

改性甘蔗渣吸附剂的制备及其对直接桃红 12B 的吸附性能研究

赵丹华 观丙林 陈宗坚 何伟发 吕守庭 叶志锋 王泽冰 谭梁容

(广东第二师范化学系,广州 510303)

摘 要 以农业废弃物甘蔗渣为原料,用氯化钙进行改性,研究了改性甘蔗渣(MB)对染料直接桃红 12B(DP12B)吸附过程的动力学、热力学、水体 pH、温度、作用时间及离子强度等的影响。结果表明,当 MB 投加量为 2g/L,DP12B 的初始浓度为 180mg/L,pH 为中性,温度为 30℃,离子强度小于 0.10mol/L 时,DP12B 的去除率达到 86%以上。MB 对 DP12B 等温吸附符合 BET 吸附等温线方程,属于典型的多分子层吸附类型,适合在较高浓度阴离子染料的条件下载附。吸附过程符合二级吸附动力学方程($R^2 > 0.99$),吸附本质上以化学吸附为主。吸附热力学参数 $\Delta G < 0$,吸附是易于自发的过程。MB 是一种吸附性能优异的吸附剂,用于处理染料废水有较好的应用前景。

关键词 甘蔗渣,吸附,染料

Preparation of modified bagasse and adsorption of direct pink 12B

Zhao Danhua Guan Binglin Chen Zongjian He Weifa Lv Shouting
Ye Zhifeng Wang Zebing Tan Liangrong

(Department of Chemistry,Guangdong University of Education,Guangzhou 510303)

Abstract Bagasse was modified by CaCl_2 to obtain a new biosorbent of direct pink 12B (DP12B).The factors affecting adsorption efficiency, such as pH, temperature, ionic strength and absorption time were investigated. The results showed that the absorption rate of D12B was above 86% in solution when pH of 6.5,modified bagasse (MB) dosage of 2g/L,contact time of 0.5h,temperature of 30℃ and initial neutral red concentration of 180mg/L,Equilibrium was well described by BET isotherms and kinetics was found to fit pseudo-second order type adsorption ($R^2 > 0.99$). The results indicated that the adsorption was may be multilayer and chemical in nature. Moreover, thermodynamic constant values ($\Delta G < 0$) demonstrated that the adsorption reaction of DP12B onto MB was feasible and spontaneous under the examined conditions.A conclusion can be drawn that MB waste biosorbent was a kind of efficient biosorbent for treatment of dye wastewater.

Key words bagasse,adsorption,dye

我国是染料生产和使用的大国,在生产和使用过程中约有 10%~20%染料释放到水体中^[1]。由于废水中的染料具有抗光解、抗氧化、吸附光线、难生化降解等特点,少量存在于水环境中即可引起水体变色,降低水体透光度,导致水体生态环境恶化;水体中长期存在的染料及其中间代谢产物因为含有多种有毒物质,还会引起水生生物过敏、致癌、致畸等毒害作用^[2-5],并通过食物链间接危害人类健康。因此,减少染料废水的排放,研发有效的染料废水处理已成为保障水环境安全的当务之急。

吸附法由于具有占地面积小、处理速度快、操作简便、去除效率高等特点,是目前染料废水处理的有效方法之一。吸附法的关键是吸附剂的研发。利用天然材料或工农业废弃物开发的吸附剂来处理染料废水的最大优点是经济^[6-8],费用一般不到活性炭处理成本的 10%^[9]。甘蔗渣是制糖工业产生的大量纤维性废渣,将其填埋或焚烧等会引起较大的二次污染。由于甘蔗渣纤维素含有羟基、氨基、羧基等官能团而具有较强的吸附能力,且大量纤维素使甘蔗渣的内部结构呈现网状的结构,疏松、多孔,从而拥

基金项目:国家青年自然科学基金项目(21307015);广东省科技攀登计划(pdjh2017b0375);大学生创新训练计划项目(201614278072);广东省普通高校进材料与节能减排工程技术开发中心项目(2016gczx007)

作者简介:赵丹华(1978-),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为环境功能材料的结构设计、制备及应用。

