

改性泡桐树叶吸附剂对水中铅和镉的吸附特性

刘文霞, 李佳昕, 王俊丽, 陈学斌, 孟祥远

(河南农业大学林学院环境系, 郑州 450002)

摘要:分别采用酸、碱、巯基乙酸3种化学方法对泡桐树叶粉末进行改性,利用扫描电镜(SEM)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)对泡桐树叶吸附剂结构特性进行表征,研究了其对水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附行为。结果表明:吸附剂用量为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,溶液pH为5时,3种改性方法制得的泡桐树叶吸附剂4 h内都能达到吸附平衡,吸附过程可以用准二级吸附动力学模型描述。NaOH-乙醇改性的泡桐树叶(MPPA No.1)较未改性的泡桐树叶(UMPPA)对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力得到明显提高, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 平衡吸附量分别为 $15.38\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $14.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对 Cd^{2+} 的吸附速率较 Pb^{2+} 快。UMPPA表面平整光滑,改性MPPA No.1表面粗糙呈蜂窝状,MPPA No.1比表面积为 $3.124\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,较UMPPA增大150%。泡桐树叶主要含有羟基、羧基、酰胺等活性基团,有利于对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附,经NaOH-乙醇改性的泡桐树叶对水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 有更好的吸附性能。

关键词:泡桐树叶;改性; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ;吸附动力学;傅立叶变换红外光谱(FTIR)

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)06-1226-07 doi:10.11654/jaes.2014.06.025

Adsorption Characteristics of Pb^{2+} and Cd^{2+} by Modified Paulownia Leaf Powder from Aqueous Solution

LIU Wen-xia, LI Jia-xin, WANG Jun-li, CHEN Xue-bin, MENG Xiang-yuan

(Department of Environmental Sciences, College of Forestry, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Tree leaves are waste litter and can be used as an adsorbent to remove heavy metals from water. In this study, paulownia leaf powder was modified with three chemicals, sulfuric acid, sodium hydroxide and thioglycolic acid, and was then examined its adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution. The surface and structure of modified paulownia leaf powder were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM). Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by three modified paulownia leaf powder was fast and reached an equilibrium within 4 h. At pH5, temperature of $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and adsorbent dose of $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in solution, adsorption kinetics of Pb^{2+} and Cd^{2+} could be expressed by pseudo-second-order kinetics model. Compared with unmodified paulownia leaf powder (UMPPA), adsorption ability of NaOH-ethanol modified paulownia leaf powder (MPPA No.1) was improved significantly, and the equilibrium adsorption capacity of Pb^{2+} and Cd^{2+} was $15.38\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $14.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In addition, the adsorption speed was faster for Cd^{2+} than for Pb^{2+} . UMPPA revealed flat and smooth surface, while MPPA No.1 exhibited rough and honeycomb-patterned surface. The specific surface area of MPPA No.1 was $3.124\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 50% greater than that of UMPPA. Paulownia leaves contain active functional groups such as hydroxyl, carboxyl and amides, facilitating adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} . In conclusion, NaOH-ethanol modified paulownia leaves exhibited excellent adsorption for Pb^{2+} and Cd^{2+} in wastewater.

Keywords: paulownia leaves; modification; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; adsorption kinetics; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

随着工业的迅速发展,电镀、冶金、制革、造纸等化工行业产生的重金属废水急剧增加,废水中的重金

属镉、铅等排入江河,使水体受到污染,对渔业、农业及人体健康造成严重危害。目前治理重金属污染的方法主要有化学沉淀、渗透膜、离子交换、氧化还原、活性炭吸附和共沉淀等^[1-3],由于这些方法的成本较高和对低浓度废水处理效果差等缺点,其应用在一定程度上受到限制。生物吸附法因具有高效、廉价的潜在优势,已引起了人们的关注。

收稿日期:2013-12-31

基金项目:国家自然科学基金(51008118);国家重点实验室开放基金(KF-2012-10)

