

文章编号:1005-0523(2011)03-0040-04

农业废弃物壳类物质在水处理中的应用和展望

鲁秀国

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:壳类物质属于农业废弃物,是重要的可再生资源。首先对壳类物质的成分和结构进行了说明,进而综述了其在水处理中作为生物因载、吸附剂、过滤以及制备活性炭等方向的研究现状,最后指出了壳类物质在应用过程中存在的问题和今后的研究方向。

关键词:壳类物质;生物因载;吸附

中图分类号:X705

文献标识码:A

近几年研究较多的壳类物质有花生壳、鸡蛋壳、核桃壳、稻壳^[1-4]以及板栗壳、杏仁壳、椰壳等^[5-7],其在水处理中有重要的作用。可以作为生物载体用于废水的生物脱氮和去除某些重金属;可以作为滤料用于污水中油类物质的滤除使油类物质得到回收,目前已经在工程上得到应用;可以用作吸附剂,吸附去除废水中的部分污染物^[8];另外,壳类物质还可以进行深加工制备成活性炭用于水处理。

1 壳类物质的成分和结构

壳类物质主要是由大量的纤维素、半纤维素、木质素及微量无机盐组成。纤维素是葡萄糖分子通过 β -1,4-糖苷键连接而形成的葡聚糖,通常含数千个葡萄糖单位,是植物细胞壁的主要成分,具有多孔性和大比表面积的特点,分子内含有大量亲水性羟基,具有一定的吸附性。木质素是由4种醇单体(对香豆醇、松柏醇、5-羟基松柏醇、芥子醇)形成的一种复杂酚类聚合物,木质素的结构与纤维素和蛋白质相比缺少重复单元间的规则性和有序性。它是由苯基丙烷单元通过醚键和碳—碳键联接而成的高分子化合物,具有甲氧基、羟基和羰基等多种功能基,还含有不饱和的双键,是产量仅次于纤维素的天然高分子物质,是最为丰富的、能从可再生资源中取得的芳香族化合物^[9]。廖朝东等^[10]在研究中发现花生壳中含有儿茶酚、焦性没食子酸和间苯三酚等多元酚,矿物质,脂肪类,以及大量的纤维素类物质,由于酚羟基中的氢原子可与重金属离子进行交换,经适当改性可提高其对重金属离子的吸附能力。

2 壳类物质作为生物载体在水处理中的应用

随着社会的快速发展和城市人口的剧增,农田中大量施加氮肥和水产养殖中大量施用饵料,硝酸盐和铵态氮已经成为水体中重要的污染因子,并且污染程度还在不断地加剧。微生物异养反硝化主要依靠异养细菌和碳源,有些废水有机碳的含量比较低,需要额外加碳源才能使微生物很好地生长。较为常见的碳源是甲醇、乙醇等,具有易消解、反应速度快等优点,但需经常补充,不仅不利于长期处理,而且也增加了成本。壳类物质中含有大量纤维素,而纤维素是可恢复能源,可作为生物反硝化的碳源和载体^[11]。

徐锁洪等^[12]研究了以稻壳为载体培养固定反硝化菌及其影响因素,并进行了模拟废水硝酸盐氮的去除实验,他用直径为40 mm,高为50 cm的有机玻璃柱作为反应器,反应器里稻壳填充高度为10 cm,在温度为20℃左右,pH约为7.5时,将含有一定浓度的 NO_3^- 及磷等物质的模拟废水自下而上进水进行去除实验,每

收稿日期:2011-03-21

作者简介:鲁秀国(1964—),男,教授,博士,主要从事吸附材料与技术的研究。

隔一定时间从反应器取出少量样品分析其中 NO_3^- 的浓度。结果表明:稻壳是一种很好的固定化载体,以稻壳为载体培养反硝化菌能有效地去除 NO_3^- ,耗时短, NO_3^- 的平均降解速率为 $5.9 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$,硝酸盐氮的去除率达到91.6%。

