

甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁对磷的吸附作用*

梁美娜** 王敦球 朱义年 张 华 陆荣荣 张 龙

(桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林, 541004)

目前,水中磷的去除方法主要有:生物法、化学沉淀法、人工湿地法、离子交换法及吸附法等.生物法和化学沉淀法会产生大量的含磷剩余污泥,提高了处理成本,磷的回收也有一定的困难.人工湿地法对磷的去除效率不高,而离子交换法的处理成本较高.目前,研究较多的吸附除磷的吸附剂有,粘土矿、石英砂负载氧化铁、橙子皮负载三价铁和铅、蛋壳负载氢氧化铁等;而用甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁作为吸附剂除磷的研究报道较少.

本文制备了甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁并用于吸附除磷,探讨了甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁对溶液中磷的吸附特性.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用的化学试剂主要有分析纯 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HNO_3 、 HCl 、 KH_2PO_4 、十六烷基溴化三甲胺、氨水、蔗渣、实验用水为去离子水;电子天平、恒温振荡器、低速离心机、鼓风干燥箱、酸度计、分光光度计.

1.2 实验方法

甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁的制备方法参见文献[1].准确称取甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁吸附剂各 0.300 g 于一系列 100 mL 聚乙烯塑料离心管中,将事先调节好 pH 值,体积为 50 mL 的含磷溶液(用 KH_2PO_4 和去离子水配制)分别加入到上述各塑料离心管中,盖好瓶盖并于恒温水浴振荡器中以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡使之达到吸附平衡.然后,各溶液均用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤到小聚乙烯塑料瓶中(开始时的 2—3 mL 弃去不用),按 GB11893—89 测定滤液中磷的浓度.

平衡吸附量(q_e)根据下式计算: $q_e = V(C_0 - C_e)/W$.式中, C_0 和 C_e 分别为溶液中初始磷浓度和吸附平衡时磷浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液体积(L), W 为活性炭的质量(g).

按上述实验方法,在实验温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下,进行了 0.300 g 甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁吸附剂对体积为 50 mL,初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含磷溶液的吸附动力学实验.

做吸附等温线实验时,实验温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$,吸附剂加入量为 0.300 g,初始磷浓度分别为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $15.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $30.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $35.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液体积为 50 mL, pH 值为 7.0.

2 实验结果与讨论

2.1 吸附动力学

在不同 pH 值下,测定了磷在甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁中的吸附动力学曲线,甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁对磷的吸附可分为 3 个阶段,开始是一个快速吸附阶段,在不同的 pH 条件下,在最初吸附的 0.5—8.0 h 内,吸附量随吸附时间增大上升速率很快,吸附 8 h 后,则进入一个缓慢吸附阶段,吸附曲线变得较为平缓;吸附 30 h 后,达到吸附平衡.分别用准一级动力学方程 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ 、准二级动力学方程 $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$ 、修正准一级动力学方程 $q_t/q_e + \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_3 t$ 和颗粒内扩散动力学方程 $q_t = K_4 t^{1/2}$ 对吸附动力学实验数据进行拟合,并求出各动力学模型参数列于表 1.表 1 的数据显示,当初始 pH=3 时,准二级动力学方程和修正准一级动力学方程的相关系数(R^2) ≥ 0.99 ,说明准二级动力学模型和修正准一级动力学模型能较好地拟合磷在甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁上的吸附动力学过程;当初始 pH=7 或 9 时,只有准二级动力学方程拟合相关系数(R^2)大于 0.99,表明准二级动力学模型能较好地拟合磷在甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁上的吸附动力学过程.准二级动力学方程的吸附速率常数 k_2 在 pH=3、7、9 时都较相近,说明 pH 对吸附速率影响很小.

2.2 吸附等温线

在温度为 25°C 、 35°C 与 45°C 条件下,分别进行了磷在甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁上的等温吸附实验,并用 Langmuir

2011 年 11 月 21 日收稿.

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07317-02),教育部新世纪优秀人才支持(NCET-08-0649),广西科学基金项目(2011GXNSFA018013,2011GXNSFF018003),广西科学研究与技术开发项目(桂科攻 10124002)资助.

** 通讯联系人, Tel:15078367985; E-mail:liangmeinaa@163.com

和 Freundlich 吸附模型方程分别对实验数据进行拟合,得到吸附模型参数列于表 2.

