

银杏叶作为吸附剂去除废水中 Cu^{2+} 的研究

蔡艳荣 崔 雪

(渤海大学化学化工学院, 锦州 121000)

摘 要 以秋季废弃的银杏叶作为吸附剂, 吸附去除废水中的铜离子。研究了吸附剂粒度、吸附剂投加量、pH、吸附温度、废水中 Cu^{2+} 初始质量浓度对吸附效果的影响。结果表明: 在吸附剂粒度 $150\sim 180\mu\text{m}$ 、吸附剂投加量 $1.3\sim 1.6\text{g}$ 、吸附温度 $25\sim 50^\circ\text{C}$ 条件下、银杏叶对 Cu^{2+} 初始质量浓度小于 40mg/L 的中性废水的吸附率几乎达到 100% ; 银杏叶对 Cu^{2+} 的吸附过程与拟一级动力学方程线性拟合较好。

关键词 银杏叶, 铜离子, 废水, 吸附, 动力学

Study on the removal of copper ion in wastewater by ginkgo leave

Cai Yanrong Cui Xue

(College of Chemistry, Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000)

Abstract The deciduous ginkgo leaves were used as adsorbent to absorb the copper in wastewater. The effects of adsorption time, dosage, copper concentration, pH, temperature and size were investigated. The results showed that the adsorption removal rate can reach almost 100% as the adsorbent size was $150\sim 180\mu\text{m}$, the dosage was $1.3\text{ to }1.6\text{g}$, the temperature was $25\text{ to }50^\circ\text{C}$, the initial concentration of copper was less than 40mg/L . The adsorption process agreed well with the pseudo first order kinetics.

Key words ginkgo leaf, copper, wastewater, adsorption, kinetics

树木落叶通常直接作为废物处理, 利用率较低且容易造成环境污染。落叶富含纤维素和木质素等成分, 这些成分所含的大量活性基团(如羧基、羟基、氨基等)可以通过离子交换、螯合等方式吸附重金属离子。近年来, 学者利用落叶资源广泛、成本低廉、有一定吸附特性等优点, 将落叶应用于废水处理领域, 如利用梧桐落叶吸附处理废水中 Cu 、 Cd 、 Ni 、 Zn 、 $\text{Pb}^{[1-5]}$, 桑树叶改性后吸附 $\text{Cd}(\text{II})^{[6]}$ 、橡胶树叶改性后吸附 $\text{Pb}(\text{II})^{[7]}$ 、改性泡桐树叶去除废水中铜和镉^[8]、桉树叶去除水体中的 $\text{Ni}^{[9-10]}$ 、枣树叶去除 $\text{Pb}^{[11]}$ 、松树叶处理废水中的六价铬^[12-13]、杨树落叶去除水中 Cd^{2+} ^[14]等。本研究以废弃银杏叶作为吸附剂, 研究银杏叶在不同条件下对废水中 Cu^{2+} 的吸附效果, 以期对废弃银杏叶的利用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验用盐酸、氢氧化钠等均为优级纯, 天津市大茂化学试剂厂。

酸度计(PHS-3E 型), 上海精密科学仪器有限公司; 恒温振荡培养箱(HZQ-X100 型), 金坛市华龙实验仪器厂; 电热恒温培养箱(HH.B11-500 型), 上海跃进医疗器械厂; 电子分析天平(BS2245 型), 北京赛多利斯仪器系统有限公司; 原子吸收分光光度计(WYS2200 型), 安徽皖仪科技股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 银杏落叶的处理

采摘秋季银杏树落叶, 将树叶用自来水浸泡清洗多次, 除去表面脏物, 再用去离子水清洗干净, 在电热恒温培养箱内于 70°C 烘干, 然后粉碎、研磨, 以不同孔径的分筛器过筛, 备用。

