

甘蔗渣和玉米芯对水中亚甲基蓝的吸附去除作用

朱丽芳¹, 张明², 徐立恒²

1. 浙江水利水电学院测绘与市政学院, 杭州 310018

2. 中国计量学院环境工程系, 杭州 310018

摘要 合理处理处置农业生产过程中产生的大量固体废弃物, 已成为农业和环境领域共同关注的焦点。选取了两种常见的农业固体废弃物甘蔗渣、玉米芯, 用批量平衡吸附实验研究其对水中亚甲基蓝染料的吸附作用。吸附动力学结果表明, 甘蔗渣和玉米芯对亚甲基蓝的吸附平衡时间小于 4 h, 吸附动力学过程可用准二级动力学模型精准拟合 ($R^2 > 0.9$), 表明化学吸附主导了整个吸附过程; 等温吸附曲线为典型的非线性吸附, 可用 Langmuir 等温吸附模型拟合。结果表明, 甘蔗渣和玉米芯对水中亚甲基蓝有较好的吸附去除能力, 最大吸附量分别为 22.03 和 19.72 mg/g。

关键词 甘蔗渣; 玉米芯; 吸附; 染料; 废水处理

中图分类号 TQ424.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.017

Removal of methylene blue dye from water by bagasse and corn cob

ZHU Lifang¹, ZHANG Ming², XU Liheng²

1. School of Geomatics and Municipal Engineering, Zhejiang University of Water Resources and Electric Power, Hangzhou 310018, China

2. Department of Environmental Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

Abstract The proper disposal of massive agricultural solid waste is one of main agricultural and environmental concerns. The bagasse and the corn cob are selected as two typical agricultural solid wastes in this study to investigate the adsorption kinetics and the equilibrium isotherms of the dye methylene blue (MB). It is shown that the adsorption rate is great and the equilibrium is reached in less than 4 h. The sorption kinetics can be well described by a pseudo-second-order kinetic model and is fitted with the R_2 value greater than 0.9, indicating a chemisorption dominated process. The adsorption isotherms are non-linear, and can be well fitted by the Langmuir adsorption model. The bagasse and the corn cob show a good sorption capacity with respect to the MB, and the maximum adsorption amount of the MB by the bagasse and the corn cob are 22.03 and 19.72 mg/g, respectively.

Keywords bagasse; corn cob; adsorption; dye; waste water treatment

人工合成染料在纺织、印染、造纸、印刷等行业广泛应用, 随之带来严重的水污染问题^[1,2]。大部分染料可生化降解能力差, 少量存在即可引起水体变色, 长期存在于水环境中会引起水生生物过敏、致癌、致畸等毒害作用^[3]。中国是染料生产和使用的大国, 每年约有 7.56~15.12 万 t 染料随废水的排

放进入水环境^[4]。因此, 经济高效地处理染料废水已成为保障水环境安全的当务之急。

常见的染料废水脱色工艺主要有物理法、化学法及生物法^[4]。物理法包括吸附、膜分离等技术。其中吸附法是最常见的染料废水预处理方法, 常用的吸附剂有活性炭、离子交

收稿日期: 2015-05-13; 修回日期: 2015-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21307122); 浙江省自然科学基金项目(LQ12B07003)

作者简介: 朱丽芳, 副教授, 研究方向为环境化学, 电子信箱: zhulifang@zjweu.edu.cn; 张明(通信作者), 讲师, 研究方向为环境化学, 电子信箱: zhangming@cjlu.edu.cn

引用格式: 朱丽芳, 张明, 徐立恒. 甘蔗渣和玉米芯对水中亚甲基蓝的吸附去除作用[J]. 科技导报, 2015, 33(14): 93-96.

换树脂、天然矿物等^[4]。由于活性炭具有较大的比表面积和丰富的孔结构,最常被用于染料废水的吸附。如Mahmoodi等^[5]研究了活性炭对阴离子染料直接蓝DB78和直接红DB31的吸附,发现吸附去除能力较好,且受试质量浓度范围内双溶质体系中两者间基本无竞争吸附。但由于活性炭制备过程复杂,且价格相对较高,限制了其大规模应用。

化学法主要包括电化学法及各类高级氧化技术,主要原理是通过电化学氧化还原及高级氧化过程中产生的羟基自由基的氧化性来分解染料分子。如Ozcan等^[6]用碳海绵为阴极材料处理碱性蓝3废水,发现其去除能力和阴极矿化电流效率显著高于传统的碳毡阴极。但电化学反应用电量,能耗高;Fenton反应体系也是有效的染料氧化技术之一^[4,7],但反应时间长,消耗试剂量大,存在二次污染。

