

文章编号: 1674-8085(2019)02-0015-04

改性核桃壳吸附水中磷酸根的研究

*邢楠楠, 孟亮, 牛凯旋, 刘可峰

(黄山学院化学化工学院, 安徽, 黄山 245041)

摘要: 利用环氧氯丙烷—三乙胺对核桃壳粉进行改性, 研究改性后的核桃壳粉对水中磷的吸附情况。采用单要素优化实验, 以探讨改性剂的用量、改性时间、吸附质溶液的 pH 和吸附温度对改性核桃壳吸附效率的影响。单要素实验结果表明: 改性核桃壳对磷酸根的吸附最佳条件为 20 g 核桃壳粉加入改性剂三乙胺 40 mL 且改性时间为 1.0 h; 改性核桃壳吸附的最佳条件为 pH=7, 改性核桃壳的吸附温度为 25 °C, 此时改性核桃壳对废水的去除率达到 76.73%, 改性效果良好。

关键词: 环氧氯丙烷; 三乙胺; 核桃壳

中图分类号: O614.53

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2019.02.004

ADSORPTION OF THE MODIFIED WALNUT SHELLS ON THE PHOSPHATE RADICAL IN WATER

*XING Nan-nan, MENG Liang, NIU Kai-xuan, LIU Ke-feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan, Anhui 245041, China)

Abstract: In this thesis, the adsorption of the walnut shells modified by epoxy chloropropane and triethylamine on the phosphorus in waste water. The effects of the amount of modifier, modification time, adsorbate pH and temperature on the adsorption efficiency of the modified walnut shell were investigated by single factor optimization experiments. The results showed that the optimum conditions of adsorption were 40 mL modifier of triethylamine, 1 h modification time, pH =7, $T=25$ °C, the adsorption rate is 76.73% as good modification effect.

Key words: epoxy chloropropane; triethylamine; walnut shell

近几年, 我国许许多多的湖泊如太湖、滇池等都已进入了严重的富营养化状态, 而由于水体富营养化引发的大规模水华已成为我国各大湖泊最突出的环境问题之一。磷是富营养化水体的主要限制因子, 磷的控制对于富营养化水体的修复具有重要的意义。目前, 多种方法已经应用于水体或者废水中磷的去除, 化学凝聚沉淀法除磷^[1-3]、生物除磷法^[4]、人工湿地除磷法^[5]和吸附法^[6]等。吸附法, 利用吸附材料来去除水中的磷是当前研究的一个研究热点, 此法指利用吸附剂与磷的物理化学作用把磷从水中

脱离出来的方法。吸附法因为拥有简单、高效、无二次污染等特征而倍受关注, 寻找高效而且廉价的吸附剂已经成为最近几年的一个研究的热点。

植物材料来源较为广泛, 取材方便, 具有很好的应用前景。作为一种表面多孔的植物材料, 核桃壳主要是由纤维素、半纤维素、木质素等组成, 质地相对坚硬而且化学性质稳定, 不包含有毒物质, 在酸、碱、水中溶解度微小, 基本不会引起水质的恶化。目前, 已有对改性核桃壳吸附 Cr^{6+} ^[7]、 Cu^{2+} ^[8]等重金属离子以及核桃壳碳化吸附亚甲基蓝等有

收稿日期: 2018-11-12; 修改日期: 2018-12-28

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金项目(KJHS2018B15); 黄山学院自然科学研究项目(2018xkjq016); 安徽省大学生创新训练计划项目(201810375110)

作者简介: *邢楠楠(1982-), 女, 辽宁沈阳人, 讲师, 博士, 主要从事离子液体合成和分析方面研究(E-mail: xnn@hsu.edu.cn);

孟亮(1992-), 男, 安徽滁州人, 黄山学院化学化工学院应用化学 2014 级本科生(E-mail: 965241066@qq.com);

牛凯旋(1998-), 男, 安徽亳州人, 黄山学院化学化工学院应用化学专业 2016 级本科生(E-mail: niukaix1998@163.com);

刘可峰(1995-), 男, 安徽阜阳人, 黄山学院化学化工学院应用化学专业 2016 级本科生(E-mail: ml18712568696@163.com).

