

改性柿子生物吸附剂对铜和铅的吸附性能

郭学益, 公琪琪, 梁 沙, 田庆华, 肖彩梅

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以柿子粉为原料, 分别采用硫酸和硝酸进行化学改性制备两种柿子生物吸附剂 SPP 和 HPP, 研究它们对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能, 考察溶液 pH 值、固液比、温度、吸附时间以及金属离子浓度及对吸附性能的影响。结果表明: SPP 和 HPP 的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 方程拟合的效果优于 Freundlich 方程的; SPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附容量分别为 61.47 mg/g 和 207.90 mg/g, HPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附容量分别为 64.0 mg/g 和 220.8 mg/g, 吸附过程为化学吸附所控制。

关键词: 改性柿子生物吸附剂; 生物吸附; Cu^{2+} ; Pb^{2+}

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

Adsorption properties of modified persimmon biosorbent on Cu^{2+} and Pb^{2+}

GUO Xue-yi, GONG Qi-qi, LIANG Sha, TIAN Qing-hua, XIAO Cai-mei

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

Abstract: The persimmon powder was used as raw material to prepare two persimmon biosorbents SPP and HPP by chemical modification with H_2SO_4 and HNO_3 , respectively. The adsorption behaviors of Cu^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solutions on two persimmon biosorbents were investigated. The effects of solution pH, solid-liquid ratio, temperature, adsorption time and metal ion concentration were considered. The results show that the adsorption process of SPP and HPP can be well described by pseudo-second order kinetic equation. The fitting effect of equilibrium isotherms follows Langmuir equation better than that of the Freundlich equation. The maximum adsorption capacities of Cu^{2+} and Pb^{2+} on SPP are 61.47 mg/g and 207.90 mg/g, respectively. And the maximum adsorption capacities of Cu^{2+} and Pb^{2+} on HPP are 64.0 mg/g and 220.8 mg/g, respectively. The adsorption is controlled by chemical process.

Key words: modified persimmon biosorbent; biosorption; Cu^{2+} ; Pb^{2+}

随着现代工业的迅速发展,重金属污染日趋严重。重金属离子主要是通过含有大量有价金属的工业废水(主要来源于冶炼、电解和电镀等)、城市生活废水以及各种采矿废水向自然环境中释放,并进一步通过生物链的富集对动植物造成严重的影响。传统的重金属废水处理主要有化学沉淀、离子交换、电化学处理、反渗透、膜技术、蒸馏和电渗析等,这些处理方法在一定程度上取得了良好的效果,但普遍存在二次污染的问题。特别是当废水中的重金属浓度较低

(<100 mg/L)时,不仅去除率较低,而且运行费用较高。生物吸附作为一种新兴的重金属去除回收技术,愈来愈受到人们的关注。它主要利用廉价的生物材料对重金属进行吸附,尤其适宜低浓度重金属废水的处理,并且具有吸附量高和吸附速度快等优点^[1-4]。

中国是柿子原产国和主产国,人工栽培和野生柿子资源分布于全国 23 个省市自治区,每年的柿子总产量在 500 万 t 左右,但由于其味涩没有广泛用于食品行业,大部分的柿子未得到有效利用而自然腐坏^[5]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50774100)

收稿日期: 2011-01-17; 修订日期: 2011-08-01

通信作者: 田庆华, 讲师, 博士; 电话: 0731-88877863; E-mail: qinghua@csu.edu.cn

柿子中的主要有效成分为单宁, 又称单宁酸、鞣质, 是多酚中高度聚合的化合物, 其结构中含有大量的活性官能团酚羟基, 可以与金属离子通过离子交换等方式结合, 从而用于水溶液中重金属离子的净化^[6-9]。INOUE 等^[10]研究发现, 通过甲醛交联改性的柿子皮可以使钼(IV)、铀(VI)、镉(III)很好的分离; 利用废弃的柿皮中的柿单宁与醛类在浓硫酸作用下发生反应, 可以生成不溶性凝胶, 用于吸附还原酸溶液中的金离子。

本文作者以柿子粉为基本原料, 通过硫酸和硝酸两种化学改性的方法制备新型柿子生物吸附剂, 并研究它们对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能。同时, 考察各种因素对吸附过程的影响, 分析生物吸附动力学及等温方程, 希望为改性柿子生物吸附剂在工业废水处理中的应用提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料制备

