

文章编号:1674-2869(2010)12-0047-05

柠檬酸修饰高粱秸秆吸附水中结晶紫的研究

李逢雨^{*}, 王 勇, 王海莲, 唐爱林

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:选用柠檬酸修饰高粱秸秆为新型吸附剂,用于去除水溶液中的阳离子染料结晶紫.讨论了吸附时间、染料浓度及 pH 等因素对溶液中结晶紫去除率的影响.实验结果显示,该吸附剂对阳离子染料结晶紫具有较好的吸附性能及较高的吸附效率.对于质量浓度为 400 mg/L 的结晶紫溶液,在 8 h 之内即可将溶液中的结晶紫基本吸附完全,染料去除率达到 99% 以上.吸附动力学研究表明,该吸附剂对不同浓度的结晶紫染料的吸附过程皆符合准二级动力学方程.吸附等温线 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合结果显示,该吸附更符合表明以单分子形式进行吸附的 Langmuir 方程,柠檬酸修饰高粱秸秆对结晶紫的最大吸附量达到 518.13 mg/g.

关键词:高粱秸秆;柠檬酸;修饰;染料;结晶紫;吸附

中图分类号:X131.2

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.12.012

0 引 言

染料是指采用适当的方法使材料或其它物质染成鲜明而且坚牢的颜色的有机化合物^[1].许多染料和它们的代谢物都有毒性,对水生生物和人类会产生致畸、致癌及致突的后果^[2].水生植物进行的光和作用也会因为水体染色不利于阳光入射而受到影响.随着染料工业的发展,环境污染问题日益突出,染料废水已成为我国目前主要有害的工业废水之一.如何处理工业生产过程中产生的大量染料废水成为人们研究的热点之一.目前,处理染料废水的方法有:膜分离^[3],氧化法^[4-5],絮凝法^[6],吸附法^[7-8]以及生物处理法^[9-10]等.其中,用吸附的方法处理污水,操作方便,设备简单,处理时间短且成本低廉.与其他技术相互补充,已应用到实际的污水治理工程之中.印染废水中染料种类繁多,适用的吸附剂各有差异,吸附剂的比较选择就显得十分重要^[11].研究开发新型的具有高选择性、高效率且廉价实用的吸附剂,就成为进一步发展和应用废水吸附处理法的一个关键性科学技术问题.

高粱是在中国乃至世界大部分地区都可以种植的谷物.每年都会有大量的高粱秸秆产生.其结构中含有的木质素、纤维素及半纤维素本身可以作为活性基团应用于废水处理,但因其吸附性能较低而使其应用受限.因此,为了提高高粱秸秆的

吸附性能,增强其利用效率.本文选用多官能团小分子柠檬酸修饰高粱秸秆表面,将其应用于阳离子染料结晶紫的吸附.研究了吸附时间、染料浓度及 pH 值等因素对其吸附性能的影响并就吸附机理进行了探讨.高粱秸秆用于染料废水处理的研究国内外还鲜有报道.

1 材料和方法

1.1 吸附剂的制备

高粱秸秆购于当地农贸市场.用自来水洗去尘土,50℃烘干 24 h,然后剪成 1 cm 小段,用粉碎机磨成粉末且过 0.18 mm(80 目)筛.留取筛下秸秆粉末,备用.

高粱秸秆的化学修饰方法依据文献^[12]完成.过筛高粱秸秆与 0.5 M 的柠檬酸以 1:12 (*m/V*)混合,搅拌 30 min 后转入不锈钢盘在鼓风烘箱中 50℃烘干 24 h,然后温度升至 120℃继续反应 90 min,此时热化学反应完成.待此柠檬酸修饰高粱秸秆冷却,用蒸馏水洗涤直至洗涤液不再使 0.1 M 硝酸铅溶液变浑浊.抽滤,用 0.1 M NaOH 处理并用蒸馏水洗至中性,50℃烘干至恒重,置于干燥器中备用.

1.2 溶液配制

实验所用阳离子染料结晶紫及柠檬酸皆为分析纯.将结晶紫精确称量,蒸馏水溶解,配制成 1 000 mg/L 的贮备液,使用时按比例稀释成所需

的相应浓度.

用 722E 可见分光光度计(天津市普瑞斯仪器有限公司)测定溶液中的染料的浓度. 用 Lambda 35 型紫外可见分光光度计(Perkin Elmer, 美国)扫描得到结晶紫(Crystal Violet, CV)在水溶液中的最大吸收波长 λ_{\max} 为 588 nm.

