

磷酸改性核桃壳作为 Cr(VI) 吸附剂的 改性工艺优化研究

汤琪 刘攀 王孝华 涂胜 李传强

(重庆交通大学材料科学与工程学院, 重庆 400074)

摘要 磷酸改性核桃壳能显著提高对 Cr(VI) 的吸附率, 改性工艺简单、环保。研究了磷酸改性核桃壳的改性工艺, 详细探讨了磷酸浓度、核桃壳颗粒度、改性时间、改性温度和核桃壳用量等因素对吸附效果的影响, 并通过正交试验和对比实验进一步优化改性工艺。实验确定的最佳工艺条件为: 在 100 mL 改性溶液中, 磷酸质量分数为 15%, 核桃壳颗粒度为 60 目, 改性温度为室温, 改性时间为 5 h, 核桃壳用量为 10 g。采用最佳工艺条件制备了磷酸改性核桃壳, 在改性核桃壳用量为 1.0 g、pH=2 条件下, 处理 150 mL 质量浓度为 50 mg/L 的含 Cr(VI) 废水, 吸附率达 97.23%, 吸附量为 7.29 mg/g。

关键词 核桃壳, 磷酸, Cr(VI), 改性工艺, 优化, 吸附率

Optimization of modification technics of phosphoric acid modified walnut shell as Cr(VI) adsorbent

Tang Qi Liu Pan Wang Xiaohua Tu Sheng Li Chuanqiang

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074)

Abstract As Cr(VI) ions adsorbent, phosphoric acid modified walnut shell has characteristics including environmental friendly and simple modification process, and high adsorption rate for Cr(VI) ions. Some factors, including phosphoric acid concentration, particle size of walnut shell, reaction time, reaction temperature, and walnut shell dosage, were investigated in detail. Based on single factor experiments, the modification technics were further optimized through orthogonal experiments and comparative experiments. Optimum modification technics were as follows: in 100 mL of solution, phosphoric acid concentration was 15%, particle size of walnut shell was 60 mesh, reaction temperature was 20°C, reaction time was 5 h, and walnut shell dosage was 10 g. The adsorbent of 1.0 g prepared under the optimal conditions selected was used to dispose 150 mL of 50 mg/L simulated wastewater containing Cr(VI) ions. The adsorption rate of Cr(VI) ions was 97.23% and the adsorption capacity of adsorbent was 7.29 mg/g.

Key words walnut shell, phosphoric acid, Cr(VI) ion, modification technics, optimization, adsorption rate

随着冶金、电镀、制革等工业废水的排放, 含铬废水对环境造成了严重污染。去除废水中的铬, 特别是 Cr(VI), 对保护人类健康和生态环境具有重要意义。目前含铬废水的处理方法主要有沉淀法、还原法、离子交换法、电解法、膜技术等, 但在处理低质量浓度(1~100 mg/L)含 Cr(VI)废水时, 上述方法因费用昂贵、效率低和易引起二次污染等问题而受到限制^[1-2]。生物吸附法是近年来发展起来的废水处理新技术, 具有去除效率高、操作简单、成本低等优点, 是一种极具潜力的去除 Cr(VI)技术^[3]。

农林废弃物是一种重要的可再生生物资源, 其来源丰富、价格低廉、可再生, 对重金属具有较强的吸附能力^[4-5]。大量研究表明, 稻草^[6]、谷壳^[7]、花生壳^[8]、锯末^[9-10]、甘蔗渣^[11]、玉米棒^[11]、板栗壳^[12]、香蕉皮^[13]、椰子壳^[14]、核桃壳^[15-16]及茶叶渣^[17]等对 Cr(VI)具有一定的去除效果, 但总体而言, 未改性农林废弃物对重金属离子的吸附能力较差, 通过化学改性能有效提高农林废弃物对 Cr(VI)的吸附能力^[18]。常用的改性剂有硝酸^[8]、磷酸^[9]、丙烯酸^[14]、酒石酸^[19]、柠檬酸^[16, 20]及甲醛^[10]等。核桃壳来源

