

柠檬酸改性汉麻对铅的吸附性能研究

陈思思^{1a}, 周 岚^{1b}, 冯新星², 张建春², 陈建勇^{1a}

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 解放军总后勤部军需装备研究所, 北京 100010)

摘 要: 以柠檬酸改性汉麻作为吸附剂, 通过测定 pH 值、吸附时间、 Pb^{2+} 初始浓度研究柠檬酸改性汉麻对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附性能, 并通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 和模型拟合分析, 探讨汉麻纤维对 Pb^{2+} 的吸附特性与吸附机理。研究结果表明: 柠檬酸改性是一种能有效提高汉麻 Pb^{2+} 的吸附性能的改性方法; 在酸性条件下 ($\text{pH}=5$), 溶液初始浓度为 0.12 g/L 、吸附时间为 30 min 时, 柠檬酸改性汉麻纤维对 Pb^{2+} 的吸附效果最佳; 吸附过程介于 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型之间, 准一级和准二级动力学模型均可描述该吸附过程。

关键词: 改性汉麻; 重金属离子; 吸附性能; 等温模型; 动力学模型

中图分类号: X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 04-0487-05 **引用页码:** 070101

0 引 言

水体污染是当前面临的一项的严重问题, 而重金属离子 Pb^{2+} 是水环境污染的主要污染物之一, 对其处理方法有化学沉淀法、氧化还原法、电解法、离子交换法和吸附法等^[1]。其中, 吸附法通过吸附剂的高比表面积及其特殊的内部结构对 Pb^{2+} 进行物理化学吸附, 与其他方法相比, 此法成本低、吸附效率高, 尤其适用于去除低浓度重金属离子^[2]。

近年来, 改性处理的纤维素吸附剂广泛应用于重金属离子的去除, 茶叶、甘蔗、秸秆、花生壳等富含纤维素的物质被广泛作为吸附剂应用在实验中, 且效果颇好, 吸附性能也较稳定。从化学组成来看, 汉麻纤维中含有丰富的纤维素、半纤维素、木质素等, 含有羰基、酚羟基、脂肪族羟基和羧基等功能基团, 其本身具有一定的吸附重金属能力。

本文将柠檬酸改性汉麻作为吸附剂对溶液中 Pb^{2+} 进行吸附处理, 分别考察溶液初始 pH 值、吸附时间、 Pb^{2+} 初始浓度对吸附容量的影响, 并探讨其吸附动力学与吸附等温模型。

1 材料与方法

1.1 吸附剂的制备

汉麻由解放军总后勤部军需装备研究所提供, 将汉麻烘干至恒重, 粉碎, 置于干燥环境中备用。

将汉麻与柠檬酸溶液混合, 并加入一定量的次磷酸钠, 在室温下搅拌 1h 后烘干至恒重, 然后调节温度至 180°C 焙烘 3min。取出, 冷却至室温后, 用去离子水洗涤至中性, 放入烘箱中烘干备用。

1.2 吸附试验

取一定量汉麻吸附剂, 加入装有稀释到一定浓度、体积为 200 mL 铅溶液的烧杯中, 在室温下进行动态吸附。吸附试验完成后过滤取滤液, 测定滤液中残留的铅离子浓度, 吸附容量 (Q) 的计算公式为:

$$Q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

其中: c_0 表示 Pb^{2+} 的初始浓度, mg/L ; c_e 表示 Pb^{2+} 的平衡浓度, mg/L ; V 表示吸附时所用的 Pb^{2+} 溶液的体积, L ; m 表示汉麻的投放量, g 。

收稿日期: 2015-08-18

基金项目: 中国人民解放军总后勤部重大项目 (AX114C002)

