

文章编号: 1004-4353(2021)04-0345-05

## 柚皮生物炭对模拟印染废水的 吸附性能研究

薛美香<sup>1,2,3</sup>, 李世鹏<sup>1</sup>

( 1. 莆田学院 环境与生物工程学院; 2. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制实验室;  
3. 生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室: 福建 莆田 351100 )

**摘要:** 为探究柚皮生物炭对印染废水的吸附性能, 利用水热法炭化制备了柚皮生物炭吸附剂. 采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对其进行了表征, 并考察了吸附时间、吸附温度和溶液初始浓度等因素对其吸附模拟废水中中性红的影响. 结果表明: 当吸附剂用量为 0.09 g、吸附时间为 40 min、吸附温度为 30 ℃ 时, 柚皮生物炭对模拟废水中中性红的吸附效果最佳, 为 54.32 mg/g (模拟废水初始质量浓度为 100 mg/L); 其吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型, 吸附动力学过程遵循准二级动力学模型.

**关键词:** 生物炭; 柚皮; 吸附; 中性红

**中图分类号:** X703.1

**文献标识码:** A

## Study on adsorption performance of pomelo peel biochar on simulated dyeing wastewater

XUE Meixiang<sup>1,2,3</sup>, LI Shipeng<sup>1</sup>

( 1. College of Environmental and Biological Engineering, Putian University; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants; 3. Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas, Fujian Provincial University: Putian 351100, China )

**Abstract:** The pomelo peel-based biochar adsorbent was prepared by hydrothermal carbonization in order to explore the adsorption performance of pomelo peel on dyeing wastewater. It was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectrum (FTIR). The effects of adsorption time, adsorption temperature and initial concentration of solution on the adsorption of neutral red simulated wastewater by the pomelo peel biochar were investigated. The results showed that when the amount of adsorbent was 0.09 g, the adsorption time was 40 min and the adsorption temperature was 30 ℃, the pomelo peel biochar's adsorption effect on neutral red was the best and the adsorption capacity reached 54.32 mg/g (the initial concentration of the simulated wastewater was 100 mg/L). The adsorption of the pomelo peel biochar for neutral red was consistent with the Langmuir isotherm adsorption model, and the adsorption kinetic process followed the quasi-second-order kinetics equation.

**Keywords:** biochar; pomelo peel; adsorption; neutral red

资料显示, 纺织印染行业排放的废水是工业废水排放总量的主要来源之一, 因此提高印染废

水的处理能力对生态环保具有重要的意义. 印染废水中含有较高浓度的有机物, 且其成分复杂多

收稿日期: 2021-09-21

基金项目: 福建省自然科学基金(2018J01439)

第一作者: 薛美香(1979—), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为环境功能材料的制备与应用.

样,处理较为困难<sup>[1]</sup>.目前处理废水的常用方法有生物法、化学法和吸附法<sup>[2]</sup>,其中吸附法因具有吸附材料来源广泛、操作简单、吸附效率高等优点而受到学者的关注.柚子(*Citrus grandis*)是我国的主要水果之一,产量丰富.柚皮富含羟基、羧基等基团<sup>[3]</sup>,并具有较大的比表面积,因此具有良好的吸附性能.研究发现,对柚皮进行炭化处理可提高其吸附性能<sup>[4-8]</sup>;因此,本文以废弃柚皮为原料,利用水热法炭化制备柚皮基生物炭吸附剂,并研究其对模拟印染废水中中性红的吸附性能.

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与试剂

柚皮,莆田仙游度尾文旦柚的柚皮;中性红、柠檬酸、氯化锌、十二烷基硫酸钠、乙醇等均为分析纯,上海沪试化工有限公司.

### 1.2 主要仪器

扫描电子显微镜(SU8010,Hitachi 公司);X射线衍射仪(XRD-6100,Shimadzu 公司);傅里叶红外检测仪(TENSOR II,Bruker 公司);紫外-可见分光光度计(V-1800,上海美普达仪器有限公司);水浴恒温振荡器(ZD-85,常州国华电器有限公司);粉碎机(LG-02,上海帅登仪器有限公司);磁力搅拌器(ZNCL-BS 280 × 280,郑州世纪双科实验仪器有限公司);恒温干燥箱(DHG-9036A,上海精宏实验设备有限公司);聚四氟乙烯内衬反应釜(100 mL,西安常仪仪器设备公司);超纯水机(FST-RO-20,上海富诗特仪器设备有限公司).

