

文章编号:1674-2974(2018)06-0150-05

DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2018.06.023

一种新型多孔麻纤维重金属吸附剂制备与应用^{*}

温岚^{1,2†}, 马建洪³, 刘承斌¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南广播电视台 理工部, 湖南 长沙 410004;
3. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:采用氯仿-正丁醇索氏提取法处理黄麻叶一步制备新型多孔麻纤维重金属吸附剂(JLF). 该吸附剂对Cd(II)的吸附容量高达198.79 mg/g. 吸附剂适应pH范围宽达5至8. 在Ca(II)或Mg(II)浓度为Cd(II)浓度60倍的情况下,Cd(II)的去除率仍高达86%. 重要的是,JLF吸附剂经过5个使用循环后仍保持高的结构稳定性和高达97%的Cd(II)去除效率. 在低吸附剂量(2 g/L)下,JLF对实际冶炼废水中重金属也可高效去除, 尤其Pb(II)、Cd(II)和Cr(VI)浓度可降至0.001 mg/L以下. 傅里叶红外光谱(FTIR)和X-射线光电子能谱(XPS)分析表明, 金属离子的吸附位点主要为羧基.

关键词:麻纤维; 索氏提取; 重金属; 吸附

中图分类号:X703

文献标志码:A

Preparation and Application of a New Porous Fibre Sorbent in Heavy Metal Removal

WEN Lan^{1,2†}, MA Jianhong³, LIU Chengbin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Department of Science and Technology, Hunan Radio and TV University, Changsha 410004, China;
3. College of Environment Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A new porous jute leaf fibres (JLF) sorbent was prepared by soxhlet extraction using chloroform/n-butyl alcohol (1:1). The JLF sorbent showed a high Cd(II) sorption capacity (198.79 mg/g), due to its porous structure with maximal exposure of functional groups. The sorbent could be well conducted in a wide pH range of 5~8. The removal efficiencies of Cd(II) kept over 86% in the presence of Ca(II) or Mg(II) with concentrations of 60 times higher than Cd(II). Significantly, JLF kept a high sorption efficiency of 97% and structural stability after five cycles. The heavy metals in actual industrial effluent could be efficiently removed, especially, the concentrations of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) decreased below 0.001 mg/L with a low sorbent dosage of 2 g/L. The sorption mainly occurred between metal ions and carboxyl groups, determined by FTIR and XPS methods.

Key words:jute fibre; soxhlet extraction; heavy metals; adsorption

* 收稿日期:2017-04-22

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ3130), Natural Science Foundation of Hunan Province(2015JJ3130);湖南省高校优秀青年人才计划资助项目(15B157), University Foundation of Hunan Province for Excellent Youth (15B157);国家自然科学基金资助项目(51478171, 51178173), National Natural Science Foundation of China(51478171, 51178173)

作者简介:温岚(1981—),女,重庆人,湖南大学博士

† 通讯联系人, E-mail: wenlanok@163.com

由于大量重金属废水的排放,重金属污染引起全世界的广泛关注^[1-2],对生态系统和人类健康带来严重危害^[3-4],常见去除水中重金属方法包括化学沉淀^[5]、吸附^[6]、电化学还原^[7]、生化处理^[8]等。其中,吸附法因其低淤泥量、易操作等优点而备受关注^[9]。而常用的吸附存在成本高、吸附容量低或重复利用性差等不足^[10]。高效、低成本、可重复利用是吸附剂用于实际重金属废水处理所必须满足的条件。

由于其低成本、生物量大的优势,植物生物吸附剂备受关注^[11],然而其低吸附容量、重复利用性差的缺点严重制约它们用于实际废水处理;传统酸碱处理只能对植物纤维表面改性,吸附容量难以显著提高,多用于废水粗过滤分离,并且植物尤其植物叶经酸碱处理后在水中变得粘稠而难分离回收,无法重复利用,造成二次污染^[12]。需与其它材料复合改性才可用于废水处理,成本大幅提高^[13]。目前还没有直接从植物获得高效吸附剂的有效方法,严重阻碍植物吸附剂的实际推广应用。

黄麻生物量位居世界麻类第二,其茎和杆主要用于纤维制品,大量的黄麻叶被废弃。黄麻叶含有丰富的氨基和含氧官能团,具有巨大的吸附重金属的潜力。本工作首次采用索氏提取法直接从黄麻叶一步制备多孔麻纤维吸附剂(JLF)。叶中易腐烂成分被彻底去除,保留稳定的纤维网络,形成多孔结构,充分暴露纤维内部官能团,提高重金属吸附容量,极大改善重复利用性,并且对实际冶炼废水中的重金属离子的去除效果优异。

