环 境 化 学 第 39 卷第 12 期 2020 年 12 月
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY Vol. 39, No. 12 December 2020

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020070106
刘华秋, 付融冰, 温东东,等.颗粒活性炭对尾渣污染地下水中氰化物的吸附去除效能[J].环境化学,2020,39(12):3531-3541.
LIU Huaqiu, FU Rongbing, WEN Dongdong, et al. Study on adsorption and removal efficiency of granular activated carbon for cyanide in groundwater contaminated by tailings [J].Environmental Chemistry,2020,39(12):3531-3541.

颗粒活性炭对尾渣污染地下水中氰化物的吸附去除效能*

刘华秋 付融冰** 温东东 许大毛

(同济大学环境科学与工程学院,土壤及地下水环境风险管控与修复中心, 上海, 200092)

摘 要 对 4 种材质的颗粒活性炭去除污染地下水中氰化物的效能进行了评估,筛选出具有高效去除氰化物能力的松木质颗粒活性炭(SW-AC),揭示了 SW-AC 的结构特征,开展了 SW-AC 在不同吸附时间、反应温度、活性炭投加量和共存阴离子条件下的吸附试验,并进行了吸附动力学规律探讨和吸附等温线拟合.结果表明,SW-AC 投加量为4.0 g时,0—1 h 为快速反应阶段,反应 3 h 后达到吸附平衡,若增加其投加量,达到吸附平衡所需反应时间越短.反应温度(10—30 ℃)越高,SW-AC 投加量越大,SW-AC 对氰化物的吸附率越大.而地下水中的共存阴离子 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、Cl^-对吸附氰化物起抑制作用,且离子浓度越高,抑制作用越大.SW-AC 对水中氰化物的吸附过程较好符合 Elovich 模型(R^2>0.99)和 Freundlich 模型(R^2>0.94).

关键词 地下水,氰化物,活性炭,吸附,尾渣.

Study on adsorption and removal efficiency of granular activated carbon for cyanide in groundwater contaminated by tailings

*LIU Huaqiu FU Rongbing** WEN Dongdong XU Damao*

(College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Centre for Environmental Risk Management & Remediation of Soil & Groundwater, Shanghai, 200092, China)

Abstract: The effectiveness of four types of granular activated carbon to remove cyanide in groundwater was evaluated, and pine wood granular activated carbon (SW-AC) with high cyanide removal ability was selected, revealing the SW-AC structural features. The adsorption experiments of SW-AC under different adsorption time, reaction temperature, activated carbon dosage and coexisting anions were carried out, and the adsorption kinetics law and adsorption isotherm fitting were carried out. The results showed that when the dosage was 4.0 g, 0—1 h was the rapid reaction stage, and the adsorption equilibrium was reached after 3 hours of reaction. If the SW-AC dosage was increased, the shorter the reaction time required to reach the adsorption equilibrium. The higher the reaction temperature (10—30 ℃), the greater the dosage of SW-AC, the greater the adsorption rate of SW-AC to cyanide. The coexisting anions CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, and Cl^- in groundwater inhibited the adsorption of cyanide, and the higher the ion concentration, the greater the inhibition. The adsorption process of cyanide in water by SW-AC fit well with the Elovich model (R^2>0.99) and Freundlich model (R^2>0.94).

Keywords: Groundwater, cyanide, activated carbon, adsorption, tailings.

氰化尾渣主要由氰化提金工艺产生[1].氰化提金工艺具有工艺流程简单、产金量高、可以就地产金

2020 年 7 月 1 日收稿(Received: July 1, 2020).

* 上海科委项目(20dz1204502)资助.

Supported by the Project of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (20dz1204502).

* * **通讯联系人**,Tel:13816036746, E-mail:furongbing@ tongji.edu.cn

Corresponding author, Tel:13816036746,E-mail:furongbing@ tongji.edu.cn

等优点被黄金工业广泛选用[2].但氰化提金工艺应用过程中会产生大量氰化尾渣,据统计,我国选金厂每年排放的氰化尾渣达 2000 万吨[3].而氰化尾渣的主要处理方法是堆存或填埋[4],特别是过去环保要求不高,氰化尾渣库大多未做规范的防渗及覆盖设计,堆/埋的氰化尾渣在雨水冲刷、淋溶等作用下形成的渗滤液中含有大量氰化物和重金属,对地下水和土壤环境造成了严重污染[5],在很多地区已经成为了突出的环境问题.氰化物是指分子式中含有氰基(—C≡N)的物质,是一类被严格管控的剧毒物质,对人类的健康威胁极大[6].因此,寻求有效的氰化尾渣污染地下水的治理技术非常迫切.

常用的氰化物污染地下水的修复技术有可渗透反应墙[7]、抽出处理[8]及原位注入修复[9].其中,可渗透性反应墙技术是地下水原位修复技术,具有适用范围广、无需外源动力、不占用地面空间、造价低廉、可持续性修复等优点[10],特别适合于矿山污染地下水的防控与修复.可渗透性反应墙技术的核心是反应介质材料的选取与合理设计,常见的介质材料包括零价铁[11]、活性炭[12]、石灰和其他碱性材料[13]、沸石[14]、磷灰石[15]等.活性炭具有经济价廉、适用范围广、吸附容量大等优点,被广泛应用于可渗透性反应墙的工程实践[16].国内外学者对活性炭处理含氰废水开展了大量研究工作,但其选用的大多是粉末活性炭,粉末活性炭材料因其粒径较小、容易堵塞的缺点不适宜作为针对地下水治理的可渗透性反应墙介质材料.目前,针对不同材质的活性炭材料去除氰化物污染地下水的吸附行为及机制的研究鲜有文献报道.

