACWA on Mn(II) was investigated by analyzing the effects of dosage of ACWA, solution pH and coexisting cations (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>) in combination with the study of dynamic and thermodynamic characteristics. The results show that the prepared ACWA is a mesoporous carbon material with average pore diameter of 4.25 nm, specific surface area of 742.53 g/m<sup>2</sup> and iodine adsorption value of 1241.82 mg/g. ACWA is an excellent adsorbent for Mn(II) and the maximum adsorption capacity of 34.28 mg/g and adsorption rate of 95.2% can be obtained for waste water with 180 mg/L Mn(II) in 60min. The Langmuir model fits well to the equilibrium data and the kinetics of the adsorption are well described by the pseudo-second order model. Adsorption mechanism analysis indicate that the efficient removal of Mn(II) by ACWA is achieved by means of chemical complexion and/or electrostatic adsorption between electropositive Mn(II) and electronegative functional groups on the surface of ACWA.

**Key words:** waste areca; Mn(II); adsorption performance; wastewater treatment

**Foundation item:** Projects(51862008, 51672104) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2017JJ2216) supported by the National Natural Science Foundation of Hunan Province; Project(JSU0713) supported by the Construct Program of the Key Discipline in Hunan Province, China; Project supported by Aid Program (Environment and Energy Materials and Deep Processing of Mineral Resources in Wuling Mountain) for Science and Technology Innovative Research Team in Higher Educational Institutions of Hunan Province, China; Projects(JDZ201503, JDY16013, JDX16016, JDX16017) supported by the Research Foundation of Jishou University, Hunan Province, China; Project(JDSTLY1612) supported by the Research Foundation of Key Laboratory for Ecotourism of Hunan Province; Project(2017[205]-46) supported by Program of College Students' Inquiry Learning and Innovative Experiment, Hunan Province, China; Projects(MCPEGFM2006010) supported by the Research Foundation of Key Laboratory of Mineral Cleaner Production and Exploit of Green Functional Materials in Hunan Province; Project(NLE201603) supported by the Research Foundation of National & Local United Engineering Laboratory of Integrative Utilization Technology of *Eucommia Ulmoides*

**Received date:** 2018-05-20; **Accepted date:** 2019-03-15

**Corresponding author:** HE Ze-qiang; Tel: +86-743-8564416; E-mail: csuhzq@163.com

(编辑 龙怀中)