作者简介:刘文霞(1967—),女,博士,副教授,研究方向为污染物的环境行为与固体废弃物资源化。E-mail:hjxliuwxia@163.com

农林废弃物包括粮食作物废弃物、树木和木材废弃物等,目前主要用作饲料、肥料和造纸制浆工业的原料,或直接燃烧供热,但利用率较低。此外,农林废弃物的露天堆置和焚烧,造成巨大浪费和环境污染。农林废弃物具有再生周期短、产量大、可生物降解、价廉易得等特点,而且农林废弃物的主要成分纤维素、半纤维素、木质素等含有丰富的羧基、羟基、氨基等活性基团且具有较大的比表面积,可作为重金属离子的高效吸附剂^[4-7],研究表明玉米芯、玉米秸秆、麦秆、甘蔗渣、茶叶废弃物、香瓜皮、锯末等可用于吸附水体中的重金属净化水体^[8-16]。农林废弃物化学改性方法很多^[17],用NaOH改性的水稻谷壳吸附 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} ,碱处理后水稻谷壳对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附量都有所增加^[18]。用NaOH- CaCl_2 -无水乙醇对橘子皮进行改性,改性后的橘子皮对水中 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附量比改性前分别提高了4.6、6.5、4.3、18.5、16.5倍^[19]。经巯基乙酸改性的橘子皮对低浓度废水中 Cu^{2+} 吸附效率显著高于未改性的橘子皮^[20]。经 H_2SO_4 -甲醛改性的橙皮对 Cr^{6+} 的吸附率可达99.76%^[21],农林废弃物适当改性后能显著提高对废水中金属离子的吸附能力和去除效果。

国内外关于树叶作为吸附剂处理水中重金属的研究已有报道^[22]。梧桐树叶于250℃活化后对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附效果均非常显著^[23],对 Cu^{2+} 去除率约为80%, Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率接近100%。梧桐树叶吸附水中 Cu^{2+} 后,树叶的基本结构保持完整^[24]。泡桐在我国分布广泛,种植数量大,然而泡桐每年冬季产生的大量落叶废弃物,弃置于自然环境或露天焚烧,既造成了环境污染,又造成了资源的浪费。因此,本研究以泡桐落叶为原料,通过不同化学方法改性制备生物吸附剂,研究其对水中铅和镉的吸附性能,以期为泡桐树叶在废水处理方面的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

仪器:XT-200型高速多功能粉碎机(浙江省永康市红太阳机电有限公司),HZQ-C空气浴振荡器(哈尔滨市东明医疗仪器厂),AAS ZEE nit 700原子吸收分光光度计(德国耶拿分析仪器股份公司),扫描式电子显微镜S-3400N II(日本HITACHI Co.),傅立叶变换红外光谱仪(TENSOR 27),比表面积仪(Quantachrome NOVA 1000e)。

试剂: H_2SO_4 和 HNO_3 为优级纯,NaOH、乙醇、甲

醛、巯基乙酸、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 为分析纯,标准溶液 Cd 、 Pb (国家钢铁材料测试中心,钢铁研究总院)。

1.2 泡桐落叶改性

2012年冬季在河南农业大学校园收集泡桐枯落叶,用去离子水清洗后晾干,置于烘箱中60℃烘干,粉碎,研磨,样品全部过100目筛,混合均匀,保存在干燥器中备用。

1.2.1 NaOH-乙醇改性

用无水乙醇与 $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH(体积比为2:1)溶液,以 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的比例加入泡桐树叶粉末浸泡,搅拌24 h后,用去离子水清洗至pH为7,减压抽滤,滤渣在60℃下烘干备用,制得无水乙醇-NaOH处理的一号改性泡桐树叶粉末吸附剂(Modified paulownia leaf powder adsorbent No.1, MPPA No.1)。

1.2.2 H_2SO_4 -甲醛改性

以 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的比例加入泡桐树叶粉末于250 mL锥形瓶中,加入甲醛/硫酸混合溶液(34%甲醛和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 的体积比为1:4),浸泡24 h后,用去离子水清洗至pH为7,取滤渣在60℃下烘干备用,制得 H_2SO_4 -甲醛改性处理的二号改性泡桐树叶粉末吸附剂(MPPA No.2)。

1.2.3 四氢呋喃-巯基乙酸改性

巯基乙酸与四氢呋喃体积比为1:1,再按20 mL溶液加一滴 H_2SO_4 的比例加入 H_2SO_4 。其中, H_2SO_4 作催化剂,四氢呋喃作溶剂,热的四氢呋喃能吸收少量的水分,有利于反应的正向进行。以 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的比例加入泡桐树叶粉末浸泡并搅拌24 h后,用去离子水清洗至pH为7,滤渣在60℃下烘干备用,制得四氢呋喃-巯基乙酸改性处理的三号改性泡桐树叶粉末吸附剂(MPPA No.3)。

