

板栗内皮对酸性废水中重金属的吸附

可欣¹, 张昀², 李培军³, 李润东¹

(1. 沈阳航空工业学院 辽宁省清洁能源重点实验室, 沈阳 110136; 2. 沈阳农业大学, 沈阳 110016;
3. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

摘要: 选取板栗内皮作为吸附剂, 在实验室条件下, 通过振荡吸附的方法研究了板栗内皮对 pH 2.0 的酸性废水中, 镉、铅、铜、锌 4 种重金属离子的吸附特性。研究表明, 当板栗内皮的加入量为 30 g/L, 反应时间 1 h, 达到对溶液中 4 种重金属离子的最大去除率, 分别为 Cd 98.9%、Pb 99.6%、Zn 98.9%、Cu 98.7%; 热力学实验结果表明, 板栗内皮对 4 种重金属离子的吸附容量分别为 Cd 3.2、Pb 90.8、Zn 27.3、Cu 52.4 mg/g; 动力学实验结果表明, 吸附反应在 60 min 内可以达平衡。Elovich 方程最适合描述板栗内皮吸附重金属离子的动力学行为, 板栗内皮对镉、铅、铜、锌 4 种重金属的吸附速率和吸附时间成反比, 同一时刻对 4 种重金属离子吸附速率大小依次是 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 。

关键词: 板栗内皮; 吸附; 动力学; 热力学; 重金属

中图分类号: X131 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2009)02-0138-04

Adsorption Characteristics of Chestnut Inner Shells to Heavy Metals from Acidic Solution

KE Xin¹, ZHANG Yun², LI Pei-jun³, LI Run-dong¹

(1. Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Liaoning Key Laboratory of Clean Energy, Shenyang 110136, P. R. China; 2. Shenyang Agriculture University, Shenyang 110161, P. R. China; 3. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, P. R. China)

Abstract: This study reported the feasibility of adsorption of heavy metals from acidic solution using chestnut inner shells (CIS), an environmentally-friendly natural adsorbent. The adsorption characteristics of CIS for heavy metals were studied by a series of lab scale experiments. The result of adsorption test shows that CIS gives effective removal of heavy metals from acidic solution (pH 2), attaining Cd 98.9%, Pb 99.6%, Zn 98.9%, Cu 98.7% with addition of 30 g/L CIS within 1 h. Thermodynamical test shows that the adsorption capacities of CIS for four kinds of heavy metal are Cd 3.2, Pb 90.8, Zn 27.3, Cu 52.4 mg/g. A kinetic test shows that the adsorption equilibrium is attained within 1 h, and the kinetic behavior of adsorption could be described by Elovich Model. The relationship between the adsorption rate and reaction time is in adverse proportion. At the same time, the adsorption of CIS on Cd, Pb, Cu, Zn is followed by specific order, $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Keywords: chestnut inner shells; adsorption; kinetic; thermodynamics; heavy metal

随着工业化和城市化进程的不断加快, 全球范围内生态风险问题日益严重。其中由于工业三废的排放而引起的水环境重金属污染问题尤为严重^[1-2]。重金属在环境介质中不仅不能被生物降解, 而且可

以通过食物链在生物体内富集, 甚至可以转化为毒性更强的化学形态, 对生物链中某些生物达到致毒水平, 最终在人体内蓄积而危害人体健康^[3-4]。

目前国内外对重金属污染废水和淋滤液的处理

收稿日期: 2008-11-12

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20072014); 国家重点基础研究发展规划(973 计划 2004CB418506)

