

废菌渣活性炭对水中 Cr(VI) 的去除研究

李红艳^{1,2} 程济慈^{1,2*} 田晋梅³ 张 峰^{1,2} 李尚明⁴ 王 芳⁵

(1.太原理工大学环境科学与工程学院,晋中 030600;2.山西省市政工程研究生教育创新中心,晋中 030600;
3.山西省畜牧兽医学学校牧医科,太原 030024;4.太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024;
5.山西省生物研究所食用菌研究中心,太原 030006)

摘 要 研究了废菌渣活性炭(MRAC)对水中 Cr(VI) 的去除特性。对 MRAC 进行扫描电镜和 BET 比表面积分析。探讨了 pH、无机阴离子及小分子有机酸对 MRAC 去除水中 Cr(VI) 的影响。结果表明:MRAC 表面分布大量均匀的微孔结构,比表面积高达 857.14m²/g,是典型的介孔材料;在温度 25℃,MRAC 投加量 0.2g,吸附时间 120min 的条件下,pH=7 时 MRAC 对 Cr(VI) 的去除率高达 99.65%。无机阴离子和小分子有机酸对 MRAC 去除水中 Cr(VI) 的影响不大。吸附遵循准二级动力学方程。MRAC 对 Cr(VI) 的去除性能明显高于市售活性炭(CAC),且经 HCl 解吸再生 5 次后对水中 Cr(VI) 的去除率高于 88%。

关键词 废菌渣,活性炭,Cr(VI),去除

Removal of Cr(VI) from aqueous solution with MRAC

Li Hongyan^{1,2} Cheng Jici^{1,2} Tian Jinmei³ Zhang Feng^{1,2} Li Shangming⁴ Wang Fang⁵

(1.College of Environmental Science and Engineering,Taiyuan University of Technology,
Jinzhong 030600;2.Innovation Center for Postgraduate Education in Municipal Engineering of
Shanxi Province,Jinzhong 030600;3.Animal Husbandry and Veterinary Department,
Shanxi Animal Husbandry and Veterinary School,Taiyuan 030024;4.College of Material
Science and Engineering,Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024;
5.Research Center for Edible Fungi,Biological Institute of Shanxi Province,Taiyuan 030006)

Abstract The removal characteristics of Cr(VI) in water by mushroom residue activated carbon (MRAC) were studied.SEM and BET characterization analysis were performed on MRAC.The effects of different parameters such as pH,inorganic anions and small-molecule organic acids on the removal of Cr(VI) was investigated.BET showed MRAC's specific surface area was as high as 857.14m²·g⁻¹,which was a typical mesoporous material.SEM showed that MRAC had a large number of uniform microporous structures distributed on the surface.The removal rate of Cr(VI) by MRAC was as high as 99.98% at 25℃,pH 7,dosage of 0.5g,and adsorption time of 120min.Inorganic anions and small organic acids had little effect on the removal of Cr(VI) from water by MRAC.The obtained adsorption date of Cr(VI) on MRAC correlated well with the Pseudo-second-order model.The removal performance of Cr(VI) by MRAC was significantly higher than that of commercially available activated carbon (CAC),and the removal rate of Cr(VI) in water after 5% desorption by HCl was higher than 88%.

Key words mushroom residue,activated carbon,Cr(VI),removal

随着工业发展,水环境中的重金属对人类健康和生态环境的危害越来越严重^[1]。其中金属铬广泛分布在地表水和地下水中,主要来源于电镀、纺织染色等工业活动^[2],主要存在形式为 Cr(VI) 和

Cr(III)^[3]。其中 Cr(VI) 对人体毒害作用大,毒性比 Cr(III) 高出 100 多倍^[4]。目前处理水中 Cr(VI) 的方法有催化法^[5]、电化学法^[6]、离子交换法^[7]与还原法^[8],但这些方法有高耗能、高成本和二次污染等缺

基金项目:山西省重点研发计划项目(社会发展领域)(201803D31046);山西省研究生联合培养基地人才培养项目(2018JD19);山西省重点研发计划项目(201703D211013)

作者简介:李红艳(1975-),女,博士,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为水处理与能源资源化、城市水资源与水系统等。

联系人:程济慈(1994-),女,硕士,主要研究方向为水处理与能源资源化。

点。吸附法^[9]由于其高效率、低成本和可利用污染物等优点,受到广泛关注。而活性炭就是一种吸附容量大且易于再生的吸附剂,但昂贵的原材料阻碍了活性炭的大规模应用,因此有必要研究和开发成本低且产量丰富的活性炭原材料^[10]。目前,已有研究采用核桃壳^[11]、巴旦木壳^[12]、稻壳^[13]、杏壳^[14]等农业废弃物制备活性炭去除水中 Cr(VI)。