1.2.2 静态吸附实验

取一定浓度模拟含铜废水 50mL 置于 250mL 锥形瓶中, 加入一定量经过处理的银杏叶作为吸附剂, 调节恒温振荡培养箱的温度、转速。将锥形瓶放入恒温振荡培养箱振荡一定时间, 取出锥形瓶, 过滤, 测定滤液中 Cu^{2+} 质量浓度。同时进行空白吸附

剂浸取实验,测定银杏叶浸出 Cu^{2+} 质量浓度,计算吸附率,研究各影响因素对 Cu^{2+} 吸附效果的影响。

1.2.3 吸附率和吸附量计算方法

吸附率和吸附量计算方法分别见式(1)、式(2):

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

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

式中, A 为吸附率,%; C_0 为废水中 Cu^{2+} 初始质量浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时滤液中 Cu^{2+} 质量浓度,mg/L; C_1 为进行空白吸附剂(银杏叶)浸取实验浸出液中 Cu^{2+} 质量浓度,mg/L; q 为吸附量,mg/g; V 为废水体积,mL; m 为吸附剂银杏叶的投加量,mg。

1.2.4 银杏叶吸附 Cu^{2+} 动力学分析

将银杏叶吸附废水中 Cu^{2+} 的实验数据用拟一级动力学、拟二级动力学、颗粒内扩散模型和 Elovich 模型进行拟合,探究银杏叶吸附 Cu^{2+} 的动力学规律和反应机理,建立动力学模型。

1.2.5 标准曲线的绘制

配制铜标准溶液,利用火焰原子吸收分光光度法测定吸光度,绘制 Cu^{2+} 标准曲线,求出标准曲线方程,结果见图 1。由图可知,在 Cu^{2+} 初始质量浓度 0~5.0mg/L 范围内,标准曲线拟合良好,线性方程为 $y = 0.0662x - 0.0206$,相关系数 $R = 0.9991$ 。

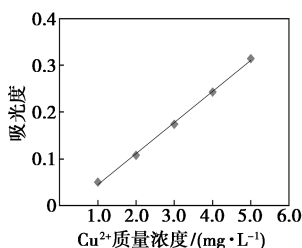


图 1 Cu^{2+} 标准曲线图

2 结果与讨论

2.1 吸附条件对银杏叶吸附去除废水中 Cu^{2+} 的影响

2.1.1 吸附时间对 Cu^{2+} 吸附率的影响

取模拟含铜废水 50mL(Cu^{2+} 质量浓度 50mg/L),粒度为 355 μm 的吸附剂 0.50g,在吸附温度 25℃、转速 200r/min 条件下,考察吸附时间对 Cu^{2+} 吸附率的影响,结果如图 2 所示。从图可以看出,在前 90min 内,银杏叶对 Cu^{2+} 的吸附率随着时间的延长而增大,最佳吸附时间为 90min,达到最佳吸附时间后银杏叶对 Cu^{2+} 的吸附率基本不变。这是因为吸附初期,在吸附剂的表面有很多空吸附位点和巨大

的表面积,有利于吸附 Cu^{2+} 。而在 90min 之后随着吸附时间的延长,吸附位点减少,因此吸附率下降。

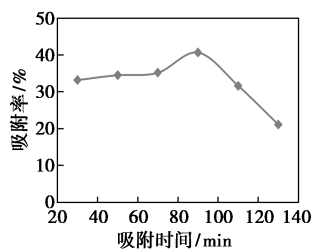


图 2 吸附时间对 Cu^{2+} 吸附率的影响

2.1.2 废水中 Cu^{2+} 初始质量浓度对银杏叶吸附性能的影响

取模拟含铜废水 50mL(Cu^{2+} 质量浓度 50mg/L),粒度为 150 μm 的吸附剂 0.50g,在吸附温度 25℃、转速 200r/min、振荡吸附 90min 条件下,考察废水中 Cu^{2+} 初始质量浓度对银杏叶吸附性能的影响,结果如图 3 所示。

