

张云, 杨鹏, 陈金发, 等. 炭化水竹吸附废水中 Cu^{2+} 的性能[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(4): 317–320.

炭化水竹吸附废水中 Cu^{2+} 的性能

张云¹, 杨鹏², 陈金发², 贺燕², 任鸿铭²

(1. 四川师范大学生命科学学院, 四川成都 610101; 2. 西昌学院农业科学学院, 四川西昌 615013)

摘要:以炭化处理后的水竹为吸附剂, 研究了竹炭对水中 Cu^{2+} 的吸附性能。探讨了溶液 pH 值、吸附剂用量、初始 Cu^{2+} 浓度、温度、接触时间对吸附过程的影响, 并对其吸附热力学和动力学进行了数值拟合。结果表明, 在溶液 pH 值为 5, 竹炭用量 6 g/L, 初始 Cu^{2+} 浓度 120 mg/L 时, 吸附基本达到饱和, 饱和吸附量为 6.24 mg/g; 在温度为 20 ~ 35 °C 时, 竹炭对 Cu^{2+} 的去除率随温度升高而增加。采用 Langmuir、Freundlich 等温式对吸附平衡数据进行拟合, 结果表明竹炭对 Cu^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模式, 吸附反应过程遵循二级动力学模型。

关键词: 吸附; 竹炭; Cu^{2+} ; 热力学; 动力学

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2014)04–0317–03

随着电镀、冶金、五金和石油化工等工业的迅速发展, 环境问题日益严重, 废水中的重金属日趋增多^[1–3]。铜是常见的重金属, 也是人体必需的微量元素, 但过多摄入铜会导致坏死性肝炎、溶血性贫血和机体的过氧化等病症, 甚至会导致死亡^[4]。依据国家相关水质排放标准, 渔业水质标准中铜含量不超过 0.01 mg/L, 直接饮用水中铜含量不超过 1 mg/L。

去除水中铜污染常见的方法有化学沉淀法、溶剂萃取法、生物絮凝法、离子交换法和生物吸附法等^[5–9], 但是其具有成本高、反应慢、易造成二次污染和处理浓度较低等缺点。目前, 吸附剂法被认为是最有应用潜力的污水净化方法, 常用的吸附剂是活性炭, 但其制备价格昂贵、再生困难, 不适合大多数发展中国家使用。近年来, 寻找有望取代活性炭的新型吸附剂日益成为研究热点, 虽然生物质材料对重金属的吸附能力较活性炭小, 但其来源广泛、取材方便且价格低廉, 因而具有很好的应用前景^[10]。本研究以常见的水竹为原材料, 将其炭化处理后作为吸附剂用于处理水中铜, 并对其吸附性能及其热力学和动力学进行研究, 以期以竹炭为吸附剂净化废水中的重金属离子提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试水竹 取自西昌学院某池塘。

1.1.2 试验废水 采用人工培养模拟废水, Cu^{2+} 浓度为 5 ~ 150 mg/L。

1.2 仪器和试剂

1.2.1 主要仪器 倾斜式高速万能粉碎机 (FW–400A)、陶瓷马弗炉 (TMF–4–13)、台式恒温振荡器 (THZ–92C)、电热恒温鼓风干燥箱 (CDM–20X)、pH 计 (PHS–25)、电子天平 (AR2140)、分光光度计 (JH–08–10–B–08–10–068)。

1.2.2 主要试剂 铜粉、盐酸羟胺、新亚铜灵、柠檬酸钠、乙酸乙酸钠、HCl、 H_2SO_4 , 均为分析纯, 试验用水为去离子水。

1.3 方法

1.3.1 吸附剂的制备 将水竹冲洗干净后, 置于 105 °C 干燥箱内干燥 1 d, 用粉碎机粉碎混匀。将粉碎后的原料移至坩埚中, 放在马弗炉中调至 300 ~ 500 °C 炭化 20 ~ 60 min。取出坩埚在干燥器内自然冷却, 然后快速磨匀过 20 ~ 40 目筛。将样品放入塑料袋中, 置于干燥器内封闭待用。

