

文章编号:1001—7380(2021)06—0029—05

板栗壳色素醛交联树脂对水中 Pb(II) 吸附性能的研究

曹春芮¹, 刘章军², 康海生¹, 白双成¹, 姚增玉^{1*}

(1. 西南林业大学 西南山地森林资源保育与利用教育部重点实验室, 云南 昆明 650233;
2. 昆明市呈贡区国有新城林场, 云南 昆明 650504)

摘要:采用氨催化—热固化法合成甲醛交联板栗壳色素树脂,通过振荡平衡批处理法研究了初始 pH 对水中 Pb(II) 吸附的影响,利用准一级动力学、准二级动力学和粒内扩散模型拟合了吸附动力学数据,并采用 Langmuir、Freundlich 等温线对吸附平衡数据进行拟合。结果表明,甲醛交联板栗壳色素树脂吸附水中 Pb(II) 的适宜 pH 为 5—6;动力学模型符合准二级动力学模型,以化学吸附为主导,粒内扩散并非唯一的限速步骤;等温吸附数据同时符合上述 2 个模型,饱和吸附量为 68.49 mg/g;吸附过程为吸热反应,可以自发进行,受熵驱动。

关键词:板栗壳色素;树脂;吸附;铅

中图分类号: O614.43⁺3; O647.33; S664.2; TQ021.2; X131.2 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-7380.2021.06.005

Elimination of Pb(II) from water via adsorption to resin of chestnut shell pigment cross-linked with formaldehyde

Cao Chunrui¹, Liu Zhangjun², Kang Haisheng¹, Bai Shuangcheng¹, Yao Zengyu^{1*}

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Forest Resources Conservation and Utilization, Southwest Forestry University, Kunming 650233, China; 2. State-owned New Town Forest Farm, Chenggong District, Kunming City, Kunming 650504, China)

Abstract: The resin of chestnut shell pigment cross-linked with formaldehyde was synthesized by the method involving in ammonia catalyzing and thermal curing. The effects of initial pH on the adsorption of Pb(II) in water was studied using the oscillation equilibrium batch method. The kinetic data were fitted with the pseudo-first-order, the pseudo-second-order and the intra-particle diffusion model, and the equilibrium data were analyzed using the Langmuir, Freundlich isotherms. It was found that the suitable pH value of Pb(II) solutions was 5—6 for the adsorption. The kinetic data were fitted better with the pseudo-second-order equation, suggesting the adsorption is a chemical process. The intra-particle diffusion was found to be one of the rate-limiting steps. The equilibrium data complied with the above two model, with a saturated adsorption capacity of 68.49 mg/g. The adsorption is a spontaneous endothermic process driven by entropy.

Key words: Chestnut shell pigment; Resin; Adsorption; Pb(II)

铅是毒性较大的一种重金属,环境中的无机铅化合物很稳定,不易被降解和代谢^[1],长期接触可能导致腹痛、肾病、神经紊乱,甚至是死亡^[2]。吸附法具有操作简单、经济、环保、高效等优点而受到重视。传统吸附剂由于材料资源有限、成本高、吸附效率低等问题在污水处理中受限。而生物吸附剂具有产量高、来源广、成本低、吸附位点多、吸附

能力强等优点,因此寻找此类吸附剂来去除废水中重金属离子成为了吸附领域的热点。

黑色素是一类广泛存在于动植物和微生物中的非均质的类多酚聚合物^[3],富含大量羟基、羧基和氨基,这些官能团可以与重金属离子结合^[4]。我国是板栗(*Castanea mollissima*)生产大国,其加工剩余物的去向成为了板栗加工行业和环境治理行业

