

柠檬酸改性桔皮对水中甲基蓝的吸附

李荣华,李满林,张增强,孟昭福,杨正亮,孙西宁

(西北农林科技大学 理学院,陕西 杨凌 712100)

[摘要] 【目的】探讨柠檬酸改性对桔皮生物吸附剂吸附污染物能力的影响,为桔皮的资源利用提供新途径,为污水净化吸附剂的筛选提供理论依据。【方法】以粗桔皮(OP)为吸附剂原材料,以柠檬酸为改性剂,通过酯化反应制备出了改性桔皮吸附剂——柠檬酸改性桔皮(COP)和碱处理柠檬酸改性桔皮(MOP),以染料甲基蓝(MB)为污染物,采用恒温振荡处理法,考察了吸附剂用量、MB质量浓度、体系 pH、温度等因素对 OP、COP 和 MOP 吸附 MB 能力的影响,并对其吸附动力学和热力学进行了探讨。【结果】3 种吸附剂对 MB 的吸附能力与体系 pH 有关,当 pH 为 2~10 时, MOP 对 MB 的吸附能力变化不大,而 OP 和 COP 对 MB 的吸附能力,在 pH>6 以后才能达到吸附平衡。在相同温度条件下,3 种吸附剂的最大吸附量依次表现为 MOP>OP>COP;在 30 ℃时,OP、COP 和 MOP 的最大吸附量可达 112.45、27.59 和 189.92 mg/g。3 种吸附剂对 MB 的吸附均可在 120 min 后达到吸附平衡,吸附动力学过程符合二级反应动力学模型,吸附热力学过程符合 Langmuir 模型,桔皮吸附剂对 MB 的吸附为吸热的自发熵增过程。【结论】柠檬酸改性并经碱液浸泡后的桔皮,对 MB 有良好的吸附能力,是一种具有潜在利用价值的污水处理生物质吸附剂。

[关键词] 桔皮;柠檬酸改性;生物吸附剂;甲基蓝;吸附能力;污水净化

[中图分类号] X703;X712

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2009)10-0173-08

Adsorption of methylene blue from water by citric acid modified orange peel

LI Rong-hua, LI Man-lin, ZHANG Zeng-qiang, MENG Zhao-fu,
YANG Zheng-liang, SUN Xi-ning

(College of Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】The effects of citric acid modification on the pollutant adsorbed by orange peel sorbents were discussed. 【Method】The crude orange peel (OP) was selected as raw sorbent material and was modified with citric acid to produce potentially sorbents, citric modified orange peel (COP) and basified citric modified orange peel (MOP). The dye methyl blue (MB) was chosen as the pollutant in the study. COP, MOP and OP were evaluated for their MB removal capacities from water by batch experiments. The effects of various experimental parameters (e. g., initial pH, MB mass concentration, sorbent dosage, temperature) were examined, and the adsorption kinetics and thermodynamics were also discussed. 【Result】The ratio of MB sorbed on the 3 sorbents were controlled by the pH of the system. For the MOP sorbent, there was no significant change on the MB sorption when the pH stayed between 2—10. While the OP and COP sorbents reached the adsorption equilibrium when the pH was up to 6. Under the same temperature the order of maximum adsorption capacity was such as MOP>OP>COP, and the maximum adsorption capacity was 112.45, 27.59 and 189.92 mg/g for the OP, COP and MOP respectively under 30 ℃. The isothermal fitted the Langmuir model and the adsorption processes followed the pseudo-second-order rate ki-

* [收稿日期] 2009-02-20

[基金项目] 陕西省自然科学基金项目(2005C105);西北农林科技大学青年科研专项(08080271)

[作者简介] 李荣华(1977—),男,陕西洛南人,讲师,在读博士,主要从事分析化学与环境化学研究。E-mail:rh.lee@126.com

[通信作者] 张增强(1963—),男,陕西扶风人,教授,博士生导师,主要从事固体废物资源化研究。E-mail:zhangzq58@126.com

netics, and the adsorption equilibrium could be obtained in 120 minutes, and the overall adsorption process was endothermic and spontaneous. 【Conclusion】 The basified citric modified orange peel was a potential sorbent which can be used in the wastewater treatment and absorb MB effectively.

Key words: orange peel; citric acid modification; bio-sorbent; Mmethyl blue; adsorption capacity; wastewater purification

吸附法是废水净化的重要方法之一,吸附剂的选择在废水净化过程中起关键作用。活性炭是废水吸附净化的常用吸附剂之一,然而活性炭在应用中具有制备成本高、回收率低和再生代价昂贵等缺点,因此寻求新型廉价吸附剂,已成为该领域的一个研究热点^[1-5]。农业废弃物被认为是一种低附加值的生物材料,由于其利用率低下而被人们随意弃置或用作燃料,不但容易产生大量有损于环境的物质,如持久有机污染物、含氮化合物、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫和悬浮颗粒物等^[6],而且也是对自然资源的一种浪费。近年来一些研究表明,农业废弃物可以作为一种新型吸附剂,用于吸附去除污水中的重金属和有机污染物^[5,7],现已报道的农业废弃物吸附材料有稻壳、麦秆、玉米秆、稻草、甘蔗渣、核桃壳、花生壳、椰子壳、茶叶渣和锯末等^[5,8-9]。可见,对农业秸秆废弃物的利用方式和途径进行深入研究,不但能促进农业秸秆废弃物的资源化利用及其产业化开发,而且还能为污水净化等提供新型的高效吸附剂。

