

文章编号:1004-1478(2011)05-0065-05

# 芹菜渣对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附特性和吸附机理研究

杜磊

(运城学院 生命科学系, 山西 运城 044000)

**摘要:**采用静置吸附法,以芹菜渣为吸附剂,研究其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附特性与吸附机理,结果显示:芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率随其粒径的减小而增大; $\text{Cu}^{2+}$  溶液初始浓度相同时,吸附率随芹菜渣用量增加而增大,而当用量相同时,对不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液吸附率在15 mg/L均出现1次极大值. 正交试验得到3因素对吸附效果的影响程度顺序为  $\text{pH} > \text{温度} > \text{时间}$ ,最优吸附条件是  $\text{pH} = 6$ ,吸附温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,吸附时间为3 h. 吸附以单分子层的物理吸附为主, Freundlich 吸附等温式能更好地描述芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附热力学情况,标准状态下芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附热为  $10.49\text{ kJ/mol}$ ; 吸附过程是先快速吸附,当吸附时间超过60 min时,吸附量的增加趋于平缓,吸附动力学用一级动力学模型描述更合适.

**关键词:**芹菜渣;  $\text{Cu}^{2+}$ ; 吸附试验; 吸附等温线; 吸附动力曲线

中图分类号:TS2

文献标志码:A

## Study on adsorption character and mechanism of $\text{Cu}^{2+}$ by celery residue

DU Lei

(Dept. of Life Sci., Yuncheng Univ., Yuncheng 044000, China)

**Abstract:** By adsorption method, adsorption character and mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  by celery residue were studied. The results showed that with the smaller size of celery residue,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption rate increases. Under the same  $\text{Cu}^{2+}$  initial concentration, with the addition of more celery residue,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption rate increases. Under the same addition amount of celery residue,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption rate all has once maximum value, as initial concentration is 15 mg/L. Orthogonal tests showed that the optimum adsorption conditions are the wastewater  $\text{pH} = 6$ , temperature  $30\text{ }^\circ\text{C}$  and soaking time 3 h, and influence degree for 3 factors from big to small is  $\text{pH}$ , temperature and soaking time. Single molecule layer absorption dominant is  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption, and adsorption isotherm is fit to Freundlich adsorption isotherm. Under standard condition, the adsorption heat for celery residue on  $\text{Cu}^{2+}$  is  $10.49\text{ kJ/mol}$ . The adsorption rate for celery residue to  $\text{Cu}^{2+}$  is quick first, and then become slow after more than 60 min. First kinetic model can describe the adsorption kinetics of celery residue more better.

**Key words:** celery residue;  $\text{Cu}^{2+}$ ; adsorption test; adsorption isotherm; dynamic adsorption curve

收稿日期:2011-06-10

基金项目:山西省高校科技开发项目(20110021)

作者简介:杜磊(1982—),男,山西省万荣县人,运城学院助教,主要研究方向为生物技术.

## 0 引言

地球淡水资源极其有限,而随着经济发展,这些水资源又遭受严重污染,其中水体重金属污染对环境构成的威胁很大,重金属不易被自然降解,且通过食物链的传递和累积威胁人类健康.重金属对人体的毒害开始不易觉察,累积到一定程度后才出现症状,甚至引起死亡<sup>[1-2]</sup>.目前各国均已广泛开展修复治理水体重金属污染的研究,主要采用的处理技术有物理化学技术(包括化学沉淀法、氧化还原法、离子交换法、电解法和膜过滤法)和生物技术(包括生物修复法、生物絮凝法和生物吸附法).前者存在有害副产品且具有潜在危害性<sup>[3-4]</sup>,而后者不但没有这些缺点,且去除重金属工艺简单、操作方便、成本低、效果好,还能回收金属.其中生物吸附法近年来已发展成一项非常有前景的环境生物技术,在水质净化、去除工业废水中的有毒金属、消除废水的放射性、回收贵金属等方面具有重要的现实意义<sup>[5]</sup>.生物吸附过程中采用的生物吸附剂指能吸附水体中重金属污染物和有机污染物的生物体及人工制备体,主要有3大类,即微生物菌体、藻类和动植物碎片<sup>[6-8]</sup>(坚果壳、树叶、松果等),它们各自作为吸附剂的最大特点分别是微生物菌体能进行标准化工厂生产,藻类对金属有很好的选择性,动植物碎片则能广泛吸附各种重金属和放射性核物质<sup>[5,9]</sup>.本文拟以芹菜渣为生物吸附剂,通过静置吸附法研究其对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附特性与吸附机理,并对影响 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附率的一些因素进行研究,为利用芹菜渣吸附水中重金属离子的研究提供理论依据,同时也为利用芹菜膳食纤维吸附、排除人体中重金属离子的研究提供理论支持<sup>[10-12]</sup>.

