

磷酸改性玉米芯吸附剂对水中亚甲基蓝的吸附研究

尚 娜, 范顺利, 胡蓓蓓, 段瑞娟

(河南师范大学 环境学院; 河南省环境污染控制重点实验室; 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘 要: 对磷酸改性玉米芯制备的吸附剂吸附水中亚甲基蓝进行了研究, 考察了其吸附特性及影响吸附的因素, 探讨了吸附过程的热力学和动力学。结果表明: 磷酸改性后玉米芯吸附剂对水中亚甲基蓝的吸附能力明显增强。亚甲基蓝浓度 100 mg/L, 改性吸附剂投加量 0.05 g, 温度 25 ℃, pH 6.0, 吸附时间 60 min 时, 对亚甲基蓝的吸附量为 99.06 mg/g。吸附等温线可很好地用 Langmuir 方程式拟合, 吸附热力学参数 ΔG^0 小于 0, 而 ΔH^0 、 ΔS^0 大于 0, 吸附使体系的有序性降低; 吸附过程符合伪二级动力学, 吸附很可能是分子计量置换机制。

关键词: 改性玉米芯; 吸附; 亚甲基蓝

中图分类号: X132

文献标志码: A

含染料废水是一类产生量大、来源广、组成复杂、毒性高, 对环境有严重污染的工业废水。目前, 处理含染料废水的方法主要有生物法、化学法和吸附法。生物法通常对大多数染料的降解效率不高, 应用受到限制; 化学法处理效果好, 但费用较高; 吸附法具有处理效率高、操作简单、吸附材料来源广, 处理费用经济, 不产生二次污染等特点, 因而普遍受到人们的重视^[1-2]。

玉米芯是玉米果穗脱粒后的果轴, 目前主要被用作燃料或饲料, 部分用作生产糠醛的工业原料。本研究以磷酸为改性剂对玉米芯颗粒改性制备吸附剂, 以亚甲基蓝水溶液为模拟染料废水, 考察改性玉米芯吸附剂对水中亚甲基蓝的吸附脱除性能以及影响该过程的因素。结果表明, 磷酸改性后玉米芯吸附剂对水中亚甲基蓝染料吸附能力有了显著提高, 有潜力成为一种高效价廉的替代吸附剂用于废水脱色处理等方面。论文还对吸附过程的热力学和动力学进行了探讨, 对吸附机理进行了解释。

1 实验部分

1.1 主要仪器

SHY—2A 恒温水浴振荡器(江苏金坛市金城国际国盛实验仪器厂);
SHB—Ⅲ循环水式多用真空泵(郑州市长城科工贸有限公司);
722G 可见分光光度计(上海精科); TDA—8002 型恒温搅拌器(北京光明医疗仪器厂)。

1.2 主要试剂

亚甲基蓝储备液: 用亚甲基蓝(分析纯)配成 1000 mg/L 水溶液;
实验所用其他试剂均为分析纯, 水为去离子水。

2 实验方法

2.1 玉米芯预处理及改性

收稿日期: 2015-05-15; 修回日期: 2015-10-24.

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300413209)

第1作者简介: 尚 娜(1988—), 女, 河南新乡人, 河南师范大学硕士研究生, 主要从事环境化学污染空气研究。

通信作者: 范顺利(1966—), 男, 河南辉县人, 河南师范大学教授, 主要从事环境化学与污染控制研究, E-mail: shunlifan@htu.cn.

玉米芯经水充分洗涤、60 ℃烘箱烘干,再经粉碎机破碎,0.35 mm 筛网筛分后于广口瓶中备用。

玉米芯改性:在烧杯中,将上述预处理好的玉米芯 5.0 g 与 200 mL 5% 的磷酸溶液混合,搅拌 1 h 后真空泵抽滤,60 ℃烘箱烘干后升温至 180 ℃并保持 1.5 h,然后用 75 ℃水清洗至出水 pH 为 7.0 以去除吸附剂中游离的磷酸,再在 60 ℃下干燥备用。

