

李珊珊,秦 涛,孙新迪,等. 改性芦苇纤维对模拟工业废水 Cu^{2+} 的吸附特性[J]. 江苏农业科学,2015,43(11):455-457.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.11.142

改性芦苇纤维对模拟工业废水 Cu^{2+} 的吸附特性

李珊珊,秦 涛,孙新迪,王志刚

(齐齐哈尔大学,黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:以芦苇纤维为原料,采用静态平衡吸附法用芦苇柠檬酸纤维素吸附废水中 Cu^{2+} ,通过改性前后红外光谱图分析,改性后的芦苇颗粒在 $1\,734.32\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,604.93\text{ cm}^{-1}$ 处 2 个 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰比未改性的有明显加强,并进一步研究改性后的芦苇颗粒在不同粒径、温度、pH 值、反应时间对 Cu^{2+} 的吸附效果。结果表明:60 目芦苇颗粒具有很好的吸附效果;在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH 值为 5.54、反应时间 120 min 时,吸附容量最高,达 82.902 mg/g 。

关键词:芦苇;纤维;柠檬酸改性纤维素;重金属;工业废水处理;静态平衡;吸附

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)11-0455-03

水是人类的生命之源,但是由于现代工业的飞速发展,在给人们带来巨大利益的同时,也严重威胁着水环境^[1],尤其是造纸、化工、印染、制革以及冶炼等行业,产生的工业废水往往是多种重金属的混合污染物,给处理带来很大的困难^[2-4],如果处理不当,将严重威胁水体质量,甚至会引起人类的疾病。目前国内外研究的对重金属废水处理的方法主要有物理方法、物理化学方法、普通化学方法、电化学方法以及目前研究最多的纤维素材料处理方法^[5-10]。纤维素材料相对于传统的物理化学方法具有高效、廉价、无二次污染等优势^[11]。纤维素改性材料主要是指在纤维素基团上连接上别的基团,使其对 1 类或者几类重金属具有优越的吸附特性^[12-16]。本研究通过芦苇纤维在次磷酸钠催化下和柠檬酸酯化交联合成新型吸附剂^[17],通过红外光谱分析改性结果,然后研究芦苇颗粒粒径、反应时间、pH 值以及温度对其模拟工业废水 Cu^{2+} 吸

附容量的影响^[18-22],希望通过试验分析数据,为实现该吸附剂的工业化提供一些数据支持,为水环境的保护作出一份贡献。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料是采集于齐齐哈尔龙沙公园劳动湖边的野生芦苇秸秆。

1.2 试验方法

1.2.1 材料处理 洗净芦苇秸秆,然后烘干箱 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 12 h,将芦苇秸秆切至 $20\sim 30\text{ cm}$,粉碎机磨碎。过 60 目、40 目、20 目筛子制得不同粒径的芦苇颗粒,取少量做红外光谱用,剩余的备用。

1.2.2 纤维素的改性 用 20% 异丙醇浸泡芦苇颗粒,室温条件下搅拌 24 h,滤干。然后清水清洗至无色,滤干后将样品置 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干箱 24 h。取出后用 0.1 mol/L 的 NaOH 浸泡,室温条件下搅拌 1~2 h,滤干,用去离子水洗至 pH 值 = 7,再抽滤,将样品放在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干箱 24 h。称量原料,然后用 1 mol/L 柠檬酸浸泡,加适量次磷酸钠(一般 6%)作催化剂,室温搅拌 2 h,抽滤,然后用去离子水洗至 pH 值 = 7, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干箱 24 h,得到成品,并对改性前后芦苇颗粒进行红外光谱分析。

1.2.3 标准曲线的绘制 精确配置出 3、4、5、6、7 mg/L 的铜离子标准溶液,用原子吸收分光光度计测量,作标准曲线。

收稿日期:2014-10-29

基金项目:黑龙江省高校科技创新团队建设计划(编号:2013TD003);黑龙江省齐齐哈尔市科学技术计划(编号:NYGG-201206-4)。

作者简介:李珊珊(1983—),女,黑龙江泰来人,博士研究生,讲师,主要研究方向为植物学。E-mail:lishanshan83@163.com。

通信作者:王志刚,博士,副教授,主要研究方向为微生物学。E-mail:wzg1980830@sina.com。

[8]刘 刚,沈 镭. 中国生物质能源的定量评价及其地理分布[J]. 自然资源学报,2007(1):9-20.

