

Review on the Trans Nature Way of Straw Used in Adsorption of Heavy Metals in Wastewater

Zuyao Zhang

Missouri University of Science and Technology, Rolla USA
Email: yaozuzhang@outlook.com

Received: Nov. 5th, 2019; accepted: Nov. 20th, 2019; published: Nov. 27th, 2019

Abstract

Being a kind of abandoned crop, straw is widely sourced, cheap and easily available. The straw adsorption capacity to Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Pt^{2+} in wastewater can be improved by trans nature, and the adsorption rules are basically in accordance with isothermal adsorption formula. Among the trans nature methods, the inorganic reagent zinc chloride plus microwave modification is more convenient and has better effects on Cu^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} . The adsorption effect of Cu^{2+} and Cd^{2+} by the straw trans natured by high temperature was the most obvious. The straw trans natured has a good prospect in removing heavy metal ions from wastewater.

Keywords

Straw, Trans Nature, Adsorption, Heavy Metal, Review

稻草秸秆吸附废水中重金属的改性方法综述

张祖尧

美国密苏里科技大学, 美国 罗拉
Email: yaozuzhang@outlook.com

收稿日期: 2019年11月5日; 录用日期: 2019年11月20日; 发布日期: 2019年11月27日

摘要

秸秆作为一种废弃农作物, 来源广泛, 廉价, 易得。通过对秸秆改性, 可以提高对废水中重金属 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Pt^{2+} 的吸附能力, 且吸附规律都基本符合等温吸附式。在改性方法效果

中, 无机试剂氯化锌加微波法改性, 其操作较为方便, 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较好的效果。高温改性后秸秆对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附效果提高最为明显。改性后的秸秆在去除废水中重金属离子的应用方面具有良好的前景。

关键词

秸秆, 改性, 吸附, 重金属, 综述

Copyright © 2019 by author(s) 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. 前言

我国农作物秸秆年产量已达八亿吨[1], 但是产量巨大的作物秸秆利用率却非常低。目前秆资源化利用主要有以下途径: 作能源燃烧发电或者制沼气; 作为动物饲料; 还田为有机肥料; 工业原料、基料等, 但被资源化利用的只占很少比例, 大部分仍然被焚烧或者弃置, 不仅污染环境, 而且造成大量浪费。拓展秸秆的合理开发和高效利用, 对保护环境具有重要的现实意义。

我国近几十年工业快速发展, 与此同时, 产生大量工业废水, 废水中含有大量重金属和有机物等物质。如果重金属处理不达标而排放入干净的水体, 会通过食物链在人体富集, 严重威胁人体健康。吸附法是去除重金属的一种重要的物理方法, 由于稻草秸秆富含纤维素、半纤维素和木质素结构的活性基团, 对重金属具有一定的吸附作用, 且通过一定方法对其进行改性后, 其吸附重金属效果有可能增强。本文就目前秸秆改性的方法及效果进行了综述。

2. 秸秆改性方法综述

目前常用的材料改性方法有酸碱改性法、有机试剂改性法、无机试剂改性法、氧化反应法、高温法等, 具体方法及效果如下:

2.1. 酸、碱改性法及效果

酸、碱改性是指通过酸液或者碱液浸泡来改变稻草秸秆的组成和结构, 从而增强其吸附重金属能力的一种方法。酸、碱处理可降低木质素和半纤维素含量, 提高纤维素含量, 增加表面官能团。

陈晓浪[2]等采用酸处理、碱处理与球磨研磨法相结合对稻草秸秆进行改性处理。对处理前后的水稻秸秆纤维的化学结构与热稳定性能进行了测试表征。通过观测发现, 改性大量去除了纤维中的木质素和半纤维素, 提高纤维素的比。而且增强了热稳定性, 提高了分解温度。

朱灵峰[3]等用 NaOH 改性玉米秸秆, 并用改性后的秸秆吸附 Cu^{2+} 。实验用控制变量法研究秸秆的添加量、温度和溶液 PH 值等条件不同时的平衡吸附率。结果表明: 不同条件对吸附效果有部分影响, PH 影响最显著。

