

改性橙皮生物吸附剂的制备及对 Pb(II) 的吸附研究

张玉敏*, 郭艳华, 周伟, 胡思前, 陈代秀, 夏伟丽

江汉大学化学与环境工程学院, 武汉 430056

摘要:研究了橙皮对 Pb^{2+} 的吸附, 分别采用 H_3PO_4 、NaOH、无水乙醇-NaOH、 $CaCl_2$ -无水乙醇-NaOH 等溶液对橙皮进行改性。探讨了吸附时间、吸附剂用量、吸附温度和溶液酸度对 Pb^{2+} 吸附效果的影响。并采用扫描电镜和红外光谱对改性橙皮形貌及其吸附 Pb^{2+} 前后进行表征。结果表明: 四种改性橙皮中, 以 $CaCl_2$ -无水乙醇-NaOH 为改性剂制备的改性橙皮对 Pb^{2+} 吸附效果最好; 吸附时间 120 min 时, 改性橙皮吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附已达到饱和, 最佳吸附温度为 40 °C, 最佳吸附溶液酸度为 pH = 5.0; 当 Pb^{2+} 初始浓度为 200 mg/L 时, 吸附剂最佳投入量为 0.15 g, 此时吸附率达 94.43%, 吸附量为 126.17 mg/g。改性橙皮对 Pb^{2+} 的吸附方式符合准二级动力学模型, 通过 Langmuir 等温吸附方程模拟, 改性橙皮的最大吸附量为 156.98 mg/g。改性橙皮是性能良好、可重复使用、安全环保的生物吸附剂。

关键词: 生物吸附剂; 化学改性; 橙皮; 铅离子

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2019)10-1807-08

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2019.10.020

Preparation of modified orange peel biosorbent and their adsorption properties to Pb(II)

ZHANG Yu-min*, GUO Yan-hua, ZHOU Wei, HU Si-qian, CHEN Dai-xiu, XIA Wei-li

College of Chemical and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, China

Abstract: The adsorption of Pb^{2+} by orange peel was studied, the orange peel was modified by H_3PO_4 , NaOH, absolute ethanol-NaOH, $CaCl_2$ -anhydrous ethanol-NaOH, etc. The effects of adsorption time, adsorbent amount, adsorption temperature and acidity of solution on the adsorption of Pb^{2+} were investigated. The morphology of the modified orange peel before and after the adsorption of Pb^{2+} was characterized by scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The results showed that in the four kinds of modified orange peel, the modified orange peel prepared with $CaCl_2$ -anhydrous ethanol-NaOH had the best adsorption effect on Pb^{2+} . When the adsorption time was 120 min, the adsorption of modified orange peel adsorbent to Pb^{2+} was saturated. The optimum adsorption temperature was 40 °C, and the best adsorption solution acidity was pH = 5.0. When the initial concentration of Pb^{2+} was 200 mg/L, the optimum input of adsorbents was 0.15 g, the adsorption rate could reach 94.43% and the adsorption capacity could reach 125.57 mg/g; and the adsorption mode of modified orange peel on Pb^{2+} conforms to the quasi two stage kinetic model, the maximum adsorption capacity of the modified orange peel was 156.98 mg/g by the simulation of Langmuir isothermal adsorption equation. Modified orange peel was a biosorbent with good performance, reusability, safety and environmental protection.

Key words: biosorbent; chemical modification; orange peel; lead ion

随着工农业现代化的迅猛发展和城市化进程加剧, 含重金属的大量废水排放, 而废水中溶解的铅离子对人体和动植物带来严重危害。重金属污染物具有隐蔽性、长期性和不可降解等特点^[1]。它不仅对

水生动植物的生命造成威胁, 同时也能通过食物链富集到人体体内, 给人类的健康生活带来重大影响^[2]。国内外科研人员对重金属污染的治理做了大量研究, 已经开发并且应用于重金属废水的处理方法主要有三大类, 可分为化学法、物理化学法和生物法, 其中生物吸附法是一种新型的重金属废水处理方^[3,4], 它是利用生物体本身或其衍生物中的某些基团与废水中重金属离子形成络合物, 再通过

收稿日期: 2019-03-29

接受日期: 2019-09-03

基金项目: 武汉市科技攻关计划(2014022905011274)

* 通信作者 Tel: 86-27-84226806; E-mail: zhyumin66@163.com

固液分离以达到去除废水中重金属的目的。

橙皮表面疏松多孔,主要由纤维素、木质素和果胶组成,含有大量的羟基、羧基、氨基、酰胺基等官能团,这些官能团可与金属离子结合,可用来制备生物吸附剂。若直接采用橙皮作吸附剂,不仅存在吸附容量小、性能不稳定、不易长期存放保存的缺点,而且存在着由于一些可溶性有机物质如木质素、单宁酸、果胶质和纤维素的溶解而导致水中化学耗氧量增加等问题^[5]。因此,需通过化学改性的方法提高橙皮的吸附容量和化学稳定性。国内外研究者通过皂化^[6]、磷酸化^[7,8]、乙酰化^[9]、交联等改性方法,改变橙皮物理化学性能,制备吸附性能良好的橙皮生物吸附剂。本文以赣南脐橙皮为基材,使用不同的改性试剂优化制备橙皮生物吸附剂,并探讨优化改性橙皮对废水中 Pb^{2+} 吸附性能,同时探讨各种因素对吸附过程的影响,分析吸附动力学及吸附等温模型,以期探索出一种对重金属污水治理效果更好,吸附效率更高的生物吸附剂,达到以废治废、变废为宝,实现绿色化学的科学理念。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