1.3.2 模拟废水的配制 称取 1 g 铜粉 (分析纯 99%) 于 150 mL 烧杯中, 加入 (1 + 1) HNO_3 20 mL, 加热溶解后, 加入 (1 + 1) H_2SO_4 10 mL 加热至冒白烟。冷却后, 加水溶解并转入 1 L 容量瓶中, 定容至标线。该溶液为 1 g/L 的 Cu^{2+} 贮备液, 根据试验需要稀释成不同浓度。除 pH 值试验外, 其他处理均将稀释好的 Cu^{2+} 溶液的 pH 值用 4% NaOH 或 HCl 调至 5。

1.3.3 试验方法 移取不同浓度含铜废水 100 mL 置于 150 mL 具塞锥形瓶中, 根据需要调节 pH 值, 分别加入已制得的吸附剂, 于 25 °C、150 r/min 条件下恒温振荡 5 ~ 150 min, 用定性滤纸过滤, 移取一定滤液测定剩余溶液的 Cu^{2+} 浓度。废水 pH 值通过 HCl 或 NaOH 调节。利用 2, 9–二甲基–1, 10–菲啰啉分光光度法测定 Cu^{2+} , 浓度测定波长为 457 nm。根据吸附前后离子浓度按下式计算单位吸附量 (q_e)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_e 分别为初始和平衡时 Cu^{2+} 浓度; V 为吸附液体积; m 为吸附剂用量。

2 结果与分析

2.1 初始 pH 值对 Cu^{2+} 吸附的影响

将 Cu^{2+} 溶液调为不同的 pH 值, 分别取竹炭 0.5 g, 加入 25 mg/L Cu^{2+} 溶液 100 mL, 于 25 °C、150 r/min 下恒温振荡 30 min, 考察初始 pH 值对 Cu^{2+} 吸附效果的影响。如图 1 所示, 当 pH 值为 2 ~ 4 时, Cu^{2+} 去除率随 pH 值的增大迅速升高; 但随着 pH 值的继续增大, Cu^{2+} 去除率增长明显减缓; 当 pH 值增至 5 时, Cu^{2+} 去除率并没有显著变化。这说明弱酸性

收稿日期: 2013–08–26

基金项目: 四川省教育厅重点研究项目 (编号: 13ZA0158); 四川省应用基础研究项目 (编号: 2013JY0131)。

作者简介: 张云 (1988—), 女, 四川会理人, 硕士研究生, 主要从事应用生态学研究。E-mail: 495570814@qq.com。

条件下有利于竹炭对 Cu^{2+} 的吸附,在酸性条件下不利于竹炭对 Cu^{2+} 的吸附。试验发现,当 pH 值 >5 时产生少量沉淀;当 pH 值 >5.5 时有较多沉淀产生;而当 pH 值 >6 时产生大量蓝色沉淀。有研究表明,pH 值会影响 Cu^{2+} 在水中的存在形式和有效性,pH 值 <4 时, Cu^{2+} 为主要存在形式;当 pH 值为 $4 \sim 5$ 时,主要存在形式为 Cu^{2+} 和 CuOH^+ ;当 pH 值为 $5 \sim 6$ 时,主要存在形式为 CuOH^+ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$;而当 pH 值 >6 时,主要存在形式为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,且不利于进行吸附^[11]。因此,竹炭对 Cu^{2+} 吸附的最佳 pH 值为 5。

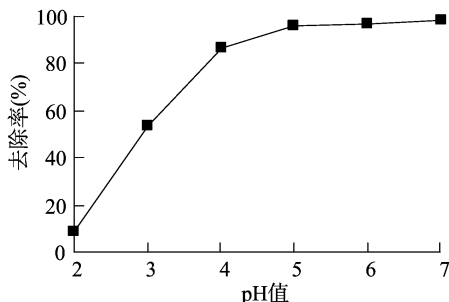


图1 pH值对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.2 竹炭投加量对 Cu^{2+} 吸附的影响