收稿日期:2021-10-06;修回日期:2021-10-28

基金项目:云南省农业基础研究联合专项“板栗壳色素基多孔树脂微球合成及其处理含铬废水应用基础研究”(2018FG001-008)。

作者简介:曹春芮(1995—),女,云南建水人,硕士。主要从事经济林栽培与利用方面研究。E-mail: 1316307152@qq.com

* 通信作者:姚增玉(1974—),男,陕西定边人,研究员,博士。主要从事经济林栽培与利用等方面研究。E-mail: z-yyao@hotmail.com

的棘手问题。课题组发现,这些剩余物中含有板栗壳色素^[5],隶属于黑色素,具有结合重金属潜力,但它会溶解在碱性溶液中,在酸性和中性溶液中会肿胀成凝胶状,无法直接用作吸附剂,需要对其改性才能用于重金属污水处理。Zhou 等^[6]利用甲醛作为交联剂,酸碱两步催化法合成甲醛交联板栗壳色素树脂用于吸附重金属,合成工序复杂。本研究改用氨催化热固化法合成甲醛交联板栗壳色素树脂,简化了工序,研究其去除水中 Pb(II) 的吸附性能,以为板栗壳的资源化利用及含 Pb(II) 污水处理提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料

板栗果实购于昆明当地市场,人工剥取板栗壳,板栗壳色素的提取采用碱提酸沉法^[6]。铅元素标准溶液购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,其余试剂均为分析纯。

1.2 Pb(II) 溶液配制

Pb(II) 溶液用分析纯的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配制,先配制 Pb(II) 含量为 1 000 mg/L 的母液,然后根据试验需要,稀释成不同质量浓度使用。

1.3 甲醛交联板栗壳色素树脂的合成

甲醛交联板栗壳色素树脂采用氨催化-热固化法合成。将 40 g 板栗壳色素与 40 mL 氨水混合后加入纯水定容至 1 L,置于 50 ℃ 磁力水浴锅中搅拌 24 h,得到 4% 的板栗壳色素溶液。在三角瓶中加入 25 mL 上述溶液,1.225 g 多聚甲醛,于 80 ℃ 水浴锅反应 2 h 后得到凝胶状甲醛交联板栗壳色素树脂,取出冷却后用蒸馏水浸泡洗涤,以除去未反应的甲醛、氨水和板栗壳色素,然后将其 150 ℃ 鼓风干燥固化 3 h,研磨过 40 目分样筛即得甲醛交联板栗壳色素树脂。

1.4 吸附试验

1.4.1 pH 优化试验 取 5 个三角瓶,分别加入用稀 HNO_3 调节至不同 pH(2,3,4,5,6) 的质量浓度为 100 mg/L 的 Pb(II) 溶液 50 mL,再加入 0.1 g 甲醛交联板栗壳色素树脂。根据预试验结果,于温度为 300 K 摇床中以 120 rpm 恒温振荡 24 h。用针管微孔滤膜过滤,测定滤液中 Pb(II) 浓度。

1.4.2 接触时间与吸附动力学实验 在盛有 500 mL 质量浓度分别为 100,300,500 mg/L Pb(II) 溶液的三角瓶中分别放入 1 g 甲醛交联板栗壳色素

树脂,置于 300 K 水浴锅以 120 rpm 磁力搅拌,每隔一段时间取样过滤,测定滤液中 Pb(II) 浓度。

1.4.3 等温吸附试验 在盛有 50 mL 质量浓度分别为 100,200,300,400,500,600 mg/L Pb(II) 溶液的三角瓶中分别放入 0.1 g 甲醛交联板栗壳色素树脂,置于 280,290,300,310 K 的恒温摇床中振荡 24 h,过滤后测定滤液中 Pb(II) 浓度。

1.4.4 Pb(II) 浓度测定 Pb(II) 浓度采用空气乙炔火焰原子分光光度法(AA 100 型火焰原子吸收分光光度计,美国铂金埃尔默仪器公司)测定。

1.5 数据处理

去除率 $E(\%)$ 通过公式计算:

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

吸附量 q (mg/g) 按下面公式进行计算:

$$q = (C_0 - C)V/m$$

式中, C_0 和 C 分别是吸附前、后 Pb(II) 的质量浓度(mg/L); V 是吸附质溶液体积(L); m 是吸附剂质量(g)。所有试验均重复 3 次,以平均值作为测定结果。

