

改性玉米芯在污水处理中的应用研究进展

贾启华 时雅滨* 许晓娟 孙 丽

(北京交通大学海滨学院化学工程系, 沧州 061100)

摘 要 国内外学者研究发现,作为农业废弃物的玉米芯是制备吸附剂的理想材料,对各类污染物有较好的吸附作用,并具有独特的优势。对玉米芯的改性方法进行了归纳,并总结了玉米芯对重金属、放射性元素、无机氮、无染料和有机污染物的吸附特性,明确了玉米芯在污水处理中的应用价值,最后指出了目前研究中存在的问题以及发展趋势。

关键词 玉米芯,改性,吸附,水处理

中图分类号 X712;X592;TK223.5

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0034-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.008

Research progress on application of modified corncob in wastewater treatment

Jia Qihua Shi Yabin Xu Xiaojuan Sun Li

(Department of Chemical Engineering, Beijing Jiaotong University Haibin College, Cangzhou 061100)

Abstract The domestic and foreign scholars studied and found that the corncob as agricultural waste was the ideal material for adsorbent, which had good adsorption effects on kinds of pollutants, and had unique advantages. The modification methods of corncob were summarized. The adsorption properties of corncob for treatment of heavy metals, radioactive element, inorganic nitrogen, dyes and organic pollutants were concluded. The application value of corncob in wastewater treatment was proposed. In addition, the problems and development trend of the research on corncob adsorbents at present were pointed out.

Key words corncob, modification, adsorption, water treatment

我国玉米种植面积居世界第二,副产物玉米芯的年产量高达 4000 余万吨^[1]。然而,目前大量玉米芯未被合理利用,被通过焚烧的方式处理,造成生物资源的浪费,同时也带来严重的环境污染。经研究,玉米芯具有孔隙率高、比表面积大的结构特点,同时含有大量羧基、氨基和羟基等活泼基团,使之具备优良的生物吸附能力。因此,将玉米芯作为吸附剂用于去除水体污染物是一种经济可行的方式,既提高了玉米芯的合理利用率,又开辟了新的污水处理模式,具有广阔的发展前景。

1 玉米芯的改性

玉米芯吸附剂的制备主要依靠物理和化学改性。普通玉米芯经过适当的改性之后,吸附能力会大幅度提高^[2-3];一方面,在改性试剂作用下玉米芯

中部分纤维素等有机组织发生分解,表面结构被破坏,使内部结构变得更加疏松、多孔、粗糙,吸附面积增大^[4];另一方面,通过复杂的化学反应,玉米芯中更多的活性基团暴露出来或引入了新的活性基团,使得玉米芯表面活性吸附点位增加,加强离子间的交换、螯合、交联能力^[5]。目前国内外研究中主要涉及改性方法包括酸改性、碱改性、接枝改性和碳化改性等。

1.1 酸改性

Leyva-Ramos 等^[6]研究表明,普通玉米芯经 1.0 mol/L 柠檬酸改性后,羧基和羟基点位较改性前分别增加了 7.3 倍和 1.8 倍,吸附量增加了 26.5 倍。陈良霞等^[7]采用酒石酸对玉米芯进行改性,结果表明,酸改性玉米芯对溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率较普通玉米芯分别增加了 43% 和 29%。

基金项目:河北省重点研发计划项目(18273622);沧州市重点研发计划指导项目(172303003);沧州市重点研发计划指导项目(183303001);北京交通大学海滨学院教学研究与改革项目(HBJY19012)

作者简介:贾启华(1985-)女,硕士,讲师,主要研究方向为环境材料。

联系人:时雅滨,男,讲师,主要研究方向为水污染控制。

1.2 碱改性

Muhammad 等^[8]研究表明,NaOH 改性玉米芯对于不同重金属离子的吸附量较改性前增大了 10%~100%。Tan 等^[9]研究表明,玉米芯经碱处理后,对溶液中 Pb²⁺ 的吸附能力从 0.0783mmol/g 增加到 0.2095mmol/g(约 43.4mg/g)。

