

# 柠檬酸改性啤酒糟对 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> 的吸附分离研究

林海, 徐卫娟, 董颖博, 周义华, 徐锦模, 王亮

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 以啤酒糟为原材料进行柠檬酸改性, 使用 BET、FT-IR 对改性前后的酒糟进行表征, 研究了酒糟改性前后对单组分 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> 进行动态吸附处理的效果变化, 并且以改性酒糟为吸附剂, 研究在固定床中对重金属 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 吸附分离的各个影响因素, 为废水中铅锌分离的实际应用提供了新思路。实验发现, 柠檬酸改性啤酒糟的微介孔分布比例和比表面积均有所增大, 其羧基团也有所增加, 证明柠檬酸改性基本是成功的。在 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> 吸附分离体系中, 废水 pH 值、床层高度对改性啤酒糟吸附分离 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 影响较大, 而两组分初始浓度比对其影响较小。研究发现在铅、锌离子浓度分别为 30 mg/L、15 mg/L, pH 值为 4.5, 流速为 6 mL/min, 床层高度为 12 cm 时, 经改性啤酒糟固定床吸附可以有效实现废水中铅、锌离子分离, 吸附后出水铅离子浓度低于国标中规定的 0.5 mg/L, 吸附分离操作时间为 8.67 h。

**关键词:** 啤酒糟; 铅锌离子; 动态吸附; 吸附分离

文章编号: 1673-9078(2016)2-130-136

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.020

## Study on the Adsorption and Separation of Lead/Zinc Ions by Using Citric Acid-modified Brewer's Spent Grain

LIN Hai, XU Wei-juan, DONG Ying-bo, ZHOU Yi-hua, XU Jin-mo, WANG Liang

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

**Abstract:** Brewer's spent grains (BSGs) were used as the raw material to conduct citric acid modifications. The raw and modified BSGs were characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the changes in the performance of dynamic adsorption of single component Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> before and after the BSG modification were studied. Additionally, various factors of the fixed bed on the adsorption and separation of heavy metal ions Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> were investigated, providing a novel approach for the practical application of BSGs in the separation of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in wastewater. The test results showed that the mesopore/micropore ratio and specific surface area of citric acid-modified BSGs increased to some extent, and the number of carboxyl groups increased, demonstrating that citric acid modification was generally successful. In the Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption and separation system, the pH of wastewater and the height of the adsorption column had a relatively large impact on the selective adsorption and separation of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> using modified BSGs, while the initial concentration ratio of the two components had a relatively small impact. The results showed that the modified BSG fixed bed could effectively separate lead and zinc ions in wastewater when the lead and zinc ion concentrations were 30 mg/L and 15 mg/L, respectively, pH was 4.5, flow rate was 6 mL/min, and the height of the adsorption column was 12 cm. After adsorption, the concentration of Pb<sup>2+</sup> in the effluent was less than the 0.5 mg/L that is required by the national standard (GB), and the operation time for adsorption and separation was 8.67 h.

**Key words:** Brewer's spent grain; lead and zinc ions; dynamic adsorption; adsorption; separation

随着工农业的发展以及含重金属废水未经处理不达标排放, 导致近年来水体重金属污染越来越严重。目前传统的处理含重金属废水的方法, 如化学沉淀法、反渗透法、离子交换树脂法等较适合处理重金属

收稿日期: 2015-04-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项资助项目 (2015ZX07205-003)

作者简介: 林海 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向环境材料及污水处理等方面

属浓度较高的废水, 而吸附法则因具有运行成本低、去除效果好、吸附剂种类多、易制得等特点在含重金属浓度较低的污水处理中具有良好的应用前景<sup>[1]</sup>。对重金属离子的吸附分为非选择性和选择性, 因吸附重金属离子的原理相近, 所以多数学者的研究着眼于非选择性吸附。然而在很多实际废水中, 往往是多种重金属离子并存, 例如铅离子通常与锌离子共存于有色金属矿山废水中, 非选择性吸附可以去除废水中重金属, 但是不能有效的分离回收废水中的多种重金属

