

改性白果壳对水溶液中重金属镉的吸附研究

苏 鹃, 伍 钧*, 杨 刚, 王章鸿

(四川农业大学资源环境学院, 成都 611130)

摘要:为实现农林废弃物的资源化利用和开辟廉价、高效的重金属吸附剂,利用 1%KMnO₄ 溶液对白果壳进行化学改性,制备成 KMnO₄ 改性白果壳(命名为 WSK),用于水溶液中 Cd²⁺的吸附,研究温度、pH、反应时间、初始 Cd²⁺浓度 4 个因素对 WSK 吸附 Cd²⁺的影响,并通过模型拟合、电镜扫描(SEM)和红外光谱(FTIR)分析,对吸附机理进行了初步探讨。结果表明,WSK 是一种理想的 Cd²⁺吸附剂,其吸附性能受温度、pH、反应时间、Cd²⁺初始浓度的影响。吸附量与体系温度呈正相关,温度越高吸附量越大;随 pH 的增加吸附量先升高后降低,pH 为 5.5 时,吸附效果最佳;在 60 min 后基本达到吸附平衡;随着 Cd²⁺初始浓度的升高,WSK 对水中 Cd²⁺的吸附量逐渐增加,当 Cd²⁺浓度为 300 mg·L⁻¹时,去除率为 94.49%,基本达到吸附饱和。WSK 对水中 Cd²⁺的吸附符合 Freundlich 模型,决定系数 R² 为 0.94,最大吸附量为 119.76 mg·g⁻¹;吸附过程符合二级动力学吸附模型,R² 为 0.999 5。SEM 照片显示 WSK 表面呈多孔结构,增加了 WSK 的比表面积、孔容及表面吸附位点,这有助于提高其吸附性能。红外光谱图分析表明,WSK 主要靠-OH、-COO⁻、-NH⁻、C=O、-P=O、-CH⁻等离子活性官能基团与 Cd²⁺配位结合,其中-COO⁻起重要作用。

关键词:白果壳;改性;镉;动力学模型;等温吸附模型;扫描电镜图像;红外光谱

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)06-1218-08 doi:10.11654/jaes.2014.06.024

Adsorption of Cd²⁺ from Solution by Modified Ginkgo Shell Powder

SU Juan, WU Jun*, YANG Gang, WANG Zhang-hong

(College of Resource and Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: Utilizing agricultural or forestry wastes to remove heavy metals in water has recently received much attention. In this work, ginkgo shells were ground and modified with 1%KMnO₄ solution to make a adsorbing material named WSK. The effects of temperature, pH, time and original Cd²⁺ concentrations on Cd²⁺ adsorption by WSK were investigated. Cadmium adsorption mechanisms were also discussed based on the adsorption model, SEM and FTIR data. The adsorption capacity of Cd by WSK enhanced as the temperature increased. Cadmium adsorption was increased at lower solution pH but reduced at higher pH, with adsorption peak occurred at pH5.5. The Cd²⁺ adsorption by WSK reached equilibrium in 60 mins. Increasing original Cd²⁺ concentrations enhanced Cd²⁺ adsorption, but decreased Cd²⁺ removal percentages. Adsorption of Cd²⁺ was fit to the Freundlich model with R² of 0.94, and the largest adsorption was 119.76 mg·g⁻¹. The adsorption kinetics was described by the second-order kinetic adsorption model with R² of 0.9995. SEM indicated that WSK surface was porous, which might increase Cd²⁺ adsorption on WSK. IR-spectrum showed that Cd²⁺ was adsorbed to WSK via coordination of functional groups such as -OH, -COO⁻, -NH⁻, C=O, -P=O and -CH⁻, with -COO⁻ playing an important role.

Keywords: ginkgo shells; chemical modification; Cd²⁺; kinetic model; isothermal adsorption model; SEM; FT-IR

近年来,农林废弃生物质作为生物吸附剂在重金属废水处理方面的应用备受关注,一方面废弃生物质成本低廉、资源广泛,另一方面废弃生物质官能团丰富、孔隙度高,吸附高效^[1-2]。常用的农林废弃生物质主

要有木材^[3]、秸秆^[4]、果壳^[5-6]等。但是农林废弃生物质对重金属的吸附能力因材料和重金属种类而异,例如,改性花生壳对 Pb²⁺和 Cd²⁺的最大吸附量分别为 104.75、43.11 mg·g⁻¹^[6],而改性柚子皮对 Pb²⁺和 Cd²⁺的最大吸附量分别为 209.80、85.84 mg·g⁻¹。因此,研究不同废弃生物质对水溶液中重金属的吸附性能,实现废水治理有的放矢及废物资源的优化利用具有重要意义。

白果壳作为白果生产过程中的主要副产物,大多

收稿日期:2014-01-28

基金项目:四川省环保厅重点项目(2011HB011)

作者简介:苏 鹃(1987—),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制。E-mail:sujuan870105@163.com

*通信作者:伍 钧 E-mail:wuj1962@163.com

被丢弃或焚烧^[7],随着白果产量的逐年增加,白果壳的废弃问题将日趋严重,如何对其进行合理的处置及资源化利用成了急需解决的问题。本研究以白果壳为原料,将其经 KMnO_4 化学改性后用于吸附去除水溶液中的 Cd^{2+} ,并从温度、pH、 Cd^{2+} 初始浓度和反应时间4个方面考察 WSK 对 Cd^{2+} 的吸附特性,以期对白果壳去除废水 Cd^{2+} 提供技术支撑,为白果壳在其他重金属污染方面的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器设备

