

咖啡渣活性炭的制备及其去除含铜废水中 Cu(II)的性能研究

刘 军, 武 宏

(沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要:研究了采用 NaOH 活化焙烧咖啡渣制备咖啡渣活性炭并用于吸附去除含铜废水中的 Cu(II)。通过 SEM 和 EDS 对咖啡渣活性炭进行表征,考察了废水初始 pH、Cu(II)初始质量浓度、吸附时间、吸附剂投加量对 Cu(II)去除率的影响。结果表明:针对质量浓度 50 mg/L、pH=6 的 50 mL 模拟含铜废水,在咖啡渣活性炭投加量 10 mg、温度 25 °C、搅拌速率 150 r/min 条件下吸附 9 h, Cu(II)去除率可达 94.12%; Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型能较好地描述吸附过程。该吸附材料对废水中 Cu(II)的吸附性能较好。

关键词:含铜废水;咖啡渣;活性炭;焙烧;Cu(II);吸附;去除

中图分类号:X703;TQ424.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)01-0093-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.015

采矿、冶炼、化工、机械制造、金属加工、印染、钢铁制造、电镀等行业在生产过程中易产生高浓度含铜废水^[1],而铜离子是一种重金属离子,会对人体健康和生态环境造成很大危害,因此去除废水中高浓度铜离子十分必要。目前,含铜废水的处理方法主要包括离子交换法、膜法、吸附法等^[2-3]。离子交换法和膜法存在成本较高、易对环境造成二次污染等缺点^[4];相对而言,吸附法因具有操作简单、成本较低等优点,越来越受到关注^[5-6]。活性炭作为一种吸附剂,因具有发达的孔隙结构、较大的比表面积和超强的吸附性能等特点,能有效去除废水中的重金属离子,逐渐得到广泛应用^[7-8]。咖啡渣是咖啡煮制后剩余的固体颗粒,随着咖啡销量增加,每年会产生大量咖啡渣,而目前对咖啡渣的处理主要以倾倒为主,不但污染环境还易造成资源浪费,因此,寻找一种有效的途径使咖啡渣“变废为宝”,对资源有效利用具有重要意义^[9]。

试验以 NaOH 为活化剂,采用焙烧法制备了咖啡渣活性炭,考察了吸附时间、Cu(II)初始质量浓度、废水初始 pH、咖啡渣活性炭投加量对废

水中 Cu(II)去除率的影响,以期咖啡渣提供一种资源化利用途径,同时为含铜工业废水的处理提供一种可选择新型吸附材料。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

模拟含铜废水:用 1 000 mg/L 铜标准溶液(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O)稀释至试验所需 Cu(II)质量浓度。

试验材料及试剂:咖啡渣;甲醇、硫酸、盐酸羟胺、枸橼酸钠、乙酸、乙酸钠、氢氧化钠,国药集团;新铜试剂,上海麦克林有限公司。以上试剂均为分析纯。水为蒸馏水。

试验设备:V-5100 型可见分光光度计(上海仪器有限公司),TF1200-60 型真空管式炉(昆山艾科讯机械有限公司),pHS-3C 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司),BGZ-246 型电热鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂),EL-104 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

收稿日期:2023-10-08

基金项目:辽宁省教育厅项目(lnfw202010)。

第一作者简介:刘军(1964—),女,硕士,教授,主要研究方向为工业水处理。

通信作者简介:武宏(1998—),女,硕士研究生,主要研究方向为工业水处理。E-mail:wuhong2186@163.com。

1.2 咖啡渣活性炭的制备

1.2.1 咖啡渣的预处理

用蒸馏水冲洗咖啡渣,去除灰分和水溶性物质;将咖啡渣放入电热鼓风干燥箱中,调至 105 ℃ 恒温干燥 24 h;冷却后充分研磨过 100 目筛,备用。

1.2.2 咖啡渣活性炭的制备

准确称取预处理咖啡渣 30 g 于石英舟中,将石英舟放入真空管式炉中,用真空泵将真空管抽至真空度为 -0.10 MPa;咖啡渣在 300 ℃ 下恒温碳化 2 h,冷却后取出称重。碳化咖啡渣与 NaOH 溶液(浓度为 3 mol/L)按体积质量比 30 mL/1 g 混合,之后进行磁力搅拌加热活化,设置温度 80 ℃,搅拌速度 300 r/min。活化 24 h 后取出,冷却至室温,用蒸馏水反复冲洗活化产物至中性,用布氏漏斗抽滤后置于恒温鼓风干燥箱中,于 105 ℃ 下干燥 4 h,冷却后得咖啡渣活性炭,保存备用。