与活性炭相比,农业废弃物吸附材料对污染物的吸附量较小,为了提高其对污染物的吸附能力,必须对其进行改性修饰^[10]。农业秸秆等植物材料中含有大量的纤维素、半纤维素和木质素等,这些物质中所含的羟基在一定条件下可以与特定的化学试剂发生化学反应,为其的改性修饰提供了条件。如Gong等^[11]采用柠檬酸对稻草进行了改性,制备的改性稻草吸附剂对甲基蓝染料具有良好的吸附效果。

我国是一个农业大国,也是世界上三大饮料出口国之一,每年有大量的桔皮等果渣产生而未被充分利用。有研究表明,桔皮也是一种污染物吸附剂^[5,7],但有关利用柠檬酸制备改性桔皮吸附剂的文献报道还较少。为此,本试验采用桔皮为吸附剂原料,以柠檬酸作为改性剂,制备了改性桔皮吸附剂,研究了其对甲基蓝(MB)染料的吸附能力,并对其吸附热力学和动力学特征进行了探讨,旨在探明柠檬酸改性桔皮对水中甲基蓝的吸附能力及其影响因素,以期桔皮的资源化利用提供一条可行途径,并为吸附法净化污水的吸附剂筛选提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

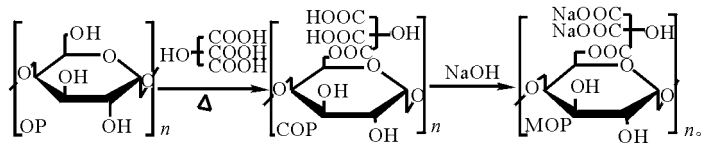
1.1.1 供试桔皮 将市售桔子去瓤后留取桔皮,用去离子水洗去灰尘后于 60 ℃下烘干,用植物样品粉碎机粉碎后过筛,取粒径 0.1 mm 的桔皮粉末作为吸附剂原材料。桔皮化学组成分析^[12]表明,每克桔皮含 C 422.1 g/kg, H 53.9 g/kg, O 514.2 g/kg, N 10.2 g/kg。

1.1.2 主要仪器 UV-1102 型分光光度计,上海天美科学仪器有限公司;Shimadzu AUX220 型分析天平,日本岛津公司;SHZ-88 型恒温振荡器,江苏省金坛市医疗仪器厂;TDL-40B 型离心机,上海天亭科学仪器厂;雷磁 PHS-3C 型酸度计,上海雷磁仪器厂;JSM-6360 扫描电镜,日本 JEOL 公司;Nexus FT-IR 红外光谱仪,美国 Nexus 公司;Dragonmed 全消毒可调式移液枪,大龙医疗设备有限公司。

1.1.3 试剂 所用试剂硝酸铅、盐酸、氢氧化钠、柠檬酸、甲基蓝(Methylene Blue, $[C_{16}H_{18}N_3S]^+Cl^- \cdot 3H_2O$, C. I. 52015)和蒸馏水等,均为分析纯(A. R. 级)。

1.2 吸附剂的制备及其红外光谱测定和形态观察

为了除去桔皮中的可溶性有色物质,事先称取 1 g 吸附剂原材料,加入 5 mL 0.1 mol/L NaOH 于室温下浸泡 6 h^[5],再用去离子水冲洗至 pH 恒定,过滤后取残渣于 120 ℃烘干 90 min,自然冷却至室温后备用,记作 OP;按照文献^[11]的方法,称取 100.00 g OP,用 1.2 L 0.1 mol/L 柠檬酸于室温下浸泡 24 h 后,在持续搅拌条件下升温至 120 ℃,并维持 90 min,自然冷却至室温,用去离子水洗涤,直至用 0.1 mol/L Pb(NO₃)₃ 检测不出有浑浊出现为止,经过滤后,将残渣于 120 ℃烘干 90 min 得到 79.83 g 产品,自然冷却至室温后备用,记作 COP;称取 100.00 g COP,加入 500 mL 0.1 mol/L NaOH,于室温下浸泡 1 h 后,用去离子水洗至 pH 恒定,过滤,将残渣于 120 ℃烘干 90 min 得到 97.67 g 产品,然后自然冷却至室温后备用,记作 MOP。具体改性过程可表示为:



用柠檬酸对桔皮进行化学改性后,柠檬酸会与桔皮发生一定的化学反应而在桔皮中引入新的化学官能团。为了验证通过柠檬酸与桔皮间的化学反应,是否成功制备出了改性吸附剂,特对桔皮吸附剂进行了红外光谱分析。测定桔皮吸附剂的红外光谱时,各称取 0.100 g 于 105 ℃ 烘干至恒质量的 3 种吸附剂,用纯度为 98% 的 KBr 压片,测试波数为 500~3 750 cm⁻¹,步长为 4 cm⁻¹,扫描速度为 21 次/min。