本文选取了 4 种主流商用的颗粒活性炭作为反应介质材料,开展了对地下水中氰化物的吸附去除性能研究,考察了吸附时间、反应温度、投加量和共存阴离子等因素对颗粒活性炭吸附氰化物的效果及影响,采用多种表征手段研究了颗粒活性炭的结构特征,结合吸附动力学、吸附等温线、红外光谱分析探究了颗粒活性炭对地下水中氰化物的作用机理,并采用氰化尾渣堆埋场渗滤液污染地下水作去除氰化物的效果验证,以期为其应用于氰化物污染地下水的处理及可渗透反应墙的选材提供理论指导和技术支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试验材料

(1)氰化物污染地下水

采用实际污染地下水及模拟地下水作为实验用水.污染地下水取自某金矿氰化尾渣堆埋场下游区域潜水地下水井.表 1 为不同季节地下水检测数据统计结果,地下水水质变化较大.由表 1 可知,实际污染地下水中氰化物主要以络合态存在.氰化物模拟地下水根据实际地下水的水质采用铁氰化钾和超纯水配置.

表 1 实际污染地下水水质参数

Table 1 Polluted groundwater quality parameters

pH	Cl^-/(mg·L^{-1})	SO_4^{2-}/(mg·L^{-1})	HCO_3^-/(mg·L^{-1})	总氰化物 Total cyanide/(mg·L^{-1})	游离氰化物 Free cyanide/(mg·L^{-1})
7.06	31—233	62—1920	28—116	73.4—138.6	0.52—2.95

(2)颗粒活性炭材料

松木质颗粒活性炭(SW-AC)和煤质颗粒活性炭(C-AC)购自江苏金吉佳环保科技有限公司,椰壳质颗粒活性炭(YW-AC)和桃壳质颗粒活性炭(TW-AC)购自河南美佳水处理材料有限公司.颗粒活性炭材料用于可渗透性反应墙中,要保证一定的渗透性,颗粒不宜小于 1 mm.实验选用粒径为 1—2 mm 的颗粒活性炭,清洗烘干备用.颗粒活性炭基本性能参数见表 2.

(3)试剂

主要试验试剂包括铁氰化钾、磷酸、乙二胺四乙酸二钠、氢氧化钠、异烟酸、巴比妥酸、氯胺-T、磷酸二氢钾、氯化钠、硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠,以上试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.试验用水均为超纯水.

表 2　颗粒活性炭的基本性能参数

Table 2　Basic performance parameters of granular activated carbon

颗粒活性炭材料 Granular activated carbon material	充填密度 Packing density/($g\cdot cm^{-3}$)	碘吸附值 Iodine adsorption value/($mg\cdot g^{-1}$)	强度 Intensity/%	pH	水分 Water content/%
SW-AC	0.56	700	98%	8.39	5
C-AC	0.65	650	96%	7.51	5
TW-AC	0.60	800	97%	9.11	8
YW-AC	0.50	1000	98%	9.48	7

1.2　试验方法

1.2.1　颗粒活性炭的表征

采用全自动物理吸附仪(ASAP 2020, Micromeritics, USA)测定活性炭的比表面积和孔隙结构参数;采用扫描电镜(SEM, Nova Nano 450, FEI, USA)观察活性炭表面微观形貌;采用傅立叶红外光谱仪(FTIR, Nicolette iS50, Thermo Fourier, USA)获得活性炭吸附前后的红外光谱图.

1.2.2　颗粒活性炭的吸附效果优选与验证

分别向盛有 50 mL 初始浓度为 100 $mg\cdot L^{-1}$(以 CN^-计)模拟氰化物污染地下水的锥形瓶中加入4.0 g 粒径为 1—2 mm 的 SW-AC、C-AC、YW-AC、TW-AC,在恒温振荡器反应温度为 25 ℃,转速为 150 $r\cdot min^{-1}$ 条件下振荡反应 3 h 后取出过滤并测定吸附后滤液中氰化物浓度.

取 4.0 g 粒径为 1—2 mm 的优选出的颗粒活性炭于锥形瓶中,加入 50 mL 总氰化物浓度为 108.3 $mg\cdot L^{-1}$的实际污染地下水,在恒温振荡器反应温度为 25 ℃,转速为 150 $r\cdot min^{-1}$条件下振荡反应 5 h后取出过滤并测定吸附后滤液中氰化物浓度.

1.2.3　吸附动力学试验

向盛有 50 mL,初始浓度为 100 $mg\cdot L^{-1}$(以 CN^-计)模拟氰化物污染地下水的锥形瓶中分别加入 4.0 g的 SW-AC,在恒温振荡器反应温度为 25 ℃,转速为 150 $r\cdot min^{-1}$条件下振荡反应,分别在反应 0—5 h后取出过滤并测定吸附前后滤液中氰化物浓度.

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Elovich 模型拟合活性炭吸附水中氰化物的动力学过程[17].准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Elovich 模型公式分别如(1)、(2)、(3)所示.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{1}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{2}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta t + 1) \tag{3}$$

式中,q_t表示 t 时刻的单位吸附量, $mg\cdot g^{-1}$;q_e表示平衡时的单位吸附量,$mg\cdot g^{-1}$;t 表示吸附反应时间,min;k_1表示准一级吸附速率常数,min^{-1};k_2表示准二级吸附速率常数,$g\cdot(mg\cdot min)^{-1}$;α 表示吸附速率,$mg\cdot g^{-1}$;β 表示解吸速率,$g\cdot mg^{-1}$.

1.2.4　吸附等温试验

向盛有 50 mL,浓度范围为 10—100 $mg\cdot L^{-1}$(以 CN^-计)的模拟氰化物污染地下水锥形瓶中分别加入 4.0 g 的 SW-AC,在恒温振荡器反应温度为 25 ℃,转速为 150 $r\cdot min^{-1}$条件下振荡反应 3 h 至吸附平衡后取出过滤并测定吸附后滤液中氰化物浓度.

