

Adsorption of Zn^{2+} from Water by Modified Corncob*

Shuo Deng, Binhui Jiang[#], Rihui Liu, Jiangwei Chen

College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang
Email: [#]jiangbinhui@mail.neu.edu.cn, 329055309@qq.com

Received: Oct. 20th, 2013; revised: Nov. 14th, 2013; accepted: Nov. 22nd, 2013

Copyright © 2013 Shuo Deng et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2013 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Shuo Deng et al. All Copyright © 2013 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: Heavy metal pollution is one of the important parts of environmental problems. In order to find out the biological adsorbent for the purification effect of heavy metal ions in water, the microwave irradiation, as well as the immersion in HCl, NaOH and NaCl, was used to modify corncob respectively. The experiment used method of control variables, and the modified corncob adsorption rate of Zn^{2+} was the reference index. According to the results, the best modified condition was as follows: The power of microwave irradiation was 280 W, the time of microwave irradiation was 5 min, and the concentration of sodium chloride solutions was 0.3%. And the best adsorption condition was as follows: the diameter of corncob was about 1.5 mm, the dosage was 20 g/L, the adsorption time was 30 min, the shaking speed was 180 r/min, and the *pH* value of liquor zinc chloride was about 6. The results showed that modified corncob adsorption rate of Zn^{2+} was more than 90% at low concentrations. In conclusion, it is a good adsorption property of heavy metal (zinc) in water by modified corncob.

Keywords: Modified Corncob; Microwave; Zn^{2+} ; Adsorption

改性玉米芯法吸附水中 Zn^{2+} 的研究*

邓 烁, 姜彬慧[#], 刘日辉, 陈江伟

东北大学资源与土木工程学院, 沈阳
Email: [#]jiangbinhui@mail.neu.edu.cn, 329055309@qq.com

收稿日期: 2013年10月20日; 修回日期: 2013年11月14日; 录用日期: 2013年11月22日

摘 要: 重金属污染是环境问题的一个重要方面。为了探明生物吸附剂对水体中重金属离子的净化作用, 通过微波辐照、酸碱及 NaCl 浸泡对玉米芯改性, 以改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附率作为参考指标, 运用控制变量法确定最佳改性条件为: 微波照射功率 280 W, 辐照时间 5 min, 氯化钠质量浓度 0.3%。改性玉米芯对水中 Zn^{2+} 的最佳吸附条件为: 玉米芯粒径为 1.5 mm, 用量 20 g/L, 吸附时间 30 min, 摇床转速 180 r/min, ZnCl 溶液 *pH* 为 6 左右。结果表明, 改性玉米芯对低浓度 Zn^{2+} 的吸附率达 90% 以上。可见, 改性玉米芯对水体中重金属(锌)具有较好地吸附性能。

关键词: 改性玉米芯; 微波; Zn^{2+} ; 吸附

1. 引言

我国的锌储备量位居全国第二, 且广泛应用于冶

*本研究由国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2013ZX07202-010、2012ZX07202-004-06、2012ZX07505-002-03)、大学生创新训练计划项目(130039)经费资助完成。

[#]通讯作者。

金业、食品业以及制药业。我国每年有数十万吨含 Zn^{2+} 废水排入环境中, Zn^{2+} 本身无毒, 但由于重金属不具生物降解性, 可在有机体中积累, 若处理不当将对人体和生态系统造成严重危害。目前处理含重金属废水的常用方法主要有化学沉淀、溶解、渗析、电解、

反渗透、蒸馏、树脂离子交换与活性炭吸附等^[1]。由于上述处理方法普遍存在二次污染、成本高及对低浓度的重金属废水处理效果差等问题,因此急待开发研制高效、低成本、环境友好型的重金属处理技术。Bahig El-Deeb 等通过提取重金属超富集水生植物中的细菌,鉴别了多类细菌对重金属的吸附效果及机理^[2]; Biljana M. Pejic 利用改性后的短麻纤维对重金属进行吸附,建立模型研究了吸附热力学情况,并对吸附机理进行了初步研究^[3]; 万顺利等人实验分析了中外多地茶叶渣改性后的茶叶渣对水体中重金属离子的吸附效果,对不同茶叶渣的选择性吸附进行了归纳,结果表明茶叶渣在重金属污染废水治理领域有广阔应用前景^[4]; 陈惠雨、高宝云等利用玉米芯和玉米秸秆粉对水体中 Zn、Cu、Ni、Pb 等进行了吸附机理研究,表明吸附过程可能以络合方式为主导,为机理研究提供了一定的研究方向^[5,6]。亦有学者利用纳米纤维^[7]、天然水藻球^[8]、豆渣纤维^[9]、硅藻土^[10]等进行吸附实验,均取得较好效果。以上研究及成果表明利用生物吸附剂对水体中重金属离子进行净化具有一定研究意义和可行性。本文以玉米芯为研究对象,通过微波辐照、酸碱及 NaCl 溶液浸泡对其改性,利用改性后玉米芯对重金属 Zn^{2+} 进行吸附,重点研究了微波改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附条件优化,取得较好的处理效果。

