

改性棉秆吸附 Cr(VI) 工艺研究

吕喜风^{1,2} 梁鹏举^{1,2} 田维亮^{1,2} 吴迁川² 夏旭东^{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)

摘要 以棉花秸秆为原料,在超声波作用下用二硫化碳进行化学改性,制得改性棉秆吸附剂。通过正交试验确定了各因素影响次序和最佳工艺水平组合。结果表明:在 pH=1.61、吸附时间为 138.47min、吸附剂用量为 0.27g、温度为 51.61℃ 条件下,最高吸附效率为 99.99%,其中 pH 在影响改性棉秆吸附过程中表现最为敏感,温度其次;准二级动力学方程拟合效果最好,吸附过程为放热自发反应。利用扫描电子显微镜对改性前后棉秆进行分析,证明改性方法有利于吸附的进行。

关键词 棉花秸秆,化学活化,工艺参数

Adsorption process of Cr(VI) on modified cotton stalk

Lv Xifeng^{1,2} Liang Pengju^{1,2} Tian Weiliang^{1,2} Wu Qianchuan² Xia Xudong^{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)

Abstract Cotton straw was used as a raw material, and used carbon disulfide for chemical modification under the action of ultrasound to obtain a modified cotton straw adsorbent. The order of influencing factors and the optimum technological level were determined by orthogonal test. The results shown that the highest efficiency of 99.99% was obtained at pH 1.61, adsorption time 138.47min, adsorbent amount 0.27g, temperature 51.61℃. The pH was the most sensitive factor followed by temperature. The pseudo secondary dynamics had better fitting effect, and adsorption process was spontaneous reaction heat release. Before and after the modification, the cotton stalk was analyzed by electron microscope, it was proved that the modification method was favorable for the adsorption.

Key words cotton stalk, chemical activation, process parameter

随着化工行业的不断发展,含铬废水的排放日益严重,其中六价铬的毒性最大,有致癌、致突变性危害^[1-3]。含铬废水常见的处理方法有电解法、化学沉淀法、膜分离技术、吸附法等^[4-6]。吸附法是通过自身的大比表面积和特殊的内部结构对废水中重金属离子进行吸附,具有吸附容量大,对重金属离子处理效率较高的特点。新疆是棉花种植基地,废弃的棉秆提供了充足的原料,棉秆又具有一定的吸附能力^[7-9],在此基础上开展废弃棉秆吸附含铬废水研究,不仅能使废弃棉秆变废为宝,而且可为生物质开

发利用提供参考^[10]。

天然纤维素经过化学、物理、生物等方法改性处理后^[11-12],具有更强的吸附能力,还可以通过移植亲和基团来提高天然纤维素的吸附效率^[13-15]。本研究将棉秆经过氢氧化钠溶液预处理后,在超声波作用下用二硫化碳试剂进行改性,通过正交试验考察不同因素对改性棉秆吸附性能的影响,并研究了吸附过程中吸附动力学和热力学特征。该研究有利于推动废弃生物质材料的综合利用且有助于解决重金属污染问题,可为改善新疆水域环境提供借鉴。

基金项目:新疆兵团南疆化工资源利用工程实验室开放课题(ELCRUSXJ201704);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:吕喜风(1987-),女,副教授,从事农业废弃物功能材料研究开发工作。

联系人:夏旭东(1986-),男,副教授,研究方向为有机合成。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

氢氧化钠,天津市致远化学试剂公司;二硫化碳,天津市致远化学试剂公司;无水乙醇,天津市致远化学试剂公司;硫酸,四川西陇化工有限公司;盐酸,天津市致远化学试剂公司;重铬酸钾、丙酮,天津市致远化学试剂公司;二苯碳酰二肼,上海山浦化工有限公司;以上试剂均为分析纯。

原料为取自新疆阿克苏附近的棉花秸秆,将棉秆清洗、切碎、烘干、加工、过筛后得到粒径 20~40 目的棉秆颗粒,备用。

紫外-可见分光光度计(UV2400 型),上海舜宇恒平科学仪器有限公司;超声波信号发生器(BILON-1000D 型),上海比朗仪器制造有限公司;扫描电子显微镜(SEM,SU3500 型),日立高新技术公司。

1.2 改性棉秆的制备

取棉秆颗粒 15g,用质量分数 10%的 NaOH 溶液浸泡 24h,加入 8mL 二硫化碳,在超声波作用下反应 1h,过滤后用质量分数 9%的 MgSO₄ 和稀乙醇洗涤,调节 pH 至中性,过滤后于 50℃烘箱烘干。

