

改性玉米秸秆对水中磷酸根的吸附动力学研究

王宇^{1,2}, 高宝玉^{1*}, 岳文文¹, 徐秀明¹, 许醒¹, 潘淑颖¹

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 山东省环境监测中心, 济南 250013)

摘要:将化学改性后的玉米秸秆制备阴离子交换剂, 重点研究了改性玉米秸秆对磷酸根的吸附动力学特性. 通过静态实验, 考察了在不同 pH、温度、磷酸根初始浓度条件下, 改性玉米秸秆对磷酸根吸附效果的影响, 并分别用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程、修正伪一级动力学方程和颗粒内扩散方程进行拟合, 计算出相应的速率常数. 结果表明, Langmuir 等温模式能更好地描述改性玉米秸秆对磷酸根的吸附效果, 并且随着温度的升高, 改性玉米秸秆对磷酸根的最大吸附量逐渐减小. 改性玉米秸秆对磷酸根的吸附是一个快速吸附过程, 30 min 内即可达到吸附平衡, 该吸附过程符合伪二级动力学方程和颗粒内扩散方程, 吸附速率主要受颗粒内扩散控制. 随着初始浓度的增大, 伪二级吸附速率常数逐渐减小, 颗粒内扩散速率常数逐渐增大. 通过改性玉米秸秆对磷酸根的吸附动力学研究, 可以为反应器的设计和污水处理装置的运行提供基础信息, 对于去除水溶液中磷酸根的技术应用具有重要实际意义.

关键词:改性玉米秸秆; 磷酸根; 吸附动力学; 吸附速率常数; 伪二级动力学; 颗粒内扩散方程

中图分类号: X703; X712 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0703-06

Adsorption Kinetics of Phosphate from Aqueous Solutions onto Modified Corn Residue

WANG Yu^{1,2}, GAO Bao-yu¹, YUE Wen-wen¹, XU Xiu-ming¹, XU Xing¹, PAN Shu-ying¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. Environmental Monitor Center of Shandong Province, Ji'nan 250013, China)

Abstract: The adsorption kinetics of phosphate from aqueous solutions onto modified corn residue was studied in a batch reactor. The influence of initial pH, concentration and temperature to adsorption effect were investigated. In addition, the kinetic data were fitted by pseudo-first-order equation, pseudo-second-order equation, modified pseudo-first-order equation and intra-particle diffusion model, and the respective characteristic rate constants were presented. The results showed that the adsorption data fitted Freundlich isotherm model, and the maximum adsorption capacity of phosphate would decrease with the temperature increasing. Furthermore, the adsorption process could reached equilibrium in 30 minutes, and the pseudo-second-order equation and intra-particle diffusion model generated the best agreement with the experimental data for the adsorption systems. The intra-particle diffusion was the main rate-controlling step. With increasing initial concentration, the rate constant of pseudo-second-order equation decreases and that of intra-particle diffusion model increases. The adsorption kinetic analyses could be of a great practical value for the technological applications of phosphate removal from aqueous solutions.

Key words: modified corn residue; phosphate; adsorption kinetics; adsorption rate constant; pseudo-second-order equation; modified intra-particle diffusion model

湖库水体富营养化已经成为一个严重的环境问题^[1], 而磷通常被认为是富营养化水体的限制因子^[2], 因此污水处理厂均要求限制总磷排放量, 而常规的生化处理以及强化生物除磷装置难以保证磷的达标排放, 往往需要三级物化除磷. 吸附法被认为是一种能够较好地适用于宽浓度范围废水除磷的方法^[3,4].

中国有丰富的农作物秸秆资源, 年产量达 6 亿 t, 其中玉米秸秆年产量高达 2 亿 t^[5]. 目前国内农作物秸秆的利用大致分为 3 类用途: 一是工业原料, 主要用于造纸约占总量的 23%; 二是牲畜饲料, 主要是作草食动物饲料, 约占总量的 24.0%; 三是直接燃料或生物质能源, 占 31.5%, 其余秸秆被闲置浪

费或就地焚烧^[5]. 目前, 国外已对一些农业废弃物如甘蔗渣^[6]、花生壳^[7]、苹果渣^[8]、锯末^[9]、椰子壳^[10]、香蕉皮^[11]等改性制备成离子吸附剂.