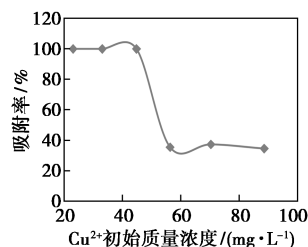
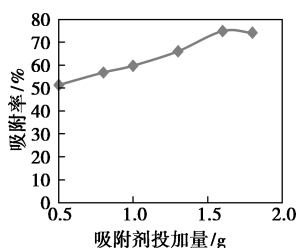


图 3 废水中 Cu^{2+} 初始质量浓度对银杏叶吸附性能的影响

由图 3 看出,随着废水中 Cu^{2+} 初始质量浓度的增加,银杏叶对 Cu^{2+} 的去除效率呈下降趋势。说明银杏叶对低浓度含铜废水处理效果较好, Cu^{2+} 质量浓度在 10.0~40.0mg/L 范围内,银杏叶的吸附性能最好, Cu^{2+} 去除率可达 100%。而吸附后残存的 Cu^{2+} 可能是银杏叶本身含有的,随着 Cu^{2+} 初始质量浓度的提高,吸附效果越来越差。这是因为吸附剂的加入量是一定的,能提供的吸附位点也是一定的,当吸附达到饱和时,随着 Cu^{2+} 初始质量浓度的逐渐增加,达到吸附平衡后,银杏叶的吸附量却不再增加。由此可知,吸附剂对低浓度废水中 Cu^{2+} 的去除效果较好。

2.1.3 吸附剂投加量对 Cu^{2+} 吸附率的影响

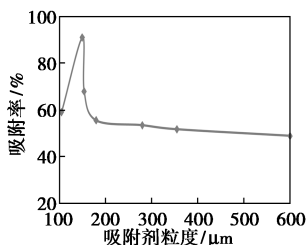
取模拟含铜废水 50mL(Cu^{2+} 质量浓度 50mg/L),一定量粒度为 355 μm 的吸附剂,在吸附温度 25℃、转速 200r/min、振荡吸附 90min 条件下,考察吸附剂投加量对 Cu^{2+} 吸附率的影响,结果见图 4。

图 4 吸附剂投加量对 Cu^{2+} 吸附率的影响

由图 4 可知, Cu^{2+} 吸附率随着银杏叶投加量增加而增大, 当吸附剂投加量为 1.6g 时, Cu^{2+} 吸附率最高, 达 74.8%。随着吸附剂投加量的增加, 吸附剂与溶液的有效接触面积也增加, 吸附位点增多, 因此 Cu^{2+} 吸附率提高。而当吸附达到平衡时, 即使再增加吸附剂, 吸附率变化也不明显。

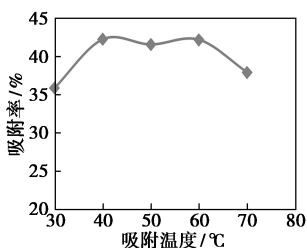
2.1.4 吸附剂粒度对吸附率的影响

取模拟含铜废水 50mL (Cu^{2+} 质量浓度 50mg/L), 吸附剂 0.50g, 在吸附温度 25℃、转速 200r/min、振荡吸附 90min 条件下, 考察吸附剂粒度对 Cu^{2+} 吸附率的影响, 结果见图 5。由图可知: 随着吸附剂粒度的增加, 吸附率先增加, 然后逐渐下降。吸附剂粒度为 150 μm 时, 吸附效果最好, 吸附率达到 91%。吸附剂粒度大于 150 μm 后, 吸附率反而降低, 吸附效果变差。

图 5 吸附剂粒度对 Cu^{2+} 吸附率的影响

2.1.5 吸附温度对 Cu^{2+} 吸附率的影响

取模拟含铜废水 50mL (Cu^{2+} 质量浓度 50mg/L), 粒度为 180 μm 吸附剂 0.50g, 在转速 200r/min、振荡吸附 90min 的条件下, 考察吸附温度对 Cu^{2+} 吸附率的影响, 结果如图 6 所示。

