



引用格式:王光荣,高世霞,于晓锋,等. 改性玉米芯对  $Zn^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  的吸附性能研究[J]. 轻工学报,2019,34(2):56-62.

中图分类号:O69;TS210.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.008

文章编号:2096-1553(2019)02-0056-07

# 改性玉米芯对 $Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 的吸附性能研究

## Research of modified corn cob on the adsorption properties of $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$

王光荣<sup>1</sup>,高世霞<sup>2</sup>,于晓锋<sup>1</sup>,王珂<sup>1</sup>,巩苗苗<sup>1</sup>

WANG Guangrong<sup>1</sup>,GAO Shixia<sup>2</sup>,YU Xiaofeng<sup>1</sup>,WANG Ke<sup>1</sup>,GONG Miaomiao<sup>1</sup>

1. 蚌埠学院 材料与化学工程学院,安徽 蚌埠 233030;

2. 蚌埠学院 食品与生物工程学院,安徽 蚌埠 233030

1. College of Materials and Chemical Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, China;

2. College of Food and Biological Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, China

### 关键词:

玉米芯;化学改性;  
重金属离子;吸附性能

### Key words:

corn cob; chemical  
modification;  
heavy metal ions;  
adsorption property

**摘要:**以玉米芯为原料,采用  $KMnO_4$  对玉米芯进行化学改性,考察改性前后玉米芯用量、溶液 pH 值、温度和吸附时间等因素对  $Zn^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  重金属离子吸附效果的影响,并对其结构和形貌进行表征. 结果表明:对于 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的金属离子溶液,吸附剂适宜用量 3.0 g,吸附时间 1 h,温度 25 °C, pH 值控制在 3~7 时,改性玉米芯对  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  具有较强的吸附能力;改性玉米芯 —OH 基团数量增加,表面有新生态  $MnO_2$  形成,改性玉米芯产生许多新的孔洞,比表面积增大,因此改性可显著提高玉米芯的吸附能力.

收稿日期:2018-09-22

基金项目:蚌埠学院工程中心项目(BBXYGC2016A02)

作者简介:王光荣(1963—),男,安徽省滁州市人,蚌埠学院副教授,主要研究方向为分析检测和污水处理.

**Abstract:** Corn cob was used as raw material to chemically modify corn cob with  $KMnO_4$ . The effects of corn cob dosage, pH value, temperature and adsorption time on the adsorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  heavy metal ions were investigated. The structure and morphology were characterized. The results showed that for 100 mL of metal ion solution with a concentration of 20 mg/L, the adsorbent was suitable for 3.0 g, adsorption time was 1 h, temperature was 25 °C, pH value controlled in 3 ~ 7, the modified corn cob had strong adsorption capacity for  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ ; the number of modified corn cob —OH groups increased, the surface of new ecological  $MnO_2$  formed, the modified corn cob produced many new pores, and the specific surface area increased, indicating that the modification could significantly improve the adsorption capacity of the corn cob.

## 0 引言

电镀业已成为当今世界三大污染工业之一,电镀废水成分复杂,除含氰和酸碱外,还含有铬、镍、镉、铜、锌、金和银等重金属污染物<sup>[1-3]</sup>,对人类健康及生态环境造成严重的危害.电镀行业每年排放的废水占工业废水排放总量的 10%,废水治理难度大,治理成本高.因此,开发高效、廉价、环保的新型吸附材料,已成为含重金属废水处理的一个方向.

玉米在我国种植面积大、分布广,年产量高达  $10^{12}$  kg,位居世界第二位<sup>[4]</sup>.玉米芯作为玉米生产加工过程中的废弃物,多数被焚烧或丢弃,这不仅是一种资源浪费,而且造成环境污染.付丽丽等<sup>[5]</sup>研究发现,玉米芯的化学结构中含有能够进行离子交换或化学吸附作用的活泼化学基团,可以不同程度地应用于废水或废气的净化领域.近年来,为了提高吸附剂对特定污染物的吸附能力,常采用对吸附剂进行改性处理的方法<sup>[6]</sup>,李琛等<sup>[7]</sup>以玉米芯为原料制备吸附柱,研究了磷酸改性玉米芯对含  $Cr^{6+}$  废水的处理效果,发现,相同试验条件下,经活化改性后的玉米芯吸附柱,其对  $Cr^{6+}$  的处理效果明显优于未改性的玉米芯吸附柱.李小燕等<sup>[8]</sup>以  $KMnO_4$  改性玉米芯为吸附剂来吸附溶液中的铀,结果发现,改性玉米芯对铀的吸附效果明显优于未改性玉米芯.但关于改性玉米芯吸附电镀废水中  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  方面的研究,其报道较少.