本研究通过将玉米秸秆化学改性, 制备了阴离子交换剂, 重点分析了改性玉米秸秆对磷酸根的吸附动力学特性. 通过对吸附动力学研究, 不仅可以估算吸附速率, 推导速率表达式, 而且能够推测反应机理, 建立适宜的动力学模型, 计算得到的动力学参数可以为反应器的设计和污水处理装置的运行提供基

收稿日期: 2007-03-23; 修订日期: 2007-06-16

基金项目: 山东省科技攻关项目(2006GG2206007)

作者简介: 王宇(1968~), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为秸秆利用及污水处理技术, E-mail: wy@sdein.gov.cn

* 通讯联系人, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

础信息,对于技术应用具有重要实际意义^[12,13].

1 材料与方法

1.1 主要原材料和仪器

N,N-二甲基甲酰胺(AR)、二甲胺(AR)、环氧氯丙烷(AR)、硝酸钠(AR)、亚硝酸钠(AR)、硫酸钠(AR)、磷酸二氢钠(AR);玉米秸秆(选自山东省聊城).

HH.S 精密恒温水浴锅(江苏省金坛市医疗仪器厂);JJ-1 增力电动搅拌机(江苏省金坛市医疗仪器厂);HY-4 调速多用振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂);PHS-25C 微机型酸度计(广州市雄发仪器有限公司);WFZ756 紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);JS94H 型微电泳仪(上海中晨数字技术设备有限公司).

1.2 改性玉米秸秆的制备

将玉米秸秆清洗、干燥、粉碎至 100 μm,溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺中,在 100℃ 温度下与环氧氯丙烷、二甲胺反应 3 h,经清洗、抽滤、干燥后,即可得到阴离子吸附剂^[6].

1.3 玉米秸秆改性前后带电情况的测定

分别将改性前后的玉米秸秆颗粒分散于水中,用微电泳仪测定颗粒表面带电情况.

1.4 吸附动力学试验

吸附动力学实验在 250 mL 具塞锥形瓶中进行.改性玉米秸秆投加量为 0.1 g;磷酸根溶液浓度(以 P 计)分别为 10、20、40 和 50 mg·L⁻¹,体积为 100 mL;振荡速度为 120 r·min⁻¹;样品振荡时间为 90 min;按照设定的时间间隔取样,依据 GB 11893-89 钼酸铵分光光度法测量样品中磷的浓度,计算相应的吸附量.

上述试验重复了 3 次,可以保证试验良好的再现性.

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆改性前后带电情况的变化

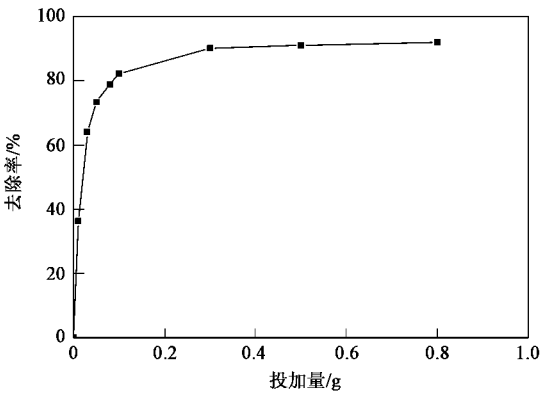
分别将改性前后的玉米秸秆颗粒分散于水中,用微电泳仪测定颗粒表面带电情况.经测定,原玉米秸秆表面带负电荷,Zeta 电位为 -30 mV,改性后玉米秸秆表面带正电荷,Zeta 电位为 50 mV,有利于对阴离子的吸附.

2.2 吸附剂投加量对吸附效果的影响

吸附剂投加量是一个重要的参数,它决定了吸附剂对吸附质的吸附容量.为确定适宜的投加量,分

别进行了投加量为 0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.5 和 0.8 g 时,改性玉米秸秆对 25 mL 20 mg·L⁻¹ 磷酸根吸附效果的研究,结果如图 1 所示.