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21307168); 重庆市自然科学基金资助项目(cstcjjA50016); 重庆交通大学实验教学改革与研究基金(syj201724)

作者简介:汤琪(1970-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能材料和环境材料技术研究工作。

广泛,富含纤维素和木质素,对重金属离子具有较强的吸附能力。在前期磷酸改性农林废弃物吸附Cr(VI)的研究基础上,本研究以磷酸改性核桃壳作为Cr(VI)吸附剂,详细探讨磷酸浓度、核桃壳颗粒度、改性时间、改性温度和核桃壳用量等对吸附效果的影响,通过正交试验和对比实验优化出最佳的改性工艺条件。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

核桃壳,取自农贸市场;磷酸、重铬酸钾、1,5-二苯基卡巴井、盐酸、氢氧化钠,均为分析纯;溴化钾,优级纯。

红外光谱仪(WGH-30A型),天津港东科技公司;恒温水浴锅(DZ11-2型),上海苏豪智能系统公司;定时电动搅拌器(JJ-I型),江苏正基仪器公司;精密pH计(PHS-3C型),上海精密仪器公司;恒温磁力搅拌器(EMZ-9F型),上海苏豪智能系统公司;电子天平(AL204型),瑞典METTLER TOLEDO公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A型),上海昕仪仪器仪表有限公司;循环水多用真空泵(SHZ-C型),郑州杜甫仪器厂;粉碎机(6202型),鑫田公司;标准检验筛(20~160目),浙江道墟张兴纱筛厂;可见分光光度计(722S型),上海精密仪器公司。

1.2 实验过程

1.2.1 核桃壳的预处理

将核桃壳用自来水清洗,再用去离子水润洗,于90℃烘干,粉碎过筛,得到颗粒度分别为20目、40目、60目、80目和100目的核桃壳。

1.2.2 Cr(VI)溶液的配制

称取于120℃干燥2h的重铬酸钾2.8293g,溶解后移入1000mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀,配成质量浓度1000mg/L的Cr(VI)溶液,其他浓度的Cr(VI)溶液由1000mg/L的Cr(VI)溶液稀释而得。

1.2.3 吸附实验

取150mL质量浓度50mg/L的Cr(VI)溶液置于250mL烧杯中,用浓度均匀1.0mol/L的盐酸和氢氧化钠溶液调节pH=2,加入1.0g磷酸改性核桃壳,在室温(25℃)下搅拌吸附2h,抽滤。用分光光度法测定滤液中Cr(VI)含量。

磷酸改性核桃壳对Cr(VI)的吸附率和吸附量计算方法见式(1)、式(2):

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

$$Q = [(C_0 - C_t)V] / m \quad (2)$$

式中, R 为吸附率,%; V 为溶液体积,L; Q 为吸附量,mg/g; C_0 为吸附前Cr(VI)的初始质量浓度,mg/L; C_t 为吸附后Cr(VI)的质量浓度,mg/L; m 为磷酸改性核桃壳用量,g。

1.2.4 改性工艺的优化

(1) 确定磷酸浓度

将3g颗粒度为20目的核桃壳置于250mL三颈瓶中,加100mL一定质量分数(5%、10%、20%)的磷酸溶液,室温下搅拌3h,抽滤,洗涤至中性,于60℃烘干,得到用不同浓度磷酸改性的核桃壳。检测其对Cr(VI)的吸附性能,得到较佳的磷酸浓度。

(2) 确定核桃壳颗粒度

将3g、一定颗粒度(20目、40目、60目、80目和100目)的核桃壳置于250mL三颈瓶中,加100mL浓度较佳的磷酸溶液,室温下搅拌3h,抽滤,洗涤至中性,于60℃烘干,得到颗粒度不同的磷酸改性核桃壳。检测其对Cr(VI)的吸附性能,得到较佳的颗粒度。

