

文章编号:1671-6833(2011)06-0009-04

水热处理稻壳对 Cr(VI) 的吸附研究

王建设, 蒋艳伟, 王留成, 宋成盈, 赵建宏

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:研究了水热处理稻壳对 Cr(VI) 的吸附特性, 比较了不同水热时间处理稻壳对 Cr(VI) 的吸附, 结果表明:水热处理 4 h 的稻壳去除 Cr(VI) 效果最好, 在相同条件下吸附量几乎是未处理稻壳的 4 倍; 对水热处理前后的稻壳做了热重和 FTIR 分析, 表明水热处理使稻壳中活性羟基发生脱水缩聚; 考察了溶液的 pH 值、吸附时间、温度、初始浓度等因素对 Cr(VI) 吸附的影响, 结果表明:吸附量随 pH 值降低、初始浓度增加、温度升高及吸附时间延长而增加, 水热处理后稻壳对 Cr(VI) 的吸附符合 Freundlich 模型。

关键词:稻壳; 水热处理; Cr(VI); 吸附

中图分类号: X703

文献标志码: A

0 引言

随社会环保意识的增强和环保执法力度的加大, 对我国电镀、制革、金属表面处理和化工等行业产生的含铬废水无害化处理的要求也越来越高。目前的处理方法主要有化学还原法^[1]、黄原酸酯法^[2]、光催化法^[3]及水泥基固化法^[4]等。由于成本较高且易造成二次污染, 这些方法难以推广应用。采用稻壳直接去除废水中的重金属离子是经济有效的技术手段, 但存在吸附量小的问题, 因此采用多种方法对稻壳进行处理以提高其吸附重金属离子的能力, 比如, 将稻壳在高温下活化制成活性炭^[5]、用酒石酸改性^[6]和用甲醛改性^[7]等。将稻壳制备成活性炭可有效提高吸附性能, 但处理过程耗费大量能量, 且造成二次污染。生物质水热处理技术是近年来的研究热点^[8-9]。生物质水热反应是一种自放热反应, 使得该过程净能耗小; 生物质经水热处理后可在其表面产生丰富的官能团^[10], 可提高其吸附特性; 生物质水热处理后的液体产物中含有机小分子及 N、P、K 等营养成分, 可提高水热过程的综合经济效益。因此, 对稻壳生物质进行水热处理并研究其吸附行为不仅具有理论意义更具有实际应用价值。

本研究对稻壳进行水热处理并考察其对 Cr(VI) 的吸附行为, 发现水热处理后的稻壳吸附能力几乎提高 4 倍。该水热处理过程简单, 无二次污染, 为稻壳在含铬废水的规模化处理领域提供了初步探索, 对利用水热技术对生物质表面改性以改善生物质应用性能提供了新支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器: UV-2401PC 紫外光谱仪, 日本 SHIMADZU 公司; DTG-60 差热-热重分析仪, 日本岛津公司; IR200 型傅里叶红外光谱仪, Thermo Nicolet。

试剂: 重铬酸钾; 二苯碳酰二肼; 硫酸; 磷酸。所有试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 稻壳的水热处理

稻壳取自河南省平顶山市鲁山县。将稻壳粉碎过 0.15 mm 筛, 准确称取 10.0 g 加入到 100 mL 水热釜中, 加入 60 mL 蒸馏水, 从室温升至 180 °C 并稳定在该温度一定时间进行水热处理。取出水热釜自然降温, 将所得固体产物过滤洗涤后, 在 108 °C 条件下干燥, 即为水热处理稻壳。

收稿日期: 2011-01-25; 修订日期: 2011-04-16

基金项目: 河南省重点科技攻关资助项目(08110091180)

作者简介: 王建设(1975-), 男, 河南滑县人, 郑州大学讲师, 主要研究方向为农业废弃物再利用及电化学, E-mail: wangjs07@zzu.edu.cn.

1.2.2 稻壳的热重分析及红外分析

用 DTG-60 差热-热重分析仪分析水热处理前后的样品. 采用氧化铝制坩埚, 在氮气保护下从室温升至 800 °C, 加热速率 10 °C/min, α - Al_2O_3 作参比物.

用 KBr 压片法在 IR200 型傅里叶红外光谱仪上测定水热处理前后样品的红外光谱, 扫描范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} .

