

刘 茹,王春英. 环氧氯丙烷改性花生壳粉对孔雀绿染料的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2014,42(12):389-391.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.12.130

环氧氯丙烷改性花生壳粉对孔雀绿染料的吸附性能

刘 茹,王春英

(嘉应学院化学与环境学院,广东梅州 514015)

摘要:采用静态吸附法研究了 pH 值、染料初始浓度、吸附时间以及吸附温度对环氧氯丙烷改性花生壳粉吸附孔雀绿染料的影响,并应用吸附等温模型、动力学模型、热力学模型初步分析吸附机理。结果表明,在 pH 值为 4,染料初始浓度为 100 mg/L,反应温度为 30 ℃ 条件下,孔雀绿染料吸附率可达 97.37%。吸附过程是自发进行的吸热过程,吸附行为符合 Freundlich 等温吸附模型,吸附过程符合准二级反应动力学方程,颗粒内扩散过程是该吸附过程的主要控速步骤。

关键词:环氧氯丙烷;花生壳粉;孔雀绿染料;废水吸附;吸附材料

中图分类号: X788 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)12-0389-03

孔雀绿是绿碱性有机染料,被广泛应用于纺织业、皮革业、制陶业等领域。孔雀绿染料具有高毒素、高残留、高致癌、高致畸、致突变等副作用,所以含有孔雀绿的染料废水需经处理后方能排放。目前,处理染料废水的方法包括光催化降解法、电解法、氧化法、吸附法等^[1-4]。吸附法是 1 种简便有效的处理方法。最有效的吸附剂是活性炭,但因成本高未能得到普遍使用,所以开发 1 种高效廉价的吸附材料成为研究热点,其中价格低廉、来源丰富的生物吸附剂备受关注,如木屑、花生壳等^[5-7]。本研究以花生壳粉作为原料制备吸附剂,考察时间、温度、pH 值、浓度对孔雀绿染料废水的吸附行为并应用数学模型初步分析吸附机理,旨在为花生壳粉的再利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

HY-2 型调速多用振荡器(国华电器有限公司),pHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器厂),集热式磁力搅拌器(广州市予华仪器有限公司),DZF-6050 型真空干燥箱(上海实验仪器厂),722 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),TW100 型高速万能粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司)。环氧氯丙烷、孔雀绿、盐酸、氢氧化钠均为分析纯,试验用水为超纯水。用水将花生壳洗净后于 60 ℃ 烘干 5 h,用粉碎机将花生壳粉碎后备用。称取花生壳粉 20.0 g 置于 250 mL 烧杯中,分别加入 1.5 mol/L NaOH 溶液 45 mL、环氧氯丙烷 25 mL,置于水浴锅中于 40~45 ℃ 搅拌反应 30 min,过滤得到花生壳粉,用蒸馏水洗至滤液呈中性,将滤液置于 60 ℃ 下干燥 2 h,得到改性花生壳粉,置于干燥器中备用。

1.2 方法

1.2.1 pH 值对吸附作用的影响

在一系列 100 mL 具塞锥形瓶中加入初始浓度为 100 mg/L 不同 pH 值的孔雀绿溶液 50 mL 及 0.5 g 吸附剂,再于 30 ℃ 恒温振荡器中振荡 2 h 后取出过滤。采用分光光度法在波长 620 nm 处测量滤液吸光度,并计算浓度。应用公式(1)计算吸附量,应用公式(2)计算吸附率。

$$q = (C_0 - C)V/m$$
 (1)

式中: q 为染料的吸附量(mg/g); C_0 为染料的初始浓度(mg/L); c 为吸附后溶液中染料的浓度(mg/L); V 为染料溶液体积(L); m 为吸附剂质量(g)。

$$\text{吸附率} = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$$
 (2)

式中: C_0 为染料的初始浓度(mg/L); C 为吸附后溶液中染料的浓度(mg/L)。

1.2.2 初始浓度对吸附作用的影响 分别移取 50 mL 浓度为 100、200、300、400、500、600 mg/L 的孔雀绿溶液置于锥形瓶中,加入 0.5 g 吸附材料,置于恒温振荡器中 30 ℃ 下振荡 2 h,取样分析并计算吸附量,绘制吸附量-浓度曲线。

