

化学改性橘子皮对 Pb^{2+} 的吸附性能

梁 莎, 郭学益, 田庆华, 冯宁川

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究了经化学改性的橘子皮吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附性能. 考察了溶液 pH 值、吸附时间及 Pb^{2+} 初始质量浓度对该吸附剂吸附性能的影响. 结果表明, 吸附过程可以很好地用准二级动力学方程描述, 吸附等温线用 Langmuir 方程拟合效果优于 Freundlich 方程. pH4.5, 30℃ 时最大吸附容量为 146.4 mg/g. 经改性的橘子皮可重复使用 5 次以上.

关键词: 化学改性橘子皮; Pb^{2+} ; 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2010)04-0528-06

随着工业生产和城市现代化的迅速发展, 大量含重金属废水进入水体, 对环境造成极大的危害. 水体中的重金属离子不能在自然环境下自然降解, 且往往能通过食物链进入动植物体, 进而威胁到人类健康. 例如铅可以侵犯人的造血系统、神经组织和肾脏, 从而引起神经衰弱、小红细胞性贫血和血红蛋白过少性贫血、脑病变和肾病变, 因此如何处理重金属废水是迫在眉睫的环境问题. 传统的处理方法包括化学沉淀、离子交换、电化学处理、反渗透、膜技术、蒸馏、电渗析等, 但这些方法普遍存在运行费用高、去除率较低、易产生二次污染等问题. 生物吸附法作为一种新兴的处理重金属废水的技术, 具有原料来源广泛、吸附效率高、环境友好、不产生二次污染等优点^[1-2].

农林废弃物是农业和林业生产与加工过程中产生的副产品, 数量巨大, 是重要的生物质资源, 主要有树皮、果壳、锯末、秸秆、蔗渣等. 将农林废弃物用于吸附溶液中的金属离子, 一方面是由于其物理结构上孔隙度较高, 比表面积较大, 可以与金属离子发生物理吸附; 另一方面, 某些农林废弃物中含有较多的活性物质, 如 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 等, 这些物质可以通过离子交换、配合等方式吸附金属离子^[3]. 橘子皮是农林废弃物的一种, 它的主要成分是纤维素、果胶、木质素等, 这些成分的分子结构中均含有大量的羧基、羟基等活性官能团, 可以吸附溶液中的重金属离子^[4-5]. 但天然橘子皮的吸附能力并不强, 必须通过化学改性增加其表面亲水基团, 国内外已有相关学者通过各种改性方法, 如皂化、磷酸化、交联, 改善了其物理化学性能, 制备了性能良好的新型生物吸附材料^[6-11]. 由于硫具有较强的配位能力, 本文利用橘子皮、硫代乙醇酸为基本原料制备了改性橘子皮生物吸附剂, 研究了其对 Pb^{2+} 的吸附性能, 考察了各种因素对吸附过程的影响, 分析了吸附动力学及吸附等温线.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: AA-6650 原子吸收分光光度计 (Shimadzu), Φ -45pH 计 (BECKMAN), AT-24R-LM 恒温振荡器 (安武科学器械), NDO-400 恒温干燥箱 (东京 RIKAKIKAI), FT/IR-410 傅里叶变换红外光谱仪 (日本 JASCO).

收稿日期: 2009-11-24.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50774100).

作者简介: 梁 莎 (1987—), 女, 湖南娄底人, 博士生.

通讯作者: 郭学益 (1966—), 男, 湖南长沙人, 教授, 博士生导师.

试剂: $Pb(NO_3)_2$ 、 HCl 、 $NaOH$ 、乙醇、巯基乙酸等均为分析纯。

1.2 改性橘子皮生物吸附剂的制备

用自来水和蒸馏水清洗橘子皮(OP)3~4遍, 再在70℃烘箱中烘干12h, 粉碎, 过100目筛。取60g OP用300mL无水乙醇及300mL 1% $NaOH$ 在室温下浸泡24h后, 用蒸馏水洗至pH近中性, 过滤烘干。取30g干燥后固体用1000mL 1%巯基乙酸浸泡12h后, 用蒸馏水洗至中性, 过滤, 在70℃干燥箱中干燥24h。所得吸附剂简称为MOP。