1.3 实验方法

1.3.1 静态吸附操作步骤 将 50 mg 修饰高粱秸秆置入 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 染料水溶液, 常温下在水浴摇床以 150 r/min 的速度震荡. 当吸附达到平衡后, 取出锥形瓶, 倾出溶液在离心机上以 10 000 r/min 的转速将溶液与固体分离, 将得到的上清液用分光光度计检测其中剩余染料的浓度, 从而得出在固体吸附剂上吸附的量, 计算该新型吸附剂的吸附容量.

1.3.2 吸附剂平衡吸附量的计算 吸附于秸秆上的染料离子的量按照公式(1)计算.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \tag{1}$$

式(1)中 q_e 是吸附剂对染料的平衡吸附量, 单位 mg/g; c_0 代表染料离子的初始质量浓度, 单位是 mg/L; c_e 指的是吸附平衡后上清液中的染料离子的质量浓度, 单位是 mg/L; V 是染料离子溶液的体积; m 是干燥吸附剂的质量.

1.4 修饰高粱秸秆的表征方法

1.4.1 扫描电子显微镜(SEM)形貌的观察

高粱秸秆表面形貌特征可用扫描电子显微镜(JSM-6700F, JEOL, 日本电子株式会社)观察. 将干燥的高粱秸秆粉末用导电胶固定在 SEM 样品座上, 然后在其表面喷金, 即可放入扫描电镜中直接观察.

1.4.2 X 衍射电子能谱(XPS)表面分析 高粱秸秆用柠檬酸修饰前后表面元素特征可以用 X 射线光电子能谱仪(VG Multilab 2000)分析. 以单频 Mg 靶为 X 射线光源, 分析样品池的压力要小于 10^{-8} 托. 元素高分辨扫描使用的通能为 25 eV. 所有的结合能皆以有机污染碳的 C(1s) 的结合能 284.6 eV 进行校准.

2 结果与讨论

2.1 高粱秸秆表面形态表征

图 1 是高粱秸秆的扫描电子显微镜图片, 由图中可以看出, 高粱秸秆的结构呈现多孔蓬松状态. 这种结构是有利于染料吸附的.

2.2 XPS 表面分析

为证实柠檬酸已成功接枝在了高粱秸秆表

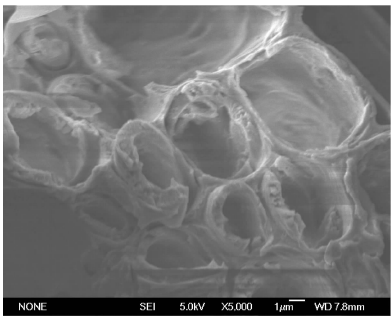


图 1 高粱秸秆扫描电子显微镜图像(×5000)

Fig. 1 SEM micrograph of grain sorghum stalk (×5000)

面, 用 X 衍射电子能谱对其表面元素特征进行分析. 图 2 是高粱秸秆修饰前后分子中 C(1s) 的 XPS 谱图. 图中, 未修饰的秸秆(图 2a)中仅有两个结合能在 284.6 及 286.3 eV 的 C 峰, 分别对应 C—C 和 C—OH 基团中的 C. 可以看出, 高粱秸秆在修饰前表面与羟基相连接的 C 的含量较高. 而当高粱秸秆表面接枝了柠檬酸后, 图 2b 中出现结合能在 288.2 eV 代表 C=O 新的 C 峰. 这说明通过修饰反应, 已在高粱秸秆表面引入大量的羰基, 修饰反应是成功的.

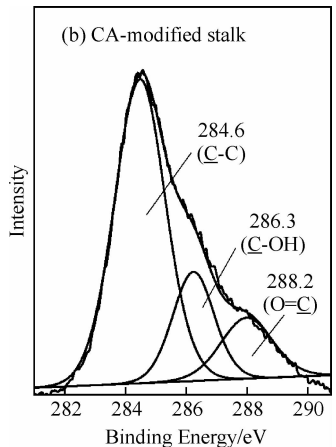
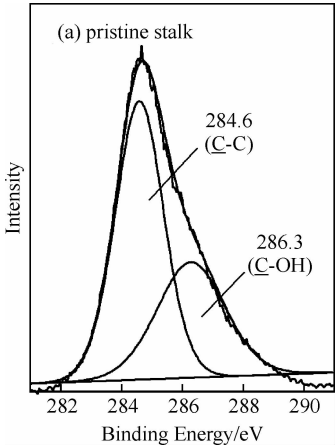


图 2 高粱秸秆修饰前后 XPS C(1s) 谱图

Fig. 2 XPS C(1s) core-level spectra

2.3 吸附时间的影响

图 3 是柠檬酸修饰高粱秸秆对阳离子染料结晶紫的吸附时间曲线. 图中结晶紫的质量浓度分别为 400,500 及 600 mg/L. 如图所示,当结晶紫质量浓度 400 mg/L 时吸附剂在 8 h 之内即可将溶液中的结晶紫吸附完全,此时染料去除率达到 99% 以上. 而对于结晶紫质量浓度分别为 500 及 600 mg/L 的溶液,在达到吸附平衡之前染料的吸附是一个先快后慢最后达到水平的一个缓慢过程,基本上在吸附了 24 h 之后才达到平衡. 因此,吸附时间选用 24 h.