本文拟以玉米芯为原料,用  $KMnO_4$  对玉米

芯进行化学改性,考察玉米芯用量、溶液 pH 值、温度和吸附时间等因素对  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  重金属离子吸附效果的影响,以期应用玉米芯处理电镀废水提供参考.

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要材料、试剂和仪器

主要材料、试剂:玉米芯,剥去玉米粒后晾干,安徽省蚌埠市产; $KMnO_4$ ,上海凯尔生物科技有限公司产; $HNO_3$ ,  $NaOH$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,均为分析纯,苏彤晟化学试剂有限公司产;锌标准储备液、铜标准储备液,中国计量科学研究院产.

主要仪器:Quanta 250 型扫描电子显微镜,美国 FEI 公司产;FTIR-850 型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司产;GFA-6880 型原子吸收分光光度计,岛津仪器(苏州)有限公司产;800Y 型多功能摇摆式粉碎机,永康市铂欧五金制品有限公司产;SHZ-82 型气浴恒温振荡器,金坛市杰瑞尔电器有限公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 吸附剂的制备** 将玉米芯洗净,于 80 °C 下恒温烘干 12 h 至恒重,用粉碎机粉碎过 0.6 mm 标准筛,得玉米芯粉 50 g,作为 I 号吸附剂;参考李小燕等<sup>[8]</sup>研究方法,称取 50 g 玉米芯粉于 2000 mL 烧杯中,加入 2000 mL 浓度为 12 mmol/L 的  $KMnO_4$  溶液,在 50 °C 水浴中作用 15 min,过滤,用去离子水洗涤至洗液无色,在 65 °C 烘箱中烘干,干燥器中保存备用,作

为Ⅱ号吸附剂。

**1.2.2 重金属离子去除率的测定** 准确称取一定量吸附剂于350 mL锥形瓶中,加入质量浓度为20 mg/L的100 mL金属离子溶液,用0.5 mol/L的HNO<sub>3</sub>和NaOH调节溶液至合适的pH值,置于恒温水浴振荡器中,在室温下以150 r/min的速率振荡1.0 h后静置,真空抽滤,取滤液.采用原子吸收分光光度法测定滤液中Zn<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>含量<sup>[9]</sup>,利用①式计算去除率。

$$\text{去除率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad \text{①}$$

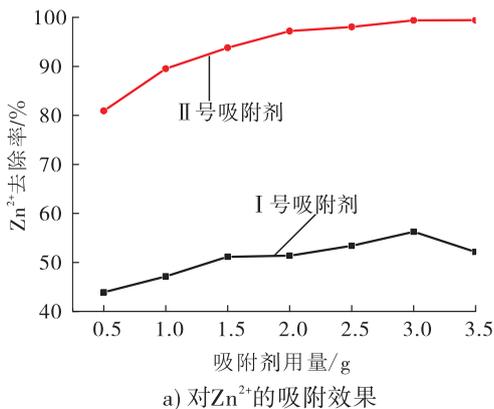
其中, $C_0$ 为吸附前重金属离子质量浓度/(mg·L<sup>-1</sup>), $C$ 为吸附一定时间后溶液中剩余的重金属离子质量浓度/(mg·L<sup>-1</sup>)。