1.3 泡桐树叶生物吸附剂的吸附性能

1.3.1 时间对吸附效果的影响

3种改性吸附剂的用量均为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,分别加入初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 的溶液中,调节溶液pH为5,恒温(25℃)以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速振荡15、30、60、120、240、360 min,吸附完毕后,过滤,溶液中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度用火焰原子吸收法测定。根据吸附前后溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度,计算吸附量和去除率。

$$\text{吸附量 } Q = (C_0 V_0 - CV) / m$$

$$\text{去除率 } R = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

式中: C_0 为初始 Pb^{2+} 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;C为吸附平衡时

Pb^{2+} 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V_0 为初始溶液体积, L ; V 为吸附平衡溶液体积, L ; m 为吸附剂质量, g ; Q 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; R 为去除率, %。

1.3.2 吸附动力学模型的拟合

吸附动力学主要研究吸附速率随时间的变化规律和各种因素对吸附过程的影响。基于固体吸附量的二级吸附动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

若吸附过程符合二级吸附动力学模型, 则以 $t/q_t - t$ 作图可得到一条直线。准二级吸附动力学方程是用于描述“外部液膜扩散-表面吸附-颗粒内部扩散”的吸附和解析过程。

1.3.3 改性和未改性泡桐粉末吸附剂吸附效果比较

3 种改性 MPPA No.1、MPPA No.2、MPPA No.3 和 1 种未改性的泡桐粉末吸附剂(Unmodified paulownia leaf powder adsorbent, UMPPA)对水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附。不同吸附剂以 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 比例分别加入初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 溶液中, 调节溶液 pH 为 5, 恒温 (25°C) 以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速振荡 4 h, 吸附平衡后, 过滤, 溶液中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度用火焰原子吸收法测定。根据吸附前后溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度, 计算吸附量和去除率, 比较改性吸附剂和未改性吸附剂的吸附效果。

1.4 泡桐树叶粉末吸附剂的表征

(1) 比表面积: 用 N_2 吸附-脱附等温线与 BET 方程结合, 计算测定样品的比表面积。

(2) 扫描电镜(SEM): 取适量样品粘附在带有导电胶的金属台上, 在真空镀膜机上喷金后, 观察改性前后泡桐树叶粉末表面的形貌和形态。

(3) 傅立叶变换红外光谱(FTIR): 对改性和未改性泡桐树叶进行红外光谱分析, 表征改性前后吸附剂官能团的变化。

2 结果与讨论

2.1 泡桐粉末吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能

2.1.1 时间对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附效果的影响

3 种改性泡桐粉末吸附剂随吸附时间延长对水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 去除率见图 1。各吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率随吸附时间的增加逐渐增加, 然后基本趋于

稳定, 吸附达到平衡。MPPA No.1 吸附时间为 15 min 时, Pb^{2+} 去除率为 93.49%, 30 min 后基本上达到吸附平衡, Pb^{2+} 去除率为 99.77%; MPPA No.2 吸附时间为 15 min 时, Pb^{2+} 去除率为 71.00%, 吸附时间为 30 min 时, Pb^{2+} 去除率为 84.32%, 1 h 时 Pb^{2+} 去除率为 92.43%, 1 h 后基本达到吸附平衡; MPPA No.3 吸附时间为 15 min 时, Pb^{2+} 去除率为 68.74%, 吸附时间为 2 h 时, 基本上达到吸附平衡, Pb^{2+} 去除率为 75.07%。可见 MPPA No.1 对 Pb^{2+} 的吸附速度较 MPPA No.2 和 MPPA No.3 快, 而且 MPPA No.1 对 Pb^{2+} 的去除效果较 MPPA No.2 和 MPPA No.3 好。

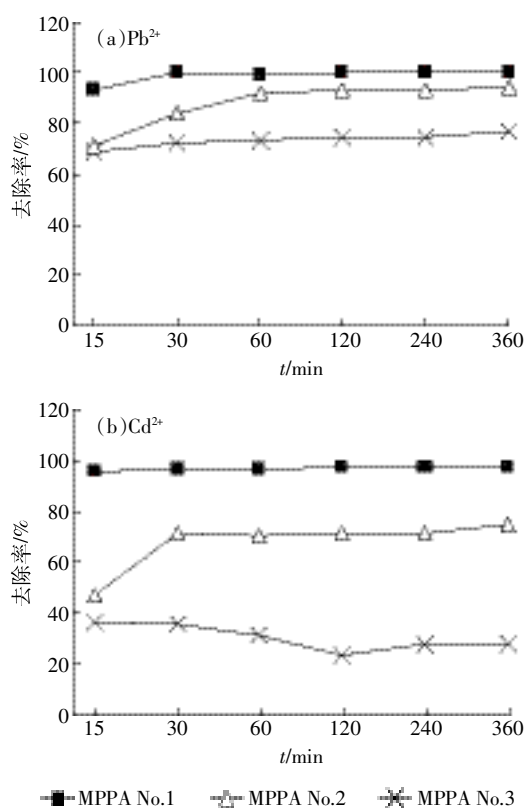


图1 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线

Figure 1 Kinetic curves of Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption by paulownia leaf powder

