

# 废弃农林生物质在废水处理中 环境友好利用的研究进展

赵 晖, 李 雪, 曹文彪, 杨 崇, 沈彬彬

(武汉纺织大学环境工程学院, 430073)

**摘要:** 农林废弃物是一种重要的、廉价丰富的、尚没有得到充分利用的生物质资源, 其利用受到越来越多的关注。本文综述近年来国内外利用废弃农林生物质环境友好处理各种废水的现状。重点阐述了废弃农林生物质作为吸附剂对印染、重金属等工业废水的处理以及通过改性手段来提高农林生物质处理效果的研究进展。

**关键词:** 农林废弃物; 废水; 吸附剂; 重金属离子; 染料

**中图分类号:** X703      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1006-8759(2012)02-0013-04

## ADVANCE IN ENVIRONMENT-FRIENDLY UTILIZATION OF AGRICULTURAL AND FOREST WASTES FOR WASTEWATER TREATMENT

ZHAO Hui, LI Xue, CAO Wen-biao, YANG Chon SHEN Bin-bin

(School of Environment engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430073)

**Abstract:** The utilization of annually renewable agricultural and forest residues, which is an important lignocellulosic biomass, inexhaustible, low-cost and non-hazardous materials, has been attracting increasing interests all over the world. The environment-friendly utilization of agricultural and forest residues as bio-adsorbents in the treatment of wastewater containing dyes and heavy metal ions is reviewed. The future prospective for the technology development was given.

**Keywords:** agricultural and forest residues; waste water; adsorbent; heavy metal ions; dyes

在农、林业生产与加工中经常会产生的大量的副产物—农林废弃物, 它们具有再生周期短、可生物降解、价廉易得等特征, 是清洁资源。农林废弃物主要由纤维素、半纤维素和木质素等成分组成, 细胞的毛细管结构使其具有高的表面积(多孔性), 能提供高浓度的羟基、羧基等活性基团与重金属离子、有色基团等产生吸附作用, 有较高化学活性, 容易化学改性。作为高效吸附剂来处理工业废水, 可达到以废治废的目的。

农林废弃物主要包括粮食作物和饲料作物残留物、树木和木材废弃物及残留物等, 例如稻壳、麦麸、玉米芯、锯末、秸秆、树皮、果壳、蔗渣等等。农林废弃物目前主要用于利用效率低下的直接燃烧供热, 以及用作饲料、肥料和造纸制浆工业的原料, 这些只占农林废弃物的 50% 产生量左右。同时, 由于农林废弃物的露天堆置和焚烧, 造成巨大浪费和环境污染。如何有效的环境友好地利用这类庞大的自然资源是值得思考和研究的问题。

### 1 农林废弃物在纺织印染废水处理中的利用

收稿日期: 2011-10-30

第一作者简介: 赵晖(1968.3-), 女, 汉, 湖北武汉, 副教授, 硕士, 武汉纺织大学环境工程学院, 从事环境工程专业的教学与科研工作。

纺织印染废水是指棉、毛、化纤等纺织产品在染色印花以及后处理过程中所排放的工业废水,纺织印染废水的水量水质变化大、色度深、浓度高、生化降解难,是工业废水处理的焦点。吸附剂对某些化合物能够进行选择性地富集,采用吸附法处理印染废水,可弥补传统的生物法处理、化学沉淀和气浮法处理印染废水效果的欠缺。

利用农林废弃物处理印染废水的研究表明,麦秆、木薯皮、树皮、稻壳、玉米芯、茶叶等经预处理或改性后对染料具有较好的吸附效果,处理后的废水基本达到了工业废水的排放要求。

黄文鹏等<sup>[1]</sup>选择天然花生壳和柠檬酸改性的花生壳作为生物吸附剂分别研究了它们对水溶液中孔雀石绿的吸附行为。研究认为温度、染料初始浓度、pH、吸附时间、盐度对吸附量有影响。随着温度和染料溶液浓度的升高吸附量增大;随着时间的延长吸附量增加,吸附在 480 min 达到平衡,吸附初期,吸附量增加较快,120~180 min 后,吸附量增加缓慢;最佳吸附 pH 范围为 7.65~7.85;随着盐度的增大吸附量下降。

