

# 柠檬酸改性大豆秸秆材料对铜离子的吸附性能

张汝壮,周彦波,顾晓晨,鲁军

华东理工大学煤气化及能源化工教育部重点实验室,上海 200237

**摘要** 为考察农业废弃物大豆秸秆对重金属的吸附性能,以大豆秸秆为原料、柠檬酸为改性剂,制备出一种柠檬酸改性大豆秸秆吸附剂(CA-SS),对其进行扫描电镜测试和红外吸收光谱分析。对比研究了大豆秸秆改性前后对铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )的吸附性能,分析了 $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度、吸附时间和镍离子( $\text{Ni}^{2+}$ )对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响,探讨了其吸附动力学和吸附等温线。结果表明:改性过程保留了大豆秸秆的多孔结构,并为其添加了羧基功能团;吸附过程符合Langmuir模型和准二级动力学模型,大豆秸秆经过改性对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附能力由10.44 mg/g提高到了19.14 mg/g,主要是因为柠檬酸为大豆秸秆提供了起离子交换作用的羧基功能团; $\text{Ni}^{2+}$ 未能影响CA-SS对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附,而 $\text{Cu}^{2+}$ 抑制了CA-SS对 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附。CA-SS是一种对 $\text{Cu}^{2+}$ 有较好吸附性能的廉价吸附材料。

**关键词** 柠檬酸改性;大豆秸秆;铜离子;吸附性能;竞争吸附

**中图分类号** TQ424.3

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.14.001

## Adsorption Behavior of Citric Acid Modified Soybean Straw for $\text{Cu}^{2+}$

ZHANG Ruzhuang, ZHOU Yanbo, GU Xiaochen, LU Jun

Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China

**Abstract** Soybean straw (SS) was modified with citric acid (CA) to prepare a new adsorbent (CA-SS) to study the heavy metal adsorption efficiency of SS. The morphological and chemical characteristics of the adsorbent were evaluated through SEM and FTIR analysis. The copper ion ( $\text{Cu}^{2+}$ ) adsorption capability of SS and CA-SS were compared, the effects of initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration, contact time and competitive ions were studied, and the adsorption dynamics and thermodynamics were analyzed. The results show that the porous structure of SS was preserved after modification, but the carboxyl groups were introduced onto SS. The pseudo-second-order model and Langmuir equation were suited to describe the dynamics and thermodynamics data. The maximum adsorption capacity increased from 10.44 mg/g to 19.14 mg/g according to the Langmuir model. The reason for the increase was that the introduced carboxyl groups increase the net negative charge on the SS, thereby increasing its binding potential for metal ions. Furthermore,  $\text{Cu}^{2+}$  exhibits better competitiveness than  $\text{Ni}^{2+}$ ; the competitive adsorption in the binary system is related to the chemical properties of each element. CA-SS may be used as a low-cost alternative adsorbent for the decontamination of metal-containing effluent.

**Keywords** smodification with citric acid; soybean straw;  $\text{Cu}^{2+}$ ; adsorption efficiency; competitive adsorption

电子、电镀、制革、化工、冶炼等行业每年产生大量重金属废水。重金属容易通过食物链,聚集在生物体内引发人类

疾病,对人体造成极大危害。为此,国家环境保护部制定的环境质量标准严格限制地表水中的重金属离子含量,重金属

收稿日期:2013-11-29;修回日期:2014-03-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51208201)

作者简介:张汝壮,博士研究生,研究方向为水污染控制技术,电子信箱:qdzrz123@126.com;周彦波(通信作者),副教授,研究方向为水污染控制技术 & 能源转化,电子信箱:zhouyanbo@ecust.edu.cn

引用格式:张汝壮,周彦波,顾晓晨,等.柠檬酸改性大豆秸秆材料对铜离子的吸附性能[J].2014,科技导报,32(14):15-18.

废水的综合治理已成为当前亟需解决的问题之一<sup>[1]</sup>。

传统处理重金属污水的方法有离子交换法、吸附法、膜分离法、混凝法、氧化还原法和化学沉淀法等,这些方法各有利弊<sup>[2]</sup>。吸附法因其使用成本低、操作方便等优点备受人们关注<sup>[3]</sup>。吸附法在使用过程中吸附剂的选择是关键。活性炭具有多孔结构、高比表面积及高吸附性,作为吸附剂被广泛应用,但由于其再生困难、回收率低、成本较高,进一步应用受到限制<sup>[4]</sup>。因此,人们越来越关注寻找性价比高的吸附剂。

