

文章编号: 1673-9868(2009)11-0087-05

改性玉米秸秆吸附处理含 Cu 废水^①

蒋小丽¹, 李杰霞¹, 杨志敏^{1,2}, 陈玉成^{1,2}

1. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境重点实验室, 重庆 400716

摘要: 以玉米秸秆为原料, 采用微波加热-氯化锌活化法进行改性, 探讨了吸附剂投加量、pH 值、温度等因素对废水中 Cu 去除率的影响. 结果表明, 吸附剂对模拟废水中 Cu 的最高去除率可达 90% 以上; 当 pH 值在 5.0~6.0 间、温度为 30~35 °C、吸附剂投加量为 20 g/L, 吸附时间为 60 min 时达最佳去除效果; 等温吸附曲线可用 Langmuir、Temkin 和 Freundlich 模型拟合, 前二者拟合较好.

关键词: 玉米秸秆; 改性; 铜; 吸附

中图分类号: X703

文献标识码: A

秸秆是农业生产的主要废弃物之一, 近年来人们开始逐渐拓宽秸秆的资源化途径, 其中将其用于环境污染治理, 实现“以废治废”是一种非常具有前景的措施^[1]. 玉米是一种生物量高而经济系数低的农作物之一, 其秸秆排放量大, 资源化效率低, 因而造成了严重的资源浪费和环境污染. 据统计, 我国玉米秸秆年产量高达 2×10^8 t, 其中约有 42.2% 被闲置浪费或就地焚烧^[2-3]. 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原料, 如硅藻土^[4]、花生壳^[5-6]、烟秆^[7]、藻类^[8]、腐殖酸^[9]等.

本文探讨了以改性玉米秸秆处理含铜废水的主要影响因素及最佳吸附参数等, 旨在为开辟玉米秸秆资源化和含 Cu 废水处理的新途径, 也为日后研究处理猪场废水中 Cu 的去除提供依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

玉米秸秆购自普通农户, 经洗净、烘干、粉碎, 过 20 目筛备用; 含 Cu 模拟废水由硫酸铜(CP)配制而成, 得 466.05 mg/L 含 Cu 储备液 1 000 mL, 于 4~6 °C 冰箱保存. 吸取一定体积的储备液用去离子水稀释并向其中溶入一定量的葡萄糖, 即得含 Cu 模拟废水. 水样 pH 值采用滴加 0.10 mol/L H_2SO_4 和 0.10 mol/L NaOH 调节, 现配现用.

1.2 改性秸秆的制备

将玉米秸秆粉用质量分数为 50% 的改性剂溶液浸渍 24 h, 浸渍比(秸秆粉与改性剂溶液的质量比)为 1:2, 微波选择 640 W 功率加热活化 4 min, 再分别用质量分数为 1% 的盐酸和去离子水冲洗至 pH 接近于

① 收稿日期: 2009-03-06

基金项目: 重庆市科技攻关重点项目(CSTC2009AB7027).

作者简介: 蒋小丽(1985-), 女, 四川遂宁人, 硕士研究生, 主要从事水污染控制的研究.

通讯作者: 陈玉成, 教授.

7, 烘干, 研磨, 过 60 目筛, 再分别用 10% HCl, 10% NaOH 浸泡 48 h, 洗至中性后, 在 50 °C 下烘干, 装入磨口瓶, 然后放入干燥箱中备用. 测得其表观密度为 0.28 g/mL, 亚甲基蓝脱色力为 98 mL/g, 碘吸附值为 718.90 mg/g.

1.3 吸附试验

准确称取一定量的吸附剂于 100 mL 离心管中, 移入 50 mL 一定浓度的模拟含 Cu 废水, 调节 pH 值, 于恒温振荡箱中在设定温度下振荡(197 r/min)一定时间后, 取出离心, 过滤后测定溶液中 Cu 的浓度. 分别考察温度、时间、pH 值、吸附剂投加量、初始浓度对改性秸秆吸附单一体系中 Cu 的影响.

1.4 分析测试

Cu 浓度采用原子吸收分光光度计测定.