分别称取 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 g 竹炭,加 25 mg/L Cu^{2+} 溶液 100 mL,调节 pH 值至 5,于 25 °C、150 r/min 下恒温振荡 30 min,考察竹炭投加量对 Cu^{2+} 吸附效果的影响。由图 2 可知,在竹炭投加量低于 0.4 g 时,随着吸附剂用量增加, Cu^{2+} 去除率迅速增大。当竹炭用量大于 0.4 g 以后, Cu^{2+} 去除率增长逐渐放缓。当竹炭用量增加到 0.6 g 以后, Cu^{2+} 吸附基本达到平衡。这是因为在溶液中金属离子总量不变的情况下,吸附剂用量增加,可以提供更多的吸附位点,金属离子就越容易与吸附剂上的活性位点结合而被吸附,其去除率就越高;但随着吸附剂用量的增大,竹炭的单位吸附量减少^[12]。因此,本研究中竹炭最佳投加量为 6 g/L。

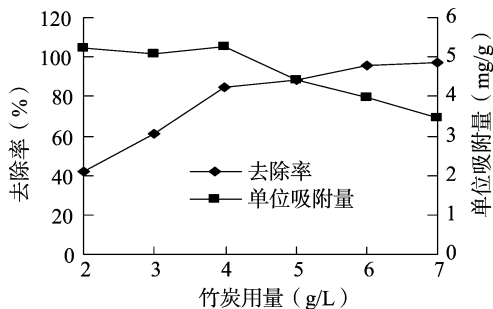


图2 吸附剂用量对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.3 温度对 Cu^{2+} 吸附的影响

称取 0.6 g 竹炭,加入到 100 mL 50 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液中,调节 pH 值为 2,设置试验温度分别为 20、25、30、35 °C,在 150 r/min 下恒温振荡 2 h,考察温度对 Cu^{2+} 吸附效果的影响。由图 3 可知,在设定的温度范围内,竹炭对 Cu^{2+} 的去除率随温度的升高而升高。原因可能是金属离子的动能随温度的升高而增加,温度上升时其运动到吸附剂表面的概率增大,吸附发生的可能性增加。这表明竹炭对 Cu^{2+} 的吸附过程是自吸热的,说明高温有利于吸附的进行。

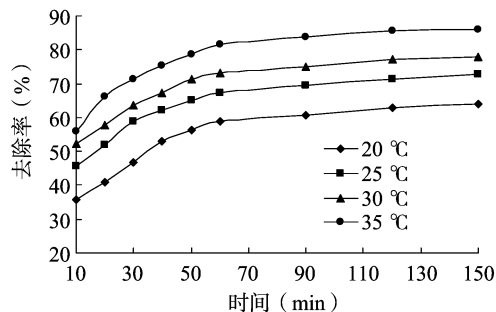


图3 温度对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.4 Cu^{2+} 初始浓度对吸附的影响和吸附等温线的确定

分别移取初始浓度分别为 5、10、15、20、25、30、40、50、60、90、120、150 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液 100 mL,加入 0.6 g 竹炭,调节 pH 值为 5,于 25 °C、150 r/min 下恒温振荡 30 min,考察初始浓度对 Cu^{2+} 吸附效果的影响。由图 3 可知, Cu^{2+} 初始浓度对单位吸附量和 Cu^{2+} 去除率均存在影响,随着 Cu^{2+} 初始浓度的增大,竹炭对 Cu^{2+} 的单位吸附量增加,竹炭对 Cu^{2+} 的去除率则降低。当 Cu^{2+} 初始浓度从 5 mg/L 提高到 120 mg/L 时,单位吸附量从 0.63 mg/g 增加到 6.24 mg/g,去除率从 100% 降至 31.2%。当 Cu^{2+} 初始浓度为 120 mg/L 时,吸附量基本达到饱和,饱和吸附量为 6.24 mg/g。原因可能是金属离子浓度增大时,有更多的金属离子包围在竹炭活性点周围,吸附容量增加。浓度超过一定范围时,吸附量接近饱和,吸附容量增大幅度变缓^[13]。

