

改性玉米芯对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的 吸附动力学和热力学的实验研究

郑小燕¹, 陈良霞¹, 陶红², 宋晓锋²

(1. 上海水生环境工程有限公司, 上海 200090; 2. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 用酒石酸改性玉米芯, 利用改性玉米芯吸附水中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 。实验结果表明: 吸附过程更加能够符合准二级动力学方程, 且随温度的升高, 吸附越容易进行, 吸附过程表观活化能较小, 说明该过程具有物理吸附的属性。吸附规律能够更好地用 Freundlich 方程所描述, 且 $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 说明吸附是自发、吸热、熵增的过程, 温度的升高有利于吸附反应的进行。再生实验结果表明玉米芯再生性能良好。本实验对于重金属的去除具有一定的参考价值。

关键词: 改性玉米芯; Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; 吸附动力学; 吸附热力学; 玉米芯再生性能

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1672-643X(2015)04-0120-06

Experiment on adsorption kinetics and thermodynamics of Pb^{2+} and Cu^{2+} by modified corncob

ZHENG Xiaoyan¹, CHEN Liangxia¹, TAO Hong², SONG Xiaofeng²

(1. Shanghai Aquatic Environment Engineering Co., Ltd, Shanghai 200090;

2. School of Environment & Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Cu^{2+} and Pb^{2+} in water is adsorbed by corncob modified with tartaric acid from aqueous solution. The result showed that the adsorption process of Cu^{2+} and Pb^{2+} can well accord with the pseudo-second-order reaction equation. The higher the temperature, the easier the adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} . The low values of apparent activation energy of modified corncob adsorbing Cu^{2+} and Pb^{2+} indicated that the process has the property of physical adsorption. The adsorption law of Cu^{2+} and Pb^{2+} can be well fitted with Freundlich model, and $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$. The adsorption process is spontaneous, endothermic and entropy increase. The increase of temperature is advantageous to adsorption reaction. The corncob has good performance of regeneration. The result has certain reference value for the removal of wastewater heavy metal ions.

Key words: modified corncob; Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics; corncob regeneration performance

1 研究背景

重金属废水的治理一直是全世界关心的话题, 传统的处理方法一般用于浓度大于 100 mg/L 重金属废水, 且处理的难度较大, 成本也相对较高, 出水难达到排放标准。其中吸附法因为其选择性高、吸附容量大、操作较简便等优点常用来处理重金属废

水, 但是传统的吸附剂如沸石、活性炭等因存在成本较高、来源受限、二次污染等缺点, 在实际应用中存在一定的限制。

近年来, 农林废弃物用于重金属废水治理的研究受到越来越的关注。由于其含有的多种活性基团, 能够用来吸附重金属离子, 具有很强的可再生能力, 很容易实现固液分离, 适用于低浓度的重金属离

收稿日期: 2015-03-03; 修回日期: 2015-03-20

基金项目: 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF12005)

作者简介: 郑小燕(1985-), 女, 福建宁德人, 硕士, 从事水域环境学的理论及应用研究。

通讯作者: 陈良霞(1987-), 女, 江苏南京人, 硕士, 从事环境功能材料的研制及其在水处理中的应用研究。

子废水,而且其成本低,来源广泛,将农林废弃物用于水处理中,不仅实现了农林废弃物的再利用问题,而且减少了农林废弃物造成的环境污染。

研究表明,农林废弃物对重金属污染有很好的处理效果。未经处理的咖啡壳对废水中的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附效率分别为 98%、85%、79%^[1],木屑和花生壳对废水中 Cr^{3+} 的平衡吸附率分别为 81%、77%^[2],小麦秸秆对废水中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的饱和和吸附量分别为 64.17 mg/g 和 24.64 mg/g^[3]。

农林废弃物中玉米芯的吸附效果更具优势,李江等^[4]、甄宝勤^[5-6] 利用玉米芯去除废水中的 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} ,其最大吸附率分别达到了 83%、98% 和 93% 以上。Tan Guangquan 等^[7] 利用甲醇和盐酸改性玉米芯吸附废水中的 Pb^{2+} ,其最大吸附量高达 43.4 mg/g。Leyva-Ramos R 等^[8] 利用柠檬酸对玉米芯进行改性,进行废水中 Cd^{2+} 的吸附行为的研究。结果表明,当柠檬酸浓度为 1.0 mol/L 时,改性玉米芯的最大吸附量为 42.9 mg/g。

