

文章编号:1000-582X(2009)02-0192-05

柑橘渣吸附剂对六价铬的吸附性能

谢志刚^{1,2}, 吉芳英¹, 邱雪敏¹, 黄 鹤¹

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400030;

2. 重庆文理学院 化学与环境工程学院, 重庆 402160)

摘 要:用廉价的柑橘渣吸附剂去除水溶液中的六价铬 Cr(VI), 研究柑橘渣吸附剂的吸附性能影响因素, 并对其吸附机理进行探讨。研究表明, 接触时间、pH 值、液固比对 Cr(VI) 的吸附影响较大; 当 pH=4、温度为 40 °C 时, 11 h 后基本达到吸附平衡, 液固比(六价铬与吸附剂的比值)为 18 mg/g 时吸附量为 12.85 mg/g; 采用最小二乘法计算的理论饱和吸附量为 13.74 mg/g。吸附过程符合 Bangham 动力学吸附模型, 并且在低浓度范围内可用 Langmuir、Freundlich 吸附等温线来描述。实验结果和吸附机理表明, 柑橘渣吸附剂能够有效地处理含 Cr(VI) 废水。

关键词:柑橘渣; 吸附剂; 六价铬

中图分类号:X703.5; TQ424.1

文献标志码:A

Adsorption performance of orange residue adsorbent to hexavalent chromium

XIE Zhi-gang^{1,2}, JI Fang-ying¹, QIU Xue-min¹, HUANG He¹

(1. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China; 2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Chongqing University of Arts & Sciences, Chongqing 402160, P. R. China)

Abstract: We use an inexpensive adsorbent produced from orange residue found to remove the Cr(VI) from an aqueous solution. We investigate the factors influencing adsorption performance and the adsorption mechanism of the orange residue adsorbance of Cr(VI). The results show that the contact time, pH, and initial Cr(VI) solution concentration affect the adsorption process. At pH 4 and 40°C, the equilibrium is attained in about 11 hours, and adsorption quantity of the adsorbent is 12.85 mg/g with liquid/solid (hexavalent chromium vs. adsorbent) of 18 mg/g. The ideal saturated amount is 13.74 mg/g as determined by the linear least squares method. The adsorption process fits the Bangham adsorption kinetics model. At a low concentration range, the process also follows the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. Experimental results and the adsorption mechanism show that the orange residue adsorbent is an effective treatment for wastewater containing Cr(VI).

Key words: orange residue; adsorbent; hexavalent chromium

收稿日期:2008-10-09

基金项目:重庆市教委科学技术研究资助项目(KJ061205);重庆文理学院科研资助项目(Z2004HH14)

作者简介:谢志刚(1970-),男,重庆文理学院副教授,重庆大学博士研究生,主要从事水污染控制原理与技术研究。

吉芳英(联系人),女,重庆大学教授,博士生导师,(Tel)023-65127537;(E-mail)jfy@cqu.edu.cn.

欢迎访问重庆大学期刊网 <http://qks.cqu.edu.cn>

柑橘生产加工后会产生 40%~50% 的皮渣,目前这些副产物多数被作为垃圾填埋处理,不仅造成了资源的浪费,也污染了环境。柑橘废弃物的综合利用既可充分利用柑橘的价值又能减缓对环境的污染,是当前的研究热点^[1]。中国柑橘栽种面积已居世界之首,柑橘产量占世界第三^[2]。三峡重庆库区被农业部列为全国柑橘优势产业区,每年产生 40 多万 t 的柑橘皮渣,基本弃而不用。柑橘皮渣主要由纤维素、半纤维素、胶质、叶绿素及其他低分子化合物组成,以它为原料制备的吸附剂可以有效地处理各种废水^[3-6]。

铬污染主要来源于采矿、鞣革、水泥、电镀、钢铁及其他合金、照料材料和颜料的生产^[7]。不同化学形态的铬毒性不同,Cr、Cr(II)和 Cr(III)毒性较低,六价铬 Cr(VI)毒性最大,具有很强的致癌作用,通过修改 DNA 转录过程而引起严重的染色体蛋白变异。还原、沉淀、离子交换、膜分离和吸附都是从水或废水中去除六价铬的有效方法。吸附法具有设备简单、操作容易、效果稳定、投资少、易回收铬、废水可循环使用等优点,是目前研究较多的含铬废水处理方式^[8]。选用产于三峡库区奉节县的柑橘皮渣为原料,经低温炭化后制备吸附剂以处理含铬废水。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂: H_2SO_4 , NaOH, $K_2Cr_2O_7$ (A. R), 二苯碳酰二肼 (A. R), 丙酮, 碘 (GB/T675), KI (GB/T1272)。