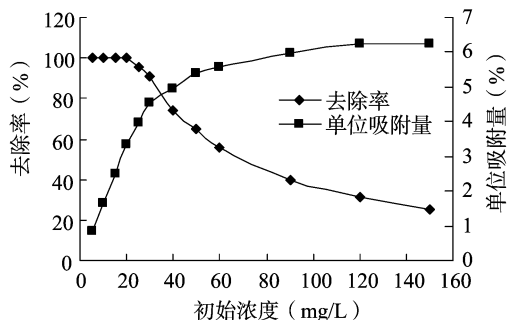


图4 Cu^{2+} 初始浓度对 Cu^{2+} 去除率的影响

对于固液体系的吸附行为,常采用 Langmuir 和 Freundlich 等温式来描述其吸附热力学模型(图 5、图 6)。以 C_e/q_e 对 C_e 作图判断竹炭对 Cu^{2+} 的吸附是否符合 Langmuir 方程,以 $\ln q_e$ 对 $\ln C_e$ 作图判断其是否符合 Freundlich 方程,吸附平衡数据分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程进行拟合。

Langmuir 方程为:

$$q_e = \frac{q_m B C_e}{1 + B C_e} \quad (2)$$

方程(2)经变形后可写成如下形式:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m B C_e} \quad (3)$$

Freundlich 方程为:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K$$

式中: q_m 为 Langmuir 理论饱和吸附量 (mg/g), q_e 为吸附平衡

量, b 为 Langmuir 吸附系数 (mg/g), C_e 为平衡浓度 (mg/L), n 为 K 为 Freundlich 经验常数。

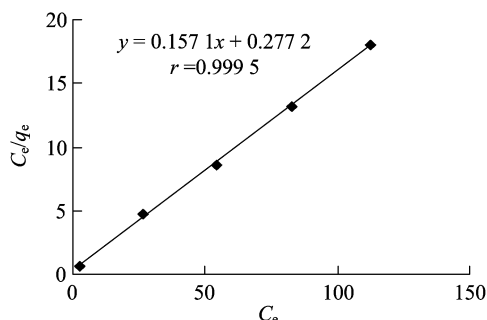


图5 Langmuir吸附等温线

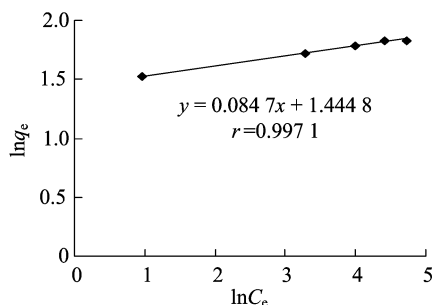


图6 Freundlich吸附等温线

如图 5、图 6 所示, Langmuir、Freundlich 方程均能很好地描述竹炭对 Cu^{2+} 的吸附等温特征, Langmuir 等温方程式的相关系数 r 为 0.999 5, Freundlich 等温方程式的相关系数 r 为 0.997 1, 但 Langmuir 方程能更好地描述该吸附过程。对 Langmuir 方程数据进行拟合, 经线性回归得: $1/q_m = 0.157 1$, $b = 0.566 7$, 吸附等温式为: $\frac{1}{q_e} = 0.277 2 \frac{1}{C_e} + 0.157 1$ 。说明竹炭对 Cu^{2+} 的吸附为单分子吸附。

2.5 吸附动力学分析

吸附动力学描述了吸附过程中吸附量随时间变化的关系。由图 7 可知, 当模拟废水的 pH 值为 5, 吸附剂浓度为 6 g/L , 温度为 35°C , 则在初始阶段吸附速率较快, 随后吸附速率趋缓, 最终达到吸附平衡。当吸附时间为 120 min 时, 即吸附量为 18.6 mg/g 时, 基本达到吸附平衡。采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对试验数据进行拟合, 分析金属离子浓度随时间的变化关系。

(1) Lagergren 准一级动力学方程。

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

式中: k_1 为准一级吸附速率常数, 以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图所得趋势线的斜率即为速率常数 k_1 。

(2) Lagergren 准二级动力学方程。

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

式中: k_2 为准二级吸附速率常数, 以 t/q_t 对 t 作图可得趋势线, 由其斜率和截距可计算得到 k_2 。

由图 7、图 8 可知, 与准一级动力学方程比较, 准二级动力学方程能更好地描述吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附, 准二级动力学

