

农业有机废弃物对废水中 Cr^{6+} 吸附效果的研究*

谢红梅, 贺毅, 许尊炼, 王瑜珑, 翟洛剑
(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要: 针对电镀、皮革等工业造成的重金属 Cr^{6+} 污染, 而大量农业有机废弃物(如秸秆等)没有得到充分利用的严峻现实, 研究了生物质种类、改性等条件对 Cr^{6+} 吸附效果的影响。结果表明, 不同生物质的吸附效果为: 花生壳 > 玉米芯 > 麦壳 > 玉米秆; 活化后生物质吸附 Cr^{6+} 的能力显著提高, 其中麦壳的活化效果最好, Cr^{6+} 脱除率可增加 10%; 随着 Cr^{6+} 废水溶液 pH 值的升高, 生物质对 Cr^{6+} 的吸附率降低。废水溶液中 Cr^{6+} 浓度对吸附率具有明显的影响, 当浓度为 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时 Cr^{6+} 吸附率达 74% 以上。

关键词: 含铬废水; 农业有机废弃物; 吸附脱除; 生态环境

中图分类号: S 181 文献标识码: A 文章编号: 1004-390X(2010)02-0178-05

Research on the Adsorption Removal of Heavy Metal Pollutants Cr^{6+} by Agricultural Organic Wastes

XIE Hong-mei, HE Yi, XU Zun-lian, WANG Yu-long, ZHAI Ming-jian
(College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: With electroplating, leather and other industrial development, the environment was polluted by heavy metal pollutants Cr^{6+} , badly. At the same time, the agricultural organic waste wasn't used adequately. The effect of biomass type (as peanut shells, corncob, wheat shell and cornstalk) and modification on the Cr^{6+} adsorption removal was researched in this paper. The results indicated that different biomass have a difference Cr^{6+} removal ability, and the peanut shells is the best adsorbent for Cr^{6+} removal in the used biomasses. Modification could improve the ability of removal Cr^{6+} for all used biomass, and the removal ability of Cr^{6+} could be obviously affected by modification for wheat shell, and the removal rate of Cr^{6+} could be increased 10%. The removal rate of Cr^{6+} decreased with pH value of waste water solution increment. With the concentration of Cr^{6+} in waste water solution changing, the removal rate exceeded 74% at 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Key words: Chromium-contaminated wastewater; agricultural organic waste; adsorption removal; ecological environment

水资源匮乏与质量下降正引起全世界的关注。而冶金工业、电镀与制革等行业每天排出大量的含铬废水。就电镀废水而言, 全国电镀厂、点约有 1 万家, 每年排放出的废水达 40 亿 m^3 。含铬废水危害大, 尤其是六价含铬化合物是最常见的

致癌物, 治理十分困难。与此同时, 随着作物复种指数的不断增大, 秸秆数量急剧增加, 而农村劳动力及燃料结构的变化, 造成农作物秸秆废弃物数量急剧上升。这些宝贵的秸秆资源多被直接野外焚烧, 对空气环境造成极大破坏。