1 实验

1.1 实验原料、试剂和仪器

黄麻叶取自农科院麻类研究所益阳种植基地,试剂均为分析纯,整个实验用水均为去离子水,实际废水为水口山冶炼废水。硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$),氯化镁(MgCl_2),氯化钙(CaCl_2)和氢氧化钠(NaOH);扫描电镜(SEM, JEOL-JSM 6400),傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS10),X射线光电子能谱(XPS, Thermo Fisher Scientific),比表面分析仪(BET, BELSORP-mini II),原子吸收光谱(Hitachi Z-2000)。

1.2 吸附剂(JLF)制备

10 g 黄麻叶粉末直接加入到 200 ml 氯仿-正丁醇(1:1)索氏提取器(其中装样柱和回流瓶各 100 ml),110 °C 回流 2 h,固体用去离子水洗涤 3 次,在 80 °C 烘干 24 h。吸附剂制备成本约为 0.7 万元/吨,远低于常用水处理硅胶(8 万元/吨)和水处理吸附碳(3 万元/吨)^[14]。作为对比,10 g 黄麻叶粉末浸

泡在 100 ml 0.5 % (质量分数) NaOH 水溶液室温超声 2 h 制备黄麻吸附剂(JL)。

1.3 吸附实验

研究 pH、离子强度、硬度、温度、吸附时间和吸附剂尺寸对 Cd(II)去除影响,吸附剂量为 1 g/L。研究 JLF 处理实际重金属废水效果。原子吸收光谱检测金属离子浓度变化。实际废水处理前,经 0.45 μm 过滤膜去除悬浮物,用 0.1 M NaOH 溶液将 pH 从初始浓度 2.8 调节到 6。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂形貌与特性

黄麻叶用碱处理后,表面覆盖少量丝状物(图 1(a)),而索氏提取法处理后,得到多孔的黄麻纤维(图 1(b))。后者的比表面积为 64 m^2/g ,几乎是前者 3 倍(23 m^2/g)(图 1(c))。索氏提取强化了可溶性物质的溶解析出,形成多孔结构,充分暴露纤维内部官能团,并为金属离子的扩散提供快速通道。红外光谱显示(图 1(d)),JL 和 JLF 除了都具有纤维素中- CH_2 峰外($1315, 1070, 1420$ 和 2910 cm^{-1})外^[15],JLF 中的 O-H(3250 cm^{-1})和 N-H(1653 cm^{-1})峰强度明显增强,证实羧酸衍生物在索氏提取过程中分解更充分,释放出更多羧基和氨基。

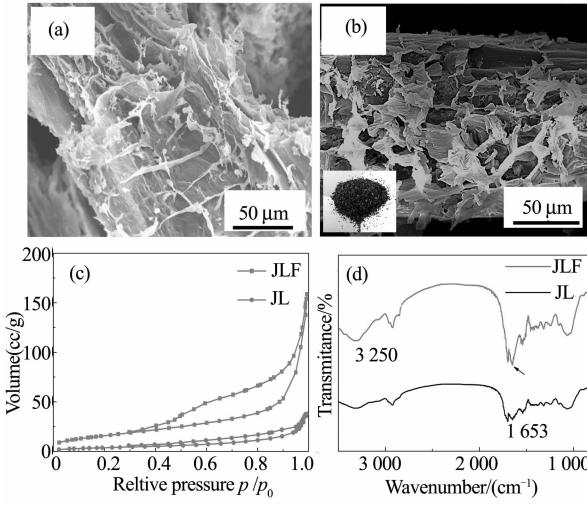


图 1 JL(a) 和 JLF(b) SEM 图,
JL 和 JLF 的 BET 吸附(c) 和 FTIR(d) 曲线

Fig. 1 SEM image of JL (a) and JLF (b) (inset is the photograph of JLF). N_2 sorption-desorption curves (c) and FTIR spectra (d) of JL and JLF. The sizes of JL and JLF are 80 mesh

2.2 吸附 Cd(II) 影响因素

图 2(a) 显示 JLF 颗粒大小对 Cd(II) 吸附的影响。Cd(II) 的去除效率开始随吸附剂颗粒变小(目数越大)而升高;但颗粒更小时(目数大于 80),去除效率反而下降。原因是:颗粒开始变得越小,比表面积

