

核桃壳吸附水中锰离子的特性

张凤君, 刘卓婧, 赵静, 马亚男, 丁旺权

吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室, 长春 130021

摘要 采用农林废弃物核桃壳作为吸附剂处理水中的 Mn^{2+} , 研究固体投加量、吸附时间、溶液初始质量浓度以及 pH 值等因素对吸附效果的影响; 并进行动力学、热力学研究。结果表明, 最佳投加量为 50g/L; 最佳吸附时间为 90min; 溶液初始质量浓度为 0.32—2.17mg/L 时, 随着初始浓度的增加, 水中 Mn^{2+} 的去除率也增加; pH 值为 7—9 时去除率可达 80% 以上。核桃壳对 Mn^{2+} 的吸附过程符合准二级反应动力学方程。这说明初始阶段核桃壳对 Mn^{2+} 的吸附受界面扩散控制, 之后吸附受粒子内扩散控制。Freundlich 等温线模型与实验数据的符合程度比其他的等温线模型要好, 这表明发生的是物理吸附。而且对于 Freundlich 常数 n , $1/n < 1$, 说明吸附过程较易进行, 对于 Mn^{2+} 来说核桃壳是一种适宜的吸附剂。

关键词 核桃壳; 吸附; 锰离子; 动力学; 热力学

中图分类号 X523

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.09.006

The Sorption of Manganese Ion in Water onto Walnut Shell

ZHANG Fengjun, LIU Zhuojing, ZHAO Jing, MA Yanan, DING Wangquan

Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, China

Abstract The sorption of Mn^{2+} onto walnut shell is investigated by batch experiments. The recycle of walnut shell as main agriculture and forestry wastes in the wastewater treatment is estimated. The effects of factors, including soil/water ratio, sorption time, initial concentration of Mn^{2+} , and pH value on the sorption of Mn^{2+} onto walnut shell are carried out. Furthermore, the dynamics and thermodynamics of the sorption are discussed. The results show that the optimal ratio of soil (g) to water (L) is 50:1. And the optimal sorption time is 90min. When the initial concentration of Mn^{2+} is in the range of 0.32mg/L–2.17mg/L, the removal rate of Mn^{2+} in water increases with increasing initial concentration of Mn^{2+} . Above 80% of Mn^{2+} is sorbed onto walnut shell, when pH value is between 7 and 9. The sorption of Mn^{2+} onto walnut shell fits in pseudo-second-order kinetics equation. The fact suggests that the initial sorption is controlled by interfacial diffusion, following by intraparticle diffusion. In addition, the sorption of Mn^{2+} onto walnut shell fits better with Freundlich equation with higher R^2 value. For the Freundlich constant, $1/n$ is less than 1. It is indicated that the sorption energy decreases with increasing initial concentration of Mn^{2+} . The sorption of Mn^{2+} onto walnut shell likely occurs. In general, the walnut shell is a cost-efficient sorbent for Mn^{2+} .

Keywords walnut shell; sorption; manganese ion; dynamics; thermodynamics

0 引言

锰的毒害性随其价态的降低而增强, Mn^{2+} 毒害性最大, 它对人体健康的影响主要表现在呼吸系统和神经系统中, 比如使人患肺栓塞、支气管炎, 使人产生幻觉、健忘, 长期接触锰还有可能使人患帕金森氏病^[1]。过量的锰将阻碍骨骼生长, 会损伤动脉内壁和心肌, 导致冠心病^[2]。 Mn^{2+} 含量高的水不仅对人体健康会产生一定危害, 也会对日常生活、工业生产、生态

环境造成一定影响^[3]。去除水中锰离子主要是指去除水中 Mn^{2+} 。目前常见的处理重金属的方法有化学沉淀、氧化还原、膜分离法、吸附、离子交换等^[4]。

农林废弃物是农林业生产、加工过程中产生的副产品, 来源丰富, 品种多, 可生物降解, 是重要的生物质资源^[5]。采用农林废弃物处理重金属是近年来发展起来的一种新方法, 该方法具有设备简单、易操作、运行费用低、吸附量大、处理效

