

# 农林废弃物生物吸附剂去除废水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的研究

张 玮, 詹 燕

(武汉生物工程学院 化学与环境工程系, 湖北 武汉 430415)

**摘要:** 为了解农林废弃物对重金属的吸附效果, 以苹果皮、瓜子壳、茶叶渣和梧桐树叶 4 种农林废弃物为原料, 考察了其在水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力。用室内模拟的方式, 通过静态吸附试验, 考察了 pH 值、吸附剂用量、吸附时间、改性处理 4 个因素对吸附效果的影响。结果表明: 4 种农林废弃物对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附可在 60~80 min 内完成, 最佳投加量均为 2 g/L。pH 值对吸附效果的影响较大, 最佳 pH 值为 5 或 6。经改性处理后的 4 种农林废弃物对  $\text{Cu}^{2+}$  均有较高的吸附能力, 其吸附能力依次为: 梧桐树叶 > 瓜子壳 > 苹果皮 > 茶叶渣。可见, 化学改性可增强吸附能力, 农林废弃物作为一种廉价的吸附剂可以用于生产实践。

**关键词:** 农林废弃物; 改性;  $\text{Cu}^{2+}$ ; 吸附

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2012)09-0078-03

## Study on the Effect of Biosorbent of Agricultural and Forestry Waste to Adsorb Copper Ion from Wastewater

ZHANG Wei, ZHAN Yan

(Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Bioengineering Institute, Wuhan 430415, China)

**Abstract:** In order to understand the adsorption ability of agricultural and forestry waste, four materials including apple peel, melon seeds shell, residues of tea and leaves of the phoenix tree were collected to test their ability to adsorb copper ion from wastewater. The influencing factors of pH, contact time, adsorbent dosage and modified method were investigated by static adsorption test in the laboratory. The results indicated that the equilibrium could be achieved within 60 to 80 min. Adsorption ability to Copper ion of four kinds of biosorbents was significantly affected by the pH in the wastewater. The best pH range was 5—6 in this experiment. All of the four biosorbents modified had strong capacity to adsorb copper ion, and the order of the adsorption capacity was the leaves of the phoenix tree > melon seeds shell > apple peel > residues of tea. The biosorbents modified can improve their adsorption capacity to Copper ion. Agricultural and forestry waste as a low-cost adsorbent can be used in production practice.

**Key words:** agricultural and forestry waste; modification; copper ion; adsorption

随着我国经济的快速发展, 工业废水排放量以每年 13% 的幅度增加<sup>[1]</sup>, 而废水的处理达标率只占排放总量的 21.6%<sup>[2-3]</sup>, 水污染问题日益严重。因此, 近年来重金属污染备受关注, 重金属也被列为全球优先监控的污染物<sup>[4-7]</sup>。铜是最常见的重金属污染物之一, 含铜废水主要来自于电子、电镀、冶金、化工等行业。当水中铜的含量达到 0.01 mg/L 时, 对水体自净有明显的抑制作用; 超过 15 mg/L 时, 水就无法饮用<sup>[8]</sup>, 并且铜容易积累在生物体内, 对生态

和人体的危害很大<sup>[9-10]</sup>。

生物吸附法是近年来研究最多的一种去除水体中重金属的方法。农业副产物如花生壳<sup>[11]</sup>、玉米芯<sup>[12]</sup>等是生物吸附剂中比较有潜力的一类。目前, 已有学者研究了农林废弃物对水中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附, 如韩香云等<sup>[13]</sup>研究了香蕉皮对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附能力; 张玮等<sup>[14]</sup>研究了橙皮对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力; 贾娜娜等<sup>[15]</sup>研究了谷壳对水中铜镉离子的生物吸附能力, 但这些研究主要偏向于果皮类废弃物, 而对其他

收稿日期: 2012-03-28

基金项目: 武汉市教育局资助项目 (2009K097)

作者简介: 张 玮 (1980-), 女, 湖北武汉人, 讲师, 硕士, 主要从事水污染控制研究。E-mail: awei\_9015@163.com

类型的废弃物则研究较少。本研究采用瓜子壳、苹果皮、茶叶渣和梧桐树叶4种废弃物来吸附废水中的  $\text{Cu}^{2+}$ , 探讨技术上的可行性, 并对不同吸附剂吸附性能进行比较, 为农林废弃物的综合利用提供技术支持。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