江静等<sup>[2]</sup>利用木麻黄树皮对水中亚甲基蓝进行吸附,探讨了吸附剂用量、温度和亚甲基蓝初始质量浓度等因素对木麻黄树皮吸附亚甲基蓝性能的影响,并分析了木麻黄树皮对亚甲基蓝吸附的动力学和热力学。研究结果表明,木麻黄树皮对亚甲基蓝具有较好的吸附效果,在 288 K 下最大吸附量可达 26 mg/g。吸附剂用量 0.2 g,温度 318 K,亚甲基蓝质量浓度 375 mg/L 时吸附效果最好。吸附等温数据可用 Freundlich 方程描述。

张佳珺等<sup>[3]</sup>以离子液体为反应介质,选用丙烯酸为单体,在均相条件下对纤维素进行接枝改性,经反相悬浮技术制得球形纤维素吸附剂。通过静态吸附方法研究该吸附剂对阳离子型染料亚甲基蓝的吸附性能,结果表明,在一定范围内提高 pH 值,增加染料初始浓度以及延长吸附时间都可以提高吸附效果;吸附剂对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 吸附等温式;吸附过程是自发的放热过程;该球形纤维素对亚甲基蓝的吸附具有可循环利用性,再生性能良好。

张庆芳等<sup>[4]</sup>用一定浓度的磷酸溶液对玉米芯进行改性后吸附处理酸性大红染料废水,在 pH 值为 2、初始浓度 50 mg/L 和吸附 60 min 平衡时间时,酸性大红染料废水的脱色率达到了 85%以

上。

魏胜华等<sup>[5]</sup>以磷酸改性后的甘蔗渣作为生物吸附剂,对水溶液中的酸性橙和酸性金黄染料进行吸附研究。在染料浓度 50 mg/L、吸附剂投量 210 g/100 ml、pH 值 2、吸附温度 35 °C、吸附时间 180min 的情况下,改性甘蔗渣对酸性金黄和酸性橙的吸附率分别达到 97 %和 96 %,相对于没有改性的普通甘蔗渣,吸附率分别提高了 63 %和 65 %。

徐景峰<sup>[6]</sup>用活性炭粉末、壳聚糖和木质素纤维按一定配比制备了复合吸附剂,并对活性染料印染废水的脱色性能进行了研究。通过试验初步研究了复合吸附剂直接吸附去除印染废水色度中吸附剂投加量、吸附时间等对脱色率的影响,优化出吸附印染废水的最佳条件,使脱色率达到 95%以上。此复合吸附剂还可以有效去除 COD<sub>Cr</sub>,达到 90%以上,并且沉降性能良好。

杨超等<sup>[7]</sup>用生物吸附剂——花生壳粉对偶氮染料(苋菜红、日落黄)的吸附进行了研究,主要影响因素有 pH、染料浓度、吸附剂量、吸附剂粒径、离子强度和吸附时间等。结果显示,吸附过程符合准一级反应动力学方程,吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 模式。

詹予忠等<sup>[8]</sup>采用静态吸附法研究了刚果红和结晶紫在锯末上的吸附特性。结果表明,锯末是具有高脱色率的廉价吸附剂,最大脱色率可达 96%。两种染料在锯末上的吸附等温线均较好的符合 Freundlich 方程,吸附动力学可以用拟二级动力学模型描述。

靳友彬等<sup>[9]</sup>用柠檬酸热化学酯化法对稻草进行改性。数据显示,pH  $\geq 3$  时,改性稻草对染料的去除率达到最大;当改性稻草的用量大于 1.5 g/L,浓度 250 mg/L 亚甲蓝溶液的几乎可以完全去除的效果;若溶液的离子强度增加则会导致去除率降低。

杨超等<sup>[10]</sup>采用莴苣皮粉剂为生物材料吸附剂对亚甲基蓝(MB)、亮甲酚兰(BCB)、中性红(NR) 3种阳离子染料进行了吸附研究。结果显示,莴苣皮粉剂对 3种阳离子染料的去除率均较高,当初始 pH 值等于或大于 4 时,用 210 g 60~80 目的莴苣皮粉剂对浓度为 100 mg/L 的 3种阳离子染料处理 60 min 后的去除率都在 85%以上;吸附等温线符合 Langmuir 或 Freundlich 模式,用 Langmuir 准

