

文章编号: 1674-8085(2015)03-0049-05

荔枝壳对 Cr(VI)的吸附性能研究

*陈艺敏^{1,2}, 陈建福^{1,2}

(1.漳州职业技术学院食品与生物工程系, 福建, 漳州 363000; 2.农产品深加工及安全福建省高校应用技术工程中心, 福建, 漳州 363000)

摘要: 为考察荔枝壳对废水中 Cr(VI)的吸附性能, 用电镜对荔枝壳进行表征, 并考察了 pH、吸附剂用量、时间和温度对吸附性能的影响。结果表明荔枝壳表面粗糙、凹凸不平, 对 Cr(VI)具有较强的吸附能力。在温度 25℃ 下, 震荡吸附 3 h, 荔枝壳对 Cr(VI)去除率可达 91.5%。荔枝壳对 Cr(VI)吸附的动力学和热力学研究结果表明, 该吸附过程符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 等温方程。

关键词: 荔枝壳; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: TQ153/X71/TS209

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2015.03.011

ADSORPTION PROPERTIES OF LYCHEE EXOCARP ON CR(VI)

* CHEN Yi-min^{1,2}, CHEN Jian-fu^{1,2}

(1. Department of Food and Biology Engineering, Zhangzhou Institute of Technology, Zhangzhou, Fujian 363000, China;

2. The Applied Technical Engineering Center of Further Processing and Safety of Agricultural Products, Higher Education institutions in Fujian Province, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

Abstract: In order to investigate the adsorption properties of lychee exocarp on Cr(VI), the surface characteristics of lychee exocarp was revealed by SEM and the effects of pH, dosage, time and temperature on adsorption were investigated. The results indicated that the surface of lychee exocarp was rough and had strong adsorption ability to Cr(VI). At the temperature of 25℃, the removal efficiency of Cr(VI) reached 91.5% after 3 hours. According to the results of kinetic and thermodynamic studies, the adsorption process was consistent with pseudo-second-order adsorption model and Langmuir isothermal equation.

Key words: lychee exocarp; adsorption; kinetics; thermodynamics

近年来随着电镀、冶金、皮革、印染和颜料行业的迅速发展, 环境中产生了大量的含铬废水^[1]。铬在水中通常以Cr(VI)和Cr(III)的形式出现, 而六价铬离子难降解、高毒且具有致癌性, 若直接排入水体, 会对环境和人类健康产生严重的危害^[2]。对于低浓度的含铬废水, 目前国内外主要采用的处理方法有: 吸附法、离子交换法、化学沉淀法、膜过滤法等^[3-5]。其中生物质吸附技术以其价廉易得、处理效果好等诸多优点而成为研究热点。大量研究结果表明, 农

业废弃物对重金属具有很强的吸附能力^[6-7]。

我国是一个农业大国, 每年产生大量的农林废弃物, 这些废弃物(例如花生壳^[8]、核桃壳^[9]、秸秆^[10]等)可作为吸附剂, 在处理低浓度废水, 尤其是金属离子的浓度在1~100 mg/L的重金属废水时这些农林废弃物具有高效性。荔枝壳是闽南地区一种来源丰富的农业废弃物, 无毒且易被生物降解, 笔者研究发现荔枝壳活性炭对溶液中Cr(VI)具有较好的吸附性能^[11], 然而荔枝壳活性炭制作过程中,

收稿日期: 2015-01-16; 修改日期: 2015-03-26

基金项目: 漳州职业技术学院科技计划项目(ZZY1412); 漳州职业技术学院科技公共服务平台建设项目(ZZ2014078)

作者简介: *陈艺敏(1979-), 女, 福建漳州人, 讲师, 硕士, 主要从事环境污染、化学工艺研究(E-mail: 43150922@qq.com); 陈建福(1982-), 男, 福建南安人, 讲师, 博士, 主要从事化学工艺的研究(E-mail: qjfl996@163.com)。

需要用到微波设备,使得很多小微企业都难以承受。因此,未经处理的荔枝壳对Cr(VI)的吸附工艺成为小微企业急需的技术。本研究以荔枝壳为吸附剂,对吸附Cr(VI)过程中的工艺进行了研究,以期荔枝壳吸附Cr(VI)工艺提供基础数据与方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

