



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第11期

Vol.9 No.11

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

11
2015

目 次

综 述 评 述

人工湿地基质再生技术的研究进展 武俊梅 徐 栋 张丽萍 贺 锋 吴振斌(5133)

水 污 染 防 治

预氯化及常规工艺对消毒副产物的影响 牛志广 孙媛媛 张 颖(5142)
 微波-Cu(II)-Fenton 氧化法处理间硝基苯胺废水 王楠楠 郑 彤 张广山 王 鹏(5149)
 温度和底物浓度对混合菌群木糖厌氧生物产氢的影响 张丹丹 邱春生 孙力平 谢春雨 胡 鑫(5155)
 烟秆生物碳对铬(VI)废水的吸附动力学和热力学 唐文清 曾荣英 冯泳兰 刘梦琴 张复兴 彭 刚 戴友芝(5161)

表流-水平流复合人工湿地对高污染河水的净化 熊家晴 杜 晨 郑于聪 葛 媛 王怡雯 王晓昌(5167)

蠡河底泥中氨氧化细菌复合菌群的富集和过程中群落结构的变化 雍佳君 成小英(5173)

膜电解氢自养膜生物反应器还原水中的 ClO_4^- 张 健 高孟春 张 优 任 云 赵从从(5182)

Fe/Mg 负载改性竹炭去除水中的氨氮 陈 靖 李伟民 丁文川 王欣悦 胡崇亮(5187)

温度及渗透流速影响下的溶解性有机质运移特征 李任政 王心义 刘小满 杨 建(5193)

微波辅助生物淋滤废旧碱性电池锌锰的溶出 牛志睿 辛宝平 庞 康 江明荣 李卓珏 赵姣姣 张 咪(5199)

苕溪流域典型区域重金属污染特征 吴纪南 卢少勇 李湘凌 陈方鑫 郑西强 徐利斌(5206)

瓜环对污水厂二级处理出水中有机污染物的混凝性能 王 文 王文东 范庆海 岳 强 杨 琴(5213)

模拟光伏间歇曝气两级 SBR 的脱氮除磷效果 秦 燕 周北海 马方曙(5219)

Miseq 测序分析活性污泥系统中细菌群落的动态变化 闻 韵 王晓慧 林常青(5225)

固定化生物活性炭快速启动处理微污染水 郑 璐 高乃云 甘 霖 区永杰 胡桐豪 李长君 杜尔登(5231)

混合床生物滤柱预处理恩杜罗消毒废水 夏玉峰 洪俊明 金朝荣 黄柏山(5237)

半-IPN 羧甲基纤维素/聚(丙烯酸酰胺-共-甲基丙烯酸钠)水凝胶制备及其吸附性能 张 敏 李碧婵 陈良壁(5243)

曝气对黑臭河道污染物释放的影响 王美丽 刘 春 白 璐 袁 震 白雪梅 贺方兵 孟 睿 何连生(5249)

表面改性活性炭对水中头孢拉定的吸附性能 孙瑞杰 梅小乐 胡 翔(5255)

二段铁盐沉淀深度脱除高浓度含砷废水中的砷 廖亚龙 周 娟 彭志强 黄斐荣(5261)

硫自养填充床生物反应器去除水中的高氯酸盐 万东锦 刘永德 樊 荣 张 健 王依依(5267)

非沥青粘结剂煤质活性炭处理微污染水 郭彦江 张永发 李国强 付亚利(5273)

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 深度处理印染废水二级出水 严一超 张耀斌(5281)

典型南方水源溶解性有机物荧光特性变化与去除 蔡广强 刘丽君 卢小艳 张金松 曲 莹 邢 艳 刘文彬(5288)

臭氧对化工园区废水厂二级出水的选择性氧化 涂 勇 张耀辉 徐 军 唐 敏 陈 勇 白永刚 刘伟京(5295)

滇池流域 2 种坡耕地农林复合系统的地表径流、泥沙输出及径流 N、P 流失的特征 丁志磊 祖艳群 陈建军 李 博 李 元(5301)

胺化麻黄废渣生物吸附剂对水中阳离子染料的吸附 时 洋 马春芳 冯宁川(5308)

5,11,17,23,29,35-六羧基-37,38,39,40,41,42-六羟脲酸甲氧基杯[6]芳烃对铀(VI)的萃取 周 洁 王劲松 林 艳 朱 雷 谢水波 杨金辉(5315)

荷负电超滤膜同时去除水中天然有机物和铅离子 陈秀雯 傅 晶 邵嘉慧(5322)

微波催化剂 CuO/AC 微波催化氧化降解废水中的苯酚 殷 诚 周继承 尹静雅 湛敏飞 杨叶兵(5329)

pH 值、离子强度和重金属离子对腐殖酸紫外谱图的影响 杨 毅 兰亚琼 金鹏康 王晓昌(5336)

