

文章编号: 1000-5013(2009)04-0406-06

工业大麻杆芯粉对亚甲基蓝染料的吸附性能

连惠山, 朱小平, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 利用工业大麻杆芯粉吸附亚甲基蓝, 探讨工业大麻杆芯粉用量、吸附时间、溶液 pH 值、盐度和初始浓度等因素对吸附性能的影响, 分析其吸附等温曲线和动力学。结果表明, 工业大麻杆芯粉对亚甲基蓝的去除率随着时间的增加而增大, 60 min 后基本达到平衡; 在 pH 值为 5~11 范围内吸附量保持不变; 染料去除率随着 Ca^{2+} 或 Na^{+} 浓度的增加而明显下降, 且 Ca^{2+} 对染料去除率的影响比 Na^{+} 大。30 ℃下, 工业大麻杆芯粉对亚甲基蓝的吸附过程符合 Redlich-Peterson 等温方程。在不同初始浓度下, 运用准一级动力学方程和准二级动力学方程对数据进行拟合, 并计算和分析速率常数、相关系数、平衡吸附量和动力学参数, 说明吸附过程符合准二级动力学方程。

关键词: 大麻杆; 亚甲基蓝; Langmuir 等温方程; 动力学

中图分类号: X 788.031

文献标识码: A

目前, 全世界每年大约要生产 70 万 t 的染料, 在生产过程中约有 10%~15% 的染料在排污水中流失^[1]。这些染料废水含有多种具有生物毒性或“三致”性能的有机物, 可能造成水生生物群落的毁坏。合成染料通常具有复杂的芳香分子结构, 使染料分子更加稳定, 难于被生物降解^[2-3]。因此, 染料废水的有效治理对人类健康和环境保护都有着重要的意义。处理染料废水的方法, 主要有絮凝沉降^[4]、离子交换^[5]、膜分离^[6]、电化学氧化^[7]、微生物降解^[8]、光催化氧化^[9-10]。虽然这些方法已经成功展示了对染料废水的处理效果, 但是都存在一定的缺点。近几年, 研究者提出采用吸附方法处理染料废水。活性炭^[11]具有高比表面积、微孔结构、高吸附性能等性质, 作为吸附剂被广泛应用, 但由于成本较高, 其应用受到限制。许多学者还致力于寻找各种天然作物作为吸附剂。国外已对一些农业废弃物, 如稻壳^[12]、橘子皮^[13]、树叶^[14]、花生壳^[15]、甘蔗渣^[16]和木屑^[17]等处理工业染料废水进行研究。对于利用工业大麻杆芯粉作为吸附剂, 到目前为止, 在国内外还未见到报道。本文主要研究工业大麻杆芯粉对亚甲基蓝染料的吸附行为。

1 实验部分

1.1 实验设备

ZHWHY-211 B 型恒温培养振荡器(上海智城分析仪器制造有限公司), UV-1600 型紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司), 800 型离心机(上海手术器械厂), PHS-2 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)。

1.2 实验原料

工业大麻杆芯粉, 产地云南。将大麻杆干燥后, 用粉碎机破碎, 过 80 目筛网; 用蒸馏水浸泡杆芯粉 2 h, 搓洗除去灰尘及可溶性杂质等; 清洗干净后捞起沥干, 置于 120 ℃恒温烘箱中烘干至恒重, 置于干燥器内作为吸附剂备用。亚甲基蓝(MB, 市售, 分析纯), 最大吸收波长为 663 nm。盐酸、氯化钠、氯化钙、氢氧化钠等均为分析纯。

收稿日期: 2008-11-07

通信作者: 陈国华(1964), 男, 教授, 主要从事功能高分子材料的研究。E-mail: hdegh@hqu.edu.cn.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET 04-0609)

1.3 实验方法

取一定量适当浓度的亚甲基蓝溶液于具塞锥形瓶中, 加入定量杆芯粉, 在 30 ℃, 270 r · min⁻¹ 条件下恒温振荡一定时间. 取出静置 30 min 后, 取上层清液, 用紫外分光光度法测定吸附后溶液中亚甲基蓝的质量浓度, 并计算工业大麻杆芯粉的吸附量, 有

$$Q = (\rho_0 V - \rho V) / m. \tag{1}$$

式(1)中, ρ_0 , ρ 分别为亚甲基蓝的初始质量浓度和吸附达平衡后亚甲基蓝溶液的质量浓度 (mg · L⁻¹); V 为溶液的体积 (L); m 为发生吸附时吸附剂的质量 (g); Q 为吸附剂的吸附量 (mg · g⁻¹), 即单位质量的吸附剂吸附染料的质量.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附 MB 的影响