氰化物在活性炭表面会发生吸附和解析反应,反应一段时间后达到吸附-解析平衡状态,吸附等温模型可以描述吸附剂和吸附质间的平衡关系.常用的等温吸附模型有 Langmuir 模型[18]和 Freundlich 模型[19].其中,Langmuir 模型描述的是单分子层吸附,而 Freundlich 模型用来描述多层吸附[20].Langmuir 模型和 Freundlich 模型公式如(4)、(5)所示.

$$q_e = \frac{q_{max}\, k_3\, c_e}{1 + k_3\, c_e} \tag{4}$$

$$q_e = k_4 c_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

式中，q_{max}表示吸附剂的最大单位吸附量，mg·g^{-1}；q_e表示平衡时的单位吸附量，mg·g^{-1}；k_3表示吸附平衡常数，L·mg^{-1}；C_e为平衡时溶液中氰化物的浓度，mg·L^{-1}；k_4和 n 均为特征常数.

1.2.5 影响因素试验

(1)反应时间为0—5 h；(2)SW-AC 投加量为0—16.0 g；(3)反应温度分别为10、20、30 ℃；(4)共存阴离子分别为0—100 mg·L^{-1}的 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、HCO_3^-、Cl^-，其余步骤同上.

1.2.6 分析方法

采用异烟酸-巴比妥酸分光光度法(HJ 484—2009)对吸附前后滤液中氰化物浓度(以 CN^-计)进行测定，分别按照公式(6)、(7)、(8)计算颗粒活性炭对氰化物的吸附率(η)、颗粒活性炭单位吸附量(q_t)、颗粒活性炭平衡吸附量(q_e).

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (6)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (7)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (8)$$

式中，C_0为吸附前溶液中氰化物的浓度，mg·L^{-1}；C_t为 t 时刻溶液中氰化物的浓度，mg·L^{-1}；C_e为平衡时溶液中氰化物的浓度，mg·L^{-1}；V 为样品溶液体积，L；m 为吸附剂质量，g.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 颗粒活性炭的结构特征分析

2.1.1 颗粒活性炭的表面形貌

图1显示了4种颗粒活性炭的表面形貌.从图1可以看出，C-AC 表面较平整，没有发达的孔隙结构；TW-AC 表面有较多微孔，且分布均匀，但其大多不具备孔道；YW-AC 表面凹凸不平，有较多球型颗粒，孔隙结构不发达；而 SW-AC 的表面凹凸不平，具有发达的孔隙结构，多为微孔，且孔道发达，这与 SW-AC 具有较大的比表面积相一致.

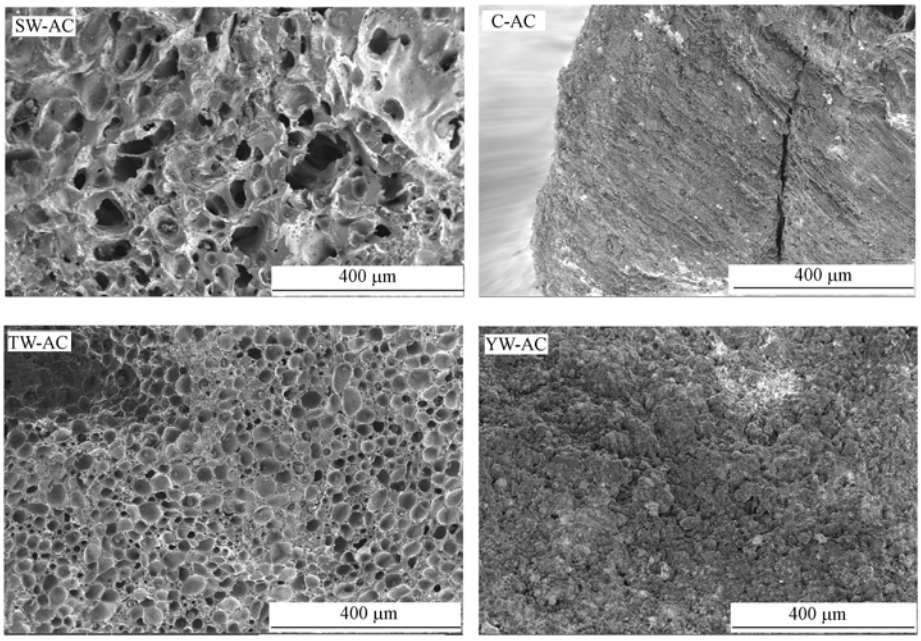

图 1 颗粒活性炭的 SEM 图

Fig.1 SEM image of granular activated carbon

2.1.2　颗粒活性炭的比表面积和孔隙结构

图 2 为 4 种颗粒活性炭的的 N_2吸附/脱附等温线,表 3 为 4 种材质颗粒活性炭的孔隙结构参数.由图 2 可知,在 p/p_0小于 0.02 的较低压力区,4 种颗粒活性炭对 N_2的吸附量随着相对压力增大急剧增加,说明四种材料中均含有一定数量微孔.根据国际纯粹与应用化学联合会的划分[21],图 2 中的 SW-AC 的 N_2吸附/脱附等温线属于第 IV 种类型,说明 SW-AC 同时具有微孔和介孔.从表 3 中可以看出,C-AC 比表面积较小,孔容较小;TW-AC 和 YW-AC 比表面积较大,但其孔容均较小;SW-AC 具有较大的比表面积,能够提供较多的吸附位点,吸附容量大.SW-AC 微孔比表面积占总比表面积的 67.2%,说明其表面微孔数目多,这与图 1 中 SEM 图像相一致.此外,SW-AC 的孔容较大,说明其孔隙结构发达.

