

文章编号:1671-6833(2013)02-0028-04

乙二胺改性锯末对刚果红的吸附研究

邹卫华,李 苛,高帅鹏,白红娟

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要:将锯末使用乙二胺改性作为吸附剂,研究其对阴离子染料刚果红的吸附行为.考察 pH 值,盐度,温度,初始浓度以及时间等因素对吸附的影响.结果表明,采用乙二胺改性的锯末对刚果红的吸附量增大,未改性和改性锯末的最大吸附量分别为 6.99 和 $14.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 吸附过程符合 Freundlich 吸附等温式;采用准二级动力学模型和粒子扩散模型对刚果红的吸附动力学及机理进行研究,锯末对刚果红的吸附分为膜扩散和颗粒内扩散两个阶段.吸附饱和的锯末用 NaOH 解吸再生效果最好.

关键词:乙二胺;锯末;刚果红;吸附;动力学研究;再生

中图分类号: X703

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.02.008

0 引言

在现代社会中,工业加工过程会排放大量染料废水,造成自然水体严重污染^[1],影响生态平衡、危害人类健康,所以开发经济有效的印染废水处理技术成为当今环保行业关注的课题^[2].

吸附法是除去废水中难生物降解污染物的一个有效方法^[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.比如花生壳、麦秸秆、麦壳、稻壳、锯末、树叶等生物材料^[3-11]已经广泛用于污水中染料的去.锯末是一种林业废弃物,廉价易得,且产量巨大,由于它本身含大量羟基、羧基等官能团,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.但锯末含还原性基团较少,对阴离子染料吸附能力较弱.例如王元凤^[12]使用天然梧桐树叶和谷壳吸附刚果红,吸附量分别为 $7.33, 3.90 \text{ mg/g}$,除此以外,天然矿物如高岭土和沸石对刚果红的吸附量为 $5.60, 4.30 \text{ mg/g}$ ^[13],吸附量均较低.因此需要对生物材料,天然矿石等进行改性以提高其对阴离子染料的吸附能力.

用锯末作为吸附剂处理含阴离子染料废水的报道较少^[10],笔者研究了改性锯末去除阴离子染料刚果红的吸附性能.用乙二胺对锯末的羧基进

行化学修饰,以增强其吸附阴离子染料的能力,从而为开发廉价、高效的新型染料吸附材料提供理论基础.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

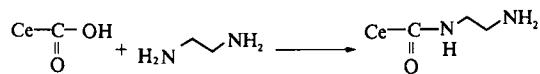
实验仪器:SHZ-82 型气浴恒温振荡箱(常州国华电器有限公司);721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司).

主要试剂:乙二胺和刚果红均为分析纯.

1.2 改性锯末的制备

将粒径为 $0.425 \sim 0.850 \text{ mm}$ 的目标锯末清洗干净烘干,与乙二胺和蒸馏水按 $10 \text{ g}:15 \text{ mL}:30 \text{ mL}$ 的比例混合均匀,在 80°C 下反应 2 h .然后用蒸馏水把锯末冲洗至中性,干燥,备用.

乙二胺改性锯末的机理^[14]如下:



Ce-COOH 代表未改性锯末.

1.3 实验方法

采用静态法进行实验,将 2 g/L 的改性锯末放入 50 mL 锥形瓶中,加入一定浓度的刚果红溶液 10 mL ,置于气浴恒温振荡器中振荡.一定时间后取上清液用分光光度法测定染料浓度,并采用下式计算锯末对刚果红的吸附量:

收稿日期:2012-02-13;修订日期:2012-03-05

基金项目:河南省科技攻关计划资助项目(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,湖南桃源人,郑州大学副教授,博士,研究方向为环境分析, E-mail: whzhou@zzu.edu.cn.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}, \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_e 分别为吸附前和吸附后刚果红溶液的浓度, mg/L; V 为刚果红溶液的体积, L; M 为吸附剂锯末质量, g; q_e 为吸附量, mg/g.

