

磷酸酯化改性梨渣吸附污染水体中 锌离子的研究^①

高 贵 珍^② 徐礼生 刘巧凤

(宿州学院化学与生命科学系 安徽省宿州市汴河中路 71 号 234000)

摘 要 以砀山梨渣为原料,经磷酸酯化改性,制备一种酯化梨渣阳离子吸附剂,用批次实验法研究了其在不同实验条件下(pH 值、吸附剂量、吸附质浓度和吸附时间)对金属锌离子的吸附性能。结果表明,溶液 pH=3.5 时,锌离子吸附达到最大值;酯化梨渣 $\geq 5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 能除去锌离子为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中的 96% 锌离子。改性梨渣对锌离子的吸附符合 Langmuir 吸附等温线模型,最大吸附能力为 $28.986\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。锌离子达到吸附平衡的时间为 30min;准一级反应动力学方程 $y = -0.0615x + 2.4437 (r^2 = 0.9921)$ 描述锌离子在改性梨渣上的吸附过程。

关键词 吸附; 锌离子; 改性梨渣

中图分类号: X703; O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)02-0681-04

1 引言

近年来,随着经济的迅速发展,各类水体中重金属污染现象日趋加剧,已经对人类的生活和健康构成潜在的威胁。工业废水重金属污染的治理一直以来受到工业界与学术界的重视,传统脱除离子的主要方法有沉积、离子交换、膜过滤、电离、活性炭吸附等^[1],但是由于其处理成本高而限制了应用。目前一些农业废弃物已经用作离子吸附剂,如豆皮^[2]、麦草^[3]等,天然农业废物本身吸附能力较低,为了提高这些材料的离子吸附能力,采用一些改性方法^[4]可以提高其离子吸附能力。锌是常见的二价金属阳离子,也是工业废水中常见的污染组分。本文利用当地资源丰富的梨,提出磷酸酯化改性梨渣作为阳离子吸附剂的固相制备技术。该技术以尿素为催化剂通过热固相反应将梨渣磷酸酯化,再将改性梨渣的磷酸羟基由氢型转为钠型,以增强其阳离子吸附能力。研究了磷酸改性梨渣对锌离子吸附效果,旨在探索开发新的廉价生物吸附剂用于工业废水的治理,以降低锌离子废水处理成本。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

UV-3310 分光光度计(日本日立公司); HY-2 恒温调速振荡器(金坛市梅香仪器有限公司); D397B 烘干机(青岛德维机械制造有限公司); SDT230-010H 搅拌机(东莞市金久机械有限公司); M241886 保温箱(浙江华源电热有限公司)。

锌粒,氨水; EDTA、 H_3PO_4 、NaOH、HCl、乙酸、乙酸钠、双硫腙、四氯化碳、硫代硫酸钠、尿素、柠

① 安徽省教育厅高校自然科学研究重点项目资助(KJ2007A1282C);宿州学院自然科学研究项目基金(2009yzk09)

② 联系人,电话: (0557) 2871067; 手机: (0) 13956836319; E-mail: gaogz.usz@163.com

作者简介: 高贵珍(1962—),女,安徽省蚌埠市人,教授,学士,主要从事植物生理生化和植物资源研究工作。

收稿日期: 2010-06-23; 接受日期: 2010-07-27

柠檬酸钠均为优级纯。实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 梨渣的酯化改性

梨渣收集于安徽省砀山地区,用自来水洗净后,于 50℃ 烘干后粉碎,过筛 60 目备用。

磷酸酯化剂配制: 在 1L $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸溶液中加入 1.67g 尿素,用 NaOH 调节溶液的 pH 为 3.5。梨渣酯化改性的原理: 高温下磷酸与纤维素羟基脱水酯化生成磷酸纤维素单酯,再用 NaOH 将改性梨渣中磷酸的未酯化羟基由氢型转为钠型。具体操作如下: 梨渣颗粒与酯化剂按 1g : 12mL 的比例混合,搅拌 30min 后置于洁净的不锈钢盘内于 50℃ 通风烘干 24h,然后升温至 120℃ 并保温 90min 进行酯化反应;冷却后,改性梨渣用去离子水反复洗涤除去未反应的磷酸,加入适量 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH,搅拌 60min 后过滤,再用去离子水彻底清洗除去多余的碱;最后改性梨渣于 50℃ 下通风干燥至恒重,置于干燥器内作为阳离子吸附剂备用。

