

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2011.03.015

木质纤维素对水溶液中亚甲基蓝的吸附性能

庞方亮,赵亚红,王 丽,王喜明

(内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院,内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要 以木质纤维素为吸附剂,分析吸附时间、初始浓度、pH 值、温度等因素对木质纤维素吸附亚甲基蓝阳离子染料的影响。结果表明 木质纤维素对亚甲基蓝吸附 300 min 后达到平衡,初始浓度超过 180 mg/L 后吸附量不再增加,pH 值由 2 增加到 8 时,吸附量由 23.0 mg/g 增加到 40.1 mg/g,温度对吸附量呈现先增大后减小的趋势。讨论了 Langmuir 和 Freundlich 等温线模式,相关系数表明吸附过程符合 Langmuir 等温模式,用伪一级动力学和伪二级动力学对吸附数据进行拟合分析,结果表明吸附过程较好地符合伪二级动力学模型。

关键词 木质纤维素 吸附 亚甲基蓝 等温线 动力学模型

中图分类号 X788 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2011)03-0061-04

Properties of adsorbing methylene blue of lignocellulose in aqueous solution

PANG Fang-liang, ZHAO Ya-hong, WANG Li, WANG Xi-ming

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract : Using lignocellulose as an adsorbent, the effects of parameters such as adsorption time, initial concentration, pH value and temperature on the removal of methylene blue dye ion from aqueous solutions were investigated. The results showed that adsorption equilibrium of lignocellulose for methylene blue reached after 300 minutes. The adsorption capacity of lignocellulose reached steady state when the initial concentration exceeded 180 mg/L. The adsorption capacity increased from 23 mg/g to 40.1 mg/g when the solution pH value increased from 2 to 8. The adsorption capacity increased first and then decreased with increasing temperature. The Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models were discussed. The correlation coefficient indicated that the adsorption process of lignocellulose accorded with Langmuir adsorption isotherm model. The pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic models were used to describe the adsorption data. The results showed that the adsorption process of lignocellulose met well with the pseudo-second-order kinetic model.

Key words : lignocellulose ; adsorption ; methylene blue ; isotherms ; kinetics model

我国是纺织印染业第一大国,而纺织印染业又是工业废水的排放大户。在我国各工业行业中,纺织印染业废水排放量为 1.4 亿 t/a,居全国工业废水统计排放量的第 5 位^[1]。染料废水具有水质复杂、有机物含量高、可生化性差、色度高、含有大量表面活性剂、温度高、碱性大等缺点,使得传统的生化处理法难以除去染料废水的色度。所以目前常用物理吸附和生化处理相结合的方法处理染料废水,常用

的吸附剂有活性炭、活性白土、天然沸石。天然高分子物质因其具有来源丰富、价格低廉、可再生等优点,近年来在吸附领域受到人们普遍关注^[2-3]。

木质纤维素是除去木材中半纤维素和木质素后等到的一种单一的高分子物质。无毒、无味、无污染、无放射性,广泛用于混凝土砂浆、石膏制品、木浆海绵、沥青道路等领域。但目前关于木质纤维素对染料吸附方面的研究鲜有报道,为此,笔者以木质纤

基金项目 国家自然科学基金(20867004)

作者简介 庞方亮(1983—),男,山西临汾人,硕士研究生,研究方向为纤维素基纳米复合材料合成及吸附性能。E-mail : pangfangliang000@163.com

通讯作者 王丽,副教授。E-mail : wl2083663@126.com

纤维素为吸附剂,研究各种吸附条件对木质纤维素吸附亚甲基蓝阳离子染料的影响,并讨论吸附等温线和吸附动力学模型。

1 试验部分

1.1 实验材料

木质纤维素(SAM-100,北京华多生物科技有限公司) 亚甲基蓝试剂(天津市瑞金特化学品有限公司),分子式为 $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ 。

1.2 实验仪器

双光束紫外可见分光光度计(TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司);水温恒温振荡器(SHA-C,金坛市荣华仪器制造有限公司);分析天平(BS210S,北京赛多利斯天平有限公司);pH 值测定仪(PB-10 塞多利斯科学仪器有限责任公司);台式高速冷冻离心机(H2050R,长沙湘仪离心机仪器有限公司)。