2.2 吸附实验

在 100 mL 具塞锥形瓶中,准确加入一定量的吸附剂及 50 mL 适当浓度的亚甲基蓝使用液(由储备液稀释),并用稀 NaOH、H₂SO₄ 溶液调节 pH,置恒温水浴振荡器中,控制振荡速度(120 r/min)和水浴温度,吸附达预定时间后过滤,滤液由分光光度计测定(波长 668 nm)亚甲基蓝浓度^[3]。亚甲基蓝吸附量和去除率计算如下:

$$q_a = (c_0 - c_a)V/m, \quad (1)$$

$$E = [(c_0 - c_a)/c_0] \times 100\%, \quad (2)$$

式中, q_a (mg/g) 为实验条件下的吸附量, c_0 (mg/L) 为亚甲基蓝溶液的初始质量体积浓度, c_a (mg/L) 为吸附后亚甲基蓝溶液的质量体积浓度, V (L) 为加入溶液的体积, m (g) 为加入吸附剂的质量, E 为亚甲基蓝去除率。

3 结果与讨论

3.1 吸附时间的影响

采用间歇取样法测定吸附期间溶液中亚甲基蓝质量体积浓度的变化,以了解吸附剂的吸附速度,确定吸附平衡的时间。实验同时考察了溶液初始质量体积浓度、吸附时间 t (min) 与吸附量 q_t (mg/g) 的关系,并与未改性玉米芯的吸附进行比较。结果如图 1 所示。

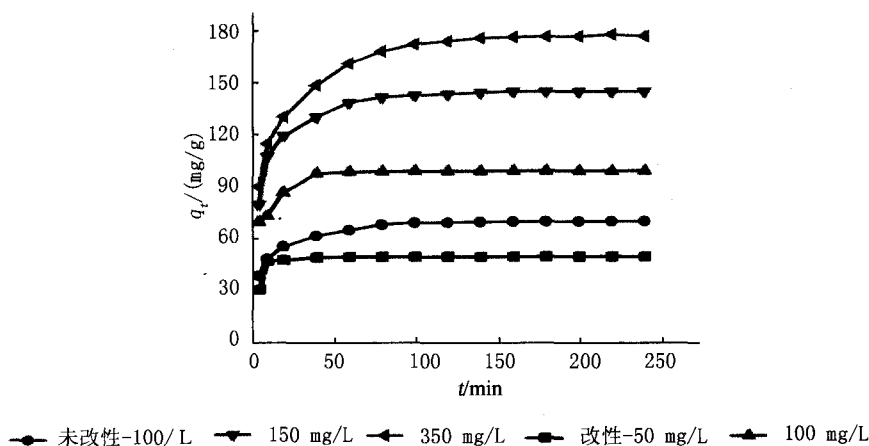


图1 时间对吸附水中亚甲基蓝的影响

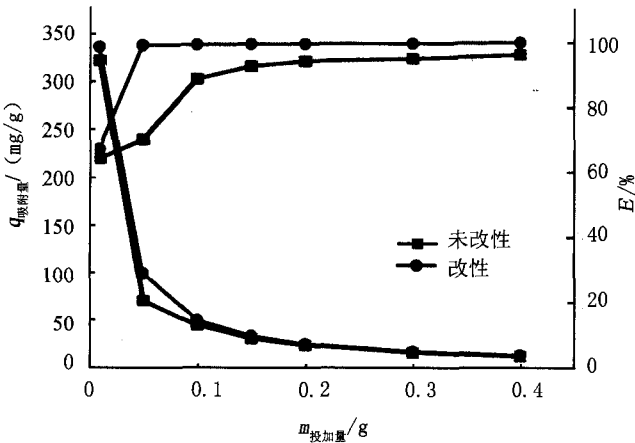
可见,亚甲基蓝初始质量浓度 50~350 mg/L 范围时,改性玉米芯吸附平衡时间为 30~120 min,平衡吸附量(49.64~177 mg/g)随初始质量体积浓度的升高而增大。亚甲基蓝初始质量体积浓度为 100 mg/L 时,改性与未改性玉米芯吸附平衡时间分别为 60,120 min,改性玉米芯吸附速度明显要快,且其平衡吸附量(99.06 mg/g)也比未改性的平衡吸附量(77.24 mg/g)大很多,说明玉米芯经磷酸改性后,吸附性能有了显著改善。