为了验证柠檬酸改性桔皮的稳定性,试验中称取 1.000 g MOP 和 COP 吸附剂,用 pH 2.0 和 9.0 的去离子水浸泡 24 h 后,经 4 000 r/min 离心分离,用 0.1 mol/L Pb(NO₃)₃ 检测上清液中是否出现浑浊。如果上清液有浑浊出现,则说明柠檬酸和桔皮之间的结合不够牢固,容易发生分解而释放出柠檬酸,这是柠檬酸改性桔皮稳定性较差的标志。

桔皮经柠檬酸改性及吸附 MB 前后,其表面形态会发生明显的变化。为此,用电镜观察了桔皮吸附剂吸附 MB 前后(pH 7.0)桔皮吸附剂表面形态的变化。观察桔皮吸附剂的形态时,分别称取 0.100 g 经 105 ℃ 烘干至恒重的 3 种吸附剂及吸附 MB 后的残渣,放置于测定台,抽真空并高压喷金镀膜 5 min,然后将抽真空的样品于样品室放气 1 min 并打开,再将喷好金的铜台置于样品台上,关闭样品室,将样品室抽真空后开始观察并摄像,加速电压为 15 kV。

1.3 不同因素对吸附剂吸附 MB 能力的影响

1.3.1 pH 分别称取 OP、COP 和 MOP 各 1.000 g 置于三角瓶中,在每个三角瓶中分别加入 100 mg/L 的 MB 溶液 50.0 mL,用 0.1 mg/L NaOH 或 0.1 mg/L HCl 调节体系 pH 分别为 2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0,于 30 ℃ 200 r/min 振荡 4 h,4 000 r/min 离心 15 min,测定上清液中 MB 的质量浓度。每处理 3 次重复。

1.3.2 吸附剂用量 在三角瓶中分别放入 OP、COP 和 MOP 各 0.1,0.2,0.4,0.5,0.7,1.0,1.5,2.0 g,然后再在每个三角瓶中分别加入 100 mg/L MB 溶液 100.0 mL,调节体系 pH 为 7.0,于 30 ℃ 200 r/min 振荡 4 h,4 000 r/min 离心 15 min,测定上清液中 MB 的质量浓度。每处理 3 次重复。

1.3.3 MB 质量浓度 在三角瓶中分别放入 OP、

COP 和 MOP 各 1.000 g,再在每个三角瓶中分别加入 20,40,60,80,100,150,200,300,400,500 mg/L 的 MB 溶液 100.0 mL,调节体系 pH 为 7.0,于 30 ℃ 200 r/min 振荡 4 h,4 000 r/min 离心 15 min,测定上清液中 MB 的质量浓度。每处理 3 次重复。

1.4 吸附剂对 MB 的吸附动力学

在三角瓶中分别放入 OP、COP 和 MOP 各 1.000 g,加入 100 mg/L 的 MB 溶液 100.0 mL,调节体系 pH 为 7.0,于 30 ℃ 200 r/min 振荡 4 h,取上清液测定 MB 的质量浓度。取样时,前 1 h 每隔 10 min 取样 1 次;以后每隔 30 min 取样 1 次。每处理 3 次重复。

1.5 吸附剂对 MB 的吸附热力学

在三角瓶中分别放入 OP、COP 和 MOP 吸附剂各 1.000 g,分别加入 0,10,20,50,100,200,500,1 000 mg/L 的 MB 溶液 100.0 mL。调节体系 pH 为 7.0,在 30,40 和 50 ℃ 于 200 r/min 振荡 4 h,4 000 r/min 离心 15 min,测定上清液中 MB 的质量浓度。每处理 3 次重复。

1.6 MB 质量浓度的测定

采用分光光度法测定 MB 质量浓度,测定波长 λ_{max} = 663 nm。

1.7 数据处理

1.7.1 单位吸附量 根据吸附前后溶液中甲基蓝的质量浓度,按下式计算吸附剂的单位吸附量 q_e (mg/g):

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \tag{1}$$

式中:V 为吸附液的体积,L;C_i、C_e 分别为吸附初始和吸附平衡时 MB 的质量浓度,mg/L;m 为吸附剂的用量,g。

1.7.2 吸附动力学 采用一级反应动力学模型 ln C_e = ln C_i - k₁t、二级动力学模型 $\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ 、Intraparticle diffusion 模型 q = k_dt^{0.5} 和 Evlovich 模型 $q = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$,以 Curvexpert 1.38 非线性拟合软件用逐步逼近法进行拟合,分析确定最适合的动力学模型。

上面几个模型中,q 为吸附量,mg/g; k₁ 为一级反应动力学常数,1/min; k₂ 为二级反应动力学常数,

$\text{kg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; k_d 为 Intraparticle diffusion 模型常数, $\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{min}^{0.5})$; α 和 β 为 Evlovich 模型拟合常数; t 为吸附时间, min 。