1.1.1 硫酸改性柿子生物吸附剂

称取一定质量的天然柿子粉(PP), 按固液比 1:4 的比例与 4 mol/L 的 H_2SO_4 混合, 在 90 °C 温度条件下, 恒温水浴振荡处理 24 h, 水洗至中性, 过滤干燥即可得硫酸改性的柿子生物吸附剂(SPP)。

1.1.2 硝酸改性柿子生物吸附剂

此制备方法与硫酸改性制备法类似。采用 2 mol/L 的硝酸与一定质量的天然柿子粉(PP)以液固比为 1:6 的比例混合, 先在 25 °C 条件下恒温振荡处理 1 h, 升温至 70 °C 后, 继续恒温振荡处理 2 h, 同样水洗至中性, 过滤干燥即可得硝酸改性的柿子生物吸附剂(HPP)。

1.2 实验试剂

试剂: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、HCl、NaOH、 H_2SO_4 和 HNO_3 等均为分析纯。

1.3 实验仪器

仪器: WFX-130B 原子吸收分光光度计(北京市瑞利分析仪器公司生产), SHA-G 水浴恒温振荡器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司生产), DGX-9093 鼓风真空干燥箱(上海福玛设备有限公司生产)。

1.4 实验方法

吸附实验采用静态吸附法。实验在水浴恒温振荡器中进行。称取一定质量的改性后的生物吸附剂, 与

含金属离子的溶液以一定的固液比混合置于锥形瓶中恒温振荡处理一定时间(实验过程中采用分析试剂 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值使其维持稳定)后, 过滤, 采用原子吸收分光光度计测定滤液中金属离子浓度。根据下式计算吸附率 $\eta(\%)$ 和吸附量 $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: V 表示溶液体积, L; ρ_0 和 ρ_e 分别表示金属离子的初始浓度和平衡浓度, mg/L ; m 表示所用生物吸附剂的质量, g。

2 结果与分析

2.1 pH 对吸附效果的影响

图 1 所示为 pH 对 SPP、HPP 吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 性能的影响。其他条件为: 温度 25 °C; 固液比 5 g/L; 吸附时间 2 h; 初始 Cu^{2+} 浓度 50 mg/L 、 Pb^{2+} 浓度 100 mg/L 。从图 1 中可看出, 当溶液 pH 由 1.5 增至 6.5 的过程中, SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附效果影响均较大。当 pH 为 1.5 时, 吸附率均很低; 且 $\text{pH} < 4.0$ 时, 随着 pH 值的增加, 吸附率也随着增大; 当 $\text{pH} > 4.0$ 时, 吸附趋于平衡。这可能是因为当溶液 pH 值较低时, 溶液中 H^+ 的浓度较高, 会与金属离子存在竞争吸附从而降低了对金属离子的吸附^[11]; 而当 pH 值较高时, 溶液中 OH^- 的浓度随之增加, 金属离子将与 OH^- 生成沉淀, 这就会使吸附效果减弱。因此, 以后实验确定 pH 值为 5.0。

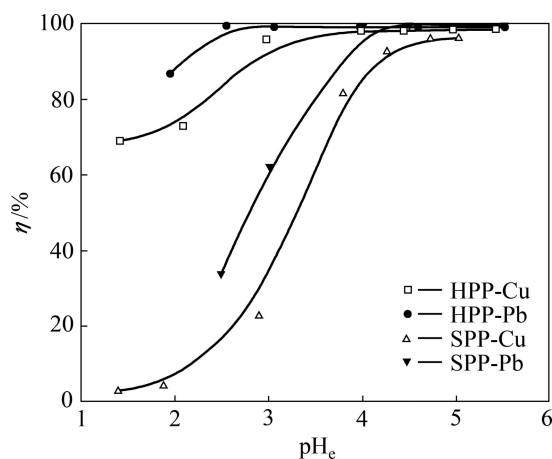


图 1 pH 值对 SPP、HPP 吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 性能的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} by SPP and HPP

