

甜菜粕对 Fe(III) 的吸附平衡和动力学研究

赵毅, 于淑娟, 朱思明, 茅骏

(华南理工大学轻工研究所, 广东广州 510640)

摘要: 甜菜粕是一种富含膳食纤维的糖厂主要副产物, 因其阳离子结合能力强常用于废水中重金属及色素的污染治理。本文研究了甜菜粕粒径和用量、反应时间、溶液中 Fe^{3+} 初始浓度等因素对甜菜粕静态吸附人体必需宏量元素铁的影响, 以及吸附反应平衡和动力学。结果表明, 甜菜粕对铁的吸附量随着甜菜粕粒径减小、铁初始浓度的增加而增加; 吸附平衡时间是 80~100 min; 在铁初始浓度 0.001 mol/L, 反应时间 100 min 和温度 25 °C 的条件下, 含水分 93%、粒径 75 μm ~150 μm 的废粕 5 g/L 可吸附除去溶液中 65% 铁; 吸附过程可用准二级动力学模型描述 ($R^2 \geq 0.99$); 吸附平衡数据与 Freundlich 型吸附等温线模型拟合性好, 说明甜菜粕对 Fe(III) 的吸附不是理想的单分子层吸附。甜菜粕因其廉价和高选择性, 是制备高生物学效价有机铁剂的潜在底物。

关键词: 吸附平衡; 吸附动力学; 甜菜粕; Fe(III)

文章编号: 1673-9078(2014)1-28-32

Adsorption Equilibrium and Kinetics of Fe^{3+} by Sugar Beet Pulp

ZHAO Yi, YU Shu-juan, ZHU Si-ming, MAO Jun

(Research Institute of Light Industry & Chemical Engineering, South China University Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Sugar beet pulp (SBP) is rich in dietary fiber and is the major by-product in sugar industry, which is often used to treat the pollution of heavy metals and pigments in wastewater because of its strong combining capacity of cations. The effects of sorbent dosage, sorbent particle size, contact time, and initial concentration of Fe^{3+} on adsorption of the necessary macro element Fe in body by SBP were studied and the adsorption equilibrium and kinetics models were also conducted. Results showed that the uptake of Fe^{3+} increased with decreasing particle size and increasing initial concentration of Fe^{3+} ; the sorption process reached equilibrium after 80~100 min of contact; 65% of Fe^{3+} was removed by using 5g/L of SBP (particle size 75 μm ~150 μm) with 93% water and 0.001 mol/L Fe^{3+} at 25 °C for contacting 100 min; the pseudo second-order kinetic model could be described by the adsorption process ($R^2 \geq 0.99$); and the adsorption equilibrium data fitted well with the Freundlich adsorption isotherm equation, showing the adsorption of Fe^{3+} by SBP was not in monomolecular layer type. SBP, which is cheap and highly selective, seems to be a promising substrate to develop organic iron agent with high bioactivity.

Key words: adsorption equilibrium; adsorption kinetics; sugar beet pulp; Fe(III)

甜菜粕是制糖过程中甜菜块根经切丝浸提后所剩残渣。中国年加工甜菜约 800~1000 万 t, 而每加工 1 t 甜菜块根约产出 0.9 t 甜菜粕, 因此甜菜粕产量大且成本低。废粕经双螺旋压榨机压榨后再经过烘干制成干燥的甜菜粕。绝干甜菜粕含纤维约 80%, 包括可溶性膳食纤维和不可溶性膳食纤维, 是最具开发潜力的“人体第七大营养素”^[1]。

目前 70% 甜菜粕作为饲料廉价处理, 约 30% 生产

收稿日期: 2013-07-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1203183); 华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2012ZM0072、2014ZZ0050); 广东省产学研项目 (2011B090400361); 广东省科技计划项目 (2010A080403005)