吸附容量和去除率采用下式计算:

$$q = (C_0 - C_1)V/M \quad (1)$$

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

(1)和(2)式中, q 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; C_0 和 C_1 分别代表 Cu 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 结果与讨论

2.1 改性玉米秸秆对 Cu 的吸附动力学特征

采用 Cu 初始浓度为 93.21 mg/L, pH 值为 6 的废水, 在吸附剂用量为 10 g/L, 温度为 25 °C, 振荡时间为 5~1440 min, 考察时间对 Cu 去除率的影响(图 1). 可以看出, 开始阶段, Cu 去除率随着吸附时间增加而迅速增大, 当吸附时间超过 60 min 后, 由于吸附剂表面吸附趋于饱和, 去除率增幅逐渐减小. 有研究认为, 吸附剂对于溶液中重金属离子的吸附大致可分为 3 个阶段: 初始阶段, 吸附与固液界面的形成密切相关, 以表面离子吸附为主; 后期阶段, 吸附与固液界面中发生的离子交换有关, 以层间离子交换吸附为主; 中期阶段是初始阶段和后期阶段的一个过渡阶段, 即表现为经不同的吸附时间后, 吸附过程遵循不同的规律^[10].

第 60, 120, 240, 1440 min 时 Cu 去除率分别为 84.29%, 85.01%, 85.50%, 86.81%, 可见 60 min 后 Cu 去除率达到 84% 以上且其后去除率基本保持不变, 可认为吸附剂对 Cu 的吸附 60 min 即达到平衡, 此时的平衡吸附量为 7.86 mg/g.

2.2 改性玉米秸秆投加量对吸附性能的影响

采用 Cu 初始浓度为 93.21 mg/L, pH 值为 6 的废水, 在振荡时间为 60 min, 温度为 25 °C, 吸附剂投加量为 2~100 g/L 条件下, 考察吸附剂投加量对 Cu 去除率的影响(图 2). 可以看出, 吸附剂投加量较低时对 Cu 的去除率也偏低, 随着投加量的增加去除率逐渐增加, 当投加量达到 20 g/L 时 Cu 去除率达到 88.70%, 单位吸附量为 4.14 mg/g, 此后增加吸附剂投加量 Cu 去除率增幅放缓, 即单位质量吸附量降低. 从经济的角度出发, 吸附剂的适宜用量为 20 g/L.

2.3 pH 值对吸附性能的影响

Cu 初始浓度为 93.21 mg/L, 温度为 25 °C, 改性玉米秸秆用量为 20 g/L, 吸附时间 60 min 等条件下, 考察不同 pH 值对 Cu 去除率的影响(图 3). 可以看出, 酸度较低时 Cu 去除率受到的影响较大, pH 为 6 时去除率为 93.10%, 当 pH > 6 后 Cu 去除率还有明显增加, 这是由于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 Cu 的吸附, 又便随着 Cu(OH)₂ 的生成. 但当 pH 过高

时溶液呈胶体状态不易固液分离, 且不利于吸附剂的循环使用, 综合考虑各种因素, 吸附剂对 Cu 吸附的最佳 pH 值为 5~6.

