高温改性糖滤泥吸附亚甲基蓝的研究

尉乐乐[1] 谢凌凌[2] 谢清若[1*]

(1.广西科技大学生物与化学工程学院,柳州 545000;
2.广西立宝科技发展有限公司,南宁 530000)

摘 要 为了研究高温改性糖滤泥对亚甲基蓝的吸附性能,采用静态吸附法进行模拟废水的吸附实验,考察了亚甲基蓝不同初始浓度、吸附时间、吸附剂投加量及温度对脱色率的影响,确定了最佳吸附脱色条件,并用伪一级、伪二级动力学方程模拟改性糖滤泥吸附亚甲基蓝的动力学行为。结果表明,当吸附时间为 120min,吸附剂投加量为 0.18g,温度为 303K 时,废水脱色率最高达 97.77%;伪二级动力学方程机理更适合解释高温改性糖滤泥对亚甲基蓝吸附的现象;傅里叶红外光谱分析表明,高温改性糖滤泥吸附亚甲基蓝存在化学吸附。所以,高温改性糖滤泥吸附亚甲基蓝是可行的。

关键词 糖厂滤泥,改性,吸附,亚甲基蓝,动力学

Study on the treating methylene blue wastewater with high temperature modified sugar filter mud

Yu Lele[1] Xie Lingling[2] Xie Qingruo[1]

(1.School of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545000; 2.Guangxi libao technology development Co., Ltd., Nanning 530000)

Abstract In order to study the adsorption properties of the sugar filter mud modified at high temperature for methylene blue, the adsorption experiment simulated wastewater by the static adsorption method, inspected the influence of the different initial concentration of methylene blue, adsorption time, adsorbent dosing quantity, and temperature on the decoloring rate, and determined the optimum conditions of adsorption decolorizing. Pseudo first-order and pseudo secondary dynamics equation was used to simulate modified sugar filter mud dynamics behavior of adsorption of methylene blue. When the adsorption time was 120min, the dosage of adsorbent was 0.18g and the temperature was 303K, the decolorization rate of wastewater was up to 97.77%. The mechanism of pseudo second order kinetic equation was more suitable to explain the adsorption of methylene blue by modified sugar filter mud. Fourier infrared spectroscopy analysis of modified sugar filter mud adsorbing methylene blue presented chemical adsorption. It was feasible to adsorb methylene blue by high temperature modified sugar filter mud.

Key words sugar mill sludge, modification, adsorption, methylene blue, kinetics

印染行业的染料废水排放量很大,亚甲基蓝染料废水是其中之一。如果亚甲基蓝染料废水处理不彻底,可能会渗透到地下水,污染水质。亚甲基蓝进入人体会导致出现头晕目眩、神志不清等症状,危害人类健康[1]。目前,处理亚甲基蓝染料废水方法有膜分离法、吸附法、萃取法等[2-3],但这些方法处理染料废水的成本比较高。为降低成本,研究者利用简单处理过的生物质废弃物,采用吸附法处理亚甲基蓝废水,实现了生物质废弃物的综合利用。杨新周等[4]利用晾干后的甘蔗滤泥对亚甲基蓝染料进行吸附,发现对亚甲基蓝的去除效果很好。卢昌泽等[5]利用烘干后的花生壳对亚甲基蓝染料进行脱色处理,脱色率达 95%。阎明勇等[6]利用烘干后的马尾松针对亚甲基蓝染料进行吸附,马尾松针的用量在 0.8g/L 时,其对亚甲基蓝染料的去除率高达 99%。周道晏等[7]利用改性的水稻秸秆对亚甲基蓝染料脱色,脱色率可达 76.35%。

糖滤泥是制糖澄清过程中产生的固体生物质废

基金项目:广西科学研究与技术开发项目(桂科能 1598025-15)