李娟等^[13]研究了农业稻壳固定硫酸盐还原菌处理含镍废水,用柱内径为2.0 cm,高34.0 cm的玻璃柱为反应器,在温度31℃,pH 7.0,初始镍离子浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,由自上而下的进水方式对含镍废水进行处理。结果显示:固定化柱启动时间短,运行稳定,连续运行70 d,除镍效率一直稳定在95%以上。

3 壳类物质作为滤料在水处理中应用

壳类物质经过适当的预处理,在水处理中可以作为滤料使用。如将加工后的核桃壳作为过滤介质,具有过滤吸附能力强、容易反冲洗、抗压能力强($23.4 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$)、化学性能稳定(不溶于酸、碱)强、硬度高、耐磨性好、长期使用不需要更换,吸附截污能力强(吸附率25%~53%)、亲水性好、抗油浸。因该滤料比重略大于水($1.225 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),反洗再生方便,其最大特点就是直接采用滤前水反洗、且无需借助气源和化学药剂,运行成本低、管理方便、反冲洗强度低、效果好、滤料不易腐烂、经久耐用、并可根据水质要求,采取单级或双级串联使用^[14]。在山东东明石化集团含油污水处理过程中,对于隔油池和气浮池出水,为了保证进入生化池的水中含油量小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在工程中采用了核桃壳作为滤料来进一步去除水中的油类物质,保证了生化处理单元的正常运行,该工程自2004年9月运行至今效果良好。

4 壳类物质作为吸附剂在水处理中的应用

壳类物质经洗净、烘干、粉碎后可以作为吸附剂使用,与其他的吸附剂相比,有很多优点:来源丰富、易收集、成本低廉、处理废水效果好、效率高、吸附量大、吸附速度快、操作pH值和温度范围宽、选择性好、投资小,且吸附剂的价廉、高效将成为壳类吸附剂大规模工业应用的关键。壳类物质经过适当的表面化学改性可进一步提高其吸附效率,在水处理中的应用前景广阔^[15-17]。

4.1 对水中重金属离子的吸附

近几年,重金属污染越来越严重,不仅对环境造成了污染,而且还造成了资源浪费,且重金属污染物不易生物降解,故治理重金属污染的任务日益艰巨。用壳类物质处理重金属废水的处理效率可达90%以上。

饶婷等^[18]研究了废弃鸡蛋壳吸附微污染含铁(总铁)废水,处理 $2.866 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含铁微污染水,用粒径为2~3 mm的蛋壳静态吸附该含铁微污染水。结果表明:处理100 mL该含铁微污染水,当蛋壳用量为3.0 g,介质pH值为5.0,吸附时间为2.0 h时,吸附后铁的浓度为 $0.034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达到了城市自来水的国家标准GB5749-85(铁的标准为 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的要求,此时铁的去除率可以达到98.81%。

戚建华等^[9]研究了板栗壳吸附废水中的 Cu^{2+} ,用40目的板栗壳吸附含 Cu^{2+} 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的废水,结果表明:当pH为5,吸附剂用量为0.5 g、以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡速度振荡4 d时,吸附量达到 $12.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;处理效率93.04%。

Moham^[6]研究了杏仁壳吸附废水中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ,用 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO₃ 对粒径为1~5 mm的杏仁壳进行改性预处理,并用改性杏仁壳处理 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 废水100 mL,当pH为5,吸附剂用量为 $1\sim3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡速度振荡3 h时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 处理效率分别为92.9%和91.5%。

钟璐等^[9]采用单因素变量法利用核桃壳为吸附剂对Cr(VI)废水进行了的静态吸附特性研究。结果表明:在温度为25℃,采用粒径为1.0~1.6 mm新疆核桃壳1.0 g、介质pH为1.0、吸附180 min,处理50 mL浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)废水,Cr(VI)去除率可以达到99.3%。

