

柚子皮对水中六价铬的吸附性能研究

张志刚

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

摘要: 采用柚子皮制备生物吸附剂用于去除水中的 Cr(VI) , 考察了 pH 值、柚子皮投加量、柚子皮粒径、溶液离子强度、反应温度等因素对吸附效果的影响。结果表明, 当溶液中 Cr(VI) 离子初始浓度 15 mg/L、pH 1.5、反应温度 25℃、柚子皮投加量 1.0 g/100 mL、吸附时间 7 h 时, Cr(VI) 离子去除率可达 90% 以上。柚子皮对 Cr(VI) 离子的吸附过程可以用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型来描述, 吸附等温线线性相关性均较显著, 吸附过程符合准二级动力学方程。柚子皮对水中 Cr(VI) 离子吸附性能较好, 且运行成本低, 可推广应用于水中重金属离子的治理。

关键词: 柚子皮; 六价铬; 吸附; 水

中图分类号: X703.5

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2014)06-0557-05

Study on adsorption of Cr(VI) in water by shaddock peel

Zhang Zhigang

(College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: A biological adsorbent was prepared with shaddock peel to remove Cr(VI) in water. The effects of pH, the dosage and particle size of the shaddock peel, the ionic concentration of the solution and reaction temperature on the adsorption of Cr(VI) by shaddock peel were investigated. The results indicate that under the adsorption conditions of an initial concentration of Cr(VI) 15 mg/L, pH 1.5, reaction temperature 25℃, a dosage of shaddock peel 1.0 g/100 mL and a reaction duration of 7 hours, the removal rate of Cr(VI) can reach over 90%. The adsorption process can be described well by Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models with the linear correlations being significant. The adsorption reaction was found to follow pseudo second order kinetics equation. The shaddock peel can effectively remove Cr(VI) in water with low cost, which can be applied to remove heavy metal ions in water.

Keywords: shaddock peel; Cr(VI) ; adsorption; water

水中铬的污染源主要来自含铬矿石加工、皮革鞣制、纺织印染和电镀等行业的工业废水排放。铬在水中通常以 Cr(VI) 或 Cr(III) 的形式存在, 其中 Cr(VI) 毒性很强, 是 Cr(III) 毒性的 100 倍^[1], 且易被人体吸收并在体内蓄积, 引起内脏、呼吸系统的损伤, 并可导致肝癌, 因此, 在我国的污水综合排放标准中将 Cr(VI) 作为第一类污染

物, 其最高允许排放浓度为 0.5 mg/L^[2]。目前, 对于含铬废水的处理方法主要有化学还原沉淀法、离子交换法、电化学还原法、蒸发回收法和吸附法等。其中吸附法由于具有操作简单方便, 选择性好, 可循环使用以及对低浓度废水(重金属质量浓度 1~100 mg/L)处理效果好等优点, 已经成为重金属离子去除的主要方法之一。近年来,

利用廉价的农业废弃物作为吸附剂处理低浓度重金属废水引起了人们的重视。国内外报道用于吸附剂的农业废弃物有秸秆、稻草、麦秆、椰壳纤维、柑橘渣、谷壳、花生壳等^[3]。这些原料具有天然的交换能力和吸收特性,而且来源广泛,成本低廉,不需要再生,大大降低重金属废水的处理费用。据统计,利用天然植物材料作为吸附剂处理重金属废水的费用一般不到活性炭处理成本的 10%,适用于天然植物材料较丰富的地区。

