

文章编号:1671-6833(2010)06-0087-04

花生壳对水中阳离子染料吸附性能的研究

邹卫华¹, 李 苛¹, 白红娟¹, 赵 雪¹, 韩润平²

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001)

摘 要: 选择天然花生壳作为生物吸附剂, 研究了其对水溶液中亚甲基蓝(MB)、中性红(NR)和孔雀石绿(MG)的吸附行为。考察了 pH 值、盐浓度、振荡时间、初始浓度等因素对染料吸附的影响。结果表明, 随着溶液 pH 值的增大、初始浓度增大以及盐浓度的降低, 花生壳对 3 种染料的吸附率增大。亚甲基蓝、中性红和孔雀石绿吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式。花生壳对 3 种染料的吸附过程可以用准二级动力学模型较好地描述。相同条件下对 3 种染料的吸附强弱为 NR > MG > MB。

关键词: 生物吸附; 花生壳; 亚甲基蓝; 中性红; 孔雀石绿

中图分类号: X703 **文献标识码:** A

0 引言

染料废水因为成分复杂、质量浓度高、色度深和排放量大, 已成为重要的污染源。然而含染料废水难以生化降解, 脱色处理十分困难。吸附法在去除水中难降解污染物方面有着广泛的应用^[1-2]。近年来, 利用廉价的农林废弃物作为吸附剂处理低浓度的有机废水引起了人们的重视。目前研究使用的农林废弃物包括甘蔗渣、麦秸秆、稻壳、大豆皮、花生壳、玉米芯等^[3-8]。花生壳是一种农作物废弃物, 廉价易得, 且产量巨大, 是一类性能优良的生物吸附剂, 可被用于吸附水中的重金属离子或难降解有机废水等水体污染物, 而关于用花生壳作为吸附剂处理含染料废水的报道并不多见^[8]。为了探索花生壳用作吸附剂处理染料废水的可行性, 笔者以阳离子染料亚甲基蓝、中性红和孔雀石绿为研究对象, 用分光光度法研究了花生壳对 3 种染料的吸附特征, 并比较了对 3 种染料吸附能力, 为开发廉价、高效的新型染料吸附材料提供理论基础。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

花生壳取自洛阳郊区, 使用前先用自来水反复浸泡冲洗, 除去花生壳表面的灰土浮尘, 再用蒸馏水多次冲洗干净后, 在恒温烘箱内 80 ℃ 下烘

干, 粉碎, 过筛, 收集 0.38 ~ 0.83 mm 颗粒备用。

721 分光光度计(上海第三仪器有限公司); SHZ-82 恒温气浴振荡器(常州国华电器有限公司)。

1.2 实验方法

采用静态法进行实验, 将 3 g · L⁻¹ 花生壳放入 50 mL 锥形瓶中, 加入一定浓度的亚甲基蓝、中性红或孔雀石绿溶液 10 mL, 在振荡器上进行吸附。一定时间后取上清液用光度法测定染料浓度, 并依下式计算花生壳的吸附量:

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

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

式中: C_0 , C_e 分别为染料初始浓度和吸附达平衡后溶液中吸附质的浓度, mmol · L⁻¹; V 为进行吸附时溶液的体积, L; m 为发生吸附时吸附剂的质量, g; q_e 为吸附量, mg · g⁻¹; p 为吸附百分率, %。

1.3 染料的测定

采用可见分光光度法, 在 pH 为 5.0 左右, 分别在 660, 620 nm 处测量亚甲基蓝和孔雀石绿吸光度, 在 pH 为 4.5 左右, 530 nm 处测量中性红吸光度, 根据吸光度与染料浓度在一定范围内呈线性关系进行染料浓度的测定。

收稿日期: 2010-06-03; 修订日期: 2010-08-17

基金项目: 河南省科技攻关资助项目(102102210103); 河南省教育厅科技攻关资助项目(2010A610003)

作者简介: 邹卫华(1967-), 女, 河南郑州人, 郑州大学副教授, 博士, 研究方向为环境分析, E-mail: whzhou@zzu.edu.cn.