本文采用酒石酸对玉米芯进行改性,探讨改性玉米芯对水中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附动力学和吸附热力学研究,为利用农业废弃物去除水中的重金属提供一定的参考价值。



图1 改性玉米芯制备流程图

2.3 吸附实验

Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 溶液的制备:分别称取 120°C 干燥 2 h 的硝酸铜和硝酸铅 3.781 g 和 1.600 g,用去离子水溶解后,稀释至 1 000 mL,摇匀,此时溶液中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度为 1 000 mg/L,将此作为标准溶液,根据实验需要配制成各种浓度的溶液。

将不同浓度的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 溶液 100 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 0.5 g 的改性玉米芯,在不同温度下以 160 r/min 的转速振荡不同时间,使之吸附平衡,过滤,测定滤液中 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 的剩余浓度。

$$\text{去除率} = (C - C_0) / C \quad (1)$$

$$\text{吸附量} = (C - C_0) V / m \quad (2)$$

式中: C 为模拟废水的初始浓度,mg/L; C_0 为吸附后废水的浓度,mg/L; V 为模拟废水的体积,L; m 为吸附剂的质量,g; 去除率,%; 吸附量,mg/g。

2.4 吸附再生实验

为了检验玉米芯的重复利用率,进行了玉米芯

2 实验材料和方法

2.1 主要试剂、仪器及材料

主要试剂:酒石酸、盐酸、氢氧化钠、三水硝酸铜、无水硝酸铅,均为分析纯。

主要仪器:PL203 电子分析天平、DHG-9145A 电热鼓风干燥箱、DKY-II 恒温调速回转式摇床、DF-1018 集热式恒温加热磁力搅拌器、TA5-990 原子吸收分光光度计、PB-10 pH 计。

原材料:玉米芯。玉米芯选用高唐华特威科技有限公司提供的粒径为 30-60 目的颗粒状玉米芯。

2.2 改性玉米芯吸附剂的制备方法

将 30~60 目的玉米芯用去离子水清洗 3 遍,在 60°C 的干燥箱中干燥 24 h 备用。称取一定量清洗过的玉米芯和 1.0 mg/L 的不同的改性剂溶液以 1:10 的固液比在 50°C 水浴中搅拌 2 h,冷却分离,放入 60°C 烘箱中干燥 24 h 后,将温度升至 120°C,在 120°C 加热 3 h 后,用 60~80°C 水清洗,直到 pH 为中性,放入 60°C 烘箱中干燥 24 h 装袋备用。将制备的改性玉米芯吸附剂用于吸附 50 mg/L,100 mL 的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的模拟废水溶液,25°C 下以 160 r/min 振荡 2 h 后,检测溶液中剩余的金属离子的浓度。制备流程如图 1。

的吸附再生实验。将吸附 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 达到平衡的改性玉米芯与溶液分离,向改性玉米芯中加入 100 mL 的 0.1 mol/L 的 HCl,在 298K 和振荡频率为 160 r/min 的条件下振荡 3 h,过滤,用去离子水反复冲洗,直到 pH 为中性,放入 60°C 烘箱中干燥 24 h。将干燥后的改性玉米芯进行 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 的吸附实验,吸附平衡后测定滤液中剩余 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 的含量,重复 6 次该实验过程。

3 结果与讨论

3.1 改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附动力学

3.1.1 吸附动力学模型

(1) 准一级动力学模型

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

式中: K_1 为吸附速率常数, min^{-1} ; q_e 、 q_t 分别表示吸附达到平衡时刻和 t 时刻的吸附量,mg/g。

(2) 准二级动力学模型

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中: K_2 为吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

(3) 表观活化能 (E_a)

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中: K 为二级吸附速率常数; R 为气体摩尔常数, 为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K ; E_a 为吸附活化能, kJ/mol 。

3.1.2 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附动力学结果与分析 通过实验, 得到 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线如图 2、图 3。

由图 2 和图 3 可知, 改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学可从这 3 个阶段进行解释, $1 \sim 15 \text{ min}$ 为快速吸附阶段, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量迅速上升,