仪器: M6 原子吸收分光光度计,美国赛默飞世尔; SU8010 超高分辨冷场扫描电子显微镜,日本日立; TENSOR27 傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克; GZX-9030 MBE 电热鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司; pHs-25pH 计,上海越平科学仪器厂。

试剂: 盐酸、磷酸、硝酸、氢氧化钠、硝酸铅、无水乙醇、无水氯化钙等,均为分析纯。

本实验使用的橙皮均为武汉市场上出售的赣南脐橙皮。

1.2 样品的制备

将橙皮(OP)用水冲洗干净,自然晾干,置于 60 °C 的鼓风恒温干燥箱中,至完全干燥,冷却至室温,粉碎,过 40 目筛,置于干燥处保存备用。各取等量橙皮粉末,分别加入同等体积的蒸馏水、0.5 mol/L NaOH 溶液、0.5 mol/L H_3PO_4 溶液、无水乙醇 + 0.5 mol/L NaOH 溶液和无水乙醇 + 0.5 mol/L NaOH + 1 mol/L $CaCl_2$ 溶液(交联改性剂,下同),于室温下磁力搅拌 2 h,抽滤,用蒸馏水洗至中性。将滤渣完全干燥,粉碎,过 40 目筛,得到上述多种改性橙皮吸附剂,于干燥处保存备用。

1.3 吸附剂的选择

取等量 0.2 g 由上述不同改性剂改性的橙皮粉

末,分别加入 100 mL 20 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液,调节溶液 pH 为 5.0,在室温下磁力搅拌 2 h。抽滤,用原子吸收分光光度计测量滤液吸光度,并将滤渣于 60 °C 的鼓风恒温干燥箱中干燥 2 h,保存备用。保持其它条件不变,将磁力搅拌吸附改为静置吸附 2 h,重复上述步骤,作对比实验。计算吸附量,通过比较吸附量的大小,找出最佳改性剂。

在实验过程中用通常用以下公式计算,改性橙皮吸附剂对重金属 Pb^{2+} 的吸附率^[10] (ω):

$$\omega = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

用以下公式计算改性橙皮吸附剂对重金属 Pb^{2+} 的吸附量^[11] (q):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 表示金属离子起始浓度, mg/L; C_e 表示金属离子平衡时浓度, mg/L; V 表示溶液体积, mL; m 表示所用的生物吸附剂的用量, mg。

在后续吸附影响因素如吸附时间、吸附剂加入量、吸附温度、溶液酸度等探讨中均采用上述方法计算吸附率和吸附量。

1.4 样品对 Pb^{2+} 的吸附

用分析天平称 0.323 7 g 硝酸铅,溶解于少量水中,稀释至 1 000 mL,配制成 200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液。分别将其稀释至 5、10、20、30、40、50、60 mg/L,用原子吸收分光光度计分别测量其吸光度,以吸光度对浓度作图,绘制成标准曲线。

取 100 mL 20 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液,调节溶液 pH 为 5.0,加入 0.10 g 经交联改性的橙皮粉末,在室温条件下,分别磁力搅拌吸附 0.5、1、1.5、2、2.5、3 h,过滤,测定滤液吸光度,计算出吸附量,探讨吸附最佳时间。

取等量同浓度同酸度的 Pb^{2+} 溶液,分别加入 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 g 经交联改性的橙皮粉末,在室温条件下,磁力搅拌 2 h,过滤,测定滤液吸光度,计算吸附效率和吸附量,探讨最佳吸附剂加入量。

取等量同浓度同酸度的 Pb^{2+} 溶液,加入 0.15 g 经交联改性的橙皮粉末,分别于室温(23.8)、30、35、40、45、50、60 °C 条件下,磁力搅拌 2 h,过滤,测定滤液吸光度,计算吸附量,探讨最佳吸附温度。

取 100 mL, 200 mg/L Pb^{2+} 溶液,分别调节溶液 pH 为 2.45、3.10、3.45、4.05、4.60、4.95,加入 0.15

g 经交联改性的橙皮粉末,在 40 °C 条件下,磁力搅拌 2 h,过滤,测定滤液吸光度,计算吸附量,探讨最佳溶液酸度。

1.5 样品的吸附性能

取上述等量同浓度同酸度的 Pb^{2+} 溶液,加入 0.10 g 经交联改性的橙皮粉末,在室温条件下,分别磁力搅拌吸附 0.5、1、1.5、2、2.5、3 h,过滤,测定滤液吸光度,探讨其吸附动力学性能。