用 HCl 或 NaOH 溶液调节质量浓度为 100 mg · L⁻¹ 的 MB 染料溶液至预定的 pH 值 (pH = 2~11), 然后加入 0.5 g 工业大麻杆芯粉, 振荡吸附 90 min 分离出吸附剂后, 测定剩余的染料质量浓度, 去除率 (η) 与 pH 值的关系如图 1 所示.

从图 1 中可见, 在 pH 值为 2 时, MB 染料的吸附率最低; 当溶液初始 pH 值由 2 增大至 4 时, 去除率由 39.59% 迅速上升至 96.07%; 初始 pH 值由 4 增大至 11 时, 去除率均大于 96.07%, 变化不明显. 究其原因, 工业大麻杆芯含有大量的纤维素, 遇水后带负电荷, 而在 MB 染料在水溶液中以阳离子形式存在. 在较低的 pH 值时, 工业大麻杆芯被质子包围后带正电荷, 阳离子染料遭到排斥; 随着 pH 值增大, 溶液中质子含量减少, 阳离子染料的去除率增大. 考虑到阳离子染料溶液的性质, 因此, 选择 pH 值为 6~8 进行其他影响因素的实验.

2.2 吸附剂量对吸附 MB 的影响

在 100 mg · L⁻¹ 的 MB 染料溶液中分别加入不同质量的工业大麻杆芯粉, 恒温振荡吸附 90 min, 分离出吸附剂, 测定剩余的 MB 染料质量浓度. 吸附剂质量浓度 (ρ) 与 MB 染料的单位吸附量 (Q) 和去除率 (η) 的关系, 如图 2 所示.

从图 2 中可见, 当吸附剂用量从 3 g · L⁻¹ 增加到 15 g · L⁻¹ 时, 吸附剂对 MB 染料的单位体积吸附量从 27.21 mg · L⁻¹ 降低到 6.52 mg · L⁻¹, 去除率从 81.63% 上升到 97.80%. 这说明, 随着吸附溶液中大麻杆芯质量浓度的逐渐增加, 亚甲基蓝的单位吸附量逐渐减小, 去除率逐渐增加. 主要是因为吸附剂用量增加, 使参与吸附的活性点增加, 留在溶液中的亚甲基蓝的浓度减小. 体系中亚甲基蓝的总量不变, 引起亚甲基蓝的去除率增加; 增加吸附剂质量浓度, 使更多的吸附位点结合亚甲基蓝, 但是单位体积吸附剂吸附量降低.

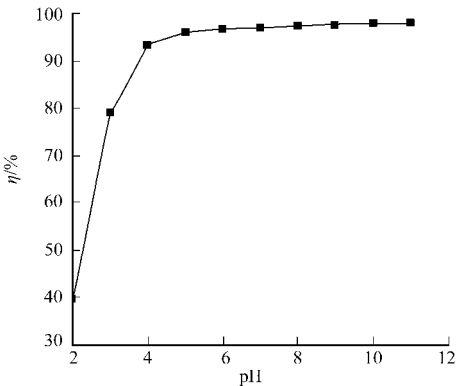


图 1 初始 pH 值对吸附 MB 的影响
Fig. 1 Effect of the solution pH on the adsorption of MB on IHCP

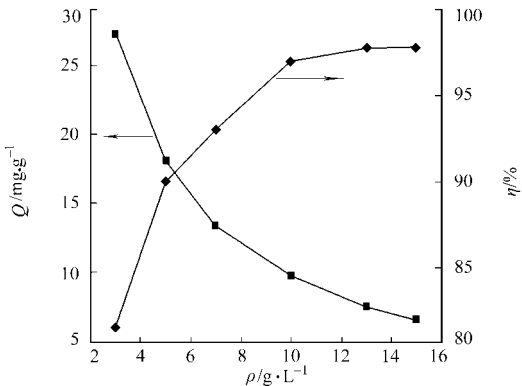


图 2 吸附剂用量对吸附 MB 的影响
Fig. 2 Effect of adsorbent dose on the adsorption of MB by IHCP

2.3 盐度对吸附 MB 的影响

取质量浓度为 100 mg · L⁻¹ 的 MB 染料溶液, 分别加入 0.5 g 颗粒直径为 80~100 目的吸附剂.