由图 1 可知,随着改性玉米秸秆投加量的增大,对磷酸根的去除率也随之升高,投加量增大到一定程度,去除率变化不再明显.这是因为吸附剂投加量增大到一定程度后,过量吸附剂不能被充分利用,产生空余活性位置,使得每单位吸附剂中吸附质的量逐渐降低.当改性玉米秸秆投加量为 0.3 g(固液比 12 g·L⁻¹)时去除率达到 90%,继续增大投加量,去除率变化不明显.因此,可以确定 0.3 g(固液比 12 g·L⁻¹)为最佳投加量.



温度: 20℃, PO₄³⁻ 浓度: 10 mg·L⁻¹,

搅拌速度: 120 r·min⁻¹, 搅拌时间: 45 min

图 1 投加量对吸附效果的影响曲线

Fig.1 Influence of adsorbent dose on adsorption of PO₄³⁻ onto modified corn residue

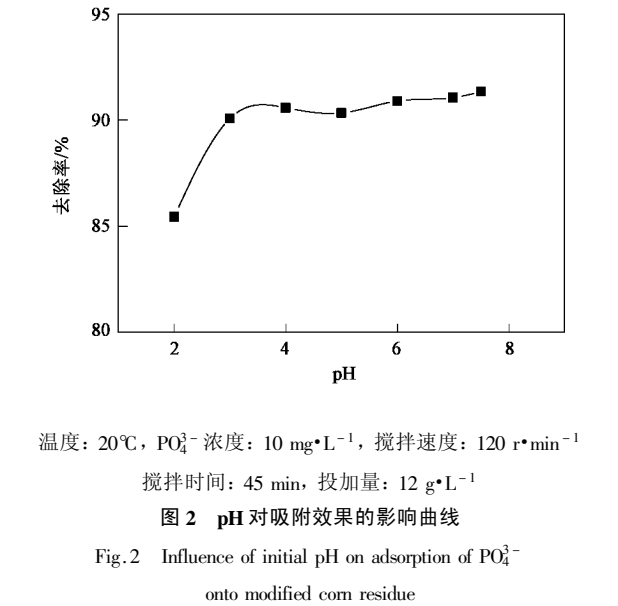
2.3 pH 对吸附效果的影响

为了研究溶液不同初始 pH 对吸附效果的影响,分别将 10 mg·L⁻¹ 的 KH₂PO₄ 溶液的 pH 调至 2、3、4、5、6、7、8,并测定 0.3 g(固液比 12 g·L⁻¹)改性玉米秸秆对该溶液的去除率(图 2).

由图 2 可知,溶液初始 pH 由 2 增加至 3 时,去除率由 85% 迅速增大到 90%,pH 继续由 4 增大至 8,去除率缓慢增大至 92%. 因此,改性玉米秸秆对磷酸根的去除率随着溶液初始 pH 的增大而逐渐增大,升高 pH 有利于改性玉米秸秆对磷酸根的去除.

2.4 温度对吸附效果的影响

为研究温度对吸附效果的影响,分别在温度为 293、303 和 313 K 的条件下,测定改性玉米秸秆对磷酸根的吸附等温线,并对其进行了 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合(图 3 和表 1). 由表 1 可知,



与 Freundlich 等温模式相比, Langmuir 等温模式能更好地描述改性玉米秸秆对磷酸根的等温吸附效果. 随着温度的升高, 改性玉米秸秆对磷酸根的最

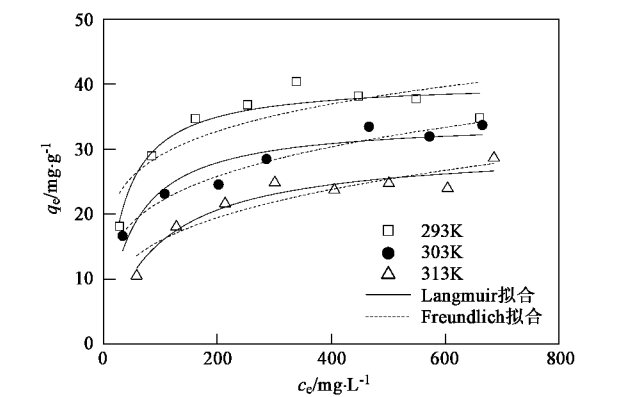


图3 不同温度下改性玉米秸秆对磷酸根的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isothermal curves of PO_4^{3-} onto modified corn residue at different temperatures

大吸附量($Q_{\max}$)逐渐减小. 温度从 293 K 上升到 313 K, 改性玉米秸秆对磷酸根(以 P 计)的最大吸附量($Q_{\max}$)由 $40.48\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 减小至 $30.24\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 因此, 降低温度有利于改性玉米秸秆对磷酸根的吸附.