作者简介: 可欣(1978-), 男, 沈阳航空工业学院副教授, 博士, 主要从事土壤及水环境化学方面的研究, (E-mail)kex@iae.ac.cn。

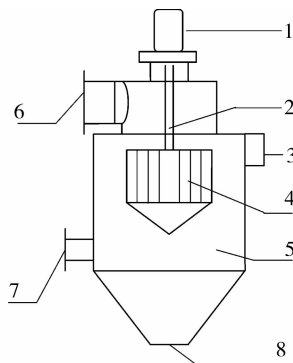
方法主要包括化学沉淀、膜过滤、离子交换、活性炭吸附等。在众多处理方法中吸附法是一种容易操作,且经济可行的方法,因此吸附剂的选择是该技术可行与否的关键^[5]。随着人们对循环经济和可持续发展理念认识的不断深入,可可粉皮、木质素、壳聚糖、生物质等天然的吸附剂逐渐被人们所关注^[6,7,8]。基于以上理念,我们试图寻找一种天然的环境友好型的吸附剂。我国板栗资源丰富,其外皮可以用作色素生产的原料,前期研究结果表明,板栗内皮是一种富含单宁酸的物质,对重金属有较高的吸附效果。

本研究旨在通过室内模拟实验研究 1) 板栗内皮不同加入量对酸性溶液中重金属去除率的影响; 2) 板栗内皮吸附重金属离子的热力学和动力学行为,为其实际应用提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

板栗内皮的分离方法,采用变频涡轮式气流分选机分离实现板栗内皮和外皮的分离,将粉碎的板栗壳由一次进风口,用风送进分级机的分选室,内皮由涡轮导向轻料出口排除,板栗外皮颗粒沉降在分级机底部的重料口。从而实现板栗内皮和外皮的分离。



1 变频电机 2 传动轴 3 一次进风口 4 叶轮 5 分选室
6 轻料口 7 二次通风口 8 重料口。

图1 为变频涡轮分选机的结构示意图

将上述分离出的板栗内皮于 60~75 °C 恒温箱中,干燥 20~30 h,磨碎,过 10 目筛保存于 4 °C 培养箱中待用。

1.2 实验方法

1.2.1 板栗内皮加入量对人工配制重金属溶液的吸附效果 重金属溶液的配制:将 0.25 mM PbNO₃, CuNO₃, CdNO₃, ZnNO₃ 一起溶于 1 L 去离子水中用 0.1 M HNO₃ 将溶液调节至 pH 2.0(重金属溶液用 SMS 表示)。

处理方法:用 250 ml 三角瓶,分别取上述重金属溶液若干份,加入上述处理后的板栗内皮,板栗内皮的加入量分别为:5,10,15,20,30,40 g/l,将上述混合溶液于 20 °C 振荡 24 h 后,5 000 转离心 10 min,过 0.45 μm 膜,用 ICP 测定上清液中重金属浓度。

1.2.2 板栗内皮吸附重金属离子的热力学研究 称上述处理后的板栗内皮 2 g 于一系列 250 ml 三角瓶中,分别加入 100 ml 不同浓度(C₀)Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 溶液,恒温(25±1 °C)振荡 24 h,5 000 转离心 10 min,过 0.45 μm 膜,用 ICP 测定上清液中重金属浓度(C₁)。

重金属溶液初始浓度:

Cd²⁺:28.1,56.2,84.3,112.4,224.8 mg/L

Pb²⁺:51.8,103.6,155.4,207.2,414.4,828.8,1657.6,3315.2 mg/L

Cu²⁺:15.9,31.8,47.7,63.6,127.1 mg/L

Zn²⁺:16.3,32.7,49.0,65.4,130.8,261.5 mg/L

由下式计算重金属吸附量

$$Y = V(C_0 - C_1)/W$$

式中 Y 为吸附量(mg/g), C₀ 为重金属离子的初始浓度(mg/L), C₁ 为上清液中重金属离子的浓度(mg/L), V 为重金属溶液的体积(ml), W 为吸附剂的添加量(g)。

