

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.02.017

铅锌矿尾矿吸附水溶液中碱性品绿的研究

戴琦¹, 吴云海¹, 胡 1, 刘敏敏²

(1. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 南京大学宜兴环保科技研发中心, 江苏 宜兴 214200)

摘要 :以铅锌矿尾矿(TLZO)作为吸附剂,研究不同条件下吸附水溶液中碱性品绿(BG)的特性,并对其吸附机理进行探讨。结果表明,pH 值对 BG 的吸附有显著影响,最佳 pH 值为 7.0;TLZO 吸附 BG 是一个快速的过程,40 min 即达到平衡。随着初始浓度的增加,吸附量越大,达到平衡所需的时间越长,动力学数据较好地符合拟二级动力学方程。初始阶段外扩散过程对 TLZO 吸附 BG 的速率影响较大,在内扩散过程中,同一初始浓度下速率常数 $K_{p,2} > K_{p,3}$,同一扩散阶段的速率随着初始浓度的升高而升高。TLZO 对 BG 的等温吸附行为较好地符合 Freundlich 吸附等温模型。

关键词 :铅锌矿尾矿;碱性品绿;吸附;外扩散;内扩散

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1004-6933(2012)02-0068-04

Adsorption of basic green from aqueous solutions using tailings of lead-zinc ore

DAI Qi¹, WU Yun-hai¹, HU Yue¹, LIU Min-min²

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Yixing R & D Center of Environment Science & Technology, Nanjing University, Yixing 214200, China)

Abstract :The adsorption of basic green (BG) from an aqueous solution using tailings of lead-zinc ore (TLZO) under different conditions was studied, and the adsorption mechanism was investigated. The experimental results show the following: The pH value of the solution significantly affected the adsorption of BG. The optimum pH value was 7.0. The process of BG adsorption by TLZO was quick and equilibrium was attained within 40 minutes. As the initial concentration increased, the adsorption capacity increased and the time required to attain equilibrium lengthened. The kinetic parameters were evaluated and showed good correlation with the pseudo-second-order kinetic model. The external diffusion at the initial stage had a great effect on the rate of adsorption of BG by TLZO. In the intra-particle diffusion process, the rate parameter $K_{p,2}$ was larger than $K_{p,3}$ at the same initial concentration, and the rate parameter at the same diffusion stage increased with the initial concentration. The isothermal adsorption of BG by TLZO conformed well to the Freundlich adsorption isotherm model.

Key words :tailings of lead-zinc ore; basic green; adsorption; external diffusion; intra-particle diffusion

随着工业经济的发展,染料被广泛应用于纺织、皮革、造纸、橡胶、塑料和食品等工业领域,同时产生大量的染料废水。色度是染料废水的主要污染指标^[1]。对于难以被生物降解的有机废水,吸附法在处理这一类废水时具有很明显的优势,活性炭因具有较好的吸附效果而成为最常用的吸附剂,但是由于活性炭存在价格昂贵、再生费用高等缺点而制约着它被广泛地应用于大规模的水处理工程中^[2]。因此,寻求价廉易得、吸附效果好的吸附剂处理染料废

水成为目前的研究热点。许多的生物材料、微生物已被人们研究作为吸附剂来去除水中的染料,如玉米轴穗^[3]、树皮^[4]、碎木片^[5]等。

矿产资源的开采和冶炼数量日益增大,尾矿的排放和堆存不仅破坏了生态平衡,而且造成了严重的环境污染。尾矿中含有大量的金属氧化物和非金属矿物,如石英、长石、石榴石、角闪石以及由其蚀变而成的黏土,使得尾矿具有吸附、络合、交换等性能。利用尾矿来处理印染废水也是尾矿利用的有效途径。

笔者利用铅锌矿尾矿(TLZO)作为吸附剂,考察了溶液的 pH 值对 TLZO 吸附的影响,并且对 TLZO 吸附不同初始浓度的碱性品绿(BG)的动力学过程和不同温度下的等温吸附过程进行了研究,初步探讨了其吸附机理,以期为尾矿作为吸附剂处理染料废水提供基础数据。