中国是农业大国,每年产生大量的农林废弃物,若不经妥善处理排入环境,将会造成环境污染。农林生物质吸附材料的开发利用逐渐受到人们的重视,农林生物质材料具备以下优点:1) 成本低;2) 比表面积大;3) 含有大量的官能团,为化学改性提供条件;4) 不溶于水<sup>[5]</sup>。近年来农林废弃物如稻壳、麦秆、玉米秆、稻草、甘蔗渣、核桃壳、大豆秸秆、藻类等广泛被用作吸附材料<sup>[5-7]</sup>。普通的农林生物质材料的吸附性能较差,不能满足实际应用的需要,需要对其进行适当的物理预处理和化学改性。目的主要是使吸附剂表面去质子化,活化吸附剂的吸附位点,改善吸附剂的化学性能<sup>[8,9]</sup>。

通过对农林生物质吸附材料以及预处理和改性的分析,本研究以大豆秸秆为原材料,充分利用其纤维素、半纤维素、木质素等主要成分,通过化学改性,制备一种具有重金属离子吸附性能的吸附剂,以  $\text{Cu}^{2+}$  为吸附对象,考察  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度、吸附时间、竞争离子  $\text{Ni}^{2+}$  对吸附效果的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和仪器

材料:大豆秸秆(黄豆豆秸)取自山东聊城某农场;硝酸铜、氢氧化钠、柠檬酸(CA)、磷酸二氢钠等试剂均为分析纯(国药化学试剂有限公司);实验室用水为去离子水。

仪器:原子吸收光谱仪(NovAA 400, Analytik Jena公司,德国)、扫描电子显微镜(SEM 501, Philips公司,荷兰)、FT-IR 光谱仪(Avatar 360, Nicolet公司,美国)、微型高速粉碎机、恒温鼓风干燥箱(DHG-9030, 上海精宏实验设备有限公司)等。

### 1.2 大豆秸秆预处理和改性

将大豆秸秆用水浸泡 12 h, 去除杂质后烘干, 粉碎过筛(60~100目), 用去离子水洗涤, 抽滤后烘干(65℃)。置于 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中煮沸 1 h, 抽滤, 冲洗至滤液无色且 pH 值约为 7, 烘干(65℃)后备用, 命名为 SS。

称取预处理完的大豆秸秆(2 g), 柠檬酸(0.6 g)和磷酸二氢钠(0.25 g)置于 100 mL 烧杯中, 加入 30 mL 去离子水, 超声振荡 15 min, 100℃ 高压锅煮沸 1 h, 待充分溶解后, 再放入到烘箱中在 145℃ 的条件下加热 4 h。冷却后, 用 500 mL 去离子水浸洗, 抽滤并冲洗至中性, 最后放入烘箱中烘干(65℃), 备用, 命名为 CA-SS。大豆秸秆的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素, 利用大豆秸秆纤维素和半纤维素上的羟基与柠檬酸羧基之间发生的酯化反应对其进行改性, 如图 1 所示。

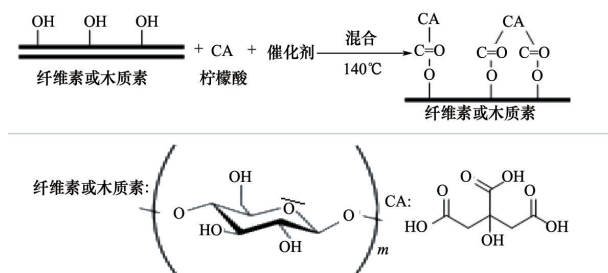


图 1 大豆秸秆与柠檬酸之间的酯化反应示意

Fig. 1 Esterification reactions between SS and citric acid

### 1.3 吸附实验

量取 50 mL 一定质量浓度的重金属溶液, 用 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值, 小心加入 0.20 g 吸附剂材料, 置于水浴恒温振荡器, 恒温(25℃)振荡一定时间后, 吸取上层清液, 稀释一定倍数后, 用原子吸收光谱仪测定残留重金属浓度。研究初始浓度的影响时, 吸附时间控制为 480 min; 研究时间对吸附效果的影响时, 初始浓度控制为 50 mg/L。吸附量按式(1)和(2)计算。

$$q_e = V(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

$$q_t = V(c_0 - c_t)/m \quad (2)$$

式中,  $q_e$  和  $q_t$  分别为吸附剂对重金属离子的平衡吸附量和吸附不同时间后的吸附量, mg/g;  $c_0$ 、 $c_e$  和  $c_t$  分别为重金属离子的初始浓度、吸附饱和后的平衡浓度和吸附一定时间后的残留浓度, mg/L;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为吸附剂用量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征分析

