

朱灵峰,王小敏,郭毅萍,等. 改性玉米秸秆对含铜废水溶液中 Cu^{2+} 的去除效果[J]. 江苏农业科学,2015,43(3):311-313.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.03.101

改性玉米秸秆对含铜废水溶液中 Cu^{2+} 的去除效果

朱灵峰,王小敏,郭毅萍,叶朝,吴洁琰

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

摘要:利用 NaOH 改性玉米秸秆,研究其对含铜废水中 Cu^{2+} 的吸附脱除效果。采用平衡吸附法研究改性玉米秸秆的添加量、温度、溶液 pH 值和反应时间等因素对改性玉米秸秆吸附水溶液中 Cu^{2+} 的影响。结果表明:改性秸秆的添加量、温度和溶液 pH 值均对吸附效果有一定影响,其中溶液 pH 值对玉米秸秆吸附 Cu^{2+} 的效果影响明显,准二级动力学模型能够很好地反应其动力学行为。

关键词:铜离子;吸附;改性玉米秸秆;动力学;pH 值

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)03-0311-03

秸秆是农业生产过程中的一种主要废弃物,近年来人们逐渐开始重视并拓宽秸秆的资源化利用途径,其中将废弃秸秆用于环境污染治理,实现“以废治废”,是一种非常具有前景的措施^[1]。玉米是一种经济系数低而生物量高的农作物,在传统的农业生产中,玉米秸秆一般被直接焚烧或闲置丢弃,资源回收效率低,排放量大,占用大量土地资源,造成了严重的资源浪费和环境污染。目前,国内外吸附处理含铜废水,更多的研究主要在于寻找低成本的吸附原料,如矿业固体废物^[2]、花生壳^[3]、稻壳^[4]、小麦秸秆^[5]、甘蔗渣^[6]等。本研究探讨了强碱 NaOH 改性玉米秸秆去除含铜废水中 Cu^{2+} 的主要影响因素及最佳吸附条件等,旨在开辟玉米秸秆资源化处理和含 Cu^{2+} 废水处理的新途径,为今后处理含 Cu^{2+} 废水提供新依据。

1 材料与与方法

1.1 试验材料与设备

1.1.1 吸附剂制备 玉米秸秆取自普通农户,经洗净、80℃烘干、粉碎后过 40 目的筛子,将得到的小于 40 目的玉米秸秆浸泡在 1 mol/L NaOH 溶液中 24 h,再用适量的蒸馏水洗至接近中性,过滤,在 80℃下烘 24 h 后粉碎,过 40 目筛,即制得改性玉米秸秆吸附剂,置于干燥器内备用^[7]。

1.1.2 铜标准液的配制 取 3.906 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)置于 250 mL 烧杯中,加入适量蒸馏水溶解并转入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容至标线,即得 1 000 mL 的 1 000 mg/L 含 Cu^{2+} 储备液。试验中根据需要稀释成不同的浓度,以模拟含铜废水。水样 pH 值采用滴加 0.10 mol/L HCl 和 0.10 mol/L NaOH 调节,现配现用。

1.1.3 铜离子测定试剂 40% 乙醛水溶液;pH 值 9.0 缓冲溶液:先将 35 g NH_4Cl 溶于少量蒸馏水中,再加入 24 mL 浓氨水,最后用蒸馏水定容至 500 mL;柠檬酸三铵溶液:将

400 g 柠檬酸三铵溶于少量水中,用蒸馏水定容至 1 000 mL,配制成 400 g/L 的柠檬酸三铵溶液;0.2% 双环己酮草酰二脲 (BCO) 溶液:称取 0.2 g 双环己酮草酰二脲置于烧杯中,加入 50 mL 乙醇溶液(水:乙醇=1:1),稀释至 100 mL,加热至 60~70℃溶解。

1.1.4 试验设备 Shimadzu UVmini-1240 紫外可见分光光度计,PHS-2C 酸度计。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验 准确称取一定量的吸附剂于 100 mL 样品瓶中,移入 50 mL 一定浓度的模拟含 Cu^{2+} 废水,调节 pH 值,于恒温振荡箱中(150 r/min)在设定温度下振荡一定时间后,取样品瓶中的样液采用微孔滤膜(0.45 μm)过滤,采用双乙醛草酰二脲分光光度法测定溶液中 Cu^{2+} 的浓度。分别考察吸附剂投加量、温度、系统 pH 值和吸附时间等因素对体系中 Cu^{2+} 的影响。