分别取 100 mL、10、20、30、40、50、60、100、200 mg/L Pb^{2+} 溶液,调节溶液 pH 为 5.0,加入 0.15 g 经交联改性的橙皮粉末,在室温条件下,磁力搅拌吸附 2 h,过滤,测定滤液吸光度,探讨其吸附热力学性能。

1.6 样品的表征

对以最佳改性剂制备的橙皮(SCOP)和以 SCOP 进行吸附反应后的橙皮用超高分辨冷场扫描电子显微镜(SEM)测定样品的表面特征。

对改性前的橙皮、以及通过 4 种改性剂改性的橙皮和进行搅拌吸附的改性橙皮分别在傅立叶变换红外光谱仪上测定 IR 光谱。

1.7 样品对 Pb^{2+} 的洗脱解吸

称取经 $CaCl_2$ -无水乙醇-NaOH 改性剂制备的橙皮吸附 Pb^{2+} 后的吸附剂 0.12 g,装玻璃柱(柱长:10 cm,管内径:0.4 cm,床高:约 0.6 cm),用去离子水洗去表面的 Pb^{2+} ,然后用 1 mol/L 的 HCl 洗脱,再用原子吸收光谱法测定洗脱液中 Pb^{2+} 浓度,计算解吸率。

2 结果与讨论

2.1 改性剂的选择

橙皮主要成分是纤维素、木质素和果胶等,表面疏松多孔,含有大量的羟基、羧基、氨基、酰胺基等官能团,因此具有一定的吸附性;但橙皮直接吸附金属离子的能力并不强,必须通过化学改性使其具有更多或更强的亲水基团,才能成为性能良好的生物吸附剂。通过对橙皮改性反应在其分子中引入对阳离子具有吸附能力的羧基、磷酸基、氯基等阴离子基团,可制备阳离子吸附剂。选择乙醇、NaOH、 H_3PO_4 、 $CaCl_2$ 等试剂对橙皮进行不同改性处理,并在相同条件下进行对比,以期获得最佳的橙皮生物吸附剂^[5,6]。

图 1 为得到的五种不同改性吸附剂。在相同条件下,用静止(1)和搅拌(2)两种方式对 Pb^{2+} 进行吸附的效果。

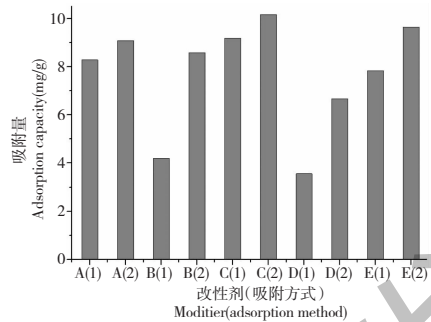


图 1 最佳吸附剂选择

Fig. 1 Selection of the best adsorbent

图中 A、B、C、D、E 分别表示水、乙醇-NaOH、 $CaCl_2$ -乙醇-NaOH、 H_3PO_4 、NaOH 等几种改性剂改性结果。从图 1 可以看出,以 $CaCl_2$ -无水乙醇-NaOH 为改性剂制备的橙皮在磁力搅拌吸附下,吸附效率(98.31%)和吸附量(10.17 mg/g)最高,因此以 $CaCl_2$ -无水乙醇-NaOH 为改性剂制备的改性橙皮生物吸附剂吸附效果最好。

2.2 吸附的影响因素

2.2.1 标准曲线

图 2 为 Pb^{2+} 溶液标准曲线。将浓度为 5、10、20、30、40、50、60 mg/L 的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液进行标定,测得其吸光度绘制成 Pb^{2+} 溶液标准曲线。

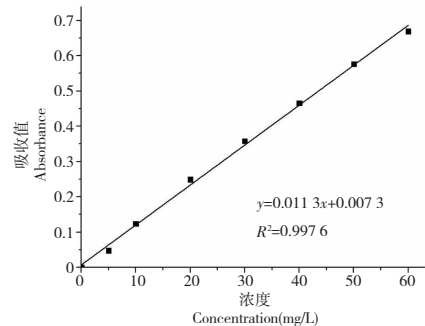


图 2 溶液标准曲线

Fig. 2 Standard line of solution

2.2.2 吸附时间对吸附效果的影响

图 3 为改性橙皮在 20 mg/L Pb^{2+} 溶液中,吸附时间不同,其它条件相同(吸附剂 0.1 g,室温, pH = 5.0)磁力搅拌下吸附的结果。

从图 3 可以看出,30 ~ 120 min 内改性橙皮对 Pb^{2+} 的吸附量随时间增大而增加;120 ~ 180 min 内,吸附量随时间的变化较小。可能是因为刚加入改性橙皮生物吸附剂时,其表面有大量的活性位点, Pb^{2+} 的吸附主要在吸附剂表面进行,随着时间的延长,吸