磷酸是生物质吸附剂制备常用改性剂之一^[4-6]。磷酸为中强酸,具有较强脱水性的,可使植物纤维素分子复合体部分溶解,在加热活化过程中,磷酸先使纤维素分子间的键断裂形成链状纤维素分子,进而环构化形成缩合苯环平面状结构,或缩合成三维网状结构,最后形成缩聚碳。由于该碳结构具有较大的比表面积和较丰富的孔结构,故而吸附能力大大增强。

3.2 投加量对吸附的影响

在同一条件下,考察吸附剂投加量对吸附效果的影响,结果如图 2。显然,亚甲基蓝去除率均随吸附剂投

加量增大而增大,而吸附量的变化则相反. 与未改性玉米芯比较,改性玉米芯在更广的投加量范围表现出强的吸附能力,特别是在投加量小时差别更为显著. 实验条件下,改性玉米芯投加量 0.05 g 时亚甲基蓝去除率可达 99%,而未改性玉米芯投加量达 0.30 g 时去除率仅为 95%.



实验条件: $c_0=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6.0$, $t=120 \text{ min}$, $T=298 \text{ K}$

图2 吸附剂投加量对吸附水中亚甲基蓝的影响

3.3 pH 对吸附的影响

溶液 pH 对吸附的影响结果如图 3 所示. 可见,两种吸附剂对亚甲基蓝的吸附均在 pH 值增大的方向有利. 这是由于溶液呈酸性时,受 H^+ 影响,吸附剂表面正电荷增多,与溶液中亚甲基蓝阳离子间产生静电斥力或是与 H^+ 的发生竞争吸附;反之,溶液呈现碱性时,吸附剂表面负电荷增多,与亚甲基蓝阳离子间的静电吸引导致吸附量增加^[7]. 比较而言,pH 对未改性吸附剂的吸附影响更为显著,而对改性后的吸附影响不大,说明改性玉米芯吸附剂对溶液 pH 的变化有更强的适应性. 这是由于改性后吸附剂表面因部分炭化极性减弱,有利于若极性染料亚甲基蓝的吸附所致.

3.4 温度对吸附的影响及吸附热力学研究

温度对吸附的影响可由不同温度下的吸附等温线反映. 用于描述吸附等温线的模式主要有 Langmuir (3)和 Freundlich (4)方程:

$$c_e/q_e = c_e/q_m + 1/K_L q_m, \tag{3}$$

$$\ln q_e = (1/n) \ln c_e + \ln K_F, \tag{4}$$

式中, c_e 和 q_e 分别代表吸附平衡时溶液中吸附质的质量体积浓度和吸附量, q_m 为最大吸附量, K_L, K_F 为相应模式的吸附参数,反映吸附剂的吸附能力, $1/n$ 反映吸附剂表面活性点的均一性. 由温度对 Langmuir 吸附平衡常数 K_L 的影响,可以获得吸附过程的热力学参数:标准自由能变 ΔG^0 (kJ/mol),焓变 ΔH^0 (kJ/mol) 和熵变 ΔS^0 (kJ/mol · K).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L, \tag{5}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \tag{6}$$

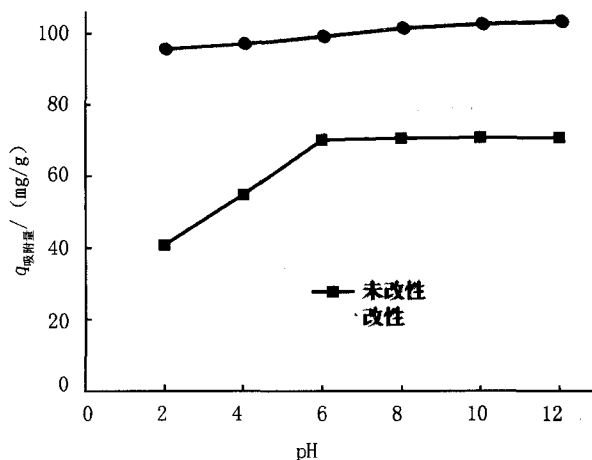
$$\ln K_L = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT, \tag{7}$$

式中 R 为理想气体常数(8.314 J/(mol · K)). 由 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作线性图,从其斜率及截距分别计算 ΔH^0 和 ΔS^0 ,再由(6)计算 ΔG^0 .

图 4 是 pH 为 6.0 时不同温度下改性玉米芯对水中亚甲基蓝的吸附等温线,图 5 和图 6 分别为用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合的结果,表 1 为相应的拟合参数.