收稿日期: 2009-02-23 修回日期: 2009-04-23

* 基金项目: 重庆工商大学创新基金 (083021); 重庆工商大学青年基金 (0852005)。

作者简介: 谢红梅 (1977-), 女, 四川广安人, 助理研究员, 主要从事环境化学、农业生态等研究。

E-mail: xiehongmei05@126.com

目前处理含铬废水方法主要是化学还原法、黄原酸酯法、光催化法及水泥基固化法等^[1-5], 但由于处理困难或费用偏高等原因而未得到广泛应用。另类方法是将废水处理后回流利用, 或从中回收铬酸, 如生物材料吸附法等。该方法逐渐受到重视, 其优点在于生物质来源方便, 费用低, 选择性好, 在“修复”受重金属污染的水体方面有广阔的应用前景^[6-7]。目前, 用作吸附剂和制备吸附材料的生物材料有: 玉米芯、淀粉渣、桉树皮、橘皮、花生壳、锯末等。生物吸附主要是由于细胞壁上的官能团——肽链、羧基、巯基等与金属离子的相互作用^[8]。生物质材料主要由纤维和木质素组成, 拿玉米芯的组分为例, 其中: 含粗蛋白为 2.6%, 粗脂肪为 0.5%, 可溶性无氮物为 52.9%, 粗纤维为 33.1%, 灰分为 3.2%, 水为 7.7%。其化学结构中所含的羧基、氨基可以成为重金属离子的吸附位。玉米芯又是一种具有多孔结构的材料, 这种结构使溶液很容易渗入玉米芯内部。国内外对生物质处理含铬废水都做了一定的研究, 初步揭示了处理含铬废水的影响条件, 但由于处理的原生物材料不同, 得出的结论也有争议^[8-19]。本文探讨了适合吸附含铬废水的农业废弃物种类、用量、吸附时间、pH 值及 Cr^{6+} 的初始浓度等因素, 以期变废为宝, 为农业废弃物处置含铬废水筛选最佳条件。同时为农村秸秆问题的解决提供新思路。

1 材料与方 法

1.1 生物质材料的收集与制备

从田间收集了 4 种当地常见的农业有机废弃物, 分别为玉米芯、玉米秆、花生壳和麦壳。所有收集的生物质材料均为成熟物质。试验材料用水清洗后, 在室温下风干, 用粉碎机粉碎过 2 mm 筛, 然后与去离子水充分混匀, 浸泡 24 h, 去除悬浮细小物质和可溶性物质, 在室温下风干备用。

1.2 生物质材料的活化

参见张淑媛等的方法^[8], 将农业有机废弃物粉碎, 粒径 2~6 mm; 用质量分数为 1% 的稀硝酸浸泡 24 h 进行酸化处理; 巯基络合: 分别用质量分数为 1% 的硫代乙醇酸、质量分数为 2.5% 的乙二胺四乙酸钠盐各浸泡 24 h 上述化学处理的固液比均为 1:5, 其处理程序为: 化学药剂浸泡—过滤—去离子水冲洗—烘干—备用。

1.3 吸附实验

在 150 mL 碘量瓶中加入 1.0 g 经粉碎的生物质材料样品, 分别加入 Cr^{6+} 30.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的含铬废水 50 mL, 其溶液 pH 值为 1 左右, 在室温下震荡 2 h, 使之吸附平衡。然后离心分离各碘量瓶中的水样 (空白样除外), 测定各水样中铬离子的平衡浓度, 从而计算出对应的生物质材料平衡吸附容量, 同时, 测定原水样的 pH 值及温度。采用 721 型分光光度计测定 Cr^{6+} 浓度。

2 结果与分析

2.1 农业有机废弃物种类对 Cr^{6+} 吸附的影响

由表 1 可知, 在相同条件下, 4 种农业废弃物对废水中 Cr^{6+} 的吸附率均在 60% 以上。吸附效果为: 花生壳 > 玉米芯 > 麦壳 > 玉米秆, 其中花生壳吸附效果最好, 达到 77.2%。因此在接下来工作中考察各种因素对废水中铬吸附影响时以花生壳和玉米芯为研究对象。

表 1 生物质种类对 Cr^{6+} 的吸附率影响

Tab. 1 Effect of the different biomass on the adsorption rate of Cr^{6+} %				
生物质种类 biomass type	玉米秆 cornstalk	花生壳 peanut shells	麦壳 wheat shell	玉米芯 corncob
吸附率 adsorption rate	64.3	77.2	67.1	73.5

2.2 活化对农业有机废弃物吸附 Cr^{6+} 的影响

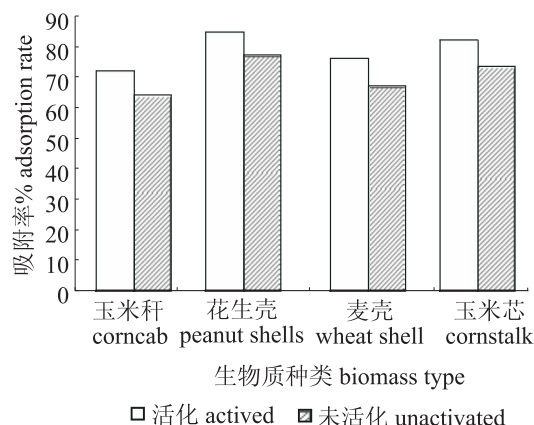


图 1 农业有机废弃物活化与未活化对吸附 Cr^{6+} 的影响

Fig. 1 Comparison of adsorption rate of Cr^{6+} between activated and un-activated agricultural organic waste