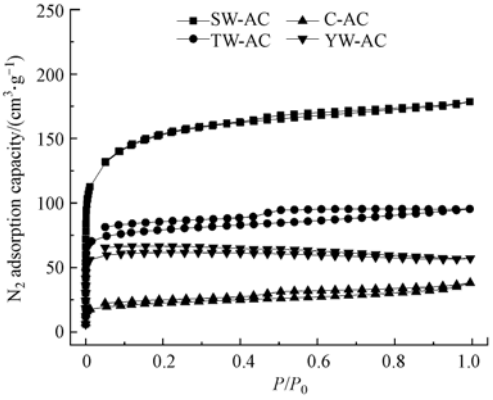

图 2　N_2等温吸附脱附线

Fig.2　N_2 isothermal adsorption desorption line

表 3　颗粒活性炭的表面结构特征

Table 3　Surface structure characteristics of granular activated carbon

样品名称	BET 比表面积 BET surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔表面积 t-Plot micropore area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	外表面积 t-Plot external surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔孔容 t-Plot micropore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	总孔容 Total pore volume of pores/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径 Adsorption average pore width/nm
SW-AC	562.7299	378.0410	184.6889	0.154843	0.276341	1.96429
C-AC	81.5208	47.1593	34.3615	0.019617	0.059033	2.89659
TW-AC	307.4239	252.7254	54.6985	0.098598	0.147558	1.91993
YW-AC	246.5694	237.9828	8.5865	0.091324	0.088272	1.43200

2.1.3　颗粒活性炭的表面官能团

颗粒活性炭表面的官能团对吸附起到重要作用,采用 FT-IR 对吸附氰化物前后的颗粒活性炭进行分析的结果如图 3 所示,4 种颗粒活性炭表面存在多种相同的官能团,分别是在 3400、1580、1400、1080 cm^{-1}附近出现的—OH 的伸缩振动峰、C ═C 的振动峰、C—N 的伸缩振动峰、C—O—C 伸缩振动峰.吸附氰化物前后,—OH 的伸缩振动峰、C ═C 的振动峰、C—N 的伸缩振动峰未见明显变化.但 C—O—C伸缩振动峰均出现峰强减小或峰位置偏移,有研究表明,峰强的明显减小以及峰位置的偏移,均表明有物质的吸附[22-23].值得注意的是,颗粒活性炭吸附氰化物后,C—O—C 伸缩振动峰的峰强减小幅度 SW-AC>YW-AC>TW-AC>C-AC,与 4 种颗粒活性炭对氰化物的吸附性能优劣排序一致,推测 C—O—C官能团可能对颗粒活性炭吸附氰化物起重要作用.

2.2　颗粒活性炭的吸附效果优选与验证

图 4 为 4 种材质的活性炭对地下水中氰化物的吸附效果.对比 4 种颗粒活性炭对模拟氰化物污染地下水的吸附率可以看出,C-AC 对氰化物的吸附率最低,为 5.2%,而 TW-AC 和 YW-AC 的吸附率约为 20.0%,SW-AC 的吸附率最高,为 82.3%.可见,SW-AC 的吸附效果最佳;也说明了吸附材料的材质能够影响氰化物的吸附效果.结合“2.1”节对颗粒活性炭的表观形貌、比表面积和孔隙结构、表面官能团的表征结果分析,C-AC 比表面积和孔容较小且 C—O—C 官能团数量少,为吸附反应提供的活性位点较少,

对氰化物吸附效果较差;YW-AC 和 SW-AC 比表面积较大,但孔容较小,不利于污染物向其内部扩散,对氰化物吸附效果一般;SW-AC 具有比表面积大、孔容大、微孔数量多、C—O—C 官能团数量多等特点,能够为溶液中氰化物提供较多吸附位点,且发达的孔隙结构利于溶液中的氰化物向其内部孔道扩散,所以对污染地下水中氰化物具有较好的去除效果.图 5 为 SW-AC 对实际氰化物污染地下水的 3 次吸附性能试验结果.由图 5 可知,SW-AC 对实际污染水中氰化物的平均吸附率为 80.0%,进一步验证了 SW-AC 是一种有效去除氰化物的颗粒活性炭.因此,优选 SW-AC 进一步开展吸附动力学、等温吸附特性及影响因素试验.

