

文章编号:1672-058X(2012)11-0055-06

# 改性黑木耳对重金属 Cr(VI) 的吸附影响因子研究

卓琳

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400033)

**摘要:**以盐酸为改性剂,对木耳进行改性制备吸附剂,用改性木耳吸附水溶液中的 Cr(VI),考察了改性盐酸浓度、改性时间、改性温度、溶液 pH 值、吸附时间、温度等因素对改性木耳吸附 Cr(VI) 效果的影响。结果表明,采用 5% 的盐酸在 35 °C 的条件下改性 20 h 的木耳对 Cr(VI) 的吸附效果较好;当温度为 30 °C、Cr(VI) 溶液初始浓度为 20 mg/L、pH 值为 2.0 时,在改性木耳用量为 2.5 g/L、吸附时间为 300 min 的条件下, Cr(VI) 吸附量可达 266 mg/kg; Lagergren 一级动力学模型能很好的描述改性木耳吸附水溶液中的 Cr(VI) 的吸附动力学过程。

**关键词:**黑木耳;改性;吸附;Cr(VI)

**中图分类号:**X712

**文献标志码:**A

利用微生物的化学活动对溶液中金属的吸附或络合被称为生物吸附<sup>[1]</sup>。作为对有害金属去除和贵金属回收的一种新兴的生物技术,它具有吸附材料来源广,品种多;成本低,吸附量大,处理效率高;能在金属低浓度下处理;反应的 pH 和温度范围广;生物体解吸后可再次使用等优点<sup>[2-4]</sup>。特别适用于处理广泛存在的由工业金属生产带来的点源污染废水。生物吸附的最大优越性是它对细胞生长和生物量增殖的需求与金属的吸附功能彼此分离<sup>[5]</sup>。Cr(VI) 可影响细胞的氧化、还原,能与核酸结合,对呼吸道、消化道有刺激、致癌和诱变作用<sup>[6]</sup>,我国规定,生活饮用水中 Cr(VI) 不得超过 0.05 mg/L;地表水中 Cr(VI) 不得超过 0.10 mg/L;污水中 Cr(VI) 最高允许排放量为 0.50 mg/L<sup>[7]</sup>,对于超标 Cr(VI) 废水的处理,已引起环境工作者的重视。研究了不同影响因素对改性黑木耳对金属 Cr(VI) 吸附性能的影响,对黑木耳在废水处理中的应用提供了一定理论价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

仪器:Z-5000 型原子吸收分光光度计(日本日立公司),320-S PH 计(梅普勒-托利多仪器厂),HY-8 调速振荡器(国华电器有限公司)。

试剂:黑木耳购自重庆市某超市,HCl,NaOH 等均为分析纯,购自国营重庆无机化学试剂厂,Cr(VI) 溶液由分析纯  $K_2Cr_2O_7$  制得,购自国营重庆无机化学试剂厂。溶液的 pH 值用 0.1 mol/L  $HNO_3$  和 NaOH 调节。其仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器条件

元素	灯电流 /mA	波长 /nm	狭缝宽度 /nm	燃烧器高度 /mm	火焰类型	乙炔流量 /(L/min)	空气流量 (L/min)
Cr	9	359.3	1.3	7.5	空气-乙炔	2.0	15

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 黑木耳的改性

称取黑木耳若干,蒸馏水洗净置后于 50 ℃ 条件下烘干至恒重,粉碎,过 40 目标准分样筛,干燥保存、备用。准确称取 3 g 木耳粉若干份,分别加入不同浓度的盐酸或氢氧化钠溶液中浸泡一定时间,过滤,蒸馏水洗净后于 50 ℃ 烘干至恒重,置于干燥器中备用。

### 1.2.2 改性木耳吸附试验

准确称取一定量的改性黑木耳于锥形瓶中,加入一定浓度铬离子溶液 100 mL,在一定温度下振荡一定时间,离心分离,原子吸收光谱仪测定上清液中铬离子的吸光度。根据下面的公式计算吸附量:

$$\text{吸附量 } Q = (c_0 - c_e) V/m$$

其中, $Q$  为吸附容量(mg/kg); $c_0$  和  $c_e$  分别为原溶液和吸附后溶液浓度(mg/L); $V$  为溶液体积(L), $m$  为改性木耳的质量(kg)。

