

改性玉米秸秆对废水中Cr⁶⁺的吸附研究

秦 坤

山东第一医科大学(山东省医学科学院)化学与制药工程学院, 山东 泰安

收稿日期: 2022年2月26日; 录用日期: 2022年3月31日; 发布日期: 2022年4月8日

摘 要

以玉米秸秆为原料, 用1 mol/L盐酸对其进行改性处理, 制备改性玉米秸秆吸附剂, 用于吸附去除废水中的Cr⁶⁺。通过静态试验考察了废水pH、吸附剂用量、吸附时间以及Cr⁶⁺浓度对吸附的影响。结果表明, 在废水pH = 3、吸附剂用量5 g/L、吸附时间80 min、Cr⁶⁺浓度50 mg/L时, 改性玉米秸秆对废水中Cr⁶⁺吸附效果最佳, 吸附去除率达到86.94%。

关键词

玉米秸秆, 改性, 六价铬, 吸附

Study on Adsorption of Cr⁶⁺ from Wastewater by Modified Corn Straw

Kun Qin

College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shandong First Medical University & Shandong Academy of Medical Sciences, Tai'an Shandong

Received: Feb. 26th, 2022; accepted: Mar. 31st, 2022; published: Apr. 8th, 2022

Abstract

The modified corn straw adsorbent was prepared by treating corn straw with 1 mol/L hydrochloric acid, which was used to remove Cr⁶⁺ from wastewater. The effects of wastewater pH, the amount of adsorbent, adsorption time and concentration of Cr⁶⁺ on adsorption were investigated by static test. The results showed that when the pH of wastewater was 3, the dosage of adsorbent was 5 g/L, the adsorption time was 80 min and the concentration of Cr⁶⁺ was 50 mg/L, the modified corn straw had the best adsorption effect on Cr⁶⁺ in wastewater; the removal rate of Cr⁶⁺ was 86.94%.

Keywords

Corn Straw, Modified, Cr⁶⁺, Adsorption

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着我国工业化进程的快速发展,大量含有重金属离子的废水排放到环境中,对环境的污染日益严重。在各类重金属污染物中铬的污染尤为严重。铬作为一种典型的重金属污染物,在金属加工、制革、印染及纺织等行业排放的废水中广泛存在[1]。铬主要以三价铬和六价铬两种形态存在于废水中,其中六价铬具有良好的水溶性和强氧化性,其毒性是三价铬的100倍,对人体具有致癌、致突变的作用,是联合国环境署公布的典型环境持久性污染物。因此,含铬废水必须要进行有效处理,使其符合国家规定的环境排放标准后,才能排放到环境中。目前最常用的含铬废水处理方法主要有化学沉淀法[2]、生物处理法[3]、膜分离法[4]、光催化法[5]和吸附法[6]等方法。其中吸附法具有操作简便、适用范围广、处理效果好、吸附剂可重复利用等优点,是目前应用较为广泛的含铬废水处理方法。

玉米秸秆是农业生产过程中产生的主要的废弃物之一,在我国其来源相当丰富。我国大部分地区的玉米秸秆没有被充分利用,而是以燃料或田间焚烧的形式处理掉,造成了极大的环境污染和资源浪费。玉米秸秆主要由纤维素、半纤维素、果胶、木质素等组成,其中纤维素成分对重金属离子的吸附能力较弱,而通过简单的化学修饰对玉米秸秆进行改性处理,可以改变吸附剂的表面性质,制备出具有高吸附性能的纤维素吸附剂,用于处理含铬离子、铜离子、铅离子等重金属离子的废水[7][8][9][10]。

本研究用盐酸处理农业废弃物玉米秸秆,制备获得吸附性能高、吸附性稳定的改性玉米秸秆吸附剂,并用该吸附剂处理含铬废水,考察各类因素对废水中Cr⁶⁺吸附效果的影响,为农业废弃物玉米秸秆在去除废水中重金属离子的实际应用方面提供科学依据,推进玉米秸秆资源的综合利用,实现以废治废的目的。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

玉米秸秆(取自泰安市高新区满庄镇农田);蒸馏水(自制);含铬废水(自配);盐酸(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);重铬酸钾(GR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);二苯基碳酰二肼(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);丙酮(AR,天津大茂化学试剂厂);硫酸(AR,天津大茂化学试剂厂);磷酸(AR,天津大茂化学试剂厂);氢氧化钠(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