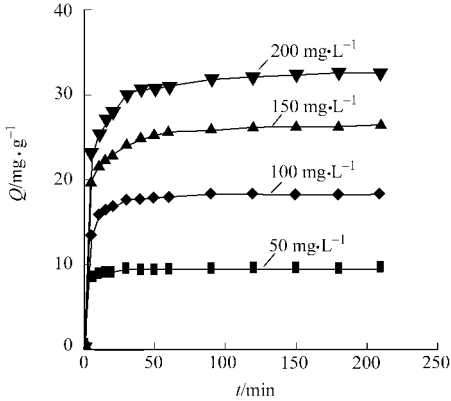
振荡吸附 90 min, 分离出吸附剂后, 测定剩余的染料浓度, 结果如图 3 所示.

从图 3 中可以看出, 在溶液中有 Na^+ 和 Ca^{2+} 存在时, 大麻杆芯对亚甲基蓝的吸附明显下降, 并且 2 条曲线的变化趋势相似. 亚甲基蓝的去除率随着 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度的升高而降低, 且 Ca^{2+} 对亚甲基蓝吸附量的影响与 Na^+ 相比稍大. 当 NaCl 和 CaCl_2 的浓度分别从 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率分别从 92.75% 下降到 64.12% 和 57.37%.

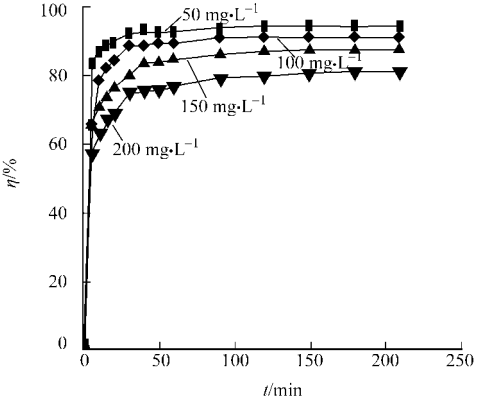
主要原因是离子强度增加了. 一方面, Na^+ , Ca^{2+} 与 MB 离子共同竞争吸附剂表面的活性点, 或是 Na^+ , Ca^{2+} 与吸附剂表面 MB 体系竞争而不直接竞争吸附剂表面的活性点; 另一方面, 引起离子强度增大, 使得离子的活度系数减小, 亚甲基蓝的有效浓度降低, 吸附能力下降. 在同样的浓度时, Ca^{2+} 对吸附的影响比 Na^+ 大. 主要原因是, 当离子强度增加, 吸附剂表面的双电层被压缩, 使静电电势减小, 直接库仑自由能和吸附能力下降.

2.4 MB 染料初始质量浓度和时间对吸附 MB 的影响

取一定质量浓度的 MB 染料溶液, 加入 0.5 g 颗粒直径为 80~100 目的吸附剂, 振荡吸附一定时间, 分离出吸附剂后, 测定剩余的染料浓度, 结果如图 4 所示.



(a) 吸附量



(b) 去除率

图 4 时间和初始浓度对吸附 MB 的影响

Fig.4 Effect of time and initial concentration on the adsorption of MB by IHCP

从图 4 中可知, 同一温度下的开始阶段, 吸附任何质量浓度的染料都是迅速的. 染料的快速吸附后是一个吸附速度逐渐减慢的扩散吸附阶段, 直到 60 min 左右吸附基本达到平衡. 当 MB 染料的起始质量浓度从 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡时吸附剂对亚甲基蓝的吸附量从 $9.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $32.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 亚甲基蓝的去除率是从 94.51% 下降到 81.32%. 主要是因为亚甲基蓝初始浓度增加, 溶液与大麻杆芯的浓度梯度也增加, 有较多的亚甲基蓝结合到大麻杆芯表面, 引起大麻杆芯对亚甲基蓝的吸附量增加. 而且, 大麻杆芯的吸附点也被更多的 MB 包围, 同样引起大麻杆芯对亚甲基蓝的吸附量的增加.