2.2 温度对吸附效果的影响

本文作者研究温度对 SPP 和 HPP 吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 性能的影响。其反应条件为 $\text{pH}=5.0$; 固液比 5 g/L ; 吸附时间 2 h ; 初始 Cu^{2+} 浓度 50 mg/L 、 Pb^{2+} 浓度 100 mg/L 。图 2 所示为温度在 $25\sim 65^\circ\text{C}$ 之间变化时, 两种改性吸附剂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附结果。从图 2 中可以看出, 温度对 SPP 和 HPP 吸附 Pb^{2+} 的吸附性能的影响很小, 在 $25\sim 65^\circ\text{C}$ 温度范围内, 吸附率均在 98% 左右; 而 SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 的吸附率随着温度升高略有降低。因此, 确定此后实验在 25°C 下进行。

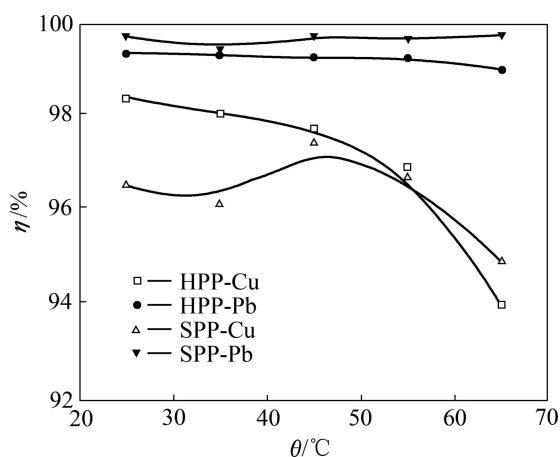


图 2 温度对 SPP、HPP 吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 性能的影响

Fig. 2 Effect of temperature on adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} by SPP and HPP

2.3 固液比对吸附效果的影响

图 3 所示为固液比对 SPP 和 HPP 吸附两种金属离子性能的影响。其他条件为温度 25°C ; $\text{pH}=5.0$; 吸附时间 2 h ; 初始 Cu^{2+} 浓度 50 mg/L 、 Pb^{2+} 浓度 100 mg/L 。从图 3 中可以看出, 当固液比为 1 g/L 时, SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率相对较低; 随着固液比的增加, 吸附率也随之增大; 当固液比大于 3 g/L 时, 两种吸附剂对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附趋于平衡。这可能是由于当固液比较低时, 吸附剂表面的吸附官能团数量较少, 致使吸附率较低; 随着固液比的提高, 吸附官能团数量也随着增加, 进而使吸附率提高; 当固液比增加到一定时, 可能会引起吸附剂粒子团聚, 减小吸附剂表面积, 而造成吸附率降低^[12-13]。因此, 以后实验确定固液比为 3 g/L 。

2.4 时间对吸附过程的影响

图 4 所示为 25°C 条件下吸附时间对 SPP 和 HPP 吸附重金属离子性能的影响。其他条件为 $\text{pH}=5.0$; 固液比 3 g/L ; 温度 25°C ; 初始 Cu^{2+} 浓度 50 mg/L 、 Pb^{2+}

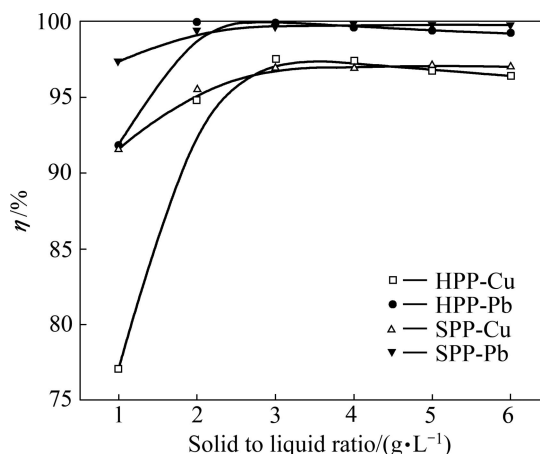


图 3 固液比对 SPP、HPP 吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 性能的影响

Fig. 3 Effect of solid to liquid ratio on adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} by SPP and HPP

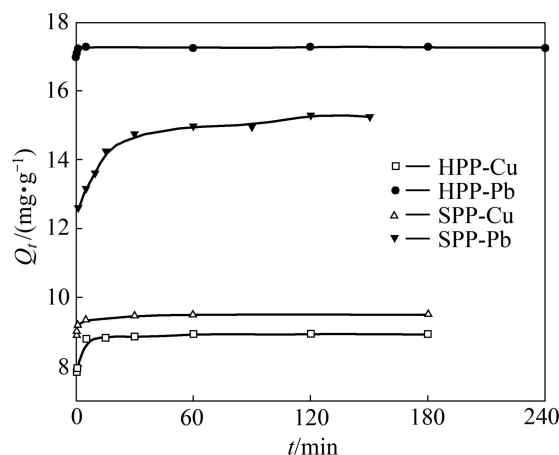


图 4 吸附时间对 SPP、HPP 吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 性能的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} by SPP and HPP