有较大的比表面积与较强的吸附性能^[10]。其原渣、改性蔗渣常用于废水中重金属离子的处理^[11-14]。关于甘蔗渣应用于染料废水处理的研究报道较少^[15]。据统计,每年有 50% 以上的甘蔗渣被作为固体废弃物处理,资源浪费严重。因此,研发利用甘蔗渣废弃物处理染料废水可实现“以废治废变废为宝”,具有广阔的发展前景。

本研究以甘蔗渣废弃物为原料,对其进行改性处理制得改性甘蔗渣(MB),并将它作为吸附剂应用于染料废水的吸附处理,考察了 MB 去除模拟废水中直接桃红 12B(DP12B)的吸附行为及影响因素,包括溶液 pH、温度、作用时间、离子强度和染料初始浓度等,为实现农业固体废弃物的资源化利用,开发低成本染料废水吸附剂提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CaCl₂·12H₂O(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;NaOH、HCl(分析纯),上海试一化学试剂有限公司;pH 标准缓冲试剂,国药集团化学试剂有限公司;DP12B(分析纯),金华双红化工厂;甘蔗渣,广州酸爽饮品店提供。

扫描电镜(S-4800 型),日本日立公司;红外光谱仪(TENSOR 37 型),德国 Bruker;双束紫外可见分光光度计(TU-1901 型),北京普析通用仪器有限责任公司;电子天平(ME204E/02 型),瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-905A 型),上海浦东荣丰科学仪器有限公司;台式高速离心机(TG16-WS 型),湖南湘仪实验仪器开发有限公司;恒温磁力搅拌器(90-2 型),德国 IKA 公司;台式回旋恒温振荡器(DDHZ-30 型),太仓市实验设备厂。

1.2 实验方法

1.2.1 甘蔗渣的预处理

榨汁后的甘蔗渣用蒸馏水浸泡 30min 后沥干水分,重新加入适量蒸馏水,煮沸 30min,用蒸馏水反复冲洗数次,除去甘蔗渣中残留的糖分等^[12],把洗好的甘蔗渣沥干水分,置于 100℃ 干燥箱干燥 12h,取出渣粉冷却、粉碎、研磨、过 400 目筛,所得甘蔗渣粉末保存在干燥器中备用。

1.2.2 MB 的制备

称取约 2g 甘蔗渣粉末于 100mL 小烧杯中,加入 0.10mol/L CaCl₂ 溶液 50mL,充分摇匀并浸泡 24h 后,取出,用蒸馏水小心冲洗 2~3 次,加热蒸干

部分水分后,置于 105℃ 干燥箱烘干,取出冷却、粉碎、研磨、过 200 目筛,制得 MB 粉末,保存在干燥器中备用。

1.2.3 MB 和未改性甘蔗渣的表征

(1)傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)。对 MB 和未改性甘蔗渣进行红外光谱分析,观察改性前后吸附剂官能团的变化。

(2)扫描电镜分析(SEM)。取适量 MB 和未改性甘蔗渣样品粘附在带有导电胶的金属台上,在真空镀膜机上喷金后,观察改性前后甘蔗渣粉末表面的形貌和形态。

1.2.4 MB 对 DP12B 吸附效果

在不同 pH、离子强度、温度、染料初始浓度及作用时间下,取一定量的 DP12B 染料于 10mL 比色管中,加入一定量的 MB 粉末,振荡一定时间后,取出静置。然后取其上层清液到离心管中,在 10000r/min 的条件下离心 10min。测定离心后上层清液的吸光度。

平衡时,MB 对 DP12B 的去除率(R)和平衡吸附量(Q_e ,mg/g)分别按式(1)和式(2)进行计算。

$$R = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

式中, A_0 和 C_0 分别为一定浓度 DP12B 溶液的吸光度和浓度,mg/L; A_e 和 C_e 分别为一定浓度 DP12B 溶液加入一定量 MB 吸附剂达到吸附平衡后上层清液的吸光度和浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为 MB 吸附剂投加量,g。

所有检测数据重复 3 次并用 1 组空白进行对照实验,取其平均值作为测定结果,用 Microsoft Excel 2007 进行相关数据处理,Origin 8.5 软件进行图形绘制。

