

朱振华, 张 艺, 李小敏. 改性亚麻负载纳米铁对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(7): 287–290.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.07.068

改性亚麻负载纳米铁对亚甲基蓝的吸附特性

朱振华^{1,2}, 张 艺^{1,2}, 李小敏¹

(1. 伊犁师范学院物理科学与技术学院/新疆凝聚态相变与微结构实验室, 新疆伊宁 835000;

2. 伊犁师范学院化学与环境科学学院/污染物化学与环境治理重点实验室, 新疆伊宁 835000)

摘要:以亚麻负载纳米铁作为吸附剂, 用果胶与十二烷基苯磺酸钠作改性剂, 应用于去除模拟废水中的亚甲基蓝。探讨十二烷基苯磺酸钠的浓度大小、搅拌时间、改性吸附剂用量、吸附温度、吸附时间、亚甲基蓝溶液的初始浓度及 pH 值对色度去除率的影响; 并从热力学和动力学角度探讨吸附作用机制, 用傅立叶红外变换光谱仪分析改性前后的结构变化。结果表明, 改性吸附剂吸附亚甲基蓝溶液遵循准二级反应动力学模型, 平衡浓度对吸附量的影响符合 Langmuir 吸附模型, 以化学吸附为主。

关键词:改性亚麻; 纳米铁; 亚甲基蓝; 吸附剂; 吸附特性; 吸附机制

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)07-0287-04

染料废水目前约占我国工业废水总量的 1/3, 国家也制定了相关的产业政策来降低印染行业对环境的污染, 但是印染行业废水成分十分复杂, 染料种类繁多^[1]。随着经济的发展, 新型的染料不断被投入到生产中, 这些染料大多可生化性差^[2], 因此生物处理法对印染废水的处理效果越来越差, 而改性活性炭对染料有较好的去除效果。伍喜庆等以甲醛和硫脲为原料改性活性炭^[3]; 徐景峰以活性炭粉末、壳聚糖和木质素纤维为原材料制备复合吸附剂^[4]。但是大量运用活性炭作为吸附剂成本较高, 因此以废弃物制备吸附剂具有很高的研究价值。一些学者用农林废弃物制备出的吸附剂对染料有较好的去除效果。王云燕等以竹炭为基质, 制得竹炭与壳聚糖的新型复合吸附剂^[5]。刘秉涛等以壳聚糖和纤维素制备出复合吸附剂^[6]。

亚麻富含纤维素, 并且属于纺织废料, 通过对其进行改性可以大量运用到染料废水的预处理中^[7-8], 减少废水处理的成本。崔志敏等以甘蔗渣纤维素为原料, 得到两性纤维素^[9]。Wan 等将细菌纤维素表面磷酸化, 然后与羟基磷灰石混合,

制备出超微结构的改性纤维素^[10]。目前对于亚麻废料的利用还并不广泛, 大多数情况都是焚烧和填埋, 既浪费了资源又污染了环境, 亚麻中的纤维素与半纤维素可以很好地吸附染料^[11-13]。新疆的亚麻种植面积很大, 如果对其进行简单改性以提高其对染料废水的处理效果, 就能变废为宝, 应用于当地的染料废水处理。本研究用果胶与十二烷基苯磺酸钠溶液对亚麻进行改性得到的吸附剂负载纳米铁, 将其用于吸附模拟印染废水, 通过条件优化得到性能优良的吸附剂, 并用于对亚甲基蓝的吸附, 对其吸附机制进行研究。

1 材料与方法

1.1 试验时间和地点

本试验于 2016 年 3 月开始, 结束于 2016 年 8 月, 历时 5 个月。地点在伊犁师范学院实验楼。

1.2 化学试剂、原料

本研究化学试剂、原料的分子式、纯度详见表 1。

表 1 试验化学试剂、原料

| 试剂名称 | 分子式 | 纯度 | 生产厂家 |
|----------|----------------------|-----|---------------|
| 十二烷基苯磺酸钠 | $C_{18}H_{29}NaO_3S$ | 分析纯 | 天津市福晨化学试剂厂 |
| 六偏磷酸钠 | $(NaPO_3)_6$ | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 亚甲基蓝 | $C_{16}H_{20}ClN_3S$ | 分析纯 | 上海士锋生物科技有限公司 |
| 硫酸亚铁 | $FeSO_4$ | 分析纯 | 成都市科龙化工试剂厂 |
| 氢氧化钠 | $NaOH$ | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 实验用水 | H_2O (超纯水) | | 成都康宁实验专用纯水设备厂 |
| 硼氢化钠 | $NaBH_4$ | 分析纯 | 上海伯奥生物科技有限公司 |

