

咖啡渣对铅锌矿山酸性废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附

林 海, 张小佩, 董颖博, 郑倩倩

(北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 以咖啡渣为原料, 结合电子扫描显微镜、红外光谱分析仪和 Zeta 电位仪等研究吸附条件对吸附效果影响及吸附机理. 结果表明: pH 值为 4、咖啡渣投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量最大, 分别为 $5.49, 12.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 吸附反应在 4 h 后达到平衡, 用拟二级动力学模型和 Freundlich 方程拟合效果较好; 咖啡渣的电负性随 pH 值增加而增大, 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 后表面变平整且出现白色颗粒; 红外光谱图结果发现咖啡渣中参与吸附反应的基团主要有酰胺基、酯基、酮基.

关键词: 矿山酸性废水; 咖啡渣; 吸附; Pb^{2+} ; Zn^{2+}

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

Adsorbing Pb^{2+} and Zn^{2+} from Acid Mine Drainage by Coffee Grounds

LIN Hai, ZHANG Xiaopei, DONG Yingbo, ZHENG Qianqian

(School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Scanning electron microscope, infrared spectrum analyzer and Zeta potentiometer are used to explore the mechanism about the adsorption and the parameters effect on the adsorption rate of Pb^{2+} and Zn^{2+} by coffee grounds. Test results show that the maximum adsorption quantity appears when pH value is 4 and also $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ adsorbent is added into the aqueous solution. The maximum adsorption quantity of Pb^{2+} and Zn^{2+} by coffee grounds is 5.49 and $12.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption process reaches equilibrium after 4 hours. And the adsorption process accords with the second order kinetics model and Freundlich equation. The electronegativity of coffee grounds increase while pH value raises and it reduces after adsorbing Pb^{2+} and Zn^{2+} . White particles appear on the surface of coffee grounds after the adsorption process. FT-IR spectrum indicates that the main functional groups includes amide, ester and keto in the adsorption process.

Key words: acid mine drainage; coffee grounds; adsorption; Pb^{2+} ; Zn^{2+}

矿山酸性废水是一种在矿山开采和利用过程中产生的特殊酸性废水^[1]. 若酸性废水未经处理排入自然界水体, 会引起水体的 pH 值发生变化, 导致水体生物死亡. 重金属最终还可以通过食物链进入人体, 对人体健康造成极大威胁. 因此, 对矿山酸性废水在排放前进行处理已成为各国在开发矿山资源时不得不考虑的问题^[2].

目前对重金属废水的主要处理方法有: 中和沉淀法、絮凝沉淀法、离子交换法和膜分离技术等. 这些方法存在投资大、运行成本高、操作管理不便, 以及产生二次污染等问题^[3]. 吸附法因其材料易得、成本低且去除效果好, 一直受到人们的青睐. 近年来, 科研工作者在这方面的研究主要集中在开发更为廉价、高效的吸附材料, 如农业废弃物^[4-5]、果壳^[6-8]、甲壳动物外壳^[9-10]等.

咖啡和茶一样同属世界三大饮料之一, 作为生产咖啡后的废料咖啡渣, 其重量约占咖啡干豆的 $2/3$, 即每生产 1 t 速溶咖啡即会排出 2 t 咖啡渣^[11]. 咖啡渣可用作肥料和去除异味, 若用其作为吸附剂处理矿山酸性废水中的重金属离子, 既可使废弃的咖啡渣得到资源化利用, 又可为酸性废水的治理提供新方法. Utomo 等^[12]研究了咖啡渣吸附 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 时, 吸附剂投加量对吸附效果的影响. Azouaou 等^[13]进行了咖啡渣吸附 Cd^{2+} 的吸附平衡、吸附动力学和热力学研究, 结果表明咖啡渣对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 $15.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 国外学者曾进行过咖啡渣吸附水中重金属离子的研究, 但还没有系统研究过咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} , 国内也没有用咖啡渣吸附重金属离子的相关研究. 因此, 本文采用咖啡渣处理铅锌矿山酸性废水中的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} , 研究影响吸附效果的因素, 分析咖啡渣吸附重金属的机理及其吸附特性, 并据此探究改性方法以提高对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量, 为矿山酸性废水处理提供