收稿日期: 2011-11-24; 修回日期: 2012-03-17

基金项目: 环保公益性行业科研基金重大项目(201009009)

作者简介: 张凤君, 教授, 研究方向为水处理技术, 电子邮箱: zhangfengjun@jlu.edu.cn

率高等优点。农林废物如玉米棒、花生壳、核桃壳、杉树皮、稻草等,直接作为吸附剂或者经一定方法预处理后作为吸附剂来处理重金属离子,能很好的实现农林废弃物的资源化,符合循环经济、变废为宝的原则^[6]。

鲁秀国等^[6]采用产地为新疆、粒径为 1.6—2.5mm 的废弃核桃壳粉 1.0g,处理 100mL 总铁质量浓度为 3mg/L 的模拟微污染水,吸附后该水样中总铁质量浓度为 0.22mg/L,满足 GB5749—2006^[7]规定的要求(总铁限值为 0.3mg/L)。陈丽华^[8]将 Cyanex272 成功固定在大孔网络结构和高比表面积桔皮纤维类吸附剂中,使吸附剂对 Pb²⁺和 Cd²⁺的吸附能力显著增强,吸附机制主要是离子交换和表面络合。本文采用核桃壳作为吸附材料,研究了固体投加量、吸附时间、Mn²⁺初始质量浓度和溶液初始 pH 值 4 个因素对其吸附性能的影响,并进行了动力学和热力学的研究。

1 材料与方法

1.1 实验材料

中国多数地下水锰超标的污染地区, Mn²⁺的质量浓度为 1.0—2.0mg/L,因此,实验用水采用硫酸锰(MnSO₄·H₂O)与蒸馏水混合配制而成的 1.5mg/L 的含锰水。

吸附材料是成品核桃壳颗粒,购买后经过筛分得到粒径为 0.5—1.0mm 的核桃壳颗粒。

1.2 测定方法

Mn²⁺的测定采用高碘酸钾分光光度法^[9],pH 值的测定采用玻璃电极法。

1.3 实验方法

1.3.1 各因素对核桃壳除锰效果的影响

(1) 核桃壳投加量对除锰效果的影响

取核桃壳各 1.0、2.0、3.0、5.0、7.0、9.0、12.0g,分别投加到实验用水 100mL 中,振荡 180min(转速为 150r/min),测定吸附平衡后溶液中 Mn²⁺质量浓度。

(2) 吸附时间对除锰效果的影响

向 100mL 实验用水中投加 5.0g 核桃壳,设定转速为 150r/min,分别在 1、3、5、7、10、15、25、40、60、90、120、150min 取样,测定溶液中 Mn²⁺质量浓度。

(3) 溶液初始质量浓度对除锰效果的影响

向 Mn²⁺质量浓度为 0.32、0.54、0.87、1.08、1.63、2.17mg/L 的 100mL 水中分别投加 5.0g 核桃壳,振荡 90min 后(转速为 150r/min),取样测定溶液中 Mn²⁺质量浓度。

(4) 溶液初始 pH 值对除锰效果的影响

调节实验用水的初始 pH 值分别为 5.2、6.0、7.1、8.1、9.0,溶液各 100mL,分别投加 5.0g 核桃壳,振荡 90min 后(转速为 150r/min)取样,测定溶液中 Mn²⁺质量浓度。

1.3.2 核桃壳吸附锰的动力学研究

实验在 298K 下进行,取 100mL 实验用水于 250mL 锥形瓶中,加入核桃壳 5.0g,设定转速为 150r/min,在不同时间取

样测定水中 Mn²⁺质量浓度,并采用常见的吸附动力学模型拟合核桃壳对 Mn²⁺的吸附过程。

1.3.3 核桃壳吸附锰的热力学研究

在 298K 下进行等温吸附实验。在 100mL 不同初始 Mn²⁺质量浓度(0.97—9.91mg/L)的溶液中加入 5.0g 核桃壳,振荡 4h(转速为 150r/min),以确保吸附平衡。测定吸附平衡后各溶液中 Mn²⁺质量浓度,并用常见的吸附等温方程对吸附平衡时吸附量与相应平衡浓度之间的关系进行描述。

