

文章编号:1001-6880(2016)6-0959-06

柠檬渣吸附磷的研究

魏锡均,郑光波,胡贝贝,汪阳平,沈王庆*

¹内江师范学院化学化工学院; ²“果类废弃物资源化”四川省高等学校重点实验室,内江 641100

摘要:为了研究柠檬渣对磷的吸附,利用 H_2SO_4 和 $CaCl_2$ 溶液对柠檬渣进行了改性,并采用 $L_{16}(4^5)$ 正交实验进行了优化。测试了吸附剂的比表面积、孔容与孔径等性能,并利用电镜和能谱(SEM/EDS)对吸附剂进行了表征。实验结果表明吸附影响因素的最优组合为 $CaCl_2$ 溶液的质量浓度为20%、溶液pH值为8.5、吸附时间为120 min和吸附温度为25 ℃,在此最优条件下柠檬渣吸附磷的吸附率可达到93.6%,因素的主次关系依次为 $CaCl_2$ 质量浓度>吸附时间>吸附温度>pH值,且 $CaCl_2$ 溶液的质量浓度具有显著性。柠檬渣经改性后比表面积增加了近4倍,孔容、孔径和碘吸附值变化不大,灰分率减少了近70%;吸附后柠檬渣中含有P元素,但形成的峰都不高。

关键词:柠檬渣;改性;吸附;磷**中图分类号:**X52**文献标识码:**A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2016.6.025

Absorption of Phosphorus by Lemon Residues

WEI Xi-jun, ZHENG Guang-bo, HU Bai-bei, WANG Yang-ping, SHEN Wang-qing*

¹ Key Laboratory of Fruit Waste Treatment and Resource Recycling of Sichuan Provincial College;² College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China

Abstract: To study the adsorption of phosphorus by lemon residues, the lemon residues was modified by H_2SO_4 and $CaCl_2$ solution, and the $L_{16}(4^5)$ orthogonal design was used to optimize the modification conditions. The specific surface area, pore volume and pore size of the adsorbent were tested. The adsorbent were characterized by SEM/EDS. The result showed that the optimal combination of modification conditions was $CaCl_2$ mass concentration of 20%, pH 8.5, adsorption time of 120 min and adsorption temperature of 25 ℃. Under these conditions, the absorption rate of phosphorus reached 93.6%. The significance of influencing factors was in the sequence of $CaCl_2$ mass concentration, adsorption time, adsorption temperature, pH. The influence of $CaCl_2$ mass concentration was significant. After modification, the specific surface area increased by nearly 4 times, but the change of pore volume, pore size and iodine adsorption were little, and the ash rate reduced by nearly 70%. After adsorption, the elements of P were detected in the lemon residue, but its peak was not high.

Key words: lemon residue; modification; adsorption; phosphorus

对于内陆水体,磷是使水体富营养化的主要限制因素,一般认为磷也是大多数热带海域以及温带海湾富营养化的限制因素,所以,防治水体富营养化问题,主要是减少排入到水体中磷的含量^[1-3]。磷在水体中存在的形式主要是正磷酸盐(PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$)、多聚磷酸盐等,易与 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等形成难溶形沉淀物。在各种除磷方法中,吸附法除磷高效低

耗、运行可靠、工艺简单,既可以作单独的除磷,也可以用作生物除磷的补充,逐渐成为国内外研究的热点^[4-6]。

柠檬果在深加工过程中产生的柠檬渣约为柠檬鲜果的30%~50%左右,2007年世界柠檬产量超过2,130,000 t,产生柠檬渣约为1,200,000 t^[7]。目前柠檬渣基本被废弃,并且皮渣极易发霉变臭,对人畜和农作物都极为有害。柠檬渣含有纤维素、胶质、半纤维素等,是制备绿色水处理剂的优良原料。柠檬渣的性质和结构决定了柠檬渣可以制成固体吸附剂^[8],达到“以废治废”的目的。Marin-Rangel VM和冉敬等人分别研究了利用 $FeCl_3$ 和 H_2SO_4 改性柠