2. 实验材料与方法

2.1 实验试剂及仪器

化学试剂: HCl (AR), NaOH (AR), ZnCl (AR) 和 NaCl 均购于国药集团。

玉米芯取自抚顺市新宾县,粉碎过筛后烘干备用。

仪器: 机械调控微波炉(P70D20TJ-D3, 格兰仕), 恒温振荡器(SHZ-82A), 数显鼓风干燥箱(GZX-9070 MBE), 等离子发射光谱仪(ICP, 4300DV, 美国利曼), 酸度计(pHS-25), 高速万能粉碎机(FW80)。

2.2. 实验方法

2.2.1. 微波改性玉米芯对 Zn^{2+} 的最佳吸附条件优化

用粉碎机将玉米芯磨碎后经分子筛筛选,分别以不同功率微波、辐照不同时间对其进行改性,在不同

参数条件下加入含一定浓度 Zn^{2+} 的初始溶液中,在恒温振荡箱中振荡一定时间后,过滤分离取上层清液,利用 ICP 测定其中残留 Zn^{2+} 的含量。

吸附率计算公式:

$$Q = \frac{C_e - C}{C_e} \times 100\%$$

其中: C —— 吸附后溶液中 Zn^{2+} 浓度/($mg \cdot L^{-1}$); C_e —— 吸附前溶液中 Zn^{2+} 浓度/($mg \cdot L^{-1}$)。

2.2.2. 二次改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附作用

将 2.2.1 中最佳条件微波改性后的玉米芯分别以 HCl、NaOH 及不同质量浓度 NaCl 进行二次改性,加入含一定浓度 Zn^{2+} 的初始溶液中,振荡、过滤分离取上层清液,方法同上检测并计算二次改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附作用。

3. 实验结果与讨论

3.1 玉米芯粒径大小对吸附效果的影响

未经微波改性条件下,取 0.5 g 不同粒径的玉米芯于相同规格的不同锥形瓶中,并加入 Zn^{2+} 浓度为 30 mg/L 的氯化锌溶液 50 mL,以 HCL 与 NaOH 溶液调节 $pH = 6$,于恒温振荡器中以 30℃、200 r/min 条件吸附 20 min,过滤后取上层清液,进行吸附率计算。由图 1 可以看出在粒径为 1.5 mm 时,吸附率最高为 57.56%。

3.2. 微波改性条件优化

3.2.1. 微波照射时间对吸附效果的影响

以 462 W 功率微波辐照,改变照射时间对玉米芯进行改性,取 0.5 g 改性后玉米芯于锥形瓶中,方法同上吸附 20 min,过滤后取上层清液,进行吸附率计算。由图 2 可以看出在微波照射时间为 5 min 时,改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附率最高,达到 59.38%。照射 1 min~5 min 内吸附率增加的原因可能是随着玉米芯内水分的蒸发,其内部通道更为疏松和通畅,而当照射时间过长具有吸附性能的组织结构遭到破坏,散落而堆积堵住通道使得对 Zn^{2+} 吸附率下降^[11]。