作者简介: 赵毅 (1972-), 男, 博士研究生, 主要从事糖品分析研究

通讯作者: 朱思明 (1976-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事糖厂综合利用研究

甜菜颗粒粕^[1]。近年来有关甜菜粕的开发利用研究, 主要包括: 由甜菜粕提取果胶, 利用甜菜粕提取纤维素和羧甲基纤维素, 生产蛋白质饲料, 制取草酸和培养食用菌等^[2]。此外, 由于富含半乳糖醛酸和果胶质中羧基的存在, 甜菜粕已经被证实具有很强的结合溶液中金属阳离子的能力, 选择性高, 可用于含重金属废水中的污染治理^[3]。未经化学修饰处理的甜菜粕可用于金属离子如 Cu(II)、Cd(II)、Ca(II)、Ni(II)、Pb(II) 和 Zn(II) 等二价金属离子的吸附^[3-6], 也可用于 Cr(III) 和 Cr(IV) 的吸附^[7], 还可用于有色染料废水的吸附处理^[8], 其中以对 Cu(II) 的吸附研究最多^[3-5]; 甜菜粕也可经化学修饰处理后改善其对重金属和制糖灰分吸附处理效果, 其中金属离子包括 Ni(II)、Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)、Tl(I) 和 Cr(VI), 制糖灰分包括钙、镁、钾、色素和酚类物质等, 化学修饰方法包括甜菜粕碳化、

皂化、提取果胶、提取果胶后粕的碱处理、酸处理等^[4,9-14]。总结而言,有关甜菜粕的吸附性能研究主要包括:对甜菜粕进行化学修饰改善吸附性能;对有毒有害重金属和有色废水的吸附处理;甜菜粕经过化学修饰处理后用于糖浆的清淨。但是有关甜菜粕对人体必需宏量元素的吸附性能研究还少见报道。

作为组织代谢不可缺少的物质,铁是人体必需宏量元素。本文研究了主要用作饲料、富含膳食纤维的甜菜废粕经干燥脱水、超细粉碎后对金属 Fe^{3+} 的吸附平衡和动力学,为甜菜粕高值化利用、改善饲用甜菜粕营养和生物体易吸收有机铁剂研究提供新思路。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

甜菜粕,由新疆绿翔糖业有限公司提供;GM-0.33(II)型抽滤机(隔膜真空泵),天津市津腾实验设备有限公司生产;HH-6型水浴锅,江苏金坛市宏华仪器厂;QM-ISP2型行星式球磨机,南京大学仪器厂生产;BSA型电子天平,天津市德蒙俄科技有限公司生产;101A-1型鼓风干燥箱,上海卓爵仪器设备有限公司生产;TM3000型扫描电镜,日本日立公司。

1.2 实验方法

1.2.1 甜菜粕的预处理

甜菜粕干物质平均含膳食纤维 81%、蛋白质 11%、无机盐 4%、糖分 4%。将干燥的甜菜粕放入行星球磨机中研磨,通过筛分得到 3 种规格的甜菜粕粉体:大于 150 μm 、150~75 μm 之间和小于 75 μm 。为消除废粕中有机酸、还原糖和色素等可溶性物质,甜菜粕粉碎和分级后用 1.0 mol/L HCl 洗涤并用蒸馏水洗至中性,过滤后备用(含水 93%)。

1.2.2 Fe^{3+} 的 EDTA 络合滴定法分析

原理是 Fe^{3+} 与 EDTA 在 $\text{pH}=2.0\sim 2.5$ 时能生成稳定的络合物 FeY^- : $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{FeY}^- + 2\text{H}^+$ 。以磺基水杨酸或其钠盐做指示剂,在 $\text{pH}=2.0\sim 2.5$ 时, Fe^{3+} 磺基水杨酸根 Sal^{2-} 生成紫红色的络合物 FeSal^+ : $\text{Fe}^{3+} + \text{Sal}^{2-} \rightarrow \text{FeSal}^+$ 。但络合物 FeSal^+ 不如 FeY^- 稳定,用 EDTA 滴定时, FeSal^+ 中的 Fe^{3+} 被 EDTA 所夺取,紫红色逐渐消失,最后出现亮黄色或无色即达到终点: $\text{FeSal}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{FeY}^- + 2\text{H}^+$ 。