生物法主要包括高效工程菌的强化降解技术以及部分染料废水的好氧、厌氧处理技术。一般而言,染料废水生物处理的脱色发生在厌氧阶段,而矿化则发生在好氧化阶段,且厌氧阶段的生物反应有助于提高好氧阶段染料分子的可降解能力。因此,好氧、厌氧结合的处理工艺有助于高效处理染料废水^[8]。与高成本、高消耗的化学氧化法相比,生物法更经济有效,但工艺要求高,处理场地占地面积大。

因此,开发高效、低耗、少二次污染的染料废水处理或预处理技术已成当务之急。与上述技术比较而言,吸附法由于处理速度快、占地面积小、去除效率高等特点,成为染料废水处理或预处理的有效手段之一,而吸附剂的选择是吸附法处理效果的关键。甘蔗渣和玉米芯是中国农业生产和农产品加工过程中产生的两种常见的固体废弃物,将其填埋或焚烧等会引起较大的二次污染问题。本研究试图将这两种农业固废应用于染料废水的吸附处理,以期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理论依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

甘蔗渣和玉米芯从当地农贸市场购得,经初步破碎后用去离子水多次清洗,在65℃下烘至恒重。用组织捣碎机捣碎后过100目筛,存于广口瓶并置于干燥器中备用。亚甲基蓝为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂用量实验

称取0、0.0020、0.0050、0.0100、0.0150、0.0200、0.0250、0.0300、0.0400、0.0600、0.1000、0.1200 g的甘蔗渣或玉米芯分别放入22 mL样品瓶中,分别加入20 mL质量浓度为20 mg/L的亚甲基蓝溶液,放入振荡器中,在25℃下以150 r/min振荡24 h,然后以3000 r/min离心10 min,取上层清液在670 nm下用岛津紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-1800)测定亚甲基蓝质量浓度。每个处理做2个平行对照并设置空白样品。

1.2.2 吸附动力学实验

在22 mL样品瓶中分别称取0.0300 g甘蔗渣或0.0400 g玉米芯,分别加入20 mL质量浓度为20 mg/L的亚甲基蓝溶液。放入振荡器中,在25℃下以150 r/min的速度分别振荡0、0.1、0.2、0.25、0.5、1、2、4、8、12、16、24 h,然后以3000 r/min离心10 min,取上层清液在670 nm下测定亚甲基蓝质量浓度。每个处理做2个平行对照并设置空白样品。

1.2.3 等温平衡吸附实验

在22 mL样品瓶中分别称取0.0100 g吸附剂(甘蔗渣或玉米芯),分别加入不同质量浓度(0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mg/L)的亚甲基蓝溶液,振荡8 h后以3000 r/min离心10 min,取上层清液在670 nm下测定亚甲基蓝质量浓度。每个处理做2个平行对照并设置空白样品。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂用量

研究了甘蔗渣、玉米芯用量对20 mg/L亚甲基蓝吸附效率的影响,结果如图1所示。随着吸附剂用量的增加,吸附去除率迅速上升。当甘蔗渣、玉米芯的用量为每20 mL亚甲基蓝溶液10 mg时,吸附去除率即高于50%;当吸附剂用量大于40 mg时,也即当甘蔗渣和玉米芯的用量大于2 g/L时,吸附去除率大于95%,表明绝大部分亚甲基蓝已被甘蔗渣或玉米芯吸附。该亚甲基蓝质量浓度下甘蔗渣和玉米芯对亚甲基蓝的吸附去除能力基本相当。然而,虽然亚甲基蓝的吸附去除效率随吸附剂用量的增加而增大,但当吸附剂用量大于40 mg时,亚甲基蓝的吸附去除率不再增加,相应地,单位质量吸附剂上吸附亚甲基蓝的量却逐渐减小。因此,以本研究结果为参考,将甘蔗渣和玉米芯用于实际染料废水处理工程时,应当选择约2 g/L的吸附剂,以节约成本,提高单位质量吸附剂的吸附效率。

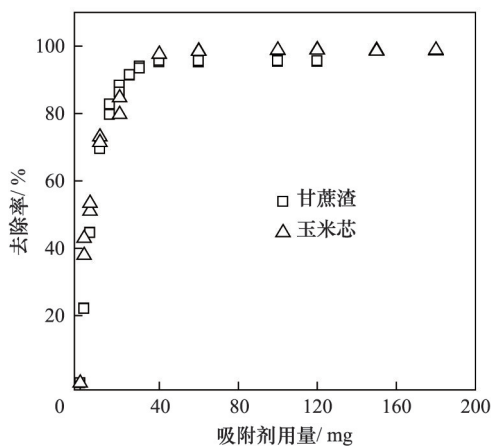


图1 吸附剂用量对亚甲基蓝去除率的影响

Fig. 1 Effect of sorbents amount on removal rate of methylene blue

2.2 吸附动力学

1898年, Lagergren^[9]提出了吸附一级动力学方程,用于描述固-液界面的吸附过程,其公式表述为

$$q_t = q_c(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

式中, q_t 和 q_c 分别为 t 时刻和平衡吸附时刻的吸附量, k 为速率常数。

Ho等^[10,11]认为,当吸附过程以化学吸附为主时,其吸附动力学过程应该为二级动力学吸附,因此提出了准二级动力学吸附模型,其公式表述为

$$q_t = \frac{q_c^2 kt}{1 + q_c kt} \quad (2)$$

将式(2)变形后可得线性准二级动力学吸附模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_c^2} + \frac{1}{q_c}t \quad (3)$$