作者简介: 陈思思 (1991-), 女, 浙江丽水人, 硕士研究生, 主要从事纤维素吸附剂方面的研究。

通信作者: 冯新星, E-mail: xinxingfeng@hotmail.com

2 结果讨论

2.1 改性对汉麻官能团的影响

柠檬酸属于多元羧酸,相邻的两个羧基容易脱

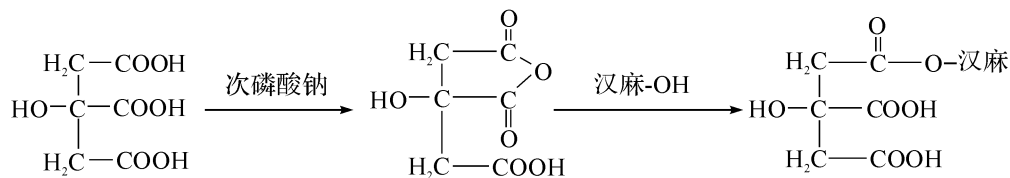


图1 改性汉麻合成机理

图2是汉麻纤维经柠檬酸改性前、后的红外光谱图。谱图中存在很多纤维素特征官能团的吸收峰,其中,3380 cm^{-1} 处的宽峰显示了一OH基团的伸缩振动峰,600 cm^{-1} 的宽峰则归功于着—OH基团的平面弯曲振动,2900 cm^{-1} 处峰则是由C—H的对称与非对称的拉伸振动引起的吸收峰,1060 cm^{-1} 强吸收峰归功于C—O和C—O—C的伸缩振动,而1160 cm^{-1} 则是由C—O反对称伸缩振动引起的,1428 cm^{-1} 对应于—CH₂的弯曲振动,897 cm^{-1} 吸收峰则是由 β 糖苷键产生的^[6],这表明了汉麻纤维的基本结构在改性后未引起明显变化。在改性后汉麻纤维的谱图中在1735 cm^{-1} 处出现吸收峰,表示了羧基基团的存在,意味着柠檬酸改性后,羧基基团被成功引入汉麻纤维的大分子结构。

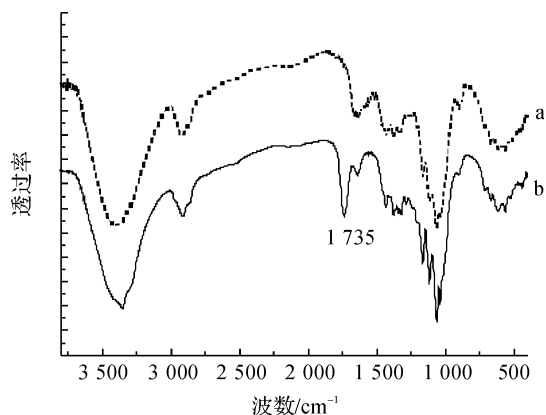


图2 汉麻纤维改性前后的红外光谱图

2.1.2 改性对汉麻形貌的影响

对柠檬酸改性前后的汉麻纤维进行扫描电镜分析,观察其表面形貌变化。图3为汉麻纤维改性前后的扫描电镜图,由图3(a)和(c)可知,未改性的汉麻纤维,其仍旧保持着完整的纤维形态,表面有少量裂纹与微孔,这也是汉麻纤维虽表面覆盖着大量的半纤维素、果胶和木质素等非纤维素物质,但仍具有良好的吸附性能的原因之一。由图3(b)和(d)可知,经柠檬酸改性后,汉麻纤维表面完整性遭到破