养猪废水回收 MAP 时抗生素与重金属的残留 楼耀尹 邓玉君 叶志隆 叶 欣 陈少华(5341)

响应面法在超滤过程分析和评价中的应用 王彩虹 陆美青 闫新秀 梁 恒 李圭白(5348)

改进的模糊评价法在太湖水质评价中的应用 崔嘉宇 张宁红 郁建桥 刘 雷 钟 声(5357)

H_2O_2 强化水力空化降解罗丹明 B 废水 张 波 沈 立 龚文娟(5364)

A^2/O 耦合 MFC 工艺的启动及 C/N 对其产电性能的影响 付进南 王晓慧 海热提 向 龙 刘 睿 李 媛(5369)

紫外辐射加速磺胺嘧啶生物降解的机理 侯硕豪 潘诗卉 刘辛悦 蔡泽仁 李恩杰 张永明(5376)

介质阻挡等离子放电臭氧氧化乙醛废水 杨红薇 何 婷 谢 帆(5387)

重庆冬季水芹浮床对富营养化水体的修复 向文英 彭 颖(5393)

铝型材含氟镍酸性废水二级处理工艺	赵旭德 张丽莉 艾立 刘婷 (5399)
K ₂ FeO ₄ 去除水体中的邻仲丁基 4,6-二硝基苯酚	曹刚 罗恺 邵基伦 李紫惠 李明玉 任刚 (5403)
基于单质硫回收的高含硫废水氧化	王兵 王丹 李永涛 任宏洋 岳丞 罗东宁 林奇 (5408)
聚乙烯醇与海藻酸钠对玫瑰色微球菌的固定化及其脱氮性能的优化	周明辉 芙蓉 (5415)
北方城市垃圾渗滤液水量水质变化特征	张弛 王国红 李晓蛟 李平 (5421)
广西农村连片整治的污水处理现状、问题及其对策	成官文 李海翔 吴琼芳 韩彪 黄付平 张维维 (5427)
LC-OCD 分析活性焦吸附-生物降解去除稠油废水中 DOC 的历程	全坤 蔺爱国 宋启辉 胡琳 王东 孟晓捷 (5432)
净化剂对猪场沼液中 COD 的去除及其应用条件的响应面优化	黄婧 肖艳春 陈彪 (5439)
基于能值分析的农村污水处理工艺可持续性评价	曹秀芹 张楠 吕小凡 (5447)
Fe/C 复合规整型微电解材料去除废水中的 Ni ²⁺	李秋华 刘敏超 (5455)
天然黄铁矿对草甘膦的吸附性能	胡俊松 李睿华 孙茜茜 刘卓 张小梅 (5463)
印染生化物化尾水反渗透回收特性	罗丹 许玉东 (5470)
低能耗印染废水处理工艺与运行条件	王学华 刘峰 王浩 黄勇 (5477)
镉和磷酸根离子在铝柱撑膨润土上的协同吸附	李芳郴 罗岳平 陈镇 戴友芝 葛飞 许银 (5482)
UV-Fenton 氧化法降解有机氟废水	王森 李立 闫小武 丁利群 孟昭福 李忠强 龚宁 刘艳萍 杨亚莉 (5487)
改性玉米秸秆对水中砷的吸附	范荣桂 姜清风 张世强 郝秋平 (5493)
氧化石墨烯-氧化锌净化铅离子废水	侯若梦 贾瑛 张永勇 贺亚南 (5499)
电催化氧化技术处理煤气化废水	滕科均 陈月芳 张馨月 陈凯华 李明 潘建通 (5505)

大气污染防治

生物滴滤塔净化苯乙烯废气的强化启动及工艺性能	杨百忍 王丽萍 梁煜新 丁成 (5510)
Mn-Ce 改性活性焦催化剂低温 SCR 性能	谭月 杨柳 盛重义 周爱奕 单云霞 胡宇峰 (5515)
滤袋长度对袋式除尘器内流场影响的数值模拟研究	丁倩倩 李珊红 李彩亭 唐奇 王娅曼 郭威 (5521)
焙烧温度对层柱粘土催化剂 Cu/Ti-PILCs 催化丙烯还原 NO 反应的影响	王琪莹 刘自力 邹汉波 吴俊荣 (5527)
国产活性炭喷射去除大型城市生活垃圾焚烧发电厂烟气中的二恶英	张漫雯 冯桂贤 黄蓉 尹文华 青宪 任明忠 张素坤 (5531)
生物滴滤塔处理 H ₂ S 臭气	王毅 范志东 谢乐 (5537)
太原市近地面臭氧浓度变化规律及其与气象要素的关系	温彦平 (5545)
吸附浓缩-催化燃烧工艺处理低浓度大风量有机废气	李蕾 王学华 王浩 秦毅 (5555)
臭氧-二氧化钛光催化技术脱除硫化氢	赵士奇 王磊 王东辉 金君素 (5562)