测定时吸取浓度适宜的 Fe^{3+} 溶液 100 mL 到 500 mL 锥形瓶中,加 1~2 滴磺基水杨酸,调节 pH 值 2.0,将溶液加热至 60~70 $^{\circ}\text{C}$,再加磺基水杨酸 2 滴,用 0.01 M EDTA 溶液滴定至溶液紫红色消失。所消耗 EDTA

毫升数即为溶液中 Fe^{3+} 含量。

1.3 数据分析

所有实验或分析重复三次,统计分析在 Microsoft Excel 软件中进行。测定数据以平均值的置信界限报告,在图中以误差线体现,统计的置信水平 $p=95\%$ 。将不同初始 Fe^{3+} 浓度下的吸附平衡试验数据分别与 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型进行拟合,并对两种模型进行简单的线性回归,根据相关系数 R^2 大小判断甜菜粕对 Fe^{3+} 的吸附类型。将吸附量随废粕和 Fe^{3+} 接触时间的变化的实验数据分别与准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型进行拟合,并对三种模型进行简单的线性回归,根据相关系数 R^2 大小判断甜菜粕对 Fe^{3+} 的吸附类型

2 结果和讨论

2.1 粒径对甜菜粕吸附 Fe^{3+} 的影响

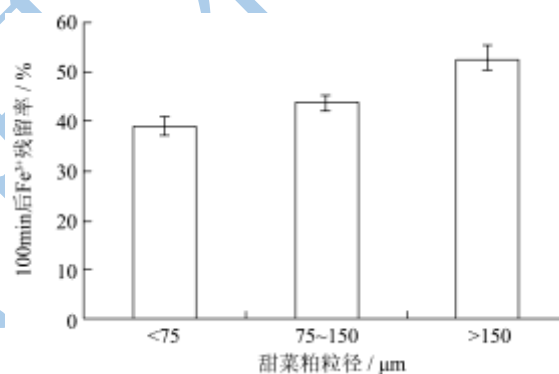


图1 粒径对甜菜粕吸附 Fe^{3+} 的影响

Fig.1 Effect of particle size on the sorption of Fe^{3+} using SBP

取粒径小于 75 μm 、大于 150 μm 和 75~150 μm 之间的三种粉状甜菜粕筛分 5 g,经预处理后,分别加入至装有 100 mL 0.001 mol/L FeCl_3 溶液中,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下研究粒径对甜菜粕吸附 Fe^{3+} 的性能影响,吸附反应时间 100 min,实验结果见图 1。由图 1 可知,不同粒径条件下,经甜菜粕的富集处理后,溶液中铁残留率不同。粒径越小,溶液中 Fe^{3+} 残留量越少,甜菜粕 Fe^{3+} 吸附能力越强。原因可能是,颗粒粕的粒径越小,颗粒越细,颗粒粕比表面积越大,越有利于甜菜粕对 Fe^{3+} 的富集。由于粉碎后的甜菜粕筛分以 75~150 μm 为主,且和粒径小于 75 μm 甜菜粕吸附能力相差不多,因此后续实验主要以 75~150 μm 甜菜粕筛分为原料。

2.2 反应时间对甜菜粕吸附 Fe^{3+} 的影响和吸附反应动力学

取3种粒径 (<75 μm、>150 μm 和 75~150 μm) 的甜菜粕各 5 g, 经预处理后, 分别加入 100 mL 0.001 mol/L 的 FeCl₃ 溶液中, 在 30 °C 下研究吸附反应时间对甜菜粕吸附 Fe³⁺ 的影响, 结果见图 2。由图 2 可知, 在反应进行的前 80 min, 甜菜粕对 Fe³⁺ 的吸附是逐渐增加的; 在 80~100 min, 甜菜粕对 Fe³⁺ 的吸附趋于饱和, 达到吸附-解吸动态平衡, 体现在溶液相中 Fe³⁺ 残留率不再减少; 此外, 从 3 条曲线的上下分布和斜率变化情况可知, 小粒径甜菜粕对 Fe³⁺ 的绝对吸附量和吸附速率都大于大颗粒甜菜粕。

