

沈王庆, 雷 阳. H_3PO_4 改性柠檬渣的吸附性能与表征研究[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(3): 376–380.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.03.105

H_3PO_4 改性柠檬渣的吸附性能与表征研究

沈王庆, 雷 阳

(内江师范学院化学化工学院/果类废弃物资源化四川省高等学校重点实验室, 四川内江 641100)

摘要:为了研究柠檬渣化学改性后的吸附性能, 利用 10% 的 H_3PO_4 对其进行了改性。测量了改性前后柠檬渣对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 的吸附率, 并测定了柠檬渣的灰分、碘吸附值、比表面积和孔结构 (BET); 利用差热分析 (TG-DTA)、红外光谱 (IR)、紫外光谱 (UV)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 对柠檬渣进行了表征。改性后的柠檬渣对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 的吸附率比预处理后的柠檬渣都有明显的增加, 且对 Pb^{2+} 的吸附效果最好, 吸附率为 88.68%, 但吸附的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{2+} 的质量与柠檬渣的总质量的比值不高。柠檬渣在活化前后孔容、孔径、比表面积和碘吸附值变化不大, 但灰分率减少了近 70%, 活化后的柠檬渣几乎都是中孔。柠檬渣为非晶型结构, 改性前后并没改变柠檬渣的基本框架。活化和吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 样品的强吸热峰和强放热峰所对应的温度均不相同。

关键词:柠檬渣; 吸附; 改性; 表征; 重金属

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)03-0376-05

我国是水资源短缺和污染严重的国家之一, 目前重金属离子排放到环境中的量依然很大, 在某些区域排放量还在增加^[1]。在重金属的污染问题中, 铜、铅、铬及其化合物已成为污水中的重要污染源而备受人们关注, 在环保、卫生、食品等部门世界各国均有严格的法规限制其允许量^[2]。

传统的重金属污水处理方法主要有化学法、物理化学法和生物法。采用常规的化学、物理化学方法处理废水都将产生污染转移, 对于大流域、低浓度的污染废水难以处理, 而且传统的处理方法往往具有成本高、价格昂贵、再生困难、产生二次污染等缺点^[3-6]。因此现在人们正在大量研究便宜、有效的生物吸附剂, 比如苹果渣、香蕉皮、橘子渣。生物吸附剂的来源广泛, 许多是工业、农业及林业的废弃物, 因其材料易得, 价格低廉, 选择性好, 不产生二次污染等优点而受到人们的青睐, 因而在重金属废水处理中有良好的应用前景, 而且也有利于我国农林废弃物的综合开发利用, 同时对环境和社会都有良好的效益^[7-14]。然而由于植物材料溶于水会释放出水溶性有机物, 所以应用未处理的植物废弃物作为吸附剂会带来吸附容量低、高化学需氧量 (COD)、高生物化工需求 (BOD) 以及高有机碳 (TOC), COD、BOD、TOC 的增加将会导致水中严重缺氧而影响到水生生物, 所以在使用生物质吸附废水中的重金属时应该先处理或者改性^[15-17]。

柠檬是仅次于橘子和柑橘的栽培柑橘属果树, 世界年产量达 42 万 t。世界上重要的加工柠檬产品的国家分别是阿根廷、意大利、西班牙、美国、墨西哥, 在 2007 年全世界加工柠檬的总量约 21.3 万 t, 相应产生 12 万 t 柠檬渣^[18]。目前柠檬渣基本上被填埋, 严重污染环境。柠檬渣含有纤维素、半纤维素等, 是制备绿色水处理剂的优良原料, Marín-Rangel 等^[19]和

冉敬等^[20]分别研究了利用 FeCl_3 和 H_2SO_4 改性柠檬渣吸附 As(V) 和 Cr(VI), 试验结果均表明改性柠檬渣吸附效果优良。以柠檬渣制取水处理剂可以达到“以废治废”的目的。

本试验以 10% H_3PO_4 对柠檬渣进行改性, 分别研究了对废水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 3 种离子的吸附效果, 并研究了柠檬渣的灰分、碘吸附值、比表面积和孔结构 (BET); 利用差热分析、红外光谱 (IR)、紫外光谱 (UV)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 对柠檬渣进行了表征。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

