

改性花生壳对水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附研究

林芳芳¹, 易筱筠^{1,2*}, 党志^{1,2}, 郑刘春¹

(1.华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2.工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要:用高锰酸钾对花生壳进行改性,制成改性花生壳吸附材料,并进一步就该吸附剂对水中重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附去除性能进行了考察,结果表明,吸附在 18 h 后基本达到平衡,吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 最佳初始 pH 值分别为 4.5 和 6.5,对 Pb^{2+} 的吸附量最大达到 $104.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对 Cd^{2+} 的吸附量最大达到 $43.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在该吸附剂上的竞争吸附研究结果表明,竞争吸附的干扰使得 Cd^{2+} 的吸附量降低 88.47%, Pb^{2+} 的吸附量降低 20.80%,且 Pb^{2+} 的吸附量为 Cd^{2+} 的 5~6 倍,吸附剂对重金属离子的吸附选择顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

关键词:改性;花生壳;镉;铅;吸附;竞争吸附

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)07-1404-05

Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} from Aqueous Solution by Modified Peanut Shells

LIN Fang-fang¹, YI Xiao-yun^{1,2}, DANG Zhi^{1,2}, ZHENG Liu-chun¹

(1.College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The objective of this study is to seek for a low cost adsorbent material to remove heavy metal ions from aqueous solution. As a high volume agricultural waste, peanut shells were modified with KMnO_4 to produce biomass adsorbent. The adsorption capacity of the modified adsorbents to remove cadmium(II) and plumbum(II) from aqueous solution were investigated in different conditions. Results showed that the optimum initial solution pH values for adsorption were 4.5 for the lead and 6.5 for cadmium, respectively. The adsorption could reach equilibrium in about 18 hours. The maximum adsorption capacity was $104.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for Pb^{2+} and $43.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for Cd^{2+} . In addition, the competitive adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on the modified peanut shells was investigated and the results showed the adsorption capacity of Pb^{2+} or Cd^{2+} was markedly restrained with the coexisting ions in the aqueous solution. Comparing with the sole ion adsorption results, the competitive adsorption had made adsorption capacity of Cd^{2+} and Pb^{2+} fall about 88.47% and 20.80% respectively. In the competitive adsorption test, the adsorption capacity of Pb^{2+} was about 5~6 times of Cd^{2+} , which showed a preference for Pb^{2+} and indicated the adsorption selectivity sequence of the modified peanut shells for these two heavy metals is $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Keywords: modification; peanut shell; cadmium; plumbum; adsorption; competitive adsorption

水体重金属污染随着现代工业的发展日趋严重,而重金属污染在水体中有很强的毒性持续性和不可生物降解性,还可能通过生物富集进入食物链对人体健康造成严重危害^[1]。传统的重金属废水处理方

要有化学沉淀法、电化学法、吸附法和膜分离法等^[2-3],电化学法和膜分离法成本较高,沉淀法成本较低但会产生大量污泥需要再处理,吸附法中常用的吸附剂活性炭的成本和再生费用都比较高。农林废弃物作为生物吸附剂用于吸附水体中的重金属离子时,一方面具有高孔隙率和较大的比表面积,另一方面含有较多的吸附功能团(羟基、羧基、酰胺基、磷酸基等)可以通过离子交换、螯合等方式吸附重金属离子,具有较突出的天然优势^[4],加之具有原料来源广泛、价格低廉和无二次污染等优点,目前已成为重金属污染处理的一个

收稿日期:2011-03-30

基金项目:国家自然科学基金(40730741,41073088);东江流域水污染控制与水生态系统恢复技术与综合示范(2009ZX07211-001)

作者简介:林芳芳(1985—),女,河南新乡人,硕士研究生,主要从事生态修复与水体重金属污染治理的研究。

E-mail:linfanfan438@126.com

* 通讯作者:易筱筠 E-mail:xyyi@scut.edu.cn

研究热点,如果壳、花生壳、蔗渣、玉米芯、秸秆、锯末、树皮、甲壳质等废弃物都已经有过此类研究^[5-11],并开发出多种性能良好的吸附材料,但是其中大多采用的改性试剂或方法成本较高,而且目前的研究范围还主要集中在粉末状的吸附剂^[8]方面,可用于吸附床的较大尺寸吸附材料由于吸附性能不够理想而鲜有成果报道。本研究通过简单经济的改性得到一种性能优良的非粉末状改性花生壳吸附材料,并考察了其吸附去除水中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料:花生壳(购自广东清远),试剂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CdCl_2 、 NaOH 、 HCl 、 KMnO_4 、 CaO 均为分析纯,36%的 HCl 溶液和 68%的 HNO_3 溶液。

