

# Adsorption Study of Modified Oyster Shell on the $\text{Cu}^{2+}$ in Wastewater

Changsheng Gu, Xiaomin Hao, Zhaoxia Zhang, Shaonan Luo, Chuangqiang Zhang, Yong Li\*

School of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang Guangdong  
Email: \*gcsheng1968@126.com

Received: Apr. 28<sup>th</sup>, 2019; accepted: May 13<sup>th</sup>, 2019; published: May 20<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

The new water treatment agent of SDS (Sodium dodecyl sulfate)-coated oyster shell was prepared by using oyster shell as raw materials. Adsorption performance of water treatment agent on  $\text{Cu}^{2+}$  was studied and the influences of mass ratio of SDS and oyster, pH value, adsorption time and temperature were discussed by single factor experiments, and the best extraction conditions were ultimately determined. Through the test analysis, optimum extraction conditions of water treatment agent on the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  were as follows: mass ratio of SDS and oyster was 15%, pH was 8, adsorption time was 120 min and temperature was 35°C. It would provide scientific basis for the further research and development of water treatment agent based on oyster shell.

## Keywords

Oyster Shells, Water Treatment Agents,  $\text{Cu}^{2+}$

# 改性牡蛎壳对废水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附性能研究

谷长生, 郝晓敏, 张兆霞, 骆绍南, 张创强, 李泳\*

广东海洋大学化学与环境学院, 广东 湛江  
Email: \*gcsheng1968@126.com

收稿日期: 2019年4月28日; 录用日期: 2019年5月13日; 发布日期: 2019年5月20日

## 摘要

以牡蛎壳为原料制备一种新型牡蛎壳负载SDS (十二烷基硫酸钠)水处理剂, 研究了水处理剂对水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附性能。通过单因素实验考察了水处理剂的SDS/牡蛎壳质量比、pH值、吸附时间及温度对吸附 $\text{Cu}^{2+}$

\*通讯作者。

文章引用: 谷长生, 郝晓敏, 张兆霞, 骆绍南, 张创强, 李泳. 改性牡蛎壳对废水中  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附性能研究[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(3): 221-226. DOI: 10.12677/hjct.2019.93032

的影响, 确定最佳去除 $\text{Cu}^{2+}$ 条件。试验分析得出水处理剂去除 $\text{Cu}^{2+}$ 最佳工艺条件: SDS/牡蛎壳质量比15%、 $\text{pH} = 8$ 、吸附时间120 min和温度 $35^\circ\text{C}$ 。该研究对以牡蛎壳为基的水处理剂的开发与利用提供科学依据。

## 关键词

牡蛎壳, 水处理剂,  $\text{Cu}^{2+}$

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

人们生活水平的提高促使水产养殖业的迅速发展, 大量富含氮、重金属、磷的废水排入江、河、湖水中, 致使水域生态环境严重恶化。水产养殖水体中的污染物主要包括卤化物、碱、盐类、硫化物和酸等无机污染物; 病毒、细菌、真菌等致病微生物; 硝酸盐、磷酸盐、亚硝酸盐、铵盐等植物营养素; 蛋白质、油脂、碳水化合物等耗氧污染物; 镉、铜、铅、锌、铬等重金属离子等。这些污染物严重污染了水质, 对养殖水生物造成各种不利影响[1] [2] [3]。铜是人体健康不可缺少的微量营养素, 但如果通过生物放大过程进入人体导致过量, 会引起恶心、呕吐、腹痛、急性溶血和肾小管变形等中毒现象[4]。当水生生物体内的  $\text{Cu}^{2+}$  累积到一定数量时, 会出现发育停滞、生理受阻等症状, 致使整个水生生态系统遭受破坏。铜超标对水产养殖业的影响巨大。研究表明牡蛎壳具有特殊的物理结构, 可分为角质层、棱柱层和珍珠层, 再加上其含有的各种有机质及无机质成分, 若经处理可产生孔隙结构, 使其具有较强的吸附和交换能力, 能够很好地吸附水中的各种污染物, 具有良好的水质改良效果[5] [6] [7]。因此, 本文以牡蛎壳为原料制备一种新型牡蛎壳负载 SDS (十二烷基硫酸钠) 水处理剂, 研究了水处理剂对水中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能, 为牡蛎壳负载 SDS 在污水处理中的应用提供理论依据。

## 2. 实验

### 2.1. 实验材料

原料和试剂: 牡蛎壳来源于湛江, 对牡蛎壳清洗干净, 用水浸泡除去牡蛎壳中的盐分, 置于烘箱中干燥, 最后粉碎成 15 目粉末, 存放在干燥器内备用。SDS (十二烷基硫酸钠)、硫酸铜、盐酸和 KOH 等均均为国产分析纯。