作者简介:尉乐乐(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为生物质废弃物综合的利用。

联 系 人:谢清若,博士,教授,主要从事生物质废弃物高值化利用研究。

弃物[8],产量大,含有很多有机物质与无机物质,长期堆放会对空气造成污染。本研究通过对糖滤泥进行高温处理制备吸附剂,用于处理亚甲基蓝废水,以期达到以废治废的效果,为糖滤泥的综合利用开辟新的途径,具有一定的经济和社会价值,同时为制备糖滤泥吸附剂的研究提供参考依据。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

糖厂滤泥,产自广西柳州;亚甲基蓝(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

分光光度计(WFZ UV-2000 型),尤尼科(上海)仪器有限公司厂;电子天平秤(FA2004B 型),常熟市双杰测试仪器;离心机(TDL-5-A 型),上海优浦科学仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9023A 型),上海精宏实验设备有限公司;智能磁力搅拌器(ZNCL-TS250 型),河南爱博特科技发展有限公司;马弗炉(KBF1100 型),南京南大仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Spectrum 100 型),珀金埃尔默仪器有限公司。

1.2　吸附剂的制备

取一定量的糖滤泥,粉碎,然后置于蒸馏水中煮沸 90min;再用去离子水浸泡与洗涤后,在 105℃下烘干;然后在 300℃下煅烧 8h,过 100 目筛,得到高温改性糖滤泥。

1.3　吸附实验

配制不同浓度的亚甲基蓝水样备用,每次实验时取 25mL;实验结束后,离心沉淀、分离,取上清液测定吸光度,计算脱色率。分别考察吸附时间(5、10、20、30、40、50、60、90、120、180min)、亚甲基蓝溶液在不同浓度时吸附剂投加量(0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16、0.18g)和温度(303、313、323K)对脱色率的影响。

$$脱色率 = [(A_1 - A_2)/A_1] \times 100\% \quad (1)$$

$$吸附量\ q_e = [(C_0 - C)V]/m \quad (2)$$

式中,A_1 和分别 A_2 为初始和脱色后亚甲基蓝溶液吸光值;q_e 为平衡态时的吸附量,mg/g;C_0 和 C 分别为吸附前后溶液中亚甲基蓝的浓度,mg/L;V 为溶液的体积,mL;m 为改性糖滤泥质量,g。

1.4　吸附动力学研究

将 25mL 浓度分别为 10、40、70、100、130mg/L 的亚甲基蓝溶液置于锥形瓶中,加入一定量的改性糖滤泥吸附剂,振荡吸附一定时间取样,测定吸光度值。采用伪一级动力学模型[9][式(3)]和伪二级动力学模型[10][式(4)]对实验数据进行模拟。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中,q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡态时的吸附量,mg/g;k_1 和 k_2 分别为一和二级吸附速率常数,min^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　投加量对脱色率的影响

图 1 为改性糖滤泥吸附剂投加量对脱色率的影响,由图可知,随着投加量的增加,脱色率逐渐增加,对亚甲基蓝的吸附量逐渐的减少。当投加量为 0.14g 时,改性糖滤泥吸附剂对亚甲基蓝溶液的脱色率增加最快。当投加量大于 0.18g 时,改性糖滤泥吸附剂对亚甲基蓝溶液的脱色率接近于最大值 88.22%,吸附量为 136.58mg/g,基本达到动态平衡,这可能是因为吸附点位已经被完全的占据,也可能是吸附剂产生了聚合[11],导致吸附剂的表面积变小,吸附点位减少,脱色率不再继续上升。

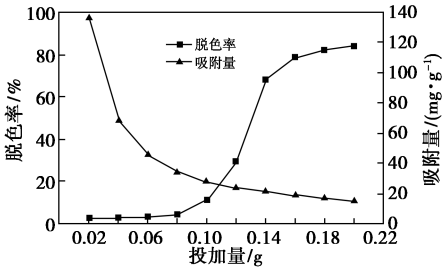

图 1　改性糖滤泥吸附剂投加量对脱色率的影响

2.2　吸附时间与初始浓度对脱色率的影响

图 2 为吸附时间与亚甲基蓝初始浓度对脱色率的影响,由图可见,随着吸附时间的逐渐增加,对亚甲基蓝溶液的脱色率呈逐渐上升的趋势,且亚甲基蓝溶液的浓度越低,脱色率越高。随着吸附时间的增长,脱色率逐渐增加,直到达到吸附平衡。吸附时间在 90min 前,脱色率增加的比较快,可能是由于吸附剂的吸附点位比较多;90min 后,吸附点位逐渐