柚子皮约占整个柚子重量的 44% ~ 54%,主要成分是纤维素、半纤维素、木质素、果胶和水^[4]。纤维素分子内含有许多亲水性的羟基基团,是一种纤维状、多毛细管的高分子聚合物,多孔,比表面积大,具有良好的亲和吸附性,因此柚子皮可作为一种新型的吸附材料加以开发和利用。目前对柚子皮利用局限于提取其中的精油、色素和果胶^[5],综合利用率较低,每年都有大量的柚子皮被扔掉,造成资源的极大浪费,且污染环境。福建省平和县是柚子主产区之一,截止 2012 年种植面积达 70 万亩,约占全国柚类面积的四分之一,年产柚子 100 余万 t。如果能将柚子皮这种生物基废弃物开发为一种吸附剂,用于含铬废水的治理,那将是以废治废,变废为宝,是资源的综合利用,对环境和资源的可持续发展将具有双重意义。本文以柚子皮作为吸附剂对水中 Cr(VI) 离子进行吸附去除,考察吸附效果受 pH 值、吸附剂用量、粒径、离子强度、反应温度等因素影响程度,为柚子皮吸附处理含铬废水提供理论基础与技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂: $K_2Cr_2O_7$ 、 H_2SO_4 、磷酸、NaOH、NaCl、丙酮、二苯碳酰二肼等试剂均为分析纯。

主要仪器: 紫外可见分光光度计(T6 新世纪),水浴恒温振荡器(SHZ-82),比表面及孔径分析仪(JW-BK-1112),电子分析天平(BS224S),pH 计(PHS-3C)等。

1.2 吸附剂的制备

实验用柚子皮取自本地水果商店,洗净,去除表皮后切成小块,用蒸馏水浸泡 24 h,然后在 65 °C 下烘干至恒重,破碎后过筛,得到粒径大小分别为 0.2 ~ 0.6 mm、0.6 ~ 1 mm、1 ~ 2 mm、2 ~

4 mm 的柚子皮颗粒,置于干燥器中备用。

1.3 实验方法

以 $K_2Cr_2O_7$ 溶液模拟含 Cr(VI) 废水,以柚子皮颗粒为吸附剂,用 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节 pH 值,恒温振荡条件为 130 r/min,一定时间后过滤,测定 Cr(VI) 质量浓度。采用二苯碳酰二肼分光光度法测定溶液中 Cr(VI) 质量浓度。吸附率 η 和吸附量 q 计算方法如下式:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为溶液中初始 Cr(VI) 质量浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻溶液中剩余 Cr(VI) 质量浓度, mg/L; V 为吸附所移取的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液体积, L; m 为柚子皮吸附剂的投加量, g。

2 吸附条件优化研究

2.1 pH 值的影响

设定温度为 25 °C, 移取 100 mL Cr(VI) 离子浓度为 15 mg/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液于锥形瓶中, 分别调节溶液 pH 值为 1 ~ 8, 再分别投加 1.0 g 柚子皮, 振荡时间 9 h, 模拟含 Cr(VI) 废水初始 pH 值对吸附效果的影响见图 1 所示。

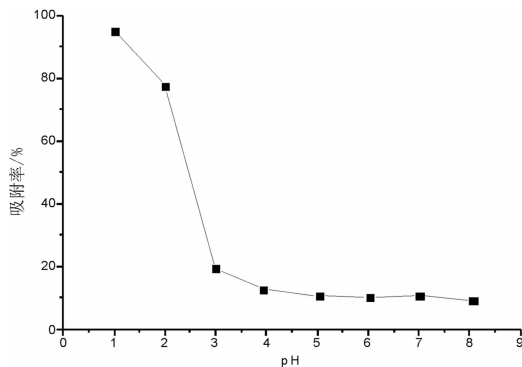


图 1 初始 pH 值对吸附效果的影响

Fig.1 Effect of initial pH of $K_2Cr_2O_7$ solution on Cr(VI) adsorption

由图 1 可以看出,初始 pH 值对柚子皮吸附剂去除模拟废水中 Cr(VI) 的效果影响较显著,初始 pH 值越低,去除率越高,当 pH = 1.0 时,去除率可达到 94.9%;当 pH = 2.0 时,去除率则低于 80%;当 pH ≥ 3.0 时,去除率下降较明显,且均低于 20%。