附剂表面的活性位点基本被 Pb^{2+} 占据, Pb^{2+} 逐渐进入吸附剂微孔内, 吸附速率减慢, 吸附量增速缓慢并趋于稳定。当吸附时间为 120 min 时, 吸附剂已达最佳吸附效果, 吸附率达 94.20%, 吸附量为 18.72 mg/g。因此判断最佳吸附时间为 120 min。

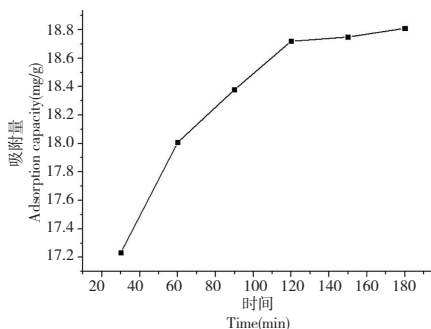


图3 吸附时间对改性橙皮吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 3 Effect of adsorption time on the adsorption of Pb^{2+} on modified orange peel

2.2.3 吸附剂用量对吸附效果的影响

吸附剂用量太少, 就不能有效吸附 Pb^{2+} , 而用量太多, 又会提高成本, 造成资源浪费。为了合理地利用吸附剂, 探讨吸附剂用量对 Pb^{2+} 吸附效果的影响。图 4 为其他条件相同(吸附时间 2 h, 室温, pH = 5, 磁力搅拌), 不同改性剂用量对 200 mg/L Pb^{2+} 吸附的影响结果。

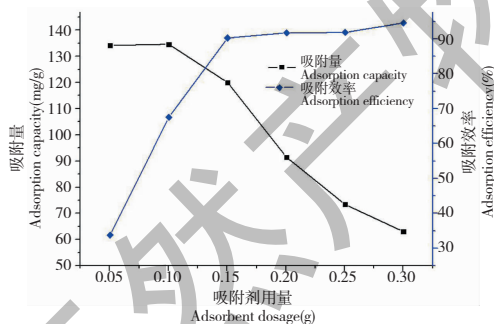


图4 吸附剂用量对改性橙皮吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 4 Effect of adsorbent dosage on adsorption of Pb^{2+} on modified orange peel

从图 4 可以看出, 当吸附剂用量为 0.05 ~ 0.10 g 时吸附量都超过 134 mg/g, 而吸附率低于 70%。说明该吸附剂用量内, 吸附剂达到了饱和吸附; 当吸附剂用量为 0.10 ~ 0.30 g 时吸附量随吸附剂用量逐渐减小, 在吸附剂用量为 0.15 ~ 0.3 g 时吸附效率超过 90%, 并趋于稳定, 且明显高于 0.1 g 时, 因此在该实验条件下最佳吸附剂用量为 0.15 g。

2.2.4 吸附温度对吸附效果的影响

图 5 为其它条件(吸附剂用量 0.15 g, 吸附时间 2 h, pH = 5) 不变, 探讨改性橙皮在 20 ~ 60 °C 温度下, 不同温度对 200 mg/L Pb^{2+} 吸附的影响结果。

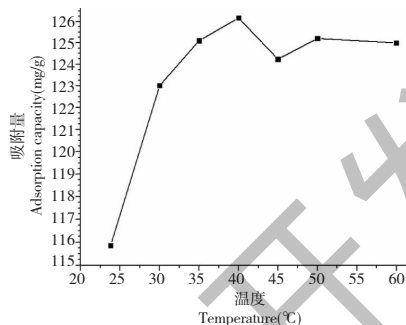


图5 吸附温度对改性橙皮吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 5 Effect of adsorption temperature on adsorption of Pb^{2+} on modified orange peel

从图 5 可以看出: 温度小于 40 °C 时, 吸附量逐渐增大; 随着温度的增加, 改性橙皮吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量变化较小, 说明其对 Pb^{2+} 的吸附过程可能为化学吸附。当吸附温度为 40 °C 时, 吸附量达最大值 126.17 mg/g, 因此最佳吸附温度为 40 °C。

2.2.5 溶液酸度对吸附效果的影响

溶液酸度既影响金属离子的存在形式, 又影响吸附剂的吸附位点, 同时 H^+ 本身也是一个强的竞争吸附剂^[7]。在不同酸度下, 铅离子以不同羟合离子形式存在, 当 pH 值小于 5 时主要以游离的 Pb^{2+} 形态存在。图 6 为溶液不同酸度对改性橙皮吸附 200 mg/L Pb^{2+} 的影响结果。

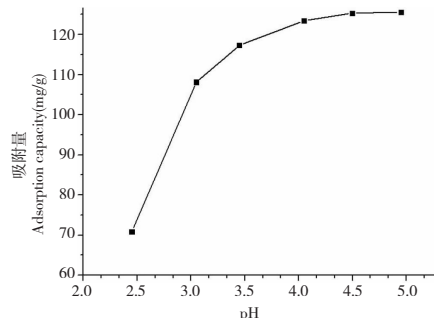


图6 溶液酸度对改性橙皮吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 6 Effect of solution acidity on adsorption of Pb^{2+} on modified orange peel

