第 26卷第 12期
2006年 12月

环 境 科 学 学 报
Acta Scientiae Circumstantiae

Vol 26, No. 12
Dec., 2006

岳文文,王 宇,高宝玉,等. 2006. 改性麦草秸秆对水中磷酸根吸附效果的研究[J]. 环境科学学报, 26(12): 1983 - 1986
Yue W W, Wang Y, Gao B Y, *et al* 2006. Adsorption of phosphate from aqueous solution by modified wheat residue[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(12): 1983 - 1986

改性麦草秸秆对水中磷酸根吸附效果的研究

岳文文,王 宇,高宝玉*,徐秀明,许 醒

山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100

收稿日期: 2006-04-15 **修回日期**: 2006-10-26 **录用日期**: 2006-11-02

摘要:为实现农作物秸秆资源化,解决水体富营养化问题,将麦草秸秆化学改性成一种可以有效吸附水体中磷酸根的阳离子型吸附剂. 考察了吸附剂投加量、磷酸根溶液初始 pH、温度等因素对吸附效果的影响,分析了改性麦草秸秆对磷酸根的吸附动力学过程和吸附机理. 结果表明,在吸附剂投加量为 4 g·L^{-1}和磷酸根溶液初始 pH为 4.0 ～ 7.5条件下,改性麦草秸秆对磷酸根的吸附效果最好,去除率均高于 90%;改性麦草秸秆对磷酸根的吸附符合 Freundlich等温模式,饱和吸附容量为 2.38 mmol·g^{-1};吸附过程符合一级反应动力学方程,为快速反应过程;反应活化能为 12.6 kJ·mol^{-1},反应速率对温度的变化不敏感.

关键词:麦草秸秆;富营养化;吸附;动力学;热力学

文章编号: 0253-2468(2006)12-1983-04 **中图分类号**: X712 **文献标识码**: A

Adsorption of phosphate from aqueous solution by modified wheat residue

YUE Wenwen, WANG Yu, GAO Baoyu*, XU Xiuming, XU Xing

School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100

Received 15 April 2006; **received** in revised form 26 October 2006; **accepted** 2 November 2006

Abstract: To make wheat residue recyclable and remove phosphate from water and wastewater, wheat residue was modified into an anion exchanger. Its adsorption ability for phosphate was systematically examined through batch experiments. The results indicated that the modified wheat residue adsorbed phosphate effectively. It could reach the best phosphate removal results at 4 g·L^{-1} of adsorbent dosage and pH range of 4.0 ～ 7.5. The adsorption data fitted the Freundlich adsorption isotherm and the maximum adsorption capacity was 2.38 mmol·g^{-1}. The adsorption process fitted the first order reaction equation and the active energy was 12.6kJ·mol^{-1}.

Keywords: wheat residue; eutrophication; adsorption; kinetics; thermodynamics

1 引言 (Introduction)

我国每年会产生大量的农作物秸秆,有较大的利用前景. 随着农业科技水平的发展及农民耕种方式的改变,秸秆产量逐年增多. 但是,目前秸秆利用技术滞后,越来越多的农作物秸秆被遗弃或焚烧. 过剩秸秆正在成为农业生态环境中的非点源污染源,秸秆焚烧导致航班的延误和高速公路的封闭等现象也引起人们对农作物秸秆资源利用的广泛关注(阎红秋等, 2001; 杨孝海, 2003; 钟华平等, 2003).

富营养化问题是当今世界面临的严峻的水污染问题之一. 我国经济在持续高速发展的同时,给环境带来极大的负面效应,江、河、湖库水环境质量日趋恶化. 水体富营养化主要是因为水体中含有的氮、磷等可供藻类利用的营养物质过多,其中磷是富营养化水体的限制因子,磷的去除对于富营养化水体的修复具有重要的意义(常会庆等, 2005; 丁文明等, 2002; 高爱环等, 2005; Zhao *et al*, 1997). 作者通过对麦草秸秆进行化学改性,合成出了一种新型阳离子型吸附剂(W-AE),并研究了 W-AE吸附去除磷酸根的效果. 该研究对于以农业秸秆为原料的阳离子型吸附剂的研制开发和应用具有理论意义和现实意义,对解决水体富营养化问题以及由于农业废弃物处置不当而造成的环境污染和安全问题亦具有积极作用.