甜菜粕对 Fe³⁺ 的吸附动力学可用三种模型来描述: 准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型。准一级动力学模型:

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

其中, q_e 为吸附平衡时单位质量湿甜菜粕的吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; k₁ 为一级吸附速率常数, min⁻¹; t 为吸附时间, min。

准二级动力学模型:

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

其中 q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; q_e 为吸附平衡时单位质量湿甜菜粕的吸附量, mg/g; k₂ 为一级吸附速率常数, g/(mg·h); t 为吸附时间, h。

颗粒内扩散模型方程:

$$q_t = k_p \times t^{0.5}$$

其中 q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; k_p 为扩散速率常数, mg/(g·min^{0.5}); t 为吸附时间, min。

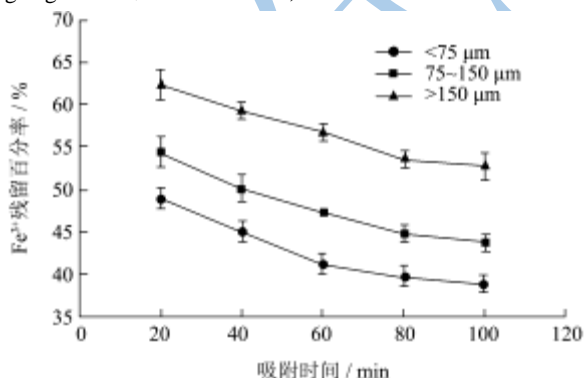


图 2 反应时间对甜菜粕吸附 Fe³⁺ 的影响

Fig.2 Effect of contact time on the sorption of Fe³⁺ using SBP

以图 2 中相应于 75~150 μm 的甜菜粕颗粒对 Fe³⁺ 的吸附过程数据, 分别和上述三种模型方程相拟合, 得到图 3a、图 3b 和图 3c。从图 3 可看出, 图 3b 的拟合效果好, 趋势线呈现出良好的线性关系, 图 3a 和图 3c 的线性关系差, 说明甜菜颗粒粕对 Fe³⁺ 的吸附过程