方程的相关系数非常接近 1, 拟合得出的饱和吸附量 q_e 与试验得出的饱和吸附量 q_{exp} 非常接近, 因此可以认为竹炭对 Cu^{2+} 的吸附遵循准二级动力学反应, 由准二级动力学方程得出的参数可用于平衡吸附量和去除率等计算。

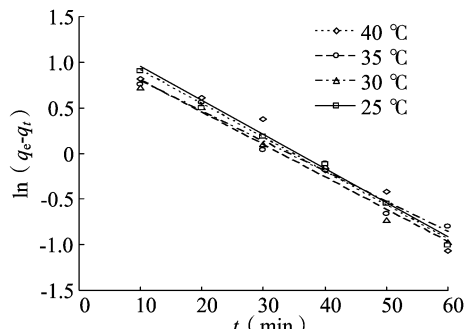


图7 准一级动力学方程拟合曲线

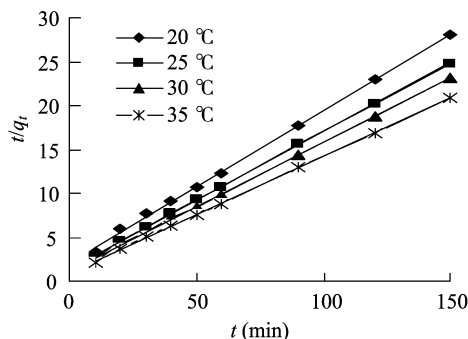


图8 准二级动力学方程拟合曲线

3 结论

以水竹为原料, 通过炭化水竹制得吸附剂, 研究了竹炭对溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能及其热力学和动力学特征, 结果表明: (1) 综合考虑成本因素和吸附速率, 在 pH 值为 5, 吸附剂投加量 0.6 g , 初始浓度 120 mg/L , 反应时间 120 min 时, 竹炭对 Cu^{2+} 的去除效果较好; (2) 竹炭对 Cu^{2+} 的吸附符合 Langmuir 等温热力学和二级动力学模型, 表明竹炭对 Cu^{2+} 的吸附符合单分子吸附; (3) 在 $20 \sim 35^\circ\text{C}$ 范围内随着温度的升高, 竹炭对 Cu^{2+} 的去除率逐渐增大; (4) 竹炭作为一种吸附性能稳定且廉价易得的吸附剂, 具备一定的商业开发应用潜力。

参考文献:

- [1] 胡巧开. 含铜废水的吸附处理研究[J]. 冶金能源, 2005, 24(2): 59-62.
- [2] Nathalie C, Richard G, Eric D. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ onto a grafted silica: isotherms and kinetic models[J]. Water Research, 2003, 37(13): 3079-3086.
- [3] Kadirvelu K, Namasivayam C. Activated Carbon from coconut coirpith as metal adsorbent; adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solution[J]. Environmental Research, 2003, 7(2): 471-478.
- [4] Davis T A, Volesky B, Vieira R F. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metal[J]. Water Research, 2000, 34(17): 4270-4278.
- [5] Kurniawan T A, Chan G, Lo W H, et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 118(1/2): 83-98.

王中华,曹健,曹雯慧. 乙二胺改性花生壳对刚果红的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2014,42(4):320-322.

乙二胺改性花生壳对刚果红的吸附性能

王中华,曹健,曹雯慧

(泰州职业技术学院制药与化学工程学院,江苏泰州 225300)

摘要:以花生壳为原料,乙二胺为改性剂,制备了改性花生壳吸附剂,以其吸附染料刚果红,探讨改性花生壳加入量、吸附时间、温度、pH 值等因素对吸附效果的影响。结果表明,乙二胺改性可显著提高花生壳对刚果红的吸附效果,当改性花生壳加入量为 0.4 g、吸附时间为 60 min、温度为 35 ℃、pH 值为 2 时吸附效果最佳,吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 等温式。改性花生壳经 NaOH 再生后可重复使用。