固体废物处置

不同粒径垃圾焚烧底渣对固化市政污泥工程特性的影响	胡学涛 梁冰 陈亿军 易富 (5567)
超声波对污泥中 SCFAs 释放影响及作用效应研究	蔡佳骏 王晓霞 孙贤波 赵婧婧 (5573)
疏浚底泥隧道式微波干燥特性及能效分析	韩久春 方申柱 王文江 吕小凤 吴燕 (5579)
过硫酸盐氧化法对污泥脱水性能的影响	宋秀兰 石杰 吴丽雅 (5585)
废旧印刷电路板差速破碎分析	陈俊冬 张尚 李雪 赖小林 (5591)
超声波联合厌氧消化处理制药污泥	马岚茜 于晓华 姚宏 裴晋 刘木林 (5597)
水泥窑处置生活垃圾过程中的 TOC 排放	蔡玉良 邢涛 李波 杨学权 肖国先 胡道和 (5604)

土壤污染防治

污泥蛋白肽对土壤微生态及植物生长调控	汤秋云 高琪 李思彤 陈红兵 李亚东 汤行春 (5611)
铅锌厂重金属污染土壤的螯合剂淋洗修复及其应用	冯静 张增强 李念 李荣华 李晓龙 沈锋 (5617)
一株嗜油不动杆菌 (<i>Acinetobacter oleivorans</i>) 的分离鉴定及石油降解特性	周婷 陈吉祥 杨智 秦波 李彦林 赵霞 (5626)

噪声污染治理

考虑相位的屏障衍射声场工程算法研究	阮学云 李志远 魏浩征 (5633)
-------------------------	--------------------

相关研究

铝合金与铸铁缸盖的生命周期评价对比分析	李娟 杨沿平 陈轶嵩 (5642)
---------------------------	-------------------

改性玉米秸秆对水中砷的吸附

范荣桂 姜清凤 张世强 郜秋平
(辽宁工程技术大学环境科学与工程学院, 阜新 123000)

摘要 以玉米秸秆做原材料, 筛选出异丙醇-氢氧化钠-草酸作改性剂, 利用改性后的玉米秸秆吸附水体中的三价砷; 探讨了其吸附过程的热力学和动力学行为; 研究了 pH 及吸附剂量对吸附效果的影响。实验结果表明, 改性玉米秸秆对水中砷具有很好的吸附能力, 当进水浓度为 1.25 mg/L、吸附剂投加量为 0.25 g、温度为 25°C、pH 值为 9 时, 60 min 达到吸附饱和; 在此条件下, 改性玉米秸秆对三价砷的吸附去除率为 94.28%; 吸附过程符合准二级动力学方程, 等温吸附规律能够同时满足 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温吸附模型。

关键词 玉米秸秆 改性 吸附 砷

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)11-5493-06

Adsorption of arsenic in water by modified corn straw

Fan Ronggui Jiang Qingfeng Zhang Shiqiang Gao Qiuping
(College of Environmental Sciences and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract The adsorption experiment of trivalent arsenic ($As(III)$) in water was studied, and the modified corn straw for adsorbent was used. The isopropyl alcohol-sodium hydroxide-oxalic acid was selected as modifier and the original corn straw was used. The thermodynamics and kinetics of the adsorption process were investigated. The effects of pH and adsorbent dosage on the adsorption efficiency were discussed. The experimental results showed that modified corn straw had highly adsorption capacity for arsenic in water. The adsorption capacity of the modified corn straw for the arsenic ($As(III)$) could be saturated until sixty minute, the initial concentration, adsorbent dosage, temperature and pH value were 1.25 mg/L, 0.25 g, 25°C and 9, respectively. Under the above conditions, the removal efficiency of arsenic ($As(III)$) in water was about 94.28%. The kinetics of adsorption process fitted in with pseudo second order reaction. The adsorption isotherm could also simultaneously satisfy both isotherm model of Langmuir and Freundlich.

Key words corn straw; modification; adsorption; arsenic

近年来, 水体砷污染已成为一个全球性的环境问题。砷不仅是一种原生质毒物, 还具有遗传毒性, 属于世界卫生组织 (WHO) 优先控制污染物^[1]。砷元素可经呼吸、皮肤接触等多种途径进入到人体内, 由于砷在体内的毒性蓄积效应, 砷污染对人类乃至生态环境的破坏具有不可逆性^[2]。三价砷的中毒抑制含-SH 的酵素, 而五价砷会在许多生化反应中与机体内的磷酸竞争, 因为化学键结构不稳定, 很快会水解而致使高能键 (如 ATP) 消失; 氢化砷被吸入到人体之后会很快与体内的红血球结合并造成不可逆转的细胞膜破坏; 低浓度的氢化砷会造成溶血, 高浓度的氢化砷则会造成许多器官的细胞毒性^[3]。为此, 《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 将砷的最高允许质量浓度由原先的 50 $\mu\text{g/L}$ 降为 10 $\mu\text{g/L}$ ^[4,5]; 污水综合排放标准规定为 50 $\mu\text{g/L}$ 。为此, 开

