

核桃壳对模拟废水中 Cu^{2+} 的吸附性能研究*

鲁秀国 鄢培培 党晓芳

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要 采用核桃壳作为吸附剂,对模拟废水中的 Cu^{2+} 进行吸附去除,考察了吸附剂粒径、水样初始 pH、吸附剂用量、 Cu^{2+} 初始浓度、吸附时间等因素对 Cu^{2+} 吸附效果的影响,确定最佳吸附参数,并进行了吸附动力学和吸附等温线分析。结果表明:最佳吸附参数为核桃壳吸附剂粒径 1.25~1.60 mm、水样初始 pH 5.0、吸附剂用量 2.5 g、 Cu^{2+} 初始质量浓度 20 mg/L、吸附时间 360 min,在此条件下 100 mL 水样在 200 r/min、25 °C 条件下吸附的 Cu^{2+} 去除率达 70% 以上,吸附量约为 0.702 mg/g;本实验过程采用伪二级动力学方程的拟合更好, R^2 均在 0.9 以上, Cu^{2+} 吸附速率与其浓度的二次方成正比;Langmuir 方程可以较好地描述核桃壳吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附过程,此吸附过程是单分子层的吸附。

关键词 核桃壳 吸附 Cu^{2+} 吸附动力学 吸附等温线

Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution by walnut shell LU Xinguo, YAN Peipei, DANG Xiaofang. (Institute of Civil Engineering and Construction, East China Jiaotong University, Nanchang Jiangxi 330013)

Abstract: Walnut shell was used as adsorbent for removal of Cu^{2+} from simulated wastewater. The effect of adsorbent grain size, initial pH, adsorbent dosage, initial Cu^{2+} concentration and contacting time on Cu^{2+} removal efficiency was investigated and the optimum conditions were obtained. Simultaneously, the adsorption kinetics and adsorption isotherm analysis was also performed. Results showed that the optimum operating conditions were walnut shell grain size of 1.25-1.60 mm, initial pH of 5.0, adsorbent dosage of 2.5 g, initial Cu^{2+} concentration of 20 mg/L and contacting time of 360 min. Under these conditions, more than 70% of Cu^{2+} was removed from 100 mL of simulated wastewater when stirring rate was 200 r/min at 25 °C, the adsorption capacity of walnut shell reached to 0.702 mg/g. The adsorption process were well described by pseudo-second-order model with R^2 of more than 0.9, indicated that the adsorption rate of Cu^{2+} was proportional to quadratic Cu^{2+} concentration. Langmuir isotherm equation fitted the Cu^{2+} adsorption process very well, indicated that the process of adsorption was single molecular layer adsorption.

Keywords: walnut shell; adsorption; Cu^{2+} ; adsorption kinetics; adsorption isotherm

铜是人体所需的微量元素,但过量的铜会对人体健康造成损害。调查研究表明,水中铜达 0.01 mg/L 时,对水体自净有明显的抑制作用^[1],超过 3.00 mg/L 会产生异味,超过 15.00 mg/L 就无法饮用^[2]。近年来,金属加工、电镀等行业迅速发展,这些行业的生产废水中含有大量的铜,因此研究含铜废水的处理意义重大。

传统的含铜废水处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、电解法、重金属络合剂等^[3]。吸附法是近年来工业废水处理中较常用的方法,具有简便、经济和稳定等特点。利用农林废弃物作为吸附剂处理含重金属废水,可以实现废弃资源的有效再利用。研究表明,许多农林废弃物是有效的吸附剂,例如稻壳、玉米芯、坚果壳和甘蔗渣等^[4]。本实验采用核桃壳作为吸附剂,去除模拟废水中的 Cu^{2+} 。采用单因

素变量法,考察吸附剂粒径、水样初始 pH、吸附剂用量、 Cu^{2+} 初始浓度、吸附时间等因素对 Cu^{2+} 吸附效果的影响,确定最佳吸附参数,并进行了吸附动力学和吸附等温线分析,考察核桃壳吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AB240-N 电子分析天平;ZD-8801 恒温振荡器;AA280-FS 火焰原子吸收分光光度计等。

五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、稀硫酸、氢氧化钠(0.1 mol/L)等。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂的制备

