

严云. 炭化柚子皮对苯酚的吸附性能[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(8): 481-483.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.08.138

炭化柚子皮对苯酚的吸附性能

严云

(西昌学院农业科学学院, 四川西昌 615013)

摘要:将磷酸活化后的柚子皮进行炭化, 研究炭化柚子皮对苯酚的吸附性能。用 SHMADZU DTG-60 差热-热重分析仪测定柚子皮完全分解的温度为 490 ℃。吸附的最佳试验条件为 pH 值为 6, 吸附时间为 150 min。静态吸附试验结果表明炭化柚子皮对苯酚的吸附过程满足 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程, 其相关系数 r^2 值均高于 0.94。

关键词:柚子皮; 苯酚; 等温线; 吸附性能; 炭化

中图分类号: X52; X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)08-0481-02

苯酚是一种具有特殊气味的无色针状晶体, 广泛应用于杀菌、防腐、消毒以及药物等^[1], 其自身具有较强的毒性和腐蚀性等化学性质, 在自然环境中难降解, 苯酚废水是我国乃至世界其他国家重点关注的有害废水, 怎样高效地降解或吸附苯酚废水引起了国内外学者的特别关注。部分学者长期致力于寻找价格低廉、来源丰富且可再生的碳源材料制备活性炭, 已报道的如蔗渣、毛竹、板栗壳、松树锯末、麦草、花生壳等活性炭均体现了良好的吸附性能^[2-3]。我国每年都有大量的柚子皮弃于环境中, 造成环境污染, 燃烧柚子皮极易造成大气污染。柚子皮具有丰富的多孔结构, 呈蜂窝状, 丰富的纤维素进一步增强了其吸附性能, 有利于柚子皮在做吸附剂处理废水时不会带有毒物质^[4]。因此本研究采用柚子皮为原材料制备生物炭, 利用静态吸附原理吸附模拟废水中的苯酚, 研究其吸附效果, 为柚子皮的再利用提供试验参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

主要试剂: 硫酸、盐酸、氢氧化钠、碘、碘化钾、硫代硫酸钠、4-氨基安替比林、铁氰化钾、苯酚、氯化铵、活性炭, 试验过程中采用试剂都是分析纯, 用水是 2 次蒸馏水^[5]。

主要仪器: SHMADZU DTG-60 差热-热重分析仪、DSC-60 差示扫描量热仪, 日本岛津公司生产, 升温范围为 20~700 ℃, 气氛为静态空气, 参比物为铝扣坩埚; RDHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司生产; 722N 可见分光光度计, 上海菁华科技仪器有限公司生产。

1.2 炭化柚子皮的制备

柚子皮取自四川省西昌市安宁镇, 在 90 ℃ 下烘干到恒重, 用倾斜式高速万能粉碎机将其粉碎并研磨, 用 100 目筛过筛得其粉末, 在 90 ℃ 恒温下用磷酸将其活化 4 h 后转移至加盖的坩埚中, 放置于马弗炉中在 490 ℃ 下炭化 40 min, 取出冷却, 将炭化完全的样品先用 HCl 洗涤, 然后再用蒸馏水反复

洗涤 3~4 次, 于恒温干燥箱中烘干。

1.3 试验方法

在 250 mL 锥形瓶中置入浓度为 20 mg/L 的模拟苯酚废水, 利用 HCl 和 NaOH 调节其酸碱性, 投入 0.1 g 炭化柚子皮后置入台式恒温振荡箱振荡, 恒温 25 ℃ (上下波动 2 ℃), 在 200 r/min 的振荡速率下, 反应 120 min 后将其离心分离, 取出上清液用可见分光光度计测其剩余苯酚含量, 用蒸馏水作空白参照^[6]。利用下列公式计算出去除率 R 以及吸附容量 q_e (mg/g):

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%; \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m. \quad (2)$$

式中: C_0 为苯酚初始浓度 (mg/L); C_e 为吸附后苯酚平衡浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 为吸附剂质量 (g)。

