

文章编号:1001—7380(2024)01—0006—05

甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 水中 Cu(II) 的性能研究

姚先富, 周 咪

(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 650224)

摘要:研究用农林剩余物板栗壳提取板栗壳色素,将板栗壳色素与甲醛进行交联合成甲醛交联板栗壳色素树脂。采用震荡平衡批处理法研究了 pH、吸附质浓度、温度、吸附时间对复合材料吸附水中 Cu(II) 的影响;利用准一级动力学、准二级动力学模型拟合了吸附动力学数据,并用 Langmuir, Freundlich 等温线对吸附平衡数据进行拟合。结果表明:复合材料吸附 Cu(II) 的最佳 pH 为 6;最佳吸附温度为 300 K, 吸附过程为放热反应;吸附在 60 min 基本达到平衡;动力学数据符合准二级动力学模型,以化学吸附占主导。等温平衡符合 Langmuir 模型,为单层吸附,在 300 K 时对 Cu(II) 的最大单层吸附量为 30.49 mg/g。

关键词:板栗壳色素;甲醛;树脂;吸附;Cu(II)

中图分类号: O647.32; S664.2; X52

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1001-7380.2024.01.002

Adsorption of Cu(II) in water by formaldehyde crosslinked chestnut shell pigment resin

Yao Xianfu, Zhou Mi

(Key Laboratory for Forest Resources Conservation and Use in the Southwest Mountains of
China, Ministry of Education, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: Chestnut shell pigment was extracted from agricultural and forestry chestnut shell residue and synthesized into formaldehyde crosslinked chestnut shell pigment resin. The effects of pH, adsorbate concentration, temperature and adsorption time on the adsorption of Cu(II) in water were studied by oscillating balanced batch method. Quasi-first-order and quasi-second-order kinetic models were used to fit the adsorption kinetic data, and Langmuir and Freundlich isotherm were used to fit the adsorption equilibrium data. The results showed that the optimum pH of Cu(II) adsorption was 6, the optimal adsorption temperature was 300 K, and the adsorption process was exothermic. The adsorption basically reached equilibrium in 60 min. The kinetic data were consistent with the quasi-second-order kinetic model, which was dominated by chemisorption. The isothermal equilibrium conformed to the Langmuir model, which was monolayer adsorption, and the maximum monolayer adsorption of Cu(II) at 300 K was 30.49 mg/g.

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

铜 Cu(II) 是生活中常见的重金属之一,广泛应用于工业领域。金属加工、机械制造、钢铁生产等行业会产生大量含铜废水,铜在水体中易积累且不能被生物降解。产生的 Cu(II) 废水如果未经处理直接排放,会对水体造成污染,影响植物生长,并对动物和人类的神经系统、肝脏等造成损害,因此含

Cu(II) 污水在排入水体之前必须被有效去除^[1-2]。常见的重金属污水处理方法包括吸附^[3]、化学沉淀^[4]、膜分离^[5]等,其中吸附法因为操作简便、成本低、吸附效率高而受到众多学者的广泛关注。许多天然材料如农林废弃残渣对重金属具有一定的吸附效果,但吸附效果一般较差,通过改性可以增强

收稿日期:2023-11-22;修回日期:2023-12-28

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”(2008FG001-008)

作者简介:姚先富(1997-),男,云南麻栗坡人,硕士研究生。研究方向为经济林栽培与利用。E-mail:1972114995@qq.com

吸附性能^[6-7]。

黑色素是一类由多羟基吡啶或多羟基酚类物质聚合而成的、结构复杂的大分子物质,黑色素具备的金属螯合特性可以用于重金属污水处理^[8-9]。我国是板栗第一种植大国,在板栗深加工过程中产生的剩余物板栗壳一般被直接丢弃或焚烧,而板栗壳(果皮和种皮)上约有14%的板栗壳色素^[10],对板栗壳的低值利用造成了资源的浪费。板栗壳色素作为天然的植物黑色素,是绿色环保的植物黑色素重金属吸附剂,但该色素存在的一些缺陷限制了其应用(在碱性溶液中易溶解,在酸性溶液中易溶胀),需要对其改性才能用于重金属污水处理^[11]。Yao等^[12]通过对板栗壳色素进行热处理,制备出不溶性的板栗壳色素;蒋东梅等^[13]将糠醛作为交联剂合成了糠醛交联板栗壳色素树脂,对Cu(II)表现出优异的吸附性能。曹春芮等^[14]、王思展等^[15]用氨催化—热固法合成甲醛色素树脂,探究了色素树脂吸附水中重金属Pb(II)、Ni(II)性能,发现色素树脂可以有效去除水中重金属。在本研究中,采用双催化酸碱法合成甲醛色素树脂用于模拟含Cu(II)污水处理,以期扩大板栗壳的资源化利用及含Cu(II)污水的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

