# 改性小麦壳对水溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附研究

梁东旭,罗春燕,周鑫,陈红春,程雨薇,邓仕槐\*

(四川农业大学环境学院,四川省农村环境工程技术中心,成都 611130)

摘 要:利用氢氧化钠和高锰酸钾对农业废弃物小麦壳进行联合改性,研究小麦壳改性前后对废水中重金属 Cd<sup>2+</sup>的吸附性能和吸 附剂用量、初始 pH、温度、接触反应时间、共存离子等因素对吸附的影响。结果表明:NaOH-KMnO4 联合改性小麦壳平衡吸附量比原 始小麦壳增大了 9.30 倍,理论最大吸附量可达 26.74 mg·g<sup>-1</sup>;在室温下,当投加浓度为 2.0 g·L<sup>-1</sup>,溶液 pH 值在 5.0~8.0 之间时,吸附 效果最优,但溶液中有 Na<sup>+</sup>或 Ca<sup>2+</sup>存在时不利于吸附反应进行;吸附量随温度的升高而增大,吸附在 1 h 内可达到动态平衡,该过程 符合准二级动力学方程,且 Langmuir 等温吸附模型能更好地拟合改性小麦壳材料对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附。研究表明,小麦壳改性后 表面结构发生了明显变化,吸附性能显著提升,改性小麦壳对废水中的 Cd<sup>2+</sup>具有明显的去除效果,为农业废弃物"变废为宝"提供了 一条新途径。

关键词:小麦壳;高锰酸钾;改性;吸附;镉;影响因素

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)12-2364-08 doi:10.11654/jaes.2015.12.016

#### Adsorption of Cd<sup>2+</sup> from Aqueous Solution by Modified Wheat Chaff

LIANG Dong-xu, LUO Chun-yan, ZHOU Xin, CHEN Hong-chun, CHENG Yu-wei, DENG Shi-huai"

(Sichuan Key Laboratory of Agricultural Environmental Engineering, College of Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

**Abstract**: As an agricultural waste, wheat chaff was modified with NaOH and KMnO<sub>4</sub> solution, and used for removing Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution. Cadmium adsorption and its influencing factors, including rate, pH, temperature, time and coexisting ions, were investigated. The surface characteristics of wheat chaff was obviously modified by NaOH and KMnO<sub>4</sub>, thus promoting adsorption. The adsorption capacity of the modified wheat chaff increased by 9.30 times, as compared with original wheat chaff. The maximum adsorption capacity was up to 26.74 mg·g<sup>-1</sup>. The optimized adsorption conditions were 2.0 g·L<sup>-1</sup> wheat chaff, pH 5.0~8.0, and temperature 25 °C. However, the presence of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> exhibited a negative effect on Cd<sup>2+</sup> adsorption. In addition, adsorption capacity increased along with increases in temperature. The adsorption equilibrium achieved within 60 min. The kinetics of adsorption was well described by the second–order kinetic adsorption model, while Langmuir model better fit the adsorption isotherms. The present results indicate that modification of wheat chaff with NaOH and KMnO<sub>4</sub> not only produces an excellent agent for Cd<sup>2+</sup> removal, but also offers a new way for recycling agricultural residues.

Keywords: wheat chaff; KMnO4; modification; adsorption; cadmium; influencing factors

重金属在水体中具有较强的可持续毒性,不能被 生物降解,可通过食物链进入生物体内进行累积,因 而重金属污染倍受关注<sup>[1]</sup>。镉作为人体非必需元素,是 毒性最强的重金属元素之一<sup>[2-3]</sup>,镉污染的主要来源是 工业废水,如采矿、电镀、合金制造、电池生产等<sup>[4-6]</sup>。传 统的重金属废水处理方法主要包括离子交换法、膜过 滤法、化学沉淀法、电化学法等<sup>[7-8]</sup>,但这些方法存在处 理成本高、效率低或容易造成二次污染等缺点<sup>[9]</sup>。吸附 法虽然是一种优质高效的处理方法,但活性炭等传统 吸附剂的成本和再生费用都比较昂贵。因此,开发优 质的吸附剂成为近年来研究的热点。

农业废弃物作为生物吸附剂,对低浓度重金属溶 液处理效果稳定,具有选择性强、成本低廉、吸附容量 大等优点,目前用于重金属废水处理的农业废弃物主 要有稻壳<sup>[10-11]</sup>、板栗壳<sup>[12]</sup>、绿豆壳<sup>[13]</sup>、花生壳<sup>[6,14-15]</sup>、核桃 壳<sup>[16]</sup>、玉米秸秆<sup>[4,17]</sup>、小麦秸秆<sup>[18-19]</sup>等。Singh 等利用麦壳

