

朱灵峰,吴洁琰,郝丹迪,等. 柚子皮对孔雀石绿的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2015,43(4):366-368.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.04.129

柚子皮对孔雀石绿的吸附性能

朱灵峰,吴洁琰,郝丹迪,王小敏,龚诗雯,叶朝,高如琴

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

摘要:以柚子皮作为吸附剂,对孔雀石绿废水进行吸附试验,探讨吸附剂量、pH 值、吸附时间等因素对柚子皮吸附能力的影响,并研究柚子皮对孔雀石绿废水的吸附平衡和吸附动力学特性。结果表明:柚子皮对孔雀石绿有较强的吸附能力,当吸附剂量为 4 g/L、吸附时间 8 h、pH 值为 8 时,对孔雀石绿的去除率最大,达 92.04%;吸附动力学研究结果表明,柚子皮对孔雀石绿的吸附符合动力学二级反应方程,等温吸附规律可用 Langmuir、Freundlich 模型进行描述。

关键词:柚子皮;孔雀石绿;吸附性能;动力学反应方程

中图分类号: X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)04-0366-03

柚子是我国南方地区特色水果之一,可食率为 46% ~ 56%^[1]。柚子皮内部的白色絮状层中含有大量纤维素、木质素、果胶等成分,并且具有丰富的多孔结构^[2],可用作生物吸附材料。植物材料具有良好吸附性能的主要原因是其中的纤维素、半纤维素中富含羟基与多酚基团,这些基团可通过静电吸附、络合或氢键等方式吸附染料分子。目前对柚子皮的研究集中在如何提取果皮中的精油、色素、膳食纤维、果胶、黄酮类化合物等成分上^[3-6],绝大部分柚子皮未经综合利用就被丢弃,不仅造成资源浪费,而且污染环境^[7]。将柚子皮资源化利用,对资源、环境的可持续发展具有重要意义。植物吸附材料因价格低廉、来源丰富等优点,已成为研究热点。近年来,以柚子皮作为一种新型吸附材料处理废水的研究已有报道。沈士德等研究了柚子皮粉对水中 Cr⁶⁺ 的吸附性能^[8];黄曼雯等以亚甲基蓝为模拟废水,研究柚子皮粉对亚甲基蓝的吸附规律^[9];刘敬勇等用 ZnCl₂ 浸泡-加热的方法对柚子皮进行改性,并研究其对废水中 Pb²⁺ 的去除规律^[10];周晖等对柚子皮吸附废水中铜、锌的规律进行研究^[11];苑守瑞等探索了用 ZnCl₂ 活化法制备柚子皮活性炭吸附剂的最佳工艺条件^[12]。本研究采用柚子皮作为吸附材料,研究柚子皮用量、pH 值、吸附时间等因素对柚子皮吸附孔雀石绿的影响,以期对柚子皮的综合利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

供试柚子皮为福建省产蜜柚的果皮。将柚子皮剪碎,用蒸馏水浸泡去除表面杂质,在 60 ℃ 下烘干至恒质量,粉碎过 80 目筛,置于干燥器中备用。

1.2 试验方法

移取 50 mg/L 孔雀石绿溶液 50 mL 于 100 mL 具塞锥形瓶中,用 1 mol/L HCl 或 NaOH 溶液将孔雀石绿溶液调至所需

pH 值,加入一定量干燥柚子皮。140 r/min 恒温摇床中振荡一定时间,经 0.45 μm 滤膜过滤后测定其含量。分别考察柚子皮投加量、初始 pH 值、吸附时间等因素对吸附效果的影响。

用日本产 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜分析柚子皮的微观形貌。用德国 Bruker 公司 MATRIX-1 型傅立叶变换近红外光谱仪分析柚子皮表面基团。用岛津公司 UVmini-1240 型紫外可见分光光度计分析孔雀石绿废水在最大波长处的吸光度($\lambda_{\max}=618\text{ nm}$)。

通过式(1)至式(3)分别计算不同时刻吸附量、平衡吸附量、去除率。

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m; \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m; \quad (2)$$

$$\eta = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\%。 \quad (3)$$

式中: q_t 、 q_e 分别为 t 时刻和平衡时的吸附量; C_0 为染料初始浓度; C_t 、 C_e 分别为 t 时刻和平衡时染料剩余浓度; V 为溶液体积; m 为投加柚子皮的质量; η 为 t 时刻孔雀石绿废水的去除率。

2 结果与分析

2.1 柚子皮的扫描电镜和红外光谱分析结果

由柚子皮的扫描电镜(SEM)图(图1)可以看出,柚子皮为多孔结构,孔径较大,孔隙结构能增大其与污染物分子接触的机会。孔壁具有螺旋形节纹,上面分布有细微绒毛。该微观结构大大增加了其比表面积,也使其吸附能力得到提高。