1.3 数据处理分析

1.3.1 吸附动力学模型拟合

吸附动力学主要研究吸附速率随时间的变化规律和各种因素对吸附过程的影响。将数据进行一级吸附动力学方程、二级吸附动力学方程和颗粒内扩散方程的拟合^[16-17],从而探究 MB 对 DP12B 的吸附原理及吸附类型。公式分别见式(3)、式(4)和式(5)。

一级吸附动力学方程:

$$\ln \frac{Q_e - Q_t}{Q_e} = -k_{1,1} \cdot t + A \quad (3)$$

二级吸附动力学方程:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_{t,2} \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

颗粒内扩散方程:

$$Q_t = k_p \cdot t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量拟合值, mg/g; Q_t 为 t 时间内对应的吸附量, mg/g; t 为吸附时间, min; $k_{t,1}$ 为一级吸附速率常数, min^{-1} 。 $k_{t,2}$ 为二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_p 为颗粒内扩散速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{0.5})$; C 为常数。

1.3.2 吸附热力学模型拟合

吸附过程的吉布斯自由能 ΔG 可以用式(6)进行计算^[18]。

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

式中, T 为热力学温度; k 为吸附平衡常数。吸附平衡常数 k 在热力学分析中起很重要的作用, 其可以通过式(7)进行计算。

$$k = \frac{Q_e}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e \cdot m} \quad (7)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_0 和 C_e 分别为初始浓度和平衡浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂投入量, g。

1.3.3 吸附等温线模型拟合

基于吸附学科应用广泛的 Langmuir、Freundlich 和 BET 三种吸附模型对 MB 等温吸附过程分别进行拟合分析, 根据拟合数据的相关度, 可以很清楚的得到吸附剂与吸附质之间存在的吸附类型^[19-21]。分别见式(8)、式(9)和式(10)。

Langmuir 吸附等温线方程为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_1 \cdot Q_m} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad (8)$$

Freundlich 吸附等温线方程为:

$$\lg Q_e = \lg k_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (9)$$

B·E·T 吸附等温线方程:

$$\frac{C_e}{Q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{Q_m \cdot k_b} + \frac{k_b - 1}{Q_m \cdot k_b} \cdot \frac{C_e}{C_s} \quad (10)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为平衡浓度, mg/L; Q_m 为最大吸附量, mg/g; C_s 是吸附质的饱和浓度, mg/L; k_b 为常数。

Langmuir 方程适用于单分子层的吸附以及该吸附下最大理论吸附量的求值。 k_1 为 Langmuir 常数。一般来说, k_1 的值越大, 吸附剂的吸附性能就越好。 Freundlich 方程是属于经验方程, k_f 和 n 都是 Freundlich 常数。 n 值一般处于 0~1 之间, 其值的大小关系着浓度的大小对吸附量大小的影响。当

$n < 0.5$ 时, 溶液中的吸附质易于被吸附剂吸附; 当 $n > 2$ 时, 则吸附剂的吸附较难进行。总的来说, n 值越小, 吸附剂的吸附性能相对越好。 BET 吸附模型适用于多分子层的吸附。

2 结果与讨论

2.1 MB 和未改性甘蔗渣的表征分析

2.1.1 红外光谱分析

图 1 为未改性甘蔗渣和 MB 的红外光谱图。由谱线(a)可以看出, 改性前的甘蔗渣在 3400cm^{-1} 附近有明显的 O—H 伸缩振动的强峰, 在 1730cm^{-1} 附近的强吸收峰是乙酰基的特征峰, 在 $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 的范围内的强吸收峰主要是 C=O 中 C—O 的伸缩振动, 1162cm^{-1} 处的强吸收峰为阿拉伯侧链的特征峰, 而 1050cm^{-1} 处的吸收峰则是木聚糖的特征峰。由谱线(b)可知, 在 3400cm^{-1} 附近的弱吸收峰主要表现为氨基上的 N—H 的震动, 而在 1580cm^{-1} 处强吸收峰为羧基阴离子—COO⁻ 的特征峰, 1413cm^{-1} 处的强吸收峰是半纤维素的特征峰之一, 阿拉伯侧链没有明显的变化, 872cm^{-1} 的木聚糖中 β -糖苷键振动产生的出来^[22]。由此可以看出, CaCl₂ 对甘蔗渣的改性主要作用于甘蔗渣中的一OH 和—C=O 等官能团, 这些官能团上的氧原子的孤对电子和 Ca²⁺ 的空轨道杂化, 形成相对稳定的络合体系。在吸附过程中, 表面的 Cl⁻ 游离出去, 阴离子染料占领空位点, 这样的正负电荷的相互吸引使改性后的甘蔗渣的吸附能力相比改性前的甘蔗渣, 有了明显的提升。另外, 在谱线(b)中可以看出甘蔗渣中含有一定量的氨基, 这样的结构使甘蔗渣在酸性条件中, 氨基质子化, 有利于吸附剂对阴离子型染料的吸附。