基金项目: 山东省环境保护重点科技项目(No. [2006]005)

Supported by the Key Science and Technology Research Project of Environmental Protection in Shandong Province (No. [2006]005)

作者简介: 岳文文(1983—),女,硕士, E-mail: yueww@mail.sdu.edu.cn; *通讯作者(责任作者)

Biography: YUE Wenwen (1983—), female, E-mail: yueww@sdu.edu.cn; * **Corresponding author**

2 实验部分 (Experiments)

2.1 主要仪器

仪器包括 HH. S精密恒温水浴锅 (江苏省金坛市医疗仪器厂)、JJ-1增力电动搅拌器 (江苏省金坛市医疗仪器厂)、HY-4调速多用振荡器 (江苏省金坛市医疗仪器厂)、PHS-25C微机型酸度计 (广州市雄发仪器有限公司)、WFZ756紫外可见分光光度计 (上海光谱有限公司)、JS94H型微电泳仪 (上海中晨数字技术设备有限公司).

2.2 改性麦草秸秆的制备

麦草秸秆清洗干燥并粉碎至 500目,称取上述秸秆 2.00g于三口圆底烧瓶中,加入 25mL N,N—二甲基甲酰胺、20mL环氧氯丙烷和 30mL 33%的二甲胺水溶液在 100℃下反应 5h,经清洗、抽滤和干燥后,即得到阳离子型吸附剂 W-AE (Orlando *et al*, 2002).

2.3 吸附试验方法

准确称取 0.2195 g KH_2PO_4 (A. R.),用去离子水配制成 200 mg·L^{-1} (以磷计)的贮备液,使用时按比例稀释成相应含磷量的标准溶液. 取 25 mg·L^{-1} (以磷计)的上述标准溶液 25 mL于具塞锥形瓶中,加入 0.1 g改性麦草秸秆,在振荡强度为 120 r·min^{-1} 和室温 (20 ±2) ℃条件下,振荡 30 min,然后过滤并取滤液. 依据钼酸铵分光光度法 (GB 11893-89)测量磷的浓度,根据式 (1)计算出不同条件下改性麦草秸秆对磷酸根的表观吸附量 q

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, q为吸附量 (mg·g^{-1}); C_0为吸附前溶液中磷的浓度 (mg·L^{-1}); C_e为吸附平衡液中磷的浓度 (mg·L^{-1}); V为溶液体积 (L); m为吸附剂质量 (g).

3 结果 (Results)

3.1 麦草改性前后带电情况的变化

分别将改性前后的麦草分散于水中,采用微电泳仪测定其表面带电情况. 经测定,原麦草秸秆表面带负电荷, Zeta电位为 - 35 mV;改性麦草秸秆表面带正电荷, Zeta电位为 40 mV.

3.2 吸附剂投加量对磷酸根吸附效果的影响

改性麦草秸秆对磷酸根的去除率随其投加量的变化曲线见图 1. 由图 1可知,磷酸根的去除率随着改性麦草秸秆投加量的增大而增加. 在 0 ～ 4 g·L^{-1}的投加量范围内磷酸根的去除率急剧增加,由 0上升至 90%. 当改性麦草秸秆的投加量大于 4 g·L^{-1}后,磷酸根的去除率随改性麦草秸秆投加量的增大而缓慢增加,当改性麦草秸秆的投加量为 32 g·L^{-1}时,磷酸根的去除率为 96%左右.

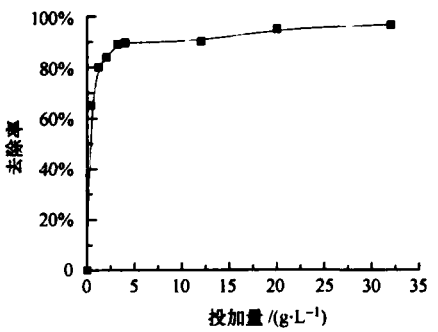


图 1 吸附剂投加量对磷酸根吸附效果的影响

Fig 1 Influence of adsorbent dose on sorption of $H_2PO_4^-$ by W-AE (20℃, agitate speed: 120 r·min^{-1}, contact time: 30 min)

3.3 溶液初始 pH对磷酸根吸附效果的影响

改性麦草秸秆对磷酸根的去除率随初始 pH的变化曲线见图 2. 由图 2可知,改性麦草秸秆对磷酸根的吸附效果与 pH密切相关, pH由 2.0上升到 4.0时,去除率由 82%急剧增大到 95%; pH在 4.0 ～ 7.5范围内,去除率由 95%缓慢增大到 98%.