1.2.2 分析测试方法 铜离子测定采用双乙醛草酰二脲分光光度法^[8]。每次取水样 1~5 mL(取样量由铜含量决定)加入 10 mL 比色管中,用蒸馏水稀释至 5 mL,加入 0.4 mL 20% 柠檬酸三铵溶液,用氨水调节溶液的 pH 值至 9,加 1 mL 缓冲溶液,1 mL 2% BCO 试剂,0.2 mL 40% 乙醛,然后用去离子水稀释至 10 mL 标线,摇匀。在 50℃水浴加热 10 min 取出,冷却至室温。以蒸馏水为参比,在 546 nm 波长处,用 10 mm 比色皿测量吸光度。吸附量和去除率采用下式计算:

$$q = (C_0 - C_1) \times V/m; \quad (1)$$

$$\text{去除率} = (C_0 - C_1) \times V/C_0 \times 100\%。 \quad (2)$$

式中: q 为 t 时刻的吸附量,mg/g; C_0 和 C_1 分别代表 Cu^{2+} 的原液浓度和 t 时刻的浓度,mg/L; V 为移取的溶液体积,L; m 为吸附剂用量,g。

2 结果与分析

2.1 玉米秸秆改性前后去除效果比较

采用 Cu^{2+} 初始浓度为 20 mg/L, pH 值为 5, 吸附剂用量为 2 g/L, 温度为 25℃, 振荡时间为 120 min, 考察改性前后玉米秸秆对 Cu^{2+} 去除率的影响, 试验结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 改性后的玉米秸秆对各个浓度梯度的 Cu^{2+} 溶液的

收稿日期:2014-08-13

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:12310211086)。

作者简介:朱灵峰(1958—),男,河南内乡人,博士,教授,主要从事环境污染控制技术研究。E-mail:zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

去除效果得到明显改善,改性前的最高去除率为 67.3%,改性后最高去除率为 96.3%。这是因为用 NaOH 处理后的玉米秸秆的木质素、半纤维素、灰分以及一些可提取物被有效去除,秸秆纤维素的纤维排列的有序度得到了很大的提高^[9],更有利于吸附过程的进行。

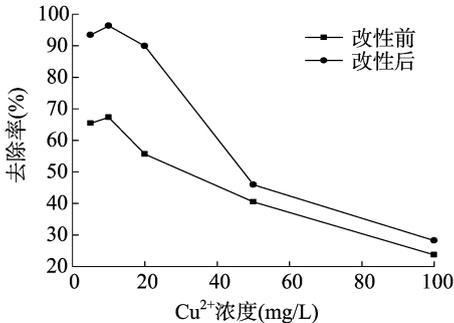


图1 玉米秸秆改性前后去除Cu²⁺效果比较

2.2 改性玉米秸秆投加量对吸附性能的影响

采用 Cu²⁺ 初始浓度为 20 mg/L、pH 值为 5 的废水,在振荡时间为 120 min、温度为 25 ℃、吸附剂投加量为 0.5 ~ 20 g/L 条件下,考察改性玉米秸秆投加量对 Cu²⁺ 去除率的影响,试验结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着改性玉米秸秆添加量的增大,对 Cu²⁺ 的去除效果逐渐提升,当秸秆添加量大于 2 g/L 时,对 Cu²⁺ 的去除率提升不明显,秸秆对 Cu²⁺ 的吸附效果基本达到饱和。投加量达到 2 g/L 时,去除率达到 89.2%,此后增加吸附剂投加量,Cu²⁺ 去除率增幅缓慢,即单位质量吸附量降低,考虑经济学因素,吸附剂的最适宜用量为 2 g/L。

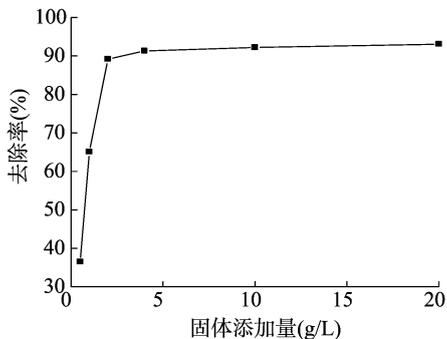


图2 改性玉米秸秆投加量对Cu²⁺吸附的影响

2.3 pH 值对吸附性能的影响

在 Cu²⁺ 初始浓度为 20 mg/L、温度为 25 ℃、改性玉米秸秆用量为 2 g/L、吸附时间 120 min 条件下,考察不同 pH 值对 Cu²⁺ 去除率的影响,试验结果见图 3。由图 3 可知,酸度较低时 Cu²⁺ 去除率受到影响较大,pH 值为 5 时改性玉米秸秆对 Cu²⁺ 的去除率为 89.1%,当 pH 值 > 5 后 Cu²⁺ 去除率仍有明显增加,这是由吸附和化学沉淀共同造成的,在中性至碱性溶液中既存在吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附,又伴随着 Cu(OH)₂ 的生成。但当 pH 值过高时溶液呈胶体状态而不易固液分离,同时不利于吸附剂的循环使用,综合考虑各种因素,吸附剂对 Cu²⁺ 吸附的最佳 pH 值为 5。