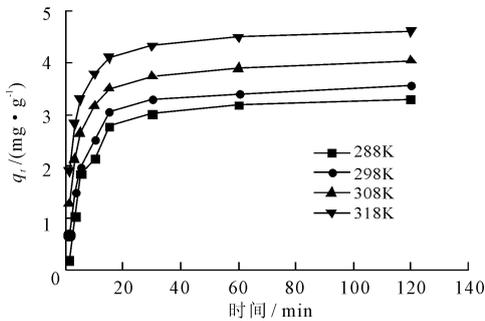


图 2 改性玉米芯对 Cu^{2+} 的吸附动力学曲线

$15 \sim 60 \text{ min}$ 为缓慢吸附阶段, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量上升的趋势较为缓慢, $60 \sim 120 \text{ min}$ 为吸附平衡阶段, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量保持在一定的数值范围内。这可能是由于在吸附的开始阶段, 改性玉米芯的表面的活性基团较多, 活性点位较多, 且溶液中的重金属离子也较多, 具有较大的传质动力, 所以吸附速率较快。

在第二阶段中, 改性玉米芯表面的吸附点位还有吸附的空间, 尚未完全达到饱和, 吸附量仍在缓慢上升, 在吸附平衡阶段, 此时吸附量的上升趋势不是很明显, 玉米芯的活性点位已完全被重金属离子占据, 吸附基本达到饱和。

采用准一级动力学方程、准二级动力学方程对图 2 和图 3 的数据进行拟合, 结果如表 1 和表 2 所示。

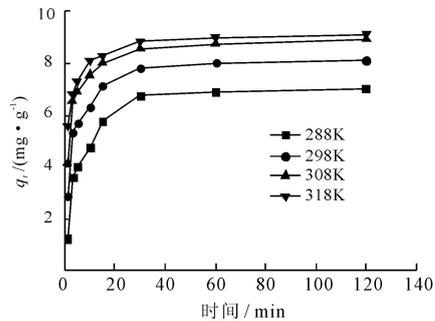


图 3 改性玉米芯对 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线

表 1 不同温度改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的准一级动力学方程拟合参数

重金属离子	温度 T/K	实验值 $q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_t/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	拟合方程
Cu^{2+}	288	3.35	1.6638	0.0324	0.8835	$\ln(q_e - q_t) = -0.0324t + 0.5091$
	298	3.60	1.6371	0.0332	0.9044	$\ln(q_e - q_t) = -0.0332t + 0.4929$
	308	4.05	1.5973	0.0387	0.9477	$\ln(q_e - q_t) = -0.0387t + 0.4683$
	318	4.63	1.6038	0.0431	0.9630	$\ln(q_e - q_t) = -0.0431t + 0.4724$
Pb^{2+}	288	7.11	2.9414	0.0344	0.8494	$t/q_t = -0.0344t + 1.0789$
	298	8.22	2.5509	0.0327	0.8607	$t/q_t = -0.0327t + 0.9364$
	308	9.00	2.2133	0.0311	0.8788	$t/q_t = -0.0311t + 0.7945$
	318	9.13	2.1565	0.0477	0.9699	$t/q_t = -0.0477t + 0.7685$

图 2、图 3、表 1 和表 2 的结果可知, 改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学的拟合中, 准二级动力学方程拟合的显著性最高, 其对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的相关系数均接近于 1, 说明改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附规律可以更好地用准二级动力学模型进行描述。在不同温度下, 准二级动力学方程中的速率常数 K_2 值随着温度的升高也不断上升, 说明此反应为吸热

反应, 在吸附的过程中温度有着较大的影响, 并且 K_2 值越大, 改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附速率越大; 平衡吸附量 q_e 也随着温度的升高而增大, 拟合的结果与实验测定的吸附量相差较小。总的来说, 改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型, 说明化学吸附过程的存在性。

表 2 不同温度改性玉米芯吸附 Cu²⁺、Pb²⁺的准二级动力学方程拟合参数

重金属离子	温度 T/K	实验值 q _e / (mg · g ⁻¹)	q _t / (mg · g ⁻¹)	K ₂ / (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	R ²	拟合方程
Cu ²⁺	288	3.35	3.56	0.0358	0.9886	ln(q _e - q _t) = 0.2810t + 2.2039
	298	3.60	3.68	0.0645	0.9998	ln(q _e - q _t) = 0.2717t + 1.1452
	308	4.05	4.11	0.0873	0.9999	ln(q _e - q _t) = 0.2432t + 0.6778
	318	4.63	4.69	0.1012	0.9999	ln(q _e - q _t) = 0.2133t + 0.4497
Pb ²⁺	288	7.11	7.29	0.0347	0.9994	t/q _t = 0.1372t + 0.5420
	298	8.22	8.29	0.0539	0.9999	t/q _t = 0.1206t + 0.2694
	308	9.00	9.03	0.0712	0.9999	t/q _t = 0.1108t + 0.1724
	318	9.13	9.20	0.0899	0.9999	t/q _t = 0.1087t + 0.1315

