

改性茶渣对电镀废水中 Cr^{6+} 的吸附特性

王子波^{1*}, 林业星¹, 孙江², 潘顺龙¹, 智文婷¹

(1. 扬州大学 环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127; 2. 扬州市环境保护局, 江苏 扬州 225009)

摘要: 研究了改性茶渣对电镀废水中 Cr^{6+} 的吸附, 探讨温度、pH 对吸附性能的影响, 并对吸附过程进行动力学分析。结果表明: 当进水 pH 为 7.5(25 °C) 时, 0.4 g 改性茶渣处理 Cr^{6+} 质量浓度为 $2.852 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电镀废水 35 mL, 吸附平衡时间为 120 min, Cr^{6+} 平衡吸附量为 $0.214 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附过程符合二级动力学模型。

关键词: 铬离子; 电镀废水; 改性茶渣; 废水处理; 吸附动力学

中图分类号: X 781. 1; X 703. 1

文献标志码: A

文章编号: 1007-824X(2011)03-0074-05

电镀废水中含有多种重金属^[1], 其中 Cr^{6+} 对生命体毒性强, 能导致肝脏损坏和肺充血^[2-3], 有致癌作用。消除重金属污染, 有利于保护生态环境。茶叶具有网状、多孔、表面积大等特点, 对水溶液中重金属离子有较好的吸附作用。日本学者曾对茶叶捕集水溶液中金属离子作了定量研究^[4-6], 我国学者也曾研究云南凤庆绿茶对溶液中 Ag^+ 的吸附^[7]、绿茶对 Au^{3+} 的吸附和解吸^[8]以及沱茶对溶液中 La^{3+} 的吸附^[9]; 但是对茶叶使用后产生的茶渣综合再利用的研究鲜有报道。中国茶叶资源十分丰富, 但茶叶用后产生的茶渣基本倒弃不再利用, 这不仅造成资源浪费, 而且污染生态环境; 因此, 深入探讨茶渣的综合再利用具有良好的社会和经济效益。本研究将茶渣改性, 制成新型的环境吸附材料, 并应用于电镀废水处理, 探讨在不同条件下改性茶渣对电镀废水中 Cr^{6+} 的吸附效果。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

有机玻璃吸附柱, 直径为 150 mm, 长为 300 mm(江苏广成亚克力有限公司); 压力锅(上海三申医疗器械有限公司); 7500 型可见-紫外分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); PB-2 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); 恒温振荡器(金坛市华龙实验仪器厂)。

茶渣为使用后倒弃茶叶; 水样为含铬电镀废水, 其中 Cr^{6+} 质量浓度为 $2.852 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 改性茶渣吸附材料制备

茶叶残渣置于压力锅内, 用去离子水蒸洗 1 h, 重复 3 次, 去除茶叶内有机酸; 烘干, 磨粉, 过 80 目筛(筛孔径为 0.180 mm)。

2 结果分析与讨论

2.1 进水 pH 对改性茶渣吸附性能的影响

取含 Cr^{6+} 的电镀废水 35 mL, 分别调节其 pH 为 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5, 12.0, 12.5, 13.0, 加入改性茶渣 0.4 g, 25 °C, 振荡 30 min, Cr^{6+} 去除率如图 1 所示。

收稿日期: 2011-03-22

基金项目: 扬州市环保科研基金资助项目(YHK1003)

* 联系人, E-mail: wzb6017@163.com

废水 pH 对茶渣吸附量有较大影响^[10]。废水 pH 从 4.5 到 7.0, 茶渣吸附量逐渐上升; pH 大于 7.5, 茶渣对 Cr^{6+} 的去除率呈明显下降趋势。溶液 pH 值较低即 H^+ 浓度较高时, 茶渣表面电荷密度较高, Cr^{6+} 与茶渣表面的静电排斥力增加, 故不利于对 Cr^{6+} 的吸附; 溶液 pH 低时, Cr^{6+} 主要以 HCrO_4^- 的形式存在^[11]; pH 在 2~5 范围, 95% 以上 Cr^{6+} 以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在^[12], 不利于吸附。各种重金属离子在溶液中被吸附剂吸附均有一临界 pH 值, 超过该值, 离子的水解、沉淀则起主要作用。^[13] 在本实验条件下, 吸附临界 pH 值为 7.5 时, 改性茶渣对 Cr^{6+} 的吸附量最大, 处理效果最佳。

2.2 进水温度对改性茶渣吸附性能的影响

电镀废水 pH 为 7.5 时, 加入改性茶渣 0.4 g, 实验温度控制在 5~50 °C, 振荡 30 min, 结果如图 2 所示。在 5~25 °C 时, Cr^{6+} 去除率基本不变, 约为 83%; 在 25~50 °C 时, Cr^{6+} 去除率有下降趋势。这可能是由于温度升高, 局部破坏了改性茶渣的表面结构, 从而导致吸附性能下降。

2.3 吸附时间对改性茶渣吸附性能的影响

调节电镀废水 pH 为 7.5, 加入改性茶渣 0.4 g, 不同吸附时间 Cr^{6+} 的去除率如图 3 所示。从图 3 可知, 前 60 min 内 Cr^{6+} 去除率急剧上升, 表明改性茶渣吸附 Cr^{6+} 可在短时间内完成, 之后随着吸附时间的延长, 变化缓慢, 到 120 min 基本达到平衡, 通过计算得到 Cr^{6+} 的平衡吸附量为 $0.214 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