实验仪器:PHS-3C 型 pH 计,DHG-9140B 型恒温鼓风干燥箱,多头恒温磁力加热搅拌器,HZC-280 型恒温振荡培养箱,P-E5300 型感应耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),日立 Z-2000 塞曼原子吸收分光光度计(AAS)。

1.2 吸附剂的制备

将花生壳用自来水浸泡 3~4 h 后清洗掉其上粘附的灰尘,再用去离子水清洗 2~3 遍,在 60 °C 的烘箱中烘干至恒重,剪成 1 cm² 左右的小块。将预处理后的花生壳置入 15 g·L⁻¹ 的 KMnO_4 溶液中,花生壳与改性溶液的比例为 10 g·L⁻¹,搅拌反应 24 h,取出后用去离子水冲洗 3~4 次,60 °C 烘干至恒重。

1.3 实验方法

1.3.1 改性花生壳 Mn 残留的检测

将 0.2 g 改性花生壳置于 100 mL 的去离子水中,25 °C 下恒温振荡反应 3 d,以 AAS 检测溶液中残留的 Mn 浓度。

1.3.2 离子溶液的配制

将分析纯的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 分别配制成金属离子浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 的储备液,加入适量稀 HNO_3 后密闭低温保存以备用,配制不同金属离子浓度的溶液时取储备液稀释。

1.3.3 吸附实验

在 150 mL 的锥形瓶中加入 100 mL 适当浓度的离子溶液,以 1%的 NaOH 溶液和 1%的 HCl 溶液调节 pH,加入吸附剂 0.2 g,置入恒温振荡箱中(150 r·min⁻¹,25 °C)反应 18 h,取样后以 ICP 检测溶液中的残留离子浓度。各影响因素的吸附实验改变相应的实

验条件。

1.3.4 竞争吸附实验

以 10、20、50、100、150、200 mg·L⁻¹ 浓度的 Pb^{2+} 分别和同系列浓度的 Cd^{2+} ——组合得到的混合溶液进行吸附实验,吸附剂投加量 2 g·L⁻¹,调节 pH 为 4.5 左右,在 25 °C 下振荡反应 18 h。反应后取样,用 ICP 检测溶液中的残留金属离子浓度。

1.4 分析方法

吸附剂的吸附效果常用吸附率和吸附量来衡量,其计算公式如下:

$$\text{吸附率 } Q(\%) = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\%$$

$$\text{吸附量 } q_t = (c_0 - c_t) V / m$$

其中: q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量,mg·g⁻¹; q_e 为吸附平衡时的离子吸附量,mg·g⁻¹; c_0 为溶液中离子的初始浓度,mg·L⁻¹; c_t 为吸附 t 时刻后溶液中的剩余离子浓度,mg·L⁻¹; V 为离子溶液的体积,L; m 为投加吸附剂的质量,g。

2 结果与分析

2.1 改性花生壳的 Mn 残留

该条件下 Mn 的残留水平为 0.015 mg·g⁻¹。《国家标准地表水环境质量标准》规定地表水中 Mn 的浓度应在 0.1 mg·L⁻¹ 以下,按照该 Mn 残留水平,该吸附剂的用量应小于 6.7 g·L⁻¹,但自然水体的重金属污染浓度往往远小于实验中采用的 100 mg·L⁻¹,因此若在自然水体治理中应用该吸附剂,则投加量也远小于实验中的 2 g·L⁻¹,Mn 残留量极其微小;若在工业中应用时,可增加酸洗或其他处理工艺解决。

2.2 吸附的影响因素

2.2.1 吸附时间对吸附的影响

不同时间条件下的吸附结果如图 1 所示。可以看出,吸附剂对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附在 6 h 之前很快,在 18 h 以后渐趋稳定,确定 18 h 为吸附平衡时间。