主要仪器: ASAP2010 比表面积及孔隙度分析仪 (USA), RISE-2008 激光粒度分析仪 (济南润之), HACH-DR/4000 紫外可见分光光度计 (美国哈希)。

1.2 柑橘渣的预处理

将洗净的新鲜柑橘渣烘干、粉碎,过 $\Phi 250 \mu m$ 筛,粒度分析结果见图 1。从图 1 可知,橘皮渣颗粒的粒径 d 主要分布在 6~56 μm 之间,粒径分布 P 比较集中,呈正态分布。

1.3 吸附剂的制备

将柑橘渣用一定浓度的 H_2SO_4 溶液浸渍,在 110 $^{\circ}C$ 的低温炭化并用去离子水漂洗至中性后制得橘皮渣吸附剂^[9]。测试表明,吸附剂的比表面积为 378 m^2/g ,中孔对总孔容 V_T 的贡献率为 50.3%,平均孔径 D 为 3.1 nm,吸附剂的孔径分布 V 见图 2。样品的碘吸附值为 408.5 mg/g ,灰分含量为 3.94%。

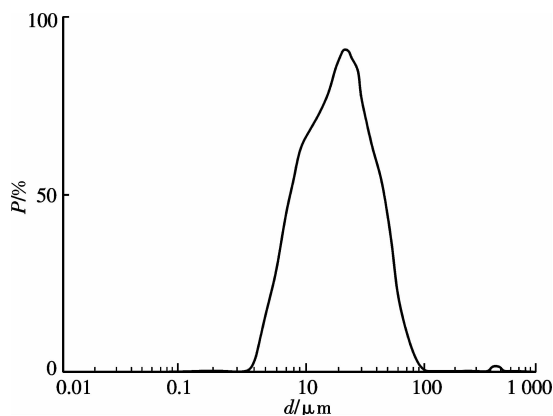


图 1 橘皮渣的粒度分布

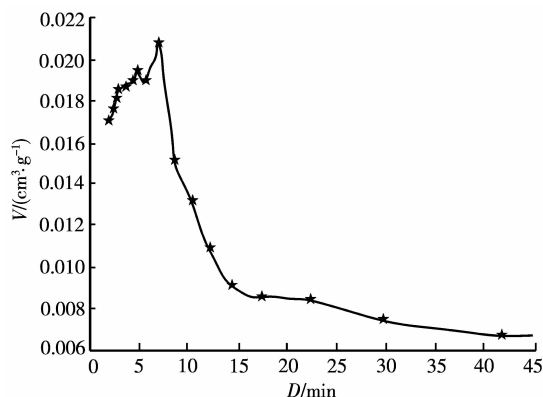


图 2 吸附剂的孔径分布

1.4 实验方法

用 $K_2Cr_2O_7$ 配制不同浓度的含 Cr(VI) 废水。根据实验需求,取 20 mL 不同浓度的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液于 100 mL 锥形瓶中,加入 0.2 g 柑橘渣吸附剂,用 5% NaOH 和 5% H_2SO_4 调节 pH 值,置于振荡器上振荡 (100 r/min)。吸附实验结束后,将上述溶液静置过滤,测定溶液中 Cr(VI) 的质量浓度,并采用下式计算吸附量

$$q = V \times \frac{(\rho_0 - \rho_B)}{1000m}$$

式中: q 为吸附量, mg/g ; V 为吸附溶液体积, mL ; ρ_0 、 ρ_B 分别为吸附前后溶液中 Cr(VI) 的质量浓度, mg/L ; m 为柑橘渣吸附剂的质量, g 。

六价铬的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法^[10-11]。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

调节 150 mg/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的 pH 值为 3~6,加入吸附剂,室温振荡 11 h。柑橘渣吸附剂对六价铬的去除率、吸附量与 pH 的关系见图 3 所示。

从图3可见,pH明显影响吸附剂对Cr(VI)的去除能力。其原因是较强的酸性条件下Cr(VI)主要以 HCrO_4^- 形式存在^[12],这些负离子能与吸附剂的有效吸附成分形成较为稳定的化合物。随着pH的增加,废水中铬以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 负离子为主, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 半径较大,吸附剂含氧基团与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的亲合力小于对 OH^- 的亲合力,Cr(VI)的去除率R降低。另一方面,丰富的 OH^- 增加了对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 迁移的阻碍^[13]。