发高砷水的廉价高效处理方法与技术显得尤为重要。

目前, 国内外处理含砷废水的具体方法主要有沉淀、生物法、离子交换、电凝聚法、膜法和吸附^[6-10]等。吸附法被认为是最具有应用前景的污水净化方法, 活性炭是常用的吸附剂, 但其成本较高; 农作物秸秆产生量大, 目前大部分被随意丢弃在农田或就地焚烧, 造成资源浪费及环境污染^[11]。经显微镜观察 (玉米) 秸秆由木质素和半纤维素覆盖纤维束构成, 纤维束结构中有大孔、中孔、微孔等孔隙存在; 可以通过改性去除其木质素和半纤维素, 改变其孔隙结构, 大幅增加比表面积, 增加其表面活性位点, 提

收稿日期: 2014-08-19; 修订日期: 2014-09-17

作者简介: 范荣桂 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事水资源与水污染控制的研究工作。E-mail: fanronggui@163.com

高表面活性,为玉米秸秆作为高活性吸附剂成为可能,实现以废治废^[12]。本研究以异丙醇-氢氧化钠-草酸改性的玉米秸秆作吸附剂,研究其对水中砷的吸附性能。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

试剂:实验所用化学试剂主要有异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)、氢氧化钠(NaOH)、草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、三氧化二砷(As_2O_3)、硼氢化钾(KBH_4)、碘化钾(KI)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、硫脲($\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、高氯酸(HClO_4)、氢氧化钾(KOH)。所有实验用水均为二次去离子水。

检测仪器:原子吸收分光光度计(TAS-990 北京普析通用仪器有限责任公司);氢化物发生器(HG-A 北京曙光电子光源仪器有限公司);电子分析天平(FA2204B 上海佑科仪器仪表有限公司);空气浴恒温振荡器(BS-S 国华电器有限公司);真空干燥箱(DZF-6050 上海精宏实验设备有限公司和太仓精宏仪器设备有限公司);pH计(PHS-3C 上海雷磁仪器厂);ML型可调式电热板(ML-1.5-4 天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 实验材料

玉米秸秆的制备:所选用的玉米秸秆来自某市的玉米田地。将采集来的玉米秸秆剥去外皮,并去除其硬壳,留玉米芯备用。将玉米芯用去离子水清洗并烘干,然后将其粉碎为粒径约为1 cm的颗粒状吸附剂,备用。

含砷废水的制备:实验所用的含砷废水为人工配置,溶液 $\text{As}(\text{III})$ 的配制过程为:将三氧化二砷在硅胶上预先干燥至恒重,准确称取0.1320 g三氧化二砷,溶于2 mL 20 g/100 mL氢氧化钠溶液中,用1+49盐酸溶液中和,然后再加2 mL移100 mL容量瓶中摇匀,此溶液每毫升含1 mg砷。此为砷标准储备液,实验过程中所用到的不同浓度的含砷废液通过逐级稀释得到。

1.3 实验方法

本实验采用的是单因子吸附实验方案。在锥形瓶中,先准确称取一定量的改性玉米秸秆放入其中,然后分别按不同的砷液初始浓度、吸附剂投加量、振荡时间、温度、pH进行静态吸附实验。每次实验后将锥形瓶盖上盖子,并放到空气浴恒温振荡器

上振荡。吸附完成后静置片刻,过滤。三价砷溶液的配制方法:取5 mL废水置于50 mL烧杯中,并加入硝酸5 mL,高氯酸0.5 mL,加热消化并蒸至冒白烟冷却,然后加入8 mL(1+1)盐酸煮沸,冷却后加入3%碘化钾1%抗坏血酸和硫脲混合溶液1 mL,移入50 mL容量瓶中用水稀释至刻度摇匀放置30 min测定,同时配制空白溶液。用氢化物发生-原子吸收分光光度法进行测量。

2 实验结果与分析

2.1 吸附剂的制备与改性

吸附剂选用改性玉米秸秆,采用下列4种方式进行改性:

(1)采用 NaOH 溶液、 FeCl_3 、谷氨酸分别浸泡的方法。

(2)采用异丙醇、 NaOH 溶液、柠檬酸做改性剂浸泡、烘干的方法改性。

(3)采用异丙醇、 NaOH 溶液、草酸做改性剂浸泡、烘干的方法改性。

(4)采用 NaOH 溶液、磷酸做改性剂浸泡、烘干的方法改性。

4种改性在相同条件下进行静态饱和吸附量实验,结果显示,第3种改性的玉米秸秆饱和和吸附最大,结果如图1所示。

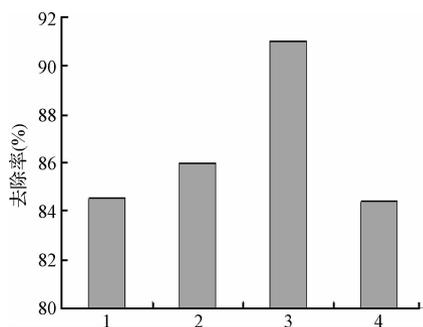


图1 吸附效果比较

Fig. 1 Comparison of adsorption effects

改性玉米秸秆的制备:取一定量备用的玉米秸秆,向其加入1%的异丙醇浸泡8 h后,然后用去离子水洗净,真空干燥箱中烘干。取出冷却后,再加入1 mol/L的 NaOH 溶液浸泡7 h后,用去离子水洗净,使pH值为中性,再烘干。取出冷却,最后加入0.2 mol/L的草酸浸泡6 h后,用去离子水洗净,真空干燥箱中烘干,最终得到改性好的玉米秸秆吸附剂。

利用异丙醇的溶解能力去除秸秆中的色素、某些极性物质;氢氧化钠主要进一步去除色素、半纤维素;加入草酸的目的主要是引进羧基,对秸秆进行去质子化、活化吸附位点,改善吸附性能。

2.2 吸附平衡时间及平衡吸附量

在室温(25℃)条件下,0.25 g 改性玉米秸秆吸附处理 20 mL 浓度为 1.25 mg/L 的含 As 的溶液,溶液的 pH 值调为 9。封闭并恒温振荡。振荡吸附不同时间取样,并经静置、过滤等过程,再监测。经吸附剂吸附后砷的去除率与吸附时间之间的关系如图 2 所示。

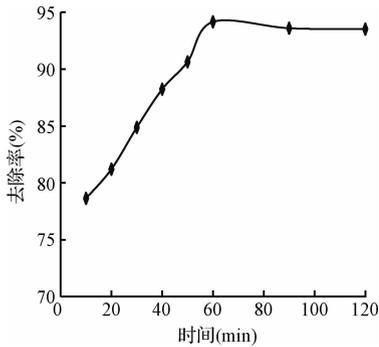


图 2 吸附时间与去除率之间的关系
Fig. 2 Relationship between adsorption time and removal rate

由图 2 可知,随着吸附时间的增加,吸附剂对 As(Ⅲ)去除率也有明显增加,当吸附剂的时间达到 60 min 时,去除率达到 94.16%,随后去除率有所降低,最后趋于稳定。

2.3 等温吸附方程

恒温条件下固体表面发生的吸附现象,常用 Langmuir 和 Freundlich 方程来表征其表面吸附量和介质中溶质平衡浓度之间的关系^[13-15]。

Langmuir 方程:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m k_1 c} + \frac{1}{q_m} \quad (1)$$

式中: c 为平衡质量浓度(mg/L); q 为吸附剂对 As 的平衡吸附容量(mg/g); q_m 为最大吸附容量(mg/g); k 为吸附常数,它反映了吸附剂对 As 的亲合力。

Freundlich 方程:

$$\lg q = \frac{1}{n} \lg c + \lg k \quad (2)$$

式中: c 为平衡质量浓度(mg/L); q 为吸附剂对 As 的平衡吸附容量(mg/g); k 为弗罗因德利希常数; n

为常数,通常 $n > 1$,随温度的升高,吸附指数 $1/n$ 趋于 1,一般认为, $1/n$ 介于 0.1 ~ 0.5,则容易吸附; $1/n > 2$ 的物质难以吸附。

对实验数据进行分析过程中,分别用上述 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合,如图 3 和图 4 所示。

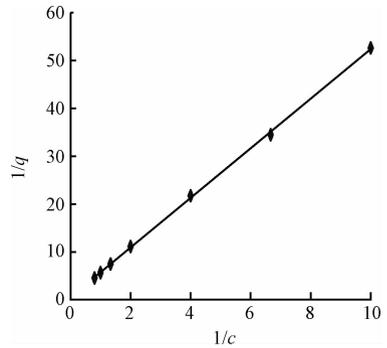


图 3 Langmuir 线性拟合模型
Fig. 3 Langmuir linear fitting model

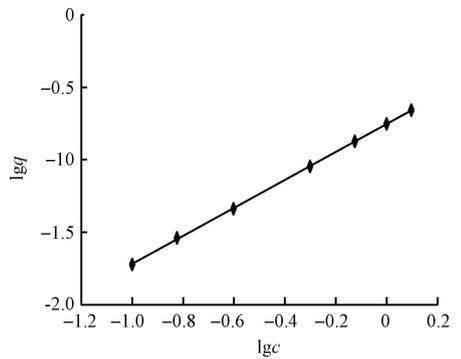


图 4 Freundlich 线性拟合模型
Fig. 4 Freundlich linear fitting model

图 3 中, $1/q$ 对 $1/c$ 的直线相关系数 $R^2 = 0.9996$,表明改性玉米秸秆对 As 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, q_m 和 k 分别为 1.828 mg/g 和 0.105 L/mg。拟合后的吸附等温方程为:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{0.192c} + \frac{1}{1.828} \quad (3)$$