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附的影响

配制初始浓度为 40.0 mg/L 的刚果红溶液, 调节 pH 为 2~10, 在 298 K 时振荡 8 h, 结果如图 1 所示. pH < 4 时改性锯末吸附量随着 pH 的增大而增大, 在 pH = 4 时改性锯末吸附量最大, pH > 7 时吸附量随着 pH 的增大而减小. 改性锯末的吸附量明显大于未改性锯末. 原因是锯末酯化后对阴离子染料排斥作用降低.

pH 在 4~7 范围内, 锯末表面 $-NH_2$ 质子化为 $-NH_3^+$, 而刚果红表面带负电荷形成聚阴离子, 两者通过静电引力结合, 吸附量增大; 当 pH < 3 时, 刚果红分子中存在 $-SO_3H^-$, 会降低与锯末中 $-NH_3^+$ 之间的静电引力, 从而吸附量减小; pH 为 7~10 时, 随着溶液中 OH^- 浓度的增加, 静电吸引力减弱, 但是此时锯末可能会通过氢键或范德华力与刚果红分子结合^[15], 两者作用相抵消, 导致吸附量变化不大.

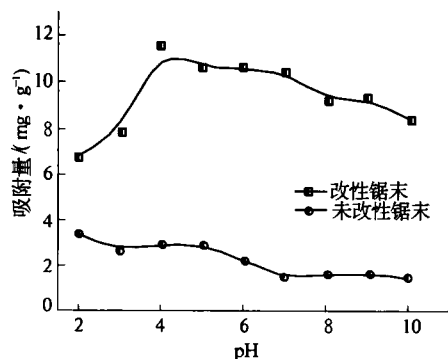


图1 pH 对吸附的影响

Fig.1 Effect of initial pH on adsorption of congo red

2.2 盐离子浓度对吸附的影响

如图 2 所示, 增加盐浓度, 改性锯末的吸附能力增加. 原因是溶液中存在的 Na^+ 有助于中和刚果红所带负电荷, 使其更易接近锯末表面的活性位点, 吸附量增大. 由于相同浓度的 Na_2SO_4 对离子强度的贡献比 $NaCl$ 大, 且电荷数也更多, 因此 Na_2SO_4 比 $NaCl$ 对吸附的影响大.

2.3 浓度和温度对吸附的影响及吸附等温线研究

配置一系列初始浓度为 10~300 mg/L 的刚果红溶液, 研究温度和浓度对吸附的影响, 以吸附

量(q_e)对平衡浓度(C_e)作图, 如图 3 所示.

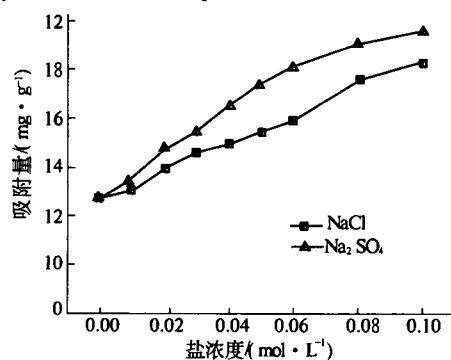


图2 盐度对吸附的影响

Fig.2 Effect of salt concentration on adsorption of congo red

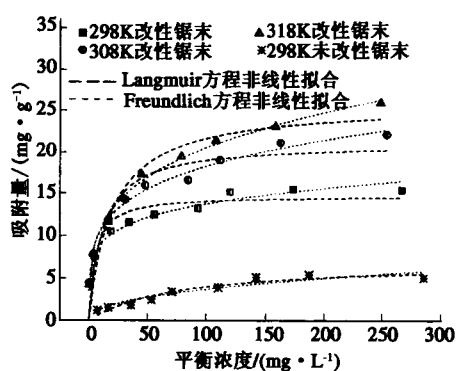


图3 浓度和温度对吸附的影响

Fig.3 Effect of initial concentration and temperature on adsorption of congo red

结果表明改性锯末对刚果红的吸附量随温度的升高和平衡浓度的增大而增大, 在平衡浓度较小时, 吸附量的增幅较大, 随着平衡浓度的增大, 吸附量的增幅逐渐趋于平缓.

选用常见的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对实验数据进行非线性拟合分析, Langmuir 吸附方程如下:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (2)$$

式中: q_e 和 q_m 分别为平衡和饱和吸附量, mg/g; K_L 为吸附系数, L/mg; C_e 为平衡浓度, mg/L.

Freundlich 吸附方程为

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (3)$$

式中: K_F 为吸附系数; n 为常数.