1.3 亚麻吸附材料的制备

预处理: 将亚麻洗净, 晾干, 用高速中药粉碎机粉碎后依次分别过 300、180、120、100、80 目筛, 分别置于烧杯中并贴上标签备用。

1.4 改性剂制备

首先称取 1 g 亚麻, 置于烧杯中, 加入 5 mL 十二烷基苯磺酸钠溶液, 搅拌 30 min。之后静置 10 min, 将改性后的亚麻

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(编号: 2016D01C390)。

作者简介: 朱振华(1984—), 男, 甘肃兰州人, 硕士, 讲师, 主要从事环境友好型吸附剂的研究。E-mail: 13919356025@163.com。

通信作者: 张 艺, 硕士, 高级实验师, 主要从事稀土纳米材料制备及性质的研究。E-mail: zs0327@163.com。

水 pH 值调节为 7。在烘干箱中烘干后得到亚麻吸附剂。将 25 mL 含有 0.781 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液用氮气除氧 30 min,搅拌 10 min,使之充分混合均匀后加入到一定量的亚

麻吸附剂中,并加入果胶,在搅拌下向混合溶液中滴加 10 mL 1.07 mol/L 新配制的 NaBH_4 溶液,反应 10 min,生成改性吸附剂。本研究试验仪器名称、型号详见表 2。

表 2 试验仪器

| 仪器名称 | 型号 | 生产厂家 |
|------------|---------------|-----------------|
| 装高速中药粉碎机 | QE-10A | 武义县屹立工具有限公司 |
| 电子天平 | FA-2104 | 上海舜宇恒平科学仪器有限公司 |
| 数显鼓风干燥箱 | GZX-9146 | 上海博讯实业有限公司 |
| 可见分光光度计 | 723PC | 上海舜宇恒平科学仪器有限公司 |
| 全温培养摇床 | QYC-200 | 上海新苗医疗器械制造有限公司 |
| 高速台式离心机 | TG16-WC | 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司 |
| 实验室专用超纯水机 | KL-RO-10B | 成都康宁实验室专用纯水设备厂 |
| 傅立叶变换红外光谱仪 | IRPrestige-20 | 日本岛津公司 |
| 激光粒度分析仪 | Easysizer20 | 珠海欧美克仪器有限公司 |

1.5 吸附试验

将配置好的模拟废水(亚甲基蓝溶液)取 100 mL 加入锥形瓶中。称取 0.02 g 改性后的吸附剂置于锥形瓶中。将锥形瓶置于摇床中振荡 30 min,转速为 150 r/min,温度为 25 ℃。振荡结束静置 10 min 后,离心 10 min,转速为 5 000 r/min。离心结束后,用分光光度计在波长 664 nm 下测定吸光度,记录数据。计算去除率,公式为去除率=(原液吸光度-处理后溶液吸光度的平均值)/原液吸光度×100%。

2 结果与分析

2.1 单因素试验影响因素对色度去除率的影响

2.1.1 十二烷基苯磺酸钠质量浓度对色度去除率的影响 为确定十二烷基苯磺酸钠溶液质量浓度对色度去除率的影响,改变十二烷基苯磺酸钠溶液的质量浓度,取粒径 80 目、投加量为 0.05 g 的亚麻,搅拌时间 20 min,摇床转速 150 r/min,振荡时间 30 min,振荡温度 25 ℃,静置时间 10 min,离心时间 10 min,离心转速 5 000 r/min。由图 1 可知,在试验条件下,天然亚麻的去除率不到 50%,而改性后的亚麻色度去除率最高达到了 85%,此时十二烷基苯磺酸钠质量浓度为 5%。随着十二烷基苯磺酸钠质量浓度的进一步增加,亚甲基蓝色度去除率随之降低,所以最佳十二烷基苯磺酸钠的质量浓度为 5%。