1.2.3 稻壳对 Cr(VI) 的吸附量的测定

用二苯碳酰二肼分光光度法测定吸附前后溶液中 Cr(VI) 离子浓度. 称取一定量的重铬酸钾, 将其配制成储备溶液, 根据需要将储备溶液稀释到一定浓度.

采用静态实验, 将 0.20 g 水热处理稻壳和 50.00 mL 一定浓度的重铬酸钾溶液加入 250 mL 锥形瓶中, 用质量分数 49% 的硫酸调节溶液 pH 值, 放入一定温度的恒温振荡箱中振荡一定时间, 过滤, 测定滤液中 Cr(VI) 浓度, 根据公式 $Q = (C_0 - C_t)V/m$ 计算 Cr(VI) 的吸附量, 式中: Q 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V 为吸附液的体积, L; C_0 为吸附前 Cr(VI) 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为吸附 t 时间时 Cr(VI) 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为吸附剂用量, g.

2 结果与讨论

2.1 处理前后样品的热重及红外表征

稻壳主要成分是半纤维素、纤维素和木质素. 稻壳的热解一般可分为 3 个阶段, 第 1 阶段主要为失水阶段; 第 2 阶段主要是纤维素、半纤维素和木质素 3 组分的裂解失重; 第 3 阶段稻壳热解过程的残留物缓慢分解^[11]. 图 1 为原稻壳和水热处理不同时间稻壳的热重曲线, 其中 0[#] 对应原稻壳; 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 及 5[#] 分别对应于水热处理 1 h, 2 h, 3 h, 4 h 和 5 h 的样品. 可以看出, 未处理的稻壳失重主要发生在 250 ~ 550 °C 范围内, 失重率为 80.74%; 水热处理后的稻壳失重主要发生在 250 ~ 400 °C, 失重率从 1[#] 至 5[#] 分别为 57.93%, 57.57%, 50.10%, 50.36% 和 48.42%, 可能因水热过程使稻壳中部分纤维素等溶解到液体中, 使稻壳中的木质素不仅裸露出来并且使其含量相对增加, 而木质素中含有丰富的官能团如羟基等, 在强酸环境下可将剧毒 Cr(VI) 部分还原为毒性较小的 Cr(III), 从而使水热处理的稻壳优于原稻壳对 Cr(VI) 废水处理.

原稻壳和水热处理不同时间稻壳的红外分析

见图 2, 其中 0[#] 对应原稻壳; 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 及 5[#] 分别对应于水热处理 1 h, 2 h, 3 h, 4 h 和 5 h 的样品. 峰型与韩润平等^[12] 研究中稻壳的红外光谱较一致. 可以看出稻壳在水热处理前后均含有羟基 (—OH) 的伸缩振动 (3 402 cm^{-1} 附近); 随水热时间的延长, 从 1[#] 至 5[#] 图中能明显看出 1 700 cm^{-1} 附近的羰基峰 (C=O) 振动逐渐增强, 可能是随水热处理时间的延长, 会有一些水解的葡萄糖等脱水缩聚^[9], 形成羰基使稻壳表面的含氧官能团增多; 图中 0[#] 1 079.06 cm^{-1} 为醚键 (—O—) 的伸缩振动, 从图中 1[#] 到 5[#], 随水热时间的延长 1 079 cm^{-1} 附近的峰增多, 说明水热过程可能使稻壳的某些官能团被活化^[9].

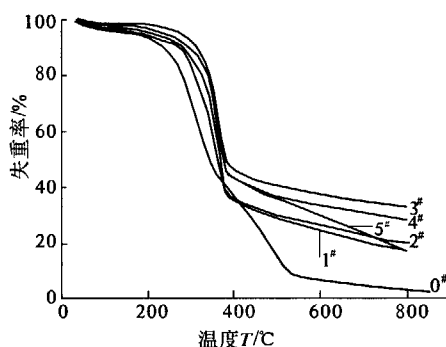


图 1 原稻壳和不同时间水热处理稻壳的热重曲线
Fig.1 TGA curves of the raw rice husk and those hydrothermally treated with different time

