

棉杆改性处理含铬废水及其吸附模型研究

吕喜凤^{1,3} 秦少伟^{1,2} 田维亮^{1,2} 雷高伟^{1,2} 王芳^{1,2*}

(1.新疆兵团南疆化工资源利用工程实验室,阿拉尔 843300;2.塔里木大学生命科学学院,阿拉尔 843300;3.北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘要 采用农业废弃物棉杆改性处理含铬废水,研究其对废水中 Cr^{6+} 的吸附性能,考察了废液 pH、棉杆用量、吸附时间、温度以及废液浓度等对 Cr^{6+} 去除率的影响。结果表明,将棉杆置于 0.015 mol/L 高锰酸钾溶液中改性 4 h,当废液 pH=1、棉杆用量为 0.3 g、吸附温度为 45℃、吸附时间为 60 min 时,废水中 Cr^{6+} 离子的去除率可达 99.9%,较未改性的棉杆提高了 26.3%。扫描电镜观察发现,改性前后棉杆吸附位点数量明显增加。采用 Lagergren 准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型可准确描述吸附模型,拟合实验数据所得平衡吸附量为 3.08 mg/g,与实验结果相符。这种改性处理含铬废水的方法操作简单、价格低廉,适合于低浓度废水处理,有利于固体废弃物的资源化利用。

关键词 废水处理,六价铬,改性棉杆,吸附模型

Study on treatment and adsorption mechanism of modified cotton stalk for chromium ion in waste water

Lv Xifeng^{1,3} Qin Shaowei^{1,2} Tian Weiliang^{1,2} Lei Gaowei^{1,2} Wang Fang^{1,2}

(1.Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization in South Xinjiang of XPCC, Alar 843300;2.College of Life Sciences.Tarim University,Alar 843300;
3.State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract Chromium-containing wastewater was treated with modified agricultural waste cotton stalk to study the adsorption performance for Cr^{6+} . The effects of pH value, amount of cotton stalk, adsorption time, temperature and concentration of waste liquid on the removal rate of Cr^{6+} were investigated. The results showed that when the pH value of the waste liquid was 1, the amount of cotton stem was 0.3 g, the adsorption temperature was 45℃, the adsorption time was 60 min, The removal rate of Cr^{6+} was up to 99.9%, which was 26.3% higher than that of unmodified cotton. At the same time, the scanning electron microscope scanning showed that the number of adsorption sites increased obviously. The adsorption model can be accurately described by the Lagergren quasi-second-order kinetics model and Langmuir isothermal adsorption model. The equilibrium adsorption capacity was 3.08 mg/g, which was in accordance with the experimental data. The modified chromium-containing wastewater treatment method was simple in operation and low in cost, and was suitable for the treatment of low concentration waste water and was favorable for the utilization of solid wastes.

Key words waste water treatment, Cr^{6+} , modified cotton stalk, adsorbance model

重金属离子对动植物危害极大^[1]。目前,处理重金属废水的方法主要有离子交换法、氧化还原法、膜技术法、化学沉淀法等^[2-3]。近几年来,有学者利用蔗渣、玉米芯、花生壳等农业废弃物处理重金属废水,效率高、成本低、环境友好且操作简单^[4]。

研究发现,高锰酸钾改性活性炭对 Cd^{2+} 和

Zn^{2+} 有强的吸附去除能力^[5]。利用三甲胺对原稻草进行改性, Cr^{6+} 的吸附量比未改性稻草有较大提高^[6]。将 HBP-NH₂ 接枝到棉纤维上,制备的吸附材料对 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 离子具有良好的吸附效果^[7]。花生壳经过化学改性后,对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附效果明显增强^[8-9]。木屑、棉秆等农业废弃物通过改性对某

基金项目:塔里木大学校长基金(TDZKQNZD201501),北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室开放课题(CRE-2015-C-111)

作者简介:吕喜凤(1987-),女,讲师,研究方向为农业废弃物功能材料的开发。

联系人:王芳(1979-),女,副教授,研究方向为功能材料的开发。

些污染物也能取得很好的吸附效果^[10-12]。本研究结合新疆农业生产的特点,以农业废弃物棉杆为原材料,利用高锰酸钾改性棉杆制备生物质吸附剂,可以有效去除废水中的 Cr^{6+} 。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

