

淡玄玄, 李小敏. 改性亚麻对阳离子染料的吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(5): 249–255.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.05.059

改性亚麻对阳离子染料的吸附特性

淡玄玄^{1,2}, 李小敏¹

[1. 伊犁师范学院化学与环境科学学院, 新疆伊宁 835000; 2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆石河子 832000]

摘要:利用酒石酸溶液对亚麻原料进行改性, 制备出具有良好吸附性能的吸附剂。以单因素和多因素做静态试验, 研究亚麻对水中甲基紫的吸附效果。结果表明, 改性亚麻的去除率可达 96.2%; 不同初始染料浓度, 在一定吸附时间内, 吸附过程均符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型, 最大均匀位点吸附量可达 76.92 mg/g; 该吸附为自发的吸热反应, 温度升高利于反应进行。响应面法优化试验结果表明, 吸附效果最佳组合为改性时间为 60 min、吸附剂用量为 0.1 g、初始染料浓度为 80 mg/L、吸附温度为 40 ℃。改性亚麻材料可以作为阳离子染料的良好吸附剂, 对处理染料废水具有重要的意义。

关键词:亚麻; 甲基紫; 吸附剂; 酒石酸; 响应面分析; 动力学方程; 热力学参数

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)05-0249-07

我国是染料生产大国, 2010 年产量达 75.6 万 t, 位居世界染料产量之首。据调查, 每生产 1 t 染料会产生 744 m³ 污染废水^[1]。染料废水色度深、有机污染物含量高、性质稳定、不易生物降解, 排入水体会造成透光率降低, 导致水体生态系统被破坏^[2]。甲基紫是一种三苯甲烷类化合物, 其在染料、制药和分析试剂等方面有广泛应用^[3]。但其组成复杂、可生化能力差, 对人类及各种生物具有致畸、致癌和致突变的作用^[4]。

以生物质作为吸附剂的吸附法与沉淀法^[5]、生物降解法^[6]等方法相比较, 具有快速、高效、适应性强、可再生循环等特点, 同时在废水处理方面更易被广泛应用^[7]。近年来国外已对一些农业废弃物, 如稻壳^[8]、橘子皮^[9]、树叶^[10]、花生壳^[11]、甘蔗渣^[12]等进行研究, 但以亚麻废料作为吸附剂对染料的吸附研究还鲜有报道。我国新疆维吾尔自治区是亚麻生产的第二大产地, 每年生产的亚麻可达 5 万 t^[13]。

以新疆伊犁亚麻废料作为原料, 对其进行试剂(酒石酸)改性, 制成高效生物质吸附剂, 并研究不同吸附条件对印染废水中甲基紫染料吸附脱色的影响。此项研究既降低了废水中甲基紫染料的浓度, 又可以达到亚麻的资源化利用, 降低吸附成本, 达到以农林废弃物治理染料废水的目的。

1 材料与方法

1.1 试验仪器与材料

试验仪器: ZHW-103B 恒温培养振荡器, TDZ5-WS 湘仪离心机, DHG-9030 电热恒温鼓风干燥箱, TU-1901 双光束紫外可见分光光度计, YB-500A 高速多功能粉碎机, KL-

RO-10B 实验室专用超纯水机, 79-1 磁力加热搅拌器, FA-2104N 电子天平, KYKY-2800B 扫描电子显微镜(SEM), Magna-560 红外光谱仪。试验材料为产自新疆伊犁的亚麻。试验所用试剂: 酒石酸、甲基紫, 均为分析纯物质, 市售试剂。试验地点: 伊犁师范学院化学与环境科学学院实验室。试验时间: 2017 年 7 月初。

1.2 吸附剂的制备及其表征

将亚麻废料洗净后干燥粉碎, 过 80 目筛后作为未改性亚麻备用。取 5 g 未改性亚麻放入锥形瓶中, 加入 100 mL、不同浓度的酒石酸溶液, 利用磁力加热搅拌器在不同温度下搅拌不同时间后过滤, 并用去离子水洗至滤液 pH 值约为 7, 滤渣在 65 ℃ 条件下烘干 8 h 后, 自然冷却至室温, 即得到不同条件下的酒石酸改性亚麻。用红外光谱仪和 SEM 对吸附剂的结构进行表征。

1.3 吸附试验

量取 25 mL 一定质量浓度的甲基紫溶液置于 250 mL 锥形瓶中, 加入一定质量的改性吸附剂, 置于全温培养摇床, 控制温度与时间, 振荡吸附, 将吸附后混匀的溶液离心分离, 取其上层清液测吸光度, 根据标准曲线($y = 0.08756x - 0.01120$; $r^2 = 0.99987$) 计算吸附量(q)、去除率(E), 具体见公式(1)、公式(2):

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

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

式中: q 表示吸附剂对染料的吸附量, mg/g; E 表示吸附剂对染料的吸附去除率, %; C_0 表示染料的初始浓度, mg/L; C_e 表示吸附一定时间后染料残留浓度, mg/L; V 表示染料溶液体积, L; m 表示吸附剂的用量, g。

1.4 响应面试验

利用响应曲面法设计试验, 利用统计软件 Design Expert 8.0 中的方差分析(ANOVA)进行试验设计与分析^[14]。依据单因素的研究结果, 得到影响因素有改性时间、吸附剂用量、

