

戚建华, 梁宗锁, 邓西平, 等. 2009 板栗壳吸附 Cu^{2+} 的平衡与动力学研究及工艺设计 [J]. 环境科学学报, 29(10): 2141–2147
Qi JH, Liang ZS, Deng XP, et al. 2009 Adsorption of Cu^{2+} onto chestnut (*Castanea mollissima*) shells: Equilibrium, kinetics and process design [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(10): 2141–2147

板栗壳吸附 Cu^{2+} 的平衡与动力学研究及工艺设计

戚建华¹, 梁宗锁¹, 邓西平², 姚增玉^{3*}

1 西北农林科技大学生命科学院, 杨凌 712100
2 中国科学院水土保持研究所, 杨凌 712100
3 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016
收稿日期: 2009-01-19 修回日期: 2009-04-23 录用日期: 2009-07-31

摘要: 研究了板栗壳吸附 Cu^{2+} 的平衡、动力学和热力学特征并对吸附工艺进行设计. 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线对静态吸附平衡数据进行了拟合, 同时采用准一级动力学和准二级动力学模型对静态吸附动力学数据进行了拟合, 并计算了吸附过程的热力学参数自由能变 (ΔG°)、焓变 (ΔH°) 和熵变 (ΔS°). 结果表明, 平衡实验数据符合 Langmuir 等温吸附模型, 分离因子 R_L 值在 0~1 之间, 为有利吸附; 动力学实验数据符合准二级动力学方程, 平衡吸附量随 Cu^{2+} 起始浓度增大而增大; ΔH° 和 ΔS° 分别为 $12\,206\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $21\,534\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ΔG° 为负值, 表明板栗壳吸附 Cu^{2+} 为放热过程, 可以自发进行, 吸附过程增加了固液界面的混乱度. 基于 Langmuir 等温吸附模型推导出的板栗壳用量计算公式可用于预测将一定体积一定起始浓度 Cu^{2+} 溶液经过吸附降至所需浓度的板栗壳用量.

关键词: 吸附; 板栗壳; 铜; 等温线; 动力学

文章编号: 0253-2468(2009)10-2141-07 中图分类号: X705 文献标识码: A

Adsorption of Cu^{2+} onto chestnut (*Castanea mollissima*) shells: Equilibrium, kinetics and process design

QI Jianhua¹, LIANG Zongsuo¹, DENG Xiping², YAO Zengyu^{3*}

1 College of Life Sciences, Northwest A&F University, Yangling 712100
2 Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences, Yangling 712100
3 Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Received 19 January 2009; received in revised form 23 April 2009; accepted 31 July 2009

Abstract The equilibrium, kinetics and thermodynamics of the adsorption of Cu^{2+} onto chestnut shells were studied and a single-stage batch process was designed for copper removal from wastewater. The results indicated that the Langmuir model has the best correlation with the experimental data. Its separation factors (R_L) are in the range of 0~1, showing a favorable adsorption of Cu^{2+} onto the chestnut shells. Pseudo-second-order equations can be used to describe the adsorption kinetics. The results of thermodynamics showed that enthalpy change (ΔH°) and entropy change (ΔS°) are $12\,206\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $21\,534\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively, and the Gibbs free energy change (ΔG°) is less than zero. The thermodynamic parameters demonstrate that the adsorption is a spontaneous process due to a combination of exothermicity and entropy increase. Based on the Langmuir isotherm, the optimized amount of chestnut shells can be predicted to achieve the final desired concentration of copper ions at various volumes of effluent in the single-stage batch adsorber.

Keywords adsorption; chestnut shell; copper; isotherm; kinetics

1 引言 (Introduction)

工农业生产和生活垃圾中的重金属会污染水体, 进而通过食物链影响人类健康. 铜是生产和生

活中常见的重金属之一, 广泛应用于电力、电镀工业及杀菌剂、防污漆制造等方面. 同时, 铜也是生物必需的微量元素之一, 但过量摄入的铜会在大脑、皮肤、肝脏、胰脏、心肌等组织中沉积 (Davis et al.,