1.3 吸附实验

准确称取 0.100 0 g 吸附剂放入 100 mL 的锥形瓶中,加入 25 mL 已知浓度的亚甲基蓝染料溶液,置于恒温振荡器(120 r/min),在一定条件下达到吸附平衡后离心,用分光光度法测出上清液浓度,由式(1)计算吸附量^[4-6]:

$$q = (\rho_0 - \rho_e) \times v / m \quad (1)$$

式中: q 为吸附量,mg/g; ρ_0 为染料的起始质量浓度,mg/L; ρ_e 为达到吸附平衡时染料的质量浓度,mg/L; v 为染料溶液的体积,L; m 为吸附剂的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 木质纤维素吸附亚甲基蓝的电镜图

图 1、2 为木质纤维素吸附亚甲基蓝前后的电镜图(SEM)。由图 1 可见吸附前木质纤维素表面清晰、光滑,吸附亚甲基蓝后(图 2)可能是由于亚甲基蓝与木质纤维素表面结合的缘故,纤维素表面起皱,说明吸附过程中木质纤维素的表面发生了变化。

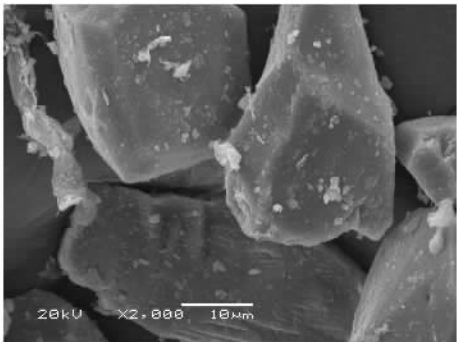


图 1 木质纤维素的 SEM

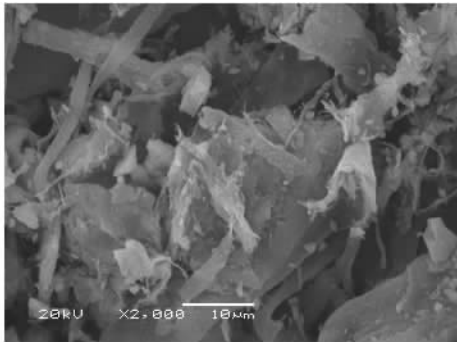


图 2 木质纤维素吸附亚甲基蓝的 SEM

2.2 吸附时间的影响

在染料溶液初始质量浓度为 180 mg/L、pH 为 6、温度为 30 ℃ 的条件下,吸附时间对木质纤维素吸附亚甲基蓝的影响如图 3 所示。由图 3 可知,在 0 到 50 min 时,吸附量快速增加,300 min 后吸附量基本达到平衡。这是因为吸附初期,亚甲基蓝分子通过范德华力吸附在木质纤维素表面,随着时间的延长表面吸附达到饱和。因此,吸附时间选择 300 min 进行吸附实验。

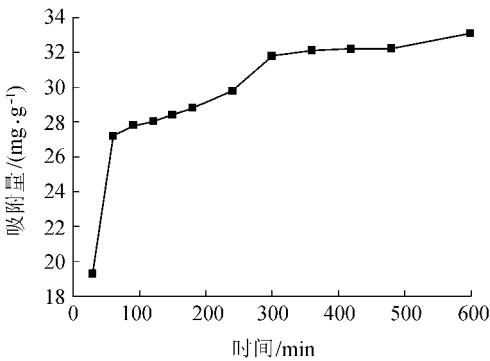


图 3 吸附时间对吸附量的影响

2.3 初始浓度的影响

在染料溶液 pH 为 6、温度为 30 ℃ 的条件下,初始质量浓度对木质纤维素吸附亚甲基蓝的影响如图 4 所示。由图 4 可见,随着染料溶液初始质量浓度的增加,木质纤维素对亚甲基蓝的吸附量逐渐增加,当质量浓度超过 180 mg/L 时,吸附量不再增加,说明吸附达到平衡。这主要是因为低浓度时溶液中的亚