将核桃壳砸碎、筛分、洗净后,用蒸馏水浸泡 12

第一作者:鲁秀国,男,1964 年生,博士,教授,主要从事水污染控制研究。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 51168013)。

h, 再在 60 ℃ 下烘干 12 h, 制成不同粒径的核桃壳吸附剂。

1.2.2 模拟含 Cu^{2+} 废水的配制

称取 3.901 4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 用 1 000 mL 容量瓶定容, 配成 1 000 mg/L 的含 Cu^{2+} 废水。实验中所需其他浓度的模拟含 Cu^{2+} 废水均用此废水进行稀释。

1.2.3 Cu^{2+} 吸附实验

取 100 mL 一定浓度的模拟含 Cu^{2+} 废水于 250 mL 锥形瓶中, 加入一定量的核桃壳吸附剂, 放入恒温振荡器中进行静态吸附实验。采用单因素变量法, 考察吸附剂粒径、水样初始 pH、吸附剂用量、 Cu^{2+} 初始浓度、吸附时间等因素对吸附效果的影响, 确定最佳吸附参数。

1.3 实验结果表征

采用火焰原子吸收分光光度法测定水样中 Cu^{2+} , 采用 Cu^{2+} 的去除率 ($D, \%$) 和吸附量 (q_t , mg/g) 衡量吸附效果:

$$D = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: c_0 为 Cu^{2+} 初始质量浓度, mg/L; c_t 为吸附后 Cu^{2+} 质量浓度, mg/L; t 为吸附时间, min; V 为待处理水样体积, L; m 为吸附剂用量, g。

2 结果与讨论

2.1 最佳吸附参数的确定

2.1.1 吸附剂粒径的选择

取粒径分别为 0.50~1.25、1.25~1.60、1.60~2.50、2.50~3.00、3.00~5.00 mm 的核桃壳吸附剂各 2.5 g, 分别加入到初始 pH 为 5.0、 Cu^{2+} 初始质量浓度为 20 mg/L 的 100 mL 模拟含 Cu^{2+} 废水中, 在 200 r/min、25 ℃ 的条件下吸附 12 h。吸附后用滤纸过滤, 测定吸附后水样中的 Cu^{2+} 浓度, 计算 Cu^{2+} 去除率, 结果见图 1。

由图 1 可知, 粒径为 1.25~1.60 mm 的核桃壳吸附剂对 Cu^{2+} 的去除率最高。可能的原因是当核桃壳吸附剂粒径太小时, 改变了其原本的结构, 破坏了吸附性能^[5]。而随着核桃壳吸附剂粒径越来越大, 大于 1.60 mm 时, 其比表面积越来越小, 导致吸附剂表面所能提供的活性位点变少, 故 Cu^{2+} 去除率也越来越小。因此, 核桃壳吸附剂较合适的粒径为 1.25~1.60 mm, 此时 Cu^{2+} 的去除率为 73.7%。

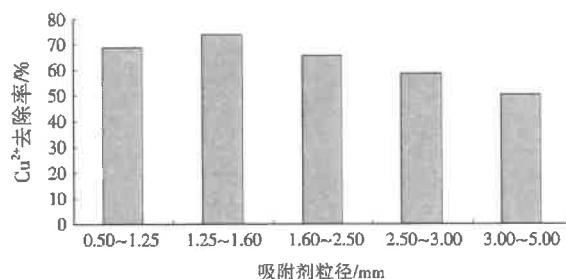


图 1 不同核桃壳吸附剂粒径对吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of diameter of walnut shell on adsorption efficiency

2.1.2 水样初始 pH 的影响

取 100 mL 20 mg/L 的模拟含 Cu^{2+} 废水, 调节水样初始 pH 分别为 2.0、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0, 加入 2.5 g 粒径为 1.25~1.60 mm 的核桃壳吸附剂, 在 200 r/min、25 ℃ 条件下吸附 12 h。吸附后用滤纸过滤, 测定水样中 Cu^{2+} 浓度, 计算 Cu^{2+} 去除率, 结果见图 2。

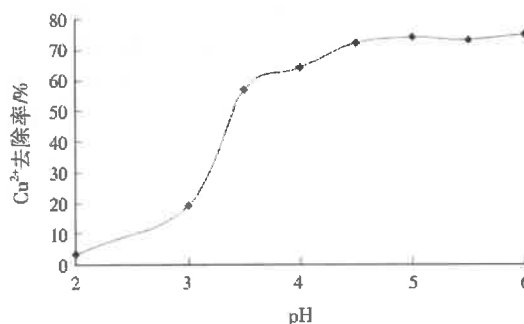


图 2 水样初始 pH 对吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of initial pH values on adsorption efficiency