2.2.2 吸附剂投加量的影响

不同吸附剂投加量条件下的吸附结果如图 2 和图 3 所示。可以看出,吸附剂投加量的增加有助于吸附率的提高,在投加量达到 4 g·L⁻¹ 后吸附率均一直保持在 98%以上,但吸附量却呈现出渐减的趋势。为达到较好的吸附效果和较高的吸附剂利用率,对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最佳投加量为 2 g·L⁻¹。

2.2.3 溶液初始 pH 对吸附的影响

不同溶液初始 pH 条件下的吸附结果如图 4 所示。可以看出,溶液初始 pH 值对 Pb^{2+} 的吸附影响很

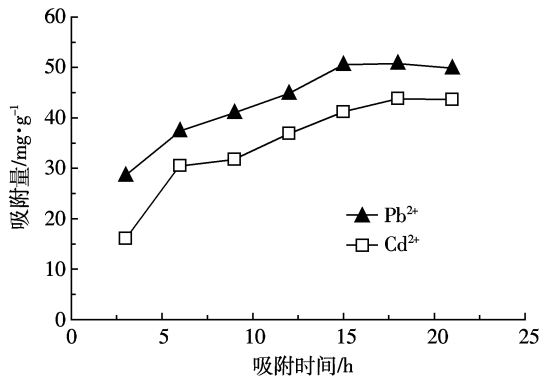
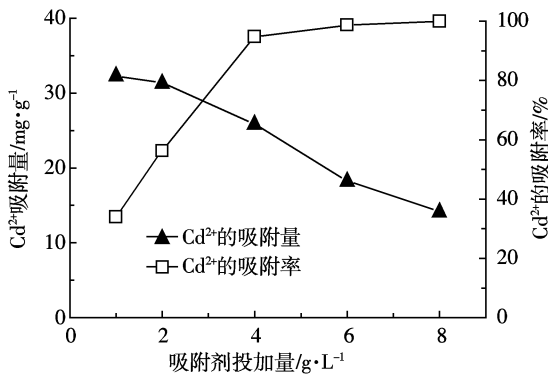
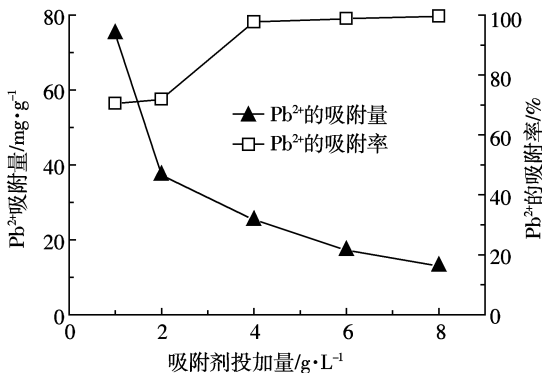


图 1 吸附时间对吸附效果的影响

Figure 1 Effect of time on adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} 图 2 吸附剂投加量对 Cd^{2+} 吸附的影响Figure 2 Effect of biomass weight on adsorption of Cd^{2+} 图 3 吸附剂投加量对 Pb^{2+} 吸附的影响Figure 3 Effect of biomass weight on adsorption of Pb^{2+}

小,最佳反应条件为 $\text{pH}=4.5$ 。杨义等^[12]的研究结果表明,在 pH 为 3~4.5 时未改性花生壳对 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 升高而增大,在 $\text{pH}>4.5$ 时基本没有变化,与本文中改性花生壳不同。而溶液初始 pH 对 Cd^{2+} 的吸附影响较大,随着 pH 从 2.5 到 6.5 渐渐增加, Cd^{2+} 的吸附量也逐渐增大。