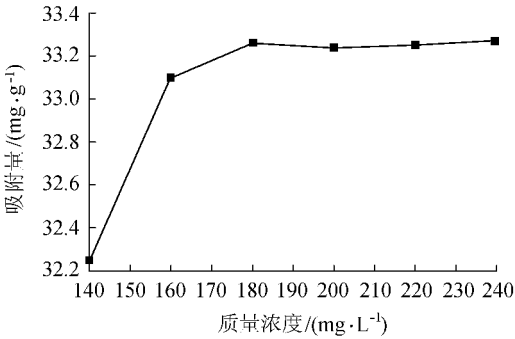


图 4 初始质量浓度对吸附量的影响

甲基蓝分子相对少,故吸附量低 而质量浓度超过 180 mg/L 后,木质纤维素表面的吸附位被占满,不能再吸附更多的亚甲基蓝分子,故吸附量不再增加。

2.4 pH 值的影响

在染料溶液初始质量浓度为 200 mg/L、吸附温度为 30 ℃、吸附时间为 300 min 的条件下,染料溶液 pH 值对木质纤维素吸附亚甲基蓝吸附量的影响如图 5 所示。由图 5 可见 :pH 从 2 增加到 8 时,吸附量由 22.3 mg/g 增加到 30.4 mg/g ;pH 为 8 到 10 时吸附量由 30.4 mg/g 快速增加到 44.8 mg/g ;pH 为 10 以后吸附量基本保持不变。这可能是因为 :正常情况下木质纤维素与染料分子结合通常以范德华力结合,酸性条件下溶液中的 H⁺ 离子浓度较高, H⁺ 与亚甲基蓝之间相互竞争吸附,但由于 H⁺ 半径小,使得其能快速占据活性吸附位并且与亚甲基蓝分子存在着排斥作用,因此,酸性条件下木质纤维素对亚甲基蓝的吸附量较小 ;pH 从 8 增加到 10 时,由于染液中的 H⁺ 浓度下降,木质纤维素表面为染料分子提供更多的吸附位,所以吸附量急剧增加 ;pH 增大到 10 以后,由于吸附的染料之间存在“ 空间位阻效应”,木质纤维素表面不能再吸附更多的染料分子,所以吸附量基本(保持)不变。这种 pH 对吸附剂的影响机理与 HAN 等^[7]研究的梧桐树叶对亚甲基蓝的吸附有相似的结论。

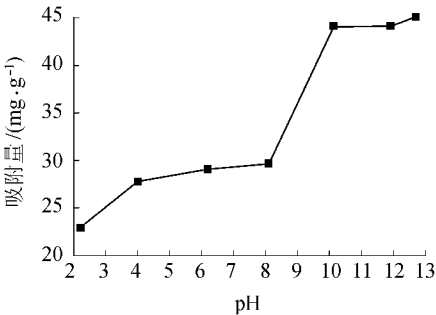


图 5 pH 对吸附量的影响

2.5 吸附温度的影响

在染料溶液初始质量浓度分别为 180、200、220 mg/L,pH 为 6 条件下,染液温度对木质纤维素吸附亚甲基蓝的影响如图 6 所示。由图 6 可见,吸附温度对吸附量的影响呈现出先增加后减少的趋势。当吸附温度从 30℃ 升高到 40℃ 时,木质纤维素对亚

甲基蓝的吸附量略有增加,这可能是因为随着温度的升高,染料分子的扩散速率增大,染料分子和木质纤维素的碰撞机会增大,因此吸附量略有所增加。当吸附温度从 40℃ 升高到 50℃ 时,吸附量减少,这可能是因为染料分子和纤维素之间以范德华力连接,相对键能较小,升高温度加速了染料分子的移动速度使得染料分子重新回到溶液中,所以吸附量减少。

