

文章编号:1674-2869(2013)12-0012-05

改性甘蔗渣对镉离子的吸附

池汝安,王丽艳,余军霞,何正艳,徐志高,张越非

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:用均苯四甲酸二酐对甘蔗渣进行改性,并制成吸附固定床,探讨其对镉离子的动态吸附行为.采用蠕动泵逆流吸附的方式,首先对改性前后吸附效果进行考察,然后研究溶液初始浓度、填充粒径、流速、铜离子等对改性甘蔗渣吸附镉离子的影响及固定床的重复使用情况.结果表明在流速为 6.25 mL/min、质量浓度为 100 mg/L 的条件下,0.075~0.15 mm 的甘蔗渣对镉离子的饱和吸附容量为 53.2 mg/g,改性甘蔗渣饱和吸附容量为 121 mg/g,改性甘蔗渣对镉离子的吸附效果明显增强.吸附剂粒径、溶液初始浓度、流速等对吸附影响较小(饱和吸附容量为 103.2~124 mg/g),固定床可在较宽的实验条件下重复利用.改性甘蔗渣对铜离子的吸附亲和力显著高于镉离子,控制操作时间可实现镉离子、铜离子的选择性分离.

关键词:固定床;吸附;甘蔗渣;镉离子;竞争吸附

中图分类号:X71

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.12.003

0 引 言

生物吸附法是利用某些生物体本身的化学结构及成分特性,吸附溶于水中的化学污染物,通过固液两相分离来去除水溶液中污染物的方法.作物秸秆表面含有丰富的羟基,被作为一种生物吸附剂广泛的应用于重金属离子的吸附研究中^[1-6].未改性秸秆表面官能团较为单一,并且对重金属离子的亲和力不高,吸附容量低.经过改性后吸附剂对重金属离子吸附能力有了显著提高^[7-8],大大地增强了其处理污水的能力.

通常情况下,静态吸附中很难有效的对重金属离子实现选择性的分离.而动态吸附(柱内吸附)可以实现不同亲和力底物的分离与富集^[9-10],是实际应用的主要工作方式,也是目前生物吸附研究领域的热点.本研究先采用简单温和的化学接枝法制备高吸附容量的均苯四甲酸二酐改性的甘蔗渣,对改性前后吸附效果进行考察,并考察了改性甘蔗渣固定床对镉离子的动态吸附行为,探讨流速、浓度、粒径等对吸附的影响及在两组分共存体系中铜离子对镉离子吸附的影响,并用 Yoon-Nelson 模型对动态吸附曲线进行拟合.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

乙二胺四乙酸二钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基甲酰胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;均苯四甲酸二酐(PMDA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产.

原子吸收分光光度计 SP-3530,上海光谱仪器有限公司;电子分析天平 EL204,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;电热鼓风干燥箱 101-2AB,天津市泰斯特仪器有限公司;蠕动泵 Longer Pump BT100-2J,保定兰格恒流泵有限公司.

1.2 改性甘蔗渣固定床的制备

将 15.0 g 均苯四甲酸二酐溶解在 500 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中,混合液中加入 10.0 g 经粉碎过筛的甘蔗渣,于 70 °C 反应 4 h,后离心,依次用去离子水、0.01 mol/L NaOH 溶液,洗涤产物数次,离心后将产物置于 60 °C 烘箱中干燥.湿法装柱将 1.5 g 改性甘蔗渣填充到层析柱中(内径为 1.0 cm,长度 20 cm)制成吸附固定床.

1.3 动态吸附实验

重金属离子溶液通过蠕动泵逆流至固定床

收稿日期:2013-11-27

基金项目:资源多样性与生态环境安全重大问题(973 前期研究专项)(2011CB411901);矿物处理过程强化(长江学者和创新团队发展计划)(IRT0974);教育部新世纪优秀人才(项目 NCET-11-0966);湖北杰出青年基金(2011CDA101,2013CFA035)

作者简介:池汝安(1959-),男,福建三明人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:分离与富集.