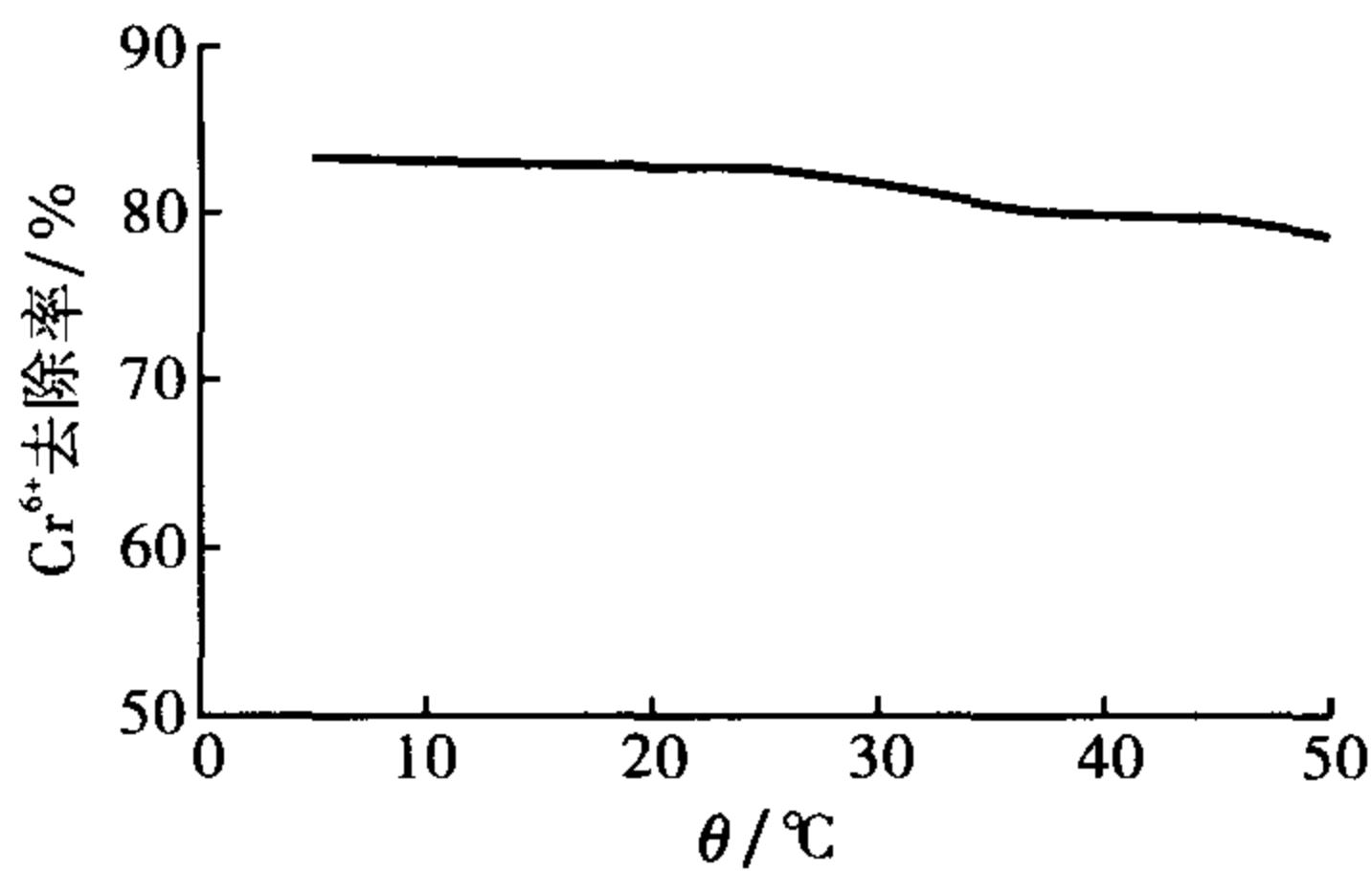


图 2 进水温度对改性茶渣吸附性能的影响

Fig. 2 The influence of the impact temperature on adsorption ability of modified tea dregs

2.4 改性茶渣的吸附等温线

在电镀废水中加入不同质量的改性茶渣, 振荡 120 min, 测定上层清液中 Cr^{6+} 的质量浓度, 结果如图 4 所示。

图 4 中曲线与液-固吸附 F 型吸附等温线^[14]相似, 因此可用佛里德里胥方程表示:

$$X/M = K\rho^{1/n}, \quad (1)$$

式中 X 为吸附 Cr^{6+} 的质量, mg; M 为改性茶渣量, g; ρ 为出水中 Cr^{6+} 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K , n 为吸附过程经验常数。式(1)可写成 $\lg q = \lg K + (1/n) \lg \rho$, 式中 $q = X/M$, 以 $\lg q$ 对 $\lg \rho$ 作图, 可得佛里德里胥吸附等温线, 如图 5 所示。 $1/n = 4.1027$, $\lg K = 0.6317$, $R^2 = 0.9811$, 说明改性茶渣吸附 Cr^{6+} 过程与佛里德里胥方程符合性较好, 改性茶渣吸附等温方程可表示为 $X/M = 4.283 \rho^{4.1027}$ 。