汤琪[4]等用硝酸改性稻草秸秆, 得到硝酸改性秸秆吸附剂。实验以 200 mL 的起始浓度为 300 mg/L 的含 Pb^{2+} 废水得到: 当投加 4 g 改性秸秆, 调节 PH = 6, 在 20℃ 下吸附 3 h 时, Pb^{2+} 的吸附率最大, 为 94.31%, 吸附量为 14.15 mg/g。

A.A. Swelam [5]等用氢氧化钠改性稻草秸秆。通过傅氏转换红外线光谱分析和吸附等温线模型表明,

氢氧化钠去除了纤维素表面的天然油脂和蜡质层,提高了表面粗糙度,增加了表面活性基团。实验表明,改性秸秆对 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 均有较好的吸附效果。

2.2. 有机试剂改性法及效果

有机试剂改性法是常用的一种改性方法。目前在秸秆改性中已经用到的有机试剂有:丙烯腈、胺基试剂、巯基乙酸、磷酸氢二胺、吡啶和二氯甲烷等。

陈德翼[6]等以有机试剂丙烯腈改性玉米秸秆,研究改性玉米秸秆对水中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附效果,用双组分竞争模型和 LCA 模型对实验结果进行拟合。结果表明改性玉米秸秆对三种金属离子的最大吸附容量分别为 9.34, 31.8 和 12.7 mg/g。吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附受到 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 抑制,抑制效果与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度成正比;低浓度时,该材料的吸附顺序从大到小为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} ;高浓度时为 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 。

谭婷[7]等用不同种胺基试剂改性稻草秸秆,然后吸附多种金属离子。SEM 表征表示改性前的天然稻草纤维表面光滑、结构致密;而经乙二胺改性后的稻草纤维,其表面变得粗糙、凹凸不平,沟壑、裂纹显著增多,这表明稻草纤维的结构在改性反应中发生了很大的变化,胺化效果较好,改性后的纤维微孔得到了充分的扩张。XRD 分析表明在胺基棉纤维的制备过程中,部分结晶区转化为非晶区。乙二胺基改性后的稻草纤维吸附效果最好。

高宝云[8]等用氢氧化钠、巯基乙酸改性玉米秸秆,研究改性秸秆对溶液中的重金属离子吸附效果。改性秸秆的表面发生了一定的变化;通过红外光谱观察,证实有大量羟基、氨基和巯基乙酸被引入吸附剂中。实验证明,经改性的秸秆粉末对重金属离子的吸附率可达 97% 以上,而对照组未改性秸秆不到 5%。改性秸秆在 PH 为 5~7 时对 Hg^{2+} 吸附趋于平衡,对除 Pb^{2+} 外的其余重金属离子吸附能力在 PH 6~9 时达到最大值。

韩彬[9]等用磷酸氢二胺改性稻草秸秆制备活性炭。结果表明,磷酸氢二胺的浸泡可以明显的增加样品的比表面积从而增加其吸附性能。

Jingjing Wang [10]等用吡啶和二氯甲烷等改性稻草秸秆制备氨基酸吸管吸附 Pb^{2+} 和 Pt^{4+} 。实验结果表明, Pb^{2+} 在氢离子浓度为 1 mol/L 时达到最大吸附,而 Pt^{4+} 在氢离子浓度为 0.1 mol/L 时达到最大吸附。1 个小时内即可达到吸附平衡,且吸附能力随温度升高而增加。1 min 通过 1 ml 时效果最好。

2.3. 无机试剂改性法及效果

李勇[11]等用氯化锌作为活化剂,用 640 W 的微波照射稻草秸秆 4 min,对其进行改性。秸秆中的木质素和半纤维素紧紧围绕着纤维素,使得 Cu^{2+} 与纤维素不能充分接触而发生螯合等反应,从而去除 Cu^{2+} 。氯化锌能破坏小麦秸秆中纤维素分子的内部结构,降低其结晶度,增加溶解态的比例,提高对金属离子的吸附能力。实验证明,加入 0.2 g 秸秆并调节 PH = 6,经 8 小时反应达到平衡时,吸附效果最好。而且改性秸秆对 Cu^{2+} 的吸附效果符合吸附等温线以及准二级动力学方程。 $\Delta G < 0$,该吸附反应属于自发反应。