由柚子皮的红外光谱图(图2)可以看出,在 1 627、1 744 cm^{-1} 有 2 个特征吸收峰,是羰基的伸缩振动,表明柚子皮中有羰基存在。在 3 410 cm^{-1} 处的特征吸收峰是羟基的伸缩振动,说明柚子皮中含有羟基。这些基团主要来自柚子皮的纤维素、半纤维素^[13]。羟基可与染料结合,羧基能使植物材料表面产生电荷,通过静电吸附原理与染料结合。

2.2 柚子皮用量对柚子皮吸附孔雀石绿的影响

当柚子皮投加量为 0.2 ~ 4 g/L 时,孔雀石绿的去除率随柚子皮投加量增大而升高,这是由于随着柚子皮用量增大,吸附表面积也同时增加,能够用于吸附的位点增多。当柚子皮

收稿日期:2014-07-18

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:132102110137)。

作者简介:朱灵峰(1958—),男,河南内乡人,博士,教授,主要从事环境污染控制技术研究。E-mail:zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

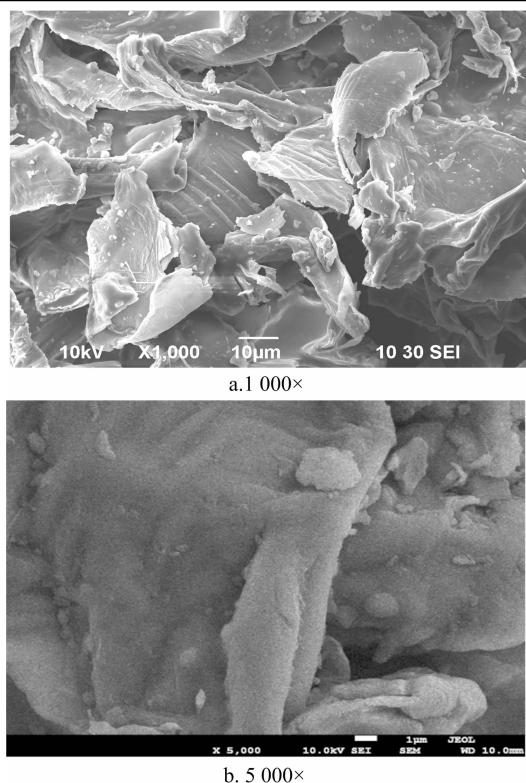


图1 柚子皮的扫描电镜 (SEM) 图

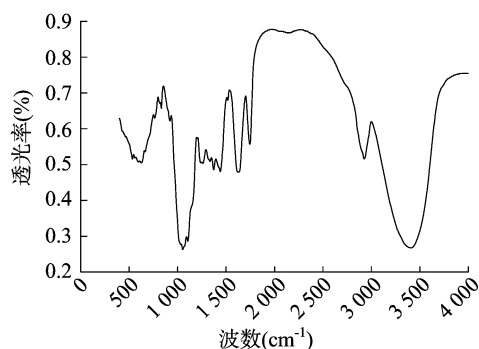


图2 柚子皮的红外光谱图

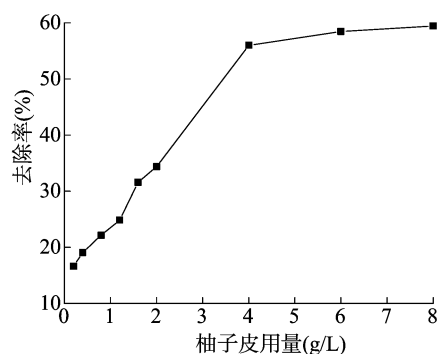


图3 柚子皮用量对柚子皮吸附孔雀石绿的影响

添加量在 4~8 g/L 时,其提供的吸附位点数量大于孔雀石绿数量,吸附反应接近平衡,对孔雀石绿的去除率增加缓慢。

2.3 pH 值对柚子皮吸附孔雀石绿的影响

由图 4 可知,柚子皮的等电点 (pH_{pzc}) 为 2.47^[2],当溶液

pH 值大于 pH_{pzc} 时,柚子皮表面带净的负电荷,而此时孔雀石绿则较大程度地离解成无机阴离子和具有显色基团的有机阳离子,因此吸附剂与被吸附质间的静电作用促进了柚子皮对孔雀石绿的吸附。