重铬酸钾、高锰酸钾、氢氧化钠、硫酸、盐酸、二苯基碳酰二肼,均为分析纯。

超声波信号发生器(BILON-1000D);电子天平(TD5002);紫外-可见分光光度计(UV2400);数显鼓风干燥箱(GZX-9140 MBE);日立高新扫描电子显微镜(SEM, SU3500)。

1.2 棉杆改性处理

棉杆取自新疆阿拉尔市九团。棉杆用去离子水洗涤后,在 100°C 烘干 12h, 研碎, 保留 $300\sim 500\mu\text{m}$ 筛余物。称取 10g 筛余物, 置于 0.015mol/L 的高锰酸钾溶液中, 在超声波作用下改性 4h, 产物用去离子水洗涤多次, 过滤至洗涤液无色, 于 100°C 下干燥 6h 即得改性棉杆。 Cr^{6+} 去除率和棉杆对 Cr^{6+} 的吸附量, 计算方法见式(1)和式(2)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_1) \times 0.05}{m} \quad (2)$$

式中, η 为 Cr^{6+} 去除率, %; q 为 Cr^{6+} 吸附量, mg/g ; C_0 为起始溶液中铬质量浓度, mg/L ; C_1 为吸附后溶液中铬质量浓度, mg/L ; m 为棉杆用量, g 。

1.3 Cr^{6+} 标准曲线的绘制

利用二苯基碳酰二肼分光光度法测定溶液中 Cr^{6+} 的浓度。配制一系列不同浓度的 Cr^{6+} 标准溶液: 质量浓度分别为 0.05, 0.26, 0.39, 0.52, 0.65, 0.91, 1.04, 1.17, 1.43, 1.56 mg/L 。将所配溶液分别置于烧杯中, 依次加入 3mL 二苯基碳酰二肼显色剂, 在波长 540nm 条件下依次测出系列溶液的吸光度, 绘制标准曲线 $y = 0.5227x + 0.0066$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9995$ 。

1.4 吸附动力学及热力学研究

1.4.1 Lagergren 准二级动力学模型

利用 Lagergren 准二级动力学公式进行拟合, 计算不同吸附时间下棉杆对 Cr^{6+} 的吸附量, 见式(3)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_a q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中, t 为吸附时间, min ; q_t 为吸附时间 t 时的吸附量, mg/g ; K_a 为 Langmuir 吸附常数; q_e 为吸

附平衡时的吸附量, mg/g (以下同)。

1.4.2 Langmuir 等温吸附模型及 Freundlich 等温吸附模型

利用 Langmuir 吸附模型经验公式[见式(4)]和 Freundlich 吸附等温式[见式(5)]进行线性拟合, 分析温度对 Cr^{6+} 吸附的影响。

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{C_i K_a q_e} + \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_2 C_e^n \quad (5)$$

式中, C_i 为吸附时间 t 时溶液中重金属的质量浓度, mg/L ; K_2 为 Freundlich 常数; C_e 为吸附平衡时溶液中重金属的质量浓度, mg/L ; n 代表吸附剂吸附性能优劣常数。

1.5 SEM 分析

分别取一定量的改性前和改性后棉杆颗粒, 置于干燥箱内, 100°C 条件下烘干 24h, 然后用密封式化验制样粉碎机加工研磨成 $75\sim 120\mu\text{m}$ 的粉末。利用 SEM 观察样品的微观结构变化。

2 结果与讨论

2.1 最佳吸附条件的确定

为了确定改性棉杆处理废水中 Cr^{6+} 时的最佳吸附条件, 考察了不同影响因素, 如废液 pH、废液初始浓度、吸附时间、棉杆用量和温度对 Cr^{6+} 去除效果的影响, 同时对比考察了最佳吸附条件下未改性棉杆的吸附效率。

2.1.1 废液 pH 对 Cr^{6+} 去除效果的影响

考察了废液 pH 对 Cr^{6+} 去除效果的影响, 实验结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在酸性条件下, 随着废液 pH 的升高, Cr^{6+} 去除率和单位吸附量均逐渐下降。pH 小于 1 时, 氢离子浓度越大, 吸附剂表面被更多的氢离子占据, 吸附剂表面质子化, 氢离子对重金属离子的吸附竞争增大, 减少了重金属离子在吸附剂表面的吸附位点; 同时氢离子阻碍活性基团解离, 导致吸附量降低, 因此 pH 较低不利于吸附剂对重金属的吸附。当 pH 增加至 1 时, 氢离子的竞争作用减弱, 重金属的吸附作用增强。当 pH