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:芹菜购自山西运城鑫源福瑞特超市;硫酸铜、氢氧化钠、盐酸均为AR级,国药集团化学试剂有限公司产.

仪器:原子吸收光谱仪,ASF—3000型,北京科创海光仪器有限公司产.

### 1.2 操作方法

**1.2.1  $\text{Cu}^{2+}$ 标准曲线的绘制** 配制5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L,

35 mg/L硫酸铜标准溶液,室温测其吸光度,绘制标准曲线<sup>[13]</sup>.

**1.2.2 芹菜渣的制备工艺流程** 新鲜芹菜→切碎→预煮→榨汁取渣→碱溶液浸泡且60℃水浴锅培养2 h→漂洗至中性→过滤→滤渣→酸液浸泡且干燥箱60℃培养2 h→漂洗至中性→过滤→滤渣→干燥箱烘干→粉碎过筛→芹菜渣<sup>[14]</sup>.

**1.2.3 芹菜渣的粒径对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附效果的影响** 配制5份50 mL,50 mg/L的 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液,各加入0.5 g粒径分别为20目、40目、60目、80目和100目的芹菜渣,室温,静置、密封吸附5 h.吸附后取上清液,离心,过滤,用原子吸收光谱测定相关数值,并计算吸附率.

芹菜渣对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量 $q = (C_0 - C_1) \times V/W$ ,芹菜渣对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附率 $= (C_0 - C_1) \times 100\% / C_0$ .其中, $C_0$ 为吸附前 $\text{Cu}^{2+}$ 的初始浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $C_1$ 为吸附后 $\text{Cu}^{2+}$ 的平衡浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $V$ 为 $\text{Cu}^{2+}$ 的溶液体积/L, $W$ 为加入芹菜渣的质量/g<sup>[15]</sup>.

**1.2.4 溶液的初始浓度和加入芹菜渣的质量对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附影响** 配制初始浓度为5 mg/L,10 mg/L,15 mg/L,20 mg/L,30 mg/L,50 mg/L的 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液,每种初始浓度的溶液配5份,每份溶液体积为50 mL,分别加入0.1 g,0.3 g,0.5 g,0.7 g,1.0 g的60目芹菜渣,室温静置,密封吸附,吸附时间为5 h,之后取上清液,离心,过滤,用原子吸收光谱测定相关数值,并计算吸附率.

**1.2.5 溶液的pH,温度和浸泡时间对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附效果的影响** 采用正交试验法,选取3个因素:吸附时间分别为1 h,2 h,3 h,5 h,7 h,10 h,吸附温度分别为20℃,30℃,40℃,50℃,60℃,80℃,溶液pH分别为2,4,6,8,10,12,在6水平上进行试验.试验时加入60目的芹菜渣0.5 g, $\text{Cu}^{2+}$ 溶液初始浓度为15 mg/L.静置密封吸附后取上清液,离心,过滤,用原子吸收光谱测定有关数值,最终计算出吸附率.

**1.2.6  $\text{Cu}^{2+}$ 吸附等温线** 常采用Langmuir和Freundlich等温式研究对溶液中重金属离子吸附时的机理<sup>[16]</sup>.Langmuir等温式<sup>[17]</sup>可表示为

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (1)$$

Freundlich等温式<sup>[18]</sup>可以表示为

$$q = KC^n \quad (2)$$

对式②两边取对数,即

$$\lg q = \lg K + n \lg C \quad (3)$$

其中,  $C$  为吸附平衡浓度,  $q$  为吸附量,  $q_m$  为饱和吸附量,  $b$  为吸附平衡常数,  $K$  和  $n$  ( $n < 1$ ) 是一定温度下的常数。

绘制吸附等温线的实验条件如下:温度为  $20\text{ }^\circ\text{C}$  和  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 溶液 pH 为自然状态, 芹菜渣粒径为 60 目、加入量为  $0.5\text{ g}$ , 不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液  $50\text{ mL}$ , 吸附时间为  $5\text{ h}$ . 测定芹菜渣对不同浓度  $\text{Cu}^{2+}$  溶液的吸附量, 绘制吸附等温线。

**1.2.7  $\text{Cu}^{2+}$  吸附动力学曲线** 动力学研究有助于探讨吸附机理. 本研究采用目前常用的吸附动力学模型(即一级动力学和二级动力学吸附速率模型)来探讨芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附机理。