收稿日期: 2013-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(51174017)

第一作者: 林 海(1966—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为工业污水污染控制与回用技术开发、环境工程微生物菌种开发与工程应用、有色矿山重金属污水处理技术. E-mail: linhai@ccs.ustb.edu.cn

新的思路 and 理论依据。

1 试验

1.1 试验材料、仪器与药剂

咖啡渣收集自某咖啡店。材料收集后立即风干,在 80℃ 下烘至恒重后装入聚乙烯袋中,放入干燥器中备用。化学分析^[14]结果表明,咖啡渣含纤维素、半纤维素、木质素的质量分数分别为 54.5%, 25.1%, 14.7%。

试验仪器主要有 HZQ-F160 恒温振荡培养箱、WRT-2C 微机热天平、DELTA 320 pH 计、UNICO UV-2100 紫外可见分光光度计、S250MK3 电子扫描显微镜、Zeta Plus Zeta 电位分析仪、Nicolet Nexus 670 型红外光谱分析仪。

所用试剂主要有 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaOH , HNO_3 , 六次甲基四胺, 二甲酚橙, 抗坏血酸等, 均为分析纯。

1.2 试验方法

矿山酸性废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的质量浓度通常在 5~350 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 10~400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 结合实际矿山酸性废水中重金属离子的浓度, 选取 100 mL 不同质量浓度 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 溶液, 用 1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液调节溶液 pH 值, 投加一定质量的咖啡渣, 在 30℃, 165 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下恒温振荡一定时间, 设置空白对照组。反应结束后用 G3 砂芯漏斗进行抽滤, 取滤液测定其中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度。每个试验设置三个平行对照组。

1.3 分析评价方法

Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的测定均采用二甲酚橙比色法^[15-16], Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去处效果用吸附量表示, 公式如下:

$$Q = \frac{\rho_0 - \rho_1}{M}$$

式中: Q 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; ρ_1 为剩余金属离子质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ρ_0 为初始金属离子质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; M 为吸附材料投加量, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸附条件对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附量的影响

2.1.1 pH 值

pH 值既影响离子的存在状态, 也影响吸附剂表面的电荷特性和化学特性, 进而影响吸附效果^[17]。实际矿山酸性废水 pH 值一般在 1.0~4.5 之间, 所以

考察 pH 值在 1~6 之间变化时对咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 效果的影响。试验在 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 初始质量浓度分别为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附剂投加量为 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 4 h 的条件下进行, 结果如图 1 所示。

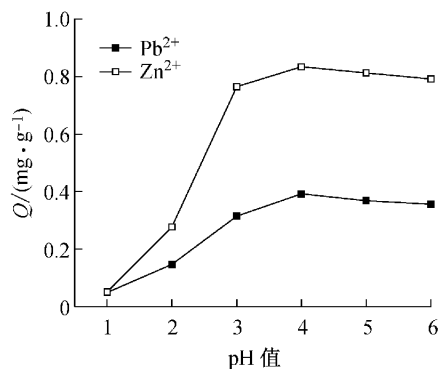


图 1 pH 值对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附量的影响

Fig.1 Effect of pH value on adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+}