由图 2 可以看出, 水样初始 pH 对 Cu^{2+} 去除率影响较大, 这是因为 pH 不仅能影响水样中 Cu^{2+} 的存在状态, 而且对核桃壳吸附剂上的吸附位点也有影响^[6]。NURCHI 等^[7]的研究发现, $\text{pH} < 5.0$ 时, 废水中的铜以 Cu^{2+} 形式存在, 能较好地与核桃壳吸附剂上的吸附位点发生离子交换和配位络合反应。pH < 3.0 时 Cu^{2+} 的去除率较小, 这主要是因为 pH 较低时, 水样中 H^+ 浓度和活性较高, 和 Cu^{2+} 之间存在竞争吸附^[8], 导致 Cu^{2+} 去除率较低。当 pH 从 3.0 升高到 4.0 时, Cu^{2+} 去除率由 19.1% 迅速增大到 64.5%, 因为随着 pH 升高, H^+ 浓度和活性降低, 吸附竞争力下降, Cu^{2+} 就可以更好地与吸附位点结合, 故 Cu^{2+} 去除率增大。但当 $\text{pH} > 4.0$ 时, Cu^{2+} 去除率增加缓慢, 当 pH 为 5.0 时 Cu^{2+} 去除率达到最大值 (73.8%)。5.0 < pH < 6.0 时, Cu^{2+} 以 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ 形式存在, 而 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ 只能与部分极性基团发生离子交换反应。当 $\text{pH} \geq 6.0$ 时, 水中铜以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 形式存在, 其去除方式不在本实验讨论范围之内。

除此之外, pH 对 Cu^{2+} 去除率的影响还表现在

吸附剂的 Zeta 电位上。冯宁川^[9]的研究表明, pH 为 4~6 时, 橘子皮吸附剂的 Zeta 电位为负且最低, 说明吸附剂表面带负电的基团最多, 有利于金属离子的吸附。因此, 本实验核桃壳吸附剂处理水样初始 pH 适宜为 5.0。

2.1.3 吸附剂用量的影响

取 100 mL 初始 pH 为 5.0、 Cu^{2+} 初始质量浓度为 20 mg/L 的模拟含 Cu^{2+} 废水, 分别加入 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0、2.2、2.4、2.6、2.8、3.0、3.2、3.4、3.6、3.8 g 粒径为 1.25~1.60 mm 的核桃壳吸附剂, 在 200 r/min、25 °C 下吸附 12 h。吸附后用滤纸过滤, 测定水样中 Cu^{2+} 浓度, 计算 Cu^{2+} 去除率, 结果见图 4。

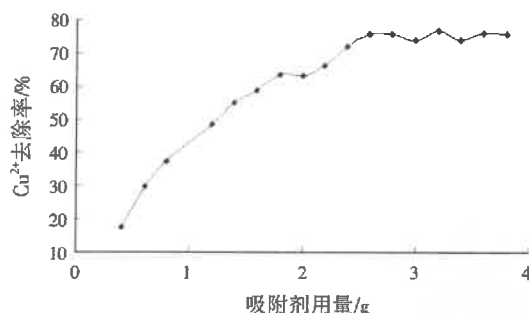


图 3 吸附剂用量对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of adsorbent quantity on adsorption efficiency

由图 3 可知, 随着核桃壳吸附剂用量的增加, Cu^{2+} 的去除率也随之增加, 当吸附剂用量大于 2.5 g 时, Cu^{2+} 的去除率变化不大, 主要原因和吸附剂所能提供的吸附位点和溶液中 Cu^{2+} 浓度有关^[10]。当溶液中 Cu^{2+} 初始浓度确定时, 随着吸附的推进, 溶液中剩余的 Cu^{2+} 越来越少, 此时多投加吸附剂也不能提高去除率, 反而浪费材料。可见, 本研究最佳的吸附剂用量为 2.5 g。

2.1.4 吸附时间及 Cu^{2+} 初始浓度的影响

取 Cu^{2+} 初始质量浓度分别为 5、10、20、50、100、150 mg/L 的模拟含 Cu^{2+} 废水 100 mL, 调节初始 pH 为 5.0, 加入 2.5 g 粒径为 1.25~1.60 mm 的核桃壳吸附剂, 在 25 °C、200 r/min 条件下吸附, 每隔一定吸附时间取样, 不同 Cu^{2+} 初始质量浓度下 Cu^{2+} 去除率随吸附时间的变化如图 4 所示。