从图 4 可以看出,改性玉米芯平衡吸附量是随温度的升高而增大的,这虽与一般的气相及液相物理吸附规律相反,但这种反常的结果也时有报道^[7-9]. 一些研究者简单地将之归因于吸热吸附过程^[7],而有些研究者则认为该现象可能与离子交换作用有关,或是随着溶液温度的升高,导致吸附剂表面基团价键断裂,从而

增加了吸附剂表面的活性位点^[8-9].



实验条件: $m=0.05$ g, $c_0=100$ mg/L, $t=120$ min, $T=298$

图3 pH对吸附水中亚甲基蓝的影响

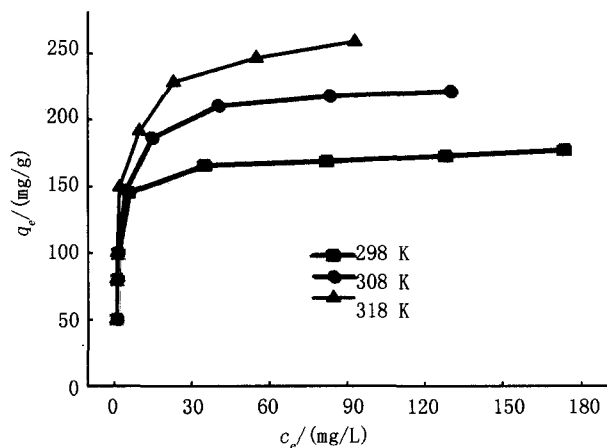


图4 不同温度下改性玉米芯对水中亚甲基蓝的吸附等温线

图5、图6及表1表明, Freundlich 方程拟合结果 ($R^2 < 0.9$) 比 Langmuir 方程拟合效果更好 ($R^2 > 0.99$). 由于 Langmuir 吸附模型是基于单分子层吸附假设的, 而 Freundlich 方程为半经验模式, 多反映吸附剂表面活性点的非均一性, 故磷酸改性玉米芯吸附剂对亚甲基蓝的吸附很可能属于单分子层吸附机制.

由实验结果处理得到的热力学参数见表2. 可见, 吸附标准自由能变 ΔG° 均小于0, 是自发过程, 而吸附平衡的 ΔH° 、 ΔS° 均大于零, 由 Gibbs-Helmhols 公式: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, $\Delta S^\circ > 0$ 时升高温度会使 ΔG° 更负, 有利于吸附进行, 而 $\Delta H^\circ > 0$ 对吸附是不利的, 故熵变 ΔS° 应是体系吸附的主要驱动力. 又由于 $\Delta S^\circ > 0$ 意味着体系分子运动的无序性增加, 这也与一般的吸附规律相反. 对这一现象, 如前所述, 已有多种解释, 这些解释似较合理地解决了温度升高导致吸附量增加问题, 但并无充分证据, 更无法解释热力学计算结果 $\Delta S^\circ > 0$ 的疑问. 事实上, 人们早已认识到由于溶剂的存在, 使得液相吸附机制远比气相吸附复杂^[10-11]. 当吸附过程的 ΔH° 绝对值小于 25 kJ/mol 时, 吸附主要为物理吸附过程, 本实验 $\Delta H^\circ = 9.36$ kJ/mol, 符合物理吸附特征. 联系到本研究改性吸附剂的特点及大分子染料亚甲基蓝的弱极性特性, 可以推测, 该吸附过程很可能是计量置换机制, 即在吸附过程中, 大分子亚甲基蓝的吸附必然导致有更多体积远远小于它的水分子或 H^+ 的表面置换解吸, 结果使体系分子运动无序性增大, $\Delta S^\circ > 0$.