离子。因此选择性吸附处理含重金属废水对国家环境保护和资源回收具有重要意义<sup>[2]</sup>。

在吸附法中,各种空隙发达、比表面积巨大的农林废弃物,如茶叶、稻壳、橘皮等因有较高的化学活性,更容易化学改性,较纤维材料更易交联等特点已经受到国内外专家学者的青睐<sup>[3-5]</sup>。中国是世界上啤酒产量最高的国家之一,而每生产 1 t 啤酒大约产生 1/4 t 的啤酒糟,所以啤酒行业每年大约会产生 1000 多万吨的啤酒糟。啤酒糟,又名麦糟,多作为饲料在养殖行业利用,然而因其易变质,喂食动物后会出现酸中毒现象,所以大部分被扔掉,既浪费了资源又污染了环境。啤酒糟作为制备麦汁的副产物,其主要成分为粗蛋白(20%~25%)、粗纤维(17%~25%)和碳水化合物以及其他少量物质,有研究表明这些主要成分中含有大量的易与金属离子配合的功能基团,将啤酒糟改性处理强化某些功能团后可用于去除重金属离子<sup>[6-7]</sup>。王东霜等人将啤酒糟进行氯化钠、氯化钙、氯化镁和氯化铝等无机盐改性剂改性,结果表明与 NaCl 改性后的啤酒糟对砷的吸附性能大大提高。这可能是由于 NaCl 改性啤酒糟具有活泼的 N-Cl 基团和 C-Cl 基团且部分羟基参与了吸附反应从而提高了吸附能力<sup>[8]</sup>。

本文则利用啤酒糟作为原材料进行柠檬酸改性,使用比表面积测试仪和红外光谱测试仪分别对改性前后的材料进行表征,再以铅锌混合废水为处理对象,通过动态试验研究,探讨  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  两组分体系中 pH、浓度比、床层高度等因素对重金属离子竞争吸附行为的影响,以期通过选择性吸附实现废水中  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  分离。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂和仪器

实验材料酒糟由北京某啤酒厂提供,为啤酒酒糟。实验所用试剂  $Pb(NO_3)_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、NaOH、 $HNO_3$ 、六次甲基四胺、二甲酚橙、抗坏血酸等均为市售,国产分析纯。

试验仪器主要有 DELTA 320pH 计、UNICO UV-2100 紫外可见分光光度计、GAPP V-Sorb4800P 比表面积测试仪、Alpha FTIR 傅里叶红外光谱测试仪等。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 改性酒糟的制备

啤酒酒糟收集后,风干,在 40 °C 下烘至恒重,为避免吸附过程中吸附剂的流失,过筛选择粒度 >1 毫米的样品,进行后续改性。取啤酒糟以固液比 1:25

(g/mL) 的比例放入 5% 的柠檬酸溶液中在搅拌器中以 160 r/min 的转速搅拌反应 4 h 后过滤,用去离子水清洗酒糟至中性,自然风干,即为改性酒糟,装入聚乙烯袋中,放入干燥器中备用。

#### 1.2.2 比表面积测试 (BET)

分别取 0.3~0.4 g 的未改性啤酒糟和改性啤酒糟进行比表面积测试,分析其孔径分布、比表面积以及孔容积的变化。

#### 1.2.3 红外光谱分析 (FT-IR)

分别将少量未改性啤酒糟和改性啤酒糟进行研磨、压片后,取 1~2 mg 进行红外光谱分析,测定其表面基团,分析啤酒糟改性前后表面官能团的变化。

#### 1.2.4 动态吸附实验

动态吸附实验装置如图 1 所示,采用小型钢化玻璃吸附柱 ( $\Phi=3.3$  cm, H=30 cm),从动态吸附柱的上端口加入一定量的改性酒糟作固定床填料,采用升流式连续进水方式进水。重金属污水通过蠕动泵调整流量后抽至吸附柱进水口,填料底端设布水板,保证布水均匀,污水中重金属离子与柱中的填料充分接触反应后,由吸附柱出水口出水。取样时,在一定的时间间隔从出水口取出流出液,利用紫外线可见分光光度计测定其出水中重金属离子的残留浓度。

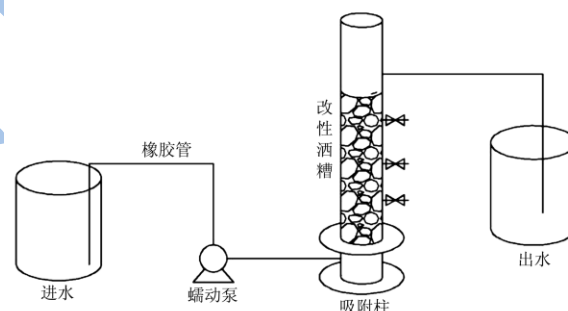


图 1 动态实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of the dynamic experimental setup

#### 1.2.5 评价指标

采用改性啤酒糟吸附铅锌的穿透时间作为改性啤酒糟对铅锌分离的效果评价指标。以时间为横坐标,以出水浓度  $C_t$  (mg/L) 与进水浓度  $C_0$  (mg/L) 之比  $C_t/C_0$  为纵坐标作出的曲线即为穿透曲线,它表示了流出床层溶液中吸附质浓度随时间的变化关系<sup>[3,9]</sup>。规定一出水限值为  $C_c$ ,当出水浓度  $C_t$  达到  $C_c$  时的点称为动态吸附穿透曲线的穿透点,与它相应的动态吸附运行时间  $t_c$  称为穿透时间。因一般水中铅的浓度要求要比锌的低,故本实验铅和锌的穿透点分别设为流出浓度为进水浓度的 5% 和 10%。