板栗果实购自昆明当地市场,手工剥取板栗壳,通过碱提酸沉法^[16]制备板栗壳色素。铜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,其余试剂均为国产分析纯。配制的所有溶液均用蒸馏水稀释。

1.2 甲醛交联板栗壳色素树脂的合成

用双催化酸碱法合成甲醛交联板栗壳色素树脂,采用Zhou等^[16]的方法制备。

1.3 吸附试验

用Cu(NO₃)₂·3H₂O配制Cu(II)溶液,先配置10 000 mg/L Cu(II)的储备液,试验时根据需要稀释至相应浓度。

(1)pH试验:称取0.01 g板栗壳色素树脂于烧瓶中。加入不同pH(2,3,4,5,6)的100 mL 100 mg/L的Cu(II)溶液,在300 K、120 r/min的条件下恒温震荡24 h。过滤并测定滤液中Cu(II)的质量浓度。

(2)接触时间与吸附动力学试验:称取1 g板栗壳色素树脂于各烧瓶中。再向瓶内加入500 mL 200

mg/L的Cu(II)溶液,置于300,310,320 K的恒温水浴锅内,以120 r/min速度搅拌。在0.5,1,2,4,8,15,30,45,60,90,120 min时,过滤并测定滤液中Cu(II)的质量浓度。

(3)等温吸附试验:分别称取0.01 g板栗壳色素树脂于各烧瓶中。再向瓶中加入100 mL不同质量浓度(25,50,75,100,125,150,175,200 mg/L)Cu(II)溶液。置于300,310,320 K的恒温摇床上,以120 r/min速度震荡24 h。过滤并测定滤液中Cu(II)的质量浓度。

Cu(II)质量浓度的测定:采用空气乙炔原子吸收分光光度计(AA100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。

1.4 数据分析

所有试验均重复3次,测定结果以平均值表示,使用Excel 2019进行分析。用去除率和吸附量评价吸附剂对Cu(II)的去除和吸附效果,计算公式如下:

$$\text{去除率}(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100$$

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m$$

其中, C_0 为Cu(II)溶液的起始质量浓度(单位:mg/L); C_e 为吸附平衡时Cu(II)的质量浓度(单位:mg/L); q_e 为吸附平衡时色素树脂对Cu(II)的吸附量(单位:mg/g); V 为吸附质的体积(单位:L); m 为吸附剂的用量(单位:g)。

2 结果与分析

2.1 pH值的影响

吸附质表面带电荷数量及属性会受到吸附系统内pH值的影响,不同pH产生不同的重金属离子去除效果。如图1所示,随着pH值的增加,吸附剂对Cu(II)的去除率逐渐增大,在pH6时去除率达到最大值(73.88%);低pH值时去除率低的主要原因是溶液存在着大量的H⁺,会和Cu²⁺竞争表面活性位点,导致铜离子吸附量较低^[17]。随着pH值上升,H⁺减少,去除率逐渐增大。

2.2 吸附时间和温度的影响

吸附时间和温度对Cu(II)吸附性能的影响如图2所示,在不同时间和不同温度内,吸附过程可以分为快速吸附、缓慢上升、趋于平衡3个阶段。在0—20 min内,吸附剂对Cu(II)的吸附量迅速增加,且温度越高吸附量越大,这主要是因为温度的上升速度使分子的动能增量,吸附质和吸附剂分子之间的反应速度变快。45 min后,吸附量增速减慢,