由图 4 可见, 随着吸附时间的延长, Cu^{2+} 去除率持续增大, 直至达吸附平衡; 随着 Cu^{2+} 初始浓度的增加, Cu^{2+} 的去除率也越来越低。有研究得出, 生物材料吸附一般分为快速吸附和慢速吸附两个阶段^[11]。核桃壳吸附剂刚刚加入时为快速吸附阶段, 吸附时间较短, 一般在 30 min 左右, 而后进入慢速吸附阶段, 通常要持续几个小时才能达到吸附平衡。综合考虑, 本实验较适合的 Cu^{2+} 初始质量浓度为

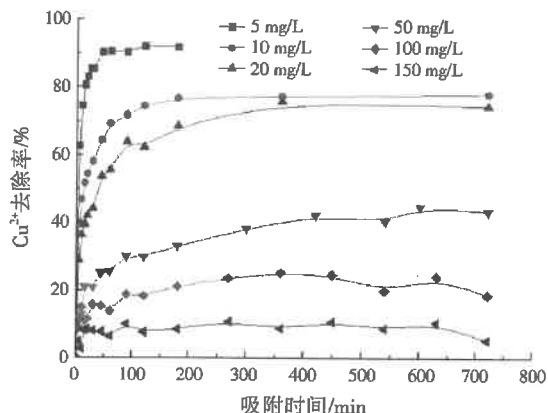


图 4 吸附时间及 Cu^{2+} 初始质量浓度对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of contacting time and initial Cu^{2+} concentration on adsorption efficiency

20 mg/L, 吸附时间为 360 min, 在此条件下 Cu^{2+} 的去除率在 70% 以上, 核桃壳对 Cu^{2+} 的吸附量约为 0.702 mg/g。

2.2 吸附动力学

取 5、10、20、50 mg/L 的模拟含 Cu^{2+} 废水各 100 mL 进行吸附动力学实验, 调节水样初始 pH 为 5.0, 加入 2.5 g 粒径为 1.25~1.60 mm 的核桃壳吸附剂, 在 25 °C、200 r/min 条件下振荡吸附, 每隔一定吸附时间取样测定 Cu^{2+} 浓度, 计算吸附量, 结果见图 5。

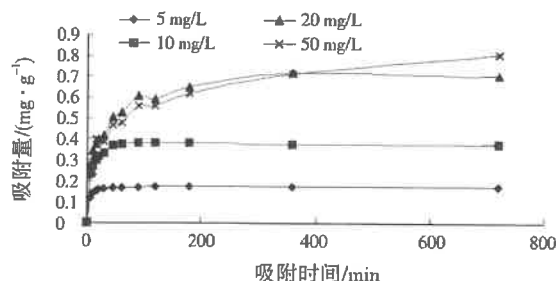


图 5 核桃壳吸附 Cu^{2+} 的吸附动力学

Fig. 5 Adsorption kinetics of Cu^{2+} on walnut shell

由图 5 可知, 核桃壳吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附量随着吸附时间的延长而增大, 到 180 min 之后吸附量随吸附时间的变化越来越平缓, 到 360 min 之后吸附量基本不变, 可认为达到吸附平衡。

采用伪一级、伪二级动力学方程(见式(3)、式(4))对图 5 的数据进行拟合, 拟合结果见表 1。

$$\text{伪一级动力学方程: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\text{伪二级动力学方程: } q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_1 为伪一级动力学模型吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为伪二级动力学模型吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由表 1 可以看出, 实验数据与伪二级动力学方程的拟合更好, R^2 均在 0.9 以上。因此, 可以说明

表1 吸附剂吸附 Cu^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数
Table 1 Kinetic parameters for Cu^{2+} adsorption on walnut shell

Cu^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	伪一级动力学方程			伪二级动力学方程		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
5	0.163 7	0.219 5	0.984 0	0.174 4	2.328 8	0.999 4
10	0.403 3	0.103 3	0.924 3	0.429 8	0.397 8	0.982 8
20	0.618 0	0.056 9	0.869 1	0.677 5	0.119 1	0.953 2
50	0.720 6	0.024 8	0.841 1	0.783 5	0.047 2	0.927 5

Cu^{2+} 吸附速率与其浓度的二次方成正比,也即吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附速率由化学吸附控制^[12]。

2.3 吸附等温线

取 5、10、20、50、100 mg/L 的模拟含 Cu^{2+} 废水各 100 mL,调节水样初始 pH 为 5.0,加入 2.5 g 粒径为 1.25~1.60 mm 的核桃壳吸附剂,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 r/min 条件下吸附 360 min,吸附后过滤,测定 Cu^{2+} 浓度,将实验结果采用 Langmuir 和 Freundlich 方程(见式(5)、式(6))拟合,结果见图 6。