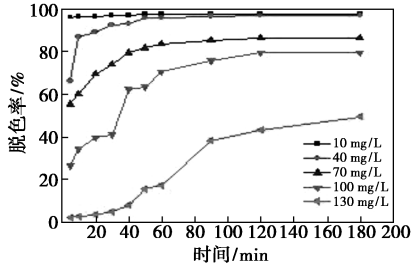

图 2　吸附时间与亚甲基蓝初始浓度对脱色率的影响

被占据，脱色速率变得缓慢；在 120min 时基本达到吸附平衡。为了更完全地处理亚甲基蓝溶液，本实验选择吸附时间为 120min。

2.3 温度和初始浓度对脱色率的影响

图 3 为温度与亚甲基蓝初始浓度对脱色率的影响，由图可知，温度对不同浓度的亚甲基蓝脱色率存在一定影响，随着温度的升高，脱色率普遍降低。可能是由于温度的升高，导致染料的解析速率变快，被吸附的亚甲基蓝溶到溶液中，脱色率降低；在 303K 常温时，扩散速率比较慢，吸附饱和状态时不易于溶出。因此，最佳温度是在 303K 时，脱色率达到 97.77%。

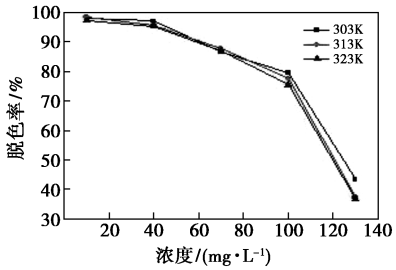

图 3 温度与亚甲基蓝初始浓度对脱色率的影响

2.4 吸附动力学分析

图 4 和表 1 为改性糖滤泥吸附不同浓度亚甲基蓝的伪一级、伪二级动力学方程曲线图和拟合参数表。由表 1 可知，伪一级动力学方程拟合后的线性回归 R^2 值低于伪二级动力学方程拟合后的线性回归 R^2 值。由图 4 可见，伪二级动力学方程拟合的曲线线性关系更好。改性糖滤泥吸附不同浓度亚甲基蓝溶液的伪一级动力学平衡吸附量理论值与实际吸附量值，存在一定偏差；而伪二级动力学平衡吸附量理论值与实际吸附量值偏差很小，几乎相吻合，表明伪二级动力学方程最适合于描述高温改性糖滤泥吸附亚甲基蓝的动力学过程。而伪二级吸附动力学模型假设化学吸附是速率控制步骤[12]，在吸附初期，高温改性糖滤泥表面的吸附点位很多，亚甲基蓝较容易与之联结在一起；随着时间的增加，改性糖滤泥的吸附点位被亚甲基蓝占满，吸附速率变慢。说明改性糖滤泥对亚甲基蓝溶液的吸附存在化学作用的过程[12-13]，是物理吸附和化学吸附共同作用的结果[14]。