2 结果与讨论

2.1 各因素对核桃壳吸附除锰效果的影响

2.1.1 核桃壳投加量对除锰效果的影响

将实验测得的数据进行处理,绘制核桃壳投加量与水中 Mn²⁺去除率及吸附量的关系曲线,结果如图 1。

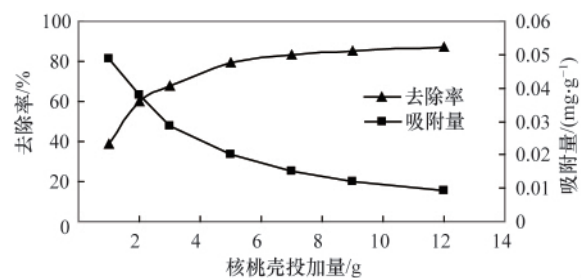


图 1 核桃壳投加量对吸附效果的影响

Fig. 1 Impact of sorbent dosage on sorption efficiency

从图 1 可以看出,随着核桃壳投加量的增加,水中 Mn²⁺的去除率随之增加,而吸附量则随之减少。当投加量<5.0g 时,去除率随投加量的增加,变化幅度较大;投加量>5.0g 后,去除率增加幅度变缓。当投加量=5.0g 时,对 Mn²⁺的去除率可达 79.6%,此时已经有较高的去除率;且考虑到经济方面的因素,对 100mL 溶液选择投加量 5.0g 为最佳的固体投加量。

2.1.2 吸附时间对除锰效果的影响

对实验数据进行处理,绘制吸附时间与去除率的关系曲线,结果如图 2 所示。

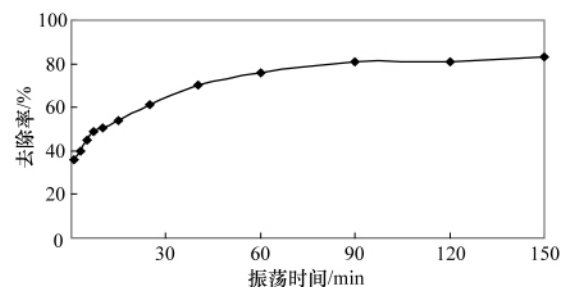


图 2 振荡时间对去除率的影响

Fig. 2 Impact of time on removal rate

吸附过程分为快速吸附、缓慢吸附和吸附平衡 3 个阶段^[10]。40min 之前,核桃壳对水中 Mn^{2+} 的去除率随时间的延长增加较快,为快速吸附阶段;40—90min 为缓慢吸附阶段,该阶段去除率随时间增加变缓慢;90min 之后为吸附平衡阶段。

这可能是因为在开始时, Mn^{2+} 主要被吸附在核桃壳的外表面,吸附速率快,因此去除率随时间的增加较快。进入缓慢吸附阶段后,一方面已经被吸附的 Mn^{2+} 会产生排斥力和空间位阻^[9];另一方面,核桃壳表面的活性位点已经接近饱和, Mn^{2+} 不得不进一步转移到更深的内部活性位点,扩散阻力增加,吸附速率主要受扩散速度的控制。而 Mn^{2+} 的质量浓度较快速吸附阶段而言已经降低,整个过程的推动力也逐渐减小,所以去除率的增加变缓慢。到最后,核桃壳上所有的吸附位置都被占据,进入吸附平衡阶段。90min 时基本已经达到吸附平衡,因此选择 90min 为最佳吸附时间。