在以上人员的研究工作中,分别对各自的吸附等温线类型、吸附机理等进行了研究。从理论上进行了一定程度的探讨和说明。

4.2 对水中非金属离子的吸附

水体中如果接纳过多的氮、磷物质会导致水体的富营养化,壳类吸附剂可以通过化学改性合成离子型

吸附剂,用来吸附水中的非金属离子^[8]。

金晓丹等^[2]研究了鸡蛋壳对磷的吸附,向一系列100 mL离心管中加入0.5 g粒径为105 μm 的鸡蛋壳和30 mL初始磷质量浓度为50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下振荡至吸附平衡,研究表明:当pH为3时吸附量达到1 497.74 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附效率达到95%以上。研究表明鸡蛋壳对磷的吸附具有“快速吸附,缓慢平衡”的特点,鸡蛋壳对磷的吸附量随着温度的升高而增加,鸡蛋壳对磷的等温吸附可用Freundlich等温模型很好地拟合。

黄艳等^[20]利用硅藻土和牡蛎壳为原料制备了一种可用于废水除磷并且可回收磷的材料,将OS(牡蛎壳)经500 $^{\circ}\text{C}$ 预烧,粉碎,研磨过筛取粒径为77 μm ,分别向OSP(牡蛎壳粉)中添加一定质量分数的硅藻土,加适量水混匀放入电炉中煅烧(升温速度是150 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$),用不同配比的OSP/硅藻土用于去除磷浓度为5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟水样,结果显示:硅藻土与OSP混合的样品650 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳烧成温度,其中硅藻土10%+OSP 90%的样品除磷效果最好,达到93.86%。

4.3 对水中有机物的吸附

4.3.1 对水中染料的吸附

染料废水的排放对人类健康和生态环境都造成了严重的威胁,传统处理染料废水的方法有絮凝、氧化、生化、膜分离和活性炭吸附等,其中活性炭吸附是目前应用最广的染料废水深度处理方法,但活性炭吸附又有成本高、二次污染等缺点,故利用成本低廉、来源丰富的壳类物质作为吸附剂处理各种染料废水已成为该领域的研究热点。

余纯丽等^[21]研究了甲醛改性花生壳对亚甲基蓝的吸附,在20 mL浓度为10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液中加入25 mg改性花生壳,当pH为8、温度为313 K、吸附时间为95 min时,吸附量达到6.956 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,处理效率可达86.95%。吸附平衡符合Langmuir与Freundlich模型;二级动力学过程能较好地描述改性花生壳对亚甲基蓝溶液的吸附。

Han等^[22]采用了稻壳作为吸附剂在塔式吸附柱中吸附水中的刚果红,研究了初始pH值,盐度,流速,浓度和料层深度等影响因素对吸附的影响,并用几种常用的穿透曲线模型来预测穿透曲线并由此确定特征参数,结果表明Thomas模型能很好的模拟在实验室状态下的床层穿透曲线,稻壳在塔式吸附柱中能很好的去除废水中的刚果红。

李银丽等^[23]研究了温度和浓度对麦壳吸附亚甲基蓝的影响,随着MB浓度的增加,麦壳对MB的吸附量增加,温度的升高有利于麦壳吸附。根据Langmuir模型的线性形式和非线性形式得到模型参数,结果表明线性分析和非线性分析都可以用于描述平衡浓度对麦壳吸附MB的影响。

4.3.2 对水中苯胺类物质的吸附

苯胺类物质毒性高、能通过皮肤、呼吸道和消化道进入人体,从而破坏血液造成溶血性贫血,甚至导致各种癌症^[24]。

余筱洁等^[25]采用磷酸改性的山核桃壳吸附废水中的苯胺,在磷酸50%(质量浓度),温度300 $^{\circ}\text{C}$,时间45 min的条件下对山核桃壳进行了活化处理,利用该活化处理得到的吸附剂在温度为333 K、pH为5.0、用量为1.6 g吸附100 mL苯胺浓度为49.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟水样时,苯胺的去除率达到96.4%。