基金项目: 沈阳市科技计划项目 (No. 1081283-9-00)
Supported by the Shenyang Science and Technology Plan (No. 1081283-9-00)
作者简介: 戚建华 (1977—), 女, 讲师 (博士研究生), E-mail: jhqil977@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zengyuyao@126.com
Biography: QI Jianhua (1977—), female lecturer (Ph.D. candidate), E-mail: jhqil977@163.com; * Corresponding author, E-mail: zengyuyao@126.com
©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2000), 致癌并且促进组织过氧化 (Wan *et al.*, 2007). 去除和回收水溶液中重金属的常规方法有化学沉淀、离子交换、化学氧化或还原、反渗透、电渗析、超滤、溶剂萃取等 (Kumari *et al.*, 2006; Sud *et al.*, 2008), 但这些技术都有一定的局限性, 如费用高、操作条件严格、易形成二次污染物进而增加处理成本等 (Sud *et al.*, 2008). 利用活性碳对重金属进行吸附是一种行之有效的方法, 但由于成本和再生损耗高等缺点限制了其在发展中国家的应用 (Sud *et al.*, 2008). 近年来, 人们把注意力转向以更为廉价的生物质材料作为替代吸附剂, 如米糠、麦麸、胡萝卜渣、甜菜泥、椰子壳、榛子壳、核桃壳、棉籽壳、蔗渣、茶厂废弃物等 (Alun *et al.*, 2007; Khan *et al.*, 2004; Sud *et al.*, 2008; Wasewar *et al.*, 2008), 这些生物质材料都是大规模工农业生产的副产品或废弃物, 具有丰富易得、价格便宜、环境友好等特点. 因而, 寻找经济高效且易于收集的新型吸附剂仍然是必要的 (Alun *et al.*, 2007). 我国是人口最多的发展中国家, 农业资源相对短缺, 诸如米糠、麦麸等农副产品还有更高价值的用途, 用于污水处理是对资源的浪费. 因而, 寻找适合我国国情的廉价吸附剂具有更重要的现实意义. 鉴于我国是板栗 (*Castanea mollissima*) 的生产大国, 2007年产量达 92.5×10^4 t, 占当年全球栗子产量的 75.6%¹⁾. 板栗壳是板栗食品加工过程中产生的下脚料, 生产上尚未开发利用. Ke 等 (2006) 曾将其用于吸附回收污染土壤淋洗液中的重金属, 在合适的条件下可以除去溶液中 80% 以上的镉、铅、铜等重金属, 显现了板栗壳作为环境友好型重金属吸附剂的应用前景. 同时, 鉴于我国是精炼铜的最大消费国和第二大生产国 (殷德洪, 2006), 本研究选择 Cu^{2+} 为吸附对象, 研究板栗壳吸附该重金属的平衡、动力学和热力学特征, 并通过模型预测吸附剂的用量, 以期对吸附系统设计提供依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 材料

吸附剂: 板栗果实购于杨凌当地市场, 手工剥取板栗壳. 用蒸馏水洗去板栗壳上黏着的灰尘和残余果肉, 然后在 60~65 °C 烘 24 h 最后粉碎成 40 目 (英国标准筛子) 粉末, 装入广口瓶中备用.

吸附质: 将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 溶于蒸馏水中

配制成 Cu^{2+} 含量为 1000 mg L^{-1} 的母液, 试验中根据需要稀释成不同的浓度, 除 pH 试验外, 其余试验均将稀释好的 Cu^{2+} 溶液用 NaOH 或 HCl 溶液调 pH 至 5.0 ± 0.1 .

2.2 试验

2.2.1 pH 试验 取 5 只烧杯, 每只加入 $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液 100 mL, 然后用 HCl 或 NaOH 溶液将其调至不同 pH 值 (2, 3, 4, 5, 6). 从中各取 50 mL Cu^{2+} 溶液放入三角瓶, 加入 0.5 g 吸附剂, 置于 30 °C 的智能恒温振荡器 (ZFY-161, 黑龙江中拓) 中, 以 120 r min^{-1} 振荡速度振荡 4 d (略长于预试验得到的吸附平衡所需时间), 过滤并测定滤液 Cu^{2+} 浓度. 板栗壳零电荷点 (pH_{pzc}) 参照 Nambhay 等 (2005) 的方法测定.

2.2.2 吸附平衡试验 将 0.5 g 板栗壳投入盛有 50 mL 浓度分别为 25, 50, 75, 100, 150, 200 $\text{mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液的锥形瓶内, 30 °C 下振荡 4 d 过滤并测定滤液 Cu^{2+} 浓度.

2.2.3 吸附动力学试验 在 4 组三角瓶中分别加入 50 mL 浓度分别为 25, 50, 100, 200 $\text{mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液 (每组 6 瓶), 然后在各瓶中加入 0.5 g 板栗壳, 30 °C 下振荡 2.5, 15, 30, 45, 60 min 后每组各取 1 瓶过滤并测定滤液中 Cu^{2+} 浓度.