1.7.3 吸附热力学 采用 Langmuir 模型 $q_e = \frac{q_m K_c C_e}{1 + K_c C_e}$ 和 Freundlich 模型 $\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$, 以 Curvexpert 1.38 非线性拟合软件用逐步逼近法进行拟合, 分析确定最适合的热力学模型。

以上各模型中, q_m 为最大吸附量, mg/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; K_c 为 Langmuir 模型吸附常数, L/mol ; K_f 为 Freundlich 模型吸附常数; n 为常数; C_e 为吸附平衡时 MB 的质量浓度, mg/L 。

表观热力学参数按文献[13]的方法计算, 表观热力学参数 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 的计算公式为:

$$\Delta G = -RT \ln K_c, \tag{2}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \tag{3}$$

式中: ΔG 为表观自由能变, kJ/mol ; ΔS 为表观熵变, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔH 为表观焓变, kJ/mol ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K 。

2 结果与分析

2.1 吸附剂改性前后红外光谱的测定及形态观察 桔皮在进行柠檬酸改性前后的红外光谱谱图如

图 1 所示。

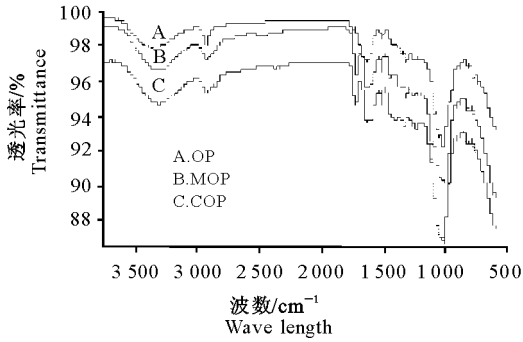


图 1 改性前后 3 种吸附剂的红外光谱图
Fig. 1 The FTIR of 3 sorbents before and after modification

由图 1 可见, 经过柠檬酸改性后, MOP 和 COP 吸附剂在约 1748.69 cm^{-1} 处的羰基振动峰明显增强, 这证实有大量羧基引入吸附剂中^[11]。在进行柠檬酸改性桔皮的稳定性验证时发现, 用 $0.1 \text{ mol/L Pb}(\text{NO}_3)_2$ 检测上清液中均未出现浑浊。这说明柠檬酸与桔皮纤维素间结合牢固, 柠檬酸改性桔皮吸附剂制备成功。

用电镜观察了吸附 MB 前后 ($\text{pH } 7.0$) 桔皮吸附剂及残渣表面形态的变化, 其扫描照片如图 2 所示。

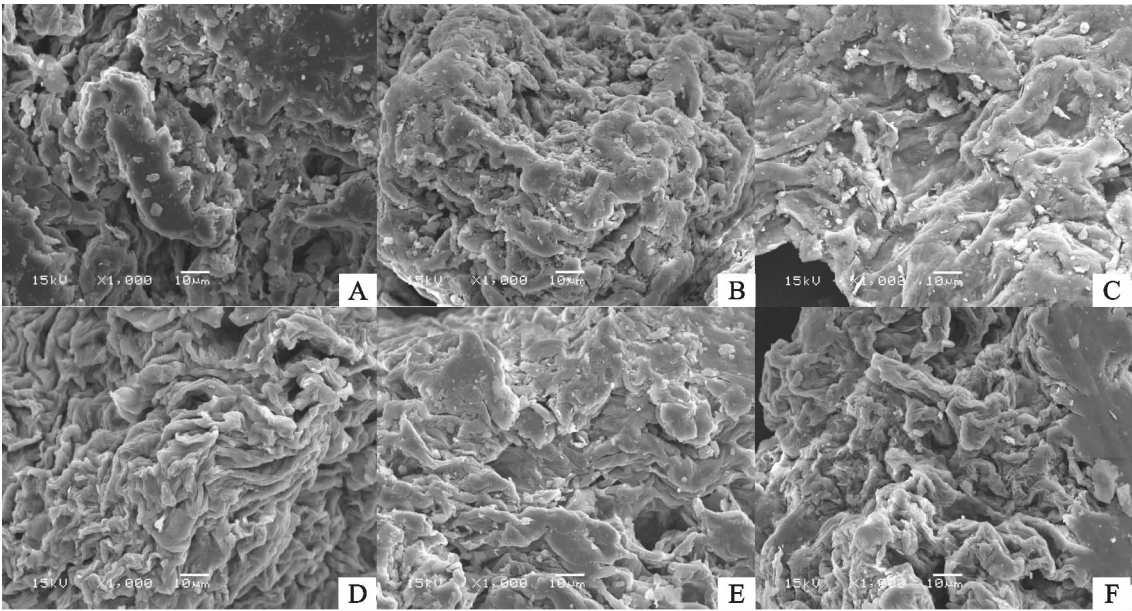


图 2 3 种吸附剂吸附 MB 前后的扫描电镜观察 ($\times 1000$)
A. OP; B. 吸 MB OP; C. MOP; D. 吸附 MB MOP; E. COP; F. 吸附 MB COP

Fig. 2 SEM pictures of 3 sorbents before and after adsorbing of MB ($\times 1000$)
A. OP; B. OP sorbed MB; C. MOP; D. MOP sorbed MB; E. COP; F. COP sorbed MB

