

五角枫叶吸附结晶紫性能研究

贺小平 王唯赫 李 薇

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 五角枫叶作为吸附剂用于吸附去除水中阳离子染料结晶紫(CV)。考察了吸附时间、五角枫叶投加量、pH、结晶紫初始浓度及温度等因素对五角枫叶吸附结晶紫性能的影响。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型描述平衡等温式,并计算相关参数。结果表明:五角枫叶吸附结晶紫最大吸附量 q_m 为 322.58mg/g(25℃);吸附热力学表明吸附过程为吸热反应,可自发进行;五角枫叶吸附结晶紫有较好的吸附效果,可作为一种廉价吸附剂用于废水中染料的去除。

关键词 五角枫叶,结晶紫,吸附等温式,吸附热力学

Research on the adsorption characteristic of crystal violet on mono acer leaves

He Xiaoping Wang Weihe Li Wei

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Mono acer leaves was used as adsorbent to remove the cationic dye crystal violet (CV) from contaminated water. The effect of contact time, dosage of mono acer leaves, pH value of solution, initial crystal violet concentration and temperature on crystal violet adsorption onto mono acer leaves were studied, respectively. The Langmuir and Freundlich adsorption models were used to describe the equilibrium isotherm and isotherm constant calculation. It was found that the maximum equilibrium adsorption capacities were 322.58mg/g(298K) for crystal violet adsorption onto the mono acer leaves. Adsorption thermodynamics showed that the adsorption was endothermic and spontaneous. The work indicated that the mono acer leaves had better adsorption effect for crystal violet. Mono acer leaves could be employed as a low-cost alternative adsorbent for dye removal from effluents.

Key words mono acer leave, crystal violet, adsorption isotherm, adsorption thermodynamics

由于各行业排放的废水中均含有酸、碱、溶解固体、有毒化合物和染色剂等大量污染物,所以排放废水的处理是许多国家面临的普遍问题。许多染料或者染料代谢物都是有毒的,而且存在潜在的致癌、致突变和致敏作用。结晶紫是一种碱性染料,可用作 pH 指示剂,在许多工业中用作紫色染料。在医药领域用作 Gram 法细菌染色,并可用作抑菌剂^[1]。虽然结晶紫不是强有害的,但是它能造成人体心跳加速、呕吐、紫绀和组织坏死等有害影响^[2]。所以在排放到环境或者水体前,需要对染料污染废水进行处理。对于染料废水处理现在常用的方法有吸附^[3]、光催化降解^[4]和膜分离^[5]等。因为吸附法简单、有效、价廉,且吸附剂种类繁多,所以是去除染料废水的常用方法之一。许多廉价材料特别是农林废

弃物或副产物如坚果壳^[6-7]、水果皮^[8]、植物材料^[9]等都可作为去除水中染料的吸附剂。通过物理或者化学处理还能进一步提高吸附剂的吸附性能^[10]。北方秋冬季节,落叶到处可见。一般都当作垃圾处理掉。近些年来,落叶也被广泛用于废水中重金属和染料的去除^[11-12]。本研究中,五角枫落叶收集于辽宁石油化工大学校内,以结晶紫水溶液为模拟废水,进行吸附研究。考察了相关影响因素,结果表明五角枫叶对结晶紫有较好的吸附效果。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

结晶紫(CV)、NaOH、HCl、NaCl 等均为分析纯;五角枫叶(秋季落叶收集处理后备用),辽宁石油

化工大学;蒸馏水,自制。

紫外-可见分光光度计(UV1102型);电子天平(TB-214型);空气浴振荡器(HZQ-C型);pH计(pHS-3C系列);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9146A型);高速万能粉碎机(FW100型);低速离心机(LD5-2A型)。

1.2 吸附实验

1.2.1 五角枫叶预处理

在辽宁石油化工大学校园内收集秋季五角枫落叶,先用清水清洗数次,去除灰尘和溶于水的物质,再用蒸馏水冲洗干净,并置于60℃鼓风干燥箱中24h,烘干后的落叶用高速万能粉碎机粉碎,收集于瓶中并保存在干燥器内,称取适量进行吸附实验。

1.2.2 吸附实验

将50mL一定初始浓度的结晶紫溶液和一定质量五角枫叶混合,通过改变吸附时间、五角枫叶投加量、pH、温度和结晶紫的初始浓度等实验条件,在25℃空气浴振荡器中进行振荡吸附(温度相关实验除外),然后,以3500r/min离心分离10min,取适量上清液测定结晶紫浓度。按照式(1)和式(2)分别计算结晶紫吸附率(E ,%)和五角枫叶吸附容量(q_e ,mg/g)。