5 壳类物质制备活性炭

壳类物质在一定的条件下可以制备出活性炭,其制备工艺已经工业化,利用该活性炭进行水中污染物的去除其研究也非常活跃。

余少英^[26]采用油茶果壳为原料,在活化温度为600 $^{\circ}\text{C}$ 、活化时间为90 min、料液比(g:g)为1:3时用60%磷酸溶液为活化剂制备了油茶果壳活性炭。进而进行了苯酚废水的处理研究,在30 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1 g油茶果壳活性炭对100 mL的500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚吸附5 h后,其吸附量达到了218.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

林云珠等^[27]采用桐壳为原料,在通氮速率为200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、活化温度400 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速率10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和活

化时间为1 h的条件下用氯化锌将其活化制备了桐壳基活性炭。进而进行了亚甲基蓝和苯酚废水的处理研究。结果表明,桐壳基活性炭具有较强的有机物吸附能力,其亚甲基蓝和苯酚吸附值分别为373和450 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

6 结论与展望

壳类物质在脱除废水中油类物质以及利用壳类物质制备活性炭已经得到了很好的工程应用,但作为生物载体和吸附剂在水处理中的应用在国内仍处于实验室研究阶段,目前主要停留在影响因素的探讨上,对吸附机理及其改性提高吸附效率等方面尚缺乏系统完整的理论研究,尚有待于深入研究。但壳类物质用于水处理时,不仅能够有效地去除水中的污染物,减少处理成本,还能够达到以废治废的目的,所具有的这些优点在水处理中必将会得到广泛的认同和接纳。还需要指出的是,工业废水成分复杂多变,在不影响生物材料质量和吸附能力的前提下,应适当的选择解析剂回收重金属等资源^[28],也是今后研究的方向和需要解决的问题。

参考文献:

- [1] 谷亚昕. 花生壳粉吸附模拟废水中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(36): 16126-16128.
- [2] 金晓丹, 王敦球, 张华. 鸡蛋壳对磷的吸附特性研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(4): 56-59.
- [3] 李荣华, 张院民, 张增强, 等. 农业废弃物核桃壳粉对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1693-1700.
- [4] 范春辉, 张颖超, 张颖, 等. 低成本吸附剂稻壳灰对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2752-2757.
- [5] 戚建华, 梁宗锁, 邓西平, 等. 板栗壳吸附 Cu^{2+} 的平衡与动力学研究及工艺设计[J]. 环境科学学报, 2009, 29(10): 2141-2147.
- [6] MOHAM MAD REZA MEHRASBI, ZOHREH FARAHMANDKIA, BAHAREH TAGHIBEIGLOO, et al. Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells[J]. Water Air Soil Pollut, 2009, 199: 343-351.
- [7] 陈永, 周柳江, 洪玉珍, 等. 椰壳纤维基高比表面积中孔活性炭的制备[J]. 新型碳材料, 2010, 25(2): 151-155.
- [8] 张棋, 肖华, 黄斌, 等. 农林废弃物在水处理中的应用[J]. 浙江农业科学, 2009(4): 802-805.
- [9] 邱会东, 段传人. 农作物废弃物在工业废水处理方面的研究应用[J]. 工业水处理, 2007, 27(1): 5-8.
- [10] 廖朝东, 廖正福. 花生壳的综合利用研究(一)——花生壳改性制备重金属吸附剂初探[J]. 广西师范学院学报, 2004, 21(4): 68-70.
- [11] 王衍亮. 可持续水产养殖——资源、环境、质量[M]. 北京: 海洋出版社, 2004.
- [12] 徐锁洪, 施威. 以稻壳为载体培养反硝化菌及硝酸盐氮的去除[J]. 大连铁道学院学报, 2001, 22(4): 98-101.
- [13] 李娟, 李浩然, 孙春宝. 农业稻壳固定硫酸盐还原菌处理含镍废水[J]. 过程工程学报, 2010, 10(1): 103-108.
- [14] 万大军, 于征, 王洋, 等. 泵循环再生式核桃壳过滤器处理含油污水[J]. 贵州化工, 2007, 32(5): 33-36.
- [15] 王彩东. 生物吸附剂处理含 Cr 废水的基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- [16] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [17] YANG R T. 吸附剂原理与应用[M]. 马丽萍, 宁平, 田森林, 译. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [18] 饶婷, 鲁秀国, 张攀. 蛋壳静态吸附微污染饮用水中铁的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7): 65-67.
- [19] 钟璐, 鲁秀国, 孟锋. 核桃壳对废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的静态吸附特性研究[J]. 华东交通大学学报, 2011, 28(1): 52-56.
- [20] 黄艳, 于岩, 吴任平, 等. 硅藻土/牡蛎壳制备可回收废水除磷材料的研究[J]. 福州大学学报, 2009, 37(3): 452-456.
- [21] 余纯丽, 傅遍红, 吴四维, 等. 甲醛改性花生壳对亚甲基蓝的吸附特性研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(20): 9618-9620.
- [22] HANR P, DING D D, XU Y F, et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode [J]. Bioresource Technol, 2008, 99: 2938-2946.