坏,使得纤维表面出现裂纹,甚至横向出现断裂,纤维表面积随之增大,暴露出更多的吸附点,便于更多的 Pb^{2+} 能与之接触^[7-8],增加吸附容量。

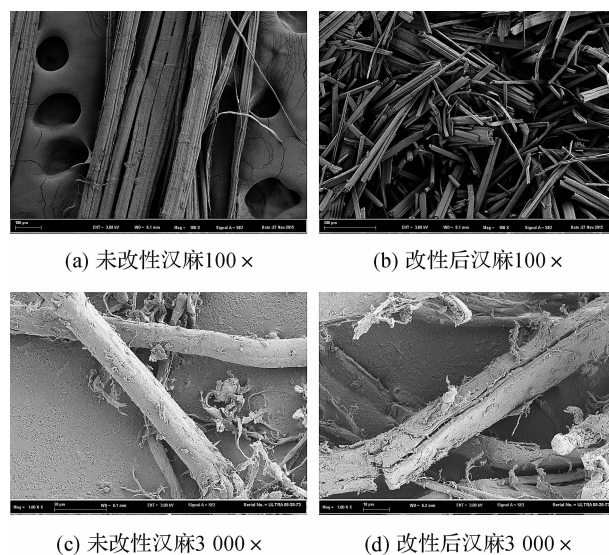


图3 改性前后汉麻纤维的扫描电镜图

2.2 溶液 pH 对吸附量的影响

溶液的 pH 值可以影响改性汉麻吸附剂的表面电荷。图4显示了 pH 对汉麻吸附剂吸附性能的影响。由图4可知,随着溶液 pH 的提高, Pb^{2+} 在改性汉麻上的吸附量不断增加。当 pH 值从1.5变化到4.5时,汉麻对 Pb^{2+} 的吸附容量从5.42 mg/g迅速增加到36.56 mg/g,很显然, Pb^{2+} 的吸附容量与溶液的 pH 值关系密切。吸附剂吸附金属离子的机理与很多因素相关,其中包括吸附剂的物理、化学性能及表面结构、金属离子的结构、静电作用以及传递过程等^[9]。经过柠檬酸改性后,汉麻纤维上引入了大量的羧酸基团,羧酸基团是一种弱酸性基团,在水中只能部分电离,其电离平衡方程式见式(2),当溶液的 pH 值较低时(如 pH=1.5),此时溶液中的 H^{+} 浓度较高,羧基电离平衡的主反应向左进行,其结果是羧酸根负离子不断与 H^{+} 结合成羧酸,使纤维表面负电性减弱,进而导致吸附剂带负电荷的量减少,

吸附能力减弱,不能很好地将 Pb^{2+} 固着吸附于纤维上。随着 pH 的增大,羧基电离平衡的主反应开始向右进行,使纤维表面羧酸根负离子含量增加,负电性增加,吸附剂的吸附能力增强,易与呈正电性的 Pb^{2+} 结合,从而增加吸附容量,且最大的吸附容量出现在 pH 值为 5.5 时。若继续增加 pH 值(pH=6.5)时,吸附容量反而出现下降,可能是由于铅离子形成氢氧化铅沉淀造成的,从而影响了吸附效率。

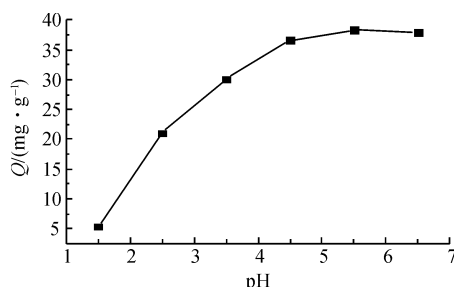


图 4 pH 对 Pb^{2+} 吸附量的影响

2.3 吸附等温模型的研究

如图 5 所示,吸附容量随 Pb^{2+} 溶液初始浓度的增加而增大,且浓度达到 0.12g/L 时,吸附容量达到最大值,继续增加溶液重金属离子浓度,吸附容量几乎保持不变,这是因为吸附剂的吸附点是有限的,当溶液初始浓度达到 0.12g/L 时,吸附剂的吸附点几乎被金属离子充满,进一步增加溶液浓度,并没有多余的吸附点吸附金属离子。因此当溶液初始浓度为 0.12g/L,柠檬酸改性汉麻对 Pb^{2+} 的吸附性能最优。

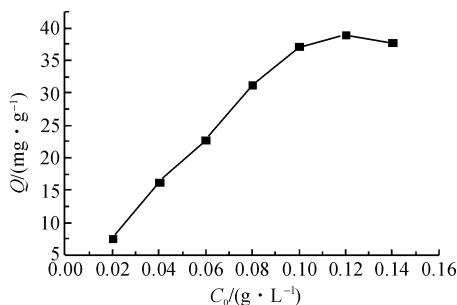


图 5 浓度对 Pb^{2+} 吸附量的影响

吸附等温线可以用来表征吸附剂与吸附质之间的相互作用关系。吸附等温线阐明了当达到吸附平衡时,水溶液中的金属离子浓度与吸附在吸附剂表面的金属离子量之间的关系。从不同模型中得出的参数可以说明吸附剂的表面特性和与吸附质的亲和度等重要信息^[10-11]。吸附等温线可以采用最常用的 3 种模型 Nerst、Langmuir 和 Freundlich 进行分析。3 种模型的表达式分别为(3)、(4)、(5)。3 种模型计算出来的参数见表 1。