吸附剂对重金属的吸附机理主要有表面配位、静电吸附和离子交换吸附。杨义等^[12]认为酸性升高时,花生壳粉末与 Pb^{2+} 的配合能力减弱。推测改性花生壳

吸附 Pb^{2+} 可能以表面配位吸附为主,改性反应使得花生壳对 Pb^{2+} 的吸附能力增强,其配合铅的能力在实验范围内变化不大。李国新等^[13]以轮叶黑藻作为生物质吸附剂进行了对 Cd^{2+} 的吸附实验,并认为 pH 会影响植物材料表面有机基团的状态,当 pH 较低时大量 H^+ 会与植物材料表面的有限结合点位抑制重金属离子的吸附,增加了植物材料表面的静电斥力;而 pH 值升高时会增加植物吸附材料表面的负电荷,促进 Cd^{2+} 的吸附。改性花生壳吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附可能主要以静电吸附为主,随着体系 pH 值的升高,溶液中 H^+ 的平衡浓度减小, Cd^{2+} 更容易取代 H^+ 而被吸附到吸附剂的表面。

2.2.4 初始离子浓度对吸附的影响

不同初始离子浓度条件下的吸附结果如图 5 所示。可以看出,随着 Cd^{2+} 初始浓度的增大,吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附量首先逐渐增加,增加的幅度先快后慢,但当初始浓度大于 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,吸附量反而有所下降;吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量随着 Pb^{2+} 初始浓度的增大基本呈正比增长,浓度高于 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时基本达

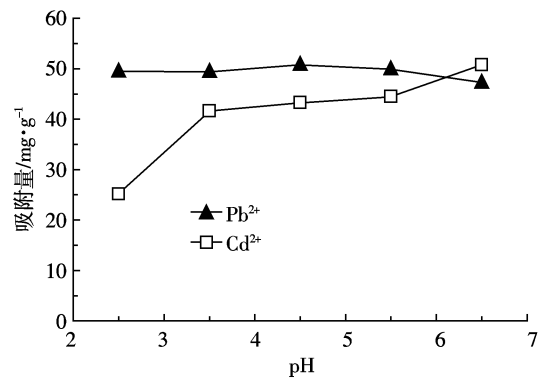
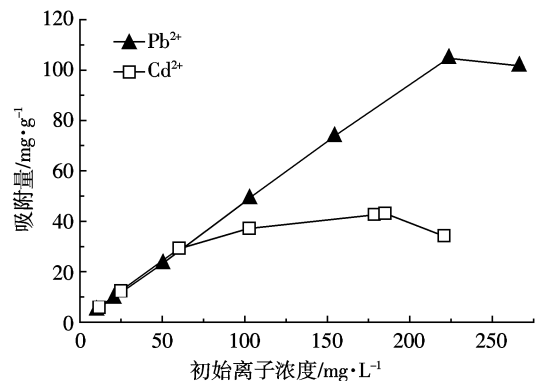
图 4 溶液初始 pH 值对吸附的影响Figure 4 Effect of initial pH values on adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} 

图 5 初始离子浓度对吸附效果的影响

Figure 5 Effect of initial concentration of metal ions on adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+}

到吸附饱和。

由实验结果可以得到,在 25 °C 下该吸附剂对于 Pb^{2+} 的吸附量最大达到 $104.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对 Cd^{2+} 的吸附量最大达到 $43.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

有学者也进行过改性花生壳的研究,李山等^[14]以硝酸改性花生壳颗粒进行了对于 Pb^{2+} 的吸附研究,得到在 25 °C 下对 $97.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液的平衡吸附量为 $11.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。梁莎等^[5]以巯基乙酸改性橘子皮颗粒进行了对 Pb^{2+} 的吸附研究,得到 25 °C 下对于 Pb^{2+} 的饱和吸附量为 $146.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zheng 等^[15]进行了丙烯腈接枝玉米秸秆纤维素吸附剂对于 Cd^{2+} 吸附的研究,得到在 25 °C 下该吸附剂对 Cd^{2+} 的最大饱和吸附量为 $12.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Farajzadeh 等^[16]以麦麸进行了 Pb^{2+} 的吸附性能研究,得到在 pH3~6 时麦麸对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 $62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

与其他学者的研究结果比较,高锰酸钾改性花生壳吸附剂在改性生物材料吸附剂对 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附中,吸附效果均较好,而且其改性方法具有更为简单经济的优势,有利于该吸附剂的推广和应用。