MPPA No.1 吸附时间为 15 min 时, Cd^{2+} 去除率为 96.02%, 以后随吸附时间增加, 去除率基本不变, 吸附达到平衡。MPPA No.2 吸附时间为 15 min 时, Cd^{2+} 去除率为 47.35%, 吸附时间为 30 min 时, Cd^{2+} 去除率为 71.39%, 基本上达到吸附平衡。MPPA No.3 吸附时间为 15 min 时, Cd^{2+} 去除率为 36.65%, 随吸附时间增加, Cd^{2+} 去除率降低, 吸附时间为 4 h 时, Cd^{2+} 去除率为 27.73%, 基本上达到吸附平衡。可见 MPPA No.1 对

Cd²⁺的吸附速度较 MPPA No.2 和 MPPA No.3 快,而且 MPPA No.1 对 Cd²⁺的去除效果较 MPPA No.2 和 MPPA No.3 好。MPPA No.1 对 Pb²⁺和 Cd²⁺的吸附效果最好,去除率最高,其次为 MPPA No.2 和 MPPA No.3。

2.1.2 吸附动力学模型

对所得数据采用二级吸附动力学方程进行拟合,结果见图 2 和表 1。方程的线性回归系数 R² 均达 0.99 以上,可以很好地用准二级吸附动力学方程进行模拟,表明在本吸附过程中存在化学作用,吸附是改性泡桐树叶去除 Pb²⁺和 Cd²⁺的控制步骤^[25]。MPPA No.1 对 Pb²⁺和 Cd²⁺平衡吸附量分别为 15.38、14.71 mg·g⁻¹,二级吸附速率常数 k₂ 分别为 0.140 8、1.541 3 g·mg⁻¹·min⁻¹,相差较大,表明 MPPA No.1 对 Cd²⁺的吸

附速率较 Pb²⁺快。MPPA No.2 对 Pb²⁺平衡吸附量、k₂ 都较 Cd²⁺大。MPPA No.3 对 Pb²⁺平衡吸附量是 Cd²⁺的 2.87 倍,但 Pb²⁺的 k₂ 远小于 Cd²⁺,可见改性方法不同,泡桐树叶对 Pb²⁺和 Cd²⁺吸附特性不同。

2.1.3 改性和未改性泡桐树叶粉末吸附剂对 Pb²⁺和 Cd²⁺的吸附效果

泡桐树叶粉末吸附剂对 Pb²⁺和 Cd²⁺的吸附效果见表 2。未改性 UMPPA 对于废水中 Pb²⁺吸附量为 10.32 mg·g⁻¹,Pb²⁺去除率 73.10%。MPPA No.1 的 Pb²⁺吸附量为 15.33 mg·g⁻¹,比未改性 UMPPA 吸附量增加了 5.01 mg·g⁻¹,Pb²⁺去除率提高到 99.78%,和 MPPA No.2、MPPA No.3 吸附剂比较,Pb²⁺吸附量分别增加了 0.95、3.9 mg·g⁻¹,去除率分别提高 6.19%和 25.35%,可见,NaOH-乙醇改性后的泡桐树叶吸附剂较其他 3 种吸附剂对 Pb²⁺有较强的吸附能力。

表 2 泡桐树叶粉末吸附剂对 Pb²⁺和 Cd²⁺的吸附量和去除率

吸附剂	Pb ²⁺		Cd ²⁺	
	Q/mg·g ⁻¹	R/%	Q/mg·g ⁻¹	R/%
MPPA No.1	15.33	99.78	14.59	97.03
MPPA No.2	14.38	93.59	10.74	71.37
MPPA No.3	11.43	74.73	4.17	27.73
UMPPA	10.32	73.10	11.68	85.49