1.1.1 材料

白果壳取自于四川省雅安市某农贸市场。

1.1.2 试剂

实验所用试剂 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 、 HNO_3 等,除特殊说明外均为成都市科龙化工试剂厂提供的分析纯试剂。 Cd^{2+} 标准溶液采用 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ GSB 04-1721-2004 国家标准样品配制。

1.1.3 仪器

CP224S 电子分析天平(Sartorius);PHS-3C pH计(上海精科);SHA-C 往复式水浴恒温振荡器(正基仪器有限公司);FAAS-M6 原子吸收分光光度计(美国热电);DT5-5 低速离心机(北京时代北利离心机有限公司);FW-100 高速万能粉碎机(北京中兴伟业仪器有限公司);JSM-6380 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社);Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruke 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 改性材料的制备

将白果壳洗净、烘干、粉碎过筛,得到粒径为 0~2 mm 的白果壳粉末,密封待用。通过预实验发现白果壳对 Cd^{2+} 有一定的吸附能力,但最大吸附量小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,为提高其吸附性能,特采用以下方法对其进行改性。

将白果壳粉末与质量浓度为 1% KMnO_4 溶液按固液比 1:100(m/V)混合均匀,前 12 h 每搅拌混匀一次后静置 2 h,后 12 h 静置,共改性反应 24 h,随后真空抽滤,用去离子水洗至中性,于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干过筛即得 2 mm 粒径的 KMnO_4 改性白果壳(WSK),密封备用。

1.2.2 静态吸附实验

WSK 对 Cd^{2+} 的去除率和吸附量计算公式^[8]:

$$W = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{M} \quad (2)$$

式中:W 为去除率,%; C_0 为初始 Cd^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;C 为 Cd^{2+} 平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;q 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;V 为反应溶液体积,mL;M 为 WSK 投加量,g。

1.2.2.1 体系温度的影响

称取 0.2 g WSK 于 18 个 150 mL 的三角瓶(下面所有实验都用 150 mL 的三角瓶)中,分别吸取 100 mL 初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液于三角瓶中,pH 为 6.0,振荡器水浴温度分别设置为 25、35、45、55、65、75 $^\circ\text{C}$,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率振荡 6 h 后过滤,测定残留 Cd^{2+} 浓度,计算吸附量与去除率。同时做 3 组重复和 1 组空白实验。

1.2.2.2 溶液 pH 的影响

用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HNO_3 将初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液的 pH 分别调为 3.0、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5,分别吸取 50 mL 于装有 0.2 g WSK 的三角瓶中,设置水浴温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,以速率 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 6 h 后过滤,测定溶液 Cd^{2+} 浓度,计算吸附量与去除率。同时做 3 组重复和 1 组空白实验。

1.2.3 吸附动力学实验

称取 0.2 g WSK 于三角瓶中并移取 50 mL 初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液,溶液 pH 为 6.0,设置水浴温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,以速率 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡,分别在 2、5、10、15、20、30、60、120、240、360、480、720、1440 min 后,取 1.5 mL 样品离心,取上清液测定残留 Cd^{2+} 浓度,计算吸附量与去除率。同时做 3 组重复和 1 组空白实验。

用准一级吸附动力学方程、准二级动力学方程和粒子扩散模型对实验结果进行拟合。

准一级动力学方程表达式为^[9]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

其线性表达式为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg(q_e) - K_1 t \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} 。以 $\lg(q_e - q_t)$ 对 t 作图,所得直线的斜率和截距可求得 K_1 和 q_e 。

准二级动力学方程表达式为^[10]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

其线性表达式为:

$$\frac{t}{q_i} = \frac{1}{(q_e)^2 K_2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_2 为二级吸附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; t 为反应时间点, min 。以 t/q_t 对 t 作图, 从所得直线的斜率和截距可求得二级吸附速率常数 K_2 和平衡吸附量 q_e 。

粒子扩散模型将 WSK 在 t 时刻对 Cd^{2+} 的吸附量 (q_t) 与 t 的算术平方根 ($t^{0.5}$) 进行拟合^[11-12]。

1.2.4 等温吸附实验

称取 0.2 g WSK 于三角瓶中, 分别吸取 50 mL 初始浓度 100、150、200、300、500、800、1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液于三角瓶中, pH 为 6.0, 设置水浴温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 以速率 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 6 h 后, 过滤, 测定残留 Cd^{2+} 浓度, 计算吸附量与去除率。同时做 3 组重复和 1 组空白实验。

不同 Cd^{2+} 初始浓度吸附试验用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型进行拟合分析。

Langmuir 等温吸附方程式为^[13]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

其线性表达式为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (8)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时 Cd^{2+} 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_m 为饱和吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为与吸附能有关的常数。以实验数据 $1/q_e$ 对 $1/C_e$ 作图, 通过斜率和截距求出 q_m 和 K_F 。

Freundlich 等温吸附方程式为^[14]:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (9)$$

其线性表达式为:

$$\lg(q_e) = \lg(K_F) + \frac{1}{n} \lg(C_e) \quad (10)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_F 、 n 为在一定温度下对于给定体系为常数, 与吸附剂的物理性质和温度有关。