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

MB, NR 和 MG 的初始浓度分别为 0.710 , 0.346 和 $0.480 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节溶液 pH 为 $2 \sim 10$, 花生壳用量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 298 K 振荡 8 h . 由于 NR 在 pH 达到 7 的时候变浑浊, 于是对 NR 的吸附 pH 调节到 $2 \sim 6.5$. 以吸附率对 pH 作图如图 1 所示, 溶液初始 pH 值影响花生壳对 MB, NR 和 MG 吸附率. pH 在 $1 \sim 4$ 时, 随 pH 的升高, 3 种染料的吸附率不断增加, 对 NR 而言, 最佳 pH 在 $4.5 \sim 5.2$ 范围. 花生壳对 MB 和 MG 的最佳吸附 pH 值为 7.5 , 之后吸附量变化不大. 鉴于上述实验结果, 结合 3 种染料溶液的酸碱性, 在以后的实验中, 均未调节 pH 值.

花生壳含有羟基、酚羟基、羧基、氨基等官能团, 3 种染料在水溶液中是以阳离子形式存在, pH 值较低时, 由于大量 H^+ 的存在, 使花生壳中酚羟基和羧酸离解困难, 苯氧阴离子和羧酸根阴离子减少, 与染料阳离子结合的静电引力减弱, 导致吸附率较低, 而 pH 值较高时, 苯氧阴离子和羧酸根阴离子增多, 导致吸附率增大且基本保持不变.

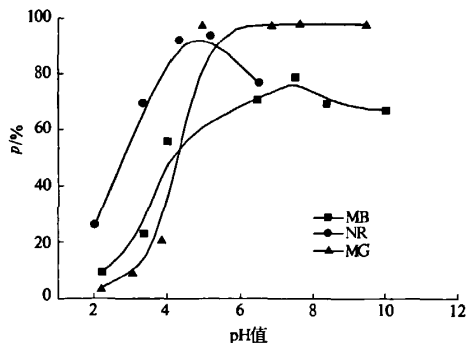


图 1 pH 值对 3 种染料吸附的影响
Fig. 1 The effect of initial pH on adsorption of MB, NR and MG

2.2 盐浓度对中性红吸附的影响

MB, NR 和 MG 溶液的初始浓度分别为 0.568 , 0.346 和 $0.411 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 花生壳用量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 298 K 振荡 8 h . NaCl 及 CaCl_2 对染料吸附率的影响如图 2 所示.

由图 2 可以看出, 花生壳对 3 种染料的吸附率随着盐浓度的增加而降低, 表明阳离子染料与支持电解质之间存在竞争吸附. 由于 Ca^{2+} 对离子强度的贡献较 Na^+ 大, 且 Ca^{2+} 所带的电荷数较 Na^+ 多, Ca^{2+} 对吸附的影响比 Na^+ 大. 说明共存离

子对阳离子染料的影响与其化合价以及离子的水合半径等性质有关^[9-10].

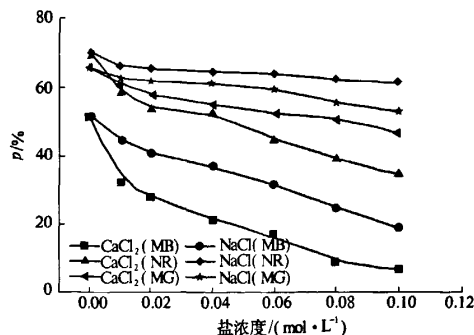


图 2 盐浓度对 3 种染料吸附的影响
Fig. 2 The effect of salt concentration on adsorption of MB, NR and MG

2.3 时间和浓度对吸附的影响及吸附动力学研究

在 288 K 下, 不同时间对花生壳吸附 3 种染料的影响如图 3 所示. 由图中可看出, 花生壳对染料的吸附量在 60 min 内增加迅速. 吸附时间超过 60 min 后, 吸附量变化很小. 所以花生壳对 3 种染料的吸附过程可以分为 2 个阶段, 60 min 以内为快速吸附阶段, 60 min 以后为慢速吸附阶段, 8 h 基本达到吸附平衡.