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为吸附前结晶紫的浓度,mg/L; C_e 为吸附后结晶紫的浓度,mg/L; q_e 为吸附剂的吸附容量,mg/g; V 为结晶紫溶液的体积,L; m 为五角枫叶质量,g。

1.2.3 吸附等温式

固-液吸附体系中等温线是描述吸附行为的重要模型。当吸附达到平衡状态,固体表面吸附量 q_e 与溶液中的平衡浓度 C_e 在恒定温度下可用吸附等温线来表达,根据吸附等温线的类型可以得知吸附剂表面的性质、吸附质在固液相的分配以及吸附剂与吸附质之间的相互作用关系。

Langmuir 方程线性表达式见式(3):

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

式中, q_m 为单位吸附剂单分子层饱和吸附量,mg/g; b 为Langmuir常数,L/mg。

Freundlich 方程线性表达式见式(4):

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

式中, K_F [mg/g(L/mg)^{1/n}]为Freundlich常数; $1/n$ 为Freundlich常数。

1.2.4 吸附热力学

通过Van't Hoff方程和Gibbs-Helmholtz方程[式(5)和式(6)]计算热力学参数。

$$\Delta G = -RT \ln \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

式中, ΔG 为吸附自由能变,kJ/mol; ΔH 为吸附焓变,kJ/mol; ΔS 为吸附熵变,J/(mol·K); R 为气体常数,8.314J/(mol·K)。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对结晶紫吸附效果的影响

在25℃下,将1.6g/L五角枫叶与初始浓度分别为100和140mg/L的结晶紫溶液混合振荡,在0~60min内,间隔一定时间取出测定,计算吸附率和 q_e ,结果见图1。由图可知,5min时,五角枫叶对两种浓度结晶紫的吸附率就接近90%。吸附开始时吸附率增加明显,后期渐缓,逐渐达到平衡。后期随着时间的增加,五角枫叶对结晶紫的吸附率略微减小。25min吸附效果最佳,所以后续实验中取吸附振荡时间为25min。

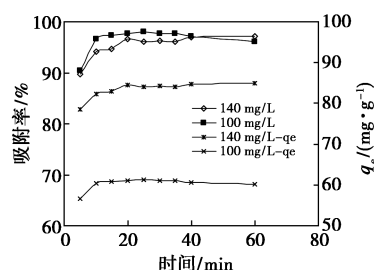


图1 吸附时间对结晶紫吸附效果的影响

2.2 五角枫投加量对结晶紫吸附效果的影响

初始浓度为100mg/L的结晶紫溶液与不同质量五角枫叶(0.8~4g/L)混合振荡25min,考察五角枫叶投加量对结晶紫吸附的影响,结果见图2。由图可知,当五角枫叶投加量从0.8g/L增加到2.4g/L,结晶紫吸附率从90.0%提高到96.6%。当五角枫叶投加量从2.4g/L增加到4g/L时,五角枫叶对结晶紫的吸附率反而逐渐下降。五角枫叶投加量在0.8~4g/L范围内, q_e 一直呈逐渐下降的趋势,由112.4mg/g降到20.4mg/g,这是由于结晶紫浓度固定,随着五角枫叶投加量增加, q_e 逐渐减小。五角枫叶投加量为1.6g/L时,吸附率最高为97.6%, q_e 为61.0mg/g。吸附率过高时,实验结果