在对比未改性酒糟和改性酒糟对重金属的吸附效果时,需要饱和吸附量作为辅助实验评价指标。实

验吸附剂的饱和吸附量  $q_{eq}$ (mg/g)的计算公式为

$$q_{eq} = \frac{Q}{M \times 1000} \int_0^{t_{total}} (C_0 - C_t) dt \quad (1)$$

注: Q 表示填充柱进水的流速 (mL/min);  $t_{total}$  表示填充柱的吸附时间 (min); M 表示的是吸附剂的质量 (mg)。

### 1.2.6 数据分析

本文中实验均做 3 次平行实验, 其实验数据经过 SPSS19.0 进行线性回归及方差分析, 并采用均值 ± 标准差 ( $\bar{X} \pm SD$ ) 表示。穿透曲线图则采用 origin9.0 将上述实验数据进行绘制及曲线拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验材料的表征

#### 2.1.1 比表面积分析

表 1 为啤酒糟改性前后的比表面积以及孔径分布表。

表 1 未改性酒糟与改性酒糟的孔径分布及比表面积表

Table 1 Pore size distribution and surface area of modified and raw

BSGs				
啤酒糟	微介孔 /%	大孔 /%	比表面积 /(m <sup>2</sup> /g)	总孔隙容 积/(cm <sup>3</sup> /g)
未改性	41.5	16	0.28	0.00177
改性	63.4	16.8	1.53	0.00443

从表 1 中可以看出, 当啤酒糟进行柠檬酸改性后, 其微介孔 (0~50 nm) 的分布比例增加了 21.4%, 并且占据了孔径分布的大多数, 而大孔 (>50 nm) 的分布则几乎无变化。而改性酒糟的比表面积和孔径容积比起未改性的啤酒糟也是增加的。这说明在改性过程中, 柠檬酸去除了啤酒糟表面和孔道内的杂质, 为重金属提供了更多吸附位点, 理论上提高了啤酒糟对重金属离子的物理吸附能力。

#### 2.1.2 红外光谱分析

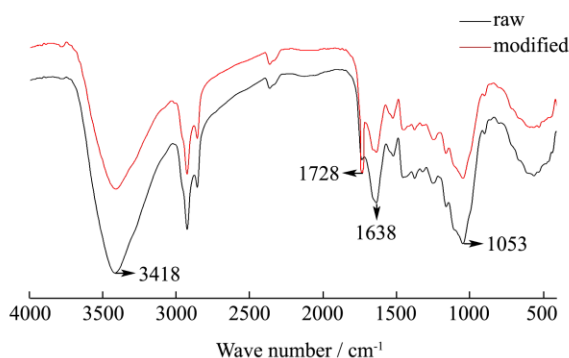


图 2 啤酒糟改性前后的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of raw and modified BSGs

图 2 为柠檬酸改性啤酒糟前后的红外光谱图。柠

檬酸改性后的啤酒糟在 1728 cm<sup>-1</sup> 出现了峰强的增加, 此处为 C=O 羰基的伸缩振动, 说明在柠檬酸改性后啤酒糟羧基基团增加了, 改性基本是成功的; 另外在 3418 cm<sup>-1</sup> 的峰强变弱, 证明其羟基发生了反应, 而 C-O 一级羟基在 1053 cm<sup>-1</sup> 的峰强变弱也说明了改性反应的发生<sup>[10]</sup>。由此可以看出, 用柠檬酸改性啤酒糟的过程中发生变化官能团主要是羰基。

### 2.2 未改性酒糟和改性酒糟对单组分

#### Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>动态吸附处理效果

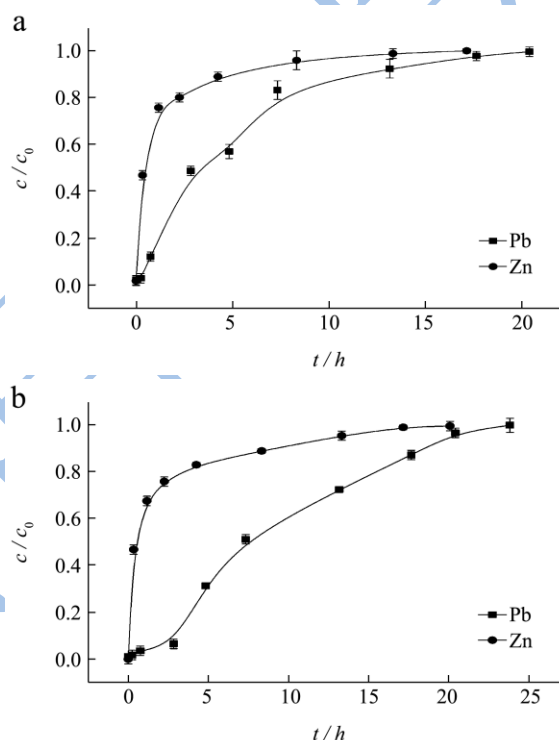


图 3 未改性酒糟和改性酒糟吸附柱对单组分 Pb<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的吸附穿透曲线

Fig.3 Breakthrough curve of the single component Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> using raw and modified BSGs in a column

Note: (a) Raw lees; (b) Modified lees.