未改性 UMPPA 对废水中 Cd²⁺的吸附量为 11.68 mg·g⁻¹,去除率 85.49%。MPPA No.1 的吸附量比 UMPPA 增加了 2.91 mg·g⁻¹,Cd²⁺去除率增加了 11.54%,比 MPPA No.2 和 MPPA No.3 改性吸附剂的吸附量分别增加 3.85、10.42 mg·g⁻¹,Cd²⁺去除率分别提高了 25.66%和 69.30%。用 NaOH-乙醇改性后的泡桐树叶对 Pb²⁺、Cd²⁺吸附能力较未改性和其他 2 种改性方法增强,表明 NaOH-乙醇方法改性泡桐树叶可以提高对 Pb²⁺和 Cd²⁺的吸附性能和去除效果。有研究表明^[23],Cd²⁺的初始浓度为 50 mg·L⁻¹,活化梧桐树叶吸附剂剂量 5 g·L⁻¹时,Cd²⁺吸附量为 9.84 mg·g⁻¹,可见碱改性泡桐树叶对 Cd²⁺的吸附效果较活化梧桐树叶好。Pb²⁺的初始浓度为 50 mg·L⁻¹,活化梧桐树叶对 Pb²⁺的吸附量为 24.66 mg·g⁻¹,碱改性泡桐树叶对 Pb²⁺的吸附效果较活化梧桐树叶差。

2.2 泡桐树叶吸附剂的表征

2.2.1 外貌形态表征

泡桐树叶吸附剂的扫描电镜(SEM)见图 3。可以看出,UMPPA 表面相对比较平整光滑,没有明显的孔

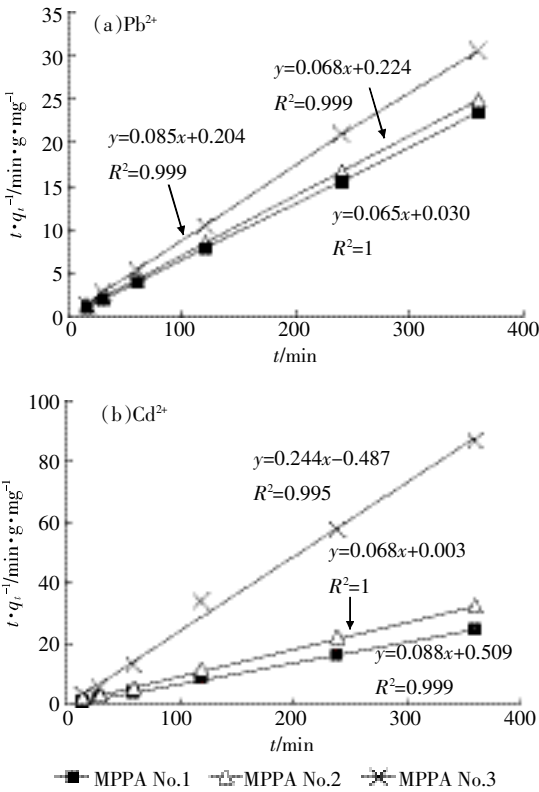


图 2 准二级吸附动力学方程模拟结果

Figure 2 Curves fitting Pseudo second-order kinetics

表 1 不同吸附剂的动力学参数(准二级吸附动力学方程拟合)

Table 1 Parameters of adsorption kinetic equation(pseudo-second-order kinetic model)

吸附剂	Pb ²⁺			Cd ²⁺		
	q _d /mg·g ⁻¹	k ₂ /g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	R ²	q _d /mg·g ⁻¹	k ₂ /g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	R ²
MPPA No.1	15.384 6	0.140 8	1	14.705 9	1.541 3	1
MPPA No.2	14.705 9	0.020 6	0.999	11.363 6	0.015 2	0.999
MPPA No.3	11.764 7	0.035 4	0.999	4.098 4	0.122 3	0.995