符合准二级动力学模型。

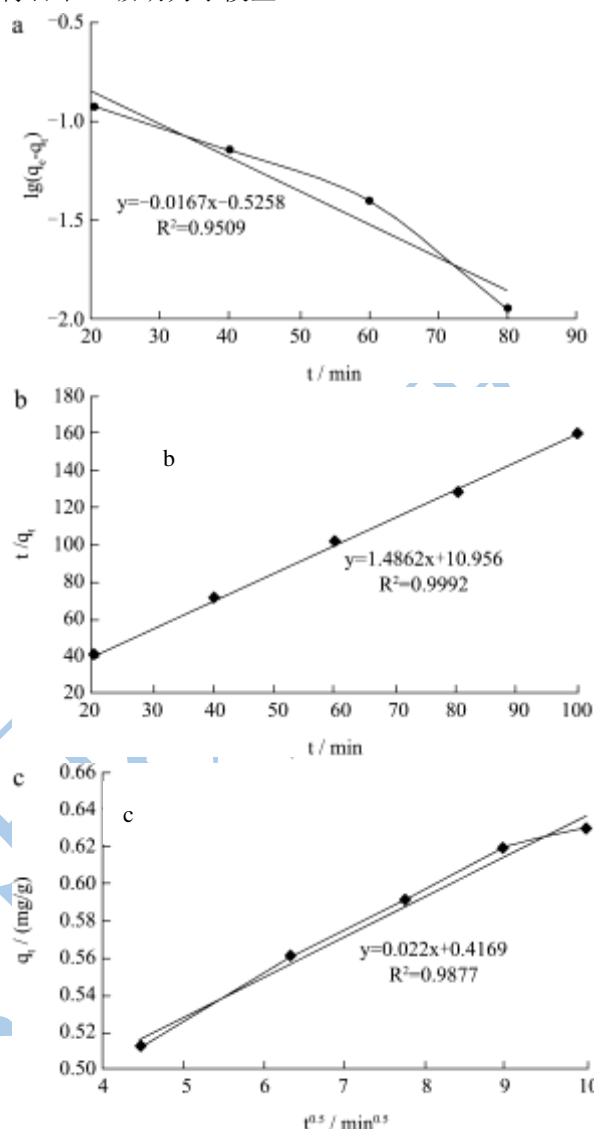


图 3 三种动力学模型的拟合图

Fig.3 Fitting plots of three kinetic models

注: a: 准一级动力学, b: 准二级动力学, c: 颗粒内扩散模型。

2.3 吸附剂用量对甜菜粕吸附 Fe³⁺ 的影响

吸附剂用量是一项与工业化应用前景有关的重要经济指标。分别取粒径位于 75~150 μm 区间的 1g、2g、3g、4 g、5 g 吸附剂, 即经预处理后的湿甜菜粕, 各自加入到 100 mL 0.001 mol/L 的 FeCl₃ 溶液中, 在室温下吸附反应 100 min, 确保达到吸附解吸平衡, 研究了吸附剂用量对甜菜粕吸附 Fe³⁺ 的影响, 以溶液中残留 Fe³⁺ 百分率对吸附剂用量作图, 结果见图 4。由图 4 可知, 溶液相中 Fe³⁺ 残留率随着吸附剂用量增加而减少, 在吸附剂用量为 4~5 g 时变化趋于平缓。因此, 每 4~5 g 的经预处理后的湿甜菜粕, 可吸附 100 mL 0.001mol/L 的 FeCl₃ 溶液中 65% 的 Fe³⁺。

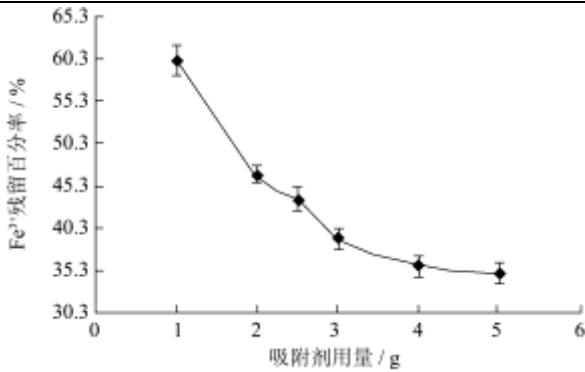


图4 吸附剂用量对甜菜粕吸附 Fe³⁺的影响

Fig.4 Effect of SBP dosage on the sorption of Fe³⁺

2.4 溶液初始浓度对甜菜粕吸附 Fe³⁺的影响

和吸附等温线图

溶液温度为 25 °C，取 75~150 μm 湿甜菜粕 2.5 g 共 5 份，分别添加到 100 mL 浓度在 0.001 到 0.005 mol/L 之间变化的含 Fe³⁺溶液，反应时间为 100 min，确保达到吸附反应平衡，以 Fe³⁺平衡吸附量为纵坐标，Fe³⁺浓度为横坐标作图，结果如图 5 所示。