中,利用原子吸收分光光度计测量流出液中未被吸收的重金属离子浓度,做吸附穿透曲线.在固定床中分别填充 0.075~0.15 mm 和 0~0.075 mm 的改性甘蔗渣 1.5 g,在流速为 6.25 mL/min, Cd^{2+} 溶液质量浓度为 50 mg/L 的条件下研究粒径对柱吸附的影响;之后实验采用粒径为 0.075~0.15 mm 的甘蔗渣.固定 1.5 g 改性甘蔗渣,流速 6.25 mL/min,分别研究 Cd^{2+} 溶液质量浓度为 50、100、120 mg/L 时的吸附效果;固定改性甘蔗渣 1.5 g, Cd^{2+} 质量浓度为 100 mg/L,分别在上样流速为 6.25 mL/min 和 8 mL/min 的条件下进行吸附实验,研究流速对吸附的影响;用 0.01 mol/L 的乙二胺四乙酸二钠溶液作为洗脱剂对已经饱和吸附 Cd^{2+} 的改性甘蔗渣固定床再生,重复利用 3 次,研究改性甘蔗渣固定床的重复利用效果.

两组分竞争吸附实验,固定床中固定 1.5 g 改性甘蔗渣,进样流速 6.25 mL/min, $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 混合液中两种离子的质量浓度均为 50 mg/L.

2 结果与讨论

2.1 改性前后吸附效果对比

分别用粒径为 0.075~0.15 mm 的改性甘蔗渣和未改性甘蔗渣 1.5 g 填充层析柱,在流速为 6.25 mL/min 的条件下对 Cd^{2+} (100 mg/L) 溶液进行吸附实验,研究改性前后甘蔗渣固定床对溶液中 Cd^{2+} 吸附效果.吸附穿透曲线如图 1 所示,经计算未修饰甘蔗渣固定床对镉离子的饱和吸附容量为 53.2 mg/g,改性甘蔗渣固定床饱和吸附容量为 121 mg/g,改性后甘蔗渣对溶液中 Cd^{2+} 吸附效果明显增强.

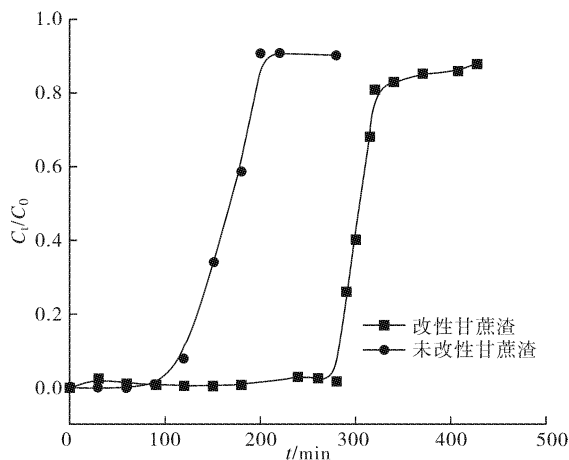


图 1 改性前后吸附效果比较

Fig. 1 Adsorption of Cd^{2+} on modified and unmodified bagasse fixed bed

2.2 粒径对吸附的影响

层析柱中分别填充粒径为 0.075~0.15 mm

和 0~0.075 mm 的改性甘蔗渣 1.5 g,在流速为 6.25 mL/min 的条件下对 Cd^{2+} (50 mg/L) 溶液进行吸附实验,其结果如图 2 所示.粒径为 0.075~0.15 mm、0~0.075 mm 时改性甘蔗渣固定床吸附饱和时吸附剂的饱和容量分别为 124 mg/g、142 mg/g.粒径对吸附影响较小,考虑到粒径对流速及柱压的影响,以下研究均采用粒径为 0.075~0.15 mm 的改性甘蔗渣填充层析柱.

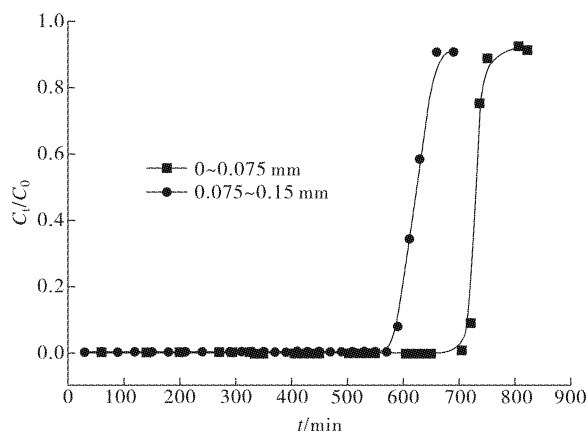


图 2 0.075~0.15 mm 和 0~0.075 mm 的改性甘蔗渣固定床对 Cd^{2+} 的吸附穿透曲线

Fig. 2 The effect of the particle diameter of the adsorbent on the breakthrough curves