收稿日期: 2017-11-27

基金项目: 新疆维吾尔自治区青年科技创新人才培养工程优秀青年科技人才培养项目(编号: QN2016YX0066)。

作者简介: 淡玄玄(1988—), 女, 陕西兴平人, 硕士, 主要从事绿色化学与环境治理研究。E-mail: 767574985@qq.com。

通信作者: 李小敏, 博士, 教授, 主要从事绿色化学和环境治理研究。

E-mail: lixm228@163.com。

初始染料浓度、吸附温度等,因此设置 4 个因素 3 个水平为响应面试验的组合,详见表 1。

表 1 响应面试验因素与水平编码

水平	因素			
	A:改性时间 (min)	B:吸附剂 用量(g)	C:初始染料 浓度(mg/L)	D:吸附温度 (℃)
-1	30	0.1	40	25
0	60	0.3	60	40
1	90	0.5	80	50

2 结果与分析

2.1 吸附剂表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱学(FT-IR)表征 长链分子变成短链分子,直至氧桥全部断裂,变成葡萄糖。木质素和纤维素中各官能团的特征吸收峰主要集中在 $800 \sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 指纹区。由图 1 可以看出,改性亚麻红外光谱吸收峰形状有很少的改变,吸收峰的强度在一些波数段有改变。在 $2\,500 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个较宽的吸收峰,判断有缔结—OH,改性后的亚麻比原料亚麻吸收强度稍微强一点。在吸附甲基紫后,吸收峰强度较低,可能是因为亚麻中的—OH 与甲基紫中的— NH^+ 反应使氢键断裂,造成吸收峰强度较低。 $1\,250 \sim 1\,750\text{ cm}^{-1}$ 为— $(\text{CH}_2)_n$ —长链的振动峰, $500 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 为—O—H 和—CHO 伸缩振动峰,经酒石酸改性后,在 843 cm^{-1} 处出现 C—O—C 伸缩振动峰。改性亚麻在 $1\,082.06\text{ cm}^{-1}$ 处有—C—O 的伸缩振动,在 $1\,345.51$ 、 $1\,360.87\text{ cm}^{-1}$ 处出现— CH_2 —的面内和面外弯曲振动峰,在

$2\,825.67\text{ cm}^{-1}$ 处出现 C—H—的变形峰和—OH 的弯曲特征峰,这说明亚麻酒石酸改性后,使纤维素、木质素和半纤维素间的氢键断裂,降低了纤维素的结晶度,使得改性亚麻的吸收峰强度增强。

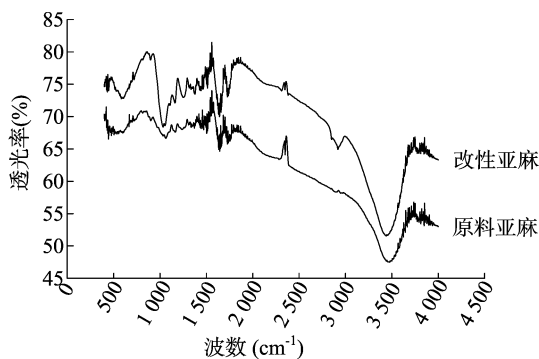
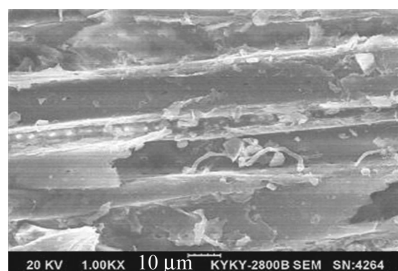
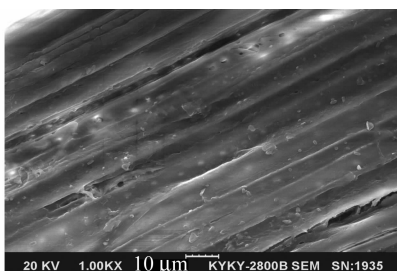


图1 原料亚麻和改性亚麻吸附甲基紫的红外光谱

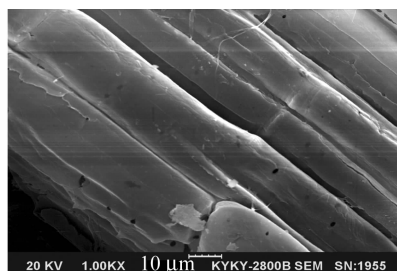
2.1.2 SEM 表征 亚麻原料表面主要由角质、蜡质和多糖纤维组成,而亚麻表面的蜡质层结构,在染料的吸附过程中有很大的阻碍作用。图 2-a、图 2-b 是亚麻改性前后表皮结构的变化。由图 2-a 可以看出,原料亚麻表皮由明显不同的宽区和窄区构成。在宽区表面覆盖有乳突状结构、瘤状结构和短细胞。经酒石酸改性后,亚麻外表皮层大部分脱落,几乎看不到乳突和瘤状结构,阻碍染料吸附的蜡质层也被完全溶解(图 2-b)。图 2-c 是亚麻经酒石酸改性后吸附甲基紫的结构变化。由图 2-c 可以看出,酒石酸改性后的亚麻表皮被甲基紫所覆盖,吸附效果明显。



a. 原料亚麻



b. 酒石酸改性亚麻



c. 酒石酸改性后吸附甲基紫的亚麻

图2 原料亚麻、酒石酸改性亚麻、改性后吸附甲基紫亚麻的 SEM 图

2.2 单因素试验结果与分析

2.2.1 吸附剂用量对吸附效果的影响 分别称取 0.02、0.05、0.08、0.10、0.20、0.25、0.30、0.50 g 酒石酸改性亚麻,在一定吸附条件(摇床温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,转速为 150 r/min ,振荡 30 min)下,吸附 25 mL 、 50 mg/L 甲基紫溶液,结果见图 3。亚麻用量从 0.02 g 增至 0.25 g 时,去除率及吸附量明显增大; $0.25 \sim 0.30\text{ g}$ 区间内,去除率及吸附量上升趋势缓慢;随着吸附剂用量继续增加,吸附量和去除率基本保持不变,几乎达到饱和状态。可能是由于亚麻用量的增大,吸附剂对染料的吸附有更好的效果,吸附的染料量增大,吸附量及去除率增大;随着吸附剂用量的继续增大,吸附剂吸附都达到饱和状态,不再吸附染料。综合考虑,选取吸附剂的用量为 0.25 g 进行后续试验。