1.3 试验及分析方法

取 50 mL 不同质量浓度的模拟含铜废水放入 100 mL 锥形瓶中,加入咖啡渣活性炭,用 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH,在温度 (25±1) ℃、搅拌速度 300 r/min 条件下吸附至平衡。反应结束后,静置 10 min,用 0.45 μm 亲水式针孔滤膜过滤,测定 Cu(II) 质量浓度,计算 Cu(II) 去除率(r)和平衡吸附量(q_e)。

$$r = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\%; \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m}; \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m}。 \quad (3)$$

式中: ρ_0 —废水初始 Cu(II) 质量浓度,mg/L; ρ_e —吸附平衡时废水中 Cu(II) 质量浓度,mg/L; V —溶液体积,L; m —咖啡渣活性炭投加量,g;

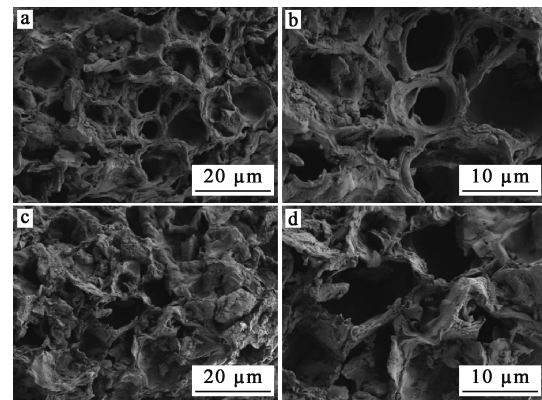
q_e —吸附平衡时 Cu(II) 吸附量,mg/g; q_t —吸附 t 时间时 Cu(II) 吸附量,mg/g; ρ_t —吸附 t 时间时废水中 Cu(II) 质量浓度,mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 咖啡渣活性炭的表征

2.1.1 SEM 表征

利用 SEM 分析吸附 Cu(II) 前、后咖啡渣活性炭的形貌,结果如图 1 所示。由图 1(a)、(b) 看出:咖啡渣活性炭表面呈大量不规则且发育良好的多孔结构,孔洞圆润光滑,比表面积较大,可提供大量吸附位点。由图 1(c)、(d) 看出:吸附 Cu(II) 后,咖啡渣活性炭孔径减小,变得粗糙无光泽,洞口有闭合趋势,说明 Cu(II) 被成功吸附到咖啡渣活性炭上。



吸附前:a—放大 500 倍;b—放大 1 000 倍。
吸附后:c—放大 500 倍;d—放大 1 000 倍。

图 1 吸附 Cu(II) 前、后咖啡渣活性炭的 SEM 分析结果

2.1.2 能谱(EDS)表征

利用 EDS 分析咖啡渣活性炭吸附 Cu(II) 前、后的元素种类与含量,结果如图 2 所示。

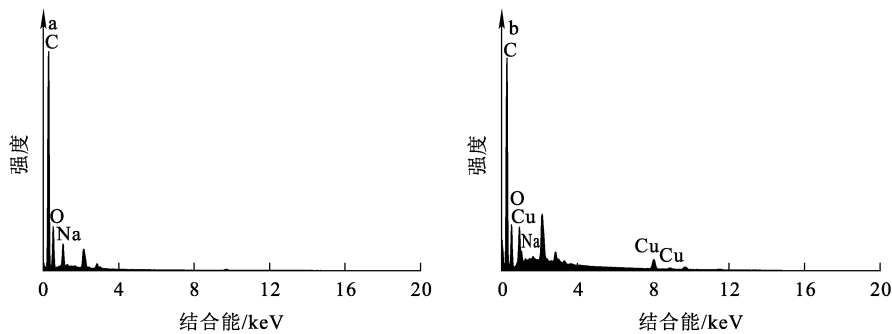


图 2 咖啡渣活性炭吸附 Cu(II) 前(a)、后(b)的 EDS 能谱

由图 2(a)看出:咖啡渣活性炭由 C、O 和 Na 元素构成,其中 C、O 占 90% 以上,Na 是由添加的活化剂氢氧化钠引入。由图 2(b)看出:吸附后咖啡渣活性炭中出现 Cu 元素,说明咖啡渣活性炭已经成功吸附 Cu(II)。