主要仪器: 759s 紫外分光光度计, 828 型 pH 测试仪, SHA-C 水浴恒温振荡器, GZX-9070MBE 型电热鼓风干燥箱等。

### 2.2. 水处理剂的制备

取一定量的牡蛎壳粉于 250 ml 锥形瓶中, 加入 100 ml 纯化水, 添加一定比例的 SDS, 调节溶液 pH, 置于恒温加热磁力搅拌器中, 搅拌一定时间后, 冷却至室温, 离心 10 分钟, 倒出上层液体, 再加入少量纯化水洗涤后离心分离。如此反复 5 次, 于  $70^\circ\text{C}$  下烘干, 过 50 目筛, 干燥密封备用。

### 2.3. $\text{Cu}^{2+}$ 的测定和去除率的计算

按文献的分光光度法, 测定  $\text{Cu}^{2+}$  浓度[8]。去除率的计算公式:  $R = (\text{Co} - \text{Ce}) / \text{Co} \times 100\%$ , 其中, R 表

示去除率,  $C_0$  表示起始浓度,  $C_e$  表示平衡浓度。

## 2.4. 水处理剂对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率工艺优化试验

在单因素试验研究的基础上, 设计了四个因素三个水平的正交试验, 对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率工艺进行优化, 试验设计见表 1。

**Table 1.** Factor and level of design

**表 1.** 设计因素水平

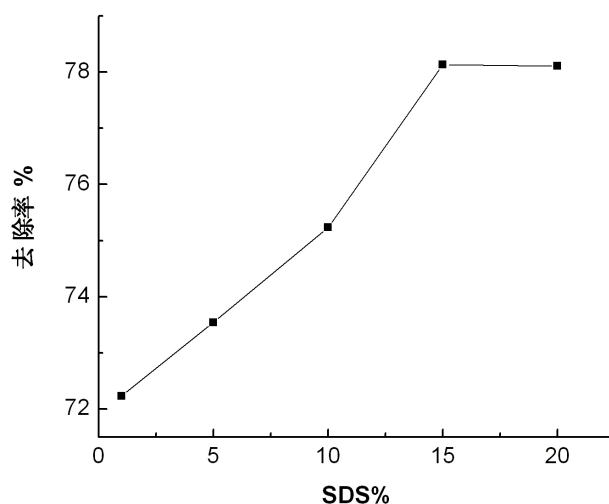
水平	(A)	(B)	(C)	(D)
	SDS/牡蛎壳质量比/(%)	pH	吸附时间/min	温度/ °C
1	5	7	90	25
2	10	8	120	30
3	15	9	150	35

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 单因素试验结果

#### 3.1.1. SDS/牡蛎壳质量比对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率的影响

取五份质量为 5.0 g 牡蛎壳粉, 分别置于 250 ml 锥形瓶中, 加入 100 ml 水, 再分别加入 0.05 g、0.25 g、0.50 g、0.75 g、1.0 g SDS (即 SDS 添加量分别为牡蛎壳粉质量的 1%、5%、10%、15%、20%), 调节混合溶液 pH 值为 7, 室温搅拌 30 min, 离心后, 于 70°C 下烘干, 过 100 目筛, 制得不同的 SDS 添加量的改性水处理剂。取 0.5 g 不同的 SDS 添加量的改性水处理剂 5 份, 分别加入 6 mg/ml 的  $\text{CuSO}_4$  溶液 30 ml, 搅拌 120 min 上述混合液, 静止分层。取上层液体用分光光度法测  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 计算出去除率。由图 1 可知, SDS/牡蛎壳质量比在 1%~20% 范围内,  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率随着质量比的增大而增大, 质量比为 15% 时, 去除率达到最大值, 随后重金属离子的去除率则呈现先增加后趋于平稳的趋势。因此, 试验选用水处理剂最佳 SDS/牡蛎壳质量比为 15%。



**Figure 1.** The effect of SDS-oyster mass ratio on the removal ratio of  $\text{Cu}^{2+}$

**图 1.** SDS/牡蛎壳质量比对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响

### 3.1.2. pH 对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率的影响

室温取 0.5 g 质量比为 15% 的牡蛎壳负载 SDS 水处理剂 5 份, 分别加入 6 mg/ml 的  $\text{CuSO}_4$  溶液 30 ml, 用 0.1 mol/L 的 HCl 或 0.1 mol/L 的 KOH 调节溶液 pH 分别为 5、6、7、8 和 9, 搅拌 120 min 上述混合液, 静止分层。取上层液体用分光光度法测  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 计算出去除率。由图 2 可知, 在 pH 增加的情况下  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率增加很快, 这可能是因为在 pH 增加的情况下 SDS 分子链上的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的相互作用加强。如果酸性过强牡蛎壳容易发生酸溶现象。因此, 试验选用水处理剂最佳用量为 pH = 8。