### 1.2.3 吸附动力学

在温度为 30 ℃、Cr(VI) 溶液初始浓度为 20 mg/L、pH 值为 2.0 时,改性木耳用量为 2.5 g/L 条件下,考察吸附时间对改性木耳吸附 Cr(VI) 性能的影响,以 Lagergren 一级动力学吸附方程、拟二级速率方程对过程进行描述<sup>[8-10]</sup>。

Lagergren 一级动力学吸附方程:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left( \frac{k_1}{2.303} \right) t$$

拟二级速率方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} + \frac{t}{q_e}$$

式中, $k_1$  为一级动力学吸附方程中表观吸附速率常数( $\text{min}^{-1}$ ); $k_2$  为拟二级速率方程中吸附速率常数( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ ); $q_e$  和  $q_t$  分别为花生壳平衡吸附量和  $t$  时刻的吸附量(mg/kg)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳改性条件选择

#### 2.1.1 不同浓度酸碱改性对吸附性能的影响

比较了盐酸和 NaOH 溶液改性木耳对金属 Cr(VI) 的吸附效果,结果显示,用盐酸处理过的木耳较用氢氧化钠处理的木耳对铬(VI) 吸附效果好,但是经过浓度较大盐酸处理后,木耳的形态有所变化,且残余量较少,于是进行了 1%、2%、3%、4%、5% 的盐酸溶液处理木耳的吸附试验。结果如图 1 所示。

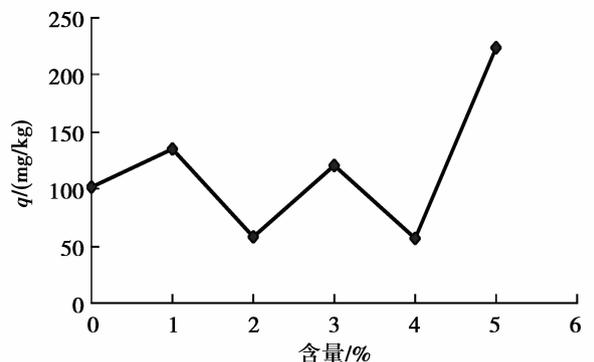


图 1 不同浓度盐酸改性木耳对吸附效果影响

由图 1 可知,在 0~4% 阶段没有明显的规律,可能是由于加入酸量较小,改性不完全所致。而在 4%~5% 的盐酸改性浓度范围内,由于加入酸浓度趋于稳定,对体系 pH 影响变小,吸附率开始出现逐渐上升的规律趋势,综合图 1 例,盐酸改性的木耳对铬(VI)的吸附在 5% 的盐酸改时吸附率最高。因此实验中选用体积分数为 5% 的盐酸改性的木耳做以下吸附实验。

### 2.1.2 最佳改性时间的选择

将黑木耳粉于 30 °C 条件下改性不同时间后吸附 Cr(VI) 含量结果如图 2 所示:

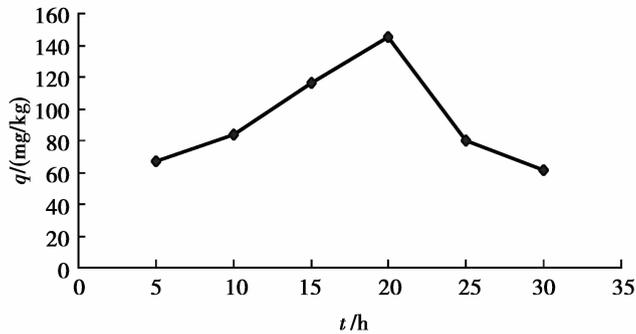


图 2 改性时间对吸附效果的影响

由图 2 可知,在 5~20 h 改性时间内,随时间增长,木耳改性逐渐完全,所以吸附量呈上升趋势。在 20 h 的改性时间处吸附量最大,而在 20~30 h 范围内吸附量随时间增加呈降低趋势,可能是随时间增长木耳中能吸附 Cr(VI) 的组分被酸破坏,故吸附量逐渐下降。实验中选择 20 h 作为木耳改性时间。