收稿日期:2015-12-14 接受日期:2016-03-23

基金项目:2014年度内江师范学院大学生科研项目(14NSD-17);

2013年度四川省大学生创新创业训练计划(201310640012);2013年四川省教育厅重点资助项目(13ZA002)

* 通讯作者 Tel:86-013628136861; E-mail:sqw7418@163.com

柠檬渣吸附 As(V) 和 Cr(VI), 实验结果均表明改性柠檬渣吸附效果优良^[9,10]。

柠檬渣属于农业废弃物, 在制作生物吸附剂前需通过改性以提高其吸附容量和化学稳定性^[11-14]。以 10% 硫酸对柠檬渣进行活化, 扩大柠檬渣的比表面积, 再加入一定质量浓度的氯化钙溶液进行浸泡、钙化。从而利用物理化学吸附法和沉淀法对溶液中的磷进行吸附, 可提高吸附磷的效率。本实验利用单因素法考查了氯化钙溶液浓度、溶液的 pH、吸附时间和吸附温度对硫酸改性柠檬渣吸附磷的影响, 在单因素基础上利用 L₁₆(4⁵) 正交实验研究了改性柠檬渣吸附磷的最优组合和因素的主次关系。并通过红外光谱(IR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜和能谱(SEM/EDS) 等对吸附剂的性能及吸附机理进行了解释, 以期为柠檬渣制取污水水处理剂提供理论参考。

1 仪器与材料

Bettersize2000 Autosorb iQ2 全自动比表面和孔径分布分析仪(美国康塔仪器公司); VEGA 3 SBH 扫描电镜(SEM, 捷克泰思肯公司); X-射线能谱分析仪(美国伊达克斯有限公司); 722N 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); 雷磁 pHS-3E 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司); SHA-B-双功能水浴恒温振荡器(上海玺袁科学仪器有限公司)。

材料: 柠檬渣来源于内江市安岳县华通柠檬有限公司; 钼酸铵、抗坏血酸、过硫酸钾和酒石酸锑钾、磷酸二氢钾、硫酸、无水氯化钙、氢氧化钠和盐酸(分析纯)均来自成都金山化学试剂有限公司。

2 实验方法

2.1 样品处理

柠檬渣的预处理: 将柠檬渣置于恒温磁力搅拌器中, 加入蒸馏水(1:25 g/mL)在 60 ℃下水煮 2 h, 在水煮过程中多次补水, 水煮后冷却到室温, 加入蒸馏水多次浸泡、冲洗至溶液为无色, 然后用纱布过滤, 将得到的柠檬渣于 100 ℃下烘干、粉碎且过 100 目筛。

柠檬渣的改性: 称取预处理后的柠檬渣, 加入 10% H₂SO₄(2.00: 50 g/mL), 静置浸泡 4 h, 抽滤, 烘干后, 置于一定浓度的 CaCl₂ 溶液中(对柠檬渣进行钙化), 于室温下恒温震荡 1 h, 抽滤, 烘干, 得钙化柠檬渣^[15]。

2.2 吸附实验

2.2.1 不同质量浓度氯化钙溶液对磷吸附率的影响

称取 3 g 预处理过的柠檬渣, 分别经质量浓度为 0%、10%、20%、30%、40% 的 CaCl₂ 溶液处理, 各称取 0.3 g 改性柠檬渣置于 50 mL 1.0 μg/mL 磷酸二氢钾溶液中, 溶液 pH 值为 7, 在 25 ℃下恒温振荡 12 h, 采用标准方法重复 2 次(下同)测量溶液中磷酸盐的起始浓度, 并利用公式(1)计算吸附率^[2,3]。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为溶液中磷的初始浓度(μg/mL); C_e 为吸附达到平衡时吸附物质的平衡浓度(μg/mL); η 为磷的吸附率(%)。

2.2.2 pH 值对磷吸附率的影响

称取 0.3 g 改性柠檬渣置于 pH 值分别为 6.5、7、7.5、8、8.5、9 的 50 mL 1.0 μg/mL 的磷酸二氢钾溶液中, 25 ℃下水浴振荡 12 h 后, 测量溶液中磷酸盐的起始浓度, 并利用公式(1)计算吸附率。