一级动力学模型公式<sup>[19]</sup>如下:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

二级动力学模型公式<sup>[19]</sup>如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

其中,  $q_e$  为吸附平衡状态的吸附量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ ,  $q_t$  为  $t$  时的吸附量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ ,  $k_1$  为一级吸附速率常数/ $\text{min}^{-1}$ ,  $k_2$  为二级吸附速率常数/ $(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 。

在常温下, 配制 7 份  $15\text{ mg/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液各  $50\text{ mL}$ , 各加入 60 目的芹菜渣  $0.5\text{ g}$ , 静置密封浸泡培养, 定时  $20\text{ min}$ ,  $40\text{ min}$ ,  $60\text{ min}$ ,  $80\text{ min}$ ,  $100\text{ min}$ ,  $120\text{ min}$ ,  $140\text{ min}$ , 取出上清液离心、过滤, 测定、计算相关数值并绘出吸附速率曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 芹菜渣的粒径对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附效果的影响

图 1 为芹菜渣的粒径对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效果的影响. 由图 1 可知, 吸附率随芹菜渣粒径的减小而增大. 芹菜渣粒径越小, 其总的表面积越大, 与溶液的接触面积也越大, 因而其吸附率增大<sup>[20]</sup>。

### 2.2 溶液的初始浓度和加入芹菜渣的质量对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响

不同用量的芹菜渣对不同初始浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果如图 2 所示, 在  $\text{Cu}^{2+}$  溶液初始浓度相同时, 吸附率随芹菜渣加入量的增加而增大; 在芹菜渣用量相同时, 对不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液吸附率在

$15\text{ mg/L}$  均出现一次极大值, 在初始浓度为  $15 \sim 20\text{ mg/L}$  之间吸附率呈下降趋势, 之后吸附率随着初始浓度的增加缓慢增大并逐渐趋于稳定。

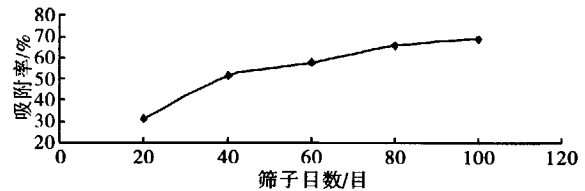


图 1 吸附率与芹菜渣粒径的关系

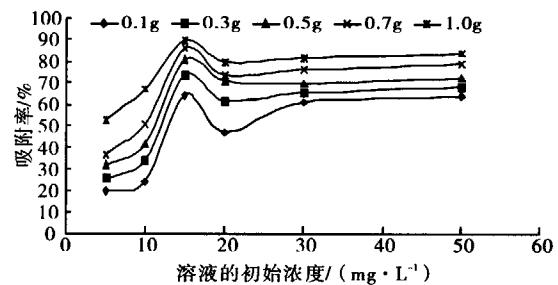


图 2 溶液的初始浓度和加入芹菜渣的质量对吸附率的影响

### 2.3 溶液的 pH, 温度和浸泡时间对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附效果的影响

3 种因素对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效果的影响见表 1, 均有影响但影响程度不同. 根据极差确定的 3 因素的影响程度顺序为  $\text{pH} > \text{温度} > \text{时间}$ 。

从表 1 可看出芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附具有以下特点:  $\text{pH} = 4 \sim 6$  时吸附率较大, 温度在  $20 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$  范围内吸附率较大, 吸附时间对吸附效果的影响不显著. 所得最优吸附条件为  $A_3B_2C_3$ , 即  $\text{pH} = 6$ , 吸附温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 吸附时间为  $3\text{ h}$ 。

### 2.4 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附等温线

本研究选用  $20\text{ }^\circ\text{C}$  和  $40\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温线, 结果见图 3. 由图 3 可知, 芹菜渣对低浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液有较好的吸附效果. 平衡浓度在  $2 \sim 6\text{ mg/L}$  时, 吸附等温线呈直线型, 吸附量变化比较大; 平衡浓度大于  $6\text{ mg/L}$  时, 吸附等温线呈 L 型, 吸附量变化趋于平缓, 这可能是由于  $\text{Cu}^{2+}$  的单层吸附达到极限所致<sup>[20]</sup>. 吸附等温线的变化趋势符合 Langmuir 和 Freundlich 等温式的有关要求。