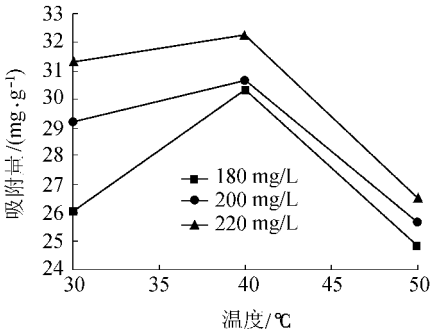


图 6 温度对吸附量的影响

2.6 吸附等温线方程

木质纤维素与染料分子的结合只发生在表面,不涉及孔的吸附因素,因此选用 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式对实验数据进行分析^[8]。

Langmuir 吸附等温式：

$$\rho_e/q_e = 1/(k_L q_m) + \rho_e/q_m \tag{2}$$

Freundlich 吸附等温式：

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln k_F \tag{3}$$

式中 : q_e 为液相平衡时吸附量,mg/g ; q_m 为理论最大吸附量,mg/g ; k_L 为 Langmuir 常数 ; k_F 为 Freundlich 常数 ; n 为常数。

一般用无量纲的 R_L 来表述 Langmuir 模式吸附的物理意义。

$$R_L = 1/(1 + k_L \rho_{0m}) \tag{4}$$

式中 : ρ_{0m} 为最大初始质量浓度,mg/L。

R_L 被用以描述吸附意义。当 $0 < R_L < 1$ 时为优惠吸附 ; $R_L > 1$ 时不宜吸附。一般认为 Freundlich 常数 $1/n$ 为 0.1 ~ 0.5 时,容易吸附 ; $1/n$ 大于 2 时,难以吸附。

质量浓度为 160、180、200、220、240 mg/L, pH 为 6,吸附时间为 300 min 条件下,不同吸附温度下木质纤维素吸附亚甲基蓝吸附等温线方程参数结果如

表 1 不同吸附温度下木质纤维素吸附亚甲基蓝的等温线参数

温度/℃	Langmuir 模式				Freundlich 模式			
	等温线方程	R_L	k_L	R^2	等温线方程	K_F	$1/n$	R^2
30	$\rho_e/q_e = 0.0249\rho_e + 0.8901$	0.10	0.03	0.9838	$\ln q_e = 0.549\ln\rho_e + 0.9313$	2.5	0.5490	0.9048
40	$\rho_e/q_e = 0.0296\rho_e + 0.2006$	0.02	0.15	0.9966	$\ln q_e = 0.0979\ln\rho_e + 3.0051$	20.2	0.0979	0.7955
50	$\rho_e/q_e = 0.0263\rho_e + 0.8555$	0.10	0.03	0.9810	$\ln q_e = 0.5452\ln\rho_e + 0.9496$	2.6	0.5452	0.6889

表 2 不同吸附温度下木质纤维素吸附亚甲基蓝的动力学参数

温度/℃	伪一级动力学方程模型			伪二级动力学模型		
	方程式	k_1	R^2	方程式	k_2	R^2
30	$\lg(q_e - q_t) = -0.0048t + 2.3464$	0.0110	0.9751	$t/q_t = 0.6324 + 0.0284t$	0.0013	0.9982
40	$\lg(q_e - q_t) = -0.0020t + 1.4523$	0.0046	0.9296	$t/q_t = 0.3749 + 0.0381t$	0.0039	0.9998
50	$\lg(q_e - q_t) = -0.0023t + 1.6459$	0.0053	0.8259	$t/q_t = 0.7394 + 0.0354t$	0.0017	0.9944

表 1 所示。由 Langmuir, Freundlich 等温式的相关系数 R^2 可知 Langmuir 等温式相关系数达到 0.98 以上, 均优于 Freundlich 等温式, 说明木质纤维素对亚甲基蓝的吸附等温式符合 Langmuir 等温式, 是单层吸附; R_L 值在温度为 30、40、50℃ 时分别为 0.10、0.02、0.10, 均小于 1, 为优惠吸附。结果表明 木质纤维素可以作为 一种吸附剂应用于处理印染废水中的亚甲基蓝染料。

