

刘茹,倪伟迪,王春英. 改性花生壳对水中磷的吸附特性[J]. 江苏农业科学,2017,45(24):255-258.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.24.068

改性花生壳对水中磷的吸附特性

刘茹,倪伟迪,王春英

(嘉应学院化学与环境学院,广东梅州 514015)

摘要:采用环氧氯丙烷、乙二胺和三乙胺等对花生壳进行化学改性,研究改性花生壳的性能指标(元素分析、红外、等电点分析),并考察其对水中磷酸盐的吸附性能。结果表明,改性花生壳粉内引入带正电荷的胺基基团,可以明显提高对磷酸盐的吸附性能;磷酸盐溶液浓度、pH值、吸附时间、温度对吸附性能影响较大,吸附反应是一个放热过程,温度下降有利于吸附,吸附符合 Freundlich 等温吸附模型,吸附过程符合准二级动力学方程且液膜扩散是主要控速步骤;改性花生壳对 PO_4^{3-} (P) 的最大吸附量为 43.87 mg/g。

关键词:改性花生壳;磷酸盐;吸附性能;等电点;动力学方程

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)24-0255-03

我国有非常丰富花生壳资源,每年产量约 4.5 万 t,约占世界总产量的 1/3^[1]。目前,我国的花生壳没有进行有效处理,多数采用就地焚烧的办法,造成严重空气污染。而花生壳中含有丰富的天然高分子化合物如纤维素、半纤维素等,如果仅是焚烧,不仅造成环境污染,还浪费资源。因此,进一步加强对花生壳的综合利用是当前研究的热点,既可以充分利用花生壳的价值又能减缓对环境的污染。研究表明,以花生壳作为原料制备吸附剂,可以有效处理各种废水^[2-5]。磷对水体环境的影响以及对生物体的危害逐渐被人们关注,因此除磷的方法也得到广泛研究和应用。其中,吸附法具有设备简单、效果稳定、投资少等优点,是目前研究较多的废水处理方式。本研究采用环氧氯丙烷、乙二胺和三乙胺等对花生壳进行化学改性,合成得到 1 种阴离子吸附剂(改性花生壳),对改性花生壳进行性能表征,并研究其对磷酸盐的吸附性能。

1 材料与与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂有花生壳、NaOH、HCl、维生素 C、钼酸盐、环氧氯丙烷、N,N-二甲基甲酰胺、三乙胺、乙二胺。

主要仪器有 HY-4 调速多用振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂)、EMS-18C 四联磁力搅拌器(天津欧诺仪器股份有限公司)、722S 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)、PHS-3F pH 计(上海精密科学仪器有限公司)、Vario EL cube 元素分析仪(德国 Elementar 公司)、NICOLET iS 10 傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific)。

1.2 改性花生壳粉的制备

改性方法:花生壳清洗干燥并粉碎过 100 目筛备用。称取 4 g 花生壳粉于三口圆底烧瓶内,加入 20 mL 环氧氯丙烷和 25 mL N,N-二甲基于 80 °C 反应 1 h,之后加入 2 mL 乙二

胺于 80 °C 反应 45 min,最后加入 10 mL 三乙胺于 80 °C 反应 2 h,经清洗、抽滤和干燥得到改性花生壳^[6-7]。

1.3 吸附试验方法

在 250 mL 锥形瓶中分别加入一定浓度的磷酸盐溶液,加入定量的改性花生壳粉后,在振荡强度为 120 r/min 条件下振荡一定时间,过滤得到滤液,采用分光光度法测定溶液磷酸盐浓度,然后根据公式(1)计算不同条件下改性花生壳粉对磷酸盐的吸附量:

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

式中:q 为吸附量,mg/g; C_0 为吸附前浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡后浓度,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 改性花生壳粉的表征

2.1.1 花生壳改性前后等电点情况的变化 采用 Babić 等测定等电点的方法^[8],测定未改性花生壳和改性花生壳的等电点。由图 1 可知,改性后花生壳等电点低于未改性花生壳等电点,说明改性后花生壳表面带正电荷,有利于对阴离子的吸附^[9]。