2.5 改性茶渣的吸附动力学模型

改性茶渣对 Cr^{6+} 的吸附量与时间的关系可用吸附动力学表征, 利用一级、二级动力学模型对图 3 数据进行分析。

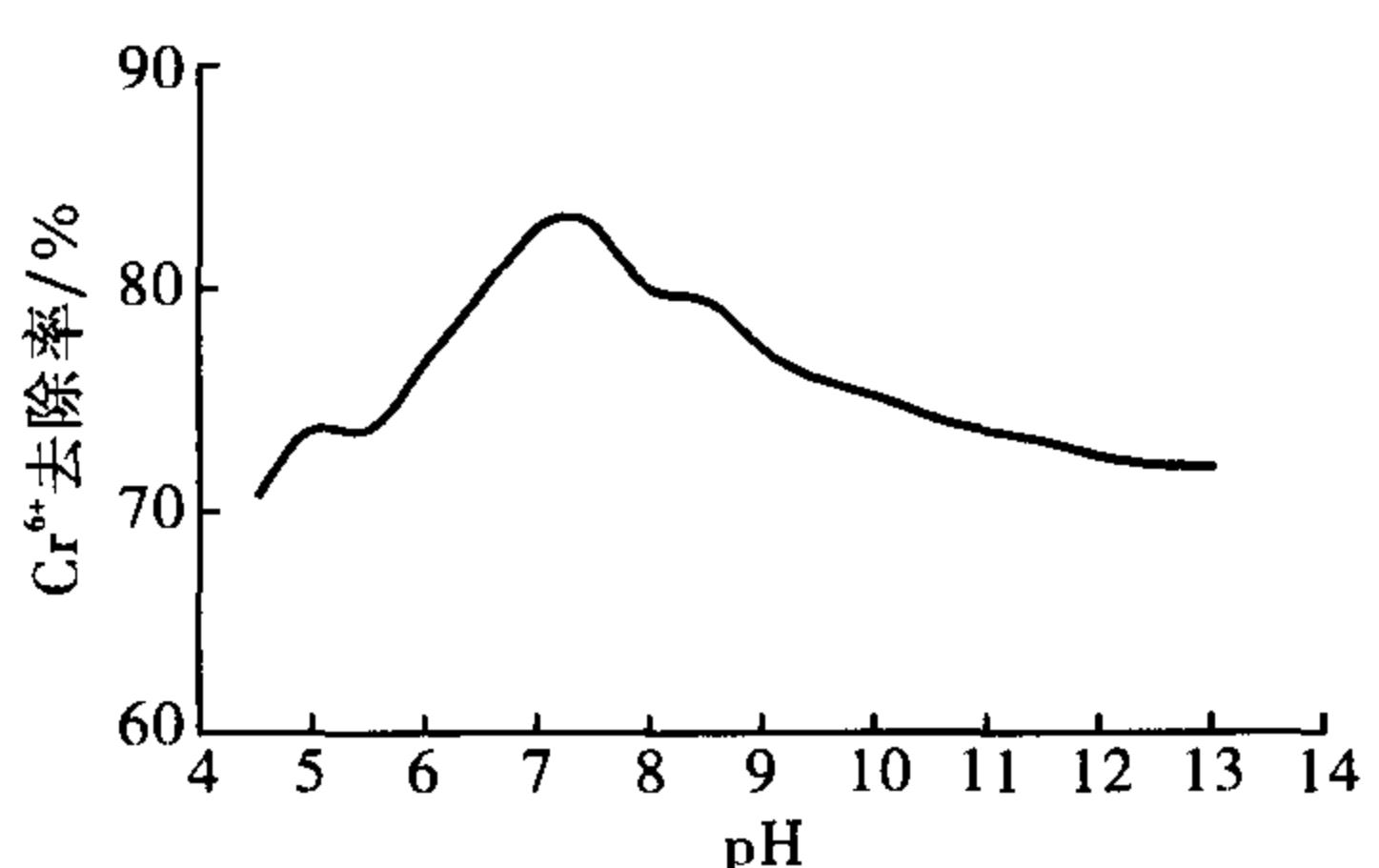


图 1 进水 pH 对改性茶渣吸附性能的影响

Fig. 1 The influence of the impact pH on adsorption ability of modified tea dregs