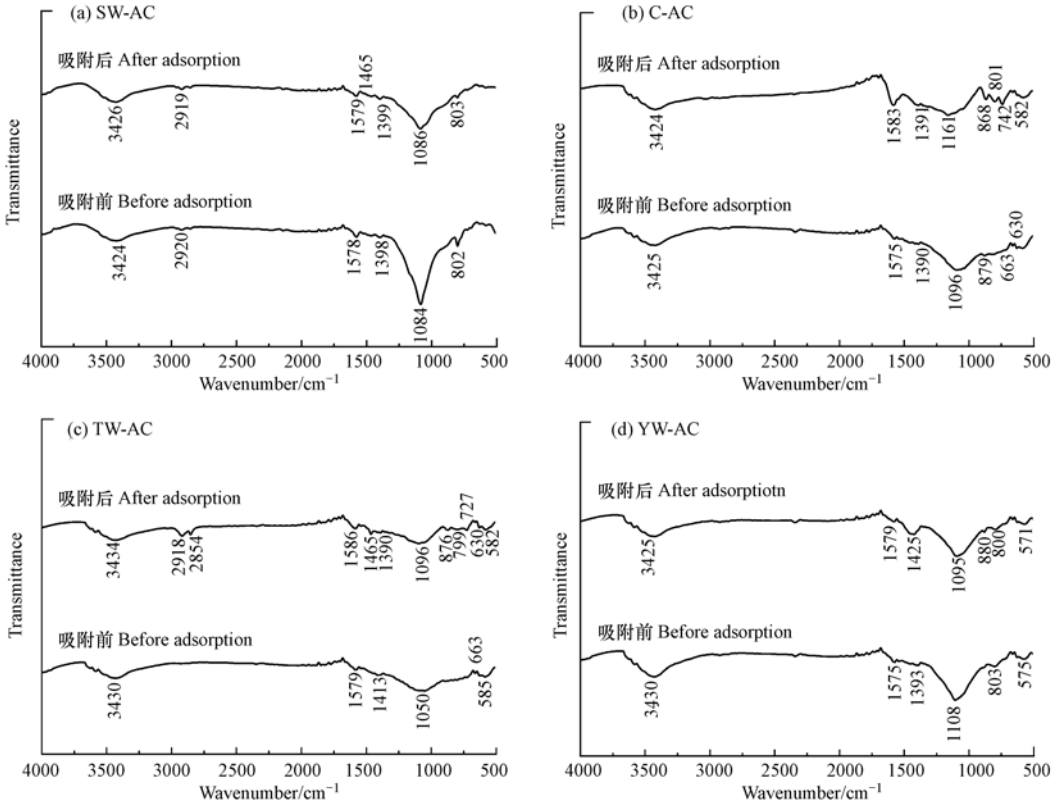

图 3 颗粒活性炭吸附氰化物前后的红外图谱

Fig.3 Infrared spectrum of granular activated carbon before and after adsorption of cyanide

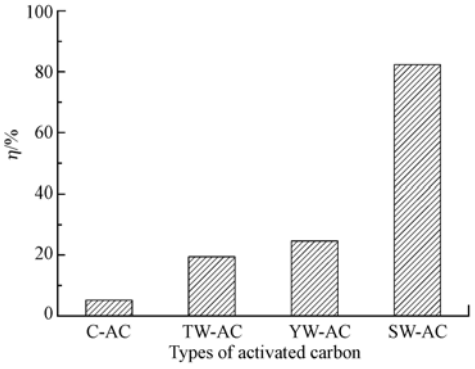

图 4 四种活性炭对模拟氰化物污染地下水的吸附

Fig.4 Adsorption of simulated cyanide-contaminated groundwater by four activated carbons

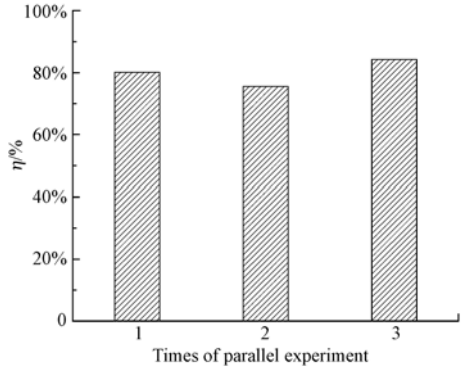

图 5 SW-AC 对实际氰化物污染地下水的吸附

Fig.5 SW-AC adsorption of actual cyanide-contaminated groundwater

2.3 吸附动力学试验

图 6 为 SW-AC 对地下水中氰化物的吸附数据以及采用准一级、准二级和 Elovich 等 3 种动力学方

程拟合的图形,拟合所得参数结果如表 4 所示.由图 6 可知,随着反应时间的增长,SW-AC 的吸附量逐渐增大,当反应时间为 3 h 时,吸附量达到最大值.因此,后续的试验研究中,反应时间选取 3 h.从表 4 可以看出,Elovich 模型和准二级动力学方程的 R^2 值均优于准一级动力学模型,说明 SW-AC 表面是个非均匀系统[24].相比准二级动力学模型,Elovich 模型的拟合效果更好,能更好地描述 SW-AC 对地下水中氰化物的吸附动力学过程.Elovich 模型的吸附机理是化学吸附[25].准二级动力学模型的 R^2 值为 0.9912,较好地描述了 SW-AC 的吸附动力学,进一步证实了 SW-AC 对氰化物的吸附机理主要是化学吸附.

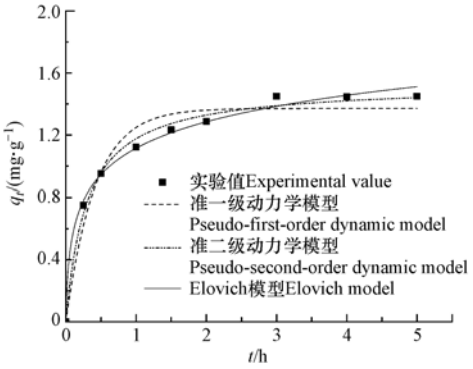

图 6　SW-AC 对氰化物的吸附动力学

Fig.6　SW-AC adsorption kinetics of cyanide

表 4　SW-AC 对氰化物的吸附动力学的拟合参数

Table 4　Fitting parameters of adsorption kinetics of cyanide by SW-AC

准一级动力学模型 Pseudo-first-order dynamic equation			准二级动力学模型 Pseudo-second-order dynamic equation			Elovich 模型 Elovich equation		
k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	α	β	R^2
2.4120	1.3719	0.9572	2.1940	1.5274	0.9912	22.053	4.0344	0.9940

2.4　吸附等温试验

图 7 为 SW-AC 对地下水中氰化物的等温吸附试验数据采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合的图形,拟合所得参数结果如表 5 所示.根据 Alzaydien 研究结论,R^2>0.89 表明吸附数据符合模型[26].通过表 5 中两个吸附等温方程拟合的相关系数 R^2 来看,Freundlich 模型(R^2>0.94)更适合描述 SW-AC 对氰化物的等温吸附过程,与 Tsunatu 等[27]采用牛油木籽壳质生物炭吸附氰化物的等温吸附试验数据较好的符合 Freundlich 模型的结果相一致.这表明氰化物在活性炭表面发生了多层吸附.表 5 中 Freundlich 模型拟合的 n 值大于 1,说明 SW-AC 容易吸附氰化物[28].