收稿日期:2015-06-07

基金项目:四川省青年创新团队项目(2014TD0019);教育部长江学者 和创新团队发展计划(IRT13083);四川省科技支撑计划 (2011NZ0061)

作者简介:梁东旭(1989—),男,四川德阳人,硕士研究生,主要研究废 弃物资源化利用。E-mail:liangdx1989@163.com

<sup>\*</sup> 通信作者: 邓仕槐 E-mail: shdeng8888@163.com

去除水溶液中的 Cr(  $\Pi$ ),并研究了接触反应时间、吸 附剂用量、pH、温度等因素对吸附的影响,实验结果 表明,在 pH 值为 2.0,温度为 40 ℃,Cr(  $\Pi$ )浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 时,最大吸附量可达 310.58 mg·g<sup>-1[20]</sup>。 Wang 等研究了稻壳、麦壳和核桃壳对溶液中 Cu(  $\Pi$ ) 的吸附,结果显示在 20 ℃时,这几种农业废弃物对 Cu(  $\Pi$ )的吸附量分别为 10.41、6.85、3.52 mg·g<sup>-1[21]</sup>。

Ye 等<sup>[22]</sup>、林芳芳等<sup>[23]</sup>、苏鹃等<sup>[24]</sup>研究表明,单独使 用 NaOH 或 KMnO<sub>4</sub> 对农业废弃物进行改性,均能够 有效提高其吸附性能,但同时利用 NaOH 和 KMnO<sub>4</sub> 对农业废弃物进行联合改性的研究还鲜见报道。小麦 壳盛产于我国华北地区,富含木质素、纤维素和半纤 维素,具有多孔结构,表面带有羟基、羧基等官能团, 对重金属具有较好的吸附能力<sup>[25]</sup>,但目前在大多数地 区都被焚烧处置,不仅不能实现资源化利用,还会造 成严重的大气环境污染。为了实现小麦壳的资源化再 利用,并达到有效去除废水中重金属的目的,本研究 通过采用 NaOH 和 KMnO<sub>4</sub> 联合改性的方法,获得了 吸附性能优良的改性小麦壳生物吸附剂,并考察了其 对废水中 Cd<sup>2+</sup>的吸附性能,以期为小麦壳"变废为宝" 提供一条新途径。

# 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与试剂

小麦壳取自成都温江某农场,去除含有的少量秸 秆后,用自来水浸泡2h,将表面粘附的灰尘等清洗干 净,依次用蒸馏水和去离子水反复冲洗,并在60℃下 恒温烘干至恒重,粉碎过筛,保留40~60目(300~450 µm)样品。试剂包括Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、KMnO<sub>4</sub>、NaOH、 HNO<sub>3</sub>、NaCl和CaCl<sub>2</sub>等,均为分析纯,产自成都市科 龙化工试剂厂。

# 1.2 改性材料的制备与表征

先使用浓度为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液对小麦 壳进行改性,按照固液比 1:10(g·mL<sup>-1</sup>)处理小麦壳, 摇匀后室温浸泡 24 h,真空抽滤并用去离子水多次冲 洗至接近中性,在 60 ℃烘干至恒重;取 NaOH 处理后 的小麦壳样品,用质量浓度为 2%的 KMnO₄溶液(直 接称取粉末状 KMnO₄溶解于去离子水中),按固液比 1:10(g·mL<sup>-1</sup>)室温浸泡 4 h,真空抽滤并用去离子水反 复冲洗,在 60 ℃下烘干至恒重,得到 NaOH-KMnO₄ 联合改性小麦壳。将 0.5 gNaOH-KMnO₄联合改性小 麦壳置于 50 mL 去离子水中,25 ℃恒温振荡 24 h,过 滤取出后,用原子吸收分光光度计(FAAS-M6)检测 分析溶液中残留的 Mn 浓度;使用扫描电镜对小麦壳 改性前后的形貌进行表征。

#### 1.3 实验方法

采用 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 配制成 1000 mg·L<sup>-1</sup> 的储备 液,实验所用不同浓度的 Cd<sup>2+</sup>溶液根据需要取储备液 逐级稀释,并使用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 调节 pH。在进行单因素吸附实验时,分别称取 0.5 g 原始小麦壳和 0.1 g NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小 麦壳于 150 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 的Cd<sup>2+</sup>溶液,置于恒温振荡箱中(设定转速为 130 r·min<sup>-1</sup>,温度为 25 ℃)反应 4 h,取样后按倍数稀 释并用 FAAS-M6 检测溶液中的镉残留浓度,计算吸 附量。所有实验均做 3 组重复和 1 组空白对照,不同 影响因素的吸附实验参数设置见表 1。