3.2.2 微波照射功率对吸附效果的影响

选择不同功率微波对玉米芯改性 5 min,取 0.5 g 改性后玉米芯于锥形瓶中,方法同上条件吸附 20

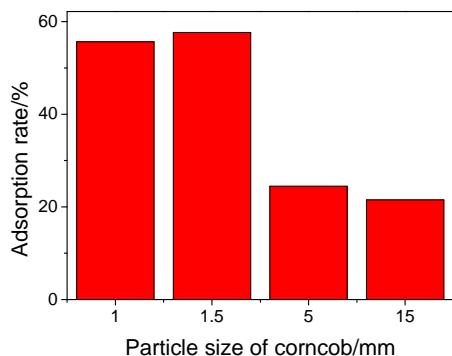


Figure 1. Effect of particle size of corncob on adsorption
图 1. 玉米芯粒径大小对其吸附性能的影响

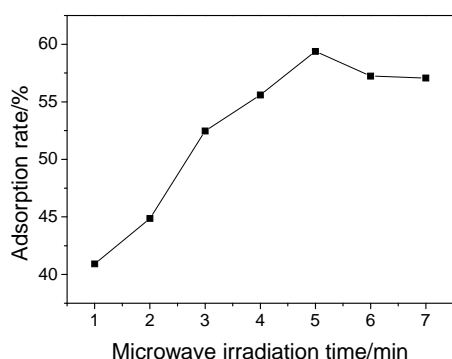


Figure 2. Effect of microwave irradiation time on adsorption
图 2. 微波照射时间对玉米芯吸附性能的影响

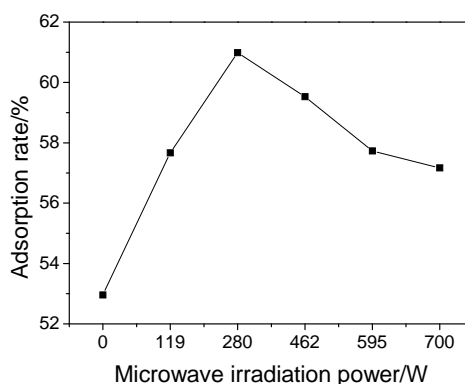


Figure 3. Effect of microwave irradiation power on adsorption
图 3. 微波照射功率对玉米芯吸附性能的影响

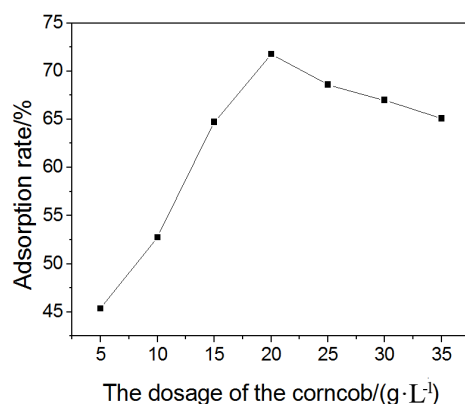


Figure 4. Effect of dosage of corncob on adsorption
图 4. 玉米芯用量对其吸附性能的影响

min, 过滤后取上层清液, 进行吸附率计算。由图 3 可见微波功率为 280 W 时, 改性效果最佳, 吸附率为 61.3%, 其原因与照射时间不同对改性效果的影响类似。

3.3. 微波改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附作用

3.3.1. 玉米芯用量对吸附效果的影响

以功率 280 W 微波对玉米芯改性 5 min, 分别取 0.25 g、0.5 g、0.75 g、1.00 g、1.25 g、1.50 g、1.75 g 改性后玉米芯于相同规格的不同锥形瓶中, 并加入 Zn^{2+} 浓度为 30 mg/L 的氯化锌溶液 50 mL, 调节溶液 $pH = 6$, 于恒温振荡器中以 30°C、200 r/min 条件吸附 20 min, 过滤后取上层清液, 进行吸附率计算。由图 4 可看出, 在 1.00 g 即 20 g/L 时吸附效果最佳, 根据分析在 0.25 g~1.00 g 之间, 随着玉米芯量的增加, 其与溶液中 Zn^{2+} 碰撞、接触机会大大增加, 更有利于通道对金属离子的吸收, 而用量过多时造成玉米芯粒过度拥挤, 而使与溶液中 Zn^{2+} 接触的通道数目减少, 从而影响吸附效果。

3.3.2. 吸附时间对吸附效果的影响

取 1.00 g 微波改性后玉米芯加到 Zn^{2+} 为 30 mg/L 的氯化锌溶液 50 mL, 分别吸附 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min, 过滤后取上层清液, 进行吸附率计算。由图 5 可得, 随着吸附时间的增加, 吸附率不断增加, 当到达 30 min 时, 吸附率基本稳定, 可以认为吸附已经饱和。

3.3.3. 摇床转速对吸附效果的影响

取 1.00 g 微波改性后玉米芯加到 Zn^{2+} 为 30 mg/L 的氯化锌溶液 50 mL, 分别以 120 r/min、140 r/min、160 r/min、180 r/min、200 r/min、220 r/min 的转速, 吸附 30 min 过滤后取上层清液, 进行吸附率计算。由图 6 可以得出, 当转速为 180 r/min 时, 吸附效果最佳。在 120~180 r/min 随着转速增加, 玉米芯可充分的与溶液接触, 增大碰撞 Zn^{2+} 的机率, 从而增大吸附率, 而当转速过大, 玉米芯易附着在锥形瓶颈上, 而脱离溶液, 从而影响吸收。