将本研究中甘蔗渣和玉米芯吸附亚甲基蓝的动力学数据分别用一级动力学模型和二级动力学模型拟合,结果见图2。相关回归参数见表1。

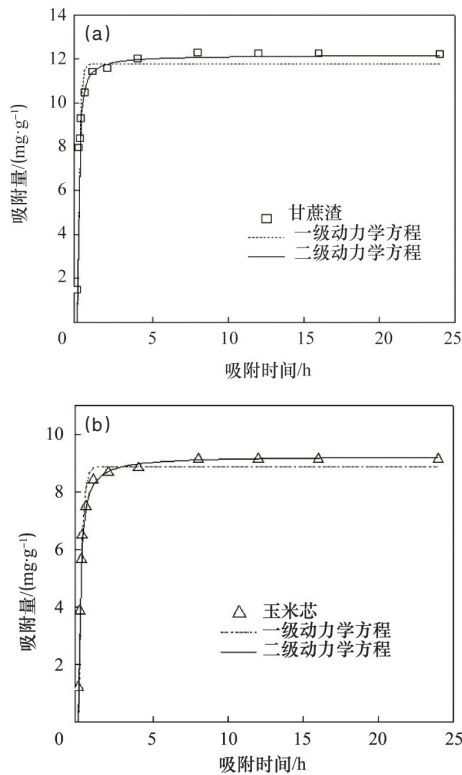


图2 甘蔗渣(a)和玉米芯(b)对亚甲基蓝的吸附动力学曲线
Fig. 2 Adsorption kinetics of methylene blue by bagasse (a) and corn cob (b)

表1 动力学模型拟合的相关参数

Table 1 Parameters of adsorption kinetic models

吸附剂	动力学模型	$q_{c,exp}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_c/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k	R^2
甘蔗渣	一级	12.24	11.79	7.63	0.9152
	二级		12.18	1.17	0.9656
玉米芯	一级	9.13	8.87	5.04	0.9614
	二级		9.24	0.88	0.9969

注: $q_{c,exp}$ 为动力学实验测得的平衡吸附量。

由图2和表1可知,一级、准二级动力学方程均能较好拟合甘蔗渣和玉米芯对亚甲基蓝的吸附动力学过程,相关系数 R^2 值均大于0.9。但相比较而言,准二级动力学模型对甘蔗渣和玉米芯吸附亚甲基蓝的动力学过程拟合程度更高,二级动力学模型拟合的相关系数显著高于一级动力学模型,且模型预测的平衡吸附量 q_c 更接近于实测值。表明甘蔗渣和玉米芯对亚甲基蓝的吸附机理以化学吸附为主,因为生物质表面羧基、羟基等的负电荷基团对阳离子染料有较强的结合能力。如崔龙哲等^[12]用质子化处理后的污水处理厂活性污泥吸附亚甲基蓝,发现在中性至碱性环境中,活性污泥中的生物质吸附剂呈现电负性,对亚甲基蓝的吸附性能好于在酸性环境中。本研究中的甘蔗渣和玉米芯,其生物质结构中同样存在大量的带负电荷极性基团,对阳离子染料亚甲基蓝可产生很强的电性吸引作用,形成稳定的吸附态结构。

2.3 等温吸附

为明确甘蔗渣和玉米芯对亚甲基蓝的吸附性能,研究了不同亚甲基蓝质量浓度下两者的吸附能力,如图3所示。

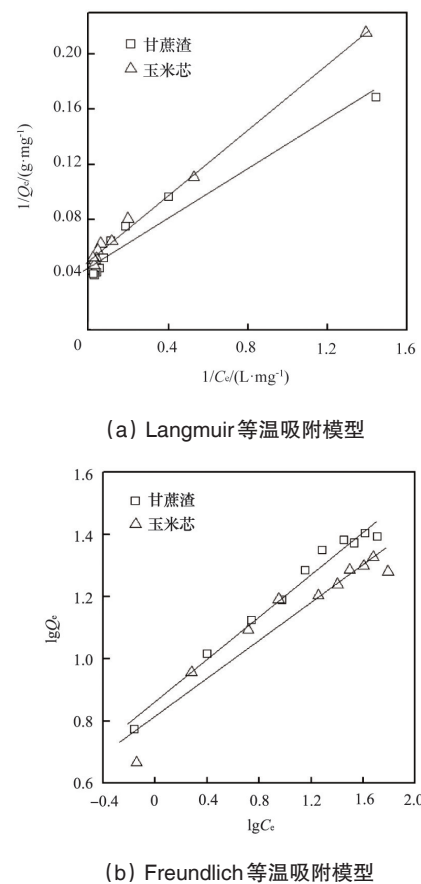


图3 甘蔗渣和玉米芯对亚甲基蓝的等温吸附
Fig. 3 Adsorption isotherms of methylene blue by bagasse and corn cob