表 1	吸附实验不同	影响因素	的参数设置
1 2 1	双的大型小叶	小彩門凶杀	出受双风目

Table 1	Parameter values for different influencing factors in
	adsorption experiments

1	1
影响因素 Influencing factor	参数设计 Parameter value
接触反应时间 Contact time/min	5,10,20,40,60,90,120,180,240
吸附剂用量 Adsorbent rate/g	0.01 \0.05 \0.1 \0.2 \0.3 \0.4 \0.8 \1.0 \2.0
初始 pH Initial pH	2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0
Cd <sup>2+</sup> 溶液初始浓度	50,75,100,150,200
Initial Cd <sup>2+</sup> concentration/mg·L <sup>-1</sup>	1
离子强度 Ion intensity/mol·L <sup>-1</sup>	0.01 \0.05 \0.1 \1
反应温度 Temperature/K	298.15、313.15、328.15

#### 1.4 数据统计分析

分别运用 Excel 和 Origin8.5 软件进行数据处理 分析和图形绘制。

1.4.1 吸附动力学模型

在静态吸附实验中,通常用准一级动力学模型和 准二级动力学模型模拟吸附动力学实验数据<sup>261</sup>。准一 级动力学模型的方程为:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t \tag{1}$$

式中: $Q_t$ 是吸附剂在t时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $Q_e$ 是吸 附剂的平衡吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;t是吸附时间,min;k是准 一级动力学常数。

准二级动力学模型的方程为:

$$\frac{t}{Q_i} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{2}$$

式中: $Q_t$ 是吸附剂在t时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $Q_e$ 是吸附剂的平衡吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;t是吸附时间,min; $k_2$ 是 准二级动力学常数。

## 1.4.2 吸附等温线

采用 Langmuir 模型方程和 Freundlich 模型方程

2366

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \tag{3}$$

式中: $C_e$  是平衡时的浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $Q_e$  是吸附剂的平衡 吸附量, mg·g<sup>-1</sup>; b 是 Langmuir 常数;  $Q_m$  是饱和吸附 量, mg·g<sup>-1</sup>。

$$\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{4}$$

式中: $C_e$ 是平衡时的浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $Q_e$ 是吸附剂的平衡 吸附量, mg·g<sup>-1</sup>; k是 Freundlich 常数; 1/n为吸附指数。

# 2 结果与讨论

# 2.1 小麦壳的电镜扫描(SEM)及改性机理

图 1 中,(a)和(b)分别为改性前后小麦壳壁表面 (50 000 倍)的扫描电镜图,(c)与(d)分别为改性前后 小麦壳横截面(1000 倍)的扫描电镜图。从图中可以 明显看出,改性前后小麦壳材料的表面结构形貌发生 了较大变化:改性前的原始小麦壳壁表面结构紧密有 序,平整光滑,横截面为纤维素、半纤维素和木质素等 共同组成的板块化结构,溶液中的 Cd<sup>2+</sup>很难与小麦壳 内部吸附点位充分接触;改性后的小麦壳呈现凹凸褶 皱并出现许多小孔隙,横截面表现为较大的孔洞结 构。这是因为 NaOH 处理过程中部分木质素被去除, 使表面结构变得疏松,而具有强氧化性的高锰酸钾会 对小麦壳的表面产生强烈的腐蚀作用,使光滑的小麦 壳壁表面变得粗糙,且能降低木质纤维素的聚合度、 氧化表面基团等,进一步增加有效接触面积、暴露吸



Figure 1 SEM images of wheat chaff before(left) and after(right) modification(wall surface ×50 000 and intersecting surface ×1000)

#### 农业环境科学学报 第 34 卷第 12 期

附点位和活化可用基团<sup>[24]</sup>。由此可见,改性有利于小麦 壳与溶液中 Cd<sup>2+</sup>接触并产生有效吸附,从而增大小麦 壳对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量,提高其对重金属的去除效率。

### 2.2 影响吸附的因素

## 2.2.1 吸附剂用量对吸附的影响

吸附剂用量会对吸附剂的吸附容量产生影响,从 图 2 可以看出,随着小麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改 性小麦壳投加量增大,溶液中 Cd2+的去除率也不断升 高,但单位质量吸附剂的吸附量却在不断减小。当溶 液中的吸附质总量一定,吸附剂用量增大到一定程度 后,没有足量的 Cd<sup>2+</sup>与吸附剂表面众多的活性基团结 合,从而产生许多空余的吸附点位,吸附剂不能被有 效利用,此时虽然溶液中 Cd2+的去除率增高,但单位 质量吸附剂的吸附量反而由于吸附点位的空置而减 小。处理 50 mL 浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cd<sup>2+</sup>溶液,当原始 小麦壳投加量为 2.0 g 时, 去除率为 82.52%; 而 NaOH-KMnO4联合改性小麦壳的投加量仅为 0.2g 时,去除率已达到100%。从去除率和单位吸附量两方 面综合考虑,原始小麦壳处理 50 mL 浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 的含镉废水需投加原始小麦壳 2.0g 才能使镉的去除 率达到 80%以上,其投加浓度为 40.0 g·L<sup>-1</sup>;而 NaOH-KMnO4联合改性小麦壳投加量仅需 0.1g,即 投加浓度 2.0 g·L<sup>-1</sup>,充分说明改性后的小麦壳吸附效 果明显优于原始小麦壳。