$$\text{a) Nerst 吸附模型: } q_e = k_1 c_e \quad (3)$$

$$\text{b) Langmuir 吸附模型: } \frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \quad (4)$$

$$\text{c) Freundlich 吸附模型: } \ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln k \quad (5)$$

其中: q_e 为铅离子平衡吸附容量, mg/g; q_m 为理论最大吸附容量, mg/g; c_e 为吸附平衡时溶液中铅离子浓度, mg/L; k_1 为 Nerst 方程的常数; b 为 Langmuir 方程吸附平衡常数, L/mg; k 、 n 均为 Freundlich 方程的常数。

表 1 吸附的等温模型

吸附等温模型	参数					
模型	k_1	$q_m / (\text{mg/g})$	b	k	n	R^2
Nerst	1.2944	—	—	—	—	0.71303
Langmuir	—	38.760	0.568	—	—	0.98898
Freundlich	—	—	—	13.336	2.638	0.92174

Langmuir 模型主要指吸附剂的单层吸附和可以忽略吸附质分子之间的相互作用,并且吸附质以静电力固着在纤维中。Freundlich 模型假设吸附剂表面不均匀,进行的是多层吸附,并且吸附质以氢键和范德华力固着在纤维中。如表 1 显示,Langmuir 模型的拟合系数 R^2 最高, Freundlich 模型的拟合系数与 Langmuir 相近,因此 Pb^{2+} 在柠檬酸改性汉麻纤维上的吸附介于 Langmuir 等温模型与 Freundlich 模型之间^[12]。

2.4 吸附动力学研究

吸附时间也是影响吸附性能的一项重要因素,它有助于确定最大吸附容量的速率。由图 6 可知,柠檬酸改性汉麻对 Pb^{2+} 吸附速率非常快,30 min 内吸附容量随吸附时间的增加而增大,当吸附时间达到 30 min 时,吸附容量达到最大值。继续延长吸附时间,吸附量曲线有轻微的向下波动,这可能是因为吸附剂表面吸附着的 Pb^{2+} 由于动态吸附的原因被振落。未改性汉麻的吸附速率虽然也比较快,但是吸附容量却远远低于改性汉麻纤维,这也表明柠檬酸改性大大地提高了汉麻纤维对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附性能。

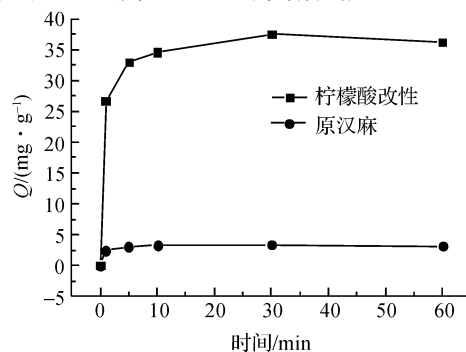


图 6 吸附时间对 Pb^{2+} 吸附量的影响

为了更好地研究柠檬酸改性汉麻纤维对 Pb^{2+} 的吸附过程,通常会使用吸附动力学模型来研究该吸附过程的类型和吸附机制,比如准一级动力学模型,准二级动力学模型等。

准一级动力学方程: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (6)

准二级动力学方程: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (7)

其中: q_t 指在 t 时的吸附容量, q_e 指在吸附平衡时的吸附容量, k_1 指准一级动力学方程吸附速率常数, k_2 指准二级动力学方程吸附速率常数。

这两种动力学方程的拟合结果列于表 2 中。其中,准一级和准二级动力学方程拟合的参数 R^2 都较高,因此准一级和准二级动力学方程均能描述柠檬酸改性汉麻对 Pb^{2+} 的吸附过程,这意味着金属离子在汉麻纤维上除了单分子层定位吸附,还存在着多分子层非定位吸附^[13]。