**1.2.3 表征方法** 采用傅立叶变换红外光谱仪和X-射线衍射仪对改性前后玉米芯样品的结构进行测量:波长范围4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率1 cm<sup>-1</sup>;Cu靶K $\alpha$ 射线,管电压40 kV,管电流100 mA,扫描范围5°~80°,扫描速度20°/min.用扫描电子显微镜观察改性前后玉米芯样品的微观形貌:分辨率 $\leq 3.5$  nm,放大倍数6~10<sup>6</sup>倍,加速电压0.2~30 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂用量对吸附性能的影响

分别称取0.5 g,1.0 g,1.5 g,2.0 g,2.5 g,



3.0 g,3.5 g I号和Ⅱ号吸附剂,各置于350 mL锥形瓶中,在适宜pH值和25℃条件下振荡1 h,计算两种吸附剂对溶液中Zn<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>离子的去除率.不同用量吸附剂对重金属离子溶液中Zn<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>的吸附效果见图1。

由图1可以看出,当吸附剂的用量从0.5 g增加到3.0 g时,I号和Ⅱ号吸附剂对Zn<sup>2+</sup>的去除率分别达到最大值56.50%和97.55%,对Cu<sup>2+</sup>的去除率分别达到最大值67.25%和98.16%,继续增大吸附剂的用量,Ⅱ号吸附剂去除率变化趋于平缓,I号吸附剂去除率降低.原因可能是随着吸附剂用量的增加,玉米芯提供的吸附活性位点增加,当吸附剂用量为3.0 g时达到饱和.继续增加吸附剂用量,吸附剂颗粒之间相互作用增大,从而对吸附能力的干扰增大,使吸附效率变缓或者降低.而改性后的玉米芯活性位点明显增多,吸附剂颗粒之间相互作用对吸附能力的干扰降低.因此,吸附剂用量以3.0 g为宜。

### 2.2 吸附时间对吸附性能的影响

分别称取3.0 g I号和Ⅱ号吸附剂,在适宜pH值和25℃条件下,于恒温水浴振荡器中分别振荡0.5 h,1.0 h,1.5 h,2.0 h,2.5 h,3.0 h,3.5 h,4.0 h,计算两种吸附剂对溶液中Zn<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>的去除率.I号和Ⅱ号吸附剂在不同吸附时间

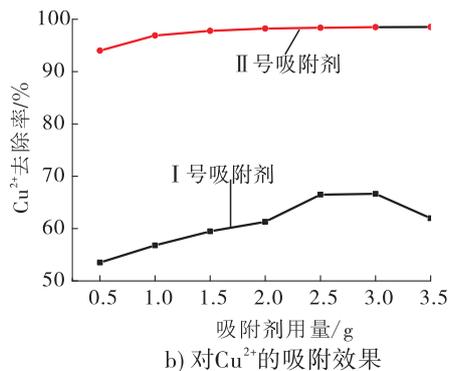


图1 不同用量吸附剂对重金属离子溶液中Zn<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>的吸附效果

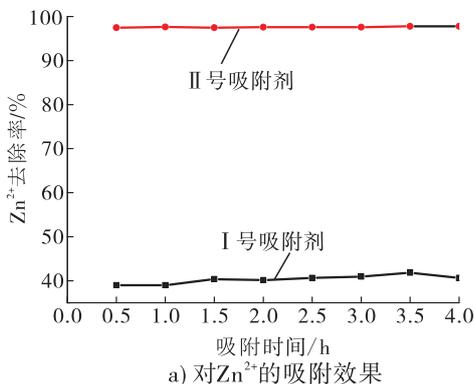
Fig.1 Effects of different sorbent dosage on Zn<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup> in heavy metal ions solution

下对重金属离子溶液中  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的吸附效果见图 2。

由图 2 可以看出,当吸附时间从 0.5 h 增加到 1.0 h 时,只有 I 号吸附剂对  $Cu^{2+}$  去除率增大;1.0 h 后,随着吸附时间的增加,吸附剂的去除率随时间的增大而均趋于缓和。分析认为,由于玉米芯吸附主要为物理吸附,形成单分子吸附层和多分子吸附层,在 1.0 h 内就可以达到饱和,1.0 h 后开始出现解吸,导致去除率增加变缓。因此,适宜的吸附时间为 1.0 h。

