

文章编号:1671-6833(2011)03-0010-05

生物质材料荷叶对碱性品红的吸附性能研究

韩秀丽¹, 王伟¹, 李红萍^{1,2}

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 三门峡市环境监测站, 河南 三门峡 472000)

摘 要: 研究了吸附时间、溶液 pH 值、吸附剂用量、染料初始浓度、盐离子浓度以及温度对荷叶吸附水溶液中碱性品红(BF)的影响。Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan 等温吸附模型对吸附平衡数据进行非线性回归分析。结果表明: Koble-Corrigan 等温线方程对平衡实验数据拟合良好。荷叶对碱性品红的吸附行为符合准二级动力学模型, 该吸附属于化学吸附。生物质吸附剂荷叶对水溶液中的碱性品红有很好的去除能力。

关键词: 吸附; 碱性品红; 荷叶; 等温线; 动力学

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A

0 引 言

印染废水直接排放到水体, 不仅影响水体美观, 降低水体透光率, 而且破坏水体生态系统。染料及其中间代谢产物含有多有毒物质可对水体生物造成多种危害。因此, 如何提高印染废水处理效率, 降低处理成本成为当前亟需解决的问题。

在印染废水处理方面, 许多传统的方法, 如化学沉降、活性污泥、生物滤池、光降解技术等已经被广泛研究^[1]。但是, 由于染料自身结构特点, 这些传统的废水处理方法对染料废水所起的作用是有限的^[2]。近年来, 用吸附方法处理染料废水引起广泛关注。开发可以广泛运用, 高效、低成本的吸附剂成为研究的重点。

本研究利用荷叶吸附水溶液中碱性品红, 考察了吸附时间、pH 值、吸附剂浓度、盐离子浓度、染料浓度以及温度对吸附量的影响。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂和材料

碱性品红储备液为 500 mg/L, 工作液通过精确稀释储备液获得。0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 用来调节染料溶液的 pH 值。

从农田中收集的荷叶, 用蒸馏水冲洗干净。冲洗过的荷叶放在 65 ℃ 干燥箱中烘 6 h。烘干后的

荷叶用小型粉碎机磨碎, 过筛, 保存 420 ~ 840 μm 的荷叶颗粒于试剂瓶中用作实验用吸附剂。

1.2 实验仪器和方法

TGL-16C 离心机(上海安亭科学仪器厂); UV-2102PC 紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司); AL204 电子天平(梅特勒-托利多仪器厂); HZ-9311K 气浴恒温振荡器(太仓市科教器材厂); CF080-S 送风型干燥箱(天津市华北实验仪器有限公司); PHS-3C 型精密酸度计(上海大谱仪器有限公司)。

以 BF 水溶液为研究对象, 取 20 mL 一定浓度的 BF 水溶液于 50 mL 锥形瓶中, 加入一定质量的荷叶吸附剂, 在转速为 100 r/min 的恒温振荡器中振荡一定时间后, 把溶液倒入离心管中离心, 取上清液, 在波长为 543 nm 测定吸光度, 根据标准曲线计算溶液中碱性品红浓度。

吸附剂的平衡吸附量 q_e 和染料去除百分率 R 分别用公式(1)和公式(2)来计算:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, 即单位质量吸附剂对染料的吸附量, mg/g; C_0 和 C_e 分别为 BF 初始浓度和吸附平衡时浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂的质量, g; R 为染料去除率。

收稿日期: 2011-01-20; 修订日期: 2011-03-20

基金项目: 河南省重点科技攻关项目(082102363101)。

作者简介: 韩秀丽(1966-), 女, 河南内黄人, 郑州大学教授, 主要从事环境污染治理方面研究, E-mail: xlhan@zzu.edu.cn.