#### 2.2.2 溶液初始 pH 对吸附的影响

溶液 pH 是影响吸附效果的重要参数,溶液初始 pH 值既影响吸附剂表面的性质,又决定镉在溶液中 的存在形态,溶液初始 pH 过低或过高,都不利于吸 附剂对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附,本研究综合考虑将 Cd<sup>2+</sup>溶 液的初始 pH 值范围设定在 2.0~8.0 之间<sup>[13,27-28]</sup>。图 3



图 3 初始 pH 对吸附的影响

Figure 3 Effect of initial pH on  $Cd^{2+}$  adsorption by wheat chaff with and without modification

表明,当溶液 pH 值为 2.0 时,原始小麦壳和 NaOH-KMnO4 联合改性小麦壳的吸附量分别为 0.04、0.09 mg·g<sup>-1</sup>;当 pH 增加到 4.0 时,吸附量分别迅速增大到 1.86、18.31 mg·g<sup>-1</sup>; 当初始 pH 继续增大为 5.0 时,吸 附量均有较小增长;此后 pH 在 5.0~8.0 之间变化时, 吸附量变化较小。小麦壳是由大量的纤维素、半纤维 素和木质素构成,表面含有大量的羟基、羧基等官能 团,可与溶液中的 Cd<sup>2+</sup>产生氢键配位或离子交换实现 有效吸附<sup>[29]</sup>。当 pH 值较低时,溶液中 H<sup>+</sup>浓度较大,与 Cd<sup>2+</sup>形成有效竞争,使得小麦壳表面活性基团被质子 化,且官能团质子化使得吸附剂表面带上正电荷,与 同样带正电的 Cd<sup>2+</sup>不易有效接触,吸附变得困难;而 当溶液中 pH 值增大,H\*浓度相对减小,小麦壳表面 活性基团实现去质子化,暴露出更多的活性点位能与 Cd2+有效结合,从而表现出较好的吸附性能[28,30-31]。综 上所述,结合实际应用考虑,Cd<sup>2+</sup>溶液初始 pH 值范围 应控制在 5.0~8.0 之间。

2.2.3 等温吸附研究

原始小麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小麦壳在 不同 Cd<sup>2+</sup>初始浓度溶液中对 Cd<sup>2+</sup>的吸附结果如图 4 所示。当 Cd<sup>2+</sup>溶液初始浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup>时,原始小 麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小麦壳的吸附量分别 达到 2.89、26.03 mg·g<sup>-1</sup>。改性前后的小麦壳吸附剂对 溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附量均随着 Cd<sup>2+</sup>溶液初始浓度的增 大而逐渐增加,增加的速度先快后慢。这是因为当溶





液中投加的小麦壳或 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小麦壳 质量一定时,能够用于有效吸附的吸附剂表面即有效 吸附点位的数量有限,随着溶液中 Cd<sup>2+</sup>浓度增大,有 限的吸附剂活性点位被溶液中大量的 Cd<sup>2+</sup>包围,更多 的吸附点位得以充分利用,增大了单位质量吸附剂的 吸附量<sup>[32]</sup>。

表 2 及图 5 中相关拟合参数表明,Langmuir 模型 和 Freundlich 模型均能较好地描述改性前后小麦壳 材料的等温吸附特征,拟合度均在 0.93 以上,说明改 性前后的小麦壳材料对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附均属于单 层吸附和多层吸附同时发生。Langmuir 模型方程的拟 合( $R^2$ 分别达 0.994 0 和 0.998 3)优于 Freundlich 模 型方程,说明小麦壳材料对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附以单 层吸附为主。根据 Langmuir 方程拟合结果测算,实 验条件下原始小麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小 麦壳对 Cd<sup>2+</sup>的理论饱和吸附量( $Q_m$ )分别为 3.18、 26.74 mg·g<sup>-1</sup>。