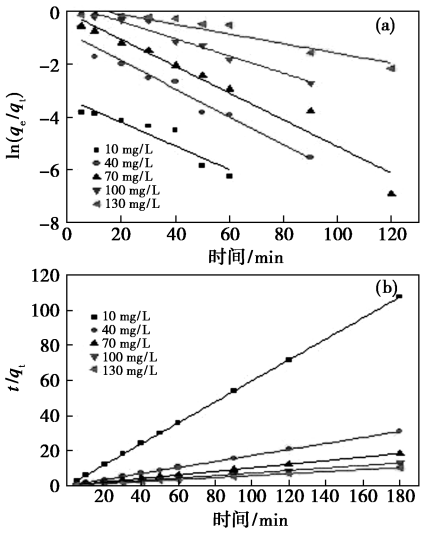

图 4 改性糖滤泥吸附亚甲基蓝溶液伪一级(a)和伪二级(b)动力学方程曲线

表 1 改性糖滤泥吸附不同浓度亚甲基蓝的伪一级和伪二级动力学方程拟合参数

C_0/(mg·L^{-1})	10	40	70	100	130
伪一级动力学					
$Q_{e,exp}$/(mg·g^{-1})	1.6775	5.8211	9.7953	13.8306	17.3216
K_1/min^{-1}	0.1032	0.1225	0.1165	0.0751	0.0419
$Q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	0.0005	0.1532	0.8724	1.8569	1.7579
R^2	0.85295	0.95621	0.94544	0.96019	0.88942
伪二级动力学					
$Q_{e,exp}$/(mg·g^{-1})	1.6775	5.8211	9.7953	13.8306	17.3216
K_2/[g·(mg·min)$^{-1}$]	1.6930	0.01828	0.08540	0.03395	0.02118
$Q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	1.6787	5.8404	9.8319	13.9200	17.5070
R^2	1	1	0.9999	0.9999	0.9998

2.5 吸附剂吸附前后的表征分析

图 5 为糖滤泥及改性糖滤泥吸附前后的 FT-IR 谱图，由图可见，糖滤泥改性前后的 FT-IR 谱图存在很大差别。改性后的糖滤泥在 1039、1319、1432 和 1626cm^{-1} 处，3650～3200cm^{-1} 处，3010～2260cm^{-1} 处的官能团消失，说明高温改性后糖滤泥的化学组分发生了很大的变化，有机物纤维素、木质素、蛋白质、脂肪、糖份等被热解了，剩下的是化学性质更稳定的其他物质，如单质炭等无机物。改性糖滤泥在吸附亚甲基蓝后的 FT-IR 谱图与吸附前的不同是在 607、697、1035、1099、1329cm^{-1} 处出现了新的吸

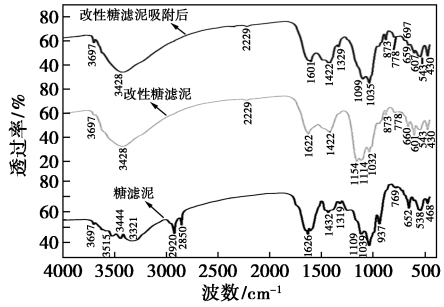

图 5 糖滤泥及改性糖滤泥吸附前后的 FT-IR 谱图

收峰,说明在化学组成上发生了一定的变化,存在一定的化学吸附。

3　结论

(1)吸附时间为 120min,吸附剂投加量为 0.1g,温度为 303K 时,属于最佳吸附条件,废水脱色率达 97.22%。

(2)用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程分别对改性糖滤泥对亚甲基蓝吸附实验数据进行拟合,其中伪二级动力学方程的 R^2 值接近于 1,表明伪二级动力学方程机理更适合解释高温改性糖滤泥对亚甲基蓝吸附的现象。

(3)高温改性后的糖滤泥由于热解作用,官能团发生了变化,说明化学组分发生了很大变化;并且高温改性糖滤泥吸附亚甲基蓝不只是物理吸附,还存在化学吸附。

(4)通过实验发现将糖滤泥高温处理后用于处理亚甲基蓝废水是可行的。进一步工作是向高温改性后的糖滤泥中添加活化剂制备成糖滤泥基活性炭,增大材料的比表面积,提升吸附性能,为糖滤泥的资源化利用提供基础研究,达到改良环境的最终目的。

参考文献

[1] 徐琰.柠檬酸改性生物炭表征特性及其对亚甲基蓝吸附性能研究[D].长沙:湖南大学,2017.

[2] Ciardelli G,Ranieri N.The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electro flocculation[J].Water Research,2001,35(2):567-572.