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 柚皮生物炭的制备

去除柚皮外层黄色表皮后切块、洗净,用体积分数为 30% 的乙醇浸泡脱色.洗净、烘干、粉碎、过筛,选取粒径小于 380 μm 的柚皮粉密封备用.在烧杯中加入 1 g 柚皮粉、40 mL 去离子水、1 g 氯化锌、0.2 g 柠檬酸和 10 mL 质量分数为 8% 的十二烷基硫酸钠溶液,磁力搅拌 20 min 后移入聚四氟乙烯内衬反应釜中;在 180 °C 水热条件下反应 10 h,抽滤,滤渣洗至中性后烘干即得柚皮生物炭.所得柚皮生物炭密封保存备用.

#### 1.3.2 吸附实验

将 0.09 g 的柚皮生物炭加入到 50 mL 中性

红模拟废水中,在不同吸附时间(5、10、15、20、30、40、60、80、100 min)、吸附温度(25、30、35、40、45、50 °C)和模拟废水初始质量浓度(60、70、80、90、100、110、120 mg/L)下经水浴恒温振荡吸附后离心;取上清液,于 530 nm<sup>[9]</sup>处用分光光度计测定吸光度.根据中性红标准曲线计算剩余中性红的浓度,并计算柚皮生物炭对中性红的吸附量.计算吸附量的公式为:

$$Q = (C_0 - C_1)V/m, \quad (1)$$

式中  $C_0$  为中性红模拟废水的初始质量浓度(mg/L), $C_1$  为吸附后质量浓度(mg/L), $V$  为模拟废水体积(L), $m$  为柚皮生物炭投加量(g), $Q$  为吸附量(mg/g).

## 2 结果与分析

### 2.1 柚皮生物炭的表征

图 1 为柚皮生物炭的 XRD 图.由图 1 可以看出:柚皮生物炭在 10°~30°范围内出现了较宽的衍射峰,说明柚皮生物炭主要是无定形炭结构<sup>[10]</sup>;在 43.9°和 77.5°处出现了尖锐的石墨(PDF # 00-003-0401)衍射峰,说明柚皮生物炭中出现了类似石墨的层状结构<sup>[11]</sup>.

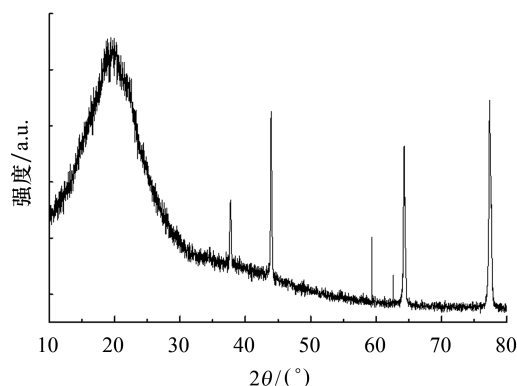


图 1 柚皮生物炭的 XRD 图

图 2 为柚皮(a)和柚皮生物炭(b-1,b-2)的 SEM 图.由图 2 可以看出:柚皮为片状,表面存在褶皱;炭化后的柚皮存在大量的 1~5 μm 的炭微球和块状纤维,且炭化后的柚皮纤维变得疏松、粗糙.该结构表明,炭化后的柚皮纤维的比表面积得到增加,更有利于吸附.

图 3 为柚皮和柚皮生物炭的 FT-IR 图.在图 3 中:柚皮和柚皮生物炭在 3 300 cm<sup>-1</sup> 处都有 1

个宽峰,该峰为 OH 的伸缩振动峰<sup>[12]</sup>(源于柚皮和柚皮生物炭中的纤维素和木质素所含的羟基官能团);柚皮中的 1730 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰<sup>[13]</sup>(对应 C=O 的伸缩振动峰)在柚皮生物炭中红移至 1700 cm<sup>-1</sup> 处,且峰的强度增强,其原因是柚皮在水热过程中出现了脱水,导致羰基含量增加所致;

柚皮中的 1030 cm<sup>-1</sup> 处的 C-O 伸缩振动峰<sup>[5]</sup> 的强度在柚皮生物炭中减弱;柚皮生物炭在 2920~2850 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收峰,该区域的峰为脂肪族的 C-H 伸缩振动峰<sup>[13]</sup>,是由反应过程中添加十二烷基硫酸钠所引起的。

