

# 氯化锌改性稻草秸秆吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的研究

李勇, 陈钰 (西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川成都 610031)

**摘要** [目的]对氯化锌改性稻草秸秆吸附  $\text{Cu}^{2+}$  进行研究。[方法]选用  $\text{ZnCl}_2$  作为活化剂, 用 640 W 的微波照射稻草秸秆 4 min, 对其进行改性。研究了不同吸附剂投加量、pH、吸附时间条件下, 改性稻草秸秆对水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的效果, 并对其等温吸附特征、吸附动力学和热力学进行了系统地分析。[结果]当吸附剂投加量为 0.2 g, pH 为 6 时, 氯化锌改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果最好, 吸附达到平衡的时间为 8 h。改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程符合 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型以及准二级动力学方程。热力学分析表明,  $\Delta G < 0$ , 该吸附反应属于自发反应。[结论]该研究为改性稻草秸秆在含铜废水处理中的应用提供了理论依据。

**关键词**  $\text{Cu}^{2+}$ ; 氯化锌; 改性稻草秸秆; 等温吸附; 动力学; 热力学

中图分类号 S216.2; X703 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)26-10773-03

## Study on Adsorption of $\text{Cu}^{2+}$ by Rice Straw Modified by $\text{ZnCl}_2$

LI Yong et al (Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan 610031)

**Abstract** [Objective] The study aimed to discuss the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by rice straw modified by  $\text{ZnCl}_2$ . [Method] After rice straw was activated by  $\text{ZnCl}_2$  for 4 min under the irradiation of microwave (640 W), it was used to remove  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution. The influences of adsorbent dosage, pH and adsorption time were investigated through dynamic tests. Moreover, adsorption isotherm models, thermodynamics models and kinetics models of the adsorption process between modified rice straw and  $\text{Cu}^{2+}$  were systematically studied. [Result] Adsorbent dosage 0.2 g and pH=6 were optimum conditions for this absorption process, and this adsorption reached equilibrium when the adsorption was conducted for 8 h. The adsorption process of  $\text{Cu}^{2+}$  by the modified rice straw could be fitted well by the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms and the quasi-second order kinetics equation. During this adsorption process,  $\Delta G < 0$ , so this adsorption process was spontaneous. [Conclusion] The research could provide scientific references for the application of the modified rice straw in the treatment of wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Key words**  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{ZnCl}_2$ ; Modified rice straw; Isothermal adsorption; Kinetics; Thermodynamics

在冶金、采矿、电镀、催化、仪表、合金和化工等领域的工业生产过程中, 会产生大量的含铜废水。铜是不可降解的物质, 它会在生物体中累积, 通过食物链最终会对人体造成危害; 若这些含铜废水如果不处理就直接排入水中, 会造成环境污染以及人体危害; 对于废水中铜离子等重金属离子去除, 得到了人们的密切关注, 是如今水污染控制领域一个亟待解决的问题<sup>[1-3]</sup>。相对于传统方法, 吸附法是很有潜力的, 它可以克服传统方法的很多缺点<sup>[4]</sup>。如今, 农林废物已成为国内外水处理领域研究的热点材料<sup>[5-10]</sup>。笔者用稻草秸秆作为吸附原料, 并对其进行改性, 用  $\text{CuSO}_4$  作为模拟废水的污染物, 分析改性稻草秸秆投加量、吸附时间、pH 对其吸附性能的影响, 并对改性稻草秸秆吸附  $\text{Cu}^{2+}$  等温吸附特征、动力学和热力学进行了系统的研究, 以期对改性稻草秸秆用于含铜废水的处理提供了理论基础。

## 1 材料与方 法

**1.1 试剂与仪器** 试验试剂 HCl、NaOH、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  均为分析纯, 试验用水为二次去离子水。主要仪器包括 RX 型马弗炉(武汉工力电炉有限公司)、PHS-25 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)、KYC-100C 型恒温摇床(上海百典仪器设备有限公司)、101 型电热鼓风干燥箱(上海春佳电热设备有限公司)、FW-100 高速万能样品粉碎机(上海隆拓仪器设备有限公司)、Z-5000 型塞曼原子吸收分光光度计(HITACHI 日本日立公司)。