由图 2 可见, 桔皮吸附剂在未吸附 MB 前, 吸附剂表面空隙较多、棱角分明; 而吸附了 MB 后, 桔皮

吸附剂的表面棱角变得模糊, 这说明吸附剂上吸附了大量的污染物质^[14]。

2.2 pH 对吸附剂吸附 MB 能力的影响

由图 3 可见,在 pH 为 2~10 时,3 种吸附剂中以 MOP 的吸附能力最强,其对 MB 的吸附率为 92.95%~97.91%,且 MOP 对 MB 的吸附能力基本不随 pH 的变化而变化。OP 和 COP 对 MB 的吸附能力随 pH 升高而增加,并在 pH 为 6.0 以后基本稳定在最高水平,吸附过程中 OP 对 MB 的吸附率为 45.04%~88.88%,COP 对 MB 的吸附率为 17.43%~63.62%。综合考虑,选择 pH 7.0 作为

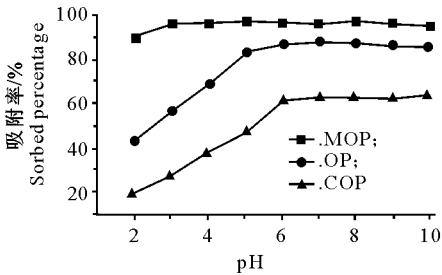


图 3 pH 对吸附剂吸附 MB 能力的影响
Fig. 3 Effect of pH on the MB absorbed by sorbents

2.4 MB 质量浓度对吸附剂吸附 MB 能力的影响

由图 5 可见,当 MB 质量浓度为 20~500 mg/L 时,随着 MB 质量浓度的增加,3 种吸附剂的吸附率均有所下降,但下降幅度差异很大。其中 MOP 对 MB 的吸附率仅从 97.84%下降到 93.49%,而 OP 的吸附率则从 94.72%下降到 60.27%,COP 的吸

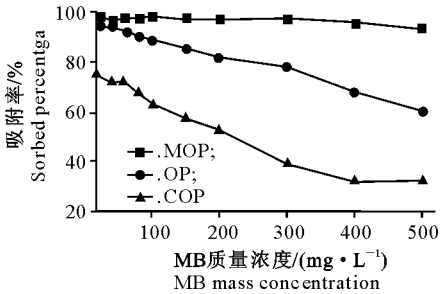


图 5 MB 质量浓度对吸附剂吸附 MB 能力的影响
Fig. 5 Influence of MB mass concentration on the MB absorbed by 3 sorbents

对吸附动力学模型参数的拟合结果见表 1 和表 2。

表 1 吸附剂吸附 MB 的一级和二级动力学模型参数的拟合

吸附剂 Sorbent	二级动力学模型 Pseudo-second-order rate kinetics				一级动力学模型 Pseudo-first-order rate kinetics	
	$q/(g \cdot kg^{-1})$		$k_2/(kg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	r	$k_1/(min^{-1})$	r
	预测值 Expected value	计算值 Calculated value				
OP	17.98	17.95	0.371	0.999 9	0.285	0.967 1
COP	17.50	17.64	0.017	0.999 3	0.019	0.976 5
MOP	19.57	19.65	0.120	0.999 8	0.137	0.955 9

体系的最佳 pH。

2.3 吸附剂用量对吸附剂吸附 MB 能力的影响

由图 4 可见,在一定浓度范围内,OP、COP 和 MOP 对 MB 的吸附率均随着吸附剂用量的增加而增大,当其用量分别为 5.0、10.0 和 2.0 g/L 时吸附率均达到最大值,之后很快趋于稳定。为了保证 3 种吸附剂对 MB 的充分吸附,选择吸附剂的适宜添加量为 10.0 g/L。

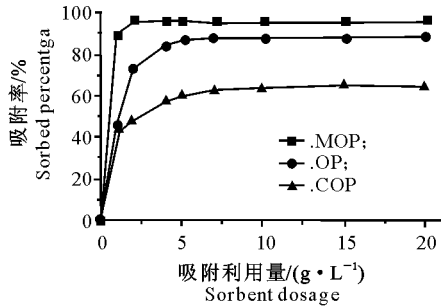


图 4 吸附剂用量对吸附剂吸附 MB 能力的影响
Fig. 4 Effect of the sorbent dosage on the MB absorbed by 3 sorbents

附率从 74.23%下降到 31.80%。

2.5 吸附剂对 MB 的吸附动力学

3 种吸附剂对 MB 的吸附动力学曲线见图 6。由图 6 可见,3 种吸附剂对 MB 的吸附均较快,即使吸附较慢的 COP,也能在 120 min 后达到吸附平衡。

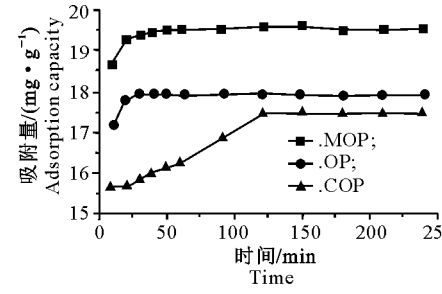


图 6 吸附剂对 MB 的吸附动力学曲线
Fig. 6 The adsorption kinetics curves of MB absorbed by 3 sorbents