越大,暴露吸附活性位点越多,吸附效率更高;当颗粒变得更细时,容易发生聚集,暴露吸附活性位点下降,吸附效率下降。

pH 可影响金属离子水合赋存状态及吸附剂表面电荷状态。JLF 的 Zeta 电位为 6.66。这意味着当 pH 低于 6.66 时,JLF 表面为正电荷,反之带负电荷。图 2(b)显示 Cd(II)去除效率随 pH 的升高而升高,在 pH 5 以后保持稳定。因为 pH 越高,吸附剂表面负电荷密度越高,有利于静电吸附带正电荷金属离子。不过,即使 pH 在 Zeta 电位以下,吸附效果同样很好,说明吸附驱动力主要来自化学吸附而不是静电吸附。当 pH 达到金属离子沉淀 pH 时(pH_{BSP}),金属离子便会以氢氧化物形式沉淀。对于 Cd(II)浓度 40 mg/L 以内的含 Cd(II)废水($\text{pH}_{\text{BSP}} = 8.57$),JLF 可在 pH 5~8 宽的范围内很好吸附 Cd(II)。图 2(b)还显示溶液离子(Na^+)强度对 Cd(II)去除的影响。当 Na^+ 浓度 $< 0.01 \text{ M}$ 时,离子强度对 Cd(II)去除影响不大;只有当 Na^+ 浓度高达 0.1 M 时,离子强度对 Cd(II)去除影响才明显。图 2(c)表明,吸附效率和吸附容量随着温度升高而升高,说明该吸附过程是一个吸热过程。热力学计算表明(表 1),热焓(ΔH°)为正值,也证实该吸附为吸热过程,升高温度有利于吸附。图 2(d)表明,当水中 Ca(II)或 Mg(II)离子是 Cd(II)浓度 20 倍时,Cd(II)的去除效率为 92%;当 Ca(II)或 Mg(II)离子是 Cd(II)浓度 60 倍时,Cd(II)的去除效率仍然高达 86%。结果表明,该吸附剂可以在高硬度的废水中有效吸附 Cd(II),具有很强抗干扰能力。

2.3 吸附动力学和热力学

吸附动力学研究表明(图 3(a)),在前 20 min 吸附速率很快,在 60 min 内 Cd(II)去除率达到 80% 以上,在 120 min 内基本达到吸附平衡,Cd(II)去除率达到 94%。分别采用伪一级动力学(方程 1)和伪二级动力学模型(方程 2)来拟合实验数据^[18]:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t}\right) \quad (2)$$

式中: q_e 、 q_t 、 k 分别代表平衡时金属离子吸附量、一定时间内金属离子吸附量和平衡速率常数。计算结果可以看出(表 2),两种模型相关系数(R^2)很接近,说明 Cd(II)吸附包含化学吸附和物理吸附^[19]。

等温吸附曲线显示(图 3(b)),吸附效率随温度的升高而升高,这与图 2(c)的结果一致。分别采用 Langmuir(方程 3)和 Freundlich(方程 4)模型来分析实验数据^[20]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: C_e 、 q_e 、 q_m 和 K 分别代表金属离子平衡浓度、平衡吸附容量、最大理论吸附容量和平衡吸附常数。计算结果显示(表 3),Langmuir 相关系数(R^2)明显高于 Freundlich,暗示 Cd(II)在 JLF 表面是均一单层吸附^[21],313 K 时最大理论吸附量为 198.79 mg/g。还发现,Langmuir 分离因子(R_L)处于 0 与 1 之间^[21],暗示 JLF 表面有利于 Cd(II)的吸附和脱吸附。