表1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程和参数¹⁾

Table 1 Parameters for Langmuir and Freundlich equations

T/K	Langmuir				Freundlich			
	方程	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	方程	K	$1/n$	R^2
293	$c_e/q_e = 0.02470c_e + 0.7803$	40.48	0.03166	0.9197	$\ln q_e = 0.1737 \ln c_e + 2.569$	13.05	0.1737	0.7307
303	$c_e/q_e = 0.02898c_e + 1.368$	34.50	0.02118	0.8916	$\ln q_e = 0.2335 \ln c_e + 2.013$	7.491	0.2335	0.9666
313	$c_e/q_e = 0.03307c_e + 3.073$	30.24	0.01076	0.9281	$\ln q_e = 0.2894 \ln c_e + 1.435$	4.200	0.2894	0.8517

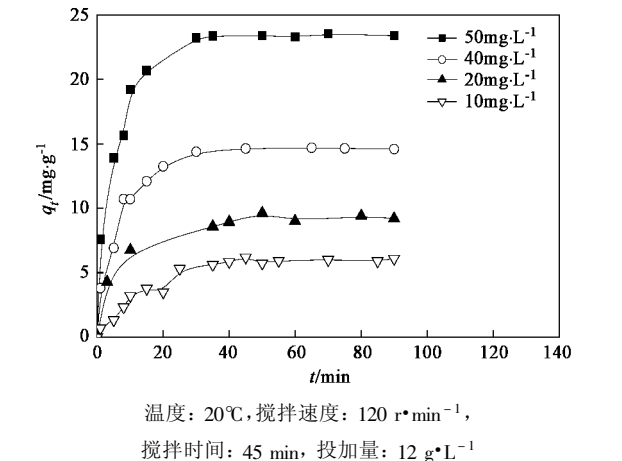
1) $Q_{\max}$ 为最大吸附量(以 P 计), b 为与吸附能量有关的常数; K 为比例常数, n 为无量纲指数

2.5 初始浓度对吸附速率(d_{q_t}/dt)的影响

吸附速率反映了单位时间内吸附剂在液相中吸附量的大小. 分别选用 10 、 20 、 40 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液, 并用 0.3 g (固液比 $12\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)改性玉米秸秆, 研究不同初始浓度对吸附速率(d_{q_t}/dt)的影响. 结果见图 4, 在 q_t - t 曲线上, 各点的斜率代表了瞬时吸附速率(d_{q_t}/dt).

由图 4 可知, 不同初始浓度下吸附动力学曲线有相同的趋势. 随着吸附时间的增大, 吸附量 q_t 首先急剧上升, 然后缓慢上升至出现平台; 瞬时吸附速率(d_{q_t}/dt)逐渐减小. 平衡吸附量 q_e 随初始浓度的增大而增大. 曲线可以分为 3 段: 第 1 段(吸附时间 $< 10\text{ min}$)斜率很大, 吸附量急剧上升, 在 10 min 内约完成了总吸附量的 75%, 表明该阶段的吸附是一个快速的吸附过程; 第 2 段($10 \sim 30\text{ min}$)斜率较小, 吸附量随时间缓慢上升, 此时间段约完成了总吸附

量的 25%, 这可能是由吸附剂上活性位置被充分利用^[14]或者物理吸附引起的; 第 3 段(吸附时间 $> 30\text{ min}$)为 1 个平台, 吸附达到平衡, 吸附量不再随时间上升. 因此, 改性玉米秸秆对磷酸根的吸附是一个快



速吸附过程, 30 min 内即可达到吸附平衡。

2.6 动力学方程研究

分别用伪一级动力学方程、修正伪一级动力学方程、伪二级动力学方程和颗粒内扩散方程进行拟合, 计算出相应的速率常数, 研究吸附过程。

2.6.1 伪一级动力学方程拟合

伪一级动力学方程为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

对式(1)进行积分, 并利用边界条件:

$$t = 0, q_t = 0; t = t, q_t = q_t$$

可得到:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

式中 q_e 、 q_t 分别为吸附平衡和 t 时刻吸附剂对磷酸根的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为伪一级吸附速率常数 (min^{-1})。对图 4 的实验数据进行伪一级动力学方程拟合, 结果见图 5(a)和表 2。