图 2 是经预处理大豆秸秆样品在改性前后的扫描电镜照片, 与其他农林生物质一样, 大豆秸秆具有微米级别的分级孔。图 2(a) 为经过碱煮预处理的大豆秸秆样品的表面形貌图, 内部多孔, 外表面积大, 吸附位点相对较多。图 2(b) 是改性后的表面形貌图, 比较后发现化学改性并没有改变大豆秸秆样品的表面形貌以及多孔性。

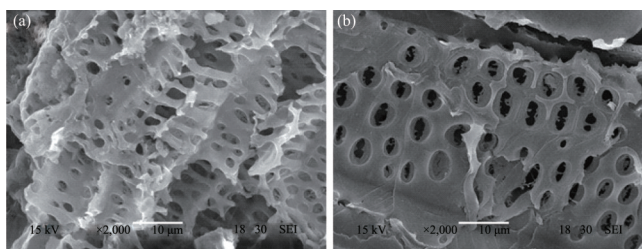


图 2 大豆秸秆(a)和 CA 改性大豆秸秆(b)的扫描照片

Fig. 2 SEM micrographs of SS (a) and CA-SS (b)

图 3 为大豆秸秆样品的红外吸收光谱图, 大豆秸秆改性前后在  $2930 \text{ cm}^{-1}$  和  $1042 \text{ cm}^{-1}$  左右具有相同的吸收峰, 分别是 C—H 键的吸收峰和伯醇的 C—O 键的吸收峰。与未改性大

豆秸秆相比,改性大豆秸秆在 1742  $\text{cm}^{-1}$  位置有一个很明显的吸收峰,这个峰由酯键引起,证实了酯化反应的发生。酯化反应能为大豆秸秆的化学结构提供羧基功能团。大豆秸秆不规则表面微结构、多孔结构及酯化反应为大豆秸秆增添的羧基功能团均为重金属离子吸附创造了条件<sup>[3]</sup>。

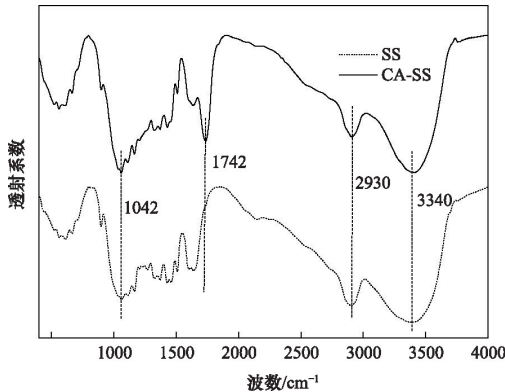


图3 大豆秸秆(SS)和CA改性大豆秸秆(CA-SS)的红外吸收光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of SS and CA-SS

### 2.2 吸附等温线

如图4中插图所示,SS和CA-SS对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸收量随初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加而增加,但增加幅度逐渐变小,而且CA-SS对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力大于SS的吸附能力。选用Langmuir等温线(式(3))和Freundlich等温线(式(4))对实验数据进行非线性拟合<sup>[7]</sup>

$$q_e = K_L q_m c_e / (1 + K_L c_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (4)$$

表1 吸附等温线拟合参数

Table 1 Isotherm parameters for the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  onto SS and CA-SS

等温线模型	Langmuir等温线参数				Freundlich等温线参数			
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$\chi^2$	$K_F / ((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n})$	$n$	$R^2$	$\chi^2$
SS	0.269	10.44	0.9659	0.452	3.57	4.21	0.9211	1.045
CA-SS	0.065	19.14	0.9867	0.498	3.08	2.61	0.9694	1.146

### 2.3 吸附动力学

考察吸附量随时间的变化(图5)。与其他多孔吸附剂的吸附特性一致,吸附过程可分为快速和慢速两个阶段。0~30 min属于快速吸附阶段,此时吸附质经溶液扩散快速聚集在吸附剂表面;30~240 min属于慢速吸附阶段,吸附量增加速度减慢,主要是由于颗粒内的扩散效应导致的。为保证吸附的充分饱和,吸附饱和时间确定为240 min。

为研究吸附过程的控制机制,采用准一级动力学方程(式(5))和准二级动力学方程(式(6))对实验数据进行非线性拟合<sup>[7]</sup>

$$q_t = q_e - q_e \exp(-K_1 t) \quad (5)$$

式中,  $q_m$  为最大饱和吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $K_L$  为Langmuir吸附平衡常数,  $\text{L/mg}$ ;  $K_F$  为Freundlich吸附等温线常数,  $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ ;  $n$  为吸附强度常数。