### 2.3 温度对吸附性能的影响

分别称取 3.0 g I 号和 II 号吸附剂,在适宜的 pH 值条件下,分别在 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C 时于恒温水浴振荡器中振荡 1.0 h, 计算两种吸附剂对溶液中  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的去除率。I



号和 II 号吸附剂在不同温度下对重金属离子溶液中  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的吸附效果见图 3。

由图 3 可以看出,玉米芯对  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的去除率在温度升高过程中没有明显变化,温度对改性前后玉米芯的吸附性能影响都比较小。分析认为,玉米芯发生的吸附主要是物理吸附,依靠的是分子间作用力,吸附热较小,当温度从 25 °C 升高至 55 °C 时,发生的吸附仍然主要是物理吸附。因此,适宜的吸附温度为 25 °C。

### 2.4 溶液 pH 值对吸附性能的影响

分别于两组 7 个 350 mL 锥形瓶中各加入质量浓度为 20 mg/L 的金属离子溶液 100 mL, 标记为①—⑦号,用  $HNO_3$  和  $NaOH$  调节 pH 值分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 于每组锥形瓶中分别加入 3.0 g I 号和 II 号吸附剂,将锥形瓶放入恒

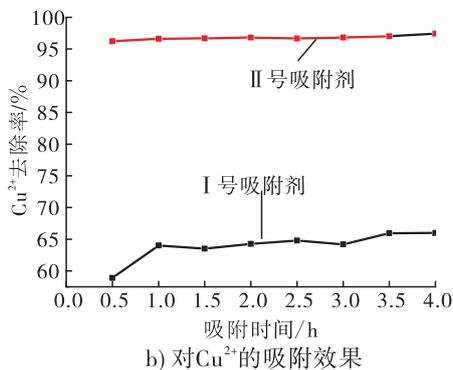


图 2 不同吸附时间对重金属离子溶液中  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的吸附效果

Fig. 2 Effects of different adsorption time on  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  in heavy metal ions solution

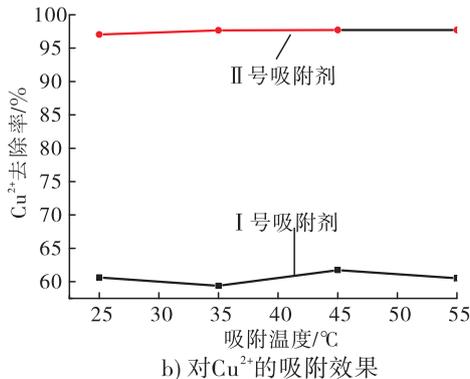
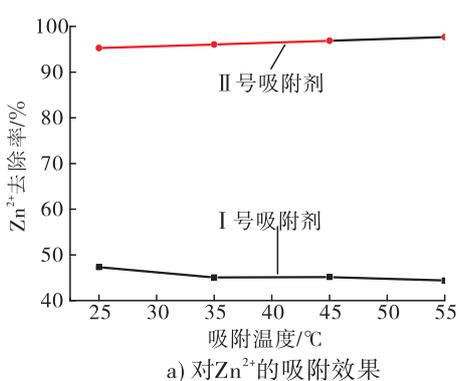


图 3 不同温度对重金属离子溶液中  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的吸附效果

Fig. 3 Effects of different temperatures on  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  in heavy metal ions solution

温水浴振荡器中振荡,于 25 °C 下振荡 1 h,计算两种吸附剂对溶液中  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的去除率. I 号和 II 号吸附剂在不同 pH 条件下对  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  溶液的吸附效果见图 4.