2 结果与讨论

2.1 在不同染料初始浓度下吸附时间对吸附的影响

在一系列 50 mL 锥形瓶中,分别加入 0.02 g 吸附剂和初始浓度分别为 50,100 和 150 mg/L 的 BF 水溶液 20 mL,在温度为 293 K 的恒温振荡器中振荡,间隔一定时间取出样品,计算相应的吸附量。

在不同染料初始浓度条件下,吸附时间对吸附的影响,见图 1。由图 1 可以看出,反应进行 240 min 后,吸附基本达到平衡。240 min 被定为静态吸附平衡时间。吸附过程可以分成两个阶段:反应前 140 min 内的快速吸附阶段和随后的慢速吸附过程。

由图 1 也可以看出,当染料的初始浓度由 50 mg/L 增加到 150 mg/L,平衡吸附量 q_e 也由 43.07 mg/g 增加到 88.58 mg/g。这是由于当染料初始浓度增加,荷叶颗粒周围有更多的染料离子存在,提高了碱性品红分子与荷叶吸附剂之间的碰撞几率,因此,高的染料初始浓度可以得到较大的平衡吸附量。

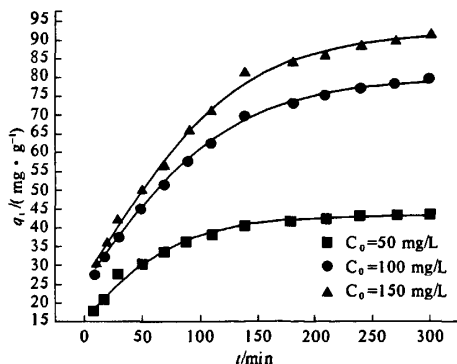


图 1 吸附时间对吸附的影响图

Fig.1 The effect of contact time on the adsorption of BF

2.2 吸附剂用量对吸附的影响

初始浓度为 100 mg/L 的碱性品红溶液 20 mL 置于含有不同吸附剂量的锥形瓶中,振荡到吸附平衡,考察吸附剂用量对吸附的影响,结果如图 2 所示。

图 2 显示了平衡吸附量 q_e 、染料去除率 R 与吸附剂用量之间的关系。当吸附剂浓度从 0.25 g/L 增加到 10 g/L,染料去除率也从 24.92% 提高到 93.31%。然而,平衡吸附量却呈现相反的趋势,由 99.69 mg/g 降到 9.33 mg/g,这是由于吸附

剂之间的竞争吸附。

综合考虑吸附量和去除率,采用 1 g/L 作为本实验吸附剂用量。

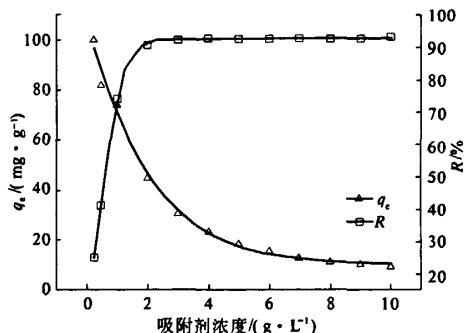


图 2 吸附剂用量对吸附的影响

Fig.2 The effect of adsorbent concentration on the adsorption of BF

2.3 pH 值对吸附的影响

用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 调节溶液 pH, pH 在 1.8 ~ 10 之间,固定其它条件不变,按照实验方法,考察 pH 值对吸附的影响,结果如图 3 所示。

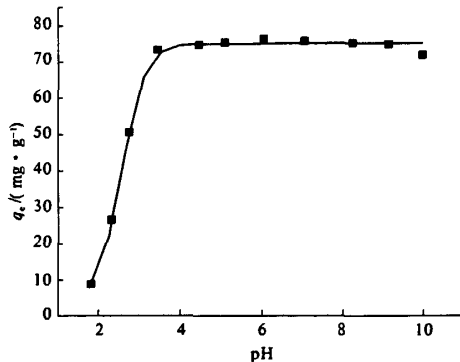


图 3 pH 对吸附的影响

Fig.3 The effect of pH on the adsorption of BF

由图 3 可见,溶液初始 pH 值的升高有利于荷叶颗粒对碱性品红的吸附。当 pH 值由 1.8 增加到 3.4, q_e 快速从 8.86 mg/g 增加到 73.44 mg/g。在酸性条件下,溶液中会出现大量 H^+ ,染料阳离子和 H^+ 的竞争吸附,使得吸附剂对碱性品红的吸附能力下降。当溶液初始 pH 值升高,吸附剂上的阴离子表面电位增加,由于静电吸引作用,吸附剂对碱性品红的吸附能力加强^[3]。然而,当 pH 值在 3.4 ~ 10 之间时,吸附量没有明显的变化。这说明,在现在的研究体系中,静电作用并不是染料吸附的唯一控制机理。通过实验,BF 水