主要试验仪器: 热分析仪 (北京恒久科学仪器厂); 723C 可见分光光度计 (上海精密仪器仪表有限公司); TU-1950 紫外分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); TJ270-30 红外分光光度计 (天津市光学仪器厂); AA7000 原子吸收分光光度计 (日本岛津); Quantacrome Autosorb iQ2 全自动比表面和孔径分布分析仪 (美国康塔仪器公司); DX-2700X 射线衍射仪 (丹东浩元仪器有限公司); TESCAN 扫描电镜 (泰思肯贸易有限公司)。主要试剂: 磷酸 (AR)、重铬酸钾 (AR)、硫酸铜 (AR)、硝酸铅 (AR), 均来自成都金山化学试剂有限公司; 碘 (AR), 购自广州医药站化学试剂综合公司。

1.2 柠檬渣的改性

1.2.1 柠檬渣的预处理 将柠檬渣放入智能集热式恒温磁力搅拌器中, 加入蒸馏水在 60 ℃ 水煮 2 h, 并且在水煮过程中多次补水。水煮完毕冷却到室温时加入蒸馏水多次浸泡到溶液为无色, 然后用纱布过滤, 将得到的柠檬渣放入干燥箱中于 100 ℃ 烘干, 再用粉碎机打碎成粉末并用 100 目筛过筛, 得到的柠檬渣备用。

1.2.2 水处理剂的制备 称取预处理得到的柠檬渣 5.0 g, 放入 100 mL 锥形瓶中, 加入 10% H_3PO_4 溶液浸泡 4 h, 然后再抽滤并用蒸馏水清洗至中性, 最后在 100 ℃ 烘干, 得到样品。

收稿日期: 2015-11-07

基金项目: 四川省教育厅重点项目 (编号: 13ZA0002)。

作者简介: 沈王庆 (1974—), 男, 安徽望江人, 副教授, 主要从事化工工艺等方面的研究。E-mail: sqw7418@163.com。

1.3 污水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 的吸附

1.3.1 铅离子的吸附率 分别移取 50 mL Pb^{2+} 标准溶液 (20 $\mu\text{g/mL}$) 于 100 mL 锥形瓶中,再分别加入 0.5 g 未处理和经过活化的柠檬渣于锥形瓶中,于室温下静止吸附 1 h,然后再洗涤、抽滤,将滤液稀释移至 100 mL 容量瓶中定容,摇匀,测其吸光度。

1.3.2 铜离子的吸附率 分别移取 50 mL Cu^{2+} 标准溶液 (2.5 $\mu\text{g/mL}$) 于 100 mL 锥形瓶中,再分别加入 0.5 g 预处理和改性的柠檬渣于锥形瓶中,于室温下静止吸附 1 h,然后再洗涤、抽滤,将滤液稀释移至 100 mL 容量瓶中定容,摇匀,测其吸光度。

1.3.3 铬离子的吸附率 分别移取 50 mL Cr^{6+} 标准溶液 (1.0 $\mu\text{g/mL}$) 于 100 mL 锥形瓶中,再分别加入 0.5 g 预处理和改性的柠檬渣,于锥形瓶中于室温下静止吸附 1 h,然后再洗涤、抽滤,将滤液稀释移至 100 mL 容量瓶中定容,摇匀,测其吸光度。

1.4 样品的吸附性能

分别称取 0.5 mg 左右样品,进行比表面积和孔结构 (BET) 分析,并通过测定样品的灰分、碘吸附值研究样品的吸附性能。

1.5 样品的表征

分别称量 5.0 mg 左右的样品利用差热分析 (TG - DTA)、红外光谱 (IR)、紫外光谱 (UV)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 进行表征。

2 结果与分析

2.1 样品的吸附结果

由表 1 可知,用 10% H_3PO_4 改性后的柠檬渣对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 的吸附率比预处理后的柠檬渣都有明显的增加,且对 Pb^{2+} 的吸附效果最好,吸附率为 88.68%。