吸附等温线拟合结果如图4和表1所示。Langmuir吸附等温线获得的相关系数( $R^2$ )值高于从Freundlich等温线获得的 $R^2$ 值,而 $\chi^2$ 值相反,这表明,Langmuir吸附等温线能更好地描述  $\text{Cu}^{2+}$  在SS和CA-SS上的吸附数据。根据Langmuir的假设,  $\text{Cu}^{2+}$  单层均匀地分布在吸附剂表面。CA-SS对  $\text{Cu}^{2+}$  最大饱和吸附量(19.14  $\text{mg/g}$ )明显高于SS对  $\text{Cu}^{2+}$  最大吸附容量(10.44  $\text{mg/g}$ )。以上分析说明柠檬酸改性明显提高了大豆秸秆的吸附能力,主要归因于改性引入的羧基功能团能够通过离子交换作用吸附更多的  $\text{Cu}^{2+}$ 。

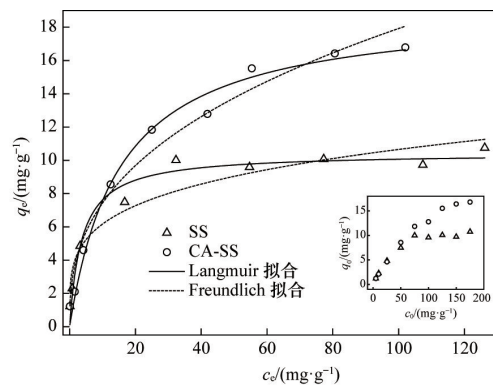


图4 吸附等温线拟合(插图为初始浓度对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量的影响)

Fig. 4 Isotherms for the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  (inset, effect of  $c_0$  on the adsorption)

$$q_t = tK_2 q_e^2 / (1 + tK_2 q_e) \quad (6)$$

式中,  $K_1$  为准一级动力学的平衡速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $K_2$  为准二级动力学吸附平衡速率常数。

动力学拟合结果如表2和图5所示,与准一级动力学模型相比,准二级动力学模型的相关系数更大,而且通过准二级动力学拟合所得的平衡吸附量(SS:7.96  $\text{mg/g}$ , CA-SS:8.80  $\text{mg/g}$ )更接近从吸附实验中得到的最大吸附量(SS:7.59  $\text{mg/g}$ , CA-SS:8.67  $\text{mg/g}$ )。所以准二阶动力学模型更适合描述  $\text{Cu}^{2+}$  在SS和CA-SS上的吸附,进而得出吸附限速步骤是吸附质和吸附剂之间的化学吸附。Argun等<sup>[10]</sup>在研究改性橡木木屑吸附  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的过程中也发现了类似规律。

表2 吸附动力学拟合参数

Table 2 Kinetic parameters for the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  onto SS and CA-SS

吸附物质	最大吸附量	准一级动力学参数				准二级动力学参数			
	$q_{e,exp}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1/(\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$\chi^2$	$K_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$\chi^2$
SS	7.59	0.114	7.32	0.9527	0.189	0.021	7.96	0.9806	0.078
CA-SS	8.67	0.091	8.05	0.9061	0.435	0.015	8.80	0.937	0.292

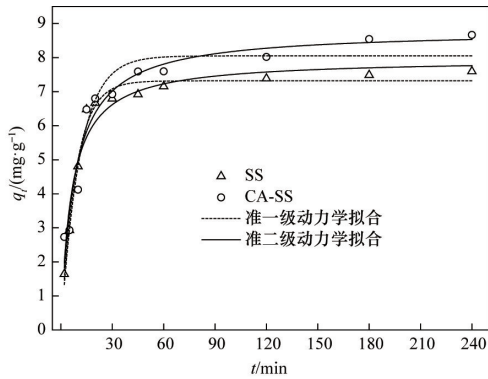


图5 吸附动力学拟合

Fig. 5 Adsorption kinetic models of  $\text{Cu}^{2+}$  on the SS and CA-AS

#### 2.4 $\text{Ni}^{2+}$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响

为分析 $\text{Cu}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ 二元系统中的吸附行为,考察CA-SS对 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附量随其初始浓度的变化规律。金属离子初始浓度在10~100 mg/L之间,2种离子的质量分数比为1:1。结果如图6所示,可以发现金属离子之间的竞争很明显。在 $\text{Cu}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ 系统中,随着初始浓度的增加, $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附增加,而 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附先上升,然后缓慢下降。与单一系统的吸附量相比,在相同条件下,在二元系统中的吸附量均有不同程度的下降,但是二元系统中 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的总吸附大于在单一系统中对 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附量。