1.1.1 农林废弃物材料的收集与制备 从超市、农贸市场或道路两旁收集瓜子壳、苹果皮、茶叶渣和梧桐树叶4种废弃物(吸附剂)。将收集好的材料用水清洗后, 在  $60\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘干12 h, 用粉碎机粉碎, 过  $0.5\text{ mm}$  筛, 装入广口瓶中备用。

1.1.2 吸附剂的改性处理 将上述处理好的备用吸附剂各取  $50\text{ g}$ , 置于  $2.5\text{ L}$  的大烧杯中, 加入配制好的  $1\text{ mol/L}$  的磷酸  $500\text{ mL}$ , 置于  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴锅中, 搅拌  $3\text{ h}$ , 水洗至中性, 于  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘干备用。

1.1.3 仪器与试剂 主要仪器有 SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏省金坛市中大仪器厂); 722S 可见分光光度计(上海棱光技术有限公司); 766-3 型远红外辐射干燥箱(上海浦东荣丰科学仪器有限公司)等。

$\text{Cu}^{2+}$  标准贮备液( $1\text{ g/L}$ )制备: 称取  $2.65\text{ g}$  纯度为  $99\%$  的氯化铜晶体(分析纯), 溶于少量水后, 定容至  $1\text{ L}$ ;  $0.1\text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $0.1\text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$ ; 铜标准溶液( $20\text{ mg/L}$ )制备: 取  $20\text{ mL}$   $\text{Cu}^{2+}$  标准贮备液, 转移至容量瓶中, 定容至  $1\text{ L}$ 。

### 1.2 试验方法

1.2.1 吸附剂的投加量对吸附效果的影响 在  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度下, 向  $20\text{ mg/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中分别加入4种改性吸附剂各  $0.25$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ 、 $2.0$ 、 $2.5\text{ g/L}$ , 用  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调节溶液的  $\text{pH}$  值为  $5.0$ , 于水浴锅中恒温振荡  $80\text{ min}$ , 离心分离后, 取上清液测定  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 计算4种改性吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效率, 绘制不同投加量下的吸附效果曲线。

1.2.2 溶液  $\text{pH}$  值对吸附效果的影响 向  $20\text{ mg/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中各加入  $2\text{ g/L}$  的4种改性吸附剂, 用  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调节溶液  $\text{pH}$  值分别为  $2$ 、 $3$ 、 $4$ 、 $5$ 、 $6$ 、 $7$ 、 $8$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  下恒温水浴振荡  $80\text{ min}$ , 离心分离后, 取上清液测定  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 绘制不同  $\text{pH}$  值下的吸附效果曲线。

1.2.3 吸附时间对吸附效果的影响 向  $20\text{ mg/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中各加入  $2\text{ g/L}$  的4种改性吸附剂, 用  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{NaOH}$  将  $\text{pH}$  值都调至  $5.0$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  下分别振荡  $20$ 、 $30$ 、 $40$ 、 $50$ 、 $60$ 、 $70$ 、 $80\text{ min}$ ,

离心分离后, 取上清液测定  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 绘制不同吸附时间下的吸附效果曲线。

1.2.4 改性处理对吸附效果的影响 移取  $20\text{ mg/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  标准溶液  $50\text{ mL}$ , 用  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  调节溶液的  $\text{pH}$  值为  $5.0$ , 于  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  下分别加入相同质量的改性吸附剂和未改性吸附剂, 恒温振荡  $80\text{ min}$  后, 离心分离, 取上清液测定  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 比较改性前后的吸附量, 考察改性处理对吸附效果的影响。

### 1.3 测定方法

采用  $2,9$ -二甲基- $1,10$ -菲罗啉分光光度法测定水中的  $\text{Cu}^{2+}$  含量<sup>[16]</sup>。向7个  $50\text{ mL}$  的比色管中分别加入铜标准溶液  $0$ 、 $2.00$ 、 $4.00$ 、 $6.00$ 、 $8.00$ 、 $10.00$ 、 $12.00\text{ mL}$ , 定容后加入  $1\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $5\text{ mL}$  盐酸羟胺、 $10\text{ mL}$  柠檬酸钠、 $10\text{ mL}$   $2,9$ -二甲基- $1,10$ -菲罗啉溶液, 放置  $5\text{ min}$  后, 在  $457\text{ nm}$  处测量其吸光度。样品的测定在相同条件下操作。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性吸附剂投加量对吸附效果的影响