2 结果与分析

2.1 柚子皮的热解温度的确定

从图 1 可以看出, 柚子皮在加热过程中有 3 个明显的失重过程, 第 1 个阶段从室温到 160 ℃ 左右, TG 曲线几乎是一条直线, 无明显波动, 失重的百分率为 7.134%, 这是因为生物质发生解聚及“玻璃化转变”现象需要一个缓慢的过程, 释放出小分子的化合物, 如 H_2O 、 CO_2 等物质。第 2 个阶段在 160~496 ℃ 之间, 是柚子皮热解的主要阶段, 失重的百分率为 78.281%, 研究表明, 这个阶段柚子皮有纤维素、半纤维素的大量分解以及木质素软化的分解, 导致了大部分挥发物质的生成, 所以失重比例最大。第 3 个阶段是从 496 ℃ 到试验结束, 发生的分解非常缓慢, 是残留物质缓慢分解的过程, 产生的失重率很小^[7]。从图 1 可以看出, 柚子皮失重率的最大点约为 489.09 ℃, 所以试验中选取 490 ℃ 为煅烧温度。

2.2 溶液 pH 值对吸附容量的影响

从图 2 可以看出, 在 pH 值 = 6 时吸附容量出现最大值, 溶液 pH 值大于 6 后吸附剂对苯酚的吸附容量迅速减少。从图中还可以看出, 酸性条件对苯酚的吸附效果明显强于碱性条件, 吸附容量随溶液 pH 值的增大呈现出先增后减的变化。其主要原因是在碱性溶液中苯酚更多的是以 $C_6H_5^-$ 离子态存在, 生物炭面上的活性官能团有很多负电荷, 由于同性电荷相互排斥造成苯酚在碱性环境中很难被吸附^[8]。

收稿日期: 2015-07-14

基金项目: 四川省教育厅科研项目 (编号: 13ZB0172)。

作者简介: 严云 (1980—), 女, 四川西昌人, 硕士, 讲师, 主要从事催化及环境化学方面的研究。E-mail: yanyun509@163.com。

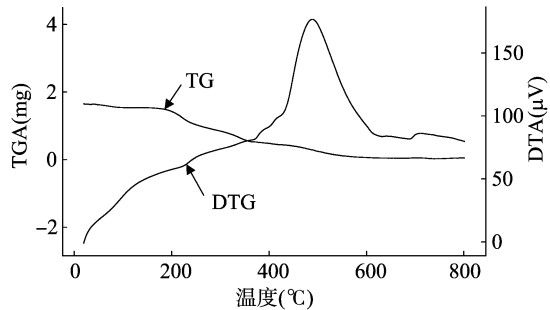


图1 柚子皮的 TG-DTG 图

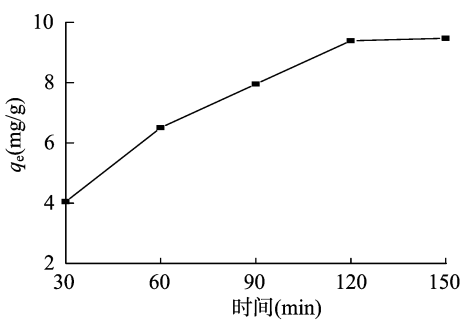


图3 吸附时间对炭化柚子皮吸附苯酚的影响

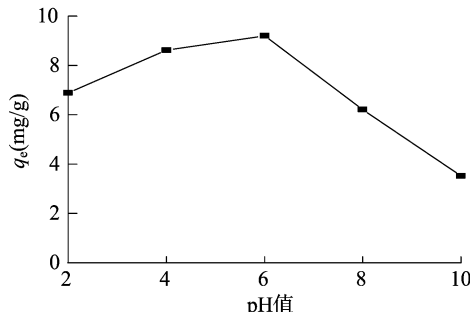


图2 pH值对炭化柚子皮吸附苯酚的影响

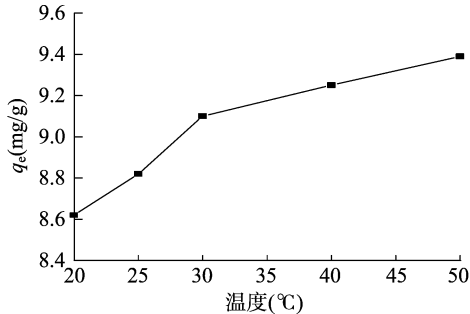


图4 温度对炭化柚子皮吸附苯酚的影响

2.3 时间对吸附容量的影响

从图 3 可以看出,在 30 ~ 120 min 之间,吸附容量呈上升趋势;吸附时间到 120 min 后,吸附容量趋于平衡,150 min 时吸附剂对苯酚的吸附容量相对 120 min 仅增长了 0.9%;基本可以判断本吸附反应在吸附时间 2.5 h 时到达吸附平衡状态。

2.4 温度对吸附容量的影响

由图 4 可知,随着温度的升高,炭化柚子皮对苯酚的吸附量变化不大,当温度从 20 ℃升高到 25 ℃时,其对苯酚的吸附容量仅增长了 2%;当温度从 20 ℃升高到 50 ℃时,炭化柚子皮对苯酚的吸附容量也只增长了 0.8 mg/g。其主要原因是