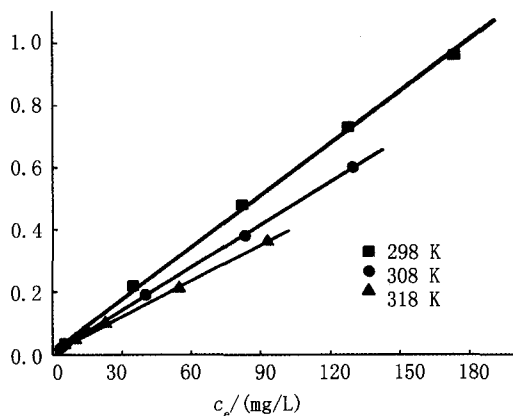


图5 改性玉米芯吸附水中亚甲基蓝Langmuir拟合

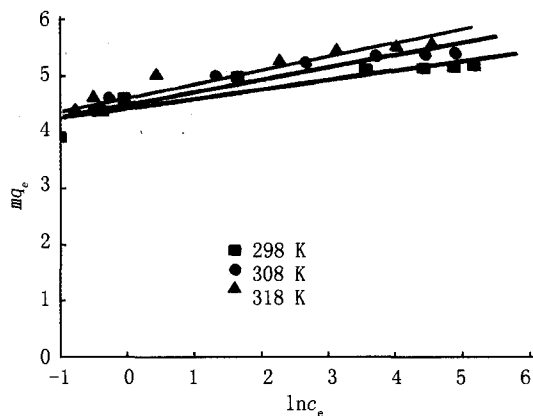


图6 改性玉米芯吸附水中亚甲基蓝Freundlich拟合

3.5 吸附动力学研究

采用伪二级动力学方程((8),(9))对3.1中实验结果(图1)进行拟合^[2]:

$$dq_e/dt = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (8)$$

或: $t/q_t = (k_2q_e^2)^{-1} + t/q_e,$

(9)

式中 k_2 分别为伪二级吸附速率常数,其他物理量意义同前。

拟合结果如图 7 和表 3。显然,伪二级动力学方程可以很好地拟合实验结果,在所有初始吸附质量体积浓度下,拟合的 R^2 均大于 0.999,且由拟合方程计算出来 q_m 值(最大吸附量)与实验值很接近,表明改性玉米芯吸附水中亚甲基蓝为伪二级动力学吸附过程。

表 1 Langmuir 及 Freundlich 拟合改性玉米芯吸附亚甲基蓝等温线参数

模 型	298 K	308 K	318 K
Langmuir	$c_e/q_e=0.0056\ c_e+0.0111$	$c_e/q_e=0.0045\ c_e+0.0079$	$c_e/q_e=0.0038\ c_e+0.0059$
$q_m/(mg/g)$	178.57	222.22	263.15
$K_L/(L/mg)$	0.51	0.57	0.65
R^2	0.999	0.9996	0.9991
Freundlich	$\ln q_e=0.168\ \ln c_e+4.422$	$\ln q_e=0.205\ \ln c_e+4.495$	$\ln q_e=0.2448\ \ln c_e+4.599$
$1/n$	0.168	0.205	0.2448
$K_F/(L/g)$	83.22	89.60	99.39
R^2	0.8285	0.8895	0.8907

表 2 改性玉米芯吸附水中亚甲基蓝热力学参数

T/K	$K_L/(L/mol)$	$\Delta G^0/(kJ/mol)$	$\Delta S^0/(kJ/mol\cdot K)$	$\Delta H^0/(kJ/mol)$
298	190 689	-30.13		
308	213 123	-31.42	0.1325	9.36
318	243 035	-32.78		

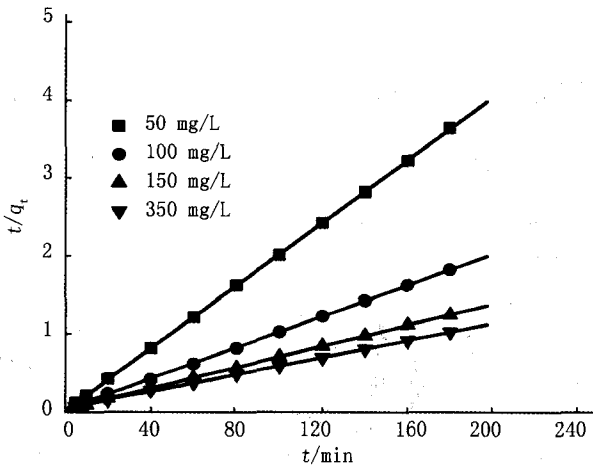


图7 用伪二级吸附动力学拟合

表 3 改性玉米芯不同浓度下对亚甲基蓝吸附进行伪二级动力学拟合参数

$c_0/(mg/L)$	$q_e\ (exp)/(mg/g)$	$q_e(cal)/(mg/g)$	$k_2/(g\cdot(mg\cdot min)^{-1})$	R^2
50	49.64	49.75	0.047	0.9999
100	99.06	100	0.0042	0.9998
150	144.88	149.25	0.0015	0.9998
350	177	185.18	0.000 72	0.9997

