

朱振华, 李小敏, 张 艺, 等. 改性橘皮对水中碱性品红的吸附[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(5): 334–336.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.109

改性橘皮对水中碱性品红的吸附

朱振华, 李小敏, 张 艺, 崔 东, 蒋腊梅

(伊犁师范学院化学与生物科学学院/伊犁师范学院资源与生态研究所, 新疆伊宁 835000)

摘要:本研究以橘皮为基质, 采用 NaOH 对其进行改性, 选取 NaOH 的浓度、改性温度、改性时间、橘皮粒径、料液比 5 个因素进行预试验, 并在预试验的基础上进行均匀试验。结果表明: 改性后吸附率为 87.32%, 比改性前去除率增加了 54.66%。最佳改性工艺为: NaOH 质量分数 20%, 改性温度 70 ℃, 改性时间 35 min, 颗粒粒径为过 300 目筛, 料液比 0.05 g/mL。

关键词:橘皮; 改性; 吸附剂; 碱性品红; NaOH

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)05-0334-02

在我国, 企业每年排放的工业污水约为 199 亿 t, 其中染料废水约为 70 亿 t^[1], 因此染料废水是工业废水的主要来源。随着印染行业技术的发展, 染料废水呈现出可生化性逐渐变差的趋势, 且染料废水还具有色度深、COD 值高、毒性强、浓度高的特点, 使其逐渐成为我国废水处理的主要难点。目前, 处理染料废水的常用方法主要有生物降解^[2-3]、氧化^[4]、膜技术^[5]和吸附^[6]。国内外主要采用生物法与混凝法处理染料废水, 但目前染料废水具有难生化降解性, 仅靠生物处理法难以使染料废水达标排放, 而吸附法则有较好的处理效果, 因此, 低污染、低成本、高选择性的吸附剂成为了治理染料废水的有效手段。目前工业上常用的吸附剂为活性炭。活性炭造价高, 普遍用于工业废水的深度处理^[7]。橘皮的主要成分为纤维素、半纤维素以及木质素, 含有一定的官能团^[8], 因此具有吸附潜力。本试验以廉价的橘皮为基质, 采用 NaOH 对其进行改性, 研究了 NaOH 的浓度、改性温度、改性时间、橘皮颗粒粒径、料液比 5 个因素对改性效果的影响, 通过均匀试验设计研究了最佳改性工艺条件。

1 材料与方法

1.1 试验材料

原料: 橘皮。主要试剂: NaOH、碱性品红均为分析纯。主要仪器: GZX-9146MBE 型数显鼓风干燥箱; JA5103N 型电子天平; 723PC 型可见分光光度计; HH-S4 型数显恒温水浴锅; QYC-200 型恒温培养摇床; TG16-WS 型台式高速离心机。

1.2 试验方法

- 1.2.1 橘皮的预处理 将洗净的橘皮干燥后粉碎, 过筛后备用。
- 1.2.2 橘皮改性 称取一定量橘皮粉末于烧杯中, 加入 NaOH 并在水浴下加热搅拌, 待反应一定时间后将橘皮用蒸馏水洗为中性, 于干燥箱中烘干, 得到改性粉橘皮吸附剂。

在对橘皮进行改性的过程中, 根据改性条件选取对改性效果影响较大的 5 个因素进行单因素试验, 分别是 NaOH 浓度(A)、改性温度(B, 即亚麻在水浴中加热的温度)、改性时间(C, 即亚麻在水浴中加热的时间)、橘皮颗粒粒径(D)、料液比(E, 即单位质量亚麻加入的 NaOH 体积)。

1.2.3 吸附性能测试 向碱性品红溶液加入改性粉橘皮吸附剂, 振荡一定时间, 静置后离心过滤, 利用分光光度计(波长为 543 nm)测定吸附后的溶液吸光度, 计算去除率。

1.2.4 最优改性工艺的确定 在以上预试验基础上, 每个因素选取 5 个水平进行均匀试验, 试验安排见表 1。

表 1 均匀设计试验安排

试验号	试验因素				
	NaOH 浓度 (A, %)	改性温度 (D, ℃)	改性时间 (E, min)	橘皮粒径 (B, 目)	料液比 (C, g/mL)
1	10	60	35	120	0.129 5
2	20	62	15	180	0.200 0
3	5	67	25	300	0.164 8
4	25	65	30	300	0.059 0
5	15	70	20	60	0.094 3