**1.2 试验材料** 稻草秸秆来自四川成都某农村农户, 清洗

后晾干, 在 105 °C 烘箱中烘干, 粉碎后过 108 目的分样筛进行分样, 用广口瓶保存。取部分处理好的粉末状稻草秸秆, 加入活化剂  $\text{ZnCl}_2$  溶液(质量分数为 50%), 浸渍比为 1:1; 然后, 放置在恒温摇床震荡 24 h(转速 150 r/min, 温度 10 °C); 在 640 W 的微波下活化 4 min<sup>[12]</sup>, 再用体积分数为 10% 的 HCl、质量分数为 10% 的 NaOH 溶液和去离子水冲洗, 冲洗至接近中性后过滤, 在 110 °C 下烘干滤渣, 从而制得改性稻草秸秆, 保存于广口瓶中<sup>[8]</sup>。

**1.3 试验方法** 采用单因子法进行平衡吸附试验。在锥形瓶中, 投入一定质量的改性稻草秸秆, 加入 100 ml 一定浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液, 然后置于恒温(25 °C)摇床中振荡(转速 150 r/min)。反应一段时间后静置 10 min, 过滤后用原子吸收分光光度法测定上清液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度, 重复 3 次。 $\text{Cu}^{2+}$  吸附量和去除率的计算公式分别为:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)V}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量, mg/g;  $C_t$  为  $t$  时刻模拟废水上清液  $\text{Cu}^{2+}$  浓度, mg/L;  $C_0$  为模拟废水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的初始质量浓度, mg/L;  $V$  为模拟废水溶液的体积, L;  $m$  为改性稻草秸秆的质量, g;  $\eta$  为  $\text{Cu}^{2+}$  去除率, %。

## 2 结果与分析

**2.1 吸附剂投加量对吸附效果的影响** 吸附剂投加量决定了吸附剂对吸附质的吸附容量。为了确定吸附剂的最佳投加量, 在摇床转速 150 r/min, 温度 25 °C, 震荡时间为 2 h 条件下, 在 100 ml 浓度为 100 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中, 分别加入 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 g 的改性稻草秸秆, 以确定适

宜的投加量。由图 1 可知,改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率随着吸附剂投加量的增大而增大,当投加量增至 0.2 g,去除率增长很小。这是由于当吸附剂投加量增至一定程度(0.2 g)后,过量的吸附剂产生空余吸附位,每单位吸附剂中吸附质的量就会降低。因此,确定吸附剂的最适投加量为 0.2 g。

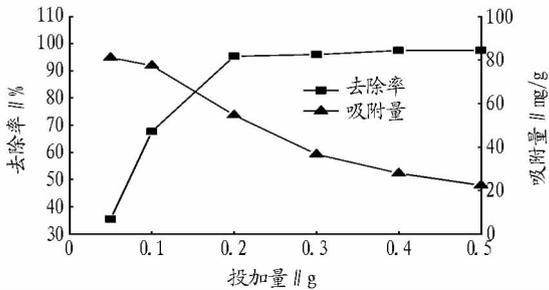


图 1 吸附剂投加量对  $\text{Cu}^{2+}$  去除效果的影响

**2.2 pH 对吸附效果的影响** 在 100 ml 浓度为 100 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中,在投加量、反应温度、反应时间相同的条件下,分别调整溶液的 pH 为 1~9,以确定适宜的 pH。由图 2 可知,在 pH 较低时, $\text{Cu}^{2+}$  去除率受到的影响较大;pH 达到 6 时,吸附量最大;当 pH > 6 时,由于吸附和化学沉淀共同作用,使得  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量仍有所增加。在中性至碱性溶液中,既有吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附,又有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的生成。但 pH 过高时,溶液呈胶体状态,不容易进行固液分离,这样将影响吸附剂的重复使用。因此,吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的最佳 pH 为 6。