[3] Tsai W T,Chang C Y,Ing C H,et al.Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth[J].Journal of Colloid & Interface Science,2004,275(1):72-78.

[4] 杨新周,林惠昆,郝志云,等.甘蔗滤泥吸附亚甲基蓝性能研究[J].西南农业学报,2018,31(5):1070-1075.

[5] 卢昌泽,赵丽红,王宣,等.花生壳对亚甲基蓝废水的吸附研究[J].四川水泥,2018(5):274.

[6] 閤明勇,唐艳葵,张寒冰,等.马尾松针和柚子皮吸附亚甲基蓝和刚果红的研究[J].水处理技术,2015,41(5):53-57.

[7] 周道晏,赵旭,伍钧,等.改性水稻秸秆对水中橙黄Ⅱ和亚甲基蓝的脱色[J].环境工程学报,2015,9(6):2811-2816.

[8] 焦宏涛,高文元,李长敏,等.糖滤泥作成孔剂研制环保型保温材料[J].陶瓷学报,2011,32(1):51-56.

[9] Aksu Z.Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge:equilibrium and kinetic modeling[J].Biochemical Engineering Journa,2001,7(1):79-84.

[10] Ho Y S,McKay G.Pseudo-second order model for sorption processes[J].Process Biochemistry,1999,34:451-453.

[11] Aksakal O,Ucun H U.Equilibrium,kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto Pinus sylvestris[J].Journal of Hazardous Materials,2010,181(1/2/3):666-672.

[12] Susmita S G,Krishna G B.Kinetic of adsorption of metal ions on inorganic materials:a review[J].Advances in Colloid and Interface Science,2011,162(1-2):39-58.

[13] 谢水波,段毅,刘迎九.交联海藻酸钠固定化的腐殖酸多孔性薄膜对铀(Ⅵ)的吸附性能及机理分析[J].化工学报,2013,64(7):2488-2496.

[14] Tan Y Q,Chen M,Hao Y M.High effi cient removal of Pb^{2+} by amino-functionalized Fe_3O_4 magnetic nano-particles[J].Chemical Engineering Journal,2012,191:104-111.

收稿日期:2018-07-22
修稿日期:2018-09-14

(上接第 269 页)

[15] 马书懿,史新福,袁玉凤,等.不同 Al 掺杂对 ZnO 薄膜结构及光学性质的影响[J].西北师范大学学报(自然科学版),2009,45(5):48-51.

[16] 中华人民共和国卫生部.GB15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》[S].北京:中国标准出版社,2002.

[17] Ju H B,Xu J H.Microstructure and tribological properties of NbN-Ag composite films by reactive magnetron sputtering[J].Applied Surface Science,2015,355:878-883.

[18] Liao D L,Badour C A,Liao B Q.Preparation of nanosized TiO_2/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange[J].Journal of Photochemistry and Photobiology A(Chemistry),2008,194(1):11-19.

[19] Cheng H B,Jiang C Z,Shi Y,et al.The study of optical transmission rate for Ag implanted silica glass[J].Journal of Functional Materials & Devices,2003,9(1):21-24.

[20] Wu S K,Shen X P,Zhu G X.Synthesis of ternary Ag/ZnO/$ZnFe_2O_4$ porous and hollow nanostructures with enhanced photocatalytic activity[J].Applied Catalysis B(Environmenta),2016,184:328-336.

[21] Wang D Y,Rogach A L,Caruso F.Composite photonic crystals from semiconductor nanocrystal/polyelectrolyte coated colloidal spheres[J].Chemmater,2003(15):2724-2729.

[22] Saravananaf R,Khanb M M,Guptacde V K,et al.ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents[J].Journal of Colloid and Interface Science,2015,452:126-133.

[23] Song S,Cheng B,Wu N,et al.Structure effect of graphene on the photocatalytic performance of plasmonic Ag/Ag_2CO_3-rGO for photocatalytic elimination of pollutants[J].Applied Catalysis B (Environmental),2016,181:71-78.

收稿日期:2018-07-04
修稿日期:2019-09-15