#### 2.2.4 温度对吸附的影响

如图 6 所示,当温度由 298.15 K 升高到 313.15 K 和 328.15 K 时, 原始小麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小麦壳的吸附量分别为 2.06、2.10、2.23、20.19、 20.52、21.78 mg·g<sup>-1</sup>。结果表明,随着温度的升高,两种吸附材料对溶液中镉的吸附量均增大,说明温度升高有利于小麦壳材料吸附反应的进行<sup>[33]</sup>。Farooq 等<sup>[18]</sup>对小麦秆进行改性并用于吸附处理含镉废水,发现当温

表 2 不同小麦壳吸附材料的吸附等温线拟合 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

Table 2	Parameters for	Lanomuir and	Freundlich	models for Cd <sup>2+</sup>	adsorption on whe	at chaff with and	without modification
1  and  2	1 arameters for	Langmun anu	ricununun	mouchs for Gu	ausorption on whea	a chan with and	without mounication

III. 附刘光阳 A J	Langmuir	模型 Langm	uir model	Freundlich 模型 Freundlich model		
吸附剂关剂 Adsorbent	$Q_m/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$b/{ m mg}^{-1}$	$R^2$	k	n	$R^2$
原始小麦壳 Original wheat chaff	3.18	0.048 9	0.994 0	1.072 0	5.249 3	0.982 2
NaOH-KMnO4 联合改性小麦壳 NaOH-KMnO4 modified wheat chaff	26.74	0.211 4	0.998 3	17.611 6	12.936 6	0.933 0



Figure 5 Langmuir(upper) and Freundlich(below) isotherms of Cd<sup>2+</sup> adsorption on wheat chaff with and without modification

度由 303 K 上升为 323 K 时,改性前后的小麦秆吸附 量分别由 0.915 8、和 3.55 mg·g<sup>-1</sup> 上升为 0.931 8、4.2 mg·g<sup>-1</sup>;Bulut 等<sup>[34]</sup>利用麦壳吸附溶液中的 Pb<sup>2+</sup>,在 20 ℃、40 ℃和 60 ℃时最大吸附量分别为 69.0、80.7、87.0 mg·g<sup>-1</sup>。有研究认为<sup>[33,35]</sup>,由于吸附剂与吸附质之间的 化学交互作用,导致在高温下产生了新的吸附点位, 或者高温加速了重金属离子通过内扩散进入到吸附 剂微孔内的传质速率,从而表现出吸附能力随温度的 升高而增强。实验表明改性小麦壳材料在室温条件下 就可以对溶液中的 Cd<sup>2+</sup>产生较好的吸附效果,并且温 度升高后吸附量的增加值相对于吸附总量变化较小, 在实际应用中常温条件下即可。

## 2.2.5 吸附动力学研究

研究<sup>130</sup>认为生物质材料吸附重金属一般分为两 个阶段:第一阶段是快速吸附,通常在几十分钟内即 可达到最终吸附量的 70%左右,但是对于一些纤维素 类的吸附剂来说,则需要更长时间;第二阶段为慢速 吸附,常常需要几个小时或者更长时间才能达到最终 的饱和吸附量。由图 7 可见,在吸附初始阶段,原始小 麦壳和 NaOH-KMnO4 联合改性小麦壳材料的吸附量



农业环境科学学报

第34卷第12期

#### 图 6 温度对吸附的影响

Figure 6 Effect of temperature on Cd<sup>2+</sup> adsorption on wheat chaff with and without modification



Figure 7 Effect of contact time on Cd<sup>2+</sup> adsorption on wheat chaff with and without modification

均急剧增加,在10min时已达到平衡吸附量的70%以上,可能是由吸附剂与吸附质之间的范德华力造成的,此过程是快速物理吸附占主导;而在吸附10min后,由于吸附剂表面的活性点位大部分被占据,吸附量上升变得缓慢,特别是在吸附40min以后,吸附量增加很慢,此过程主要是以表面吸附为主的化学吸附过程占主导<sup>[29]</sup>。实验结果表明原始小麦壳和改性小麦壳吸附溶液中的Cd<sup>2+</sup>均能够在60min内达到吸附平衡,而对溶液中Cd<sup>2+</sup>的平衡吸附量分别为2.08、21.43

mg·g<sup>-1</sup>,此时改性小麦壳对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附量比原 始小麦壳增大了 9.30 倍,说明 NaOH-KMnO4 联合改 性对小麦壳的吸附性能有较大提升,改性效果较好。

从表 3 和图 8 可以看出, 原始小麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小麦壳对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附均符合 准二级动力学模型方程。由准一级动力学方程拟合得 到的原始小麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小麦壳的 平衡吸附量(*Q*<sub>e,cal</sub>)分别为 0.08、1.40 mg·g<sup>-1</sup>, 与实验 值(*Q*<sub>e,cap</sub>)2.08、21.43 mg·g<sup>-1</sup> 相差甚远; 而准二级动力 学模型拟合得到原始小麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改 性小麦壳的平衡吸附量(*Q*<sub>e,cal</sub>)分别为 2.09、21.60 mg·g<sup>-1</sup>,非常接近实验值, 拟合度 *R*<sup>2</sup> 也接近达到 1, 说 明原始小麦壳和 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性小麦壳的吸 附速率与溶液中 Cd<sup>2+</sup>浓度的二次方成正比。