分别将 4 g 未改性酒糟和改性酒糟放入吸附柱中, 在 6 mL/min 的进水速度, pH 值为 4.5 的条件下, 分别动态吸附 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>质量浓度均为 20 mg/L 的单组分溶液。吸附穿透曲线如下图 2 所示。

根据式(1)计算可知, 未改性酒糟填充柱在上述条件下对 Pb<sup>2+</sup>饱和吸附容量为 8.73 mg/g, 对 Zn<sup>2+</sup>的饱和吸附量为 2.91 mg/g, 而改性酒糟填充柱对 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的饱和吸附容量相对于未改性酒糟填充柱则提高了一倍, 分别为 16.65 mg/g 和 4.42 mg/g, 这说明用柠檬酸对啤酒糟进行改性是有利于吸附重金属的, 而改性酒糟对 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>两种离子的吸附容量相差较大。图

3 的试验结果发现, 未改性酒糟对铅锌的穿透时间差为 0.30 h, 而改性酒糟对铅锌的穿透时间差为 1.61 h, 两者的吸附穿透时间差相差较大, 说明酒糟进行柠檬酸的改性有利于实现  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  选择性分离。因此后续实验均采用柠檬酸改性啤酒糟。

### 2.3 改性酒糟对 $Pb^{2+}/Zn^{2+}$ 两组分吸附分离处理效果

#### 2.3.1 废水 pH 的影响

因含重金属的废水基本为酸性废水, 同时保证在动态吸附研究中铅锌均呈离子状态<sup>[11-12]</sup>, 因此本实验 pH 值设定为 3.5、4.5 和 5.5。

分别将 8 g 改性啤酒糟置于固定吸附柱中, 在流速为 6 mL/min、铅和锌质量浓度分别为 30 mg/L 和 15 mg/L 的情况下, 探讨  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  两组分在不同的 pH 条件下动态竞争吸附的影响, 试验结果如图 4 所示。

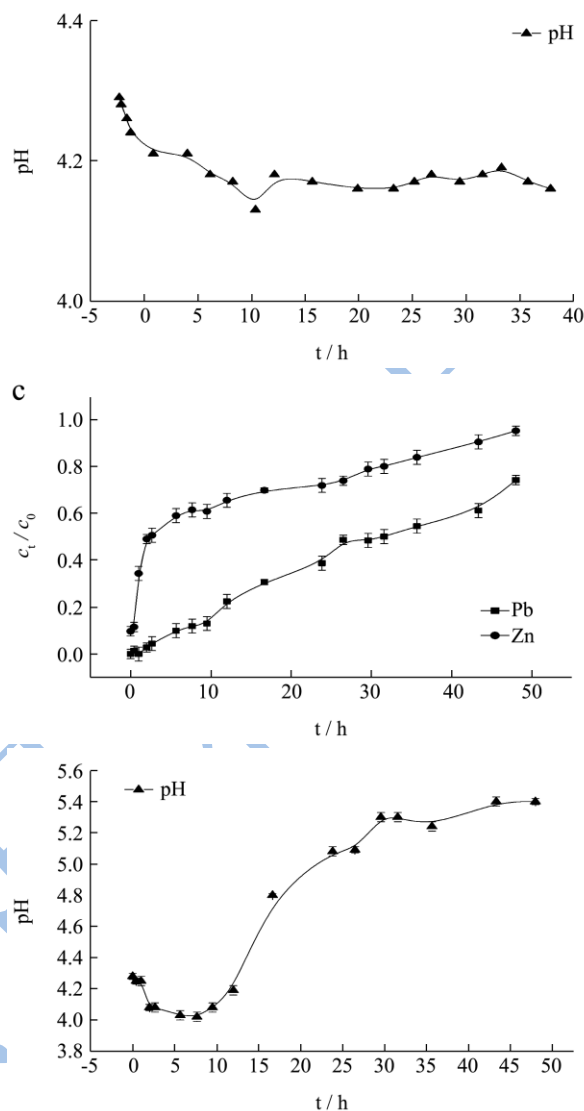
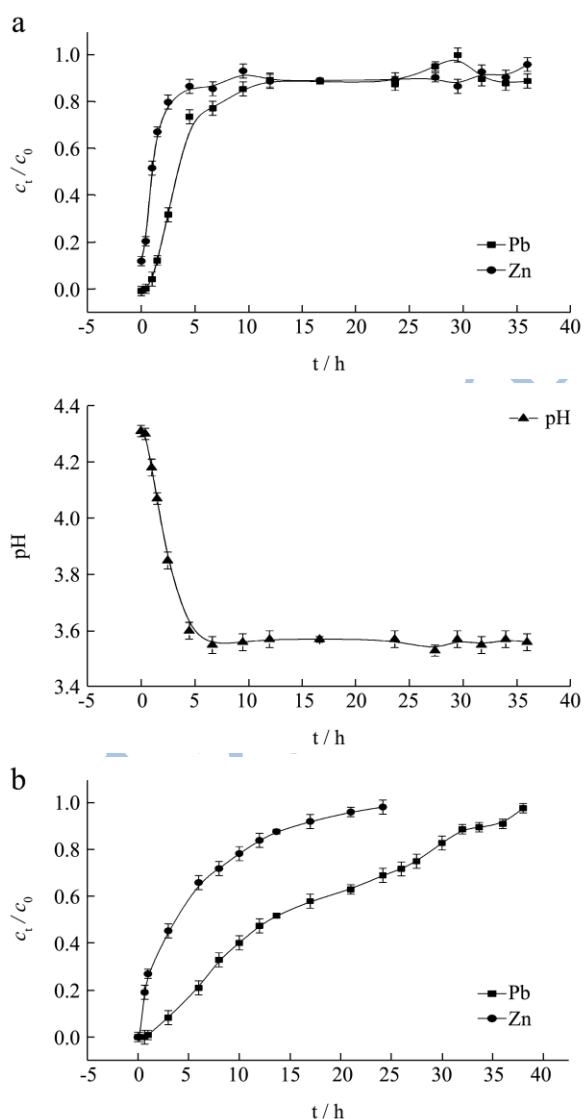