2.2.3 吸附时间对磷吸附率的影响

称取 0.3 g 改性柠檬渣置于 pH 值为 8.5 的 50 mL 1.0 μg/mL 的磷酸二氢钾溶液中, 25 ℃下分别水浴振荡 2、4、6、8、10、12、14 h 后, 测量溶液中磷酸盐的起始浓度, 并利用公式(1)计算吸附率。

2.2.4 吸附温度对磷吸附率的影响

称取 0.3 g 改性柠檬渣置于 pH 值为 8.5 的 50 mL 1.0 μg/mL 的磷酸二氢钾溶液中, 分别在振荡温度为 25、30、35、40、45 ℃下水浴振荡 12 h 后, 测量溶液中磷酸盐的起始浓度, 并利用公式(1)计算吸附率。

2.2.5 正交实验

在单因素试验基础上, 选择以氯化钙溶液的质量浓度(A)、溶液的 pH(B)、吸附时间(C)和吸附温度(D)为影响因素设计成 L₁₆(4⁵) 正交实验如表 1 所示。研究吸附的最优组合和因素的主次关系。

2.2.6 样品的吸附性能

分别称量 0.5 mg 左右柠檬渣进行比表面积(BET)和孔结构分析, 并通过测定样品的灰分、碘吸附值研究样品的吸附性能。

2.2.7 样品的表征

分别称量 5.0 mg 左右的柠檬渣利用差热分析(TG-DTA)、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、X 射线

表 1 吸附实验的因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

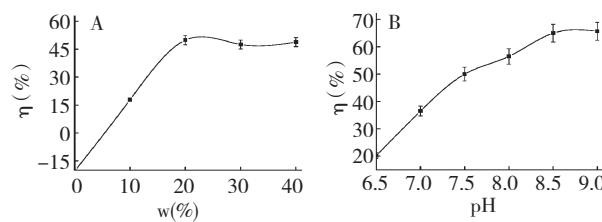
水平 Level	(A) 氯化钙溶液 的质量浓度 Mass concentration of CaCl_2 (%)	(B) pH	(C) 吸附时间 Adsorption time (min)	(D) 吸附温度 Adsorption temperature (°C)	e
1	0	7.5	60	25	-
2	10	8	80	30	-
3	20	8.5	100	35	-
4	30	9	120	40	-

衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)进行表征。

3 结果与讨论

3.1 氯化钙溶液质量浓度对磷吸附率的影响

由图1(A)可知,当氯化钙质量浓度较低时,溶液中磷的吸附率为负数,后随氯化钙质量浓度的增大不断增大。当质量浓度达到20%时,吸附率达到最大值,此后再增加氯化钙的质量浓度吸附率基本不变。这是由于柠檬渣经过水煮和用10% H_2SO_4 改性后,柠檬渣中含有的少量有机磷转变为无机磷,当这种改性柠檬渣与水体接触时柠檬渣中的无机磷



容易进入水体。开始时由于氯化钙质量浓度较低,柠檬渣吸附钙离子的量较少,改性柠檬渣此时吸附水中的磷小于进入水体中的无机磷因而开始时吸附率为负值;随着改性剂氯化钙质量浓度不断增大,柠檬渣吸附钙离子也不断增大,因而吸附水体中磷的吸附率也不断增大;当氯化钙的质量浓度达到20%时,钙离子在柠檬渣表面的填充已达到饱和,此后再增加质量浓度时多余的钙离子不能被柠檬渣有效吸附,因而当氯化钙的质量浓度达到20%时,吸附率达到最大值,此后再增加氯化钙的质量浓度吸附率基本不变。

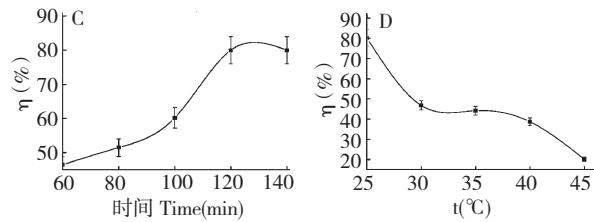


图1 氯化钙质量浓度(A)、pH(B)、吸附时间(C)和吸附温度(D)对吸附率的影响

Fig. 1 Effect of CaCl_2 mass concentration (A), pH (B), adsorption time (C) and adsorption temperature (D) on adsorption rate