2.3 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的竞争吸附研究

竞争吸附的结果如图 6 和图 7 所示。可以看出,单独吸附时吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量远大于 Cd^{2+} 的吸附量,这说明吸附剂对于 Pb^{2+} 的吸附亲和性比 Cd^{2+} 更强。而将双组分溶液中的吸附效果与单独吸附效果相比较,可看出 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量均有所下降,竞争吸附存在时 Pb^{2+} 的吸附量约为 Cd^{2+} 的 5~6 倍。这说明竞争吸附对两种离子的吸附都存在干扰作用,且 Pb^{2+} 与吸附剂的吸附反应能力比 Cd^{2+} 更强,说明吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附选择性优于 Cd^{2+} 。

随着共存 Pb^{2+} 浓度的升高,改性花生壳对 Cd^{2+} 的

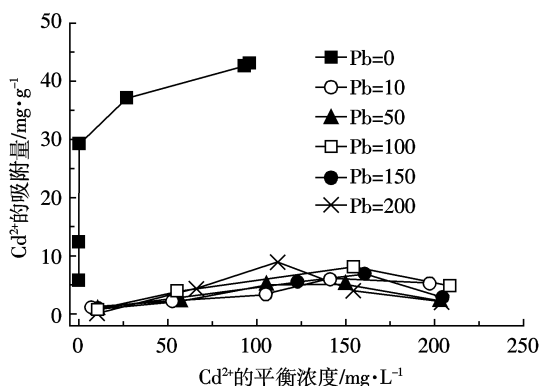


图 6 不同浓度 Pb^{2+} 共存时 Cd^{2+} 的吸附量

Figure 6 Adsorption of Cd^{2+} with no Pb^{2+} and with different concentration of Pb^{2+}

吸附量变化不大,但与无 Pb^{2+} 共存时相比, Cd^{2+} 吸附量降低了很多,可见低浓度的 Pb^{2+} 即能够干扰 Cd^{2+} 的吸附,推测吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附以离子交换吸附为主;而吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附以配位吸附为主, Pb^{2+} 的浓度高低变化时其占据的离子交换吸附位点的量变化不大。随着共存 Cd^{2+} 浓度的升高,改性花生壳对 Pb^{2+} 的吸附量却呈现逐渐增加的趋势,显然其中的机理比较复杂,有可能是低浓度的 Cd^{2+} 通过竞争吸附位点降低了 Pb^{2+} 的吸附,高浓度的 Cd^{2+} 则通过增加离子强度而促进了 Pb^{2+} 的吸附。

2.4 应用分析

将改性花生壳作为吸附剂用来去除重金属离子,既可以变废为宝,又是一种对环境友好、成本低廉和工艺简单的重金属污染治理方法,但是其应用也存在一定的局限性。从实验结果可以看出,该吸附剂对于低浓度的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 均具有较好的吸附效果,在 Cd^{2+} 的浓度小于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 Pb^{2+} 的浓度小于 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附率都在 90 % 以上。在 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的混合溶液中,该吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附率基本都大于 70%,而对于 Cd^{2+} 的吸附率都在 25% 以下,但在低浓度(小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附率最大。可以考虑在工艺上增加吸附剂量或吸附次数,或提高体系的 pH 更接近中性,使对 Cd^{2+} 的吸附处在最佳吸附反应 pH 条件下,也可以增加其他设备或吸附剂来达到预期效果。

3 结论

(1) 本研究筛选出一种高效经济且适用于自然水体重金属污染处理的改性生物质吸附剂,即块状高锰酸钾改性花生壳吸附剂。

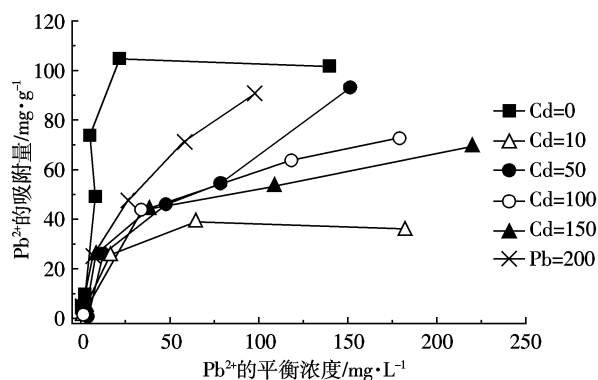


图 7 不同浓度 Cd^{2+} 共存时 Pb^{2+} 的吸附量

Figure 7 Adsorption of Pb^{2+} with different concentration of Cd^{2+}

(2)该改性吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量最大达到 $104.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 对 Cd^{2+} 的吸附量最大达到 $43.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附的适宜反应条件为: 吸附时间 18 h, 吸附剂投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 范围 4.5~6.5。