由图 6 可知, 溶液酸度对改性橙皮吸附 Pb^{2+} 的影响较大。当溶液 pH 值在 2.5 ~ 4.5 时, 改性橙皮对 Pb^{2+} 的吸附效果随 pH 值的升高而显著增加。因为随着 pH 值升高 H^+ 浓度降低, 减少了 H^+ 的竞争

吸附,有利于金属离子吸附在吸附剂的活性位点上。但 pH 值不能太大,在实验过程中发现,当调节溶液的 pH 值达 5.5 时溶液中就会出现白色沉淀, Pb^{2+} 将以氢氧化物的形式存在,从而影响改性橙皮对 Pb^{2+} 的吸附。因此,结合实验情况,选择溶液的最佳 pH 为 5.0。

2.3 样品的吸附性能

2.3.1 吸附动力学

在生物吸附剂吸附性能研究时,通常以准一级和准二级动力学方程^[12-14],对实验数据进行拟合,以分析实验过程中重金属离子浓度随时间的变化情况。在饱和吸附量 q_e 已知的条件下,进一步用准一级动力学方程 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (3) 和准二级动力学方程 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (4) 来模拟时间 t 与吸附量 q 的关系,式中: q_t 表示 t 时刻吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量, mg/g; q_e 表示平衡时刻吸附剂 Pb^{2+} 的吸附量, mg/g; k_1 为准一级速率常数, g/(mg · min); k_2 为准二级速率常数, g/(mg · min); t 表示吸附时间, min。模拟结果见图 7 和图 8。

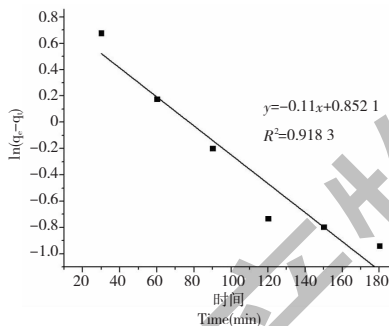


图 7 准一级动力学模型

Fig. 7 Quasi first-order kinetic model

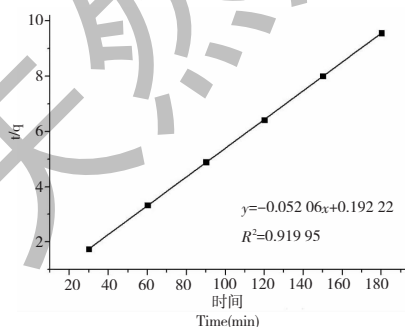


图 8 准二级动力学模型

Fig. 8 Quasi second-order kinetic model

通过准一级和准二级动力学方程,对实验数据进行模拟并计算可得,模拟的吸附速率常数 k_1 、 k_2 分别为 0.011 和 0.014 1 g/(mg · min);通过准二级动

力学模拟得到的平衡吸附量 (19.20 mg/g),与实验所得的平衡吸附量 (18.81 mg/g) 相近;准二级动力学方程对实验数据的拟合度 R^2 高达 0.999 95,而准一级动力学方程对实验数据的拟合度 R^2 为 0.918 3。因此,本实验中溶液中金属离子浓度随时间的变化更符合准二级动力学模型,实验中橙皮生物吸附剂吸附重金属铅离子遵循准二级动力学机理,吸附速率被化学吸附所控制^[6]。

2.3.2 等温吸附实验

吸附等温线是探讨吸附热力学性能的重要组成部分,其表达吸附平衡时,重金属浓度与吸附容量之间的关系。在研究等温吸附曲线时,通常以 Langmuir 模型^[15] 作为等温吸附模型来研究。Langmuir 模型假设吸附剂吸附金属离子是以单层吸附的方式,可用下列方程表示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

式中: C_e 表示吸附平衡时溶液浓度, mg/L; q_e 表示最大吸附量, mg/g; b 表示吸附常数, L/mg。以 C_e/q_e 对 C_e 作图,可求得最大吸附量和吸附常数 b 。据实验方法 1.5.2 进行等温吸附曲线实验。其结果如图 9 所示。

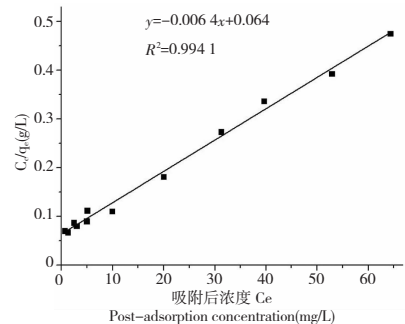


图 9 吸附等温线

Fig. 9 Adsorption isotherm

从图 9 可以得出本实验中,改性橙皮对 Pb^{2+} 的吸附符合 Langmuir 模型,拟合的相关系数为 0.9941,可知 Langmuir 模型对 Pb^{2+} 的吸附拟合效果更好,说明 Pb^{2+} 在改性橙皮上的吸附以单层化学吸附为主。以 Langmuir 模型拟合求得吸附速率常数为 0.099 75 L/mg,最大吸附量为 156.98 mg/g;说明本实验利用 $CaCl_2$ -无水乙醇-NaOH 为改性剂制备的生物吸附剂具有良好的吸附效果。