图4 不同pH条件下的 $Pb^{2+}/Zn^{2+}$ 两组分竞争吸附穿透曲线及出水 pH 变化图

Fig4 Competitive adsorption breakthrough curves of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  at different pH conditions and the plot for pH change in the effluent

注: (a)pH=3.5; (b)pH=4.5; (c)pH=5.5。

由图 4 可知, 在 pH 为 3.5 到 5.5 时, 酸度越大, 越不利于改性啤酒糟吸附铅锌离子。这极有可能是因为在动态吸附时,  $H^+$  同时与铅锌离子竞争啤酒糟上的吸附活性位点, pH 越小  $H^+$  越多时, 其竞争吸附力越强, 越不利于铅锌离子的吸附<sup>[13]</sup>。在 pH=3.5 时, 改性啤酒糟对铅、锌离子的吸附效果均不好, 铅在 1.01 h 达到穿透点; pH=5.5 时, 改性啤酒糟对铅、锌离子的吸附效果较其它 pH 的好, 铅和锌分别在 3.03 h 和 0.2 h 达到穿透点, 但是又因铅、锌离子的穿透点较为接近, 因此不易将铅、锌离子分离; 当 pH=4.5 时, 铅离子的吸附效果与 pH=5.5 时接近, 而锌离子的吸附

效果变差,由此 pH 值可以实现铅、锌离子的选择性分离,此条件下铅离子的穿透时间为 2.09 h。

同时,从图 4 中对应的出水 pH 变化也可以得出这一结论。当 pH=3.5 时,从 t=0 到 8 h 之内,出水 pH 由 4.3 下降至 3.6 左右,这与其穿透曲线图中重金属出水浓度快速上升的时间一致,而出水浓度升至进水浓度水平时,出水 pH 稳定为进水 pH 值;当 pH=4.5 时,出水 pH 亦随着出水浓度的增加而降低,直至出水 pH 稳定为进水 pH 值 4.5;同理,当 pH=5.5 时,出水 pH 在 0 到 7 h 时有明显的下降,此段时间内出水的锌浓度明显迅速上升。之后,随着酒糟的吸附逐渐饱和,出水浓度和 pH 值均上升至进水浓度和 pH 值。这很有可能是因为当含铅、锌进水通过吸附柱时,进水中的铅、锌离子被改性酒糟吸附,同时置换出改性酒糟表面的 H<sup>+</sup>,所以出水的 pH 值下降。而随着进水不断经过吸附剂,改性啤酒糟逐渐饱和,其表面的吸附活性位点也逐渐完全被占领,使得出水的 pH 值又恢复至进水时的 pH 值。这些说明,在改性啤酒糟对含铅、锌废水的动态吸附中,离子交换起着重要的作用,同时进水 pH 越小越不利于重金属的吸附<sup>[14]</sup>,但从分离废水中铅锌离子的角度考虑,高 pH 同样会提高锌的可吸附性,因此 pH=4.5 时为最佳的分离条件。