注: $q_e(exp)$ 为实验平衡吸附量, $q_e(cal)$ 为理论计算平衡吸附量。

4 结 论

对磷酸改性玉米芯吸附剂吸附水中亚甲基蓝染料的影响因素、热力学及动力学研究表明:该吸附剂吸附速度快,容量大,适应溶液 pH 范围广,升高温度有利于吸附;吸附等温线符合 Langmuir 吸附方程,吸附速率符合伪二级动力学,吸附过程很可能是计量置换机制。

磷酸热改性玉米芯可使其植物纤维素分子发生溶解、键断、环化、聚合等一系列复杂的物理化学作用,致使其颗粒表面性质,包括表面疏水性、空隙结构及比表面积等特征,发生根本性变化,吸附能力大大提高。玉米芯改性吸附剂可作为一种价廉有应用前景的活性炭替代品而进行更深入的研究。

由于本文主要是利用玉米芯对其进行改性以制备出新型的吸附剂,初步结果显示它的性质是比较稳定的,对于该吸附剂的再生方法及重复使用的吸附稳定性有待于进行下一步的探索。

参 考 文 献

- [1] 裴道松,张 昊,徐 颖,等. 不同化学方法对印染、造纸废水的深度处理研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版),2012,40(6):117-121.
- [2] Saad S A, Isa K Md, Bahari R. Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal[J]. Desalination, 2010, 264: 123-128.
- [3] 孙 杰,田奇峰. 松树锯末对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 环境工程学报, 2012,6(2):419-422.
- [4] 张会平,叶李艺,杨立春. 磷酸活化法制备活性炭的吸附性能和孔结构特性[J]. 化工进展,2004,23(5):524-528.
- [5] 左宋林,刘军利,倪传根. 低温磷酸活化棉秆制备活性炭的研究[J]. 林产化学与工业,2008,28(6):44-48.
- [6] Diao Y, Walawender W P, Fan L T. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum[J]. Bioresource Technology, 2002, 81(1):45-52.
- [7] 郝一男,王喜明,丁立军. 超声波处理文冠果果壳制备的活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附[J]. 东北农业大学学报,2011,42(11):77-82.
- [8] Oma Duggan. Study of the Physical and chemical characteristics of arrange chemically treated lignite based carbon[J]. Water science and Technology, 1997,35(7): 21-27.
- [9] Abramian L, El-Rassy H. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel[J]. Chemical Engineering Journal, 2009,150:403-410.
- [10] 陈禹银,耿信笃. 液—固吸附体系中计量置换吸附模型的热力学研究[J]. 高等学校化学学报,1993,14(10):1432-1436.
- [11] 范顺利,孙寿家,余 健. 活性炭自水溶液中吸附酚的热力学与机理研究[J]. 化学学报,1995,53:526-531.

Phosphoric Acid Modified Corn Cob Adsorbent for Adsorption of Methylene Blue in Water

SHANG Na, FAN Shunli, HU Beibei, DUAN Ruijvan

(School of Environment; Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control; Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: The use of adsorbent prepared from phosphoric acid modified corn cob has been studied for the removal of methylene blue (MB) from water. Factors that affect the adsorption process and the thermodynamics and dynamics of the adsorption were investigated in details. The results showed that the adsorbent prepared had good adsorption performances for MB in water. The equilibrium adsorption quantity of MB reached 99.06 mg/g in 60 min with 6.0 pH, 0.05 g as dosage, 100 mg/L MB concentration and 25 °C temperature. The equilibrium data the best fitted with Langmuir model. The values of thermodynamic parameters in change showed that Gibbs energy. $\Delta G^0 < 0$, but enthalpy. $\Delta H^0 > 0$, entropy. $\Delta S^0 > 0$, indicating the process to be spontaneous and orderliness decreased. The adsorption followed pseudo-second order kinetics and may be molecular stoichiometric displacement mechanism.

Keywords: modified corn cob; absorption; methylene blue