2.2 咖啡渣活性炭吸附含铜废水中的 Cu(II)

2.2.1 咖啡渣活性炭投加量的影响

取质量浓度 50 mg/L 模拟含铜废水 50 mL,在温度 25 °C、搅拌速率 150 r/min、废水 pH=6 条件下吸附 9 h,考察咖啡渣活性炭投加量对吸附 Cu(II)的影响,试验结果如图 3 所示。

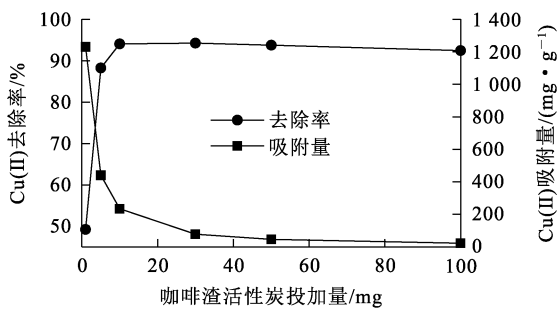


图 3 咖啡渣活性炭投加量对吸附 Cu(II)的影响

由图 3 看出:咖啡渣活性炭投加量由 1 mg 增至 10 mg,Cu(II)去除率由 49.24% 升至 94.06%,这是由于随咖啡渣活性炭投加量增大,活性位点增多,存在更多的孔洞和官能团,有利于对 Cu(II)的吸附,促进去除率提高;咖啡渣活性炭投加量继续增大,Cu(II)去除率略有下降,这是因为咖啡渣活性炭投加量过大而溶液体积不变,活性炭颗粒易发生聚集,使总表面积减小,仅会有部分官能团发挥吸附作用,造成 Cu(II)去除率降低;Cu(II)吸附量随咖啡渣活性炭投加量增大而下降,由最初的 1 231 mg/g 降至 23.11 mg/g,这是由于咖啡渣活性炭投加量增加,活性位点增多,而废水中 Cu(II)量不变,使得单位质量吸附剂对 Cu(II)吸附量减小,造成吸附剂利用率降低。综合考虑成本等因素,后续试验选择咖啡渣活性炭投加量为 10 mg。

2.2.2 吸附时间的影响

取质量浓度 50 mg/L、pH=6 模拟含铜废水 50 mL,在咖啡渣活性炭投加量 10 mg、温度 25 °C、搅拌速率 150 r/min 条件下,考察吸附时

间对咖啡渣活性炭吸附 Cu(II)的影响,试验结果如图 4 所示。

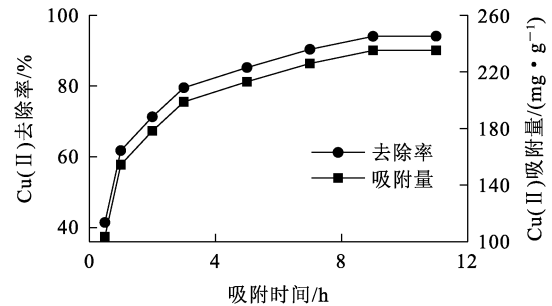


图 4 吸附时间对咖啡渣活性炭吸附 Cu(II)的影响

由图 4 看出,随吸附时间延长,Cu(II)去除率和吸附量均逐渐升高,在 9 h 左右达到吸附平衡:在吸附前 1 h 内,咖啡渣活性炭对铜的吸附速率较快,Cu(II)去除率和吸附量快速升至 61.78% 和 154.45 mg/g。9 h 后基本不变,此时 Cu(II)去除率和吸附量分别为 94.12% 和 235.3 mg/g。吸附开始后 1 h 内,咖啡渣活性炭表面活性位点较多,与 Cu(II)接触碰撞概率也较大,因此,Cu(II)去除率快速升高;但随吸附时间延长,吸附位点空位减少,导致对 Cu(II)的吸附速率逐渐变缓,直至达吸附平衡。综合考虑,后续试验选择吸附时间为 9 h。