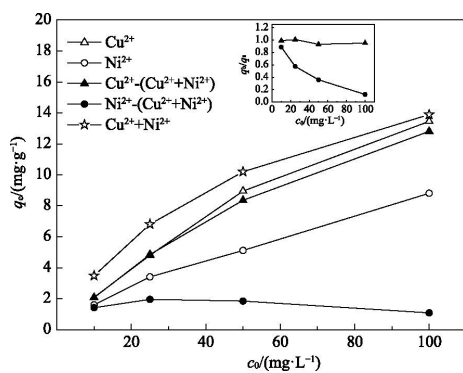


图6  $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 竞争吸附

Fig. 6 Competitive adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on CA-SS

二元系统和单一系统中CA-SS对同一金属离子的吸附量之间的差异可由吸附量的比值表示( $q_t/q_s$ ), $q_s$ 为单一系统中的吸附量, $q_t$ 为二元系统中的吸附量。 $q_t/q_s>1$ 时说明其他金属离子的存在能促进吸附; $q_t/q_s=1$ 时说明其他金属离子的存在对该金属离子的吸附无影响; $q_t/q_s<1$ 时说明其他金属离子的存在抑制该金属离子的吸附。在 $\text{Cu}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ 系统中, $\text{Cu}^{2+}$ 的

$q_t/q_s$ 值接近1,几乎没有变化,但 $\text{Ni}^{2+}$ 的 $q_t/q_s<1$ ,说明 $\text{Ni}^{2+}$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附无影响,CA-SS对 $\text{Cu}^{2+}$ 具有较高的选择性, $\text{Cu}^{2+}$ 抑制了CA-SS对 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附。

### 3 结论

柠檬酸改性成功地将羧基功能团引入大豆秸秆,明显提高了大豆秸秆的对铜离子的吸附性能;实验发现,吸附等温线符合Langmuir模型,吸附动力学过程符合准二级动力学模型,改性后大豆秸秆对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附能力由10.44 mg/g提高到19.14 mg/g,主要是因为柠檬酸为大豆秸秆提供了能够起到离子交换作用的羧基功能团;CA-SS对 $\text{Cu}^{2+}$ 具有一定的选择吸附性, $\text{Ni}^{2+}$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附几乎没有影响。综上所述,CA-SS是一种对 $\text{Cu}^{2+}$ 有较好吸附性能的廉价吸附剂。

#### 参考文献(References)

- [1] Najafi M, Yousefi Y, Rafati A A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 85: 193-205.
- [2] 田野, 吴敏, 孟令蝶, 等. 天然纤维素纤维改性及其对水中砷的吸附[J]. 科技导报, 2010, 28(22): 29-32.  
Tian Ye, Wu Min, Meng Lingdie, et al. Modification of natural cellulose fibers for arsenic adsorption from water[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(22): 29-32.
- [3] Zhu B, Fan T, Zhang D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1): 300-308.
- [4] 张莉莉, 江婷, 苑金鹏, 等. 竹炭的性能和应用研究进展[J]. 科技导报, 2010, 28(16): 113-117.  
Zhang Lili, Jiang Ting, Yuan Jinpeng, et al. Bamboo charcoal's properties and applications[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(16): 113-117.
- [5] Mohan S, Sreelakshmi G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1): 75-82.
- [6] 张凤君, 刘卓婧, 赵静, 等. 核桃壳吸附水中锰离子的特性[J]. 科技导报, 2012, 30(9): 49-52.  
Zhang Fengjun, Liu Zuoqian, Zhao Jing, et al. The sorption of manganese ion in water onto walnut shell[J]. Science & Technology Review, 2012, 30(9): 49-52.
- [7] Chen Z, Ma W, Han M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155(1): 327-333.
- [8] 吴小均. 柠檬酸修饰桔皮吸附重金属铅(II)的应用研究[J]. 四川地质学报, 2010, 30(3): 360-363.  
Wu Xiaojun. Study of SCO applied to absorption of Pb(II) [J]. Acta Geologica Sichuan, 2010, 30(3): 360-363.
- [9] Lu D, Cao Q, Li X, et al. Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(1): 145-152.
- [10] Argun M E, Dursun S, Ozdemir C, et al. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 77-85.

(编辑 田恬)