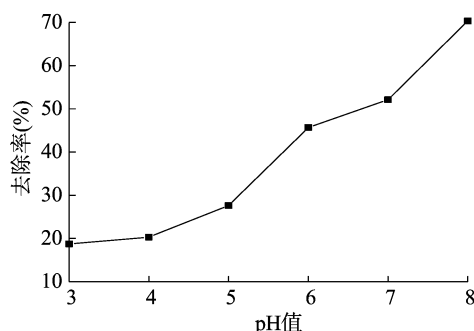


图4 pH 值对柚子皮吸附孔雀石绿的影响

2.4 吸附时间对柚子皮吸附孔雀石绿的影响

在初始 pH 值为 8 的条件下,对 50 mg/L 孔雀石绿溶液进行吸附试验,结果见图 5。柚子皮对孔雀石绿的吸附量随吸附时间的延长而增加。试验开始时吸附速度很快,这是由于此时溶液与柚子皮表面孔雀石绿的浓度梯度较大,吸附速率较高。但随着吸附试验的进行,孔雀石绿逐渐由柚子皮表面的大孔深入到内部微孔,浓度梯度不断减少,吸附速率降低,直至达到吸附平衡。柚子皮对孔雀石绿的吸附过程符合多孔吸附剂液相吸附的基本特点^[14]。运用 3 种动力学模型对试验数据进行拟合。

Lagergren 一级吸附动力学模型^[15]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (4)$$

二级吸附动力学模型^[16-17]:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e; \quad (5)$$

Weber - Morris 粒子内部扩散模型:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C. \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡吸附量 (mg/g); q_t 为 t 时刻吸附量 (mg/g); k_{id} 为粒子内部扩散速率常数, C 为常数 (表 1)。用二级动力学模型拟合的效果较一级动力学模型好,且由二级吸附动力学模型计算出的平衡吸附量与试验所得 q_e (11.51 mg/g) 非常接近,说明吸附过程可用二级吸附动力学模型来描述,吸附速率主要被化学吸附所控制,化学键的形成是影响吸附作用的重要因子。粒子内部扩散模型拟合所得的常数 C 不为 0,表明粒子内部扩散不是唯一的吸附速率控制步骤,吸附过程可能受多个步骤共同控制。

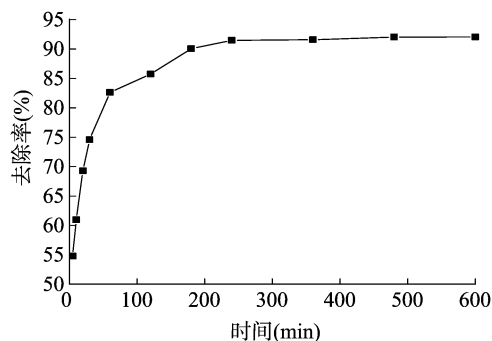


图5 反应时间对柚子皮吸附孔雀石绿的影响

表 1 一级、二级吸附动力学模型及 Weber – Morris 粒子内部扩散模型拟合结果

一级动力学模型			二级动力学模型		Weber – Morris 粒子内部扩散模型			
q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]	q_e (mg/g)	R^2	k_{id}	C	R^2
3.350 4	0.012 7	0.976 7	0.013 4	11.641 4	0.999 9	0.189 2	7.851 2	0.758 2

2.5 吸附等温模型

在温度分别为 15、25、35 ℃, pH 值为 8, 柚皮粉用量 4 g/L, 孔雀石绿初始浓度为 5 ~ 300 mg/L 条件下, 测得的吸附等温线见图 6。

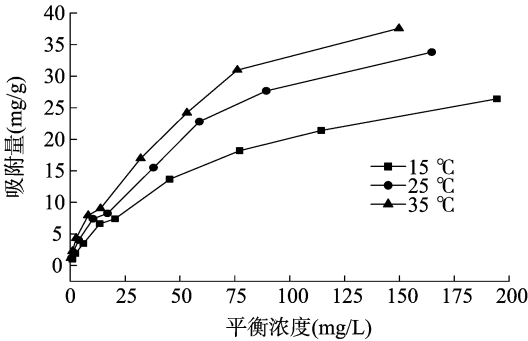


图 6 不同温度下的孔雀石绿吸附等温线

Langmuir 吸附等温式:

$$1/q_e = 1/Q_0 + 1/(aQ_0C_e); \tag{7}$$

Freundlich 线性表达式:

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e. \tag{8}$$

式中: Q_0 为饱和吸附量; a 为常数, 与吸附所需能量有关; C_e 为孔雀石绿的平衡质量浓度; n 为经验常数, 表示吸附发生的难易程度; K 表示吸附剂的吸附能力。