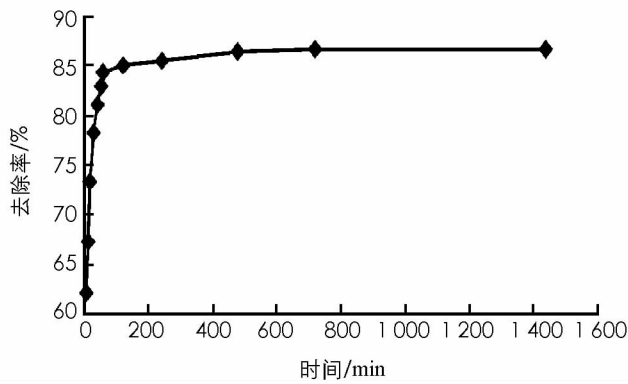


图 1 改性玉米秸秆对 Cu 的吸附动力学曲线

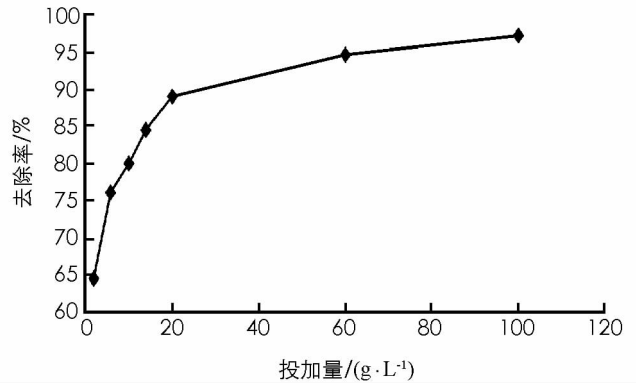


图 2 改性玉米秸秆投加量对吸附性能的影响

2.4 温度对吸附性能的影响

Cu 初始浓度为 93.21 mg/L, pH 为 5~6, 振荡时间为 60 min, 吸附剂投加量为 20 g/L 条件下, 考察温度对 Cu 去除率的影响(图 4). 可以看出, 当温度低于 25 °C 时, Cu 去除率偏低, 随着温度的升高, 在 25~30 °C 之间 Cu 去除率增加较快, 在 30~35 °C 时去除率达到最大值 85.6%, 此后继续升高温度 Cu 去除率逐渐减小, 最后趋于平稳. 出现这种现象的原因可能有以下几个方面: 一是初始阶段物理吸附起主要作用, 离子之间碰撞频率较低; 二是随着温度的升高离子间碰撞作用加强, 同时固液界面的变化使得交换吸附易于进行, 此时离子交换吸附占主要作用; 三是随着温度继续升高, 固-液界面受到破坏, 物理吸附和有机吸附减弱, 离子挣脱吸附的能力也增强. 因此, 综合考虑去除率和能耗, 选择 30~35 °C 为最佳吸附温度.

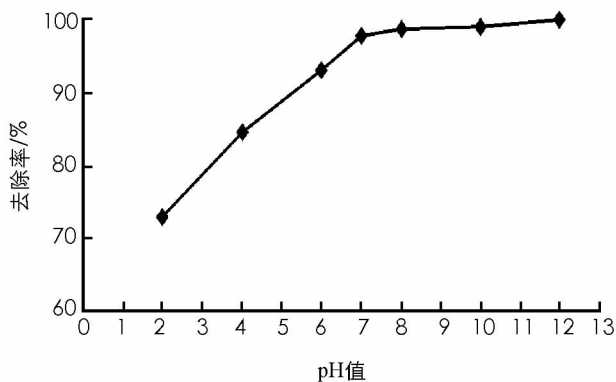


图 3 pH 对吸附性能的影响

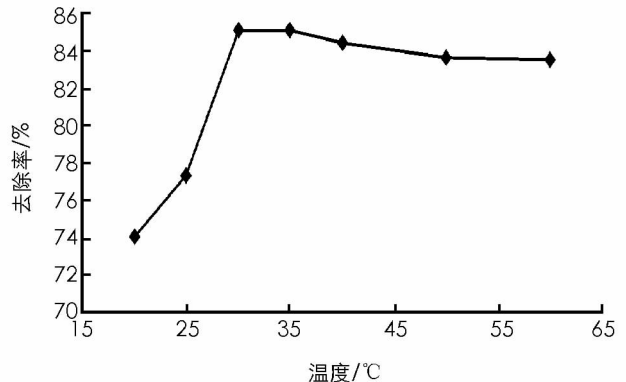


图 4 温度对吸附性能的影响

2.5 初始浓度对吸附性能的影响

在 pH 为 5~6, 温度为 30~35 °C, 振荡时间为 60 min, 吸附剂投加量为 20 g/L 的条件下, 考察不同初始浓度对吸附性能的影响(表 1). 对于不同初始浓度的模拟含 Cu 废水, 随着初始浓度的增加, Cu 去除率逐渐降低. 从《污水排放综合标准》GB8978-1998 来看, 对于初始浓度 ≥ 50 mg/L 的含 Cu 废水, 经吸附剂吸附后平衡浓度高于三级标准 (2.0 mg/L), 不能直接排入水域, 还必须进行二级处理达标后排放. 但是对于初始浓度小于等于 150 mg/L 的含 Cu 废水, 经吸附剂吸附处理后虽然不能达标排放, 但是去除率达到 80%, 能够起到很好的预处理作用, 可以作为高浓度含 Cu 废水的预处理工艺.

表 1 废水中不同初始浓度 Cu 去除效果

初始浓度/(mg·L ⁻¹)	吸附率/%	平衡浓度/(mg·L ⁻¹)	吸附量/(mg·g ⁻¹)
46.60	92.34	3.57	2.15
93.21	86.79	12.31	4.05
150.82	80.38	29.59	6.06
196.42	69.76	59.4	6.85
243.03	61.58	93.36	7.48

2.6 吸附剂对 Cu 的等温吸附特征

在 pH 为 5~6, 温度为 30~35 °C, 振荡时间为 60 min, 吸附剂投加量为 20 g/L 的条件下对 Cu 初始浓度小于 250 mg/L 的废水进行等温吸附, 分别采用 Langmuir、Freundlich、Temkin 等温方程式对吸附平衡数据进行拟合(表 2)。