溶液本身的 pH 值接近 6.0, 在其它因素的实验中可以不予调节。

2.4 盐离子浓度对吸附的影响

用 NaCl 和 CaCl_2 模拟染料废水中的盐离子。20 mL 碱性品红水溶液中 NaCl 或 CaCl_2 在 0.01 ~ 0.3 mol/L 之间。考察盐离子浓度对吸附的影响。

从图 4 可以看出, 当 NaCl, CaCl_2 在溶液中的浓度分别从 0 增加到 0.3 mol/L 时, q_e 从 75.41 mg/g 分别降至 47.8 mg/g, 17.52 mg/g, R 也从 75.41% 分别降至 47.8%, 17.52%。在相同条件下, CaCl_2 对吸附的不利影响要比 NaCl 大, 二价 Ca^{2+} 比一价 Na^+ 贡献了更多的正电荷。

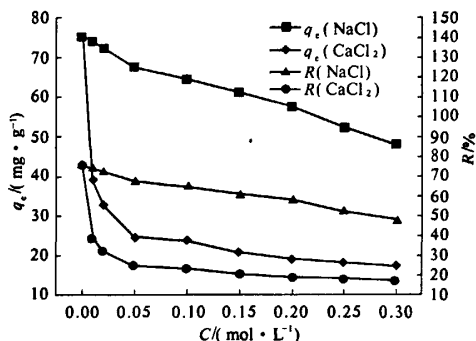


图 4 盐浓度对吸附的影响

Fig. 4 The effect of salt ionic strength on the adsorption of BF

2.5 不同温度下染料初始浓度对吸附的影响

碱性品红水溶液的初始浓度在 30 ~ 150 mg/L, 恒温振荡器分别在 293, 303, 313 K 下连续振荡 240 min, 考察在不同温度条件下染料初始浓度对吸附的影响。实验结果如图 5 所示。

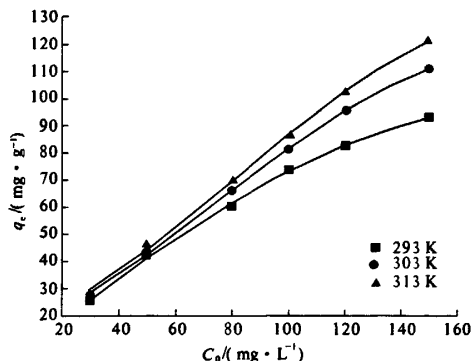


图 5 BF 初始浓度对吸附的影响

Fig. 5 The effect of initial dye concentration on the adsorption of BF

由图 5 可见, 在同一温度条件下, 荷叶颗粒对碱性品红的平衡吸附量随染料初始浓度的提高而增加。染料初始浓度为染料分子从溶液扩散到吸附剂表面的物质转移提供必要的驱动力, 克服两相间的阻力。温度升高, 吸附剂对碱性品红的吸附能力增强。表明荷叶对碱性品红的吸附可能是一种吸热、化学吸附过程。

2.6 吸附等温线

几种常用的吸附等温线 Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan 模型被用来描述荷叶对碱性品红的吸附行为。

Langmuir 方程表达式为:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

式中: q_m 为单位吸附剂单分子层饱和吸附量, mg/L; C_e 为染料吸附平衡浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg。

在不同温度条件下, 试验点与其相应的 Langmuir 非线性拟合曲线见图 6。Langmuir 参数如表 1 所示。在 313 K, 荷叶对碱性品红的最大饱和吸附量为 154.1 mg/g, q_m, K_L 随温度的升高而增大。 K_L 表示染料与吸附剂结合力的大小, 并与温度和吸附热有关, 因此, 高的 K_L 表明吸附更加易于进行^[4]。随温度升高, q_m 逐渐增大, 升高温度有利于吸附。

Freundlich 方程表达式为:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: $K_F, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ 和 $1/n$ 是 Freundlich 常数; C_e 为染料吸附平衡浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g。