2.2.2 吸附温度对吸附效果的影响 0.25 g 改性亚麻在一定吸附条件(振荡时间为 30 min ,摇床转速为 150 r/min ,摇床

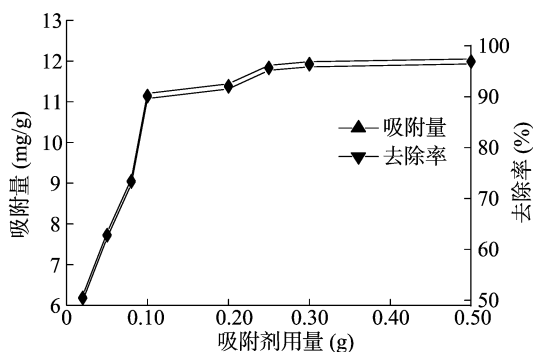


图3 吸附剂用量对吸附效果的影响

温度分别为 25 、 30 、 40 、 60 、 70 、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,吸附 25 mL 、 50 mg/L 甲基紫溶液,结果见图 4。当摇床温度为 $25 \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,去除率和吸附量同时增大,出现这种现象可能是因为改性亚麻在适宜的温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对染料有更好的吸附效果;当摇床温度为

30 ~ 80 ℃ 时,去除率及吸附量整体呈逐渐下降趋势,出现这种现象可能是因为摇床温度的增大减弱了吸附剂的吸附能力,对染料的吸附量减少。综合考虑,选择吸附温度为 30 ℃ 进行后续试验。

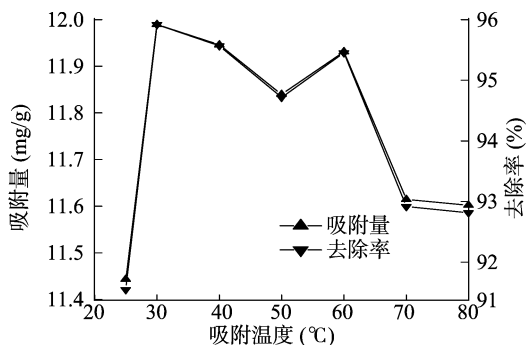


图4 吸附温度对吸附效果的影响

2.2.3 染料初始浓度对吸附效果的影响 0.25 g 改性亚麻在一定吸附条件(摇床温度为 35 ℃,转速为 150 r/min)下,吸附 25 mL 不同浓度的甲基紫溶液,得到不同时间下吸附不同浓度甲基紫溶液的吸附量和去除率曲线。由图 5 可以看出,随着时间的增加,不同浓度甲基紫溶液的吸附量逐渐增加,最后达到吸附平衡。5 ~ 50 min 区间,吸附量增加较明显,随着时间的继续增加,吸附量逐渐达到吸附平衡。从图 6 可以看出,5 ~ 50 min 区间内,去除率增加较明显,随着时间的继续增加,部分去除率逐渐达到吸附平衡,部分去除率开始下降。在试验条件一定的情况下,染料浓度较小时,去除率增大;当浓度继续增大,去除率逐渐达到吸附平衡。出现这种现象可能是因为染料初始浓度增大,则吸附质在吸附剂内外的浓度差增大,染料向吸附剂表面及内部扩散,可以加快吸附速率,促进吸附的进行;染料浓度较大时,吸附剂表面吸附饱和,去除

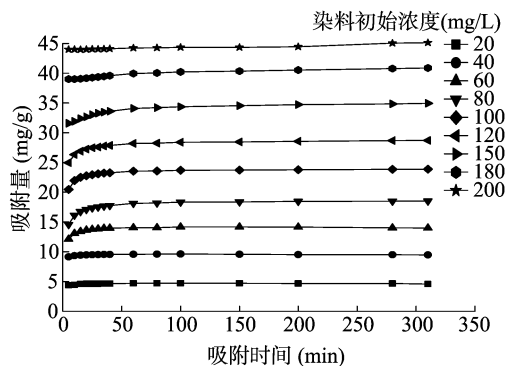


图5 不同染料浓度在不同时间对吸附量的影响

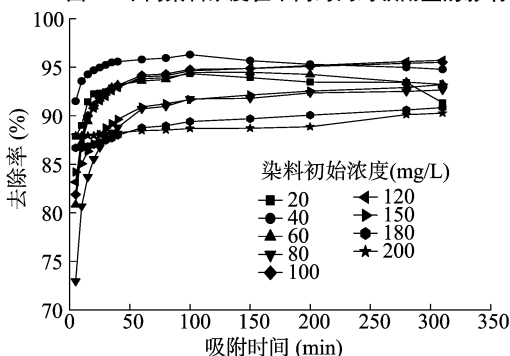


图6 不同染料浓度在不同时间对去除率的影响

率和吸附量呈下降趋势。综上结合经济考虑,选取甲基紫初始浓度为 100 mg/L 进行后续试验。

吸附等温线模型通常用来描述固-液接触面的吸附现象,Langmuir 吸附等温式^[15]和 Freundlich 吸附等温式^[16]是 2 个最常用的吸附等温线方程,Langmuir 吸附等温式表达为