表 1 样品的吸附结果

样品	对 Cu^{2+} 的吸附率 (%)	对 Pb^{2+} 的吸附率 (%)	对 Cr^{6+} 的吸附率 (%)
预处理后的柠檬渣	5.04	42.52	46.56
活化后的柠檬渣	26.90	88.68	61.43

2.2 样品的吸附性能

从表 2 可以看出,柠檬渣在活化前后孔容、孔径、比表面积和碘吸附值变化不大,灰分率明显减少,减少了近 70%。图 1 为 10% H_3PO_4 活化柠檬渣的 N_2 吸附脱附等温线及孔径分布。从图 1 的孔径分布可以看出,在孔径为 3.060 7 nm 时出现最大值,大于 30 nm 的孔径几乎为零, H_3PO_4 活化后的柠檬渣几乎都是中孔。

表 2 试验用柠檬渣物理特性

样品	孔容 (cm^3/g)	孔径 (nm)	比表面积 (m^2/g)	灰分率 (%)	碘吸附值 (mg/g)
预处理后的柠檬渣	0.001	3.061	89.7	4.31	410.17
活化后的柠檬渣	0.001	3.057	96.2	1.33	467.18

2.3 样品的表征

2.3.1 样品的红外光谱 由图 2 可知,原柠檬渣与改性后的柠檬渣在 3 444 cm^{-1} 附近的强宽峰为缔合 O—H 伸缩振动峰;2 928 cm^{-1} 和 2 874 cm^{-1} 处为饱和烷烃 C—H 伸缩振动产

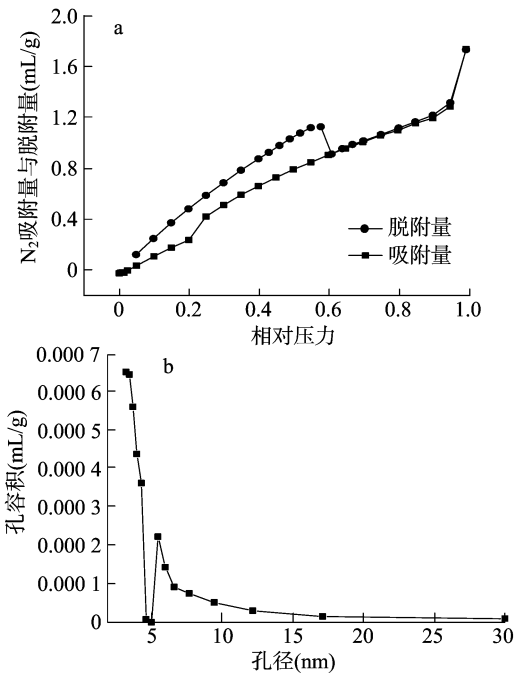


图1 10% H_3PO_4 活化柠檬渣的 N_2 吸附脱附等温线(a) 及孔径分布(b)

生的波峰;1 750 cm^{-1} 和 1 650 cm^{-1} 附近为羧基和酮基中 C=O 的特征伸缩振动峰;1 096 cm^{-1} 处及附近的肩峰,主要产生于 O—H 的弯曲振动和 C—O—C 的伸缩振动。原柠檬渣经过改性后羧基和酮基中 C=O 的特征伸缩振动峰发生了蓝移现象。改性前后材料的红外光谱 (IR) 图总体变化不明显,说明改性后并没改变柠檬渣的基本框架。

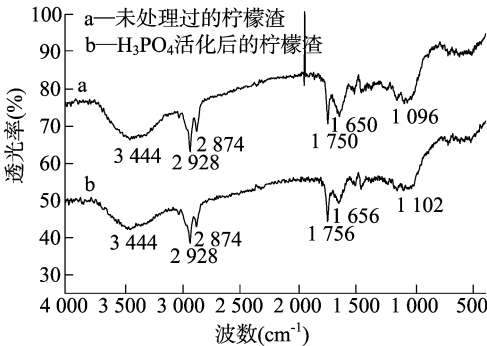


图2 柠檬渣的红外光谱

2.3.2 样品的紫外光谱 图 3 为预处理后的柠檬渣和 H_3PO_4 活化后柠檬渣的紫外光谱。由图 3 可知,预处理后的柠檬渣在 304 nm 处有最大吸收波长,且此时的吸光度为 2.129; H_3PO_4 活化的柠檬渣在 200.5 nm 处有最大吸收波长,且此时的吸光度为 9.999,这可能是 H_3PO_4 活化柠檬渣后使得 C—N、C—O、C—C 共轭效应增强,且存在助色团使发色团向短波方向蓝移,从而在近紫外区出现最大吸收峰^[21],与红外分析一致。