浓度 100 mg/L 。从图 4 中可以看出, SPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附, 在 $0\sim 30 \text{ min}$ 内, 吸附速度很快; 随着时间增加, 吸附量增大, 在 60 min 时, 吸附基本达到平衡; 而 HPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附, 在 $0\sim 10 \text{ min}$ 内吸附速度较快, 在 30 min 时, 吸附基本达到平衡。

在生物吸附动力学研究中, 通常用二级动力学方程对试验数据进行模拟, 来分析金属离子浓度随吸附时间的变化关系。准二级动力学方程^[14]的线性表达式为

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

式中: k_2 为准二级速率常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$); Q_t 和 Q_e 分别为时间 t 时和平衡时的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。利用上述

方程对试验数据进行模拟,以 t/Q_t 对 t 作图,可得到准二级动力学方程模拟结果,由结果可算出准二级动力学参数(表 1)。如表 1 中所示,试验结果可以很好地用准二级动力学方程进行模拟, R^2 接近于 1,且 Q_e 的实验值与理论值相差很小。这表明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]。

表 1 准二级动力学参数

Absorbent-metal	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Pseudo-second order kinetic equation parameter		
		R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
SPP-Cu	9.50	1	9.500	2.249
SPP-Pb	15.25	0.999 8	15.270	0.102
HPP-Cu	8.925	1	8.929	1.209
HPP-Pb	17.263	1	17.262	1.678

2.5 吸附等温线

图 5 所示为 SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线,并与原始柿子粉 PP 进行了对比。其他条件为:温度 25℃;固液比 3 g/L;吸附时间 2 h; pH=5.0。从图 5 可以看出,平衡吸附量均随着溶液中金属离子平衡浓度的增加而增加。

用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对图 5 中的数据点进行模拟,相关参数见表 2。

Langmuir 方程^[16]为

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{\rho_e}{Q_m}$$

(4)

式中: Q_m 为吸附剂最大吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); b 为吸附常数($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); Q_m 和 b 可由 ρ_e/Q_e 对 C_e 所作直线的斜率

($1/Q_m$)和截距($1/(Q_m b)$)求出。

Freundlich 方程^[17-18]为

$$\lg Q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg \rho_e$$

(5)

式中: K_f 和 $1/n$ 分别为经验常数。 n 和 K_f 由 $\lg Q_e$ 对 $\lg \rho_e$ 作直线的斜率($1/n$)和截距($\lg K_f$)求出。

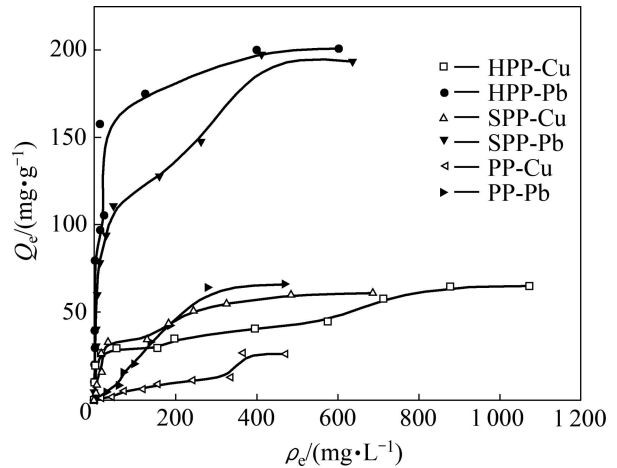


图 5 PP、SPP 和 HPP 吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of PP, SPP and HPP on Cu^{2+} and Pb^{2+}

比较表 2 中相关系数 R^2 可以看出, SPP 和 HPP 实验用 Langmuir 方程模拟的结果较 Freundlich 模拟效果要好。等温线实验的研究结果表明: SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附更符合 Langmuir 拟合模型; PP、SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 的饱和吸附容量从大到小的顺序为 HPP($64\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)、SPP($61.47\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)、PP($40.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$); 对 Pb^{2+} 的饱和吸附量从大到小的顺序为 HPP($220.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)、SPP($207.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)、PP($175.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 模型的等温吸附常数