2.2. 试验仪器

FW177 中草药粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司);标准分样筛(40目,绍兴市上虞华丰五金仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);FB124 电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);PHS-25 数显 pH 计(上海精密科学仪器股份有限公司);数显恒温振荡器(常州天瑞仪器有限公司);UV2000 紫外可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司)。

2.3. 试验方法

2.3.1. 改性玉米秸秆吸附剂制备[11]

玉米秸秆先用自来水洗净,再用蒸馏水多次清洗后,在室温下风干,用粉碎机粉碎后过40目筛,取筛下玉米秸秆粉,用蒸馏水浸泡24小时,除去悬浮物质后,置于烘箱中于50℃烘干,放入磨口广口瓶中备用。称取玉米秸秆粉25g置于500mL具塞锥形瓶中,加入1mol/L盐酸溶液250mL,然后将锥形瓶置于数显恒温振荡器上振荡2h,过滤后将滤渣用蒸馏水洗至中性,置于烘箱中于50℃烘干即得改性玉米秸秆吸附剂。

2.3.2. 铬标准溶液及模拟含铬废水的配制[12]

铬标准溶液配制:用万分之一的电子天平准确称取在110℃干燥2h的优级纯重铬酸钾0.2829g,用蒸馏水溶解后,转移到1000mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀,即得Cr⁶⁺浓度为100mg/L铬标准贮备液。用移液管准确量取25.00mL铬标准贮备液置于500mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀,即得Cr⁶⁺浓度为5mg/L的铬标准溶液。

模拟含铬废水配制:用移液管准确量取50.00mL铬标准贮备液置于100mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀,即得Cr⁶⁺浓度为50mg/L的模拟含铬废水。

2.3.3. 吸附试验[13]

1) 废水pH对吸附的影响。向10支250mL具塞锥形瓶中各加入100mL模拟含铬废水,调节废水pH分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10,再向锥形瓶中各加入0.5g改性玉米秸秆,然后将锥形瓶置于恒温振荡器上,在室温下以250r/min振荡吸附120min后取出过滤,测定滤液中Cr⁶⁺浓度,考察废水pH对吸附的影响。

2) 吸附剂用量对吸附的影响。向8支250mL具塞锥形瓶中各加入100mL模拟含铬废水,调节废水pH为3,再向锥形瓶中分别加入不同质量的改性玉米秸秆,然后将锥形瓶置于恒温振荡器上,在室温下以250r/min振荡吸附120min后取出过滤,测定滤液中Cr⁶⁺浓度,考察吸附剂用量对吸附的影响。

3) 吸附时间对吸附的影响。向6支250mL具塞锥形瓶中各加入100mL模拟含铬废水,调节废水pH为3,再向锥形瓶中各加入0.5g改性玉米秸秆,然后将锥形瓶置于恒温振荡器上,在室温下以250r/min振荡吸附120min,期间每隔20min取出一个锥形瓶,过滤后测定滤液中Cr⁶⁺浓度,考察吸附时间对吸附的影响。

4) Cr⁶⁺浓度对吸附的影响。向6支250mL具塞锥形瓶中分别加入100mL不同浓度的模拟含铬废水,调节废水pH为3,再向锥形瓶中各加入0.5g改性玉米秸秆,然后将锥形瓶置于恒温振荡器上,在室温下以250r/min振荡吸附120min后取出过滤,测定滤液中Cr⁶⁺浓度,考察Cr⁶⁺浓度对吸附的影响。

2.3.4. 分析方法

1) 废水中Cr⁶⁺的测定方法:用二苯碳酰二肼分光光度法[12]测定模拟废水中Cr⁶⁺的含量。

2) 吸附去除率计算方法:
$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中:R为Cr⁶⁺吸附去除率,%;C₀为废水中Cr⁶⁺的起始浓度,mg/L;C为吸附后废水中Cr⁶⁺的浓度,mg/L。

3. 结果分析

3.1. 标准曲线绘制

吸光度值用UV2000型紫外可见分光光度计测定,于540nm波长处,用10mm比色皿,以蒸馏水

为参比, 测定吸光度并作空白校正。以吸光度为纵坐标, 相应的 Cr^{6+} 浓度为横坐标绘制以 Cr^{6+} 浓度对吸光度的标准曲线, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 标准曲线的回归方程为: $y = 0.029x + 0.0005$, $R^2 = 0.9992$, 拟合很好, 可靠性较高。