#### 2.2.6 共存离子对吸附的影响

图 9 表示当溶液中存在不同浓度的 Na<sup>+</sup>或 Ca<sup>2+</sup> 时,原始小麦壳和 NaOH-KMnO4 联合改性小麦壳材 料的吸附效果。实验结果表明,当溶液中均不含 Na<sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup>时,两种小麦壳材料的吸附量分别达 2.08、 21.01 mg·g<sup>-1</sup>; 当溶液中含有 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sup>+</sup>时,吸 附量分别降低为 0.41、10.73 mg·g-1; 而当溶液中含有 0.1 mol·L<sup>-1</sup>的 Ca<sup>2+</sup>时,其吸附量分别降低至 0.08、2.84 mg·g-1。由图9可见,在Cd2+初始浓度一定时,原始小 麦壳和 NaOH-KMnO4 联合改性小麦壳材料对 Cd<sup>2+</sup>的 吸附量均随着溶液中 Na<sup>+</sup>或 Ca<sup>2+</sup>浓度的增大而不断减 小,且相同浓度下 Ca<sup>2+</sup>存在对吸附的影响大于 Na<sup>+</sup>。这 一实验结果与李玉飞等57的结果相似,可能主要是由 于溶液中的 Na<sup>+</sup>或Ca<sup>2+</sup>与 Cd<sup>2+</sup>竞争吸附点位,在一定程 度上抑制了吸附反应的进行;另一方面,当 Na<sup>+</sup>或 Ca<sup>2+</sup> 存在于溶液中时,溶液的离子强度增大,使得溶液中 Cd<sup>2+</sup>的活度系数减小,Cd<sup>2+</sup>的有效吸附浓度降低,Ca<sup>2+</sup> 对吸附效果的不利影响大于Na<sup>+</sup>。这进一步说明吸附 过程溶液中的 Cd<sup>2+</sup>与吸附材料中表面点位结合的 Na<sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup>存在离子交换。

# 2.3 改性小麦壳中的 Mn 残留及应用分析

使用 NaOH-KMnO4 改性小麦壳去除废水中的重



图 8 改性前(上)后(下)小麦壳材料准一级和准二级吸附动力学 Figure 8 Pseudo-first-order and pseudo-second-order sorption kinetics of Cd<sup>2+</sup> adsorption on wheat chaff before(upper) and after (below) modification

金属离子,是一种环境友好、操作便捷且经济高效的资源化再利用技术,具有较广的应用前景。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定集中式生活饮用水地表水源中 Mn 的浓度应该在 0.1 mg·L<sup>-1</sup>以下,而 NaOH-KMnO4 联合改性后小麦壳材料由测定结果分析得到 Mn 的残留为 0.018 mg·g<sup>-1</sup>,按照 Mn 的残留水平,该吸附剂投加浓度应该小于 5.6 g·L<sup>-1</sup>。在实验过程中,镉的初始浓度设置为 50 mg·L<sup>-1</sup>,改性小麦壳所采用的最大投加浓度为 4.0 g·L<sup>-1</sup>时,去除率已达到100%,当投加浓度仅采用 2.0 g·L<sup>-1</sup>就已经取得较好的吸附效果。在实际应用中,一般废水中镉的浓度相对较小,其投加浓度应保持在4.0 g·L<sup>-1</sup>以下,即可以确保处理后废水中 Mn 含量达标<sup>[23]</sup>。若废水含镉浓度较高,

表 3 不同小麦壳吸附材料准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合模型参数

Table 3	Parameters for seudo–first-	-order and pseudo-secon	d-order models for Cd	<sup>2+</sup> adsorption on	wheat chaff with and	without modification
---------	-----------------------------	-------------------------	-----------------------	-----------------------------	----------------------	----------------------

吸附剂类别 Adsorbent	$Q_{ m e,exp}/ m mg\cdot g^{-1}$	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic model		
		$Q_{ m e, call}/ m mg  \cdot  g^{-l}$	$k_1/{ m min}^{-1}$	$R^2$	$Q_{ m e, cal2}/ m mg \cdot g^{-1}$	$k_2$ /g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup>	$R^2$
原始小麦壳 Original wheat chaff	2.08	0.08	0.005 9	0.413 8	2.09	0.645 9	1
NaOH–KMnO₄联合改性小麦壳 NaOH–KMnO₄ modified wheat chaff	21.43	1.40	0.010 1	0.564 1	21.60	0.028 2	0.999 9