1.3 实验方法

1.3.1 静态吸附实验

在密封玻璃瓶中加入改性橘子皮生物吸附剂0.05g及 Pb^{2+} 溶液10mL, 用1mol/L HCl 和1mol/L $NaOH$ 调节溶液pH值, 在30℃下振荡一定时间后过滤, 用原子吸收分光光度计测定滤液中 Pb^{2+} 平衡质量浓度。

吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附效率 $A\%$ 由式(1)计算, 吸附量 q (mg/g)由式(2)计算。

$$A\% = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_e \times 100\% \quad (1)$$

$$q = (\rho_0 - \rho_e) \times V / m \quad (2)$$

式中, V 表示溶液体积(mL); ρ_0 和 ρ_e 分别表示 Pb^{2+} 的初始质量浓度和平衡质量浓度(mg/L); m 表示所用生物吸附剂的质量(mg)。

1.3.2 吸附-脱附循环实验

取改性橘子皮吸附剂0.5g及100mL Pb^{2+} 溶液加入250mL锥形瓶, 调节溶液的pH值, 室温振荡1.5h后过滤, 测定滤液中 Pb^{2+} 质量浓度, 滤渣用0.1mol/L HCl 进行解吸附, 室温振荡3h, 过滤。滤渣用蒸馏水洗至中性, 烘干。再生后的吸附剂被循环使用。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

图1是OP、MOP及MOP吸附 Pb^{2+} 后的红外光谱图。对于(a)OP, 3420 cm^{-1} 附近的宽峰表示吸附剂表面存在大量的羟基, 2920 cm^{-1} 附近的峰来自 CH , CH_2 和 CH_3 中 $C-H$ 键的伸缩振动, 1744 cm^{-1} 和1638 cm^{-1} 附近的峰分别来自羧基中 $C=O$ 键的伸缩振动和芳香环的环伸缩振动, 1066 cm^{-1} 处的峰主要来

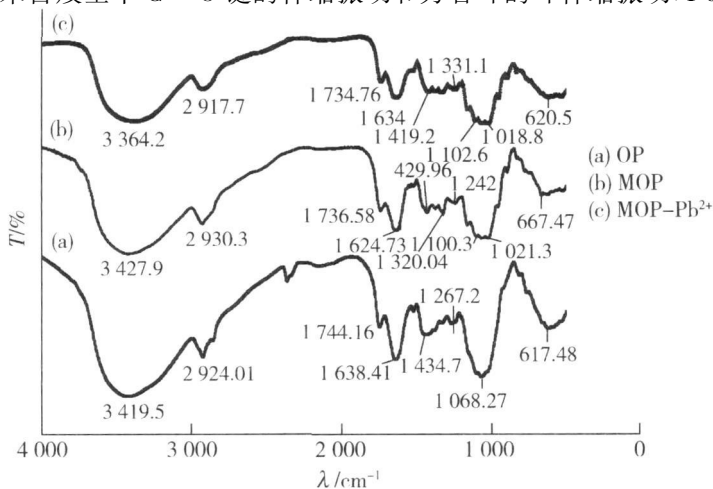


图1 OP、MOP和MOP- Pb^{2+} 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of OP, MOP and MOP- Pb^{2+}

自于 O—H 的弯曲振动和 C—O—C 的伸缩振动^[4,11-12]. 比较(a) OP 和(b) MOP 可以发现, 在 1 000 ~ 1 400 cm^{-1} 新出现了峰 1 320 cm^{-1} 和 1 242 cm^{-1} , 来自于羧基中 C—O 键的伸缩振动, 表明改性后吸附剂表面羧基暴露得更多. 667 cm^{-1} 附近的峰来自于 $\gamma_{\text{C-S}}$ ^[13], 表明改性过程中巯基乙酸中的硫被架接到橘子皮表面. 对比(b) MOP 和(c) MOP-Pb 的光谱图, MOP 中 3 427 cm^{-1} 羟基峰和 1 736 cm^{-1} 羧基峰的移动说明羟基和羧基参与了吸附过程, 同时 620.5 cm^{-1} 附近新出现的峰表明了硫与 Pb^{2+} 的结合.