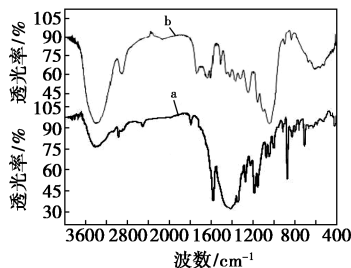


图 1 未改性甘蔗渣(a)和 MB(b)的红外光谱图

2.1.2 MB 的扫描电镜分析

图 2 为未改性甘蔗渣和 MB 的 SEM 图。图 2(a₁)和图 2(a₂)分别为未改性甘蔗渣不同放大倍数 SEM 图, 图 2(b₁)和图 2(b₂)分别为 MB 不同放大倍数 SEM 图。由图 2 可知, 经过 CaCl₂ 改性的甘蔗

渣,微孔的数目相比未改性的甘蔗渣有明显增加,部分地方甚至产生网状的空间结构。未改性甘蔗渣的表面比较平滑,而经过 CaCl_2 改性后,甘蔗渣的表面变得凹凸不平,在细微处出现了微孔,甚至是网状形态,从而增加了其进行物理吸附和化学吸附的活性位点,提高了吸附剂的整体吸附性能。

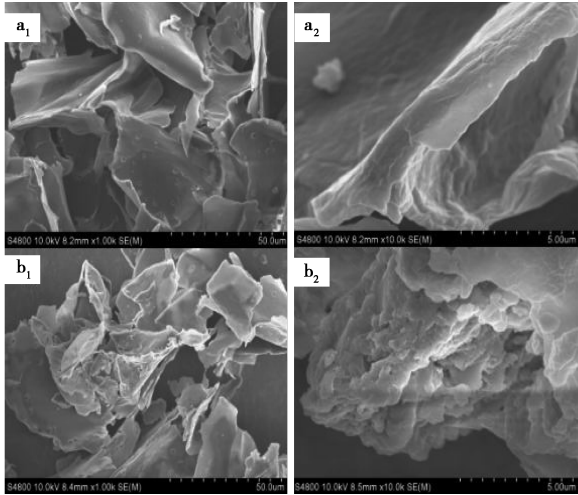


图 2 未改性甘蔗渣和 MB 的 SEM 图
[(a₁)未改性甘蔗渣(×1000);(a₂)未改性甘蔗渣(×10000);
(b₁)MB(×1000);(b₂)MB(×10000)]

2.2 MB 对 DP12B 吸附条件分析

2.2.1 作用时间和体系 pH 的影响

图 3 是作用时间和体系 pH 对 MB 吸附 DP12B 的影响曲线图。由图 3(a)可见,作用时间为 30min, DP12B 的去除率快速达到了 85% 以上,而在 30~90min, DP12B 的去除率仅增加了 1%。作用时间超过 90min 后, DP12B 去除率基本稳定在 87% 左右。

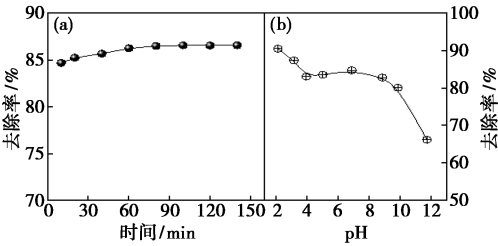


图 3 作用时间(a)和体系 pH(b)对 MB 吸附 DP12B 的影响曲线图

吸附过程中,体系溶液的 pH 是一个重要参数。由图 3(b)可以看出,在 pH 为 4~8 条件下,MB 对 DP12B 去除率为 83% 左右。当体系的酸度增大 ($\text{pH} < 4$) 时,染料去除率也随之增大,在 $\text{pH} = 2$ 时,去除率上升到 90% 以上;当体系 $\text{pH} > 8$ 时,染料去除率也随之降低,在 $\text{pH} > 12$,去除小于 66% 以下。