2.5 等温曲线

描述液固体系吸附的等温式大多数应用于吸附热力学的研究中, 其中广泛使用的方程有 Langmuir 吸附等温式、Freundlich 吸附等温式和 Redlich-Peterson 吸附等温式.

(1) Langmuir 吸附等温式的表达式为

$$Q_e = \frac{Q_m K_L \rho_e}{1 + K_L C_e} \tag{2}$$

式(2)中, $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为平衡时吸附剂单位面积的染料吸附量, $\rho_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为吸附平衡时溶液中染料质量浓度, $Q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为吸附剂单位面积的最大吸附量, $a(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ 为 Langmuir 常数.

(2) Freundlich 吸附等温式线性表达式为

$$Q_e = K_F \rho_e^{1/n} \tag{3}$$

式(3)中, $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为吸附平衡时吸附剂吸附的染料量, $\rho_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为平衡时溶液中染料质量浓度, $K_F, 1/n$ 为经验常数.

(3) Redlich-Peterson 吸附方程, 是结合 Fredlich 等温吸附方程式受低浓度的限制和 Langmuir 等温吸附方程式受高浓度的限制, 而提出的比较合理的经验方程式. Jossens 等合并 Langmuir 和 Fredlich 等温吸附方程式与 Redlich 和 Peterson 所提的等温吸附方程式相一致. 此等温吸附方程为

$$Q_e = \frac{k \rho_e}{1 + a \rho_e^\beta} \tag{4}$$

由此可见, 该式的形式与 Langmuir 方程很相似, 只是多了一个 Freundlich 方程式中的指数. 因此, 该式同时具有 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的特征. 式(4)有 3 个参数, 其中 k 是一个与吸附量有关的常数; a 也是一个与吸附能力有关的经验常数; 指数 β 也为经验常数, 介于 0 和 1 之间. 运用 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 吸附等温式对实验数据进行拟合, 拟合结果如图 5 所示.

Redlich-Peterson 模型的 R^2 值为 0.985 2, 比 Langmuir 模型($R^2 = 0.935 9$)及 Freundlich 模型($R^2 = 0.984 4$)的大, 表面工业大麻杆芯粉吸附剂对染料的吸附等温线更符合 Redlich-Peterson 等温线模型. 这说明, 上述两种吸附剂的非均匀空隙或表面为主要的吸附位, 对染料的吸附并不是均匀的单层吸附. 另一方面, 从 Langmuir 模型与 Freundlich 模型的对比来看, 工业大麻杆芯粉对染料的吸附更符合 Langmuir 模型.

对于 Freundlich 等温方程来说, 虽然不能得到吸附剂的最大吸附量, 但该模型适合于表面不均匀的吸附体系. 由于 $0 < 1/n < 1$, 说明在实验的温度下, 工业大麻杆芯对亚甲基蓝吸附的能力相对较强.

2.6 吸附动力学

应用准一级动力学和准二级动力学, 分析工业大麻杆芯粉对亚甲基蓝吸附的动力学.

(1) 准一级动力学方程线性表示为

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \tag{5}$$

式(5)中, Q_e 和 Q_t 分别是平衡吸附量和时间 t 时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 是准一级吸附速率常数(min^{-1}). k_1 可由 $\log(Q_e - Q_t)$ 对线性拟合方程的斜率算出, 如图 6(a) 所示. 准一级方程的参数 k_1, Q_e 和 R^2 , 如表 1 所示.

(2) 准二级吸附动力学线性表达式为

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{6}$$

式(6)中, Q_e 和 Q_t 分别是平衡吸附量和时间 t 时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_2 是准二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). k_2 和 Q_e 可由 t/Q_t 对线性拟合方程的算出, 如图 6(b) 所示. 准二级方程的参数 k_2, q_e 和 R^2 , 如表 1 所示.

从图 6(a), (b) 和表 1 中可以看出, 利用准一级动力学方程计算 Q_e 值并不合理, 比实验 Q_e 值相差非常大. 所有起始浓度前 30 min 的吸附数据能被准一级动力学表达. 这个结果说明, 准一级动力学方程不能完全适合整个吸附过程.