2 结果与分析

2.1 pH 对甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 的影响

结果如图 1 所示,去除率随着 pH 的增加而增大,在 pH 值为 2—3 时去除率较低;在 pH 值为 3—5 之间,去除率随着 pH 的增加而急剧增加;pH 值为 5—6 时,去除率上升速率逐渐缓慢。当 pH 值较低时,溶液中的 H^+ 浓度高,与 Pb^{2+} 竞争吸附位点,且此时吸附剂表面所带正电荷与 Pb^{2+} 之间存在静电斥力不利于吸附。因此甲醛交联板栗壳色素树脂吸附水中 Pb(II) 的适宜 pH 值为 5—6。

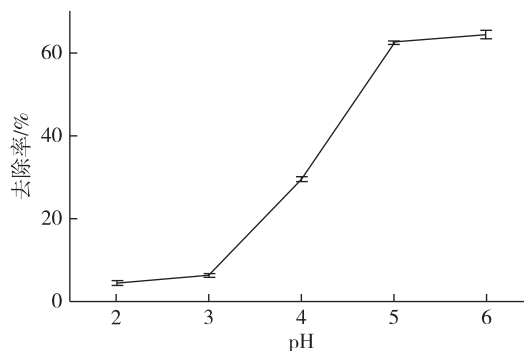


图 1 pH 对甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 的影响

2.2 吸附动力学模型分析

为了研究吸附过程中各因素对反应速率的影响,采用准一级、准二级、粒内扩散模型对甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 的过程进行拟合。准一级动力学模型的线性形式用如下方程表示^[7]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303$$

式中, t 为吸附时间(min), q_e 和 q_t 分别是平衡吸附量和吸附时间为 t 时的吸附量(mg/g); k_1 是准一级吸附速率常数(min^{-1})。

通过 $\lg(q_e - q_t)$ 对 t 作图,结果如图 2(a) 所示,所得出的 k_1 , q_e 及决定系数 R^2 值列于表 1,线性回归拟合的 R^2 值都比较低,由该模型计算出来的理论平衡吸附量($q_{e, \text{cal}}$)与实际试验值($q_{e, \text{exp}}$)偏差较大,因此准一级动力学模型不适合描述本研究中甲醛交联板栗壳色素树脂对 Pb(II) 的吸附。

准二级动力学模型是假定反应过程中吸附速率受化学吸附的控制,方程如下^[8]:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$

式中, k_2 是吸附速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]。

通过 t/q_t 对 t 作图,结果如图 2(b) 所示,准二级动力学模型能将实验数据拟合成较好的线性关系, R^2 均在 0.99 以上(见表 1),且该模型计算出来的理论平衡吸附量($q_{e, \text{cal}}$)与实际试验值($q_{e, \text{exp}}$)相差较小,适合用来描述甲醛交联板栗壳色素树脂对 Pb(II) 的吸附,说明吸附过程由化学吸附主导,可能是合成树脂含有的羟基、羧基等活性基团与 Pb(II) 发生了络合或离子交换。

粒内扩散模型是用来描述吸附溶液中的重金属离子通过扩散或迁移作用向吸附剂表面运动,其方程如下^[9]:

$$q_t = k_d t^{0.5} + I$$

式中, t 为吸附时间(min), k_d 是粒内扩散速率常数 [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$]; I 是一个与界面厚度有关的常数(mg/g)。

如图 2(c) 所示,不同质量浓度下 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图均呈现出 2 条首尾相连的直线,说明多个步骤共同限制着甲醛交联板栗壳色素树脂对 Pb(II) 的吸附过程。第一阶段斜率较大,吸附速率较快,粒内扩散是该阶段的限速步骤;第 2 阶段直线趋于平缓,此时由于溶液中的 Pb(II) 质量浓度下降,致使粒内扩散增长速率减缓,慢慢趋于吸附平衡。因此,甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 的过程中,粒内扩散并非唯一的限速步骤。