[9]毕于运,高春雨,王亚静,等. 中国秸秆资源数量估算[J]. 农业工程学报,2009(2):211-217.

[10]李太平,徐 超. 江苏省农作物秸秆资源能源化潜力与区域分布研究[J]. 江苏社会科学,2011(5):234-237

[11]国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2013.

[12]王晓玉,薛 帅,谢光辉. 大田作物秸秆量评估中秸秆系数取值研究[J]. 中国农业大学学报,2012,17(1):1-8.

[13]曹国良,张小曳,王 丹,等. 秸秆露天焚烧排放的 TSP 等污染物清单[J]. 农业环境科学学报,2005,24(4):800-804.

[14]陈 怡. 国内秸秆人造板发展探析[J]. 林产工业,2013,40

(4):9-11,16.

[15]周定国. 农作物秸秆人造板的研究[J]. 中国工程科学,2009,11(10):115-121.

[16]张海清,尚琳琳,程世庆,等. 秸秆以及秸秆混煤燃烧特性研究[J]. 水利电力机械,2006,28(12):104-108.

[17]赵永清,唐步龙. 农户农作物秸秆处置利用的方式选择及影响因素研究——基于苏、皖两省实证[J]. 生态经济:学术版,2007(2):244-246,264.

[18]刘金鹏,鞠美庭,刘英华,等. 中国农业秸秆资源化技术及产业发展分析[J]. 生态经济,2011,238(5):136-141.

[19]阮建雯,蔡宗寿,余继文,等. 国内外农作物秸秆固化成型技术研究[J]. 世界农业,2014,420(4):40-43.

1.2.4 不同条件下纤维素的吸附性能研究 称取一定量的改性纤维素,加入一定体积的模拟工业废水 Cu^{2+} ,置于恒温振荡箱于振荡一定时间,滤出清液,用原子吸收分光光度计测定 Cu^{2+} 离子浓度。以此方法分别测定不同芦苇纤维素颗粒粒径、吸附时间、温度、pH 值条件下对 Cu^{2+} 的吸附效果。每组各做 3 个平行组,通过原子吸收分光光度计测定 Cu^{2+} 离子浓度。平衡吸附容量 q_e (mg/g) 计算公式如下:

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m。$$

式中: C_0 为 Cu^{2+} 初始浓度 (mg/L); C_e 为吸附平衡后的 Cu^{2+} 浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 为吸附剂用量 (g)。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

柠檬酸改性前后芦苇颗粒红外光谱图见图 1。

由图 1 可知,各吸收峰主要是来自芦苇上的 OH、CH、C—O、C=O 等官能团的振动,改性芦苇纤维因引进柠檬酸的基团而使部分振动峰加强,如 $3\,420.67\text{ cm}^{-1}$ 处 OH 基团引起的吸收峰因柠檬酸 OH 的引进而加强。对比改性前后光谱图可以清楚地看到,在 $1\,734.32\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,604.93\text{ cm}^{-1}$ 处 C=O 引起的吸收峰有明显差别,改性后的芦苇颗粒的红外光谱在这 2 个位置波峰明显高于未改性的。这表明芦苇颗粒上的羟基数量因为柠檬酸的引入而增加了。这些现象都说明通过柠檬酸改性的芦苇颗粒成功地引入了羧基。

