

王中华,曹健,曹雯慧. 乙二胺改性花生壳对刚果红的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2014,42(4):320-322.

乙二胺改性花生壳对刚果红的吸附性能

王中华,曹健,曹雯慧

(泰州职业技术学院制药与化学工程学院,江苏泰州 225300)

摘要:以花生壳为原料,乙二胺为改性剂,制备了改性花生壳吸附剂,以其吸附染料刚果红,探讨改性花生壳加入量、吸附时间、温度、pH 值等因素对吸附效果的影响。结果表明,乙二胺改性可显著提高花生壳对刚果红的吸附效果,当改性花生壳加入量为 0.4 g、吸附时间为 60 min、温度为 35 ℃、pH 值为 2 时吸附效果最佳,吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 等温式。改性花生壳经 NaOH 再生后可重复使用。

关键词:乙二胺;改性花生壳;吸附;刚果红;吸附等温模型

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)04-0320-03

随着印染工业的不断发展,染料工业废水对生态环境和人类健康的影响日益严重。目前染料废水的处理方法主要有氧化法、混凝法、催化氧化法、电解法和吸附法等。吸附法能够有效去除废水中难降解的有机物,出水水质好且稳定,无二次污染,在染料废水处理中有着广泛的应用^[1-3]。近年来,利用廉价的农林废弃物吸附低浓度的染料废水引起了人们的重视,常用的吸附剂有花生壳、麦秸秆、稻壳、锯末等^[4-5]。

花生壳是花生加工的下脚料,来源丰富,成本低廉,是一类性能优良的生物吸附剂。花生壳的主要成分为木质素、纤维素和半纤维素,含有大量的 -OH,可针对不同的吸附对象,通过化学改性引入对有机物、金属离子等作用力更强的活性基团,以改善其吸附能力^[6]。本试验采用乙二胺对花生壳进行改性,制备新型吸附剂,探讨其对刚果红的吸附性能、最佳吸附条件及其吸附机理,为其在染料废水治理中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:乙二胺(无锡市灵达化工试剂厂);刚果红(上海试剂三厂);氢氧化钠、盐酸(无锡市亚盛化工有限公司)。试剂均为分析纯。花生壳购自当地农贸市场,洗涤,60 ℃烘干,使用高速粉碎机粉碎,过筛。

仪器:XKG-100A 高速粉碎机(姜堰市新康医疗器械有

限公司);TDL-4 离心机(上海安亭科学仪器厂);721 型分光光度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏金坛市中大仪器厂);PHS-3C 数字式酸度计(江苏江分电分析仪器有限公司)。

1.2 改性花生壳的制备

称取过 20~40 目筛的花生壳粉末 10.0 g,置于 250 mL 圆底烧瓶中,加入 10 mL 的乙二胺溶液、100 mL 的水,在水浴锅中 65 ℃反应 2 h,抽滤,滤渣用蒸馏水洗至中性,70 ℃下干燥,得乙二胺改性花生壳,置于干燥器中备用。

1.3 静态吸附试验

称取一定量的乙二胺改性花生壳于 150 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 一定浓度的刚果红溶液,恒温水浴振荡吸附一定时间,离心,取上层清液,测定吸附后溶液的吸光度,根据 A-C 曲线,计算出溶液中剩余的刚果红浓度,按公式(1)和(2)计算改性花生壳吸附刚果红的去除率 E 和吸附量 q_t 。

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g); C_0 和 C_t 分别为吸附前和 t 时刻溶液中刚果红的浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L), m 为改性花生壳质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 乙二胺改性对花生壳吸附刚果红效果的影响

取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中,加入乙二胺改性和未改性花生壳各 0.4 g,在温度为 25 ℃下

收稿日期:2013-08-12

作者简介:王中华(1979—),男,江苏泰州人,硕士,副教授,主要从事污染防治新技术、新原理研究。E-mail:wzhhtzy@126.com。

[6] Das N, Jana R K. Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by Manganese nodule leached residues[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 293(2): 253-262.

[7] 李江,甄宝勤. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 应用化工, 2005, 34(10): 591-594, 600.