由图 1 可知, 活化后的生物质对废水中六价铬吸附效果相对较好, 其吸附率均在 70% 以上。玉米秆、花生壳、麦壳、玉米芯活化后比未活化

的吸附率分别高出：7.6，7.7，8.9，8.7 个百分点，以麦壳活化后的效果最好。

2.3 农业有机废弃物在不同震荡时间对 Cr⁶⁺ 吸附的影响

分别测定震荡时间在 20，50，80，120，140 min 时生物质对 Cr⁶⁺ 的吸附率，试验结果如图 2 所示。由图 2 可知，随着震荡时间的增加，花生壳和玉米芯对铬的吸附效果均愈明显，吸附率呈上升趋势。在 0~120 min 吸附效果明显增大，六价铬浓度降低了 4 μg/ml 左右，吸附率增加了 12%，这表明生物质对重金属的吸附是一个快速过程，可在短时间内完成。120 min 后吸附曲线比较平缓，花生壳、玉米芯吸附后溶液中的六价铬浓度分别维持在 7，8 μg/mL。花生壳、玉米芯吸附率趋于 77%，72%，即 120 min 后吸附趋于饱和。其中花生壳的吸附率始终大于玉米芯，两者相差 3%~8%。这表明花生壳的吸附效果比玉米芯好，可能是花生壳的比表面积比玉米芯大，或是化学结构中所含的羧基和氨基比玉米芯多，使得花生壳更利于吸附重金属。

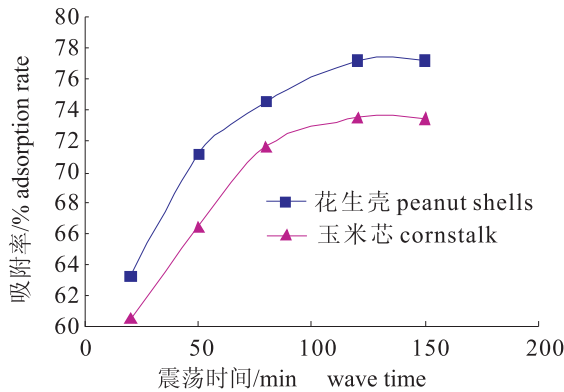


图 2 震荡时间对 Cr⁶⁺ 吸附效果的影响
Fig. 2 Effect of wave time on the adsorption rate of Cr⁶⁺

2.4 农业有机废弃物对不同 pH 值废水中 Cr⁶⁺ 吸附效果的影响

将 pH 值分别调至 1，2，3，4，5，6，研究不同 pH 值对农业有机废弃物吸附 Cr⁶⁺ 效果的影响。结果如图 3 所示，溶液的酸度对生物质的吸附效果有较大的影响，吸附率随着 pH 值的升高而降低。低 pH 值有利于生物质的吸附，pH 值为 1 时，花生壳和玉米芯的吸附率分别为：78%，73%。溶液 pH 由 1 上升到 3 时生物质对六价铬的吸附率呈下降趋势，但下降趋势比较平缓，吸附率在 67% 以上。当 pH 在 3~6 范围时，吸附率

下降较快，花生壳、玉米芯的吸附率分别由 68%，68% 下降到 45%，40%，分别降低了 23，28 个百分点。在相同 pH 条件下，花生壳的吸附率大于玉米芯，最大相差近 10 个百分点。