由图 1 可知, 随着 pH 值的升高, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量先上升后平缓下降。pH 值为 1 时, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量仅为 0.04 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.05 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 相差不大; 当 pH 值为 4 时, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量最高分别达到 0.39 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.83 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; pH 值超过 4 时, 吸附量下降。在 pH 值较低时, 溶液中氢离子浓度较高, 与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 竞争吸附活性位点, 咖啡渣表面部分官能团的质子化程度提高; 表面所提供的吸附活性位点被氢离子或水合氢离子占据, 同时由于同电荷的斥力作用阻碍金属离子的靠近, 使得咖啡渣的吸附能力较弱^[18], 因此低 pH 值时对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量很低。随着 pH 值增大, 吸附剂活性位点逐渐变为负电, 进而 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附量逐渐增大。当达到一定 pH 值时, 吸附剂表面的活性位点全部变为负电, 继续增大 pH 值对其吸附重金属影响不大, 甚至由于电荷排斥而导致吸附量下降^[19]。当 pH 值在 1~6 之间变化时, 咖啡渣对 Zn^{2+} 的吸附量始终高于 Pb^{2+} , 原因可能是咖啡渣表面官能团种类和数量不同且官能团与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的亲合力不同^[20], 两种离子共存时发生离子竞争吸附, 导致咖啡渣对两种离子的吸附量不同。

2.1.2 吸附剂投加量

用生物质材料去除溶液中的重金属离子时, 投加量通常选择在 1~20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 由于咖啡渣密度较其他生物质材料偏大, 为保证吸附作用充分进行, 故选择研究咖啡渣的投加量为 10~30 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

对 Pb^{2+} , Zn^{2+} 吸附量的影响. 其他试验条件为 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 初始质量浓度分别为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 4, 吸附时间为 4 h, 结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 咖啡渣投加量在 $10 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化时, 两种离子的吸附量先增加后下降. 投加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量分别为 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量分别为 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 咖啡渣投加量超过 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量下降. 可能原因是当吸附剂用量较大时, 吸附剂本身的碰撞接触会阻碍吸附剂上的活性位点, 使吸附量减少, 也可能是吸附剂之间由于静电干扰, 影响吸附剂表面的电荷堆积, 从而减弱溶剂与其表面的结合位点, 导致吸附量下降^[21].

为使吸附作用充分进行同时考虑成本问题, 将 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为吸附剂的最佳投加量.

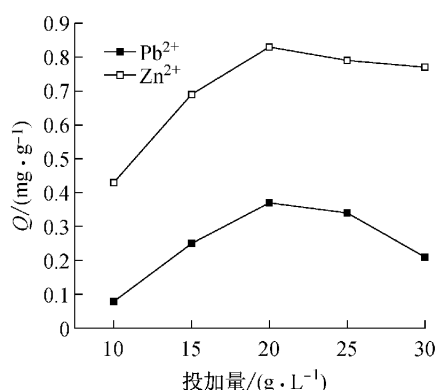


图2 吸附剂投加量对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附量的影响
Fig.2 Effect of adsorbent dosage on adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+}

2.1.3 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 初始浓度

矿山酸性废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的质量浓度通常分别在 $5 \sim 350$, $10 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 所以在 pH 值为 4、咖啡渣投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 4 h 的试验条件下, 研究废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的质量浓度在 $5 \sim 350$, $10 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内变化时, 咖啡渣对两种离子吸附量的变化规律, 结果如图 3 所示.

图 3 中的横坐标混合液编号 1~6 分别表示混合液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的质量浓度为 $\text{Pb}^{2+} 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{Zn}^{2+} 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Pb}^{2+} 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{Zn}^{2+} 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Pb}^{2+} 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{Zn}^{2+} 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Pb}^{2+} 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{Zn}^{2+} 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Pb}^{2+} 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{Zn}^{2+} 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Pb}^{2+} 350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

和 $\text{Zn}^{2+} 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 由图 3 可知, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量随着初始离子质量浓度的增加逐渐升高. 随着溶液中两种离子质量浓度的增加, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量分别由 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 升高到 $5.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 随着初始质量浓度的升高, 固液体系中重金属离子的质量浓度梯度也升高, 在高质量浓度梯度下, 重金属从液相向咖啡渣表面的迁移加快, 有利于阳离子之间的交换和咖啡渣表面对重金属离子的吸附, 因此咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量是上升的^[22]. 同时, 由于咖啡渣表面结合金属离子的活性吸附位点数量是一定的, 当金属离子质量浓度较低时, 活性吸附位点并没有被完全占据, 即吸附未达到饱和, 所以在吸附饱和之前, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量随离子质量浓度的增加而增大^[23].