### 2.1.3 最佳改性温度的选择

将木耳改性后,考察了在不同温度下改性木耳对吸附量的影响,结果如图 3。

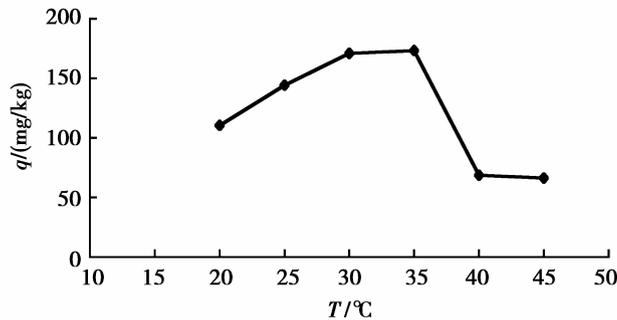


图 3 改性温度对吸附效果的影响

由图 3 可知随着改性温度的升高木耳对 Cr(VI) 吸附率呈现先升高后降低的趋势;在 20~30 °C 的改性温度条件下吸附逐渐增大,并在 30~35 °C 达到最大,之后在 35~40 °C 的过程中逐渐下降,可能是由于温度过高破坏了生物吸附体系。综合以上数据考虑,在实验中选择改性温度为 35 °C。

## 2.2 最佳吸附实验条件选择

### 2.2.1 pH 对吸附的影响

在 Cr(VI) 初始质量浓度为 20 mg/L、改性木耳加入量为 5 g/L 的条件下,考察溶液 pH 值对改性木耳吸附 Cr(VI) 性能的影响(图 4)。由图 4 可见,溶液 pH 值对改性木耳吸附 Cr(VI) 性能的影响不太大;但随溶液 pH 值增加,吸附量逐渐减少。故改性木耳吸附 Cr(VI) 的最佳溶液 pH 值为 2.0 左右。

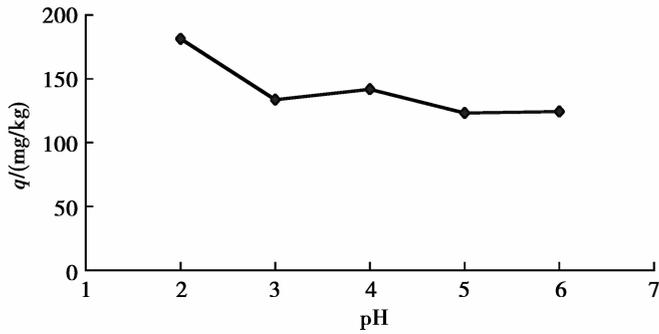


图 4 溶液 pH 对吸附效果的影响

### 2.2.2 温度对吸附影响

在  $Cr^{6+}$  初始质量浓度为 20 mg/L、改性木耳加入量为 2.5 g/L、溶液 pH 值为 2 的条件下,考察温度对改性木耳吸附 Cr(VI) 性能的影响(图 5)。由图 5 可见,在低温下随溶液温度增加,吸附量逐渐变化不明显。在 30 °C 时,改性木耳对 Cr(VI) 的吸附量达最大。30 ~ 40 °C 随着温度的升高吸附率迅速下降,猜想可能是由于温度升高破坏或者使得吸附体系某种重要的物质逐渐失活导致,这与改性温度对吸附效果的影响结论一致,当温度上升超过 35 °C,吸附量迅速下降。故选取 30 °C 为改性木耳吸附 Cr(VI) 的溶液温度。