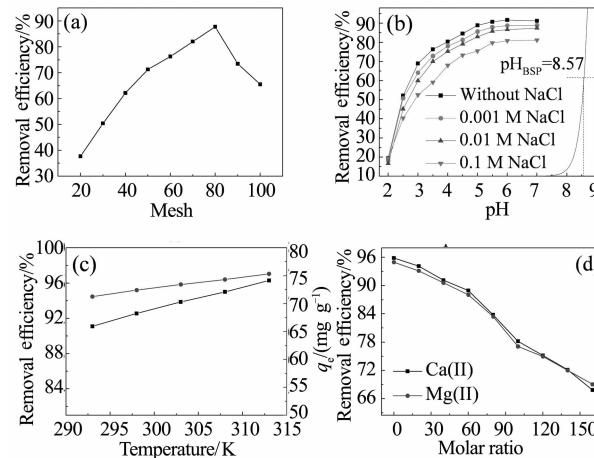


图 2 JLF 颗粒尺寸(a)、pH 和离子强度(b)、温度(c)和水硬度对 Cd(II)吸附影响

Fig. 2 Effect on Cd(II) sorption: (a) JLF particle size ($\text{pH} = 6$, $T = 303 \text{ K}$, $C_0 = 80 \text{ mg/L}$), (b) pH ($T = 303 \text{ K}$, $C_0 = 40 \text{ mg/L}$), (c) temperature ($\text{pH} = 6$, $C_0 = 80 \text{ mg/L}$), and (d) water hardness ($\text{pH} = 6$, $T = 303 \text{ K}$, $C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $t_{\text{contact}} = 12 \text{ h}$, and $\text{m/V} = 1 \text{ g/L}$)

表 1 热力学参数

Tab. 1 Thermodynamic parameters for Cd(II) sorption on JLF

T / K	$\Delta G^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
293	-5.168	0.107	26.432
298	-5.654		
303	-6.158		
308	-6.676		
313	-7.356		

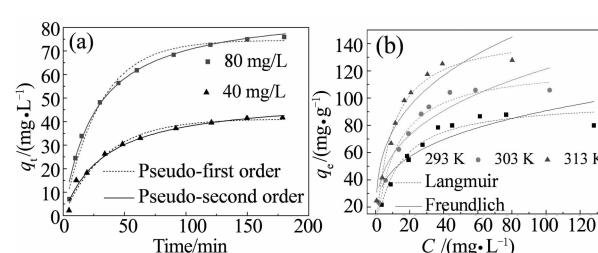


图 3 JLF 吸附 Cd(II) 动力学(a)和等温吸附(b)曲线

Fig. 3 (a) Time-dependent Cd(II) sorption on JLF ($\text{pH} = 6$, $T = 303 \text{ K}$, $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ or 80 mg/L , and $\text{m/V} = 1 \text{ g/L}$) and (b) sorption isotherms ($\text{pH} = 6$, $t_{\text{contact}} = 12 \text{ h}$, and $\text{m/V} = 1 \text{ g/L}$)

表2 动力学参数
Tab. 2 Constants of kinetic models

$C_0/$ (mg · L ⁻¹)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$k_1/$ (L · min ⁻¹)	$Q_{e,cal}/$ (mg · g ⁻¹)	R^2	$k_2/$ (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	$Q_{e,cal}/$ (mg · g ⁻¹)	R^2
40	0.028 8	37.43	0.989	0.000 65	45.96	0.989
80	0.032 8	62.15	0.986	0.000 53	73.00	0.992

表3 等温吸附参数
Tab. 3 Parameters of isotherm models

$T/$ K	Langmuir			Freundlich			
	$q_m/$ (mg · L ⁻¹)	K_L	R^2	R_L	K_F	n_F	R^2
293	138.57	0.080	0.951	0.057~0.331	24.03	3.45	0.787
303	164.40	0.086	0.976	0.053~0.315	28.19	3.12	0.877
313	198.79	0.108	0.959	0.043~0.268	37.14	3.22	0.900

2.4 吸附机理

采用IR和XPS表征来分析JLF吸附Cd(II)前后官能团和原子结合能的变化(图4).相比吸附前IR谱图(图1(d)),吸附Cd(II)后,羧羟基峰($1580\sim1250\text{ cm}^{-1}$)强度减弱,并出现一个新吸收峰(1383 cm^{-1})(图4(a)),暗示吸附位点很可能是羧基.XPS结果显示,吸附后出现明显的Cd峰(图4(a)和(c)),N1s结合能变化很小(+0.09 eV);而吸附Cd(II)后出现一个新的O1s峰(535.89 eV),并且C=O中O1s结合能从530.87 eV移到低场531.20 eV,而C-OH中的O1s结合能从532.08 eV移到高场532.29 eV,暗示C=O中O的电子云密度向C-OH偏移(图4(d)),说明Cd(II)与羧羟基结合在一起^[22-23].