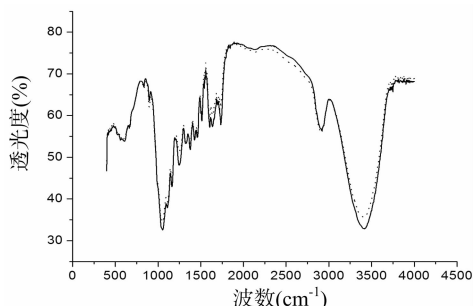


图1 柠檬酸改性前后芦苇颗粒红外光谱图

2.2 标准曲线的制作

如图 2 所示,分别制备 3、4、5、6、7 mg/L 的 Cu^{2+} 标准液,用原子吸收分光光度计测定,并绘制标准曲线,得到曲线 $y = -0.004\,5 + 0.071\,7x$,线性拟合度为 0.998 7。

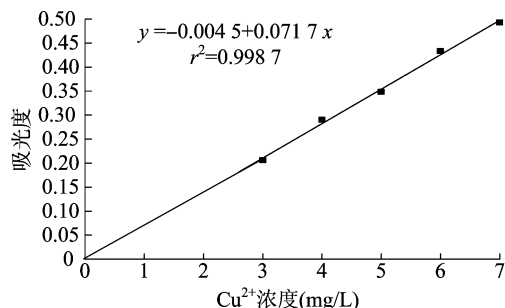


图2 Cu^{2+} 浓度标准曲线

2.3 芦苇粒径对吸附效果的影响

用 20 目的芦苇颗粒对 59.038 mg/L 的 Cu^{2+} 废水于振荡器 (25 °C, 170 r/min) 进行吸附反应,吸附容量只有

14.882 7 mg/g;40 目改性芦苇颗粒同条件下吸附容量也只有 31.452 mg/g;而 60 目的芦苇颗粒在相同的条件下吸附容量达到 82.902 mg/g (图 3)。结果表明,在 25 °C 时芦苇颗粒对 Cu^{2+} 的静态吸附容量随芦苇颗粒的减小而增加。这是因为随着芦苇颗粒粒径减小,相同质量的芦苇颗粒暴露出来的羟基越多,反应的接触面也越大,这都有利于进行改性和吸附。在不影响试验结果分析的前提下,以下试验均使用 60 目芦苇颗粒进行。

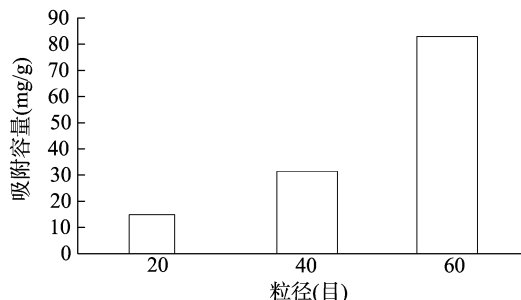


图3 芦苇粒径对 Cu^{2+} 吸附容量的影响

2.4 反应时间对吸附效果的影响

用 60 目芦苇颗粒对 59.038 mg/L 的 Cu^{2+} 废水于振荡器 (25 °C, 170 r/min) 进行吸附试验时,发现 30 ~ 120 min 吸附容量一直呈现上升趋势,在 120 min 时吸附容量达到 82.902 mg/g,但是 120 ~ 180 min 之间吸附容量只上升了 1.504 mg,趋于吸附平衡 (图 4),说明芦苇颗粒的吸附容量是有限的。考虑到工业利益的前提,可以认为吸附时间 120 min 为最佳。

