

doi:10.16018/j.cnki.cn32-1650/n.201803003

改性红蓼对废水中重金属 Cu²⁺ 的吸附研究

赵大洲

(陕西学前师范学院 化学与化工系,陕西 西安 710100)

摘要:红蓼是一种药用植物,药用后的红蓼残渣表面粗糙,内部疏松多孔,是一种较好的吸附载体。用冰乙酸对药用后的红蓼残渣进行改性处理,用改性后的红蓼残渣对废水中 Cu²⁺ 进行循环吸附研究。ICP 分析表明,冰乙酸改性之后,红蓼残渣对废水中 Cu²⁺ 的吸附效率达到 95.6%,远高于未改性红蓼残渣的吸附效率(59.2%)。3 次循环吸附后,吸附效率仍达到 87.3%。结果表明,对药用后的红蓼残渣进行酸改性制得的吸附材料具有很好的吸附效果。

关键词:红蓼;改性;Cu²⁺

中图分类号:S13 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2018)03-0016-03

工业的快速发展导致水污染日益严重,其中,重金属离子污染首当其冲^[1-3]。重金属离子污染的危害有很多。植物摄入过量 Cu²⁺ 会导致枯死;人体摄入过量 Cu²⁺,会破坏蛋白质活性,造成组织坏死,对肝和胆造成极大的负担,甚至是损伤。重金属在自然界中很难降解,并且会沿着食物链而不断富集,最终汇集在人类的身体中,损害人的正常机体功能,影响人的正常生活。因此,研究者试图寻找一种高效、低价、绿色的吸附材料净化水资源^[4-7]。

玄哲仙等^[8]制备了桔子皮吸附剂,对重金属 Cu²⁺ 与 Pb²⁺ 的吸附研究,为实践提供了理论依据;梁莎等^[9]研究了化学改性后橘子皮对重金属离子的吸附,实验结果表明,经过化学改性后的橘子皮在重金属离子的吸附上呈现出更高的适用性;韩香云等^[10]研究了香蕉皮对工业废水中的重金属 Cu²⁺、Zn²⁺ 的吸附能力,其吸附效率可达 95%。这些生物材料来源广、成本低,在重金属吸附方面应用前景广阔。

红蓼作为一种资源分布广,适应性强的药用植物,近年来受到研究者的广泛青睐^[11-14],但有关改性红蓼残渣作为吸附剂对重金属离子吸附性能研究的报道较少。本文以红蓼残渣作为载体,

通过酸改性处理,研究改性红蓼残渣对废水中 Cu²⁺ 的循环吸附,为废水中重金属离子处理提供了新的吸附材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

红蓼(自己种植),氢氧化钾(KOH)、硝酸(HNO₃)均购自于国药集团有限公司,异丙醇(C₃H₇OH)、冰乙酸(CH₃COOH)、硝酸铜(Cu(NO₃)₂)均购自于北京化工厂,二次蒸馏水(自制),以上所有试剂均为分析纯且未经过纯化处理。

样品的微观结构采用 JEOL JSM-6700 F 型场发射扫描电子显微镜(加速电压 30 kV)进行测量;样品的红外数据由 Nicolet Impact-410 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片,室温下测量范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹)进行测定,样品的元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer 测定;使用自动物理吸附仪(Micromeritics ASAP 2010 sorptometer)测定样品的氮气吸附—脱附等温线,采用 BET 方法计算其比表面积和孔径分布。

1.2 实验过程

1.2.1 改性红蓼实验

首先,取 1 g 药用后的红蓼残渣,研磨粉碎

收稿日期:2017-11-30

基金项目:2017 年校级规划教材《基础化学实验》建设项目(17JC09)资助;陕西学前师范学院“基础化学实验教学团队”项目资助。

作者简介:赵大洲(1985—),男,山西朔州人,副教授,博士,主要研究方向为功能无机化合物的合成与应用。

后,在 55 ℃ 的烘箱中干燥 12 h,用 20% 的异丙醇浸泡粉碎的红蓼残渣,搅拌 24 h,离心分离,用 20% 的异丙醇洗涤固体直到滤液无色,再用去离子水洗涤,以去除植物颗粒中的色素,离心分离,55 ℃ 恒温干燥 24 h,得到固体红蓼残渣,以待备用。

然后,取 0.5 g 上述红蓼残渣,加入冰乙酸 35 mL,室温下搅拌 2 h,离心分离,去离子水洗涤,直到滤液为中性,55 ℃ 恒温干燥 24 h,得到改性红蓼。