据调查,我国每年产生的农业废弃物(MR)至少有 4×10^6 t,传统处理方法是丢弃或燃烧,不仅造成了农业有机资源的浪费,同时也造成了环境的严重污染^[15]。如何科学有效地处理 MR,已成为目前环境保护和食用菌产业发展亟需解决的重大问题之一^[16]。MR 来源广泛、价格低廉,以它为原料制备处理水中 Cr(VI)的废菌渣活性炭(MRAC)具有良好的研究价值^[17]。

本研究以 MR 为原材料,通过 ZnCl₂ 活化法制备出 MRAC 并研究其对水中 Cr(VI)的吸附能力,分析了 Cr(VI)吸附前后活性炭的主要结构和表面性质,还考察不同因素(pH 等)对 MRAC 吸附水中 Cr(VI)的影响,并对其吸附动力学、等温模型及再生利用进行了探讨,以期 MR 的资源化利用及制备 MRAC 在重金属治理中的应用提供重要的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水 ZnCl₂、H₃PO₄、HCl、无水 Na₂CO₃、K₂Cr₂O₇,天津市北辰方正试剂厂;废菌棒,山西;H₂SO₄,北京化工厂;二苯碳酰二肼(C₁₃H₁₄N₄O),天津市科密欧化学试剂有限公司;活性炭(CAC),市售;实验用水超纯水,自制。

马弗炉(XL-1 型),北京科伟永兴仪器有限公司;紫外分光光度计(752 型),上海菁华科技仪器有限公司;研磨机(FW200 型),北京市中兴伟业仪器有限公司;电子分析天平(STP 型),上海上平仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(智能型),上海琅环实验设备有限公司;数显恒温振荡器(THZ-82B 型),金坛市盛威实验仪器厂;扫描电镜(SEM, JSM-7800F 型),日本 JEOL 公司;比表面积仪(BET, ASAP2020HD88 型),美国麦克公司;纯水系统(ZMQS50001),美国 Millipore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 废菌渣活性炭(MRAC)的制备

将废菌棒进行去皮、碾碎、清洗、烘干、过 10 目

筛,获得 MR。取 10g MR 与 10g ZnCl₂ 溶液(比重 1.53)充分混合,5h 后翻拌一次,静置 12h。将浸渍材料置于 200mL 坩埚中,放入到马弗炉,于 200℃ 下炭化 1h,700℃ 下活化 2h。常温下,先用低浓度 ZnCl₂ 溶液淋洗,后用 3% HCl 漂洗,直至滴入 Na₂CO₃ 试液无白色沉淀即可。再将活性炭置于 50℃ 下干燥 12h,粉碎,过 100 目筛。

1.2.2 吸附实验

称取一定量的 MRAC 置于一系列 100mL 锥形瓶中,分别加入 50mL 一定浓度不同 pH 或不同浓度的无机阴离子或小分子有机酸的铬离子模拟废水溶液,振荡反应一定时间后,经 1~3μm 的滤纸过滤,以尽可能除去杂质。采用二苯碳酰二肼分光光度法测定水样中 Cr(VI)的含量(测定波长为 540nm)。

计算 MRAC 的去除率和吸附容量。去除率和吸附容量分别按式(1)和式(2)计算。

$$E = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = [(C_0 - C_t)V] / m \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 为 Cr(VI)溶液初始浓度, mg/L; C_t 为 Cr(VI)溶液 t 时刻浓度, mg/L; V 为 Cr(VI)溶液体积, L; M 为 MRAC 投加量, g; Q 为吸附容量, mg/g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 BET 分析

MRAC 的 SEM 图和 BET 结果见图 1。

由图 1(a)可知, MRAC 表面分布有大量均匀的小孔,这样就可以增大 MRAC 的比表面积,是 MRAC 具有较强吸附能力的结构基础。

由图 1(b)可知, MRAC 的比表面积和孔容分别为 857.14m²/g 和 0.11cm³/g。MRAC 对 Cr(VI)的吸附属 IV 型吸附等温线,相对压力在 0.5~0.9 之间,可以看到明显的吸脱附滞后环,表明 MRAC 中有大量的中孔存在。