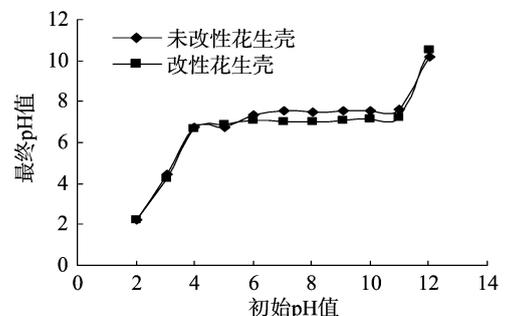


图1 不同吸附材料的等电点

2.1.2 花生壳改性前后元素含量的变化 由表 1 可知,花生壳改性前后碳、氢含量变化不明显,但氮的含量提高 57.04%。这是因为在花生壳粉的改性过程中,引入的胺基基团使改性后的花生壳粉氮含量得到明显提高。

收稿日期:2016-07-08

基金项目:国家自然科学基金(编号:201507042)。

作者简介:刘茹(1981—),女,辽宁大连人,硕士,讲师,主要从事废水处理和农业废弃物利用研究。E-mail:liuru22@163.com。

表1 花生壳粉改性前后元素含量变化情况

测定时间	氮含量 (%)	碳含量 (%)	氢含量 (%)
改性前	1.35	44.31	5.965
改性后	2.12	46.18	6.516

2.1.3 花生壳粉改性前后的傅氏转换红外线光谱分析仪 (FTIR) 图谱分析 由图 2 可知, 3 360 cm^{-1} 处有强振动, 为 —OH 振动, 是纤维素、半纤维素和木质素等大分子中的羟基基团; 芳香族群的振动带在 1 630、2 930 cm^{-1} 处出现的峰可能是亚甲基 (—CH₂)。1 420 cm^{-1} 峰的出现是由于 C—N 的伸缩振动, 这说明改性花生壳粉内引入了胺基基团。

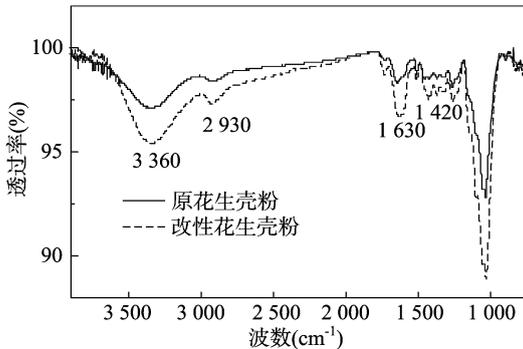


图2 花生壳粉改性前后的 FTIR 图谱分析

2.2 改性花生壳粉对磷酸盐的吸附性能的影响因素

2.2.1 pH 值对吸附量的影响 在 250 mL 锥形瓶中分别加入 50 mL 浓度为 50 mg/L 的不同 pH 值的磷酸盐溶液 (用适当浓度的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值) 和 0.1 g 吸附剂, 于室温恒温振荡器中振荡 2 h。吸附完成后过滤, 测定磷酸盐浓度, 计算吸附量, 结果见图 3。

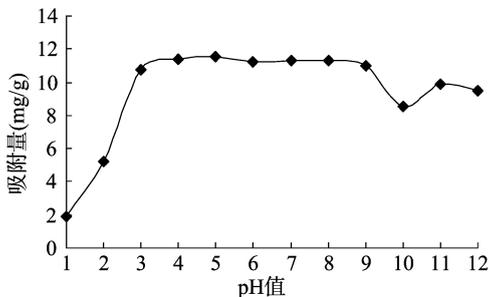


图3 pH 值对吸附量的影响

pH 值的变化影响磷酸盐在水溶液中的存在形式, 从而影响吸附量。当 pH 值为 [2, 3] 时, 磷酸盐主要以 H₃PO₄、H₂PO₃⁻、HPO₃²⁻ 形式存在; pH 值为 [3, 6] 时, 磷酸盐主要以 H₃PO₄、H₂PO₃⁻、HPO₃²⁻、PO₄³⁻ 形式存在; pH 值为 [6, 12] 时, 磷酸盐主要以 H₂PO₃⁻、HPO₃²⁻、PO₄³⁻ 形式存在。