### 2.3.2 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>两组分浓度比的影响

考察 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>初始浓度比对分离铅锌效果的影响有利于确定该方法适宜的处理浓度范围,便于了解该方法的抗负荷能力<sup>[15]</sup>。分别将 8 g 改性啤酒糟置于固定吸附柱中,在流速为 6 mL/min、pH=4.5 的条件下,不同 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>两组分浓度比(见表 2)对 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>动态竞争吸附影响的试验结果如图 5 所示。

表 2 不同浓度条件的参数表

Table 2 Parameters for different concentrations

	C <sub>Pb</sub> /(mg/L)	C <sub>Zn</sub> /(mg/L)	t <sub>c-Pb</sub> /h	q <sub>Pb</sub> /(mg/g)	q <sub>Zn</sub> /(mg/g)
d	15	30	1.45	10.09	4.51
e	20	80	0.08	12.40	6.15
f	30	15	2.09	22.90	3.58
g	80	20	0.95	27.75	3.81

试验结果表明,流速一定时,当铅锌的浓度较低(即条件 d 和 f)时,铅的穿透时间比铅锌浓度较高(即条件 e 和 g)时较长,这说明改性啤酒糟对铅的选择性吸附比铅锌浓度较高(即条件 e 和 g)时要好。同时,图 5 中,在铅锌低浓度时,C<sub>Pb</sub>/C<sub>Zn</sub>>1 与 C<sub>Pb</sub>/C<sub>Zn</sub><1 的铅离子吸附穿透曲线差别不是很大。但从表 2 中的吸附饱和容量来看,铅的吸附容量会随铅的浓度增大而增大,锌亦如此,但锌的变化不大。这些实验结果表明,在 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>两组分混合条件下,铅的吸附容量

会随铅初始浓度的增大而增大,锌的吸附容量基本不变,但在低浓度情况下更适合于吸附分离铅锌离子。而在二元混合组分下,是铅的浓度大还是锌的浓度大些对动态吸附分离铅锌的影响不大。因此低浓度的铅锌混合废水的吸附分离过程可以在较宽的浓度条件下进行操作。

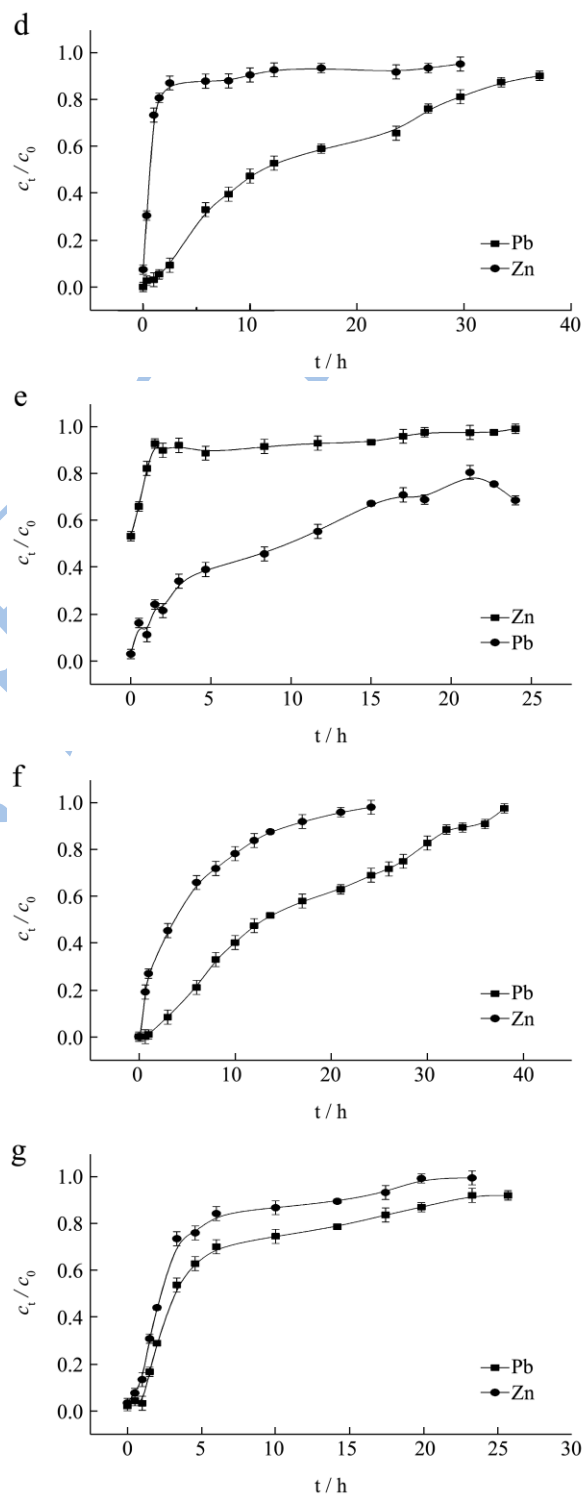


图 5 不同 Pb<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>浓度比条件下的两组分竞争吸附穿透曲线  
Fig.5 Competitive adsorption breakthrough curves of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> at different concentrations