2.2.2 吸附实验

取适当浓度的锌溶液置于 250mL 的锥形瓶中,加入一定量的改性梨渣,密闭瓶口以防实验过程中溶液体积变化;室温条件下在调速震荡器上以 $180\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡吸附至预定时间;过滤所得溶液在 535nm 波长^[5] 下用分光光度法测定锌离子浓度。用下式计算锌离子的吸附量^[3]: $q = (C_0 - C_e) V / W$, 式中: q ——吸附剂吸附质的量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 ——溶液吸附质的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e ——吸附后溶液吸附质的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V ——溶液的体积 (L); W ——吸附剂的量 (g),考察某一参数对实验的影响时固定其他参数。以上实验均重复 3 次。

3 结果和讨论

3.1 pH 对梨渣吸附率的影响

当锌离子浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $\text{pH} > 7$ 时会出现沉淀,故锌离子吸附实验在 $\text{pH} 0.5 \sim 7$ 范围内进行。从图 1A 可知, pH 在 3.5 以下,未酯化改性的梨渣与酯化改性的梨渣对锌离子吸附率很低, $\text{pH} = 3.5$ 时,两者对锌离子吸附率达到各自的最大值。 pH 在 3.5 以上,两者对锌离子吸附率基本不随 pH 的增加而改变,因此,后面的锌离子吸附实验在 $\text{pH} = 3.5$ 的条件下进行。从图 1A 比较发现,在 $\text{pH} = 3.5$,未酯化改性的梨渣与酯化改性的梨渣对锌离子吸附率分别为 54% 和 97%,所以利用酯化改性梨渣提高了对锌离子吸附能力。

改性梨渣用量对吸附效果的影响如图 1B。在 $\text{pH} = 3.5$ 条件下,吸附剂用量从 $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $5.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,锌离子吸附率由 21% 增至 96%,酯化梨渣 $\geq 5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时能除去锌离子为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中的 96% 锌离子。此后继续增加吸附剂用量,吸附率趋于平衡。这是因为吸附剂用量的增加使吸附表面积增大、吸附官能团增多,因而吸附剂吸附率提高,而达到最大吸附率后吸附率不随吸附剂增加而改变,达到了吸附的动态平衡。因此确定锌离子吸附剂用量为 $5.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.2 吸附质浓度的影响

由图 2A 可知,锌离子浓度在 $0 \sim 25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附剂对锌离子吸附率达到 99.4% 以上;当锌离子从 $25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $250\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其吸附率从 99.4% 减至 57.5%, $5.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸附剂对浓度 $25 \sim 150\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锌溶液的吸附率保持在 80% 以上。用 Langmuir 吸附等温线方程^[3] 对图 2A 数据进行拟合, Langmuir 方程可表示如下: $q_e = aQ_m C_e / (1 + aC_e)$ 取倒数后上式线性化为: $C_e / q_e = 1 / (aQ_m) + C_e / Q_m$, 式中: C_e ——吸附平衡时溶液吸附质的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_e ——平衡时吸附剂的吸附质吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_m ——吸附剂最大吸附量(表示吸附剂表面吸附质达单层饱和时