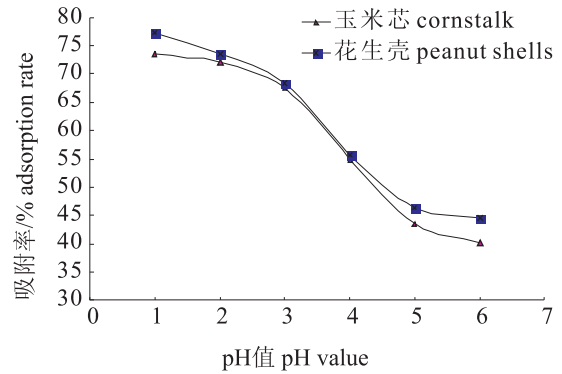


图 3 农业有机废弃物对不同 pH 值废水中 Cr⁶⁺ 吸附效果的影响
Fig. 3 Effect of the pH on the adsorption rate of Cr⁶⁺ by agricultural organic waste

2.5 农业有机废弃物用量对 Cr⁶⁺ 吸附效果的影响

加入不同生物质用量 0.4，0.6，0.8，1.0，1.5 g，研究生物质用量对废水 Cr⁶⁺ 吸附效果的影响，结果如图 4 所示。由图 4 可知，吸附率随生物质的用量增加而增大。当生物质用量为 0.8 g 时，吸附曲线趋于平缓，表明此时生物质吸附趋于饱和。花生壳、玉米芯对 Cr⁶⁺ 吸附率分别接近：74%，78%。因此，比较理想的生物质用量为 0.8 g/100 mL。即在该浓度下，1t 含铬废水中，只需要投入 8 kg 农业有机废弃物即可达到脱除效果。花生壳的吸附率高于玉米芯，当生物质用量小于 0.8 g 时，两种物质对 Cr⁶⁺ 吸附率相差较小，约 3 个百分点，当用量大于 0.8 g 时两种物质对 Cr⁶⁺ 吸附率相差约 6 个百分点。

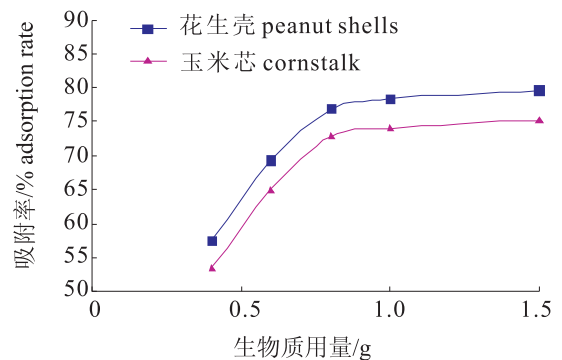


图 4 生物质用量对 Cr⁶⁺ 吸附效果的影响
Fig. 4 Effect of the dosage on the adsorption rate of Cr⁶⁺ by agricultural organic waste

2.6 农业有机废弃物对不同Cr⁶⁺初始浓度吸附效果的影响

铬液初始浓度分别为5, 10, 20, 30, 50, 80 μg/mL, 考察Cr⁶⁺初始浓度对铬吸附效果的影响, 结果如图5所示。由图5可知, 低浓度时(0~30 μg/mL)花生壳和玉米芯对铬的吸附率随着浓度增加而增大, 此时吸附率达到65%以上, 表明生物质对六价铬的吸附在较宽的浓度范围内均有较高的吸附效率。当初始浓度为30 μg/mL时达到最大, 花生壳、玉米芯吸附率分别为83%, 79%。当溶液浓度高于30 μg/mL后, 吸附率随浓度的增加而降低, 表明在吸附物质质量一定时对铬的吸附量达到饱和, 趋于饱和后, 随着浓度增加, 生物质吸附铬的量几乎维持在28 μg/mL, 吸附率逐渐下降。从总的趋势来看, 花生壳的吸附效果比玉米芯好, 最高差值可达5个百分点。