表 2 吸附剂对 Cu 的等温吸附方程拟合参数

Langmuir			Freundlich			Temkin		
$1/Q = 1/(k \cdot Q_m) \cdot 1/C + 1/Q_m$			$\lg Q = \lg k + (\lg C)/n$			$Q = a \log k + a \log C$		
$1/Q = 1.127 1/C + 0.129$			$\lg Q = 0.385 5 \lg C + 0.156 4$			$Q = 1.160 1 \log C + 0.014 2$		
k	Q_m	r	k	n	R	k	a	r
0.114	7.75	0.997**	1.434	2.594	0.983**	1.008	1.160 1	0.997**

注: C 为平衡液的抗生素浓度(mg/L); Q 为吸附容量(mg/g); Q_m 为饱和吸附量(mg/g); k 为与吸附结合能相关的常数; n, a 为常数。

从表 2 相关系数可知, Langmuir、Freundlich、Temkin 方程对吸附剂吸附含 Cu 废水等温吸附特征的拟合都比较好。其中 Langmuir 方程和 Temkin 方程相对 Freundlich 方程拟合较好, 但相关系数都达到了极显著水平。由 Langmuir 方程求得吸附剂对 Cu 的最大吸附容量为 7.75 mg/g。

3 结 论

吸附时间为 60 min、吸附剂投加量为 20 g/L、pH5~6、温度为 30~35 °C 时, 吸附剂对含 Cu 浓度为 93.21 mg/L 的废水有较好的吸附效果。

上述条件下对于初始浓度 ≥ 50 mg/L 的含 Cu 废水, 必须进行二级处理达标后排放; 对于初始浓度 ≤ 150 mg/L 的含 Cu 废水, 能够起到很好的预处理作用, 可以作为高浓度含 Cu 废水的预处理工艺。

Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程对吸附剂吸附含 Cu 废水等温吸附特征的拟合都比较好, Langmuir 和 Temkin 方程最佳, 其次是 Freundlich 方程。

参考文献:

- [1] 陈玉成, 胡必琴. 玉米芯粉吸附法处理含汞废水的研究 [J]. 重庆环境科学, 1997, 19(3): 39-43.
- [2] Li J J. The Evaluation of Available Biomass in China [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1998, 17-18.
- [3] 王 宇, 高宝玉, 岳文文, 等. 改性玉米秸秆对水溶液中硝酸根的吸附动力学研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1458-1462.
- [4] 赵黔榕, 刘应隆, 李璧玉, 等. 改性硅藻土对 Cu(II) 吸附性能的研究 [J]. 云南师范大学学报, 2000, 20(6): 55-57.
- [5] 黄 翔, 宗 浩, 陈文祥, 等. 花生壳对水溶液中铜离子的吸附特性 [J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2007, 30(3): 380-383.
- [6] SAYAN E. Ultrasound-Assisted Preparation of Activated Carbon from Alkaline Impregnated Hazelnut Shell; An Opti-

- mization Study on Removal of Cu^{2+} from Aqueous Solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 115: 213 – 218.
- [7] 高建培, 黄 斌, 张利波. 微波加热烟杆制备活性炭处理含铜废水 [J]. *工业加热*, 2007, 36(3): 3 – 6.
- [8] 吴能表, 付启昌, 龙 云, 等. 不同小球藻对工业废水中金属离子吸附能力比较 [J]. *西南农业大学学报(自然科学版)*, 2005, 27(1): 111 – 113.
- [9] 李光林, 魏世强. 腐殖酸对铜的吸附与解吸特征 [J]. *生态环境*, 2003, 12(1): 4 – 7.
- [10] 罗成玉, 司友斌, 刘小红, 等. 改性膨润土对废水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 去除效果的研究 [J]. *安徽农业大学学报*, 2007, 34(1): 34 – 39.

Treatment of Wastewater Containing Copper with Modified Corn Stalk

JIANG Xiao-li¹, LI Jie-xia¹, YANG Zhi-min^{1,2}, CHEN Yu-cheng^{1,2}

1. *School of Resources & Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China;*

2. *Chongqing Key Lab of Agricultural Resources & Environment, Chongqing 400716, China*

Abstract: Adsorption of Cu from wastewater onto modified corn stalk impregnated with zinc chloride by microwave heating was investigated. The adsorption was studied by considering the effects of various parameters on the removal rate of Cu, such as pH, the dosage of adsorbent and temperature. The results showed that the modified adsorbent used in this study was efficient, with a removal ratio of Cu up to 90% or more. Optimum results of Cu removal were obtained with a pH of 5.0~6.0, at 30~35 °C and with an adsorbent dosage of 20 g/L and an adsorption time of 60 min. The Langmuir, Temkin and Freundlich equations can describe the absorption characteristics of Cu, the Langmuir and Temkin equations being better.

Key words: corn stalk; modification; copper; adsorption

责任编辑 陈绍兰