紫外可见分光光度计, PHS-3C 精密 pH 计, SHZ-82 水浴恒温振荡器和 GZX-9070MBE 数显鼓风干燥箱。

实验所需主要试剂:二苯基碳酰二肼、重铬酸钾、盐酸、氢氧化钠等均为分析纯。

1.2 荔枝壳的制备

将荔枝壳洗净,烘干至恒重,然后用粉碎机将其粉碎至粉末状,过筛,取60目与80目之间的分样,使得到的颗粒直径大约为0.2 mm,放在烘箱内备用。

1.3 荔枝壳对 Cr(VI)的吸附实验

在锥形瓶中,加入浓度为 25 mg/L 的 Cr(VI)溶液 20 mL,再加入 0.1 g 的荔枝壳吸附剂,调节溶液的 pH = 4,并置于 25 °C 恒温摇床中振荡 3 h,静置过滤,用二苯碳酰二肼分光光度法测定滤液中的 Cr(VI)浓度,计算得到荔枝壳吸附剂对 Cr(VI)的吸附量和去除率。根据此计算结果,分别考察 pH 值、吸附剂用量、时间和温度对吸附性能的影响。

1.4 吸附动力学和热力学实验

取浓度为 25 mg/L 的 Cr(VI)溶液 20 mL,加入 0.1 g 荔枝壳吸附剂,调节溶液的 pH = 4,并置于 25 °C 恒温摇床中,每隔 30 min 测 1 次 Cr(VI)溶液浓度,可以得到 Cr(VI)吸附量和去除率随时间变化的动力学曲线。

将上述 Cr(VI)溶液放入恒温摇床中,分别调节温度为 25、30、35、40、45 °C,测得不同温度下, Cr(VI)吸附量和去除率的变化。

2 结果与讨论

2.1 样品的电镜分析

荔枝壳的 SEM 图片见图 1,从图 1 中可以看出,荔枝壳表面粗糙,凹凸不平,裂痕清晰可见,形状

不规则,呈现明显棒状结构,具有较大表面积,有利于对 Cr(VI) 的吸附作用。

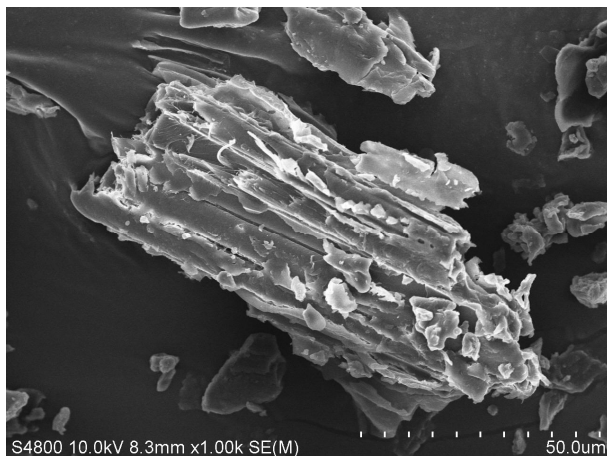


图1 荔枝壳的扫描电镜图

Fig.1 SEM image of lychee exocarp

2.2 pH 值的影响

溶液 pH 值对吸附效果的影响见图 2。从图 2 中可以看出,随着 pH 值的增加,荔枝壳对 Cr(VI)的吸附量和去除率均呈下降趋势。这是因为溶液中的 pH 值会影响 Cr(VI)在水中的形态,在酸性条件下, Cr(VI)主要以 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在,可以增强吸附剂表面吸附能力^[12]。尽管较低 pH 值较有利于 Cr(VI)的去除,但是酸性太强会造成二次污染。因此,选择最佳的 pH 值为 4。

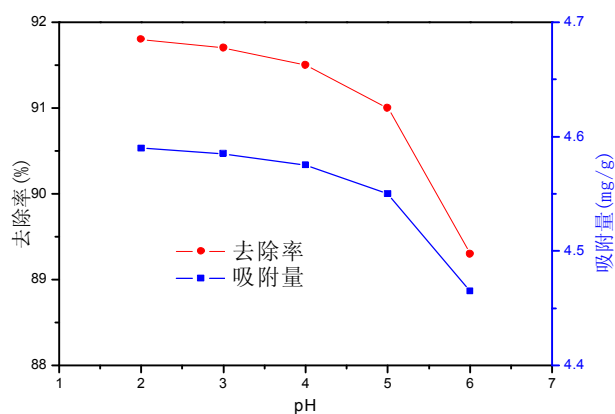


图2 pH值对吸附性能的影响

Fig.2 Effect of pH value on the adsorption

2.3 吸附剂用量的影响

荔枝壳吸附剂用量对吸附效果的影响见图 3。从图 3 中可以看出,随着荔枝壳用量的增大, Cr(VI)的去除率逐渐提高,这是因为吸附剂用量的增加使得更多吸附位点的出现,因而更多的 Cr(VI)被吸附。