采用非线性回归方法处理实验结果, 并用 Chi-square 统计参数估算误差. 其表达式为

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}}, \quad (4)$$

式中: $q_{e,exp}$ 为实验值, mg/g; $q_{e,calc}$ 为预测值, mg/g.

根据公式(2)和(3)对实验数据进行非线性拟合, 所得相关参数和 χ^2 列于表 1 中.

由表 1 中可以看出,由 Freundlich 方程拟合出的相关系数较高 ($R^2 > 0.975\ 0$), χ^2 值较小,比 Langmuir 方程更适合描述改性锯末对刚果红的吸附过程, $1/n$ 介于 0.1~0.5 之间,说明锯末对刚果

红的吸附能力较强^[12]. 在 298 K, 改性与未改性锯末的最大吸附量 q_m 分别为 14.77 和 6.99 mg/g, 改性锯末吸附量远大于未改性锯末.

表 1 不同温度下 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型参数
Tab. 1 Langmuir and Freundlich isotherm constants for the adsorption at different temperatures

模型/参数		温度 T/K			
		298	308	318	298(未)
Langmuir 模型	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	0.195 3	0.087 4	0.050 9	0.012 9
	$q_m (mg \cdot g^{-1})$	14.77	21.14	25.92	6.99
	R^2	0.835 2	0.868 0	0.912 7	0.927 8
	χ^2	2.800	5.315	5.271	0.222 5
Freundlich 模型	K_F	5.936	6.244	5.821	0.484 9
	$1/n$	0.182 8	0.233 2	0.273 8	0.439 4
	R^2	0.975 1	0.990 6	0.994 0	0.902 0
	χ^2	0.423 8	0.3778	0.359 1	0.302 1

2.4 吸附时间对吸附的影响及吸附动力学研究
配制不同浓度的刚果红溶液,在 298 K 下研究初始浓度和时间对吸附的影响,实验结果如图 4 所示. 改性锯末对刚果红的吸附过程可以分为 2 个阶段,180 min 以内为快速吸附阶段,180 min 以后为慢速吸附阶段. 同时,随着初始浓度增大,吸附量增加,因为吸附剂表面有更多的染料分子被吸附,从而吸附量变大.

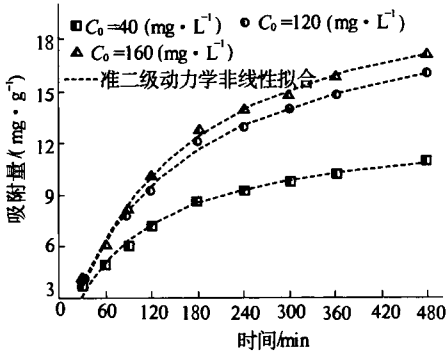


图 4 时间与初始浓度对吸附的影响
Fig. 4 Effect of contact time and initial concentration on adsorption of congo red

吸附动力学研究常采用准一级动力学方程、准二级动力学方程以及粒子内扩散等方程来描述,本实验采用准二级动力学方程进行分析

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \tag{5}$$

式中: q_e 和 q_t 分别是平衡吸附量和时间 t 的吸附量 (mg/g); k_2 是准二级吸附速率常数 (g/mg · min).

利用准二级动力学模型进行非线性拟合,所得相关参数和 χ^2 列于表 2 中.

由表 2 中可以看出,准二级动力学方程拟和吸附量与实验值相差较小,而且 R^2 较高, χ^2 值较小,可以用来表述改性锯末对刚果红的吸附,表明吸附过程属于化学吸附^[16]; k_2 则随浓度增大而减小,这可能是溶液初始浓度大,染料分子增多,对吸附造成空间阻隔,以致吸附速率降低, k_2 减小. 这种趋势与 V. Vimonses 等^[13] 采用黏土材料吸附刚果红的实验结果分析相类似.

表 2 不同初始浓度准二级动力学模型相关参数
Tab. 2 Pseudo-second-order model kinetic constants for the adsorption at various initial concentration

参数	$C_0/(mg \cdot L^{-1})$		
	40.93	120.83	161.08
$k_2 \times 10^3/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0.77	0.33	0.29
$q_{e,calc}/(mg \cdot g^{-1})$	13.04	20.81	22.62
R^2	0.986 5	0.994 5	0.995 5
χ^2	0.101 4	0.109 7	0.110 2

2.5 吸附机理探讨

为了进一步说明吸附机理,对 298 K 不同初始浓度下改性锯末对刚果红的吸附行为进行了粒子内扩散方程^[17]的线性回归分析.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C. \tag{6}$$

式中: k_{id} 为内扩散系数 (mg · g⁻¹ · min^{-1/2}).