许桂花[12]等先用氯化锌溶液浸泡玉米秸秆 24 小时,后用微波活化 3 分钟,然后漂洗、调 PH 对玉米秸秆进行改性,吸附水体中重金属 Pb^{2+} 。实验表明,在 25℃ 下,加入 0.2 g 改性秸秆调节 PH 值为 6.0~8.0,经过 40 min 达到平衡时,初始浓度不大于 30 mg/L 的含 Pb^{2+} 的废液吸附率可达到 94.57%。其吸附效果可以用吸附等温线较好的拟合。

蒋小丽[13]等也采用微波加热一氯化锌活化法对玉米秸秆进行改性,探讨不同因素对废水中 Cu^{2+} 去除率的影响。实验表明,改性秸秆对模拟废水中 Cu^{2+} 的去除率可高达 90% 以上;当 PH 值在 5.0~6.0 之间、温度为 30℃~35℃、吸附剂投加量为 20 g/L,吸附时间为 60 min 时达最佳去除效果。

刘江国[14]等采用氯化锌和微波改性玉米秸秆去除废水中 Cu^{2+} 。结果表明：对质量浓度 $\leq 50 \text{ mg/L}$ 的 Cu^{2+} 废水，在秸秆投加质量为 0.3 g (质量浓度 6 g/L)、 pH 为 $6.5\sim 7.0$ 、吸附温度 298 K 、吸附平衡时间 35 min 条件下，对 Cu^{2+} 的吸附率约 97.2% ，吸附量约 10 mg/g 。

Ying Wu [15]等用氯化锌改性秸秆。实验证明，随着 PH 增大， Ni^{2+} 吸附率增加，在 $\text{PH} = 6$ 时，吸附率最大，达到 99.7% 。根据 Langmuir 的等温线拟合，改性秸秆的理论最大吸附能力为 9.17 mg/g 和 10.45 mg/g ，分别在 303 K 和 313 K 。

2.4. 氧化反应改性法

刘婷[16]等用高锰酸钾和乙二胺改性稻草秸秆并吸附 Pb^{2+} 。室温下调节 PH 为 $5\sim 5.5$ ，固液比为 2 g/L 时，吸附 1.5 小时，吸附率可达 98.7% ； PH 在 $3\sim 8$ 之间时， Pb^{2+} 的吸附率可均达到 80% 以上。吸附过程符合二级动力学吸附过程，饱和吸附容量达到 156.9 mg/g 。混凝后的选矿废水中的经过改性稻草秸秆吸附后可以达到国家排放标准。

胡振东[17]等采用氢氧化钠和高锰酸钾对稻草秸秆进行改性。通过扫描电镜观测和红外光谱表征分析，碱蒸煮和强氧化使分子结构遭到破坏，秸秆内部氢键断裂。同时改性秸秆的比表面积增大，为吸附效果增强提供了可能。通过平衡吸附法对比试验表明，吸附平衡量由 6.31 mg/g 提高到 9.11 mg/g ；同时 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 对 Pb^{2+} 吸附有拮抗作用。

2.5. 高温改性法

佟雪娇[18]等通过高温将稻草秸秆制备成稻草炭，红外光谱的结果表明，稻草炭表面带有丰富 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等有机官能团，这些官能团能与 Cu^{2+} 发生络合反应形成表面络合物。用等温吸附曲线表示稻草炭对 Cu^{2+} 的吸附特征，稻草炭对 Cu^{2+} 的吸附率随着 PH 升高而增加。

郝红英[19]等通过高压蒸汽闪爆技术、稀碱蒸煮改性植物秸秆制备吸附剂吸附 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 。通过吸附实验表明，用蒸汽闪爆物理方法可以纯化天然植物秸秆纤维素，在 2 小时即可实现对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 最大吸附，最大吸附量分别为 51.8 mg/g 和 50.7 mg/g ，而且吸附规律基本符合 Freundlich 等温吸附式。