由图 3 还可看出, 离子质量浓度较低时, 咖啡渣对 Zn^{2+} 的吸附量大于 Pb^{2+} , 而在较高离子质量浓度下, 咖啡渣对 Pb^{2+} 的吸附量大于 Zn^{2+} , 表明 Pb^{2+} 与 Zn^{2+} 之间存在竞争吸附, 金属元素的电负性及离子半径等都是决定金属元素是否被优先选择的重要因素^[24].

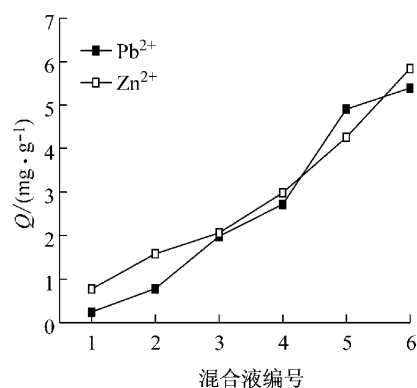
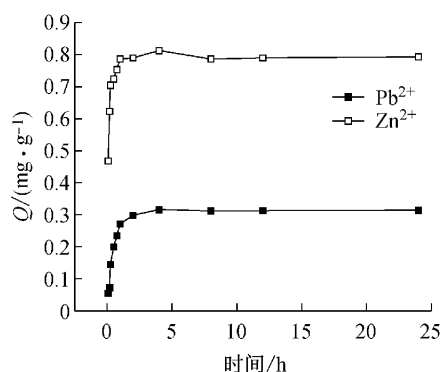


图3 初始浓度对吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附量的影响
Fig.3 Effect of initial concentration on adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+}

2.1.4 吸附时间

吸附剂与吸附质的接触时间也是影响吸附的重要因素^[25]. 在 $\text{Zn}^{2+} 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{Pb}^{2+} 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 4, 吸附剂投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察吸附时间对咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响, 结果如图 4 所示.

由图 4 可以看出, 在吸附反应进行的前 1 小时内, 吸附量迅速增加, 1~4 h 时增加平缓, 4 h 时咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量为 $0.33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 4 h 后吸附达到饱和, 咖啡渣对 Pb^{2+} 和

图 4 时间对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附量的影响Fig. 4 Effect of time on adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+}

Zn^{2+} 的吸附量随时间基本不发生变化,表明 Pb^{2+} 和

表 1 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 等温吸附曲线的拟合参数Tab. 1 Adsorption isotherm parameters for adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} by coffee grounds

去除离子	吸附材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	K_f	R^2
Pb^{2+}	咖啡渣	5.49	0.02	0.82	2.17	0.42	0.97
Zn^{2+}	咖啡渣	12.38	0.01	0.89	2.23	0.46	0.99

注: R^2 为相关系数。

由表 1 数据可看出,咖啡渣吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合的相关系数分别为 0.82 和 0.97,表明咖啡渣对 Pb^{2+} 的吸附主要是多层吸附;吸附 Zn^{2+} 用 Freundlich 方程拟合的相关系数为 0.99,远高于用 Langmuir 方程拟合的相关系数 0.89,说明咖啡渣对 Zn^{2+} 也是以多层吸附为主.由表 1 数据还可看出,用 Freundlich 方程拟合的咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的特征常数 n 分别为 2.17, 2.23, Pb^{2+} 略低于 Zn^{2+} . 通常 n 值为 2~10 时认为容易吸附^[26],所以 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 都易被咖啡渣吸附,且 Zn^{2+} 较 Pb^{2+} 更容易被吸附。