由图 1(c)可知, MRAC 孔径分布较宽,主要在 2~50nm 之间,是典型的介孔材料。

2.2 MRAC 对 Cr(VI)去除效果的研究

2.2.1 pH

取 7 个 100mL 锥形瓶,各加入 0.2g MRAC,然后依次加入 50mL 初始浓度为 50mg/L 的 Cr(VI)溶液,分别调节 pH=1、3、5、7、9、11、13,于 25℃ 下振荡 120min,结果见图 2(a)。由图可知, Cr(VI)的去除率在 pH<11(最终 pH≤2.70)高于 99%,

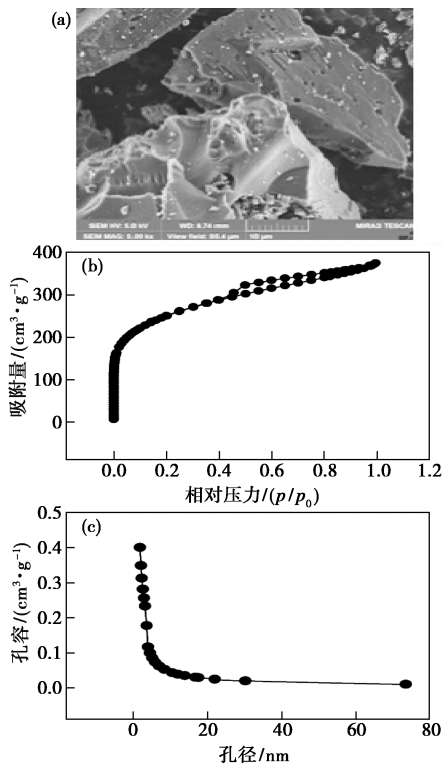


图1 MRAC的SEM图及BET表征图

[(a)SEM;(b) N_2 吸附-脱附等温线;(c)孔径分布曲线]

pH=7时,MRAC对Cr(VI)去除率高达99.65%,并在pH=13(最终pH=12.69)时下降到69.58%。结果表明MRAC对水中Cr(VI)的去除效果与Cr(VI)溶液pH有关,对Cr(VI)去除率和溶液初始pH及最终pH进行拟合,结果表明,Cr(VI)去除率和最终pH的相关性($R^2=0.95$)要高于溶液初始pH($R^2=0.38$),说明Cr(VI)去除率主要与最终pH有关。溶液pH控制铬离子的形态和MRAC表面化学性质。通常,溶液中Cr(VI)以 $HCrO_4^-$ 、 CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 这三种形态存在,各种形态的比例取决于溶液的pH^[18]。在低pH条件下,MRAC表面基团,如羟基等受 H^+ 后形成MRAC吸附点,且在酸性条件下,由于静电引力的作用,以 $HCrO_4^-$ 、 CrO_4^{2-} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式存在的Cr(VI)被带正电的活性吸附点吸附^[19],部分Cr(VI)被MRAC表面的还原性基团还原为Cr(III),在MRAC表面以 Cr_2O_3 的形式存在。在pH>11时, $Cr_2O_7^{2-}$ 所带负离子较少,加之溶液中大量 OH^- 的竞争作用,导致Cr(VI)与MRAC表面基团的静电引力减弱^[20],从而降低了Cr(VI)的去除率。

2.2.2 无机阴离子

取24个100mL锥形瓶,各加入0.2g MRAC,然后分别依次加入50mL含有浓度为20mg/L、

40mg/L、60mg/L、100mg/L、150mg/L和200mg/L的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 且初始浓度为50mg/L的Cr(VI)溶液(pH=7),于25℃下,振荡120min,考察无机阴离子对Cr(VI)去除效果的影响,结果见图2(b)。由图可知,当溶液含有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 CO_3^{2-} 时,MRAC对Cr(VI)的去除率均较未含这些无机阴离子时的去除率低,其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 的浓度几乎不影响MRAC对Cr(VI)的去除;只有 CO_3^{2-} 浓度高于100mg/L时,MRAC对Cr(VI)的去除率骤减;这可能是因为MRAC对水中Cr(VI)的吸附包含静电吸附, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 CO_3^{2-} 与水中Cr(VI)有着相同的负电结构,导致其与Cr(VI)竞争MRAC表面的活性位点;当 CO_3^{2-} 浓度高于100mg/L时, CO_3^{2-} 在水溶液中水解生成的 OH^- 的竞争作用,以及较高pH条件下存在的 $Cr_2O_7^{2-}$ 所带负离子较少,导致Cr(VI)与MRAC表面基团的静电引力减弱,从而降低了Cr(VI)的去除率。