关键词:乙二胺;改性花生壳;吸附;刚果红;吸附等温模型

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)04-0320-03

随着印染工业的不断发展,染料工业废水对生态环境和人类健康的影响日益严重。目前染料废水的处理方法主要有氧化法、混凝法、催化氧化法、电解法和吸附法等。吸附法能够有效去除废水中难降解的有机物,出水水质好且稳定,无二次污染,在染料废水处理中有着广泛的应用^[1-3]。近年来,利用廉价的农林废弃物吸附低浓度的染料废水引起了人们的重视,常用的吸附剂有花生壳、麦秸秆、稻壳、锯末等^[4-5]。

花生壳是花生加工的下脚料,来源丰富,成本低廉,是一类性能优良的生物吸附剂。花生壳的主要成分为木质素、纤维素和半纤维素,含有大量的 -OH,可针对不同的吸附对象,通过化学改性引入对有机物、金属离子等作用力更强的活性基团,以改善其吸附能力^[6]。本试验采用乙二胺对花生壳进行改性,制备新型吸附剂,探讨其对刚果红的吸附性能、最佳吸附条件及其吸附机理,为其在染料废水治理中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:乙二胺(无锡市灵达化工试剂厂);刚果红(上海试剂三厂);氢氧化钠、盐酸(无锡市亚盛化工有限公司)。试剂均为分析纯。花生壳购自当地农贸市场,洗涤,60 ℃烘干,使用高速粉碎机粉碎,过筛。

仪器:XKG-100A 高速粉碎机(姜堰市新康医疗器械有

限公司);TDL-4 离心机(上海安亭科学仪器厂);721 型分光光度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏金坛市中大仪器厂);PHS-3C 数字式酸度计(江苏江分电分析仪器有限公司)。

1.2 改性花生壳的制备

称取过 20~40 目筛的花生壳粉末 10.0 g,置于 250 mL 圆底烧瓶中,加入 10 mL 的乙二胺溶液、100 mL 的水,在水浴锅中 65 ℃反应 2 h,抽滤,滤渣用蒸馏水洗至中性,70 ℃下干燥,得乙二胺改性花生壳,置于干燥器中备用。

1.3 静态吸附试验

称取一定量的乙二胺改性花生壳于 150 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 一定浓度的刚果红溶液,恒温水浴振荡吸附一定时间,离心,取上层清液,测定吸附后溶液的吸光度,根据 A-C 曲线,计算出溶液中剩余的刚果红浓度,按公式(1)和(2)计算改性花生壳吸附刚果红的去除率 E 和吸附量 q_t 。

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g); C_0 和 C_t 分别为吸附前和 t 时刻溶液中刚果红的浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L), m 为改性花生壳质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 乙二胺改性对花生壳吸附刚果红效果的影响

取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中,加入乙二胺改性和未改性花生壳各 0.4 g,在温度为 25 ℃下

收稿日期:2013-08-12

作者简介:王中华(1979—),男,江苏泰州人,硕士,副教授,主要从事污染防治新技术、新原理研究。E-mail:wzhhtzy@126.com。

[6] Das N, Jana R K. Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by Manganese nodule leached residues[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 293(2): 253-262.

[7] 李江,甄宝勤. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 应用化工, 2005, 34(10): 591-594, 600.

[8] 李艳玲, 吴立波, 王薇, 等. 聚合物强化超滤处理含铜废水[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 695-698.

[9] 马晓鸥, 尹庚明. 离子交换法处理线路板厂含铜废水工艺的优化[J]. 工业水处理, 2006, 26(2): 81-83.

[10] 齐龙. 国内活性炭应用的发展趋势[J]. 吉林林业科技, 2002, 31(2): 30-33.

[11] Amarasinghe B K, Williams R A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132(1/2/3): 299-309.

[12] 贾娜娜, 方为茂, 赵红卫, 等. 谷壳对水中铜镉离子的生物吸附研究[J]. 四川化工, 2010, 13(1): 49-53.

[13] 王国惠. 板栗壳对重金属 Cr(VI) 吸附性能的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 791-794.