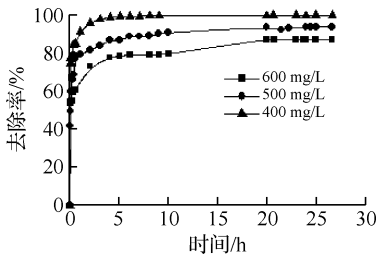


图 3 柠檬酸修饰高粱秸秆吸附结晶紫时间曲线
Fig. 3 Effect of contact time of CV adsorption on citric acid-modified grain sorghum stalk

2.4 pH 的影响

选定吸附时间为 24 h,结晶紫的质量浓度为 400 mg/L,吸附剂的用量为 1.0 g/L. 图 4 给出了在实验酸度范围为 2~11 之间的酸度曲线. 如图所示,溶液中结晶紫的去除率随着 pH 值的升高而逐渐增加,并在酸度曲线中出现平台(去除率>99%).

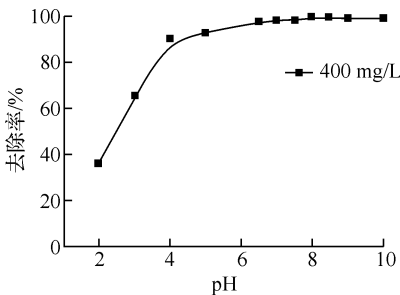


图 4 pH 值对柠檬酸高粱秸秆吸附结晶紫的影响
Fig. 4 Effect of pH of CV adsorption on citric acid-modified grain sorghum stalk

这是因为在高酸度溶液中,柠檬酸修饰的高粱秸秆表面的羧酸根会产生质子化作用,带有正电荷的吸附剂会与带有同性电荷的染料产生静电排斥作用. 另外,溶液中大量存在的 H^+ 也会与阳离子染料竞争占据吸附剂表面的活性位点. 这些因素导致阳离子染料的吸附容量较低. 随着 pH 的增高($pH>6.5$),吸附剂表面的羧酸根基团的去质

子化程度增高,溶液 H^+ 的竞争力减小,致使吸附剂对染料的吸附随着 pH 的增高而增大,当 pH 为 8.0 时,结晶紫的去除率达到 99.31%. 因此,选择结晶紫溶液吸附 pH 值为 8.0.

2.5 吸附等温线及动力学研究

2.5.1 吸附等温线 图 5 是柠檬酸修饰高粱秸秆吸附结晶紫的吸附等温线. 图中随着染料初始浓度的增大,吸附剂对它的吸附量也由快到慢呈上升趋势,当达到一定浓度时,吸附剂对染料的吸附趋于平缓. 因此可以看出该吸附过程的吸附类型可能也是比较单一的. 将等温吸附数据用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合,分别以 C_e/q_e 对 C_e 和 $\log q_e$ 对 $\log C_e$ 作图得到两条直线(如图 6 所示). 表 1 中列出两种吸附等温线回归方程的参数和相关系数,从表中可以看出,对于结晶紫的吸附,Langmuir 方程具有比 Freundlich 方程更好的相关性. 得到的回归方程的相关系数 $R^2>0.999$,柠檬酸修饰高粱秸秆对于结晶紫的最大吸附量 q_{max} 达到 518.13 mg/g. 结果证明 Langmuir 等温模型能更好的描述修饰高粱秸秆对结晶紫的吸附过程. 阳离子染料结晶紫在新型吸附剂柠檬酸修饰高粱秸秆上的吸附属于单分子层吸附.