炭化柚子皮对苯酚的吸附过程自身是吸热的,因此温度的变化对该吸附剂吸附苯酚的效率影响不大^[8]。

2.5 吸附等温线

为了更好地研究炭化柚子皮对废水中苯酚的吸附机理,利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对本研究所测得的数据进行非线性拟合^[9-12],拟合情况见表 1。

$$q_e^{-1} = q_m^{-1} + (K_L q_m)^{-1} C_e^{-1}; \quad (3)$$

$$\lg q_e = \lg K_f + n^{-1} \lg C_e; \quad (4)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e。 \quad (5)$$

式中: q_m 为最大吸附量 (mg/g), K_L (L/mg)、 K_f (mg/g)、 A (mg/L)、 B (L/g) 为等温方程常数。

表 1 炭化柚子皮对苯酚吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温式和相关系数

温度 (℃)	Langmuir 模型				Freundlich 模型			
	q_m	K_L	拟合方程	r^2	n^{-1}	K_f	拟合方程	r^2
25	7.36	0.82	$y = 0.1665x + 0.1359$	0.952	0.26	2.79	$y = 0.2583x + 0.4451$	0.997
40	2.85	1.27	$y = 0.2762x + 0.3504$	0.947	0.32	5.31	$y = 0.3241x + 0.7247$	0.995

根据表 1 可得,选用的等温方程均可用来描述炭化柚子皮对苯酚的吸附行为,其对应系数 r^2 值均高于 0.94,在 25 ℃炭化的柚子皮对苯酚的对应拟合系数分别超过 0.95、0.97,所以本研究选择 25 ℃为试验温度。从 Langmuir 方程的最大吸附值可以看出,温度值增大更易于增强炭化柚子皮对苯酚的吸附能力,另一方面说明炭化柚子皮对苯酚的吸附过程比较容易,所以可用作苯酚的吸附剂,据 Freundlich 理论得出拟合参数 K_f 同比较大, n^{-1} 小于 0.5,基本说明炭化柚子皮吸附苯酚是比较容易的^[8]。

3 结论

SHMADZU DTG-60 差热-热重分析仪测定了柚子皮完全分解的温度为 490 ℃。静态吸附试验表明最佳吸附的条件

是 pH 值为 6,吸附时间为 150 min。

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程用来描述炭化柚子皮对苯酚的吸附,从拟合的 Langmuir 方程结果来看温度值增大更易于增强炭化柚子皮对苯酚的吸附, Freundlich 拟合结果说明炭化柚子皮对苯酚的吸附容易进行。

参考文献:

[1] Babich H, Davis D L. A review of environmental and health risks[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1981, 1(1): 90-109.
[2] 唐永清, 李小明, 曾荣英, 等. 炭化百合杆对废水中苯酚的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(12): 1-4.
[3] 唐永清, 张复兴, 冯泳兰, 等. 炭化芝麻杆对废水中苯酚的吸附[J]. 过程工程学报, 2013, 13(5): 1-3.

刘绍鹏,李清秀,贺峰. 秸秆不同还田方式的堆肥效果[J]. 江苏农业科学,2016,44(8):483-485.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.08.139

秸秆不同还田方式的堆肥效果

刘绍鹏,李清秀,贺峰

(徐州生物工程职业技术学院,江苏徐州 221006)

摘要:将秸秆、秸秆制沼气后沼渣和秸秆饲喂羊后粪便与污水处理厂污泥混合进行堆肥试验。对此 3 种原料堆肥温度、pH 值、C/N、有机质含量、种子发芽指数、气味变化进行堆肥评价,结果这 3 种原料均达到腐熟要求。综合经济效益和投入成本认为,秸秆先饲喂牲畜再进行沼气生产、最后进行堆肥的还田方式最佳。

关键词:秸秆还田;优化模式;堆肥;堆肥温度;pH 值;有机质含量;气味变化;腐熟度;种子发芽指数

中图分类号: S141.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)08-0483-03

我国是农业大国,粮食产量世界第一,与此同时秸秆年产量为 9 亿 t。对秸秆的利用目前有秸秆制备沼气、秸秆制备饲料和直接还田以及制备建材、编制手工艺品等^[1]。其中,秸秆制备沼气或饲喂牲畜后留下沼渣或牲畜粪便,其最佳利用方式是制备肥料还田。然而,沼渣或牲畜粪便不经堆肥处理直接施放农田,会对农作物生长和农业生产造成负面影响^[2-4]。秸秆直接还田可减少中间处理环节,且一次性处理量大,成本低廉。但是,由于秸秆中含氮量少,且直接还田时在微生物的作用下耗氧量上升,产生大量有害气体,导致作物根部受害,生长抑制,营养不良,免疫力差,倒伏减产^[5]。因此,不论是直接还田或者是秸秆利用后间接还田都需要经过堆肥处理,才能够保障肥料营养安全。