2 结果与分析

2.1 单因素试验

- 2.1.1 NaOH 质量分数对改性橘皮吸附效果的影响 固定改性温度为 99 ℃, 改性时间为 30 min, 橘皮过 100 目筛, 吸附温度为 35 ℃, 吸附时间为 30 min, 吸附转速为 150 r/min, 吸附剂投加量为 0.01 g, 料液比为 0.1 g/mL, 研究 NaOH 的质量分数(0.5%、10%、20%、30%、40%)对改性橘皮吸附效果的影响。由图 1 可知, 用 NaOH 改性后的橘皮对品红的吸附效果明显好于未改性的橘皮, 在 NaOH 质量分数为 5% 时效果最好, 去除率高达 77.6%。因此, 确定 5% 为 NaOH 的最佳质量分数。
- 2.1.2 改性温度对改性橘皮吸附效果的影响 固定 NaOH 的质量分数为 5%, 改性时间为 15 min, 橘皮过 100 目筛, 吸附温度为 50 ℃, 吸附时间为 40 min, 吸附转速为 150 r/min, 吸附剂投加量为 0.01 g, 料液比为 0.1 g/mL, 研究改性温度

收稿日期: 2014-08-01
基金项目: 伊犁师范学院一般科研项目(编号: 2013YSYB12)。
作者简介: 朱振华(1984—), 男, 甘肃兰州人, 硕士, 讲师, 主要从事环境友好型吸附剂的研究。E-mail: 13919356025@163.com。

(30、45、60、75、90、100 ℃) 对改性橘皮吸附效果的影响。由图 2 可知,在 20~75 ℃ 之间,改性后橘皮对品红的去除率随改性温度的升高而升高,75 ℃ 时达到最高值。综合去除率考虑,75 ℃ 为最佳改性温度。

2.1.3 改性时间对改性橘皮吸附效果的影响 固定 NaOH 的质量分数为 5%,改性温度为 75 ℃,橘皮过 100 目筛,吸附

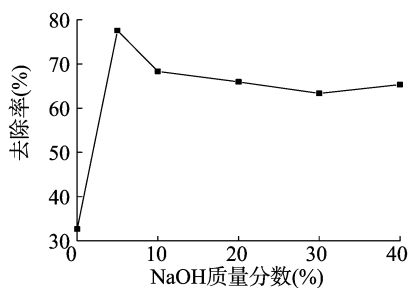


图1 NaOH质量分数对改性橘皮吸附效果的影响

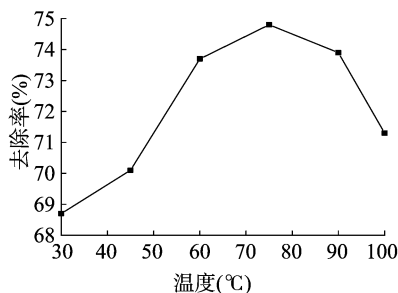


图2 改性温度对改性橘皮吸附效果的影响

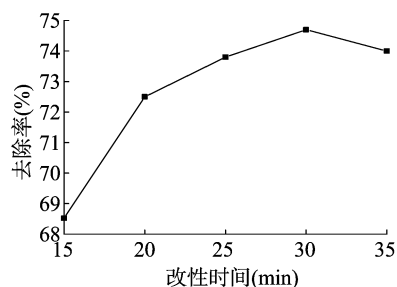


图3 改性时间对改性橘皮吸附效果的影响

2.1.4 橘皮粉末粒径对改性橘皮吸附效果的影响 固定 NaOH 的质量分数为 5%,改性温度为 99 ℃,改性时间为 30 min,橘皮过 100 目筛,吸附温度为 35 ℃,吸附时间为 30 min,吸附转速为 150 r/min,吸附剂投加量为 0.01 g,料液比为 0.1 g/mL,研究橘皮粉末不同分级粒径 (80、100、120、180、300 目) 对改性橘皮吸附效果的影响。由图 4 可知,改性后橘皮对品红的去除率随过筛目数的升高而升高,最高去除率可达 79.45%。综合去除率考虑,300 目为最佳改性粒径。

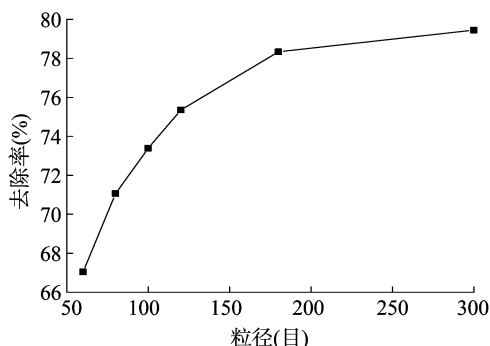


图4 橘皮粉末粒径对改性橘皮吸附效果的影响

2.1.5 料液比对改性橘皮吸附效果的影响 固定 NaOH 的质量分数为 5%,改性温度为 80 ℃,橘皮过 100 目筛,吸附温度为 37 ℃,吸附时间为 40 min,吸附转速为 150 r/min,吸附剂投加量为 0.01 g,研究料液比 (0.059、0.071、0.091、0.125、0.200 g/mL) 对改性橘皮吸附效果的影响。由图 5 可知,改性后橘皮对品红的去除率随料液比的升高而降低,最高去除率可达 85.99%。综合去除率考虑,0.059 g/mL 为最佳改性料液比。