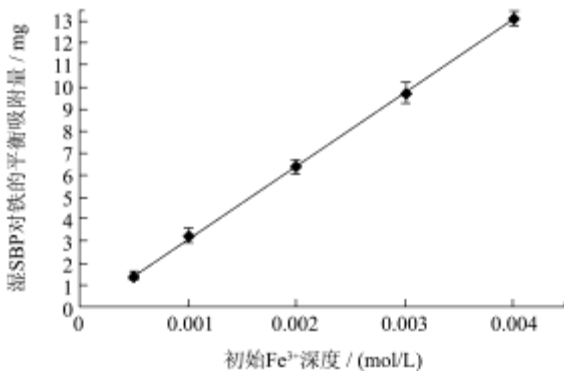


图5 Fe³⁺平衡吸附量与初始浓度的关系

Fig.5 Relations between equilibrium intake and initial concentration of Fe³⁺

实验表明，溶液中 Fe³⁺初始浓度对吸附有一定的影响。随着 Fe³⁺初始浓度的不断增加，甜菜废粕对 Fe³⁺平衡吸附量逐渐增加。可能原因是，在吸附过程中，溶液初始离子浓度增加后，金属离子和吸附剂表面的吸附位点的碰撞增加，同时随着初始浓度的增加导致反应平衡 SBP+Fe³⁺ ↔ SBP-Fe+3H⁺ 向右移动，因而甜菜粕对 SBP 的平衡吸附量随之增加。

甜菜粕对金属离子的吸附过程一般用Langmiur和Freundlich等温吸附模型进行拟合。Langmiur等温吸附式为：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

其中 C_e 为吸附平衡时溶液中吸附质的浓度，mg/L；q_e 为吸

附平衡时单位质量复合高吸水树脂的吸附量，mg/g；q_m 为单层饱和吸附量，mg/g；K_L 为与吸附量或吸附焓有关的Langmiur等温吸附平衡常数。

而Freundlich等温吸附式为：

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e$$

其中 C_e 为吸附平衡时溶液中吸附质的浓度，mg/L；q_e 为吸附平衡时单位质量复合高吸水树脂的吸附量，mg/g；K_f 为与吸附量有关的Freundlich等温吸附平衡常数；n 为与吸附强度有关的Freundlich等温吸附经验常数。

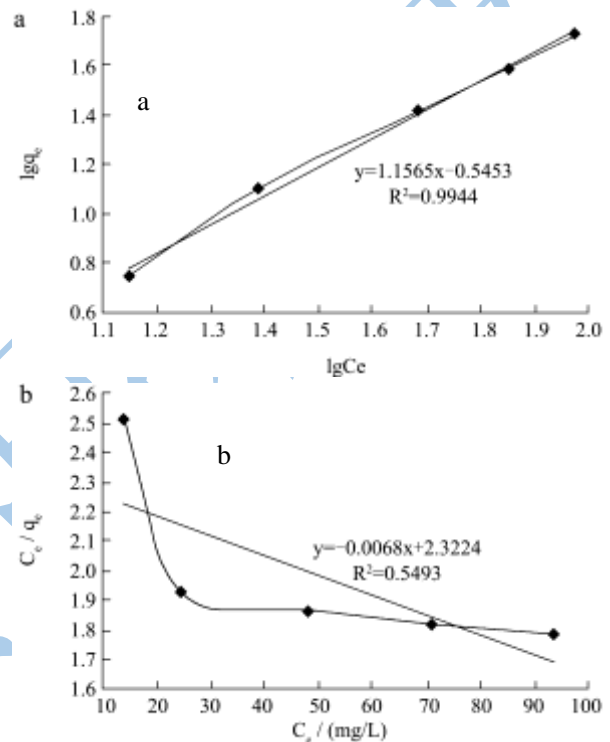


图6 25 °C 下吸附 Fe³⁺ 的 Freundlich 等温线图 (a) 和 Langmuir 等温线图 (b)

Fig.6 Linearized Freundlich isotherm and Langmuir isotherm for Fe³⁺ removal at 25 °C

根据吸附平衡时溶液中 Fe³⁺ 浓度和废粕中 Fe³⁺ 的吸附量，分别按 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附式作图，结果如图 6 所示。从图 6 (a) 可知，吸附 Fe³⁺ 的 Langmuir 等温线图 R² 值小于 0.6；从图 6 (b) 可知，Freundlich 等温线图 R² 值大于 0.99，因此复合树脂对溶液 Fe³⁺ 的吸附与 Freundlich 等温吸附模型更加符合，说明复合树脂的吸附行为不是简单的单分子层吸附，吸附机制既有物理吸附、静电相互作用，又有 Fe³⁺ 与废粕中羧基等的络合或螯合作用，与甜菜粕膳食纤维含果胶、纤维素和半纤维素等多种组分有关^[4]。