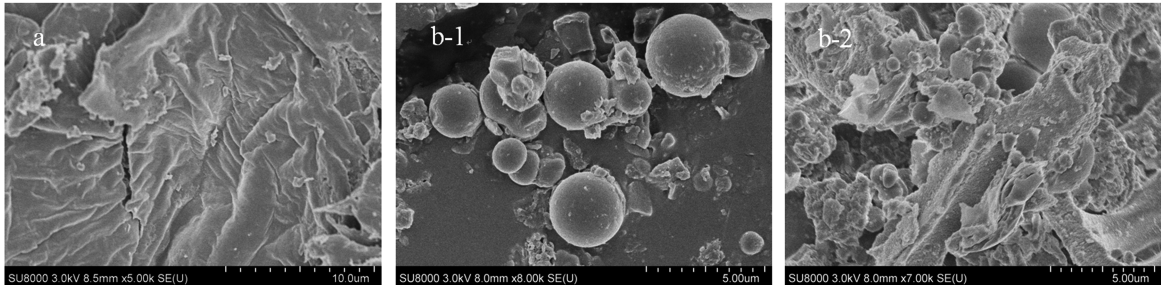


图 2 柚皮(a)和柚皮生物炭(b-1,b-2)的 SEM 图

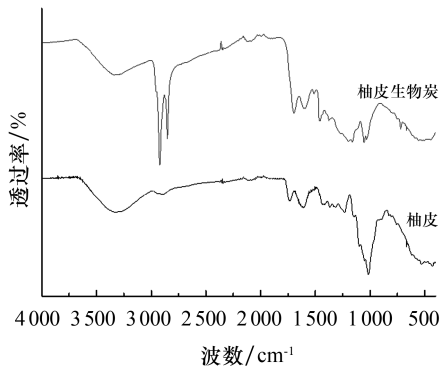


图 3 柚皮和柚皮生物炭的红外光谱图

2.2 柚皮生物炭对中性红的吸附研究

1) 吸附时间对吸附效果的影响. 在质量浓度为 100 mg/L 的 50 mL 中性红模拟废水中加入 0.09 g 的柚皮生物炭,于 30 ℃下分别恒温振荡 5、10、15、20、30、40、60、80、100 min;离心,取上清液测定其吸光度并计算吸附量,结果见图 4.

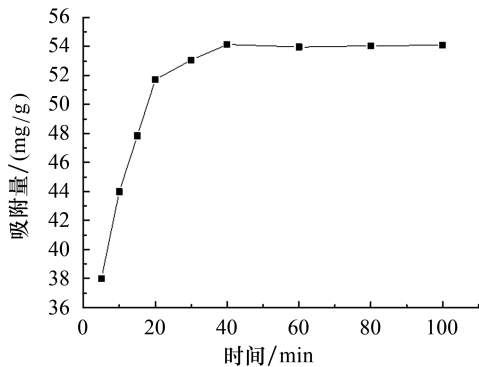


图 4 吸附时间对吸附效果的影响

由图 4 可以看出:初始时,由于柚皮生物炭的吸附位点较多,所以吸附量随着吸附时间的增加而迅速上升<sup>[14]</sup>. 40 min 后,柚皮生物炭的吸附量趋于平稳,说明柚皮生物炭对中性红的吸附已经达到饱和. 上述实验表明柚皮生物炭对模拟废水中中性红的吸附是一个快速吸附的过程<sup>[15]</sup>, 40 min 即可达到吸附平衡.

2) 吸附温度对吸附效果的影响. 不同吸附温度下柚皮生物炭对中性红的吸附效果如图 5 所示. 由图 5 可以看出:当温度从 25 ℃升高到 30 ℃时,柚皮生物炭对中性红的吸附效果明显上升;当温度超过 30 ℃,柚皮生物炭对中性红的吸附量出现下降趋势(其原因是分子热运动加剧,进而导致解吸作用加大所致<sup>[6]</sup>). 以上结果表明,柚皮生物炭对中性红吸附的最佳温度是 30 ℃.