1.2.3 吸附时间、吸附温度对吸附作用的影响 取 300 mL 100 mg/L 的孔雀绿溶液,置于 1 000 mL 大烧杯中,加入 0.5 g 改性花生壳粉,于不同温度下搅拌,定时取样分析并计算吸附量,绘制不同温度下的吸附量-时间曲线,考察温度对吸附量的影响。应用热力学公式计算热力学参数并应用动力学模型分析结果,推测反应机理。

2 结果与分析

2.1 pH 值对吸附作用的影响

由图 1 可知,当染料废水初始 pH 值分别为 4、5 时,孔雀绿吸附率分别为 97.37%、97.34%。孔雀绿是 1 种三芳甲烷类共轭型碱性染料,随着 pH 值的增大, H^+ 浓度降低, H^+ 竞争降低,染料的吸附量增加。孔雀绿对 pH 值敏感,当 pH 值大于 5 时,易发生变色或沉淀,其反应方程式如图 2 所示。因此吸附发生的最佳 pH 值为 4。孔雀绿溶于水后 pH 值为 4~5,在吸附的最佳 pH 值范围,所以后续试验不调节溶液的 pH 值。

收稿日期:2014-02-19

基金项目:嘉应学院科研项目(编号:2012KJA10)。

作者简介:刘 茹(1981—),女,辽宁大连人,硕士,讲师,从事废水处理及农业废弃物利用研究。Tel:(0753)2189673,E-mail:liuru22@163.com。

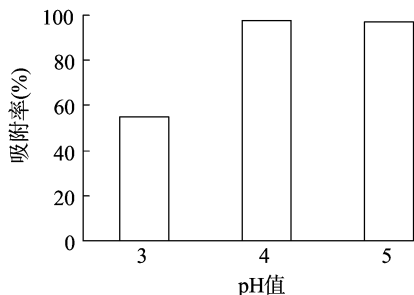


图1 pH值对孔雀绿吸附率的影响

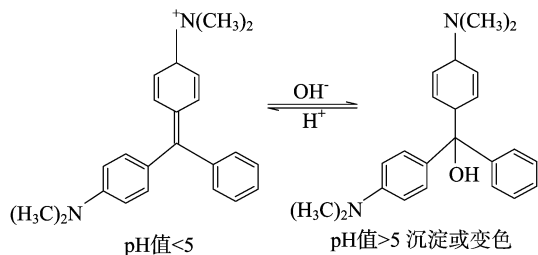


图2 孔雀绿的沉淀或变色反应

2.2 初始浓度对吸附作用的影响

由图3可知,随着初始浓度的增加,吸附量呈先上升后平稳趋势,这是因为当吸附剂表面的结合位点数量保持一定时,随着染料浓度的增加,结合位点不断被染料占据,当位点全部被占据后,吸附剂不再吸附染料,吸附达到平衡。利用Langmuir等温方程及Freundlich等温方程对图3的数据进行拟合,得到Langmuir(图4)、Freundlich(图5)拟合曲线。Langmuir、Freundlich等温方程如下^[8]:

Langmuir等温方程:

$$C_e/q = C_e/q_m + (q_m k_L)^{-1}; \quad (3)$$

Freundlich等温方程:

$$\lg q_e = n^{-1} \lg C_e + \lg k_F. \quad (4)$$

式中: C_e 为吸附后溶液中的染料浓度(mg/L), q 为吸附量(mg/g), q_m 为吸附剂理论最大吸附量(mmol/g), k_L 为Langmuir吸附平衡常数(L/mmol), k_F 为吸附剂吸附能力(mmol/g), n 值反映了吸附能力大小或吸附反应的强度, q_e 为平衡吸附量(mg/g)。一般认为 $1/n$ 值为0.1~0.5时容易吸附,当 $1/n$ 值大于2时较难吸附。