随实验条件变化可能会不够明显,所以后续实验中采用 0.8g/L 作为五角枫叶的最佳投加量。

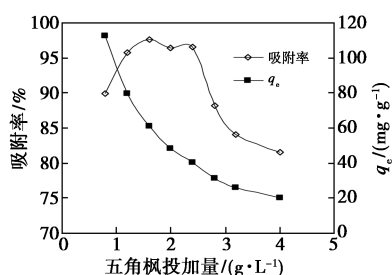


图 2 五角枫叶投加量对结晶紫吸附效果的影响

2.3 pH 对结晶紫吸附效果的影响

在吸附过程中,溶液初始 pH 是重要的影响因素,由于材料上电荷的分布可能会影响吸附剂表面和吸附质间的静电作用或分子间相互作用^[3]。使用 0.1mol/L HCl 和 0.1mol/L NaOH 调节 100mg/L 结晶紫溶液的 pH,将 0.8g/L 五角枫叶加入不同初始 pH 的结晶紫溶液中,固定其他条件不变,考察 pH 对吸附的影响,结果见图 3。由图可知,溶液初始 pH 的升高有利于五角枫叶对结晶紫的吸附。其他结晶紫吸附研究中报道过相似的规律^[13-14]。在酸性的条件下,当 pH 由 1.5 增加到 2.5,吸附率和 q_e 略有下降, q_e 从 80.8mg/g 下降到 69.5mg/g;当 pH 由 2.5 增加到 11.0, q_e 从 69.5mg/L 增加到 115.4mg/L。初期增加明显,后期增加量较为平缓。这可能是因为酸性条件下,溶液中会出现大量 H^+ ,与阳离子染料结晶紫之间存在竞争吸附,导致五角枫叶对结晶紫的吸附能力降低。随着溶液初始 pH 升高,吸附剂上的阴离子表面电位增加,溶液中 H^+ 减少,吸附剂对结晶紫的吸附能力加强。由于中性时结晶紫吸附效果也较好,后续实验中未调节溶液初始 pH。

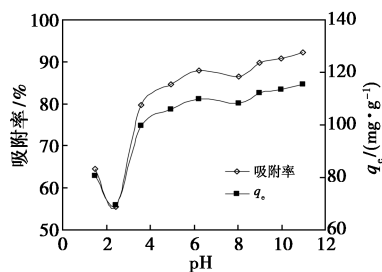


图 3 pH 对结晶紫吸附效果的影响

2.4 结晶紫初始浓度对吸附效果的影响

在五角枫叶投加量为 0.8g/L,结晶紫溶液的初始浓度在 80~260mg/L 之间的条件下,分别在 298、303、313 和 318K 的恒温振荡器中恒温后振荡

25min,考察不同温度条件下结晶紫初始浓度对其吸附的影响,结果见图 4。由图可见,在同一温度条件下,五角枫叶对结晶紫的平衡吸附量随染料初始浓度的提高而增加。在同一浓度条件下,随温度的升高,五角枫叶对结晶紫的吸附率和 q_e 略有提高,这表明升高温度利于五角枫叶对结晶紫的吸附。结晶紫初始浓度高时,五角枫叶吸附结晶紫 q_e 随温度变化情况比低浓度时更明显。

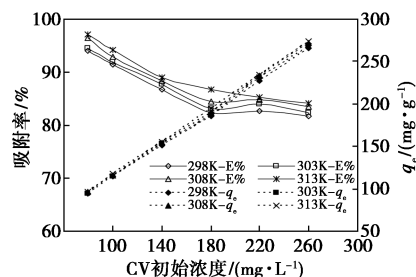


图 4 结晶紫初始浓度对吸附效果的影响

2.5 五角枫叶吸附结晶紫等温线研究

本实验使用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型描述五角枫叶对结晶紫的吸附行为,结果见图 5 和图 6,相关参数见表 1。由表 1 可知,Freundlich 吸附等温模型拟合地更好。Langmuir 等温线模型假设吸附剂表面均匀,被吸附的物质之间没有相互作用。当吸附剂表面为单分子层饱和吸附时,吸附量达到最大值,用 Langmuir 等温线模型可以获得理论最大吸附量。在 298~313K,五角枫叶对结晶紫的最大饱和吸附量 q_m 分别为 322.58、312.5、303.03 和 312.50mg/g,表明五角枫叶对结

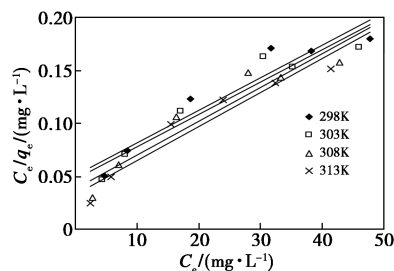


图 5 五角枫叶吸附结晶紫的 Langmuir 等温线图

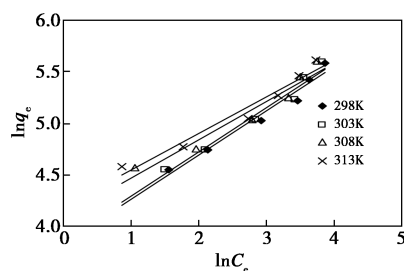


图 6 五角枫叶吸附结晶紫的 Freundlich 等温线图

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型相关参数

温度/ K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	b	R^2	$K_F /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2
298	322.58	0.0605	0.9147	45.85	0.4312	0.9696
303	312.50	0.0836	0.9079	47.11	0.4336	0.9711
308	303.03	0.0943	0.9130	59.54	0.3746	0.9460
313	312.50	0.0976	0.9294	65.77	0.3565	0.9585