2.3.4 样品的差热分析 图 4 和图 5 为 H_3PO_4 活化柠檬渣及其吸附重金属离子后的 TG 和 DTA 曲线。由图 4 和图 5 可知, H_3PO_4 活化的柠檬渣及吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 后的柠檬渣分别在 85、62、56、128 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个明显的吸热峰,此阶段质量损失主要为材料表面物理吸收水的脱出;分别在 318、324、322、

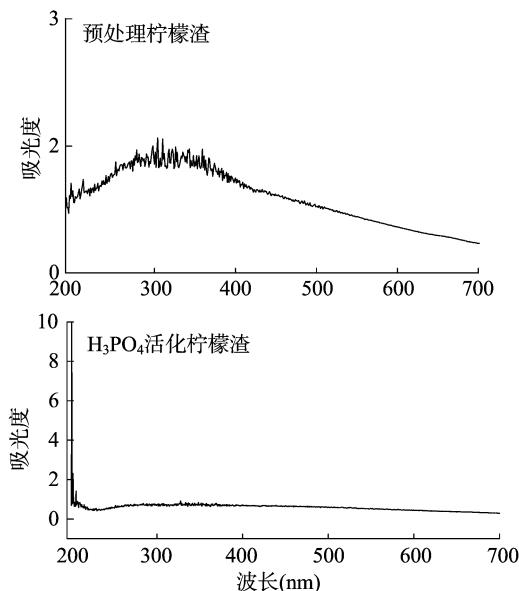


图3 样品的紫外光谱

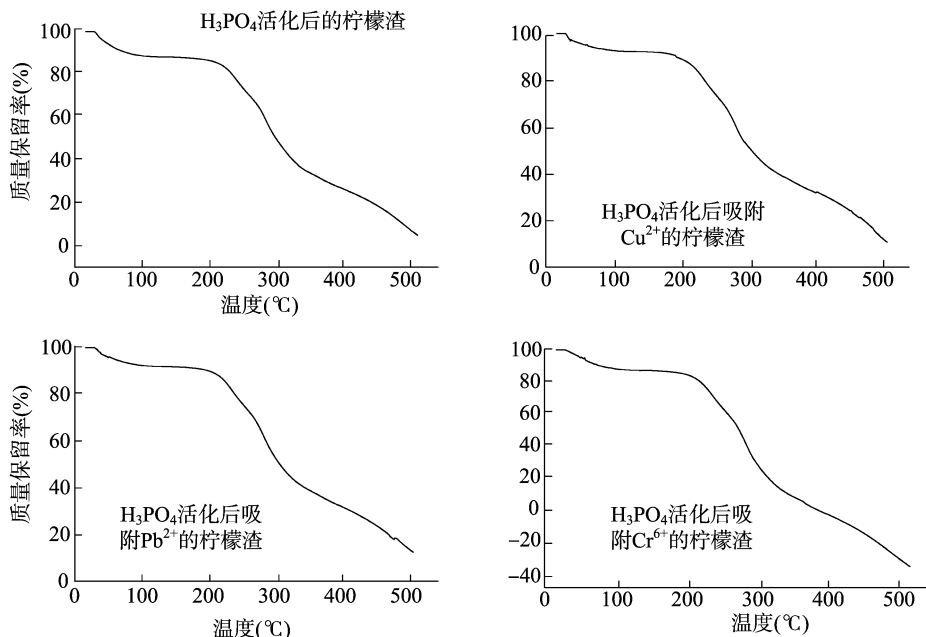


图4 样品的TG

理后的柠檬渣比表面积增加不大,与“2.2”节样品的吸附性能分析一致。

图 8 为 10% H_3PO_4 改性后的柠檬渣和吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{2+} 的改性柠檬渣的能谱 (EDS)。由图 8 可知,柠檬渣主要由碳组成,吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{2+} 的改性柠檬渣的能谱分析 (EDS) 分别含有 Cu、Pb 和 Cr 元素,表明 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{2+} 被吸附了,但形成的峰都不高,主要是因为吸附的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{2+} 的质量占总质量的比例不高。