2.7 吸附动力学

将动力学模型研究用于计算反应速率的大小, 在液相吸附中通常用下列模型计算^[9-10]：

伪一级动力学模型公式为：

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \tag{5}$$

伪二级动力学模型公式为：

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \tag{6}$$

式中： q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 为伪一级动力学常数, 1/min; k_2 为伪二级动力学常数, g/(mg·min)。

在浓度为 180 mg/L, pH 为 6, 温度分别为 30、40、50℃ 下吸附量随着时间变化数据经拟合后如表 2 所示。由表 2 可知 伪二级动力学模型的相关系数 R^2 均在 0.99 以上, 说明木质纤维素对亚甲基蓝的吸附行为符合伪二级动力学模型, 且最优吸附速率常数 K_2 等于 0.0039 g/(mg·min)。

3 结 论

试验表明吸附时间、染料的初始浓度和染料的 pH 值对木质纤维素吸附亚甲基蓝有重要的影响。经测定吸附平衡时间为 300 min, 吸附饱和和质量浓度为 180 mg/L, pH 值在 10 以上时有利于吸附, 用 Langmuir 和 Freundlich 等温式对实验数据进行拟合, 比较相关系数 R^2 , 结果表明 木质纤维素对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 等温式, 说明木质纤维素对亚甲基蓝的吸附过程是单层吸附 动力学研究表明：吸附过程符合伪二级动力学模型且最优吸附速率常数为 0.0039 g/(mg·min)。

参考文献：

[1] 孟范平, 易怀昌. 各种吸附材料在印染废水处理中的应用[J]. 材料导报, 2009, 23(7) : 69-71.
[2] 代瑞华, 刘会娟, 曲久辉, 等. 醋酸纤维素吸附剂的制备及其性能表征[J]. 环境科学, 2005, 26(4) : 111-113.

[3] 马凤国. 羧甲基纤维素接枝共聚物的制备及对铜离子的吸附性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(6) : 46-49.
[4] 游少鸿, 佟小微, 朱义年. 天然沸石对氨氮的吸附作用及其影响因素[J]. 水资源保护, 2010, 26(1) : 70-73.
[5] 邱廷省, 尹艳芳, 蔡鲁晟. 含锌重金属废水藻类吸附处理技术[J]. 水资源保护, 2009, 25(5) : 70-73.
[6] WANG Li, WANG Ai-qin. Adsorption behaviors of Congo red on the N, O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 143 : 43-50.
[7] HAN Run-ping, ZOU Wei-hua, YU Wei-hong, et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree 's leaves [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141 : 156-162.
[8] HAMEED B H, AHMAD A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164 : 870-875.
[9] KHALED A, AHMED, NEMR E, et al. Treatment of artificial textile dye effluent containing direct yellow 12 by orange peel carbon[J]. Desalination, 2009, 238 : 210-232.
[10] DEMIR H, TOP A, BALKOSE D. Dye adsorption behavior of luffa cylindrica fibers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 : 389-394.

(收稿日期 2010-10-25 编辑 徐 娟)

·简讯·

2011 气候变化对干旱及半干旱地区水资源影响
国际学术研讨会将在西安召开

由国际水资源协会、全球水系统计划、国际水文科学协会等共同发起组织, 西安理工大学主办的 2011 气候变化对干旱及半干旱地区水资源影响国际学术研讨会, 将于 2011 年 10 月 21—23 日在西安举行。本次研讨会的主要议题有：①气候变化对干旱及半干旱地区水资源影响, 包括：气候变化对农业用水的影响; 气候变化对河流水文情势的影响; 气候变化对地下水资源的影响; 气候变化对生态水文的影响。②气候变化条件下干旱及半干旱地区的水资源评价, 包括：无测站流域水资源评价; 水资源优化配置; 农业、工业和生活用水的节水技术评价。③气候变化条件下的水资源工程规划, 包括：水资源管理; 水工程规划; 考虑节水的灌区规划; 兼顾经济与自然用水的水库优化调度。④气候变化条件对干旱及半干旱地区水环境生态的影响, 包括：气候变化对干旱半干旱地区水环境影响及适应性管理; 气候变化对干旱半干旱地区水生态影响及对策。

(本刊编辑部供稿)