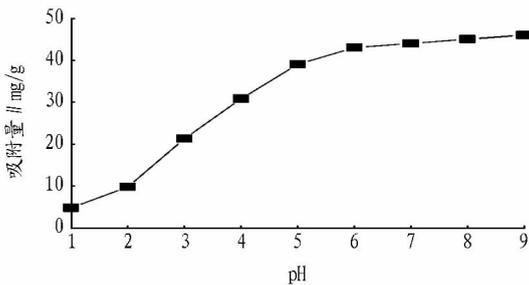


图 2 pH 对  $\text{Cu}^{2+}$  去除效果的影响

**2.3 吸附时间对吸附效果的影响** 在室温(25 °C)条件下,用 0.2 g 改性稻草秸秆吸附处理 100 ml 浓度为 100 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,振荡时间分别为 0、1、2、4、6、8、10、12、24 h。由图 3 可知,在吸附初始阶段, $\text{Cu}^{2+}$  吸附量上升较快,这可能是由吸附剂与吸附质间产生的范德华引力引起的,表明快速的物理吸附在吸附初始阶段占主导地位<sup>[12]</sup>。在吸附 4 h 后,吸附量增加减缓,吸附量约占平衡吸附量的 1/9,这是因为表面吸附和吸附剂上活性位置被充分利用,在此吸附过程中,化学吸附占主导。8 h 后吸附趋于平衡,达到吸附饱和。因此,以下试验选择吸附时间为 8 h。

**2.4 等温吸附研究** 在室温(25 °C)条件下,0.2 g 改性稻草秸秆吸附处理 100 ml 不同浓度(100、200、300、400、600、800 mg/L)的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,用恒温摇床振荡 8 h 后,取样测定不同平衡浓度时  $\text{Cu}^{2+}$  在改性稻草秸秆上的平衡吸附量。在恒温 25 °C 条件下, $\text{Cu}^{2+}$  在改性稻草秸秆表面的吸附量和模拟废水中  $\text{Cu}^{2+}$  平衡浓度之间的关系用 Langmuir 和 Freundlich 方程式

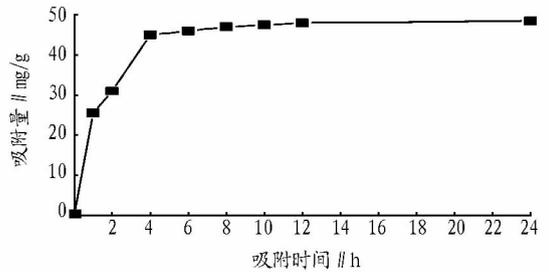


图 3 吸附时间对  $\text{Cu}^{2+}$  去除效果的影响

来表征。运用 Origin 软件对数据进行非线性回归模拟。由图 4 可知,Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地描述改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温特征,其拟合相关系数  $R^2$  都达到了 0.9 以上,Langmuir 方程拟合效果更好,其拟合相关系数高达 0.995 5(表 1)。这表明在改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程中,以均匀吸附为主,在能量上,其表面的各种类型吸附位对  $\text{Cu}^{2+}$  是相等的<sup>[12]</sup>。

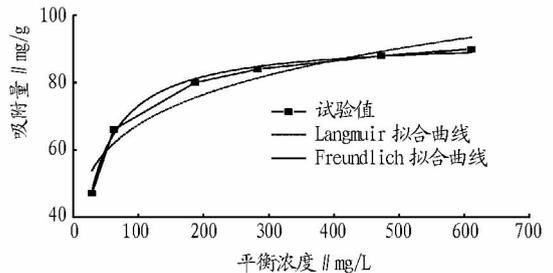


图 4 等温吸附拟合曲线

表 1 吸附相关参数

方程	$k_1 // \text{min}^{-1}$	$Q_m // \text{mg/g}$	$k_2$	$n$	$R^2$
Langmuir	0.037	92.910 7	-	-	0.995 5
Freundlich	-	-	29.426 4	5.548 5	0.905 2