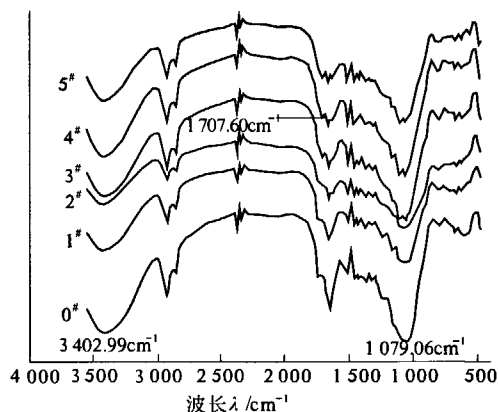


图 2 原稻壳和不同时间水热处理稻壳的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of the raw rice husk and those hydrothermally treated with different time

2.2 水热不同时间的稻壳对去除 Cr(VI) 的影响

配制 Cr(VI) 初始浓度 97.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 用质量分数 49% 的硫酸调节 Cr(VI) 溶液 pH 值为 2, 以原稻壳和水热处理 1 ~ 9 h 的样品为吸附剂, 25 °C 时放入恒温振荡箱中振荡 3 h, 考察水热处理时间对 Cr(VI) 吸附量的影响, 结果如图 3 所示.

从图3中可以看出水热处理后的稻壳吸附性能明显优于原稻壳,并且水热处理4 h的样品吸 Cr(VI) 的量最大,每克吸 Cr(VI) 14.78 mg,吸附量几乎是原稻壳吸附量(3.72 mg/g)的4倍.这可能因稻壳吸附 Cr(VI) 的过程主要依赖稻壳表面的含氧官能团,水热处理不仅使稻壳表面的含氧官能团增多(红外分析图中 1700 cm^{-1} 附近峰振动逐渐增强),而且使稻壳某些官能团活化(红外分析图中 1079 cm^{-1} 附近的峰增多),从而使水热处理后的稻壳利于对 Cr(VI) 的吸附.在以下吸附实验中均以水热处理4 h的稻壳为吸附剂,记为 RH4.

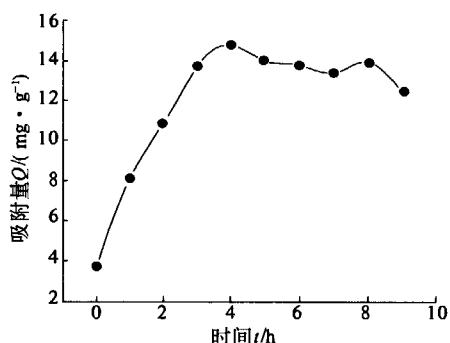


图3 不同水热时间处理稻壳对 Cr(VI) 的吸附量

Fig.3 the quantity of Cr(VI) adsorbed on rice husk hydrothermally treated with different time

2.3 溶液 pH 值对 RH4 吸附 Cr(VI) 的影响

配制 Cr(VI) 初始浓度 $109.8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 RH4 为吸附剂,用质量分数为 49% 的硫酸和 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节一系列不同 pH 值, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时放入恒温振荡箱中振荡 3 h, 吸附 Cr(VI) 的量随 pH 变化见图 4. 从图中可以看出, pH 值越低越利于吸附. 这因为在强酸环境下部分 Cr(VI) 能被稻壳中的某些还原性基团如羟基(红外分析图中 3402 cm^{-1} 附近的伸缩振动)等含氧官能团还原为毒性较小的三价铬^[13], 并且强酸环境能将稻壳表面的官能团质子化, 容易以静电吸引方式将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子吸附到质子化吸附剂活化位上, 故 pH 值越低越利于对 Cr(VI) 的吸附. 但考虑到在调节 pH 值过程中, 将溶液 pH 值由 2 调至 1 时, 耗费大量 49% 硫酸, 综合考虑, 在做其他组吸附实验时, 均将溶液 pH 值调至 2.

2.4 吸附时间对 RH4 吸附 Cr(VI) 的影响

配制 Cr(VI) 初始浓度 $103.5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 RH4 为吸附剂,用质量分数 49% 的硫酸调节溶液 pH 值为 2, 然后放入恒温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 振荡箱中, 测定不同振荡时间的吸附量, 结果见图 5. 可以看出,

在反应前 3 h 吸附 Cr(VI) 的量迅速增加, 3 h 之后吸附曲线比较平缓, 主要是由于吸附初期 RH4 吸附位点较多, Cr(VI) 浓度较大, 利于吸附的快速进行; 而后随着吸附位点相对减少及 Cr(VI) 浓度降低, 吸附将缓慢进行, 脱附速率增大, 直至达到吸附和脱附平衡.