3.1.3 Cu²⁺、Pb²⁺的表观活化能的实验结果与分析 将二级动力学常数 K₂ 代入表观活化能的公式中,得到 Cu²⁺、Pb²⁺的表观活化能的结果如表 3。

表 3 不同温度改性玉米芯吸附 Cu²⁺、Pb²⁺的表观活化能拟合参数

离子	E _a / (kJ · mol ⁻¹)	R ²	拟合方程
Cu ²⁺	26.25	0.937	ln K = -3.157/T × 10 ³ + 7.733
Pb ²⁺	23.95	0.985	ln K = -2.881/T × 10 ³ + 6.689

一般说来,物理吸附的表观活化能为 5 ~ 40 kJ/mol,化学吸附的表观活化能为 40 ~ 800 kJ/mol^[9-10]。由表 3 的结果可知,改性玉米芯对 Cu²⁺、Pb²⁺的表观活化能分别为 26.25 kJ/mol 和 23.95 kJ/mol,说明此吸附过程具有物理吸附的属性,而且当 E_a < 100 kJ/mol 时,一般可认为温度对于该吸附反应是稍微敏感的^[11],另外二者的表观活化能较小,说明改性玉米芯对 Cu²⁺、Pb²⁺的吸附反应较易进行。

3.2 改性玉米芯吸附 Cu²⁺和 Pb²⁺吸附热力学

3.2.1 吸附热力学模型

(1) Langmuir 吸附等温模型

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

式中: C_e 为平衡浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; b 为 Langmuir 常数,L/mg; q_m 为吸附剂的饱和吸附量,mg/g。q_m 和 b 的值可以通过直线 C_e/q_e - C_e 的斜率和截距计算得到。

(2) Freundlich 吸附等温模型

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K \quad (7)$$

式中: n 为浓度指数,1 < n < 10 则为有利吸附;K 为 Freundlich 常数。K 和 n 的值可以通过直线 ln q_e - ln C_e 的斜率和截距计算得到。

(3) 热力学主要参数

本文研究的热力学参数有吸附标准焓变 ΔH, kJ/mol,吸附标准熵变 ΔS, J/(mol · K⁻¹) 和吸附标准吉布斯自由能 ΔG, kJ/mol。

ΔG 的计算式如下:

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (8)$$

式中: k_d 可用 Freundlich 常数进行计算,求出 ΔG。

另外,ΔH、ΔS 和 ΔG 3 者之间的关系如下:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中: R 为气体摩尔常数,为 8.314 J/(mol · K⁻¹); T 为绝对温度,K。

以 ΔG 和 T 作曲线图,由直线的斜率和截距,求出 ΔH 和 ΔS。

3.2.2 Cu²⁺和 Pb²⁺的吸附等温线结果分析

通过实验,得到 Cu²⁺、Pb²⁺的吸附等温线曲线如图 4、图 5。

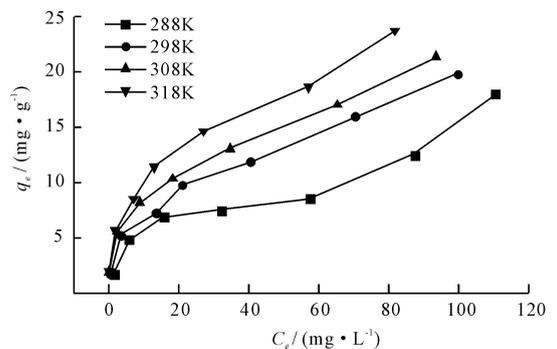


图 4 改性玉米芯对 Cu²⁺的吸附等温线

由图 4、图 5 可知,随着温度的上升,改性玉米芯对 Cu²⁺、Pb²⁺的吸附量随着溶液初始浓度的增加

而增加。在较低的初始浓度下,改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量增加趋势不是很明显,随着浓度的增加,改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量增加的趋势不断上升。这是由于改性玉米芯表面的活性基团和活性点位在吸附的过程中不断被占据,引起了吸附量的上升,所以提高温度有利于吸附的进行。