(下转第82页)

- [8] 国家质量技术监督局. GB/T 18276—2000 汽车动力性台架试验方法和评价指标[S]. 北京:中国标准出版社, 2000.
- [9] 欧阳爱国, 郝靖涛. 一种新型便携式农用车车轮制动力测量仪研制[J]. 拖拉机与农用运输车, 2005(6):80.
- [10] 黄海燕. 汽车发动机试验学教程[M]. 北京:清华大学出版社, 2009.
- [11] 郭新华. 汽车构造[M]. 北京:高等教育出版社, 2008.
- [12] 欧阳爱国, 蒋育华, 罗俊, 等. 可移动式汽车发动机整车功率测量仪[P]. 中国: 200710051532.8, 2007-09-26.

A Design of a Portable Dynamometer for Automobile Engine

Ouyang Aiguo, Luo Chagen, Liu Jun, Liu Yande

(School of Mechanical and Electrical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Power detection equipment of the automobile engine is complex in structure and difficult in operation. Then it is difficult to promote average maintenance shop. Therefore, a portable type of automobile engine power measuring instrument with simple operation, low cost is developed. The engine speed is measured by using the current impulse in the ignition coil, the torque is obtained through measuring braking force of driving wheels, and the power output of automobile engine is calculated. The experiment results indicate that this apparatus can easily inspect the power output of automobile engine benefit by its rational structural design. The errors can satisfy the requirements of measuring accuracy.

Key words: automotive engine; power output; dynamometer

(上接第 43 页)

- [23] 李银丽, 张思忠, 张丽君, 等. 麦壳吸附亚甲基蓝的 Langmuir 模型研究[J]. 遵义师范学院学报, 2009, 11(1): 65-67.
- [24] SRINIVASAN A, VIRARAGHAVAN T. Removal of oil by walnut shell media[J]. Bioresource Technol, 2008, 99(17): 8217-8220.
- [25] 余筱洁, 周存山, 王允祥, 等. 山核桃壳活性炭制备及其吸附苯胺特性[J]. 过程工程学报, 2010, 10(1): 65-69.
- [26] 余少英. 油茶果壳活性炭的制备及其对苯酚的吸附[J]. 应用化工, 2010, 39(6): 823-826.
- [27] 林云珠, 钱庆荣, 黄宝铨, 等. 桐壳基活性炭的制备及其对有机物的吸附性能[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(4): 55-60.
- [28] 陶长元, 曹渊, 朱俊, 等. 农林生物质在含铬废水处理中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(12): 1-5.

Application and Prospect of Agricultural Waste Shell Substance in Water Treatment

Lu Xiuguo

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Shell substance, a kind of agricultural waste, is an important renewable resource. First, composition and structure of shell substance are described in this paper. Then, application status of biological nitrogen removal and taken as adsorbents, filtration and the preparation of activated carbon in water treatment are summarized. Finally, the problems and future research directions are pointed out.

Keywords: shell substance; biological nitrogen removal; adsorption