这由于溶液酸度对吸附剂表面的电荷特性、化学特性以及 Cr(VI) 离子的存在形态产生影响。 Cr(VI) 在水中主要以 H_2CrO_4 、 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在^[6]，在不同的酸度条件下，各种形态具有一定的比例。在强酸性条件下，柚子皮表面含有的羧基和羟基等功能基团易形成带正电的吸附中心^[7]，通过静电吸引力作用， CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 负离子易被正电吸附中心所吸附， H^+ 含量越高，静电吸附的作用越强。随着 pH 值的增大，柚子皮表面形成的正电吸附中心数量减少，使得对 Cr(VI) 离子的吸附量也相应减少。当 $\text{pH} = 1.5$ 时，去除率可达到 90%，故后续实验均将初始溶液 pH 调至 1.5。

2.2 柚子皮投加量的影响

称取 0.5 ~ 2.0 g 的柚子皮，在温度 25 ℃， $\text{pH} = 1.5$ ， Cr(VI) 离子浓度为 15 mg/L 条件下，振荡反应 7 h，研究投加量对吸附效果的影响，见图 2。

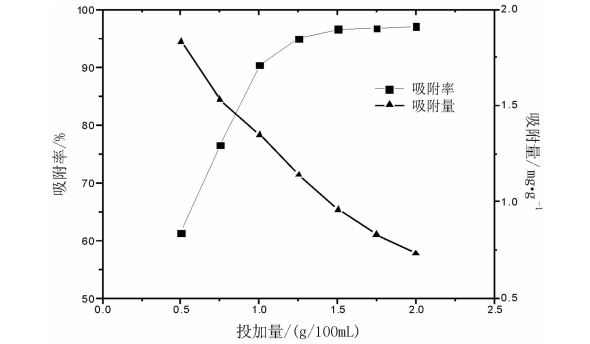


图2 柚子皮投加量对吸附效果的影响
Fig.2 Effect of dosage of shaddock peel on Cr(VI) adsorption

由图 2 可看出，水中 Cr(VI) 的吸附率随柚子皮投加量的增加而上升，而单位吸附量呈下降趋势。当投加量从 0.5 g/100 mL 增加到 1.5 g/100 mL 时， Cr(VI) 的吸附率从 61.3% 提高到 96.6%，上升较明显，当投加量超过 1.5 g/100 mL 时，吸附率增加幅度较小。这是由于增大投加量使得柚子皮吸附 Cr(VI) 的位点增多，可获得较高的吸附率，当吸附剂能提供的吸附位点数量大于 Cr(VI) 离子数量时，反应接近平衡，吸附率不再随吸附剂投加量的增加而升高^[8]，相反，单位吸附量则显著降低，会造成吸附剂的浪费，综合考虑吸附剂的吸附效率和利用率，因此后续实验选择投加量为 1.0 g/100 mL。

2.3 柚子皮粒径的影响

利用比表面及孔径分析仪测定 4 种粒径范围柚子皮的比表面积，分别称取 1.0 g 不同粒径柚子皮，在温度 25 ℃， $\text{pH} = 1.5$ ， Cr(VI) 离子浓度为 15 mg/L 条件下，振荡反应 7 h，研究不同粒径对吸附效果的影响，结果见表 1。

表1 粒径对吸附效果的影响
Tab.1 Effect of particle size on adsorption

| 粒径/mm | 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 吸附率/% | 吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|-----------|---|-------|---|
| 0.2 ~ 0.6 | 2.49 | 93.1 | 1.40 |
| 0.6 ~ 1 | 2.21 | 92.0 | 1.38 |
| 1 ~ 2 | 2.04 | 91.1 | 1.37 |
| 2 ~ 4 | 1.71 | 84.9 | 1.27 |