1 实验

1.1 实验材料

铅锌矿尾矿取自南京铅锌银矿地,用去离子水洗涤,离心,烘干,研磨过 60 目筛,置于干燥器中备用。实验所用染料为碱性品绿 BG(C.I.42000,分子量 364.9, $\lambda_{\max}=618\text{ nm}$),购于南京瑞泰化工有限公司,其余试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

AW320 电子分析天平, HG202-1A 电热恒温干燥箱, SHA-BA 水浴恒温振荡器, TGL-16G 型高速离心机, UV-1201 型紫外-可见光扫描分光光度计, JENCO model 6010 pH 计。

1.3 实验方法

染料浓度的测定:配制一定浓度梯度的 BG 染料溶液,在染料的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 下测定其吸光值,绘制标准曲线。实验过程中测出待测样在 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度,根据标准曲线计算出染料的浓度。

吸附实验:取适量 BG 标准贮备液(1 g/L)稀释至实验所需浓度置于 250 mL 锥形瓶中,投加一定量的 TLZO,用稀释到不同浓度的 HCl 和 NaOH 溶液,调节溶液 pH 值,将其放入水浴恒温振荡器,振荡吸附后于 10 000 r/min 转速下进行离心,测出上清液中的染料浓度,并根据吸附前后溶液中 BG 的浓度计算吸附去除率 η 和吸附量 q ,按下式计算:

$$\eta = \frac{100(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \quad (1)$$

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{W} \quad (2)$$

式中: ρ_0 为初始 BG 的质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时 BG 的质量浓度, mg/L; V 为染料溶液的体积, L; W 为吸附剂用量, g。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

pH 值是影响 TLZO 吸附 BG 的主要因素之一。实验所用染料为碱性染料,在水溶液中以阳离子形式存在。因此溶液的 pH 值主要是通过影响 TLZO 表面的电荷来影响 TLZO 对 BG 的吸附量,不同 pH 值下 TLZO 对 BG 吸附效果的影响如图 1 所示。

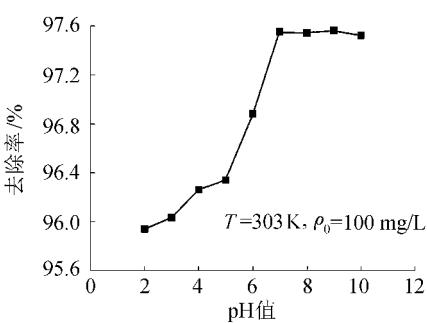
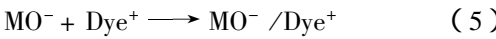
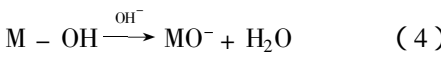
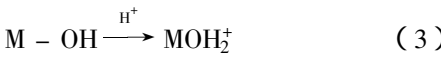


图 1 不同 pH 值下 TLZO 对 BG 吸附效果的影响

从图 1 中可知, $\text{pH}=7.0$ 时去除率达到最大,为 97.55%;当 pH 值小于 7.0 时, BG 去除率随着 pH 值的升高而增大;当 pH 值大于 7.0 时, BG 去除率趋于平衡。因此选择 $\text{pH}=7.0$ 进行其他影响因素的实验。尾矿的主要组成部分基本为钙、铁和其他金属氧化物,以及硅酸盐和铝硅酸盐。在溶液中,这些氧化物有形成金属氢氧化物的倾向,并且随着在固液界面上的两性解离而导致表面上的正负电荷的变化,如下所示^[6]:



其中, M 为 Al、Fe、Ca 等。

在酸性条件下,由式(3)可知 TLZO 的表面带正电荷,而 BG 为阳离子染料,溶于水后在水溶液中以阳离子的形式存在。由于同种电荷之间的互相排斥作用,导致阳离子染料很难被 TLZO 吸附。随着 pH 值的增加,溶液中的 H^+ 逐渐减少, OH^- 逐渐增多,由式(4)可知此时 TLZO 的表面带负电荷,由于异种电荷之间的相互吸附作用,因此容易吸附阳离子染料。由式(5)可知,当 TLZO 表面吸附饱和后,将不再吸附 BG 染料离子。