废水pH低有利于Cr(VI)的去除,但并不是pH越低越好。废水酸度高,会给水体造成酸污染。因此,在实际处理中可调节废水pH值为3~4。

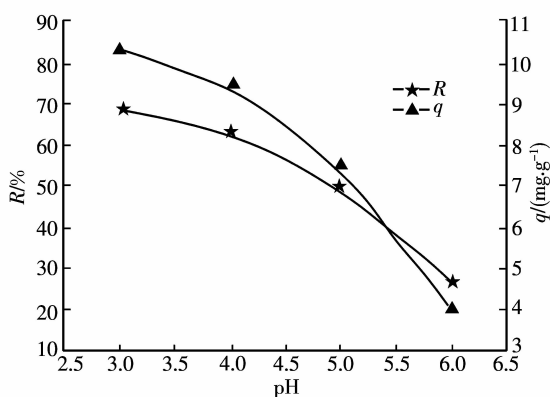


图3 pH值对吸附Cr(VI)的影响

2.2 温度的影响

调节150 mg/L的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的pH=4,加入吸附剂,分别在20、30、40、50℃振荡11 h,结果见图4。温度从20℃升高至40℃时,柑橘渣吸附剂的吸附量逐渐增加,呈现化学吸附特征,因为化学吸附类似于化学反应,常需要活化能^[14]。

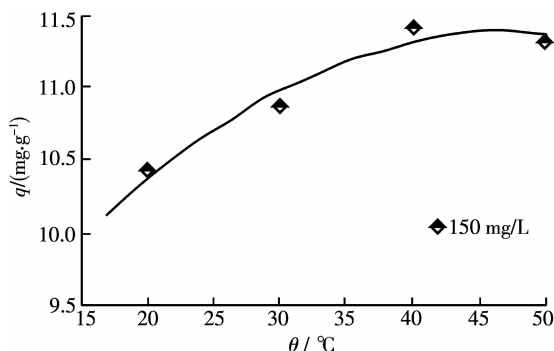


图4 温度对吸附Cr(VI)的影响

2.3 吸附过程动力学

调节200 mg/L的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的pH=4,加入吸附剂,在40℃振荡一定时间,抽滤。溶液的质

量浓度、吸附剂的吸附量与时间的关系见图5。

从图5可以看出,540 min即9 h以前溶液中Cr(VI)的浓度呈快速下降趋势,此后下降速率趋缓,660 min后即11 h基本达到吸附平衡,Cr(VI)的浓度不再下降。进一步研究发现,Cr(VI)在柑橘渣吸附剂上的吸附量对数 $\lg q$ 与吸附时间对数 $\lg t$ 呈典型的线性关系,见图6。