根据 Langmuir 方程模拟出常温下(25 °C)  $\text{Cu}^{2+}$  的理论最大吸附量  $Q_m$  为 92.911 mg/g,速率常数  $k_1$  为正值(表 1),表明改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程在该试验条件下可自发进行。从模拟出的最大吸附量可以看出,改性后的稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量有大幅度的提高。其主要原因是,小麦秸秆中的木质素和半纤维素把纤维素紧紧包裹着,纤维素高结晶度,这样使得  $\text{Cu}^{2+}$  与纤维素不能够发生螯合等反应,不能够去除  $\text{Cu}^{2+}$ 。氯化锌能有效地溶解纤维素,并能破坏小麦秸秆中的纤维素分子间及分子内氢键,从而降低小麦秸秆中纤维素的结晶度<sup>[13]</sup>,增加了溶解态的纤维素,提高了对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力。因而,此改性方法可以有效地提高吸附剂的吸附能力。根据 Freundlich 理论,改性稻草秸秆吸附表面是不均匀的;速率常数  $k_2 = 29.426 4$ ,大于 1,表明在常温条件下,改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附易进行;平衡参数  $n = 5.548 5$ ,表明改性稻草秸秆表面覆盖度对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附影响不大<sup>[14]</sup>。

**2.5 吸附动力学研究** 研究吸附过程的动力学,可通过动力学方程对吸附饱和和前相关数据进行拟合,根据拟合结果推断其吸附机理。用 Origin 软件对 Lagergren 准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散动力学模型进行模拟分析。由图 5

和表 2 可知,改性稻草秸秆对水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学过程更符合准二级动力学方程,其相关系数  $R^2$  高达 0.992 39。由此可以计算出平衡吸附量  $q_e = 46.729 \text{ mg/g}$ ,很接近试验值(吸附作用达到吸附饱和时的吸附量)  $q_{\text{exp}} = 47.143 \text{ mg/g}$ ,二者相对误差为 0.886%。准二级动力学反映出改性稻草秸秆的吸附速率与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的二次方成正比。因此,可以用准二级动力学模型来描述改性稻草秸秆对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附行为。

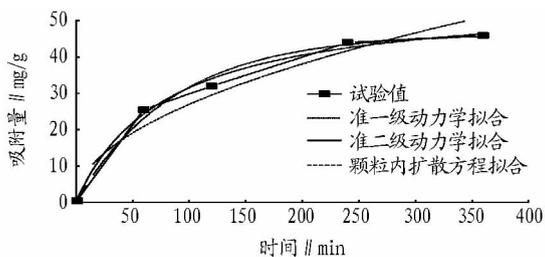


图 5 动力学方程拟合曲线

表 2 动力学相关参数

模型	$q_e$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$R^2$
	mg/g	$\text{min}^{-1}$		mg/(g·min)	
准一级动力学	36.401	0.011 5			0.986 94
准二级动力学	46.729		$2.206 \times 10^{-4}$		0.992 39
颗粒内扩散				2.695 51	0.794 76

注: $k_1, k_2, k_3$  均为速率常数。

**2.6 吸附热力学研究** 在该试验条件下,用恒温摇床在 3 个温度(15、25、40  $^{\circ}\text{C}$ )条件下振荡一段时间,测定不同平衡浓度时  $\text{Cu}^{2+}$  在改性稻草秸秆表面的平衡吸附量,运用 Gibbs 方程对吸附热力学进行分析<sup>[15]</sup>,计算热力学相关参数(表 3)。由表 3 可知,吸附过程中吸附自由能  $\Delta G < 0$ ,说明吸附反应属于自发反应,这与等温吸附特性研究结果一致,而且当温度升高时, $\Delta G$  增幅更明显;吸附焓变  $\Delta H$  为 2.389 kJ/mol,为正值,表明改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程自身是吸热的,升高温度可加速吸附反应的进行;吸附熵变  $\Delta S$  为 35.39 J/(mol·K),为正值,表明在改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程混乱度较大,有无序的固液界面,推测这与升温更有利于发生化学吸附有关。

表 3 热力学相关参数

绝对温度 $T//\text{K}$	$\Delta G//\text{kJ/mol}$	$\Delta H//\text{kJ/mol}$	$\Delta S//\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$
288	-7.80		
298	-8.16	2.389	35.39
313	-8.69		