2369

### 农业环境科学学报 第 34 卷第 12 期



在确保处理后 Mn 达标排放的前提下,可适当增大吸 附剂投加浓度或增加吸附处理次数,以达到预期处理 效果;还可以通过添加设置酸洗、超声波振荡洗涤等 其他预处理工艺,减小 Mn 在改性材料制备过程的残 留量。

### 3 结论

(1)小麦壳改性后对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附性能显著 提升,平衡吸附量达到 21.43 mg·g<sup>-1</sup>,比改性前增大了 9.30 倍,说明 NaOH-KMnO<sub>4</sub> 联合改性的小麦壳是一 种适用于重金属污染处理的改性生物质吸附剂。

(2)改性小麦壳对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附受多种因素 影响,吸附的适宜条件为:接触反应时间 1 h,pH 范围 5.0~8.0,吸附剂投加浓度 2.0 g·L<sup>-1</sup>。温度降低或溶液 中存在 Na<sup>+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>均会对吸附效果产生不利影响。改 性小麦壳对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附符合准二级动力学模 型,且等温吸附 Langmuir 模型方程拟合优于Freundlich 模型方程,说明改性小麦壳对 Cd<sup>2+</sup>的吸附以 单层吸附为主,其最大吸附量达 26.74 mg·g<sup>-1</sup>。

(3)小麦壳材料本身廉价易得,研究表明 NaOH-KMnO4 联合改性小麦壳对重金属离子 Cd<sup>2+</sup>吸附能力 强,且联合改性方法简单,操作便捷,经济高效,所得 改性生物质吸附剂性能优越,具有广阔的应用前景, 为农业废弃物"变废为宝"提供了新途径。

#### 参考文献:

- Hu J L, He X W, Wang C R, et al. Cadmium adsorption characteristic of alkali modified sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 25–30.
- [2] 崔玉静, 赵中秋, 刘文菊, 等. 镉在土壤-植物-人体系统中迁移累积 及其影响因子[J]. 生态学报, 2003, 23(10):2133-2143.
  - CUI Yu-jing, ZHAO Zhong-qiu, LIU Wen-ju, et al. Transfer of cadmium through soil-plant-human continuum and its affecting factors[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(10):2133-2143.
- [3] Farooq U, Kozinski J A, Khan M A, et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: A review of the recent literature[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5043–5053.
- [4] Zheng L, Dang Z, Zhu C, et al. Removal of cadmium( II ) from aqueous solution by corn stalk graft copolymers[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15):5820–5826.
- [5] 戴世明, 吕锡武. 镉污染的水处理技术进展[J]. 安全与环境工程, 2006, 13(3):63-65, 71.

DAI Shi-ming, LÜ Xi-wu. Advances on cadmium pollution water treatment technology[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2006, 13 (3):63-65, 71.

[6] 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]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2012, 33(9):3177–3181.

[7] 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,2010,1(6):17-21.

ZOU Zhao-hua, HE Su-fang, HAN Cai-yun, et al. Progress of heavy metals liquid waste progressing technique[J]. *Water Treatment Technol-*ogy, 2010, 1(6):17–21.

- [8] Lesmana S O, Febriana N, Soetaredjo F E, et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 44(1):19–41.
- [9] Sobhanardakani S, Parvizimosaed H, Olyaie E. Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste-rice husk[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2013, 20(8):5265–5271.
- [10] EI-Shafey EI. Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147 (1/2):546-555.
- [11] Luo X, Deng Z, Lin X, et al. Fixed-bed column study for Cu<sup>2+</sup> removal from solution using expanding rice husk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1/2/3):182–189.
- [12] 王国惠. 板栗壳对重金属 Cr( \I )吸附性能的研究[J]. 环境工程学 报, 2009, 3(5):791-794.

WANG Guo-hui. Study on adsorptive performance of heavy metal chromium(VI) by chestnut shell[J]. *Chinese Journal of Environmental* 

#### 2015 年 12 月 梁东旭,等:改性小麦壳对水溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附研究

Engineering, 2009, 3(5):791-794.