2.2 吸附动力学研究

吸附动力学是评价一个吸附过程的很重要的物理化学因素,图 2 显示了在 303 K、不同的初始浓度下,吸附时间对 TLZO 吸附 BG 的影响。

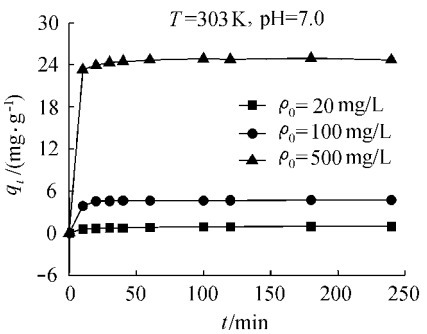


图 2 吸附时间对 TLZO 吸附 BG 的影响

由图 2 可见 ,TLZO 吸附 BG 是一个快速的过程 ,在初始质量浓度为 20 ~ 500 mg/L 时 ,40 min 内吸附即可达到平衡 ,并且吸附量随着初始浓度的增加而增加。为了更好地了解吸附动力学过程的机理 ,对吸附动力学的实验数据用拟二级动力学方程进行拟合。拟二级吸附动力学方程表达式为^[7]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

式中 : t 为时间 ,min ; q_t 为 t 时刻的单位吸附量 ,mg/g ; q_e 为吸附平衡时的单位吸附量 ,mg/g ; K_2 为拟二级吸附动力学常数 ,g/(mg·min)

表 1 中列出了不同初始质量浓度下吸附动力学数据用拟二级动力学方程进行线性拟合得出的参数值。由表 1 可见 ,不同浓度下 TLZO 吸附 BG 的动力学数据可以很好地用拟二级动力学模型来描述 ($R^2 > 0.999$) ,并且拟二级动力学模型的参数 K_2 随着初始浓度的增加而逐渐减小 , q_e 随着初始浓度的增加而增加 ,这表明随着初始浓度的增加 ,TLZO 吸附 BG 到达平衡所需要的时间越长 ,且吸附量随着初始浓度的升高而增加。这是由于随着初始浓度的增加 ,溶液中的 BG 离子具有更强的驱动力来克服液相-固相之间的传质阻力 ,从而使得 BG 离子不仅可以与 TLZO 表面的金属氧化物结合而且可以继续与 TLZO 内的金属氧化物结合 ,导致吸附到达平衡时所需的时间延长 ,平衡时的吸附量也随之增加。

表 1 不同初始质量浓度下 TLZO 吸附 BG 的动力学参数值

$\rho_0/$ (mg·L ⁻¹)	二级动力学模型		内扩散		
	K_2	R^2	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$K_{p2}/$ (mg· g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	$K_{p3}/$ (mg· g ⁻¹ ·min ^{-0.5})
20	0.115	0.999	0.989	0.055 2	0.004 8
100	0.014	0.999	5.137	0.373 4	0.060 1
500	0.009 7	1	24.920	0.661 5	0.161 1

吸附过程通常包含一个传质过程 ,即吸附质从溶液(液相)转移到吸附剂(固相)的过程 ,而这个过程有 4 个步骤 :吸附质在溶液中传递 ,吸附质从溶液中外扩散到吸附剂表面 ,吸附质在吸附剂中的内扩散、吸附^[8]。吸附质在溶液中传递的过程以及吸附质在吸附剂上的吸附过程是非常迅速的 ,因此这两个过程很少成为控制吸附速率的主要步骤。因此笔者研究了吸附质从溶液中外扩散到吸附剂表面的过程和吸附质在吸附剂中的内扩散过程对吸附速率的影响。

