

活化橘皮渣对废水中磷的吸附效果研究

姜灵彦, 高军侠, 李庆召

(郑州航空工业管理学院, 河南 郑州 450015)

摘要:以橘皮为原料通过 30% 硫酸浸泡的方法制备活化橘皮渣生物吸附剂, 探讨活化橘皮渣用量、pH 值、振荡速率、吸附时间对活化橘皮渣吸附废水中磷效果的影响, 并比较不同吸附剂(活化橘皮渣、活性炭、壳聚糖-膨润土复合吸附剂)对废水中磷的吸附效果。结果表明, 活化橘皮渣吸附废水中磷的最佳条件为: 活化橘皮渣用量 5 g/L、pH 值 6.0、振荡速率 140 r/min、吸附时间 25 min, 在此条件下磷的去除率达 94.40%; 活化橘皮渣对磷的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程, 最大吸附量为 63.21 mg/g; 活性炭、壳聚糖-膨润土复合吸附剂、活化橘皮渣 3 种吸附剂对磷的吸附效果以活化橘皮渣最佳, 其不但对磷的去除率高, 且所用时间短、用量少。

关键词: 磷; 活化橘皮渣; 活性炭; 壳聚糖-膨润土复合吸附剂; 吸附效果

中图分类号: X703.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2014)08-0068-04

Study on Adsorption Effect of Activated Orange Peel Slag for Phosphorus in Wastewater

JIANG Ling-yan, GAO Jun-xia, LI Qing-zhao

(Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: Orange peel(OP) was modified with 30% H_2SO_4 to prepare activated orange peel slag adsorbent named as HOP. The effects of dosage of HOP, pH value, oscillation rate, contact time on adsorption efficiency of HOP for phosphorus in wastewater were investigated. The adsorption efficiency of activated carbon, chitosan-bentonite composite adsorbent, HOP for phosphorus in wastewater were compared. The results showed that the optimum adsorption conditions of HOP for phosphorus in wastewater were activated carbon of 5 g/L, pH value of 6.0, oscillation rate of 140 r/min, contact time of 25 min, under this condition, the removal rate of phosphorus by HOP was 94.40%, the adsorption of HOP for phosphorus met with the Langmuir mode, the max adsorption amount was up to 63.21 mg/g. The adsorption efficiency of HOP for phosphorus was better than that of activated carbon and chitosan-bentonite composite adsorbent, not only that, dosage and contact time of HOP were least.

Key words: phosphorus; activated orange peel slag; activated carbon; chitosan-bentonite composite adsorbent; adsorption effect

近年来,大量含磷的工业废水、生活污水排入水体,造成大量水体的富营养化,从而引起水质恶化、湖泊退化,严重破坏了水体生态环境,威胁水生生物的生存和人类的健康。资料显示,若水体中总磷的质量浓度达到 0.02 mg/L,水环境的生态平衡即被

破坏^[1-2]。因此,有效去除废水中的磷,对提高污水处理厂的出水水质,消除河流湖泊的富营养化,实现对磷的循环利用具有重要意义^[3]。

橘皮的主要成分是纤维素、果胶、木质素等,这些成分表面含有大量的羧基、羟基等活性官能团,可

收稿日期: 2013-12-21

基金项目: 河南省科技攻关项目(132102210528)

作者简介: 姜灵彦(1980-),女,河南三门峡人,讲师,硕士,主要从事分析化学及环境监测研究。

E-mail: jianglingyan1980@163.com

与离子或有机物发生离子交换或螯合作用,从而达到去除水中污染物的效果。经化学活化的橘皮由于具有更多的亲水基团而具有更强的吸附螯合能力,是性能优良的生物吸附剂。目前,关于活化橘皮吸附水中重金属离子的研究较多^[4-8],但关于其对废水中磷吸附效果的研究尚未见报道。为此,本研究探讨了活化橘皮渣吸附废水中磷的最佳条件,并比较了活化橘皮渣、活性炭、壳聚糖-膨润土复合吸附剂对废水中磷的吸附效果,以期以后的实际废水处理提供理论基础。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

仪器: TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)、SHA-C 型往复式水浴恒温振荡器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)、HI221 型台式酸度计(杭州雷磁分析仪器厂)、DH6-9070A 型鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、多功能食品粉碎机(郑州天元环保机械有限公司)。