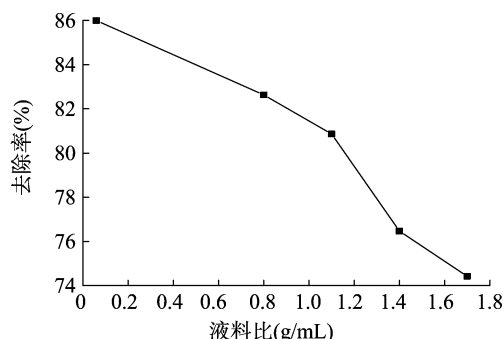


图5 料液比对改性橘皮吸附效果的影响

表 2 均匀设计试验结果

试验号	NaOH (A, %)	改性温度 (D, ℃)	改性时间 (E, min)	颗粒粒径 (B, 目)	料液比 (C, g/mL)	去除率 (%)
1	10	60	35	120	0.129 5	82.18
2	20	62	15	180	0.200 0	78.59
3	5	67	25	300	0.164 8	72.45
4	25	65	30	300	0.059 0	86.00
5	15	70	20	60	0.094 3	83.25

$$Y_1 = -135.240\ 976\ 1 + 1.152\ 158X_1 + 6.208\ 888X_2 - 1.644\ 168X_3 + 0.055\ 220X_4 + 29.997\ 039X_5 + 0.001\ 056X_1^2 - 0.041\ 968X_2^2 - 0.005\ 84X_3^2 + 0.000\ 029X_4^2 + 4.746\ 264X_5^2 - 0.021\ 972X_1X_2 + 0.012\ 161X_1X_3 + 0.000\ 406X_1X_4 - 0.034\ 532X_1X_5 + 0.023\ 312X_2X_3 - 0.001\ 585X_2X_4 - 0.537\ 019X_2X_5 + 0.001\ 642X_3X_4 - 0.156\ 132X_3X_5 - 0.008\ 531X_4X_5。$$

Y_1 达到最优时 ($Y_1 = 86.401$) 各个因素组合为: $X_1 = 22.305\ 9$; $X_2 = 69.573\ 9$; $X_3 = 34.996\ 2$; $X_4 = 278.326\ 9$; $X_5 = 0.050\ 0$ 。

2.2.2 验证试验 为方便试验,固定 NaOH 的质量分数为 20%,改性温度 70 ℃,改性时间 35 min,颗粒粒径过 300 目筛,料液比 0.05 g/mL,品红去除率为 87.32%。

3 结论

本试验选取 NaOH 浓度、改性温度、改性时间、橘皮颗粒粒径、料液比 5 个因素进行单因素试验,并在此基础上选取合

2.2 均匀试验结果分析

根据均匀试验安排,以染料去除率为指标,NaOH 质量分数、改性温度、改性时间、颗粒粒径、料液比为试验因素,试验结果见表 2。

2.2.1 回归分析 对表 2 数据进行偏最小二乘回归建模分析,得到如下回归模型。其中模型误差平方和为 0.000 8;预测残差平方和为 0.791 1;决定系数为 0.999 8。

宋洪旭,邢荣莲,王会毅,等. 2 种底质参池水体中氮磷营养盐分布特征[J]. 江苏农业科学,2015,43(5):336-340.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.110

2 种底质参池水体中氮磷营养盐分布特征

宋洪旭¹,邢荣莲¹,王会毅¹,曹学彬²

(1. 烟台大学生命科学学院,山东烟台 264005;2. 山东省东方海洋科技股份有限公司/国家海藻与海参工程技术研究中心,山东烟台 264005)

摘要:于 2011 年 3—11 月分别对沙质、淤泥质参池的表层和底层水体进行定点采样,测定水体中总氮(TN)、无机氮(DIN)、总磷(TP)、活性磷($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$)的含量,分析 2 种底质参池水体中氮磷营养盐的分布特征及水体中氮磷比(DIN/P)的变化。结果表明:沙底质池塘水体中 TN、TP 含量均低于淤泥底质,沙质底质池塘水体中 TN、TP 含量高于淤泥质底质池塘水体;淤泥质池塘水体中的 TN、TP 含量较低但大体上缓慢增高,9 月或 10 月迅速增高;氮、磷在 2 种底质池塘水体的垂直分布差异不显著;3—11 月的沙质池塘水体以及 7—11 月的淤泥质池塘水体中 DIN/P 均低于 16,氮是限制因素,3—6 月的淤泥质池塘水体中 DIN/P 高于 16,磷是限制因素。