[8] 李艳玲, 吴立波, 王薇, 等. 聚合物强化超滤处理含铜废水[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 695-698.

[9] 马晓鸥, 尹庚明. 离子交换法处理线路板厂含铜废水工艺的优化[J]. 工业水处理, 2006, 26(2): 81-83.

[10] 齐龙. 国内活性炭应用的发展趋势[J]. 吉林林业科技, 2002, 31(2): 30-33.

[11] Amarasinghe B K, Williams R A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132(1/2/3): 299-309.

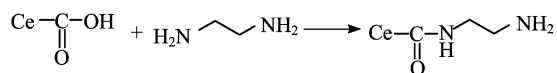
[12] 贾娜娜, 方为茂, 赵红卫, 等. 谷壳对水中铜镉离子的生物吸附研究[J]. 四川化工, 2010, 13(1): 49-53.

[13] 王国惠. 板栗壳对重金属 Cr(VI) 吸附性能的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 791-794.

振荡吸附 60 min, 对比乙二胺改性前后花生壳对刚果红的吸附效果。

在相同的吸附条件下, 改性花生壳对刚果红的去除率可达 95.73%, 吸附量为 1.20 mg/g; 未改性花生壳对刚果红的去除率仅为 65.15%, 吸附量为 0.81 mg/g。乙二胺改性可显著提高花生壳对刚果红的吸附效果, 这是因为乙二胺与花生壳表面的羧基进行酯化反应, 同时引入了氨基, 氨基易质子化带正电荷, 增强了对阴离子染料刚果红的吸附能力。

乙二胺改性花生壳的机理^[7]大致为:



CeCOOH 代表未改性花生壳

2.2 改性花生壳加入量对刚果红吸附效果的影响

取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中, 分别加入 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 g 的改性花生壳, 在温度为 25 ℃ 下振荡吸附 60 min, 考察改性花生壳加入量对刚果红吸附效果的影响, 试验结果见图 1。

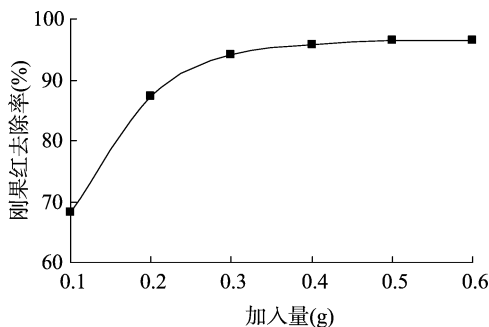


图1 改性花生壳加入量对刚果红吸附效果的影响

由图 1 可知, 对刚果红的去除率随改性花生壳加入量的增大而增加, 增大改性花生壳加入量, 花生壳比表面积增大, 孔道增多, 可接受刚果红的活性点位和活化官能团增多。当改性花生壳加入量大于 0.4 g 时, 继续增加改性花生壳加入量, 去除率变化不大。本试验中改性花生壳的最佳加入量为 0.4 g。

2.3 吸附时间对改性花生壳吸附刚果红效果的影响

取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的刚果红溶液 7 份, 要置于锥形瓶中, 分别加入 0.4 g 改性花生壳, 在温度为 25 ℃ 下振荡吸附, 每隔 10 min 取出 1 份, 离心, 取上层清液, 测定溶液的吸光度, 计算刚果红去除率, 试验结果见图 2。

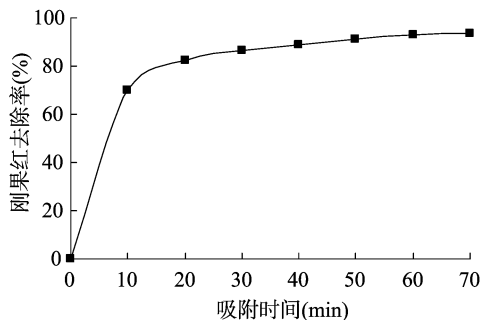


图2 吸附时间对改性花生壳吸附刚果红效果的影响

由图 2 可知, 从吸附开始到 20 min 时间内, 改性花生壳的刚果红去除率随吸附时间的延长快速增加; 20 min 后, 去除率增加缓慢, 60 min 后去除率随时间的进一步延长变化不大。吸附初期主要以物理吸附为主, 速度较快。吸附一段时间后, 被吸附离子与微粒内外表面的功能基团形成共价或离子键, 发生化学吸附, 速度较慢。吸附后期达动态平衡。本试验中选用 60 min 为吸附平衡时间。