2.2.4 吸附热力学试验 将 0.5 g 板栗壳投入盛有 50 mL 浓度为 50 $\text{mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液的各锥形瓶内, 分别置于 293, 303, 313 K 的恒温摇床中, 以 120 r min^{-1} 振荡速度 4 d 过滤并测定滤液 Cu^{2+} 浓度.

2.2.5 Cu^{2+} 浓度测定 Cu^{2+} 浓度用空气乙炔火焰原子吸收光谱法测定, 所用仪器为 GBC-932 型原子吸收光谱仪 (GBC 科学仪器公司, 澳大利亚).

2.3 数据分析

平衡时, 板栗壳对 Cu^{2+} 的吸附量 $q_e (\text{mg g}^{-1})$ 按公式 (1) 计算.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_e 分别为起始时和平衡时 Cu^{2+} 在液相中的浓度 (mg L^{-1}), V 为吸附质溶液体积 (L), m 为吸附剂用量 (g). 经过时间 t (min) 时板栗壳上吸附的 Cu^{2+} 量 $q_t (\text{mg g}^{-1})$ 按公式 (2) 计算.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中, C_t 为经过时间 t 时 Cu^{2+} 在液相中的浓度

1) Faostat, 2008. <http://faostat.fao.org/OI/>. 2008-06-11

(mg L^{-1}). 所有处理均独立重复 3 次, 以其平均值作为测定结果, 藉以 SPSS 软件采用非线性回归分析法对实验数据进行拟合, 计算数学模型的各项参数、 R^2 值以及预测值. χ^2 按公式 (3) 计算.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^p \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}{q_{\text{cal}}} \quad (3)$$

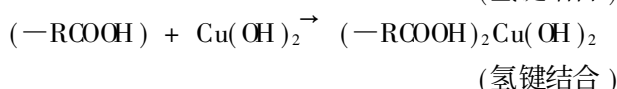
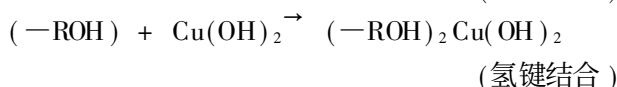
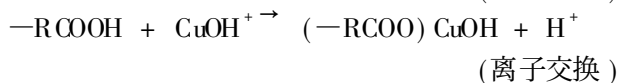
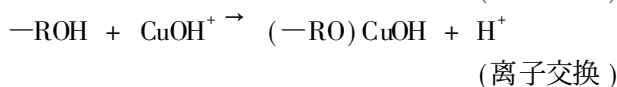
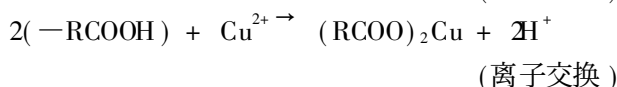
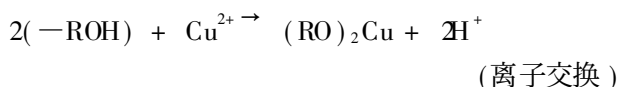
式中, q_{exp} 和 q_{cal} 分别为板栗壳上吸附的 Cu^{2+} 量的实验值和根据模型计算出的预测值 (mg g^{-1}), p 为观测个数, χ^2 值越小模型的拟合效果越好.

3 结果 (Results)

3.1 pH 的影响

pH 对板栗壳吸附 Cu^{2+} 的影响如图 1 所示. 由图 1 可知, pH 从 2 到 4 时, 板栗壳对 Cu^{2+} 的吸附量随着吸附质溶液 pH 的增加而迅速增大, 吸附量最大值出现于 pH 为 5~6 处. 根据文献, 以农业废弃物吸附二价铜的最适 pH 一般为 5~6. 以干燥的麦麸、麦壳、活化的杨树锯末、柠檬酸修饰的大豆秸秆为吸附剂时的最适 pH 为 5 (Özer *et al.*, 2004; Basci *et al.*, 2004; Açar *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2008), 酒石酸修饰米糠的最适 pH 为 5.2 (Wong *et al.*, 2003), 葡萄茎秆废弃物和柚木叶最适 pH 为 5.5 (Vilhescusa *et al.*, 2004; King *et al.*, 2006), 核桃壳、榛子壳、杏核和经甲基丙烯酸羟乙酯修饰的罗望子果壳最适 pH 为 6 (Altun *et al.*, 2007; Anirudhan *et al.*, 2008). pH 会影响二价铜在水中的存在形式和有效性, 在 pH 小于 4 时, 主要以 Cu^{2+} 的形式存在; pH = 4~5 时, 主要为 Cu^{2+} 和 CuOH^+ ; pH = 5~6 时, 主要为 CuOH^+ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$; pH 大于 6 时, 主要为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Elliot *et al.*, 1981), 且形成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀不利于其吸附 (Ajmal *et al.*, 1998). 同时, pH 还影响吸附剂表面性质, pH 等于吸附剂的零电荷点 (pH_{pzc}) 时, 吸附剂表面不带电荷; pH 低于 pH_{pzc} 时, 吸附剂带正电荷, 由于静电斥力而不利于对同样带正电荷的 Cu^{2+} 和 CuOH^+ 的吸附; 当 pH 高于 pH_{pzc} 时, 吸附剂带负电荷, 有利于对 Cu^{2+} 和 CuOH^+ 的吸附. 另外, pH 低时, H^+ 与 Cu^{2+} 和 CuOH^+ 竞争吸附剂上的结合位点, 不利于其吸附. 本研究中发现, pH 为 6 的吸附质溶液中有少量的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 生成, 因而板栗壳吸附铜离子的最佳 pH 为 5. 此时二价铜主要以 Cu^{2+} 和 CuOH^+ 的形式存在, 且二者所占比例相近, 只有少量以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式存在 (Elliot *et al.*, 1981). 板栗壳 pH_{pzc} 的测定