图 4 中, $\lg q$ 对 $\lg c$ 的直线相关系数 $R^2 = 0.9999$,表明改性玉米秸秆对 As 的吸附也符合 Freundlich 等温吸附模型, $1/n$ 和 k 分别为 0.9642 和 0.177。拟合后的吸附等温方程为:

$$\lg q = 0.9642 \lg c - 0.752 \quad (4)$$

从图 3 和图 4 可以看出,Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地描述改性玉米秸秆对砷的吸附等温特征,其拟合相关系数都达到了 0.95 以上,

说明该吸附属于单层吸附为主,少部分为双分子层吸附。

2.4 吸附动力学研究

吸附过程的动力学可通过动力学模型对吸附过程进行描述,推断其吸附机理。改性玉米秸秆吸附剂对 As 的吸附,分别用 Lagergren 准一级模型和准二级吸附动力学模型进行分析吸附动力学,如图 5 和图 6 所示。

准一级动力学方程式表达式如下所示: $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t)$, 积分得:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (5)$$

式中: q_t 为吸附剂的吸附容量(吸附时间为 t 时)(mg/g); k_1 为级吸附动力常数(1/min); q_e 为吸附剂的平衡吸附容量(mg/g)。

准二级动力学方程式表达式如下所示: $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_2)^2$, 积分得:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_t 与 q_e 均与上式中的相同; k_2 为二级吸附动力常数(g/mg · min)。

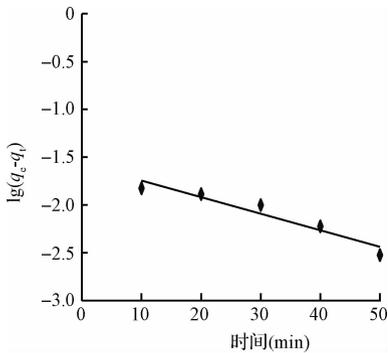


图 5 准一级吸附动力学拟合方程

Fig. 5 Pseudo first-order adsorption kinetics fitting equation

拟合后的准一级吸附动力学方程为:

$$\log(0.027 - q_t) = -1.57 - 0.0174t \quad (7)$$

以 $\lg(q_e - q_t)$ 对时间 t 作图,通过直线的斜率与截距,可得 $k_1 = 0.04$, $q_e = 0.027$, $R^2 = 0.9241$ 。

拟合后的二级吸附动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = 39.13 + 10.2t \quad (8)$$

以 t/q_t 对时间 t 作图,通过直线的方程和斜率,可得 $q_e = 0.098$, $k_2 = 2.661$, $R^2 = 0.9968$ 。

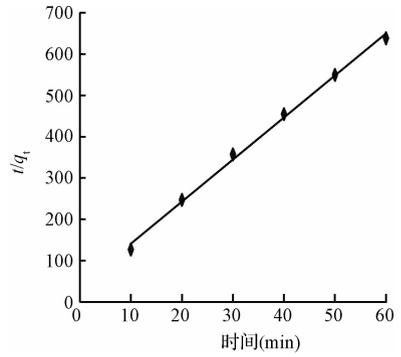


图 6 二级吸附动力学拟合方程

Fig. 6 Second-order adsorption kinetics fitting equation

从图 5 和图 6 可看出,拟合的准一级动力学方程相关系数 R^2 可达到 0.9241,但其平衡吸附容量计算值 $q_e = 0.027$ 和实验值 $q_e = 0.094$ 相差较大,因此准一级动力学方程不能较好地模拟本实验的动力学数据。在准二级动力学模型中,吸附容量计算值 $q_e = 0.098$ 更接近于实验值 $q_e = 0.094$,而且相关系数更高($R^2 = 0.9968$),所以准二级动力学方程更适合描述改性玉米秸秆吸附剂对砷的吸附动力学。

2.5 pH 值对吸附的影响

分别取改性吸附剂 0.25 g,放入预先准备好的 6 个磨口锥形瓶中,再依次加入人工配好的浓度为 1.25 mg/L 的含 As(III)的水溶液 20 mL,调整溶液的 pH 值,置于恒温振荡器上振荡 60 min。吸附完成后静置、过滤,取样监测。经吸附剂吸附后的 As 去除率与 pH 之间的关系如图 7 所示。