由图 4 可以看出,当 pH 值从 1 增大至 3 时,两种吸附剂对  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的去除率随之升高,当 pH 值在 3 ~ 7 范围内,两种吸附剂对  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的去除率没有明显变化. 这是由于 pH 值较小时,溶液中主要以带正电荷的  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  形式存在,玉米芯表面功能基团氨基、羟基接受质子,形成正电性的吸附中心,通过静电作用,金属羟基配合物  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $Cu(OH)_3^-$ ,  $Cu(OH)_4^{2-}$  可被正电吸附中心所吸附;随着 pH 值增大,带负电荷的羟基配合物质量浓度随之增大,导致去除率迅速增大. 当

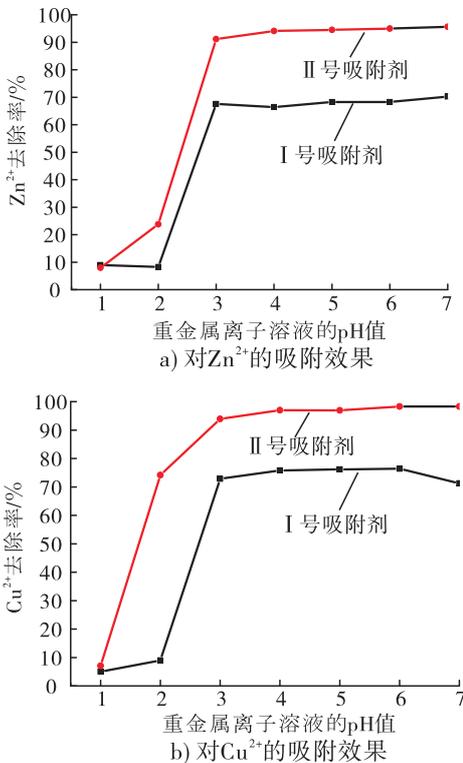


图 4 重金属离子溶液不同 pH 值

条件下吸附剂对  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的吸附效果

Fig. 4 Effects of adsorbents on  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$

solutions at different pH value conditions

in heavy metal ions solution

pH 值增大至 3 后,继续增加 pH 值,玉米芯表面活性位点吸附达到饱和,导致去除率不再发生明显变化. 当  $pH \geq 7$  时,金属离子发生沉淀. 因此,初始 pH 值控制在 3 ~ 7 范围内即可.

## 2.5 吸附剂结构和形貌分析

改性前后玉米芯红外光谱图见图 5. 玉米芯主要由半纤维素、纤维素和木质素等组成<sup>[10]</sup>,由图 5 可知,3408  $cm^{-1}$  处的吸收峰宽而强,说明改性后的玉米芯中的一OH 基团数量增加. 2918  $cm^{-1}$  处的峰减弱趋势明显,说明改性后的玉米芯纤维素有较大幅度的降解(断裂). 由于半纤维素自身的非晶态和低聚合度很容易受到破坏,在  $KMnO_4$  作用下,半纤维素大部分降解. 1640  $cm^{-1}$  和 1030  $cm^{-1}$  处的峰明显减弱,说明部分纤维素被降解. 1385  $cm^{-1}$  处的峰属于 Mn—O 键的特殊吸收产生的特征吸收峰,说明用  $KMnO_4$  改性后的玉米芯表面有新生态  $MnO_2$  生成. —OH 基团数量的增加和新生态  $MnO_2$  的形成使改性玉米芯的吸附能力增强.

改性前后玉米芯 XRD 图谱见图 6. 从图 6 可以看出,改性后玉米芯样品的 XRD 图谱中存在  $MnO_2$  弱的特征衍射峰(PDF# 30—0820),其结果与红外光谱分析结果基本一致.

改性前后玉米芯 SEM 图见图 7. 由图 7 可

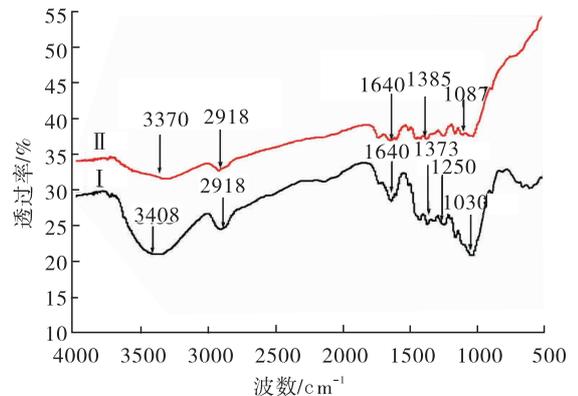


图 5 改性前后玉米芯红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of corn core before