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

Freundlich 吸附等温式表达为

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中: q_m 表示最大饱和吸附量,mg/g; q_e 表示平衡吸附量,mg/g; K_L 表示 Langmuir 常数,L/mg; K_F (L/mg)、 n 表示 Freundlich 常数。

利用染料初始浓度变化数据,选取初始吸附时间为 60 min 进行拟合 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式。依据拟合曲线中斜率和截距的值带入等温式,计算出等温式的相关参数。由表 2 可知,以 R^2 为研究对象,可以得出同一时间的拟合曲线,Langmuir 吸附等温式的拟合性均高于 Freundlich 吸附等温式的拟合性;以吸附时间为研究对象,可以得出最大吸附量与吸附时间不成线性关系, R^2 也不与吸附时间呈线性关系,而且变化无规则。Langmuir 模型拟合曲线得出相关数据中,最大均匀位点吸附量为 76.92 mg/g 时,相关系数 $R^2 = 0.92119$,如选择 R^2 最大值 0.99499,则最大吸附量为 58.82 mg/g。以 R^2 为参考,吸附时间为 200 min 时,吸附效果拟合较好。Freundlich 模型拟合曲线得出相关数据中,0.1 < 1/n < 0.5 时拟合程度高,再以 R^2 为参考,可以得出吸附时间为 150 min 时,吸附效果拟合较好;当吸附时间为 200 min 时,Langmuir 模型拟合曲线的 $R^2 = 0.99499$,Freundlich 模型拟合曲线相关系数 $R^2 = 0.96196$,因此吸附反应符合 Langmuir 等温模型。当吸附时间为 150 min 时,Langmuir 模型拟合曲线的 R^2 为 0.98509, Freundlich 模型拟合曲线的 R^2 为 0.96550,因此吸附反应符合 Langmuir 等温模型。在吸附研究中,吸附量是评价吸附剂效果的主要参数,因此综合考虑,选取吸附量最大时的吸附时间(100 min)的 Langmuir 等温吸附模型。Langmuir 等温吸附是发生在吸附剂表面的均匀位点上,而且它也可以应用于多层吸附反应中,该吸附试验可以得出最大均匀位点吸附量为 76.92 mg/g。

不同浓度甲基紫溶液在不同吸附时间得到的吸附量数据可用于吸附反应的动力学研究。吸附动力学通常可用准一级动力学方程或准二级动力学方程进行描述^[17]。

准一级动力学方程线性表达式为

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

准二级动力学方程线性表达式为

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

式中: t 为吸附时间,min; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 、 k_2 分别为准一级、二级动力学方程速率常数,g/(mg·min)。其中二级速率常数常用于计算初始吸附速率^[17],方程为

$$h = k_2 \times q_e^2 \quad (7)$$

式中: h 为初始吸附速率,mg/(g·min)。

表 2 等温式相关数据

吸附时间 (min)	Langmuir 吸附等温式				Freundlich 吸附等温式			
	曲线方程	r^2	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	拟合方程	r^2	K_F (L/mg)	$1/n$
60	$y = 0.016x + 0.178$	0.871 81	0.089 9	62.50	$y = 603.30x - 623.541$	0.113 60	—	—
80	$y = 0.014x + 0.229$	0.782 02	0.061 1	71.43	$y = 0.962x + 1.091$	0.731 09	2.977 2	0.962
100	$y = 0.013x + 0.217$	0.921 19	0.059 9	76.92	$y = 0.932x + 1.216$	0.715 07	3.373 7	0.932
150	$y = 0.016x + 0.151$	0.985 09	0.106 0	62.50	$y = 0.387x + 2.583$	0.965 50	13.237 0	0.387
200	$y = 0.017x + 0.125$	0.994 99	0.136 0	58.82	$y = 0.378x + 2.625$	0.961 96	13.805 0	0.378
280	$y = 0.160x + 0.122$	0.985 91	0.131 1	62.50	$y = 0.154x + 3.275$	0.107 88	26.443 0	0.154
310	$y = 0.016x + 0.120$	0.991 84	0.133 3	62.50	$y = 0.384x + 2.658$	0.953 73	14.268 0	0.384

注：“—”表示拟合曲线不符合等温线要求数据太小,此处未列。

依据吸附试验和方程,得出相关未知数。由表 3 可知,初始染料浓度逐渐增大时,准二级动力学方程比准一级动力学方程能够更好地描述改性亚麻吸附剂吸附甲基紫的过程;当染料初始浓度在同一水平,随吸附时间的变化,该吸附拟合的准二级动力学方程拟合程度优于准一级动力学方程;以平衡时的吸附量为研究对象,准二级动力学方程所计算的值高于

准一级动力学方程,而且随着浓度的继续增大,吸附量和吸附速率随之增大,拟合良好。因此准二级动力学方程可以很好地预测吸附时间对吸附效果的影响,该吸附与化学吸附中电子共享与交换速率的限制机制是一致的,同时可以推断出,随着染料初始浓度的继续增大,吸附动力学方程符合准二级动力学方程,可作为今后试验的参考依据。