1.3 接枝改性

接枝改性是将单体上的活性基团通过化学反应接枝共聚到玉米芯大分子链上。林海等^[10]以甲基丙烯酸为单体,将活性基团羧基成功接枝到玉米芯大分链上,使玉米芯对水中 Cd²⁺ 的吸附量提高了近 4 倍。宋肄业等^[11]采用丙烯酰胺与甲基丙烯酸的混合单体对玉米芯进行接枝改性,使玉米芯对溶液中 Cr³⁺ 的吸附性能明显提高,且改性后玉米芯具有良好的热稳定性。

1.4 碳化

生物炭通常是在限氧或无氧、高温条件下进行热处理得到的富碳物质。张扬等^[12]采用限氧热解法制备了玉米芯生物炭,发现其对氨氮的吸附能力比普通玉米芯显著提升。赵研等^[13]将玉米芯生物炭通过微波改性,发现其对水中 Zn²⁺ 的去除率达到 97% 以上。据分析,玉米芯活性炭单位体积上的孔隙比未处理玉米芯更丰富,孔隙间距更为紧密,比表面积更大^[14]。

1.5 其他改性方法

近些年,不断有专家学者将不同的改性方法有机结合,或引入新的改性技术,进一步提高了玉米芯的吸附性能。陈佼等^[15]采用“盐酸+超声波”的方法对玉米芯生物炭进行改性,结果表明,改性玉米芯生物炭的比表面积和酸性含氧官能团含量较改性前分别提高了 7.5 和 18.2 倍。Khan 等^[16]采用先 H₂SO₄ 酸化后低温(150℃)碳化的改性方法对玉米芯进行改性,发现其对溶液中 Cu²⁺ 的吸附量高达 26mg/g。王旭峰等^[17]研究表明,玉米芯生物炭经过 KMnO₄ 改性后,对溶液中氨氮的最大吸附量是改性前的 5.64 倍。Deng 等^[18]研究表明,对于低浓度(<10mg/L)的 Zn²⁺ 溶液,微波-NaCl 二次改性玉米芯去除率可以达到 90%。Saputro 等^[19]采用玉米芯生物炭和水葫芦协同吸附的方法,对溶液中 Pb²⁺ 的去除率可达到 90.33%。

2 对水体污染物的吸附能力

2.1 重金属

重金属离子通过各种工业活动,如采矿、冶炼、

电镀和制革等生产过程进入水体,由于重金属离子具有毒性大、不易生物降解和富集积累性,会对生态环境和人体健康构成极大威胁^[20-21]。大量研究发现,改性玉米芯可有效吸附多种重金属离子,吸附情况如表 1 所示。

表 1 改性玉米芯对几种重金属的吸附情况

离子种类	改性方法	吸附条件			吸附率/ 平衡吸附量	文献
		pH	温度/ ℃	时间/ min		
Cd ²⁺	甲基丙烯酸接枝	7	30	360	28.00mg/g	[10]
Cr ⁶⁺	H ₃ PO ₃ +碳化	1	25	45	98.05%	[22]
Cu ²⁺	KOH	7	25	60	99.62%	[23]
Zn ²⁺	微波+NaCl	6	30	30	90.00%	[18]
Pb ²⁺	柠檬酸	7	35	120	35.24mg/g	[24]

由表 1 可知,玉米芯经过改性之后能够高效、快速地去除了水中的重金属离子,吸附率均在 80% 以上,且吸附条件不苛刻。玉米芯吸附剂对重金属良好的吸附能力使其有望在工业废水处理、实验室废水处理和矿山废水处理等诸多领域中得到应用。

2.2 放射性元素

随着核能源和核工业的不断发展,核燃料铀的需求量不断加大,如何处理具有放射性和化学毒性含铀废水的问题引起人们的重视^[25]。李小燕等^[26]通过微波-KMnO₄ 改性玉米芯对溶液中的 U(VI) 进行吸附实验,结果表明,温度升高有利于改性玉米芯对 U(VI) 的吸附,吸附时间为 90min 时,吸附量可以达到 0.50mg/g。该成果为放射性污水的治理提供了理论参考。