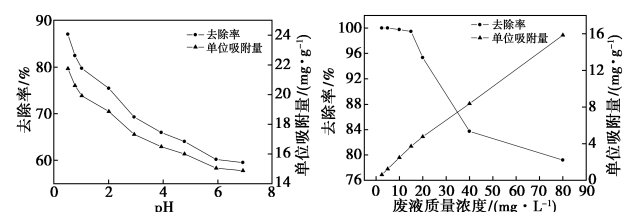


图1 废液 pH 对 Cr^{6+} 去除率的影响

图2 废液初始浓度对 Cr^{6+} 去除率的影响

大于 1 并逐渐升高时,铬离子以不溶氧化物及氢氧化物阴离子络合物的形式存在, Cr^{6+} 的浓度降低,因而吸附量减少。故适宜的 $\text{pH}=1$ 。

2.1.2 废液初始浓度对 Cr^{6+} 去除效果的影响

考察了废液初始浓度对 Cr^{6+} 去除效果的影响,实验结果如图 2 所示。从图 2 看出, Cr^{6+} 的去除率随废液初始浓度的增大而减小,单位吸附量随废液初始浓度的增大而增大。这主要是 Cr^{6+} 与吸附剂表面活化点的比率差异造成的。当 Cr^{6+} 的初始浓度较低时,其与吸附剂表面的活化点数比率小,活性位点多直接暴露于溶液中,远未达到饱和。故 Cr^{6+} 可迅速与相应的活化点结合发生吸附。当 Cr^{6+} 初始浓度升高时,溶液中 Cr^{6+} 的浓度梯度逐渐变大,使吸附剂表面存在较大的吸附驱动力,在一定的范围内,单位剂量的吸附剂仍可吸附较多的 Cr^{6+} 。当 Cr^{6+} 初始浓度达到一定值时,吸附剂表面及内部的吸附位点被迅速占据,单位量的吸附剂活性位点几乎达到吸附饱和状态,单位吸附量增至最大,吸附剂的承载量有限导致 Cr^{6+} 去除率较低。因此确定废液初始质量浓度为 15mg/L 。

2.1.3 吸附时间对 Cr^{6+} 去除效果的影响

考察了吸附时间对 Cr^{6+} 去除效果的影响,实验结果如图 3 所示。从图 3 看出:10~20min 内 Cr^{6+} 去除率和单位吸附量随吸附时间延长而迅速增加;20~60min 内 Cr^{6+} 去除率和单位吸附量随吸附时间的延长而缓慢增加;1h 后 Cr^{6+} 去除率和单位吸附量基本不再增加。

改性棉杆对 Cr^{6+} 的吸附主要分为两个阶段:快速吸附阶段和饱和平衡阶段。快速吸附阶段又可分为颗粒外部扩散阶段、颗粒内部扩散阶段、吸附反应阶段。快速吸附阶段是吸附剂本身的被动吸附。当改性棉杆吸附 Cr^{6+} 时,改性棉杆表面有一层溶剂薄膜,这层薄膜不随溶液移动, Cr^{6+} 要到达吸附剂表面,必须穿过这层薄膜才能完成外部扩散阶段。由于吸附剂的多孔性, Cr^{6+} 在到达吸附剂表面后会继续向吸附剂内部运动,占领吸附位点,即为内部扩散阶段。以上两个阶段主要是物理吸附阶段,伴随部分化学反应。吸附的第三个阶段是反应阶段,在此阶段 Cr^{6+} 与吸附剂表面化学基团进行离子交换、络合等反应,主要是化学吸附。快速吸附阶段时间相对较短,随着吸附时间的延长, Cr^{6+} 的去除率提高,60min 后当吸附和解吸的速度相等时, Cr^{6+} 在吸附剂表面与废水中的浓度均不改变,吸附达到了平衡,即饱和平衡阶段,故最佳吸附时间为 60min。