1.3 数据处理和分析

用 Excel 和 Origin 8.5 软件处理数据和作图分析。

2 结果与讨论

2.1 温度对 WSK 吸附 Cd^{2+} 的影响

从图 1 可知, 随着温度的升高, WSK 对 Cd^{2+} 的吸附量逐渐增加, 吸附量由 25 $^{\circ}\text{C}$ 的 25.47 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 75 $^{\circ}\text{C}$ 的 38.76 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 相应的去除率也由 26% 上升到 75%。由此表明温度升高能够极大地促进 WSK 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附, 这与宋应华等^[15]、张再利等^[16]的研究

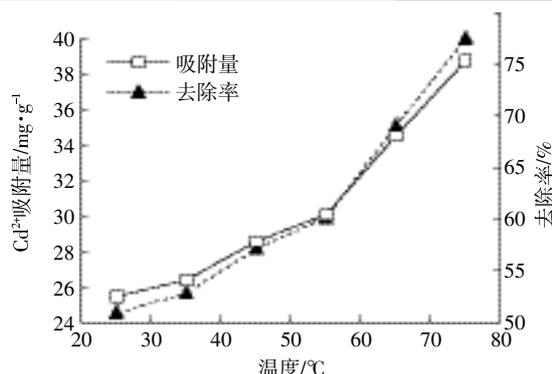


图 1 温度对 WSK 吸附 Cd^{2+} 的影响

Figure 1 Effects of temperatures on adsorption of Cd^{2+} on WSK

结果一致。Murat Kilic 等^[17]研究了热解生物炭去除水中重金属, 认为温度升高会增加生物炭活性表面吸附位点数量, 从而增加重金属离子与炭表面的接触, 使得随温度升高生物炭对水中重金属的吸附量增加。

2.2 pH 对 WSK 吸附 Cd^{2+} 的影响

由图 2 可知, WSK 对 Cd^{2+} 的吸附量和去除率均随着 pH 的增加而先增后减。当 $3.0 \leq \text{pH} \leq 5.5$ 时, WSK 对 Cd^{2+} 的吸附量随着 pH 的增加, 从 21.89 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 24.79 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 当 $5.5 \leq \text{pH} \leq 6.5$ 时, WSK 对 Cd^{2+} 的吸附量随着 pH 的增加迅速降低到 23.41 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当 pH 在 4.5~6.0 之间时, 吸附量波动范围较小, 去除率都在 95% 以上, 为 WSK 吸附 Cd^{2+} 的适宜 pH 范围, 尤其是 pH=5.5 时, 吸附量达到最大 24.79 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 相应去除率为 99.98%。由上可知, WSK 对 Cd^{2+} 的吸附过程受溶液 pH 的影响很大, 这是因为当溶液 pH 较低时, 溶液中 H^{+} 较高, H^{+} 会同 Cd^{2+} 竞争 WSK 上的吸附位点, WSK 的官能基团越容易被质子化, 如 $-\text{NH}_2$ 形成 $-\text{NH}_3^{+}$ 越多, 将与 Cd^{2+} 形成静电斥力, 从而降低 Cd^{2+} 的去除率; 当溶液 pH 增大时, 胺基的质子化作用减弱, 官能基团活性增强, 有助于吸附位点与镉离子整合; 当溶液

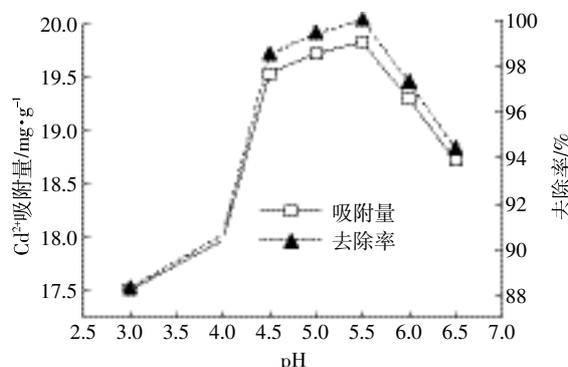


图 2 pH 对 WSK 吸附 Cd^{2+} 的影响

Figure 2 Effect of pH on adsorption of Cd^{2+} on WSK

pH 过大时,OH⁻浓度增加,溶液中生成 Cd²⁺的氢氧化物或水合氢氧化物,阻塞吸附材料的微孔孔径,不利于更多镉离子进入孔隙内发生内部表层吸附,而且也使官能基团活性降低,不利于与镉离子螯合吸附固定。当 pH 适宜时,Cd²⁺能快速有效地与 WSK 官能基团发生离子交换、螯合、静电吸附等吸附反应,去除效果最佳。

2.3 WSK 对 Cd²⁺的等温吸附

由图 3 可知,WSK 对 Cd²⁺的吸附量随溶液 Cd²⁺初始浓度的增加而增加,而去除率不断降低,当 Cd²⁺初始浓度从 100 mg·L⁻¹ 增加到 1000 mg·L⁻¹, 吸附量随之从 26.82 mg·g⁻¹ 增加到 170.08 mg·g⁻¹, 去除率则从 99.56%降低到 68.03%。Mata 等^[18]研究表明,Cd²⁺初始浓度的增加,导致固相与液相的浓度梯度增大,吸附驱动力增加,Cd²⁺与 WSK 上吸附位点的接触机会增加,从而吸附量不断增加,但是当溶液浓度增加到一定程度,WSK 吸附位点达到饱和后,吸附量随初始浓度的增加而变小。