表 2 动力学方程拟合结果

模型	$q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1	k_2	R^2
准一级动力学方程	36.078	1.341	—	0.9772
准二级动力学方程	34.317	—	1.112	0.9998

3 结 论

经过柠檬酸处理制得的改性汉麻纤维的表面上接枝了大量的羧基基团,显著提高了对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附性能。吸附实验结果表明,在溶液酸性条件下 ($\text{pH}=5.5$),当溶液初始浓度为 0.12 g/L 、吸附时间为 30 min 时,柠檬酸改性汉麻纤维对 Pb^{2+} 的吸附效果最佳。 Pb^{2+} 在柠檬酸改性汉麻纤维上的吸附介于 Langmuir 等温模型与 Freundlich 模型之间,动力学吸附拟合参数表明吸附过程中同时存在着单层和多层吸附,准一级和准二级动力学模型均能描述柠檬酸改性汉麻对 Pb^{2+} 的吸附过程。

参考文献:

[1] KARNITZ O, GURGEL L V A, GIL L F. Removal of $\text{Ca}(\text{II})$ and $\text{Mg}(\text{II})$ from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane

bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD)[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79: 184-191.

- [2] ZHOU Y M, JIN Q, ZHU T W, et al. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by cellulose modified with β -CD and quaternary ammonium groups [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187: 303-310.
- [3] 王晓燕, 张瑞萍, 黄娟华, 等. 柠檬酸交联棉织物的纳米二氧化钛功能整理[J]. 印染, 2014, 24: 7-13.
- [4] 王艳霞. 黄麻羧基改性与其在模拟铜污染处理中的吸附行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 31-32.
- [5] 孔令娟. 柠檬酸交联淀粉和小麦醇溶蛋白的研究[D]. 上海: 东华大学, 2014: 1-6.
- [6] YU X L, TONG S R, GE M F. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(5): 933-943.
- [7] 郭磊. 改性稻秸对废水中铅、镉的吸附特征及其机制研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2014: 48-49.
- [8] TIAN Y, WU M, LIU R G, et al. Modified native cellulose fibers-A novel efficient adsorbent for both fluoride and arsenic[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185: 93-100.
- [9] DUAN C T, ZHAO N, YU X L. Chemically modified kapok fiber for fast adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution[J]. Cellulose, 2013, 20: 849-860.
- [10] LI Z, REN S L. Preparation of nitrogen-functionalized mesoporous carbon and its application for removal of copper ions[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50 (13): 4600-4609.
- [11] HOKKANEN S, REPO E, SUOPAJARVI T, et al. Adsorption of $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solutions by amino modified nanostructured microfibrillated cellulose [J]. Cellulose, 2014 (21): 1471-1487.
- [12] 周岚. 基于纤维改性的棉织物天然染料染色技术及机理研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2011: 142-146.

Adsorption Capacity of China-hemp Modified by Citric Acid on Pb

CHEN Sisi^{1a}, ZHOU Lan^{1b}, FENG Xinxing², ZHANG Jianchun², CHEN Jianyong^{1a}

(1a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. The Quartermaster Research Institute of the General Logistics Department of the PLA, Beijing 100010, China)

Abstract: The adsorption property of China-hemp modified by citric acid on heavy metal ions Pb^{2+} was investigated by taking China-hemp modified by citric acid as the adsorbent and measuring pH, absorption time and initial concentration of Pb^{2+} . The adsorption characteristics and mechanism of China-hemp fibers on Pb^{2+} were discussed by FTIR and model fitting analysis. The results indicate that the citric acid could enhance adsorption property of Pb^{2+} effectively. The adsorption characteristics of China-hemp modified by citric acid on Pb^{2+} is the best under such conditions: pH 5.5, initial Pb^{2+} concentration 0.12 g/L, adsorption time 30 min. In addition, the adsorption process is between Langmuir and Freundlich isotherm models. Both quasi-first-level and quasi-second-level kinetic model could describe the adsorption process.

Key words: modified China-hemp; heavy metal ions; adsorption property; isotherm model; kinetic model

(责任编辑: 许惠儿)