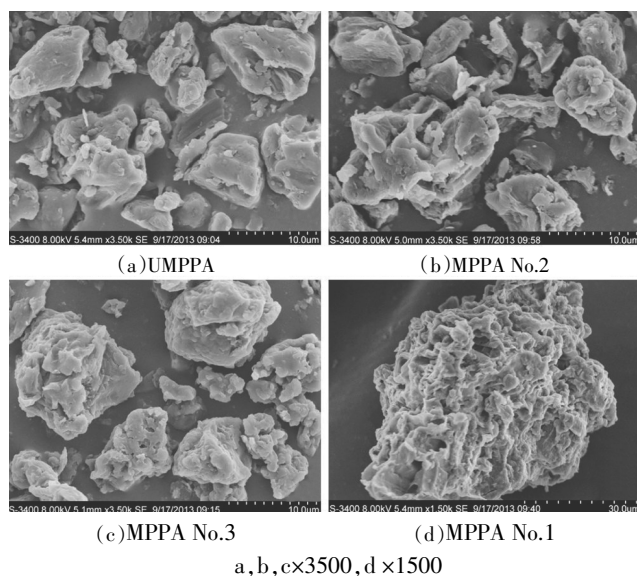


图3 泡桐树叶粉末的扫描电镜图

Figure 3 SEM micrographs of paulownia leaf powder

隙,用3种方法改性后其表面发生了不同程度的变化。MPPA No.2和MPPA No.3变得粗糙不平,有凹陷的孔隙,但大致的形态差别不大。而MPPA No.1与MPPA No.2和MPPA No.3相比,其表面形态比较特别,表面松散粗糙,呈蜂窝状,暴露了更多的吸附位点,有利于吸附的进行。4种吸附剂比表面积的测定结果,UMPPA比表面积为 $1.249 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,MPPA No.1、MPPA No.2和MPPA No.3比表面积分别为 3.124 、 2.479 、 $1.639 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,较UMPPA比表面积分别增加了150%、98.5%和31.22%。可见,NaOH-乙醇改性的MPPA No.1表面松散粗糙,比表面积较大,有利于对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附。这是由于碱处理去除了树叶表面对吸附无用的成分,如叶绿素和某些低分子量化合物,使活性基团露出表面,增加了与重金属作用的机会,并且使其表面变得粗糙不平整,增加了泡桐树叶粉末的比表面

积,这与崔杏雨等^[7]的研究结果相似。

2.2.2 红外光谱(FTIR)分析

4种泡桐树叶粉末吸附剂红外光谱图见图4。UMPPA光谱特征峰进行归属^[24,26], 3417 cm^{-1} 附近的强宽峰为缔合的O-H伸缩振动峰, 2927 cm^{-1} 处为 CH_3 、 CH_2 中C-H的伸缩振动吸收峰, 1646 cm^{-1} 处为非共轭羰基吸收峰, 1517 cm^{-1} 处的峰是来自蛋白质上酰胺I带的N-H弯曲振动, 1045 cm^{-1} 处为纤维素和半纤维素中C-O伸缩振动吸收峰, 608 cm^{-1} 处为C-H的弯曲振动吸收峰。还有一些小的吸收峰, 1384 cm^{-1} 处为纤维素和半纤维素中C-H的弯曲振动吸收峰, 1317 cm^{-1} 处和 1267 cm^{-1} 处为愈创木基芳香环上甲氧基和木质素中C-O的振动吸收峰,由此可以推断,泡桐树叶中含有纤维素、半纤维素等碳水化合物、蛋白质和酰胺化合物等,主要含有羟基、羧基、酰胺等活性基团。

由图4(d)和4(a)对比可以看出,MPPA No.1比UMPPA吸收峰增多:在 2854 cm^{-1} 处增加的一个吸收峰为 CH_2 的对称伸缩振动峰; 1428 cm^{-1} 处增加一个吸收峰,为木质素和糖类中C-H的弯曲振动吸收峰; 1156 cm^{-1} 处增加一个吸收峰,为纤维素和半纤维素中C-O-C的振动吸收峰。O-H伸缩振动峰波数由 3417 cm^{-1} 位移至 3419 cm^{-1} 处, CH_3 、 CH_2 的不对称伸缩振动峰波数由 2927 cm^{-1} 处位移至 2926 cm^{-1} 处, 1646 cm^{-1} 处非共轭羰基吸收峰位移至 1636 cm^{-1} ,发生了红移。 1036 cm^{-1} 处C-O伸缩振动吸收峰,较UMPPA 1045 cm^{-1} 处发生了位移, 616 cm^{-1} 处C-H的弯曲振动吸收峰,较UMPPA 608 cm^{-1} 处发生了位移。NaOH-乙醇改性的MPPA No.1较UMPPA的化学键发生了变化。NaOH与纤维素和半纤维素分子中的醇羟基发生反应,生成醇钠,从而有利于提高泡桐树叶