机染料^[9]的研究报道,对其吸附磷的研究报道还很少见。故本研究采用环氧氯丙烷—三乙胺对核桃壳进行改性,并将其作为生物吸附剂全面系统地研究其对磷的吸附,优化其吸附条件,从而为生物吸附水处理中的应用提供理论依据与技术指导。

1 材料与方法

主要试剂:核桃壳、四水合钼酸铵、硫酸、葡萄糖、六水合硫酸亚铁铵、磷酸二氢钾、环氧氯丙烷、三乙胺、氢氧化钠、盐酸、邻苯二甲酸氢钾、十二水合磷酸氢二钠。

主要仪器:DZF—0B 型干燥箱;KQ—C 型玻璃仪器气流烘干机;DF—101C 型集热式恒温加热磁力搅拌器;AL104 电子分析天平;UV-1100 紫外-可见分光光度计;SHA—B 水浴恒温振荡器;100 目筛;PHS—3C 型 pH 计;Fw100 万能粉碎机。

2 实验原理

2.1 静态吸附法

量取一定体积的已知浓度的磷标准溶液置于带塞子的锥形瓶中,加入一定量的改性核桃壳粉,在一定温度下,震荡 9 h,静置,取上清液,测量其磷浓度。

吸附剂对吸附质的吸附量可以依据下面公式计算:

$$q = (C_0 - C_1) \times V/m \quad (1)$$

式中: q —吸附剂对吸附质的吸附量, mg/g;

C_0 —吸附质初始浓度, mg/L;

C_1 —9 小时后吸附质的浓度, mg/L;

V —吸附质的体积, L;

m —吸附剂的质量, g。

2.2 最大吸收波长的选择

根据参考文献[10]的方法,移取 10.0 mL 10 mg/L 的磷酸根溶液于 25 mL 比色管中,依次加入 2.0 mL 50 g/L 钼酸铵溶液和 3.0 mL 5 mol/L 硫酸溶液,混匀;再加入 3.0 mL 20 g/L 葡萄糖溶液和 2.0 mL 20 g/L 的硫酸亚铁铵溶液,定容至刻度处,把比色管放入 90 °C 恒温水浴中加热 20 min,取出后流水冷却至室温,以相应试剂空白作为参比,用 1 cm 比色

皿在 400~900 nm 波长范围测定其吸光度。结果如图 1 所示于 820 nm 处有最大吸收^[10],故选定 λ_{820} nm 为其测定波长。

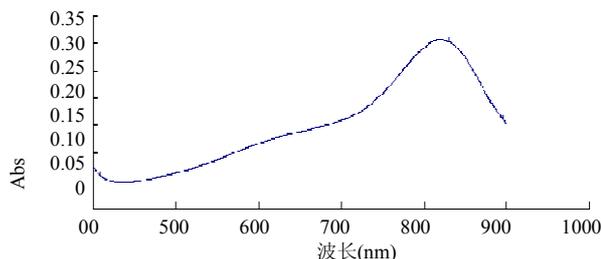


图1 吸收光谱曲线

Fig.1 Absorption spectra

2.3 磷的标准曲线的绘制

分别准确移取 1.2、2.5、3.7、5.0、6.2、7.5 mL 的 10 mg/L 磷酸根溶液于 25 mL 比色管中,参照方法 2.2,在波长 820 nm 处测定它们的吸光度。如图 2 所示。实验结果表明:磷酸根的浓度在 0~2.5 mg/L 范围内与吸光度呈良好的线性关系,其线性回归方程为: $A = 0.0191 + 0.1394C$, $R^2 = 0.9989$, $sd = 0.004$ 。

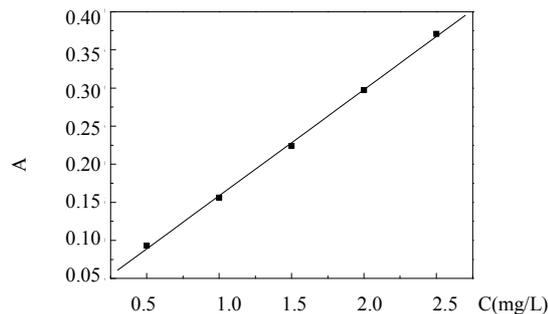


图2 标准曲线的绘制

Fig.2 Standard curve

3 结果与讨论

3.1 稳定性实验

精密吸取 10 mg/L 的磷酸根溶液 2.0 mL,按照 2.2 的实验方法操作显色,每隔 15 min 测定其吸光度,结果见表 1。结果表明,溶液在 60 min 内吸光度的变化不大,稳定性比较好。

表1 稳定性实验

Table 1 Stability test

时间 (min)	测定值(Abs)	平均值 (Abs)	RSD
0	0.125		
15	0.125		
30	0.125	0.125	0.440%
45	0.124		
60	0.124		

3.2 核桃壳的改性

准确称取核桃壳粉 20.0000 g 于 500 mL 三口烧瓶中, 加入 200 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液在 30 °C 条件下, 搅拌 30 min 后, 加入环氧氯丙烷 100 mL, 于 95 °C 下搅拌, 搅拌过程中加入一定量的三乙胺, 搅拌一段时间后, 取出样品, 用超纯水反复冲洗, 在 120 °C 烘干备用。