and after modification

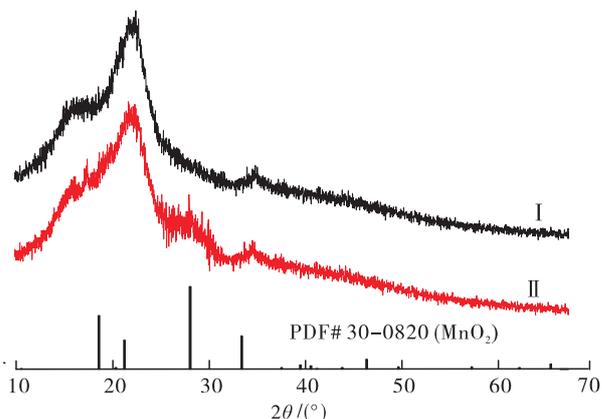
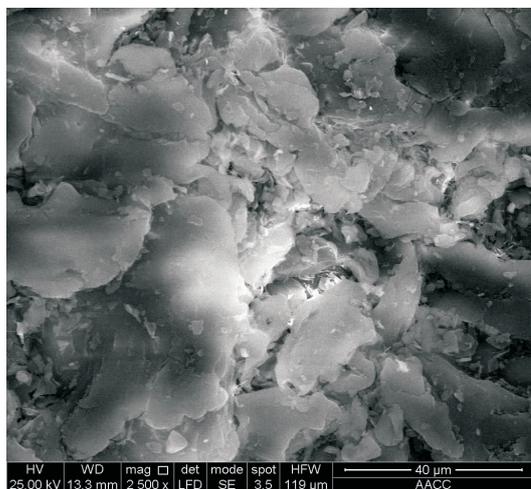
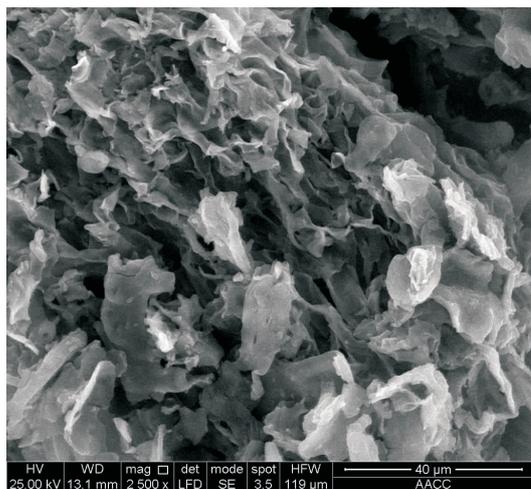


图6 改性前后玉米芯 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of corn core before and after modification



a) I号吸附剂



b) II号吸附剂

图7 改性前后玉米芯 SEM 图

Fig. 7 SEM images of maize coals before and after modification

可以看出,玉米芯表面有很多活性官能团,如羟基、羧基、氨基等,这些含氧官能团对阳离子的亲和性和玉米芯表面质子化的静电作用促进了其对重金属离子的吸附能力;未经改性处理的玉米芯粉表面形貌较为致密,呈鳞片状,没有孔洞.经  $KMnO_4$  预处理的玉米芯粉表面形貌发生了很大变化.这是由于玉米芯粉富含纤维素,  $KMnO_4$  具有强氧化性,可使糖苷键发生断裂,进而使纤维素分解为可溶性的糖类物质,在玉米芯粉表面形成了许多孔洞,从而增大了比表面积,更有利于吸附重金属离子,显示出更强的吸附能力.

### 2.6 不同吸附剂对企业电镀废液处理效果比较

在蚌埠某企业取电镀废液(强酸性浓溶液),主要含  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , 稀释 10 倍,用  $NaOH$  溶液调节废液  $pH = 3 \sim 7$ ,分别用改性前后玉米芯吸附剂对电镀废液进行吸附处理.改性前后玉米芯对电镀废液处理效果见图 8.由图 8 可知,改性后的玉米芯吸附剂对  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的吸附能力显著增强.