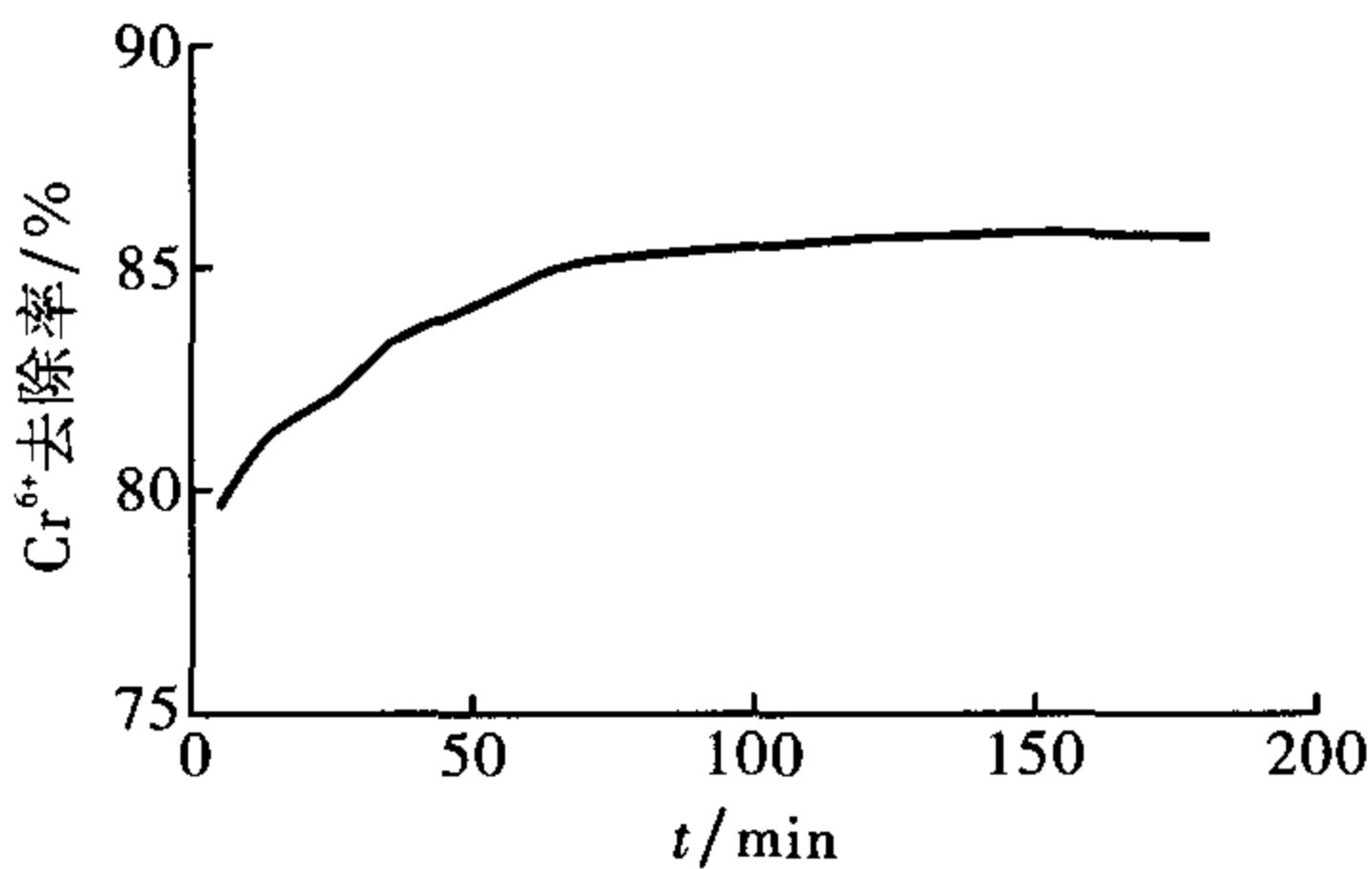


图 3 吸附时间对改性茶渣吸附性能的影响

Fig. 3 The influence of time on the adsorption ability of modified tea dregs

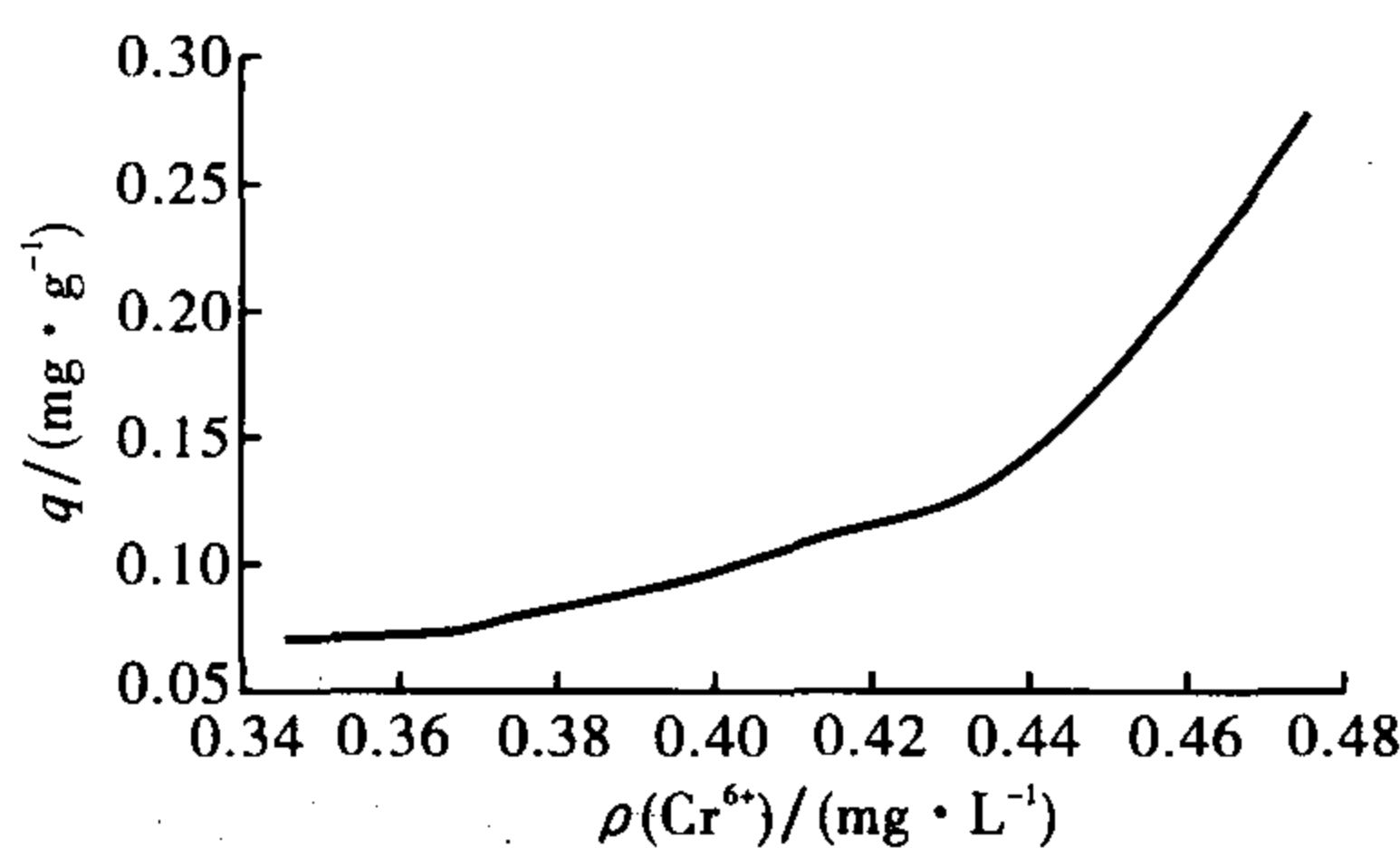


图 4 改性茶渣的吸附等温线

Fig. 4 The isothermal curve of modified dregs

一级吸附动力学模型^[15]可表示为

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)], \quad (2)$$

式中 q_e 为吸附平衡时改性茶渣的单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻改性茶渣的单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为一级吸附动力学常数, min^{-1} . 将式(2)变换为线性公式: $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - 0.434 k_1 t$, 则改性茶渣一级吸附动力学拟合曲线如图 6 所示.

二级吸附动力学模型^{[15]57}可用以下方程表示:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e, \quad (3)$$

式中 k_2 为二级吸附动力学常数. 以 t 为横坐标, t/q_t 为纵坐标, 同一温度下改性茶渣二级吸附动力学拟合曲线如图 7 所示.