亚甲基蓝平衡质量浓度与吸附量之间存在明显的非线性关系。Langmuir基于单分子层吸附理论,认为吸附剂表面每一个吸附点位都只能吸附一个污染物分子,并由此提出了

经典的Langmuir等温吸附模型^[13],具体表述为

$$Q_c = \frac{Q_m K_a C_c}{1 + K_a C_c} \quad (4)$$

式中, Q_m 为最大吸附量; Q_c 为污染物在液相中平衡质量浓度为 C_c 时吸附剂上的吸附量; K_a 为Langmuir吸附系数,其线性表述为

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{1}{Q_m K_a C_c} + \frac{1}{Q_m} \quad (5)$$

而Freundlich等温吸附模型^[14]则为经验公式,也经常用于描述污染物在吸附剂上的非线性等温吸附趋势,具体表述为

$$Q_c = K_f C_c^{1/n} \quad (6)$$

式中, Q_c 为污染物在液相中平衡质量浓度为 C_c 时吸附剂上的吸附量, K_f 为吸附系数, $1/n$ 为非线性系数,其线性表述为

$$\lg Q_c = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_c \quad (7)$$

由图3可知,Langmuir等温吸附模型和Freundlich等温吸附模型均较好地拟合了甘蔗渣及玉米芯对亚甲基蓝的吸附规律,相关系数 R^2 值均大于0.9。相比较而言,Langmuir等温吸附模型能更好地拟合2种吸附剂对亚甲基蓝的等温吸附特性。Mahmoodi等^[5]研究活性炭吸附染料以及Vimonses等^[15]研究高岭土吸附染料时也发现等温吸附特性符合基于单分子层吸附理论的Langmuir等温吸附模型。此外,通过Langmuir模型拟合还能获得甘蔗渣及玉米芯对亚甲基蓝的最大吸附量分别为22.03和19.72 mg/g。

3 结论

2种农业固废甘蔗渣和玉米芯对染料亚甲基蓝有较好的吸附去除能力,对亚甲基蓝的最大吸附量分别为22.03和19.72 mg/g,等温吸附过程符合Langmuir吸附模型;其吸附动力学过程符合二级动力学吸附方程,表明两者对亚甲基蓝的吸附以化学吸附为主。

参考文献 (References)

[1] Noreen S, Bhatti H N, Nausheen S, et al. Batch and fixed bed adsorption study for the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 50: 568-579.

[2] 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.

[3] Elsherbiny A S. Adsorption kinetics and mechanism of acid dye onto montmorillonite from aqueous solutions: Stopped-flow measurements[J]. Applied Clay Science, 2013, 83-84: 56-62.

[4] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报, 2013, 64(1): 84-94.
Ren Nanqi, Zhou Xianjiao, Guo Wanqian, et al. Progress of dye waste water treatment technology[J]. CIESC Journal, 2013, 64(1): 84-94.

[5] Mahmoodi N M, Salehi R, Arami M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies[J]. Desalination, 2011, 272(1): 187-195.

[6] Ozcan A, Sahin Y, Koparal A S. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 616(1/2): 71-78.

[7] Sun S P, Li C J, Sun J H. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study[J]. Journal of Hazardous Material, 2009, 161(2/3): 1052-1057.

[8] Kulla H G, Klausener F, Meyer U. Interference of aromatic sulfo groups in the microbial-degradation of the azo dyes orange-I and orange-II[J]. Archives of Microbiology, 1983, 135(1): 1-7.

[9] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe[J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24(4): 1-39.

[10] Ho Y S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat[D]. Birmingham U K: University of Birmingham, 1995.

[11] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451-465.

[12] 崔龙哲,吴桂萍,邓克俭.质子化剩余污泥吸附染料的性能及机理[J].化工学报, 2007, 58(5): 1290-1295.
Cui Longzhe, Wu Guiping, Deng Kejian. Adsorption performance and mechanism of binding of dye by protonated coke waste[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(5): 1290-1295.

[13] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. Journal of American Chemical Society, 1916, 38(11): 2221-2295.

[14] Freundlich H M F. Über die adsorption in lösungen[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1906, 57(A): 385-470.

[15] Vimonses V, Lei S, Jin B. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2/3): 354-364.

(责任编辑 王媛媛)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。