3.2 溶液的pH对磷吸附率的影响

由图1(B)可知,当pH在6.5到8.5之间时,随着pH的增大,柠檬渣吸附磷的吸附率不断增加;当pH超过8.5时,吸附率基本不变。这是由于磷酸根在水溶液中的主要存在形式为磷酸二氢根、磷酸氢根和磷酸根等形态,开始时随pH不断增大溶液中的磷酸、磷酸二氢根和磷酸氢根不断转化为磷酸根,由于吸附剂表面存在着钙离子,与溶液中的磷酸根之间存在着较大的静电力作用,亲和性大,选择性高,因而吸附率也不断增大;当溶液的pH超过8.5时,溶液中的磷酸、磷酸二氢根和磷酸氢根基本已转化为磷酸根,吸附剂对磷的吸附基本达到饱和,因而当pH值超过8.5时,吸附率基本不变。

3.3 吸附时间对磷吸附率的影响

由图1(C)可知,当吸附时间为60~120 min时吸附率不断增大;当吸附时间为120 min时吸附率达到最大值,此后随吸附时间的延长吸附率基本不变。这是由于开始时柠檬渣上吸附的钙离子和磷酸根不断反应,因而吸附率不断增大;当反应时间为120 min时钙离子和磷酸根基本反应比较完全,因而此后随反应时间的延长,吸附率基本不变。

3.4 吸附温度对磷吸附率的影响

由图1(D)可知,当吸附温度为25~45 °C时随吸附温度的不断升高柠檬渣吸附磷的吸附率不断减小。这是由于此吸附过程为放热反应,随温度的升高吸附的逆过程即解析速率增大,因而吸附率不断

减小。

3.5 正交实验

由表2的极差k值可知最优组合为A₃B₃C₄D₁,在此条件下通过进一步的平行实验得出柠檬渣吸附磷的吸附率的平均值为93.6%,优于表2中实验编

号为10的结果,因而实验的最优组合为:氯化钙溶液的质量浓度为20%、溶液的pH值为8.5、吸附时间为120 min、吸附温度为25 °C,由R值可知因素的主次关系依次为氯化钙溶液的质量浓度、吸附时间、吸附温度和溶液的pH值。

表2 正交实验方案及结果

Table 2 Results of the L₁₆(4⁵) orthogonal experiment

试验号 No.	(A) 氯化钙溶 液质量浓度 CaCl ₂ mass concentration (%)	(B) pH	(C) 吸附时间 Adsorption time (min)	(D) 吸附温度 Adsorption temperature (°C)	e	吸附率 Adsorption rate (%)
1	1	1	1	1	1	45.0
2	1	2	2	2	2	42.0
3	1	3	3	3	3	45.5
4	1	4	4	4	4	44.2
5	2	1	2	3	4	62.7
6	2	2	1	4	3	61.5
7	2	3	4	1	2	85.3
8	2	4	3	2	1	84.2
9	3	1	3	4	2	82.5
10	3	2	4	3	1	92.5
11	3	3	1	2	4	72.2
12	3	4	2	1	3	73.8
13	4	1	4	2	3	68.5
14	4	2	3	1	4	73.8
15	4	3	2	4	1	70.7
16	4	4	1	3	2	62.7
K ₁	176.8	258.8	241.2	278.0	292.4	T = 1067.1
K ₂	293.6	270	249.2	266.8	272.5	CT = T ² /n = 71168.9
K ₃	321.2	273.6	286	263.2	249.3	
K ₄	275.6	264.8	290.4	258.8	252.9	
k ₁	44.2	64.7	60.3	69.5	73.1	
k ₂	73.4	67.5	62.3	66.7	68.1	
k ₃	80.3	68.4	71.5	65.8	62.3	
k ₄	68.9	66.2	72.6	64.7	63.2	
S _j	2977.1	44.5	432.7	10.6	296.8	
f _i	3	3	3	3	3	
S _j /f _i	992.4	14.8	144.2	3.5	98.9	
R	36.1	3.8	12.3	4.8		