2.4 样品的表征

2.4.1 超高分辨冷场扫描电子显微镜 (SEM) 表征分析

图 10 为用超高分辨冷场扫描电子显微镜

(SEM)测量的橙皮粉末形貌电镜图,其中 A 为未改性的橙皮粉末, B 为以 CaCl_2 -无水乙醇-NaOH 为改

性剂制备的改性橙皮粉末, C 为用改性剂改性并对 Pb^{2+} 进行吸附后的橙皮粉末。

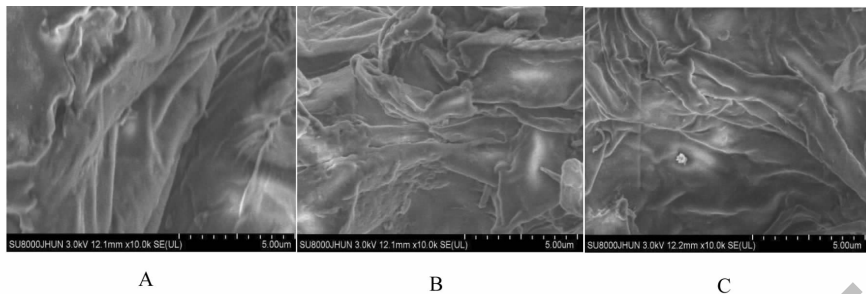


图 10 橙皮改性前(A)、橙皮改性后(B)、改性橙皮吸附后(C)的 SEM 图\

Fig. 10 SEM image of (A) before orange peel modification, (B) after modification of orange peel, (C) after adsorption of modified orange peel

比较三幅图,由图 A 可以看出未改性橙皮的表面虽然凹凸不平,但呈明显的片状和块状;图 B 较图 A 表面颗粒明显细致,并且图中空隙结构更多更明显;图 C 和图 B 比较,图 C 颗粒变化虽然不明显,但图 C 中颗粒显得更紧密,空隙结构很少。分析其原因可知,用改性剂改性前,橙皮表面覆盖的是纤维素、果胶等大分子颗粒,在扫描电镜下呈块状结构;经改性剂改性后,橙皮中的半纤维素、木质素等组分溶解掉,使橙皮的表面结构发生了变化,在扫描电镜下改性橙皮表面出现了更多的褶皱,表面更粗糙,颗粒较小,空间空隙增多,可见改性后的橙皮有更多的吸附位点暴露,提高了橙皮的比表面积,因此,更有利于吸附过程的进行。改性橙皮在经过吸附试验后,改性橙皮表面的羟基、羧基等基团与金属离子络合,以及空隙结构吸收金属离子使得橙皮表面的空隙结构减少,在扫描电镜下显得很紧密。

2.4.2 傅立叶红外光谱表征分析

对改性前的橙皮、以及通过 4 种改性剂改性的橙皮和进行搅拌吸附的改性橙皮分别进行红外光谱分析。

图 11 为橙皮经水洗(对照)、乙醇-NaOH、 CaCl_2 -乙醇-NaOH、 H_3PO_4 为改性剂对橙皮进行改性后的红外吸收光谱。

由图 11 可知:在 $3\ 337\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰是橙皮中纤维素和木质素等分子上 O-H 和 N-H 的伸缩振动吸收峰, $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$ 附近有来自 CH、 CH_2 和 CH_3 中 C-H 键的的伸缩振动峰; $1\ 721\ \text{cm}^{-1}$ 处为橙皮中果胶等分子上羰基的吸收峰, $1\ 618\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰属于苯环的骨架振动, $1\ 236\ \text{cm}^{-1}$ 处和 $1\ 017\ \text{cm}^{-1}$ 处存在 C-O 的伸缩振动峰^[16]。

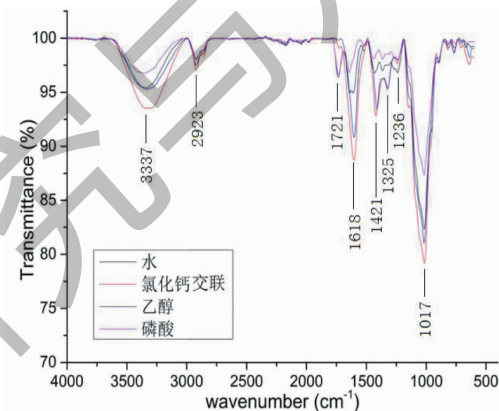


图 11 改性前后橙皮红外光谱

Fig. 11 Infrared spectra of orange peel before and after modification

比较橙皮改性前后的红外光谱可以发现:改性后的橙皮于 $3\ 337$ 、 $1\ 618$ 、 $1\ 017\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显减弱。而经乙醇-NaOH、 CaCl_2 -乙醇-NaOH 改性后的橙皮 $1\ 236\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰甚至消失;同时在 $1\ 421$ 、 $1\ 325\ \text{cm}^{-1}$ 处明显产生了新的吸收峰,这些都表明改性使橙皮上的羟基和羧基等官能团发生了变化,尤其以氯化钙交联改性的橙皮吸收峰变化最明显,因而其吸附效果最好。