表 1 不同 pH 下活性炭/纳米氧化铁复合材料吸附无机磷的动力学模型参数

pH	准一级动力学方程			准二级动力学方程			修正准一级动力学方程			颗粒内膜扩散方程	
	$k_1/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_3/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_d/$ $[\text{g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1/2})]$	R^2
3	0.0015	0.146	0.978	0.040	0.255	0.995	0.0012	0.238	0.992	0.0044	0.965
7	0.0020	0.126	0.886	0.047	0.259	0.995	0.0017	0.217	0.903	0.0045	0.864
9	0.0018	0.131	0.8475	0.045	0.262	0.994	0.0015	0.222	0.867	0.0046	0.872

表 2 用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合吸附等温线

吸附温度/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	$q_m/(\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	确定系数 R	$K_F/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	确定系数 r
25	2.76	0.320	0.983	0.986	0.277	0.962
35	3.61	0.335	0.978	1.12	0.332	0.960
45	4.00	0.434	0.987	1.59	0.368	0.979

从表 2 数据可见,在不同温度条件下,Langmuir 吸附模型的确定系数 r 均大于 0.97,Freundlich 吸附模型的确定系数 r 均大于 0.96,表明磷在甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁中的吸附过程也能较好地符合 Langmuir 和 Freundlich 模型方程. Freundlich 方程中的 K_F 是衡量吸附剂吸附能力的参数, K_F 越大说明其吸附能力越强. 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 与 45 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, K_F 分别是 0.986、1.12、1.59,表明甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁对磷的吸附能力随着温度的升高而增强. 该实验结果与郭照冰等^[2]研究的蛋壳粉吸附磷的结果相似,表明甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁吸附水中磷的特性与蛋壳粉吸附水中磷的特性相一致.

由表 2 可见,吸附剂对磷的最大吸附容量 q_m 分别为:2.76 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$) < 3.61 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$ (35 $^{\circ}\text{C}$) < 4.00 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$ (45 $^{\circ}\text{C}$),表明磷的最大吸附容量随体系温度的增大而增加,其变化规律与吸附常数 K_F 的变化规律一致. 说明温度升高有利于吸附反应的进行,证明了温度是影响吸附的主要因素之一.

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,未负载纳米氧化铁的甘蔗渣活性炭、纳米氧化铁对磷的吸附等温线如图 1 所示,并利用 Langmuir 吸附模型方程分别对实验数据拟合,最大吸附量分别为 0.74 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$ 和 5.07 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$,而甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁的最大吸附量为 2.76 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$. 表明纳米氧化铁可提高甘蔗渣活性炭对磷的吸附量.

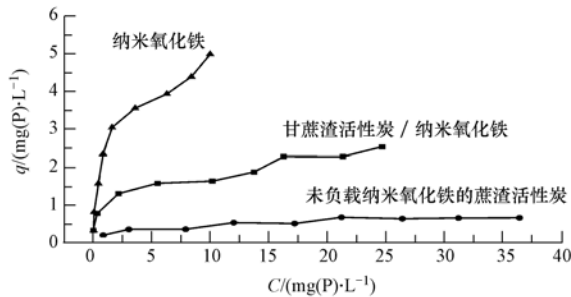


图 1 磷在 3 种吸附剂中的吸附等温曲线

3 结论

甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁对磷的吸附平衡时间为 30 h,对磷的吸附动力学曲线可用准二级动力学方程拟合;能用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型方程拟合甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁对磷的吸附等温线. 在吸附温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下对磷的最大吸附容量为 2.76 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$,而未负载纳米氧化铁的甘蔗渣活性炭和纳米氧化铁对磷的最大吸附量分别为 0.74 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$ 和 5.07 $\text{mg}(\text{P})\cdot\text{g}^{-1}$,表明纳米氧化铁可提高甘蔗渣活性炭对磷的吸附量.

关键词: 甘蔗渣活性炭/纳米氧化铁,磷,吸附.

参 考 文 献

[1] Zhu Yinian, Liang Meina, Lu Rongrong, et al. phosphorus removal from aqueous solution by the Fe(III)-impregnated sorbent prepared from sugarcane bagasse [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2011, 20(5) :1288-1296

[2] 郭照冰,陈天,周飞等. 磷在蛋壳粉中的吸附热力学和动力学[J]. 环境化学, 2011, 30(5) :1006-1010