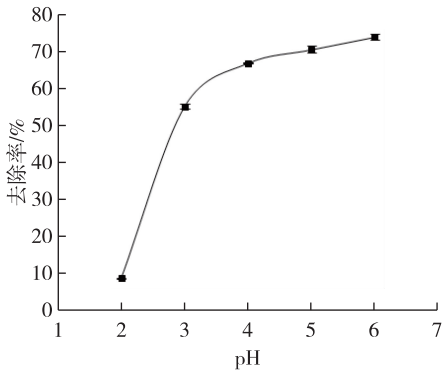


图 1 pH 值对板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的影响

60 min后吸附趋向于平稳,达到平衡后不同温度之间吸附量相差不大。

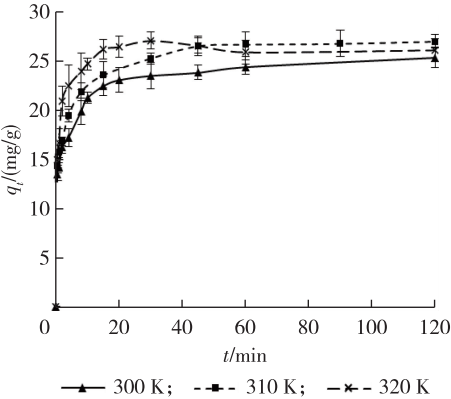


图 2 温度和接触时间对板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的影响

2.3 初始质量浓度和温度对板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的影响

初始质量浓度和温度对板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的影响如图 3 所示。在相同温度下,色素树脂对 Cu(II) 的吸附量随着 Cu(II) 初始质量浓度的增加而增加,当 Cu(II) 质量浓度为 100 mg/L,温度为 300 K 时的吸附量仍缓慢增加,而在 310,320 K 时逐渐饱和。这是由于在吸附质质量浓度较低时,吸附剂有足够的活性吸附位点吸附 Cu(II),吸附质质量浓度增加,结合位点与吸附质的比例不断减小,吸附量的增量也会相对减慢,最终趋于稳定。当温度为 300 K 时,色素树脂对 Cu(II) 的吸附量大于温度为 310,320 K 时,这表明该反应为放热反应。

2.4 吸附动力学

采用准一级、准二级动力学对板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的过程进行拟合,准一级、准二级动力学模型方程如下^[18]:

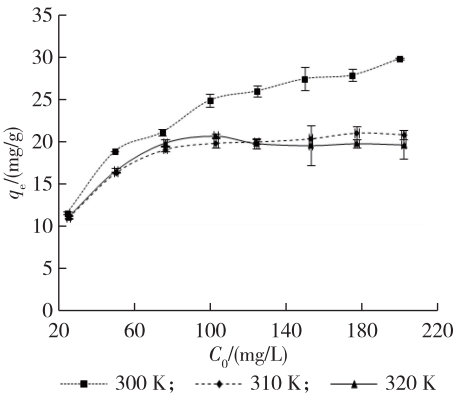


图 3 初始质量浓度和温度对板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的影响

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303$$
$$t/q = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

式中, t 为吸附时间(单位:min); k_1 为准一级动力学速率常数(单位: min^{-1}); k_2 为准二级动力学速率常数[单位: $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]; q_e 和 q_t 分别为吸附平衡和 t 时刻的吸附量(单位: mg/g)。

准一级、准二级动力学拟合如图 4 所示,各参数列于表 1。准一级动力学模型如图 4a 所示,以 $\lg(q_e - q_t)$ 对 t 作图可见,不同温度下的各数据点均不成线性,表 1 中 R^2 值都远小于 0.9,说明板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的吸附与准一级动力学模型不符。如图 4b 所示,通过 t/q_t 对 t 作图,可计算出 h_0 , k_2 , q_e 。吸附数据得到的是一条直线,说明板栗壳色素树脂对 Cu(II) 的吸附过程符合准二级动力学模型。且由 4b 图可得 R^2 值均接近于 1,表明试验值与预测值十分接近,即该吸附过程以化学吸附占主导。

表 1 不同温度下吸附剂吸附 Cu(II) 的动力学参数

动力学模型	参数	温度/K		
		300	310	320
准一级动力学	R^2	0.869 3	0.673 7	0.303 4
	$h_0/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})]$	13.97	16.85	29.72
	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	0.217 9	0.248 5	0.438 2
准二级动力学	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	25.32	26.04	26.04
	R^2	0.999 4	0.999 8	0.999 7