当荔枝壳用量达到 0.1 g 时, Cr(VI) 的去除率已达到 91.5 %, 再继续增加吸附剂用量, 去除率增加不再明显。这是因为吸附已基本达到平衡, 吸附剂结合点位之间的静电感应和排斥作用使得吸附过程进行困难^[13]。因此, 选择最佳的吸附剂用量为 0.1 g。

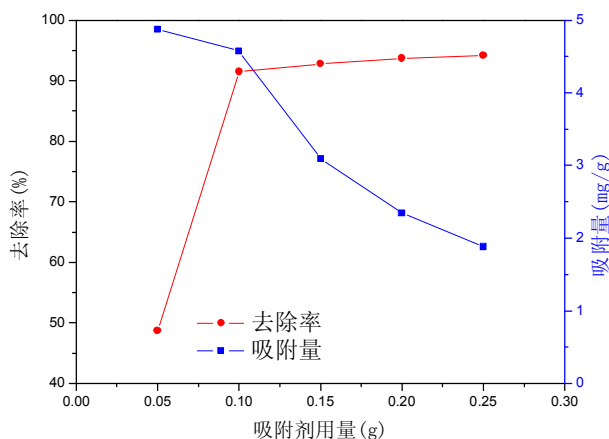


图3 吸附剂用量对吸附过程的影响

Fig.3 Effect of adsorbent dosage on the adsorption

2.4 吸附时间的影响与吸附动力学

吸附时间对吸附效果的影响如图4所示。由图4中可以看出, 随着吸附时间的增加, 荔枝壳对Cr(VI)的吸附量和去除率都增加了。在吸附的前90 min, 吸附量和去除率随时间增长较快, 而后随时间的变化较慢。这是因为生物质材料吸附重金属分为两个阶段, 第一阶段为快速吸附, 去除率通常可以在几十分钟内到达70 %; 第二阶段为慢速吸附, 要在较

长时间内才能达到平衡^[14]。考虑到吸附的经济效益和操作的方便性, 我们选择3 h为最佳吸附时间。

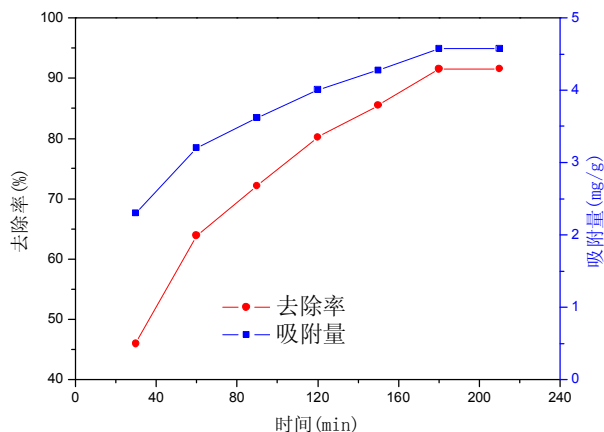


图4 吸附时间对吸附过程的影响

Fig.4 Effect of time on the adsorption

为研究吸附动力学, 将吸附随时间变化的数据代入准一级动力学模型、准二级动力学模型, 并通过线性拟合参数可获得吸附动力学模型。准一级和准二级动力学表达式分别为 (1) 和 (2):

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和 t 时间吸附剂对 Cr(VI) 的吸附量 (mg/g); K_1 是准一级吸附速率常数 (min^{-1}); K_2 是准二级吸附速率常数 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)。

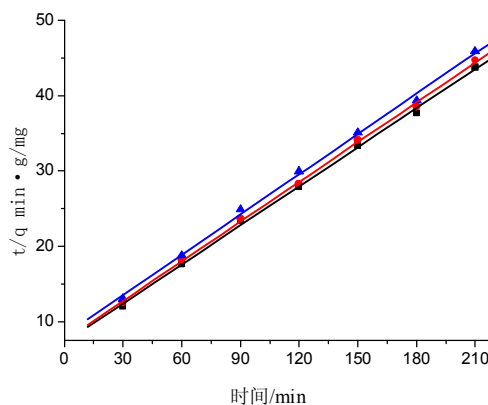
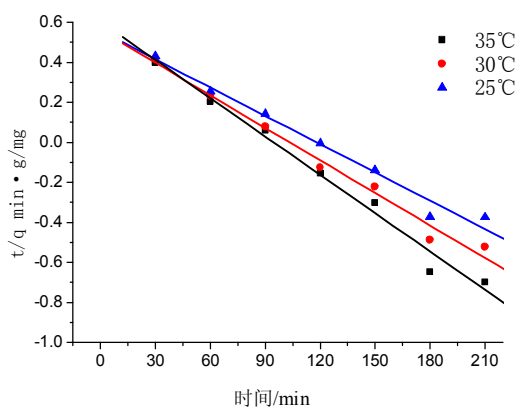