图 12 为经 CaCl_2 -乙醇-NaOH 改性橙皮吸附 Pb^{2+} 前后的红外光谱对比。

从图 12 可以看出,经 CaCl_2 -乙醇-NaOH 交联改性的橙皮吸附前后红外光谱图虽然无明显峰变化,但一些特征峰发生了小范围的漂移,分别漂移到 $3\ 364$ 、 $1\ 733$ 、 $1\ 643$ 、 $1\ 018\ \text{cm}^{-1}$ 处,且吸附后峰形强度明显减弱,对比各基团红外峰图可知,在吸附过程中,羟基、羧基都有部分消耗,这些说明在吸附金属

离子后,吸附剂上的羟基聚合度降低,为生物吸附提供了更多的羟基;另外金属离子与羧基之间发生反应,导致了吸附剂上的羧基向羧酸盐(酯)转化,因此该吸附过程可能存在着化学吸附。

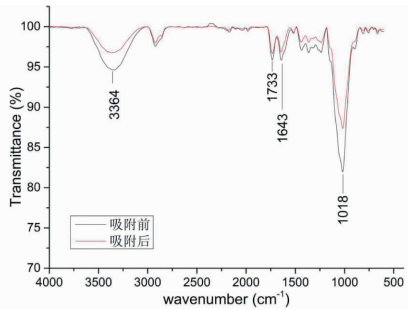


图 12 氯化钙交联改性橙皮吸附前后的红外光谱
Fig. 12 IR spectrum of calcium chloride crosslinked modified orange peel before and after adsorption

2.5 吸附剂的再生和重复使用性

根据 1.7 实验方法,吸附 Pb^{2+} 后的改性橙皮用 1 mol/L 的 HCl 洗脱, Pb^{2+} 解吸率随 HCl 洗脱液体积变化如图 13 所示。

解吸率随 HCl 体积增加,解吸率上升,当洗脱液 HCl 的体积增加至约 50 mL 时, Pb^{2+} 的解吸率达 95%,此后再增加洗脱液 HCl 体积,解吸率变化不大,说明到达了脱附平衡。改性橙皮中 Pb^{2+} 的脱附是由于在盐酸强酸性介质中,改性橙皮中氨基、羟基或羧基络合位的质子化,使其带正电荷,而排斥 Pb^{2+} ,从而使 Pb^{2+} 解吸而洗脱下来。当吸附剂重复使用 6 次,饱和和吸附容量下降约 6%,表明吸附剂的重复使用性较好。

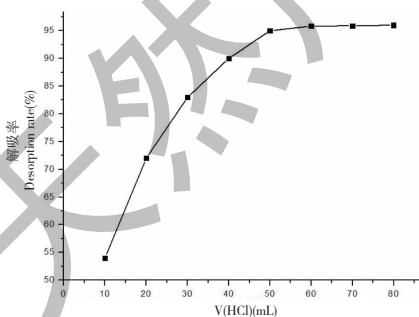


图 13 改性橙皮吸附剂的解吸变化规律
Fig. 13 Desorption change law of modified orange peel adsorbent

3 结论

本文研究了橙皮生物吸附剂的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能,结果表明:橙皮经 H_3PO_4 、NaOH、

无水乙醇-NaOH、 $CaCl_2$ -无水乙醇-NaOH 等试剂改性,其最佳改性剂为 $CaCl_2$ -无水乙醇-NaOH 交联组合;经交联改性剂改性的橙皮,吸附 Pb^{2+} 的最佳条件为吸附时间 120 min,吸附温度 40 °C, pH 为 5.0;在浓度为 200 mg/L Pb^{2+} 溶液中,吸附剂用量为 0.15 g,此时吸附率可达 94.43%,吸附量为 126.17 mg/g;橙皮生物吸附剂吸附 Pb^{2+} 的过程基本符合准二级动力学模型,通过 Langmuir 等温吸附方程模拟得饱和和吸附量为 156.98 mg/g;橙皮经改性后表面多褶皱、更粗糙、空间空隙增多;交联改性橙皮吸附 Pb^{2+} 后,红外光谱的总体骨架没有改变,但整体振幅增强,部分特征峰发生了小范围的漂移,吸附过程存在着化学吸附;经交联改性的橙皮具有较好的再生性能,可以重复使用,在工业废水处理中是一种安全环保的生物吸附剂。