1.2.2 改性红蓼吸附废水中的 Cu^{2+}

配制浓度为 600 mg/L 的硝酸铜溶液,取0.1 g 改性红蓼,置于 50 mL 的上述硝酸铜溶液中,搅拌 8 h,离心分离,保存滤液,以待 ICP 检测。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析 (SEM)

图 1 是改性红蓼的扫描电镜照片。由图可知,该样品表面粗糙,内部疏松多孔,为吸附重金属离子提供了有利条件。红蓼原样和改性红蓼两种样品的 N_2 吸附比表面积、孔体积的数据列于表 1 中。

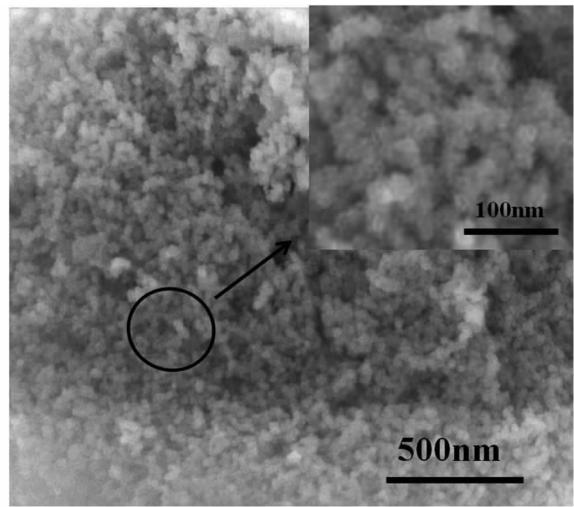


图 1 改性红蓼的扫描电镜照片和高分辨扫描电镜照片 (内部插图)

Fig.1 Scanning electron microscopy and high resolution scanning electron microscopy photographs of modified Polygonum orientale (internal illustration)

表 1 红蓼原样和改性红蓼的 N_2 吸附数据参数
Table 1 N_2 adsorption data parameters of Polygonum orientale original sample and its modified Polygonum orientale

样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
红蓼原样	539	0.45
改性红蓼	1158	0.96
改性红蓼 - Cu^{2+}	730	0.80

2.2 红外光谱分析

图 2 为红蓼原样和改性红蓼两种样品的红外光谱图。其中,a 是红蓼原样的红外光谱图,b 是改性红蓼的红外光谱图。从图中可以看出,二者均在 3 100 ~ 3 650 cm^{-1} 处出现的较强衍射峰,归属于水分子的收缩振动,2 751 ~ 3 090 cm^{-1} 处出现的衍射峰归属于 $-\text{CH}_x$ 的对称与不对称收缩振动。红蓼原样和改性红蓼的红外特征峰峰位基本一致,说明改性后样品的结构并没有遭到破坏。与 a 相比,b 中 1 250 cm^{-1} 处出现羧基 ($-\text{COOH}$) 衍射峰,说明红蓼原样已经成功进行酸改性。

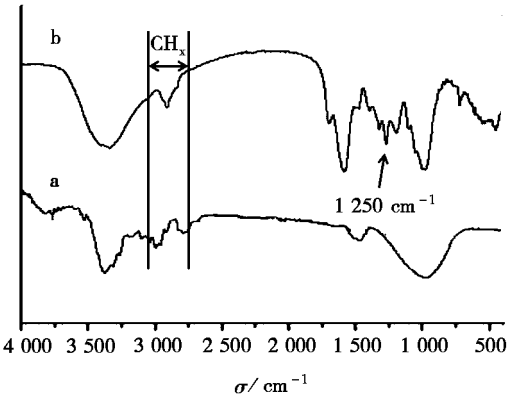


图 2 红蓼原样和改性红蓼的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectrogram of Polygonum orientale original sample and its modified Polygonum orientale

2.3 不同吸附剂对重金属离子吸附量的比较

取吸附后的滤液进行 ICP 检测,改性红蓼对 Cu^{2+} 多次循环吸附能力表征采用如下方法表示: 吸附效率 = (初始浓度 - 剩余浓度) / 初始浓度

ICP 的检测结果可以发现:红蓼未改性前,对重金属 Cu^{2+} 的吸附效率 59.2%,改性后的吸附效率可达 95.6%,3 次循环吸附后的吸附效率仍为 87.3%,说明通过改性有效地提高了红蓼对重金属 Cu^{2+} 的吸附能力,其吸附效率对比见图 3。