3.2.3 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附等温线的实验结果与分析 对图4和图5的吸附等温线曲线采用吸附等温线模型进行实验结果的拟合,拟合的曲线、方程及其相关系数,如表4和表5。

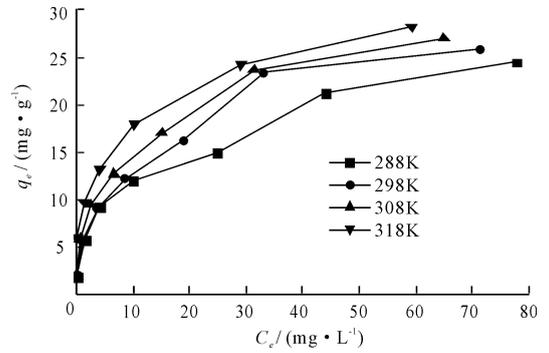


图5 改性玉米芯对 Pb^{2+} 的吸附等温线

表4 不同温度改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的 Langmuir 吸附等温线拟合参数

重金属离子	温度 T/K	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	b	R^2	拟合方程
Cu^{2+}	288	17.986	0.0351	0.7992	$C_e/q_e = 0.0556C_e + 1.5851$
	298	21.413	0.0522	0.9293	$C_e/q_e = 0.0467C_e + 0.8938$
	308	21.834	0.0793	0.9397	$C_e/q_e = 0.0458C_e + 0.5772$
	318	24.272	0.0974	0.9505	$C_e/q_e = 0.0412C_e + 0.4228$
Pb^{2+}	288	25.773	0.1213	0.9680	$C_e/q_e = 0.0388 C_e + 0.32$
	298	27.548	0.1485	0.9724	$C_e/q_e = 0.0363C_e + 0.2445$
	308	28.249	0.2024	0.9802	$C_e/q_e = 0.0354C_e + 0.1749$
	318	28.736	0.3292	0.9874	$C_e/q_e = 0.0348C_e + 0.1057$

表5 不同温度改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的 Freundlich 吸附等温线拟合参数

重金属离子	温度 T/K	K	n	R^2	拟合方程
Cu^{2+}	288	1.686	2.1608	0.9374	$\ln q_e = 0.4628 \ln C_e + 0.5221$
	298	2.475	2.2578	0.9793	$\ln q_e = 0.4429 \ln C_e + 0.9062$
	308	3.963	2.8620	0.9950	$\ln q_e = 0.3494 \ln C_e + 1.377$
	318	4.569	2.8173	0.9970	$\ln q_e = 0.3554 \ln C_e + 1.5193$
Pb^{2+}	288	4.416	2.4301	0.9830	$\ln q_e = 0.4115 \ln C_e + 1.4853$
	298	5.707	2.7241	0.9955	$\ln q_e = 0.3671 \ln C_e + 1.7417$
	308	6.975	3.0039	0.9984	$\ln q_e = 0.3329 \ln C_e + 1.9424$
	318	9.183	3.6075	0.9992	$\ln q_e = 0.2772 \ln C_e + 2.2174$

由表4和表5的结果可知,改性玉米芯对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附过程用 Freundlich 吸附等温模型拟合的结果要优于 Langmuir 吸附等温模型,且相关系数都大于0.9。在 Freundlich 吸附等温方程中, $1/n$ 可表示平衡浓度 C_e 对吸附量的吸附强度,间接阐明了离子与吸附剂结合的难易程度,本论文中的 n 介于1~10之间,说明吸附易于进行,表明金属离子浓度对吸附能力有着较大的影响,且随着温度的升高, n 值就会越大,吸附更加彻底。 Freundlich 常数 K 可大致表示吸附容量,由表中的结果可知,温度越高,

K 值就越大,改性玉米芯与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的亲合力就会越大。另外,从 Langmuir 吸附等温方程中的 q_m 值可知,饱和吸附量随着温度的升高而增大,说明吸附是一个吸热过程,而参数 b 则表示吸附的强度, b 值越大,说明改性玉米芯对于 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能越好,且随着温度的上升, b 值不断增大,说明升高温度有利于改性玉米芯吸附性能的加强,升高温度有利于吸附的进行。