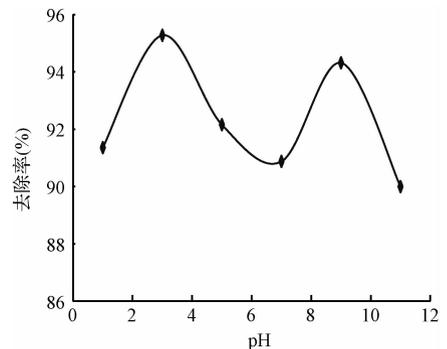


图 7 pH 值与去除率之间的关系

Fig. 7 Relationship between pH values and removal rate

由图 7 可知,溶液 pH 值的改变对改性玉米秸秆吸附水中 As(III)的过程有一定的影响。因为 pH 值的不同会造成水溶液中 As(III)的化学性质不同,同时也会影响吸附剂表面官能团的带点类型^[16]。因此,在吸附过程中 pH 值是一个重要的参数。pH

值在 1~3 的范围内,随 pH 值的增加,吸附剂对 As 去除率升高;pH 值在 3~7 的范围内,随 pH 值的增加,吸附剂对 As 去除率降低;pH 值在 7~9 的范围内,随 pH 值的增加,吸附剂对 As 去除率升高;此后再增加 pH 值,As 去除率降低。主要原因有以下几点:(1)在不同的 pH 值下砷的形态不同,而改性玉米秸秆对于不同形态的砷吸附顺序及吸附稳定性不同;(2)在强酸与强碱的环境下, H^+ 与 OH^- 会与砷离子竞争吸附点位,随着 H^+ 与 OH^- 占据的吸附点位越多,砷离子得到的吸附点位就越少,从而导致吸附率的降低。

2.6 吸附剂投加量对吸附效果影响分析

称取不同质量的吸附剂放入预先准备好的 6 个磨口锥形瓶中,再依次加入人工配好的浓度为 1.25 mg/L 的含 As(Ⅲ)的水溶液 20mL,溶液的 pH 值调为 9。封闭后置于恒温振荡器上振荡 90 min,吸附完成后静置、过滤,取样监测。经吸附剂吸附后的去除率与吸附剂投加量之间的关系见图 8。

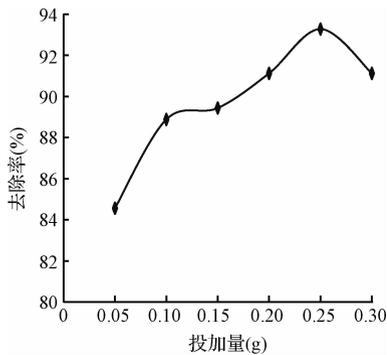


图 8 吸附剂投加量与去除率之间的关系

Fig. 8 Relationship between dosage of adsorbent and removal rate

由图 8 可知,随着吸附剂投加量的增加,吸附剂对 As(Ⅲ)去除率也有明显增加,当吸附剂投加量增加到一定程度(0.25 g)时,去除率有所降低,但变化不是很明显。这是因为增加吸附剂投加量使吸附剂的表面积和结合位点增加,去除率随之升高,当吸附剂投加量增加到一定程度后,过量吸附剂造成吸附剂的重叠,不能得到充分利用,产生空余吸附位,使得每单位吸附剂中吸附质的量逐渐降低。

3 结 论

采用改性玉米秸秆对 As(Ⅲ)的吸附实验表明:
(1)采用异丙醇、NaOH 溶液、草酸做改性剂改

性后的玉米秸秆,对 As(Ⅲ)吸附能力有较大幅度的提高,吸附效率增加。

(2)改性玉米秸秆对 As(Ⅲ)的吸附过程能较好地满足 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型,其吸附行为介于单分子层和双分子层吸附之间;吸附过程既有物理吸附,同时有化学吸附的存在;其吸附动力学用准二级动力学描述更加适合。

(3)改性玉米秸秆对 As(Ⅲ)的吸附过程中,当在进水浓度为 1.25 mg/L、吸附剂投加量为 0.25 g、温度为 25℃、pH 值为 9 时,60 min 达到吸附饱和;pH 的改变会影响饱和和吸附量,在 pH = 3 和 pH = 9 时有最大饱和吸附量。

(4)改性玉米秸秆对 As(Ⅲ)的吸附过程中,当在进水浓度为 1.25 mg/L、温度为 25℃、pH 值为 9 时,随着吸附剂投加量的增加,吸附剂对 As(Ⅲ)去除率也有明显增加,当吸附剂投加量增加到 0.25 g 时,去除率达到最高。