分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型对 WSK 吸附不同初始浓度 Cd²⁺的实验结果进行线性拟合。

由图 4 和表 1 可知,WSK 对 Cd²⁺的吸附过程, Freundlich 模型较 Langmuir 模型的拟合度更高(R² 为 0.94),最大拟合吸附量可达 119.76 mg·g⁻¹,与改性花生壳^[6]、改性玉米秸秆^[10]等改性农业废弃物相比,其对 Cd²⁺的吸附性能有很明显的优势。结合 Yao 等^[19]报道分析,材料对重金属离子 Cd²⁺的吸附既有单分子表层吸附又存在非匀相的多层吸附,且多层非匀相吸附起主要作用。

2.4 WSK 对 Cd²⁺吸附的动力学模型拟合

从图 5 可知,WSK 对 Cd²⁺的吸附量随反应时间的增加而逐渐增加,起始 30 min 吸附速率很快,对

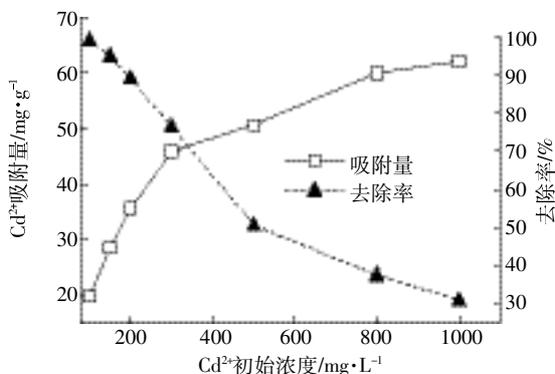


图 3 Cd²⁺初始浓度对 WSK 吸附 Cd²⁺的影响

Figure 3 Effects of initial Cd²⁺ concentrations on adsorption of Cd²⁺ on WSK

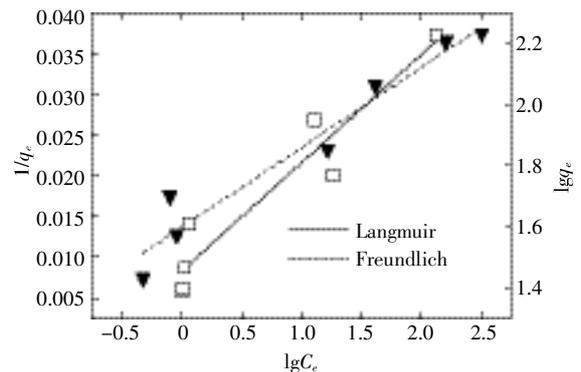


图 4 WSK 对 Cd²⁺吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温曲线

Figure 4 Langmuir and Freundlich isotherms for Cd²⁺ adsorption on WSK

表 1 WSK 对 Cd²⁺等温吸附的模型拟合参数

Table 1 Parameters of Langmuir and Freundlich models for adsorption of Cd²⁺ by WSK

T/298K	Langmuir			Freundlich		
	q _m	K _L	R ²	K _f	n	R ²
WSK	119.76	1.01	0.89	4.85	3.82	0.94

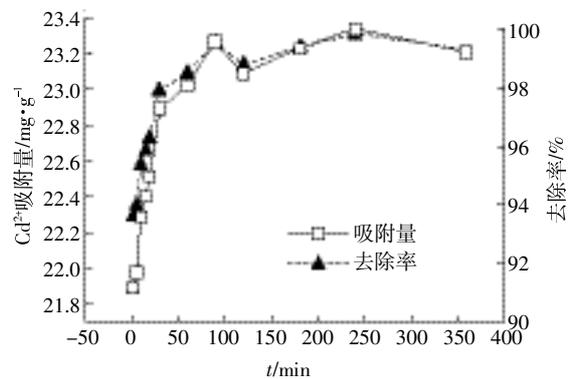


图 5 反应时间对 WSK 吸附 Cd²⁺的影响

Figure 5 Effects of time on Cd²⁺ adsorption on WSK

Cd²⁺的吸附量占平衡最大吸附量的 98%,随后逐渐变缓,在 60 min 时基本达到吸附平衡。这是因为在吸附初期,由于 WSK 表面暴露的吸附位点多,Cd²⁺快速与 WSK 表面活性基团结合,同时在浓度差的驱动力下镉离子溶液通过孔道流入 WSK 内发生多层非匀相的内部表层吸附,随反应时间的延长,Cd²⁺浓度差变小,固液相阻力增大,反应速率慢慢降低,吸附位点逐步饱和,从而达到吸附平衡^[10]。因此,WSK 对 Cd²⁺的吸附过程属于快速吸附。

分别用 Lagergren 一级和准二级动力学速率方程拟合 WSK 吸附 Cd²⁺随时间变化的关系。

由图 6 和表 2 可知,WSK 对 Cd²⁺的吸附过程更

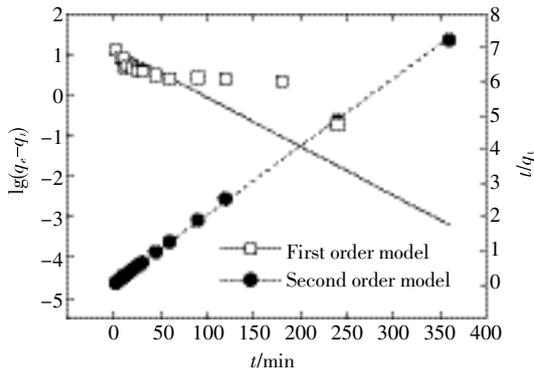


图6 WSK对Cd²⁺吸附的一级、二级动力学模型拟合
Figure 6 First order and second order kinetic models for Cd²⁺ adsorption on WSK