由表 1 可知，随着粒径的增大，柚子皮吸附剂比表面积逐渐减小，吸附效果也相应降低。当粒径从 0.2 ~ 0.6 mm 增加到 1 ~ 2 mm，比表面积减小幅度不大，吸附率相差较小；当粒径增大到 2 ~ 4 mm 时，其比表面积降至 1.71 m^2/g ，吸附率仅为 84.9%。对于等质量的柚子皮吸附剂，其粒径越小，具有比表面积越大，吸附剂表面的吸附位点越多，能吸附的 Cr(VI) 离子数量也越多^[9]。

2.4 离子强度的影响

通过添加 NaCl 改变 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的离子强度，NaCl 浓度范围为 0 ~ 1.5 mol/L，在温度 25 ℃， Cr(VI) 离子浓度为 15 mg/L，pH 分别为 1.5 和 7 的条件下，振荡反应 7 h，研究不同离子强度对吸附效果的影响，如图 3 所示。

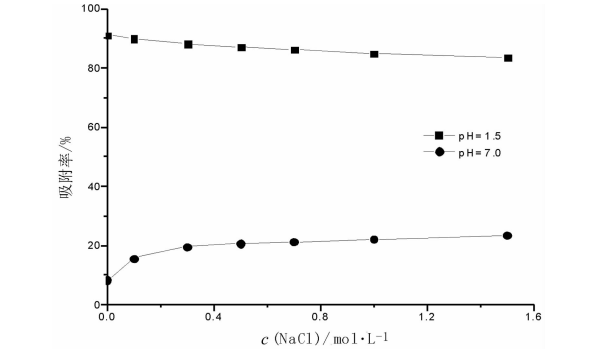


图3 离子强度对吸附效果的影响
Fig.3 Effect of ionic strength on Cr(VI) adsorption

由图 3 可看出，在 $\text{pH} = 1.5$ 条件下，柚子皮对 Cr(VI) 的吸附率随着 NaCl 浓度的升高而降低。这是由于低 pH 使柚子皮和 Cr(VI) 离子间的静电吸引力得到增强，此时离子强度增加，存在压

缩双电层效应,静电势下降,使得 Cr(VI) 离子吸附效果减弱。在 pH=7 条件下,柚子皮对 Cr(VI) 的吸附率则随着 NaCl 浓度的升高而上升。其原因是在中性条件下,柚子皮表面带负电荷,Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 、和 CrO_4^{2-} 的形式存在,吸附质与吸附剂之间存在静电排斥作用,NaCl 浓度的增加,一方面 Na^+ 离子可以中和柚子皮表面的负电荷,另一方面扩散双电层的厚度受到压缩,静电排斥作用得以削弱,对吸附有利^[10]。

2.5 反应温度的影响

调节水浴温度为 15、25、35、45 ℃,在 pH = 1.5,Cr(VI) 离子浓度为 15 mg/L 条件下,研究不同反应温度对吸附效果的影响,见图 4。

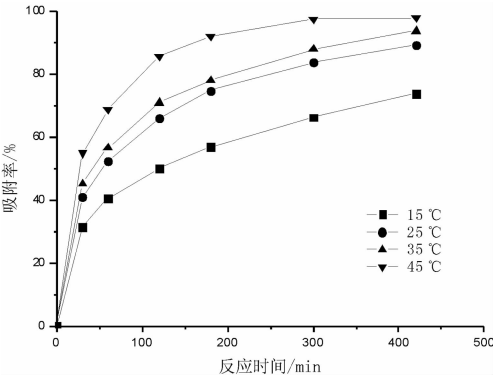


图 4 反应温度对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on Cr(VI) adsorption