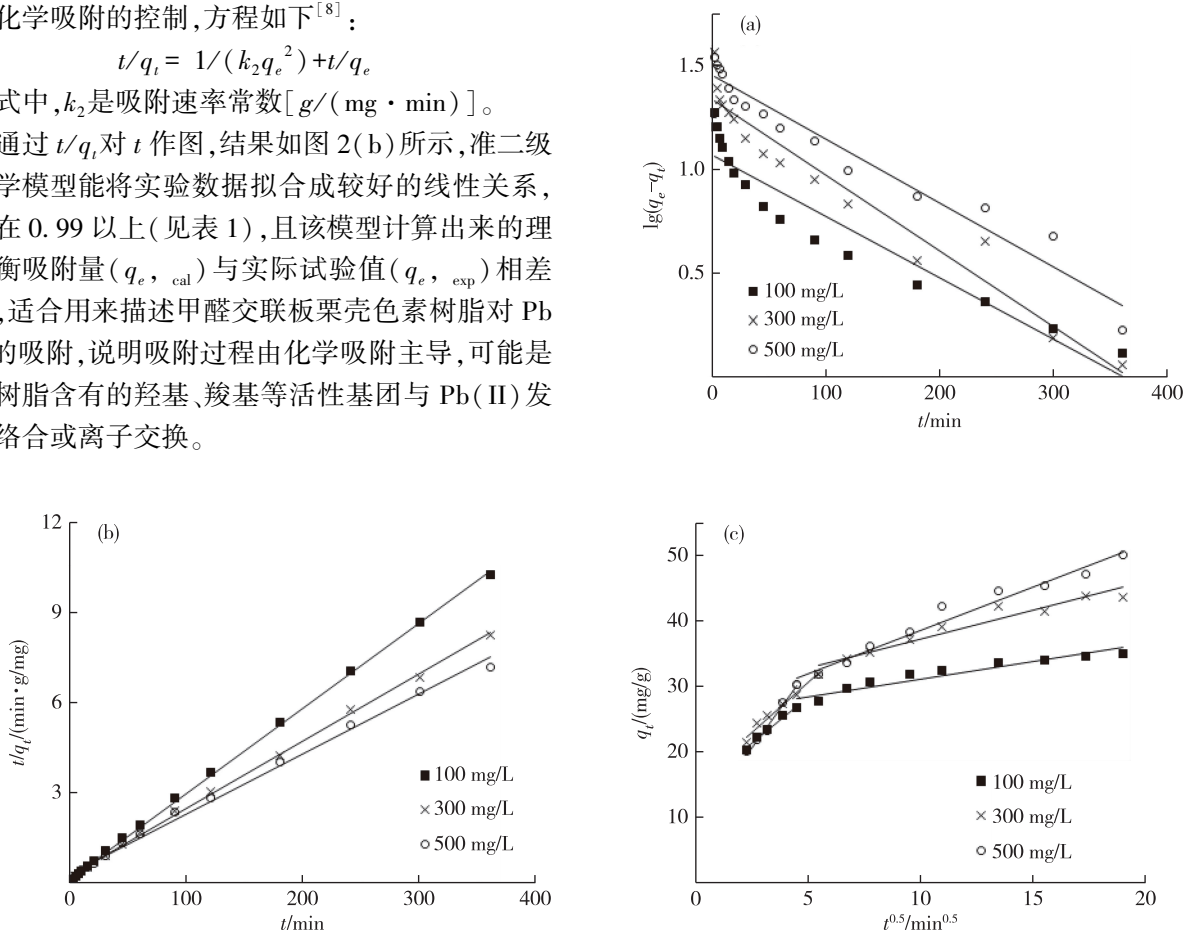


图2 甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 的准一级(a),准二级(b)和粒内扩散(c)动力学模型

表 1 甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 的动力学参数

$C_0/$ (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}/$ (mg/g)	准一级模型			准二级模型			粒内扩散模型		
		$k_1/$ ($\times 10^{-3}/\text{min}$)	$q_{e, \text{cal}}/$ (mg/g)	R^2	$k_2/$ [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]	$q_{e, \text{cal}}/$ (mg/g)	R^2	$k_d/$ [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$]	$I/$ (mg/g)	R^2
100	34.57	6.91	11.76	0.904 8	4.31	35.21	0.999 5	0.872	21.14	0.825 1
300	47.17	8.29	21.64	0.945 3	2.02	44.44	0.998 5	1.499	20.03	0.794 5
500	57.45	7.14	28.16	0.954 3	1.31	49.75	0.995 4	1.756	19.48	0.928 8