表2 WSK对Cd²⁺吸附的动力学模型拟合参数
Table 2 Parameters of kinetic models for adsorption of Cd²⁺ on WSK

C ₀ 100/mg·L ⁻¹	一级动力学模型		二级动力学模型			q _{e,exp} /mg·g ⁻¹	
	q ₀ /mg·g ⁻¹	K ₁	R ²	q ₀ /mg·g ⁻¹	K ₂		R ²
WSK	26.51	1.70	0.77	26.66	0.36	0.999 5	26.82

注:q_{e,exp}=26.82 mg·g⁻¹为实验值。

符合二级动力学模型(R²为0.999 5),相应的理论平衡吸附量为26.66 mg·g⁻¹与实验真实值26.82 mg·g⁻¹很接近,且二者相对误差为0.600 2%。这表明,二级动力学模型能够很好地模拟WSK对Cd²⁺的吸附过程,同时也表明该吸附过程主要受化学作用的控制,因为二级动力学模型的假定前提是吸附速率受化学吸附控制^[20-21]。

2.5 WSK的电镜扫描(SEM)

图7中a、b和c、d分别为天然白果壳(W S)和改性白果壳(WSK)在400和1000倍数下的扫描电镜

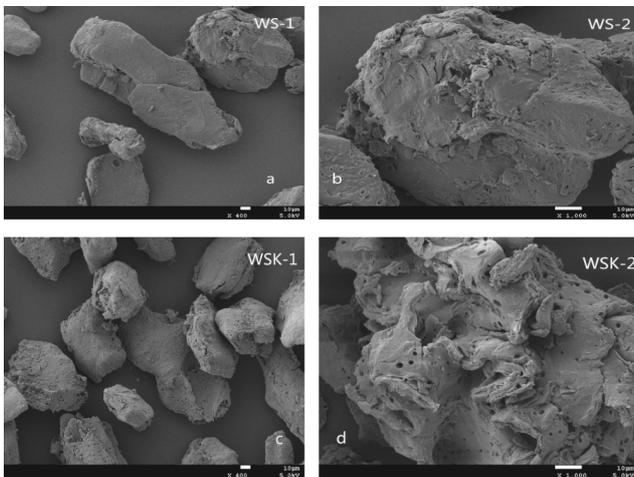


图7 WS和WSK的电镜扫描照片

Figure 7 SEM photographs of ginkgo shells(W S) and WSK

图。可以看出,WS表面整体光滑平整、规则,表面有小孔,边角部分呈不规则片状;WSK表面结构比较疏松,出现连续凹凸不平、不规则、多层次片状的结构,且呈现的表面小孔数量较WS明显增多。由此表明,改性能够很好地改变WS光滑平整的原有结构,最终得到表面更疏松、更粗糙、更不规则的多孔目标材料(WSK)。实验和预实验表明,材料在改性前后对Cd²⁺的吸附能力存在很大差异,改性材料(WSK)对Cd²⁺的吸附能力远远优于未改性材料(WS)。吴宁梅等^[22]、彭丹等^[23]、汪灿等^[24]研究表明,表面结构越粗糙、越不规则、孔数越多,孔容越大,比表面积越大,暴露的吸附位点越多,金属离子越能与更多的活性基团结合、交换吸附(交换吸附平衡常数与表面覆盖度相关),从而提高重金属离子的去除效率。实验证明WSK是一种多孔结构的高分子吸附材料。

2.6 粒子扩散模型拟合及分析

将WSK在t时刻对Cd²⁺的吸附量(q_t)与t的算术平方根(t^{0.5})作图,并进行分段拟合,得到两条不同斜率的拟合直线(a)和(b)(图8)。其中(a)表示Cd²⁺从溶液中质量转移到WSK表层的过程,(b)表示Cd²⁺粒子扩散到WSK内部的过程。从线性拟合的结果看出,(a)的斜率(0.24)比(b)的斜率(0.04)陡峭,说明Cd²⁺向WSK表层质量的快速转移主要发生在反应的初始阶段,随后吸附过程变得平缓,最终达到平衡,这说明在Cd²⁺质量转移到WSK表层过后,随后的反应主要由Cd²⁺粒子扩散主导^[11-12]。这与本文研究反应时间t对WSK吸附Cd²⁺影响的结果一致,即在反应开始的前30 min,反应进行得比较迅速,随后吸附过程进行缓慢,在进行60 min左右趋于稳定。通过扫描电镜图7可知,WSK表面存在许多孔隙结构,为粒子扩散过程提供了条件。因此,整个吸附过程可以表述为当WSK表面的活性吸附位点被部分Cd²⁺迅速占据后,