2.2 pH 对吸附过程的影响

图 2 为溶液平衡 pH 值对吸附剂 MOP 吸附 Pb^{2+} 的影响, 实验条件为: 初始 Pb^{2+} 质量浓度 100 mg/L ; 固液比 5 g/L ; 温度 30 $^{\circ}\text{C}$; 振荡时间 3 h. 如图 2 所示, 在 pH 由 2.5 增大到 6.5 的范围内, 吸附效率都很高, 在 pH 为 4.5 时达到最高(99.62%). 因此, 溶液的 pH 值对吸附效率影响不大, 以后的单因素试验选择溶液的 pH 为 4.5 左右.

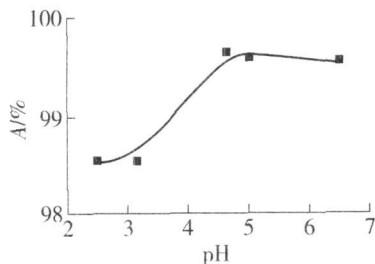


图 2 pH 值对吸附的影响

Fig. 2 The effect of pH on the adsorption

2.3 吸附动力学

图 3 为 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, 吸附时间对 MOP 吸附 Pb^{2+} 溶液吸附性能的影响. 实验条件为: 初始 Pb^{2+} 质量浓度 100 mg/L ; 固液比 5 g/L ; 温度 30 $^{\circ}\text{C}$; pH 4.5. 从图中可以看出, 吸附速度很快, 开始时随着时间增加吸附量增大, 在 20 min 时基本上达到吸附平衡.

用准二级动力学方程^[14]对动力学吸附过程进行模拟, 其线性表达式为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

其中 k_2 为准二级速率常数 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$), q_t 和 q_e 分别为时间 t 和平衡时的吸附量 (mg/g). 以 t/q_t 对 t 作图, 可得到准二级动力学方程模拟结果, 如图 4 所示, 吸附动力学与准二级动力学方程非常拟合, 相关系数接近 1. 这表示吸附过程遵循准二级反应机理, 吸附速率被化学吸附所控制^[15].

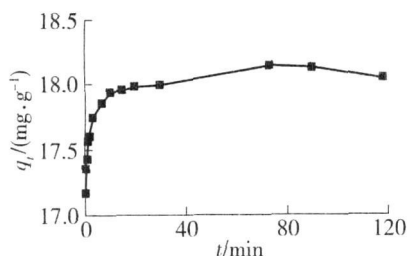


图 3 吸附时间对吸附的影响

Fig. 3 Effect of time on the adsorption

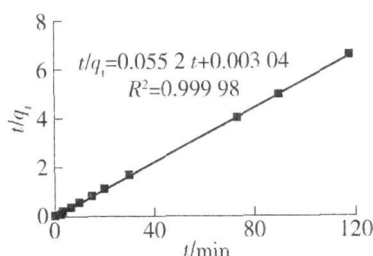


图 4 准二级吸附动力学方程模拟结果

Fig. 4 Pseudo-second order equation plot

2.4 吸附等温线

图 5 所示为 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, OP 和 MOP 对不同初始 Pb^{2+} 质量浓度下的吸附等温线. 实验条件为: 初始 Pb^{2+} 质量浓度 20 ~ 1 000 mg/L ; 固液比 5 g/L ; 温度 30 $^{\circ}\text{C}$; pH = 4.5; 振荡时间 1.5 h. 可以看出, 低质量浓度下等温线有较大的斜率, 吸附量随溶液中 Pb^{2+} 质量浓度的增加而迅速增加; 随着金属离子质量浓度进一步增大, 吸附量增加缓慢.

分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对图 5 的数据进行模拟^[16-19], Langmuir 方程表达式为

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (4)$$

其中 q_m 为吸附剂最大吸附量 (mg/g), b 为吸附常数 (L/mg). q_m 和 b 可由 ρ_e/q_e 对 ρ_e 作直线方程的斜率

(1/q_m)和截距(1/q_mb)求出。

Freundlich 方程^[17]的表达式为

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e \tag{5}$$

其中 K_F 和 1/n 分别为经验常数。n 和 K_F 由 lg(q_e)对 lg(ρ_e)作直线方程的斜率 1/n 和截距 lgK_F 求出。

Langmuir 和 Freundlich 方程的模拟结果见图 6 和图 7,表 1 中列出的是等温吸附常数,可以看出,对于 OP,实验用 Freundlich 方程模拟的结果优于方程 Langmuir,而对于 MOP,实验用 Langmuir 方程模拟的结果优于方程 Freundlich. 从表 1 中还可以看出,MOP 对 Pb²⁺ 的最大吸附容量为 146.4 mg/g,远远高于 OP 对 Pb²⁺ 的最大吸附容量(89.8 mg/g).