由图 5(a)和表 2 可知, 伪一级动力学方程能很好的描述吸附过程的初始阶段, 但随着吸附过程的进行, 吸附数据逐渐偏离拟合曲线, 相关系数 R^2 的范围为 0.834 ~ 0.978, 速率常数 k_1 随溶液初始浓度的提高而提高, 范围在 0.059 0 ~ 0.150 min^{-1} 。

2.6.2 修正伪一级动力学方程

修正伪一级动力学方程:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \frac{q_e}{q_t} (q_e - q_t) \quad (3)$$

将其进行数学变形后得到:

$$-dq_t + \frac{q_e dq_t}{(q_e - q_t)} = K_1 q_e dt \quad (4)$$

对式(4)进行积分, 并利用边界条件:

$$t = 0, q_t = 0; t = t, q_t = q_t$$

可得到:

$$\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

$\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t)$ 与 t 呈线性关系, K_1 、 q_e 可由直线斜率和截距求得。对图 4 的实验数据进行伪一级动力学方程拟合, 结果见图 5(b)和表 2。

由图 5(b)和表 2 可知, 修正伪一级动力学方程不能很好地描述吸附过程, 吸附数据逐渐偏离拟合曲线较大, 相关系数 R^2 的范围为 0.721 ~ 0.925, 速率常数 K_1 与溶液初始浓度的提高没有相关性, 范围为 0.020 1 ~ 0.122 min^{-1} 。

2.6.3 伪二级动力学方程

伪二级动力学方程为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

对式(6)进行积分, 并利用边界条件:

$$t = 0, q_t = 0; t = t, q_t = q_t$$

可得到:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

式中 k_2 为伪二级吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]。对式(7)变形得到:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

$\frac{t}{q_t}$ 与 t 呈线性关系, k_2 、 q_e 可由直线斜率和截距求得。对图 4 的实验数据进行伪二级动力学方程拟合, 结果见图 5(c)和表 2。

由图 5(c)和表 2 可知, 伪二级动力学方程能很好的描述吸附过程, 相关系数 R^2 的范围为 0.953 ~ 0.989, 速率常数 k_2 随溶液初始浓度的提高而提高, 范围为 0.007 06 ~ 0.021 0 $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 。与伪一级动力学方程、修正伪一级动力学方程相比, 伪二级动力学方程更能很好地描述整个吸附过程。

2.6.4 颗粒内扩散方程

颗粒内扩散方程数学表达式为:

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (9)$$

式中 k_p 为颗粒内扩散速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$]。其与颗粒内扩散系数 D 的关系为:

$$k_p = \frac{6q_e}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (10)$$

式中 $R(\text{cm})$ 为颗粒半径。对图 4 的实验数据进行颗粒内扩散方程拟合, 结果见图 5(d)和表 2。

由图 5(d)和表 2 可知, 颗粒内扩散方程能很好的描述吸附过程, 相关系数 R^2 的范围为 0.908 ~ 0.984, 速率常数 k_p 随溶液初始浓度的提高而提高^[15], 范围为 1.04 ~ 4.02 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ 。而且, 颗粒内扩散方程的拟合曲线不过原点, 可知该吸附过程主要受颗粒内扩散控制, 但颗粒内扩散控制不是唯一的速率控制步骤^[14]。

通过改性玉米秸秆对磷的吸附动力学研究发现: ①伪二级动力学方程和颗粒内扩散方程可以较好地描述吸附过程。改性玉米秸秆对水中磷酸根的吸附为快速吸附过程, 由此推测该吸附过程的主要控制步骤为液膜扩散或者颗粒内扩散, 但颗粒内扩