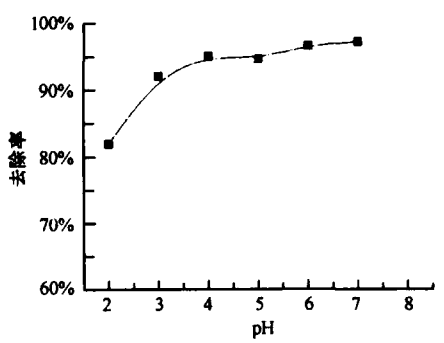


图 2 初始 pH对磷酸根吸附效果的影响

Fig 2 Influence of initial pH on sorption of $H_2PO_4^-$ by W-AE (20℃, agitate speed: 120 r·min^{-1}, contact time: 30 min, sorbent dose: 4 g·L^{-1})

3.4 温度对磷酸根吸附效果的影响

为考察温度对磷酸根吸附效果的影响,分别在 20℃、30℃和 40℃下测定改性麦草秸秆对磷酸根的吸附等温线,实验结果见图 3. 对图 3中的数据进行 Langmuir和 Frundlich等温方程拟合,拟合结果见表 1.

表 1　Langmuir、Freundlich等温方程及参数

Table1　Parameters for Langmuir and Freundlich equations

温度/℃	Langmuir				Freundlich			
	方程	Q_m	b	R^2	方程	K	n	R^2
20	$C_e/q_e = 0.0135C_e + 1.689$	2.38	0.0080	0.9645	$\ln q_e = 0.5678\ln C_e + 0.794$	2.213	1.761	0.9972
30	$C_e/q_e = 0.0140C_e + 1.438$	2.30	0.0097	0.9864	$\ln q_e = 0.5313\ln C_e + 1.008$	2.741	1.882	0.9876
40	$C_e/q_e = 0.0132C_e + 1.744$	2.37	0.0078	0.9477	$\ln q_e = 0.5854\ln C_e + 0.670$	1.954	1.709	0.9968

注: q_e为吸附平衡时吸附剂对磷酸根的吸附量 (mg·g^{-1}); Q_m为吸附剂对磷酸根的最大吸附量 (mmol·g^{-1}); b为 Langmuir常数; K为吸附平衡常数; n为浓度指数.

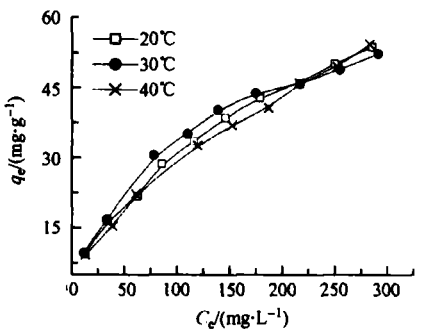


图 3　不同温度下的吸附等温线

Fig 3　Influence of temperature on soption isotherm of $H_2PO_4^-$ by W-AE (agitate speed: 120 r·min^{-1}, contact time: 30 min, sorbent dose: 4 g·L^{-1})

3.5　吸附动力学

在不同温度 (20℃、30℃和 40℃)条件下,研究改性麦草秸秆对磷酸根的吸附动力学曲线,实验结果见图 4.

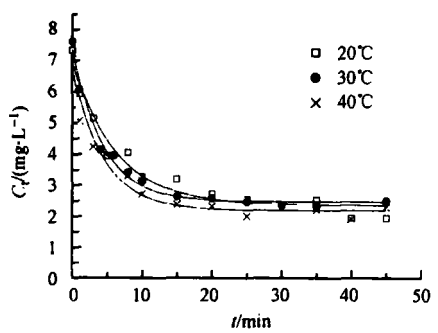


图 4　不同温度下的吸附动力学曲线

Fig 4　Influence of temperature on kinetics curve of $H_2PO_4^-$ by W-AE (agitate speed: 120 r·min^{-1}, contact time: 30 min, sorbent dose: 0.8 g·L^{-1})

基于对图 4数据的分析,采用一级反应速率方程 (公式 (2))对改性麦草秸秆吸附磷酸根的过程进行动力学研究,并确定反应速率常数.