表 3 准一级、二级动力学方程相关参数

染料 初始浓度 (mg/L)	准一级动力学方程				准二级动力学方程			
	拟合方程	r^2	k_1 [g/(mg·min)]	q_e (mg/g)	拟合方程	r^2	k_2 [g/(mg·min)]	h [mg/(g·min)]
20	$y = -0.018 5x - 0.460 7$	0.931 10	0.043	0.346	$y = 0.216 1x - 0.086 6$	0.999 72	-0.539	4.627
40	$y = -0.015 7x - 0.464 6$	0.910 25	0.036	0.343	$y = 0.105 3x - 0.002 7$	0.999 97	-0.415	9.498
60	$y = -0.025 6x + 0.340 4$	0.816 71	0.059	2.190	$y = 0.071 1x + 0.018 7$	0.999 93	0.270	14.061
80	$y = -0.025 4x + 0.715 5$	0.962 99	0.058	5.194	$y = 0.053 7x + 0.093 5$	1.000 00	0.031	18.622
100	$y = -0.007 4x + 0.202 1$	0.907 55	0.017	1.593	$y = 0.041 8x + 0.043 8$	1.000 00	0.040	23.935
120	$y = -0.010 6x + 0.497 2$	0.750 50	0.024	3.142	$y = 0.034 8x + 0.042 1$	0.999 99	0.029	28.777
150	$y = -0.005 2x + 0.406 2$	0.946 97	0.012	2.548	$y = 0.028 6x + 0.042 1$	0.999 98	0.019	35.026
180	$y = -0.004 4x + 0.301 8$	0.978 57	0.010	2.001	$y = 0.024 5x + 0.027 0$	0.999 97	0.022	40.899
200	$y = -0.003 2x + 0.151 2$	0.715 37	0.007	1.416	$y = 0.022 2x + 0.018 6$	0.999 91	0.027	45.045

2.2.4 吸附时间对吸附效果的影响 称取 0.25 g 改性最优吸附剂亚麻,在转速为 150 r/min 条件下吸附 25 mL 浓度为 100 mg/L 的甲基紫溶液,得到不同时间、不同温度吸附甲基紫溶液的吸附量和去除率曲线。从图 7、图 8 可以看出,随着吸附时间的增加,不同温度的吸附量和去除率变化趋势几乎相同,在刚开始吸附时,随着吸附时间的增加吸附效果明显,但随着吸附时间的继续增加,吸附效果开始趋于稳定,吸附量和去除率缓慢达到平衡。

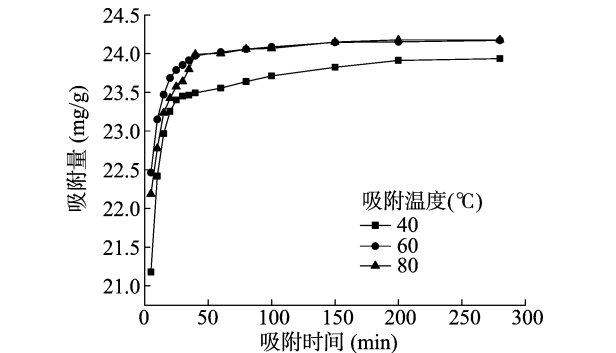


图7 不同温度在不同吸附时间对吸附量的影响

吸附过程有几个步骤,在吸附过程中溶液中的溶质分子首先进入吸附剂颗粒表面,然后由吸附剂固体颗粒表面进入固体物质空隙内,最后由空隙进入固体颗粒内部。依据前人

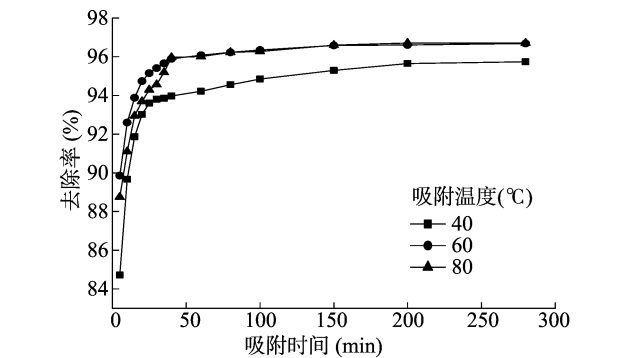


图8 不同温度在不同吸附时间对去除率的影响

研究结果^[18],吸附量的变化量正比于 $t^{0.5}$,而不是吸附时间 t ,表达式见公式(8):

$$q_t = K_d t^{0.5} + C。 \tag{8}$$

式中: K_d 为粒子扩散速率常数,mg/(g·min)^{0.5}; C 为截距。

由表 4 可以得出,当温度为 80 °C 时,粒子扩散速率常数最大,当温度为 60 °C 时,截距最大, R^2 为 0.990 9。温度由 35 °C 增加至 60 °C,截距呈上升趋势,可能是由于随着温度的升高,溶液中的离子运动速度加快,减少了离子间的扩散阻力。高温时,粒子扩散速率增大,低于最高温度时,截距最大,以此可以作为速率控制的依据。截距提供了吸附过程中的步骤信息,当 $C = 0$ 时,吸附的控制过程只有内扩散;当 $C \neq 0$

表 4 粒子扩散模型相关参数

温度 (℃)	R^2	K_d [mg/(g·min) ^{0.5}]	C
35	0.980 3	0.281 5	21.531
40	0.798 5	0.119 7	22.762
60	0.990 9	0.152 2	23.016
80	0.951 2	0.292 8	22.094