3 结论

柠檬渣经 10% H_3PO_4 改性后对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 的吸附率比预处理后的柠檬渣都有明显的增加,且对 Pb^{2+} 的吸附效果最好,吸附率为 88.68%,但吸附的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{2+} 的质

326 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个强的放热峰,说明在该温度下有大量热放出,此阶段质量损失主要是纤维素、半纤维素的分解,同时还有残留的被吸附的水分;分别在 363、347、344、362 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个吸热峰,可能是由于复合成了某种物质,吸收了部分热量;分别在 372、362、402、500 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个更强的放热峰,说明在该温度下有更多的热量放出,此阶段质量损失主要是木质素的分解^[22]。综上所述可知,活化样品和吸附不同离子样品的明显吸热峰和强的放热峰所对应的温度发生了变化,主要是由于吸附不同离子对材料的性质造成了影响。

2.3.5 X 射线衍射 (XRD) 图 6 为样品的 XRD,未处理的柠檬渣以及活化后的柠檬渣成分主要是木质素、纤维素、半纤维素。由图 6 分析可得,该材料在整个角度范围内有许多峰形较宽的肩峰,说明柠檬渣为非晶型结构^[23-25]。

2.3.6 电镜及能谱分析 (SEM/EDS) 图 7 分别为预处理后的柠檬渣 (放大倍数为 5 000) 与改性后柠檬渣的扫描电镜图 (SEM) (放大倍数为 4 980)。由图 7 可知,柠檬渣经改性后表面变得有些疏松,但变化不大,表明改性后的柠檬渣较预处

量与柠檬渣的总质量的比值不高。柠檬渣在活化前后孔容、孔径、比表面积和碘吸附值变化不大,但灰分率减少了近 70%,活化后的柠檬渣几乎都是中孔。柠檬渣为非晶型结构,改性前后并没改变柠檬渣的基本框架。活化柠檬渣和吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 的样品分别在 318、324、322、326 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个强的放热峰,在 85、62、56、128 $^{\circ}\text{C}$ 分别有 1 个明显的吸热峰。

参考文献:

- [1] Feng N C, Guo X Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel[J]. Elsevier, 2012, 22(5): 1224-1231.
- [2] 段孟辰, 薛社社, 邹卓彪. 时间和温度对活性炭与板栗壳吸附铜、锌、铅、镉的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(5): 68-71.