表 2 吸附剂吸附 MB 的 Elovich 模型和 Intraparticle diffusion 模型参数的拟合
Table 2 The fitted values of the parameters of Elovich model and Intraparticle diffusion model

吸附剂 Sorbent	Elovich 模型 Elovich model			Intraparticle diffusion 模型 Intraparticle diffusion model	
	α	β	r	$k_d/(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	r
OP	0.394	1.94×10^{-7}	0.807 7	0.513 5	0.807 7
COP	0.886	2.71×10^{-6}	0.888 5	0.237 6	0.959 5
MOP	0.403	4.37×10^{-8}	0.897 2	0.649 4	0.897 3

由表 1 和表 2 可见,在 4 种模型中,3 种吸附剂对 MB 的吸附以二级动力学模型的相关系数(r)最高,且均大于0.999 0。由此可知,3 种吸附剂对 MB 的吸附动力学过程可用二级动力学模型进行描述。

2.6 吸附剂吸附 MB 的吸附热力学
OP、COP 和 MOP 3 种吸附剂吸附 MB 的热力学吸附等温线见图 7,吸附等温线拟合结果见表 3。

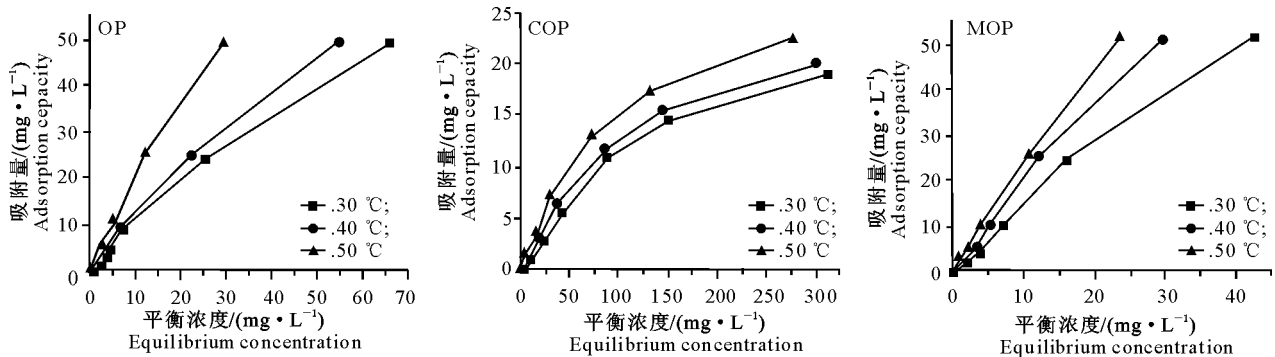


图 7 3 种吸附剂对 MB 的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of MB sorbed by 3 sorbents

表 3 不同温度下 3 种吸附剂吸附等温线拟合结果的比较

Table 3 Comparison of the fitness results of the absorption isotherm for the 3 sorbents at different temperatures

吸附剂 Sorbent	温度/℃ Temperature	Langmuir			Fredundlich		
		$q_m/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	$K_c/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	r	K_f	n	r
OP	30	112.45	3 038.13	0.998 8	1.00×10^5	1.15	0.981 0
	40	141.19	3 706.47	0.999 1	2.90×10^5	1.04	0.992 8
	50	253.73	4 466.52	0.997 4	1.06×10^7	0.79	0.985 7
COP	30	27.59	2 793.91	0.997 6	1.47×10^4	1.13	0.980 3
	40	27.93	3 296.34	0.999 7	5.41×10^3	1.34	0.990 7
	50	29.59	4 287.60	0.999 4	5.44×10^3	1.39	0.986 1
MOP	30	189.92	3 382.72	0.998 5	4.04×10^5	1.03	0.998 4
	40	225.02	3 795.39	0.998 4	8.01×10^5	0.99	0.995 7
	50	260.62	4 017.76	0.999 5	1.35×10^6	0.96	0.993 5

由图 7 可见,3 种吸附剂对 MB 的吸附量均随着体系温度的升高而增加。在相同温度下,吸附量为 MOP>OP>COP。由表 3 可见,在 2 种模型中,3 种吸附剂对 MB 的吸附等温线拟合结果,均以 Langmuir 模型的拟合相关系数 r 最高。由此可知,3 种吸附剂对 MB 的吸附热力学过程符合 Langmuir 模型。

根据 Langmuir 模型,用公式(2)计算自由能 ΔG ,然后绘制自由能 $\Delta G-T$ 曲线如图 8 所示。由公式(3)可计算出焓 ΔH 和熵 ΔS 。由表 4 可见,吸附过程的自由能 ΔG 为负值,说明吸附过程是自发过程;焓 ΔH 和熵 ΔS 均为正值,说明吸附过程是吸