3.2.4 吸附热力学的实验结果与分析

由表6的结果可知,在不同温度下, ΔG 均 < 0 ,

表明改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 是自发的,且随着温度的增加, ΔG 越来越小,说明温度的升高有利于反应的进行,吸附重金属离子更加容易。从 ΔH 均为正值可知,改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 属于吸热反应,说明温度升高,有利于反应的进行。体系内物质的有序性由 ΔS 体现出来,当 ΔS 为负值时,是一个熵减少过程,为正值时,是一个熵增过程。当交换吸附发生在固液两相中时,一部分的自由度由于溶质分子在由液相交换到固液界面减少,这个过程称为熵减少,而且,当改性玉米芯想要吸附水中的重金属离子时,首先解吸下来大量的改性玉米芯上的水分子,这些在改性玉米芯的水分子表面整齐且排列间隔紧密,自由度增加的过程,这是一个熵增大的过程^[12]。整个体系总熵值的变化是两者的综合体现,在本论文中, $\Delta S > 0$, 说明吸附过程中固液界面的混乱性增加。

表6 改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附热力学参数

重金属离子	温度/ K	ΔG / ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔH / ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔS / ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	R^2
Cu^{2+}	288	-1.25			
	298	-2.25			
	308	-3.52	26.17	95.8	0.9742
	318	-4.02			
	288	-3.56			
	298	-4.32			
Pb^{2+}	308	-4.97	18.28	75.8	0.9966
	318	-5.86			

3.3 吸附再生实验

将吸附饱和的玉米芯进行吸附再生后的实验结果如图6。

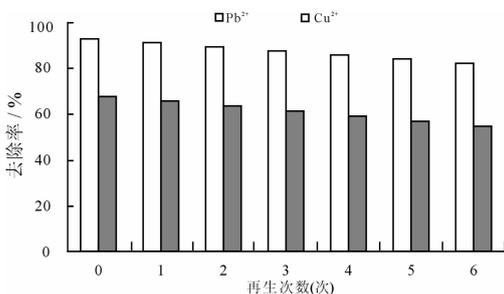


图6 再生次数对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响

由图6可知,将改性玉米芯进行再生后对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附作用产生的影响较小,经过6次再生,改性玉米芯对 Pb^{2+} 的去除率仍为80%以上,对 Cu^{2+} 的去除率为50%以上,相比再生之前的去除率分别减少了11.50%和19.26%。说明改性玉米

芯的性质较为稳定,能够实现再利用,在实际应用中不产生二次污染,又可降低其吸附成本。

4 结 语

(1)改性玉米芯对废水中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 具有很好的吸附性能,是重金属废水的良好吸附材料。

(2)利用准一级动力学模型和准二级动力学模型对改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的动力学曲线进行拟合,结果可知,准二级动力学方程拟合的显著性最好,且随温度的升高,吸附越容易进行,说明此吸归属于吸热反应,存在着化学吸附;通过实验,计算出改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附过程表观活化能较小,分别为26.25和23.95 kJ/mol ,说明该过程具有物理吸附的属性,且吸附反应较容易进行。

(3)利用 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型对改性玉米芯吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线进行拟合, Freundlich 吸附等温模型线性拟合更好。在不同温度下的吸附热力学参数结果可知, $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 可知改性玉米芯对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附过程是自发、吸热、熵增的过程,温度的升高有利于吸附反应的进行,且在吸附过程中固液界面的混乱性增加。

(4)利用0.1 mol/L的盐酸溶液对吸附饱和的改性玉米芯进行再生,从再生6次后的结果可知,对 Pb^{2+} 的去除率仍为80%以上,对 Cu^{2+} 的去除率为50%以上,相对吸附效果减少较小,说明玉米芯再生性能较好,是良好的吸附材料。

参考文献:

- [1] Oliveira W E, Franca A S, Oliveira L S, et al. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1073-1081.
- [2] 周隽,翟建平,吕慧峰,等. 木屑和花生壳吸附去除水溶液中 Cr^{3+} 的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006,7(1): 122-125.
- [3] 谭光群,袁红雁,刘勇,等. 小麦秸秆对水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境科学,2011,32(8): 2298-2304.
- [4] 李江,甄宝勤. 玉米芯处理含铬废水的研究[J]. 当代化工,2005,34(5): 327-329.
- [5] 甄宝勤. 玉米芯处理含镉废水的研究[J]. 化学与生物工程,2005,22(10): 50-51.