一级反应速率方程为:

$$r = -\frac{dC_t}{dt} = kt \qquad (2)$$

将等式两端积分,并利用吸附边界条件: $t = 0, C_t = C_0$; $t = \infty, C_t = C_e$,得到:

$$C_t = (C_0 - C_e)e^{-kt} + C_e \qquad (3)$$

式中, r为一级反应速率 (mol·L^{-1}·min^{-1}); C_0、C_t、C_e分别为初始时刻、t时刻、平衡时溶液中磷酸根的浓度 (mg·L^{-1}); k为一级反应速率常数 (min^{-1}).

利用式 (3)对图 4中试验数据进行非线性拟合,结果见表 2.根据 Arrhenius方程 ($k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$),以 $\ln k$对 $1/T$作图,得到直线 $\ln k = -1522\frac{1}{T} + 3.449$, 该直线的可决系数 $R^2 = 0.8306$,由斜率可得到反应活化能 $E_a = 12.6$ kJ·mol^{-1}.

表 2　不同温度条件下一级反应速率方程非线性拟和结果

Table 2　Parameters for nonlinear fit of first order equations

温度	方程	k	R^2
20℃	$C_t = 3.961e^{-0.1673t} + 3.059$	0.1673	0.9544
30℃	$C_t = 4.895e^{-0.2269t} + 2.472$	0.2258	0.9870
40℃	$C_t = 4.447e^{-0.2325t} + 2.234$	0.2325	0.9569

4　讨论 (Discussion)

上述研究结果表明,改性麦草秸秆可以有效吸附磷酸根.吸附效果受溶液初始 pH影响较大,去除率随 pH的增大而不断增大.这是因为,随着溶液初始 pH的增大,磷酸根在水溶液中的形态逐渐由 H_3PO_4 转变成 $H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}、PO_4^{2-} (呼世斌等, 2001).根据唐南理论 (何炳林等, 1995),阴离子价数越高,其与带正电荷的改性麦草秸秆之间的静电吸引力越大,亲和力越大,选择性越好,因而去除率越大.

不同温度下改性麦草秸秆对磷酸根的吸附均符合 Langmuir和 Freundlich等温方程,对 Freundlich方程的符合程度更好.改性麦草秸秆对磷酸根的吸附容量较大,高于 2.30 mmol·g^{-1},且浓度指数 n >

1,为优惠吸附,即在较小浓度下也能有较大的吸附量,可以应用于痕量磷酸根的去除. 温度对磷酸根吸附量的影响不大,从 20℃变化至 40℃各参数变化不显著. 该特点使得改性麦草秸秆在富营养化水体处理中受季节和水温的影响较小,有利于实际应用.

不同温度下改性麦草秸秆对磷酸根的吸附均符合一级反应速率方程,反应速率常数均小于 $10\ s^{-1}$,属于快速反应 (陈敏恒, 1982). 随着温度的升高,反应速率常数缓慢增加,达到吸附平衡所需时间略有缩短. 反应活化能为 12.6 $kJ\cdot mol^{-1}$,在物理吸附反应活化能范围内 (舒月红等, 2005),反应速率常数对温度的变化不敏感.

从温度对饱和吸附量影响较小和反应活化能较低 2个方面可推测改性麦草秸秆对磷酸根的吸附为物理吸附. 改性麦草秸秆对磷酸根的吸附方式主要为离子交换和表面吸附. 原麦草秸秆表面带负电荷,对其进行化学改性后,改性麦草秸秆骨架上带有正电荷,骨架外有游离的阴离子. 带负电荷的磷酸根离子通过与改性麦草秸秆中游离的阴离子交换而进入吸附剂中 (Zhao *et al*, 1997),这种离子交换作用是改性麦草秸秆对磷酸根有良好吸附效果的主要原因. 另一方面,改性麦草秸秆在水溶液中,即在溶胀状态下,出现暂时存在的微孔 (He *et al*, 1995),使得吸附剂的比表面积增加,促进了改性麦草秸秆对磷酸根的吸附.

5 结论 (Conclusions)

1)改性麦草秸秆的投加量为 4 $g\cdot L^{-1}$时,对磷酸根的去除率达到 90%. 继续增加投加量,去除率的增加非常缓慢.

2) pH为 4.0 ～ 7.5范围时,改性麦草秸秆对磷酸根的吸附效果较好,去除率均大于 95%.