以式①③为目标函数, 运用一元线性回归做有关运算, 所得参数见表 2。

表1 正交试验设计及试验结果

水平	pH	温度/℃	浸泡时间/h	吸附率/%	水平	pH	温度/℃	浸泡时间/h	吸附率/%
1	1	1	1	1.42	19	4	1	4	30.9
2	1	2	2	17.8	20	4	2	5	39.1
3	1	3	3	36.9	21	4	3	6	28.1
4	1	4	4	18.9	22	4	4	1	30.3
5	1	5	5	3.06	23	4	5	2	33.1
6	1	6	6	11.2	24	4	6	3	23.2
7	2	1	2	71.9	25	5	1	5	56.6
8	2	2	3	66.4	26	5	2	6	52.2
9	2	3	4	61.5	27	5	3	1	51.1
10	2	4	5	45.1	28	5	4	2	39.1
11	2	5	6	49.5	29	5	5	3	37.4
12	2	6	1	39.6	30	5	5	4	33.1
13	3	1	3	88.8	31	6	1	6	29.2
14	3	2	4	90.4	32	6	2	1	16.1
15	3	3	5	90.4	33	6	3	2	1.42
16	3	4	6	88.3	34	6	4	3	7.97
17	3	5	1	87.7	35	6	5	4	7.43
18	3	6	2	57.9	36	6	6	5	12.3
$K_1$	89.28	278.82	226.22		$K_1/6$	14.88	46.47	37.70	
$K_2$	334.0	282.0	168.11		$K_2/6$	55.7	47.0	28.02	
$K_3$	503.5	256.87	260.67		$K_3/6$	83.9	42.81	43.44	
$K_4$	184.7	229.67	242.23		$K_4/6$	30.8	38.28	40.37	
$K_5$	269.5	218.19	246.56		$K_5/6$	44.9	36.36	41.09	
$K_6$	74.42	177.30	258.50		$K_6/6$	12.4	29.55	43.10	
					$R$	71.5	16.92	15.08	

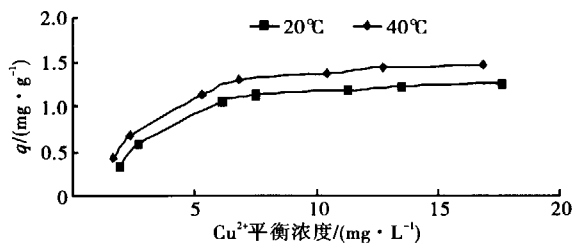


图3  $Cu^{2+}$  平衡浓度与吸附量的关系

表2 Langmuir 和 Freundlich 等温式有关参数

温度/℃	Langmuir 等温式			Freundlich 等温式		
	$b/(L \cdot mol^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$r$	$K$	$n$	$r$
20	0.071 1	2.809 7	0.976 4	0.227 1	0.696 3	0.990 2
40	0.115 5	2.800 0	0.941 6	0.363 8	0.600 7	0.981 2

表2显示 Freundlich 等温式的相关系数较 Langmuir 等温式更接近1,可知 Freundlich 吸附等温式能更好地描述吸附温度为20℃和40℃时芹菜渣对  $Cu^{2+}$  的吸附情况。

图3显示温度升高,吸附量增大,说明吸附为吸

热过程.根据 Van't Hoff 方程<sup>[19]</sup>可计算出标准状态下芹菜渣对  $Cu^{2+}$  的吸附热为10.49 kJ/mol.

### 2.5 $Cu^{2+}$ 吸附动力曲线

芹菜渣对  $Cu^{2+}$  的吸附动力学特征如图4所示.

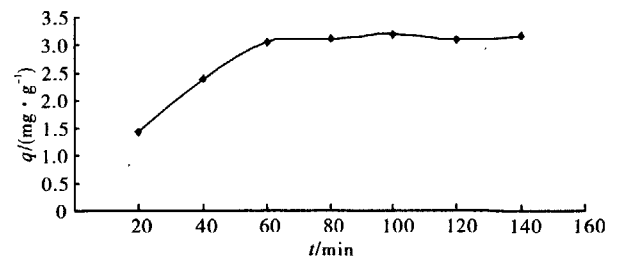


图4 芹菜渣对  $Cu^{2+}$  的吸附动力学特征

由图4可知,在吸附时间小于60 min时芹菜渣对  $Cu^{2+}$  的吸附增长很快,吸附量随时间变化几乎呈直线上升;而当吸附时间超过60 min时,吸附量的增加趋于平缓,这可能是由于吸附阻力随着芹菜渣表面吸附的  $Cu^{2+}$  的增多而增大<sup>[20]</sup>.