由图1可见, 随着吸附剂用量的增加, 4种改性吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力均增强, 且当吸附剂用量增大到  $2.0\text{ g/L}$  时, 4条曲线均趋于平缓。这说明在吸附初期, 吸附剂的表面提供了大量的吸附点位, 故吸附率增加明显; 但随着吸附的不断进行, 吸附剂表面的活性基团吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  也越来越多, 此时溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  向吸附剂表面迁移的阻力增大, 故曲线变平缓。4种改性吸附剂的最佳用量均为  $2.0\text{ g/L}$ 。

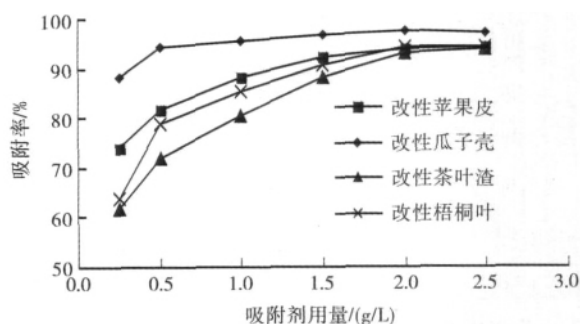


图1 改性吸附剂用量对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附率的影响

### 2.2 溶液 $\text{pH}$ 值对吸附效果的影响

在水溶液中, 重金属  $\text{Cu}^{2+}$  会形成  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 。在不同  $\text{pH}$  值下,  $\text{Cu}^{2+}$  会以不同的羟合配离子形式存在, 当溶液的  $\text{pH}$  值小于  $5.0$  时, 一般以  $\text{Cu}^{2+}$  以及少量  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  离子存在。由图2可知, 溶液的  $\text{pH}$  值小于  $3$  时, 4种吸附剂的吸附率均较低, 可能是由于此时溶液中  $\text{H}^+$  浓度较大, 与  $\text{Cu}^{2+}$  形成了竞争吸附; 当

溶液 pH 值增加到 5.0~6.0 时,4 种吸附剂的吸附效率达到最大,可能是由于随着  $H^+$  浓度的降低,吸附剂表面的负电荷增加,有利于金属离子的吸附;而当 pH 值大于 6 时,吸附效率呈下降的趋势,可能是由于此时溶液中出现  $OH^-$ , $OH^-$  与  $Cu^{2+}$  会发生反应,从而减少溶液中的  $Cu^{2+}$ ,故效率降低。由此可知,4 种吸附剂的吸附率受 pH 值的影响较大,因此,以后试验选取 pH 值为 5.0。

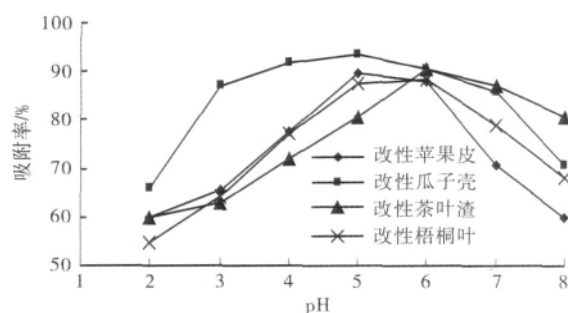


图 2 pH 值对  $Cu^{2+}$  吸附率的影响

### 2.3 吸附时间对吸附效果的影响

由图 3 可见,在吸附初始的 20 min 时间内,4 种吸附剂的吸附率迅速增加,说明此时的吸附剂表面有大量的活性基团,溶液中的  $Cu^{2+}$  被迅速吸附,除茶叶渣外,其余吸附剂的吸附效率均达到 65% 以上,可见,  $Cu^{2+}$  的吸附主要在生物质的表面进行,该结果与 Yun<sup>[17]</sup> 等的研究结果一致,由此可说明该吸附反应是一个快速反应的过程。从试验结果发现,当吸附时间达到 60~80 min 时,4 种改性吸附剂均达到吸附平衡,故选取吸附时间为 80 min。