### 3 结论

本文以玉米芯为原料,采用  $KMnO_4$  对玉米

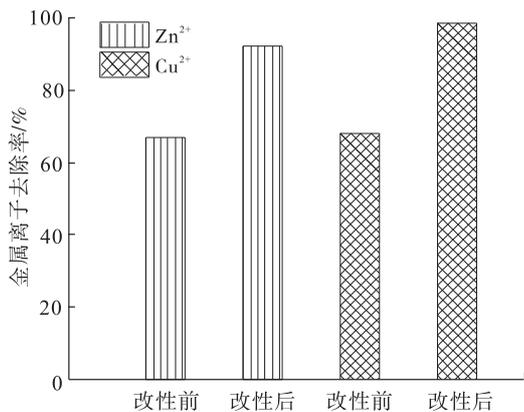


图8 改性前后玉米芯对电镀废液处理效果比较

Fig. 8 Comparison of treatment effect of corn cob on electroplating waste liquid before and after modification

芯进行化学改性,通过考察改性前后玉米芯用量、溶液 pH 值、温度和吸附时间等因素对  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  重金属离子吸附效果的影响,适宜的吸附条件为:对于 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的金属离子溶液,吸附剂适宜用量为 3.0 g,时间、温度对吸附效果影响不明显,吸附时间控制在 1 h,温度控制在 25 °C, pH 值控制在 3~7,该吸附条件下,改性玉米芯对  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  具有较强的吸附能力;结构和形貌表征发现,改性玉米芯—OH 基团数量增加,表面有新生态  $MnO_2$  形成,改性玉米芯产生许多新的孔洞,比表面积增大,这说明改性可显著提高玉米芯的吸附能力。

本研究结果表明改性玉米芯能有效地吸附  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  离子,是一种廉价的吸附剂,但把玉米芯应用于规模化的废水处理,还将是一个漫长的过程,例如,研究玉米芯吸附剂的改性方法以提高其吸附容量,用批量装柱的吸附剂处理废水以获得动态模拟的数据,吸附剂的脱附再生研究以及吸附剂的后处理问题等,都将是今后研究的方向<sup>[11]</sup>。

#### 参考文献:

- [1] 党明岩,郭洪敏,谭艳坤,等.壳聚糖及其衍生物吸附电镀废水中重金属离子的研究进展[J].电镀与精饰,2012,34(7):9.
- [2] 代淑娟,马文学,王玉娟,等.壳聚糖吸附电镀

- 水中镉的研究[J].有色矿冶,2007,23(6):42.
- [3] 王驭龙,谌建宇,余健,等.电镀废水膜分离浓液达标处理技术分析[J].电镀与涂饰,2014,33(21):939.
- [4] 李昌文,张丽华,纵伟,等.玉米芯的综合利用研究技术进展[J].食品研究与开发,2015,36(15):139.
- [5] 付丽丽,张宁,刘娟,等.玉米芯吸附协同低温等离子体对  $H_2S$  的去除作用[J].科学技术与工程,2018,18(30):245.
- [6] 高耀文,张晖.高级氧化技术再生吸附剂的研究进展[J].化工环保,2016,36(4):357.
- [7] 李琛,葛红光,宋凤敏,等.改性玉米芯吸附柱处理含  $Cr^{6+}$  废水的试验研究[J].水处理技术,2013,39(10):23.
- [8] 李小燕,刘义保,李寻,等.改性玉米芯吸附溶液中的铀[J].环境工程学报,2013,7(7):2429.
- [9] 杨艳琴,魏明宝,马闯,等.施用城市污泥堆肥对土壤中  $Cu^{2+}$  吸附行为的影响[J].轻工学报,2016,31(5):20.
- [10] 邢宝林,陈丽薇,张传祥,等.玉米芯活性炭的制备及其电化学性能研究[J].材料导报,2015,29(3):45.
- [11] 禹明洋,杜灵生,郭越峰,等.改性玉米芯对二苯胺的生物吸附研究[J].生物化工,2018,14(4):23.