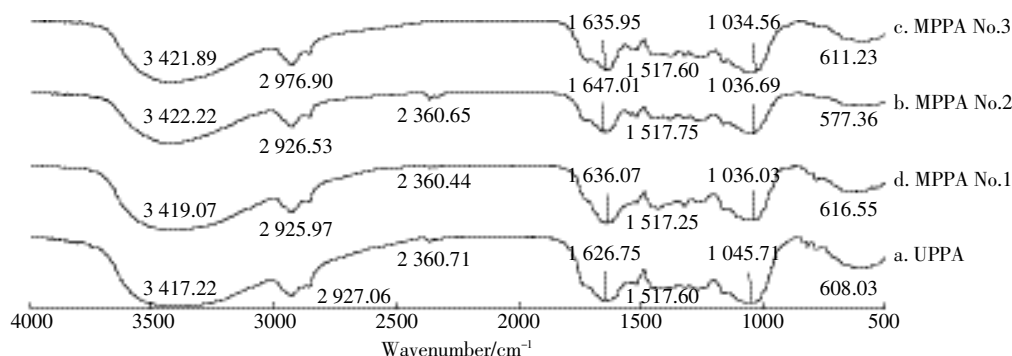


图4 泡桐树叶粉末的傅里叶红外光谱图

Figure 4 FTIR spectra of paulownia leaf powder

粉末吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力。NaOH-乙醇改性的泡桐树叶粉末对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附容量最大,是因为碱改性后泡桐树叶粉末比表面积增大和 Na^+ 的引入,提高了泡桐树叶粉末的离子交换能力,因此提高了对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能。

由图 4(b)和 4(a)对比可以看出,MPPA No.2 主要吸收峰发生了位移,比 UMPPA 吸收峰增多。在 1455 cm^{-1} 处增加一个吸收峰,该吸收峰为 CH_3 和 CH_2 的不对称弯曲振动峰; 1036 cm^{-1} 处为纤维素和半纤维素中 C-O 伸缩振动吸收峰,较 UMPPA 光谱吸收峰 1045 cm^{-1} 处发生了位移。由图 4(c)和 4(a)对比可以看出,MPPA No.3 主要吸收峰发生了位移,在 2360 cm^{-1} 吸收峰消失, 1159 cm^{-1} 处比 UMPPA 增加一个吸收峰。4 种泡桐树叶粉末吸附剂有较多吸收峰,主要含有羟基、羧基、酰胺等活性基团,化学改性后泡桐树叶吸附剂的吸收峰强度和位置发生了一定的变化,表明化学改性破坏了泡桐树叶官能团原有结构,使官能团上功能原子的化学键发生了变化。

3 结论

(1) Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂用量为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 溶液 pH 为 5 时,3 种改性方法制得的泡桐树叶吸附剂 4 h 内都能达到吸附平衡,吸附过程符合准二级吸附动力学模型,泡桐树叶与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 之间存在化学吸附。MPPA No.1 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 平衡吸附量分别为 $15.38\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $14.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对 Cd^{2+} 的吸附速度较 Pb^{2+} 快。

(2) 用 NaOH-乙醇改性后的泡桐树叶对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附能力较未改性和其他 2 种改性方法有较大提高,NaOH-乙醇改性泡桐树叶吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 有较好的吸附效果和去除能力。

(3) 未改性的 UMPPA 表面比较平整光滑,NaOH-乙醇改性 MPPA No.1 表面松散粗糙,呈蜂窝状,其比表面积为 $3.124\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,较 UMPPA 增大 150%。泡桐树叶含有碳水化合物、蛋白质和酰胺化合物等,主要含有羟基、羧基、酰胺等活性基团,有利于对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附。

参考文献:

- [1] Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157(2):277-296.
- [2] 胡海洋. 重金属废水治理技术概况及发展方向[J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(2):22-25.
- [3] 官章琴. 农林废弃物对废水中 Cr(VI) 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2010:13.
- [4] GUAN Zhang-qin. Adsorption characteristics of Cr(VI) , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} from wastewater by agricultural and forestry residues[D]. Tsintao: Ocean University of China, 2010:13.
- [5] Farooq U, Kozinsk J A, Khan M A, et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: A review of the recent literature[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5043-5053.
- [6] Ngh W S W, Hanafiah 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.
- [7] 王建龙, 陈 灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4):673-700.
- [8] WANG Jian-long, CHEN Can. Research advances in heavy metal removal by biosorption[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(4):673-700.
- [9] 崔杏雨, 陈树伟, 范彬彬, 等. 农林废弃物在去除废水重金属中的环境友好利用[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(6):43-46.
- [10] CUI Xing-yu, CHEN Shu-wei, FAN Bin-bin, et al. Environment-friendly utilization of agricultural and forest wastes for heavy metal ions removing from the wastewater[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(6):43-46.
- [11] Huang K, Zhu H. Removal of Pb^{2+} from aqueous solution by adsorption on chemically modified muskmelon peel[J]. *Environment Science Pollution Research*, 2013, 20(7):4424-4434.
- [12] Garg U, Kaur M P, Jawa G K, et al. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154:1149-1157.
- [13] Pehlivan E, Altun T, Parlayıcı S. Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3):982-986.
- [14] Ahmad T, Danish M, Rafatullah M. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5):1464-1484.
- [15] Amarasinghe B M W P K, Williams R A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132(1-3):299-309.
- [16] Malkoc E, Nuhoglu Y. Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 54:291-298.
- [17] 李荣华, 张增强, 孟昭福, 等. 玉米秸秆对 Cr(VI) 的生物吸附及热力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7):1434-1441.
- [18] LI Rong-hua, ZHANG Zeng-qiang, MENG Zhao-fu, et al. Corn stalks for Cr(VI) adsorption and thermodynamic characteristics of biological research[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(7):1434-1441.
- [19] 于明革, 陈英旭. 茶废弃物对溶液中重金属的生物吸附研究进展[J]. 应用生态学报, 2010, 21(2):505-513.
- [20] YU Ming-ge, CHEN Ying-xu. Biosorption of heavy metals from solu-