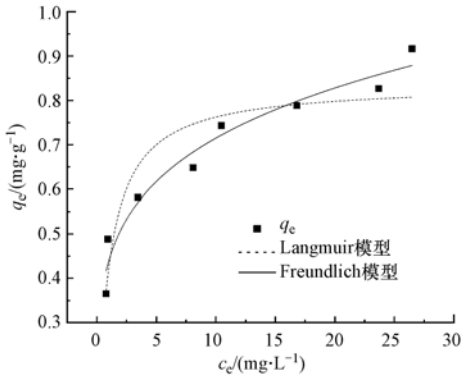

图 7　SW-AC 对氰化物的吸附等温线

Fig.7　SW-AC adsorption isotherm of cyanide

表 5 SW-AC 对氰化物的吸附等温方程的拟合参数

Table 5 Fitting parameters of SW-AC adsorption isotherm equation for cyanide

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
q_{max}	k_3	R^2	n	k_4	R^2
0.88007	1.0245	0.83175	4.71867	0.43884	0.94988

2.5 吸附试验的影响因素分析

2.5.1 活性炭投加量对吸附效果的影响

从图 8 中可以看出,在 3 h 的反应时间内,随着 SW-AC 投加量的增加,氰化物的吸附率逐渐增大,但吸附率的增长逐渐变缓.在投加量为 0.5—4.0 g 时,氰化物吸附率迅速增大,这是因为这一阶段溶液中氰化物浓度较高,活性炭的吸附位点较多;投加量为 4—8 g 时,氰化物吸附率增长趋于平缓,这可能是因为 SW-AC 的大量聚集导致可用于吸附的有效表面积减少和有效的结合点位数量降低[29].投加量为 8.0 g 时,吸附率为 97.5%,再增加 SW-AC 的投加量,吸附率基本不变,这是因为大量氰化物被吸附后,溶液中氰化物浓度是限制吸附率继续增大的主要因素.综合经济因素和氰化物吸附率,选取最佳投加量为 4.0 g.

2.5.2 反应时间对吸附效果的影响

图 9 描述了 SW-AC 对氰化物的吸附率与吸附时间的关系.从图 9 中可以看到,SW-AC 对氰化物的吸附率随时间的增加而增大,但在反应时间大于 3 h 后,吸附率基本保持不变.因此,在氰化物初始浓度为 100 $mg \cdot L^{-1}$、SW-AC 投加量为 4.0 g、反应温度为 25 ℃的反应条件下,选取最佳反应时间为 3 h.SW-AC 对氰化物的吸附率随时间延长而增长的逐渐变缓,最终达到吸附平衡状态;原因在于:一方面是随着反应的发生,活性炭吸附点位也逐渐被氰化物占据,以及固液相溶质分子之间的排斥性,导致剩余的吸附点位更难被占据[30];另一方面是溶液中氰化物浓度随着反应的发生而逐渐降低,使得溶液与活性炭表面的氰化物浓度梯度降低,导致氰化物扩散到活性炭表面的速率逐渐降低[31].如图 9 所示,当 SW-AC 投加量分别为 4.0 g、8.0 g、12.0 g 时,达到吸附平衡时的吸附率分别为 78.5%、95.0%、98.6%.投加量为 8.0 g和 12.0 g 时,反应 0.5 h,超过 80%的氰化物被吸附去除,说明大部分氰化物在较短时间内被吸附到 SW-AC 上.

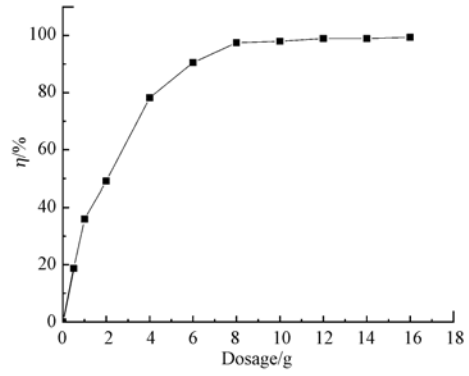

图 8 活性炭投加量对氰化物吸附率的影响

Fig.8 The effect of activated carbon dosage on cyanide adsorption rate

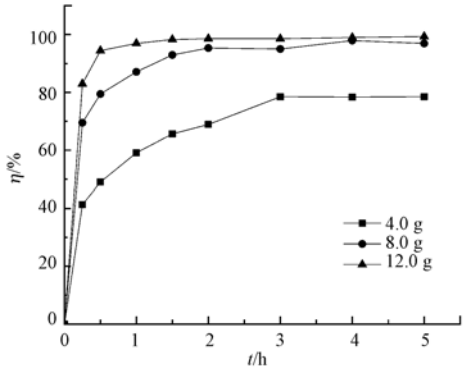

图 9 吸附时间对氰化物吸附率的影响

Fig.9 The effect of adsorption time on cyanide adsorption rate

2.5.3 反应温度对吸附效果的影响

图 10 为温度对 SW-AC 吸附氰化物的影响.由图 10 可见,反应温度从 10 ℃升高到 30 ℃,SW-AC 对溶液中氰化物的吸附率逐渐增大.试验结果与 Agarwal 等对氰化物吸附的研究结果一致[32].氰化物的吸附率随温度升高而增加的原因可能是温度升高导致吸附剂表面的一些化学键断裂,使得 SW-AC 吸附点位增加,从而吸附率提升[29].同时,温度的升高会导致溶液粘度的降低,从而使氰化物在孔内的扩散速率增加[33].从图 10 可以看出,反应时间 3 h 的条件下,反应温度从 10 ℃升高到 30 ℃,氰化物去除率从 76.0%提高到 80.0%,提升效果不大.综合反应温度对氰化物吸附率的影响、试验条件的可操作性、经济性等因素,实验选取反应温度为 25 ℃.