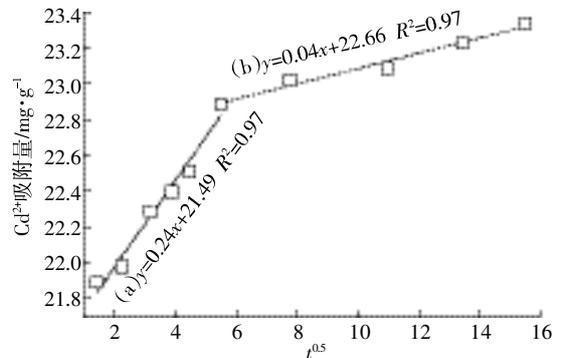


图8 WSK吸附Cd²⁺的粒子扩散拟合

Figure 8 Intraparticle diffusion for Cd²⁺ adsorption on WSK

其余的 Cd^{2+} 则会缓慢地扩散到 WSK 孔隙内部, 最终达到吸附平衡。

2.7 WSK 的红外光谱分析(FTIR)

图 9 为 WS 和 WSK 的红外光谱图, 图谱中的振动波峰所指代的官能团及文献来源如表 3 所示。

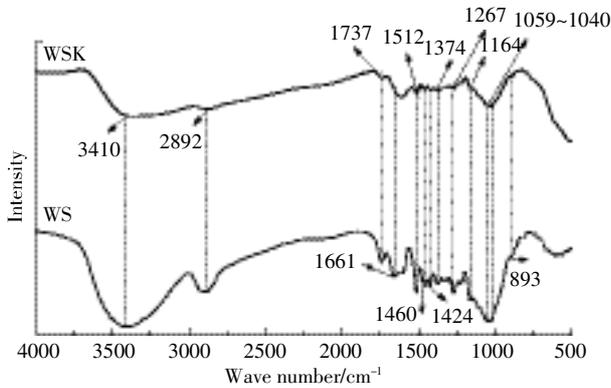


图 9 WS 和 WSK 的红外光谱图

Figure 9 Infrared spectrogram of ginkgo shells(WS) and WSK

表 3 红外波数和对应的相关官能团

Table 3 FTIR absorption bands and corresponding functional groups

波段(cm^{-1})	官能团	文献来源
3410	$-\text{OH}, -\text{NH}_2$	[25]
2892	$\text{C}-\text{H}$ (伸缩)	[26]
1737	$\text{C}=\text{O}$ (伸缩)	[26]
1661	$\text{COO}^-, \text{C}=\text{O}$	[26], [27]
1512	$\text{N}-\text{H}$ (弯曲)	[26]
1460	$\text{C}-\text{H}$ (弯曲)	[26], [28]
1424	酰胺基中的 $\text{N}-\text{H}$ (伸缩)	[28], [29]
1374	$-\text{OH}$ (面内振动)	[26]
1267	创木基(G单元)	[28]
1164	$\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{O}(\text{H})$	[26], [30]
1059	$\text{C}-\text{N}-\text{C}$, 醇类	[27]
910~1150	$\text{P}=\text{O}, \text{P}-\text{OH}$	[31]
893	$-\text{P}=\text{O}, \text{C}-\text{H}$	[10]

结合图 9 和表 3 可知, WS 红外光谱图在 $3700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收峰比 WSK 相同波数的吸收峰更宽、振幅更大, 表明在这个波数范围内 WS 和 WSK 都存在醇、酚类中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰与酰胺中 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰相互重叠的情况^[32], WSK 的吸收峰明显变窄, 振幅变小, 说明改性将部分 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 转变成其他物质了^[33]; WS 谱图在 $2910\sim 2890\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动, 而 WSK 在此处的吸收峰不明显, 可能 $\text{C}-\text{H}$ 被高锰酸钾转换成了其

他含氧官能团如 COO^- ^[33]; 在 $1737\sim 893\text{ cm}^{-1}$ 区间, 光谱图中 WS 和 WSK 的吸收峰所指代的官能团种类相同, 但是 WSK 较 WS 的吸收峰振动幅度都不同程度地变小, 说明此波段间 WSK 对应的部分官能团数量减少, 推测部分官能团被氧化转变成了其他物质^[33]。观察光谱图 1661 cm^{-1} 处可发现 WSK 的吸收峰振动幅度较 WS 变得大而宽, 伍钧等^[32]研究表明吸收峰振幅变大变宽是因为官能团数量增大重叠而形成的, 说明此处波峰指代官能团 COO^- 变多。在 $800\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 之间, WS 出现振动峰, 而 WSK 光谱图中未出现吸收峰, 表明改性将此波段间 WSK 的官能基团全部转变为其他物质了^[22]。

Sarret 等^[34]报道了 Pb^{2+} 易与羧基($\text{R}-\text{COO}^-$)结合; Tiemann 等^[35]研究表明 Pb^{2+} 主要通过与羧基上的 O 原子配位而进行; Deng 等^[36]报道了处理后的产黄青霉, 由于羧基含量增加使得对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量增加。同样, 本研究材料经改性后羧酸根官能团的数目明显增加, 说明羧酸基团在吸附 Cd^{2+} 的过程中起着重要作用。

此外, 从总体上来说 WS 和 WSK 官能团种类无明显变化, 只有部分官能团在数量上存在差异, 但结果是 WS 对 Cd^{2+} 的吸附量却远低于 WSK, 表明天然材料具有丰富的官能团。但因为木质纤维素聚合度高, 很多官能团被掩盖和封闭, 不具备化学活性, 而经过特定的手段处理后(如热解、改性)能够降低木质纤维素的聚合度、氧化还原表面基团等从而暴露和活化了更多的可用基团^[37], 其中参与 WSK 吸附 Cd^{2+} 的基团可能有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{P}=\text{O}$ 等具有重金属离子活性的基团, 这些官能团的活性、数量将直接影响 WSK 对 Cd^{2+} 的吸附效率。