2.1.3 溶液初始质量浓度对除锰效果的影响

测定吸附平衡后溶液中 Mn^{2+} 的质量浓度,绘制溶液初始质量浓度与水中 Mn^{2+} 去除率及核桃壳吸附量的关系曲线,结果如图 3。

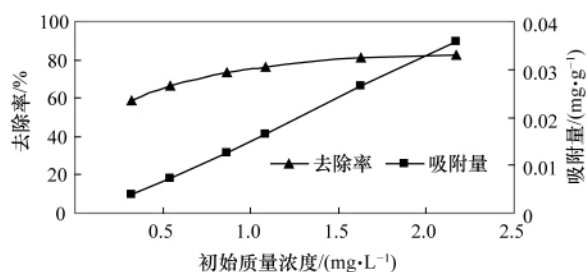


图 3 溶液初始质量浓度对吸附效果的影响

Fig. 3 Impact of initial concentration on sorption efficiency

由图 3 可知,当 Mn^{2+} 初始质量浓度在 0.32—2.17mg/L 时,去除率和吸附量都随着溶液初始质量浓度的增加而增加。去除率并没有因为初始质量浓度的增加而减少,说明 Mn^{2+} 初始质量浓度约为 2.0mg/L 时,核桃壳所能提供的吸附位点仍然是充足的,还没有发生竞争吸附。投加的固体质量一定时,溶液初始质量浓度越大,推动力就越大,所以吸附量增大。

2.1.4 溶液初始 pH 值对除锰效果的影响

将实验所得数据进行处理,绘制溶液初始 pH 值与去除率的关系曲线,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,当 $pH < 8$ 时,随初始 pH 值的增加去除率亦增加; $pH > 8$ 时,随 pH 值的增加去除率有所下降,但幅度较小。这是因为 pH 值较低时,溶液中存在大量的 H^+ ,它与 Mn^{2+} 之间存在竞争吸附,从而阻碍了 Mn^{2+} 在核桃壳上的吸附作用^[10]。随 pH 值升高,可能是由于核桃壳表面的官能团被去质子化,而且大部分带有负电荷,与带正电荷的金属离子具有强烈的引力作用,因此 Mn^{2+} 去除率上升。而 $pH > 8$ 后, Mn^{2+} 可能生成了

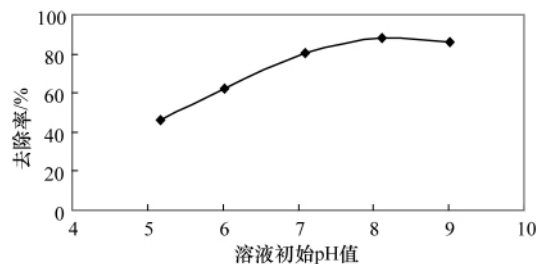


图 4 初始 pH 值对去除率的影响

Fig. 4 Impact of initial pH value on removal rate

带负电荷的锰羟配合离子,与同电荷的核桃壳官能团发生排斥作用,导致去除率降低^[11]。若溶液初始 $pH \geq 10$,由溶度积原理可知, Mn^{2+} 将生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀。因此, pH 值为 7—9 时,核桃壳对 Mn^{2+} 均有较好的吸附效果,去除率在 80% 以上。

2.2 吸附动力学研究

用常见的吸附动力学方程准一级反应动力学方程、准二级反应动力学方程、Elovich 方程、双常数速率方程、抛物线扩散方程对实验数据进行拟合,结果如表 1 所示。

表 1 常见动力学方程拟合结果

Table 1 Fitting results of kinetics equation

参数	准一级反应动力学方程 $\ln q_t = a + bt$	准二级反应动力学方程 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{a+bt}$	Elovich 方程 $q_t = a + b \ln t$	双常数速率方程 $\ln q_t = a + b \ln t$	抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$
a	-8.4015	14103	0.0001	-8.6965	0.0002
b	0.0061	2376.7	5.1×10^{-5}	0.1855	2.3×10^{-5}
R^2	0.7619	0.9976	0.9639	0.9858	0.9599