2.5 吸附平衡

为描述吸附达到平衡时吸附质溶液的平衡浓度 C_e 与吸附剂表面上吸附的 Cu(II) 的量 q_e 在恒定温度下的关系,分别采用 Langmuir^[19] 和 Freundlich^[20] 吸附等温线对吸附平衡数据进行拟合,其表达式如下:

$$C_e/q_e = 1/(q_m K_L) + C_e/q_m$$

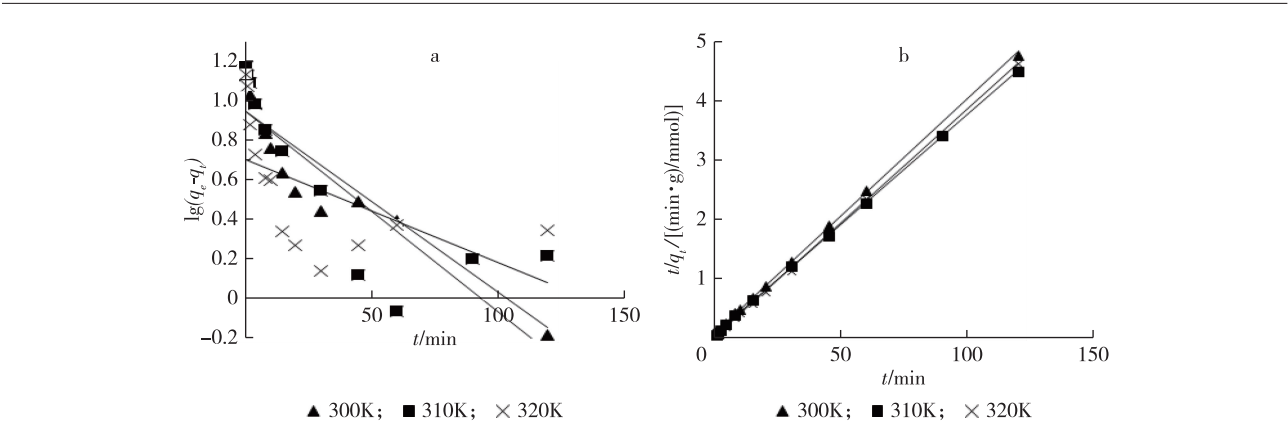


图 4 板栗壳色素甲醛交联树脂吸附 Cu(II) 的准一级动力学(a)和准二级动力学(b)模型

$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$

式中, q_m 为吸附剂对 Cu(II) 的单层饱和吸附量 (单位: mg/g); K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数 (单位: L/mg), 与吸附结合力有关; K_F 为 Freundlich 吸附平衡指数 (单位: L/mg), 与吸附剂的吸附容量有关。

不同温度下板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的 Langmuir、Freundlich 吸附等温线线性拟合如图 5 所

示, 等温线参数列于表 2。在 2 种拟合模型中, Langmuir 模型拟合 R^2 更接近于 1, 且均高于 Freundlich 模型, 说明本材料对 Cu(II) 的吸附主要为单层吸附。由表 2 数据可知, 当温度升高时 q_m 的值减小, 而 K_L 的值随温度升高而降低, 在 300 K 时 Langmuir 模型拟合单层最大吸附量为 30.49 mg/g, 而在较高温度下树脂对 Cu(II) 的吸附效果较差。