(3) Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在该改性吸附剂上存在竞争吸附, 竞争吸附存在时 Pb^{2+} 的吸附量约为 Cd^{2+} 的 5~6 倍, 且吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附选择性优于 Cd^{2+} 。

参考文献:

- [1] 李琳, 杨旭. 重金属废水处理技术及其发展方向[J]. 农业与技术, 2010, 30(2): 61-63.
LI Lin, YANG Xu. Heavy metal wastewater treatment technology and development direction[J]. *Agriculture and Technology*, 2010, 30(2): 61-63.
- [2] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(6): 17-21.
ZOU Zhao-hua, HE Su-fang, HAN Cai-yun, et al. Heavy metal wastewater treatment research progress[J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(6): 17-21.
- [3] 李阳, 杨高英, 雷兆武. 重金属废水处理与资源化利用现状[J]. 电力环境保护, 2009, 4: 50-51.
LI Yang, YANG Gao-ying, LEI Zhao-wu. Present status of treatment and utilization of heavy metal wastewater[J]. *Electric Power Environmental Protection*, 2009, 4: 50-51.
- [4] 王家强. 生物吸附法去除重金属的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.
WANG Jia-qiang. The study of heavy metal removal by biosorption[D]. Changsha: Hunan University, 2010.
- [5] 梁帅, 颜冬云, 徐绍辉. 重金属废水的生物治理技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 108-114.
LIANG Shuai, YAN Dong-yun, XU Shao-hui. Review on microbiological and botanical treatment technology for heavy metal wastewater[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 32(11): 108-114.
- [6] 梁莎, 冯宁川, 郭学益. 生物吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 3: 13-17.
LIANG Sha, FENG Ning-chuan, GUO Xue-yi. Research progress of biosorption method processing heavy metal wastewater[J]. *Water Treatment Technology*, 2009, 3: 13-17.
- [7] 崔杏雨, 陈树伟, 范彬彬, 等. 农林废弃物在去除废水重金属中的环境友好利用[J]. 安全与环境学报, 2008, 6: 43-46.
CUI Xing-yu, CHEN Shu-wei, FAN Bing-bing, et al. The environmental friendly using of agricultural and forestry waste in removing heavy metal of wastewater[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 6: 43-46.
- [8] Audrius Marugka, Jolanta Liesiene, Arunas Serys. Regulation of cellulose-based adsorbent granule morphology[J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 746: 147-160.
- [9] Wan Ngah W S, Hanafiah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3935-3948.
- [10] Palma G, Freer J, Baeza J. Removal of metal ions by modified Pinus radiata bark and tannins from water solutions[J]. *Water Research*, 2003, 37: 4974-4980.
- [11] Vaughan T, Chung W, Marshall WE. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs[J]. *Bioresource*, 2001, 78: 133-139.
- [12] 杨义, 宋晓梅, 蒋敏. 花生壳对 Pb^{2+} 的吸附特性研究[J]. 工业用水与废水, 2009, 4: 74-77.
YANG Yi, SONG Xiao-mei, JIANG Min. Adsorption characteristic of peanut hulls for Pb^{2+} [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2009, 4: 74-77.
- [13] 李国新, 李庆召, 薛培英, 等. 黑藻吸附 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的拓展 Langmuir 模型研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 145-151.
LI Guo-xin, LI Qing-zhao, XUE Pei-ying, et al. Extended Langmuir models for Cd^{2+} and Cu^{2+} biosorption by *Hydrilla verticillata*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1): 145-151.
- [14] 李山, 赵虹霞. 硝酸改性花生壳对 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(3): 36-38.
LI Shan, ZHAO Hong-xia. The study of adsorption Pb^{2+} by Nitric acid modified peanut shells[J]. *Chemistry and Bioengineering*, 2007, 24(3): 36-38.
- [15] Zheng L C, Dang Z, Yi X Y, et al. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solution using modified corn stalk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3): 650-656.
- [16] Farajzadeh M H, Monji A B. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38: 197-207.