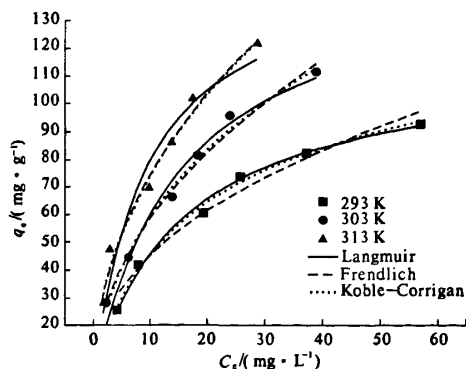


图 6 Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan 等温线

Fig. 6 Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan isotherm for adsorption of BF onto lotus leaf

在不同温度条件下, Freundlich 非线性回归曲线, 如图 6 所示。Freundlich 参数见表 1。 $1/n$ 与吸

附剂表面的不均匀性有关.当 $0 < 1/n < 1$ 时,吸附易于进行;当 $1/n = 1$ 时,吸附是均匀的,被吸附的物质间没有相互作用力;当 $1/n > 1$ 时,吸附不

易进行^[5]. K_F 与吸附量有关.由表 1 可见,在不同温度条件下, $0 < 1/n < 0.5$,说明吸附非常易于进行.

表 1 荷叶吸附碱性品红的 Langmuir, Freundlich 和 Koble-Corrigan 参数

Tab. 1 Langmuir, Freundlich and Koble-Corrigan constants for the adsorption of BF onto lotus leaf

T/K	Langmuir			Freundlich			Koble-Corrigan			
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n})$	$1/n$	R^2	A_K	$B_K / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	m	R^2
293	117.5 ± 5.4	0.063 ± 0.007	0.990	16.4 ± 2.3	0.439 ± 0.04	0.976	10.0 ± 2.5	0.072 ± 0.010	0.826 ± 0.145	0.993
303	152.7 ± 15.5	0.064 ± 0.015	0.975	18.6 ± 1.9	0.495 ± 0.03	0.988	16.6 ± 3.2	0.048 ± 0.037	0.630 ± 0.159	0.990
313	154.1 ± 19.5	0.105 ± 0.034	0.955	24.4 ± 2.6	0.481 ± 0.037	0.984	24.2 ± 3.3	0.019 ± 0.112	0.512 ± 0.199	0.984

Koble-Corrigan 方程表达式为:

$$q_e = \frac{A_K C_e}{1 + B_K C_e^m} \quad (5)$$

式中: A_K, B_K, m 是 Koble-Corrigan 常数.

Koble-Corrigan 是一个三参数模型,结合了 Langmuir 和 Freundlich 等温线的特点^[6]. Koble-Corrigan 非线性回归曲线,见图 6. 通过非线性拟合获得 Koble-Corrigan 常数 A_K, B_K, m ,如表 1 所示.

由表 1 可以看出,在不同实验温度下,荷叶对碱性品红的吸附较好符合 Koble-Corrigan 等温线模型,方程的非线性相关系数 $R^2 > 0.984$,说明 Koble-Corrigan 等温线方程对平衡吸附实验数据拟合良好,能很好描述荷叶对碱性品红的吸附行为.

2.7 吸附动力学

2.7.1 准二级动力学

准二级吸附动力学假设吸附过程主要为化学吸附,模型方程式表达为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: k_2 准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; h_0 初始吸附速率, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$,当 $t = 0$ 时, h_0 被定义为:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

通过线性拟合分析 $t/q_e \sim t$ 的关系,得到准二级动力学参数 h_0, q_e, k_2 以及相关系数 R^2 的值,如表 2 所示. 准二级动力学拟合系数 R^2 大于 0.992,说明准二级动力学方程对动力学实验数据拟合良好. 另外,由准二级动力学方程计算得到的平衡吸附量 q_{cal} 与实验得到的平衡吸附量 q_{exp} 基本相同. 这进一步说明荷叶对碱性品红的吸附符合准二级动力学模型.

表 2 准二级动力学和粒子内扩散模型参数

Tab. 2 The pseudo second-order kinetic and intraparticle diffusion model parameters for the adsorption of BF onto lotus leaf powder

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_{exp} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准二级动力学模型				粒子内扩散模型		
		$k_2 \times 10^{-4} / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{cal} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$h_0 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	$k_i / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	C	R^2
50	44	8.84	47	1.97	0.999	0.64	32.9	0.983
100	80	2.66	89	2.14	0.994	1.77	49.1	0.999
150	92	2.14	104	2.33	0.992	2.04	56.6	0.995

2.7.2 粒子内扩散模型

粒子内扩散模型用于解释吸附过程中染料分子扩散机理,其模型方程表示为:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (8)$$

式中: k_i 是粒子内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; C 为截距,与边界层厚度有关, C 值越大,说明边界层影响越大^[7].