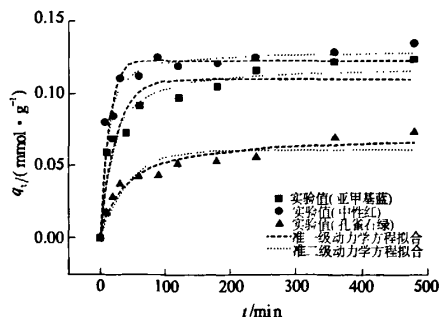


图 3 花生壳吸附 MB, NR 和 MG 的动力学曲线
Fig. 3 Adsorption kinetics of MB, NR and MG by peanut hull

时间对吸附的影响可用动力学方程来预测. 常用于描述吸附动力学的数学模型有准一级动力学方程和准二级动力学方程^[11]. 其非线性形式分别为:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

式中: $k_1 (\text{min}^{-1})$ 和 $k_2 (\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别是准一级和准二级动力学方程的吸附速率常数;

q_e 和 q_t 是吸附平衡时和吸附过程中任意时间的吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 将实验数据根据式(3)和(4)进行非线性拟合, 所得动力学参数和相关系数见表 1.

由表 1 可以看出, 准二级动力学模型相关系

数 R^2 均大于 0.950, 而且所计算得到的平衡吸附量值与实际平衡吸附量值基本符合, 准一级动力学的计算值与实测值相差较大, 由此得出, 准二级动力学方程可以较好地预测时间对吸附的影响, 同时也说明该吸附是化学吸附^[12].

表 1 花生壳吸附 MB,NR 和 MG 的准一级动力学和准二级动力学方程的参数
Tab.1 Kinetic parameters of pseudo-first order and pseudo-second order for the adsorption of MB, NR and MG using nonlinear regressive analysis

染料	准一级动力学方程			准二级动力学方程			
	$k_1/$	$q_e(\text{cal})/$	R^2	$k_2/$	$q_e(\text{cal})/$	$q_e(\text{exp})/$	R^2
	($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)		($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	
亚甲基蓝	0.043 ± 0.010	0.110 ± 0.006	0.887 0	0.525 ± 0.134	0.120 ± 0.005	0.123	0.953 5
中性红	0.078 ± 0.011	0.123 ± 0.003	0.954 5	1.019 ± 0.177	0.130 ± 0.003	0.135	0.979 4
孔雀石绿	0.023 ± 0.005	0.062 ± 0.003	0.888 5	0.390 ± 0.106	0.071 ± 0.004	0.074	0.951 0

2.4 染料浓度的影响及吸附等温线

在 3 种染料初始浓度范围为 $0.140 \sim 1.740 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸附液中, 加入 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的花生壳, 在 288 K 条件下吸附 8 h, 吸附量 q_e 随平衡浓度变化的结果如图 4 所示.

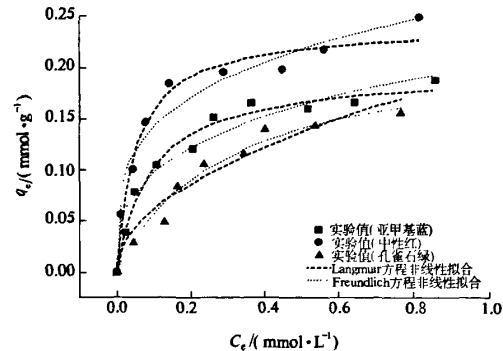


图 4 花生壳吸附 3 种染料的吸附等温线与 Langmuir 和 Freundlich 等模型的非线性拟合曲线
Fig.4 Equilibrium adsorption quantities of MB, NY and MG adsorption at different equilibrium concentration of MB, NR, MG and predicted isotherm curves

从图 4 看出在同一温度下, 随着 MB,NR,MG 平衡浓度增加, 花生壳对 MB,NR,MG 的吸附量增加. 在 MB 和 NR 的平衡浓度较低时, 花生壳对其吸附量增幅较大; 平衡浓度分别超过 0.142 和

$0.242 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 MB 和 NR 吸附量增幅减缓. MG 随平衡浓度的增大, 吸附量逐渐增加.

选取常见的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程, 将花生壳吸附 3 种染料的实验数据与上述方程进行非线性拟合分析. Langmuir 吸附等温式为

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{5}$$

式中: q_e 和 q_m 分别为平衡和饱和吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为吸附平衡常数 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 代表平衡浓度.

Freundlich 吸附等温式为

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{6}$$

式中: K_F 为 Freundlich 吸附系数, n 为常数.