试剂: 钠基膨润土(四川乐山膨润土厂),壳聚糖(河北盛大生物科技),磷酸二氢钾、钼酸铵、抗坏血酸(分析纯,天津大陆化学试剂厂)。

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 活化橘皮渣 将新鲜的柑橘皮洗净,切成约 4 cm² 的小块,用多功能食品粉碎机打碎,在 60~70 °C 的温水中浸泡 4 h,压滤,洗涤 2 次。重复以上操作 3 次后,将所得橘皮渣在 105 °C 的恒温烘箱中干燥。再次粉碎,过孔径 0.273 mm 筛后,加入到 30% H₂SO₄ 溶液中,搅拌均匀,充分浸润后静置 12 h,用去离子水洗涤 3 次,自然风干 12 h,用布氏漏斗抽滤,将处理后的橘皮渣平铺于蒸发皿中,110 °C 条件下干燥 150 min,得到酸改性活化橘皮渣,密封保存^[9]。

1.2.2 壳聚糖-膨润土复合吸附剂 将壳聚糖溶于 5% 醋酸溶液中配成 2% (m/m) 的壳聚糖溶液,然后按照壳聚糖与膨润土质量比 0.045:1 将钠基膨润土投入到上述壳聚糖溶液中,连续搅拌 4 h 使其充分浸润,静置 30 h,于 80 °C 下烘干,即得到壳聚糖-膨润土复合吸附剂^[10]。

1.3 活化橘皮渣吸附废水中磷的最佳条件确定

取 50 mg/L 磷酸盐模拟废水,加入一定量活化橘皮渣,调节 pH 值,于 25 °C 水浴恒温振荡器中以一定振荡速率振荡吸附一段时间,静置 1 h,取上清

液,加入 1 mL 10% 的抗坏血酸,30 s 后加入 2 mL 钼酸铵显色,放置 15 min,于 710 nm 处测定吸光度,并计算去除率(E)。 $E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$,其中 C_0 为磷酸盐起始浓度, C_e 为吸附后磷酸盐剩余浓度。

1.3.1 活化橘皮渣用量 在 pH 值 4.0、振荡速率 120 r/min、吸附时间 25 min 的条件下,探讨活化橘皮渣用量(2、3、4、5、6、7 g/L)对活化橘皮渣吸附废水中磷的影响。

1.3.2 pH 值 在活化橘皮渣用量 5 g/L、振荡速率 120 r/min、吸附时间 25 min 的条件下,探讨 pH 值(2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0)对活化橘皮渣吸附废水中磷的影响。

1.3.3 振荡速率 在 pH 值 6.0、活化橘皮渣用量 5 g/L、吸附时间 25 min 的条件下,探讨振荡速率(80、100、120、140、160 r/min)对活化橘皮渣吸附废水中磷的影响。

1.3.4 吸附时间 在 pH 值 6.0、活化橘皮渣用量 5 g/L、振荡速率 140 r/min 的条件下,探讨吸附时间(10、15、20、25、30、35 min)对活化橘皮渣吸附废水中磷的影响。

1.4 活化橘皮渣对磷的吸附模型拟合

在 25 °C 条件下,分别配制 10、25、50、75、100、150、200 mg/L 的磷水样,然后调节 pH 值为 6.0,分别加入 5 g/L 活化橘皮渣,于 25 °C、140 r/min 振荡 25 min,根据 Freundlich 等温吸附方程(1)和 Langmuir 等温吸附方程(2)拟合活化橘皮渣对磷的等温吸附模式。

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{k_l Q_m} \quad (2)$$

式中, k_f 为经验常数, n 为吸附强度, C_e 为液相平衡质量浓度, Q_e 为溶质在固相中的吸附量, Q_m 为溶质在固相中的最大吸附量, k_l 为吸附常数。

1.5 活性炭对废水中磷的吸附效果测定

通过条件优化试验,确定在 50 mg/L 磷酸盐废水中活性炭用量为 10 g/L,pH 值为 6.0,温度为 25 °C,振荡速率为 120 r/min,吸附时间为 2 h,在此条件下计算活性炭对磷的去除率。

1.6 壳聚糖-膨润土复合吸附剂对废水中磷的吸附效果测定

通过条件优化试验,确定在 50 mg/L 磷酸盐废水中壳聚糖-膨润土复合吸附剂用量为 20 g/L,pH

值为 5.0, 温度为 25 ℃, 振荡速率为 120 r/min, 吸附时间为 1 h, 在此条件下计算壳聚糖-膨润土复合吸附剂对磷的去除率。

2 结果与分析

2.1 活化橘皮渣吸附废水中磷的最佳条件

2.1.1 活化橘皮渣用量 由图 1 可以看出, 随着活化橘皮渣用量增加磷的去除率迅速增加, 当活化橘皮渣用量超过 4 g/L 后, 随着活化橘皮渣用量增加去除率增加幅度减小; 当活化橘皮渣用量超过 6 g/L 后, 随着活化橘皮渣用量增加去除率趋于平缓。当活化橘皮渣用量为 5 g/L 时, 去除率较 4 g/L 时增加约 10%。从增加去除率和降低处理成本综合考虑, 当活化橘皮渣用量为 5 g/L, 可达满意的去除效果, 此时去除率为 84.91%。