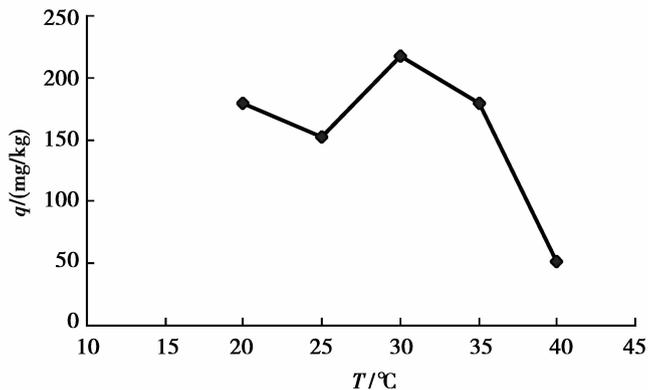


图 5 溶液振荡温度对吸附效果的影响

### 2.2.3 吸附时间对改性木耳吸附 Cr(VI) 性能的影响

不同吸附时间下改性木耳对 Cr(VI) 的吸附量(图 6)。由图 6 可知:在吸附初始的 30 min 内,吸附量出现负值,可能是木耳吸附溶液中水分子的速率大于吸附溶液中 Cr(VI) 的速率,导致溶液中 Cr(VI) 的浓度略有增大,使吸附量出现负值;在 30 min 后,木耳对于水分子的吸附趋于饱和,对 Cr(VI) 的吸附速率增加,吸附量开始迅速增加;200 min 后,吸附量随时间变化逐渐趋于平缓;当吸附时间超过 300 min 后,吸附达平衡,吸附量基本不再随时间的变化而增加。

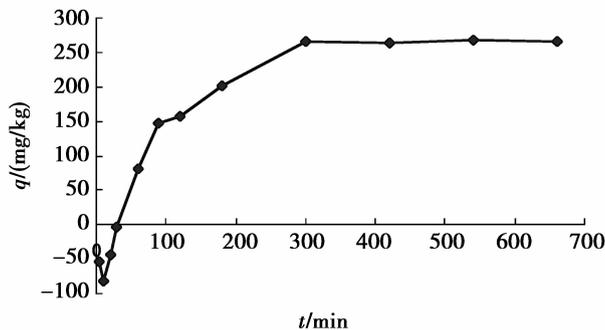


图 6 溶液振荡时间对吸附效果的影响

### 2.2.4 溶液中其他共存离子对改性木耳吸附 Cr(VI) 的影响

试验考察了  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  离子对对改性木耳吸附 Cr(VI) 的影响。结果表明:当  $Mn^{2+}$  ( $\leq 80$  mg/L),  $K^+$  ( $\leq 80$  mg/L),  $Ca^{2+}$  ( $\leq 80$  mg/L),  $Mg^{2+}$  ( $\leq 80$  mg/L),  $Na^+$  ( $\leq 80$  mg/L),  $Cu^{2+}$  ( $\leq 80$  mg/L),  $Zn^{2+}$  ( $\leq 80$  mg/L),  $Pb^{2+}$  ( $\leq 80$  mg/L) 等离子共存条件下, 8 种离子均对改性木耳吸附 Cr(VI) 的测定无明显影响。

### 2.3 吸附动力学行为

对图 6 的试验数据, 以 Lagergren 一级动力学、拟二级速率方程分别拟合, 结果见表 2。

表 2 各动力学反应速率常数

Lagergren 一级动力学			拟二级速率方程		
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ (mg/kg)	$R^2$	$k_2$ (kg/mg · min)	$q_e$ (mg/kg)	$R^2$
0.007 5	275.1	0.965 9	-0.100 2	3.809 5	0.878

由表中可以看出, Lagergren 一级速率方程拟合相关系数较拟二级反应速率方程拟合相关系数好, 并且实测得到的平衡吸附量为 266 mg/kg, 与一级反应动力学拟合出的 275.1 mg/kg 基本吻合, 故可以认为 Lagergren 一级动力学模型能很好的描述改性木耳吸附水溶液中的 Cr(VI) 的吸附动力学过程。