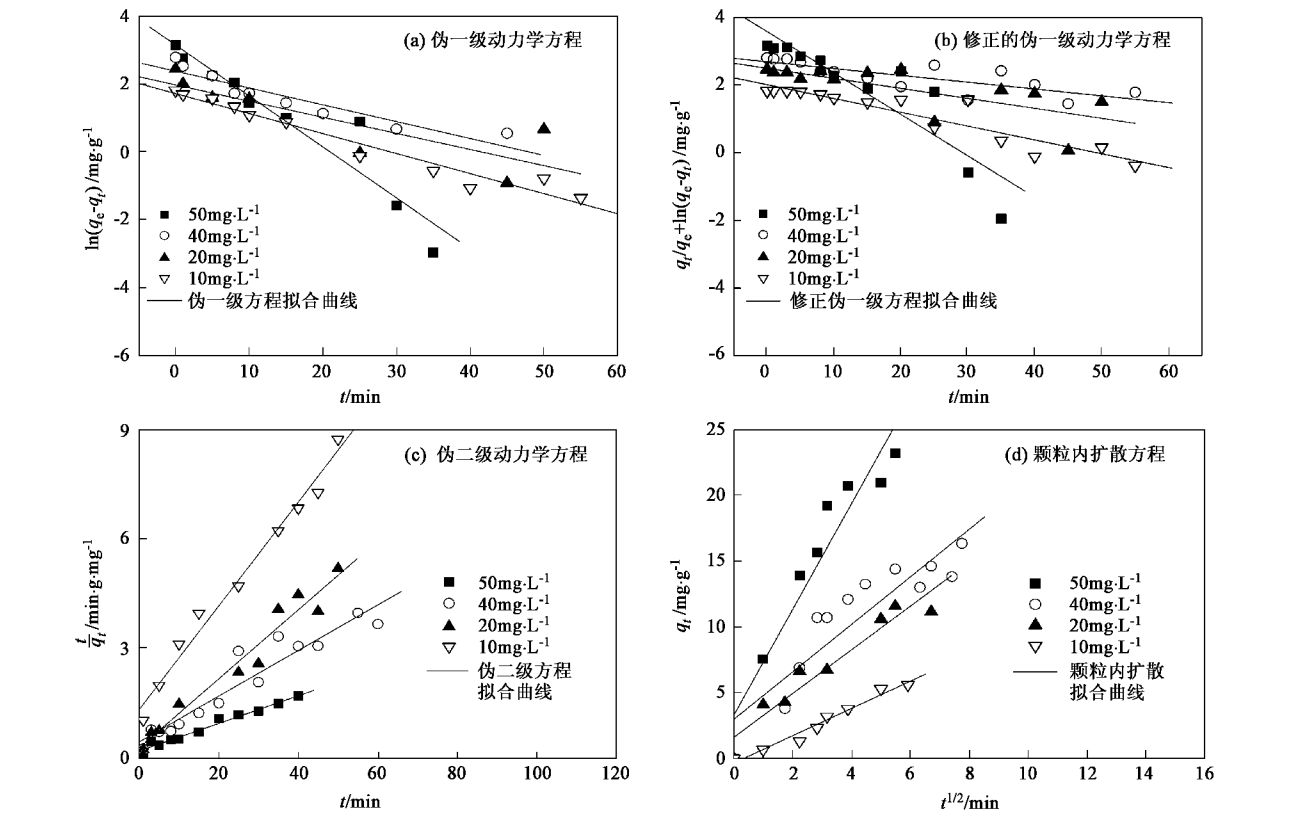


图 5 不同动力学方程的拟合曲线

Fig. 5 Adsorption kinetics of phosphate onto modified corn residue at various initial concentrations

表 2 不同动力学方程的拟合结果

c_0 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	伪一级动力学方程		伪二级动力学方程		颗粒内扩散方程		修正伪一级动力学方程	
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2	$k_p/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2	K_1/min^{-1}	R^2
50	0.150	0.950	0.007 06	0.989	4.02	0.955	0.122	0.896
40	0.049 6	0.935	0.008 52	0.953	1.81	0.908	0.020 1	0.788
20	0.047 6	0.834	0.012 3	0.979	1.66	0.962	0.029 5	0.721
10	0.059 0	0.978	0.021 0	0.978	1.04	0.984	0.040 8	0.925

散控制不是唯一的速率控制步骤;②伪二级吸附速率常数 k_2 随初始浓度的增大而逐渐减小;而颗粒内扩散方程拟合结果恰恰相反,颗粒内扩散速率常数 k_p 随初始浓度的增大而逐渐增大. k_2 和 k_p 随初始浓度的变化趋势看似相反,实际上是协调一致的.这种现象曾经在其他吸附中出现过^[15].