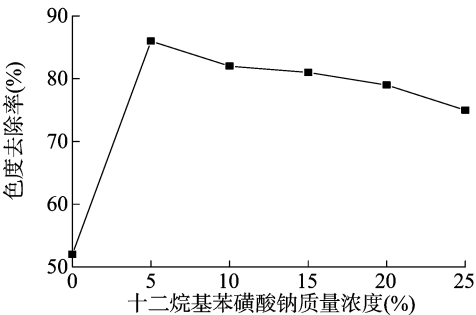


图1 不同十二烷基苯磺酸钠质量浓度对色度去除率的影响

2.1.2 吸附剂投加量对色度去除率的影响 为确定改性吸附剂投加量对色度去除率的影响,改变吸附剂投加量,固定十二烷基苯磺酸钠溶液的质量浓度为 5%,粒径为 80 目的亚麻,搅拌时间为 30 min,摇床转速为 150 r/min,吸附时间为 30 min,振荡温度为 25 ℃,静置时间为 10 min,离心时间为 10 min,离心转速为 5 000 r/min。由图 2 可知,在试验条件

下,随着改性吸附剂投加量的增加亚甲基蓝的色度去除率也随之增加,这符合通常的吸附规律。当改性吸附剂的投加量增加到 0.04 g 时,色度去除率达到 90%。但是考虑到实际情况选择最佳投加量为 0.02 g。

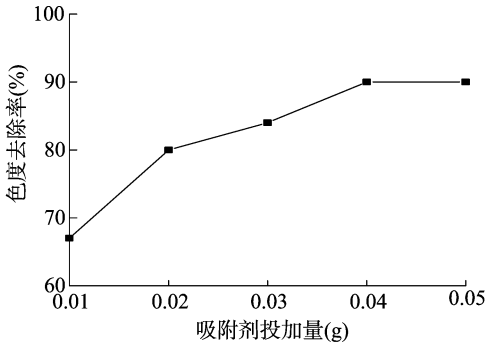


图2 不同吸附剂投加量对色度去除率的影响

2.1.3 搅拌时间对色度去除率的影响 为确定搅拌时间对色度去除率的影响,改变搅拌时间,固定十二烷基苯磺酸钠浓度为 5%,粒径为 80 目,投加量为 0.02 g 的吸附剂,摇床转速为 150 r/min,吸附时间为 30 min,振荡温度为 25 ℃,静置时间为 10 min,离心时间为 10 min,离心转速为 5 000 r/min。由图 3 可知,在试验条件下,随着搅拌时间的增加亚甲基蓝的色度去除率先增大后减小,当搅拌时间为 30 min 时色度去除率达到 73%。由于搅拌时间过久,表面活性剂会产生少量的泡沫。所以,最佳搅拌时间为 30 min,以下试验都选择此搅拌时间。

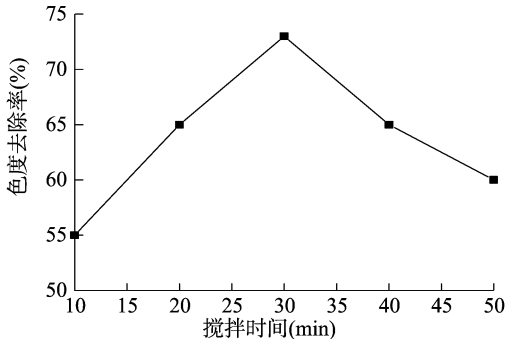


图3 不同搅拌时间对色度去除率的影响

2.1.4 吸附温度对色度去除率的影响 为明确吸附温度对色度去除率的影响,改变吸附温度,固定十二烷基苯磺酸钠浓

度为 5%, 粒径为 80 目, 投加量为 0.02 g 的吸附剂, 搅拌时间为 20 min, 摇床转速为 150 r/min, 吸附时间为 30 min, 静置时间为 10 min, 离心时间为 10 min, 离心转速为 5 000 r/min。由图 4 可知, 吸附温度在 25 ~ 55 ℃ 范围内变化时, 对亚甲基蓝的色度去除率影响较小, 但 35 ℃ 时色度去除率最高, 这说明在吸附剂的制备过程中改性温度的范围很宽, 不受限制。所以, 最佳吸附温度为 35 ℃。