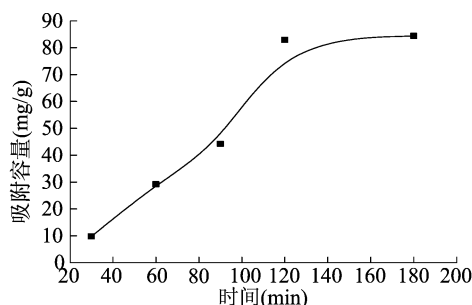


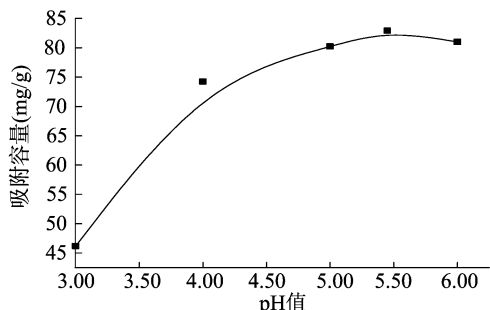
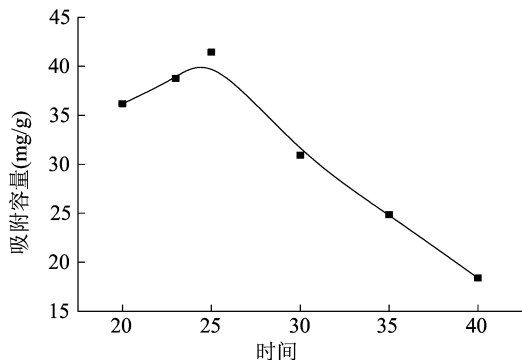
图4 反应时间对 Cu^{2+} 吸附容量的影响

2.5 pH 值对吸附效果的影响

pH 值对芦苇颗粒吸附 Cu^{2+} 的吸附容量影响比较大,由图 5 可以看出,在 pH 值 = 3.00 ~ 5.54 时吸附容量一直处于上升阶段,到 pH 值 = 5.54 时达到最高值 82.904 mg/g。在 pH 值 = 6.00 时,吸附容量又降低到 81.012 mg/g,可以认为 pH 值 = 5.54 时吸附容量达到最高。pH 值对吸附容量的影响主要是因为不同的 pH 值条件下 Cu^{2+} 存在的形态不同,例如在 pH 值低于 4.00 时废水里面的铜主要存在形式是 Cu^{2+} ,而在 pH 值在 4.00 ~ 6.00 之间时废水里面的铜又是以 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 和 Cu^{2+} 2 种状态共存的,而在 pH 值 6.00 ~ 7.00 时主要是氢氧化铜沉淀和少量 $\text{Cu}(\text{OH})^{2+}$,pH 值 = 6.50 时沉淀已经十分明显,不利于吸附研究,因此本试验只设置到 pH 值 = 6.00 的研究。

2.6 温度对吸附效果的影响

从图 6 中可以看出,25 °C 吸附容量最好,为

图5 pH 值对 Cu^{2+} 吸附容量的影响 (60 目芦苇颗粒)图6 温度对 Cu^{2+} 吸附容量的影响

41.436 mg/g; 等温度超过 25 ℃ 后, 铜离子的吸附容量急速下降, 说明温度太高, 芦苇颗粒对铜离子的吸附效果反而不好。

3 结论

本研究通过异丙醇和氢氧化钠先去除芦苇上的色素、半纤维以及木质素等杂质, 然后和柠檬酸发生酯化交联。红外光谱分析改性前后芦苇纤维发现改性后的芦苇颗粒在 $1\,734.32\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,604.93\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{O}$ 的 2 个吸收峰明显高于未改性的。这都说明通过柠檬酸改性后, 成功地在芦苇颗粒上引入了羧基。然后使用改性后的芦苇颗粒对低浓度的 Cu^{2+} 废水进行吸附试验, 结果如下: (1) 柠檬酸改性的芦苇颗粒对 Cu^{2+} 的吸附容量受粒径大小的影响, 且随粒径减小, 吸附容量增加。60 目芦苇颗粒的 Cu^{2+} 吸附容量达 82.902 mg/g。 (2) 柠檬酸改性芦苇颗粒对 59.038 mg/L 的 Cu^{2+} 废水处理时最合理的反应时间为 120 min, 吸附容量为 82.902 mg/g。 (3) 柠檬酸改性芦苇颗粒对 64.437 1 mg/L 的 Cu^{2+} 废水的最佳吸附温度为 25 ℃, 吸附容量为 41.436 mg/g。 (4) 柠檬酸改性芦苇颗粒对 59.038 mg/L 的 Cu^{2+} 废水处理时最佳吸附的 pH 值为 5.54, 吸附容量为 82.902 mg/g。