### 2.3.3 床层高度的影响

在铅和锌的初始浓度分别为 30 mg/L 和 15 mg/L, 进水速度为 6 mL/min, pH 为 4.5, 柱直径为 3.3 cm 的条件下, 研究不同床层高度柠檬酸改性酒糟动态吸附柱对铅锌混合废水的影响的结果如图 6 所示。

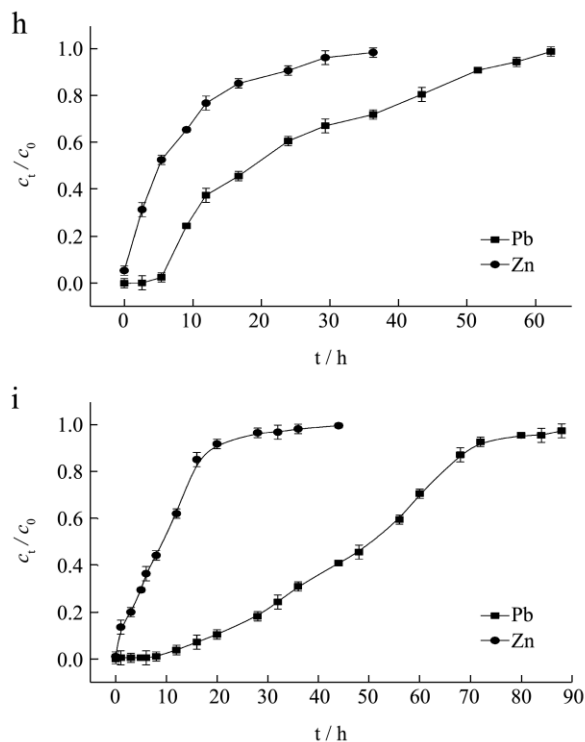


图 6 不同床层高度条件下的  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  两组分竞争吸附穿透曲线

#### Fig.6 Competitive adsorption breakthrough curves of $Pb^{2+}$ and $Zn^{2+}$ at different column heights

注: (h)  $H=9\text{cm}$ ; (i)  $H=12\text{cm}$ 。

由图 6 可知, 当吸附柱床层高度分别为 6、9、12 cm 时, 吸附柱对铅离子的穿透时间分别为 2.09、5.83 和 13.25 h, 由此说明, 随着吸附柱床层高度的增加, 进水中重金属离子与改性酒糟的吸附活性位点接触时间增加, 提高了铅离子的吸附量, 铅离子穿透时间推迟<sup>[16-17]</sup>。但图 3 也可看出吸附柱对锌离子的穿透曲线几乎无变化, 说明柠檬酸改性啤酒糟对锌离子的吸附强弱与柱高无关。而吸附柱越高, 会使铅锌的穿透时间差增大, 这是因为吸附平衡和传质扩散速率不随吸附柱高度的变化而变化<sup>[18]</sup>。

若将铅的穿透点设为最新《铅锌工业污染物排放标准》(GB25466-2010) 中规定的总铅浓度限值 0.5 mg/L, 则吸附柱床层高度为 6、9、12 cm 时, 吸附柱对铅离子的穿透时间分别为 1.24、4.36 和 8.67 h。即在  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  两组分动态竞争吸附时,  $Zn^{2+}$  先流出吸附柱,  $Pb^{2+}$  在达到穿透点后也流出吸附柱, 即在前几个小时内  $Pb^{2+}$  因其较高的亲和力被吸附留在吸附柱内, 而出水中只有竞争吸附失败的  $Zn^{2+}$ , 其出水达到了国

家标准对铅的限值要求。由此可见,  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  在填充柱内可实现选择性的分离, 而且床层高度越高越好。

## 3 结论

3.1 啤酒糟改性前后的比表面积和孔径分布的变化说明柠檬酸改性去除了啤酒糟表面和孔道内的杂质, 提高了啤酒糟对重金属离子的物理吸附能力。而红外光谱图相应吸收峰的变化说明了改性啤酒糟发生了羧基官能团变化, 羧基基团增加了, 改性基本是成功的。

3.2 未改性啤酒糟和改性啤酒糟对  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  单离子的动态吸附实验说明酒糟的柠檬酸改性提高了其对重金属的吸附能力, 且有利于实现  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  选择性分离。