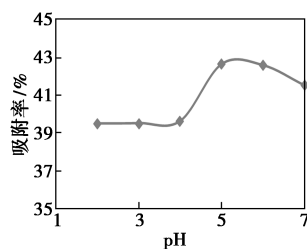
图 6 吸附温度对 Cu^{2+} 吸附率的影响

由图 6 可知, 提高吸附温度能够促进粒子的热

运动, 增强吸附点的扩散作用和碰撞几率从而改善吸附, 但温度达到一定范围时, 吸附率不再有较大的变化。从图看出, 吸附温度为 40~60℃ 时, 吸附率变化不大, 超过 60℃ 后吸附率反而下降; 吸附温度升高, 可能存在解析, 导致吸附率下降。分析结果表明, 吸附温度对 Cu^{2+} 吸附率的影响不明显。

2.1.6 废水 pH 对 Cu^{2+} 吸附率的影响

取模拟含铜废水 50mL (Cu^{2+} 质量浓度 50mg/L), 粒度为 180 μm 的吸附剂 0.50g, 在转速 200r/min、吸附温度 25℃、振荡吸附 90min 的条件下, 考察废水 pH 对 Cu^{2+} 吸附率的影响, 结果见图 7。

图 7 废水 pH 对 Cu^{2+} 吸附率的影响

由图 7 可知, 废水 pH 对吸附率影响不明显。pH 较小时, 可能由于吸附基团与 H^+ 有较大的亲和性, 阻碍了 Cu^{2+} 的靠近, 因此吸附率较低; 随着 pH 的增大, 吸附率有所提高, 但提高幅度不大。

2.1.7 吸附综合实验

在以上单因素条件实验的基础上, 对银杏叶吸附剂进行综合实验。取中性含铜废水 50mL, 粒度 150~180 μm 吸附剂 1.3~1.6g, 在吸附温度 25~50℃、转速 200r/min、振荡吸附 90min 条件下, 对初始质量浓度低于 40mg/L 的含铜废水进行吸附, Cu^{2+} 吸附率几乎达 100%。

2.2 银杏叶吸附过程动力学分析

将银杏叶吸附废水中 Cu^{2+} 的实验数据分别用拟一级动力学、拟二级动力学和颗粒内扩散模型进行拟合, 用 q_e 表示吸附平衡时吸附剂的吸附量 (mg/g), 用 q_t 表示 t 时刻吸附剂的吸附量 (mg/g), 用 t 表示吸附时间 (min), 拟合结果如图 8—图 10 所示。

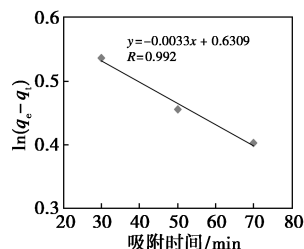


图 8 拟一级动力学方程线性拟合图

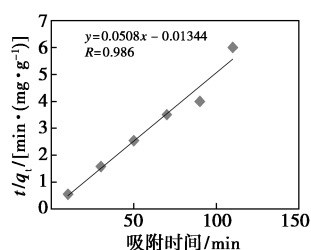


图 9 拟二级动力学方程线性拟合图

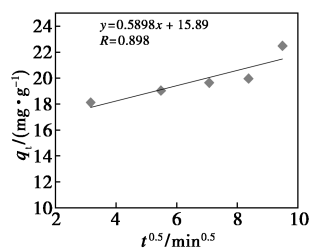


图 10 颗粒内扩散模型拟合曲线图

根据 3 个动力学方程的线性拟合图,可知 3 种模型线性拟合的相关系数 R 分别为 0.992、0.986、0.898,拟一级动力学模型拟合效果最好,说明吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附最符合拟一级动力学模型。图 10 中直线不经过原点,说明内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤。