## 3 结 论

试验标明用盐酸改性木耳作吸附剂, 以去除水溶液中的 Cr(VI) 具有较好的效果。当采用 5% 的盐酸在 35 °C 的条件下改性 20 h 的木耳对 Cr(VI) 的吸附效果较好。当温度为 30 °C、Cr(VI) 溶液初始浓度为 20 mg/L、pH 值为 2.0 时, 在改性木耳用量为 2.5 g/L、吸附时间为 300 min 的条件下, Cr(VI) 吸附量可达 266 mg/kg, 试验发现改性木耳对溶液中的 Cr(VI) 具有选择性吸附,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  等 8 种离子在一定浓度范围内对吸附效果无影响, 表明盐酸改性木耳是吸附酸性溶液中 Cr(VI) 的一种优异的生物吸附剂。吸附过程符合 Lagergren 一级动力学方程。

试验标明改性木耳中有些官能团在的吸附 Cr(VI) 过程中起着重要作用, 例如羧基、羟基和氨基等, 但究竟是哪些官能团在吸附过程中起着主要作用, 还需要进行深入研究。

### 参考文献:

- [1] WANNAGH W S, HANAHAH M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (10): 3935-3948
- [2] 张洪玲, 吴海琐, 王连军. 生物吸附重金属的研究进展[J]. *污染防治技术*, 2003, 16(4): 53-56
- [3] 周隽, 翟建平, 吕慧峰, 等. 木屑和花生壳吸附去除水溶液中  $Cr^{3+}$  的试验研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(1): 122-125
- [4] 杨超, 柯丽霞, 龚仁敏, 等. 花生壳粉作为生物吸附剂去除水溶液中偶氮染料的研究[J]. *生物学杂志*, 2005, 22(2): 45-48
- [5] ZHANG H L, WU H S, WANG L J. Advances in Research on Biosorption of Heavy Metals [J]. *Technology on Pollution Prevention*, 2003, 16(4): 53-56
- [6] 徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应[J]. *环境科学与技术*, 2002, 25(1): 8-9
- [7] 陆昌森, 马世豪, 张忠祥. *污水综合排放标准详解* [M]. 北京: 标准出版社, 1991
- [8] 李山, 赵虹霞. 硝酸改性花生壳对  $Pb^{2+}$  的吸附研究[J]. *化学与生物工程*, 2007, 24(3): 36-38
- [9] 陈再明, 方远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物碳对重金属  $Pb^{2+}$  的吸附作用及影响因素[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(4): 769-776
- [10] 汤敏, 任建敏. 钠基膨润土吸附酸性品红的动力学与热力学 [J]. *重庆工商大学学报: 自然科学版*, 2010, 27(4): 373-376

# Research on Influential Factors for Adsorption of Heavy Metal Chromium (VI) by Modified *Auricularia auricular-judae*

**ZHUO Lin**

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

**Abstract:** *Auricularia auricular-judae* was modified for preparing adsorption agent by hydrochloric acid to adsorb Chromium (VI) in aqueous solution, the influence of the factors such as modified hydrochloric acid concentration, modifying time, modifying temperature, pH value of the solution, adsorption time and temperature on the effect of the adsorption of Chromium (VI) by modified *Auricularia auricular-judae* is tested, the results show that the adsorption effect is better under the condition of 5% hydrochloric acid, 35 °C temperature and 20 hours modification, however, under the condition of temperature 30 °C, initial Cr (VI) concentration 20 mg/L, pH value 2.0, the amount of modified *Auricularia auricular-judae* 2.5g/L and adsorption time 300 minutes, adsorption amount of Cr (VI) reaches 266 mg/kg, Lagergren first order kinetics model can better describe adsorption kinetics process of Cr (VI) in aqueous solution by modified *Auricularia auricular-judae*.

**Key words:** *Auricularia auricular-judae*; modification; adsorption; Cr (VI)

责任编辑:田 静

---

(上接第 39 页)

# Research on Association Rule Data Mining Algorithm under Cloud Computing Environment

**MA Jie**

(Chongqing Education University, Chongqing 400067, China)

**Abstract:** It is very necessary to use parallel computing in association rule data mining of massive data. According to current association rule algorithm, the design of parallel association rule algorithm under Hadoop was pointed out by using parallel algorithm and by combining Hadoop framework under cloud computing environment. The final experiment showed that this algorithm could deal with node failure and achieve node load balance.

**Key words:** association rule data mining; cloud computing; Hadoop

责任编辑:代小红