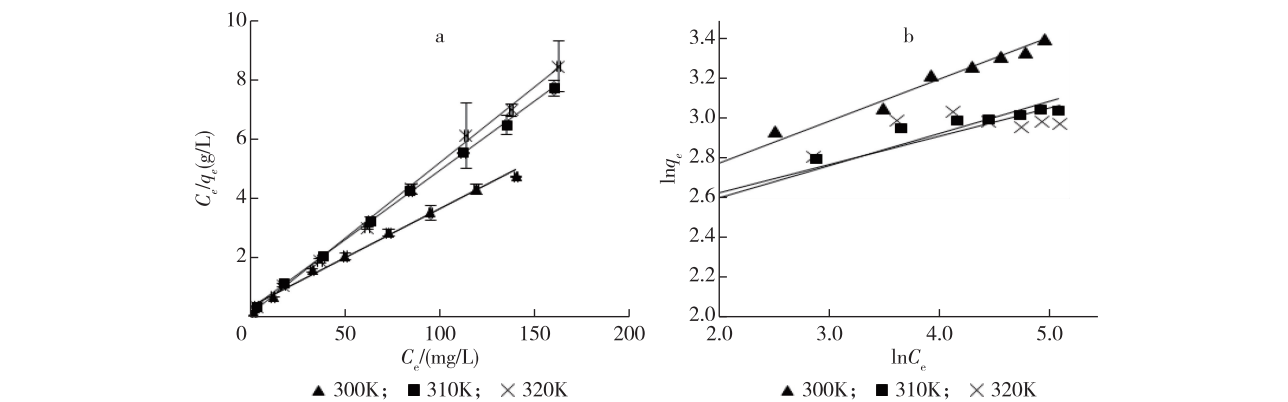


图 5 不同温度下板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的 Langmuir(a) 和 Freundlich(b) 等温线

表 2 不同温度下板栗壳色素树脂 吸附 Cu(II) 的等温线参数				
等温线	参数	温度/K		
		300	310	320
Langmuir	$q_m/(mg/g)$	30.49	21.46	19.61
	$K_L/(L/mg)$	0.107	0.209	1.045
	R^2	0.992 5	0.999 6	0.997 5
Freundlich	$K_F/(L/mg)$	2.352	2.274	2.342
	$1/n$	0.211	0.163	0.142
	R^2	0.988 7	0.799 0	0.934 9

3 讨论与结论

3.1 讨论

未经改性的农林废弃物如花生壳、大豆壳、柚子皮等,直接用于重金属的吸附,吸附效果一般较差^[21]。板栗壳作为一种农林废弃物,具有价格低廉、来源广、易获得等特点,对农林废弃物加工利用利于减缓废弃物对环境造成的压力。板栗壳色素的提取工艺比较简单,色素中含有大量酚羟基、羧基、氨基等官能团,这些官能团能与水中重金属离子络合,使板栗壳色素能与重金属离子发生离子交换、络合和螯合等作用^[22]。用甲醛来改性提升材料

的性能是常见的方法^[23-24]。甲醛中含有醛基,醛基会与黑色素中的酚羟基发生亲核加成反应而形成稳定的化学键,从而增加板栗壳色素的稳定性。去除率和吸附量是考察材料吸附性能的重要指标,本文采用双催化碱酸合成甲醛交联板栗壳色素树脂,对水中铜的去除率最大达到 73.88%,高于用酸催化-热固法合成的板栗壳色素-甲醛树脂^[23],但低于改性玉米秸秆对铜离子的去除率(89%)^[17]。甲醛色素树脂比糠醛交联板栗壳色素树脂更快达到吸附平衡,但吸附效果低于糠醛树脂^[13]。甲醛色素树脂对 Cu(II) 的最大单层吸附量为 30.49 mg/g,略低于改性成不溶性板栗壳色素对 Cu(II) 的吸附量(33.2 mg/g)^[12],也低于改性黄麻对铜的吸附量(43.56 mg/g)^[25]。在前人的研究中,甲醛交联板栗壳色素树脂对 Cr(VI)^[26]、Pb(II)、Ni(II) 也展现出良好的吸附能力,用酸催化-热固法合成的板栗壳色素甲醛交联树脂对 Pb(II)、Ni(II) 的最大吸附量分别为 64.89^[14]、19.80 mg/g^[27]。用甲醛来改性板栗壳色素对 Cu(II) 的吸附能力略低于其他方法改性板栗壳色素^[22],因此甲醛交联板栗壳色素树脂更适用于低浓度 Cu(II) 污水的处理。

3.2 结论

甲醛交联板栗壳色素树脂吸附 Cu(II) 的最佳 pH 为 6;吸附在 60 min 后达到吸附平衡;吸附温度在 300 K 时吸附效果最佳,且吸附过程为放热反应;动力学研究数据符合准二级动力学模型,以化学吸附过程占主导;吸附平衡符合 Langmuir 模型,为单层吸附,300 K 时对 Cu(II) 的最大单层吸附量为 30.49 mg/g。综上所述,用农林废弃物板栗壳提取的板栗壳色素与甲醛进行交联,合成的甲醛交联板栗壳色素树脂对水中重金属 Cu(II) 展示出良好的吸附效果。研究结果也为板栗壳的资源化利用和重金属污水处理提供了一种新方案。

参考文献:

[1] 骆 欣,刘瑞森,徐东耀,等.热改性粉煤灰对水中铜的动态吸附研究[J].矿产综合利用,2022(3):137-142.
[2] 高海荣,姜明月,黄振旭,等.磁性黑藻生物炭复合材料的制备及其对水体 Cu²⁺ 的吸附[J].化工新型材料,2021,49(10):186-190.
[3] 刘 丽,范世锁,梅杨璐.生物炭对废水中铜离子吸附的研究进展:改性方法与吸附机制[J].化学试剂,2023,45(5):66-76.
[4] 张智远,蒋树贤,李嘉毅,等.Ca²⁺ 强化沉淀处理含铜电镀废水并回收铜研究[J].水处理技术,2019,45(5):34-37.
[5] 谢德华,施 周,陈世洋.水中污染物对阳离子交换膜分离去除 Cu²⁺ 的影响[J].中国环境科学,2012,32(3):440-446.

[6] 朱德颜,戚建华,茹丽梅,等.浸提-汽爆改性对澳洲坚果壳生物吸附铅的影响[J].西南林业大学学报(自然科学版),2021,41(5):149-157.
[7] 戴静怡,王贵胤,王新月,等.改性梨树枝吸附废水中 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 研究[J].环境科学与技术,2020,43(3):131-139.
[8] 鲁 明,付 欣,于 森.天然黑色素提取与生物功能研究进展[J].中国食品添加剂,2020,31(1):165-171.
[9] 任燕玲,杨 柳,高 莉,等.黑色素金属螯合物的研究进展及应用[J].材料导报,2020,34(11):11145-11152.
[10] 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.
[11] SU P, ZHOU M, QI J H, et al. Synthesis and copper sorption of chestnut-shell-pigment/SiO₂ composite [J]. Advanced Materials Research, 2014, 3409(1035):53-57.
[12] YAO Z Y, QI J H, HU Y, et al. Insolubilization of chestnut shell pigment for Cu(II) adsorption from water[J]. Molecules, 2016, 21(4):405.
[13] 蒋冬梅,茹丽梅,谢尚宾,等.糠醛交联板栗壳色素树脂对水中 Cu(II) 的吸附研究[J].西南林业大学学报(自然科学版),2020,40(4):144-150.
[14] 曹春芮,刘章军,康海生,等.板栗壳色素醛交联树脂对水中 Pb(II) 吸附性能的研究[J].江苏林业科技,2021,48(6):29-33.
[15] 王思展,康海生,姚增玉.甲醛交联板栗壳色素树脂吸附水中 Ni(II) 的研究[J].陕西林业科技,2022,50(1):1-6.
[16] 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.
[17] 刘晓东,李 沅,熊 杰,等.改性玉米秸秆对铜离子的吸附性能[J].大连工业大学学报,2018,37(2):100-104.
[18] LAGERGREN S K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898,24(4):1-39.
[19] 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.
[20] FREUNDLICH H. Concerning adsorption in solutions[J]. Journal of Physical Chemistry, 1906,57:385-470.
[21] 于 芮,胡 忻,丁竹红,等.花生壳、大豆壳和柚子皮对 Cr³⁺、Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附研究[J].环境污染与防治,2013,35(9):43-48.
[22] ZHANG H, LI G, FENG W, et al. Cu(II) adsorption from aqueous solution onto poly(acrylic acid)/chestnut shell pigment hydrogel[J]. Water(Basel), 2022,14(21):3500.
[23] 康海生,苏 萍.甲醛用量对板栗壳色素-甲醛树脂性质和吸附重金属性能的影响[J].安徽农业科学,2015,43(10):266-268.
[24] 赵秀琴,向乾坤.甲醛改性茶叶渣对废水中铬的吸附研究[J].江苏农业科学,2012,40(11):372-374.
[25] 王燕霞,杜兆林,郑 彤,等.改性黄麻制备及其对铜离子的吸附[J].环境工程学报,2015,9(4):1593-1598.
[26] 单昌丹,丰 伟,何照云,等.板栗壳色素甲醛交联树脂吸附水中 Cr(VI) 的性能研究[J].陕西林业科技,2023,51(2):6-11.
[27] 王思展,康海生,姚增玉.甲醛交联板栗壳色素树脂吸附水中 Ni(II) 的研究[J].陕西林业科技,2022,50(1):1-6.