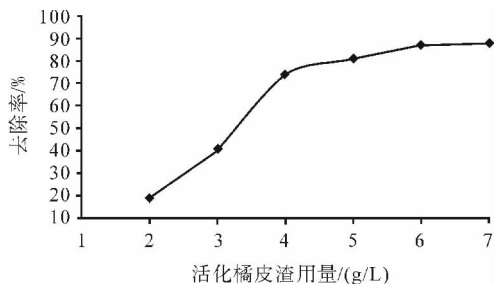


图 1 活化橘皮渣用量对其吸附废水中磷效果的影响

2.1.2 pH 值 由图 2 可以看出, 随着 pH 值增大磷的去除率先增加后降低, 当 pH 值为 6.0 时, 去除率最大, 为 92.30%。这可能是因为在强酸性条件下, 浓度较高的 H^+ 会占据活化橘皮渣的吸附位点, 从而降低对磷的吸附效果, 随着 pH 值增加, H^+ 浓度降低, 则有更多活性位点暴露, 从而吸附更多的磷。而当 pH 值继续增加时, 会使活化橘皮渣表面的羧基去质子化而带负电荷, 增大了其与磷酸根的静电斥力而使吸附不易进行。因此, 最佳 pH 值为 6.0。

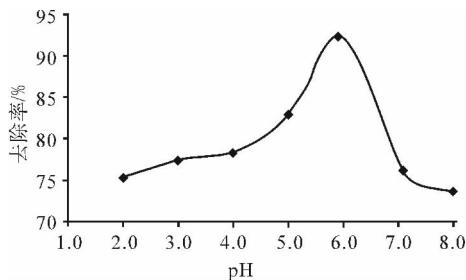


图 2 pH 值对活化橘皮渣吸附废水中磷效果的影响

2.1.3 振荡速率 由图 3 可知, 随着振荡速率增加磷的去除率先增加后缓慢下降, 当振荡速率为 140

r/min 时去除率最大, 为 93.50%。这是因为在吸附的初始阶段, 随着振荡速率增加, 活化橘皮渣与废水中磷的接触机会增多, 从而使吸附量增加, 但是随着振荡速率的继续提高, 原本已经被吸附的磷会从活化橘皮渣表面甩脱下来, 而造成去除率下降。因此, 最佳振荡速率为 140 r/min。

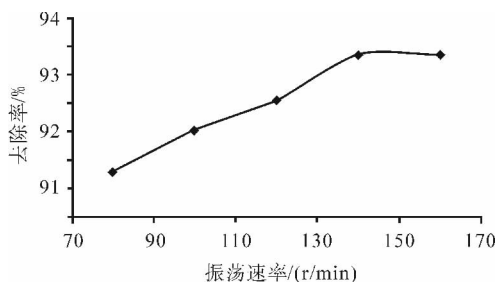


图 3 振荡速率对活化橘皮渣吸附废水中磷效果的影响

2.1.4 吸附时间 从图 4 可以看出, 随着吸附时间增加磷的去除率先增加后下降最终趋于平缓, 当吸附时间为 25 min 时去除率最大, 为 94.40%。这是由于吸附开始时, 废水中磷的浓度较高, 活化橘皮渣的吸附位点周围有很高浓度的磷, 使得吸附速率大于解吸速率; 当吸附达到平衡后, 废水中磷的浓度降低, 吸附位点减少, 在振荡条件下解吸速率大于吸附速率, 原来吸附的磷逐渐脱落, 去除率降低。因此, 最佳振荡时间为 25 min。