1.3 吸附实验

取 Cr(VI)质量浓度为 20mg/mL 的重铬酸钾溶液 50mL,在 pH、吸附时间、吸附剂用量、温度不同条件下,采用二苯碳酰二肼分光光度法测量吸附后溶液中残余 Cr(VI)的质量浓度,计算吸附量和 Cr(VI)的吸附效率。吸附效率和吸附量计算方法见式(1)~(2):

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

式中, η 为吸附效率,%; C_0 为 Cr(VI)的初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻溶液中 Cr(VI)的质量浓度,mg/L; Q 为吸附量,mg/g; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂用量,g。

2 结果与讨论

2.1 响应面优化改性棉秆工艺条件

选取 pH、吸附时间、吸附剂用量、吸附温度 4 个因素,每个因素取 3 个水平,利用 Design-Expert 软件得到响应因素与水平表(见表 1)。在不同组合因素下进行正交试验,改性棉秆对 Cr(VI)吸附率见

表 2。响应面模型方差分析结果见表 3。

表 1 响应因素与水平

项目	编码值		
	−1	0	+1
pH	1.50	2.25	3.00
吸附时间/min	90.00	135.00	180.00
吸附剂用量/g	0.10	0.20	0.30
吸附温度/℃	45.00	55.00	65.00

表 2 不同组合因素下改性棉秆对 Cr(VI)的吸附率

序号	pH	吸附时间/ min	吸附剂 用量/g	吸附温度/ ℃	吸附率/ %
26	2.25	135.00	0.20	55.00	0.9990
10	3.00	135.00	0.20	45.00	0.9027
2	3.00	90.00	0.20	55.00	0.9552
17	1.50	135.00	0.10	55.00	0.9998
27	2.25	135.00	0.20	55.00	0.9990
28	2.25	135.00	0.20	55.00	0.9990
3	1.50	180.00	0.20	55.00	0.9996
7	2.25	135.00	0.10	65.00	0.9994
18	3.00	135.00	0.10	55.00	0.9160
11	1.50	135.00	0.20	65.00	0.9988
12	3.00	135.00	0.20	65.00	0.9994
16	2.25	180.00	0.30	55.00	0.9995
14	2.25	180.00	0.10	55.00	0.9375
8	2.25	135.00	0.30	65.00	0.9996
13	2.25	90.00	0.10	55.00	0.9566
5	2.25	135.00	0.10	45.00	0.9552
20	3.00	135.00	0.30	55.00	0.9080
6	2.25	135.00	0.30	45.00	0.9994
1	1.50	90.00	0.20	55.00	0.9990
4	3.00	180.00	0.20	55.00	0.9128
24	2.25	180.00	0.20	65.00	0.9994
19	1.50	135.00	0.30	55.00	0.9984
22	2.25	180.00	0.20	45.00	0.9948
15	2.25	90.00	0.30	55.00	0.9992
23	2.25	90.00	0.20	65.00	0.9990
21	2.25	90.00	0.20	45.00	0.9526
25	2.25	135.00	0.20	55.00	0.9998
9	1.50	135.00	0.20	45.00	0.9999

表 3 响应面模型方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	0.027	14	1.96E-03	7.04	0.0004
A:pH	0.013	1	0.013	48.28	<0.0001
B:吸附时间	2.65E-05	1	2.65E-05	0.095	0.7619
C:吸附剂用量	1.62E-03	1	1.62E-03	5.83	0.0300
D:吸附温度	3.03E-03	1	3.03E-03	10.91	0.0052
AB	4.64E-04	1	4.64E-04	1.67	0.2174
AC	1.05E-05	1	1.05E-05	0.038	0.8485
AD	2.39E-03	1	2.39E-03	8.59	0.0110
BC	9.40E-05	1	9.40E-05	0.34	0.5703
BD	4.35E-04	1	4.35E-04	1.56	0.2317
CD	4.85E-04	1	4.85E-04	1.74	0.2078
A ²	4.10E-03	1	4.10E-03	14.74	0.0018
B ²	7.40E-04	1	7.40E-04	2.66	0.1252
C ²	1.51E-03	1	1.51E-03	5.42	0.0354
D ²	9.41E-06	1	9.41E-06	0.034	0.8567
残差	3.89E-03	14	2.78E-04		
失拟项	3.89E-03	10	3.89E-04	3651.53	<0.0001
误差	4.26E-07	4	1.07E-07		
总计	0.031	28			