表 1 中, a 为与 Mn^{2+} 初始质量浓度有关的实验常数; b 为与吸附活化能有关的吸附速率常数^[12], q_t 为取样时核桃壳的吸附量, mmol/g, t 为取样时间, min。从表中可以看出,吸附过程对准二级反应动力学方程的相关系数较高 ($R^2 = 0.9976$),因此核桃壳对 Mn^{2+} 的吸附过程较好的符合准二级反应动力学方程所描述的动力学行为。

准二级反应动力学方程是用于描述“外部液膜扩散—表面吸附—颗粒内部扩散”的吸附和解析过程^[13],涉及吸附剂和吸附质之间的强相互作用,适用于很多吸附研究。实验结果表明核桃壳对 Mn^{2+} 的吸附受多种过程反应速度的影响, t/q_t 与 t 的线性关系如图 5 所示。

2.3 吸附热力学研究

分别用 Henry 吸附等温方程、Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程对实验数据进行拟合,拟合结果显示,吸附过程对以上 3 种吸附等温方程的相关系数分别为 0.9799, 0.9703, 0.9913,因此核桃壳对 Mn^{2+} 的吸附过程更好的

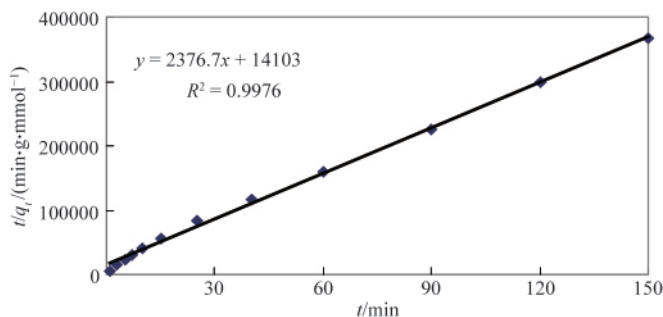


图 5 准二级反应动力学方程拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve of pseudo-second-order kinetics equation

符合 Freundlich 方程。这个等温模型描述的是不同体系、可逆吸附、吸附剂表面不均匀、吸附也不是单分子层吸附的非理想吸附状态。吸附等温线如图 6 所示。

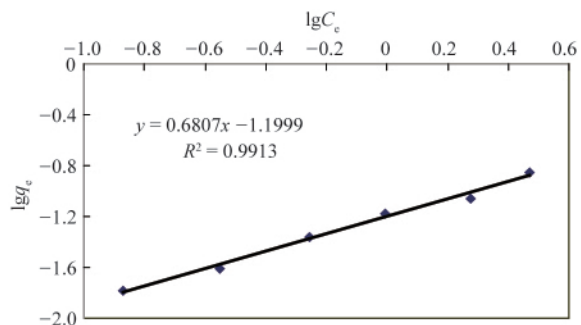


图 6 Freundlich 吸附等温曲线

Fig.6 Freundlich adsorption isotherm

q_e 为吸附平衡时核桃壳的吸附量, mg/g , C_e 为吸附平衡时溶液中 Mn^{2+} 的质量浓度, mg/L 。对于 Freundlich 常数 n , 若 $1/n < 1$, 说明吸附过程为优惠吸附, $1/n$ 为 0.1—0.5, 则表明吸附过程容易进行; $1/n > 2$, 说明吸附过程较难进行^[14]。核桃壳在 298K 的条件下, 对 Mn^{2+} 吸附的 $1/n$ 等于 0.68, 表示吸附过程较易进行。