结果为 4.9. 因此, pH 5 时板栗壳带负电荷, 有利于对 Cu^{2+} 和 CuOH^+ 的吸收. 板栗壳化学组成复杂, 含有木质素、纤维素、多戊糖、有机酸、鞣质等多种成分 (李云雁等, 2007; 赵德义等, 2003). 这些物质中的羟基和羧基是生物吸附剂中吸附重金属的活性基团 (Altun *et al.*, 2007), 它们可以以氢键或离子交换的形式与二价铜结合 (Ajmal *et al.*, 1998), 其可能机制如下:



式中, R 代表板栗壳母体.

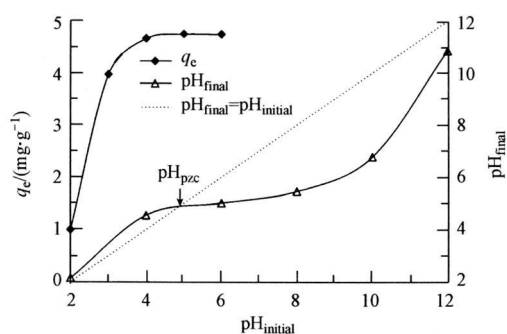


图 1 吸附剂零电荷点及 pH 对板栗壳吸附 Cu^{2+} 的影响

Fig. 1 Point of zero charge of adsorbent and effect of pH on the adsorption of Cu^{2+} onto chestnut shells

3.2 吸附平衡

Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线是应用最为广泛的 2 种等温吸附数学模型, 其表达式分别为方程 (4) 和方程 (5).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, q_m 为饱和时板栗壳对 Cu^{2+} 的最大吸附量 (mg g^{-1}); K_L 为 Langmuir 吸附系数 (L mg^{-1}), 用以表示板栗壳对 Cu^{2+} 的结合力的大小, K_F 为

Freundlich吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); n 为与温度有关的常数.

尽管 2 种等温线平衡试验数据都得到了较高的 R^2 值 (表 1), 但从图 2 可以看出, Freundlich 模型在

平衡浓度较高时的预测值与实验观测值偏离很大, 拟合效果不及 Langmuir 模型, χ^2 值 (表 1) 也证实了这一结论.

表 1 板栗壳吸附 Cu^{2+} 的等温线参数
Table 1 Isotherm parameters for Cu^{2+} adsorption on chestnut shells

Langmuir方程				Freundlich方程			
$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	χ^2	$K_F / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	n	R^2	χ^2
12.420	0.114	0.993	0.081	3.247	3.295	0.924	0.529

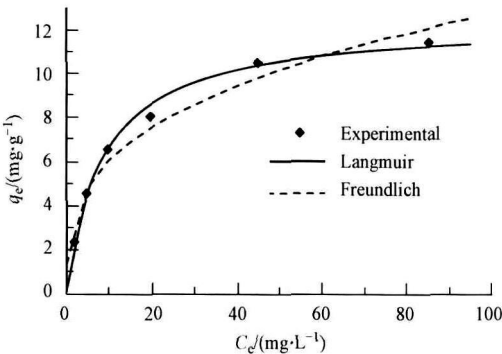


图 2 板栗壳对 Cu^{2+} 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of Cu^{2+} onto chestnut shells