可以借用Bangham吸附动力学方程来予以描述

$$\lg q = \frac{1}{b} \lg t + \lg k,$$

式中: k 为吸附速率常数; b 为常数。

根据Aharoni^[15]的研究,吸附过程符合Bangham吸附动力学方程,表明Cr(VI)在柑橘渣吸附剂内部的扩散是吸附速率控制步骤。

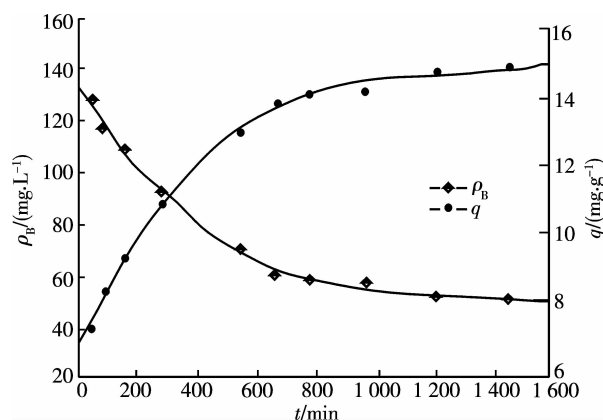


图5 接触时间对吸附Cr(VI)的影响

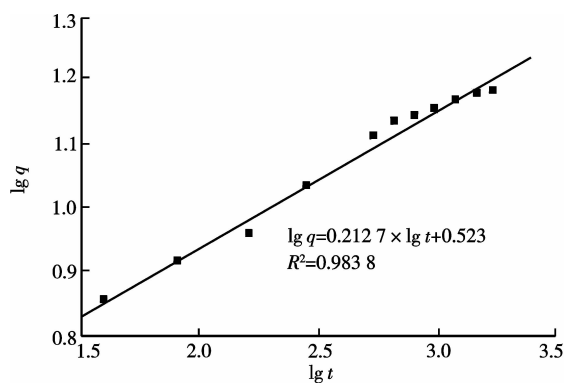


图6 Bangham吸附模型

2.4 吸附等温线

调节不同浓度的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的pH=4,加入约0.2 g吸附剂,分别在40℃振荡11 h。实验表明,体系中初始质量浓度对去除率和吸附量有明显影响。该实验条件下,吸附量随溶液初始质量浓度增加而增大;当初始质量浓度为180 mg/L,即液固比(六价铬与吸附剂的比值)为18 mg/g时,吸附量

为 12.85 mg/g。

根据实验数据作 q_e 对 ρ_B 的图,即吸附等温线,见图 7。由图中曲线形状可知,吸附等温线符合 H 型(High affinity)^[14],在低浓度就有较大的吸附量,具有类似于化学吸附的特征,这表明吸附质与吸附剂表面有较强烈的相互作用。

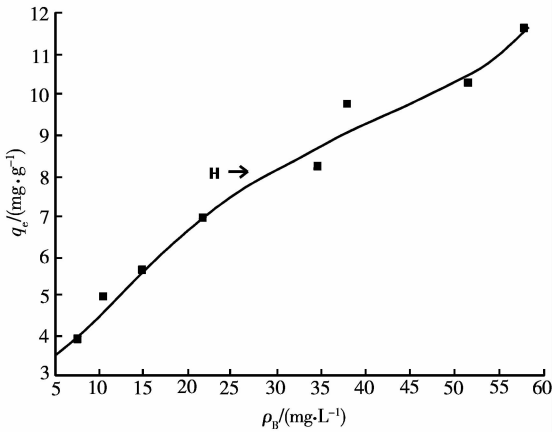


图 7 吸附等温线

研究发现, $K_2Cr_2O_7$ 溶液初始质量浓度小于 120 mg/L 时,实验数据与 Langmuir 等温吸附模型^[13]呈现较好的线性关系,初始质量浓度大于 140 mg/L 时,偏离线性方程,见图 8。即在低浓度范围吸附过程能较好地符合 Langmuir 方程,具有单分子层吸附的特点。采用最小二乘法计算,吸附剂的理论饱和和吸附量为 13.74 mg/g。

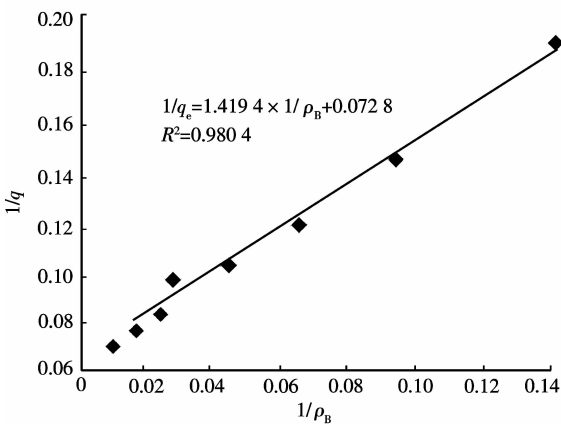


图 8 Langmuir 吸附等温线

研究还发现,吸附过程中实验数据以 $\ln q_e$ 与 $\ln \rho_B$ 呈线性关系,但初始质量浓度大于 180 mg/L 时有明显的偏离,见图 9。即初始质量浓度小于 180 mg/L 适宜 Freundlich 公式描述该吸附过程。

$1/n=0.4052$ 。

Freundlich 方程的基本假设是固体表面不均匀, k_f 值越大,表明吸附剂的吸附能力越强;吸附特征常数 $1/n$ 在 0~0.5 之间容易吸附。该研究中样品对废水中 Cr(VI) 吸附的 $1/n$ 为 0.4052,表明吸附剂能够有效地吸附溶液中的 Cr(VI)。