3 结论

针对 Mn^{2+} 对人们日常生活、工业生产、生态环境等方面造成的问题, 结合核桃壳这类农林废弃物用于处理重金属的经济性, 本文采用核桃壳为吸附材料, 进行静态吸附实验, 处理含 Mn^{2+} 的污染水。主要得到以下结论: (1) 最佳投加量为 50g/L ; 最佳吸附时间为 90min ; 溶液初始质量浓度为 $0.32\text{—}2.17\text{mg/L}$ 时, 随着溶液初始质量浓度的增加, 去除率也增加; pH 值为 $7\text{—}9$ 时能达到较好的吸附效果, 去除率在 80% 以上; (2) 核桃壳对 Mn^{2+} 的吸附过程较好的符合准二级反应动力学方程所描述的动力学行为; (3) 核桃壳对 Mn^{2+} 的吸附过程满足 Freundlich 吸附等温方程。

参考文献 (References)

- [1] Mohan S, Sreelakshmi G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1-2): 75-82.
- [2] 莫懿婷. 改性纤维快速氧化除锰研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2004. Mo Yiping. Study on removal of manganese by fast oxidation using metal oxide coated fiber[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2004.
- [3] 周鹏. 地下水中铁和锰的危害及去除方法 [J]. *山西建筑*, 2008, 34(23): 189-190. Zhou Peng. *Shanxi Architecture*, 2008, 34(23): 189-190.
- [4] Dimirkou A, Doula M K. Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn^{2+} and Mn^{2+} removal from drinking water [J]. *Desalination*, 2008, 224(1-3): 280-292.
- [5] 李莲. 新型生物吸附剂豆渣对水中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附 [D]. 长沙: 湖南大学, 2008. Li Lian. Adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solution by raw bean dregs[D]. Changsha: Hunan University, 2008.
- [6] 鲁秀国, 饶婷, 钟璐. 废弃核桃壳对模拟微污染水中总铁的静态吸附特性研究[J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(1): 66-69. Lu Xiuguo, Rao Ting, Zhong Lu. *Environmental Pollution and Control*, 2011, 33(1): 66-69.
- [7] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. Ministry of Health, People's Republic of China, Standardization Administration of China. GB 5749-2006 Standards for drinking water quality (GB5749-2006)[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [8] 陈丽华. 固定 Cyanex272 的桔皮纤维素类吸附剂制备及其对吸附重金属铅(II)和镉(II)的应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2010. Chen Lihua. Study on the preparation of chemically modified orange peel cellulose containing cyanex272 adsorbents and biosorption of Pb(II) and Cd(II)[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2010.
- [9] 国家环境保护局. GB 11906-89 水质锰的测定高碘酸钾分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005. Ministry of Environmental Protection. GB 11906-89 Water quality - determination of manganese -potassium periodate spectrophotometric method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [10] 商平, 王玉兰, 蔡旭艳, 等. 核桃壳对水中 Fe^{3+} 吸附性能的研究 [J]. *甘肃农业大学学报*, 2011, 46(1): 105-109. Shang Ping, Wang Yulan, Cai Xuyan, et al. *Journal of Gansu agricultural University*, 2011, 46(1): 105-109.
- [11] 陈云嫩, 丁元春. 谷壳对水中镉离子的吸附动力学及热力学研究[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(7): 3190-3192. Chen Yunen, Ding Yuanchun. *Anhui Agricultural University*, 2009, 37(7): 3190-3192.
- [12] 李爽, 倪师军, 张成江, 等. 铈在土壤中的吸附性能研究[J]. *成都理工大学学报: 自然科学版*, 2009, 36(4): 425-429. Li Shuang, Ni Shijun, Zhang Chengjiang, et al. *Journal of Chengdu University of Technology: Science and Technology Edition*, 2009, 36(4): 425-429.
- [13] 贾旭, 彭新晶, 张凤君, 等. 改性黏土除氟剂的吸附作用及其动力学研究[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2011, 42(5): 1482-1488. Jia Xu, Peng Xinjing, Zhang Fengjun, et al. *Journal of Central South University: Science and Technology Edition*, 2011, 42(5): 1482-1488.
- [14] McKay G, Blair H S, Gardner J R. Adsorption of dyes on chitin I: Equilibrium studies[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 27(8): 3043-3057.

(责任编辑 岳臣)