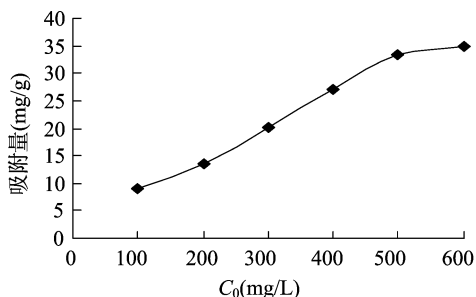


图3 初始浓度对孔雀绿吸附量的影响

从图4、图5可以看出, Freundlich曲线的相关系数比Langmuir曲线高,说明改性花生壳粉的表面不均匀并且对孔雀绿的吸附为多分子层吸附。 $1/n$ 值为0.4465,介于0.1~0.5之间,说明改性花生壳粉吸附性能好并且容易吸附孔雀绿。

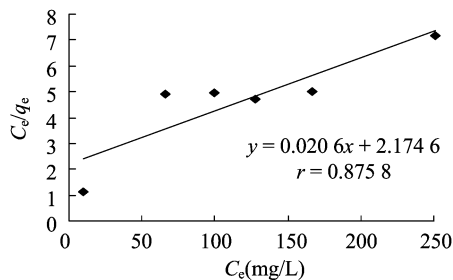


图4 Langmuir等温曲线

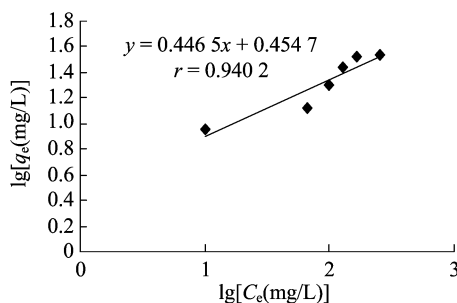


图5 Freundlich等温曲线

2.3 吸附温度、吸附时间对吸附作用的影响

如图6所示,随着时间的增加,吸附量先增加后保持一定,90 min后吸附达到平衡。随着温度的升高,吸附量增加。

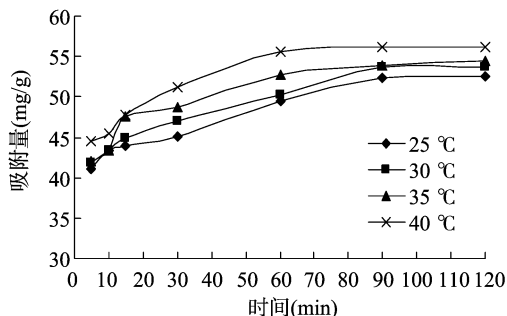


图6 不同温度、时间对孔雀绿吸附量的影响

2.3.1 热力学参数计算 采用反应达到平衡时的吉布斯自由能变、吸附过程的焓变、熵变3个热力学参数对吸附过程进行研究^[9],计算公式如下:

$$k_c = \frac{C_{ad,e}}{C_e}; \quad (5)$$

$$\Delta G = -RT \ln k_c; \quad (6)$$

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}; \quad (7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (8)$$

式中: $C_{ad,e}$ 为平衡时染料在吸附剂上的浓度(mg/L), C_e 为平衡时溶液中的染料浓度(mg/L), R 为气体常数[取值8.314 J/(mol·K)], ΔG 指状态下1 mol离子交换反应所引起的自由能变化(kJ/mol), k_c 为表现吸附平衡常数, T 为反应过程的温度(K), ΔH 为反应过程中吸收或放出的热量(kJ/mol), ΔS 为吸附过程的熵变化量J/(mol·K)。

改性花生壳粉对孔雀绿的吸附平衡热力学参数见表1,

不同温度下吸附过程的 ΔG 均为负值,说明吸附过程自发进行, ΔG 的绝对值随温度升高而升高;吸附过程的 ΔH 为正值,说明该吸附过程为吸热反应,温度升高有利于吸附的进行;吸附过程的 ΔS 为正值,说明液-固表面的自由度在吸附过程中增加了。

表 1 不同温度下改性花生壳粉对孔雀绿的吸附平衡热力学参数

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS [J/(mol·K)]
298	-4.767	36.719	139.487
303	-5.371	36.719	138.911
308	-5.820	36.719	138.114
313	-7.016	36.719	139.728

2.3.2 动力学计算 吸附的动力学模型为准一级(Lagergerm 一级动力学方程)、准二级动力学模型及颗粒内扩散模型^[10-11]。

准一级动力学模型(Lagergerm 一级动力学方程):