2.3 溶液浓度对吸附的影响

固定改性甘蔗渣 1.5 g,选取 Cd^{2+} 溶液质量浓度 50、100、120 mg/L,上样流速 6.25 mL/min,进行吸附实验,定时取流出液样品,测定流出液中未被固定床吸附的 Cd^{2+} 的浓度,其穿透曲线如图 3. Cd^{2+} 溶液质量浓度 50、100、120 mg/L 时,饱和吸附容量分别为 124、121、103.2 mg/g.随着溶液初始浓度的增大,吸附容量逐步减小,达到吸附饱和的时间缩短. Cd^{2+} 溶液质量浓度从 50 mg/L 到

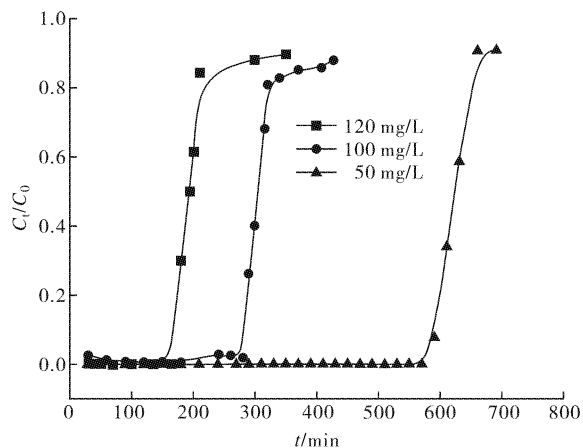


图 3 溶液初始浓度对吸附穿透曲线的影响

Fig. 3 The effect of different influent concentration on the breakthrough curves

120 mg/L增加的过程中,饱和吸附容量变化较小,初始浓度对动态吸附影响不大,改性甘蔗渣固定床可以在较宽的浓度范围内获得较好的吸附效果.

2.4 溶液流速对吸附的影响

流速对吸附的影响如图 4 所示. Cd²⁺ 质量浓度为 100 mg/L 时,流速为 6.25、8 mL/min 时吸附剂对 Cd²⁺ 的饱和吸附容量分别为 121、113.8 mg/g,穿透时间从 280 min 降到 220 min,并且固定床达到吸附饱和所需要的时间变短. 流速增加,溶液在柱中停留时间变短, Cd²⁺ 没有足够的时间与吸附剂作用或扩散到吸附剂表面的空隙中. 当流速较低时,溶液在吸附柱内的停留时间长,有更多的时间与甘蔗渣接触而容易被吸附,甘蔗渣对 Cd²⁺ 的吸附量增大. 流速由 6.25 mL/min 增加到 8 mL/min,吸附剂的饱和吸附容量变化不大,改性甘蔗渣固定床可以在较宽的流速范围内操作.

Yoon-Nelson 模型线性表达式为:

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = K_{YN}t - \tau K_{YN} \tag{1}$$

式中, K_{YN} 是速率常数 (min⁻¹), τ 是吸附 50%

吸附质所需时间 (min). 根据 τ 值, 依式 (1) 可以求得平衡吸附量:

$$q_{0-YN} = \frac{C_0 Q \tau}{1\,000x} \tag{2}$$

若以 $\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t}$ 对 t 进行线性回归, 从直线的截距和斜率可计算 K_{YN} 和 τ 的数值. 计算结果列于表 1.

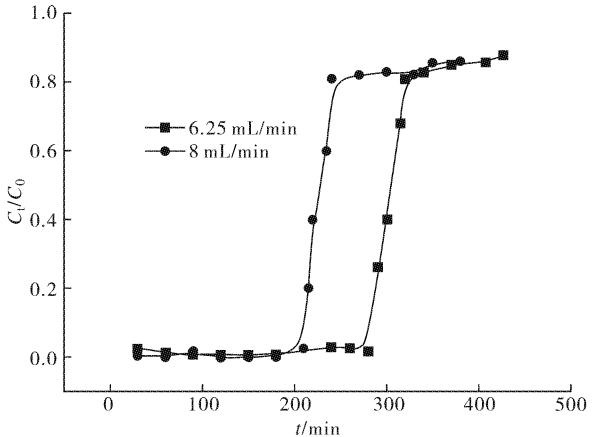


图 4 流速对吸附穿透曲线的影响

Fig. 4 The effects of different influent flow rate on the breakthrough curves

表 1 不同的溶液浓度和流量下 Yoon-Nelson 模型参数

Table 1 Parameters obtained from Yoon-Nelson Model at different influent concentration and different flow rate

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$Q / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	K_{YN} / min^{-1}	$\tau_{\text{theo}} / \text{min}$	$\tau_{\text{exp}} / \text{min}$	$\Delta T / \tau_{\text{exp}} \times 100 / \%$	$q_{0-YN} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
50	6.25	0.066	625	600	4.17	124.7	0.982 7
100	6.25	0.120	307	290	5.86	122.4	0.947 1
120	6.25	0.140	197	185	6.47	104.5	0.987 9
100	8	0.236	207	195	6.15	114.1	0.96

注: τ_{theo} 为计算得到的吸附 50% 吸附质所需的时间, τ_{exp} 为实验得到的吸附 50% 吸附质所需要的时间.