表3为方差分析表。由表3可知氯化钙溶液的质量浓度(A)具有显著性。

3.6 样品的吸附性能

表4为柠檬渣的孔容、孔径、比表面积、灰分及

碘吸附值,从表4中的数据可以看出,柠檬渣在活化前后孔容、孔径和碘吸附值变化不大,灰分率明显减小,减少了近70%,比表面积增加较明显,增加了近4倍。

表 3 方差分析表

Table 3 Variance analysis

方差来源 Sources of variation	偏差平方和 S Sum of squares	自由度 f Degree of freedom	F 值 F value	显著性 Significance
A	2977.1	3	10.0	*
B	44.5	3	0.1	
C	432.7	3	1.5	
D	10.6	3	0.0	
e	296.8	3	-	$F_{0.05}(3,3) = 9.28$

表 4 柠檬渣的孔容、孔径、比表面积、灰分及碘吸附值

Table 4 The pore volume, pore size, specific surface area, ash rate and iodine adsorption value of lemon residues

样品 Sample	孔容 Pore volume (cm ³ /g)	孔径 Pore size (nm)	比表面积 Specific surface area	灰分率 Ash rate (%)	碘吸附值 Iodine adsorption value (mg/g)
预处理后的柠檬渣 Pre-treated lemon residues	0.001	3.061	89.7	4.31	410.17
改性后的柠檬渣 Modified lemon residues	0.0021	3.346	368	0.24	441.46

3.7 电镜及能谱分析(SEM/EDS)

图 2 分别为预处理后的柠檬渣(放大倍数为 5.00 kx)与改性后柠檬渣的扫描电镜图(SEM, 放大倍数为 5.00 kx)。由图 2 可知柠檬渣经改性后表面

变得凸凹、疏松, 表明改性后的柠檬渣较预处理后的柠檬渣比表面积明显增加, 与 3.6 项下样品的吸附性能分析一致。

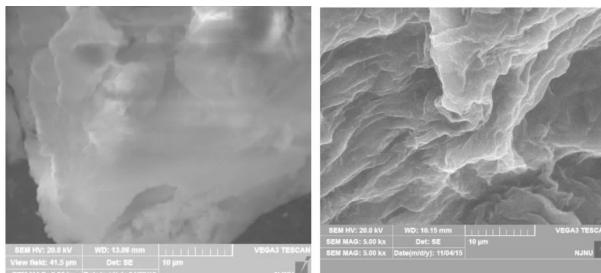


图 2 预处理(左)和改性柠檬渣(右)的 SEM

Fig. 2 SEM of raw materials (left) and modified (right) lemon residues

图 3 为改性后的柠檬渣和吸附磷后柠檬渣的能谱(EDS)。由图 3 可知, 改性后的柠檬渣主要由 C

和 Ca 元素组成, 还含有 S、O 和 Cl 元素, 这由于柠檬渣是果类废弃物, 含有大量的植物纤维等, 主要由 C

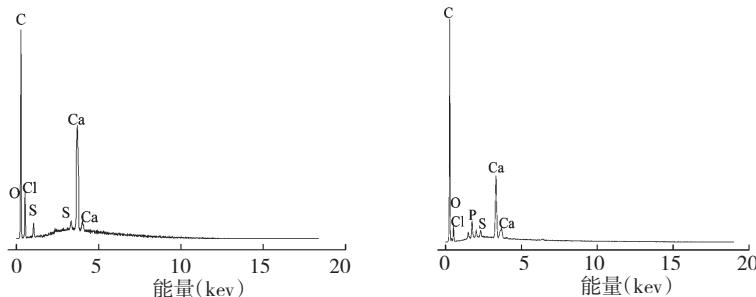


图 3 改性(左)和吸附磷(右)柠檬渣的 EDS

Fig. 3 EDS of the modified (left) and adsorption of phosphorous (right) lemon residues