将以上实验数据分别与式④⑤2个动力学模型拟合,得到的有关动力学参数如表3所示:二级动力

学模型相关系数  $r=0.9820$ ;一级动力学模型相关系数  $r=0.9893$ ,更接近1.因此芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学用一级动力学模型描述更合适.

表3 吸附动力学有关参数

金属离子	一级模型		二级模型	
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$r$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$r$
$\text{Cu}^{2+}$	0.0019	0.9893	0.3819	0.9820

### 3 结论

本文研究了芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附作用及吸附过程的影响因素、热力学和动力学行为,结果表明:

1) 吸附率随芹菜渣粒径的减小而增大.

2) 在  $\text{Cu}^{2+}$  溶液初始浓度相同时,吸附率随芹菜渣加入量的增加而增大;在芹菜渣用量相同时,不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液吸附率在 15 mg/L 均出现 1 次极大值,在初始浓度为 15 ~ 20 mg/L 之间吸附率呈下降趋势,之后吸附率随着初始浓度的增加缓慢增大并逐渐趋于稳定.

3) 3 因素对吸附效果的影响程度顺序为  $\text{pH} >$  温度  $>$  时间,且正交试验得到的最优吸附条件为  $\text{pH}=6$ ,吸附温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ ,吸附时间为 3 h.

4) 20  $^{\circ}\text{C}$  和 40  $^{\circ}\text{C}$  时吸附等温线呈 L 型,表明芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附以单分子层的物理吸附为主. Freundlich 吸附等温式能更好地描述芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附热力学情况.标准状态下芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附热为 10.49 kJ/mol.

5) 芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附在吸附时间小于 60 min 时增长很快,吸附量随时间变化几乎呈直线上升;而当吸附时间超过 60 min 时,吸附量的增加趋于平缓.芹菜渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学用一级动力学模型描述更合适.

#### 参考文献:

[1] King P, Anuradha K, Lahari S B, et al. Biosorption of zinc from aqueous solution using *Azadirachta indica* bark: equilibrium and kinetic studies[J]. *J of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 324.

[2] Srivastava V C, Mall I D, Mishr I M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon; Study of sorption behaviour through characterization and kinetics[J]. *Chem Eng*

and Proc, 2008, 47(8): 1269.

- [3] 陈静生,周家义.中国水环境金属研究[M].北京:中国环境科学出版社,1988:3-5.
- [4] 杨正亮,冯贵颖,呼世斌,等.水体重金属污染研究现状及治理技术[J].干旱地区农业研究,2000,23(1):219.
- [5] 蔡佳亮,黄艺,郑维爽,等.生物吸附剂对废水重金属污染物的吸附过程和影响因子研究进展[J].农业环境科学学报,2008,27(4):1297.
- [6] 钱翌,褚兴飞.核桃壳和花生壳在铅污染土壤治理中的应用[J].中国农学通报,2011,27(11):246.
- [7] 邱元凯,邓培雁,欧阳邓福,等.轮叶黑藻干粉对重金属吸附特征的研究[J].华南师范大学学报:自然科学版,2010(4):102.
- [8] Kaewsam P. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of marine alga *padina* sp [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(10): 1081.
- [9] 蔡佳亮,黄艺,礼晓.生物吸附剂对污染物吸附的细胞学机理[J].生态学杂志,2008,27(6):1005.
- [10] 陈燕卉,陈敏,张绍英,等.膳食纤维在食品加工中的应用与研究进展[J].食品科学,2004,25(S1):251.
- [11] 黄桂英.膳食纤维与人体健康[J].中国食品与营养,2003(2):47.
- [12] 叶锦韶,尹华,彭辉,等.重金属的生物吸附研究进展[J].城市环境与城市生态,2001,14(3):30.
- [13] 陈培榕,邓勃.现代仪器分析与试验[M].北京:清华大学出版社,2004.
- [14] 曹树稳,黄绍华.几种膳食纤维的制备工艺研究[J].食品科学,1997(6):41.
- [15] Monoj Kumar Mondal. Removal of Pb(II) from aqueous solution by adsorption using activated tea waste[J]. *Korean J Chem Eng*, 2010, 27(1):144.
- [16] 相波,李义久.吸附等温式在重金属吸附性能研究中的应用[J].有色金属,2007,59(1):77.
- [17] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 1916, 38(11): 2267.
- [18] Bellot J C, Condoret J S. Modelling of liquid chromatography equilibria[J]. *Proc Biochem*, 1993, 28(2):365.
- [19] 周祖康,顾得人,马季铭.胶体化学基础[M].北京:北京大学出版社,1987.
- [20] 赵振国.吸附作用应用原理[M].北京:化学工业出版社,2005.