- [13] Saeed A, Muhammad I, Höll W H. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd<sup>2+</sup> removal from aqueous solution by mungbean husk[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3):1467–1475.
- [14] Zhu C S, Wang L P, Chen W B. Removal of Cu( II ) from aqueous solution by agricultural by -product : Peanut hull[J]. Journal of Haz ardous Materials, 2009, 168(2/3):739-746.
- [15] Witek-Krowiak A, Szafran RG, Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent [J]. *Desalination*, 2011, 265(1/2/3):126–134.
- [16] Ding D H, Zhao Y X, Yang S J, et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue Walnut shell; Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies[J]. Water Research, 2013, 47(7):2563-2571.
- [17] Zheng L, Dang Z, Yi X, et al. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd( II ) from aqueous solution using modified corn stalk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3):650–656.
- [18] Farooq U, Khan M A, Athar M, et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat(*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium( II ) ions from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2):400–410.
- [19] Wang X S, Lu Z P, Miao H H, et al. Kinetics of Pb( II ) adsorption on black carbon derived from wheat residue [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 166(3):986–993.
- [20] Singh K K, Hasan S H, Talat M, et al. Removal of Cr( VI ) from aqueous solutions using wheat bran[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1/2/3):113-121.
- [21] Wang X S, Li Z Z, Sun C. A comparative study of removal of Cu(II) from aqueous solutions by locally low-cost materials: Marine macroalgae and agricultural by-products[J]. *Desalination*, 2009, 235 (1/2/ 3):146-159.
- [22] Ye H, Zhu Q, Du D. Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk[J]. *Bioresource Technolo*gy, 2010, 101(14):5175-5179.
- [23] 林芳芳, 易筱筠, 党 志, 等. 改性花生壳对水中 Cd<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>的吸附 研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7):1404–1408. LIN Fang-fang, YI Xiao-yun, DANG Zhi, et al. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution by modified peanut shells[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(7):1404–1408.
- [24] 苏 鹃, 伍 钧, 杨 刚, 等. 改性白果壳对水溶液中重金属镉的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6):1218-1225.
  SU Juan, WU Jun, YANG Gang, et al. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> from solution by modified ginkgo shell powder[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(6):1218-1225.
- [25] Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157(2/3):277–296.
- [26] 李 山. 改性花生壳对水中重金属离子和染料的吸附特性研究[D].

西安:西北大学,2009.

LI Shan. Study on the adsorption properties of heavy metal ions and dye in water by modified peanut shell[D]. Xi'an:Northwest University, 2009.

- [27] Ang T N, Ngoh G C, Chua A S. Comparative study of various pretreatment reagents on rice husk and structural changes assessment of the optimized pretreated rice husk[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135: 116–119.
- [28] Yang D, Jing D B, Gong H L, et al. Biosorption of aquatic cadmium( II ) by unmodified rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114:20– 25.
- [29] 陈 钰, 龚正君, 杨顺生, 等. 改性玉米秸秆吸附 Cu<sup>2s</sup>的动力学和热力学[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2):523-529.
  CHEN Yu, GONG Zheng-jun, YANG Shun-sheng, et al. Kinetics and thermodynamics for Cu<sup>2s</sup> adsorption by modified corn straw[J]. Chinese Journal of environmental engineering, 2013, 7(2):523-529.
- [30] Kumar U, Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97 (1):104–109.
- [31] Li Q Z, Chai L Y, Qin W Q. Cadmium( II ) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and possible mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197:173–180.
- [32] 李荣华,张院民,张增强,等.农业废弃物核桃壳粉对 Cr(N)的吸附特征研究[J].农业环境科学学报,2009,28(8):1693-1700.
  LI Rong-hua, ZHANG Yuan-min, ZHANG Zeng-qiang, et al. The characteristics of Cr(N) adsorbed by walnuts shell powder[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(8):1693-1700.
- [33] 许彩霞, 戴友芝, 吴爱明. 米糠和麦麸对水中 Cr(VI)的吸附研究[J].
   水处理技术, 2007, 33(9):53-56.
   XU Cai-xia, DAI You-zhi, WU Ai-ming. Biosorption study of Cr(VI)

from aqueous solutions by rice bran and wheat bran[J]. *Water Treatment Technology*, 2007, 33(9):53–56.

- [34] Bulut Y, Baysal Z. Removal of Pb( II ) from wastewater using wheat bran[J]. Journal of Environmental Management, 2006, 78(2):107– 113.
- [35] Wang X S, Li Z Z, TAO S R. Removal of chromium( VI from aqueous solution using walnut hull[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(2):721–729.
- [36] 马 静. 天然植物材料作为吸附剂处理低浓度重金属废水的研究
  [D]. 长沙:湖南大学, 2007.
  MA Jing. Research on low concentration of heavy metal wastewater treatment by natural plant materials as adsorbent[D]. Changsha: Hunan University, 2007.
- [37] 李玉飞, 高聪丽, 豆婵婵, 等. 麦壳对水溶液中铜离子的动态吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(2):103-109.
  LI Yu-fei, GAO Cong-li, DOU Chan-chan, et al. Adsorption of copper (Ⅱ) from aqueous solution by wheat shell in a fixed-bed column[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2011, 27(2):103-109.