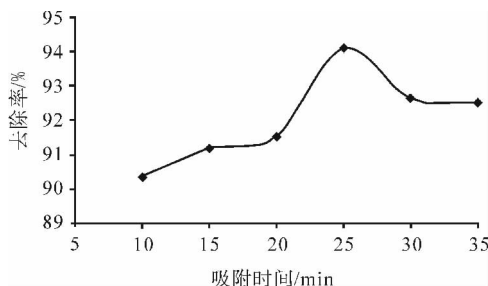


图 4 吸附时间对活化橘皮渣吸附废水中磷效果的影响

2.2 活化橘皮渣对废水中磷的等温吸附方程

根据 Langmuir 方程、Freundlich 方程拟合得到的线性回归方程分别为 $Y = 0.01582X + 0.2897$ ($R^2 = 0.9798$)、 $Y = 0.3416X + 2.1138$ ($R^2 = 0.9574$); 比较 R^2 值得知, 活化橘皮渣对磷的吸附更符合 Langmuir 等温吸附方程。从吸附参数 (表 1) 可以看出, 活化橘皮渣的最大吸附量 Q_m 为 63.21 mg/g; 在 Freundlich 方程中, 当 n 为 2~10 时表示很容易吸附, 而 $n < 2$ 则表示难于吸附, 这时即便增加吸附剂用量也不能改变吸附效果, 活化橘皮渣对磷的吸附强度为 2.9274, 表明其对磷的吸附强度和效果较好。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程的吸附参数值

$Q_m/$ (mg/g)	$k_1/$ (mg/L)	R_{La}^2	$k_f/$ (mg/g)	n	R_{Fr}^2
63.21	0.054 9	0.979 8	8.279 6	2.927 4	0.957 4

2.3 3 种吸附剂对废水中磷的吸附效果比较

由表 2 可知,3 种吸附剂对废水中磷的吸附效果大小顺序为:活化橘皮渣(94.40%)>壳聚糖-膨润土复合吸附剂(92.85%)>活性炭(91.26%),吸附时间分别为 25、60、120 min。表明活化橘皮渣不仅对废水中磷的去除率较高,而且吸附时间较短。另外,3 种吸附剂用量也以活化橘皮渣最少。活性炭成本高且再生利用率不高,膨润土改性成本高、用量较大,二者在含磷废水的处理上都具有一定的局限性。橘皮渣是一种天然生物吸附剂,具有环境友好特性,用其处理废水将会具有良好的社会效益和生态环境效益^[11]。

表 2 3 种吸附剂对废水中磷的吸附效果

项目	活性炭	壳聚糖-膨润土 复合吸附剂	活化橘皮渣
去除率/%	91.26	92.85	94.40
吸附时间/min	120	60	25
用量/(g/L)	10	20	5

3 结论与讨论

本研究发现活化橘皮渣吸附废水中磷的最佳条件为:活化橘皮渣用量 5 g/L、pH 值 6.0、振荡速率 140 r/min、吸附时间 25 min,在此条件下磷的去除率达 94.40%。活化橘皮渣对磷的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程,最大吸附量为 63.21 mg/g。与活性炭、壳聚糖-膨润土复合吸附剂的吸附效果进行比较,结果表明,活化橘皮渣在较短吸附时间内能

达到最高的去除率,并且用量较少,与前两者相比,其对模拟废水中磷的吸附效果最优。

随着我国经济的快速发展,资源能源的约束性不断增强,实现废弃物的资源化利用成为未来的发展趋势,国内外在这方面的研究也日益增多。柑橘皮来源广泛、价格便宜、改性方法简便、对磷的去除率高,其经过炭化和活化处理后具有优良的吸附性能,在废水污染物的处理上具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 杨丽华,卓奋. 湖泊水体磷污染及其防治对策[J]. 污染防治技术,1996,9(2):47-49.

[2] 常会庆,杨肖娥,濮培民. 微生物除磷研究与工艺技术的发展前景[J]. 农业环境科学学报,2005,24(3):375-378.

[3] 丁文明,黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(10):8154-8158.

[4] 冯宁川. 皂化交联改性橘子皮生物吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附[J]. 中南大学学报,2009,4(4):857-862.

[5] 梁莎,郭学益. 化学改性橘子皮对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. 北京工业大学学报,2010,36(4):528-533.

[6] 郭学益. $MgCl_2$ 改性柑橘皮对水溶液中重金属离子的吸附性能[J]. 中国有色金属学报,2011,21(9):2270-2276.

[7] 冯宁川. 皂化改性橘子皮生物吸附剂对重金属离子的吸附[J]. 环境工程学报,2012,6(5):1467-1472.

[8] 杨莉,赵辉. 酸改性橘皮吸附废水中 $Cr(VI)$ 条件的优化[J]. 湖北农业科学,2013,11(6):2508-2510.

[9] 谢志刚. 橘皮渣水处理剂的制备及其应用研究[D]. 重庆:重庆大学,2006.

[10] 关晓彤. 膨润土对水中磷的吸附研究[J]. 沈阳工业大学学报,2004,26(5):598-560.

[11] 孙旭东,刘燕德. 橘皮渣中功能性物质综合利用研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(19):1-4.