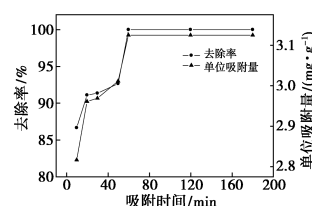


图 3 吸附时间
对 Cr^{6+} 去除率的影响

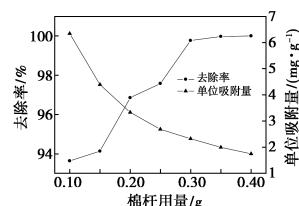


图 4 棉杆用量
对 Cr^{6+} 去除率的影响

2.1.4 棉杆用量对 Cr^{6+} 去除效果的影响

在 0.5L 质量浓度为 15mg/L 的废液中加入棉杆,考察棉杆用量对 Cr^{6+} 去除效果的影响(见图 4)。从图 4 看出,随着棉杆用量的增加,可吸附的活性位点增多,棉杆远未达到饱和状态,故棉杆的单位吸附量会减少,但 Cr^{6+} 去除率升高。因此,棉杆用量以 0.3g 为宜。

2.1.5 温度对 Cr^{6+} 去除效果的影响

考察了不同温度条件下 Cr^{6+} 的去除效果,实验结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着温度的提高, Cr^{6+} 去除率和单位吸附量都是先升高后下降。这是由于吸附剂吸附过程中,既有物理吸附又有化学吸附:发生物理吸附时温度升高,吸附量会下降;而发生化学吸附时,吸附量会随温度的升高而增加。在室温至 45°C ,升高温度有利于 Cr^{6+} 的吸附,说明在此温度范围内主要以化学吸附为主;温度高于 45°C 时吸附量会下降,不利于吸附,说明温度过高主要是物理吸附,这种吸附方式稳定性差,因而易发生解吸。所以最佳的吸附温度选择 45°C 。

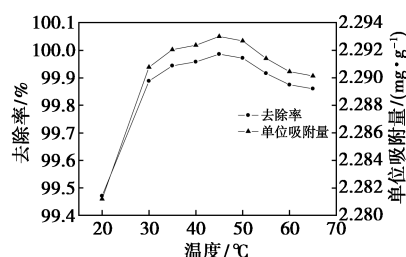


图 5 温度对 Cr^{6+} 去除率的影响

通过实验确定了最佳吸附条件: $\text{pH}=1$,废液质量浓度 15mg/L ,棉杆用量 0.3g ,吸附时间 60min ,温度 45°C 。在此条件下,改性前棉杆对 Cr^{6+} 去除率为 73.6% ,最大吸附量为 1.90mg/g ;改性后棉杆对 Cr^{6+} 去除率达到 99.9% ,最大吸附量为 3.12mg/g 。

2.2 棉杆表面结构表征

用 SEM 表征了棉杆原材料和改性后棉杆的微观结构,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出:改性前棉杆原材料结构紧凑,表面光滑;改性后棉杆的结构

变得疏松,孔隙增多,比表面积增大,这些变化均有利于吸附 Cr^{6+} 。

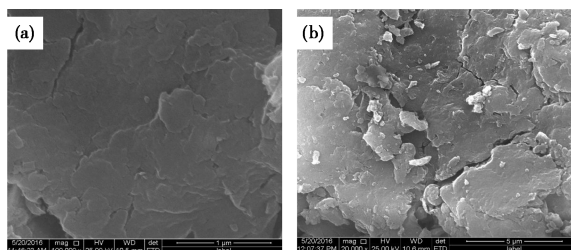


图6 改性前棉杆(a)及改性后棉杆(b)的SEM图

2.3 吸附模型

2.3.1 Lagergren 准二级动力学模型

吸附量与吸附时间的拟合曲线如图7所示。拟合线性方程为 $\frac{1}{q_t} = \frac{0.4529}{t} + 0.3171$, 线性相关系数 $R^2 = 0.99995$, 计算得到平衡吸附量为 3.08 mg/g , 与实验结果 3.12 mg/g 相符。故吸附时间 $0 \sim 3 \text{ h}$ 内采用 Lagergren 准二级动力学模型能准确描述吸附动力学。