由图 4 可看出,在相同温度下,柚子皮对 Cr(VI) 离子的吸附率随着反应时间的增加而提高,在初始 60 min 里吸附率上升较快,而后逐渐趋于平缓。在相同的反应时间下,反应温度从 15 ℃ 升高到 45 ℃,吸附率逐渐增大,温度越高吸附速率越快,反应时间为 420 min 时,45 ℃ 条件下吸附率可达 97.8%,已达到吸附平衡,而 15 ℃ 时吸附率只有 73.8%,且未达平衡。在本温度范围内,升温有利于柚子皮对 Cr(VI) 离子的吸附,说明整个吸附过程主要以化学吸附为主。化学吸附类似于发生化学反应,常需要活化能,反应温度升高,有利于吸附反应克服活化能的障碍,加快吸附质在吸附剂孔隙内的扩散,从而使得吸附率得以提高。

2.6 吸附等温线和吸附动力学

在温度 25 ℃,pH=1.5,柚子皮质量取 1.0 g,反应时间 7 h 的条件下,改变溶液中 Cr(VI) 离子初始浓度为 10 ~ 50 mg/L,测得柚子皮吸附

Cr(VI) 离子的吸附等温线,如图 5 所示。

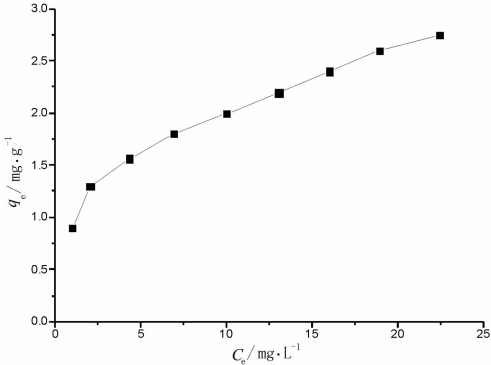


图 5 吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm

由图 5 可以看出该吸附等温线属于 L 型等温线,可用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对吸附数据进行拟合,两者线性表达式如下,分别以 $C_e/q_e - C_e$ 和 $\lg q_e - \lg C_e$ 作图,拟合结果见表 2。

Langmuir 方程 $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m}$ (3)

Freundlich 方程 $\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K$ (4)

式中, C_e 为吸附平衡是 Cr(VI) 离子的浓度,mg/L; q_e 为平衡时的吸附量,mg/g; q_m 为吸附剂的最大吸附量,mg/g; b 为吸附速率常数,L/mg; K 为吸附剂吸附能力的量度; n 为吸附强度的量度。

表 2 吸附等温线参数

| Langmuir 方程 | | | | Freundlich 方程 | | |
|--|---------|---------|--|---------------|---------|---------|
| $q_m/$ | $b/$ | R^2 | | K | $1/n$ | R^2 |
| (mg · g ⁻¹)(L · mg ⁻¹) | | | | | | |
| 3.04 | 0.264 1 | 0.977 9 | | 0.944 5 | 0.337 8 | 0.991 0 |

由表 2 可知,采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合出来的吸附等温线线性相关性较显著,相关系数 R^2 均大于 0.97,两种模型都能较好地描述柚子皮对 Cr(VI) 离子的吸附过程。相比之下,Freundlich 吸附等温模型符合度更好。

Freundlich 方程是基于固体表面不均匀,交换吸附平衡常数与表面覆盖度有关的前提推导出的经验公式,其吸附特征参数 $1/n$ 在 0 ~ 0.5 之间时容易吸附,本实验得出 $1/n$ 为 0.337 8,说明柚子皮能够有效地吸附溶液中的 Cr(VI) 离子。Langmuir 方程拟合结果表明柚子皮对 Cr(VI) 离子吸附过程为单分子层吸附,其最大吸附量为

3.04 mg/g。

为了研究柚子皮对 Cr(VI) 离子的吸附过程，采用 Lagergren 方程拟一级和二级动力学方程来描述吸附动力学特征。

准一级动力学方程：

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_E - \frac{k_1}{2.303}t \tag{5}$$

准二级动力学方程：
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

式中， q_e 、 q_t 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量，mg/g； k_1 为准一级动力学吸附速率常数，1/min； k_2 为准二级动力学吸附速率常数，g/(mg · min)；