3.3 柠檬酸改性酒糟填充的固定床在  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  二元组分混合动态吸附体系中, 可选择性的吸附  $Pb^{2+}$  (吸附容量: 10.65~27.75 mg/g), 在废水 pH=4.5 最适合铅、锌分离, 低浓度的条件 (30 mg/L 以下) 下  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  两组分浓度比对铅、锌分离效果影响较小, 而床层高度越大对铅、锌分离越好。在铅锌浓度为 30 mg/L、15 mg/L, pH=4.5, 流速为 6 mL/min, 床层高度为 12 cm 时, 经改性酒糟固定床吸附分离铅、锌离子后出水中铅离子浓度低于国标中规定的 0.5 mg/L, 吸附分离操作时间可达 8.67 h。

## 参考文献

- [1] Wan Ngah W S, Hanafiah 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] 廖兴盛, 庞娅, 汤琳, 等. 选择性吸附水体重金属污染物的研究进展[J]. *工业水处理*, 2013, 33(10): 1-5  
LIAO Xing-sheng, PANG Ya, TANG Lin, et al. Research progress in the selective adsorption of heavy metal pollutants from water [J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(10): 1-5
- [3] Chowdhury S, Saha P D. Artificial neural network (ANN) modeling of adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(2): 1050-1058
- [4] Amarasinghe B M W P, Williams R A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132(1-3): 299-309
- [5] Liang S, Guo X, Tian Q. Adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from aqueous solutions by sulfured orange peel [J]. *Desalination*, 2011, 275(1-3): 212-216
- [6] 李青竹, 王庆伟, 柴立元, 等. 基于吸附处理废水中  $Pb^{2+}$  的

- 麦糟改性研究[J].环境科学学报,2008,28(6):1101-1106
- LI Qing-zhu, WANG Qing-wei, CHAI Li-yuan, et al. Modification of spent grains to improve Pb<sup>2+</sup> adsorption from wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(6): 1101 - 1106
- [7] 吴晖,侯萍,李晓凤,等.不同原料中膳食纤维的提取及其特性研究进展[J].现代食品科技,2008,24(1):91-95
- WU Hui, HOU Ping, LI Xiao-feng, et al. Research progress in extraction of dietary fibers from different materials and their characteristics [J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(1): 91-95
- [8] 王东霜,张向东,陈云嫩,等.无机盐改性麦糟在低浓度含砷水中的吸附性能研究[J].有色金属科学与工程,2013,4(06): 69-72
- WANG Dong-shuang, ZHANG Xiang-dong, CHEN Yun-nei, et al. Adsorption properties of inorganic salt modified spent grains used for treating water with low concentration arsenic [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(06): 69-72
- [9] Yang X, Shi Z, Liu L. Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 444-453.
- [10] 党子建,黄惠华.荸荠皮渣改性产物作为重金属吸附剂的研究[J].现代食品科技,2013,29(08):1837-1842
- DANG Zi-jian, HUANG Hui-hua. Characterization of modified peel dreg cellulose of Chinese water chestnut as heavy metal ion sorption agent [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(08): 1837-1842
- [11] 张同胜.含重金属离子废水处理过程中 pH 值的设定[J].硫酸工业,2005, 4:27-30
- ZHANG Tong-sheng. Setting the pH value of wastewater containing heavy metal ions treatment process [J]. Sulphuric Acid Industry, 2005, 4: 27-30
- [12] 陈月芳,高琨,林海,等.耐铅锌微生物对矿山酸性废水中 Zn<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>吸附性能分析[J].中南大学学报(自然科学版),2013,44(4):1741-1746
- CHEN Yue-fang, GAO Kun, LIN Hai, et al. Adsorption properties of microbe resistant to lead and zinc on Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in acid mine drainage(AMD) [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(04): 1741-1746
- [13] 王丽艳,余军霞,何正艳,等.改性甘蔗渣填充柱对铅离子的吸附[J].中国有色金属学报,2014,24(07):1921-1926
- WANG Li-yan, YU Jun-xia, HE Zheng-yan, et al. Dynamic adsorption of lead ion on modified bagasse fixed bed [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(07): 1921-1926
- [14] Bayo J, Esteban G, Castillo J. The use of native and protonated grapefruit biomass (*Citrus paradise* L.) for cadmium (II) biosorption: equilibrium and kinetic modelling [J]. Environmental Technology, 2012, 33(7): 761-772
- [15] Singha A S, Guleria A. Chemical modification of cellulosic biopolymer and its use in removal of heavy metal ions from wastewater [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 67: 409-417
- [16] Mitra T, Singha B, Bar N, et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using water hyacinth root by fixed-bed column and ANN modeling [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 273: 94-103
- [17] Jain M, Garg V K, Kadirvelu K. Cadmium (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium-alginate beads [J]. Bioresource Technology, 2013, 129: 242-248
- [18] Kaviani I, Plioger P G, Kandile N G, et al. Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II) [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2): 875-886