由图 3 可知, pH 值为 1~3 时, 改性花生壳粉对磷酸盐的吸附量急剧增大; pH 值为 5 时, 吸附量达到最大值; pH 值为 6~9 时, 变化不明显; 当 pH 值大于 10 时, 吸附量下降。可能的吸附机制为在强酸性条件下, 虽然材料表面 —NH₂ 的质子化作用较强, 但溶液中磷酸盐主要以 H₃PO₄ 形式存在, —NH₃⁺ 对 H₃PO₄ 的吸附较弱; 随着溶液 pH 值的增加, H₂PO₄⁻ 的浓度变大, —NH₃⁺ 与 H₂PO₄⁻ 主要通过静电引力相互结合。当溶液 pH 值继续增加, 一方面, 氨基质子化作用逐渐减

弱, 因而静电引力也逐渐减弱; 另一方面, 由于水中 OH⁻ 增多, 与 H₂PO₄⁻ 发生竞争吸附, 导致吸附量下降。

2.2.2 磷酸盐初始浓度对吸附量的影响 分别配制 5、10、50、100、250、500、600、800、1 000 mg/L 的磷酸盐溶液 50 mL, 各加入 0.1 g 吸附剂, 在室温下恒温振荡 2 h, 过滤分离, 测定磷酸盐浓度。由图 4 可知, 随着磷酸盐初始浓度的增大, 吸附量呈先升高后平稳的趋势。这是因为吸附剂表面的结合位点数量一定时, 随着磷酸盐浓度的增加, 结合位点不断被磷酸盐占据, 当全部位点被占据后吸附剂不再吸附, 吸附达到平衡。应用 Langmuir 等温方程^[10-11]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}; \quad (2)$$

Freundlich 等温方程^[10-11]:

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg k_F. \quad (3)$$

式中: C_e 为吸附后溶液中的磷酸盐浓度, mg/L; q_e 为吸附量, mg/g; q_m 为吸附剂理论最大吸附量, mg/g; k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg; k_F 为吸附剂吸附能力, mg/g; n 反映吸附能力大小或吸附反应的强度, 1/n 越小, 吸附性能越好。一般认为 1/n 为 0.1~0.5 时, 容易吸附; 1/n 大于 2.0 时, 难吸附。对吸附等温线 (图 4) 的试验数据进行拟合, 得到 Langmuir 方程: R² = 0.953 4、q_m = 52.91 mg/g、k_L = 6.089 × 10⁻³ L/mg; 理论最大吸附量 52.91 mg/g 与实际值 43.87 mg/g 接近; Freundlich 方程: R² = 0.977 1、k_F = 0.895 0 mg/g、1/n = 0.606 6 < 2, 吸附过程容易发生。经 L 型和 F 型等温方程拟合后, 改性花生壳粉对磷酸盐的吸附符合 F 型等温吸附模型, 属多分子层吸附。

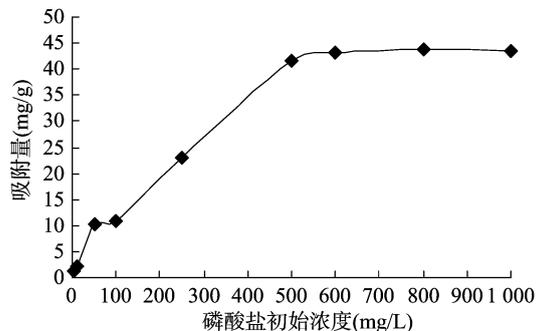


图4 磷酸盐初始浓度对吸附量的影响

2.2.3 时间对吸附量的影响 在 1 000 mL 锥形瓶中加入 300 mL 浓度为 50 mg/L 的磷酸盐溶液和 0.6 g 吸附剂, 在 25 °C 条件下振荡, 分别在时间为 5、10、15、30、60、90、120、150 min 时移取 5 mL 溶液过滤测定磷酸盐浓度。

为描述改性花生壳对磷酸盐的吸附特征以及探讨其吸附机制, 分别以假一级动力学方程、假二级动力学方程对图 5 试验数据进行拟合处理^[12]。

假一级动力学方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303}. \quad (4)$$

假二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e)^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (5)$$