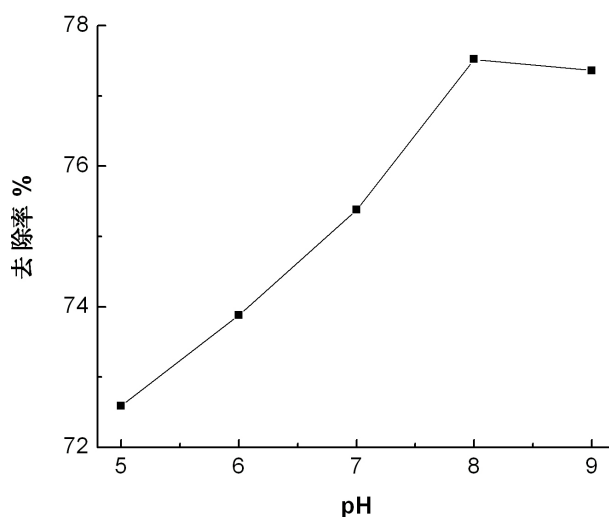


Figure 2. The effect of pH on the removal ratio of  $\text{Cu}^{2+}$   
图 2. pH 对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响

### 3.1.3. 吸附时间对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率的影响

室温取 0.5 g 质量比为 15% 的牡蛎壳负载 SDS 水处理剂 5 份, 分别加入 6 mg/ml 的  $\text{CuSO}_4$  溶液 30 ml, 调节溶液 pH 为 8, 按 30、60、90、120 和 150 min 搅拌上述混合液, 静止分层。取上层液体用分光光度法测  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 计算出去除率。由图 3 可知, 初始  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率增加很快, 在 30~120 min 内水处理剂吸附容量随着时间增加而迅速增大, 而后增速变缓, 在 120 min 时  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率达到最大。这主要是由于

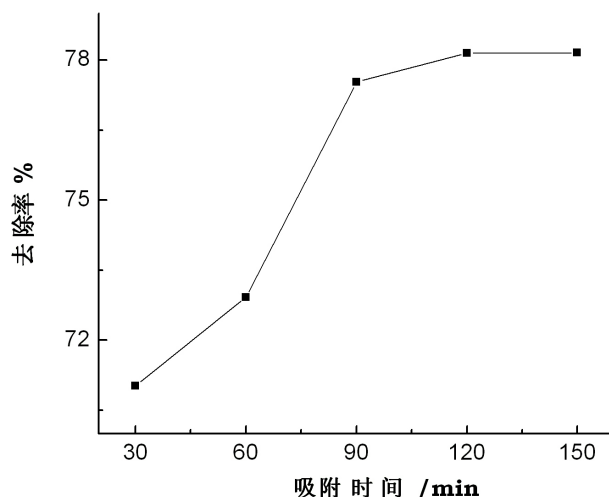


Figure 3. The effect of adsorption time on the removal ratio of  $\text{Cu}^{2+}$   
图 3. 吸附时间对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响

在吸附初期, 溶液中水处理剂表面的吸附点位较多,  $\text{Cu}^{2+}$  可以与这些点位结合, 因此, 去除率较高, 而后吸附趋于饱和, 试验选用水处理剂最佳用量为 120 min。

### 3.1.4. 温度对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率的影响

室温取 0.5 g 质量比为 15% 的牡蛎壳负载 SDS 水处理剂 5 份, 分别加入 6 mg/ml 的  $\text{CuSO}_4$  溶液 30 ml, 调节溶液 pH 为 8, 按 20、25、30、35 和 40℃ 搅拌上述混合液 120 min, 静止分层。取上层液体用分光光度法测  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 计算出去除率。从图 4 中可知, 在 20℃~40℃ 的温度范围内, 水处理剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率呈现先增大后趋于平衡的趋势, 35℃ 时, 水处理剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率为最大。35℃ 温度后, 随温度增加水处理剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率呈现降低的趋势, 这可能因为温度增高热运动加剧, 导致吸附降低, 所以取 35℃ 常温下吸附即可。