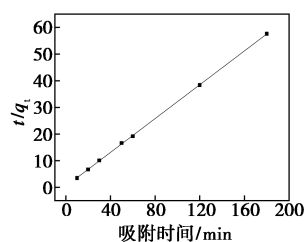


图7 准二级动力学拟合模型曲线图

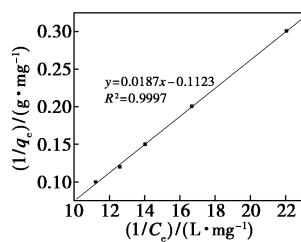


图8 Langmuir 等温吸附模型拟合曲线图

2.3.2 langmuir 等温吸附模型

采用 Langmuir 吸附模型经验公式 $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{C_t K_a q_e} + \frac{1}{q_e}$ 进行线性拟合(见图8)。拟合的线性方程为 $\frac{C_t}{q_t} = \frac{C_t}{q_e} + 0.0111$, 线性相关系数 $R^2 = 0.999$, 最大吸附量为 3.12 mg/g 。

2.3.3 Freundlich 等温吸附模型

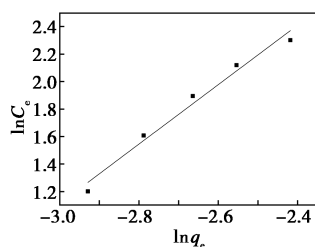


图9 Freundlich 吸附模型拟合曲线图

利用 Freundlich 等温吸附模型 $q_e = K_2 C_e^n$, 拟合得到改性后棉杆的吸附量(见图9)。其中, $n =$

$0.4566, K_2 = 11.01$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9586$ 。 n 在 $0.1 \sim 0.5$ 的易吸附范围内, 表明改性棉杆属于易吸附性吸附剂, 对 Cr^{6+} 有较好的吸附效果。

3 结论

(1)考察了不同条件下废水中 Cr^{6+} 的去除率, 确定了最佳吸附条件: 棉杆用量 0.3 g , $\text{pH} = 1$, 吸附温度 45°C , 吸附时间 60 min 。在此条件下, 未改性棉杆颗粒对 Cr^{6+} 的去除率为 73.6% , 改性棉杆颗粒对 Cr^{6+} 的去除率达 99.9% , 去除率提高了 26.3% 。

(2)利用 SEM 观察了改性前后棉杆表面的结构变化。SEM 表征结果显示, 经高锰酸钾改性的棉杆, 其比表面积增大, 更有利于吸附 Cr^{6+} 。Langmuir 等温吸附模型及 Freundlich 吸附等温式表明, 改性棉杆属于易吸附性吸附剂, 吸附动力学行为可用准二级速率方程描述。

(3)利用高锰酸钾改性棉杆制备生物质吸附剂, 成本低且环境友好, 能有效去除废水中的 Cr^{6+} 。

参考文献

- [1] 王帅, 商建英, 胡克林, 等. 溶液初始 pH 值及裂解温度对玉米秸秆基生物炭吸附 Cr^{6+} 的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(5): 443-448.
- [2] 孙金香, 王海增. 废弃 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{AC}$ 焙烧产物对染料吸附性能研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 390-395.
- [3] 高嘉敏, 毛媛媛, 施莉莉, 等. 植物在废水重金属离子吸附中的应用[J]. 化学工程师, 2013(9): 41-43.
- [4] 王忆娟. 三种农业废弃物对废水中 Pb^{2+} 吸附性能的比较[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(7): 79-82.
- [5] 赵梅青, 马子川, 吴银素, 等. KMnO_4 改性活性炭对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 东北师大学报(自然科学版), 2010, 42(2): 97-100.
- [6] 黄色燕, 刘云凤, 曹威, 等. 改性稻草对 Cr^{6+} 的吸附动力学[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 240-248.
- [7] 孙凤, 臧传峰, 闫腾, 等. HBP- NH_2 改性棉纤维吸附剂的制备及性能研究[J]. 国际纺织导报, 2014(3): 83-86.
- [8] 赵业军, 苏远安, 王莹莹. 花生壳改性处理含铅废水及吸附机理研究[J]. 应用化工, 2016, 45(3): 453-455; 460.
- [9] 雷娟, 易筱筠, 杨琛, 等. 改性花生壳对 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附机理[J]. 环境工程学报, 2014, 9(5): 1775-1783.
- [10] 李文斌, 孟昭福, 吴琼, 等. 添加复合吸附剂对壤土吸附菲和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4419-4427.
- [11] Shaaban A, Se S M, Dimin M F, et al. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 107: 31-39.
- [12] 李紫薇, 李小敏, 袁圣银, 等. 棉杆对水中碱性品红的吸附研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(4): 66-70.

收稿日期: 2016-12-20

修稿日期: 2018-01-24