热过程且固液界面的无序性增加。

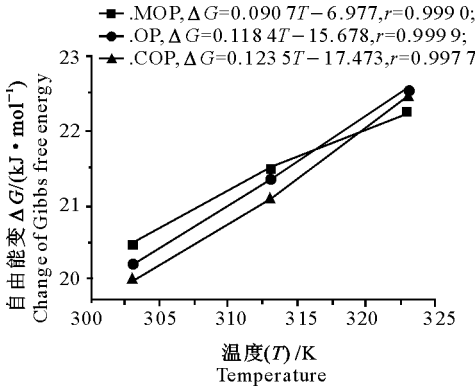


图 8 3 种吸附剂的自由能 $\Delta G-T$ 曲线

Fig. 8 Gibbs Energy versus T plots of the 3 sorbents

表 4 吸附剂吸附 MB 过程 Langmuir 模型的热力学参数
Table 4 Thermodynamic parameters of Langmuir model

吸附剂 Sorbent	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	30 ℃	40 ℃	50 ℃		
OP	−20.20	−21.39	−22.57	15.68	118.4
COP	−19.99	−21.08	−22.46	17.47	123.5
MOP	−20.47	−21.45	−22.28	6.98	90.7

3 讨 论

许多研究^[15-19]表明,pH 是 MB 吸附的主要影响因素之一,这在本试验中也得到了验证。本试验中,OP 和 COP 对 MB 的吸附能力随着 pH 的升高而增加,并在 pH=6.0 以后基本达到最大,而 MOP 对 MB 的吸附能力基本不随 pH 的变化而变化。这与前人用谷壳^[15]、棕榈纤维^[16]、麦糠^[17]、稻糠^[17]、香蕉皮^[18]、桔皮^[19]和柠檬酸改性稻草^[11]等作为吸附剂时的研究结果类似。pH 对 MB 吸附的影响,主要是由于 pH 对吸附剂表面的吸附点位产生影响所致。因为 MB 本身为碱性染料(分子式[C₁₆H₁₈N₃S]+Cl[−]·3H₂O),在水中以阳离子形式存在,在低 pH 条件下,H⁺可以与 MB 竞争吸附点位^[11, 19-20];而在较高 pH 条件下,柠檬酸羧基均解离为阴离子,这样 MB 阳离子与吸附剂表面阴离子(主要为解离的羧基官能团)间的静电作用,是控制吸附的主要机制,因而吸附剂对 MB 的吸附率可以在较高的 pH 条件下达到稳定。

在吸附剂 OP 的制备中,曾用 0.1 mol/L NaOH 浸泡了 6 h,过量的 NaOH 不但可除去桔皮中的碱溶性有色物质、增加桔皮的孔隙结构,还有可能造成桔皮化学组成中部分酸性官能团的损失^[5]。吸附剂表面剩余羧基中的 H⁺会与 MB 发生竞争吸附。因而在 3 种吸附剂中,OP 对 MB 的吸附能力较低。COP 吸附剂是 OP 吸附剂直接用柠檬酸酯化所得,由于在桔皮表面引入了大量的羧基官能团,使得桔皮表面呈现酸性,在低 pH 条件下,H⁺与 MB 的竞争相对更加强烈,因而其对 MB 的吸附能力最低。MOP 吸附剂是用 NaOH 浸泡过的 COP,引入的柠檬酸已经与 NaOH 作用而变成带负电荷的羧酸根,从而可以促进其对 MB 的吸附^[20-21]。这与 Janos 等^[22]用酸性物质(HCl、NaH₂PO₄)和碱性物质(Na₂CO₃)改性木屑吸附 MB 的研究结果一致,即酸改性不利于吸附剂对 MB 的吸附,并且改性剂的酸性越强,吸附剂的吸附能力越弱,而碱改性对吸附剂吸附 MB 具有较好的促进作用。

本研究中,3 种吸附剂对 MB 的吸附率均随吸

附剂用量的增加而增大,之后趋于稳定。这是因为 MB 在未达吸附平衡前,吸附剂用量的增加使吸附剂表面的吸附点位增加^[23],使之可吸附 MB 的表面积增多,从而会使得更多的 MB 包围在吸附剂周围,使得吸附更加充分,所以吸附率随着吸附剂用量的增加而增大;达到吸附平衡后,加入过多的吸附剂,会使吸附剂之间的静电感应和排斥作用加强,导致吸附量难以继续增加^[24-25]。在 3 种吸附剂中,只有 MOP 对 MB 的吸附率能保持在 90 % 以上。说明采用柠檬酸改性有利于 MB 的吸附,这与 Gong 等^[11]的研究结果相似。

吸附物质的质量浓度是影响吸附过程的一个重要因素。本研究中,随着 MB 质量浓度的增加,3 种吸附剂对 MB 的吸附率均呈下降趋势,但吸附率的下降程度并不相同。该研究结果与前人用稻草^[11]、香蕉皮^[18]等做吸附剂的研究结果相似。

本试验发现,3 种吸附剂对 MB 的吸附过程符合二级反应动力学模型,这与其他学者用香蕉皮^[18]、麦糠^[17]、棕榈纤维^[16]、百喜草^[23]和芒果籽^[26]吸附 MB 的研究结果一致。