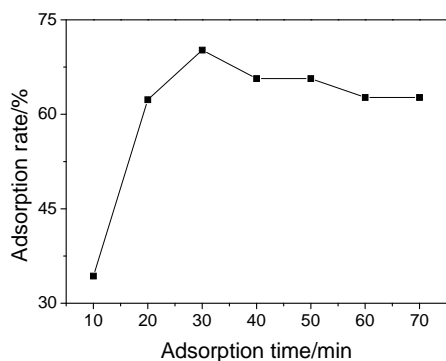


Figure 5. Effect of adsorption time on adsorption
图 5. 吸附时间对吸附性能的影响

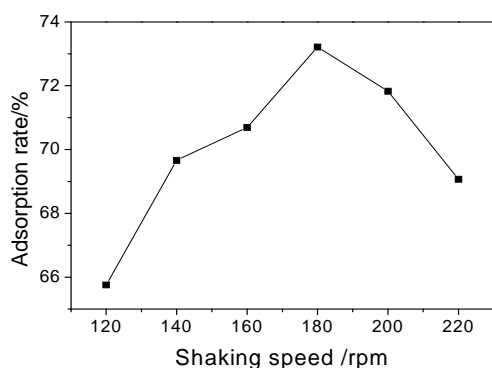


Figure 6. Effect of shaking speed on adsorption
图 6. 摇床转速对吸附性能的影响

3.3.4. 溶液 pH 对吸附效果的影响

取 1.00 g 微波改性后玉米芯加入 Zn^{2+} 浓度为 30 mg/L 的氯化锌溶液 50 mL, 调 pH 分别为 1、2、3、4、6、8, 于恒温振荡器中在 30℃、180 r/min 的转速, 吸附 30 min 过滤后取上层清液, 进行吸附率计算。

由图 7 可得在 pH 在 5 时吸附率最大。因为当 pH 过小时, 玉米芯表面正电荷聚集, 过多的吸附了 H^+ 从而不利于 Zn^{2+} 的吸附。当 pH 增大时, 所吸附正电荷相对减少, 从而利于 Zn^{2+} 的吸附。当 pH 过大, 产生的 $Zn(OH)_2$ 沉淀堵住玉米芯通道使吸附率下降, 查表可知常温下, $Zn(OH)_2$ 的溶度积约为 1.2×10^{-17} , 当 $pH > 9$ 时, 溶液中 Zn^{2+} 浓度需小于 0.008 mg/L, 故不具有研究玉米芯的吸附价值^[12,13]。

3.4. 二次改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附作用

3.4.1. 微波-酸碱二次改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附作用

取微波改性后玉米芯分别加入以 HCl 和 NaOH 调节 pH 为 5、6、7、8、9、10 的溶液中浸泡 16 h 进行二次改性, 以 30℃、200 r/min 恒温振荡器振荡 8 h,

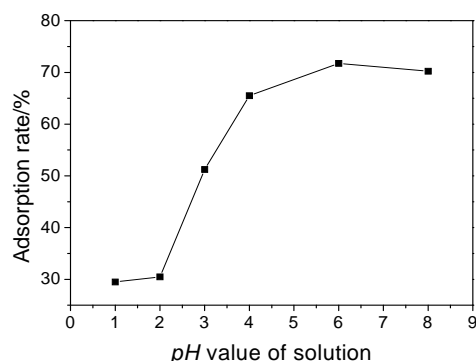


Figure 7. Effect of pH value of the solution on adsorption
图 7. 溶液 pH 对吸附性能的影响

置于干燥箱中以 90℃ 干燥 24 h。取 1.00 g 经微波-酸碱二次改性后的玉米芯加入 Zn^{2+} 浓度为 30 mg/L 的氯化锌溶液 50 mL, 调节溶液 pH 为 6, 于恒温振荡器中在 30℃, 180 r/min 的转速, 吸附 30 min 过滤后取上层清液, 进行吸附率计算。由图 8 可知 $pH = 8$ 的碱性溶液可以提高微波改性后玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附。因为经过微波改性的玉米芯内部结构发生改变, 在 pH 在 5~8 增大的过程中, 玉米芯表面负电荷将不断增加, 从而有利于对 Zn^{2+} 的吸附, 而当 pH 过高的时候, 玉米芯中所含蛋白质变性、纤维产生碱性降解从而使其组织结构产生破坏, 不利于进行吸附^[5,11]。