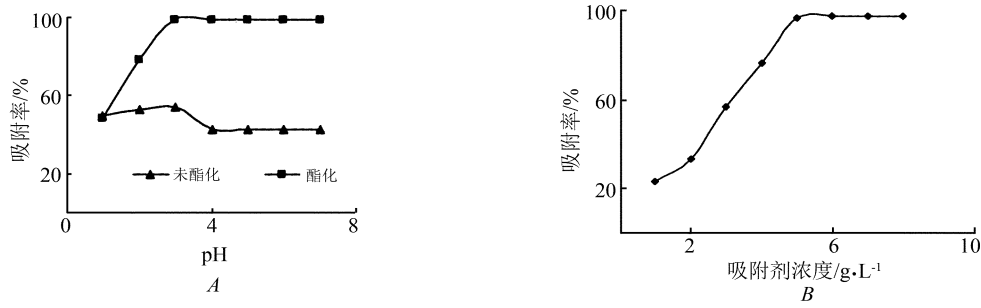


图 1 pH 值(A) 和吸附剂浓度(B) 对吸附率的影响

A——吸附剂用量为 5g · L⁻¹, 反应时间为 100min; B——pH= 3.5, 反应时间为 100min。

吸附剂的 实际 吸附能力); a ——Langmuir 常数; Q_m 和 a 值可由 C_d/q_e 对 C_e 所作直线方程的斜率 ($1/Q_m$) 和截距 ($1/aQ_m$) 求得。如图 2B 所示, 线性方程为: $y = 0.0345x + 0.108$, $r^2 = 0.9974$ 。改性梨渣对锌离子的最大吸附量 (Q_m) 为 $28.986\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Langmuir 常数 a 为 0.3194, 表明改性梨渣对锌离子吸附符合 Langmuir 模式。

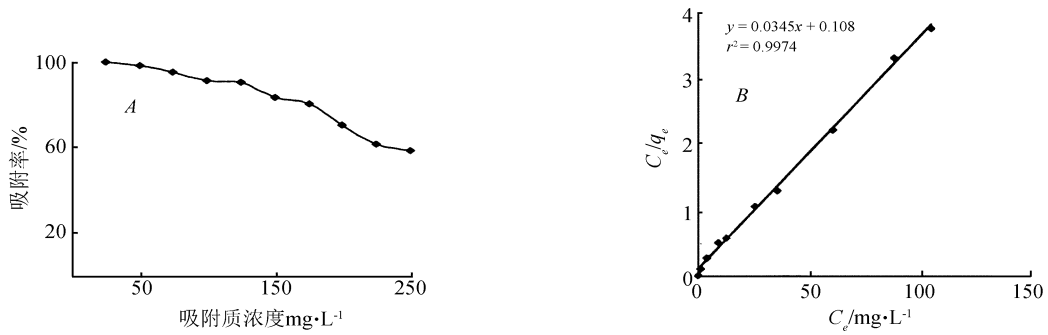


图 2 吸附质浓度对吸附率的
影响(A) 和 Langmuir 图(B)
溶液 pH 3.5, 吸附剂用量 5g · L⁻¹,
吸附时间 100min。

3.3 吸附动力学

吸附时间对改性梨渣吸附锌离子的影响见图 3A。锌离子在 30min 达到吸附平衡, 吸附率达到

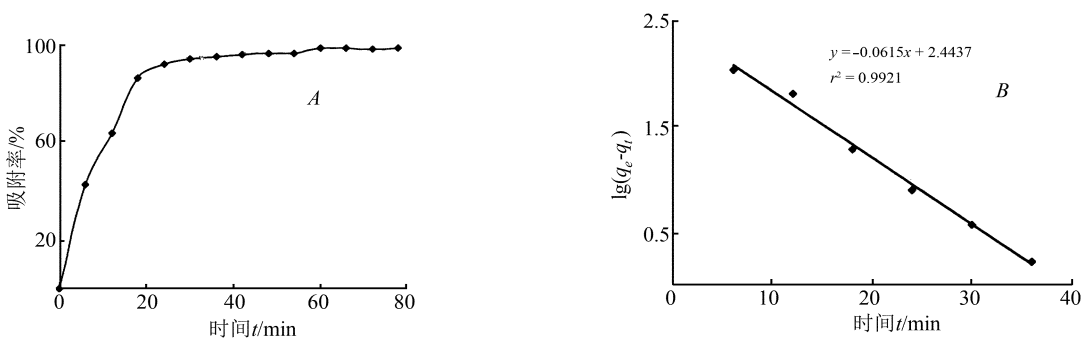


图 3 吸附时间对吸附效果的影响(A) 和准一级反应动力学方程(B)