准二级动力学方程对实验结果的拟合性最好, 相关系数均接近 1. 计算的平衡吸附量 Q_e 值与实验

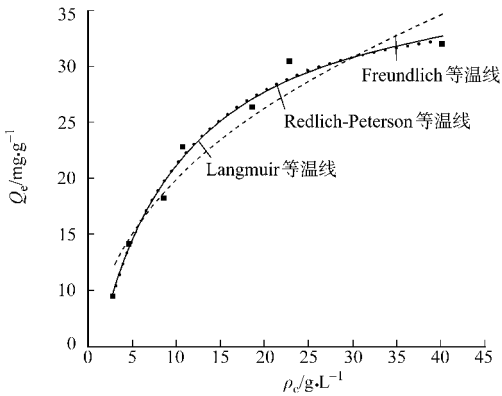


图 5 工业大麻杆芯粉吸附 MB 的等温线
Fig.5 Isotherm for MB sorption onto IHCP

的平衡吸附量 $Q_{e, \text{exp}}$ 值相差不大, 揭示整个吸附过程的行为且与速率控制步骤相一致.

工业大麻杆芯粉对亚甲基蓝的吸附过程符合准二级动力学方程. 对准二级拟合数据进行比较分析可以得出如下结论: 随亚甲基蓝起始浓度的增大, 准二级吸附速率 k_2 呈减小趋势, 平衡吸附量呈增大趋势. 这可能是因为增大溶液初始浓度, 溶液中存在较多的亚甲基蓝离子, 这些离子对吸附造成空间阻隔, 以致吸附速率减慢, 吸附速率常数 k_2 减小. 同时, 由于工业大麻杆芯粉表面的吸附点被更多的亚甲基蓝包围, 引起工业大麻杆芯粉平衡吸附量增加.

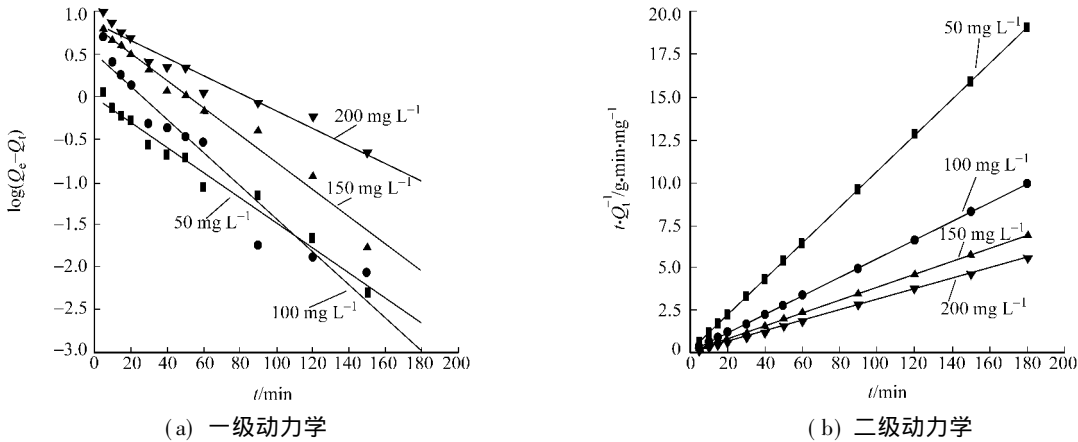


图 6 工业大麻杆芯粉吸附 MB 的动力学

Fig. 6 Pseudo first-order and pseudo second order sorption kinetic of MB onto IHCP

表 1 吸附 MB 的动力学方程参数比较

Tab. 1 Comparison the kinetic equation parameters of MB adsorption

$\rho_0 /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$Q_{e, \text{exp}} /$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$k_1 / \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	$Q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$k_2 / \text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$Q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
50	9.451 0	0.034 04	0.993 6	0.976 5	99.61	9.503 9	0.999 9
100	18.267 9	0.044 93	3.256 3	0.939 8	33.41	18.453 6	0.999 9
150	26.298 9	0.037 12	6.845 4	0.975 4	14.36	26.659 6	0.999 9
200	33.529 8	0.023 67	7.311 9	0.944 4	9.12	33.014 2	0.999 9

3 结束语

pH 值对工业大麻杆芯粉吸附亚甲基蓝起着重要的作用, 随着 pH 值的增大, 吸附量也增大, 当 pH 值超过 5 时, 变化趋势很小, 基本保持不变. 在 30 °C 的条件下, 吸附的起始阶段是迅速的, 染料快速吸附后是一个吸附速度逐渐减慢的扩散吸附阶段, 直到 60 min 左右吸附基本达到平衡. 工业大麻杆芯粉是一种来源丰富的农业副产物, 研究表明, 其作为染料废水吸附剂具有良好的开发应用前景.