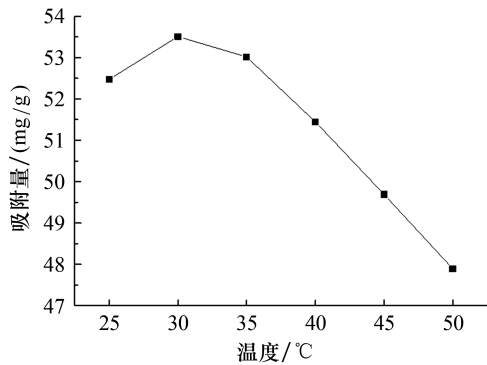


图 5 吸附温度对吸附效果的影响

3) 初始质量浓度对吸附效果的影响. 柚皮生

物炭对不同初始质量浓度的中性红模拟废水的吸附效果见图 6. 由图 6 可以看出, 初始质量浓度是影响吸附效果的重要影响因素之一. 当初始质量浓度从 60 mg/L 增加到 100 mg/L 时, 柚皮生物炭对中性红的吸附量明显增加, 最高达到 54.32 mg/g; 当初始质量浓度超过 100 mg/L 时, 柚皮生物炭对中性红的吸附量略有下降. 上述结果说明: 当初始质量浓度低于 100 mg/L 时, 柚皮生物炭和中性红表面接触的概率随着中性红质量浓度的增加而增加; 但当初始质量浓度高于 100 mg/L 时, 柚皮生物炭达到吸附饱和进而使其无法进一步吸附中性红<sup>[16]</sup>.

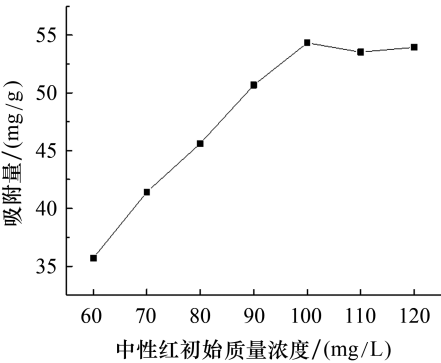


图 6 初始质量浓度对吸附效果的影响

为了研究柚皮生物炭对模拟废水中中性红的等温吸附特性, 采用 Langmuir 等温吸附模型(式(2))和 Freundlich 等温吸附模型(式(3))对实验数据进行拟合:

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m K_L) + C_e/Q_m, \tag{2}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e. \tag{3}$$

式中  $C_e$  为吸附平衡浓度(mg/L),  $Q_e$  为平衡吸附量(mg/g),  $Q_m$  为饱和吸附量(mg/g),  $K_L$  为 Langmuir 等温吸附模型的吸附常数(L/mg),  $K_F$  为 Freundlich 等温吸附模型的吸附常数(mg/g),  $n$  为吸附强度. 相关参数见表 1.

表 1 柚皮生物炭吸附中性红的等温模型参数

Langmuir 模型		
$Q_m / (\text{mg/g})$	$K_L / (\text{L/mg})$	$R^2$
71.94	0.164 1	0.992 0
Freundlich 模型		
$K_F / (\text{mg/g})$	$1/n$	$R^2$
20.96	0.327 2	0.977 2

由表 1 可以看出, 柚皮生物炭对中性红的吸附能够同时符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型, 但 Langmuir 模型的线性相关系数  $R^2$  相对更大, 这说明柚皮生物炭对中性红的吸附是以单分子层吸附为主. 在 Freundlich 模型中:  $K_F$  值越大, 表示吸附剂的吸附能力越强;  $1/n$  值为 0.1 ~ 0.5, 表示柚皮生物炭容易吸附中性红<sup>[17]</sup>.

为了进一步探究柚皮生物炭对中性红的吸附动力学行为, 在 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的中性红模拟废水中加入柚皮生物炭 0.09 g, 然后在 30 ℃ 水浴恒温振荡下进行吸附实验. 实验所得数据分别用准一级动力学模型(式(4))和准二级动力学模型(式(5))进行拟合.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \tag{4}$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 Q_e^2), \tag{5}$$

式中  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量(mg/g),  $Q_e$  为平衡吸附量(mg/g),  $k_1$  为准一级动力学速率常数( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  为准二级动力学速率常数( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ). 相关动力学参数见表 2.

表 2 柚皮生物炭吸附中性红的动力学模型参数

准一级动力学模型		
$k_1 / (\text{min}^{-1})$	$Q_e / (\text{mg/g})$	$R^2$
0.123 2	33.01	0.964 2
准二级动力学模型		
$k_2 / (\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	$Q_e / (\text{mg/g})$	$R^2$
$5.917 \times 10^{-3}$	58.14	0.999 4

由表 2 中的  $R^2$  值可以看出, 柚皮生物炭对中性红的吸附更符合准二级动力学模型, 且准二级动力学模型拟合得到的平衡吸附量  $Q_e$  更接近实际的平衡吸附量. 上述结果表明准二级动力学模型更符合柚皮生物炭对中性红的吸附过程, 即吸附过程以化学吸附为主<sup>[18]</sup>.