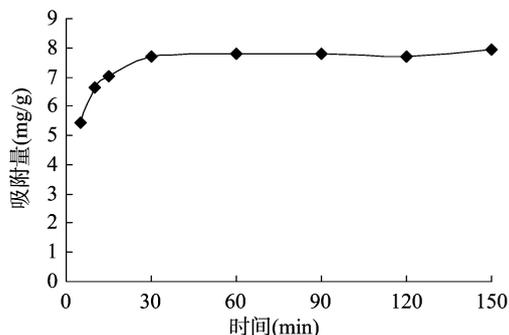


图5 时间对吸附量的影响

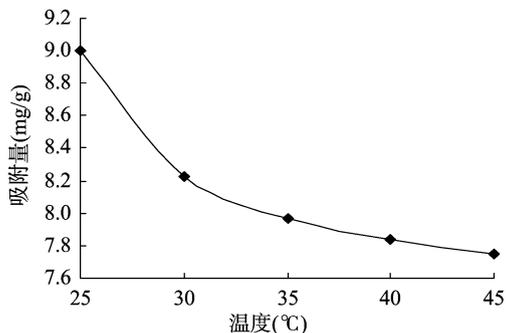


图6 温度对吸附量的影响

式中: q_e 为平衡吸附量, mmol/g ; q_t 为时间 t 时的吸附量, mmol/g ; k_1 (h^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{h})$] 分别为假一级和假二级速率常数。假一级动力学模型方程为 $y = -0.057x + 0.6657$, $r^2 = 0.9920$; 假二级动力学模型方程为 $y = 0.1253x + 0.2458$, $r^2 = 0.9996$ 。

可以看出,相同温度下假二级动力学模型的线性优于假一级动力学模型,可推测吸附过程更符合假二级动力学模型,既包含吸附的所有过程,又可以更准确地表达改性花生壳粉对磷酸盐的吸附机制。

吸附过程包含以下几个步骤:(1)溶质从液体内部转移到吸附剂粒子表面;(2)溶质在吸附剂孔隙中扩散和粒子表面的附着;(3)溶质与吸附剂表面的功能基团发生化学反应。这3个步骤中的其中1步通常比其他2步阻力大,因而这一步被称为吸附过程的速率控制步骤。为确定哪一步骤(液膜扩散、粒子内部扩散、化学反应)在吸附过程中起主导作用,进而获得相应的速率常数,笔者对图5的动力学数据作进一步处理。3个速率控制模型如下^[13]:

液膜内扩散:

$$\ln(1-F) = -k_f t; \quad (7)$$

粒子内部扩散模型:

$$q_t = k_p t^{1/2}; \quad (8)$$

化学反应模型:

$$1 - (1-F)^{1/3} = k_r t. \quad (9)$$

式中: k_f 、 k_p 、 k_r 分别为液膜扩散模型、粒子内部扩散模型、化学反应模型的速率常数,单位分别为 min^{-1} 、 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ 、 min^{-1} ; F 为某一时刻吸附容量与平衡吸附容量的比值, q_t/q_e 。

3种速率控制模型拟合方程分别为 $y = -0.1312x - 0.5200$ 、 $y = 0.2835x + 5.0677$ 、 $y = -0.0009x + 0.0640$, r^2 分别为 0.9920、0.9862、0.5523。可以看出,吸附过程经拟合后,液膜扩散模型拟合的结果明显优于另外2个模型,经液膜扩散模型拟合后呈线性但不通过原点,说明液膜扩散过程是该吸附过程的主要控速步骤,但不是唯一的控速步骤。

2.2.4 温度对吸附量的影响 在250 mL的锥形瓶中加入50 mL浓度为50 mg/L的磷酸盐溶液和0.1 g吸附剂,置于恒温振荡器中振荡2 h,分别测定吸附温度为25、30、35、40、45 °C时磷酸盐的浓度。由图6可知,随着温度的升高吸附量下降,说明吸附反应是一个放热反应,低温有利于反应的进行。应用热力学模型对试验结果进行分析,结果如表2所示。