由表 1 中 Langmuir 方程的拟合系数还可知,咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的最大吸附量 Q_m 分别为 $5.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $12.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 宋应华^[27]用硝酸改性花生壳去除废水中的 Pb^{2+} ,结果表明最大吸附量为 $1.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,韩照祥等^[28]用木屑吸附废水中 Zn^{2+}

Zn^{2+} 的吸附和解吸过程达到动态平衡。

2.2 吸附等温线

利用 Langmuir 和 Freundlich 方程(见式(1)和(2)),对咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的数据进行拟合,所得常数如表 1 所示。

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{\rho_e}{Q_m} \quad (1)$$

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log \rho_e + \log K_f \quad (2)$$

式中: ρ_e 为吸附平衡时溶液中重金属离子的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为吸附常数; Q_m 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; n , K_f 为 Freundlich 常数。

的最大吸附量为 $2.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,可知咖啡渣在处理矿山酸性废水方面有一定潜力。

2.3 吸附动力学

分别用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和 Weber-Morris 模型,如式(3)~(5)所示,对咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的数据进行拟合。

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

$$Q_t = k_{ip} t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为拟一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_{ip} 为内部扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5}$; C 为涉及厚度、边界层的常数。

表 2 咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附动力学模型拟合参数Tab. 2 Kinetics parameters for adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} by coffee grounds

去除离子	吸附材料	拟一级动力学常数 R^2	拟二级动力学常数		粒子内部扩散常数	
			$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	C	R^2
Pb^{2+}	咖啡渣	0.62	0.31	0.999 6	$\neq 0$	0.52
Zn^{2+}	咖啡渣	0.53	0.79	0.996 5	$\neq 0$	0.32

由表 2 可知,咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的拟二级动力学相关系数均在 0.99 以上,根据拟二级动力学方程得到的 Q_e 值与试验得到的 Q_e 值非常接近。以

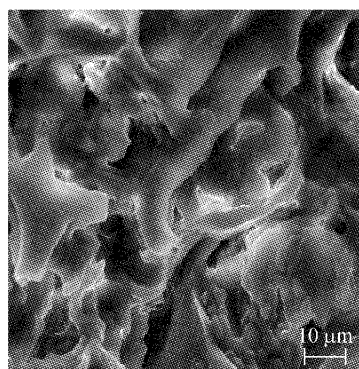
上结果表明,可用拟二级动力学模型描述咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附过程。材料的吸附过程包括吸附剂表面吸附和孔道缓慢扩散两个过程,由表 2 可知

$C \neq 0$, 表明内扩散不是控制吸附过程的惟一步骤, Pb^{2+} 在花生壳上的吸附速率除了受到颗粒内扩散影响之外, 还受到液膜扩散等其他因素的影响^[27].

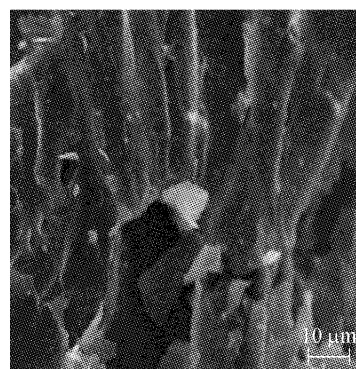
2.4 吸附机理

2.4.1 扫描电镜

咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附前后的扫描电镜结果如图 5 所示.



a 吸附前



b 吸附后

图 5 咖啡渣吸附前后的扫描电镜照片

Fig.5 SEM images of coffee grounds of pre-and post-biosorption

2.4.2 红外光谱

将吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 前后的咖啡渣进行红外光谱分析, 结果如图 6 所示.

由图 6 可知, 咖啡渣吸附前在 $3\,429.89\text{ cm}^{-1}$ 处为 N—H 的伸缩振动峰, $2\,925.62\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 的不对称伸缩振动峰, $2\,855.56\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 的对称伸缩振动峰, $2\,361.19\text{ cm}^{-1}$ 处为 P—H 的伸缩振动峰, $1\,743.42\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=O 的伸缩振动峰, $1\,631.87\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=C 的伸缩振动峰, $1\,380.33\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 的对称弯曲振动峰, $1\,046.58\text{ cm}^{-1}$ 附近为饱和六环烷烃的骨架振动峰^[29].