由此可推测在低 pH 条件下,溶液中大量存在的 H^+ 与甘蔗渣纤维素上的羰基($\text{C}=\text{O}$)和环($-\text{O}-$)中的氧原子结合或使氨基质子化,形成带正电荷的结合位点,与溶液中带负电荷的 DP12B 结合,使得其去除率增加。随着 pH 上升, H^+ 量减少,吸附剂纤维素上的 $-\text{OH}$ 结合位点暴露, $-\text{OH}$ 与溶液中的 OH^- 反应,使得吸附剂负电荷密度增大去除率也随之降低。因此,对于 MB 吸附 DP12B 的条件更适合在酸性条件下进行。

2.2.2 体系离子强度和温度的影响

图 4 为离子强度和温度对 MB 吸附 DP12B 的影响曲线图。由图 4(a)可知,体系从 0~0.10mol/L 时, DP12B 去除率从 81.83% 增加到 85.21%,去除率仅增加不到 3.5%,因此,体系离子强度为 0~0.10mol/L 对染料吸附影响不大。由图 4(b)可以看出,当 DP12B 初始浓度 $C_0 < 75\text{mg/L}$ 时,温度高有利于 MB 对染料的吸附。30℃ 条件下,当 $C_0 > 75\text{mg/L}$ 时,MB 对染料的去除率一直上升,且 C_0 在 100~420mg/L 的范围内,去除率都高于 40℃ 和 50℃ 的去除率。因此,体系溶液温度为 30、40 和 50℃, 30℃ 有利于吸附过程的发生。表明 MB 对 DP12B 的吸附在接近常温的条件下是有利的。

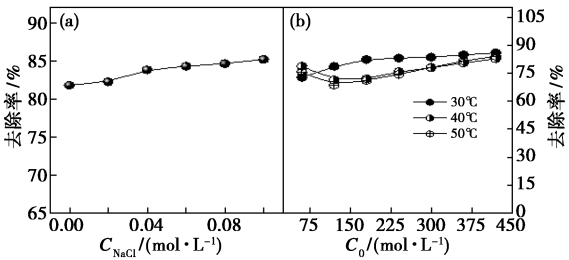


图 4 离子强度(a)和温度(b)对 MB 吸附 DP12B 的影响曲线图

2.3 MB 对 DP12B 吸附的动力学研究

通常一级吸附动力学方程是被假定于扩散步骤控制着其吸附行为的进行,其主要用于吸附过程的初级阶段的探究;而二级动力学模型则是假设为吸附剂表面上未被占有的吸附着位点的数目的二次方值决定其吸附速率的,其吸附的过程主要为化学吸附,吸附剂和吸附质之间存在着电子共用或电子转移的作用,该方程适用于整个吸附过程的探究^[23]。根据实验数据,拟合内扩散方程、一级吸附动力学方程和二级吸附动力学方程,得到各方程参数见表 1。

表 1 吸附动力学参数

参数	准一级动力学模型	准二级动力学模型	颗粒内扩散
$k_{i,1}/k_{i,2}/k_p$	0.5192	0.5685	1.1853
R^2	0.6680	0.9996	0.8365

由表 1 对比一级吸附动力学方程和内扩散方程的相关系数 R^2 可以看出,MB 对 DP12B 的吸附不仅仅受扩散步骤的控制。除了内扩散过程,该吸附过程还伴随着化学吸附。此外,根据动力学方程相关系数 R^2 可以看出,在整个吸附过程符合二级吸附,说明 MB 对 DP12B 的吸附方式主要为化学吸附。这与作用时间对染料快速在甘蔗渣上面达到吸附平衡的结果相一致。其吸附过程中存在着吸附质和吸附剂之间的电子偏移或电子转移。这也说明了钙改性使甘蔗渣在正负电荷吸引的化学吸附中起着很重要的作用。