从反应达到平衡时的吉布斯自由能变,以及吸附过程的焓变(ΔH)、熵变(ΔS)3个热力学参数对吸附过程的热力学

进行研究^[14],公式分别如下:

$$k_c = \frac{C_{\text{ad},e}}{C_e}; \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln k_c; \quad (11)$$

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}; \quad (12)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (13)$$

式中: $C_{\text{ad},e}$ 为平衡时染料在吸附剂上的浓度, mg/L ; C_e 为平衡时溶液中的染料浓度, mg/L ; T 为反应温度, K ; R 为气体常数,为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔG 为在标准状态下进行1 mol离子交换反应所引起的自由能变化, kJ/mol 。

由表2可知,反应过程中自由能的变化为正值,说明反应为非自发进行的,并且随着温度升高,自由能增加,表明升温降低了吸附的可能性。为能让吸附发生需要给吸附反应提供动力,试验采用振荡的方式提供动力。吸附过程的焓变为负值,说明吸附过程是一个放热过程,与随温度的升高吸附量下降的结果相一致,且数值小于40 kJ/mol,表明该过程为物理吸附,以分子间作用力为主,放出热量少,升温不利于吸附的进行^[15]。吸附过程的熵变为负值,其原因为磷酸盐分子在吸附剂表面吸附后,其分子从原来的三维空间自由运动变成限制在表面上的二维运动,运动的自由度减少。

表2 不同温度吸附平衡热力学参数

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})$]
298	1.271	-8.475	-32.71
303	1.474		-33.41
308	1.799		-33.36
313	1.892		-33.12
318	1.966		-32.83

3 结论

(1)经化学改性后的花生壳粉内引入带正电荷的胺基基团,可极大提高花生壳对阴离子的吸附性能。(2)改性花生壳对磷酸盐的吸附受磷酸盐的浓度、吸附时间、温度、pH值的影响。吸附在30 min达到平衡,为快速吸附。当pH值在4~5范围内时,吸附效果较好。(3)改性花生壳对磷酸盐的吸附符合Freundlich等温吸附模型和假二级动力学模型且液膜扩散过程是该吸附过程的主要控速步骤,但不是唯一的控速步骤。(4)吸附过程是一个放热过程,降温有利于吸附的

刘艳会,刘金福,马瑞丰,等. 格氏栲天然林3种群落类型凋落物的持水性[J]. 江苏农业科学,2017,45(24):258-261.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.24.069

格氏栲天然林3种群落类型凋落物的持水性

刘艳会^{1,2}, 刘金福^{1,2}, 马瑞丰^{1,2}, 何中声^{1,2}, 洪伟^{1,2}, 冯雪萍^{1,2}

(1. 福建农林大学林学院, 福建福州 350002; 2. 福建农林大学海峡自然保护区研究中心, 福建福州 350002)

摘要:采用浸水法对福建省三明市格氏栲(*Castanopsis kawakamii* Hayata)天然林3种群落类型(G1:格氏栲-马尾松群落;G2:格氏栲-木荷群落;G3:格氏栲-米槎群落)林下凋落物的持水特性进行研究。结果表明,G2群落凋落物的现存量最大,G3群落凋落物的现存量最小,且各群落全分解层的凋落物现存量高于半分解层和未分解层;自然持水量、最大持水量、自然持水率的最大值均存在于G1群落,最大持水率的最大值出现在G3群落,总体上G1群落持水能力较强;3种群落类型凋落物的持水量随浸泡时间延长而增加,0~2 h增速最大,而后增速变缓,凋落物的持水量逐渐趋于饱和;持水速率随时间延长而减小,0.5 h内急速下降后降速趋缓;将凋落物各分解层持水量、持水速率与浸水时间进行拟合,除G2、G3群落全分解层外均具有明显相关性。研究结果旨在为格氏栲群落可持续经营提供依据。

关键词:格氏栲天然林;凋落物;水文生态功能;持水特性;自然持水量;最大持水量;自然持水率

中图分类号:S714.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2017)24-0258-04

森林凋落物是森林在新陈代谢过程中,经自然、人为干扰后产生的有机残留物^[1]。在物质循环、土壤理化性质调节、水量平衡维持、抑制土壤水分蒸发、阻滞地表径流上发挥着不