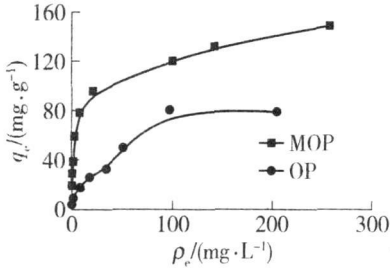


图5 Pb²⁺的吸附等温线

Fig. 5 Adsorptions isotherms of Pb²⁺

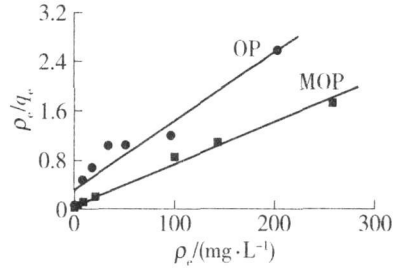


图6 Langmuir 方程模拟结果

Fig. 6 Langmuir equation plot

表1 Langmuir 和 Freundlich 的等温吸附常数
Table 1 The parameters of Langmuir and Freundlich equation

Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	q _m /(mg·g ⁻¹)	b/(L·mg ⁻¹)	R ²	K _F /(mg·g ⁻¹)	1/n	R ²
OP	89.8	0.034 9	0.926 3	0.008 3	0.239 2	0.970 3
MOP	146.4	0.133 8	0.992 6	25.088 0	0.052 1	0.917 0

还可以通过分离常数 R(Weber&Chakkravorti)^[20] 来判断 OP 和 MOP 对 Pb²⁺ 的吸附是否容易进行,R 表示为

$$R = \frac{1}{1 + b\rho_{\max}} \tag{6}$$

其中,b 为 Langmuir 方程的吸附常数(L/mg);ρ_{max}为溶液中金属离子的最高质量浓度(mg/L),即初始质量浓度。

如果 R 的值远小于 1,则表示吸附容易进行;反之,R 的值越接近于 1,则表示吸附不太容易进行^[21-22]. 对于 OP,初始质量浓度为 25 ~ 600 mg/L,计算得出 R 的值为 0.046 ~ 0.534. 对于 MOP,初始质量浓度为 25 ~ 1 000 mg/L,计算得出 R 的值为 0.007 4 ~ 0.230. 对比得出,虽然 OP 和 MOP 对 Pb²⁺ 的吸附都是可行的,但 MOP 的 R 值更小,因此吸附更易进行,吸附性能更好。

2.5 吸附-脱附循环实验

考察了该吸附剂 MOP 的循环再生性能. 实验条件为:初始 Pb²⁺ 质量浓度 100 mg/L;固液比 5 g/L;温度 30 ℃;pH4.5;吸附时间 1.5 h;脱附时间 3 h. 如图 8 所示,经过 5 次吸附循环之后,吸附效率一直维持在 99.8% 以上,说明该生物吸附剂再生性能好,至少可重复使用 5 次。

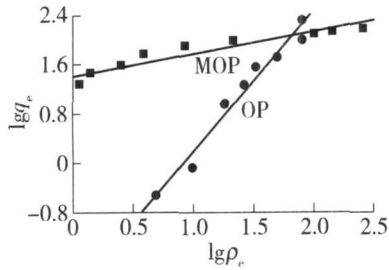


图7 Freundlich 方程模拟结果

Fig.7 Freundlich equation plot

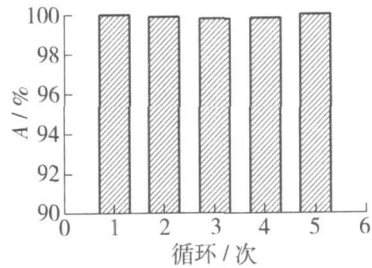


图8 吸附-脱附循环实验

Fig.8 Adsorption-desorption cycles

3 结束语

以废弃物橘子皮(OP)为原料,经简单化学处理制备了改性橘子皮生物吸附剂(MOP). 利用 MOP 处理含铅水溶液,其最大吸附量较 OP 有了明显的提高,且 MOP 可循环使用至少 5 次,是一种性能良好的吸附剂. 红外光谱表征结果说明橘子皮经改性后有效官能团增加,吸附性能增强. pH 值对吸附效率影响不大;吸附速率很快,约 20 min 时达到吸附平衡;吸附动力学符合准二级动力学方程($R^2 \approx 1$);吸附等温线结果用拟合效果优于 Freundlich 方程,经 Langmuir 方程计算,OP 和 MOP 对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 146.4 和 89.8 mg/g.