根据方程(8),如果吸附机理符合粒子内扩

散模型, $q_t \sim t^{1/2}$ 的关系图将是一条直线. 斜率 k_i 和截距 C 通过线性拟合获得.

如图 7 所示,在同一染料初始浓度下, $q_t \sim t^{1/2}$ 为多线性关系. 这说明荷叶对碱性品红的吸附包括多个控制过程^[8]. 而且这些线没有通过原点,说明在染料分子扩散过程中,粒子内扩散不是唯一的速率控制过程,还包括边界层扩散. 由第二部分线性拟合获得的粒子内扩散模型参数 k_i 和 C 值见表 2. k_i 和 C 都随染料初始浓度的增加而增大.

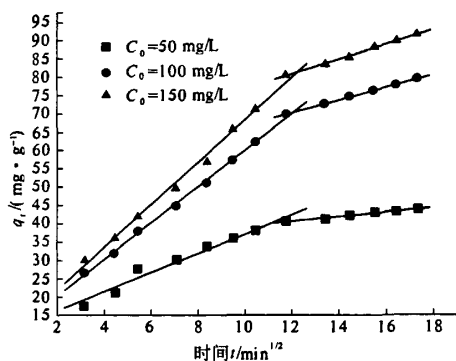


图7 粒子内扩散模型

Fig.7 The intraparticle diffusion model plot for adsorption of BF onto lotus leaf

3 结论

通过吸附等温线研究,表明 Koble-Corrigan 模型能够很好地描述荷叶颗粒对碱性品红的吸附行为。随着温度的升高,荷叶对碱性品红的吸附量不断升高,说明荷叶颗粒对碱性品红的吸附主要为化学吸附。动力学研究表明准二级动力学方程可以很好地拟合动力学实验数据。粒子内扩散模型的应用表明在染料分子扩散过程中,粒子内扩散不是唯一的速率控制过程,还受到边界层扩散的影响。实验研究表明价格低廉、广泛存在的农业废弃物荷叶在印染废水处理方面有很大的开发潜力,为废物利用、缓解环境压力开发了新方向。

参考文献:

[1] ANNADURAI G, LING L Y, LEE J F. Adsorption of

reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 337 - 346.

- [2] SUN De-shuai, ZHANG Xiao-dong, WU Yu-de, et al. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1): 335 - 342.
- [3] KUMAR P S, RAMALINGAM S, SENTHAMARAI C, et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell; Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions [J]. Desalination, 2010, 261(1): 52 - 60.
- [4] AL-DEGS Y S, EL-BARGHOUTHI M I, EL-SHEIKH A H, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon [J]. Dyes and Pigments, 2008, 77(1): 16 - 23.
- [5] RAUF M A, BUKALLAH S B, HAMOUR F A, et al. Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 137(2): 238 - 243.
- [6] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 2 - 10.
- [7] VIMONSES V, LEI Shao-min, JIN Bo, et al. Adsorption of congo red by three Australian kaolins [J]. Applied Clay Science, 2009, 43(3): 465 - 472.
- [8] UGURLU M. Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 119(1): 276 - 283.

Study on Adsorption Performance of Basic Fuchsin onto Biomass Material Lotus Leaf

HAN Xiu-li¹, WANG Wei¹, LI Hong-ping^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Sanmenxia Environmental Monitoring Station, Sanmenxia 472000, China)

Abstract: The potential of lotus leaf for the removal of basic fuchsin (BF) from aqueous solution was investigated. The experiments were performed under various conditions including contact time, adsorbent dose, initial BF concentration, solution pH, salt ionic strength and temperature. The Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan isotherm models were employed to discuss the adsorption behavior. The results of analysis indicated that the equilibrium data were perfectly represented by Koble-Corrigan isotherm. The kinetic studies indicated that adsorption process followed the pseudo second-order mode, suggesting that the adsorption might be a chemisorption process. The present study implied that lotus leaf was a promising candidate as low cost biosorbent for the removal of BF from aqueous solution.

Key words: adsorption; basic fuchsin; lotus leaf; isotherm; kinetics