参考文献

- Jiang YY, Hu XM, Jin WB. Advances on absorption of heavy metals in the waste water by biochar [J]. Hubei Agric Sci (湖北农业科学), 2013, 52: 2984-2988.
- Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review [J]. Bioresour Technol, 2008, 99: 6017-6027.
- Sheoran A S, Sheoran V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands; a critical review [J]. Miner Eng, 2006, 19: 105-116.
- Ma CF, Shi Y, Liu JP. Adsorption of Pb^{2+} ion with sulfuric acid modified glycyrrhiza residue [J]. J Chem Eng Chin Univ (高校化学工程学报), 2015, 29: 716-723.
- Guo XY, Liang S, Xiao CM, Li XJ, Tian QH. Adsorption of Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by $MgCl_2$ modified orange peel [J]. J Cent South Univ; Sci Tech (中南大学学报: 自科版), 2011, 42: 1841-1846.
- Yang WS, Jian SJ, Lin WS. Study on the adsorption of Cd^{2+} in aqueous solution by modified orange peel and its biosorption kinetics [J]. J Chongqing Univ Technol: Nat Sci (重庆理工大学学报: 自科版) 2017, 31: 103-109.
- Zhu YJ, Liu Y, Liu L. Adsorption of Cr(VI) on activated carbon derived from navel orange peel with different activator [J]. J Gannan Normal Univ (赣南师范学院学报), 2015, 36(6): 58-60.
- Zhang W, Zhan Y, Shi LH. Study on removing Fe^{2+} from aqueous solution by modified orange peel [J]. Hubei Agric Sci (湖北农业科学), 2013, 52(1): 71-73.

- 9 Jiang LY, Liu L, Adsorption of cobalt ions and nickel ions from wastewater by modified orange peel [J]. Hubei Agric Sci (湖北农业科学), 2016, 55:4675-4678.
- 10 Wang Y. Study on adsorption of Cu^{2+} by modified orange peel [J]. Guangdong Chem Ind (广州化工), 2014, 42:110-112.
- 11 Liang S, Guo XY, Tian QH, Feng NC. Adsorption of Pb^{2+} by chemically modified orange peel [J]. J Beijing Univ Technol (北京工业大学学报), 2010, 36:528-533.
- 12 Zacar M, Ayhan I, Sengil A, Kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust [J]. Process Biochem, 2005, 40:565-572.
- 13 Yang X, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 287(1):25-34.
- 14 Zi HM, Wang JG, Tao HQ, et al. Kinetics and thermodynamics study of juglone dyeing onto hair [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物开发与研究), 2018, 30:362-367.
- 15 Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. J Am Chem Soc, 1918, 40:1361-1403.
- 16 Chen LY, Shen WQ, Zhu J. Modification and Pb^{2+} adsorption property of lemon residues [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物开发与研究), 2017, 29:826-830.

(上接第 1782 页)

- 14 Wang B, Su QJ, Zhang SC, et al. Comparison of hypolipidemic Effect of chitosan oligosaccharide and chitosan in mice fed high-fat diet [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2017, 29:1025-1029.
- 15 Gugliucci A, Menini T. Circulating advanced glycation peptides in streptozotocin-induced diabetic rats: evidence for preferential modification of IgG light chains [J]. Life Sci, 1998, 62:2141-2150.
- 16 Wang G. Diagnostic value of serum uric acid, cholesterol and glycosylated hemoglobin in diabetic patients with pregnancy [J]. Chin J Health Lab Tec (中国卫生检验杂志), 2018, 28:2012-2014.
- 17 Shang FM, Li SQ, Lu HJ, et al. Expression changes of hepatic glycogen in mice with alcohol-induced liver injury [J]. Chin J Clin Pharmacol (中国临床药理学杂志), 2016, 32:818-820.
- 18 Mottillo E, Desjardins E, Crane J, et al. Lack of adipocyte AMPK exacerbates insulin resistance and hepatic steatosis through brown and beige adipose tissue function [J]. Cell Metab, 2016, 24:118-129.
- 19 Zhou, G, Myers R, Li Y. et al. Role of AMP-activated protein kinase in mechanism of metformin action [J]. J Clin Invest, 2001, 108:1167-74.
- 20 Higuchi N, Kato M, Shundo Y, et al. Liver X receptor in cooperation with SREBP-1c is a major lipid synthesis regulator in nonalcoholic fatty liver disease [J]. Hepatol Res, 2010, 38:1122-1129.
- 21 Li Y, Xu S, Mihaylova MM, et al. AMPK phosphorylates and inhibits SREBP activity to attenuate hepatic steatosis and atherosclerosis in diet-induced insulin-resistant mice [J]. Cell Metab, 2011, 13:376-388.
- 22 Guariguata L, Whiting DR, Hambleton I, et al. Global estimates of diabetes prevalence for 2013 and projections for 2035 [J]. Diabetes Res Clin Pract, 2014, 103:137-149.
- 23 Li X, Li Y, Ding H, et al. Insulin suppresses the AMPK signaling pathway to regulate lipid metabolism in primary cultured hepatocytes of dairy cows [J]. J Dairy Res, 2018, 85:157-162.