时,吸附过程比较复杂,涉及多种扩散阻力。截距越大,则吸附过程中传质外阻力越大,染料溶液中的溶质分子接触吸附剂颗粒表面阻力越大。

2.2.5 热力学参数 热力学参数是依据不同温度下的不同平衡常数来计算的^[19]。计算方程见公式(9):

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \tag{9}$$

式中: K_c 为平衡常数,L/g。

吸附过程的吉布斯自由能与 K_c 相关^[20],其方程见表达式(10):

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_c \tag{10}$$

式中: R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为溶液温度,K; ΔG^0 为吉布斯自由能,kJ/mol。

Vant's Hoff 方程可以用来计算染料吸附过程的焓变和熵变。依据方程中对 $1/T$ 的线性方程的截距和斜率来计算^[21]。其方程见公式(11):

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{11}$$

式中: ΔH^0 为焓变,kJ/mol; ΔS^0 为熵变,J/(mol·K)。

依据以上方程和吸附温度变化时吸附量的不同以及染料吸附过程的焓变和熵变,依据方程对 $1/T$ 的线性方程进行拟合,并分别求出吉布斯自由能、焓变、熵变等参数,详见表 5。

表 5 吸附热力学参数

T (K)	K_c (L/g)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 [J/(mol·K)]	ΔH^0 (kJ/mol)
313	5.496	-4.452	29.36	5.64
333	7.121	-5.460	31.68	5.96
353	7.345	-5.873	33.75	6.03

由表 5 可知, ΔG^0 为负值,则该吸附过程为自发反应,反应自身可以提供所需的活化能; ΔS^0 为正值,可以得出吸附剂对染料的吸附具有正向作用; ΔH^0 为正值,表明吸附过程为吸热反应,温度升高,利于反应进行。可能是因为吸附剂细孔孔径比染料分子小,在吸附过程中限制了粒子间的传递运动。

2.3 多因素试验结果与分析

2.3.1 试验设计及结果 该研究采用 Box - Behnken 设计方案,通过 Design Expert 软件寻求最佳吸附条件及因素间的交互作用。以吸附量和去除率为响应值,利用响应曲面法对试验进行设计,共 29 个试验点。采用 Box - Behnken 软件进行响应面回归过程数据分析,并建立二次响应面回归模型,得到吸附量(Y_1)对改性时间(A)、吸附剂用量(B)、初始染料浓度(C)和吸附温度(D)的二次多项式回归方程: $Y_1 = 4.840 + 0.002A - 5.590B + 2.100C + 0.011D - 0.003AB - 0.009AC + 0.007AD - 1.750BC - 0.032BD - 0.004CD + 0.022A^2 + 3.660B^2 - 0.048C^2 + 0.019D^2$ 。经整理,该二次多项模型及各

项方差分析结果见表 6,在此基础上再进一步寻求相应的最优因子水平。

从表 6 可以看出,模型 P 值 < 0.001,失拟项 P 值 < 0.001,说明该模型失拟显著,回归也显著。 R^2 为 0.993 9,表示方程拟合较好。变异系数为 7.6%,表示 Box - Behnken 模型可信度和精确度较好;精密度表示信号与噪音的比率,通常应大于 4,该研究的精密密度为 43.774,说明模型能合适地反映试验结果。通过方差分析可知,该研究预测值和实测值之间具有高度相关性,可以应用于亚麻吸附剂对甲基紫的吸附量理论预测中。

2.3.2 响应面分析

2.3.2.1 交互因子作用结果的三维图 图 9 为 4 种影响吸附效果的因素的交互影响响应面图。由图 9 - a 可以看出,吸附量随改性时间和亚麻投加量的减小呈上升趋势,而在亚麻投加量为 0.1 ~ 0.5 g,改性时间 30 ~ 90 min 的不规则区域内,亚麻投加量为 0.1 ~ 0.3 g、改性时间为 30 ~ 90 min 区间呈上升趋势,亚麻投加量为 0.3 ~ 0.5 g、改性时间为 60 ~ 90 min 区间呈下降趋势;在整个区间,吸附量受投加量变化的影响比改性时间变化的影响更为明显。由图 9 - b 可以看出,改性时间和初始染料浓度交互作用对吸附量的影响,在改性时间为 30 ~ 90 min、初始染料浓度为 40 ~ 80 mg/L 的不规则区域,吸附量呈上升趋势,吸附量受初始染料浓度和受改性时间的影响几乎一样。由图 9 - c 可以看出,改性时间和吸附温度交互作用对吸附量的影响,在改性时间为 30 ~ 90 min、吸附温度为 25 ~ 50 ℃时,吸附量随改性时间和对吸附温度的变化呈先下降趋势后上升的趋势。由图 9 - d 可以看出,初始染料浓度和吸附剂用量对吸附量的影响,吸附量随初始染料浓度和亚麻投加量的增大,先增大到一定程度后开始降低,而在亚麻投加量为 0.1 ~ 0.5 g、初始染料浓度为 40 ~ 80 mg/L 的不规则区域内,吸附量受投加量变化的影响比受初始染料浓度变化的影响更为明显。由图 9 - e 可以看出,亚麻吸附温度和吸附剂用量交互作用对吸附量的影响,在亚麻吸附温度为 25 ~ 50 ℃、吸附剂用量为 0.1 ~ 0.5 g 的不规则区域内,吸附量受吸附剂用量的影响比受亚麻吸附温度变化的影响更为明显。由图 9 - f 可以看出,初始染料浓度和吸附温度交互作用对吸附量的影响,在初始染料浓度为 40 ~ 80 mg/L、亚麻吸附温度为 25 ~ 50 ℃时,其中吸附量受初始染料浓度变化的影响比受吸附温度的影响更为明显。