3 结论

(1) WSK 是一种理想的镉吸附剂, 对水溶液中 Cd^{2+} 的吸附与体系温度呈正相关; 吸附最适宜的 pH 在 $4.5\sim 6.0$ 之间; 60 min 基本可达到吸附平衡, WSK 对 Cd^{2+} 的吸附属于快速吸附; 在 Cd^{2+} 初始浓度为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, WSK 投加量为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, WSK 对 Cd^{2+} 的去除率为 94.5% , 基本达到吸附饱和, 平衡吸附量为 $70.87\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; WSK 对 Cd^{2+} 的吸附过程符合 Freundlich 等温模型, 主要为非匀相多层吸附, 最大吸附量为 $119.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2) 通过等温吸附、动力学模型拟合、电镜扫描和红外光谱分析, WSK 对 Cd^{2+} 的吸附主要受化学吸附控制, 由二级动力学模型得到的 WSK 对 Cd^{2+} 的理

论平衡吸附量 $q_e=26.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与实验值 $q_{e,\text{exp}}=26.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 比较接近, 二者的相对误差为 0.600 2%, 模型的 R^2 为 0.999 5, 表明二级动力学能够很好地拟合 WSK 对 Cd^{2+} 的吸附过程; WSK 是一种表面粗糙、不规则、多孔的高分子材料, Cd^{2+} 从孔道进入 WSK 内部, 通过静电吸附、离子交换、络合反应等发生内部表层吸附; 可能参与结合 Cd^{2+} 的基团主要是 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{P}=\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2$ 等具有活性的官能基团, 其中 $-\text{COO}^-$ 对镉离子的吸附起着重要作用。

(3) 研究表明 WSK 对重金属离子 Cd^{2+} 的吸附能力强, 对白果壳进行简单的改性处理, 不仅操作简单、成本低, 而且能增强其吸附效果, 因此有必要拓展白果壳作为生物吸附剂在其他方面的应用研究。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 赵 晖, 李 雪, 曹文彪, 等. 废弃农林生物质在废水处理中环境友好利用的研究进展[J]. 能源环境保护, 2012, 26(2):13-16.
ZHAO Hui, LI Xue, CAO Wen-biao, et al. Advance in environment-friendly utilization of agricultural and forest wastes for wastewater treatment[J]. *Energy Environmental Protection*, 2010, 101(14):5043-5053.
- [3] 聂锦霞. 木屑处理含锌电镀废水的研究[J]. 江西理工大学学报, 2009, 30(5):14-17.
NIE Jin-xia. Study on the treatment of zinc-containing electroplating wastewater with sawdust[J]. *Journal of Jiangxi University of Science and Technology*, 2009, 30(5):14-17.
- [4] 谭光群, 袁红雁, 刘 勇, 等. 麦秆对重金属 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 吸附性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(7):840-846.
TAN Guang-qun, YUAN Hong-yan, LIU Yong, et al. Study of Pb^{2+} and Cr^{3+} sorption by wheat stem biomass[J]. *Chemical Research and Application*, 2011, 23(7):840-846.
- [5] 吴亚男, 黄显怀. 板栗壳对 Cr^{6+} 等重金属吸附性能研究[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2012, 20(6):76-81.
WU Ya-nan, HUANG Xian-huai. Study on adsorption performance of Cr^{6+} and other heavy metals by chestnut shell[J]. *Journal of Anhui Institute of Architecture & Industry*, 2012, 20(6):76-81.
- [6] 林芳芳, 易筱筠, 党 志, 等. 改性花生壳对水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 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^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution by modified peanut shells[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(7):1404-1408.
- [7] 赵肃清, 蔡燕飞, 张厚瑞, 等. 银杏外种皮乙醇提取液对蔬菜害虫的毒力研究[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(4):51-53.
ZHAO Su-qing, CAI Yan-fei, ZHANG Hou-rui, et al. Toxicities of extract from exotesta of *Ginkgo biloba* L. against insects of vegetable[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2003, 23(4):51-53.
- [8] Božić D, Gorgievski M, Stanković V, et al. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust: Kinetics, mechanism and equilibrium of the process[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58:202-206.
- [9] Almasi A, Omidi M, Khodadadian M, et al. Lead(II) and cadmium(II) removal from aqueous solution using processed walnut shell: Kinetic and equilibrium study[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2012, 94(4):660-671.
- [10] 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):650-656.
- [11] Ding W, Dong X, Ime I M, et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars[J]. *Chemosphere*, 2014.
- [12] Amin N K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith[J]. *Desalination*, 2008, 223(1):152-161.
- [13] Xie R, Wang H, Chen Y, et al. Walnut shell-based activated carbon with excellent copper(II) adsorption and lower chromium(VI) removal prepared by acid-base modification[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2013, 32(3):688-696.
- [14] Karnitz Júnior O, Gurgel L V A, Gil L F. Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride(EDTAD)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1):184-191.
- [15] 宋应华, 龚利云. 酸甲醛改性花生壳吸附 Pb^{2+} 的动力学和热力学研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(8):57-60.
SONG Ying-hua, GONG Li-yun. Kinetics and thermodynamics for Pb^{2+} adsorption by acidic formaldehyde modified peanut hull[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(8):57-60.
- [16] 张再利, 况 群, 贾晓珊. 花生壳吸附 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} 的动力学和热力学研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(12):2973-2977.
ZHANG Zai-li, KUANG Qun, JIA Xiao-shan. Study on the kinetics and thermodynamics of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} adsorption onto peanut hull[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(12):2973-2977.
- [17] Kılıç M, Kırbıyık Ç, Çepeliogullar Ö, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283:856-862.
- [18] Mata Y, Blázquez M, Ballester A, et al. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2):555-562.
- [19] Yao Z Y, Qi J H, Wang L H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1-3):137-143.
- [20] 丁 洋, 靖德兵, 周连碧, 等. 板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(9):1933-1941.
DING Yang, JING De-bing, ZHOU Lian-bi, et al. The adsorption of aquatic cadmium(II) by chestnut inner shell[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(9):1933-1941.
- [21] Yang G X, Jiang H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater[J]. *Water Research*,