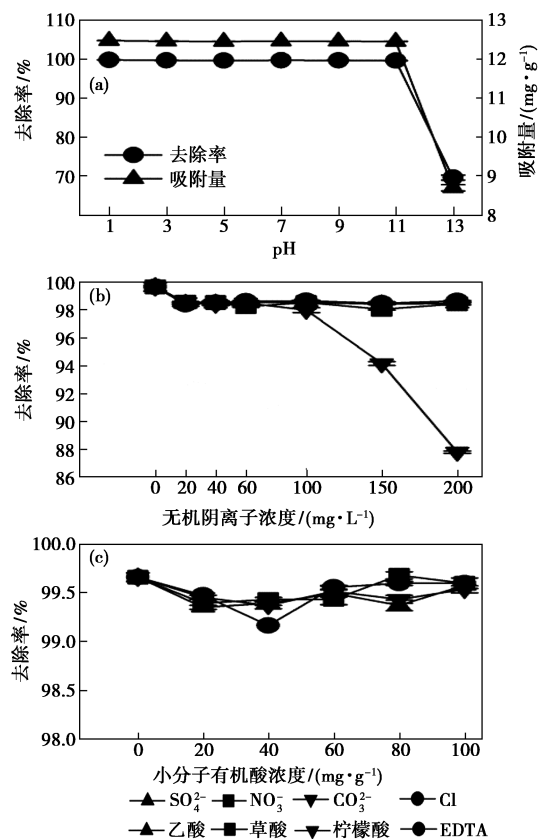


图2 pH(a)、无机阴离子(b)和小分子有机酸(c)对Cr(VI)去除效果的影响

2.2.3 小分子有机酸

取20个100mL锥形瓶,各加入0.2g MRAC,然后分别依次加入50mL含有浓度为20mg/L、40mg/L、60mg/L、80mg/L和100mg/L的乙酸、草

酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)且初始浓度为 50mg/L 的 Cr(VI)溶液(pH=7),于 25℃ 条件下,振荡 120min,考察小分子有机酸对 Cr(VI)去除效果的影响,结果见图 2(c)。由图可知,当溶液含有乙酸、草酸、柠檬酸和 EDTA 时,对 MRAC 去除水中 Cr(VI)的影响较小;随着溶液中乙酸和柠檬酸浓度的增加,MRAC 对 Cr(VI)的去除率先下降后呈波动状态;而随着溶液中草酸和 EDTA 浓度的增加,MRAC 对 Cr(VI)的去除率先下降后上升。这可能是由于乙酸的存在干扰了溶液中 Cr(VI)与 MRAC 表面的接触,从而使去除率降低,随着乙酸浓度的继续增加,部分乙酸分离出 H^+ ,使得去除率呈波动趋势。溶液中柠檬酸的存在,干扰了溶液中 Cr(VI)与 MRAC 表面的接触,从而导致去除率降低。较低浓度草酸的存在干扰了溶液中 Cr(VI)与 MRAC 表面的接触,使去除率降低,由于草酸有很强的配合作用和还原性,随着草酸浓度的增加,溶液中部分 Cr(VI)与草酸发生配合反应和还原反应,导致去除率上升。EDTA 是螯合剂的代表性物质,能与水中 Cr(VI)形成稳定的水溶性络合物,随着 EDTA 浓度的增加,溶液中部分 Cr(VI)与 EDTA 形成高度稳定的水溶性络合物,导致去除率上升。

2.3 吸附动力学

分别对实验数据采用准一级动力学模型、准二级动力学模型及内扩散模型进行拟合,模型见式(3)、式(4),结果见图 3 和表 1。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_e = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为 t 时吸附量,mg/g; k_1 为一级吸附速率常数, $\min^{-1}$; t 为吸附时间,min; k_2 为二级吸附速率常数, $g/(mg \cdot \min)$ 。

由图 3 及表 1 可知,准一级反应动力学模型总体相关系数 R^2 较低(0.892~0.991 之间),准二级反应动力学模型总体相关系数 R^2 较高(0.977~0.999 之间),说明 MRAC 对水中 Cr(VI)的吸附过程遵循准二级反应动力学模型,为化学吸附过程。