选择用 Spahn and Schlunder 模型来描述吸附质从溶液中外扩散到吸附剂表面的过程 ,Spahn and Schlunder 模型的表达式为^[9]

$$\ln \frac{\rho_t}{\rho_0} = - k_{\text{ext}} t \tag{7}$$

式中 : k_{ext} 是外扩散模型的常数 ,min⁻¹ ; ρ_t 是 t 时刻染料的质量浓度 ,mg/L。

根据 Spahn and Schlunder 模型的描述 ,如果吸附质从溶液中外扩散到吸附剂表面的过程对整个吸附过程的速率影响较大时 ,那么 $\ln \rho_t$ 对 t 应该呈线性关系。由图 3 可见 ,在前 35 min $\ln \rho_t$ 对 t 的关系图呈现较好的线性关系 ,这表明吸附的前 35 min 内这种外扩散过程对 TLZO 吸附 BG 的速率影响较大。35 min 后无线性关系 ,这表明 35 min 后对整个吸附过程的影响小。

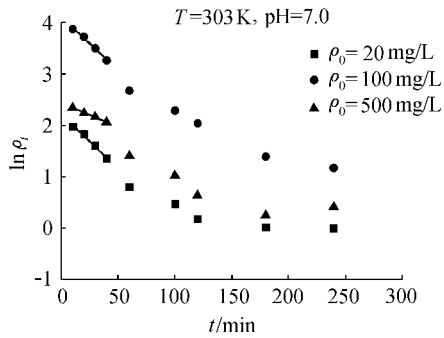


图 3 TLZO 吸附 BG 的外扩散模型

内扩散模型被用来描述不同初始质量浓度下 TLZO 吸附 BG 的过程 ,内扩散的速率通过线性拟合如下的曲线得到^[10] :

$$q_t = f(t^{0.5}) \tag{8}$$

如果 q_t 对 $t^{0.5}$ 的关系图呈现多段直线 ,那就表明在吸附的过程包含两个或者更多的步骤。

由图 4 可见 ,吸附过程包含 2 个阶段 :①逐渐吸附阶段 ,即吸附剂表面的金属氧化物与染料结合后 ,吸附质开始向内表面扩散 ;②最后的平衡阶段 ,由于溶液中吸附质浓度的降低 ,吸附剂吸附位的饱和 ,内扩散作用变得缓慢从而使得吸附达到平衡^[11]。图 4 中每条线段的斜率表示各个阶段的速率常数 K_{pi} (i 表示第 i 阶段) 。各个阶段的速率常数值列于表 1 中。从表 1 可以看出 ,同一浓度下 $K_{p2} > K_{p3}$,第二阶段由于 TLZO 内的大部分金属氧化物结合了 BG 离子 ,接近吸附饱和 ,致使这一阶段的速率常数 K_{p3}

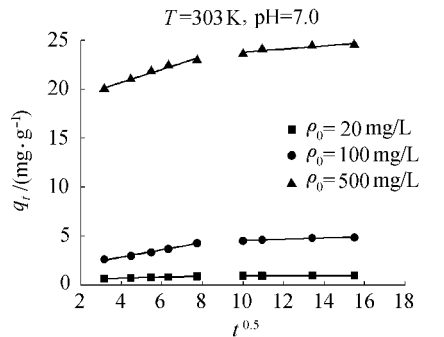


图 4 TLZO 吸附 BG 的内扩散模型

要小于 $K_{p,2}$ 。在不同初始浓度下 TLZO 吸附 BG 离子的同一阶段速率常数随着浓度的增加而增大,这是由于染料浓度的增加给染料分子提供了更强的驱动力使得染料分子具有更快的扩散速率。

2.3 吸附等温线

吸附等温模型被广泛应用于描述吸附平衡时平衡吸附量和平衡浓度之间的关系。笔者采用 Freundlich 模型来对不同温度下的平衡吸附数据进行拟合。Freundlich 吸附等温线模型是用来描述吸附剂表面各处具有不同的性质、吸附质以多层形式吸附于吸附剂表面的行为,其非线性表达形式为^[12]

$$q_e = K_f \rho_e^{1/n} \tag{9}$$

式中: K_f 和 n 为 Freundlich 吸附等温线模型参数,分别为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数和吸附强度。