2.4 温度对改性花生壳吸附刚果红效果的影响

取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中, 加入 0.4 g 乙二胺改性花生壳, 在温度分别为 15、20、25、30、35、40 ℃ 下振荡吸附 60 min, 考察温度对改性花生壳吸附刚果红效果的影响, 试验结果见图 3。

由图 3 可看出, 温度在 15~35 ℃ 时改性花生壳对刚果红的去除率随温度升高而升高。吸附为吸热过程, 温度升高有利于吸附的进行, 但总体影响不大。温度升至 40 ℃ 时, 改性花生壳的刚果红去除率反而下降。温度过高, 刚果红从花生壳表面解吸速度也加快, 反而不利于吸附。

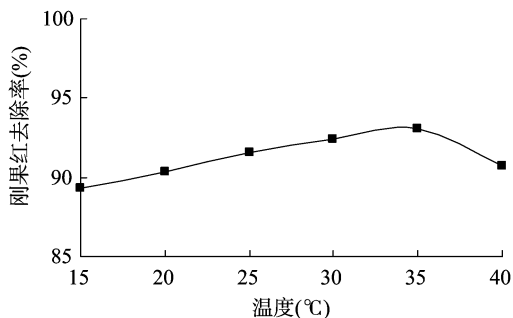


图3 温度对改性花生壳吸附刚果红效果的影响

2.5 pH 值对改性花生壳吸附刚果红效果的影响

取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中, 用稀 HCl 和稀 NaOH 溶液调节 pH 值分别为 2、4、6、8、10 和 12, 加入 0.4 g 乙二胺改性花生壳, 在温度为 25 ℃ 下振荡吸附 60 min, 考察 pH 值对改性花生壳吸附刚果红效果的影响, 试验结果见图 4。

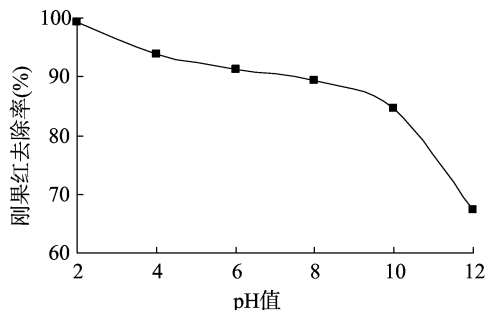


图4 pH值对改性花生壳吸附刚果红效果的影响

由图 4 可知, pH 值对改性花生壳吸附刚果红的效果有一定的影响。pH 值在酸性范围内, 改性花生壳对刚果红有较好的吸附效果。不同 pH 值下花生壳表面带电荷情况、染料的化学结构、稳定性等不同^[8], pH 值较低时, 改性花生壳表面的一NH₂ 易质子化形成—NH₃⁺, 以静电引力吸附刚果红, 提高了吸附能力。

2.6 吸附等温线

取 50 mL 浓度分别为 4、8、10、12、16、20、24 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中,加入 0.4 g 乙二胺改性花生壳,在温度为 25 ℃ 下振荡吸附 60 min,考察在不同刚果红初始浓度下,吸附达平衡时,溶液浓度 C_e 和吸附量 q_e 的关系,结果见图 5。

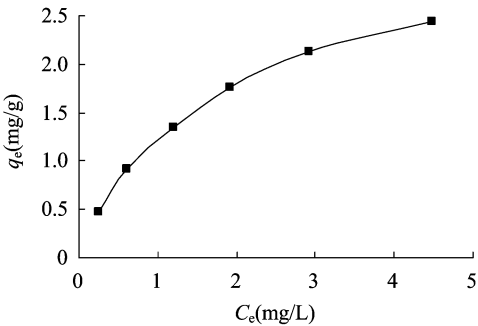


图5 吸附等温线

由图 5 可知,在一定质量浓度范围内,随着平衡浓度的增加,平衡吸附量也相应增加。分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对图 5 数据进行拟合,结果如表 1。