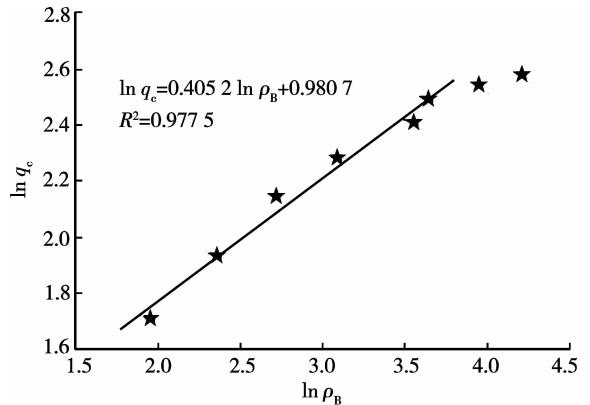


图 9 Freundlich 吸附等温线

因为物理吸附中往往发生多分子层的吸附,而化学吸附的结果是生成单分子层,柑橘渣吸附剂对 Cr(VI) 废水的吸附既有化学吸附特征,又有物理吸附特征。

3 结 论

以三峡库区产柑橘渣为原料制得的吸附剂对 Cr(VI) 有较好的吸附性能。pH 值、接触时间、液固比对 Cr(VI) 的吸附影响较大。当 pH=4、温度为 40 °C 时,11 h 后基本达到吸附平衡,液固比(六价铬与吸附剂的比值)为 18 mg/g 时吸附量为 12.85 mg/g;采用最小二乘法计算的理论饱和和吸附量为 13.74 mg/g。吸附过程符合 Bangham 动力学吸附模型,并且在低浓度范围内可用 Langmuir、Freundlich 吸附等温线描述。吸附剂对 Cr(VI) 的吸附既有化学吸附特征,又有物理吸附特征。

参考文献:

[1] CHAFER M, GONZALEZ-MARTNEZ C, CHIRALT A, et al. Micro-structure and vacuum impregnation response of citrus peels[J]. Food Research International, 2003, 36(1): 35-41.

[2] XUAN Z X, TANG Y R, LI X M, et al. Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel[J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 31(2): 160-164.

[3] PEREZ-MARIN A B, MESEHUER ZAPATA V, 欢迎访问重庆大学期刊网 <http://qks.cqu.edu.cn>

- ORTUNO J F, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(1/2): 122-131.
- [4] MOKHTAR A, NARGESS Y L, NIYAZ M M, et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288(2): 371-376.
- [5] GHIMIRE K N, INOUUE K, YAMAGUCHI H, et al. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste[J]. Water Research, 2003, 37(20): 4945-4953.
- [6] DOULATI ARDEJANI F, BADI K, YOUSEFI LIMAEI N, et al. Numerical modelling and laboratory studies on the removal of direct red 23 and direct red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent [J]. Dyes and Pigments, 2007, 73(2): 178-185.
- [7] MALKOC E, NNHOGLU Y. The removal of chromium (VI) from synthetic wastewater by ulothrix zonata [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2003, 12(4): 376-381.
- [8] MALKOC E, NUHOGLU Y, ABALI Y. Cr (VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* fixed beds: prediction of breakthrough curves [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 119(1): 61-68.
- [9] 谢志刚. 橘皮渣水处理剂的制备及其应用研究[D]. 重庆: 重庆大学化学化工学院, 2006.
- [10] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 346-349.
- [11] 尤铁学, 王楠. 二苯碳酰二肼分光光度法测定水中铬(VI)的改进[J]. 冶金分析, 2006, 26(6): 84-85. YOU TIE-XUE, WANG NAN. Improvement determination chromium(VI) in water by 1, 5-diphenylcarbohydrazide spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(6): 84-85.
- [12] DAKIKY M, KHAMIS M, MANASSRA M. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6(4): 533-540.
- [13] BHATTACHARYA A K, NAIYA T K, MONDA S N, et al. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 137(3): 529-541.
- [14] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 191-195.
- [15] AHARONI S, SIDEMAN E, HOFFER R. Adsorption of sulphate ions by colloidion-coated alumina[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1979, 29: 404-412.

(编辑 李胜春)

(上接第 176 页)

- [13] HUANG X, THOMAS B G. Modeling of transient flow phenomena in continuous casting of steel [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1998, 37(3-4): 197-212.
- [14] 文光华, 唐萍, 何俊范, 等. 板坯连铸结晶器伸入式水口数理模拟研究及应用[J]. 炼钢, 2002, 18(1): 44-47.
- WEN GUANG-HUA, TANG PING, HE JUN-FAN, et al. Numerical and physical simulation and application of submerged entry nozzles in mold slab continuous caster[J]. Steelmaking, 2002, 18(1): 44-47.

(编辑 陈移峰)