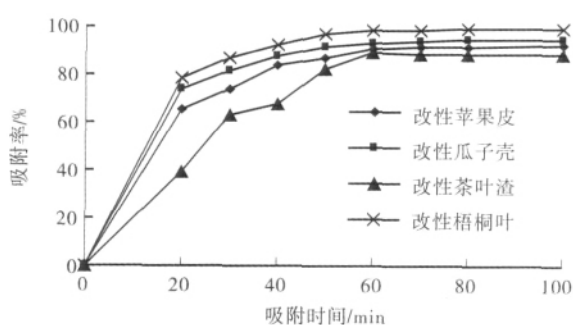


图 3 吸附时间对  $Cu^{2+}$  吸附率的影响

### 2.4 改性处理对吸附能力的影响

由表 1 可见,4 种改性吸附剂对  $Cu^{2+}$  都有很高的吸附能力,其饱和吸附量为在 8.86~9.92 g/L,其饱和吸附量的大小依次为梧桐树叶>瓜子壳>苹果皮>茶叶渣。

通过比较,可以发现用磷酸对 4 种吸附剂进行改性处理后,4 种吸附剂的吸附能力均得到了很大的提高,其原因可能包括以下几方面:(1)在改性过程中,使生物质表面所含有的  $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$  等官能基

团的活性增强;(2)改性使得生物质表面的杂质被去除,而一些活性基团显露出来,增加了与  $Cu^{2+}$  作用的机会。

表 1 4 种改性、未改性吸附剂对  $Cu^{2+}$  的饱和吸附量 g/L

项目	苹果皮	瓜子壳	茶叶渣	梧桐树叶
改性	9.20	9.44	8.86	9.92
未改性	6.57	6.02	5.78	6.42

### 3 小结

本研究结果表明,4 种改性吸附剂在投加量为 2 g/L,溶液 pH 值为 5.0,吸附时间为 60~80 min 的条件下,对  $Cu^{2+}$  的吸附率较高。而经过磷酸改性处理后,4 种生物吸附剂对  $Cu^{2+}$  的吸附能力均得到提高,可见改性处理可以提高吸附剂的吸附能力。

由此可见,农林废弃物有望作为一种廉价的吸附剂在生产实践中应用,以达到“以废治废”的目的。

### 参考文献:

- [1] 张忠祥. 我国工业废水污染防治的战略、对策与费用效益分析[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 75-79.
- [2] 陈兴吴. 中国工业废水的概况及管理[J]. 世界环境, 1994(2): 12-14.
- [3] 曹凤中, 周国梅. 中国工业废水控制战略的审视[J]. 内蒙古环境保护, 2000, 12(1): 13-15.
- [4] 王志军. 最新环境污染监督控制管理与检测技术标准规范实务全书[M]. 北京: 中国致公出版社, 2002.
- [5] 王连生. 环境健康化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [6] 梁红. 环境监测[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2003.
- [7] 王麟生, 乐美卿, 张太森, 等. 环境化学导论[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 2001.
- [8] 滕农. 碱性含铜废水的治理工艺[J]. 电力环境保护, 1995, 11(4): 29-32.
- [9] 徐海生, 赵元风, 吕景才, 等. 水环境中重金属的生物积累研究及应用[J]. 四川环境, 2006, 25(3): 101-103.
- [10] 王秀丽, 徐建民, 谢正苗, 等. 重金属铜和锌污染对土壤环境质量生物学指标的影响[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2002, 28(2): 190-194.
- [11] 黄翔, 宗浩, 陈文祥, 等. 花生壳对水溶液中铜离子的吸附特性[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2007, 30(3): 380-383.
- [12] 甄宝勤. 玉米芯处理含铜废水的研究[J]. 云南化工, 2005, 32(5): 20-22.
- [13] 韩香云, 单学凯. 香蕉皮吸附废水中铜、锌的研究[J]. 污染防治技术, 2009, 22(4): 13-14.
- [14] 张玮, 唐菲, 曾芷仪. 改性橙皮对废水中  $Cu^{2+}$  的吸附研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(28): 17413-17415.
- [15] 贾娜娜, 方为茂, 赵红卫, 等. 谷壳对水中铜镉离子的生物吸附研究[J]. 四川化工, 2010, 13(1): 49-51.
- [16] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] Yun S Y, Park D, Park J K, et al. Biosorption of Trivalent chromium on the brown seaweed biomass[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(22): 4353-4358.