Langmuir 等温吸附式为:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{3}$$

式中: q_m 为饱和吸附量, K_L 为吸附系数。

Freundlich 等温吸附式为:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

式中: K_F 为吸附系数, n 为常数。

由表 1 可知,改性花生壳对刚果红的吸附符合 Langmuir 等温式,为单分子层吸附。用 Freundlich 等温式亦可较好地拟合两者之间的吸附,特征常数 $1/n$ 等于 0.572 2,说明吸附特性良好,吸附过程易于进行。

表 1 线性拟合结果

模式	线性回归方程	相关系数	特征参数值
Langmuir	$1/q_e = 0.445\ 3/C_e + 0.335\ 6$	0.999 3	$q_m = 2.979\ 7, K_L = 0.753\ 6$
Freundlich	$\lg q_e = 0.572\ 2 \lg C_e + 0.058\ 6$	0.992 2	$K_F = 1.144\ 4, 1/n = 0.572\ 2$

2.7 花生壳的再生和重复利用

使用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液对已吸附饱和的改性花生壳进行再生,用蒸馏水洗至中性,干燥箱中于 60 ℃ 烘干。取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中,加入 0.4 g 再生后的改性花生壳,25 ℃ 下恒温振荡吸附 60 min,考察再生和重复利用效果。改性花生壳经 2 次再生后吸附刚果红的去除率分别为 89.62% 和 86.17%。碱性溶液中 OH^- 有利于解吸过程的进行,改性花生壳经 NaOH 再生后可重复使用。

3 结论

采用乙二胺对花生壳进行改性,改性花生壳对刚果红的吸附效果大大提高。乙二胺与花生壳表面的羧基进行酯化反应,引入的氨基易质子化带正电荷,增强了对阴离子染料刚果红的吸附能力。浓度为 10 mg/L 的刚果红溶液的最佳吸附条件为:改性花生壳加入量 0.4 g,吸附时间 60 min,温度 35 ℃,pH 值 2。

改性花生壳对刚果红的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温式,吸附为单分子层吸附,吸附特性良好,吸附过程易于进行。

使用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液对已吸附饱和的改性花生壳进行再生,经 2 次再生后改性花生壳吸附刚果红的去除率分别为 89.62% 和 86.17%。改性花生壳经 NaOH 再生后可重复使用。

参考文献:

[1] Han R P, Ding D D, Xu Y F, et al. Use of rice husk for the adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(8): 2938 – 2946.

[2] 李仲民, 童张法, 唐艳葵. 聚合铝蒙脱土的制备及其吸附染料性能[J]. 工业水处理, 2008, 28(2): 55 – 57.

[3] 孙建兵, 李雪莲, 倪吾钟. 炭化污泥吸附染料的性能及其在处理印染废水中的应用[J]. 环境工程学报, 2011, 5(6): 1278 – 1282.

[4] 杨帆, 宋小杰, 韦文美. 农产品废弃物对染料废水处理研究进展[J]. 安徽建筑工业学院学报: 自然科学版, 2009, 17(4): 69 – 73.

[5] Hameed B H, El-Khaiary M I. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste; broad bean peels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/2/3): 639 – 648.

[6] 宋应华, 高媛. 甲醇酯化改性花生壳吸附溴甲酚绿的研究[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(8): 1558 – 1560, 1571.

[7] Li Z H, Chang X J, Zou X J, et al. Chemically – modified activated Carbon with ethylenediamine for selective solid – phase extraction and preconcentration of metal ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 632(2): 272 – 277.

[8] 李步海, 厉林静, 孙小梅. 乙二胺改性花生壳粉吸附阴离子染料的研究[J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2011, 30(3): 20 – 24.