利用图 4 中实验数据，分别以 $\lg(q_e - q_t) - t$ 和 $t/q_t - t$ 作图，方程拟合结果见表 3。

表 3 Cr(VI) 吸附动力学参数
Tab.3 Kinetic parameters of Cr(VI) adsorption

| 温度/ ℃ | 实验 $q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 准一级动力学方程 | | | 准二级动力学方程 | | |
|----------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|---------|---|-------------------------------------|---------|
| | | $k_1 \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$ | $q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | R^2 | $k_2 \times 10^{-2}/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ | $q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | R^2 |
| 25 | 1.35 | 7.37 | 0.90 | 0.999 4 | 1.46 | 1.43 | 0.997 2 |
| 35 | 1.40 | 7.83 | 0.90 | 0.998 0 | 1.57 | 1.48 | 0.997 1 |
| 45 | 1.47 | 13.36 | 0.95 | 0.999 0 | 2.01 | 1.61 | 0.999 1 |

由表 3 可知，3 个温度条件下采用准一级和准二级吸附动力学模型对吸附速率实验数据进行拟合，线性相关性显著，相关系数 R^2 均大于 0.99，但准一级动力学方程求得的 q_e 与实验得出数值相差较大，而准二级动力学方程求得的 q_e 与实验数值较为接近，故柚子皮对 Cr(VI) 离子的吸附过程更符合准二级动力学方程，且温度升高， k_2 增大，表明吸附越快达到平衡。

3 结论

柚子皮吸附剂能有效去除水中的 Cr(VI) 离子，其吸附去除过程受 pH、吸附剂用量、吸附剂粒径、溶液离子强度、反应温度等因素影响。当溶液

中 Cr(VI) 离子初始浓度 15 mg/L、pH 1.5、反应温度 25 ℃、柚子皮投加量 1.0 g/100 mL、吸附时间 7 h 时，Cr(VI) 离子去除率可达 90% 以上。

柚子皮对 Cr(VI) 离子的吸附过程可以用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型来描述，吸附等温线性相关性均较显著。Freundlich 方程吸附特征参数 $1/n$ 为 0.337 8，说明柚子皮对水中 Cr(VI) 离子吸附性能较好。Langmuir 方程拟合结果表明吸附过程为单分子层吸附，其最大吸附量为 3.04 mg/g。吸附过程符合准二级动力学方程。

柚子皮经简单的制备作为生物吸附剂，可用于去除水中重金属离子，其来源广泛，去除效果好，运行成本低，有较好的推广应用前景。

参考文献：

[1] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:344-349.
[2] 国家环境保护局. GB8978-1996 中华人民共和国国家标准污水综合排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,1996.
[3] 陈冠兰,陈银广. 低成本生物材料吸附六价铬研究进展[J]. 水处理技术,2008,34(12):7-10.
[4] 周殷,胡长伟,李鹤,等. 柚子皮吸附剂的物化特性研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(11):87-91.
[5] 徐泽敏,殷涌光. 柚皮的综合利用[J]. 食品研究与开发,2007,28(1):176-178.
[6] 施波. 废水中六价铬的存在形态分析[J]. 电镀与环保,1986,6(4):30-32.
[7] 周殷,胡长伟,李建龙. 柚子皮吸附水溶液中亚甲基蓝的机理研究[J]. 环境科学研究,2008,21(5):49-54.
[8] 梁俊倩,吴锦华,李平,等. 柚子皮吸附活性艳蓝 KN-R 和活性艳橙 X-GN 性能研究[J]. 水处理技术,2011,37(4):88-90.
[9] 杜磊. 胡萝卜渣对 Cr⁶⁺ 的吸附作用及吸附机理的研究[J]. 河南工业大学学报:自然科学版,2011,32(5):61-65.
[10] 吴志坚,刘海宁,张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学,2010,29(6):997-1003.

(责任编辑：肖锡湘)