用 Langmuir 方程对板栗内皮吸附重金属离子的热力学行为进行描述

$$1/Y = 1/(X_m \times b \times C_e) + 1/X_m$$

式中, Y 为吸附量(mg/g); C_e 为平衡液中重金属浓度(mg/L); X_m 为最大吸附容量(mg/g); b 为常数。

1.2.3 板栗内皮吸附重金属离子的动力学研究

称上述处理后的板栗内皮 3 g 于一系列 250 ml 三角瓶中,分别加入 100 ml 重金属溶液,恒温(25±1 °C)振荡,分别于 0.5,1,2,4,10,24 h 取样分析。将混合样品于 5 000 转离心 10 min,过 0.45 μm 膜,用 ICP 测定上清液中重金属浓度。

重金属溶液初始浓度:

Cd²⁺:33 mg/L; Pb²⁺:50 mg/L; Zn²⁺:16.5 mg/L; Cu²⁺:18 mg/L

以上实验均重复 3 次

用 Elovich 方程对板栗内皮吸附重金属离子的动力学行为进行描述

$$Y = A + B \ln t$$

式中 Y 为吸附量, Y_{max} 为吸附量最大值, A、B 为常数, t 为时间。

1.2.4 数据处理 用 Sigmaplot 8.0 进行数据处理和图表的绘制

2 结果与讨论

2.1 不同板栗内皮添加量对酸性溶液中重金属离子的去除效果

图 1 为不同板栗内皮加入量对酸性溶液中重金属的吸附效果。从图中可以看出,随着吸附剂用量的增加,4 种重金属离子的去除率也随之增加,在 30 g/L 时达到对溶液中 4 种重金属离子的最大去除

率分别为 Cd 98.9%、Pb 99.6%、Zn 98.9%、Cu 98.7%。但从单位吸附剂用量对 4 种重金属离子的去除效果上看,本实验在吸附剂用量为 5 g/L 时,效果最佳(吸附剂用量最少,重金属离子去除量最多)。

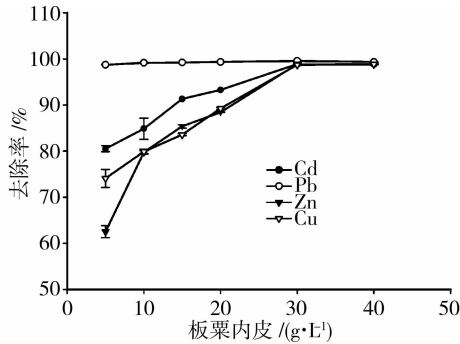


图 2 板栗内皮加入量对复合重金属溶液吸附效果

此外在本实验中,吸附剂对溶液中铅离子的吸附效果最好,其次是镉,最后是铜和锌。引起这一结果的原因可能在于板栗内皮对 4 种重金属离子的选择性吸附^[9-10]。Gaballah 等^[11]用改性的树皮作为吸附剂,用于酸性溶液中重金属离子的去除,也得到类似的结果。

2.2 板栗内皮吸附重金属离子的热力学研究

表 1 板栗内皮对受试重金属吸附等温线拟合的特征值(25℃)

重金属种类	Langmuir 方程拟合结果			最大吸附浓度时的吸附容量/(mg·g ⁻¹)
	r	b	X _m /(mg·g ⁻¹)	
Cd	0.97**	0.71	2.89	3.2
Pb	0.99**	0.03	92.22	90.8
Zn	0.99**	0.07	29.30	27.3
Cu	0.99**	0.04	55.99	52.4

**P<0.01, *P<0.05

吸附容量的高低是评价吸附剂优良与否的重要参数之一。表 1 为板栗内皮对受试重金属离子的吸附等温线拟合的特征值。从表中可以看出,Langmuir 方程预测出板栗内皮对 Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 4 种重金属离子的最大吸附容量分别为镉 2.89 mg/g、铅 92.22 mg/g、锌 29.30 mg/g、铜 55.99 mg/g。这与 4 种重金属离子在最大初始浓度时的实际吸附量非常相近。Meunier 等研究了蛭石、沸石、火山岩、松树皮,云杉树皮、可可粉皮等多种天然吸附剂对溶液中镉、铅、铜、锌等重金属离子的吸附容量^[12]。比较发现板栗内皮对重金属离子的吸附容量明显高于上述吸附剂的吸附容量。因此,板栗内皮是一种具有较高吸附潜力的吸附剂。