2.3 吸附等温线分析

为了研究吸附达到平衡时吸附质浓度 C_e 与吸附剂的吸附容量 q_e 在恒定温度下的关系,分别采用 Langmuir^[10] 和 Freundlich^[11] 等温吸附模型来拟合实验数据,其线性表达式分别为

$$C_e/q_e = 1/(q_m K_L) + C_e/q_m$$
$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

式中, q_m 为饱和吸附量 (mg/g); K_L, K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 的吸附平衡常数 (L/mg); n 是与温度有关的常数。

拟合结果如图 3 所示,拟合参数列于表 2。试验数据同时符合 2 个模型,但 Langmuir 模型的 R^2 值更接近于 1,因此更符合该模型,属于单层吸附,饱和吸附量为 68.49 mg/g。Ming 等^[12] 制备了三聚氰胺-甲醛树脂用于吸附 Pb(II),最大吸附量为 6.15 mg/g;刘漫等^[13] 从乌贼墨囊中提取黑色素用于吸附 Pb(II),饱和吸附量为 37.15 mg/g。甲醛交联板栗壳色素树脂不仅吸附量高于上述材料,在制备工艺和材料来源方面也优于这些材料,在吸附性能上有很大潜力。

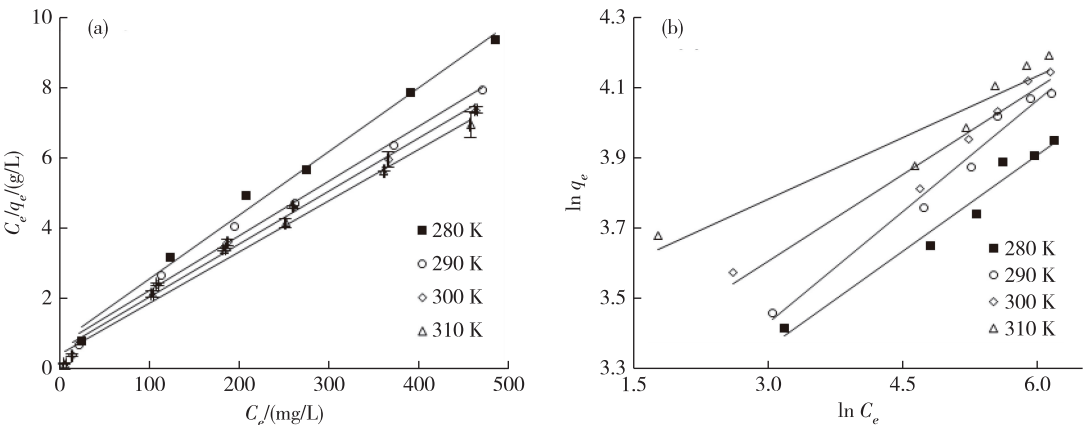


图 3 甲醛交联板栗壳色素 $C_e/(\text{mg/L})$ 树脂对 Pb(II) 的 Langmuir(a), Freundlich(b) 吸附等温线模型

表 2 甲醛交联板栗壳色素树脂对 Pb(II) 的等温吸附参数

温度/ K	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/$ (L/mg)	$q_m/$ (mg/g)	R^2	$K_F/$ (L/mg)	$1/n$	R^2
280	0.024 0	55.25	0.991 2	16.57	0.183 1	0.905 6
290	0.022 9	64.10	0.991 2	16.32	0.211 8	0.963 9
300	0.027 1	66.67	0.990 3	22.36	0.165 5	0.979 7
310	0.034 2	68.49	0.989 9	30.85	0.117 2	0.968 2

2.4 吸附热力学分析

甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 过程中自由能变 ΔG° (J/mol) 可通过 van't Hoff 方程计算:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$$