吸附是否趋向于有利吸附平衡可由分离因子 R_L 值 (式 (6)) 来判断 (Hall *et al.*, 1966). $R_L > 1$ 为不利吸附 (unfavorable adsorption), $R_L = 1$ 为线性吸附 (linear adsorption), $0 < R_L < 1$ 为有利吸附 (favorable adsorption), $R_L = 0$ 为不可逆吸附 (irreversible adsorption) (McKay *et al.*, 1982).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

(6)

从图 3 可以看出, R_L 值随起始浓度增加而减小, 说明提高起始 Cu^{2+} 浓度更有利于吸附, 且 $0 < R_L < 1$ 进一步证明该吸附为有利吸附, 即板栗壳对 Cu^{2+} 的饱和吸附容量渐趋于定值. Langmuir 模型中 q_m 为饱和时吸附剂对吸附质的最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 它是吸附剂吸附性能的重要指标. Alun 等 (2007) 对农副产品吸附水溶液中 Cu^{2+} 的研究报道的 q_m 值进行了总结, 胡桃壳、榛子壳、杏壳等废弃物对 Cu^{2+} 的吸附量普遍较低, 均未超过 $7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 而胡萝卜渣、甜菜泥、酸橙渣的吸附量均在 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上; 板栗壳对 Cu^{2+} 的吸附量为 $12.420 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 虽然低于大豆壳、胡萝卜渣、甜菜泥、酸橙渣等农副产品, 但高于胡桃壳、榛子壳、杏壳等废弃物, 说明其具有较好的 Cu^{2+} 吸附性能. 我国农业资源相对短缺, 萝卜渣、甜菜泥、酸橙渣等农副产品用

于饲料工业利用价值更高, 而板栗壳作为一种食品加工固体废弃物, 资源丰富、易于收集, 用于吸附污水中的 Cu^{2+} , 以废治废, 社会效益与经济效益双赢, 因此, 具有很好的应用前景.

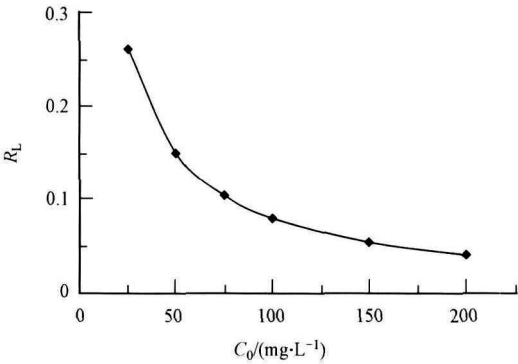


图 3 分离因子随起始 Cu^{2+} 浓度的变化

Fig. 3 Plot of separation factor versus initial Cu^{2+} concentration

3.3 吸附动力学

动力学模型通常用于研究吸附过程中速率的变化, 并确定吸附的限速步骤. 本研究采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对板栗壳吸附 Cu^{2+} 的过程进行拟合 (图 4). 其中, 准一级动力学模

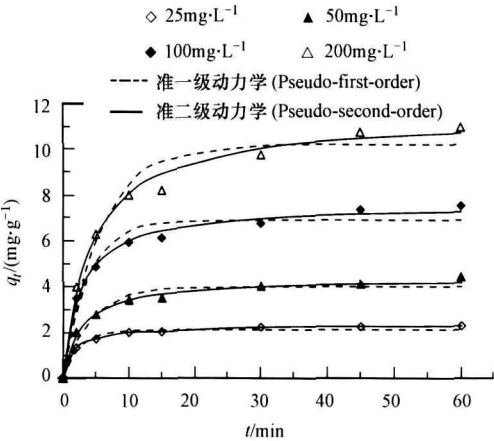


图 4 不同浓度下板栗壳吸附 Cu^{2+} 的动力学曲线

Fig. 4 Adsorption kinetics of Cu^{2+} onto chestnut shells at different initial concentrations

型 (Ho *et al.*, 1998) 和准二级动力学模型 (Ho *et al.*, 1999) 的表达式分别为方程 (7) 和方程 (8). 由图 4 可以看出, 准二级动力学模型拟合效果好于准一级动力学模型. 虽然准一级动力学模型在各浓度下的 R^2 均在 0.95 以上, 但由该模型计算出的 q_e 理论值与实验观测值相差较远; 而准二级动力学模型各浓度下的 R^2 值均大于 0.99, χ^2 值也小于准一级动力学模型, 且由该模型计算出来的 q_e 理论值也更接近于试验观测值 (表 2), 进一步说明板栗壳对 Cu^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型. 由于准二级动

力学是建立在化学吸附假设的基础上, 因此, 板栗壳吸附 Cu^{2+} 的限速步骤为化学吸附过程.