3 结论

本文以柚皮为原料, 经水热炭化制备了柚皮基生物炭吸附材料. 相较于原柚皮, 柚皮生物炭的形貌更有利于吸附. 在 50 mL 100 mg/L 的中性红模拟废水中, 柚皮生物炭对模拟废水中中性红的最佳吸附条件是: 吸附剂投加量为 0.09 g, 吸附温度为 30 ℃, 吸附时间为 40 min. 最佳条件下的



饱和吸附量是 54.32 mg/g. 柚皮生物炭对中性红的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型. 本文研究成果可为工业印染废水的处理提供参考. 在今后的研究中我们将尝试使用柚皮生物炭处理其他类型的废水, 如重金属废水、含磷废水等, 以增加柚皮生物炭的应用范围.

### 参考文献:

- [1] 简绍菊, 杨为森. 改性橙皮对水中中性红的吸附及其动力学[J]. 安徽农业大学学报, 2013, 40(3): 514-518.
- [2] 徐长绘, 郭常青, 姜帅. 柚子皮对染料废水的脱色及吸附动力学研究[J]. 印染助剂, 2015, 32(3): 23-26.
- [3] MELO R P F, BARROS NETO E L, NUNES S K S, et al. Removal of reactive blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 191(31): 161-166.
- [4] ZHANG B, WU Y, CHA L. Removal of methyl orange dye using activated biochar derived from pomelo peel wastes: performance, isotherm, and kinetic studies[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, 41(1): 125-136.
- [5] AO H T, CAO W, HONG Y X, et al. Adsorption of sulfate ion from water by zirconium oxide-modified biochar derived from pomelo peel[J]. Science of the Total Environment, 2020, 708: 135092.
- [6] 王琼, 周聪, 匡尹杰, 等. 柚皮炭对废水中亚甲基蓝的吸附研究[J]. 环境保护与循环经济, 2019, 39(5): 18-21.
- [7] 陈波, 练建军, 王诗生, 等. 改性柚皮生物炭的制备及其对水体磷酸盐的吸附性能[J]. 安徽工业大学学报, 2018, 35(2): 125-130.
- [8] ZHANG H, SUN Q Y, LI Y H, et al. Biosorbents prepared from pomelo peel by hydrothermal technique and its adsorption properties for congo red[J]. Materials Research Express, 2020, 7(4): 045505.
- [9] 刘敬勇, 蓝静, 黄桂虹, 等. 柚皮粉对中性红的吸附性能研究[J]. 广东工业大学学报, 2012, 29(4): 96-100.
- [10] 张青. 以生物质为碳源制备多孔碳及其吸附性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2015.
- [11] 杨奇亮, 吴平霄. 改性多孔生物炭的制备及其对水中四环素的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(12): 3973-3984.
- [12] 郎印海, 王慧, 刘伟. 柚皮生物炭对土壤中磷吸附能力的影响[J]. 中国海洋大学学报, 2015, 45(4): 78-84.
- [13] ZHAN Y F, YANG L, LAN J W, et al. Mussel-inspired polydopamine decorated pomelo peel as a durable biosorbent for adsorption of cationic dyes[J]. Cellulose, 2021, 28(1): 453-470.
- [14] 黄曼雯, 刘敬勇, 蔡华梅, 等. 柚子皮对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(1): 143-147.
- [15] 许桂花, 姚艳红, 李承范. 改性玉米秸秆对水体中  $Pb^{2+}$  的吸附[J]. 延边大学学报(自然科学版), 2012, 38(3): 228-231.
- [16] 梁俊倩, 吴锦华, 李平, 等. 柚子皮吸附活性艳蓝 KN-R 和活性艳橙 X-GN 性能研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(4): 88-94.
- [17] 季雪琴, 吕黎, 陈芬, 等. 秸秆生物炭对有机染料的吸附作用及机制[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1648-1654.
- [18] 刘雪梅, 赵蓓. 不同条件甘蔗渣基水热炭对  $Cr(VI)$  的吸附特性[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1639-1648.