一级反应动力学方程对吸附过程进行模拟,拟合良好。

张力平等<sup>[11]</sup>以环氧氯丙烷为交联剂制备了性能优良的桃木木屑吸附剂,并用来吸附碱性品红和孔雀石绿,取得了较为满意的效果。

Nassar 等<sup>[12]</sup>发现棕榈果核对多种碱性染料具有很好的吸附性能。

## 2 农林废弃物在重金属工业废水处理中的运用

重金属污染引起了世界环境学者的关注。农林废弃物由于其孔隙度较高、比表面积较大的原因,可以物理吸附金属离子,同时,农林废弃物中含有较多的活性物质,这些物质有利于金属离子的吸附。

刘智峰等<sup>[13]</sup>用磷酸溶液对花生壳进行改性处理,并对含  $\text{Cr}(\text{VI})$  的废水进行吸附处理。研究表明,在影响吸附效果的因素中,pH 值的影响最大,投加量和反应时间次之, $\text{Cr}(\text{VI})$  初始浓度的影响最小。在最佳吸附条件 pH 2.0、 $\text{Cr}(\text{VI})$  浓度 40mg/L、花生壳粉末投加量 30 g/L、反应时间 100min 时,对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的吸附率可达 96%。

王国惠<sup>[14]</sup>从废弃的植物材料中筛选出  $\text{Cr}(\text{VI})$  的高效吸附剂——板栗壳。研究表明,在 pH 2 时, $\text{Cr}(\text{VI})$  的去除率达 99.7%。在较宽的铬初始浓度范围内,板栗壳对  $\text{Cr}(\text{VI})$  有明显的去除作用。在 15~35℃ 范围内,板栗壳对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的去除率随温度升高而增加。30℃ 时, $\text{Cr}(\text{VI})$  的去除率可达 99%。板栗壳的用量由 0.2 g 增加到 0.4 g 时, $\text{Cr}(\text{VI})$  去除率从 90.6% 提高到 99%。

朱婧莹等<sup>[15]</sup>将大麦皮进行酸化、去离子水洗涤、高温炭化,制成吸附剂,结果表明,处理过的大麦皮对  $\text{Cr}(\text{VI})$  有较强的吸附能力,最佳吸附时间 40 min,溶液 pH 2.0,吸附剂加入量依  $\text{Cr}(\text{VI})$  起始浓度的大小进行调整;溶液温度对吸附率的影响不是很大,常温吸附即可,最大吸附率可达 78.6%。

蒋小丽等<sup>[16]</sup>以玉米秸秆为原料,采用微波加热-氯化锌活化法进行改性,探讨了吸附剂投加量、pH 值、温度等因素对废水中 Cu 去除率的影响。结果表明,吸附剂对模拟废水中 Cu 的最高去除率可达 90% 以上;当 pH 值在 5.10~6.10 间、温度为 30~35℃、吸附剂投加量为 20 g/L、吸附时间为 60 min 时达最佳去除效果;等温吸附曲线

Langmuir、Temkin 拟合较好。

聂锦霞<sup>[17]</sup>利用松树木屑吸附电镀废水中的  $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。研究表明,在 pH 9、25℃、木屑投加量 30 g/L 时,松树木屑对电镀废水中  $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  均具有高效吸附去除效果。

张庆乐等<sup>[18]</sup>综合分析了玉米芯对重金属的吸附机理及影响吸附量的因素,并对发展动向作了进一步探讨。玉米芯对重金属离子的吸附机制较为复杂,吸附效果受玉米芯种类、pH 值、玉米芯用量、重金属离子初始浓度、玉米芯粒度、共存离子、温度、吸附时间等因素影响。指出研究重点可以集中在人工培育吸附性能更好的玉米芯、化学处理剂对玉米芯进行活化和改性实验、通过控制实验条件提高对重金属废水的处理。