3.4.2. 微波-NaCl 二次改性玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附作用

将微波改性后的玉米芯分别于质量百分比为 0.1%、0.2%、0.3%、0.5%、0.7%、0.8%、0.9% 的 NaCl 溶液中浸泡 16 h 进行二次改性, 以 30℃、200 r/min 恒温振荡器振荡 8 h, 置于干燥箱中以 90℃ 干燥 24 h。取 1.00 g 微波-NaCl 二次改性后玉米芯加入 Zn^{2+} 浓度为 30 mg/L 的氯化锌溶液 50 mL, 调节溶液 pH 为 6, 于恒温振荡器中在 30℃、180 r/min 的转速, 吸附 30 min 过滤后取上层清液, 进行吸附率计算。结果如图 9 所示, 在 NaCl 质量浓度为 0.3% 时, 对 Zn^{2+} 吸附率最高, 接近 80%, 且浓度较低时改性效果好, 当 NaCl 质量浓度大于 0.3% 时, 吸附率急剧下降。与酸碱改性相比, NaCl 二次改性效果优于 3.8 中酸碱二次改性, 故选用此改性方法进行后续实验。探究其原因认为 Na^+ 半径为 0.102 nm, Zn^{2+} 半径为 0.074 nm, H^+ 半径小于 0.079 nm, 根据分析, 玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附来源于正离子的交换, Zn^{2+} 半径略小于 Na^+ 半径, 而 Zn^{2+} 半径大于 H^+ , 故 Na^+ 所能占据的通道体积大于 H^+ 所

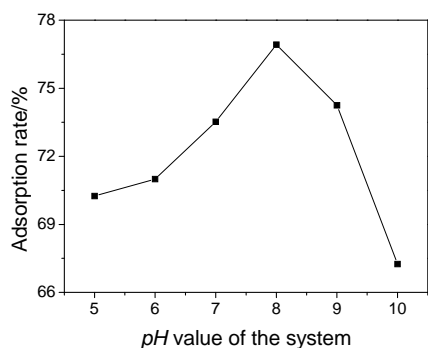


Figure 8. Effect of pH value on adsorption of microwave-modified corn cob system

图 8. 酸碱对微波改性后玉米芯吸附性能的影响

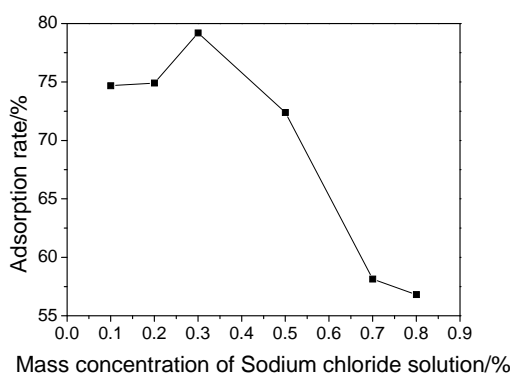


Figure 9. Effect of the mass concentration of NaCl on adsorption of microwave-modified corn cob

图 9. NaCl 浓度对微波改性后玉米芯吸附性能的影响

占据的，故同等情况下， Na^+ 可交换更多的 Zn^{2+} ，而当 Na^+ 浓度过高时，易造成玉米芯表面正离子过多及通道的拥堵，从而不利于金属离子的交换，使吸附率降低^[13]。

3.4.3. Zn^{2+} 浓度对微波-NaCl 二次改性玉米芯的吸附作用影响

分别称取经微波-0.3% NaCl 二次改性玉米芯 1.00 g 加到 Zn^{2+} 浓度为 10 mg/L、30 mg/L、60 mg/L、90 mg/L、120 mg/L、150 mg/L 的 50 mL 氯化锌溶液中，调节溶液 pH 为 6，于恒温振荡器中在 30°C、180 r/min 的转速，吸附 30 min 过滤后取上层清液，进行吸附率计算。实验结果见图 10，二次改性玉米芯对浓度低于 10 mg/L 的 Zn^{2+} 溶液吸附率达 90%以上。

4. 结论

1) 以 280 W 功率微波对粒径 1.5 mm 玉米芯进行改性 5 min，对 30 mg/L 的 Zn^{2+} 最佳吸附条件为：用量 20 g/L，pH 为 6，吸附时间为 30 min，摇床转速 180