从表 1 可知, 随着溶液浓度和溶液流速的增加, K_{YN} 增加, 吸附 50% 吸附质所需时间减少. 线性相关系数范围为 0.947 1~0.987 9, 说明 Yoon-Nelson 模型能很好的描述动态改性甘蔗渣固定床吸附 Cd²⁺ 的动态过程.

2.5 改性甘蔗渣固定床重复利用效果研究

固定 0.075~0.15 mm 的改性甘蔗渣 1.5 g, Cd²⁺ 质量浓度为 50 mg/L, 用 0.1 mol/L 的乙二醇四乙酸二钠溶液作为洗脱剂对已经饱和吸附 Cd²⁺ 的改性甘蔗渣固定床进行洗脱, 洗脱速率为 6.25 mL/min. 用该再生后的固定床重复 2 次吸附实验, 吸附穿透曲线如图 5, 固定床三次吸附饱和时吸附剂的吸附容量分别为 124 mg/g、116 mg/g、110 mg/g, 经过乙二醇四乙酸二钠溶液再生后的固定床, 其吸附能力与原固定床相比下降幅度较小,

说明改性甘蔗渣固定床可以再生, 重复使用.

2.6 Cu²⁺ 对 Cd²⁺ 动态吸附的影响

实际上重金属离子废水中是多组分共存的, 各组分之间存在复杂的相互作用, 为此考察了两组分体系 (Cd²⁺ / Cu²⁺) 中 Cu²⁺ 对 Cd²⁺ 动态吸附的影响. 由图 6 中可知, 混合体系中 Cd²⁺ 的穿透时间比 Cu²⁺ 短, Cd²⁺ 先达到穿透点流出固定床, Cu²⁺ 105 min 后流出固定床, 前 105 min 内收集流出液, 流出液中只存在 Cd²⁺. 在 Cd²⁺ 的流出曲线中出现凸起的峰, 出峰位置的流出液中 Cd²⁺ 的质量浓度远大于其初始质量浓度. 这是因为在吸附作用初期, 改性甘蔗渣吸附剂的吸附位点很多, Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 可以同时被吸附在吸附剂的表面, 随着吸附的不断进行, 吸附剂表面的吸附位点不断减少, 离子间的竞争吸附随之加强, 吸附能力强、

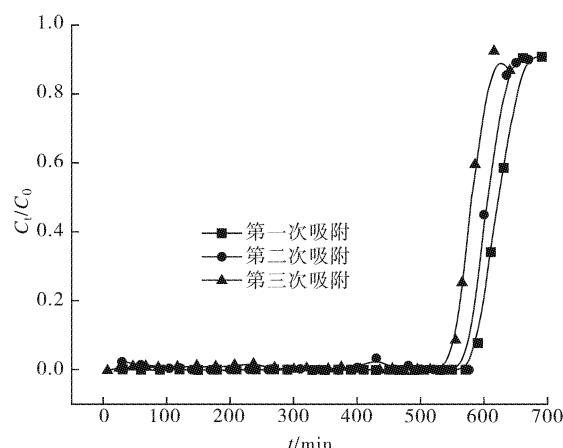


图 5 固定床三次吸附效果比较

Fig. 5 Regeneration of the fixed-bed column for adsorption of Cd^{2+}

亲和力高的离子被较多吸附。 Cu^{2+} 比 Cd^{2+} 具有较强的竞争吸附的优势,已吸附在吸附剂表面的 Cd^{2+} 逐渐被 Cu^{2+} 置换出来重新进入溶液中,就使得流出液中 Cd^{2+} 浓度大于初始溶液中的浓度. 这表明在竞争吸附进程中存在着明显的离子间交换吸附位点的过程.

