

沈王庆,雷阳. H₃PO₄ 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

H₃PO₄ 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 H₃PO₄ 对其进行了改性。测量了改性前后柠檬渣对 Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Cr⁶⁺ 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 Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Cr⁶⁺ 的吸附率比预处理后的柠檬渣都有明显的增加,且对 Pb²⁺ 的吸附效果最好,吸附率为 88.68%,但吸附的 Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Cr²⁺ 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隙、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 Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Cr⁶⁺ 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 FeCl₃ 和 H₂SO₄ 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% H₃PO₄ 对柠檬渣进行改性,分别研究了对废水中 Cu²⁺、Pb²⁺、Cr⁶⁺ 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% H₃PO₄ 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 Cu²⁺、Pb²⁺、Cr⁶⁺ 的吸附

1.3.1 铅离子的吸附率 分别移取 50 mL Pb²⁺ 标准溶液 (20 μg/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 Cu²⁺ 标准溶液 (2.5 μg/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 Cr⁶⁺ 标准溶液 (1.0 μg/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% H₃PO₄ 改性后的柠檬渣对 Cu²⁺、Pb²⁺、Cr⁶⁺ 的吸附率比预处理后的柠檬渣都有明显的增加,且对 Pb²⁺ 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% H₃PO₄ 活化柠檬渣的 N₂ 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,H₃PO₄ 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

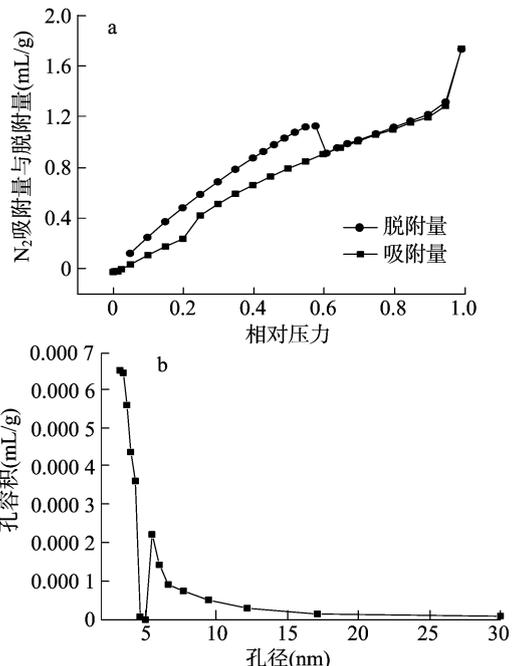


图 1 10% H₃PO₄ 活化柠檬渣的 N₂ 吸附脱附等温线(a) 及孔径分布(b)

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。

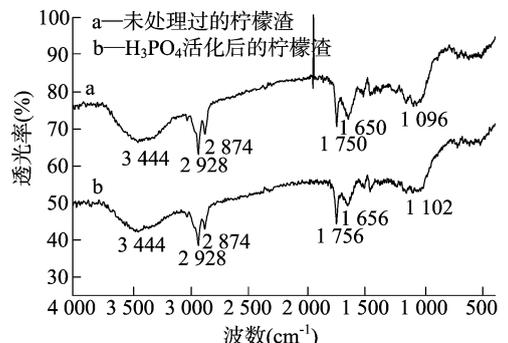


图 2 柠檬渣的红外光谱

2.3.2 样品的紫外光谱 图 3 为预处理后的柠檬渣和 H₃PO₄ 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;H₃PO₄ 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 H₃PO₄ 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 H₃PO₄ 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,H₃PO₄ 活化的柠檬渣及吸附 Cu²⁺、Pb²⁺、Cr⁶⁺ 后的柠檬渣分别在 85、62、56、128 °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、