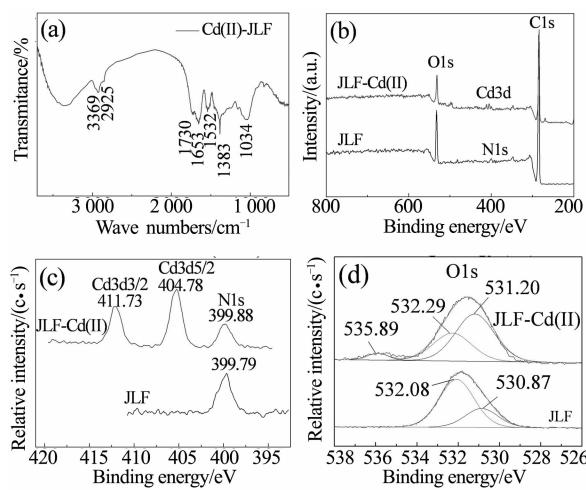


图4 JLF吸附Cd(II)后的红外图(a),
吸附Cd(II)前后的XPS全谱图
(b)和高分辨XPS图:N1s及Cd3d(c)和O1s(d)

Fig. 4 (a) FTIR spectrum, (b) total survey scans of XPS spectra, and high-resolution XPS scans of N1s and Cd3d (c) and (d) O1s of JLF before and after Cd(II) sorption

2.5 吸附剂的重复利用性

吸附剂的重复利用性是吸附剂实际利用性的一个重要指标.每使用一个循环后,吸附剂用0.5 M的HCl洗脱Cd(II),再用0.1 M的NaOH溶液和去离子水处理,再过滤用于下一个循环.第1个循环,JLF对Cd(II)去除效率为98%,5个使用循环后,Cd(II)去除效率仍高达97%,而JL对Cd(II)去除效率从第1个循环的42%下降到第5个循环的19%,且去除效率远低于JLF(图5(a)).SEM结果显示,经历5个循环后,JLF仍然保持高度的多孔结构,而JL表面致密凌乱(图5(b)和(c)),JLF高度稳定的纤维结构保证其在循环利用过程中几乎没有质量损失.

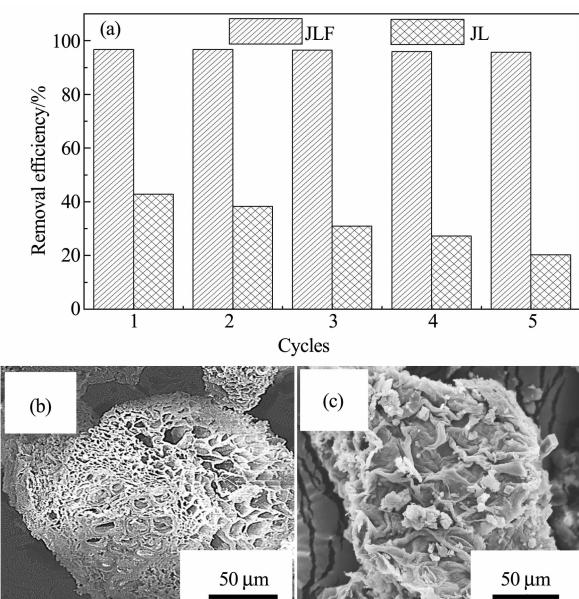


图5 JLF和JL重复利用性(a)和重复
5个循环后JLF(b)及JL(c)的SEM图

Fig. 5 (a) Removal efficiencies of Cd(II) by JLF and JL after five cycles ($C_0 = 80\text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$, $T = 303\text{ K}$, $t_{\text{contact}} = 12\text{ h}$, and $m/V = 1\text{ g/L}$) and SEM images of (b) JLF and (c) JL after 5 cycles

2.6 实际废水处理

用不同剂量的 JLF 处理水口山冶炼废水,结果见表 4。在低吸附剂量(1 g/L)时,Pb、Cd、Cr 和 Fe 的去除率达到 96%以上;当吸附剂量提高到 2 g/L ,Pb、Cd 和 Cr 的浓度低于 0.001 mg/L 以及 Fe 的浓度低于 0.01 mg/L (原子吸收对 Fe 的最低检测限);

表 4 实际废水处理效果
Tab. 4 Actual melting effluent treatment by JLF

Dosage/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentration /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)							
	Pb	Cd	Zn	Mn	Ni	Cu	Cr	Fe
0	2.375	4.284	198.25	11.33	4.025	8.226	0.038	11.443
1	0.022	0.086	117.30	9.41	3.843	7.006	<0.001	<0.01
2	<0.001	<0.001	64.65	7.92	2.752	6.021	<0.001	<0.01
3	<0.001	<0.001	35.77	5.82	1.992	5.832	<0.001	<0.01
4	<0.001	<0.001	15.30	3.03	0.817	3.965	<0.001	<0.01