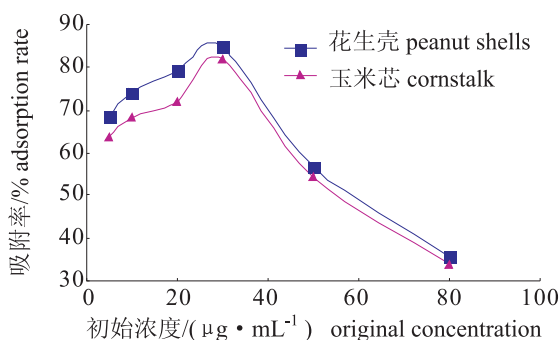


图5 农业有机废弃物对不同Cr⁶⁺初始浓度吸附效果的影响
Fig. 5 Effect of the original concentration on the adsorption rate of Cr⁶⁺ by agricultural organic waste

3 讨论与结论

(1) 不同生物质对铬的吸附效果为: 花生壳 > 玉米芯 > 麦壳 > 玉米秆, 其中花生壳吸附效果最好, 达到77.2%。生物质对重金属的吸附主要依靠生物体细胞壁表面的一些具有金属络合、配位能力的基团(如羧基、羟基等基团)起作用, 可能涉及的机理包括静电吸引、络合、离子交换反应等过程。这些基团通过与吸附的金属离子形成离子键或共价键达到吸附金属离子的目的^[20]。

(2) 用活化的生物质吸附处理含铬废水, 活化效率提高7.6~8.9个百分点, 去除率均可达70%以上, 以麦壳活化后的效果最好。虽未达到Cr⁶⁺的排放标准(<0.5 mg/L), 但作为初级处理, 效果是非常理想的。活化后提高Cr⁶⁺吸附率的原因可能如下^[13]: ①去除某些物质, 使生物质

的一些活性基团出露表面, 增加与重金属作用的机会; ②磷酸和柠檬酸的阴离子与生物质结合, 增加了其表面的负电荷; ③生物质上的某些基团与碱、磷酸和柠檬酸作用后, 其基团的特性可发生变化, 增加了其与重金属作用的能力。

(3) 在室温下, 随着震荡时间的增加, 花生壳和玉米芯对铬的吸附效果增强。在时间为120 min时趋于饱和, 花生壳、玉米芯吸附率分别趋于77%, 72%。花生壳的吸附率大于玉米芯, 两者相差3%~8%。该结论与李江学者的研究结果一致^[8]。

(4) 溶液的酸度对生物质的吸附效果有较大的影响, 吸附率随着pH值的升高而降低, 当pH值在3~6范围时, 对铬的吸附率下降较快。其原因可能在于低pH值时溶液中还原过程趋势较强, 而高pH值时Cr⁶⁺缩合而被吸附, 接近中性条件时溶液里出现单体CrO₄²⁻, 因而六价铬很难被吸附^[4]。花生壳的吸附率大于玉米芯, 最大相差近10个百分点。

(5) 吸附率随生物质用量增加而增大。当生物质用量为0.8 g/100 mL时吸附效果最佳, 吸附率均达到74%以上。对铬的脱除效果花生壳高于玉米芯。

(6) 在低浓度时花生壳和玉米芯对铬的吸附率随着浓度增加而增大, 当浓度为30 μg/mL时最佳, 之后吸附率随浓度的增加而降低。花生壳的吸附效果比玉米芯好。

[参考文献]

- [1] Wing R E, DOANE W M. Removal of heavy metal from aqueous solutions with insoluble crosslinked-starch-xanthates: USA, 4083783 [P]. 1978-04-11.
- [2] 张淑媛, 李自法, 罗伟. 含铬废水的处理[J]. 水处理技术, 1993, 19(5): 293-296.
- [3] 钟长庚, 柏军. 稻草黄原酸酯法处理含铬废水[J]. 化工环保, 1998, 18(5): 281-284.
- [4] 武正簧. TiO₂薄膜在光催化下处理含铬废水[J]. 太原理工大学学报, 1999, 30(3): 289-290.
- [5] 孙家寿, 刘羽, 鲍世聪, 等. 交联粘土矿物吸附特性研究(VII)——铝铝交联膨润土对废水中铬的吸附[J]. 武汉化工学院学报, 2000, 22(4): 37-38, 45.
- [6] 李增新, 薛淑云. 廉价吸附剂处理重金属离子废水的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7