参 考 文 献

- [1] 张伟. 含砷废水处理新进展. 环境科学导刊, **2012**, 31(1): 45-48
Zhang Wei. New progress in the treatment of wastewater containing arsenic. Environmental Science Survey, **2012**, 31(1): 45-48 (in Chinese)
- [2] 高小娟, 王璠, 汪启年. 含砷废水处理研究进展. 工业水处理, **2012**, 32(2): 10-15
Gao Xiaojuan, Wang Fan, Wang Qian. Advances in the research on arsenic-bearing wastewater treatment. Industrial Water Treatment, **2012**, 32(2): 10-15 (in Chinese)
- [3] 郑文飞. 发展中国家饮用水除砷技术探讨. 化学工程与装备, **2009**, (10): 182-185
Zheng Wenfei. Study on arsenic removal technology form drinking water in developing countries. Chemical Engineering & Equipment, **2009**, (10): 182-185 (in Chinese)
- [4] 王颖, 吕斯丹, 李辛, 等. 去除水体中砷的研究进展与展望. 环境科学与技术, **2010**, 33(9): 102-107
Wang Ying, Lv Sidan, Li Xin, et al. Research advances and prospects in arsenic removal from water. Environmental Science & Technology, **2010**, 33(9): 102-107 (in Chinese)
- [5] Smith A. H., Hopenhayn-Rich C., Bates M. N., et al. Cancer risks from arsenic in drinking water. Environmental Health Perspectives, **1992**, 97: 259-267
- [6] 张昱, 杨敏, 黄霞, 等. 利用稀土基无机合成材料去除饮用水中砷的研究. 环境化学, **2001**, 20(1): 70-75

- Zhang Yu, Yang Min, Huang Xia, et al. Adsorption of arsenic from drinking water on rareearth based inorganic adsorbent. *Environmental Chemistry*, **2001**, 20(1): 70-75 (in Chinese)
- [7] 孙晓慰, 凌波. 利用电吸附技术去除水中过量砷的研究. *环境与健康杂志*, **2003**, 20(2): 110-112
Sun Xiaowei, Ling Bo. Study on removal of excess arsenic from water by using electro adsorption technology. *Journal of Environment and Health*, **2003**, 20(2): 110-112 (in Chinese)
- [8] Kartinen Jr. E. O., Martin C. J. An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, **1995**, 103(1-2): 79-88
- [9] Hansen H. K., Nunez P., Raboy D., et al. Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs. *Electrochimical Acta*, **2007**, 52(10): 3464-3470
- [10] Zouboulis A. I., Katsoyiannis I. A. Recent advances in the bioremediation of arsenic-contaminated groundwaters. *Environment International*, **2005**, 31(2): 213-219
- [11] 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. *水资源与水工程学报*, **2013**, 24(6): 180-184
Chen Liangxia, Tao Hong, Song Xiaofeng, et al. Experiment on adsorption of heavy metal ions in aqueous solution by modified corncob. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, **2013**, 24(6): 180-184 (in Chinese)
- [12] 陈钰, 龚正军, 杨顺生, 等. 改性玉米秸秆吸附 Cu^{2+} 的动力学和热力学. *环境工程学报*, **2013**, 7(2): 523-529
Chen Yu, Gong Zhengjun, Yang Shunsheng, et al. Kinetics and thermodynamics for Cu^{2+} adsorption by modified corn straw. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7(2): 523-529 (in Chinese)
- [13] 许桂花, 姚艳红, 李承范. 改性玉米秸秆对水体中 Pb^{2+} 的吸附. *延边大学学报(自然科学版)*, **2012**, 38(3): 228-231
Xu Guihua, Yao Yanhong, Li Chengfan. Adsorption of Pb^{2+} in water by modified corn straw. *Journal of Yanbian University(Natural Science Edition)*, **2012**, 38(3): 228-231 (in Chinese)
- [14] 王宇, 高宝玉, 岳文文, 等. 改性玉米秸秆对水中磷酸根的吸附动力学研究. *环境科学*, **2008**, 29(3): 703-708
Wang Yu, Gao Baoyu, Yue Wenwen, et al. Study on the adsorption kinetics of phosphate in water by modified corn straw. *Environmental Science*, **2008**, 29(3): 703-708 (in Chinese)
- [15] 王宇, 高宝玉, 岳文文, 等. 改性玉米秸秆对水溶液中硝酸根的吸附动力学研究. *环境科学学报*, **2007**, 27(9): 1458-1462
Wang Yu, Gao Baoyu, Yue Wenwen, et al. Adsorption of nitrate from aqueous solution by modified corn residues. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2007**, 27(9): 1458-1462 (in Chinese)
- [16] Chen Yunwen, Chu I. H., Wang Yan, et al. Water thin film-silica interaction on alpha-quartz (0001) surfaces. *Phys Rev B Condensed Matter*, **2011**, 84(15): 2149-2157