注: $P<0.01$ 表示影响极显著; $0.01<P<0.05$ 表示影响显著; $P>0.05$ 表示影响不显著。

由响应面模型方差分析结果可知:模型的 $F=7.04$, $P=0.0004<0.01$, 表明实验模型在统计学上是有意义的并可预测最佳条件。从表 3 可以看出, 对吸附率影响极显著的因素是 A、D、A², 对吸附率影响显著的因素是 C、AD、C²。根据 F 值的大小可以判定因子的主次, 各因素的主次顺序为 pH>吸附温度>吸附剂用量>吸附时间。

此外, 由表 3 还可以看出, 各个因素交互作用的程度有所不同, 其中 AD(pH-温度)、C²(吸附剂用量-吸附剂用量)的 P 值为 $0.01<P<0.05$, 表明交

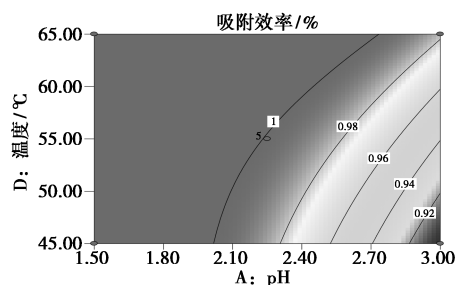


图 1 pH-温度交互等高线曲线图

互作用影响显著, 而 A²(pH-pH)的 P 值 <0.01 , 表明 pH 的交互作用极为显著。pH 与温度交互等高线曲线图及 3D 演示图见图 1、图 2。

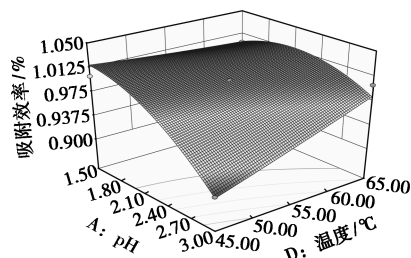


图 2 pH-温度交互 3D 演示图

利用 Design-Expert 软件对响应因素进行分析, 得到最优工艺组合(见表 4): pH=1.61、吸附时间为 138.47min、吸附剂用量为 0.27g、吸附温度为 51.61℃。在此条件下, 最高吸附效率为 99.99%。

表 4 利用 Design-Expert 软件得到的最优工艺组合

项目	最低值	最高值	平均值
A:pH	1.5	3	1.61
B:吸附时间/min	90	180	138.47
C:吸附剂用量/g	0.1	0.3	0.27
D:吸附温度/℃	45	65	51.61
吸附效率/%	90.30	99.99	99.99

2.2 吸附动力学研究

取 50mL 质量浓度分别为 20mg/L 和 40mg/L 的 Cr(VI)模拟废水于 8 个烧杯中, 分别加 0.3g 改性棉秆, 在 pH=1.5、温度 55℃ 条件下、搅拌不同时间直至吸附达到平衡, 过滤取上清液, 分别计算吸附率和吸附量。准二级动力学方程见式(3):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中, K_2 为吸附速率常数, g/(mg·min); q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; t 为吸附时间, min。

利用准二级动力学方程对实验数据进行拟合, 拟合结果见图 3。改性棉秆吸附 Cr(VI)的准二级动力学模型参数见表 5。结合图 3 和表 5 可知, Cr(VI)质量浓度为 20mg/L 和 40mg/L 时, 利用准二级动力学方程拟合的相关系数 R^2 均大于 0.9999, 通过计算得到的改性棉秆平衡吸附量计算值与实验值吻合较好。当吸附剂表面达到饱和时, 随着吸附时间的延长, 内部扩散和反应阶段的时间变长, 有利于达到吸附平衡。

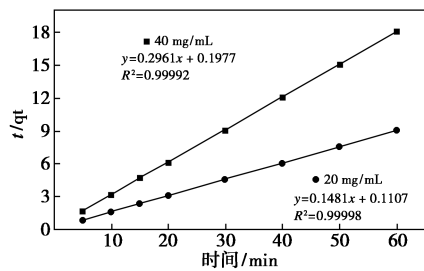


图3 利用准二级动力学方程拟合的改性棉秆吸附 Cr(VI) 的吸附动力学曲线图

表5 改性棉秆吸附 Cr(VI) 的准二级动力学模型参数

Cr(VI) 初始 质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	准二级动力学模型参数			
	q_e 计算值/ (mg·g ⁻¹)	q_e 实验值/ (mg·g ⁻¹)	K_2 /[g· (mg·min) ⁻¹]	R^2
20	3.3306	3.3768	0.4436	0.99992
40	6.6088	6.7531	0.1981	0.99998