2.6. 五种秸秆改性方法的比较

五种秸秆改性方法改性的稻草秸秆在一定程度上提高了对重金属的吸附能力，且吸附规律都基本符合等温吸附式。

对五种方法进行比较，无机试剂氯化锌加微波法改性，其操作较为方便，对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较好的效果。高温改性后秸秆对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附效果提高最为明显。有机改性、氧化还原反应改性、无机化学改性法，均需在操作中加入新的有机试剂或者无机试剂，操作较为复杂；高温物理改性方法，具有改性时间短、实际操作方便的优点，且提效明显。两种或两种以上改性方法联用，具有较好的效果，也是今后的研究方向。

3. 结论及展望

本文综述了稻草秸秆改性的五种方法，总结如下：

1) 五种秸秆改性方法改性的稻草秸秆在一定程度上提高了对重金属的吸附能力，且吸附规律都基本符合等温吸附式。

2) 高温物理改性方法，改性操作方便，效果好，实际操作方便。

3) 两种或两种以上改性方法联用，可以增加稻草秸秆对不同金属的吸附去除能力

联用不同改性方法、优化工艺参数、并加强机理研究是今后稻草秸秆改性的研究热点和方向。

参考文献

- [1] 都华, 章雅馨, 张学勇, 等. 基于文献计量法分析中国秸秆利用研究现状及发展[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 2017, 44(2): 162-170.
- [2] 陈晓浪, 胡书春, 周祚万. 改性处理对水稻秸秆纤维结构和性能的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(S2): 275-277.
- [3] 朱灵峰, 王小敏, 郭毅萍, 等. 改性玉米秸秆对含铜废水溶液中 Cu^{2+} 的去除效果[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(3): 311-313.
- [4] 汤琪, 刘攀, 涂胜, 等. 硝酸改性稻秆处理含 Pb^{2+} 模拟废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7): 3409-3414.
- [5] Swelam, A.A., et al. (2016) An Economically Viable Method for the Removal of Cobalt Ions from Aqueous Solution Using Raw and Modified Rice Straw. *HBRC Journal*, **14**, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2016.10.001>
- [6] 陈德翼, 郑刘春, 党志, 等. Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 存在下改性玉米秸秆对 Cd^{2+} 的吸附[J]. 环境化学, 2009, 28(3): 64-67.
- [7] 谭婷, 许秀成, 杨晨, 等. 氨基稻草纤维的制备及对电镀废水中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附[J]. 现代化工, 2011, 31(6): 45-47.
- [8] 高宝云, 邱涛, 李荣华, 等. 巯基改性玉米秸秆粉对水体重金属离子的吸附性能初探[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2012, 40(3): 193-198.
- [9] 韩彬, 周关华, 荣达. 稻草秸秆活性炭的制备及其表征[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 828-832.
- [10] Wang, J.J., Wei, J. and Li, J. (2015) Rice Straw Modified by Click Reaction for Selective Extraction of Noble Metal Ions. *Bioresour Technol*, **177**, 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.092>
- [11] 李勇, 陈钰. 氯化锌改性稻草秸秆吸附 Cu^{2+} 的研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(26): 10773-10775.
- [12] 许桂花, 姚艳红, 李承范. 改性玉米秸秆对水体中 Pb^{2+} 的吸附[J]. 延边大学学报(自然科学版), 2012, 38(3): 60-63.
- [13] 蒋小丽, 李杰霞, 杨志敏, 等. 改性玉米秸秆吸附处理含 Cu 废水[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2009, 31(11): 93-97.
- [14] 刘江国, 陈玉成, 李杰霞, 等. 改性玉米秸秆对 Cu^{2+} 废水的吸附[J]. 工业水处理, 2010, 30(6): 18-21.
- [15] Wu, Y. and Wang, L. (2016) Kinetic and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Ni(II) by Modified Rape Straw. *Procedia Environmental Sciences*, **31**, 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.010>
- [16] 刘婷, 杨志山, 朱晓帆, 等. 改性稻草秸秆对重金属 Pb^{2+} 吸附作用研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(12J): 41-44.
- [17] 胡振东, 杨英, 赵庆. 改性稻草秸秆对重金属铅的吸附性能研究[J]. 安徽建筑大学学报, 2016, 24(2): 51-58.
- [18] 佟雪娇, 李九玉, 袁金华, 等. 稻草炭对溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附作用[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 68-72.
- [19] 郝红英, 邵自强, 何孟常. 植物秸秆纤维素物理化学改性及其吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 1138-1141.