- tion by tea waste: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(2):505-513.
- [16] 王国惠. 板栗壳对重金属 Cr(VI) 吸附性能的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5):791-794.
- WANG Guo-hui. Adsorption of heavy metal Cr(VI) in chestnut shell[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(5):791-794.
- [17] 张 玮, 詹 燕. 农林废弃物改性方法研究进展[J]. 现代农业科技, 2012(6):305-306.
- ZHANG Wei, ZHAN Yan. Research advance on modification technologies of wastes from agriculture and forestry[J]. *Modern Agricultural Sciences and Technology*, 2012(6):305-306.
- [18] 章明奎, 方利平. 利用非活体生物质去除废水中重金属的研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5):897-900.
- ZHANG Ming-kui, FANG Li-ping. Use of non-living biomass materials to remove selected heavy metals from wastewater[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 15(5):897-900.
- [19] 冯宁川. 橘子皮化学改性及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 长沙:中南大学, 2009:85, 147-148.
- FENG Ning-chuan. Study on chemical modification of orange peel and its adsorption behavior for heavy metals ions[D]. Changsha: Central South University, 2009:85, 147-148.
- [20] 郭学益, 梁 莎, 冯宁川. 巯基乙酸改性橘子皮对 Cu²⁺ 的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2009, 29(9):1905-1910.
- GUO Xue-yi, LIANG Sha, FENG Ning-chuan. Adsorption of Cu²⁺ by mercapto-acetic acid modified orange peel[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(9):1905-1910.
- [21] 张 玮, 刘雪琴, 陈旭章. 改性橙皮对废水中 Cr⁶⁺ 的吸附效果[J]. 安徽农业科学, 2011, 50(12):2429-2431.
- ZHANG Wei, LIU Xue-qin, CHEN Xu-zhang. Chemical modification of orange peel and its adsorption effect for Cr⁶⁺ of wastewater[J]. *Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 50(12):2429-2431.
- [22] Chakravarty S, Mohanty A, Sudha T N, et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/3):502-509.
- [23] 唐 强. 粘土矿物和活化梧桐树叶对重金属离子吸附特性的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2010:39-63.
- TANG Qiang. Research and activated clay minerals tree leaves adsorption characteristics of heavy metal ions[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010:39-63.
- [24] 杨贯羽, 张敬华, 邹卫华, 等. 梧桐树叶吸附铜离子前后红外光谱分析比较[J]. 光谱实验室, 2006, 23(2):390-392.
- YANG Guan-yu, ZHANG Jing-hua, ZOU Wei-hua, et al. Comparison of infrared spectra of native phoenix tree's leaf before and after adsorbed copper cation[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2006, 23(2):390-392.
- [25] 李克斌, 王勤勤, 党 艳, 等. 荞麦皮生物吸附去除水中 Cr(VI) 的吸附特性和机理[J]. 化学学报, 2012, 70(7):929-937.
- LI Ke-bin, WANG Qin-qin, DANG Yan, et al. Characteristic and mechanism of Cr(VI) biosorption by buckwheat hull from aqueous solutions[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(7):929-937.
- [26] 聂小琴, 董发勤, 刘明学, 等. 生物吸附剂梧桐树叶对铀的吸附行为研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(5):1290-1294.
- NIE Xiao-qin, DONG Fa-qin, LIU Ming-xue, et al. Characteristics of U(VI) biosorption by biological adsorbent of platanus leaves[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(5):1290-1294.