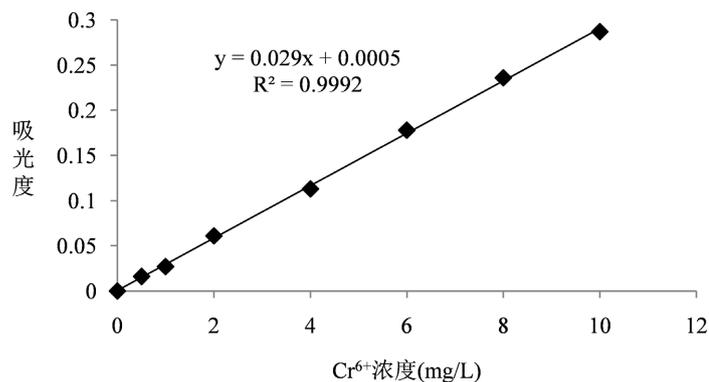


Figure 1. Cr^{6+} standard curve
图 1. 六价铬标准曲线

3.2. 废水 pH 值对吸附影响

在不同 pH 值的含铬废水中, 5 g/L 改性玉米秸秆对废水中 Cr^{6+} 的吸附去除率见图 2。从图 2 可以看出, 在废水 pH 为 1~3 时, 随着 pH 值的增大, 改性玉米秸秆对 Cr^{6+} 的吸附去除率呈现小幅升高且保持在 80% 以上, 在 pH = 3 时, 吸附去除率达到最大值 85.96%; 当 pH 为 4~10 时, 随着废水 pH 值的升高, 改性玉米秸秆对 Cr^{6+} 的吸附去除率急剧下降, 在 pH ≥ 8 时, 吸去除率已经不到 10%。产生这种现象的原因是 pH 值对 Cr^{6+} 在废水中的存在形态有十分重要的影响[14]。在 pH 处于 1~3 时, 废水中的 Cr^{6+} 主要以带负电荷的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在, 而此时因为废水中的 H^+ 浓度较高使得改性玉米秸秆表面被质子化而带正电荷, 恰好与带负电荷的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 产生静电引力, 提高了改性玉米秸秆对 Cr^{6+} 的吸附去除率; 当 pH 增大后, 废水中的 Cr^{6+} 主要以 CrO_4^{2-} 和 HCrO_4^- 两种阴离子形式存在, 此时废水中的 H^+ 浓度降低, OH^- 浓度升高, 致使 OH^- 与以阴离子形式存在的 Cr^{6+} 产生吸附位点竞争, 导致改性玉米秸秆对 Cr^{6+} 的吸附去除率急剧下降, 甚至完全不吸附。根据实验结果, 确定 pH = 3 为吸附试验的最佳 pH 值。

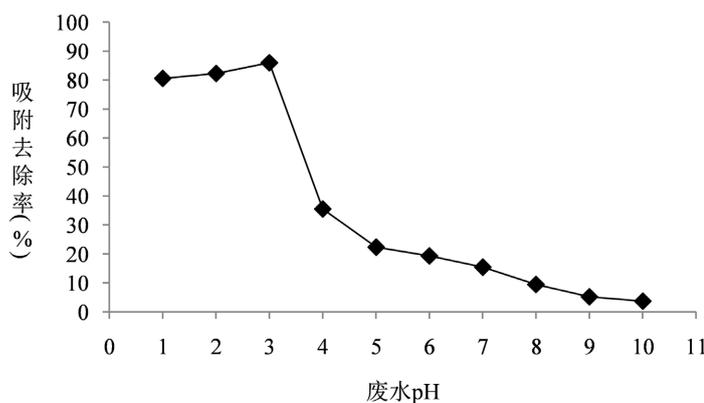


Figure 2. Effect of wastewater pH value on Cr^{6+} adsorption and removal rate
图 2. 废水 pH 值对 Cr^{6+} 吸附去除率的影响