从表 2 可以看出, 按 Langmuir 等温吸附模型拟合, 线性相关性比较显著, 随着温度升高, Q_0 值不断增大, 说明升温有利于提高柚子皮对孔雀石绿的吸附。但表 3 给出的 Freundlich 等温式的线性相关性更好, 且特征参数 $n > 1$, 说明柚皮粉对孔雀石绿的吸附性能良好, 易于进行。

表 2 Langmuir 等温吸附模型拟合结果

温度 (℃)	参数			方程
	Q_0 (mg/L)	a	R^2	
15	31.65	0.020 3	0.967 9	$C_e/q_e = 0.031\ 6C_e + 1.556\ 3$
25	40.32	0.024 7	0.921 1	$C_e/q_e = 0.024\ 8C_e + 1.005\ 9$
35	43.29	0.031 7	0.919 5	$C_e/q_e = 0.023\ 1C_e + 0.728\ 2$

表 3 Freundlich 等温吸附模型拟合结果

温度 (℃)	参数			方程
	K	$1/n$	R^2	
15	1.121 0	0.629 1	0.993 3	$\ln q_e = 0.629\ 1 \ln C_e + 0.114\ 2$
25	1.7825	0.595 0	0.995 2	$\ln q_e = 0.595\ 0 \ln C_e + 0.578\ 0$
35	2.4378	0.559 4	0.994 5	$\ln q_e = 0.559\ 4 \ln C_e + 0.891\ 1$

3 结论

本研究表明, 柚子皮为多孔结构, 孔壁有螺旋形节纹, 上面分布有细微绒毛, 柚子皮上分布有羟基、羰基, 这些基团主要来自柚子皮的纤维素、半纤维素, 使其具有较好的吸附功

能; 柚子皮对孔雀石绿的适宜吸附条件为: 吸附时间 8 h, 吸附剂用量 4 g/L, pH 值 8, 该条件下孔雀石绿去除率达 92.04%; 柚子皮吸附孔雀石绿符合二级吸附动力学方程, 这说明其吸附速率主要被化学吸附所控制, 可用 Freundlich 吸附等温模型拟合, 15、25、35 ℃ 下的相关系数均大于 0.99。

参考文献:

[1] 周尽花, 周春山, 吴宇雄, 等. 柚皮果胶的提取方法比较及其粘流性能研究[J]. 食品科学, 2006, 27(5): 167 – 171.

[2] 周 殷, 胡长伟, 李 鹤, 等. 柚子皮吸附剂的物化特性研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(11): 87 – 91.

[3] 梁 敏, 潘英明, 唐明明, 等. 从柚子皮中提取膳食纤维的研究[J]. 化工技术与开发, 2003, 32(6): 20 – 22.

[4] 王志丹, 尚庆坤, 王元鸿, 等. 快速溶剂萃取柚皮中的黄酮类化合物[J]. 分子科学学报, 2010, 26(5): 343 – 346.

[5] 李勇慧, 于向利, 周 露. 微波法提取柚子皮中果胶的工艺研究[J]. 广东农业科学, 2011, 38(3): 84 – 86.

[6] 黎冬明, 上官新晨, 郑国栋, 等. 微波 – 酸水解提取柚子皮果胶工艺的研究[J]. 食品工业, 2012, 33(6): 40 – 43.

[7] 鲍金勇, 赵国建, 杨公明. 我国水果果皮的利用现状和前景[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(6): 186 – 191.

[8] 沈士德, 徐 娟. 柚皮粉对水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1841 – 1845.

[9] 黄曼雯, 刘敬勇, 蔡华梅, 等. 柚子皮对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(1): 143 – 147.

[10] 刘敬勇, 黄桂虹, 邓俊强, 等. 改性柚子皮吸附剂对模拟废水中 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(2): 187 – 191.

[11] 周 晖, 韩香云. 柚子皮吸附废水中重金属的研究[J]. 污染防治技术, 2013, 26(2): 11 – 15.

[12] 苑守瑞, 朱义年, 梁美娜. 氯化铝活化法制备柚子皮活性炭[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(S1): 22 – 25.

[13] Pavan F A, Lima E C, Dias S L, et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 703 – 712.

[14] Ncibi M C, Mahjoub B, Seffen M. Kinetic and equilibrium studies of methyleneblue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres[J]. Hazard Mater, 2007, 139(2): 2824 – 2830.

[15] Gong R M, Zhang X P, Liu H J, et al. Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(6): 1319 – 1323.

[16] Bulut Y, Aydm H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells[J]. Desalination, 2006, 194(1/2/3): 259 – 267.

[17] Rodrigues L A, Caetano P, da Silva M L. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of phosphate onto hydrous niobium oxide prepared by reverse microemulsion method[J]. Adsorption, 2010, 16(3): 173 – 181.