2.3.2.2 工艺条件优化及验证 对试验模型进行典型性分析,获得最大吸附量试验条件为 $A = 60 \text{ min}$, $B = 0.1 \text{ g}$, $C = 80 \text{ mg/L}$, $D = 40 \text{ ℃}$,该条件下吸附量为 18.62 mg/g,29 组试验中相同组合结果为 18.42 mg/g。该单因素试验与多因素试验结果几乎一致。由此说明试验值与预测值之间的拟合性良好,证明该模型对酒石酸改性亚麻处理模拟甲基紫废水的条件进行分析和预测较为准确可靠、精密度高、预测性好,对工程有一定的实际意义,具有实用价值。

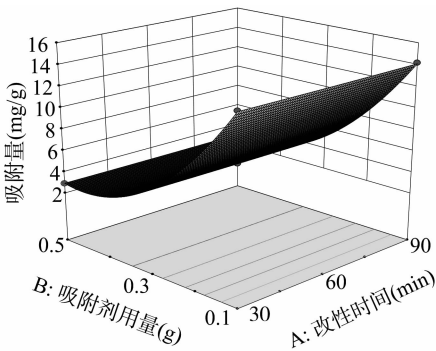
3 结论

利用“以废治废”理念,基于亚麻废料研究的改性吸附剂,研究其对染料甲基紫的吸附效果,表明亚麻对甲基紫具有一定的吸附能力,同时对染料污水的处理具有一定的意义。

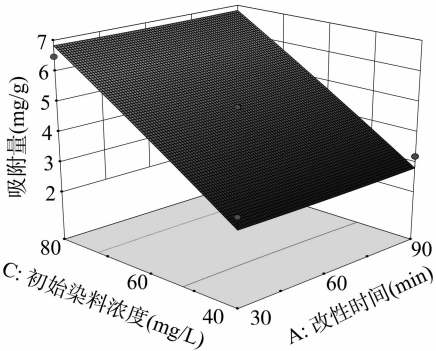
表 6 响应面模型方差分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	529.740 00	14	37.840 00	162.240 0	<0.001 **
A	0.000 05	1	0.000 05	0.000 2	0.988 3
B	374.590 00	1	374.590 00	1 606.170 0	<0.001 **
C	48.450 00	1	48.450 00	207.760 0	<0.001 **
D	0.001 40	1	0.001 40	0.006 0	0.939 5
AB	0.000 03	1	0.000 03	0.000 1	0.990 9
AC	0.000 40	1	0.000 40	0.001 4	0.970 4
AD	0.000 20	1	0.000 20	0.000 8	0.978 3
BC	12.260 00	1	12.260 00	52.570 0	<0.001 **
BD	0.004 00	1	0.004 00	0.017 0	0.897 1
CD	0.000 06	1	0.000 06	0.000 2	0.987 9
A ²	0.003 30	1	0.003 30	0.014 0	0.907 4
B ²	7.000 00	1	7.000 00	373.050 0	<0.001 **
C ²	0.015 00	11	0.015 00	0.065 0	0.082 0
D ²	0.002 30	1	0.002 30	0.010 0	0.922 7
剩余值	3.270 00	14	0.230 00		
失拟项	3.270 00	10	0.330 00		<0.001 **
误差	0	4	0		