3.3. 吸附剂用量对吸附影响

图 3 为改性玉米秸秆用量对废水中 Cr^{6+} 吸附去除率的影响。从图 3 可以看出, 随着改性玉米秸秆吸附剂用量的增加, 吸附去除率先快速升高, 后基本保持平稳。当吸附剂用量为 1~5 g/L 时, 废水中 Cr^{6+} 的吸附去除率增加较快, 从 43.35% 增加到 86.72%, 此后再继续提高吸附剂的用量, Cr^{6+} 的吸附去除率略有下降, 但整体基本保持稳定在 85%。这是因为影响吸附去除率的主要因素是吸附剂表面的活性吸附位点的数量, 随着吸附剂用量的增多, 其表面的活性吸附位点也相应增加, 使得改性玉米秸秆对废水中 Cr^{6+} 的吸附去除率升高; 当吸附反应达到平衡后, 吸附剂会互相竞争吸附废水中的 Cr^{6+} , 从而发生吸附抑制行为, 导致吸附去除率略有下降[15][16]。根据实验结果, 确定 5 g/L 的使用量为吸附试验的最佳吸附剂用量。

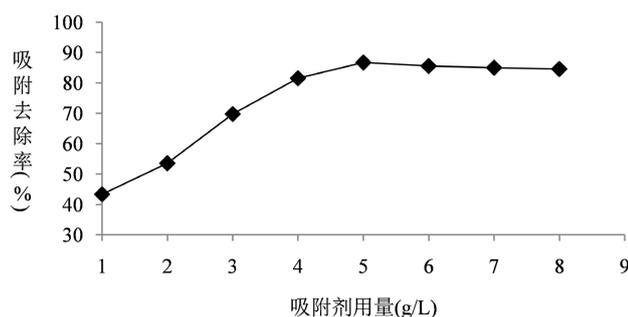


Figure 3. Effect of adsorbent dosage on Cr^{6+} adsorption and removal rate

图 3. 吸附剂用量对 Cr^{6+} 吸附去除率的影响

3.4. 吸附时间对吸附影响

图 4 为吸附时间与吸附去除率的关系图。从图 4 可以看出, 改性玉米秸秆对废水中 Cr^{6+} 的吸附去除率先随吸附时间的增长而快速升高, 当吸附时间达到 80 min 时吸附去除率达到最大值 86.45%, 此后再延长吸附时间吸附去除率基本保持在 86% 左右。其原因是吸附开始阶段, 改性玉米秸秆表面的吸附位点较多, 其对 Cr^{6+} 的吸附去除率较快, 随着吸附时间的增长, 改性玉米秸秆表面的吸附位点逐渐减少, 当吸附时间达到 80 min 以后, 吸附剂表面的吸附位点基本全部消失, 此时改性玉米秸秆对 Cr^{6+} 的吸附达到饱和。因此, 根据实验结果, 确定时长 80 min 为吸附试验的最佳吸附时间。

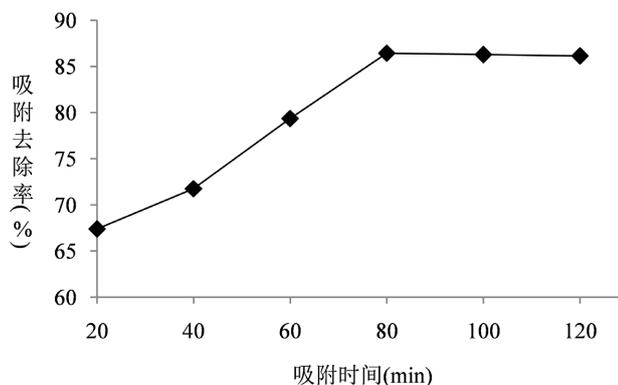


Figure 4. Effect of adsorption time on Cr^{6+} adsorption and removal rate

图 4. 吸附时间对 Cr^{6+} 吸附去除率的影响

3.5. Cr⁶⁺浓度对吸附影响

Cr⁶⁺浓度对吸附去除率的影响见图5。由图5可以看出,随着废水中Cr⁶⁺浓度的不断升高,改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附去除率先升高后降低,在Cr⁶⁺浓度为50 mg/L时吸附去除率达到最大值86.94%。这是因为当改性玉米秸秆表面可供吸附Cr⁶⁺的活性吸附位点数量一定时,随着废水中Cr⁶⁺浓度的逐渐增大,改性玉米秸秆表面的活性吸附位点逐渐被Cr⁶⁺占据,致使可供吸附Cr⁶⁺的活性吸附位点不断减少,从而导致吸附去除率略有下降。因此,确定含铬废水的Cr⁶⁺最佳浓度为50 mg/L。