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303}; \quad (9)$$

表 2 孔雀绿吸附过程的 3 种动力学拟合方程

温度 (K)	准一级动力学模型		准二级动力学模型		颗粒内扩散模型	
	方程式	r^2	方程式	r^2	方程式	r^2
298	$y = -0.0188x + 1.2644$	0.8859	$y = 0.0186x + 0.0618$	0.9988	$y = 1.3736x + 38.418$	0.9755
303	$y = -0.0188x + 1.2668$	0.8838	$y = 0.0183x + 0.0585$	0.9990	$y = 1.4025x + 39.198$	0.9837
308	$y = -0.0153x + 1.1561$	0.9899	$y = 0.0180x + 0.0489$	0.9997	$y = 1.4288x + 40.194$	0.9194
313	$y = -0.0225x + 1.2408$	0.9771	$y = 0.0174x + 0.0441$	0.9997	$y = 1.4768x + 41.914$	0.9225

3 结论

本研究以环氧氯丙烷改性花生壳粉作为吸附剂,研究其对孔雀绿染料的吸附特性并初步推测了反应机理,结果表明:环氧氯丙烷改性花生壳粉对孔雀绿吸附率较高,在染料初始浓度 100 mg/L,反应温度 30 ℃,pH 值为 4 条件下,孔雀绿吸附率可达 97.37%。吸附过程是自发进行的吸热过程,温度升高有利于反应的进行,吸附行为符合 Freundlich 等温模型的描述,吸附过程符合准二级动力学方程,且颗粒内扩散是该吸附过程的主要控速步骤。

参考文献:

- [1] 田菲,董社英,马彩莲,等. Mg 掺杂 TiO₂ 光催化降解孔雀绿染料的研究[J]. 应用化工,2011,40(11):1878-1881.
- [2] 王宝宗,景有海,尚文健. 采用内电解法对印染废水进行深度处理[J]. 环境工程,2009,29(S1):191-193.
- [3] 李昊,周律,李涛,等. 臭氧氧化法深度处理印染废水生化处理出水[J]. 化工环保,2012,32(1):30-34.
- [4] 廉菲,刘畅,李国光,等. 高分子固体废物基活性炭对有机染

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e)^2} + \frac{t}{q_e}; \quad (10)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_p t^{0.5}. \quad (11)$$

式中: q_t 为时间 t 时的吸附量 (mmol/g); k_1 (h^{-1})、 k_2 [$\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{h})$] 分别为准一级、准二级速率参数; k_p 为颗粒内扩散速率常数 [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$]。

由表 2 可知,相同温度下准二级动力学模型的线性相关系数均优于准一级动力学模型,且相关系数均大于 0.99,可推测吸附过程更符合准二级动力学模型,准二级动力学模型包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附、内颗粒扩散等。此外,相同温度下的准二级动力学模型对染料吸附行为的描述优于颗粒内扩散模型,且吸附过程经颗粒内扩散模型拟合后呈线性但不通过原点,说明颗粒内扩散过程是该吸附过程的主要控速步骤,但不是唯一的控速步骤。

料的吸附解吸行为研究[J]. 环境科学,2012,33(1):147-155.

- [5] 钱永,吴磊,王建军,等. NaOH 改性落叶松锯木屑对活性染料的吸附性能[J]. 生态与农村环境学报,2012,28(4):445-450.
- [6] 连惠山,朱小平,陈国华. 工业大麻杆芯粉对亚甲基蓝染料的吸附性能[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2009,30(4):406-411.
- [7] 韩朝晖,刘勇,李步海. 均苯四甲酸酐改性花生壳粉吸附阳离子红染料的研究[J]. 分析科学学报,2012,28(2):241-244.
- [8] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. Journal of the Franklin Institute, 1917, 183(1):102-105.
- [9] Gode F, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 119(1/2/3):175-182.
- [10] 王晓青,张龙,刘汉湖,等. 粉末活性炭对两种染料的吸附动力学研究[J]. 徐州工程学院学报:自然科学版,2010,25(3):51-55.
- [11] 马红梅,朱志良,张荣华,等. 弱碱性环氧阴离子交换树脂去除水中铜的动力学研究[J]. 离子交换与吸附,2006,22(6):519-526.