参考文献:

[1] AFGHOUTI M A, MKHRISHEH M A, ALLEN S J. The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth[J]. Environmental Management, 2003, 69 (3): 229-238.

[2] KANNAN N, SUNDARAM M M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study[J]. Dyes Pigments, 2001, 51(1): 25-40.

[3] ISIK M, SPONZA D. A batch study for assessing the inhibition effect of direct yellow 12 in a mixed methanogenic culture[J]. Process Biochem, 2005, 40(3/4): 1053-1062.

[4] PANSWED J, WONGCHAI SUWAN S. Mechanism of dye wastewater color removal by magnesium carbonate hydrated basic[J]. Water Sci Technol, 1986, 18: 139-144.

[5] LASZLO J A. Preparing an ion exchange resin from sugarcane bagasse to remove reactive dye from wastewater[J]. Text Chem Colorist, 1996, 28(5): 13-17.

[6] WU J, EITEMAN M A, LAW S E. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reac-

tive dye wastewater[J]. Environ Eng, 1998, 124(3): 272-277.

[7] VLYSSIDES A G, LOIZIDOU M, KARLIS P K, et al. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode[J]. Hazard Mater, 1999, 70(1/2): 41-52.

[8] PEARCE C L, LLOYD J R, GUTHRIE J T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review[J]. Dyes Pigments, 2003, 58(3) : 179-196.

[9] HACHEM C, BOCQUILLON, ZAHRAA F, et al. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process[J]. Dyes Pigment, 2001, 49(2) : 117-125.

[10] CISNEROS R L, ESPINOZA A G, LITTER M I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry[J]. Chemosphere, 2002, 48(4) : 393-399.

[11] 周 峰, 林金清, 姚晓亮, 等. 活性炭对印染废水中碱性紫的吸附作用[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(3) : 304-306.

[12] GUO Y P, YANG S F, FU W Y, et al. Adsorption of malachite green on micro and mesoporous rice husk based active carbon[J]. Dyes Pigments, 2003, 56(3) : 219-229.

[13] ARAMI M, YOUSEFI LIM AEE N, MAHMOODI N M, et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies[J]. Colloid Interf Sci, 2005, 288(2) : 371-376.

[14] HAN R, ZOU W, YU W, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves [J]. Hazard Mater, 2007, 141(1) : 156-162.

[15] GONG Ren-min, LI Mei, YANG Chao, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull[J]. Hazardous Materials, 2005, 121(1/ 3) : 247-250.

[16] TSAI W T, CHANG C Y, LIN M C, et al. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation[J]. Chemosphere, 2001, 45(1) : 51-58.

[17] BALASUBRAMANIAN M R, MURALISANKAR I. Tea dust leaves have been tired as decolorizing agent in the treatment of dye effluents[J]. Indian J Technol, 1987, 29: 471-474.

Adsorption of Methylene Blue by Industrial Hemp Core Powder

LIAN Hu-shan, ZHU Xiao-ping, CHEN Guo-hua

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Batch mode experiments were conducted at 30 ℃ to investigate the effects of dosage adsorption time, pH value and initial dye concentration on the adsorption capability of industrial hemp core powder (IHCP). Equilibrium adsorption and kinetics were investigated respectively. The results indicated that methylene blue (MB) removal ratio increased with contact time to equilibrium after 60 minutes. When pH value ranged from 5 to 11, the adsorption quantity kept constant approximately. Significant descend of removal ratio was detected in the presence of Ca²⁺ or Na⁺, and the former led to lower adsorption. Adsorption of MB onto IHCP followed the Redlich-Peterson isotherms. The pseudo first order and pseudo second order equation were selected to follow the adsorption process at 30 ℃. Rate constants, correlation coefficients, equilibrium adsorption capacities and kinetic parameters, for each kinetic equation were calculated and discussed. It shows that the adsorption of MB onto industry debarked hemp could be described by the pseudo second order equation.

Keywords: industrial hemp core powder; adsorption; methylene blue; isotherm equation; kinetics

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)