2.4 温度对吸附性能的影响

采用 Cu²⁺ 初始浓度为 20 mg/L、pH 值为 5、改性玉米秸

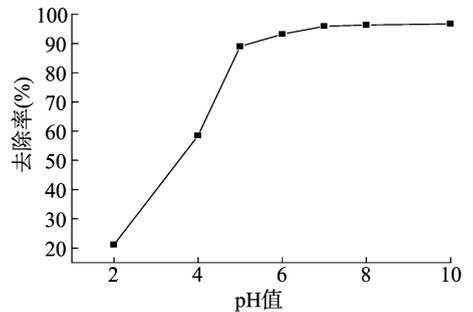


图3 pH 值对改性玉米秸秆吸附 Cu²⁺ 的影响

秆用量为 2 g/L、振荡时间为 120 min 的条件下,考察环境温度对改性玉米秸秆去除 Cu²⁺ 效果的影响,试验结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着温度的升高改性玉米秸秆对 Cu²⁺ 的去除效果有所提升,温度从 15 ℃ 增加到 45 ℃ 时,去除率从 88.4% 增至 90.5%。因此,升高温度对提升去除效果有一定作用,但效果不是太明显,在实际应用中可以采用室温,不必严格控制温度。

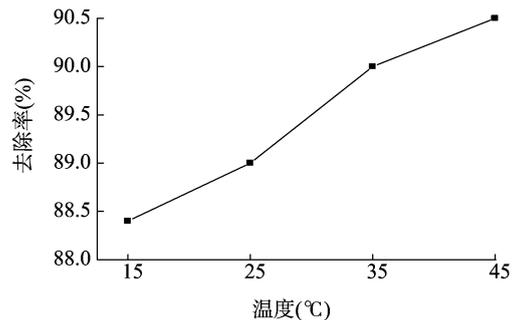


图4 Cu²⁺ 初始浓度对吸附效果的影响

2.5 改性玉米秸秆对 Cu²⁺ 的吸附动力学特征

采用 Cu²⁺ 初始浓度为 20 mg/L、pH 值为 5 的废水,在吸附剂用量为 42 g/L、温度为 25 ℃、振荡时间为 5 ~ 120 min 条件下,考察时间对 Cu²⁺ 去除率的影响。为了分析 Cu²⁺ 在秸秆上的变化规律、吸附机制和吸附特点,采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型进行非线性拟合^[10-11]。

准一级动力学模型可用如下方程描述:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}); \quad (3)$$

准二级动力学模型可用如下方程描述:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)}; \quad (4)$$

Elovich 动力学模型可用如下方程描述:

$$q_t = a + b \ln t; \quad (5)$$

双常数动力学模型可用如下方程描述:

$$q_t = e^{(a + k_1 t)}. \quad (6)$$

式中: q_e 为改性玉米秸秆对 Cu²⁺ 的平衡吸附容量, mg/g; q_t 为不同吸附时间改性玉米秸秆对 Cu²⁺ 的吸附容量, mg/g; k_1 、 k_2 分别为准一级和准二级动力学模型的速率常数, 单位分别为 min⁻¹、g/(mg·min); t 为吸附时间, min。Elovich 和双常数动力学模型中 k 为吸附速率常数, a 为常数。

从图 5 可以看出,在开始阶段,Cu²⁺ 去除率随着吸附时间延长而迅速提升,吸附时间超过 50 min 后,由于改性玉米秸

秆吸附剂表面吸附趋于饱和,去除率增幅逐渐降低。当吸附时间为 50、80、120 min 时,改性玉米秸秆对 Cu^{2+} 吸附量分别为 8.989、9.005、9.045 mg/g,可见 50 min 后 Cu^{2+} 去除率达到 95% 以上,且其后去除率基本保持不变,可认为吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附在 50 min 即达到平衡,此时的平衡吸附量为 8.989 mg/g。由表 1 可知,在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,准二级动力学模型能较好的拟合试验数据^[12],相关系数在 0.91 以上。