3 结 论

1)首次采用索氏提取技术一步制备植物纤维多孔吸附剂,为基于植物吸附剂的制备提供新的思路和方法;

2)JLF 吸附剂可以在宽的 pH 5~8 范围内很好吸附废水中的 Cd(II),吸附容量高达 198.79 mg/g ;

3)JLF 可以在高硬度的废水中有效吸附 Cd(II),具有很强抗干扰能力;

4)JLF 对 Cd 的吸附位点主要为羧基;

5)JLF 具有良好的重复利用性和实际重金属废水处理性能,尤其对高毒性 Pb、Cd 和 Cr 有很好去除效果。

参 考 文 献

- VOROSMARTY C, MCINTYRE P, GESSNER M, et al. Global threats to human water security and river biodiversity [J]. Nature, 2010, 467(7315):555–556.
- CHENG S. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control [J]. Environment Science Pollution Research, 2003, 10(3): 192–198.
- REPO E, WARCHOL J, KURNIAWAN T, et al. Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA-and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(1): 73–82.
- WU F, ZHANG G, DOMINY P, et al. Differences in yield components and kernel Cd accumulation in response to Cd toxicity in four barley genotypes [J]. Chemosphere, 2007, 70(1): 83–92.
- FOX D, STEBBINS D, ALCANTAR N. Combining ferric salt and cactus mucilage for arsenic removal from water [J]. Environment Science & Technology, 2016, 50(5): 2507–2513.
- YANG G, JIANG H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater [J]. Water Research, 2014, 48(1): 396–405.
- CAO L, KODERA H, ABE K, et al. Biological oxidation of Mn(II) coupled with nitrification for removal and recovery of minor metals by downflow hanging sponge reactor [J]. Water Research, 2015, 68: 545–553.
- ZHANG W, ZHANG L, LI A. Enhanced anaerobic digestion of food waste by trace metal elements supplementation and reduced metals dosage by green chelating agent [S, S]-EDDS via improving metals
- bioavailability [J]. Water Research, 2015, 84: 266–277.
- HE J, CHEN J. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools [J]. Bioresource Technology, 2014, 160(6): 67–78.
- ALI I. New generation sorbents for water treatment [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(10): 5073–5091.
- JAIN C K, MALIK D S, YADAV A K. Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review [J]. Environmental Processes, 2016, 3: 495–523.
- CARPENTER A, DE LANNOY C, WIESNER M. Cellulose nanomaterials in water treatment technologies [J]. Environment Science & Technology, 2015, 49(9): 5277–5287.
- KUMAR R, SHARMA R K, SINGH A P. Cellulose based grafted biosorbents—Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications-A review [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 232: 62–93.
- EL-SHEIKH A, SWEILEH J, AL-DEGS Y, et al. Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters [J]. Talanta, 2008, 74(5): 1675–1680.
- SAHA P, MANNA S, CHOWDHURY S, et al. Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(9): 3182–3187.
- HUANG J, YE M, QU Y, et al. Pb (II) removal from aqueous media by EDTA-modified mesoporous silica SBA-15 [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2012, 385(1): 137–146.
- NIWAS R, GUPTA U, KHAN A, et al. The adsorption of phosphamidon on the surface of styrene supported zirconium (IV) tungstate: a thermodynamic study [J]. Colloids Surface A, 2000, 164: 115–119.
- FEBRIANTO J, KOSASIH A, SUNARSO J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using sorbent: a summary of recent studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2): 616–645.
- SUN Z, LIU Y, HUANG Y, et al. Fast adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by EGTA dianhydride (EGTAD) modified ramie fiber [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2014, 434(10): 152–158.
- FOO K, HAMEED B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 2–10.
- GHODBANE I, NOURI L, HAMDAOUI O, et al. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 148–158.
- LUO S, LI X, CHEN L, et al. Layer-by-layer strategy for adsorption capacity flattening of endophytic bacterial biomass for highly effective removal of heavy metals [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239(1): 312–321.
- YU J, TONG M, SUN X, et al. Enhanced and selective adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} by EDTA-modified biomass of baker's yeast [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(7): 2588–2593.