3)改性麦草秸秆对磷酸根的吸附为优惠吸附,吸附饱和容量高于 2.30 $mmol\cdot g^{-1}$. 温度对吸附效果的影响不大.

4)改性麦草秸秆对磷酸根的吸附为快速吸附,30 min即可达到吸附平衡. 吸附过程为一级反应过程,反应活化能为 12.6 $kJ\cdot mol^{-1}$,反应速率在 20 ～ 40℃范围内变化不大.

责任作者简介:高宝玉 (1961—),男,工学博士,教授,山东大学环境科学与工程学院院长,博士研究生导师,山东大学青年学科带头人. 十多年来,一直从事水处理药剂及工业废水处理方面的教学、科研和开发工作. 承担或参加了国家"863"子课题、国家"九五"科技攻关专题、国家自然科学基金、教育部优秀青年教师资助计划项目、教育部重点科技项目,在中外文学术期刊上发表学术论文 160余篇.

References:

Chang H Q, Yang X E, Pu P M. 2005. A Review of Microbial Phosphorus Removal from Aqueous [J]. Journal of Agro-Environment Science, 24 (Supplement): 375—378 (in Chinese)

Chen M H, Weng Y Y. 1982. Basic Principal of Chemical Reaction Engineer [M]. Beijing: Chemistry Press, 129—138 (in Chinese)

Ding W M, Hua X. 2002. Progress of Studies on Phosphorus Removal from Wastewater by Adsorbents [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 3 (10): 23—27 (in Chinese)

Gao A H, Li H Y. 2005. Reason, Damage and Prevention of Water Eutrophication [J]. Journal of Zhaoqing University, 26 (5): 41—44 (in Chinese)

He B L, Huang W Q. 1995. Ion Exchanger and Adsorbent [M]. Shanghai: Shanghai Technical Education Press, 141—145 (in Chinese)

Hu S B, Huang Q L. 2001. Inorganic and Analysis Chemistry [M]. Beijing: High Education Press, 217—224 (in Chinese)

Shu Y H, Jia X S. 2005. The Mechanisms for CTMAB-bentonites to Adsorb CBs from Water in the Adsorption Kinetics and Thermodynamics View [J]. Acta Science Circumstance, 25 (11): 1530—1536 (in Chinese)

Orlando U S, Baes A U. 2002. Preparation of Agricultural Residue Anion Exchangers and its Nitrate Maximum Adsorption Capacity [J]. Chemosphere, 48: 1041—1046

Yan H Q, Li X. 2001. Damage of Burning Straws and Countermeasures [J]. Yunnan Environmental Science, 20 (2): 23—24 (in Chinese)

Yang X H. 2003. Problem and Policy of Agriculture Residues' Combustion and Comprehensive Utilization [J]. Gansu Agriculture, 25 (8): 23 (in Chinese)

Zhao D Y, Arup S. 1997. Ultimate Removal of Phosphate from Wastewater Using a New Class of Polymetric Ion Exchangers [J]. Water Research, 32 (5): 1613—1625

Zhong H P, Yue Y Z, Fan J W. 2003. Characteristics of Crop Straw Resources in China and its Utilization [J]. Resource Science, 25 (4): 62—67 (in Chinese)

中文参考文献:

常会庆,杨肖娥,濮培民. 2005. 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, 24 (增刊): 375—378

陈敏恒,翁元垣. 1982. 化学反应工程基本原理 [M]. 北京:化学工业出版社, 129—138

丁文明,黄 霞. 2002. 废水吸附法除磷的研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 3 (10): 23—27

高爱环,李红缨. 2005. 水体富营养化的成因、危害及防治措施 [J]. 肇庆学院学报, 26 (5): 41—44

何炳林,黄文强. 1995. 离子交换与吸附树脂 [M]. 上海:上海科技教育出版社, 141—145

呼世斌,黄蔷蕾. 2001. 无机及分析化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 217—224

舒月红,贾晓珊. 2005. CTMAB膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学 [J]. 环境科学学报, 25 (11): 1530—1536

闫红秋,李 霞. 2001. 焚烧农作物秸秆的危害及防治对策 [J]. 云南环境科学, 20 (2): 23—24

杨孝海. 2003. 秸秆焚烧与综合利用的问题与决策 [J]. 甘肃农业, 25 (8): 23

钟华平,岳燕珍,樊江文. 2003. 中国作物秸秆资源及其利用 [J]. 资源科学, 25 (4): 62— 67