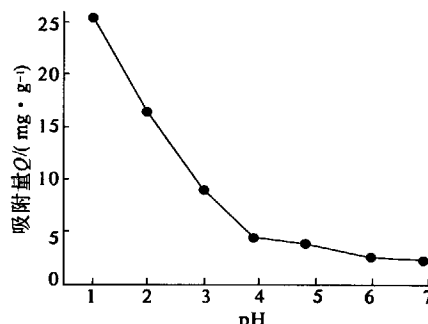


图4 RH4 对 Cr(VI) 吸附量随溶液 pH 值的变化

Fig.4 the variation of Cr(VI) adsorption quantity on RH4 with solution pH

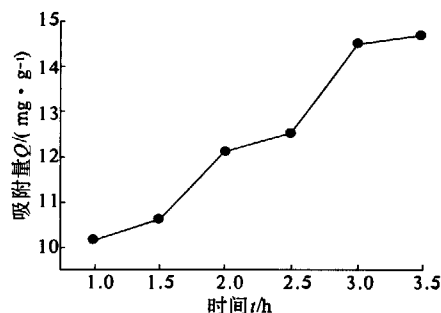


图5 吸附时间对吸附的影响

Fig.5 Effect of contact time

2.5 不同温度 Cr(VI) 在 RH4 上的吸附曲线

配制一系列不同初始浓度的 Cr(VI), 用质量分数 49% 的硫酸调节溶液 pH 值为 2, 在不同温度下放入恒温振荡箱中振荡 3 h, 考察不同温度对 RH4 吸附 Cr(VI) 的影响, 结果见图 6.

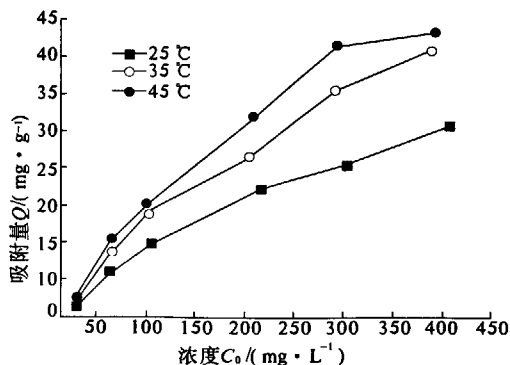


图6 不同温度 RH4 对 Cr(VI) 的吸附曲线

Fig.6 the adsorption curves of Cr(VI) on RH4 at different temperature

由图 6 看出,在同一温度下,随 Cr(VI) 初始溶液浓度的增加,溶液与 RH4 表面的浓度梯度也增加,将有更多 Cr(VI) 离子参与吸附反应,引起 RH4 对 Cr(VI) 的吸附量增加;随吸附温度的升高,RH4 吸附 Cr(VI) 的量也增加,说明升温有利用该吸附过程,可能是由于吸附剂和吸着物之间的化学交互作用,在高温条件下产生了新的吸附位点或者加速了 Cr(VI) 离子进入吸附剂微孔的内扩散传输速率^[14]。

所得的平衡数据可按 Freundlich 模型处理:

$$\lg q_e = \lg K_f + (1/n) \lg C_e$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; n 为非线性程度参数; K_f 为平衡吸附系数,表明吸附体系与重金属离子的亲和能力, K_f 越大,吸附剂与重金属离子的亲和力越大。经拟合所得结果示于表 1,可以看出 K_f 值随着温度的升高而增大,说明随温度的升高,RH4 与重金属离子的亲和力呈增大的趋势,同时得到的 $1/n$ 值介于 0.1~0.5,表明水热处理稻壳对 Cr(VI) 离子具有良好的吸附性能。

表 1 RH4 吸附 Cr(VI) 溶液的 Freundlich 模型参数
Tab. 1 Freundlich models regression constants
for RH4 on Cr(VI) remove

温度/K	K_f	$1/n$	R^2
298	3.379 2	0.387 41	0.999 29
308	6.286 7	0.347 43	0.997 97
318	8.696 0	0.301 13	0.987 27

3 结论

(1) 水热处理后的稻壳对 Cr(VI) 具有较强的去除能力,对稻壳进行水热处理是一种有效再利用途径。在相同振荡条件下水热处理 4 h 稻壳对 Cr(VI) 的吸附性能最好,其去除 Cr(VI) 的能力随 pH 的降低、温度的升高及振荡时间的延长而增大。

(2) 通过对水热稻壳吸附不同初始浓度和温度的 Cr(VI) 数据拟合,发现该吸附符合 Freundlich 模型。

参考文献:

[1] WING R E, DOANE M. Removal of heavy metal from aqueous solutions with insoluble cross linked-

starch-xan-thates; USA, 4083783 [P]. 1978 - 04 - 11.