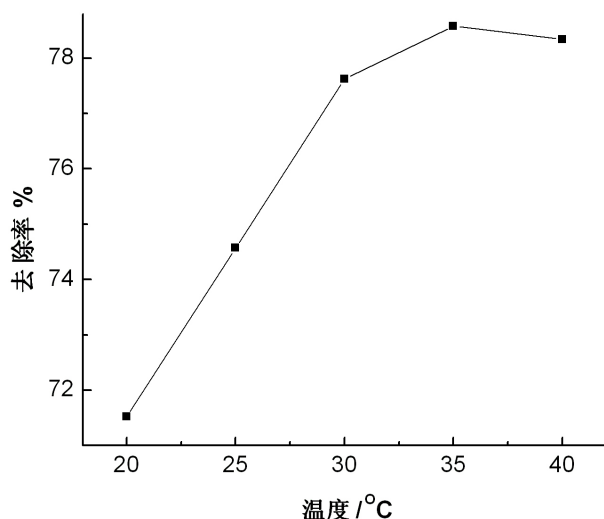


Figure 4. The effect of temperature on the removal ratio of  $\text{Cu}^{2+}$   
图 4. 温度对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响

## 3.2. 正交试验结果

由表 2 可知, 各因素对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响从大到小依次为 B、D、C 和 A, 即溶液的 pH 值的影响最大, 其次是温度, 吸附时间的影响相对较小, 最后是 SDS/牡蛎壳质量比。 $\text{Cu}^{2+}$  去除率最佳组合为  $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_3\text{D}_2$ , 即壳聚糖/牡蛎壳质量比 15%、pH = 8、吸附时间 150 min 和温度 30℃。为了验证组合  $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_3\text{D}_2$  是否为  $\text{Cu}^{2+}$  去除率最佳提取条件, 进行了 3 次平行试验。结果表明, 在组合  $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_3\text{D}_2$  的条件下, 平均  $\text{Cu}^{2+}$  去除率为 78.62%。

Table 2. Design and results of orthogonal on the removal ratio of  $\text{Cu}^{2+}$

表 2. 水处理剂对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率正交设计及结果

试验号	(A)	(B)	(C)	(D)	去除率/%
1	5	7	90	25	77.75
2	10	7	120	30	78.10
3	15	7	150	35	78.86
4	5	8	150	30	78.43
5	10	8	120	35	78.21

## Continued

6	15	8	90	25	78.46
7	5	9	90	35	77.96
8	10	9	120	25	78.52
9	15	9	150	30	78.92
K <sub>1</sub>	78.04	78.24	78.06	78.24	
K <sub>2</sub>	78.28	78.37	78.27	78.48	
K <sub>3</sub>	78.74	78.47	78.73	78.34	
R	0.70	0.23	0.67	0.24	

#### 4. 结论

制备一种高效和廉价的牡蛎壳负载 SDS 的水处理剂, 并研究了其去除水中 Cu<sup>2+</sup>的工艺条件。确定了最优的工艺条件如下: 壳聚糖/牡蛎壳质量比 15%、pH = 8、吸附时间 120 min 和温度 35℃。

#### 基金项目

湛江市科学技术局科技引导专项项目(No. 2017A02016), 广东海洋大学 2019 年大学生创新创业训练计划项目(No. CXXL2019293, CXXL2019297)。

#### 参考文献

- [1] 王健明, 关瑞章, 江兴龙, 等. 不同曝气工况对养殖污水处理效果的影响[J]. 集美大学学报, 2011, 16(1): 1-6.
- [2] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 李莉, 张卫, 宋炜, 等. 重金属在水体中的存在形态与污染特征分析[J]. 现代农业科技, 2010(1): 269, 273.
- [4] 向华, 于晓英. 铜污染对水体-水生植物的毒害效应研究进展[J]. 湖南农业科学, 2009(11): 54-56.
- [5] 傅慧萍, 林雅婷, 缪韵娜, 等. 牡蛎壳负载铜催化过硫酸盐降解酸性红 FRL [J]. 广州化工, 2015, 43(4): 68-70.
- [6] 邓勤, 陆来仙, 张瑞瑞. 牡蛎壳粉对 Cu<sup>2+</sup>吸附性能的研究[J]. 广州化工, 2016, 44(23): 63-65.
- [7] 谷长生, 郝晓敏, 张兆霞, 等. 以牡蛎壳为基的水处理剂对甲苯吸附性能研究[J]. 广州化工, 2019, 47(4): 64-66.
- [8] 高云霞, 张一陈, 李秀平. 分光光度法同时测定采矿废水中的 Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> [J]. 工业水处, 2012, 32(8): 79-81.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)