2.2.3 废水初始 pH 的影响

取质量浓度 50 mg/L 模拟含铜废水 50 mL,在咖啡渣活性炭投加量 10 mg、温度 25 °C、搅拌速率 150 r/min 条件下吸附 9 h,考察废水初始 pH 对咖啡渣活性炭吸附 Cu(II)的影响,试验结果如图 5 所示。由于含铜废水 pH ≥ 7 时,OH⁻会与 Cu²⁺反应产生 Cu(OH)₂ 蓝色沉淀,因此,将废水初始 pH 考察范围设为 pH < 7。

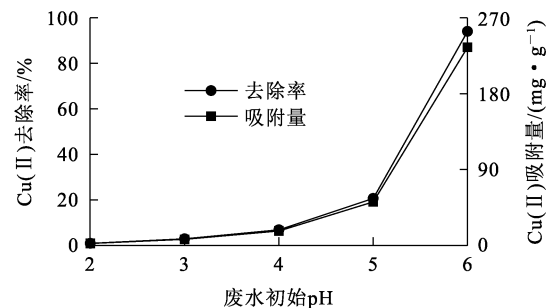


图 5 废水初始 pH 对咖啡渣活性炭吸附 Cu(II)的影响

由图 5 看出:模拟含铜废水 pH 在 2~5 范围内,Cu(II)去除率和吸附量缓慢升高;pH 由 5 升至 6 时,Cu(II)去除率和吸附量迅速升高。这是由于 pH 较低时,废水中存在高浓度流动性较强的 H⁺,与 Cu(II)相比,咖啡渣活性炭会更优先吸附 H⁺[10-11],随 pH 升高,咖啡渣活性炭表面官能团去质子化程度提高,废水中 H⁺ 浓度降低,不存在与 Cu(II)的竞争吸附,Cu(II)去除率和吸附量持续升高[12]。综合考虑,选择废水初始 pH=6。

2.3 吸附动力学

采用准一级和准二级动力学模型对咖啡渣活性炭吸附 Cu(II)的试验数据进行拟合。

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (4)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中:q_t—吸附 t 时间时的吸附量,mg/g;q_e—吸附平衡时的吸附量,mg/g;k₁—准一级动力学吸附速率常数,min⁻¹;k₂—准二级动力学吸附速率常数,mg/(g·min)。

将试验数据带入上述公式,采用 origin 软件作图,拟合曲线如图 6、7 所示,拟合参数见表 1。

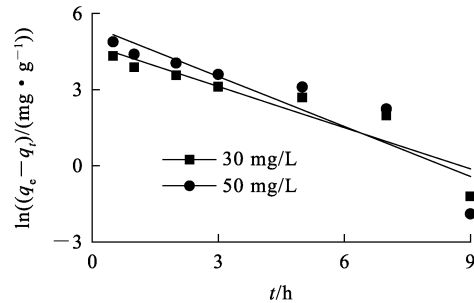


图 6 准一级动力学模型拟合曲线

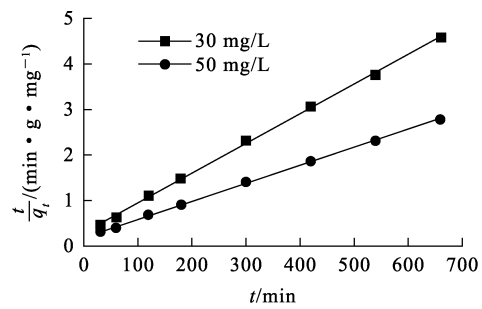


图 7 准二级动力学模型拟合曲线

表 1 准一级、准二级动力学模型拟合参数

ρ(Cu(II))/ (mg·L ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k ₁ /min ⁻¹	q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²	k ₂ /(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²
30	0.541 0	115.018 2	0.840 1	1.50×10 ⁻⁴	153.139 4	0.998 8
50	0.656 2	241.094 7	0.806 2	8.79×10 ⁻⁵	251.256 3	0.999 3