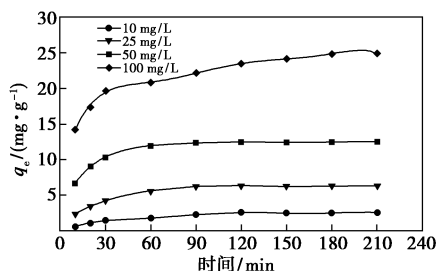


图 3 吸附动力学拟合曲线图

表 1 吸附动力学参数

浓度/(mg·L ⁻¹)	10	25	50	100
实验值 $q_{e, \text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	2.49	6.25	12.44	24.93
准一级动力学模型				
$k_1/(\text{min}^{-1})$	0.040	0.057	0.056	0.016
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	3.89	9.58	11.61	10.63
R^2	0.892	0.967	0.991	0.964
准二级动力学模型				
$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.006	0.006	0.008	0.005
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	3.51	7.54	13.57	24.63
R^2	0.977	0.998	0.999	0.998

2.4 活性炭的再生研究

采用体积分数 3% 的 HCl 为洗脱液,对负载 Cr(VI)的 MRAC 和 CAC 进行次循环再生,结果见图 4。由图可知,MRAC 对 Cr(VI)的去除性能明显高于 CAC,且经 HCl 解吸再生 5 次后对水中 Cr(VI)的去除率高于 88%。说明 MRAC 具有较好的去除 Cr(VI)的性能。

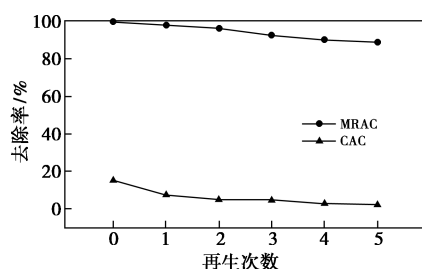


图 4 再生次数对活性炭去除 Cr(VI)性能的影响

3 结语

以 MR 为原料,通过 $ZnCl_2$ 活化法制备 MRAC,MR 与 $ZnCl_2$ 溶液质量比为 1:1, $ZnCl_2$ 溶液比重为 1.53,炭化温度 200℃,炭化时间 1h,活化温度 700℃,活化时间 2h。研究 MRAC 的性能,结论如下:

(1)BET 分析表明 MRAC 孔径主要分布在 2~50nm 之间,比表面积和孔容分别为 $857.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$,是典型的介孔材料。

(2)MRAC 对水中 Cr(VI)的去除效果受溶液 pH、无机阴离子及小分子有机酸的影响,且无机阴离子及小分子有机酸对 MRAC 去除水中 Cr(VI)影响不大。

(3)吸附动力学实验结果表明 MRAC 吸附过程较符合准二级吸附动力学模型。MRAC 对 Cr(VI)

的去除性能明显高于CAC,且经HCl解吸再生5次后对水中Cr(VI)的去除率高于88%。

参考文献

- [1] 杨剑梅,高慧,李庭,等.稻草秸秆对水中六价铬去除效果的研究[J].环境科学与技术,2009,32(10):78-82.
- [2] Deveci H,Kar Y.Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis[J].Journal of Industrial & Engineering Chemistry,2013,19(1):190-196.
- [3] Rangabhashiyam S,Selvaraju N. Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and ZnCl₂ activated Sterculia guttata shell[J].Journal of Molecular Liquids,2015,207:39-49.
- [4] 何忠明,王琼,付宏渊,等.柚子皮吸附去除水中的六价铬和砷[J].环境工程,2016,34(S1):299-302.
- [5] Chen G,Feng J,Wang W,et al.Photocatalytic removal of hexavalent chromium by newly designed and highly reductive TiO₂ nanocrystals[J].Water Research,2016,108:383-390.
- [6] Mouedhen G,Feki M,Petriswery M D,et al.Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials:towards a better understanding of the involved phenomena[J].Journal of Hazardous Materials,2009,168(2-3):983-991.
- [7] Zhang J,Guo W,Guo Q,et al.On-site separation of Cr(VI) and Cr(III) in natural waters by parallel cartridge ion-exchange columns[J].Rsc Advances,2017,7(80):50657-50662.
- [8] Ma H L,Zhang Y,Hu Q H,et al.Chemical reduction and removal of Cr(VI) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide[J].Journal of Materials Chemistry,2012,22(13):5914-5916.
- [9] Sun J,Zhang Z,ji J,et al.Removal of Cr⁶⁺ from wastewater

via adsorption with high-specific-surface-area nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from silkworm cocoon[J].Applied Surface Science,2017,405:372-379.