谷亚昕<sup>[19]</sup>采用花生壳粉对含  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的模拟废水进行吸附。结果表明,吸附效果受到 pH、初始浓度、吸附时间等因素的影响。在  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  初始浓度为 30 mg/L、pH 6、搅拌 2 h、花生壳粉投加量 0.25 g/L 时, $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的去除率分别达到 92.2%、90.0%。同时,符合 Langmuir 吸附等温线模式。

Kamala 等<sup>[20]</sup>用藤黄吸附  $\text{As}^{3+}$ ,在 pH 6~8 达到最好吸附效果,且共存离子钙离子浓度达 100 mg/L、铁离子浓度 10 mg/L 以下对  $\text{As}^{3+}$  的吸附效果无影响。

Kobyas<sup>[21]</sup>研究了榛子壳生物吸附铬的行为。榛子壳在 60℃ 烘 24 h,研磨成 300~800 μm 颗粒,进水  $\text{Cr}(\text{VI})$  浓度为 0.02 mmol/L,吸附剂浓度为 4.0 g/L,起始 pH 为 3.5~6.0, $\text{Cr}(\text{VI})$  去除率大于 90%;当 pH 为 2.5~3.5 时可同时去除  $\text{Cr}(\text{VI})$ 。

Li C1 等<sup>[22]</sup>研究了氯化铁溶液改性的麦秆吸附含铬废水的行为,并对其吸附机理和影响因素进行了探讨,得出结论:生物质对六价铬的去除作用主要是氧化还原反应,吸附仅仅是表面的物理吸附。

Teixeira 等<sup>[23]</sup>从鸡毛中提取富含纤维状蛋白质的生物材料对  $\text{As}(\text{III})$  进行吸附,该处理过程不需要将  $\text{As}(\text{III})$  转化成  $\text{As}(\text{V})$  即可以实现对  $\text{As}(\text{III})$  的直接吸附,分析认为,纤维状蛋白质含有巯基丙氨酸,两分子的巯基丙氨酸可以形成双硫键,一个 As 与 3 个 S 原子成键而实现吸附,吸附量可达到 270 μmol/g。

Low K.S. 等<sup>[24]</sup>研究了季铵化改性后的稻壳对含铬废水的吸附性能,作出了其等温吸附曲线和

动力学方程。

Ghimire 等<sup>[25]</sup>制备了橘子汁残渣磷酸化后负载 Fe(III)吸附材料,研究了其对 As(III)和 As(V) 的吸附性能。橘子汁残渣含有纤维素、胶质和半纤维素等成分,将纤维素表面的醇羟基磷酸化以提高 Fe(III) 的负载量达到对砷的更好吸附。与纤维素相比,橘子汁残渣负载 Fe(III) 的量由 0.96 mmol/g 提高到 1.21 mmol/g。

Yu L.J.等<sup>[26]</sup>研究了枫树木屑吸附处理含铬废水的吸附动力学机理,研究了吸附剂量、含铬水溶液浓度、接触时间、溶液 pH 值等对吸附效果的影响。

有报道利用玉米芯<sup>[27]</sup>、水生植物水葫芦和浮萍<sup>[28]</sup>作为砷的吸附材料。

#### 4 结语

农林生物质分子结构多样、分子内活性基团选择性大,易于采用不同的改性工艺来制备结构多样、针对不同废水的吸附剂。国内、外农林废弃物资源化利用技术取得了很大进展,农林废弃物的资源化正在进入工业化利用阶段。

农林废弃物具有来源丰富、可再生、无毒性、成本低廉、可生物降解、制备工艺简单等优点。其最显著的特点是环境友好,使用后的生物吸附材料排放到环境前,不用做进一步的处理,可以在吸附操作后进行焚烧而不造成环境污染。自然界的生物材料大量存在,所以生产成本低,同时,为农林废弃物再利用找到新的出路。