(3) 确定改性时间

将3g颗粒度较佳的核桃壳置于250mL三颈瓶中,加100mL浓度较佳的磷酸溶液,室温下搅拌一定时间(1h、3h、5h和7h),抽滤,洗涤至中性,于60℃烘干,得到改性时间不同的磷酸改性核桃壳。检测其对Cr(VI)的吸附性能,得到较佳的改性时间。

(4) 确定改性温度

将3g颗粒度较佳的核桃壳置于250mL三颈瓶中,加100mL浓度较佳的磷酸溶液,在一定温度(10℃、25℃、40℃、60℃和80℃)和适宜时间下搅拌,抽滤,洗涤至中性,于60℃烘干,得到改性温度不同的磷酸改性核桃壳。检测其对Cr(VI)的吸附性能,得到较佳的改性温度。

(5) 确定核桃壳用量

将一定量(3g、5g、7g、9g、13g和15g)颗粒度较佳的核桃壳置于250mL三颈瓶中,加100mL浓度较佳的磷酸溶液,在较佳温度、适宜时间下搅拌,抽滤,洗涤至中性,于60℃烘干,得到用量不同的磷酸改性核桃壳。检测其对Cr(VI)的吸附性能,得到较佳的改性核桃壳用量。

1.2.5 正交试验和对比实验

为进一步优化改性工艺,在单因素实验的基础上,通过正交试验和对比实验得到最佳改性工艺条件。

1.3 测试与表征

采用溴化钾压片法,通过红外光谱仪分析未改性核桃壳和磷酸改性核桃壳的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 磷酸浓度对吸附效果的影响

磷酸浓度不同的改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附效果的影响见图 1。由图可知:未改性时,核桃壳对 Cr(VI) 的吸附率仅为 55.47%;随着磷酸浓度的增大,改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附率逐渐增大;当磷酸浓度为 10%左右(wt,质量分数,下同)时,吸附率最高,达到 80.06%;随着磷酸浓度的进一步增大,吸附率逐渐降低。磷酸能与核桃壳中的醇羟基发生酯化反应,引入磷酸基能有效吸附 Cr(VI) ,并且磷酸能减小纤维素的结晶度,有效活化核桃壳表面,增大其比表面积,增强其对 Cr(VI) 的吸附性能。磷酸浓度太低时,引入的磷酸基团数量偏少,因此对 Cr(VI) 的吸附率较小;而磷酸浓度过高时,多余的磷酸与核桃壳表面引入的磷酸基团发生缩水反应,反而降低了对 Cr(VI) 的吸附能力。因此,较佳的磷酸浓度为 10%左右。

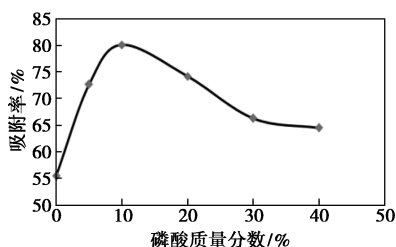


图 1 磷酸浓度不同的改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附效果的影响

2.2 颗粒度对吸附效果的影响

颗粒度不同的磷酸改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附效果的影响见图 2。由图可以看出:随着颗粒度的缩小,磷酸改性核桃壳的吸附率先增大然后略有降低;颗粒度为 60 目左右时,吸附效果最佳,吸附率为 88.91%。可能是因为颗粒度较大时,核桃壳的比表面积减小,核桃壳表面可供改性的基团与磷酸接触的机会减少,因此改性效果较差。而核桃壳颗粒度太小时,大量核桃壳颗粒聚集在一起,与磷酸的接触反而不彻底,被改性的可能性较小,改性效果较差,因此吸附率较低。通过实验发现,60 目的核桃壳改性后过滤与清洗比较容易,便于后续操作。因此,改性核桃壳较佳的颗粒度为 60 目。