Absorbent-metal	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K_f	n	R^2
PP-Cu	40.257	0.001 5	0.494 90	0.035 5	0.937 0	0.951 2
PP-Pb	175.800	0.001 5	0.637 70	0.040 0	0.769 0	0.940 7
SPP-Cu	61.460	0.024 8	0.996 10	11.066 0	3.848 0	0.948 7
SPP-Pb	207.900	0.095 1	0.980 10	41.640 0	4.148 0	0.977 4
HPP-Cu	64.000	0.010 9	0.960 60	8.729 0	3.610 0	0.948 7
HPP-Pb	220.800	0.164 4	0.999 28	72.990 0	7.597 6	0.912 4

3 结论

1) SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附受溶液 pH 值的影响较大。当 pH 增至 4.0~5.0 之间, 吸附率均可达到 98.0% 以上。

2) 固液比对 SPP 和 HPP 吸附均有影响, 当固液比大于 3 g/L 时, 两种吸附剂对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附均趋于平衡。

3) 动力学的研究结果表明: SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学符合准二级动力学模型。

4) SPP 和 HPP 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附容量均较 PP 的有所提高。

REFERENCES

- [1] 张建梅. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 西安联合大学学报, 2003, 6(2): 55-59.
ZHANG Jian-mei. Research of heavy metal wastewater treatment[J]. Journal of Xi'an Union University, 2003, 6(2): 55-59.
- [2] 王 岚, 杜 郢. 生物吸附剂及其应用[J]. 江苏工业学院学报, 2006, 18(3): 61-64.
WANG Lan, DU Ying. Biosorbent and its application[J]. Journal of Jiangsu Polytechnic University, 2006, 18(3): 61-64.
- [3] 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. Research of heavy metal wastewater treatment with biosorption[J]. Water Treatment Technology, 2009, 35(3): 13-17.
- [4] AHLUWALIA S, GOVAL D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 2243-2257.
- [5] 张宝善, 伍晓红, 陈锦屏. 柿单宁研究进展[J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2008, 36(1): 100-104.
ZHANG Bao-shan, WU Xiao-hong, CHEN Jing-ping. Persimmon tannin research[J]. Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science, 2008, 36(1): 100-104.
- [6] PARAJULI D, KAWAKITA H, INOUE K. Persimmon peel gel for the selective recovery of gold[J]. Hydrometallurgy, 2007, 87(3/4): 133-139.
- [7] MACK C, WILHELM B, DUNCAN J R, et al. Biosorption of precious metals[J]. Biotechnology Advances, 2007, 25(3): 264-271.
- [8] PARAJULI D, ADHIKARI C R, KAWAKITA H. Reduction and accumulation of Au(III) by grape waste: A kinetic approach[J]. Reactive & Functional Polymers, 2008, 68(8): 1194-1199.
- [9] NAKAJIMA A, OHE K, BABA Y. Mechanism of gold adsorption by persimmon tannin gel[J]. Analytical Sciences, 2003, 19(7): 1075-1077.
- [10] INOUE K, KAWAKITA H, OHTO K. Adsorptive removal of uranium and thorium with a crosslinked persimmon peel gel[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006, 67(2): 435-436.
- [11] KHORMAEI M, NASEMEJAD B, EDRISI M. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2): 269-274.
- [12] MONAHAR D M, KRISHNAN K A, ANIRUDHAN T S. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkal industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay[J]. Water Research, 2002, 36(6): 1609-1619.
- [13] DANG V B H, DOAN H D, DANG-VU T. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1): 211-219.
- [14] HOY S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochem, 1999, 34: 451-465.
- [15] KIM H, LEE K. Application of cellulose xanthate for the removal of nickel ion from aqueous solution[J]. J Kor Soc Eng, 1998, 20: 247-254.
- [16] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of American Chemistry Society, 1918, 40(9): 1361.
- [17] FREUNDLICH H M F. Über die adsorption in Lösungen[J]. Z Phys Chem, 1906, 57: 385-387.
- [18] IQBAL M, SQUEED A, IQBAL-ZAFARIS. FTIR spectro-photometry, 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.

(编辑 李艳红)