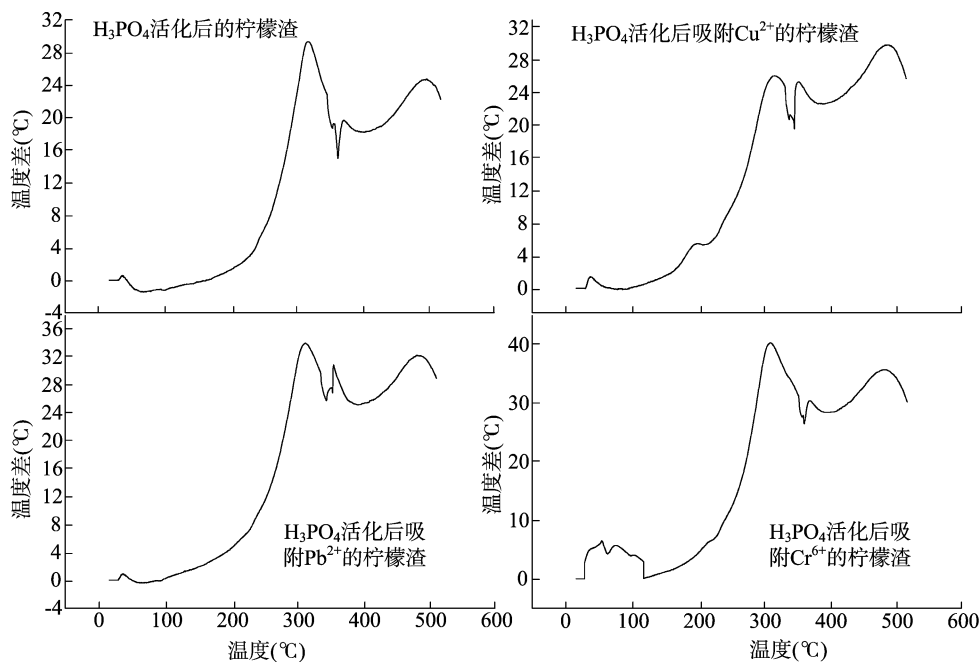


图5 样品的DTA

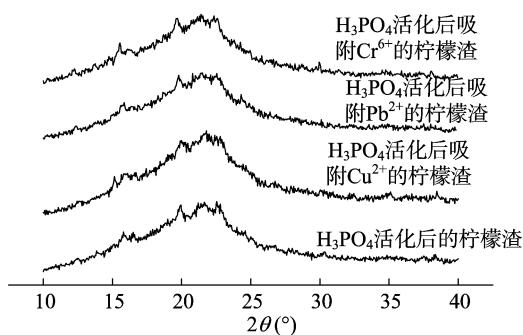


图6 样品的XRD

- [3] 吕大雷, 温宏春, 冯宁川. 硫酸改性麻黄草废渣生物吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附[J]. 环境工程, 2014, 32(1): 50–54.
- [4] 冯宁川. 橘子皮化学改性及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [5] 邹继颖, 刘 辉. 生物吸附剂对重金属 $Cr(VI)$ 吸附性能的研究[J]. 环境工程, 2014, 3(2): 64–67.
- [6] Ricou – Hoeffler P, Lecuyer I, Le Cloirec P. Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash[J]. Water Research, 2001, 35(4): 965–976.
- [7] Brown P A, Gill S A, Allen S J. Metal removal from wastewater using peat[J]. Water Research, 2000, 34(16): 3907–3916.

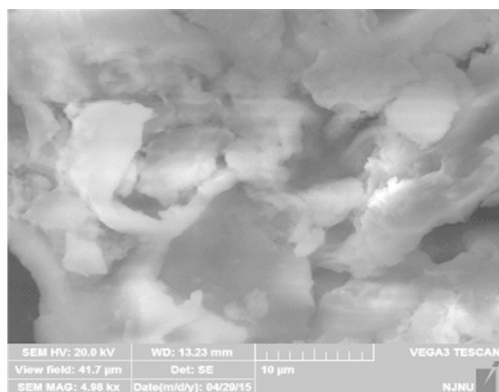
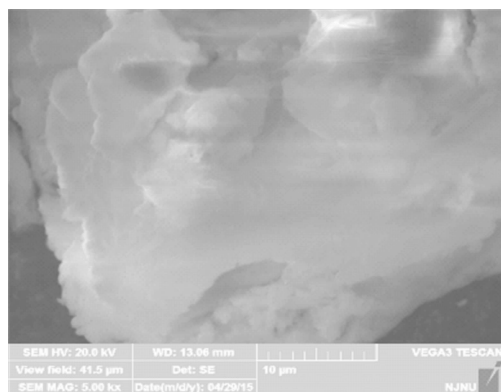


图7 预处理(左)和改性柠檬渣(右)的SEM

- [8] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat[J]. Water Research, 2000, 34(3): 735–742.
- [9] Ahluwalia S S, Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(12): 2243–2257.
- [10] Jaramillo J, Gómez – Serrano V, Alvarez P M. Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared

from cherry stones[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 670–676.

- [11] Conrad K, Bruun Hansen H C. Sorption of zinc and lead on coir[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(1): 89–97.
- [12] Febrianto J, Kosasih A N, Sunarso J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3): 616–645.