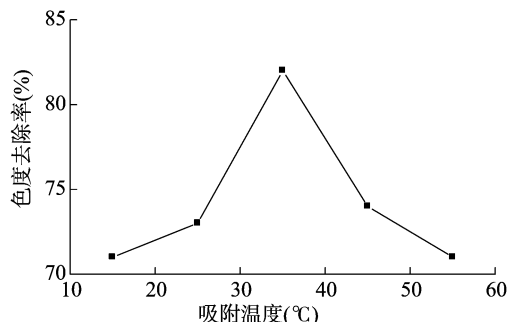


图4 不同吸附温度对色度去除率的影响

2.1.5 吸附时间对色度去除率的影响 为确定吸附时间对色度去除率的影响, 改变吸附时间, 固定粒径 80 目, 投加量为 0.02 g 的改性吸附剂, 搅拌时间为 30 min, 摇床转速为 150 r/min, 振荡温度为 35 ℃, 静置时间为 10 min, 离心时间为 10 min, 离心转速为 5 000 r/min。由图 5 可知, 在试验条件下, 在亚甲基蓝的初始浓度一定的情况下随着吸附时间的增加, 亚甲基蓝的色度去除率也随之增大。符合吸附定律, 且在 80 min 后吸附达到平衡。

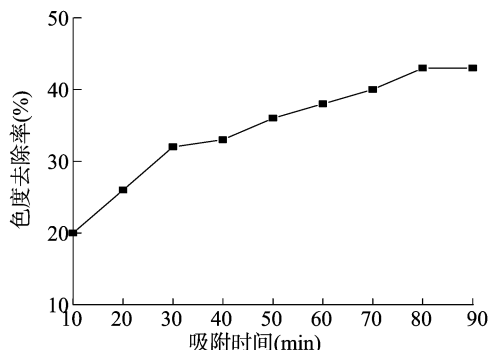


图5 不同吸附时间对色度去除率的影响

2.1.6 模拟废水 pH 值对色度去除率的影响 为确定模拟废水(亚甲基蓝溶液) pH 值对色度去除率的影响, 改变溶液的 pH 值(用盐酸和氢氧化钠调节 pH 值), 固定十二烷基苯磺酸钠浓度为 5%, 粒径为 80 目, 投加量为 0.02 g 的吸附剂, 搅拌时间为 20 min, 摇床转速为 150 r/min, 吸附时间为 30 min, 静置时间为 10 min, 离心时间为 10 min, 离心转速为 5 000 r/min。由图 6 可知, 溶液 pH 值对吸附作用的影响较为明显。在 pH 值为 2 ~ 10 范围内, 随着 pH 值的增大色度去除率逐渐升高, 当 pH 值达到 8 附近时色度去除率基本趋于稳定, 选择最佳吸附液的 pH 值为 6。

2.1.7 模拟废水初始浓度对色度去除率的影响 为确定模拟废水(亚甲基蓝溶液)初始浓度对色度去除率的影响, 改变亚甲基蓝溶液的初始浓度, 取不同体积的亚甲基蓝原液用蒸馏水定容至 100 mL 容量瓶中, 摇匀后倒入锥形瓶。固定十二烷基苯磺酸钠浓度为 5%, 粒径为 80 目, 投加量为 0.02 g 的

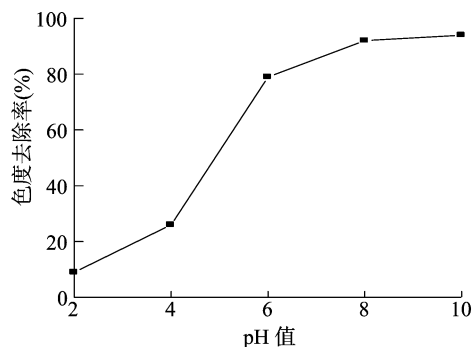


图6 不同模拟废水(亚甲基蓝溶液) pH 值对色度去除率的影响

吸附剂, 搅拌时间为 20 min, 摇床转速为 150 r/min, 吸附时间为 30 min, 静置时间为 10 min, 离心时间为 10 min, 离心转速为 5 000 r/min。改性吸附剂在改性温度一定时, 通常情况下, 初始浓度增加, 吸附容量也相应增加, 但当初始浓度达到一定值后, 吸附容量将不再增加。由图 7 可知, 亚甲基蓝溶液的初始浓度与吸附容量之间有密切的关系, 随着亚甲基蓝溶液初始浓度的增大, 色度去除率随之减小, 且在初始浓度为 0.2 ~ 0.5 mg/L 时的去除率几乎不变。