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{c_e}{Q^0} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich 方程: } \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (6)$$

式中: c_e 为 Cu^{2+} 的平衡质量浓度, mg/L ; Q^0 为饱和吸附量, mg/g ; b 为 Langmuir 常数,表征吸附剂和吸附质之间的亲和力, L/mg , b 越大,表明两者之间的吸附能力越强; K_f 、 n 为吸附等温特征常数。

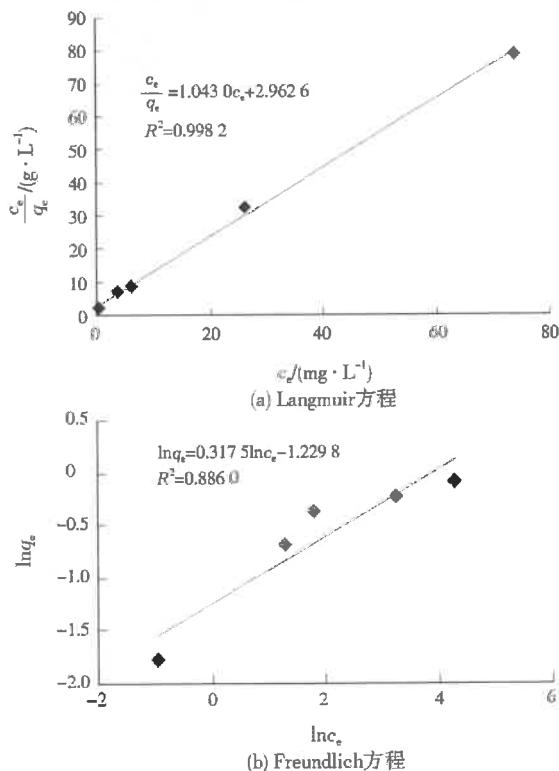


图6 Cu^{2+} 在核桃壳吸附剂上的吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherm of Cu^{2+} on walnut shell

由图 6 可知,采用 Langmuir 方程拟合核桃壳吸附剂在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下对 Cu^{2+} 吸附过程的 R^2 为 0.998 2,得到的饱和吸附量为 0.958 8 mg/g , b 为 0.35 L/mg ;而采用 Freundlich 方程拟合的 R^2 为 0.886 0。可见,Langmuir 方程可以较好地描述核桃壳吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附过程,此吸附过程是单分子层的吸附;在吸附过程中会存在一个吸附量的限值,即饱和吸附量。

值得指出的是,吸附剂种类不同,其表面所带基团及内部结构也不同,往往会导致平衡浓度和吸附量之间的关系不同。有研究表明,橘子皮对 Cu^{2+} 的吸附既符合 Langmuir 方程又符合 Freundlich 方程。

3 结 论

(1) 本实验得出的最佳吸附参数为:核桃壳吸附剂粒径 1.25~1.60 mm、水样初始 pH 为 5.0、吸附剂用量 2.5 g、 Cu^{2+} 初始质量浓度 20 mg/L 、吸附时间 360 min,在此条件下 100 mL 水样在 200 r/min、25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附的 Cu^{2+} 去除率达 70% 以上,吸附量约为 0.702 mg/g 。

(2) 本实验过程采用伪二级动力学方程的拟合更好, R^2 均在 0.9 以上, Cu^{2+} 吸附速率与其浓度的二次方成正比;Langmuir 方程可以较好地描述核桃壳吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附过程,此吸附过程是单分子层的吸附。

参考文献:

- [1] 肖翠萍.铜加工厂重金属离子酸性废水治理[J].湖南冶金,2005,33(6):42-45.
- [2] 宋春丽,陈兆文.含铜废水处理技术综述[J].舰船防化,2008(2):22-25.
- [3] 雷兆武,孙颖.含铜废水处理技术现状[J].中国环境管理干部学院学报,2009,19(1):61-62.
- [4] 周克钊,周枚.城市污水处理厂设计进水水质确定和出水水质评价[J].给水排水,2006,32(9):26-30.
- [5] 钟璐.核桃壳与花生壳对模拟废水中 Cr(VI) 的吸附特性研究[D].南昌:华东交通大学,2012.
- [6] 梁鹏,许委金,柏松,等.农林废弃物对废水中铜离子吸附过程的研究[J].西南民族大学学报,2012,38(2):263-268.

(下转第8页)