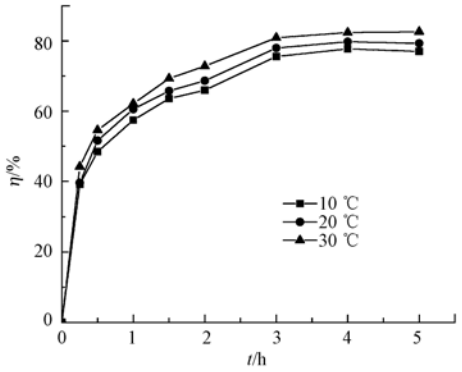

图 10　反应温度对氰化物吸附率的影响

Fig.10　Effect of reaction temperature on cyanide adsorption rate

2.5.4　共存阴离子对吸附效果的影响

从图 11 可以看出,地下水中有 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、Cl^-存在时,氰化物吸附率相比于对照组均有所下降.这是因为活性炭吸附氰化物的同时也会吸附溶液中的共存离子,共存离子会占据活性炭的吸附点位,导致氰化物的去除率下降.当 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、Cl^-离子浓度均为 50 mg·L^{-1}时,其氰化物吸附率较对照组分别下降 10.68%、6.12%、5.94%,CO_3^{2-} 存在时的氰化物吸附率下降最大,说明 4 种离子中,CO_3^{2-} 对氰化物的吸附影响最大.地下水中有 HCO_3^- 存在时,对氰化物吸附率的影响不明显.由图还可以看出,随着共存离子浓度升高,氰化物吸附率逐渐减小,这说明共存离子浓度越高,对氰化物吸附率的不利影响越大.

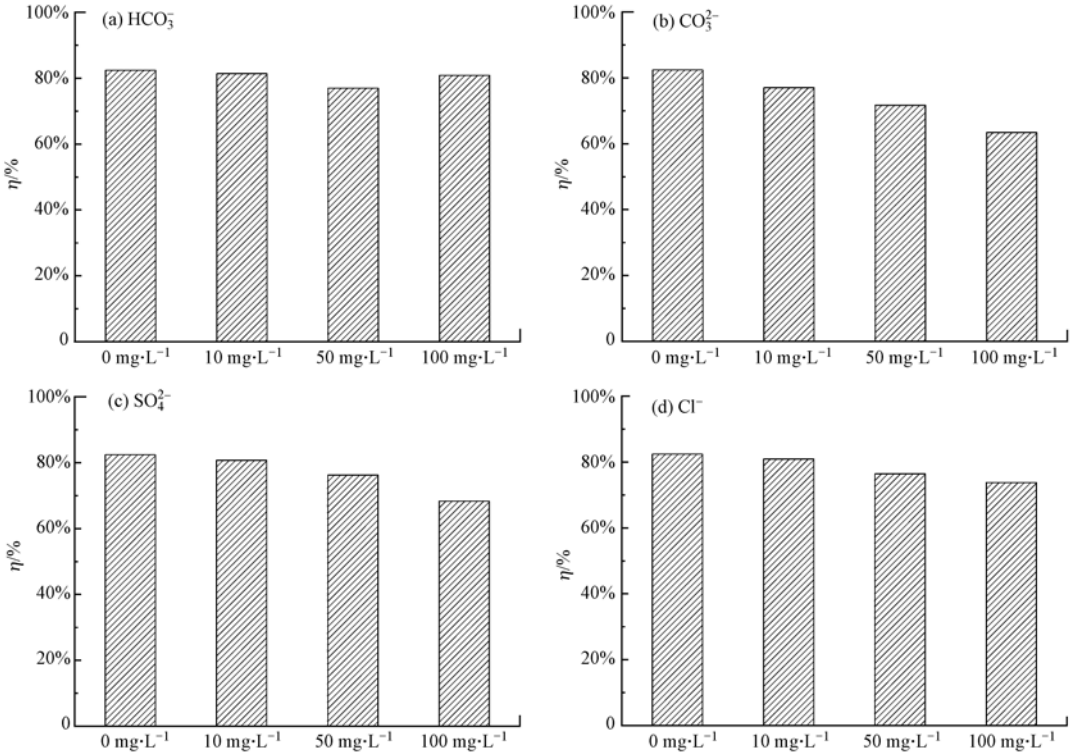

图 11　共存阴离子对氰化物吸附率的影响

Fig.11　Effect of coexisting anions on cyanide adsorption rate

3　结论(Conclusion)

(1)4 种炭材料 SW-AC、C-AC、YW-AC、TW-AC 中,SW-AC 对地下水中氰化物的吸附效果最好.这与

SW-AC 比表面积大、具有发达的孔隙结构、含有大量 C—O—C 官能团密切相关.

(2)Elovich 模型能更好得描述氰化物在 SW-AC 的吸附动力学行为,吸附平衡数据符合 Freundlich 模型,SW-AC 对氰化物的吸附是多层吸附,其机理主要是化学吸附.

(3)SW-AC 对氰化物吸附率随反应时间延长而逐渐增大,投加量为 4.0 g 时,反应 3 h 后可达平衡状态,若继续增大 SW-AC 的投加量,达到平衡状态所需时间缩短.

(4)随着 SW-AC 投加量的增加,氰化物的吸附率逐渐增大,但吸附率的增长逐渐变缓.投加量为 8.0 g时,再增加投加量,氰化物吸附率基本不变.

(5)溶液中有 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、Cl^-存在时,对氰化物吸附均有抑制作用,且共存离子浓度越高,抑制作用越大,3 种离子中,CO_3^{2-} 对氰化物的吸附抑制作用最大.

参考文献(References)

[1] 陈江安, 周丹, 邱廷省, 等. 氰化尾渣制备微电解填料及降解甲基橙研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10): 3808-3814.
CHENG J A, ZHOU Y, QIU Y S, et al. Synthesis of micro-electrolysis filter from cyanide tailings through direct reduction process and its application for degradation of methyl orange[J]. China Environmental Science, 2018, 38(10): 3808-3814 (in Chinese).

[2] 闫晓慧, 李桂春, 孟齐. 金矿中提金技术的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(11): 2719-2723.
YAN X H, LIU G C, MENG Q. Research progress of gold extraction technology in gold deposits[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(11): 2719-2723 (in Chinese).