- [C]//. Priorities for Water Resources Allocation and Management, London: ODA, 1993.
- [2] Allan J A. Overall perspectives on countries and regions. Water in the Arab world: perspectives and prognoses. [M]. Massachusetts: Harvard University press, 1994.
- [3] Hoekstra A Y. Virtual water: an introduction. Virtual Water Trade [C]//. Proceedings of the International Expert Meeting on Virtual Water Trade. Value of Water Research Report Series, 2003.
- [4] 龙爱华,徐中民,张志强,等. 西北四省(区)2000年的水资源足迹[J]. 冰川冻土,2003,25(6): 692-700.
- [5] 王钟书. 农产品虚拟水及云南省种植业结构优化[D]. 昆明:云南大学,2010.
- [6] 李令跃,甘泓. 试论水资源合理配置和承载能力概念与可持续发展之间的关系[J]. 水科学进展,2000,11(3): 307-313.
- [7] Charnes A, Cooper W W, Rhodes E. Measuring the efficiency of decision making units[J]. European Journal of Operational Research, 1978,2(6): 429-444.
- [8] Chapagain A, Hoekstra A Y. Virtual water trade: A quantification of virtual water flows between nations in relation to international trade of livestock and livestock products [C]//. Proceedings of the International Expert Meeting on Virtual Water Trade, IHE DELFT, 2003.
- [9] Zimmer D, Renault D. Virtual water in food production and global trade: review of methodological issues and preliminary results [C]//. Proceedings of the International Expert Meeting on Virtual Water Trade, IHE DELFT, 2003.
- [10] Allen R G, Pereira L S, Raes D, et al. Crop evapotranspiration - guidelines for computing crop water requirements [C]//. FAO irrigation and drainage paper 56, Rome, 1998.
- [11] Hoekstra A Y, Chapagain A K. Virtual water flows between nations in relation to trade in livestock and livestock products [C]//. Value of Water Research Report Series No. 13, Netherlands, Delft: UNESCO - IHE Institute for Water Education, 2003.
- [12] 虞祎,张晖,胡浩. 基于水足迹理论的中国畜牧业水资源承载力研究[J]. 资源科学,2012,34(3): 394-400.
- [13] 关博. 基于虚拟水理论的三江平原农畜产品需水量研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2009.
- [14] 朱乔. 数据包络分析(DEA)方法的综述与展望[J]. 系统工程方法应用,1994,3(4): 1-9.
- [15] 魏权龄. 评价相对有效性的 DEA 方法: 运筹学的新领域[M]. 北京: 中国人民大学出版社,1988.
- [16] 刘晓平,李磊. 基于 DEA 的水资源承载力的计算评价[J]. 科技与管理,2008,10(1): 13-15.
- [17] 孙才志,闫冬. 基于 DEA 模型的大连市水资源-社会经济可持续发展评价[J]. 水利经济,2008,26(4): 1-4.
- [18] 刘晓平. 基于可持续发展的水资源承载力研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2008.

(上接第125页)

- [6] 甄宝勤. 玉米芯处理含锌废水的研究[J]. 辽宁化工, 2005,34(10): 427-428+431.
- [7] Tan Guangqun, Yuan Hongyan, Liu Yong, et al. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,174(1-3): 740-745.
- [8] Leyva-Ramos R, Landin-Rodriguez L E, Leyva-Ramos S, et al. Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for absorbing cadmium(II) from water solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012,180(1): 113-120.
- [9] Nollet H, Roels M, Lutgen P, et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J]. Chemosphere, 2003,53(6): 655-665.
- [10] Özcan A S, Erdem B, Özcan A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004,280(1): 44-54.
- [11] El-Shahawi M S, Nassif H A. Retention and thermodynamic characteristics of mercury (II) complexes onto polyurethane foams [J]. Analytica Chimica Acta, 2003,481(1): 29-40.
- [12] 吴唯,薛扬,徐嘉凉,等. 层析聚酰胺树脂对茶多酚的吸附热力学和吸附动力学研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(7): 42-45.