通过 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图,并计算出参数,见图 5 和表 3. 由图 5 可知,整个吸附过程分成两个阶段:第一阶段表示表面扩散过程(膜扩散),即吸附质到吸附剂表面的扩散;第二阶段为颗粒内扩散过程,即吸附质在吸附剂孔隙内的扩散.

从图中可以看出,锯末吸附刚果红的 q_t 对 $t^{1/2}$

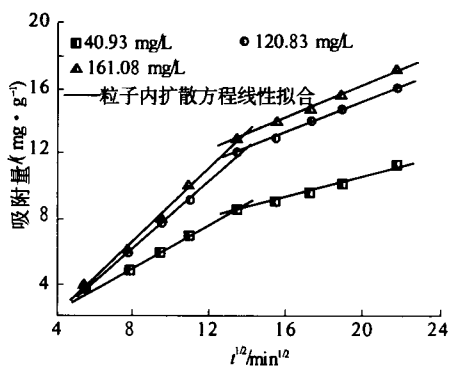


图 5 不同初始浓度下粒子内扩散方程分析

Fig. 5 Intra-particle diffusion model plot at various initial concentration

表 3 不同初始浓度下粒子内扩散方程线性分析

Tab. 3 Intra-particle diffusion model kinetic constants for the adsorption

参数	$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
	40.93	120.83	161.08
$k_{11}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.633 4	1.002 4	1.144 3
$C_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.031 7	-1.660 7	-2.629 7
R	0.999 0	0.997 0	0.998 2
$k_{12}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.309 0	0.481 5	0.505 2
$C_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	4.318 7	5.542 5	6.060 6
R	0.993 2	0.999 0	0.999 6

曲线为不通过原点的直线,说明颗粒内扩散不是控制吸附过程的唯一一步,而是由膜扩散和颗粒内扩散联合控制^[13]。此外,扩散速率常数 k_{12} 小于 k_{11} ,表明表面扩散进行较快,当吸附剂表面达到饱和后,染料分子进入吸附剂颗粒内部孔隙,扩散阻力逐渐增大,导致扩散速度降低,最终达到吸附平衡状态。

2.6 吸附剂的再生

将吸附饱和的锯末分别用蒸馏水、0.01 mol/L HCl、0.01 mol/L NaOH、10 % 乙醇等溶液进行解吸实验。其中用 NaOH 解吸再生的效果最好,再生率可达 87.62 %,这可能是由于碱性溶液中 OH^- 的增多有利于解吸过程的进行。

3 结论

乙二胺改性锯末对阴离子染料刚果红有较好的吸附效果。随着盐度增大、温度升高和溶液初始浓度的增大,对刚果红的吸附量增加。吸附过程符合 Freundlich 吸附等温式。对锯末吸附刚果红的动力学和机理研究表明,吸附过程符合准二级动力学模型和粒子内扩散模型,锯末对刚果红的吸附分为膜扩散和颗粒内扩散两个阶段。吸附饱和的锯末用 0.01 mol/L NaOH 解吸再生效果最好。

参考文献:

- [1] FORGACS E, CSERHATI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters; a review [J]. Environ Int, 2004, 30 (7):953 - 971.
- [2] CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal; a review [J]. Bioresour Technol, 2006, 97 (9):1061 - 1085.
- [3] HAN Run-ping, HAN Pan, CAI Zhao-hui, et al. Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk [J]. J of Environ Sci, 2008, 20 (9):1035 - 1041.
- [4] WAN NGAh W S, HANAFIAH MAK M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review [J]. Bioresour Technol, 2008, 99(10):3935 - 3948.
- [5] XU Xing, GAO Bao-yu, WANG Wen-yi, et al. Effect of modifying agents on the preparation and properties of the new adsorbents from wheat straw [J]. Bioresour Technol, 2010, 101 (5):1477 - 1481.
- [6] BULUT Y, AYDIN H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells [J]. Desalination, 2006, 194 (1 - 3):259 - 267.
- [7] HAN Run-ping, WANG Yuan-peng, HAN Pan, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode [J]. J Hazard Mater, 2006, 137 (1):550 - 557.
- [8] LIANG Sha, GUO Xue-yi, FENG Ning-chuan, et al. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions [J]. J Hazard Mater, 2009, 170 (1):425 - 429.
- [9] MITTAL A, KRISHNAN L, GUPTA V K. Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya [J]. Sep Purif Technol, 2005, 43 (2):125 - 133.
- [10] 詹予忠, 杨向东, 李玉博. 刚果红和结晶紫在锯末上的吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(2): 134 - 139.
- [11] HAN Xiu-li, WANG Wei, MA Xiao-jian. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf [J]. Chem Eng J, 2011, 171(1): 1 - 8.
- [12] 王元凤. 谷壳和梧桐树叶对水体中亚甲基蓝和刚果红的吸附研究 [D]. 郑州: 郑州大学化学系, 2007.
- [13] VIMONSES V, LEI S M, JIN B, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials [J]. Chem Eng J, 2009, 148 (2/3):354 - 364.

(下转第 36 页)

Numerical Simulation on Heat Transfer and Flow Resistance Characteristics of Spirally Fluted Tubes

WU Jin-jing¹, CAO Kan², WEI Xin-li³

(1. School of Sciences, Lishui University, Lishui 323000, China; 2. Key Laboratory of Process Heat Transfer and Energy Saving of Henan Province, Zhengzhou 450002, China; 3. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A comparative numerical investigation was carried out for heat transfer and flow resistance characteristics of smooth tube and 7 spirally fluted tubes with various structural parameters. This paper pointed out that the improvement of the synergy of velocity and temperature fields enhanced the heat transfer of spirally fluted tubes. The main influence factors of heat transfer and flow characteristics of spirally fluted tubes were also analyzed in the paper, such as Reynolds number, fluted depth, pitch and bowls radius. The results show that at the same flow rate and pitch, with the increase of fluted depth, heat transfer improves gradually, and the flow resistance also increases. And then at the same flow rate and fluted depth, with the smaller pitch, the more obvious separation of the fluid boundary layer, which leads to the improvement of heat transfer and the increase of flow resistance. Bowls radius has a little influence on heat transfer, but it has a great impact on flow resistance.

Key words: numerical simulation; spirally fluted tube; heat transfer enhancement; field synergy principle

(上接第 31 页)

- [14] LI Zhen-hua, CHANG Xi-jun, ZOU Xiao-jun, et al. Chemically-modified activated carbon with ethylenediamine for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 632(2): 272 - 277.
- [15] 王丽, 王爱琴. 壳聚糖/蒙脱土纳米复合材料的制备及对染料的吸附性能[J]. *高分子材料科学与工程*. 2007, 23(5): 104 - 107.

- [16] BULUT E, OZACAR M, SENGIL I A. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154 (1/3): 613 - 622.
- [17] MOUSSAVI G, KHOSRAVI R. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste [J]. *Chem Eng Res Des*, 2011, 89 (10): 2182 - 2189.

Study on Congo Red Adsorption with Ethylenediamine Modified Sawdust

ZOU Wei-hua, LI Ke, GAO Shuai-peng, BAI Hong-juan

(School of Chemical Engineering and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The potential feasibility of ethylenediamine modified sawdust as the adsorbent for removal of anionic dye of congo red from aqueous solution was investigated. The experiments were carried out as function of pH, salt concentration, temperature, initial concentration and contact time. The results show that the sawdust modified with ethylenediamine made the adsorption capacity of congo red increase. By functionalizing, the adsorption capacity (q_m) of sawdust for congo red was increased from 6.99 to 14.77 mg/g at 298 K. The equilibrium data agreed well with the Freundlich model. The pseudo-second order and the intra-particle diffusion model were used for discussing the kinetics and mechanism of adsorption of congo red. The adsorption of congo red can be divided into two phases: membrane diffusion and particle internal diffusion. The best desorption method for saturated sawdust was NaOH.

Key words: ethylenediamine; sawdust; congo red; adsorption; kinetic study; regeneration