综上所述, 60 目改性芦苇颗粒在温度 25 ℃、pH 值 = 5.54, 反应时间为 120 min 时处理重金属污水效果最佳, 吸附容量达 82.902 mg/g。试验结果说明该吸附剂作为低浓度废水处理剂的吸附效果是不错的, 可以继续研究这种吸附剂在工业污水现实处理中的应用, 以尽快实现该吸附剂的工业应用。

参考文献:

- [1] 雷川华, 吴运卿. 我国水资源现状、问题与对策研究[J]. 节水灌溉, 2007(4): 41–43.
- [2] 李好样. 水污染的危害与防治措施[J]. 应用化工, 2014(4):

729–731, 742.

- [3] 刘瑞聆. 从水污染的分类看水污染防治法的调整范围[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 7–9.
- [4] 王 韬, 李鑫钢, 杜启云. 含重金属离子废水治理技术的研究进展[J]. 化工环保, 2008, 28(4): 323–326.
- [5] 张 莹, 张教强, 杨满红, 等. 纤维素基离子吸附材料的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(1): 70–75.
- [6] 彭望明. 纤维素磺原酸酯对水中 Ni^{2+} 离子的吸附研究[J]. 江汉大学学报: 自然科学版, 2009, 37(4): 29–32.
- [7] 柯 敏, 杨敏敏, 陈远霞, 等. 蔗渣纤维磺原酸酯的制备及应用研究[J]. 化学技术与开发, 2006, 35(5): 1–4.
- [8] 陈中兰. MBM 新型整合纤维素富集原子吸收测定痕量铅、镉、铜和镍[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(5): 90–94.
- [9] 林松柏, 欧阳娜, 柯爱茹, 等. 接枝改性羧甲基纤维素对铜离子的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(5): 442–450.
- [10] 马 前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10–14.
- [11] 王 璐, 王 丹, 商士斌, 等. 纤维素基重金属离子吸附材料研究进展[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(1): 49–54.
- [12] Aroua M K, Zuki F M, Sulaiman N M. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer – enhanced ultrafiltration[J]. J Hazard Mater, 2007, 147: 752–758.
- [13] Ferella F, Prisciandaro M, De Michelis I, et al. Removal of heavy metals by surfactant – enhanced ultrafiltration from wastewaters[J]. Desalination, 2007, 207(1/2/3): 125–133.
- [14] Zaki M M, Nirdosh I, Sedahmed G H. Mass transfer characteristics of reciprocating screen stack electrochemical reactor in relation to heavy metal removal from dilute solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 126(2/3): 67–77.
- [15] Chen S Y, Wei S. Preparation of amidoximated bacterial cellulose and its adsorption mechanism for Cu^{2+} and Pb^{2+} [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(1): 8–15.
- [16] O'Connell D W, Aszalos B, Birkinshaw C A. A study of the mechanisms of divalent copper binding to a modified cellulose adsorbent [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(5): 2496–2503.
- [17] 张 维. 柠檬酸与纤维素反应程度的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2009: 6–10.
- [18] Bystrzejewski M, Pyrzyńska K. Kinetics of copper ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes and carbon – encapsulated magnetic nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 377(1/2/3): 402–408.
- [19] Li Y, Xia B, Zhao Q, et al. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(3): 404–411.
- [20] Tong K S, Kassim M J, Azraa A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 145–153.
- [21] Jeon C. Removal of copper ion using rice hulls[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(3): 517–520.
- [22] Senthilkumar P, Ramalingam S, Sathyaselvabala V, et al. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell[J]. Desalination, 2011, 266(1/2/3): 63–71.