由吸附后咖啡渣的红外光谱可发现, 透射强度整体变大, 波峰发生位移. N—H 的伸缩振动峰移至 $3\,427.89\text{ cm}^{-1}$, 峰强变弱、峰形变宽; C—H 的不对称伸缩振动峰移至 $2\,925.39\text{ cm}^{-1}$, 峰强变弱; C—H 的对称伸缩振动峰移至 $2\,855.11\text{ cm}^{-1}$, 峰强变弱; P—H 的伸缩振动峰移至 $2\,361.56\text{ cm}^{-1}$, 峰强变弱; C=O 的伸缩振动峰移至 $1\,743.47\text{ cm}^{-1}$, 峰强减弱; C=C 的伸缩振动峰移至 $1\,632.00\text{ cm}^{-1}$, 峰强变弱; C—H 的对称弯曲振动峰移至 $1\,378.92\text{ cm}^{-1}$, 峰强、峰形变化不明显; 饱和六环烷烃的骨架振动峰移至 $1\,053.91\text{ cm}^{-1}$, 峰形变宽、峰强变弱. 由此可推断, 咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 过程中, 参加反应的基团主要有酯基、酮基、酰胺基.

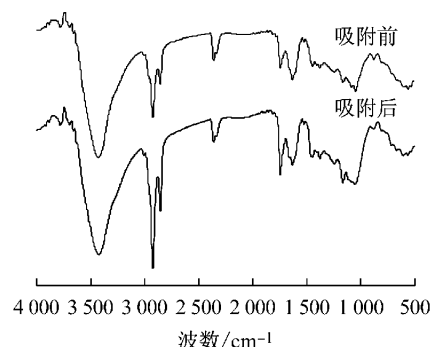


图 6 咖啡渣吸附前后的红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of coffee grounds of pre-and post-biosorption

2.4.3 Zeta 电位

图 7 为咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 前后的 Zeta 电位分析图. 结果表明, 咖啡渣的 Zeta 电位均为负值, 易于吸附带正电荷的金属离子 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} , 随着 pH 值的增加, 咖啡渣的 Zeta 电位值逐渐变小, 即电负性变大. 由图 7 还可以看出, 吸附离子后的咖啡渣电负性变弱, 可能是由于吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 后金属离子所带的正电荷中和了咖啡渣表面的部分负电荷, 使其电负性减弱. 咖啡渣为天然吸附材料, 其中含有纤维素、半纤维素和木质素等, 红外光谱结果显示其含有一COO—基团, 该基团易与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 发生络合反应^[30]. 随着 pH 值增大, 一COO—易离解, 增强

了与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 络合。

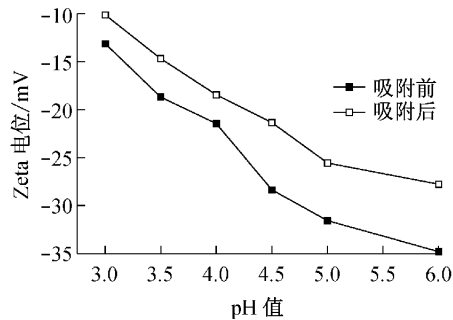


图 7 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 前后咖啡渣的 Zeta 电位

Fig.7 Zeta potentials of coffee grounds of pre-and post adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+}

3 结论

(1) 当 pH 值 4、吸附时间 4 h 和咖啡渣投加量 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量达到最大,对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的最大吸附量分别为 $5.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $12.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,可以满足铅锌矿山酸性废水处理的酸度要求.咖啡渣对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附符合拟二级动力学模型和 Freundlich 吸附等温线,对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附既包括膜扩散又包括粒子内部扩散,主要是以多层吸附为主。