收稿日期:2016-07-09

基金项目:福建省科技厅引导性项目(编号:2015Y0042);福建省自然科学基金(编号:2014J01380、2015J05051)。

作者简介:刘艳会(1991—),女,河北承德人,硕士研究生,主要从事自然地理学研究。E-mail:liuyh369@yeah.net。

通信作者:刘金福,博士,教授,主要从事森林生态学研究。E-mail:fjlf@126.com。

进行。花生壳粉对 $\text{PO}_4(\text{P})$ 的最大吸附量为43.87 mg/g。

参考文献:

- [1]孙小梅,刘勇,李步海. 改性花生壳粉对 Mn^{2+} 的吸附[J]. 中南民族大学学报(自然科学版),2009,28(4):23-27.
- [2]黄翔,宗浩,陈文祥,等. 花生壳对水溶液中铜离子的吸附特性[J]. 四川师范大学学报(自然科学版),2007,30(3):380-383.
- [3]史会齐,周嵘,焦贺贤,等. 花生壳综合利用研究——花生壳对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附作用[J]. 河南大学学报(自然科学版),2004,34(2):41-43.
- [4]杨国栋. 花生壳吸附水中 Cr^{6+} 的研究[J]. 离子交换与吸附,2012,28(4):369-374.
- [5]李小燕,刘义保,花明,等. 花生壳吸附溶液中铈的研究[J]. 水处理技术,2012,38(3):38-40.
- [6]张燕军,苗明升,孔强,等. 改性丝瓜络纤维对水体日落黄的吸附特性[J]. 环境工程学报,2014,8(12):5277-5283.
- [7]Wang W Y, Yue Q Y, Xu X, et al. Optimized conditions in preparation of giant reed quaternary amino anion exchanger for phosphate removal[J]. Chemical Engineering Journal,2010,157(1):161-167.
- [8]Babić B M, Milonjić S K, Polovina M J, et al. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth[J]. Carbon,

可替代的生态服务功能^[2-3]。许多学者对凋落物涵养水源能力进行了研究,目前主要从不同林分类型(针叶林、阔叶林、混交林等)和影响因素(组成、储量、分解度等)2个方面进行研究^[4-9]。通过不同林分类型和各种影响因素与凋落物涵养水源关系的研究,对合理经营森林资源、改善水环境、实现水资源科学管理和利用具有重要意义^[10]。

福建省三明小湖地区约有700 hm^2 以格氏栲(*Castanopsis kawakamii* Hayata)占优势的天然林,为中亚热带常绿阔叶林地带南缘局部地区的重要林型,是目前全世界独一无二的大面积格氏栲林,堪称“世界格氏栲林”^[11]。目前该天然林出

1999,37(3):477-481.

- [9]许醒,高悦,高宝玉,等. 麦草制吸附剂对水体中不同阴离子的吸附性能[J]. 中国科学:化学,2010,40(10):1558-1563.
- [10]Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. Journal of America Chemical Society,1916,38(11):2221-2295.
- [11]Freundlich H M F. Over the adsorption in solution[J]. Journal of Physical Chemistry,1906,57(385471):1100-1107.
- [12]李朝丽,周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. 环境科学,2008,29(5):1406-1411.
- [13]Li X, Li B H, Wu S, et al. Silica-based iminodiacetic acid functionalized adsorbent for Ni hydrometallurgical extraction of nickeliferous laterite[J]. AIChE Journal,2012,58(12):3818-3824.
- [14]Gode F, Pehlivan E. Removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ from aqueous solution by two Lewatit - anion exchange resins [J]. Journal of Hazardous Materials,2005,119(1/2/3):175-182.
- [15]Kililç M, Yazilcil H, Solak M. A comprehensive study on removal and recovery of copper(II) from aqueous solutions by NaOH-pretreated *Marrubium globosum* sp. *globosum* leaves powder: potential for utilizing the copper(II) condensed desorption solutions in agricultural application [J]. Bioresource Technology,2008,100(7):2130-2137.