96%。用准一级反应动力学方程对图 3A 的实验数据进行模拟。准一级反应动力学方程^[3]如下:
 $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - (k_{ad}t / 2.303)$, 式中: q_e 和 q_t ——分别为吸附平衡和时间 $t(\text{min})$ 时的吸附质吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_{ad} ——速率常数, 其值可由 $\lg(q_e - q_t)$ 对 t 作图所得的直线方程的斜率求得, 可由 t/q_t 对 t 作图所得直线方程的斜率和截距求得。图 3B 是吸附剂吸附锌离子的准一级反应动力学方程图, 准一级反应动力学方程为 $y = -0.0615x + 2.4437 (r^2 = 0.9921)$, 图中数据表明, 锌离子的吸附符合准一级反应动力学方程。

4 结论

磷酸酯化改性梨渣比未酯化改性梨渣对锌离子的吸附率要高, 磷酸酯化改性梨渣对锌离子具有很好的吸附作用。改性梨渣用量为 $5.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对浓度为 $100 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锌离子吸附率可达 96%, 在 $25\text{—}150 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锌离子溶液的吸附率均在 80% 以上。锌离子的吸附等温线符合 Langmuir 模式, 改性梨渣对锌离子的最大吸附量 (Q_m) 为 $28.986 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Langmuir 常数 a 为 0.3194。锌离子达到吸附平衡的时间为 30min; 锌离子的吸附过程符合准一级反应动力学方程 $y = -0.0615x + 2.4437 (r^2 = 0.9921)$ 。用磷酸改性梨渣处理污染水体中的锌离子具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] 刘叶青. 生物分离工程实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007. 49, 87, 140—144.
- [2] 华琳烂, 张玉军, 张健希. 改性大豆皮吸附剂制备条件的确定及吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 性能的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2008, 29(1): 24—26.
- [3] 孙进, 钟克定, 冯敏等. 铜离子和亚甲蓝在柠檬酸酯化麦草上的吸附行为[J]. 应用生态学报, 2008, 19(3): 653—657.
- [4] 陈中兰, 曾艳. 多胺型稻草纤维素球的制备及其对水体中 Zn^{2+} 的吸附性能[J]. 应用化学, 2006, 23(10): 1116—1119.
- [5] 国家技术监督局. 水质锌的测定双硫腙分光光度法[M]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

Sorption of Modified Pear Scraps by Phosphoric Acid-Esterified on Zinc Ion in Polluted Water

GAO Gui-Zhen XU Li-Sheng LIU Qiao-Feng

(Department of Chemistry and Life Science, Suzhou College, Suzhou, Anhui 234000, P. R. China)

Abstract A cationic adsorbent derived from phosphoric acid-esterified Dangshan pear scraps (EPS) was prepared by the method of solid phase preparation. The characteristic adsorption of Zn in phosphoric acid-esterified pear scraps under conditions of different initial pH, adsorbent dosage, sorbate concentration, and contact time were investigated in a batch system. The maximum adsorption of Zn was obtained when the initial pH was 3.5, 96% of Zn ions in $100 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn solution could be removed by $\geq 5.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ of EPS. The adsorption of Zn follows the Langmuir sorption model. The maximum removal capacity of EPS was $28.986 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for Zn, and the adsorption equilibrium of Zn was reached with in 30min. The adsorption processes of Zn could be described by the pseudo-first order kinetic functions $y = -0.0615x + 2.4437 (r^2 = 0.9921)$.

Key words Adsorption; Zinc Ions; Modified Pear Scraps