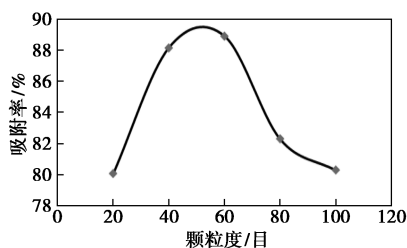


图 2 颗粒度不同的磷酸改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附效果的影响

2.3 改性时间对吸附效果的影响

不同改性时间条件下磷酸改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附效果的影响见图 3。由图可知:随着改性时间的延长,改性核桃壳的吸附率先增加后逐渐降低;当改性时间为 5h 时,吸附率最大,达到 90.61%。原因可能是改性时间过短时,磷酸未能充分与核桃壳中的醇羟基发生酯化反应,因此改性效果较差。而改性时间过长时,改性核桃壳可能会与磷酸继续发生不利的副反应,导致改性效果较差,并且改性时间过长也增加了成本,因此,较适宜的改性时间为 5h 左右。

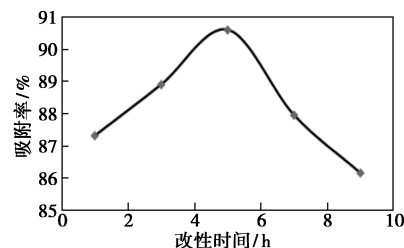


图 3 不同改性时间条件下磷酸改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附效果的影响

2.4 改性温度对吸附效果的影响

不同改性温度条件下磷酸改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附效果的影响见图 4。由图可以看出,随着改性温度的升高,改性核桃壳对 Cr(VI) 的吸附率略有下降。当改性温度为室温(25℃)时,改性效果较好,吸附率可达 90.61%。原因可能是磷酸改性

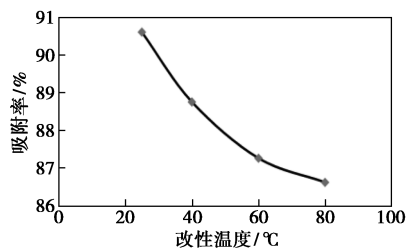


图 4 不同改性温度条件下磷酸改性核桃壳对 Cr(VI) 吸附效果的影响

核桃壳属于放热反应,温度升高后体系中分子运动加剧,副反应增多,不利于核桃壳的磷酸化;同时较高的反应温度可能会破坏核桃壳的表面结构,不利于核桃壳表面的活化,导致改性效果有所下降,吸附率降低。室温条件下进行改性成本低,故选择改性温度为室温(25℃左右)。

2.5 核桃壳用量对吸附效果的影响

核桃壳用量不同条件下磷酸改性核桃壳对 Cr(VI)吸附效果的影响见图 5。由图可以看出:随着用量的增加,改性核桃壳的吸附率先增大后降低;核桃壳用量为 9g 左右时,吸附效果最佳,吸附率为 92.96%。当核桃壳用量从 3g 增加到 9g 时,吸附率从 90.61%上升到 92.96%;当核桃壳用量增加到 15g 时,吸附率降低至 88.22%。用量较少时,核桃壳能被磷酸充分改性,核桃壳表面的醇羟基与磷酸发生酯化反应后,又与磷酸发生缩水反应。在一定范围内,随着用量的增加,核桃壳与磷酸的接触较充分,被改性的可能性较大,改性效果较好,吸附率较高。但当核桃壳用量太大时,核桃壳与磷酸接触不充分,部分核桃壳粘附在三颈瓶内壁,很难搅拌均匀,导致改性核桃壳吸附性能下降。因此改性核桃壳较佳用量为 9g 左右。