3 结论

用废弃银杏叶作为吸附剂,在适合条件下,吸附去除废水中 Cu^{2+} ,对初始质量浓度小于 40mg/L 的含铜废水进行吸附, Cu^{2+} 吸附率几乎达 100%,吸附后废水中 Cu^{2+} 质量浓度低于污水排放标准。吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附与拟一级动力学模型拟合最好。通过后续实验可以进一步研究对银杏叶进行改性或以其为原料制成活性炭等吸附材料,用于去除废水中的 Cu^{2+} 。

参考文献

[1] Yu Junxia, Feng Liyuan, Cai Xiaoli, et al. Adsorption of Cu^{2+} ,

Cd^{2+} and Zn^{2+} in a modified leaf fixed-bed column: competition and kinetics[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73 (4): 1789-1798.

[2] 潘海燕, 冀兰涛, 靖波. 梧桐落叶对重金属吸附的初步研究[J]. 黑龙江环境通报, 2002, 26(1): 91-92; 15.

[3] Li Z, Tang X, Chen Y, et al. Activation of firmiana simplex leaf and the enhanced Pb(II) adsorption performance: equilibrium and kinetic studies[J]. J Hazard Mater, 2009, 169(1/2/3): 386-94.

[4] Abadian S, Rahbar-Kelishami A, Norouzebeigi R, et al. Cu(II) adsorption onto platanus orientalis leaf powder: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies[J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 41(10): 7669-7681.

[5] 杨贯羽, 张敬华, 邹卫华, 等. 梧桐树叶吸附铜离子前后红外光谱分析比较[J]. 光谱实验室, 2006, 23(2): 390-392.

[6] 许芳, 张利平, 程先忠, 等. 改性桑树叶吸附材料对废水中 Cd(II) 的吸附性能研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 62-68.

[7] Fadil F, Ibrahim S, Hanafiah M A K M. Adsorption of Lead(II) onto organic acid modified rubber leaf powder: batch and column studies[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 100(3): 1-8.

[8] 刘文霞, 李佳昕, 王俊丽, 等. 改性泡桐树叶吸附剂对水中铅和镉的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6): 1226-1232.

[9] 刘勇, 黄超, 翁秀兰, 等. 绿色合成纳米铁去除水中铬离子[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4118-4124.

[10] 李坤, 唐艳葵, 王生业, 等. 速生桉树叶制备生物质吸附剂去除废水中 Ni(II) 的研究[J]. 广东化工, 2015, 42(13): 183-185.

[11] Boudrahem F, Aissani-Benissad F, Soualah A. Adsorption of Lead(II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56(5): 1804-1812.

[12] 杜婷, 戴友芝, 贾明畅, 等. 改性松树叶对六价铬的去除研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 39-42.

[13] 刘智峰. 硫酸改性松树叶对废水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(9): 5-8.

[14] 张瑾, 王福禄. 杨树落叶对 Cd^{2+} 的吸附等温线和动力学研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(22): 13484-13488.

收稿日期: 2017-09-08

修稿日期: 2018-09-15

(上接第 254 页)

[6] Georgekutt Y R, KSeery M, Pillai S C A. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(35): 13563-13570.

[7] 殷巧巧, 乔儒, 童国秀. 离子掺杂氧化锌光催化纳米功能材料的制备及应用[J]. 化学进展, 2014, 26(10): 1619-1632.

[8] 汪应灵, 谢友海, 薛载坤. Ce 掺杂 ZnO 纳米晶的光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(4): 917-920.

[9] Du F L, Wang N, Zhang D M, et al. Preparation, characteriza-

tion and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(3): 391-395.

[10] 于翔鹏, 傅佳佳, 王鸿博. 碱沉淀法制备 Ce 掺杂 ZnO 及其光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(4): 591-594.

[11] Zhang J, Li C, Wang B, et al. Preparation and characterization of fly ash cenospheres supported CuO-BiVO₄ heterojunction composite[J]. Applied Surface Science, 2014, 300(4): 51-57.

收稿日期: 2017-07-04

修稿日期: 2018-10-27