由表 1 看出:在 Cu(II)初始质量浓度分别为 30、50 mg/L 时,准一级动力学模型的拟合相关系数分别为 0.840 1 和 0.806 2,而准二级动力学模型的拟合相关系数为 0.998 8 和 0.999 3,均接近于 1。准二级动力模型拟合度相对较高,表明咖啡渣活性炭对 Cu(II)的吸附过程是化学吸附[3]。

2.4 吸附等温线

取不同质量浓度模拟含铜废水 50 mL,分别投加咖啡渣活性炭 10 mg,绘制咖啡渣活性炭对 Cu(II)的吸附等温线,结果如图 8 所示。可以看出:随废水中 Cu(II)初始质量浓度增大,Cu(II)吸附量不断升高。这是因为 Cu(II)质量浓度较低时,咖啡渣活性炭的活性位点相对较多,

有利于吸附 Cu(II);随 Cu(II)质量浓度增大,活性位点逐渐被占据,废水中有更多 Cu(II)不能被吸附,吸附量先升高后基本保持不变,说明吸附达到平衡。

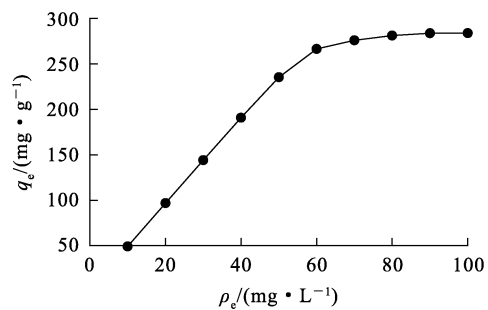


图 8 吸附等温曲线

Langmuir 等温吸附模型假设吸附剂表面均匀,并且相邻位置的吸附分子之间不存在相互作用;Freundlich 等温吸附模型认为多层吸附参与了污染物的吸收^[13-14]。采用上述 2 种模型对咖啡渣活性炭吸附 Cu(II)的吸附数据进行拟合,拟合曲线如图 9、10 所示,拟合参数见表 2。

Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}; \quad (6)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e. \quad (7)$$

式中: q_e —吸附平衡时吸附量, mg/g; q_m —理论最大吸附量, mg/g; ρ_e —吸附平衡时废水中 Cu(II)质量浓度, mg/L; k_L —Langmuir 等温吸附常数, L/mg; k_F —Freundlich 等温吸附常数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$; n —Freundlich 等温吸附强度相关常数。

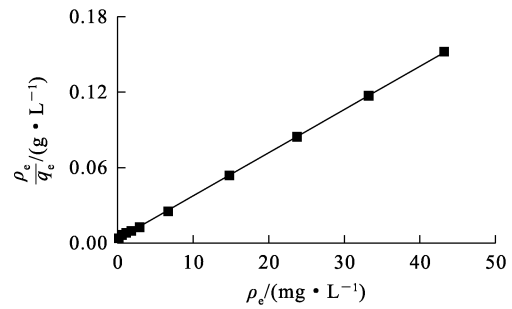


图 9 Langmuir 等温吸附模型拟合曲线

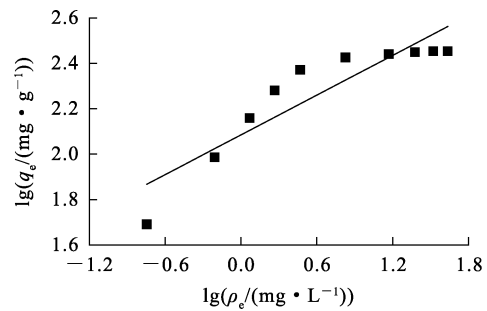


图 10 Freundlich 等温吸附模型拟合曲线

表 2 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$k_F/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
291.55	1.082 0	0.999 8	121.58	0.291 7	0.807 8

由图 9、10 和表 2 看出:Langmuir 等温吸附模型更能准确描述咖啡渣活性炭吸附 Cu(II)的吸附等温线,推测 Cu(II)在咖啡渣活性炭上的吸附过程以单层吸附为主;通过拟合所得 Cu(II)饱和吸附量为 291.55 mg/g,与试验值更为接近。Freundlich 等温吸附模型的 $1/n=0.2917$,处于 0.1~0.5 范围内,说明有利反应进行,因此推断,咖啡渣活性炭吸附 Cu(II)过程为多分子层吸附辅助。