2.3 无机氮

李廷梅等^[27]采用磷酸+碳化的方法对玉米芯进行改性,结果表明,改性玉米芯对河水中的 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的去除率分别为 12.31%、21.38% 和 100%,最大吸附量为 3.97mg/g。武丽君等^[28]研究表明,在 400℃ 下制备的玉米芯生物炭对 NH₄⁺-N 的吸附能力较强,平衡吸附量为 4.09mg/g;而在 600℃ 下制备的玉米芯生物炭对 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的吸附能力较强,平衡吸附量分别为 0.63mg/g 和 0.35mg/g。以上实验对治理河道污染具有一定的指导意义。

2.4 染料

印染工业每年产生大量含有生物毒性高、稳定性强的苯胺类和偶氮类有机物的有色染料废水^[29],不仅会破坏水体生态系统,而且降低水体透光

性^[30]。2007 年吴春等^[31]首次使用玉米芯生物炭对次甲基蓝、碱性品红和甲基橙 3 种染料废水进行吸附实验,发现吸附率均达到 95% 以上。许茂东等^[32]研究发现,氨水改性玉米芯对 K-2BP 染料的最大吸附量可达 22.936mg/g。王俊敏等^[33]采用 ZnCl_2 + 碳化的方法对玉米芯改性,结果表明,其对甲基橙的去除率高达 99.99%。以上实验结果说明,玉米芯对染料具有良好的吸附性能。

2.5 有机物

马锋锋等^[34]研究了玉米芯生物炭对对硝基苯酚(PNP)的吸附特性,结果表明,在 600℃ 下制备的活性炭对低浓度($<100\text{mg/L}$)的 PNP 溶液吸附能力较强;而在 400℃ 下制备的玉米芯生物炭对高浓度(100~600mg/L)的 PNP 溶液吸附能力较强,最大吸附量达到 43.728mg/g。禹明洋等^[35]研究表明,高锰酸钾改性玉米芯能够有效吸附二苯胺,且在 pH=2~4 范围内吸附效果最好。朱江等^[36]研究表明, ZnCl_2 改性玉米芯生物炭对甲苯的吸附量可高达 485mg/g。

3 结语与展望

目前,玉米芯在废水处理研究领域的研究主要集中在以下几个方面:(1)玉米芯对污染物的吸附特性研究;(2)改性及吸附条件的优化研究;(3)吸附机理的探索。虽已取得不少成果,但对一些关键问题仍没有涉及或不够深入,今后应重视以下几个方面的工作:

(1)加强吸附机理的研究,深入研究玉米芯与离子之间发生相互作用的表面化学过程、质量作用规律、物质平衡规律等多种微观和宏观的作用机制。

(2)溶液中杂质离子的存在会影响玉米芯吸附选择性,因此需加强提高玉米芯吸附专一性的研究。

(3)加强吸附后处理研究,包括玉米芯吸附剂的再生及污染物的分离回收。

(4)开展玉米芯吸附剂在废气处理、固废处理等领域的应用研究,例如醛类、多环芳烃和 PM_{2.5} 的去除等,拓宽玉米芯的应用范围。

(5)若大规模应用于生产,大量改性化学试剂的使用会将带来新的环境问题,应寻找环保改性试剂,实现绿色工艺。

(6)以短流程、低成本、高效率为目标,开展玉米芯废水处理系统和反应器(如吸附柱和流化床等)方面的研究,为玉米芯的工业化应用提供理论基础。

参考文献

- [1] 王红彦,张轩铭,王道龙,等.中国玉米芯资源量估算及其开发利用[J].中国农业资源与区划,2016,(37):2-7.
- [2] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Effect of pretreatments of three wasteresidues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption[J]. Bioresource Technology, 2002(85):119-124.
- [3] Leyva-Ramos R, Bernal-Jacome L A, Acosta-Rodriguez I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob[J]. Separation and Purification Technology, 2005(45):41-49.
- [4] 陈钰,龚正君,杨顺生,等.改性玉米秸秆吸附 Cu^{2+} 的动力学和热力学[J].环境工程学报,2013,7(2):523-529.
- [5] Marshall W E, Chatters A Z, Wartelle L H, et al. Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger[J]. Industrial Crops and Products, 2001(14):191-199.
- [6] Leyva-Ramos R, Landin-Rodriguez L E, Leyva-Ramos S, et al. Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,(180):113-120.
- [7] 陈良霞,陶红,宋晓峰,等.改性玉米芯吸附水中重金属离子的实验研究[J].资源与水工程学报,2013,(24):180-184.
- [8] Muhammad Mahmood-ul-Hassan, Vishandas Suthor, Ejaz Rafique, et al. Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015,187(2):19-24.
- [9] Tan G, Yuan H, Liu Y, et al. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,174(1-3):740-745.
- [10] 林海,徐锦模,董颖博.甲基丙烯酸接枝改性玉米芯对 Cd^{2+} 的吸附及机理[J].化工学报,2015,(66):4509-4519.
- [11] 宋肄业,宋艳.接枝改性玉米芯的制备及性能研究[J].化工新型材料,2014,(42):64-66.
- [12] 张扬,李子富,张琳,等.改性玉米芯生物炭对氨氮的吸附特性[J].化工学报,2014,(65):960-966.
- [13] 赵研,郎朗,姜彬慧,等.玉米芯基活性炭吸附去除水中重金属的实验及机理研究[J].东北大学学报(自然科学版),2018,(39):441-446.
- [14] Huang K, Xiu Y F, Zhu H M. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by chemically modified mangosteen pericarp[J]. Desalination and Water Treatment, 2014,52(37/38/39):7108-7116.
- [15] 陈佼,张建强,陆一新,等.玉米芯生物炭对含盐污水中氨氮的吸附特性[J].安全与环境学报,2017,(17):1088-1093.
- [16] Khan M N, Wahab M F. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,141(1):237-244.
- [17] 王旭峰,郑立安,刘毛,等.改性玉米芯生物炭对废水中铜和氨氮的吸附[J].工业水处理,2017,(37):134-135.

- [18] Deng S, Jiang B H, Liu R H. Adsorption of Zn^{2+} from water by modified corncob[J]. *Advances in Environmental Protection*, 2013, (3): 138-143.
- [19] Saputro T S, Masykuri M, Mahardiani L. The synthesis of corncobs (zea mays) active charcoal and water hyacinth (eichornia crassipes) adsorbent to adsorb $\text{Pb}(\text{II})$ with its analysis using solid-phase spectrophotometry (sps)[J]. *Materials Science and Engineering*, 2018, (333): 1-6.
- [20] Ahmed Ali Mosa, Ayman El-Ghamry, Peter Trüby. Chemically modified crop residues as a low-cost technique for the removal of heavy metal ions from wastewater[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 217(1-4): 637-647.
- [21] Celik A, Demirbas A. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes[J]. *Energy Sources*, 2005, 27(12): 1167-1177.
- [22] 高佩, 李红艳, 张峰, 等. 玉米芯活性炭的制备及对水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除[J]. *工业水处理*, 2018, (38): 44-48.
- [23] 陈惠雨, 严素定, 揭武, 等. 改性玉米芯对含铜废水的吸附特性[J]. *工业用水与废水*, 2013, (44): 54-57.
- [24] 翟继武, 林杨, 潮洛濛, 等. 改性玉米芯的制备及其对 Pb^{2+} 吸附性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2017, (39): 42-46.
- [25] Zou W H, Zhao L, Han R P. Removal of uranium(VI) by fixed bed ion-exchange column using natural zeolite coated with manganese oxide[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, 17(4): 585-593.
- [26] 李小燕, 刘义保, 花明, 等. 改性玉米芯吸附溶液中 $\text{U}(\text{VI})$ 的热力学特征[J]. *中国有色金属学报*, 2013, (23): 1168-1172.
- [27] 李廷梅, 于鲁冀, 叶露阳, 等. 改性玉米芯表面特征及其对氨氮的吸附作用研究[J]. *环境工程*, 2018, (36): 42-46.
- [28] 武丽君, 王朝旭, 张峰, 等. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(1): 74-81.
- [29] Holkar C R, Jadhav A J, Pinjari D V, et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, (182): 351-366.
- [30] 史会剑, 朱大伟, 胡欣欣, 等. 印染废水处理技术研究进展探析[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(2): 74-76+80.
- [31] 吴春, 高彦杰, 刘宁. 玉米芯吸附处理工业废水中染料的方法研究[J]. *食品科学*, 2007, (28): 188-190.
- [32] 许茂东, 范锦伟, 吴之传. 改性玉米芯对 K-2BP 染料的吸附性能及动力学研究[J]. *生态与农村环境学报*, 2016, 32(6): 992-996.
- [33] 王俊敏, 冯涛, 胡焱弟, 等. 玉米芯粉对中性红的吸附脱色研究[J]. *化学通报*, 2016, 79(10): 981-985.
- [34] 马锋锋, 赵保卫. 不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用[J]. *环境科学*, 2017, 38(2): 837-843.
- [35] 禹明洋, 杜灵生, 郭越峰, 等. 改性玉米芯对二苯胺的生物吸附研究[J]. *生物化工*, 2018, 4(4): 23-25.
- [36] 朱江, 李永红, 徐磊, 等. 玉米芯基活性炭对甲苯吸附及再生性能的研究[C]. 第十一届全国环境催化与环境材料学术会议论(沈阳), 2018.