2.4 MB 对 DP12B 吸附的热力学探讨

MB 对 DP12B 吸附的热力学参数见表 2。 $\Delta G < 0$,表明该吸附是自发进行的过程。且 40℃ 和 50℃ 条件下的 ΔG 均大于 30℃ 条件下的 ΔG ,这一结果与 2.2.2 体系温度 30℃ 有利于吸附过程的发生结果相一致。此外,体系在 30、40 和 50℃ 条件下,随着废水中 DP12B 染料初始浓度的增大,其对应的 ΔG 越小,表明 MB 对高浓度 DP12B 的吸附是有利的。

表 2 MB 对 DP12B 的吸附热力学参数

废水中 DP12B 的初始浓度 $C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	ΔG		
	30℃	40℃	50℃
240	-0.587	-0.181	-0.156
300	-0.625	-0.322	-0.274
360	-0.649	-0.408	-0.428

2.5 吸附等温线

采用 BET、Freundlich 和 Langmuir 三种吸附等温线方程对 DP12B 吸附平衡浓度与 MB 的吸附容量拟合结果表明,BET 模型均能较好地表征拟合 MB 对 DP12B 吸附性能(见表 3)。MB 对 DP12B 的吸附属于典型的多分子层吸附。Freundlich 模型的 R^2 与 Langmuir 模型的 R^2 相比略高,表明 Freundlich 等温线方程模型略优于 Langmuir 等温线方程模型,结果也表明 MB 存在着多分子层吸附,但是 Langmuir 模型的 Q_{max} (217.4mg/g)与实验值 Q_e (207.1mg/g)更接近。根据吸附参数分离因子 K_L 进行分析^[19],MB 的 K_L 均在 0~1 之间,表明 MB 对 DP12B 有较好的吸附性;且 MB 的 K_L 为

0.0074,表明 MB 的大多吸附位点为不可逆吸附。

表 3 MB 吸附 DP12B 的 3 种吸附等温线参数

等温线类型	等温吸附模型相关参数		
BET	$C_s/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	R^2	
	68.10	0.9918	
Freundlich	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	$1/n$	R^2
	-0.6944	0.8768	0.8582
Langmuir	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
	0.0074	217.4	0.8145

3 结论

MB 对 DP12B 的吸附过程是自发的,在酸性或中性条件下,离子强度小于 0.10mol/L,温度接近常温的条件下具有较高的去除率。等温吸附过程符合 BET 吸附等温线方程,是属于多分子层吸附类型,在 DP12B 初始浓度较高的情况下,反而表现出更好的去除效果。整个吸附过程符合二级吸附动力学方程,表明 MB 对 DP12B 的吸附以化学吸附为主。实验结果显示,MB 是一种吸附性能优异的生物吸附剂,在染料废水处理方面具有较好的应用前景。

参考文献

[1] Muthukumari M,Sargunaman D,Senthilkumar M,et al.Studies on decolouration,toxicity and the possibility for recycling of acid dye effluents using ozone treatment[J].Dyes and Pigments,2005,64(1):39-44.

[2] Gottlieb A,Shaw C,Smith A,et al.The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation[J].Journal of Biotechnology,2003,101(1):49-56.

[3] Tan K B,Vakili M,Horri B A,et al.Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms[J].Separation and Purification Technology,2015,150(8):229-242.

[4] Hassan M S.Removal of reactive dyes from textile wastewater by immobilized chitosan upon grafted Jute fibers with acrylic acid by gamma irradiation[J].Radiation Physics and Chemistry,2015,115(10):55-61.

[5] El-Mekkawi D,Galal HR.Removal of a synthetic dye “Direct Fast Blue B2RL” via adsorption and photocatalytic degradation using low cost rutile and Degussa P25 titanium dioxide [J].Journal of Hydro-environment Research,2013,7(3):219-226.

[6] 吴海露,车晓冬,丁竹红,等.山核桃、苔藓和松针基生物炭对亚甲基蓝及刚果红的吸附性能研究[J].农业环境科学学报,2015,34(8):1575-1581.

[7] Akar S T,Ozcan A S,Akar T,et al.Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste[J].Desalination,2009,249(2):757-761.

[8] 时洋,马春芳,冯宁川.胺化麻黄废渣生物吸附剂对水中阳离子染料的吸附[J].环境工程学报,2015,9(11):5038-5044.