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t})$$

(7)

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$$

(8)

式中, t 为吸附时间 (min), q_t 和 q_e 分别为吸附时间为 t 时和达到吸附平衡时板栗壳上 Cu^{2+} 的吸附量 (mg g^{-1}), K_1 为一级吸附速率常数 (min^{-1}), K_2 为二级吸附速率常数 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

表 2 不同起始浓度下板栗壳吸附 Cu^{2+} 动力学模型的参数

Table 2 Kinetic parameters for Cu^{2+} adsorption on chestnut shells at different initial concentrations C_0									
C_0 $/(\text{mg L}^{-1})$	$q_{e \text{ exp}}$ $/(\text{mg g}^{-1})$	准一级动力学 Pseudo-first-order				准二级动力学 Pseudo-second-order			
		$q_{e \text{ cal}} /$ (mg g^{-1})	$K_1 /$ min^{-1}	R^2	χ^2	$q_{e \text{ cal}} /$ (mg g^{-1})	$K_2 /$ $(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2	χ^2
25	2.326	2.135	0.391	0.977	0.054	2.295	0.266	0.998	0.004
50	4.531	3.997	0.255	0.959	0.214	4.397	0.082	0.992	0.037
100	8.040	6.916	0.264	0.961	0.344	7.601	0.049	0.993	0.054
200	11.450	10.189	0.176	0.961	0.625	11.422	0.021	0.991	0.109

3.4 吸附热力学

在 293、303、313 K 下, 研究温度对板栗壳吸附 Cu^{2+} 的影响, 吸附平衡常数 K_c 可以通过公式 (9) 计算.

$$K_c = \frac{C_{ac}}{C_e}$$

(9)

式中, C_{ac} 为达到吸附平衡时溶液中被板栗壳吸附的 Cu^{2+} 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 标准 Gibbs 自由能变化量 ΔG° (J mol^{-1}) 通过公式 (10) 计算.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

(10)

式中, R 为理想气体常数 ($\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度 (K).

平衡常数 K_c 与温度之间的关系可以用 Van't Hoff 方程 (11) 表示.

$$\lg K_c = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT}$$

(11)

式中, ΔH° 为焓变 (J mol^{-1}), ΔS° 为熵变 ($\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). ΔH° 和 ΔS° 分别根据 $\lg K_c$ 对 $1/T$ 回归直线 (图 5)

表 3 板栗壳吸附 Cu^{2+} 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of Cu^{2+} onto chestnut shells			
T / K	$\Delta G^\circ /$ (kJ mol^{-1})	$\Delta H^\circ /$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\circ /$ $(\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
293	-5.875	-12.206	21.534
303	-5.714		
313	-5.442		

的斜率和截距计算, 其值列于表 3. 由表 3 可以看出, ΔH° 为负值表明板栗壳对 Cu^{2+} 的吸附为放热过程; ΔG° 为负值表明吸附可以自发进行; ΔS° 为正值表明吸附过程增加了固液界面的混乱度.

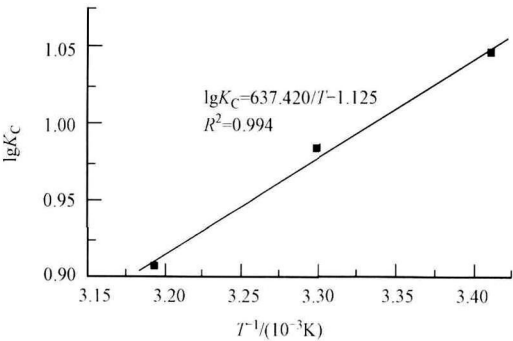


图 5 板栗壳吸附 Cu^{2+} 的 Van't Hoff 曲线

Fig. 5 Van't Hoff plot for the adsorption of Cu^{2+} on chestnut shells

3.5 基于平衡数据的吸附工艺设计

吸附等温线已被用于单级静态吸附系统设计 (Bulut *et al.*, 2008; Prasad *et al.*, 2009), 其原理如图 6 所示. 设计的目标是在体积为 V (L) 的吸附质溶液中加入质量 M (g) 的板栗壳, 经过吸附后 Cu^{2+} 浓度由 C_0 (mg L^{-1}) 降至 C_1 (mg L^{-1}), 板栗壳上吸附的 Cu^{2+} 量从 q_0 (mg g^{-1}) 增加到 q_1 (mg g^{-1}). 溶液中的 Cu^{2+} 减少的量即为板栗壳上增加的量, 因此, 图 5 所示系统质量平衡方程为式 (12).