量取 100 mL 的 15 mg/L 的磷标准溶液倒入具塞的锥形瓶中, 加入 0.1500 g 改性后的核桃壳粉, 在 20 °C 下, 振荡 9 h, 静置 20 min 后, 取上清液, 测量上清液中磷的浓度。

3.2.1 三乙胺用量对改性的影响

改变三乙胺的用量, 由图 3 可知, 在三乙胺用量为 25~40 mL 之间, 随着三乙胺用量的增加, 改性核桃壳的吸附量是增加的。当三乙胺用量达到 40 mL 时, 改性核桃壳粉对水中磷的吸附量达到最大, 如果继续增加的三乙胺用量, 对核桃壳粉的改性几乎不变, 故三乙胺的最佳用量为 40 mL。

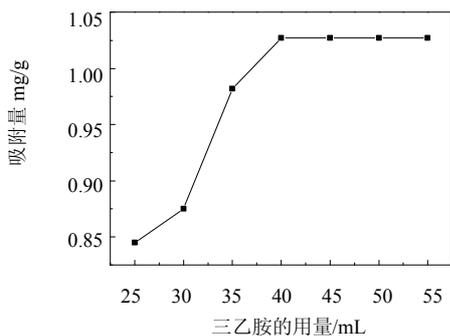


图3 改性剂三乙胺的用量对吸附效果的影响
Fig.3 Effect of triethylamine on adsorption

3.2.2 改性时间对改性的影响

改变改性时间, 由图 4 可知, 改性核桃壳的吸附量随着改性时间的增加而增加, 但当改性时间超过 1.0 h, 改性核桃壳的吸附量增加非常缓慢, 基本没有变化, 所以改性时间 1.0 h 为最佳。

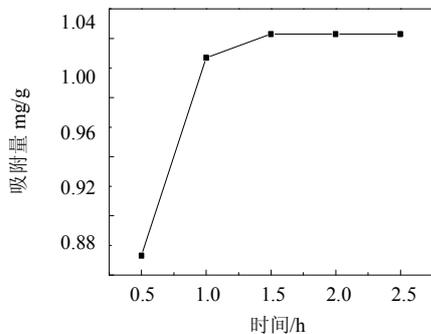


图4 改性时间对吸附效果的影响
Fig.4 Effect of time on adsorption

3.3 改性后的核桃壳粉对水中磷的吸附

量取 100 mL 的 15 mg/L 的磷标准溶液倒入带塞子的锥形瓶中, 调节到一定的 pH, 加入 150 mg 的改性核桃壳粉, 在一定温度下, 振荡 9 h, 静置, 取上清液, 测量上清液中磷的浓度。

3.3.1 pH 的影响

改变溶液的 pH, 由图 5 可知, 当吸附质溶液越接近中性时, 改性核桃壳的吸附效果越好。当溶液 pH >7 或 pH <7 时, 吸附量都会减小, 这主要是由于改性核桃壳的表面化学性质造成的。磷酸根离子本身带负电荷, 在酸性条件下与 H⁺ 结合生成磷酸, 使游离的含磷负离子减少, 使得改性核桃壳对磷的吸附量下降。当溶液显碱性时, 改性核桃壳先与 OH⁻ 结合而带负电, 且 pH 越大, 改性核桃壳所带的负电越强, 而与含磷负离子之间存在静电排斥, 使得吸附量下降^[11]。

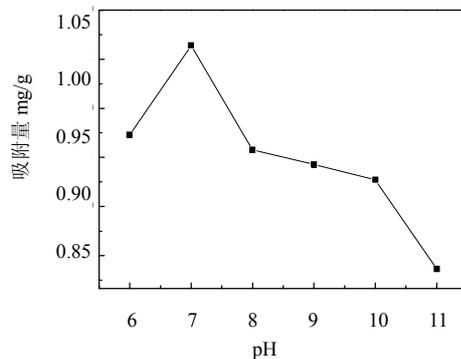


图5 pH对吸附效果的影响
Fig.5 Effect of pH on adsorption

3.3.2 吸附温度的影响

改变吸附温度, 由图6可知, 改性核桃壳对磷的吸附量随溶液的温度的升高而升高, 表明升温对改性核桃壳的吸附具有促进效果。考虑到水体的常年温度以及能源的节约, 最佳吸附温度定为 25 °C。