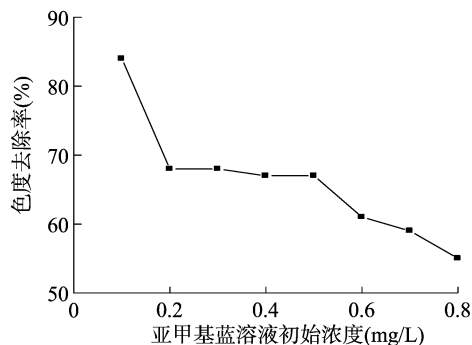


图7 不同模拟废水(亚甲基蓝溶液)初始浓度对色度去除率的影响

2.2 吸附等温线研究

吸附等温线描述某一固定温度下, 吸附量随平衡浓度变化而变化的关系。本研究中采用常见的吸附等线 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来进行分析(表 3)。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (1)$$

Freundlich 吸附等温式模型的建立基于表面能不均匀, Freundlich 吸附等温式见公式(2)。 k_f 越大, 表明吸附能力越强。

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

式中: Q_e 表示吸附剂对亚甲基蓝溶液的平衡吸附量, mg/g; Q_{\max} 表示吸附剂对亚甲基蓝溶液的饱和吸附量, mg/g; C_e 表示亚甲基蓝溶液的平衡浓度; k_f 表示 Freundlich 吸附速率常数; n 表示吸附作用力强度指标;

亚甲基蓝在改性吸附剂上的吸附等温线如图 8 所示, 分别采用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程对图 8 中的等温吸附数据进行线性拟合, 采用 Langmuir 方程能够较好地描述亚甲基蓝在改性吸附剂上的吸附等温线。

由表 3 可知, 根据 R^2 的变化可以看出改性吸附剂对亚甲基蓝的吸附等温模型更符合 Langmuir 吸附等温式。

表 3 Freundlich、Langmuir 等温吸附模型

| 温度 (℃) | Langmuir 吸附模型 $\left(\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}\right)$ | Freundlich 吸附模型 $\ln Q_e = \left(\ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e\right)$ |
|-----------|---|--|
| 25 | $C_e/Q_e = 0.155\ 09C + 0.025\ 13; R^2 = 0.962\ 31$ | $\ln Q_e = 0.796\ 16 \ln C_e + 2.721\ 39; R^2 = 0.979\ 97$ |
| 35 | $C_e/Q_e = 0.237\ 30C + 0.014\ 12; R^2 = 0.973\ 14$ | $\ln Q_e = 0.745\ 90 \ln C_e + 2.672\ 40; R^2 = 0.939\ 17$ |
| 45 | $C_e/Q_e = 0.257\ 61C + 0.022\ 36; R^2 = 0.981\ 25$ | $\ln Q_e = 0.858\ 82 \ln C_e + 2.607\ 73; R^2 = 0.963\ 72$ |

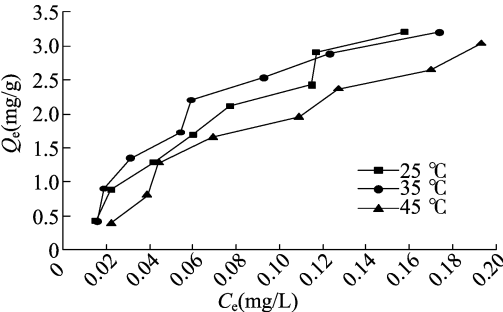


图8 亚甲基蓝在改性吸附剂上的吸附等温线

2.3 吸附动力学研究

分别取 0.02 g 改性吸附剂置于 10 个 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 0.4 mg/L 亚甲基蓝溶液 100 mL,在 25、35、45 ℃ 条件下进行振荡吸附不同时间的试验,测得亚甲基蓝在改性吸附剂上的吸附量随吸附时间的变化曲线如图 9 所示。