3 结论

甜菜废粕对 Fe³⁺ 有良好的吸附性能。甜菜粕粉体

粒径、吸附时间、吸附剂用量、 Fe^{3+} 初始浓度和操作温度对吸附过程存在影响：(1) 对粒径小于 $75\ \mu\text{m}$ 、 $75\sim 150\ \mu\text{m}$ 和大于 $75\ \mu\text{m}$ 的三种甜菜粕筛分，粒径越小的甜菜粕对 Fe^{3+} 的吸附能力越强；(2) 吸附反应进行至 $80\sim 100\ \text{min}$ 达平衡，甜菜粕吸附溶液中 Fe^{3+} 的过程符合准二级反应动力学模型；(3) 对 $100\ \text{mL}\ 0.001\ \text{M}$ 的 Fe^{3+} 溶液，湿度 93% 的甜菜粕耗用量是 $5\ \text{g}$ ，此时约 65% Fe^{3+} 被吸附；(4) 随着 Fe^{3+} 初始浓度的增加，甜菜粕对 Fe^{3+} 吸附能力增强，吸附等温线符合 Freundlich 等温吸附模型。

参考文献

- [1] 朱思明,王文婷,于淑娟.醇析分级和酶法去蛋白对甜菜膳食纤维性质的影响[J].华南理工大学学报(自然科学版), 2012,40(5):139-144
ZHU Si-ming, WANG Wen-ting, YU Shu-juan. Effects of Fractionation by Alcohol Precipitation and Deproteinization by Enzyme on Properties of Beet Dietary Fibre [J]. 2012, 40(5): 139-144
- [2] 鲍振国,张文举,李建国,等.甜菜粕开发利用研究进展[J].中国甜菜糖业,2011,3:23-26
BAO Zheng-guo, Zhang Wen-ju, LI Jiang-guo, et al. Development and utilization of beet pulp [J]. China Beet & Sugar, 2011, 3: 23-26
- [3] V M Dronnet, C M G C Renard, M A V Axelos, et al. Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp [J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 34: 73-82
- [4] Z Reddad, C Gerente, Y Andres, et al. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and Modified sugar bee pulp [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49: 23-31
- [5] S E Ghazy, A E S Khedr, H M M Youssef, et al. Biosorptive-flotation of copper (II) from environmental water samples using sugar beet pulp as sorbent and oleic acid as surfactant [J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2009, 21(3): 131-140
- [6] E Pehlivan, B H Yamk, G Ahmetli, et al. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 3520-3527
- [7] Z Reddad, C Gerente, Y Andres, et al. Mechanisms of Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by sugar beet pulp [J]. Environmental Technology, 2003, 24(2): 257-264
- [8] M R Malekbala, S Hosseini, S K Yazdi, et al. The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(5): 704-712
- [9] Y N Mata, M L Blazquez, A Ballester, et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150: 289-301
- [10] H Arslanoglu, F Tumen. A study on cations and color removal from thin sugar juice by modified sugar beet pulp [J]. Journal of Food Science and Technology, 2012, 49(3): 319-327
- [11] J Zolgharnein, N Asanjarani, T Shariatmanesh, et al. Removal of thallium (I) from aqueous solution using modified sugar beet pulp [M]. Toxicological and Environmental Chemistry, 2010
- [12] H S Altundogan. Cr(VI) removal from aqueous solution by iron(III) hydroxide-loaded sugar beet pulp [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 1443-1452
- [13] A Ozer, F Tumen. Cd(II) adsorption from aqueous solution by activated carbon from sugar beet pulp impregnated with phosphoric acid [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2003, 12(9): 1050-1058
- [14] G Dursun, H Cicek, A Dursun. Adsorption of phenol from aqueous by using carbonised beet pulp tignon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B125: 175-182