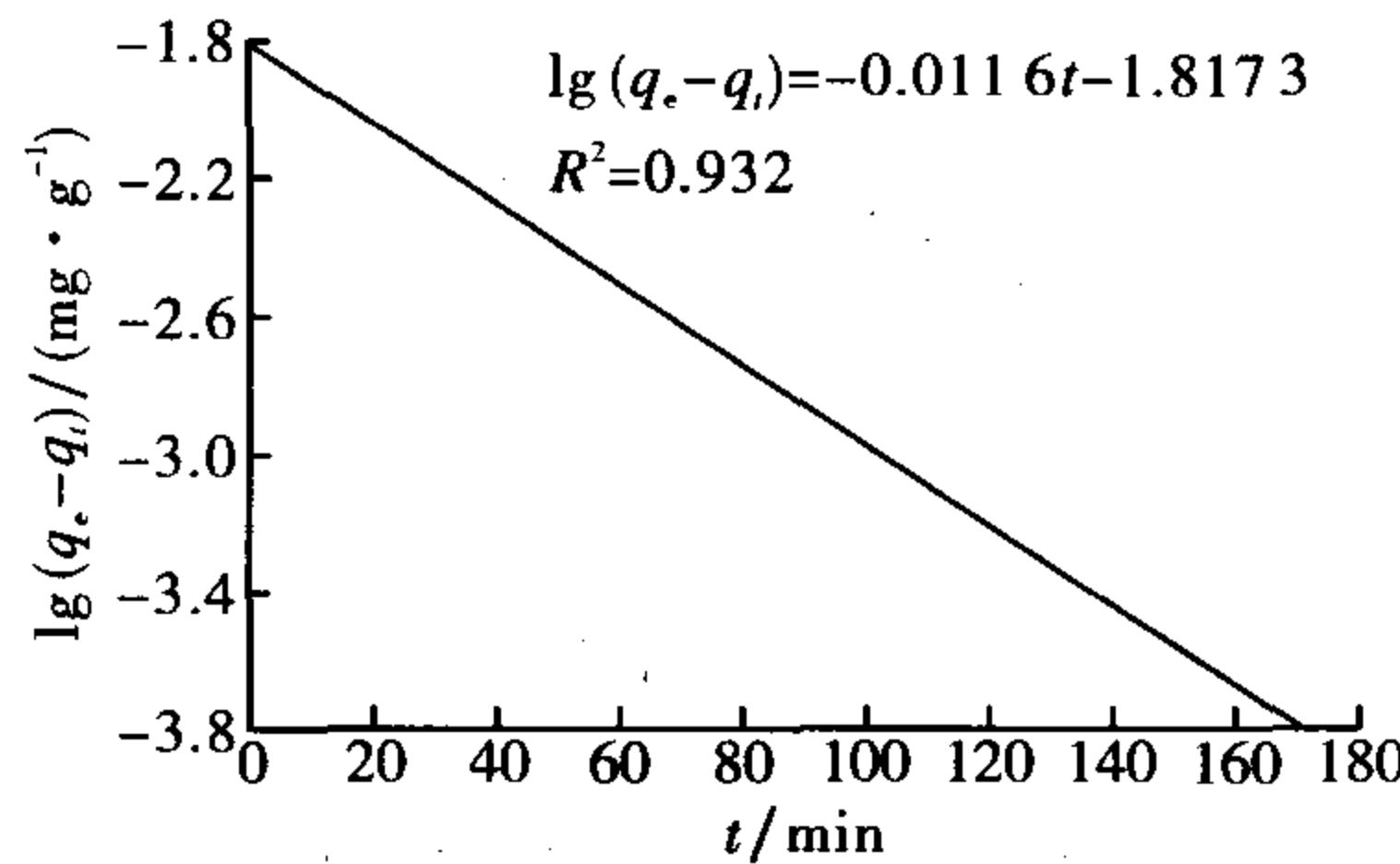


图 6 一级吸附动力学拟合曲线

Fig. 6 Pseudo-first-order kinetics

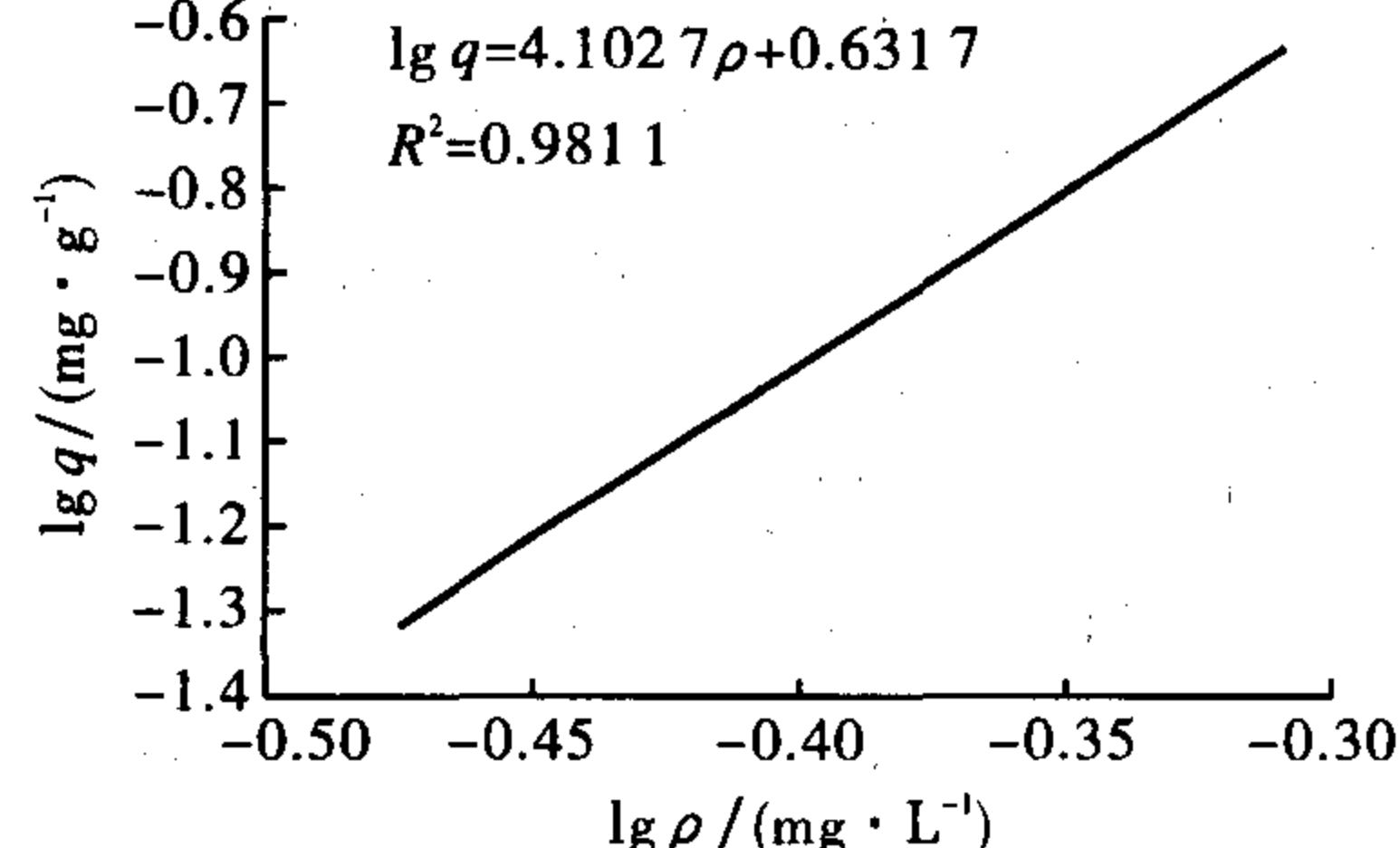


图 5 佛里德里胥吸附等温线

Fig. 5 The F isothermal curve

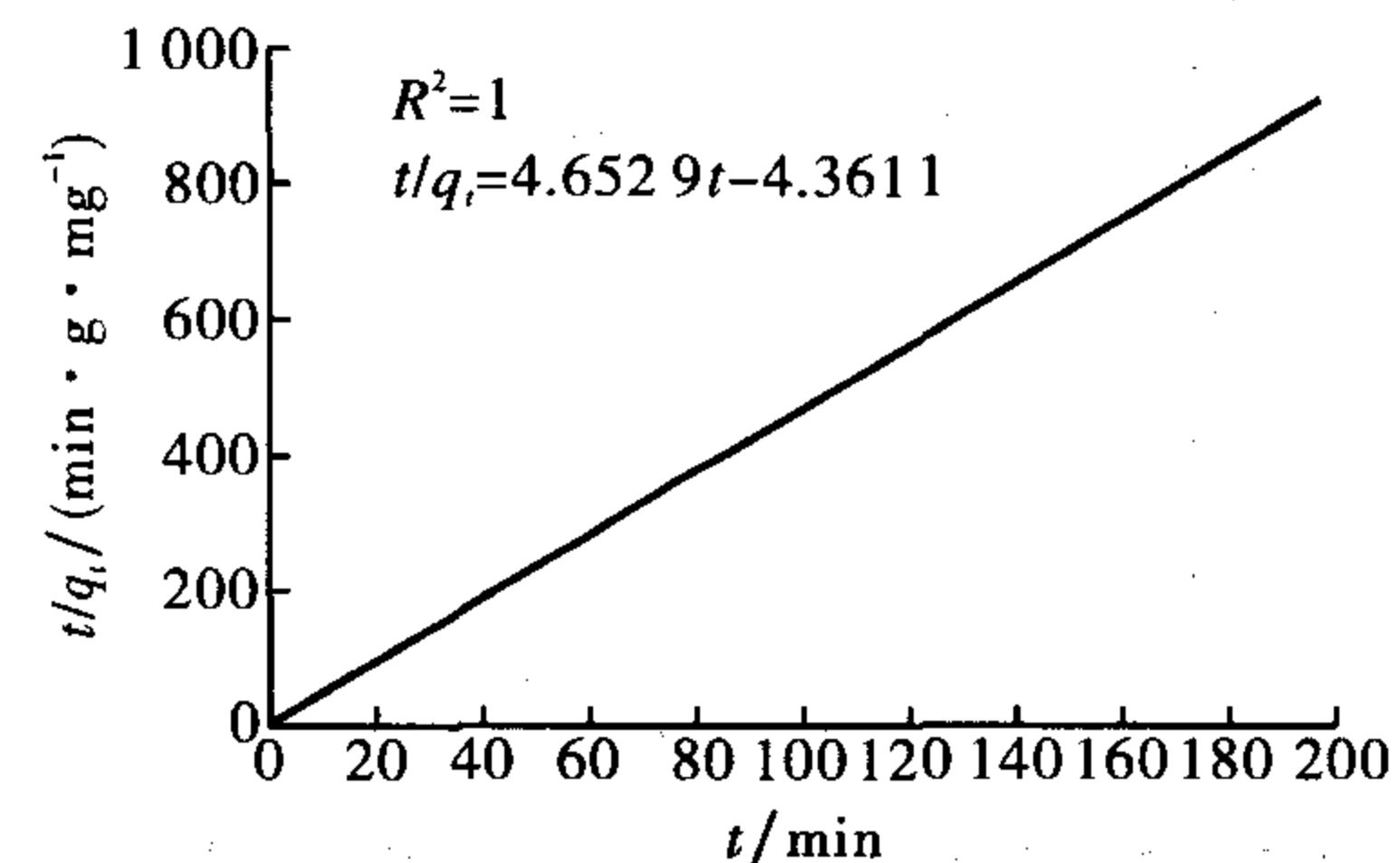


图 7 二级吸附动力学拟合曲线

Fig. 7 Pseudo-second-order kinetics

由表 1 可知, 改性茶渣吸附过程更符合二级动力学模型.

表 1 改性茶渣的一级与二级吸附动力学相关参数

Tab. 1 Comparison of pseudo-first-order, pseudo-second-order adsorption rate constant

吸附动力学	k_1/min^{-1}	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
一级	0.027		0.932
二级		5.007	1

2.6 普通茶渣与改性茶渣对 Cr⁶⁺吸附性能的比较

取含 Cr⁶⁺ 的电镀废水 35 mL, 在 25 °C、pH 为 7.5 时, 分别测定普通茶渣和改性茶渣对 Cr⁶⁺ 的吸附效果, 结果见表 2.

从表 2 可以看出, 改性茶渣和普通茶渣对 Cr⁶⁺ 都有较强的吸附作用, 改性茶渣的吸附效果更好.

这可能是由于普通茶渣内的有机酸、氨基酸与 Cr^{6+} 形成配合物, 存在于溶液中, 不利于茶渣对 Cr^{6+} 的吸附。^[16] 改性茶渣在制备时, 应尽可能去除其中的有机酸, 避免因有机酸与 Cr^{6+} 形成溶解性配合物而难以将 Cr^{6+} 从溶液中去除.

3 结论

1) 通过一系列静态实验, 0.4 g 改性茶渣处理 Cr^{6+} 质量浓度为 $2.852 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电镀废水 35 mL, pH 为 7.5, 温度为 25 ℃, 吸附平衡时间为 120 min, 改性茶渣对 Cr^{6+} 的平衡吸附量为 $0.214 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附等温方程 $X/M = 4.283 \rho^{4.1027}$.

2) 改性茶渣对 Cr^{6+} 的吸附过程符合二级动力学模型.

3) 改性茶渣和普通茶渣对 Cr^{6+} 都有较强的吸附作用, 改性茶渣优于普通茶渣, 且具有温度影响小、吸附速率快、中性有利于吸附的特点.