2.3 吸附热力学研究

根据静态吸附平衡实验,得到不同温度条件下改性棉秆吸附 Cr(VI) 的吸附等温线图(见图4)。由图可知,升高温度有利于改性棉秆吸附 Cr(VI)。

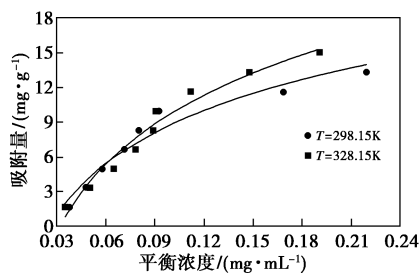


图4 不同温度条件下改性棉秆吸附 Cr(VI) 的吸附等温线图

在 pH = 1.50、吸附量为 0.3g、吸附时间为 120min 条件下,分别量取 50mL 初始质量浓度不同的 Cr(VI) 模拟废水进行实验,测出温度 298.15K 和 328.15K 时 Cr(VI) 的浓度和吸附量,从而确定吸附等温方程。通过公式(4)~(6)可计算标准自由能变、标准焓变及标准熵变。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_D \quad (4)$$

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (6)$$

式中, ΔG^θ 为标准自由能变,kJ/mol; R 为气体常数,取 8.314J/(mol·K); T 为绝对温度,K; K_D 为热力学平衡常数,L/mg; C_e 为 Cr(VI) 的平均浓度,mg/L; ΔS^θ 为标准熵变,kJ/mol; ΔH^θ 为标准焓变,

kJ/mol。以 $\ln K_D$ 对 $1/T$ 作图,拟合得到一条直线,通过其截距和斜率求得标准熵变和标准焓变。

改性棉秆吸附 Cr(VI) 的吸附热力学参数见表6。 ΔG^θ 值在 -20~0kJ/mol 范围内一般为物理吸附。由表6可知:改性棉秆吸附 Cr(VI) 主要以物理吸附过程为主;而 $\Delta H^\theta > 0$ 说明吸附为吸热过程,升高温度可以在一定程度上加速吸附的进行; $\Delta S^\theta > 0$ 说明熵增加,改性棉秆吸附 Cr(VI) 是自发进行的吸热过程,可通过升高温度适当提高吸附效率。从吸附等温线图也可以看出,温度越高,吸附量越大。

表6 改性棉秆吸附 Cr(VI) 的吸附热力学参数

温度/K	ΔG^θ /(kJ·mol ⁻¹)	ΔH^θ /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS^θ /(kJ·mol ⁻¹)
298.15	-9.4147	1.2129	0.0356
328.15	-10.4841	1.2129	0.0356

2.4 SEM 分析

改性前后棉秆的 SEM 图见图5。从图可以看出,经过化学改性的棉秆其结构变得松散,层状结构明显,使更多的吸附位点暴露于表面,增加了吸附位点数量,说明棉秆改性后更利于吸附。

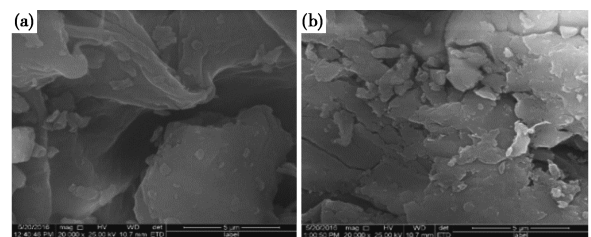


图5 改性前后棉秆的 SEM 图
[(a) 改性前;(b) 改性后]

3 结论

(1)影响吸附效果的次序为:pH>吸附温度>吸附时间>吸附剂用量,其中 pH 对吸附过程最为敏感,温度其次;在 pH = 1.61、吸附时间为 138.47min、吸附剂用量为 0.27g、吸附温度为 51.61℃ 的条件下,最高吸附效率为 99.99%。

(2)棉秆改性有利于吸附,吸附过程符合准二级动力学方程,且吸附为自发吸热过程,升高温度可提高吸附效果。

参考文献

- [1] 李荣华,张增强,孟昭福,等.玉米秸秆对 Cr(VI) 的生物吸附及热力学特征研究[J].环境科学学报,2009,29(7):1434-1441.

(下转第 244 页)