参考文献:

- [1] AHLUWALIA S S, GOYAL D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(12): 2243-2257.
- [2] TONNI A K, GILBERT Y S C, WAI-HUNG L. Comparisons of low-cost for treating wastewaters laden with heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(2-3): 409-426.
- [3] 刘传富,孙润仓,孙爱萍,等. 农林废弃物处理工业废水的研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(S1): 84-87.
LIU Chuan-fu, SUN Run-cang, SUN Ai-ping, et al. Advance in application of agricultural and forest residues in wastewater treatment[J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(S1): 84-87. (in Chinese)
- [4] LIANG S, GUO X Y, FENG N C, et al. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 73(1): 10-14.
- [5] 梁莎,冯宁川,郭学益. 生物吸附法处理重金属废水研究进展[J]. *水处理技术*, 2009, 35(3): 13-17.
LIANG Sha, FENG Ning-chuan, GUO Xue-yi. Progress of heavy metal wastewater treatment by biosorption[J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(3): 13-17. (in Chinese)
- [6] DANG V B H, DOAN H D, DAND-VU T, et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 211-219.
- [7] SCHIEWER S, BALARIA A. Biosorption of Pb^{2+} by original and protonated citrus peel: equilibrium, kinetics and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146(2): 211-219.
- [8] LI X M, TANG Y R, XUAN Z X, et al. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution[J]. *Separation Purification Technology*, 2007, 55(1): 69-75.
- [9] PÉREZ-MARÍN A B, ZAPATA V M, ORTUÑO J F, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, B139(1): 122-131.
- [10] AJMAL M, RAO R A K, AHMAD R, et al. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, B79(1-2): 117-131.
- [11] FARINELLA N V, MATOS G D, ARRUDA M A Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(10): 1940-1946.
- [12] IQBAL M, SAEED A, IQBAL Z S. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste[J]. *Journal of Hazardous*

- Materials, 2009, 164(1): 161-171.
- [13] PANDA G C, DAS S K, GUHA A K. Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of Lathyrus sativus[J]. Collids and Surfaces, 2008, 62(2): 173-179.
- [14] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry. 1999, 34(5): 451-465.
- [15] ÖZACAR M, SENGIL I A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Material, 2003, B 98(1-3): 211-224.
- [16] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum[J]. Journal of American Chemistry Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [17] FREUDLICH H M F. Uber die adsorption in Losungen[J]. Z Phys Chem, 1906, 57: 385-470.
- [18] SENGIL I A, ÖZACAR M. Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2-3): 1488-1494.
- [19] ÖZACAR M, SENGIL I A, TÜRKMENLER H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 143(1-3): 32-42.
- [20] WEBER T W, CHAKRAVORTI R K. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers[J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1974, 20(2): 228.
- [21] MCKAY G, BLAIR H S, GARDENER J R. Adsorption of dyes on chitin I equilibrium studies[J]. Journal of applied polymer science, 1982, 27(8): 3043-3057.
- [22] KADIRVELU K, NAMASIVAYAM C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(2): 471-478.

Adsorption of Pb^{2+} by Chemically Modified Orange Peel

LIANG Sha, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, FENG Ning-chuan

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this study, lead adsorption by chemically modified orange peel adsorbent was investigated. Effects of various parameters, including solution pH, adsorption time and initial Pb^{2+} concentration were studied by batch experiments. Kinetics was found to be best-fit pseudo-second order equations. Equilibrium was well described by Langmuir isotherms rather than Freudlich isotherms. At pH4.5, 30°C, the maximum adsorption capacity was 146.413 mg/g. This biosorbent was suitable for repeated use for more than five cycles.

Key words: chemically modified orange peel; Pb^{2+} ; adsorption kinetics; adsorption isotherms

(责任编辑 张 蕾)