参考文献:

- [1] FENG Xiao, WU Zu-cheng, CHEN Xue-fen. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water [J]. Sep Purif Tech, 2007, 57(2): 257-263.
- [2] GOSWAMI S, GHOSH U C. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide [J]. Water SA, 2005, 31(4): 597-602.
- [3] KOBYA M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies [J]. Bioresour Tech, 2004, 91(3): 317-321.
- [4] KIMURA M, YAMASHITA H, KOMADA J. Use of green tea as an adsorbent of several metal ions in water [J]. Jpn Anal, 1986, 35(4): 400-405.
- [5] KIMURA M, NAGAI Y. Mercury (II) ion adsorption on surface of green-tea particles: collection and removal of micro amounts of mercury (II) ion in water by using the tea adsorbent [J]. Jpn Anal, 1987, 36(11): 666-671.
- [6] KIMURA M, KOMADA J, KAWABATA E. Adsorption properties of gold (III), molybdenum (VI) and vanadium (V) on surface of green-tea particles in aqueous solutions [J]. Jpn Anal, 1988, 37(5): 225-229.
- [7] 杨中民, 杨春芬, 木冠南. 云南凤庆绿茶自溶液中对 $\text{Ag}(\text{I})$ 的吸附 [J]. 应用化学, 1994, 11(1): 80-83.
- [8] 杨中民, 杨春芬, 王光灿, 等. 市售绿茶自水溶液中对 $\text{Au}(\text{III})$ 离子的吸附和解吸附 [J]. 离子交换与吸附, 1998, 14(5): 440-444.
- [9] 木冠南, 郝存江, 李琳, 等. 云南沱茶自水溶液中吸附稀土镧(III)离子 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 1999, 21(4): 265-268.
- [10] 谢红梅, 周桂林, 娄泽鹏. 废弃茶叶脱除废水中 Cr^{6+} 效果研究 [J]. 云南农业大学学报, 2010, 25(5): 675-679.
- [11] 陈炳猛. 吸附-还原-混凝联用法处理含铬废水 [J]. 扬州大学学报: 自然科学版, 2000, 3(4): 80-82.
- [12] 周枫. 废水中六价铬的主要存在形态与废水浓度及酸度的关系 [J]. 电镀与环保, 1988, 8(2): 37-39.
- [13] 王晓蓉. 环境化学 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1993: 84.
- [14] 何燧源, 金云云, 何方. 环境化学 [M]. 3 版. 上海: 华东理工大学出版社, 2000: 82-83.
- [15] 陈建秋, 胡志军, 王志良, 等. 花生壳对抗生素的吸附特性研究 [J]. 水处理技术, 2010, 36(12): 55-58.
- [16] 李明静, 陈映霞, 何建英, 等. 信阳废次茶残渣对 $\text{Au}(\text{III})$ 的吸附研究 [J]. 化学研究, 2000, 11(2): 40-42.

表 2 普通茶渣和改性茶渣对 Cr^{6+} 的吸附性能
Tab. 2 The adsorption capabilities of modified tea dregs and normal ones

茶渣	t/min	m/g	$\rho(\text{Cr}^{6+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		Cr^{6+} 去除率/%
			进水	出水	
普通茶渣	40	0.4	2.852	0.846	70.35
改性茶渣	40	0.4	2.852	0.469	83.54

Adsorption characteristic of modified tea dregs for Cr⁶⁺ in electroplating wastewater

WANG Zi-bo^{1*}, LIN Ye-xing¹, SUN Jiang², PAN Shun-long¹, ZHI Wen-ting¹

(1. Sch of Environ Sci & Engin, Yangzhou Univ, Yangzhou 225127, China;

2. Environ Prot Agency of Yangzhou, Yangzhou 225009, China)

Abstract: Cr(VI) in electroplating wastewater was adsorbed by modified tea dregs, and the influence of temperature and pH was discussed in the adsorption process. The kinetics characteristic of the course was analyzed. 35 mL electroplating wastewater (Cr⁶⁺ concentration 2.852 mg · L⁻¹) was treated by 0.4 g modified tea dregs at temperature 25 °C and pH 7.5. The equilibrium time was 120 min, and the equilibrium amount was 0.214 mg · g⁻¹. Kinetics analysis showed the adsorption of modified tea dregs for Cr⁶⁺ fitted the pseudo-second-order model very well.

Keywords: chromium ion; electroplating wastewater; modified tea dregs; wastewater treatment; adsorption kinetics

(责任编辑 林子)

(上接第 60 面)

The algorithm of rate control in H. 264 based on the λ -parameter of picture complexity

CHEN Liang, ZHANG Zheng-hua*, HU Fang-lai, XU Ye

(Sch of Inf Engin, Yangzhou Univ, Yangzhou 225127, China)

Abstract: In order to control the output rate of the H. 264, this paper proposes a algorithm of rate control in the H. 264 based on the λ -parameter of picture complexity. It proposes the definition of the picture complexity from another standpoint. Compared to the rate control of the H. 264, it improves the accuracy of the target bit allocation and the quantization parameter in the scene of quick movement or scene change. The experiment results show that this algorithm is better in the rate control than the algorithm of H. 264, and the PSNR is 0.25 dB higher than the algorithm of H. 264. It will be advantageous in transporting the code steam effectively and getting the preferable decoded video.

Keywords: H. 264; rate control; picture complexity

(责任编辑 贾慧鸣)