(2) 扫描电子显微镜和 Zeta 电位分析结果显示,咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 后表面变平整,电负性减弱.随着 pH 值的增大,咖啡渣电负性变大。

(3) 红外光谱分析表明,咖啡渣吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 时参加反应的官能团主要有酯基、酮基、酰胺基。

参考文献:

- [1] 张鑫,张焕祯.金属矿山酸性废水处理技术研究进展[J].中国矿业,2012,21(4):45.
ZHANG Xin, ZHANG Huanzhen. Progress in research of metal mine acid wastewater treatment[J]. China Mining Magazine, 2012, 21(4): 45.
- [2] 杨树亮.矿山酸性废水处理中的 pH 控制方法[J].有色金属:选矿部分,2013(1):56.
YANG Shuliang. A pH control method for treating mine acid wastewater [J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2013(1): 56.
- [3] 林海,杨扬,董颖博.吸附材料处理含 Zn^{2+} 重金属[J].材料与冶金学报,2012,11(1):64.
LIN Hai, YANG Yang, DONG Yingbo. Influence factors of adsorbent material dealing with Zn^{2+} [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2012, 11(1): 64.
- [4] Naiya T K, Bhattacharya A K, Mandal S, *et al.* The sorption of lead (II) ions on rice husk ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2/3): 1254.
- [5] Nethaji S, Sivasamy A, Mandal A B. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI) [J]. Bioresource Technology, 2013, 134: 94.
- [6] Pereira F V, Gurgel L V A, Gil L F. Removal of Zn^{2+} from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/3): 856.
- [7] YU Junxia, WANG Liyan, CHI Ruan, *et al.* Competitive adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps[J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 163.
- [8] 刘敬勇,黄桂虹,邓俊强,等.改性柚子皮吸附剂对模拟废水中 Pb^{2+} 的吸附性能[J].生态与农村环境学报,2012,28(2):187.
LIU Jingyong, HUANG Guihong, DENG Junqiang, *et al.* Adsorbent prepared from waste pomelo peel and its adsorption of Pb^{2+} in wastewater [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2012, 28(2): 187.
- [9] 邱瑾,邱澄宇.不同部位的蟹壳对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 去除的比较研究[J].集美大学学报:自然科学版,2010,15(6):428.
QIU Jin, QIU Chengyu. Comparison of removal effect on Pb^{2+} and Cd^{2+} with different parts of the crab shells[J]. Journal of Jimei University: Natural Science, 2010, 15(6): 428.
- [10] Dahiya S, Tripathi R M, Hegde A G. Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pretreated crab and arca shell biomass[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(1): 179.
- [11] 潘文洁,黄晓东,张玲.咖啡渣提取物抗氧化性及其协同效应的研究[J].食品工业科技,2008,29(11):130.
PAN Wenjie, HUANG Xiaodong, ZHANG Ling. Study on antioxidation of extracts from coffee residue and its coordination effect [J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 29(11): 130.
- [12] Utomo H D, Hunter K A. Particle concentration effect; Adsorption of divalent metal ions on coffee grounds [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(5): 1482.
- [13] Azouaou N, Sadaoui Z, Djaafri A. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds; Equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1/3): 126.
- [14] Teli M D, Valia Sanket P. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 328.
- [15] 马艳萍.锌的二甲酚橙比色法[J].新疆有色金属,2009(2):55.
MA Yanping. Xylenol orange colorimetric method of Zn^{2+} [J]. Nonferrous Metal in Xinjiang, 2009(2): 55.
- [16] 陈秋生,孟兆芳.水中铅的测定方法研究进展[J].微量元素与健康研究,2008,25(3):66.
CHEN Qiusheng, MENG Zhaofang. Research progress of determination method of Pb in water [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2008, 25(3): 66.
- [17] 张亚丹,万永军,陈丽燕,等.米根霉磁性生物吸附剂的制备