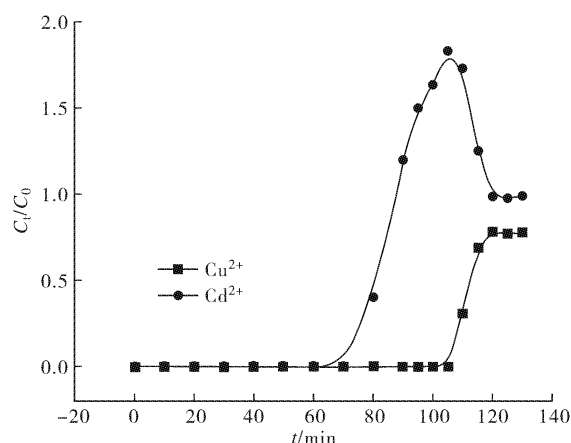


图 6 两组分竞争吸附穿透曲线

Fig. 6 The breakthrough curves for metal sorption from binary system

3 结 语

甘蔗渣经均苯四甲酸酐-修饰后,对镉离子的吸附效果明显增强. 填充粒径、流速、浓度等因素对吸附过程的影响较小,改性甘蔗渣固定床的应用对操作条件要求不高,固定床可在较宽的条件重复利用. 两组分吸附实验表明吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附亲和力高于 Cd^{2+} , Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 存在明显的竞争取代吸附,控制操作时间 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在固定床内可实现选择性的分离. Yoon-Nelson 模型可以很好地对单一体系中吸附过程进行拟合,可以预测吸附时间.

致 谢

本研究工作得到了国家科技部、国家教育部及湖北省科技厅的经费资助,在此表示诚挚的谢意.

参考文献:

- [1] Witek K A, Szafran R G, Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent [J]. Desalination, 2011, 265:126-134.
- [2] Junior O K, Gurgel L V A, De M J C P, et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2006, 98:1291-1297.
- [3] Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions[J]. Bioresource Technology, 2003, 87: 129-132.
- [4] Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Removal of heavy metal from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste [J]. Bioresource Technology, 2001, 76: 63-65.
- [5] Sengil I A, Ozacar M. Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166:1488-1494.
- [6] Du Y, Lian F, Zhu L Y. Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells [J]. Environmental Pollution, 2011, 159:1763-1768.
- [7] Zhai Q, Zhang J, Wang W, et al. Kinetic studies of adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk[J]. Journal of Hazardous Materials, B 2006, 141:163-167.
- [8] Leyva R R, Bernal J L A, Acosta R I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 45:41-49.
- [9] 龙腾, 易筱筠, 党志. 改性花生壳对水中镉的动态吸附研究[J]. 环境科学, 2012, 33(9):3177-3181. LONG Teng, YI Xiao-jun, DANG Zhi. Dynamic adsorption of Cadmium (II) in water on modified peanut shells[J]. Environmental Science, 2012, 33 (9):3177-3181. (in Chinese)
- [10] 邹卫华, 韩润平, 陈宗璋, 等. 锰氧化物/石英砂

(MOCS)对铜和铅离子的动态吸附[J]. 应用化学, 2006, 23(3):299-304.
ZOU Wei-hua, HAN Run-ping, CHEN Zong-zhang, et al. Removing copper and lead cations from

aqueous solution with MOCS fixed bed columns[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2006, 23 (3):299-304. (in Chinese)

Dynamic adsorption of cadmium ions on modified bagasse fixed bed

CHI Ru-an, WANG Li-yan, YU Jun-xia, HE Zheng-yan, XU Zhi-gao, ZHANG Yue-fei

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The pyromellitic dianhydride modified bagasse were successfully used as adsorbents for cadmium ions removal in a fixed bed to investigate the dynamic adsorption behavior. The adsorption capacity of unmodified and modified bagasse was investigated via the peristaltic pump reflux adsorption method. The effect of the initial concentration, filler particle size, flow rate and copper ions on the adsorption of cadmium ions was also investigated. Furthermore, the reuse ability of the fixed bed was studied. Results show that the adsorption capacity of cadmium ions on unmodified bagasse is 53.2 mg/g at the flow rate of 6.25 mL/min and the concentration of 100 mg/L, while that is 121 mg/g on modified bagasse, which demonstrates the preferable cadmium ions removal ability of unmodified bagasse. Particle size, initial mental concentration and flow rates have little effects on the adsorption of cadmium ions, and the fixed bed can be used repeatedly under wide experimental conditions. The modified bagasse has higher affinity toward copper ions than cadmium ions, which can realize selectively separation of the cadmium/copper ions binary system by controlling the operation time.

Key words: fixed bed; adsorption; bagasse; cadmium ion; competitive adsorption

本文编辑:张 瑞