$V(C_0 - C_1) = M(q_1 - q_0) = Mq_1$ (12)
在吸附平衡状态下, 则 $C_1 = C_e$, $q_1 = q_e$, 将方程 (12)整理可得方程 (13).

$$\frac{M}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e}$$
 (13)

由于板栗壳吸附 Cu^{2+} 符合 Langmuir等温线模型, 将方程 (4)代入方程 (13)整理得方程 (14).

$$M = \frac{(C_0 - C_e)(1 + K_L C_e)}{q_m K_L C_e} V$$
 (14)

将表 1中 Langmuir等温线模型参数 K_L 值和 q_m 值代入方程 (14)可得方程 (15).

$$M = \frac{(C_0 - C_e)(1 + 0.114C_e)}{1.416C_e} V$$
 (15)

方程 (15)可以用于预测将体积为 V (L)起始浓度为 C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)的 Cu^{2+} 溶液经过吸附浓度降至目标浓度 C_e ($mg \cdot L^{-1}$)板栗壳的用量 M (g).

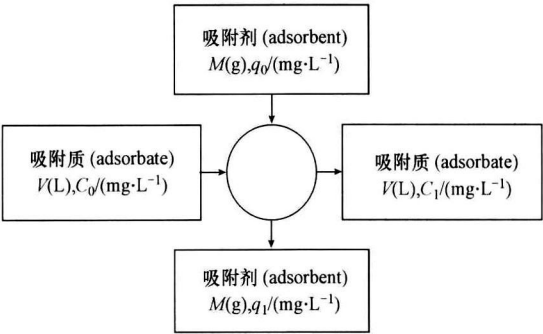


图 6 单级吸附吸附器设计原理图

Fig 6 Single stage batch adsorber design

我国污水综合排放标准规定, 总铜最高允许排放浓度一级标准为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 二级为 1.0

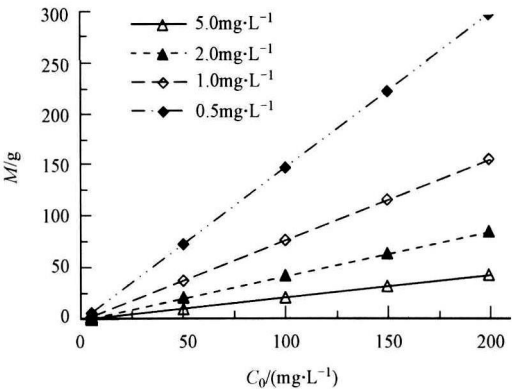


图 7 处理 1 L 不同浓度的 Cu^{2+} 溶液使其达到所需浓度时板栗壳的用量

Fig 7 Required mass of chestnut shells against initial Cu^{2+} concentration in treatment of 1 L Cu^{2+} solution to various desired Cu^{2+} concentrations

$mg \cdot L^{-1}$, 三级为 $2.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ (GB/8978- 1996); 世界卫生组织《饮用水水质准则》(WHO 2006)中铜的准则值为 $2.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, 当浓度超过 $5.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时能引起味觉问题. 通过公式 (15)可以预测出处理 1 L 不同浓度 ($5 \sim 200 \text{ mg} \cdot L^{-1}$)的 Cu^{2+} 溶液使其最终浓度达到 $0.5 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 所需板栗壳的量, 结果如图 7 所示.

4 结论 (Conclusions)

- 1) 板栗壳对 Cu^{2+} 的生物吸附最适 pH 为 5
- 2) 吸附平衡实验数据符合 Langmuir模型, 且为有利吸附; 吸附动力学数据符合准二级动力学模型, 且平衡吸附量随 Cu^{2+} 起始浓度增大而增大; 该吸附过程为放热过程, 可以自发进行.
- 3) 基于 Langmuir等温吸附模型, 推导出了用于预测板栗壳用量的计算公式为 $M = \frac{(C_0 - C_e)(1 + 0.114C_e)}{1.416C_e} V$, 可以用于预测将体积为 V (L)浓度为 C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)的 Cu^{2+} 溶液经过吸附浓度降至 C_e ($mg \cdot L^{-1}$)板栗壳的用量.