元素组成的,用 H_2SO_4 改性后、又进行了用 $CaCl_2$ 溶液进行改性,大量的 Ca^{2+} 进入了柠檬渣,因而改性后的柠檬渣主要由C和Ca元素组成,也含有S、O和Cl元素。吸附磷后柠檬渣中含有P元素,表明P元素被吸附了,但形成的峰都不高,主要是吸附P元素的质量与实验样品总质量的比值不高; Ca 元素的吸收峰明显降低,主要是部分 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 生成了 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀物质,还有部分 Ca^{2+} 发生了离子交换吸附,进入了水体。

4 结论

柠檬渣改性的最优组合为:氯化钙溶液的质量浓度为20%、溶液pH值为8.5、吸附时间为120 min、吸附温度为25℃,在此条件下对磷的吸附率能达到93.6%,因素的主次关系依次为氯化钙溶液的质量浓度、吸附时间、吸附温度和溶液的pH值,且氯化钙溶液的质量浓度(A)具有显著性。柠檬渣经改性后较预处理后的柠檬渣表面变得凸凹、疏松,比表面积增加了近4倍,柠檬渣在活化前后孔容、孔径和碘吸附值变化不大,灰分率减少了近70%;改性后的柠檬渣主要由C和Ca元素组成,还含有S、O和Cl元素,吸附磷后柠檬渣中含有P元素,但形成的峰都不高。

参考文献

- Genz A, Anja KI, Martin J. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water Res*, 2004, 38: 3523-3530.
- Shen WQ(沈王庆), Huang H(黄辉). Study on phosphophours in municipal wastewater adsorbed byulfuracid-activated coal-measures kaoline. *Coal Convers*, 2011, 34: 78-90.
- Shen WQ(沈王庆), Li DH(李道华). Phosphorus of the urban domestic waste water adsorbed by the orange peel. *Hubei Agric Sci*, 2014, 53:3536-3538.
- Baken S, Salaets P, Desmet N, et al. Oxidation of iron causes removal of phosphorus and arsenic from stream water in ground water-fed lowland catchments. *Environ Sci Technol*, 2015, 49:2886-2894.
- Dzakpasu M, Wang X, Zheng Y, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus removal by a surface-flow constructed wetland for polluted river water treatment. *Water Sci Technol*, 2015, 71:904-912.
- Minju J, Linoshka S, Marleisa A, et al. Optimum mix design of fly ash geopolymers paste and its use in pervious concrete for removal of fecal coliforms and phosphorus in water. *Constr Build Mater*, 2015, 93:1097-1104.
- Adam JJ, David A, Chen EF, et al. Lemon peel and limoncello liqueur: a proteomic duet. *Biochim Biophys Acta Proteins Proteom*, 2013, 1834:1484-1491.
- Marin-Rangel VM, Cortes-Martinez R, Villanueva RAC, et al. As(V) biosorption in an aqueous solution using chemically treated lemon (*Citrus aurantifolia* Swingle) residues. *J Food Sci*, 2012, 71(1):10-14.
- Ran J(冉敬), Huang XL(黄秀丽), Wang YP(汪阳平), et al. Study on adsorption behaviors of chromium(VI) in waste water by lemon residues. *Hubei Agric Sci*, 2015, 54: 4177-4180.
- Zhang JY(张继义), Liang LP(梁丽萍), Pu LJ(蒲丽君), et al. Adsorption characteristics of Cr(VI) by wheat straw including kinetic and thermodynamics analysis. *Res Env Sci*, 2010, 23:1546-1552.
- Prasad R, Ghimire KN, Inoue K. Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste. *Hydrometallurgy*, 2005, 79:182-190.
- Ghimire KN, Inoue K, Yaimaguchi H, et al. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Res*, 2003, 37:4945-4953.
- Lang S, Guo XY, Feng NC, et al. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, 2009, 170:425-429.
- Zhang ZJ(张志杰), Cui SW(崔世文) Zhong MF(钟明峰). Study on treatment of wastewater containing fluoride by calcium chloride-modified zeolite. *Non-Metallic Mines*, 2008, 39(5):59-61.