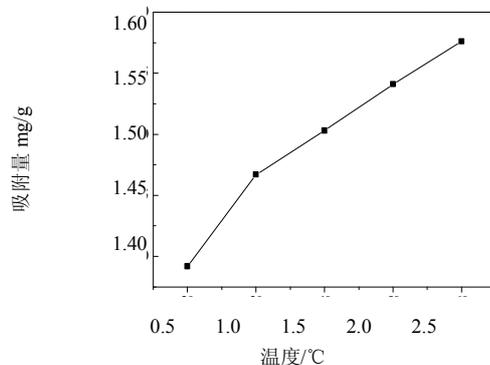


图6 温度对吸附效果的影响
Fig.6 Effect of temperature on adsorption

3.4 水样分析及改性核桃壳对水样的吸附

3.4.1 水样分析

分别取自来水和率水河废水10 mL于25 mL比色管中,根据2.2实验方法测定,计算水样中磷的含量(以磷酸根计算),实验结果见表2。

表2 水样分析结果

Table 2 Analysis results of water sample

水样	测定值/(mg·L ⁻¹)					平均值/(mg·L ⁻¹)
自来水	0.252	0.266	0.266	0.259	0.266	0.262
率水河废水	0.560	0.553	0.567	0.560	0.573	0.563

3.4.2 改性核桃壳对水样的吸附

利用最佳条件改性核桃壳,并在最佳吸附条件下进行改性核桃壳对水样的吸附,得到的吸附结果见表3。

表3 改性核桃壳对水样的吸附

Table 3 Adsorption of modified walnut shell on water sample

水样	磷的含量/(mg·L ⁻¹)					磷的含量平均值/(mg·L ⁻¹)
自来水	0.038	0.042	0.040	0.039	0.041	0.040
率水河废水	0.132	0.113	0.153	0.132	0.127	0.131

自来水中磷的去除率 $\eta_{\text{自来水}} = (0.262 - 0.040) / 0.262 \times 100\% = 84.73\%$;

率水河废水中磷的去除率 $\eta_{\text{河水}} = (0.563 - 0.131) / 0.563 \times 100\% = 76.73\%$;

经过计算,自来水中磷的去除率为 84.73%,率水河废水中磷的去除率 76.73%,实验结果较为满意。率水河废水中磷的去除率低于自来水中磷的去除率,可能是由于率水河废水中含有杂质较多,影响其吸附效果。

4 小结

通过单要素优化实验,研究了改性剂的用量、改性时间、吸附质溶液的 pH 和吸附温度对改性核桃壳吸附磷的影响。单要素实验结果表明:改性核桃壳的最佳条件为当 20.0000 g 核桃壳粉加入改性

剂三乙胺 40 mL 且改性时间为 1.0 h;改性核桃壳吸附的最佳条件为 pH=7;改性核桃壳的吸附能力随温度的升高而增强,考虑到水体的常年温度以及能源的节约,最佳吸附温度定为 25 °C,且能节省资源。利用最佳条件改性核桃壳,进行其对磷的吸附,其最大吸附量为 1.392 mg/g;并且做了废水样品测试,磷的去除率也都达到了 76 %以上,改性效果较好。因此应用改性植物材料进行污水处理,它是一种行之有效的方法。

参考文献:

- [1] 郑亚灿,李亚新. 污水脱氮除磷技术[M]. 北京:中国建筑出版社,1998:284-291.
- [2] 马天佑. 电絮凝—石灰沉淀处理高浓度磷酸盐废水的工艺研究[D].吉林:哈尔滨工业大学,2017.
- [3] 袁秋兰,林韶贞,傅银红,等. 铜掺杂焙烧镁铝水滑石的制备及其吸附性能研究[J].井冈山大学学报:自然科学版,2015,36(5):43-47.
- [4] 任婧. 铁/生物炭复合材料的制备及对水中磷的吸附性能的研究[D].天津:天津大学,2016.
- [5] 周翔,郑晓英,周徽金,等. 内电解耦合人工湿地对某工业园区污水厂尾水的脱氮除磷效果[J].净水技术,2018,37(9):106-112.
- [6] 陈艺敏,陈建福. 荔枝壳对Cr(VI)的吸附性能研究[J].井冈山大学学报:自然科学版,2015,36(3):49-53.
- [7] 吴桐,庞亮军,聂巨亮. 改性核桃壳/活性炭复合吸附剂革废水中Cr⁶⁺效果及动力学研究[J].皮革与化工,2018,35(2):7-11.
- [8] 徐会,唐扬,刘贺,等. Fe(III)负载改性核桃壳对Cu²⁺吸附研究[J].安徽农学通报,2016,22(21):16-24.
- [9] 吴文炳,张秀喜,陈建华. 性炭的微波制备及对Pb(II)和染料的共吸附[J].江苏农业科学,2016,44(12):461-464.
- [10] 李山,刘丹. 磷钼蓝分光光度法测定水中磷的改进[J].化工环保,2006,26(1):78-80.
- [11] 张浏,冯景伟,陈云峰,等. 鸡蛋壳废料对水中磷的吸附性能研究[J].环境科学与技术,2011,34(6):67-70.