2.3 板栗内皮吸附重金属离子的动力学研究

Scheidegger 等(1996)研究认为,吸附剂对污染物的快速吸附阶段可归因于化学反应和表面扩散机制;而慢速吸附阶段与污染物向反应能态较低位点

扩散以及表面沉淀现象有关^[13]。图 3 为板栗内皮对 Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 4 种重金属离子的吸附动力学。从图中可以看出,板栗内皮对受试 4 种重金属离子的吸附过程都很快,在 60 min 以内基本达到吸附平衡。板栗内皮吸附时间超过 60 min 后,吸附量随时间增加变化很小。因此,板栗内皮对重金属吸附过程可分为两个阶段,60 min 以内为快吸附阶段,60 min 到 1 440 min,甚至更长为慢速吸附阶段。

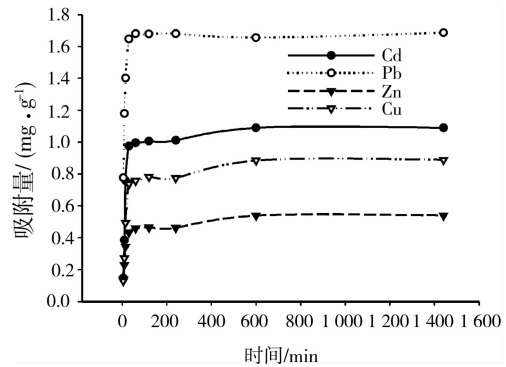


图 3 板栗内皮对重金属离子的吸附动力学

从表 2 中可以看出, Elovich 方程可以很好的描述板栗内皮吸附重金属离子的动力学行为。说明板栗内皮吸附重金属离子的过程是一种非均相的扩散过程^[14],引起这一结果的原因在于板栗内皮是一个极其复杂的系统,其中组成成分复杂、活性基团的性质差异也较大^[15]。

表 2 Elovich 方程拟合的相关系数 r 和标准误差 Se

重金属种类	溶液浓度/(mg·L ⁻¹)	Elovich 方程	
		r	Se
Cd	33.0	0.81**	0.22
Pb	50.8	0.80**	0.21
Cu	18.0	0.88**	0.15
Zn	16.5	0.86**	0.08

**P<0.01, *P<0.05

对 Elovich 方程进行微分求导就可以得到 ln V = ln B - ln t。即时间和吸附速率之间的关系(图 4)。

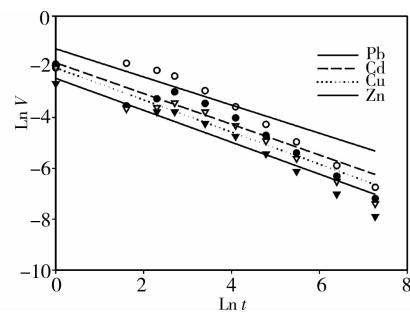


图 4 板栗内皮对 Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 吸附速率的自然对数(ln V)与时间的自然对数(ln t)之间的关系

V 为板栗内皮对酸性溶液中重金属离子的吸附速率; B 为常数,可以在方程拟合过程中求得, t 为反应时间。

从图中可见,在4种重金属与板栗内皮吸附的不同阶段,吸附速率是不同的,呈现出随时间延长、反应速率快速减小的趋势。图中4条 $\ln V$ 对 $\ln t$ 的直线拟合方程其相关系数 r 值均达到极显著水平 ($p < 0.01$),斜率均接近 -1 ,说明板栗内皮对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附随时间的下降率是基本相同的。重金属的种类和初始浓度高低对吸附速率均有很大的影响。本研究在初始浓度(摩尔浓度)相同下,重金属种类不同,板栗内皮对其吸附速率高低也不同,表现为板栗内皮在相同时刻对铅的吸附速率要大于其它3种重金属离子,具体吸附速率高低的顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。引起这一结果的原因的在于吸附剂本身对4种重金属离子的选择性吸附^[16]。