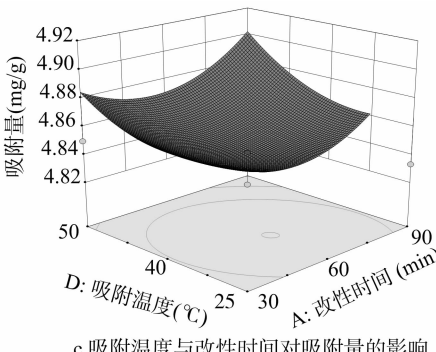
注：**表示在 0.01 水平上差异显著;P 值>0.05 表示差异不显著。



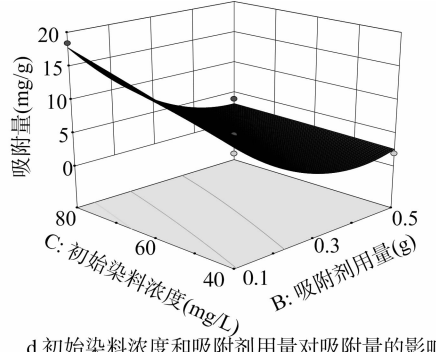
a. 吸附剂用量和改性时间对吸附量的影响



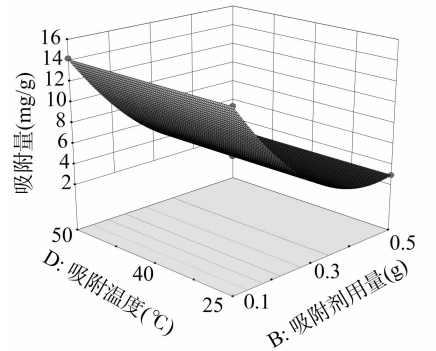
b. 初始染料浓度和改性时间对吸附量的影响



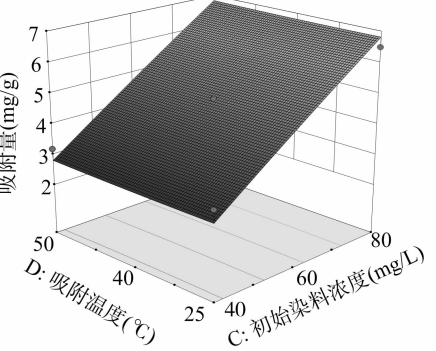
c. 吸附温度与改性时间对吸附量的影响



d. 初始染料浓度和吸附剂用量对吸附量的影响



e. 吸附温度和吸附剂用量对吸附量的影响



f. 吸附温度和初始染料温度对吸附量的影响

图9 交互因子响应面试验结果

FT-IR 表征结果显示,亚麻经酒石酸改性后,纤维素、木质素和半纤维素间的氢键断裂,降低了纤维素的结晶度,增加了羟基和羰基等官能团数量,使得改性后亚麻的吸收性能增强;SEM 图表征表面亚麻原材料表面覆盖有乳突状结构、瘤状结构和短细胞,经酒石酸改性后,几乎都不存在,有利于染料的吸附。0.25 g 酒石酸改性亚麻,在摇床温度为 30 ℃ 条件下,吸附 25 mL、100 mg/L 甲基紫溶液,测其吸附量和去除率分别为 12.2 mg/g、96.2%。等温线吸附模型模拟可得,Langmuir 等温模型优于 Freundlich 等温模型,Langmuir 等温吸附是发生在吸附剂表面的均匀位点上,而且它也可以应用于多层吸附反应中,可以得出该吸附试验最大均匀位点吸附量为 76.92 mg/g, $R^2 = 0.921\ 19$ 。动力学方程拟合可得,准二级动力学方程拟合均优于准一级动力学方程,而且依据该试验,可以预测该类试验动力学方程均符合准二级动力学方程。热力学研究结果表明,该吸附为自发的吸热反应,且在粒子间扩散模型研究中得出,该吸附温度升高利于吸附反应,但温度过高时,吸附阻力会增大且阻力复杂。响应面优化试验得出最优组合:改性时间为 60 min、吸附剂用量为 0.1 g、初始染料浓度为 80 mg/L、吸附温度为 40 ℃,其吸附量为 18.62 mg/g。利用响应曲面分析方法对试样脱色率条件进行优化,可获得最优参数,有效地减少操作的盲目性,为工业化提供依据,为以后在吸附阳离子染料领域提供参考数据。

参考文献:

- [1] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报,2013,64(1):84-94.
- [2] 孙保帅,俞力家,龚彦文. 用花生壳制备活性炭的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2009,30(4):45-48.
- [3] 高令飞,蒋尊芳,周继承,等. 微波催化剂 $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微波催化氧化降解结晶紫废水[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2015,42(12):74-79.
- [4] 陈文华,李刚,许方程,等. 染料废水污染现状及处理方法研究进展[J]. 浙江农业科学,2014(2):1-5.
- [5] 潘沛玲,罗伟宏. 沉淀-吸附综合法去除废水汞的研究[J]. 广州化工,2016,44(7):147-149.
- [6] Amit K S, Aniruddha P, Soumitra G, et al. Efficient removal of malachite green dye using biodegradable graft copolymer derived from amylopectin and poly (acrylic acid) [J]. Carbohydrate Polymers, 2014,111(4):108-115.
- [7] Kan Y J, Yue Q Y, Kong J J, et al. The application of activated carbon produced from waste printed circuit boards by H_3PO_4 and steam activation for the removal of malachite green [J]. Chemical Engineering Journal,2015,260(2):541-549.
- [8] Shamik C, Papita D S. Adsorption of malachite green from aqueous solution by noah - modified rice husk; fixed - bed column studies [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy,2013,32(3):633-639.
- [9] Mokhtar A, Nargess Y L, Niyaz M M, et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies [J]. Journal of Colloid And Interface Science,2005,288(2):371-376.
- [10] Han R P, Zou W H, Yu W H, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves [J]. Journal of Hazardous Materials,2007,141(1):156-162.
- [11] Gong R M, Li M, Yang C, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull [J]. Journal of Hazardous Materials,2005,121(1/2/3):247-250.
- [12] Tsai W T, Chang C Y, Lin M C, et al. Adsorption of acid dye onto activated carbon prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl_2 activation [J]. Chemosphere,2001,45(1):51-58.
- [13] 邓欣,邱财生,陈信波,等. 亚麻农艺性状与产量形成关系的多重分析[J]. 西南农业学报,2014,27(2):535-540.
- [14] Kiran B, Kaushik A, Kaushik C P, et al. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr(VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium [J]. Chemical Engineering Journal,2007,126(2/3):147-153.
- [15] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 40 (12): 1361-1403.
- [16] Freundlich H M F. Over the adsorption in solution [J]. Journal of Chemical Physics,1906,57:385-470.
- [17] Nandi B K, Goswami A, Purkait M K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies [J]. Applied Clay Science,2009,42(3/4):583-590.
- [18] Weber W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution [J]. Asce Sanitary Engineering Division Journal,1963,1(2):1-2.
- [19] Khan A A, Singh R P. Adsorption thermodynamics of turbofan on Sn(IV) arsenosilicate in H^+ , Na^+ and Ca^{2+} forms [J]. Colloids and Surfaces,1987,24(1):33-42.
- [20] Chairat M, Rattanaphani S, Bremner J B, et al. An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk [J]. Dyes & Pigments,2005,64(3):231-241.
- [21] Paisan K, Aroonsiri S, Nontalee C. Thermodynamics of adsorption of laccic acid on silk [J]. Dyes & Pigments,2002,53(2):179-185.