- 及其对刚果红的吸附[J]. 过程工程学报, 2012, 12(6): 1014.
- ZHANG Yadan, WAN Yongjun, CHEN Liyan, *et al.* Preparation of Mrhizopus magnetic biological adsorbent and its adsorption of Congo red[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(6): 1014.
- [18] 丁春生, 邹邦文, 缪佳, 等. 高锰酸钾改性活性炭的表征及其吸附 Cu^{2+} 的性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(5): 2016.
- DING Chunsheng, ZOU Bangwen, MIAO Jia, *et al.* Characterization and Cu^{2+} adsorption capability of activated carbon modified by KMnO_4 [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(5): 2016.
- [19] 张启亮, 张咏晶, 徐艳, 等. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 对活性污泥吸附 Pb^{2+} 的竞争吸附影响效果研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(14): 8258.
- ZHANG Qiliang, ZHANG Yongjing, XU Yan, *et al.* Competitive effects of Cu^{2+} and Cd^{2+} on the biosorption of Pb^{2+} by activated sludge [J]. Journal of Anhui Agri. Sci, 2012, 40(14): 8258.
- [20] WANG Xuesong, LI Zhizhong, SUN Cheng. A comparative study of removal of $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solutions by locally low-cost materials; Marine macroalgae and agricultural by-products[J]. Desalination, 2009, 235(1/3): 146.
- [21] WANG Hou, YUAN Xingzhong, WU Yan, *et al.* Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for $\text{Zn}(\text{II})$ removal from aqueous solution[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 432.
- [22] 王泽红, 陶士杰, 于富家. 天然沸石的改性及其吸附 Pb^{2+} , Cu^{2+} 的研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版. 2012, 33(11): 1637.
- WANG Zehong, TAO Shijie, YU Fujia. Modification of natural zeolite and its adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2012, 33(11): 1637.
- [23] SUN Weiling, YIN Kun, YU Xiangquan. Adsorption characteristics of $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption by Al_2O_3 nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 464.
- [24] 许秀云, 蔡玉曼. 改性沸石对重金属离子竞争吸附特性研究[J]. 地质学刊, 2010, 34(1): 92.
- XU Xiuyun, CAI Yuman. The features of modified zeolite for adsorpting heavy metals[J]. Journal of Geology, 2010, 34(1): 92.
- [25] ZHAO Donglin, YANG Xin, ZHANG Hui, *et al.* Effect of environmental conditions on $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption on $\beta\text{-MnO}_2$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 164(1): 49.
- [26] 陈田, 王涛, 王道军, 等. 功能化有序介孔碳对重金属离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的选择性吸附行为[J]. 物理化学学报, 2010, 26(12): 3249.
- CHEN Tian, WANG Tao, WANG Daojun, *et al.* Selective adsorption behavior of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ heavy metal ions by functionalized ordered mesoporous carbon[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(12): 3249.
- [27] 宋应华. 硝酸改性花生壳吸附水中 Pb^{2+} 的过程及机理研究[J]. 湖南农业科学, 2011(5): 44-47.
- SONG Yinghua. Process and mechanism of nitric acid modified peanut hull adsorbing Pb^{2+} from water[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2011(5): 44.
- [28] 韩照祥, 朱婷, 吴丹丹. 不同吸附剂对水溶液中锌离子吸附性能的影响[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(23): 5307.
- HAN Zhaoxiang, ZHU Ting, WU Dandan. Adsorption ability of different sorbent to Zn^{2+} in water solution [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2012, 51(23): 5307.
- [29] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- WENG Shifu. Fourier transform infrared spectroscopy analysis [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [30] 李青竹, 覃文庆, 柴立元, 等. 酯化改性麦糟对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附特性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1152.
- LI Qingzhu, QIN Wenqing, CHAI Liyuan, *et al.* Characteristics of $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption on esterified spent grain [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1152.