3 结 论

1)当板栗内皮的加入量为 30 g/L,反应时间 1 h,能达到对溶液中4种重金属离子的最大去除率,分别为 Cd 98.9%、Pb 99.6%、Zn 98.9%、Cu 98.7%;

2)热力学实验结果表明,板栗内皮对4种重金属离子的吸附容量分别为 Cd 3.2、Pb 90.8、Zn 27.3、Cu 52.4 mg/g;

3)吸附反应在 60 min 内可以达平衡。Elovich 方程最适合描述板栗内皮吸附重金属离子的动力学行为,板栗内皮对镉、铅、铜、锌4种重金属的吸附速率和吸附时间成反比,同一时刻对4种重金属离子吸附速率大小依次是 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

参考文献:

- [1] SCHEIDEGGER A M, SPARKS D L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface [J]. *Soil Sci*, 1996, 161 (12): 813-827.
- [2] HONG K. J. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2002, 49 (4): 379-387.
- [3] STUMM W, MORGAN, J J. The solid-solution interface, aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters [C]//Wiley interscience, USA, 1995, 711-715.
- [4] WU L H, LUO Y M, CHRISTIE P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil [J]. *Chemosphere*. 2003, 50 (6): 819-822.
- [5] PATTERSON, J W. Industrial wastes reduction [J]. *Environ. Sci. Technol*, 1989, 23 (9): 1032-1038.
- [6] KUMAR A, RAO N N, KAUL S N. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbent for heavy metal removal-preparation, characterization and application [J]. *Bioresour. Technol*, 2000, 71 (2): 133-142.
- [7] VOLESKY B, HOLAN Z R. Biosorption of heavy metals [J]. *Biotechnol. Prog*, 1995, 11 (2): 235-250.
- [8] BAILEY S E, TRUDY J O, BRICKA R M, et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals [J]. *Wat. Res*, 1999, 33 (11): 2469-2479.
- [9] AL-ASHEH S, DUVNJAK Z. Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms [J]. *Env. Sci. Technol*, 1998, 33 (9): 1303-1329.
- [10] MEUNIER N, LAROULANDIE J, BLAIS J F, et al. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 90 (3): 255-363.
- [11] GABALLAH I, KIBERTUS G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks [J]. *J. Geochem. Explor*, 1998, 62 (1-3): 241-286.
- [12] MEUNIER N, BLAIS J F, TYAGI R D. Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 67 (12): 19-30.
- [13] SCHEIDEGGER A M, SPARKS D L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface [J]. *Soil Sci*, 1996, 161 (12): 813-827.
- [14] AHLRLAND S I GREUTHE, NOREN B. The ion exchange properties of silica gel I, the sorption of Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , UO_2^{2+} , Gd^{3+} , Zr(IV) + Nb , U(IV) and Pu(IV) [J]. *Acta Chem Scand*, 1960, 14 (14): 1059-1076.
- [15] 可欣,张昀,李培军,等. 板栗内皮去除酸性废液中重金属离子机理研究[J]. *深圳大学学报:理工版*, 2009, 26 (1): 72-76.
- KE XIN, ZHANG YUN, LI PEI-JUN, et al. Mechanism of chestnut inner shells removal of heavy metals from acidic solutions [J]. *Journal of Shenzhen University: Science and Engineering*, 2009, 26 (1): 72-76.
- [16] WASAY S A, BARRINGTON S F, TOKUNA-GA S. Efficiency of GAC for treatment of leachate from soil washing process [J]. *Water, Air and Soil pollution*, 1999, 116(3-4), 369-380.

(编辑 陈蓉)