BG 的 Freundlich 吸附等温线见图 5,方程的拟合结果列于表 2,BG 的质量浓度范围为 1.26 ~ 46.94 mg/L。

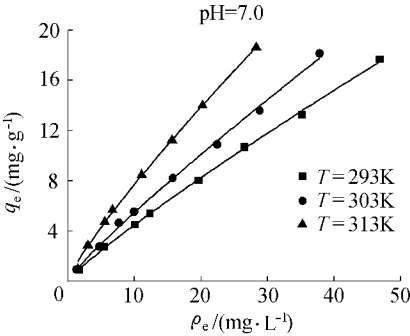


图 5 TLZO 吸附 BG 的 Freundlich 等温曲线

表 2 不同温度下 TLZO 吸附 BG 的 Freundlich 等温模型参数值

T/K	K_f	n	R^2
293	0.5795	1.1298	0.9991
303	0.7046	1.1263	0.9976
313	1.0804	1.1747	0.9978

由表 2 可见,不同温度下吸附量和平衡浓度之间的关系可以很好地用 Freundlich 等温模型来描述 ($R^2 > 0.997$),这表明 BG 离子在 TLZO 上的吸附主要是以多层形式吸附。Freundlich 吸附等温模型参数 n 是实验参数和吸附剂表面吸附的染料离子有关。 $n > 1$ 表明吸附质能够顺利地吸附剂吸附,表 2 中 n 均大于 1,表明 TLZO 可以较好地吸附水溶液中的 BG 离子^[13]。

3 结 论

a. 强酸性条件不利于 TLZO 对阳离子染料 BG 的吸附,当溶液 pH = 7.0 时 BG 的去除率最大。

b. TLZO 吸附 BG 的动力学过程可以较好地用拟二级动力学方程来描述,随着初始浓度的增大,吸附到达平衡所需的时间越长,吸附量增大。

c. 在吸附过程的前 35 min,外扩散过程对 TLZO 吸附 BG 的速率影响较大,内扩散过程呈现出内扩散阶段和平衡阶段,同一初始浓度下 $K_{p,2} > K_{p,3}$,同一扩散阶段的速率常数随着染料初始浓度的升高而增大。

d. 不同温度下的等温吸附研究表明,TLZO 对 BG 的吸附可以较好地用 Freundlich 吸附等温模型来描述。根据多层吸附理论,可以推断 BG 在 TLZO 上的吸附属于多层吸附。

参考文献:

[1] 张林生,蒋岚岚.染料废水的脱色方法[J].化工环保,2000,20(1):14-18.

[2] 裴祖楠,翁行尚,李勇.活化凹凸棒石对阳离子染料的脱色作用及其应用研究[J].中国环境科学,1997,13(4):373-376.

[3] NIGAM P,ARMOUR G,BANAT I,et al. Physical removal of textile dye from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues[J]. Bioresour Technol,2000,72(3):219-222.

[4] MORAIS L C,FREITAS O M,GONCALVES E P,et al. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process[J]. Wat Res,1999,33(4):979-988.

[5] JANOS P,COSKUN S,PILAROVA V,et al. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings[J]. Bioresour Technol,2009,100(3):1450-1453.

[6] LAN Ye,WANG Yu-hua,HUANG Chuan-bing. Removal of anionic ions from single material solution by bauxite tailings modified with FQ[J].J Cent,South Univ,Technol,2008,15:656-662.

[7] CHIOU M S,LI H Y. Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of reactive dyes on cross-linked chitosan beads[J].J Hazard Mater,2002,93:233-248.

[8] MORTAZAVI S,TEZEL F,TREMBLAY AY,et al. Effect of pH on the uptake of arsenic from contaminated water by activated alumina,Ad[J]. Environ Res,1999(1):103-118.

[9] SPAHN H,SCHLUNDER U. The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests: part I[J]. Chem Eng Sci,1975,5(6):529-537.

[10] WEBER W J,Jr,MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. J Sanit Eng Div ASCE,1963,89:31-59.

[11] WU F C,TSENG R L,JUANG R S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan[J]. Water Res,2001(3):613-618.

[12] FREUNDLICH H. Ueber die adsorption in Loesungen Z[J]. Physik Chem,1907(4):385-470.

[13] AKSU Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto Chlorella vulgaris[J]. Process Biochem,2002(1):89-99. (收稿日期 2011-04-07 编辑 徐 娟)