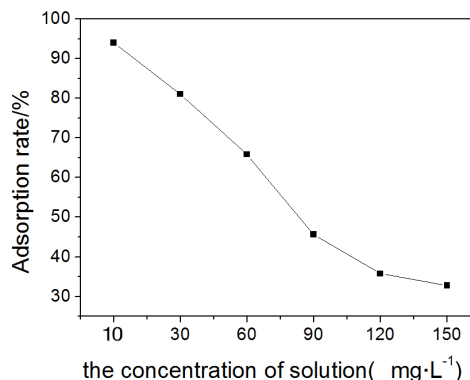


Figure 10. Effect of the concentration of Zn^{2+} on adsorption of microwave-modified corn cob

图 10. Zn^{2+} 浓度对微波-NaCl 二次改性玉米芯的吸附作用影响

r/min，此时的吸附率达 72.8%，比未改性玉米芯对 Zn^{2+} 吸附率(57.6%)提高 15.2%。

2) 分别 HCl、NaOH 和 NaCl 对微波改性后的玉米芯进行二次改性，结果表明采用质量浓度为 0.3% NaCl 溶液进行二次改性效果最好，对 30 mg/L 的 Zn^{2+} 吸附率约为 80%，比未改性玉米芯对 Zn^{2+} 吸附率(57.6%)提高 22%。微波-NaCl 二次改性玉米芯对 10 mg/L 以下浓度的 Zn^{2+} 吸附率高达 90%，说明微波-NaCl 改性可以大大增加玉米芯对水体中重金属 Zn^{2+} 的吸附作用，该研究结果为利用生物质废弃物处理重金属废水提供了技术支持，具有一定的可行性与应用价值。

5. 致谢

本研究由国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2013ZX07202-010、2012ZX07202-004-06、2012ZX07505-002-03)、大学生创新训练计划项目(130039)经费资助完成，在此表示感谢。在论文完成之际，我还要感谢东北大学创新中心给予我这次宝贵的实验机会，感谢姜彬慧老师的悉心指导和陈江伟、刘日辉同学在实验及论文写作时的热情帮助。

参考文献 (References)

- [1] 况群, 朱玉斌 (2013) 城市污泥中重金属去除方法探析. 资源节约与环保, 1, 73-74.
- [2] El-Deeb, B., Gherbawy, Y. and Hassan, S. (2012) Molecular characterization of endophytic bacteria from metal hyperaccumulator aquatic plant (*Eichhornia crassipes*) and its role in heavy metal removal. *Geomicrobiology Journal*, 29, 906-915.
- [3] Pejic, B.M., Vukcevic, M.M., Pajic-Lijakovic, I.D., et al. (2011) Mathematical modeling of heavy metal ions (Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+})

- biosorption by chemically modified short hemp fibers. *Chemical Engineering Journal*, **172**, 354-360.
- [4] 万顺利, 徐圣友, 张庆瑞, 等 (2013) 废弃茶叶渣净化水体中重金属的研究进展. **8**, 5-9.
- [5] 陈惠雨, 严素定, 揭武, 等 (2013) 改性玉米芯对含铜废水的吸附特性. *工业用水与废水*, **1**, 980-984.
- [6] 高宝云, 邱涛, 李荣华, 等 (2010) 巯基改性玉米秸秆粉对水体重金属离子的吸附性能初探. *西北农林科技大学学报*, **3**, 187-190.
- [7] Ma, H.Y., Hsiao, B.S. and Chu, B. (2013) Electrospun nanofibrous membrane for heavy metal ion adsorption. *Current Organic Chemistry*, **17**, 1361-1370.
- [8] Stravinskene, E.S. and Grigor'ev, Y. S. (2012) The modifying effect of natural waters on the toxicity of heavy metals for algae *Chlorella vulgaris*. *Water Resources*, **39**, 330-334.
- [9] 涂宗财, 胡月明, 陈丽莉, 等 (2013) 豆渣膳食纤维吸附重金属的研究. *食品与机械*, **1**, 85-87.
- [10] Liu, J., Wang, H.-L., Lv, C.-X., et al. (2013) Remove of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) in water through modified diatomite. *Chemical Research in Chinese Universities*, **29**, 445-448.
- [11] 原金海, 邓利均 (2011) 改性膨润土的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能研究. *动能材料*, **6**, 980-984.
- [12] Lamya, B., Faeda, B. and Fadhel, I. (2012) Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: Application of Plackett-Burman design. *Desalin Water Treat.*, **49**, 189-199.
- [13] 华东理工大学分析化学教研组, 四川大学工科化学基础课程教学基地 (2009) 分析化学(第六版). 高等教育出版社, 北京, 440.