根据实验结果, 依式(5)和(6)作图, 得到 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式参数, 见表 2. 由 2 个方程的相关系数 R^2 值和图 4 可以判断, 花生壳对 3 种染料的吸附对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均适合 (R^2 均大于 0.950 0). 根据 Langmuir 方程计算得到的 3 种染料的饱和吸附量 q_m 分别为 0.197 (MB) , 0.241 (NR) 和 $0.226 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ (MG)}$, 表明花生壳对上述 3 种染料均有较强的吸附能力, 相同条件下花生壳对 3 种染料的吸附强弱为 $\text{NR} > \text{MG} > \text{MB}$.

表 2 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的吸附常数和关系数

Tab.2 The reference values in Langmuir and Freundlich equations and the coefficients of equations

染料	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	$q_m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
亚甲基蓝 (MB)	0.197 ± 0.008	0.030 ± 0.005	0.982 0	0.031 ± 0.006	0.322 ± 0.038	0.960 6
中性红 (NR)	0.241 ± 0.012	0.065 ± 0.014	0.970 4	0.057 ± 0.009	0.270 ± 0.032	0.967 4
孔雀石绿 (MG)	0.226 ± 0.022	0.0089 ± 0.002	0.973 9	0.010 ± 0.003	0.505 ± 0.068	0.950 4

3 结论

花生壳对阳离子染料亚甲基蓝、中性红和孔雀石绿具有很好的去除效果。染料初始浓度、pH值、吸附时间和浓度对吸附有影响。吸附等温线均符合Langmuir和Freundlich方程,吸附过程均符合准二级动力学模型。由于花生壳量大、价廉、易得,因而用其处理阳离子染料废水成本很低,推广前景广阔。

参考文献

- [1] ROBINSON T, MCMULLAN G, MARCHANT R, et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative[J]. *Bioresour Technol*, 2001, 77(3): 247-255.
- [2] AKSU Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review[J]. *Process Biochem*, 2005, 40(3/4): 997-1026.
- [3] KIRAN I, AKAR T, OZCAN A S, et al. Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solutions[J]. *Biochem Eng*, 2006, 31(3): 197-203.
- [4] HAN R P, WANG Y F, HAN P, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 137(1): 550-557.
- [5] HAN R P, WANG Y F, YU W H, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 141(3): 713-718.
- [6] GUPTA V K, JAIN R, VARSHNEY S, et al. Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk - an agricultural waste[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 142(1/2): 443-448.
- [7] SRIVASTAVA V C, MALL I D, MISHRA I M, et al. Equilibrium modeling of ternary adsorption of metal ions onto rice husk ash[J]. *J Chem Eng Data*, 2009, 54(3): 705-711.
- [8] HAN R P, HAN P, CAI Z H, et al. Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk[J]. *J Environ Sci*, 2008, 20(9): 1035-1041.
- [9] BOWMA R S, O'CONER G A. Control of nickel and Strontium sorption by free metal ion activity[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1982, 46: 933-936.
- [10] 邹卫华, 陈宗璋, 韩润平, 等. 锰氧化物/石英砂(MOCS)对铜和铅离子的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(6): 779-784.
- [11] WALKER G M, HANSEN J, HANNA J - A, et al. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomite sorbents[J]. *Water Res*, 2003, 37(9): 2081-2089.
- [12] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second-order model for sorption process[J]. *Process Biochem*, 1999, 34(5): 451-465.

Utilization of Peanut Hull as Biosorbent for Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution

ZOU Wei-hua¹, LI Ke¹, BAI Hong-juan¹, ZHAO Xue¹, HAN Run-ping²

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The potential feasibility of a low cost biomaterial as sorbent for removal of cationic dyes of methylene blue (MB), neutral red (NR) and malachite green (MG) from aqueous solution was investigated. Experiments were carried out as function of pH, salt concentration, contact time and initial dye concentration. A greater percentage of the three dyes removal was observed with decrease in salt concentration and increase of pH. Higher initial concentration is more favorable for the adsorption of dyes. The equilibrium data agreed well with the Langmuir and Freundlich models. The pseudo-first order model and pseudo-second order model were used to describe the kinetics data. The dynamic data were in good agreement with the pseudo-second order model. The removal of methylene blue, neutral red and malachite green by peanut hull followed the descending order: NR > MG > MB.

Key words: biosorption; peanut hull; methylene blue(MB); neutral red(NR); malachite green (MG)