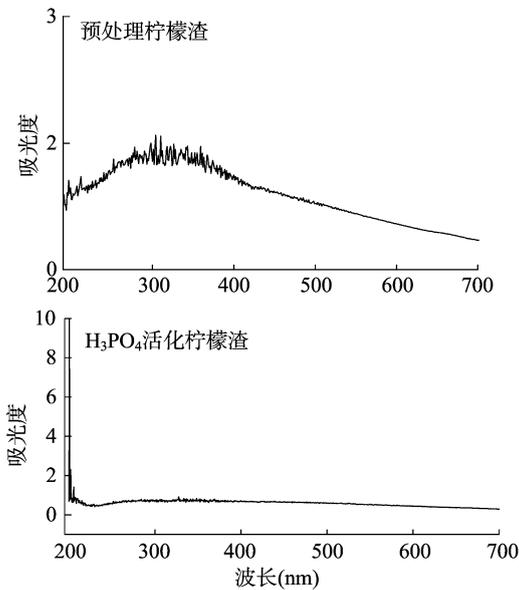


图3 样品的紫外光谱

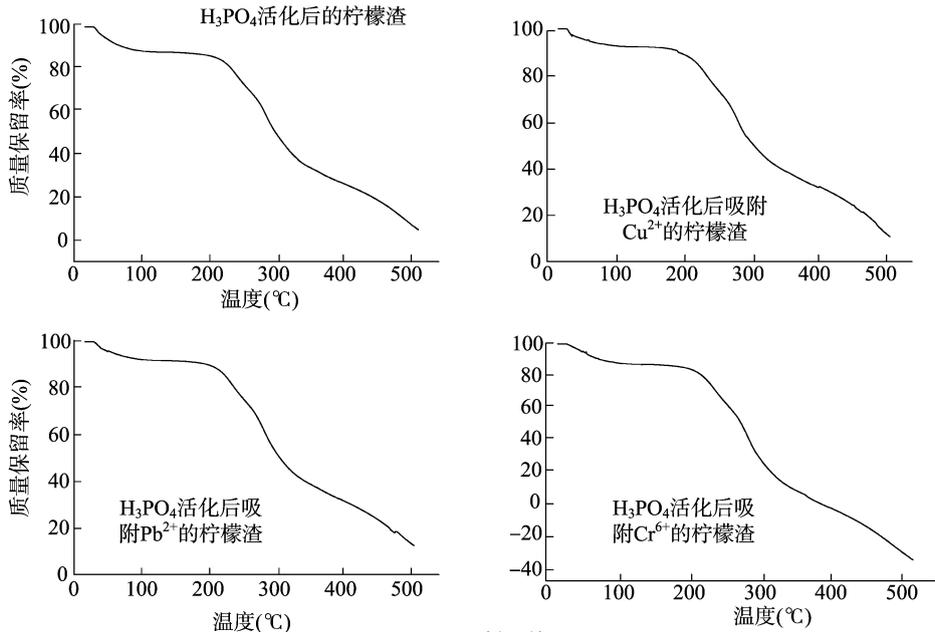


图4 样品的TG

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% H₃PO₄改性后的柠檬渣和吸附Cu²⁺、Pb²⁺、Cr²⁺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Cu²⁺、Pb²⁺和Cr²⁺的改性柠檬渣的能谱分析(EDS)分别含有Cu、Pb和Cr元素,表明Cu²⁺、Pb²⁺和Cr²⁺被吸附了,但形成的峰都不高,主要是因为吸附的Cu²⁺、Pb²⁺和Cr²⁺的质量占总质量的比例不高。

3 结论

柠檬渣经10% H₃PO₄改性后对Cu²⁺、Pb²⁺、Cr⁶⁺的吸附率比预处理后的柠檬渣都有明显的增加,且对Pb²⁺的吸附效果最好,吸附率为88.68%,但吸附的Cu²⁺、Pb²⁺和Cr²⁺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径、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Cu²⁺、Pb²⁺和Cr⁶⁺的样品分别在318、324、322、326℃有1个强的放热峰,在85、62、56、128℃分别有1个明显的吸热峰。

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径、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Cu²⁺、Pb²⁺和Cr⁶⁺的样品分别在318、324、322、326℃有1个强的放热峰,在85、62、56、128℃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, 薛科社, 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.