3 结论

以咖啡渣为原料、NaOH 为活性剂可制备孔隙发达、官能团丰富的咖啡渣活性炭吸附材料。该材料制备成本低,可有效吸附废水中的 Cu(II)。在模拟废水 Cu(II)初始质量浓度 50 mg/L、pH=6、体积 50 mL、咖啡渣活性炭投加量 10 mg、温度 25 °C、搅拌速率 150 r/min 条件下吸附 9 h, Cu(II)去除率可达 94.12%。咖啡渣活性炭对

Cu(II)的吸附过程适合用准二级动力学模型及 Langmuir 等温吸附模型描述。该吸附材料来源广泛,制备成本较低,有望成为治理含 Cu(II)废水的一种新型吸附材料。

参考文献:

- [1] DENG R, HUANG D, WAN J, et al. Chloro-phosphate impregnated biochar prepared by co-precipitation for the lead, cadmium and copper synergic scavenging from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 293. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122102.
- [2] 谭荣, 龚杰, 龚百川, 等. 用枯草芽孢杆菌吸附去除电镀废水中的铜[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(1): 40-46.
- [3] 任哲仪. 磁性壳聚糖改性生物炭的制备及其去除水中铜和亚甲基蓝[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2021.
- [4] VUNAIN E, KENNETH D, BISWICK T. Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H_3PO_4 activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies [J]. *Applied Water Science*, 2017, 7(8): 4301-4319.

- [5] RUPA C, ANUPAMA A, KUMAR S A, et al. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 102(2). DOI: 10. 1080/03067319. 2020. 1722811.
- [6] MAHTAB A, SOO L S, SANG-EUN O, et al. Modeling adsorption kinetics of trichloroethylene onto biochars derived from soybean stover and peanut shell wastes [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20(12): 8364-8373.
- [7] RIVERA-UTRILLA J, SÁNCHEZ-POLO M, GÓMEZ-SERRANO V, et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1/2/3): 1-23.
- [8] IBRAHIM W M, HASSAN A F, AZAB Y A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon [J]. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2016, 3(3): 241-249.
- [9] 产慧芳. 咖啡渣负载纳米金属催化剂的制备及其在水处理中的应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- [10] AJMAL M, RAO R A K, AHMAD R, et al. Adsorption studies on citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 79(1/2): 117-131.
- [11] LI X, TANG Y, XUAN Z, et al. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(1): 69-75.
- [12] 严铁尉. 废菌渣活性炭去除水中芳香族污染物及铜离子的效能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- [13] ZHOU Y, LIU X, XIANG Y, et al. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 266-273.
- [14] ALI N, HABIBEH S, FATEMEH G, et al. Synthesis of walnut shell modified with titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles for efficient removal of humic acid from aqueous solutions [J]. *Journal of Water and Health*, 2016, 14(6): 989-997.

Preparation of Activated Carbon from Coffee Grounds and Its Performance in Removing Cu(II) from Copper-containing Wastewater

LIU Jun, WU Hong

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: The preparation of activated carbon from coffee grounds by activated roasting coffee grounds with NaOH and the adsorption and removal of Cu(II) from wastewater containing copper were studied. The activated carbon of coffee grounds was characterized by SEM and EDS. The effects of initial pH of wastewater, initial mass concentration of Cu(II), adsorption time and amounts of adsorbent on the adsorption of Cu(II) were investigated. The results show that for the 50 mL simulated copper-containing wastewater with mass concentration of 50 mg/L and pH=6, under the optimal conditions of activated carbon from coffee grounds amounts of 10 mg, temperature of 25 °C and stirring speed of 150 r/min and adsorption time of 9 h, the Cu(II) adsorption removal rate can reach 94.12%. Langmuir isothermal adsorption model and quasi-second-order kinetic model can describe the adsorption process well. The adsorption performance of Cu(II) in wastewater is good.

Key words: copper wastewater; coffee grounds; activated carbon; roasting; Cu(II); adsorption; removal