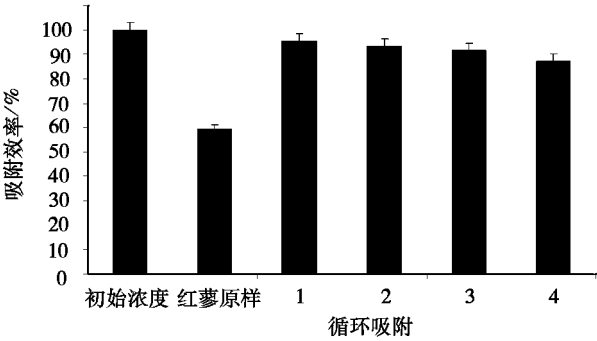


图 3 红蓼原样和改性红蓼对 Cu^{2+} 离子吸附效率数据
Fig.3 Adsorption efficiency data of Cu^{2+} ion on Polygonum orientale original sample and its modified Polygonum orientale

3 结论

本文以廉价易得的药用后红蓼残渣为原料,采用化学浸泡的方法,用冰乙酸进行改性,处理后的红蓼残渣具有很好的吸附性能。通过扫描电镜、红外光谱以及 ICP 检测表明,未改性红蓼残渣对 Cu^{2+} 的吸附效率为 59.2%。冰乙酸改性之后,红蓼残渣对 Cu^{2+} 的吸附效率达到 95.6%,说明酸改性有利于提高红蓼残渣对重金属离子的吸附效率。三次循环吸附后,吸附效率仍达到 87.3%。

参考文献:

[1] 曾希柏,徐建明,黄巧云,等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报,2013,50(1):186-194.
[2] 林山之. 黑龙江省野生红蓼药用综述[J]. 河南农业,2015(20):38,46.
[3] 姚振兴,辛晓东,司维,等. 重金属检测方法的研究进展[J]. 分析测试技术与仪器,2011,17(1):29-35.
[4] 曹龙天,林青,李尚优,等. 氧化纤维素的制备及其对重金属离子吸附性能的研究[J]. 延边大学学报(自然科学版),2013,39(1):41-46.
[5] 杨晓庆,方正,张晋华. 生物炭对镉污染土壤的修复研究[J]. 江苏农业科学,2015,43(6):335-337.
[6] 李玉双,胡晓钧,宋雪英. 城市工业污染场地土壤修复技术研究进展[J]. 安徽农业科学,2012,40(10):6119-6122
[7] 李延秀,刘学文,马国立. 实验室废水处理装置研究与设计[J]. 安徽农业科学,2015,43(15):216-217.
[8] 玄哲仙. 生物吸附剂桔子皮的制备及对重金属 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附研究[D]. 长春:东北师范大学,2006.
[9] 梁莎,冯宁川,郭学益. 生物吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 水处理技术,2009,35(3):13-17.
[10] 韩香云,单学凯. 香蕉皮吸附废水中铜、锌的研究[J]. 污染防治技术,2009,22(4):13-14,24.
[11] 刘娟,刘程诚,关力. 红蓼的开发利用及研究进展[J]. 黑龙江医药,2012,25(4):542-544.
[12] 赵琦瑛,冯佳,吕俊平,等. 红蓼秸秆对水体中氟离子的吸附作用[J]. 山西医科大学学报,2015,46(11):1101-1106.
[13] 陈金法. 红蓼的栽培及利用价值[J]. 中国园艺文摘,2011,27(7):176-177.
[14] 王丽. 红蓼活性炭的制备及其吸附特性的研究[D]. 济南:山东大学,2011.

Study on the Adsorption of Heavy Metal Cu^{2+} by Modified Polygonum Orientale

ZHAO Dazhou

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an Shaanxi 710100, China)

Abstract: Polygonum orientale is a kind of medicinal plant. The residue of Polygonum orientale has rough surface and porous interior. It is a good adsorption carrier. The residue of Polygonum orientale was modified by glacial acetic acid. The cyclic adsorption of Cu^{2+} in wastewater by the residue of Polygonum orientale is studied. ICP analysis showed that after glacial acetic acid modification, the adsorption efficiency of Polygonum orientale on Cu^{2+} in wastewater reached 95.6%, which is much higher than that of unmodified Polygonum orientale (59.2%). After 3 cycles of adsorption, the adsorption efficiency still reaches 87.3%. The results show that the adsorption material prepared by acid modification of the Polygonum orientale residue after medicinal has a good adsorption effect.

Keywords: polygonum orientale; modified; Cu^{2+}

(责任编辑:熊璐璐)