图5 准一级和准二级动力学吸附模型

Fig.5 Pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption model

图 5 是在 25、30、35 °C 下, 根据实验数据得到的动力学吸附模型的拟合结果。从点的分布可以看出, 荔枝壳对 Cr(VI) 的吸附方程更符合准二级吸

附动力学方程。表 1 显示的是动力学吸附模型的拟合参数, 其中准二级的拟合方程的相关系数 R^2 比准一级的相关系数大, 并且准二级方程计算所得的平

衡吸附量比准一级更符合实际,所以准二级动力学模型能够更好地描述 Cr(VI)在荔枝壳上的吸附行为。

表 1 准一级和准二级动力拟合参数

Table 1 Pseudo-first-order and pseudo-second-order parameters at different temperatures

温度/℃	准一级动力学			准二级动力学		
	$K_1 \cdot 10^{-2}/\text{min}^{-1}$	$q_e/\text{mg/g}$	R^2	$K_2 \cdot 10^{-3}/\text{g/mg} \cdot \text{min}$	$q_e/\text{mg/g}$	R^2
25	1.08	3.60	0.9812	3.91	5.61	0.9978
30	1.24	3.62	0.9855	4.13	5.69	0.9989
35	1.47	4.01	0.9844	4.16	5.78	0.9986

2.5 吸附温度的影响与吸附热力学

吸附温度对吸附效果的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着吸附温度升高,荔枝壳对 Cr(VI)的吸附量和去除率均增加。有学者认为随着温度的升高,溶液中离子的平均动能增大,增大了 Cr(VI)从溶液主体到吸附剂的扩散能力^[15],因而吸附量和去除率增加。当吸附温度从 25℃ 上升到 45℃ 时,去除率仅从 91.5% 上升到 95.6%,但额外用于加热的费用却大大增加了。因此,为了降低吸附操作费用,最佳的吸附温度选择为 25℃。

吸附等温线能够说明荔枝壳对 Cr(VI)吸附的类型,为吸附机理的研究和探讨提供依据。根据吸附平衡理论,被吸附组分在固相中的浓度和与固体接触的液相中的浓度之间有一定的函数关系。常用的有 Langmuir 方程和 Freundlich 方程,前者主要基于单分子层吸附的假设,而后者则反映了多分子层吸附的特点。

$$\text{Langmuir 等温方程: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 等温方程: } \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中 q_e 为平衡吸附容量 (mg/g); q_m 是形成单分子

层的最大吸附量(mg/g); C_e 是平衡浓度(mg/L); K_L 是 Langmuir 平衡吸附常数(L/mg); K_f 是 Freundlich 平衡吸附常数(mg/g); n 为浓度指数。

图 7 是在 25、30、35℃ 下,根据实验数据得到的热力学模型的拟合结果。从图中可以看出,荔枝壳对 Cr(VI)的吸附更加符合 Langmuir 等温方程。表 2 显示的是热力学等温模型的拟合参数,其中 Langmuir 的拟合方程的相关系数 R^2 比 Freundlich 方程的相关系数大,说明 Cr(VI)在荔枝壳上的吸附主要是单分子层的吸附。