关键词:刺参;水华;藻类

中图分类号: X171.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)05-0336-05

刺参池塘生态系统作为人工圈养系统,具有结构单一、生态缓冲能力较弱、抗干扰能力弱、稳定性差等缺点^[1]。在养殖过程中常人工投入大量的营养物质(饵料、肥料等),由于养殖系统对其利用有限,导致有机质在池塘底部沉积^[2]。刺参养殖过程中产生的粪便、水生植物尸体等物质也通过吸附、络合、沉降等过程沉积在池塘底部,使得参池沉积物成为氮磷等营养盐的重要蓄积库^[3]。一定条件下,参池沉积物中的营养盐会通过分子扩散、再悬浮以及生物扰动等过程重新释放到上覆水中,造成“内源污染”^[4]。研究发现,不同底泥对氮磷营养盐的吸附能力不同,当营养盐释放时,会造成上覆水体不同程度污染^[5-6]。底泥粒径越小,比表面积越大,吸附污染物的能力越强。底泥中氮磷含量越高,水体受污染风险也

越大^[7]。与海洋、湖泊等自然水体相比,养殖池塘水体颗粒悬浮物浓度波动较小^[8]。此外,底泥颗粒组成不同,水体中氮磷含量垂直分布也不同^[9]。氮磷在养殖水体中的赋存形态、含量比例及变化特征往往会引起浮游植物、藻类生长的变化,进而对养殖环境造成影响^[10-11]。近年来,对刺参养殖池塘水质的研究多集中在宏观调查、影响因素等方面^[12-14]。关于不同底质刺参养殖池塘水体中氮磷存在特征研究尚未见报道。本研究定点采集沙质和淤泥质参池表层、深层的水样,对不同底质参池水体中氮磷含量进行测定,分析不同底质参池水体中氮磷存在特征及分布规律,旨在为参池富营养化程度监测、污染风险评估及刺参健康养殖提供参考。

1 材料与方法

1.1 参池概况

2011 年 3—11 月(1 月、2 月、12 月为冰冻期)在山东省烟台市刺参养殖池塘进行试验。沙质(粒径 50~1 000 μm)池塘面积约 6.6 hm^2 ,水深 1.5~2.0 m;淤泥质(粒径 2~50 μm)池塘面积约 10 hm^2 ,水深 1.5~2.0 m。池塘养殖

的研究[J]. 化工环保,2001,21(1):1-5.

[4] Manu B, Chaudhari S. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azodyes [J]. Bioresource Technology, 2002, 8(2):231-255.

[5] Pearce C I, Lloyd J R, Guthrie J T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cell: a review [J]. Dyes and Pigments, 2003, 5(8):179-196.

[6] Li X Z, Zhang M. Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO_2 -sensitized photo-oxidation process [J]. Water Science and Technology, 1996, 34(9):48-55.

[7] Hao J H, Zhao Q S. The development of membrane technology for wastewater treatment in the textile industry in China [J]. Desalination, 1994, 9(8):353-360.

[8] 赵清华, 全学军, 谭怀琴, 等. 柑橘皮渣生物吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附特性[J]. 重庆工学院学报:自然科学版, 2009, 23(5):50-54.

收稿日期:2014-06-16

基金项目:国家自然科学基金(编号:31001113)。

作者简介:宋洪旭(1989—),男,山东诸城人,硕士研究生,从事生物化工研究。E-mail:conan-abc@163.com。

通信作者:邢荣莲,博士,副教授,主要从事藻类技术研究。E-mail:xingronglian@163.com。

适的水平进行 5 因素均匀试验,根据试验结果进行回归分析,得到回归模型,决定系数为 0.999 8。根据回归模型得到最优工艺组合:NaOH 质量分数为 20%,改性温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,改性时间为 35 min,颗粒粒径过 300 目筛,料液比为 0.05 g/mL 在此条件下对品红的去除率为 87.32%。以橘皮制备的新型吸附剂应用前景广阔,本试验为橘皮吸附剂的进一步研究提供了理论基础。

参考文献:

[1] 滕宗焕, 陈建中. 改性粉煤灰的吸附机理及其在废水处理中的应用[J]. 西南给排水, 2007, 29(4):23-27.

[2] 赵亚娟, 刘转年, 赵西成. 粉煤灰吸附剂的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(11):88-90, 94.

[3] 刘明华, 刘卫国, 张宏, 等. 球形纤维吸附剂对 Cr^{3+} 吸附和解吸