本研究中,3 种吸附剂对 MB 的吸附过程均符合 Langmuir 模型^[15, 17-18],在相同温度下,吸附量依次表现为 MOP>OP>COP。说明与柠檬酸改性桔皮相比,碱处理柠檬酸改性桔皮有利于其对 MB 的吸附。在 30 ℃下,MOP 吸附剂对 MB 的最大吸附量可达 189.92 mg/g,而 Gong 等^[11]在用柠檬酸改性稻草吸附 MB 时发现,其对 MB 的最大吸附量为 270.3 mg/g。二者最大吸附量相差较大的原因,可能是由于吸附剂原材料本身吸附能力的差异所致^[5]。

本研究发现,3 种吸附剂对 MB 的吸附均为吸热熵增的自发过程。这种吸热性和熵增的无序性,可能是由于该吸附过程不但包括离子交换等化学吸附,而且也包括物理吸附及吸附过程受 MB 阳离子与吸附剂表面阴离子(主要由官能团解离产生)间静电作用所控制的化学吸附^[26-28]等。对吸附质 MB 而言,由于部分 MB 被吸附而活动范围受限,MB 阳离子的体积位阻较大,使得吸附密度必然较低,混乱度

减小^[26-27]。另外在吸热过程中,MB 阳离子与吸附剂中的 H^+ 或 Na^+ 发生离子交换后,后者在液相中以自由态存在,本身体积较小,热运动剧烈而使得混乱度增加,因而可以认为,体系总熵值的变化是二者综合表现的结果。该研究结果与 Kumar 等^[26]用芒果籽壳粉末、Cengiz 等^[27]用海藻、Bulut 等^[28]用小麦壳吸附 MB 的研究结果相一致。

4 结 论

桔皮经柠檬酸改性后再用碱液浸泡,能显著提高其对 MB 的吸附量,而直接用柠檬酸改性桔皮,不能提高其对 MB 的吸附。柠檬酸改性并经碱液浸泡后的桔皮,对 MB 具有良好的吸附能力,是一种具有潜在利用价值的生物吸附剂。

[参考文献]

- [1] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(9): 1061-1085.
- [2] Igwe J C, Abia A A. A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents [J]. *African Journal of Biotechnology*, 2006, 5(12): 1167-1179.
- [3] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2003, 97(1-3): 219-244.
- [4] Kumar U. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review [J]. *Scientific Research and Essay*, 2006, 1(2): 33-37.
- [5] Wannah W S, Hanaah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3935-3948.
- [6] 曹国良, 张小曳, 王 丹, 等. 中国大陆生物质燃烧排放的污染物清单 [J]. *中国环境科学*, 2005, 25(4): 389-393.
Cao G L, Zhang X Y, Wang D, et al. Inventory of atmospheric pollutants discharged from biomass burning in China continent [J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(4): 389-393. (in Chinese)
- [7] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6017-6027.
- [8] 王焰新. 去除废水中重金属的低成本吸附剂: 生物质和地质材料的环境利用 [J]. *地学前缘*, 2001, 8(2): 301-306.
Wang Y X. Removal of heavy metals from wastewaters using low cost sorbents: Applications of biomass and geomaterial to environmental protection [J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(2): 301-306. (in Chinese)
- [9] Wang X S, Li Z Z, Sun C. A comparative study of removal of Cu (II) from aqueous solutions by locally low-cost materials: marine macroalgae and agricultural by-products [J]. *Desalination*, 2009, 235(13): 146-159.
- [10] O'Connell D, Birkinshaw C, O'Dwyer T. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6709-6724.
- [11] Gong R, Zhong K, Hu Y, et al. Thermochemical esterifying citric acid onto lignocellulose for enhancing methylene blue sorption capacity of rice straw [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 88(4): 875-880.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
Bao S D. *Soil and Agricultural Chemistry Analysis* [M]. 3rd Edition. Beijing: China Agricultural University Press, 2000. (in Chinese)
- [13] 张增强, 张一平. 几个等温吸附模型热力学参数的计算方法 [J]. *西北农业大学学报*, 1998, 26(2): 94-98.
Zhang Z Q, Zhang Y P. Method of calculating the thermodynamic parameters from some isothermal absorption models [J]. *The Journal of Northwest Agricultural University*, 1998, 26(2): 94-98. (in Chinese)
- [14] Yang L, Chen J P. Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.* [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(2): 297-307.
- [15] Han R, Wang Y, Han P, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 550-557.
- [16] Ofomaja A E, Ho Y S. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 74(1): 60-66.
- [17] Wang X S, Zhou Y, Jiang Y, et al. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2-3): 374-385.
- [18] Hameed B H, Mahmoud D K, Ahmad A L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(2-3): 499-506.
- [19] Annadurai G, Juang R S, Lee D J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 92(3): 263-274.
- [20] Bhattacharyya G K, Sharma A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 65(1): 51-59.
- [21] Ofomaja E A. Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre [J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(1): 16-24.
- [22] Janos P, Coskun S, Pilarov V, et al. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3): 1450-1453.