3 结论

(1) 经过化学改性,玉米秸秆表面由带负电荷改变为带正电荷,Zeta 电位较高为 50 mV,有利于改性后的玉米秸秆对阴离子的吸附.

(2) 随着改性玉米秸秆投加量的增大,对磷酸

根的去除率也随之升高.当改性玉米秸秆投加量为 0.3 g(固液比 12 g·L⁻¹)去除率达到 90%,为最佳投加量.

(3) 随着溶液初始 pH 的增大,改性玉米秸秆对磷酸根的去除率逐渐增大,升高 pH 有利于改性玉米秸秆对磷酸根的去除.

(4) 随着温度的升高,改性玉米秸秆对磷酸根的最大吸附量($Q_{\max}$)逐渐减小.温度从 293 K 上升到 313 K,改性玉米秸秆对磷酸根(以 P 计)的最大吸附量($Q_{\max}$)由 40.48 mg·g⁻¹减小至 30.24 mg·g⁻¹. Langmuir 等温模式能更好地描述改性玉米秸秆对磷酸根的等温吸附效果.

(5) 不同初始浓度下吸附动力学曲线有相同的趋势,改性玉米秸秆对磷酸根的吸附是一个快速吸附过程,30 min 内即可达到吸附平衡.

(6) 伪二级动力学方程和颗粒内扩散方程可以较好地描述吸附过程;吸附过程中颗粒内扩散是主要的速率控制步骤;伪二级吸附速率常数随初始浓度的增大而逐渐减小,颗粒内扩散速率常数随初始浓度的增大而逐渐增大.

参考文献:

- [1] Jin X C, Wang S R, Pang Y, *et al.* The Adsorption of Phosphate on Different Trophic Lake Sediments [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2005, **254**: 241-248.
- [2] Galarneau E, Gehr R. Phosphorus Removal from Wastewaters Experimental and Theoretical Support for Alternative Mechanisms [J]. Water Research, 1996, **34**(2): 328-338.
- [3] 丁文明,黄霞,张力平. 水合氧化铜吸附除磷的试验研究[J]. 环境科学,2003, **24**(5): 110-113.
- [4] 朱润良,朱利中,朱建喜. Al-CTMAB 复合膨润土同时吸附处理水中菲和磷酸根[J]. 环境科学,2006, **27**(1): 91-94.
- [5] 李京京,白金明, Rdph O. 中国生物质资源可获得性评价 [M]. 北京:中国环境科学出版社,1998. 17-18.
- [6] Orlando U S, Baes A U, Nishijima W. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity [J]. Chemosphere, 2002, **48**: 1041-1046.
- [7] Gong R M, Ding Y, Li M, *et al.* Utilization of powdered peanut

hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution [J]. Dyes Pigments, 2005, **64**: 187-192.

- [8] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw [J]. Water Research, 2002, **36**: 2824-2830.
- [9] Ajmal M, Khan A H, Ahmad A. Role of Sawdust in the removal of Copper(II) from Industrial Wastes[J]. Water Research, 1998, **32** (10): 3085-3091.
- [10] Manju G N, Raji C, Anirudhan T S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water [J]. Water Research, 1998, **32**(10): 3602-3070.
- [11] Namasivayam C, Muniasamy N, Gayatri K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel[J]. Bioresource Technology, 1996, **57**: 37-43.
- [12] Lazaridis N K, Karapantsios T D, Georgantas D. Kinetic Analysis for the Removal of a Reactive Dye from Aqueous Solution onto Hydrotalcite by Adsorption[J]. Water Research, 2003, **37**: 3023-3033
- [13] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second Order Model for Sorption Processes [J]. Process Biochemistry, 1999, **34**: 451-465.
- [14] Mohana S V, Raoa N C, Karthikeyan J. Adsorptive Removal of Direct Azo Dye from Aqueous Phase onto Coal Based Sorbents: a Kinetic and Mechanistic Study [J]. Hazardous Materials, 2002, **B90**: 189-204.
- [15] Yang X Y, Bushra A D. Kinetic Modeling of Liquid-phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon [J]. Colloid and Interface Science, 2005, **287**: 25-34.