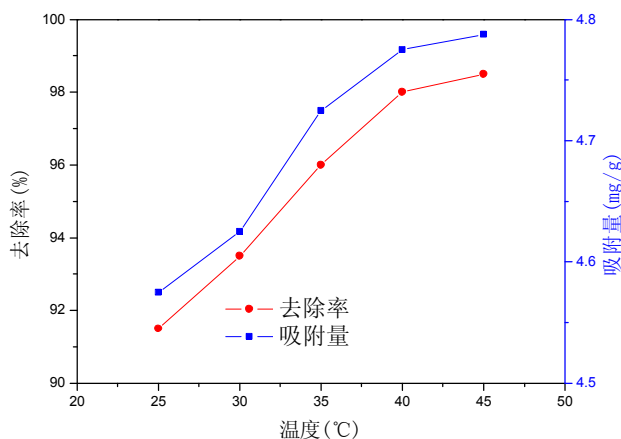


图6 温度对吸附过程的影响

Fig.6 Effect of temperature on the adsorption

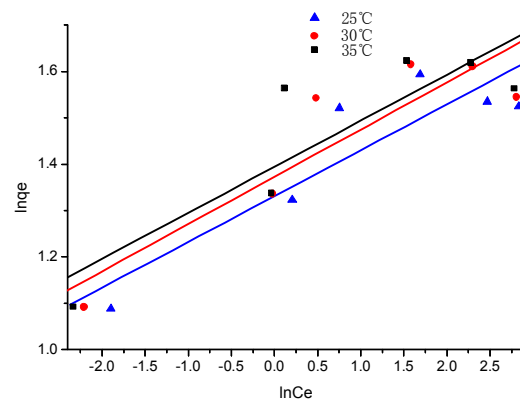
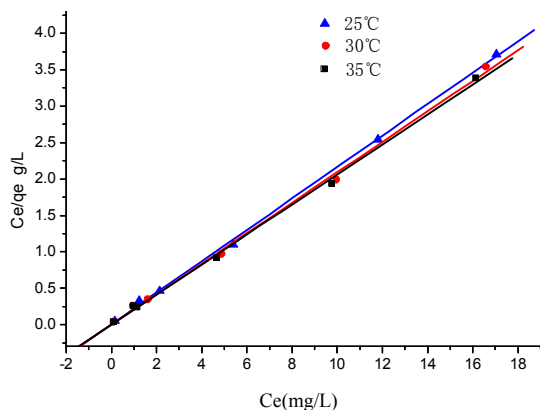


图7 Langmuir和Freundlich等温吸附模型

Fig.7 Langmuir and Freundlich isothermal adsorption model

表 2 等温吸附模型的拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich isothermal models at different temperatures

温度/℃	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$K_L/L/mg$	$q_m/mg/g$	R^2	$1/n$	$K_f/mg/g$	R^2
25	2.69	4.64	0.9991	0.0989	3.78	0.8063
30	161.0	4.78	0.9979	0.1018	3.95	0.8183
35	93.59	4.86	0.9984	0.0993	4.03	0.7758

3 结论

电镜分析表明荔枝壳表面结构特征具有吸附重金属的能力。荔枝壳对含Cr(VI)废水的吸附能力受到溶液pH值、吸附剂用量、时间和温度的影响。综合考虑吸附效果、对环境影响和操作费用，处理20 mL浓度为25 mg/L的Cr(VI)溶液，选择最佳的吸附条件为pH = 4，吸附剂用量0.1 g，吸附时间3 h，温度25 ℃。此时，荔枝壳对Cr(VI)的去除率可达91.5%。根据线性拟合结果，发现荔枝壳对溶液中Cr(VI)的吸附更符合准二级动力学模型和Langmuir等温方程，此吸附体系是以化学吸附为主。

参考文献:

[1] 赵颖华,金程,李登新.膨胀石墨对废水中铬的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(4):149-152.

[2] Li Y H, Lee C W, Gullett B K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption [J]. Fuel, 2003, 82(4):451-457.

[3] 王斌远, 陈忠林, 樊磊涛, 等. pH 值对 Fe (II) 还原处理含铬废水的影响及动力学研究[J]. 黑龙江大学学报:自然科学学报, 2014, 31(3): 356-360.

[4] Hanafiah M, Zakaria H, Ngah W. Preparation, characterization, and adsorption behavior of Cr(VI) ions onto alkali-treated weed (*Imperata cylindrica* leaf powder) [J]. Water, air, and soil pollution, 2009,201(10):43-53.

[5] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review[J]. Journal of hazardous materials, 2003, 97(1-3):219-243.

[6] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions

from aqueous solutions—a review[J]. Bioresource technology,2008,99(14):6017-6027.

[7] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2): 220-229.

[8] ALOthman Z A, Naushad M, Ali R. Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr (VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(5):3351-3365.

[9] Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells[J]. Food chemistry, 2012, 132(2):693-700.

[10] Sun X, Jing Z, Wang H, et al. Removal of Cr(VI) form aqueous solutions by modified wheat straw[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013,129(3):1555-1562.

[11] 陈芝敏, 施伟梅, 陈建福. 荔枝壳活性炭对 Cr(VI)吸附性能的研究[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(4): 38-42.

[12] Li Y H, Lee C W, Gullett B K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption [J]. Fuel, 2003, 82(4):451-457.

[13] 谢志刚,吉芳英,邱雪敏,等.柑橘渣吸附剂对六价铬的吸附性能[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2009,32(2): 192-196.

[14] 马静.天然植物材料作为吸附剂处理低浓度重金属废水的研究[D].长沙:湖南大学,2007.

[15] Hu Z, Lei L, Li Y, et al. Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution[J]. Separation and purification technology,2003, 31(1): 13-18.