- [2] 张淑媛, 李自法, 罗伟. 含铬废水的处理[J]. 水处理技术, 1993, 19(5): 293 - 296.
- [3] 钟长庚, 柏军. 稻草黄原酸酯法处理含铬废水[J]. 化工环保, 1998, 18(5): 281 - 284.
- [4] 武正策. TiO_2 薄膜在光催化下处理含铬废水[J]. 太原理工大学学报, 1999, 30(3): 289 - 290.
- [5] BISHNOI N R, BAJAJ M, SHARMA N, et al. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina [J]. Bioresource Technology, 2004, 91(3): 305 - 307.
- [6] GAO Hui, LIU Yun-guo, ZENG Guang-ming, et al. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(2): 446 - 452.
- [7] BANSAL M, GARG U, SINGH D, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 312 - 320.
- [8] SEVILLA M, FUERTES A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose [J]. Carbon, 2009, 47(9): 2281 - 2289.
- [9] HSIEH Y, DU Ying-xun, JIN Fang-ming, et al. Alkaline pretreatment of rice hulls for hydrothermal production of acetic acid [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2009, 87(1), 13 - 18.
- [10] LIU Zhen-gang, ZHANG Fu-Shen, WU Jian-zhi. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment [J]. Fuel, 2010, 89(2), 510 - 514.
- [11] 王章霞, 陈明强, 王君, 等. 稻壳热解特性及其力学研究 [J]. 安徽理工大学学报: 自然科学版, 2009, 29(1): 43 - 46.
- [12] 韩润平, 邹卫华. 谷壳的差热红外扫描电镜分析及对铜铅离子的生物吸附研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 32 - 39.
- [13] 陶长元, 刘作华, 李晓红, 等. 米糠生物质解毒含铬(VI)水溶液的研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(2): 11 - 15.
- [14] 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]. 处理技术, 2007, 33(9): 53 - 56.

(下转第 17 页)

响因素的灰关联熵分析[J]. 郑州大学学报:工学

版,2010,31(6):60-64.

Grey Incidence Analysis of Dynamic Response of Cement Concrete Pavement with Function Layer

LIAN Xiang-dong^{1,2}, FU Xin³, XIONG Rui¹, GUAN Bo-wen¹, CHEN Shuan-fa⁴

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Guangxi Communications Investment Group Co., Ltd., Nanning 530021, China; 3. Guangdong Hualu Limited Company of Traffic Science and Technology, Guangzhou, 510420, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Through the finite element method, the effect of various factors (surface course thickness and modulus, functional course thickness and modulus, base thickness, soil modulus and running speed) of semi-rigid base cement concrete pavement structure with functional course under the vehicle dynamic load on the mechanical response was revealed. By using the grey relation analysis, the influence of various factors was given a quantitative analysis. Besides, the formula of the pavement structure mechanical response (surface deflection difference, tensile stress at the bottom of surface course, shear stress on the top of functional course and tensile stress at the bottom of base) were obtained by the regression analysis, which can provide theoretical direction for the structure design and construction of cement concrete with functional course.

Key words: cement concrete pavement; asphalt mixture function layer; dynamic vehicle load; semi-rigid base; grey incidence analysis

(上接第12页)

Study on Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Rice Husk by Hydrothermal Treatment

WANG Jian-she, JIANG Yan-wei, WANG Liu-cheng, SONG Cheng-ying, ZHAO Jian-hong

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The adsorption properties of Cr(VI) on hydrothermal treated rice husks were investigated and the adsorption capacities of rice husks with series treatment time were compared. The results showed that the rice husk with 4 hours treatment exhibited the best adsorption capacity, being four times that of raw rice husk. Thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy of the series rice husks demonstrated that the active hydroxy group on rice husk dehydrated and condensed after the hydrothermal treatment. The effects of pH, contact time, initial concentration and temperature on the adsorption capacity were investigated, showing that the adsorption capacity increased with pH decreasing, temperature increasing, initial concentration increasing and contact time increasing, and the Freundlich adsorption isothermal model was well fitted.

Key words: rice husk; hydrothermal treatment; Cr(VI); adsorption