责任作者简介: 姚增玉 (1974—), 男, 博士, 助理研究员. 主要从事废弃生物质资源开发利用研究. E-mail: zengyuyao@126.com 或 yaozengyu@iae.ac.cn

参考文献 (References):

Acar FN, Eren Z. 2006. Removal of Cu(II) ions by activated poplar sawdust (Samson C bone) from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials 137: 909—914

Ajmal M, Khan A H, Ahmad S, et al. 1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes [J]. Water Research, 32: 3085—3091

Altun T, Pehlivan E. 2007. Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut, hazelnut- and almond-shells [J]. Clean Soil Air Water 35: 601—606

Anirudhan T S, Radhakrishnan P G. 2008. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics 40: 702—709

Basci N, Kocadagistan E, Kocadagistan B. 2004. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell [J]. Desalination 164: 135—140

北京市环境保护科学研究院. 1997. GB/8978-1996污水综合排放标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社

Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection. GB/8978-1996 Integrated wastewater discharge standard [S]. Beijing: China Environmental Science Press (in Chinese)

- Bulut E, Özacar M, Sengil İA. 2008. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design [J]. Microporous and Mesoporous Materials 115: 234—246
- Davis T, Volesky B, Vieira R H S F. 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals [J]. Water Research 34 (17): 4270—4278
- Elliot H A, Huang C P. 1981. Adsorption characteristic of some Cu(II) complexes on aluminosilicates [J]. Water Research, 15: 849—855
- Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A, *et al*. 1966. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 5: 212—223
- Ho Y S, McKay G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents [J]. Process Safety and Environmental Protection 76: 332—340
- Ho Y S, McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry 34: 451—465
- Ke X, Li P J, Zhou Q X, *et al*. 2006. Removal of heavy metals from a contaminated soil using tartaric acid [J]. Journal of Environmental Sciences 18(4): 727—733
- Khan N A, Ibrahim S, Subramanian P. 2004. Elimination of heavy metals from wastewater using agricultural wastes as adsorbents [J]. Malaysian Journal of Science 23: 43—51
- King P, Srinivas P, Kumar Y P, *et al*. 2006. Sorption of copper(II) ion from aqueous solution by *Tectona grandis* leaf (teak leaves powder) [J]. Journal of Hazardous Materials 136: 560—566
- Kurniawan T, Chan G, Lo W, *et al*. 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals [J]. Chemical Engineering Journal 118(1-2): 83—98
- 李云雁, 彭亚勤, 宋光森, 等. 2007. 从板栗壳中分离乙醇木质素 [J]. 西北农业学报, 16(3): 200—203
- Li Y Y, Peng Y Q, Song G S, *et al*. 2007. Isolation of lignin from chestnut shell by ethanol [J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica 16(3): 200—203(in Chinese)
- McKay G, Blair H S, Gardener J R. 1982. Adsorption of dyes on chitin I. Equilibrium studies [J]. Journal of Applied Polymer Science 27(8): 3043—3057
- Nemanhay S M, Palanisamy K. 2005. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal [J]. Electronic Journal of Biotechnology 8(1): 43—53
- Özer A, Özer D, Özer A. 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters [J]. Process Biochemistry 39: 2183—2191
- Prasad R K, Srivastava S N. 2009. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics, mechanism, process design and factorial design [J]. Journal of Hazardous Materials 161: 1313—1322
- Sud D, Mahajan G, Kaur M P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review [J]. Bioresource Technology 99: 6017—6027
- Vilaescusa J Fiol N, Martínez M, *et al*. 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes [J]. Water Research 38: 992—1002
- Wan M W, Kan C C, Lin C H, *et al*. 2007. Adsorption of copper(II) by chitosan immobilized on sand [J]. Chia Nan Annual Bulletin 33: 96—106
- Wasewar K L, Attif M, Prasad B, *et al*. 2008. Adsorption of zinc using tea factory waste: kinetics, equilibrium and thermodynamics [J]. Clean Soil Air Water 36 (3): 320—329
- WHO. 2006. Guidelines for Drinking-Water Quality. Vol 1. Recommendations Addendum (3rd Edition) [M]. Geneva: WHO Press
- Wong K K, Lee C K, Low K S, *et al*. 2003. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions [J]. Chemosphere 50: 23—28
- 殷德洪. 2006. 世界铜工业的新格局与新动向 [J]. 世界有色金属, 4: 57—62
- Yin D H. 2006. A new structure and developing trends in the world copper industry [J]. World Nonferrous Metals 4: 57—62(in Chinese)
- 赵德义, 高文海, 花成文, 等. 2003. 板栗壳化学成分的初步研究 [J]. 陕西林业科技, (2): 1—3, 47
- Zhao D Y, Gao W H, Hua C W, *et al*. 2003. Chemical components of *Castanea mollissima* shell [J]. Shaanxi Forest Science and Technology (2): 1—3, 47(in Chinese)
- Zhu B, Fan T, Zhang D. 2008. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw [J]. Journal of Hazardous Materials 153: 300—308