晶紫有很好的吸附效果, q_m 值高于结晶紫在很多吸附剂上的最大吸附量值^[3,14]。1/n 为 Freundlich 常数, 与吸附剂表面的不均匀性有关, 当 $0 < 1/n < 1$ 时, 吸附易于进行; 当 $1/n = 1$ 时, 吸附是均匀的, 被吸附的物质间没有相互作用力; 当 $1/n > 1$ 时, 吸附不易进行。由图可知, 在 298~313K 范围内, $0 < 1/n < 1$, 说明五角枫叶吸附结晶紫易于进行。

2.6 吸附热力学分析

温度变化可能会影响吸附剂的平衡吸附量。考察 4 个温度 (298、303、308 和 313K) 对五角枫叶吸附结晶紫吸附量的影响, 结果见图 7。由图可知, 随着温度的升高, 吸附量略有增大。

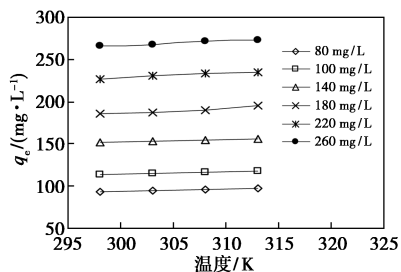


图 7 温度对五角枫叶吸附结晶紫吸附量的影响

以温度对 ΔG 作图, 结果见图 8, 相关热力学参数见表 2。由图 8 和表 2 可知, 五角枫叶吸附结晶紫 $\Delta H > 0$, 表明吸附是吸热过程, 升高温度利于吸附进行。通过 ΔH 值大小可以判断出, 低结晶紫浓度时吸附为化学吸附, 高结晶紫浓度时吸附为物理吸附过程^[15]。 $\Delta G < 0$ 说明吸附反应可自发进行。

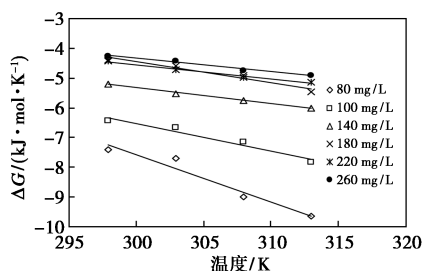
图 8 五角枫叶吸附结晶紫的 ΔG -T 曲线图

表 2 五角枫叶吸附结晶紫的热力学参数值

初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\Delta H /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
			298K	303K	308K	313K
80	40.417	159.9	-7.233	-8.033	-8.832	-9.632
100	21.342	92.8	-6.312	-6.776	-7.240	-7.704
140	10.885	54.0	-5.207	-5.477	-5.747	-6.017
180	16.948	71.3	-4.299	-4.660	-5.012	-5.369
220	10.004	48.5	-4.449	-4.692	-4.934	-5.177
260	9.174	45.0	-4.236	-4.461	-4.686	-4.911

随着温度升高 ΔG 值逐渐减小。 $\Delta S > 0$ 表明吸附焓有利于吸附热力学的补偿, 吸附中吸附剂-溶液界面的随机性增加^[16]。

3 结论

研究了五角枫叶对结晶紫模拟废水的吸附性能。研究表明, 五角枫叶对结晶紫吸附平衡较快, 25min 时吸附效果最佳。随着五角枫叶投加量的增加, 五角枫叶对结晶紫吸附率呈现先增加后减小的趋势。五角枫叶投加量 1.6g/L 时, 吸附率最高为 97.6%, q_e 为 61.0mg/g。随着溶液 pH 升高, 结晶紫吸附率和 q_e 逐渐增加, 碱性条件更利于结晶紫吸附。随着结晶紫初始浓度的增加, 吸附率逐渐减小, q_e 逐渐增大。吸附热力学参数 $\Delta H > 0$, 表明五角枫叶吸附结晶紫是吸热过程, 升高温度利于吸附进行; $\Delta G < 0$, 吸附反应可自发进行。五角枫叶对结晶紫的最大饱和吸附量 q_m 为 322.58mg/g (298K), Freundlich 常数 1/n 均在 0~1 之间, 说明五角枫叶吸附结晶紫易于进行。结果表明, 五角枫叶对结晶紫有较好的吸附性能, 可作为去除结晶紫染料废水的一种廉价吸附剂使用。

参考文献

- [1] Mittal A, Mittal J, Malviya A, et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials[J]. J Colloid Interf Sci, 2010, 343: 463-473.
- [2] Li S. Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly (acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylase [J]. Bioresour Technol, 2010, 101: 2197-2202.
- [3] Wu Wenjing, Zhang Wensheng, Li Yan, et al. Synthesis of acrylic-lignosulfonate resin for crystal violet removal from aqueous solution[J]. Korean J Chem Eng, 2016, 33(9): 2659-2667.