收稿日期: 2019-03-22

修回日期: 2020-04-21

(上接第33页)

- [22] Smecellato P C, Rogério A D, Biaggio S R, et al. Alternative route for LiFePO_4 synthesis: carbothermal reduction combined with microwave-assisted solid-state reaction[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 86: 209-214.
- [23] Zhang Y, Feng H, Wu X B, et al. One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO_4 [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(11): 3206-3210.
- [24] Martins R, Gonçalves R, Costa C M, et al. Mild hydrothermal synthesis and crystal morphology control of LiFePO_4 by lithium nitrate[J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2017, 11: 82-87.
- [25] Zhang Y, Huo Q, Du P, et al. Advances in new cathode material LiFePO_4 for lithium-ion batteries[J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(13-14): 1315-1326.
- [26] Xia J, Zhu F, Wang G, et al. Synthesis of LiFePO_4/C using ionic liquid as carbon source for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2017, 308: 133-138.
- [27] Kim J K, Kim D S, Lim D H, et al. Effect of carbon coating methods on structural characteristics and electrochemical properties of carbon-coated lithium iron phosphate[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262(9): 25-29.
- [28] Jiang S, Wang Y. Synthesis and characterization of vanadium-doped LiFePO_4/C electrode with excellent rate capability for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 335: 97-102.
- [29] Xia Y, Yoshio M, Noguchi H. Improved electrochemical performance of LiFePO_4 by increasing its specific surface area[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(1): 240-245.
- [30] Kim D H, Kim J. Synthesis of LiFePO_4 nanoparticles in polyol medium and their electrochemical properties[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(9): A439-A442.
- [31] Satyavani T V S L, Kumar A S, Rao P S V S. Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries review[J]. *Engineering Science & Technology an International Journal*, 2016, 19(1): 178-188.
- [32] Hu Y, Zhang M, Gong F, et al. Synergetic effect of rGO and Ag additives on the electrochemical properties of LiFePO_4 cathodes for lithium ion batteries with highly enhanced performance[J]. *Materials Letters*, 2019, 241: 72-75.
- [33] Saikia Diganta, Deka Juti Rani, Chou Chiehju, et al. Encapsulation of LiFePO_4 nanoparticles into 3D interpenetrating ordered mesoporous carbon as a high-performance cathode for lithium-ion batteries exceeding theoretical capacity[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(2): 1121-1133.
- [34] Park Y J, Kim S M, Jin S, et al. Investigation of the phase transition mechanism in LiFePO_4 cathode using in situ Raman spectroscopy and 2D correlation spectroscopy during initial cycle[J]. *Molecules*, 2019, 24(2): 291.

收稿日期: 2019-03-20

修回日期: 2020-05-10