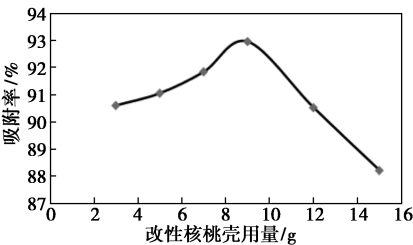


图 5 核桃壳用量不同条件下磷酸改性核桃壳对 Cr(VI)吸附效果的影响

2.6 正交试验及对比实验结果分析

在单因素实验的基础上,为进一步优化改性工艺,以磷酸浓度、核桃壳颗粒度、改性时间及核桃壳用量为变量因素设计了 $L_9(3^4)$ 正交试验,正交试验影响因素及因素水平取值见表 1。室温条件下,正交试验设计及试验结果见表 2。正交试验结果极差分析见表 3。

表 1 正交试验影响因素及因素水平取值

水平号	因素			
	A 磷酸浓度/%	B 颗粒度/目	C 改性时间/h	D 核桃壳用量/g
1	5	20	4	8
2	10	40	5	9
3	15	60	6	10

表 2 正交试验设计及试验结果

试验号	A 磷酸浓度/ %	B 颗粒度/ 目	C 改性时间/ h	D 核桃壳用量/ g	吸附率/ %
1	5	20	4	8	78.02
2	5	40	5	9	86.49
3	5	60	6	10	86.84
4	10	20	5	10	87.66
5	10	40	6	8	91.04
6	10	60	4	9	92.52
7	15	20	6	9	86.25
8	15	40	4	10	94.94
9	15	60	5	8	95.86

表 3 正交试验结果极差分析

因素代号	K_1	K_2	K_3	极差 R
A	83.78	90.04	92.35	8.57
B	83.98	90.82	91.74	7.76
C	88.49	90.00	88.04	1.96
D	88.30	88.42	89.81	1.51

注: K_i 表示 Cr(VI)吸附率的平均值($i=1,2,3\cdots$);R 表示 Cr(VI)吸附率最大值与最小值之差。

结合表 2 和表 3 可知:影响磷酸改性核桃壳吸附性能的主次顺序为:磷酸浓度>核桃壳颗粒度>改性时间>核桃壳用量。最好的水平组合是 A3B3C2D3,即磷酸浓度为 15%,核桃壳颗粒度为 60 目,改性时间为 5h,核桃壳用量为 10g。

在正交试验的基础上,又进行了对比实验。实验条件为:核桃壳颗粒度为 60 目,改性时间为 5h,改性温度为室温(25℃)。通过对比实验得到最佳工艺条件:在 100mL 改性溶液中,磷酸浓度为 15%,核桃壳颗粒度为 60 目,改性温度为室温(25℃),改性时间为 5h,核桃壳用量为 10g。采用最佳工艺条件制备了磷酸改性核桃壳,当改性核桃壳用量为 1.0g、溶液 pH=2 时,改性核桃壳对 150mL 质量浓度为 50mg/L 的 Cr(VI)溶液的吸附率达 97.23%,吸附量为 7.29mg/g。

2.7 红外光谱分析

图 6 为未改性核桃壳的红外光谱图。由图可知:3464.0 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰;2929 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰;1640 cm^{-1} 、1510 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动吸收峰;1422.0 cm^{-1} 处 C—H 面内变形振动吸收峰;

1252.0 cm^{-1} 处为纤维素环上 C—O—C 的伸缩振动吸收峰;1062 cm^{-1} 为纤维素中 C—O 的伸缩振动峰,604 cm^{-1} 为 C—H 面外变形振动吸收峰。