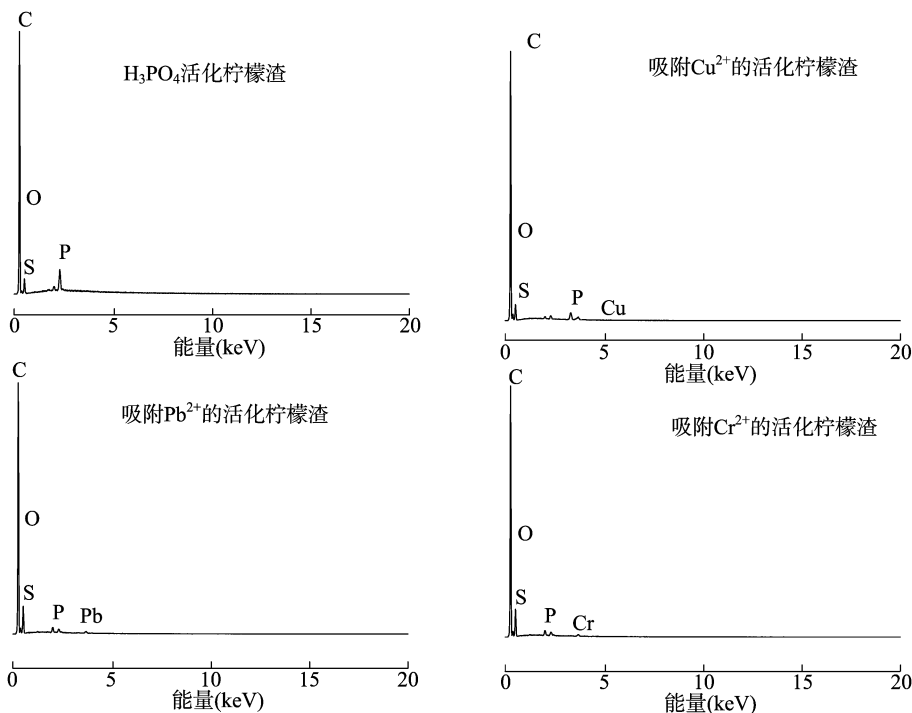


图8 样品的EDS

- [13] Ajmal M, Rao R A, Ahmad R, et al. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange); removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 79(1/2): 117 - 131.
- [14] Wan Ngah W S, Hanafiah M A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 3935 - 3948.
- [15] Noeline B F, Manohar D M, Anirudhan T S. Kinetic and equilibrium modelling of lead (II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 45 (2): 131 - 140.
- [16] Feng N C, Guo X Y, Liang S. Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 1286 - 1292.
- [17] 王 茹, 唐兰模. 壳聚糖吸附水溶液中微量 Pb^{2+} 的研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2001, 33(3): 55 - 57.
- [18] Boludaaguiar M, Comez A L. Production of bioethanol by fermentation of lemon (*Citrus limon* L.) peel wastes pretreated with steam explosion[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 41: 188 - 197.
- [19] Marín - Rangel V M, Cortés - Martínez R, Villanueva R A, et al. As(V) biosorption in an aqueous solution using chemically treated lemon (*Citrus aurantifolia* Swingle) residues[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(1): T10 - T14.
- [20] 冉 敬, 黄秀丽, 汪阳平, 等. 柠檬渣吸附污水中铬(VI)的工艺研究[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(17): 4177 - 4180.
- [21] 何元渊, 祁彩菊, 仲万军, 等. 核桃壳负载纳米零价铁吸附废水中 Pb^{2+} [J]. 精细化工, 2014, 31(4): 480 - 485.
- [22] 刘文霞, 李佳昕, 王俊丽, 等. 改性泡桐树叶吸附剂对水中铅和镉的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6): 1226 - 1232.
- [23] Sun P, Liu Z T, Liu Z W. Particles from bird feather: a novel application of an ionic liquid and waste resource[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2/3): 786 - 790.
- [24] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero - valent Iron[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34 (12): 2564 - 2569.
- [25] 朱维菊, 高 华, 李 村, 等. 硅烷偶联剂改性 ATT 的制备及其对 Cr^{6+} 吸附性能的研究[J]. 非金属矿, 2011, 34(3): 64 - 67.