3 结论

(1) 经过碱处理的玉米秸秆对 Cu^{2+} 的去除效果明显提

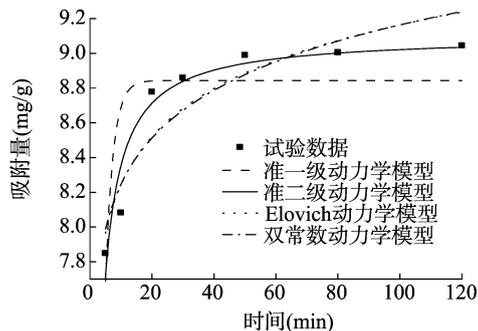


图5 改性玉米秸秆吸附 Cu^{2+} 的动力学曲线

表 1 动力学非线性拟合数据

准一级动力学模型方程			准二级动力学模型方程			Elovich 方程			双常数动力学模型方程		
k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	a	k	R^2	a	k	R^2
0.407	8.844	0.587	0.1229	9.102	0.918	7.322	0.400	0.840	2.004	0.046	0.825

升,有助于含 Cu^{2+} 废水的治理。(2) 在吸附过程中,改性玉米秸秆最佳添加量为 2 g/L; Cu^{2+} 的去除率随温度升高而增加;在改性玉米秸秆对 Cu^{2+} 的吸附过程中,pH 值的影响较大,当 pH 值为 5 时,最有利于改性玉米秸秆对 Cu^{2+} 的吸附。此时,吸附剂对含 20 mg/L Cu^{2+} 浓度的废水去除率为 89.1%。(3) 在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,准二级动力学模型能较好的拟合试验数据,其相关系数达到 0.918,最大吸附量为 8.989 mg/g。

参考文献:

[1] 刘传富,孙润仓,叶君. 纤维素类吸附剂的研究进展[J]. 中国造纸学报,2005,20(2):207-210.
 [2] 何宏平,郭九皋,朱建喜,等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志,2001,20(4):573-578.
 [3] 邹卫华,李苛,白红娟,等. 花生壳对水中阳离子染料吸附性能的研究[J]. 郑州大学学报:工学版,2010,31(6):87-90.
 [4] 解战锋,常建华,余向阳,等. 稻壳纤维素强酸性阳离子交换剂[J]. 应用化学,2003,20(2):167-170.
 [5] 张继义,蒲丽君. 小麦秸秆对含铜废水的吸附性能和动力学特征

[J]. 兰州理工大学学报,2011,37(3):65-70.
 [6] 熊炳炼,崔译霖,张进忠,等. 改性甘蔗渣吸附废水中低浓度 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 的研究[J]. 西南大学学报:自然科学版,2010(1):118-123.
 [7] 王荣. 我国秸秆综合利用现状分析与对策[J]. 现代商业,2013,28(5):277.
 [8] 顾永祚,晏奋扬. 废水中微量铜的测定[J]. 四川大学学报:自然科学版,1981,18(1):114-137.
 [9] 郑明霞,李来庆,郑明月,等. 碱处理对玉米秸秆纤维素结构的影响[J]. 环境科学与技术,2012,35(6):27-31.
 [10] Zou W H, Han R P, Chen Z Z, et al. Kinetic study of adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode[J]. Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects, 2006,279(1/3):238-246.
 [11] Han R P, Han P, Cai Z H, et al. Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008,20(9):1035-1041.
 [12] 张继义,梁丽萍,蒲丽君,等. 小麦秸秆对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附特性及动力学、热力学分析[J]. 环境科学研究,2010,23(12):1546-1552.

(上接第 278 页)

参考文献:

[1] 昆明军区勤务卫生部. 云南中草药选[M]. 天津:天津人民出版社,1970.
 [2] 范文秀,李新峥. 洋槐花中微量元素的光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(10):1714-1716.
 [3] GB/T 5009 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
 [4] 王宝森,白红丽,郭俊明,等. 火焰原子吸收光谱法测定植物药白芨中重金属含量[J]. 云南民族大学学报:自然科学版,2010,19(2):133-134,139.
 [5] 乔英,丁艳霞,董学畅,等. 原子吸收和原子荧光光谱法测定灵芝中的重金属含量[J]. 云南民族大学学报:自然科学版,2006,15(4):315-317.

[6] 王宝森,白红丽,张虹,等. 云南蒙自野生白芨中矿质元素含量分析[J]. 北方园艺,2011,(2):181-182.
 [7] 张传来,范文秀,高启明,等. 金杏梅果实发育过程中微量元素含量的光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(7):1139-1141.
 [8] 买买提·吐尔逊,阿布来提·阿布都热西提. 维药玉米须的微量元素分析[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(11):1482-1483.
 [9] 王宝森,白红丽,郭俊明,等. 云南金平小米辣微量元素含量分析[J]. 食品科技,2010,35(2):280-282.
 [10] 程发良,宁满霞,莫金垣,等. 荔枝果实中微量元素测定的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2002,22(4):676-678.
 [11] 王宝森,许春,张虹,等. 云南云雾茶微量元素含量及其浸出率研究[J]. 江苏农业科学,2007(4):190-193.
 [12] 王根志,王秋霞. 微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2004,21(2):54-56.