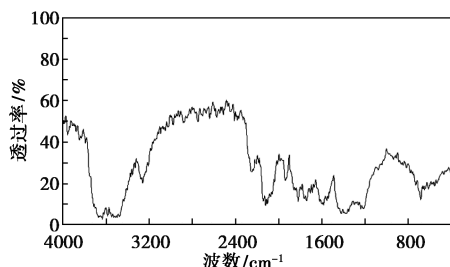


图 6 未改性核桃壳的红外光谱图

图 7 为磷酸改性核桃壳的红外光谱图。由图可知,改性核桃壳在 3448.0 cm^{-1} 、2900 cm^{-1} 、1738 cm^{-1} 、1596 cm^{-1} 、1460.0 cm^{-1} 、1422 cm^{-1} 、1224 cm^{-1} 、1028 cm^{-1} 、560 cm^{-1} 处出现了吸收峰。通过对比发现,改性核桃壳的大部分吸收峰与未改性核桃壳的吸收峰相似,改性核桃壳在 1738 cm^{-1} 处出现了吸收峰,说明发生了酯化反应。磷酸改性核桃壳时,会对核桃壳表面产生侵蚀作用,改善其表面性质,使更多的活性基团露出,增加活性基团与 Cr(VI)接触的机会。核桃壳表面的醇羟基与磷酸发生酯化反应,引入磷酸基能增强核桃壳吸附 Cr(VI)的能力,从而提高对 Cr(VI)的吸附率。

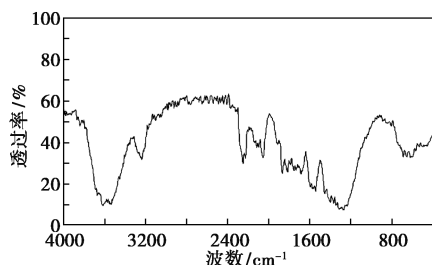


图 7 磷酸改性核桃壳的红外光谱图

3 结论

(1)以磷酸改性核桃壳作为 Cr(VI)吸附剂,具有改性工艺简单、环保、成本低以及对 Cr(VI)吸附率高等特点,是一种优良的改性剂。

(2)磷酸改性核桃壳作为 Cr(VI)吸附剂的最佳工艺条件为:在 100mL 改性溶液中,磷酸浓度为 15%,核桃壳颗粒度为 60 目,改性温度为室温(25℃),改性时间为 5h,核桃壳用量为 10g。

(3)采用最佳工艺条件制备了磷酸改性核桃壳,在改性核桃壳用量为 1.0g、pH=2 条件下,处理质量浓度 50mg/L 的含 Cr(VI)废水,其吸附率大于 97%,吸附量为 7.29mg/g。

参考文献

- [1] Michailides M K, Tekerlekopoulou A G, Akratos C S, et al. Molasses as an efficient low-cost carbon source for biological Cr(VI) removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 281:95-105.
- [2] Barrera C E. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 223-224(2):1-12.
- [3] Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(2):195-226.
- [4] Sud D, Mahajan G, Kaur M. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14):6017-6027.
- [5] Sharma P K, Ayub S, Tripathi C N. Agro and horticultural wastes as low cost adsorbents for removal of heavy metals from wastewater; a review[J]. *International Refereed Journal of Engineering and Science*, 2013, 2(8):18-27.
- [6] Singha B, Das S K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions; kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2011, 84(1):221-32.
- [7] Bansal M, Garg U, Singh D, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: a case study of rice husk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1):312-320.
- [8] Tytlak A, Oleszczuk P, Dobrowolski R. Sorption and desorption of Cr(VI) ions from water by biochars in different environmental conditions[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2015, 22(8):1-10.
- [9] Ilyas M, Khan N, Sultana Q. Thermodynamic and kinetic studies of chromium(VI) adsorption by sawdust activated carbon[J]. *Journal Chemical Society of Pakistan*, 2014, 36(6):1003-1012.
- [10] Baral S S, Das S N, Rath P. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 31(3):216-222.
- [11] Garg U K, Kaur M P, Garg V K, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140(1/2):60-68.
- [12] Raziye Ertas, Neşe Öztürk. Removal of Cr(VI) from aqueous solution onto chestnut shell; application of full factorial design and equilibrium studies[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013, 51(13):2909-2914.

(下转第 172 页)