[3] 李婷, 尹艳芬, 方夕辉, 等. 从金氰化尾渣中回收铜、铅、锌、硫的工艺技术现状[J]. 现代矿业, 2011, 27(4): 28-29.
LI T, YIN Y F, FANG X H, et al. Technological status of recovering copper, lead, zinc, sulfur from gold cyaniding tailings[J]. Modern Mining, 2011, 27(4): 28-29 (in Chinese).

[4] 孙留根, 常耀超, 徐晓辉, 等. 氰化尾渣无害化、资源化利用的主要技术现状及发展趋势[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(10): 59-62.
SUN L G, CHANG Y C, XU H H, et al. The main technology status and development trend of harmless and resourceful utilization of cyanide tailings[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2017, 35(10): 59-62 (in Chinese).

[5] 张越. 尾矿库淋溶机理及渗滤液处理措施[J]. 山西化工, 2018, 38(4): 210-212.
ZHANG Y. Leaching mechanism of tailings pond and leachate treatment measures[J]. Shanxi Chemical Industry, 2018, 38(4): 210-212 (in Chinese).

[6] ABRAHAM K, BUHRKE T, LAMPEN A. Bioavailability of cyanide after consumption of a single meal of foods containing high levels of cyanogenic glycosides: A crossover study in humans[J]. Archives of Toxicology, 2016, 90(3):559-574.

[7] WILKIN R T, SU C, FORD R G, et al. Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier.[J]. Environmental Sciences & Technology, 2005, 39(12):4599-4605.

[8] 蒲敏. 污染场地地下水抽出处理技术研究[J]. 环境工程, 2017, 35(4): 6-10.
PU M, Review on groundwater contaminants control and remediation technology: Rump and treat[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(4): 6-10 (in Chinese).

[9] OCONNOR D, HOU D, OK Y S, et al. Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review[J]. Journal of Controlled Release, 2018, 283: 200-213.

[10] OBIRI-NYARKO F, GRAJALES-MESA S J, MALINA G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation[J]. Chemosphere, 2014, 111:243-259.

[11] MACKENZIE P D, HORNEY D P, SIVAVEC T M, et al. Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 68(1):1-17.

[12] NARDO A D, ERTO A, BROTONE I, et al. Permeable reactive barrier for groundwater PCE remediation: The case study of a solid waste landfill pollution[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2010, 28:1015-1020.

[13] CONCA J, STRIETELMEIER E, LU N P, et al. Treatability study of reactive materials to remediate groundwater contaminated with radionuclides, metals, and nitrates in a four-component permeable reactive barrier[M]. New York: Academic Press, 2002: 221-252.

[14] PARK J B, LEE S H, LEE J W, et al. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 95(1/2):65-79.

[15] FULLER C C, PIANA M J, BARGAR J R, et al. Evaluation of apatite materials for use in permeable reactive barriers for the remediation of uranium-contaminated groundwater[M]. San Diego: Academic Press, 2003:255-280.

[16] POLLARD S J T, FOWLER G D, SOLLARS C J, et al. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review[J]. Science of the total environment, 1992, 116(1/2):31-52.

[17] RATTANACHUESKUL N, SANING A, KAOWPHONG S, et al. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process[J]. Bioresource

Technology, 2017, 226:164-172.

[18] SPOSITO G. Derivation of the langmuir equation for ion exchange reactions in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1979, 43(1):652-654.

[19] FREUNDLICH H. Uber die adsorption in losungen[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1906, 57(1):385-470.

[20] 邢明超, 谢强, 陈守慧, 等. 单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 310-317.
XING M C, XIE Q, CHENG S H, et al. Preparation of the silane monolayer on magnetite nanoparticles and its performance with respect to phosphate removal from water[J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 310-317 (in Chinese).

[21] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure & Applied Chemistry, 1985,57(4): 603-619.

[22] WANG Q R, ZHENG C L, SHEN Z X, et al. Polyethyleneimine and carbon disulfide co-modified alkaline lignin for removal of Pb^{2+} ions from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 265-274.

[23] AGARWAL B, THAKUR P K, BALOMAJUMDER C, et al. Use of iron-impregnated granular activated carbon for co-adsorptive removal of phenpl and cyanide: Insight into Equilibrium and Kinetics[J]. Chemical Engineering Communications, 2013, 200(9): 1278-1292.

[24] ALQADAMI A A, NAUSHAD M, ALOTHMAN Z A, et al. Excellent adsorptive performance of a new nanocomposite for removal of toxic Pb(II) from aqueous environment: Adsorption mechanism and modeling analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 121896.

[25] CAZETTA A L, PEZOTI O, BEDIN K C, et al. Magnetic activated carbon derived from biomass waste by concurrent synthesis: Efficient adsorbent for toxic dyes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1058-1068.

[26] ALZAYDIEN A S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural jordanian tripoli[J]. American Journal of Environmental Sciences, 2009, 5(3):1047-1058.

[27] TSUNATU D Y, TAURA U H, JIRAH E U. Kinetic studies of bio-sorption of cyanide ions from aqueous solution using carbon black developed from shea butter seed husk as an adsorbent[J]. American Chemical Science Journal, 2015, 8(2): 1-12.

[28] KIRISITS M J, SNOEYINK V L, KRUITHOF J C, et al. The reduction of bromate by granular activated carbon[J]. Water Research, 2000, 34(17): 4250-4260.

[29] CANIZARES P, CARMONA M, BARAZA O, et al. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 131(1/3): 243-248.

[30] SWAMY M M. Studies on the treatment of phenolic wastewaters using adsorption and immobilized whole cells[D]. Roorkee: University of Roorkee, 1998.

[31] GUO R D, CHAKRABARTI C L, SUBRAMANIAN K S, et al. Sorption of low levels of cyanide by granular activated carbon[J]. Water Environment Research, 1993, 65(5): 640-644.

[32] AGARWAL B, BALOMAJUMDER C, THAKUR P K. Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228:655-664.

[33] ABBAS H S, MOHAMMED A A, AL-MUSAWI T J. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(5):3011-3023.