- [10] Norouzi S,Heidari M,Alipour V,et al.Preparation,characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste[J].Bioresource Technology,2018,258:48-56.
- [11] 张双杰,邢宝林,黄光许,等.核桃壳水热炭对六价铬的吸附特性[J].化工进展,2016,35(3):950-956.
- [12] 黄海艺,张华,闭建红,等.巴旦木壳活性炭的制备及其对Cr(VI)的吸附研究[J].水处理技术,2015(12):52-56.
- [13] 姚书恒,姜小祥,沈德魁,等.稻壳活性炭对Cr(VI)离子吸附过程的机理[J].东南大学学报(自然科学版),2015,45(3):515-520.
- [14] 马承愚,杨超,古丽戈娜,等.磷酸法制备杏核壳活性炭及对Cr(VI)的吸附[J].环境工程学报,2014,8(8):3223-3227.
- [15] 马国辅,骆桂兰,贾君,等.杏鲍菇菌糠发酵试验[J].黑龙江畜牧兽医,2015(18):154-155.
- [16] 戴和珍.食用菌菌渣利用研究现状[J].农业开发与装备,2015(11):57.
- [17] 孙玉寒,周飞,任芸芸,等.食用菌菌糠对废水中Cr(VI)的吸附能力研究[J].食用菌,2011(1):61-63.
- [18] 伍斌,邹一.辣木籽对水中Cr(VI)的吸附机理及吸附动力学研究[J].山东农业大学学报(自然科学版),2015,46(4):576-580.
- [19] 杨爽,郭常颖.花生壳活性炭对含Cr⁶⁺废水的吸附研究[J].合成材料老化与应用,2017,46(1):51-56.
- [20] Li L,Fan L,Sun M,et al.Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan[J].Colloids & Surfaces B Biointerfaces,2013,107(7):76.

收稿日期:2018-12-03

修稿日期:2019-02-11

(上接第184页)

参考文献

- [1] Chen W H,Chen J C,Liu J C,et al.Assessment of the practices and contributions of China's green industry to the socioeconomic development[J].J Clean Prod,2017,153:648-656.
- [2] Fujii H.Decomposition analysis of green chemical technology inventions from 1971 to 2010 in Japan[J].J Clean Prod,2016,112:4835-4843.
- [3] 刘猛帅,徐智策,赵地顺,等.离子液体催化合成丁二酸二甲酯[J].化工学报,2012,63(4):1089-1094.
- [4] 张凤媛.SO₄²⁻-TiO₂-SiO₂ 固体超强酸及其催化酯化反应的研究[D].兰州:兰州大学,2006.
- [5] Gandhi N N,Patil N S,Sawant S B,et al.Lipasecatalyzed esterification[J].Catal Rev,2000,42:439-480.
- [6] 董维华.固体酸催化剂研究进展[J].广州化工,2015,43(18):7-8.
- [7] 白浩,刘学军,孙群宁.固体酸催化剂的研究进展[J].广东化工,2013,40(23):110-112.
- [8] 李虎,杨松,张秋云.制备生物柴油的固体酸催化剂研究进展[J].化工进展,2013,32(3):575-583.
- [9] Abdullah A Z,Razali N.Production of lactic acid from glycerol

via chemical conversion using solid catalyst:a review[J].Appl Catal A-Gen,2017,543:234-246.

- [10] 陈洁,蒋剑春,徐俊明.催化酯化反应中固体酸催化剂研究进展[J].精细石油化工进展,2009,10(3):32-37.
- [11] 徐琼.生物质炭磺酸的制备及催化性能研究[D].长沙:湖南师范大学,2008.
- [12] Goodwin J G,Lu C Q,Lopez D E,et al.Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts[J].J Catal,2008,254:332-338.
- [13] 乌日娜.生物质炭基固体酸催化剂的制备及催化性能研究[D].大连:大连理工大学,2009.
- [14] 余鹰,周文富.生物质竹屑活性炭磺酸官能化固体酸催化剂的制备[J].化学与生物工程,2010,27(2):83-86.
- [15] 陈纪忠,沈忠权,余锡孟.新型磺化竹炭材料催化酯化反应[J].化工学报,2015,66(8):3072-3077.
- [16] 马常耕,苏晓华.生物质能源概述[J].世界林业研究,2005,18(6):32-38.
- [17] Amirantea R,Distaso E,La Scalab M,et al.Experimental prototype development and performance analysis of a small-scale combined cycle for energy generation from biomass[J].Energy Procedia,2017,126:659-666.

收稿日期:2018-03-26

修稿日期:2019-05-29