堆肥处理可以保障秸秆、粪便或沼渣在微生物作用下通过高温发酵杀死病原菌、腐殖有机物、稳定质量,最终使其达到腐熟,成为宝贵的复混肥料^[6]。而评价肥料是否腐熟,一般从种子发芽指数(GI)、有机质含量、氮氮含量、堆腐过程中温度变化等指标来评价。

本研究对秸秆、秸秆产沼气后沼渣和以秸秆为主食的牲畜粪便进行堆肥处理,以期找到秸秆还田的最佳方式。

1 材料与方法

1.1 材料来源

收稿日期:2015-06-23

基金项目:江苏省徐州市科技计划(编号:XF12C017)。

作者简介:刘绍鹏(1981—),男,江苏徐州人,博士,讲师,研究方向为生物化工。E-mail:39960681@qq.com。

[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,2010,3(11):90.

[5]房平,任娟,邵瑞华. 活性炭对苯酚的吸附研究[J]. 炭素技术,2011,30(2):1-5.

[6]王贵珍,李丽欣,李永真,等. 毛竹活性炭制备及其对含苯酚废水吸附的研究[J]. 高校化学工程学报,2010,24(4):2-3.

[7]赵明,吴文权. 稻草热解动力学研究[J]. 农业工程学报,2002,18(1):107-110.

[8]何秋香,陈祖亮. 柚子皮制备生物炭吸附苯酚的特性和动力学

秸秆取自江苏省徐州市丰县宋楼镇农户,生污泥取自苏北某污水处理厂污泥脱水车间,沼渣取自徐州生物工程职业技术学院校内沼气池,牲畜粪便为以秸秆为主饲养的羊粪。

1.2 试验装置

以自制立方体堆肥箱堆肥,容积为 20 L,堆肥体积约为 15 L。堆肥箱上方设有通风出气口和温度计插口,底部连接通风管和垃圾渗滤液出口塑料管。箱底接近底部处设有一面承托堆肥物的筛板,筛板与底部约为 3 L 气体容积。

1.3 试验方法

1.3.1 堆肥试验设计及堆制^[7] 以污泥为接种物,将污泥与堆肥对象按 1:2 的比例混合,调节含水率至(65±5)%,密封上部,底部用曝气泵通风,环境温度为(20±1)℃,堆制 15 d。其中,1 号堆肥箱为秸秆,2 号为沼渣,3 号为羊粪便。

1.3.2 分析方法

1.3.2.1 温度分析 每天 09:00 测定堆肥温度并记录,测试深度为堆层表面下 30cm 处。

1.3.2.2 含水率分析 称取 10.0 g 样品,烘箱内烘 12 h,称质量。

1.3.2.3 pH 值测定 取 1.0 g 样品,加去离子水 10 mL,混匀,以 pH 计测定。

1.3.2.4 有机质含量分析 取 1.0 g 烘干后样品,于马弗炉中 550℃下灼烧 4 h,称质量。

1.3.2.5 碳、氮含量分析 其中,全氮分析以硫酸-过氧化氢联合消煮后通过凯氏定氮法测定;以重铬酸钾容量法-沸水浴稀释热法分析碳含量。

1.3.2.6 GI 测定^[8] 称取待测堆肥样品 5.0 g,与蒸馏水按

[J]. 环境工程学报,2014(9):3853-3859.

[9]信欣,姚力,陈红燕,等. 核桃壳炭化吸附废水中 Cr(VI)的性能研究[J]. 环境工程学报,2010,4(10):1-3.

[10]吴志皓,孙朝琴,穆亚芳,等. 活性炭吸附法处理含酚废水[J]. 信阳农业高等专科学校学报,2007,17(2):1-2.

[11]曾荣英,唐文清,冯泳兰,等. 炭化柚子皮对废水中双酚 A 的吸附[J]. 环境工程学报,2013,10:3797-3801.

[12]王慧. 柚皮生物炭对湿地土壤吸附五氯酚和磷的影响研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2014:5-6.