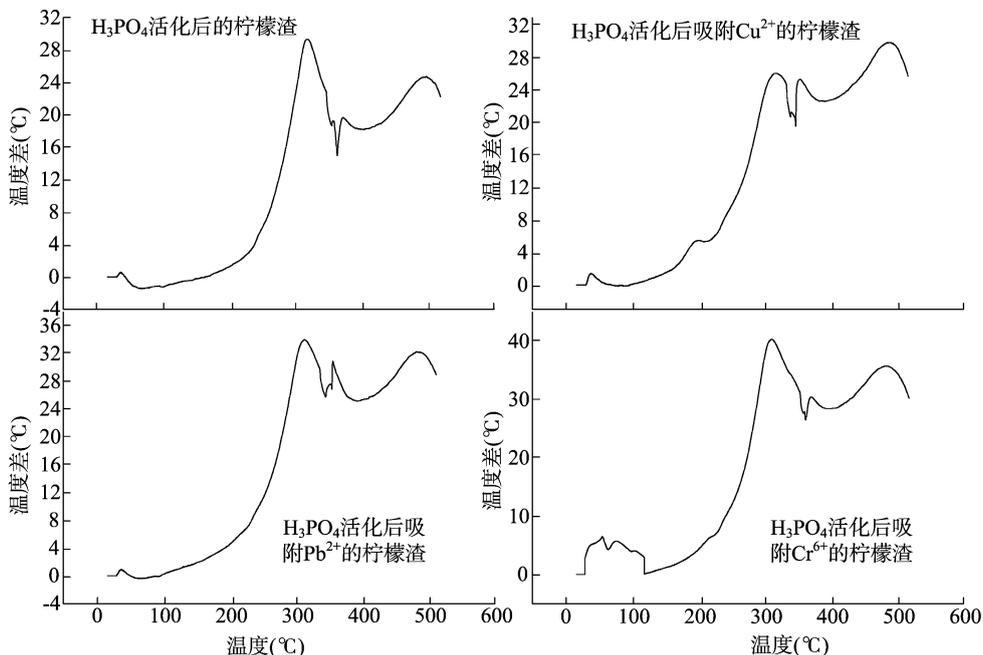


图5 样品的DTA

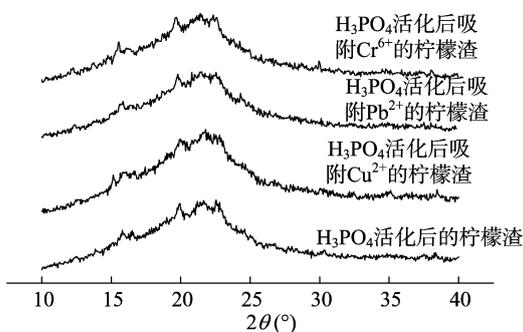


图6 样品的XRD

- [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 - Hoefler 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.

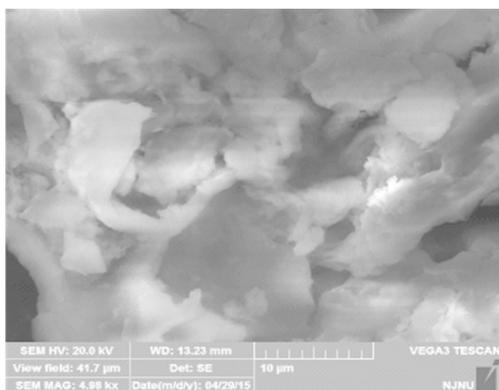
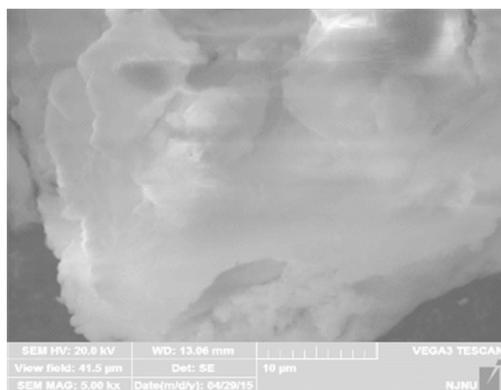


图7 预处理(左)和改性柠檬渣(右)的SEM

- [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.

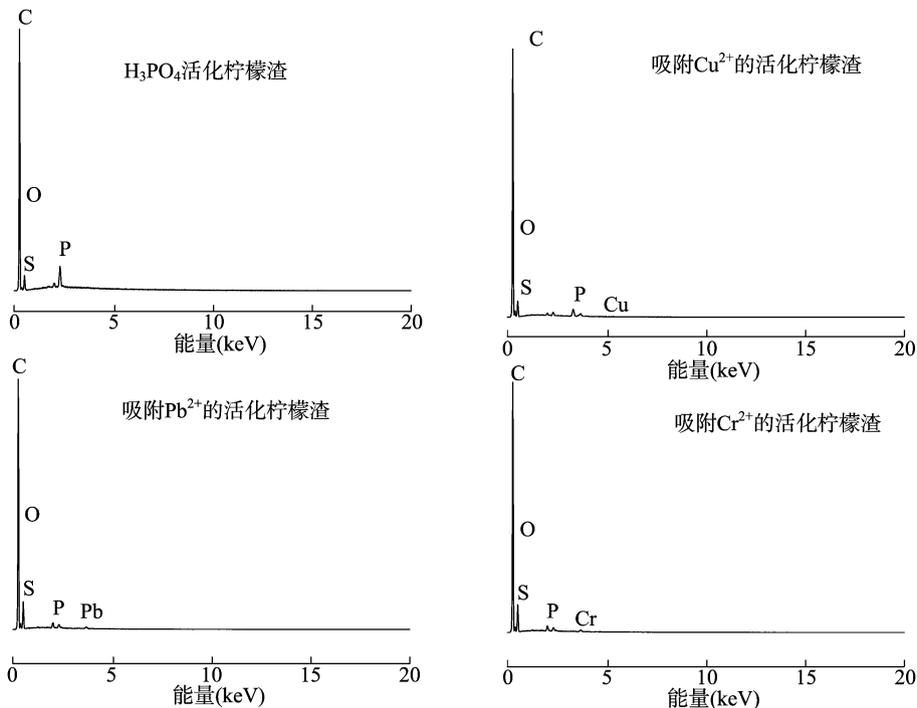


图8 样品的EDS

- [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] Boludaaguilar 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.