### 3 结论

(1)用  $\text{ZnCl}_2$  作为活化剂,使用功率 640 W 的微波照射 4

min 的方法制备成的改性稻草秸秆,在投加量为 0.2 g 和 pH 为 6 时,对  $\text{Cu}^{2+}$  具有较好的吸附能力,吸附在 8 h 时达到平衡。

(2)在改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程中,Langmuir 和 Freundlich 方程能较好地描述其等温特征。根据 Langmuir 方程, $\text{Cu}^{2+}$  的理论最大吸附量为 92.911 mg/g, $k_1$  为正值,表明在该试验条件下改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程可自发进行。根据 Freundlich 理论,改性稻草秸秆吸附表面是不均匀的,常温下容易进行,且表面覆盖度对吸附影响不大。

(3)改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学更符合准二级动力学方程。由准二级动力学模型可以计算出改性稻草秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的平衡吸附量  $q_e = 46.729 \text{ mg/g}$ ,与试验值  $q_{\text{exp}} = 47.143 \text{ mg/g}$  相接近,二者相对误差为 0.886%。

(4)根据 Gibbs 方程计算出的  $\Delta G$  均为负值, $\Delta H$  为正值, $\Delta S$  为正值,表明改性稻草秸秆吸附  $\text{Cu}^{2+}$  是自发进行的,吸附过程本身是吸热的,吸附固液界面无序,且混乱度较大。

### 参考文献

- [1] AMARASINGHE B M W P K, WILLIAMS R A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132: 299 - 309.
- [2] SENGIL I A, OZACAR M. Biosorption of Cu (II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 169(1/3): 1022 - 1028.
- [3] NUHOGLU Y, MALKOC E, GURSES A, et al. The removal of Cu (II) from aqueous solutions by Ulothrix zonata[J]. Bioresource Technology, 2002, 85: 331 - 333.
- [4] 胡恋, 谢水波, 张晓健, 等. 微生物吸附处理低浓度含铈废水的效能[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(2): 57 - 60.
- [5] ZHANG H P, YAN Y, YANG L C. Preparation of activated carbon from sawdust by zinc chloride activation [J]. Adsorption, 2010(16): 161 - 166.
- [6] MICHAEL ANGELO MIRANDA, DHANDAPANI P, HELEN KALAVATHY M, et al. Chemically activated ipomoea carnea as an adsorbent for the copper sorption from synthetic solutions[J]. Adsorption, 2010, 16(1/2): 75 - 84.
- [7] SAEED B, AMIR L, MOHAMMAD F. Uranium removal from aqueous solutions by wood powder and wheat straw [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 283: 289 - 296.
- [8] 冯媛, 易发成. 稻壳对铈吸附性能的研究[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(2): 161 - 167.
- [9] 王翠苹, 徐伟昌, 庞红顺. 榕树叶对铈吸附的研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 27(2): 19 - 21.
- [10] 夏良树, 王孟, 邓昌爱. 榕树叶 - 活性污泥协同曝气处理含铈废水[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 231 - 235.
- [11] 林芳芳. 改性花生壳对水中  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  吸附特性的研究[D]. 广州: 华南理工大学环境科学与工程学院, 2011: 26 - 27.
- [12] 刘江国, 陈玉成, 李杰霞, 等. 改性玉米秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  废水的吸附[J]. 工业水处理, 2010, 30(6): 18 - 21.
- [13] 曾国明, 王远亮, 宁欣强, 等. 氯化锌预处理玉米秸秆纤维素[J]. 精细化工, 2011, 28(8): 761 - 762.
- [14] 徐蕾, 宋如翠.  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  协同体系光催化降解酸性品红的研究[J]. 吉林工程技术师范学院学报, 2008, 24(11): 82 - 84.

(上接第 10759 页)

- [9] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. 粮食与饲料工业, 2005(8): 40 - 41.
- [10] 杨洁, 阿里木, 李福成, 等. 饲用纤维素酶活力测定方法的改进[J].

新疆大学学报:自然科学版, 2005, 22(3): 322 - 324.

- [11] LAWRENCE A W, MCCARTY P L. Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment [J]. Water Pollution Control Federation, 1967, 41(2): 1 - 17.