#### 参考文献

- [1]黄文鹏,赵雪,安平。花生壳对水体中阳离子染料的吸附研究[J]。科技创新导报,2010,(6):3~4。
- [2]江静,高逸婷,卢玉栋等。木麻黄树皮对亚甲基蓝吸附性能的研究[J]。中国科技论文在线,2010,5(6):481~484。
- [3]张佳珺,林春香,詹怀宇等。球形纤维素吸附剂对亚甲基蓝的吸附热力学研究[J]。造纸科学与技术,2010,29(4):76~80。
- [4]张庆芳,孔秀琴,贾小宁。改性玉米芯吸附剂脱除废水中酸性大红的研究[J]。染整技术,2009,31(8):23~25,33。
- [5]魏胜华,王瑾,朱龙宝。改性甘蔗渣吸附水溶液中酸性染料的研究[J]。安徽农业科学,2009,37(11):5078~5080。
- [6]徐景峰。复合吸附剂对印染废水的脱色性能研究[J]。常州工程职业技术学院学报,2009,59(1):61~64。
- [7]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。
- [8]詹予忠,杨向东,李玉博。刚果红和结晶紫在锯末上的吸附性能

研究[J]。离子交换与吸附 ION EXCHANGE AND ADSORPTION, 2006, 22(2): 134 ~ 139。

[9]靳友彬,胡云,孙进等。羧基稻草阳离子吸附剂的制备及其去除水溶液中亚甲基蓝的研究[J]。环境科学学报,2006,26(12):1987~1993。

[10]杨超,蔡亚非,龚仁敏等。葛苣皮生物材料吸附水溶液中阳离子染料的研究[J]。南京农业大学学报,2006,29(2):45~49。

[11]张力平,刘建。改性木屑对碱性染料吸附性能的初步研究[J]。木材工业,2004(2):21~23。

[12]Nassar M M, Magdy Y H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm 2fruit bunch particles[J]. Chem Eng J, 1997, 66(3): 223~226。

[13]刘智峰,李旭。改性花生壳吸附废水中 Cr( ) 条件的优选试验[J]。安徽农业科学,2010,38(29):16498~16500。

[14]王国惠。板栗壳对重金属 Cr( ) 吸附性能的研究[J]。环境工程学报,2009,3(5):791~794。

[15]朱婧莹,钱斯日古楞,王红英等。改性大麦皮对 Cr<sup>6+</sup> 的吸附性[J]。大连工业大学学报,2009,28(5):317~320。

[16]蒋小丽,李杰霞,杨志敏等。改性玉米秸秆吸附处理含 Cu 废水[J]。西南大学学报(自然科学版),2009,31(11):87~90。

[17]聂锦霞。木屑处理含锌电镀废水的研究[J]。江西理工大学学报,2009,30(5):14~17。

[18]张庆乐,张文平,党光耀等。玉米芯对废水重金属的吸附机制及影响因素[J]。污染防治技术,2008,21(5):21~22,33。

[19]谷亚昕。花生壳粉吸附模拟废水中 Cd<sup>2+</sup> + Pb<sup>2+</sup> 的研究[J]。安徽农业科学,2008,36(36):16126~16128。

[20]Kamala C. T., Chu K. H., Chary N. S., et al., Water Research [J], 2005, 39(13): 2815~2826。

[21]Kobya M. Removal of Cr ( ) aqueous solution on by onto hazelnut shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. Bioresource Technology, 2004, 91: 317~321。

[22]Li C1, Chen H1, Li Z. Adsorption removal of Cr ( ) by Fe-modified steam exploded wheat straw process. Bio-chemistry, 2004, 39: 541~545。

[23]Teixeira M. C., Ciminelli V. S. T., Environmental Science & Technology [J], 2005, 39(3): 895~900。

[24]Kobya M. Removal of Cr ( ) aqueous solution by onto hazelnut shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. Bioresource Technology, 2004, 91: 317~321。

[25]Ghimire K. N., Inoue K., Yamaguchi H., et al., Water Research [J], 2003, 37(20): 4945~4953。

[26]Yu L.J., Shukla S.S., Dorris K.L., et al. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. Journal of Hazardous Materials, 2003, B100: 53~63。

[27]Elizalde-González M. P., Mattusch J., Wennrich R., Bioresource Technology [J], 2008, 99(11): 5134~5139。

[28]Alvarado S., Guédez M., Lué-Merú M. P., et al., Bioresource Technology [J], 2008, 99(17): 8436~8440。