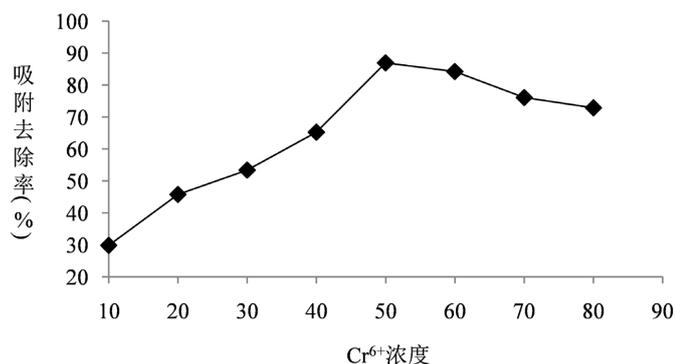


Figure 5. Effect of Cr⁶⁺ concentration on adsorption and removal rate
图5. Cr⁶⁺浓度对吸附去除率的影响

4. 结论

用盐酸改性的玉米秸秆对废水中的Cr⁶⁺有很好的吸附去除性能。以盐酸改性玉米秸秆为吸附剂,处理Cr⁶⁺浓度为50 mg/L的含铬废水,在pH = 3、吸附剂用量为5 g/L时,室温下吸附80 min,其对Cr⁶⁺的吸附去除率可以达到86.94%。

基金项目

泰安市科技发展计划(引导计划)项目(编号: 2018GX0054)。

参考文献

- [1] 张刚, 赖晓琳, 王小平. 黄芩废渣生物质炭对废水中Cr⁶⁺吸附性能[J]. 内江师范学院学报, 2020, 35(12): 47-52.
- [2] 杜皓明. 化学沉淀法处理含铬电镀废水的研究[J]. 湖北科技学院学报, 2016, 36(1): 21-23.
- [3] 张建民, 宋庆文, 朱宝瑜, 等. 生物法处理电镀铬废水的研究[J]. 西北纺织工学院学报, 1999, 13(4): 421-424.
- [4] 李爱阳, 李大森, 胡波年, 等. 废铁屑-膜分离法处理含铬废水的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(9): 72-75.
- [5] 何代平. 光催化法处理含Cr(VI)废水的研究[J]. 应用化工, 2007, 36(1): 19-21.
- [6] 张盼青, 王利军. 磁性纳米Fe₃O₄的制备及其对Cr⁶⁺的吸附[J]. 净水技术, 2020, 39(6): 112-120.
- [7] 张华丽, 齐若男, 谢嵬旭, 等. 改性玉米秸秆对Cu²⁺吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 71-74.
- [8] 陈莉, 赵金玉, 连敏, 等. 改性玉米秸秆和玉米芯对Pb²⁺吸附行为[J]. 分子植物育种, 2018, 16(8): 6112-6117.
- [9] 曾春慧, 张野, 张旭, 等. 改性玉米秸秆生物吸附剂的制备及吸附Cr(VI)的应用性能[J]. 中国皮革, 2020, 49(3): 31-36.
- [10] 邓潇, 周航, 陈珊, 等. 改性玉米秸秆炭和花生壳炭对溶液中Cd²⁺的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6325-6331.
- [11] 夏媛, 李征, 吴群英, 等. 改性甘蔗渣对Cr⁶⁺的吸附性能研究[J]. 清洗世界, 2021, 37(1): 123-124.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. GB7467-87 水质六价格的测定, 二苯碳酰二肼分光光度法[S].

-
- [13] 谷杰, 李庆磊, 秦坤. 花生壳对废水中磷的吸附性能研究[J]. 自然科学, 2019, 7(5): 376-381.
- [14] Zhou, Y.M., Jin, Q., Zhu, T.W. and Akama, Y. (2011) Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by Cellulose Modified with β -CD and Quaternary Ammonium Groups. *Journal of Hazardous Materials*, **187**, 303-310. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.025>
- [15] Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K. and Chaudhari, S. (2006) Biosorption of Aqueous Chromium (VI) by *Tamarindus indica* Seeds. *Bioresource Technology*, **97**, 949-956. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.030>
- [16] Alvarez, P., Blanco, C. and Granda, M. (2007) The Adsorption of Chromium (VI) from Industrial Wastewater by Acid and Base-Activated Lignocellulosic Residues. *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 400-405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.052>