- 2014, 48:396-405.
- [22] 吴宁梅, 李正魁. 改性水凝胶的制备及其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附性能研究[J]. 环境科学, 2013, 34(6):2263-2270.
WU Ning-mei, LI Zheng-hui. Preparation of a novel modified hydrogel and study of its adsorption performance[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(6):2263-2270.
- [23] 蓝舟琳, 彭 丹, 郭楚玲, 等. 绿色木霉改性玉米秸秆溢油吸附剂的制备及其性能研究[J]. 环境科学, 2013, 34(4):1605-1610.
LAN Zhou-lin, PENG Dan, GUO Chu-ling, et al. Preparation and performance investigation of *Trichoderma viride*-modified corn stalk as sorbent materials for oil spills[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4):1605-1610.
- [24] 汪 灿, 刘艳敏, 祝艳波. SEM 照片孔隙参数提取技术研究[J]. 安全与环境工程, 2011, 18(3):117-120.
WANG Can, LIU Yan-min, ZHU Yan-bo. Study on using SEM photos to obtain the pore parameters of soil samples[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2011, 18(3):117-120.
- [25] Vázquez G, Calvo M, Sonia Freire M, et al. Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3):1402-1414.
- [26] 谭光群, 袁红雁, 刘 勇, 等. 小麦秸秆对水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境科学, 2011, 32(8):2298-2304.
TAN Guang-qun, YUAN Hong-yan, LIU yong, et al. Characteristics of Pb^{2+} and Cd^{2+} sorption in aqueous solution by wheat straw[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(8):2298-2304.
- [27] Minamisawa M, Minamisawa H, Yoshida S, et al. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(18):5606-5611.
- [28] 丁绍兰, 屈振宇, 杨 鹏. 改性核桃壳吸附废水中氨氮的机理研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(增刊2):277-281.
DING Shao-lan, QU Zhen-yu, YANG Peng. Study on the mechanism of NH_4-N adsorption by modified walnuts shell[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(Suppl 2):277-281.
- [29] 刘益贵, 周理程, 彭克俭, 等. 改性龙须眼子菜吸附水溶液中的 Cu^{2+} 的性能[J]. 环境科学学报, 2009, 29(8):1649-1656.
LIU Yi-gui, ZHOU Li-cheng, PENG Ke-jian, et al. Properties of Cu^{2+} adsorption onto modified *Potamogeton pectinatus* L. in aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(8):1649-1656.
- [30] Gurgel L V A, Gil L F. Adsorption of $Cu(II)$, $Cd(II)$, and $Pb(II)$ from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(1):142-149.
- [31] Hanafiah M, Zakaria H, Ngah W S W. Preparation, characterization, and adsorption behavior of $Cu(II)$ ions onto alkali-treated weed (*Imperata cylindrica*) leaf powder[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2009, (201):43-45.
- [32] 伍 钧, 杨 刚, 张大忠. PSFA-CTS 复合絮凝剂形貌结构特征研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6):1331-1335.
WU Jun, YANG Gang, ZHANG Da-zhong, et al. Morphology and structural characteristics of PSFA-CTS composite flocculant[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(6):1331-1335.
- [33] 龚 宁, 李荣华, 孟昭福, 等. Cd 对小白菜萌发生理影响的 FTIR-ATR 研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1):9-14.
GONG Ning, LI Rong-hua, MENG Zhao-fu, et al. Physiological response of *Brassica chinensis* L. seeds in germination to cadmium toxicity by FTIR-ATR spectroscopy[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1):9-14.
- [34] Sarret G, Manceau A, Spadini L, et al. Structural determination of Zn and Pb binding sites in *Penicillium chrysogenum* cell walls by EXAFS spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(11):1648-1655.
- [35] Tiemann K, Gamez G, Dokken K, et al. Chemical modification and X-ray absorption studies for lead(II) binding by *Medicago sativa* (alfalfa) biomass[J]. *Microchemical Journal*, 2002, 71(2):287-293.
- [36] Deng S, Ting Y P. Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of $Cu(II)$ and $Cd(II)$ biosorption[J]. *Langmuir*, 2005, 21(13):5940-5948.
- [37] Inyang M, Gao B, Ding W, et al. Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse[J]. *Separation Science and Technology*, 2011, 46(12):1950-1956.