式中, R 为理想气体常数 [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]; T 为

绝对温度 (K); K_e 是吸附平衡常数,是以 L/mol 为单位的 Langmuir 吸附平衡常数 (K_L)。

ΔG° 与焓变 ΔH° (J/mol) 和熵变 ΔS° [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$] 间存在以下关系:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔH° 和 ΔS° 分别根据 ΔG° 对 T 回归直线 (见图 4) 的截距和斜率计算,其值列于表 3。根据热力学参数 $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 的值可解释吸附反应进行过程及推动力, $\Delta G^\circ < 0$, 且随着温度的升高而减小 (如表 3), 表明吸附能自发进行; $\Delta H^\circ > 0$ 表明吸附过程是吸热反应; $\Delta S^\circ > 0$ 表明吸附过程中固液界面混乱度增加。根据 $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 的正负号,可推出吸附过程受熵驱动。

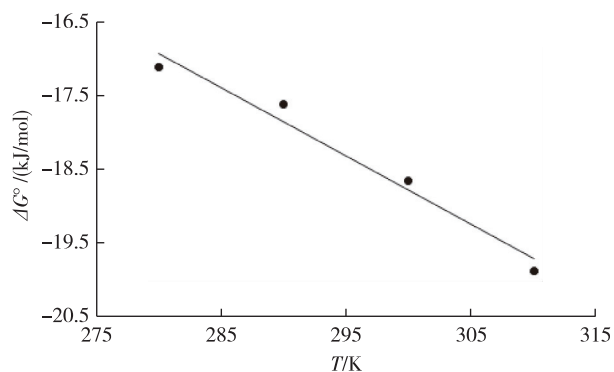


图4 甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 的 van't Hoff 曲线

表3 甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 的热力学参数

温度 /K	$\Delta G^\circ /$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ /$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ /$ [J/(mol · K)]	R^2
280	-17.13			
290	-17.63	8.99	92.60	0.969
300	-18.66			
310	-19.88			

3 结论

甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Pb(II) 适宜的 pH 值为 5—6; 吸附过程符合准二级动力学模型, 为化学吸附, 粒内扩散是吸附限速步骤之一; 吸附平衡同时符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 属于单层吸附, 饱和吸附量为 68.49 mg/g; 吸附过程为吸热反应, 可以自发进行, 受熵驱动。甲醛交联板栗壳色素树脂为生物质材料, 展示出了在重金属污水处理方面的应用潜力, 研究结果也为板栗壳的资源化利用提供了一种新途径。

参考文献:

[1] QIU Y, CHENG H, XU C, et al. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(II) adsorption [J]. Water Research, 2008, 42(3): 567-574.

[2] RUI Y, AUBRECHT K B, MA H, et al. Thiol-modified cellulose nanofibrous composite membranes for chromium (VI) and lead (II) adsorption [J]. Polymer, 2014, 55(5): 1167-1176.

[3] ELOBEID A S, KAMAL-ELDIN A, ABDELHALIM M, et al. Pharmacological properties of melanin and its function in health [J]. Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology, 2016, 120(6): 515.

[4] MANIRETHAN V, BALAKRISHNAN R M. Batch and continuous studies on the removal of heavy metals using biosynthesised melanin impregnated activated carbon [J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 20: 101085.

[5] YAO Z Y, QI J H, WANG L H. Isolation, fractionation and characterization of melanin-like pigments from chestnut (*Castanea mollissima*) shells [J]. Journal of Food Science, 2012, 77(6): C671-C676.

[6] ZHOU M, SU P, QI J H, et al. Double-catalyzed base-acid synthesis of chestnut shell pigment resin cross-linked with formaldehyde [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 587-589: 663-668.

[7] LAGERGREN S K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24(4): 1-39.

[8] HO Y S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern [J]. Water Research, 2003, 37(10): 2323-2330.

[9] WEBER W J, MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution [J]. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, 89(2): 31-60.

[10] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of the American Chemical society, 1918, 40(9): 1361-1403.

[11] FREUNDLICH H. Über die adsorption in lösungen [J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 1907, 57(1): 385-470.

[12] MING G, DUAN H, XIA M, et al. A novel fabrication of monodisperse melamine - formaldehyde resin microspheres to adsorb lead (II) [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 288: 745-757.

[13] 刘漫, 李和生, 徐祥浩. 乌贼墨黑色素对 Pb²⁺ 的吸附特性研究 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(4): 131-134.