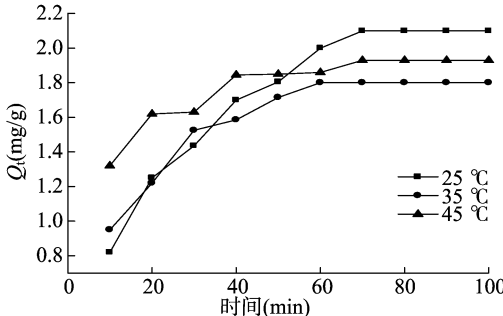


图9 吸附量随吸附时间的变化曲线

从图 9 可以看出,在相同的吸附时间内,随着温度的升高,吸附量增加,说明在一定温度范围内,升高温度对吸附有利。

2.3.1 红外吸收光谱分析 将天然亚麻和改性吸附剂用溴化钾压片,在 4 500 ~ 0 cm⁻¹ 范围内摄谱,通过红外光的吸收情况对样品进行定性和定量分析,最终得到红外吸收光谱图。由图 10 可知,与天然亚麻相比,改性吸附剂的红外光谱发生了如下变化:在 2 899、2 341 cm⁻¹ 处出现了 2 个尖锐的强吸收峰,主链和直链烷基苯磺酸基团在 1 036、1 743、1 553 cm⁻¹ 出现吸收峰。这归属于十二烷基苯磺酸钠改性剂中磺酸基团的对称伸缩振动。表明一定量的十二烷基苯磺酸钠已复合进入了亚麻中。

3 结语

利用新疆维吾尔自治区产量丰富、价格低廉的亚麻为原料,制备改性亚麻负载纳米铁吸附剂;最佳改性剂十二烷基苯磺酸钠的质量浓度为 5%;最佳改性吸附剂的投加量为 0.02 g;最佳搅拌时间为 30 min;最佳吸附温度为 35 ℃;最佳的吸附时间为 30 min,达到吸附平衡的时间为 80 min;最佳亚甲基蓝溶液的 pH 值为 6。热力学结论由改性吸附剂对亚甲基蓝溶液的吸附等温曲线表明符合 Langmuir 吸附等温式

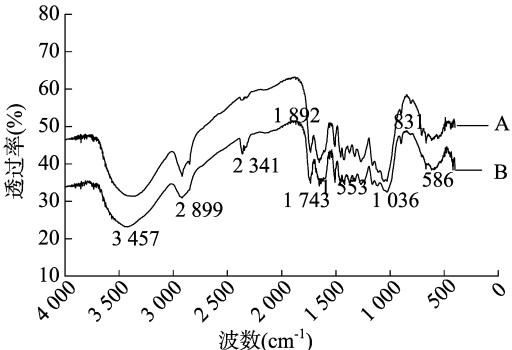


图10 天然亚麻(A)、改性吸附剂(B)的红外光谱图

25 ℃ 时的吸附平衡量最高。红外光谱仪结果表明,一定量的十二烷基苯磺酸钠已复合进入了亚麻中,有利于吸附。

参考文献:

[1] 汤晓欢,毛 勇,靳 菁,等. 吸附剂处理印染废水最新应用研究进展[J]. 江西农业学报,2013(7):116-119.

[2] 信乃谕. 中国农业气象学[M]. 北京:中国农业出版社,1999:671-686.

[3] 伍喜庆,黄志华. 改性活性炭吸附金的性能[J]. 中国有色金属学报,2005,15(1):129-132.

[4] 徐景峰. 复合吸附剂对印染废水的脱色性能研究[J]. 染整技术,2009,31(5):36-38.

[5] 王云燕,陈清松,赖寿莲,等. 竹炭-壳聚糖复合吸附剂的制备及其性能[J]. 福建林学院学报,2006,26(4):363-367.

[6] 刘秉涛,尹仲秋,侯素萍. 复合吸附剂对酸性大红染料的吸附性能[J]. 华北水利水电学院学报,2007,28(6):79-81.

[7] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15):9-24.

[8] 杨 扬,康 燕,蔡志楠,等. 纤维素接枝反应的研究进展[J]. 纤维素科学与技术,2009,17(3):53-58.

[9] 崔志敏,朱锦瞻,罗儒显. 两性甘蔗渣纤维素的合成及应用研究[J]. 离子交换与吸附,2002,18(3):232-240.

[10] Wan Y Z, Huang Y, Yuan C D, et al. Biomimetic synthesis of hydroxyapatite/bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications[J]. Materials Science & Engineering C, 2007, 27(4):855-864.

[11] 张庆轩,杨普江,杨国华. 大豆种皮果胶的制备及果胶性质分析[J]. 食品研究与开发,2005,26(5):40-43.

[12] Wan N W, Hanafiah M A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review[J]. Bioresour Technol, 2008, 99(10):3935-3948.

[13] Noeline B F, Manohar D M, Anirudhan T S. Kinetic and equilibrium model ling of lead(Ⅱ) sorption from water and waste water by polymerized banana stem in a batch reactor[J]. Separation & Purification Technology, 2005, 45(2):131-140.