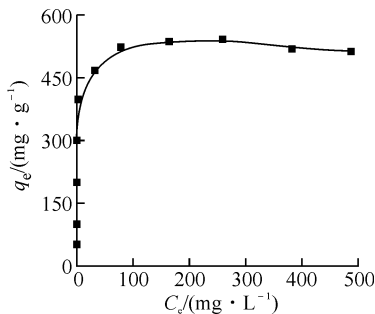


图 5 柠檬酸修饰高粱秸秆对结晶紫的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherm of CV on citric acid-modified grain sorghum stalk

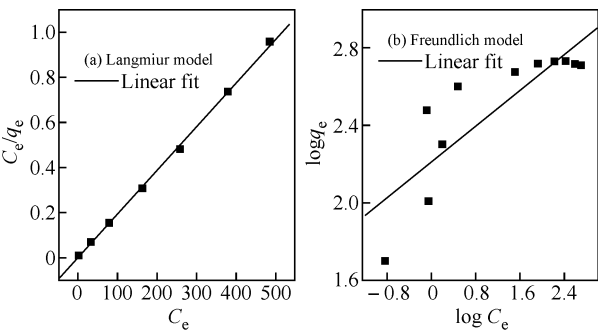


图 6 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合曲线
Fig. 6 The linear fit curve of Langmuir and Freundlich model

表 1 Langmuir 方程和 Freundlich 方程参考值及线性相关系数

Table 1 Summary of the isotherm constants and the correlation coefficients for different isotherm

染料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
结晶紫	518.13	1.77	0.999 3	162.89	0.231 71	0.714 1

2.5.2 动力学模型 利用准二级动力学对实验数据进行模拟. 以 t/q_e 对 t 作图, 二者应呈线性关系. 数据模拟结果表面, 对于不同浓度的染料, 准二级动力学方程都能够很好的描述其在修饰高粱秸秆上的吸附动力学过程(如图 7 所示). 表 2 列出了数据模拟所得到的动力学参数. 从表中可以得知, 柠檬酸修饰高粱秸秆对不同浓度染料的吸附在准二级动力学模型中线性回归系数有很好的相关性($R^2>0.999$). 通过模型计算所得的平衡吸附量与实验结果非常的接近. 因此, 可以判断柠檬酸修饰高粱秸秆对阳离子染料结晶紫的吸

附符合准二级动力学方程, 此吸附行为应该属于化学吸附.

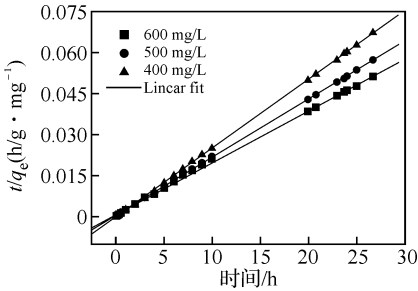


图 7 染料吸附的准二级动力学模型

Fig. 7 The pseudo-second-order equation modeled results for CV adsorption

表 2 吸附结晶紫准二级动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of the pseudo-second-order equation for CV adsorption

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{\text{exp}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
400	397.24	398.40	0.048	0.999 9
500	466.90	469.48	9.16×10^{-3}	0.999 8
600	520.80	526.30	7.45×10^{-4}	0.999 0

3 结 语

将廉价易得的高粱秸秆进行表面修饰, 用 SEM 及 XPS 电子能谱技术分别对高粱秸秆表面形态及表面元素特征进行分析. 并将其用于去除水溶液中的阳离子染料结晶紫. 实验结果表明, 该新型吸附剂柠檬酸修饰高粱秸秆对结晶紫具有较高的吸附效率及较好的吸附性能. 等温吸附数据拟合 Langmuir 和 Freundlich 等温方程表明, 在该吸附剂上的染料吸附更加符合 Langmuir 模型. 通过准二级动力学方程拟合染料吸附动力学数据, 结果显示结晶紫在修饰高粱秸秆的吸附动力学符合准二级动力学方程. 因此, 可以判断该阳离子染料在吸附剂上的吸附反应是以单分子层形式进行的化学吸附.

参考文献:

[1] 郑光洪,冯西宁. 染料化学[M]. 北京:中国纺织出版社,2001.

[2] Gong R M, Jin Y B, Chen F Y, et al. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw[J]. J Hazard Mater, 2006, B137:865-870.

[3] 范莉莉,陆人武,陈炜鹏. 反渗透技术处理染料废水

的试验研究[J]. 环境科技,2009,(6):20.

[4] 苏宏,满春生. 碳黑吸附—湿式氧化再生处理染料废水的研究[J]. 吉林化工学院学报,1992,9(2):34-39.

[5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972,238(07):37-38.

[6] 霍字凝,王静华,袁虹,等. 阳离子型 PAM/PAC 复合絮凝剂对活性染料废水的脱色作用[J]. 精细化工, 2005(7):540-542.

[7] Yahya S Al-Degs, Musa I El-Barghouthi, Amjad H El-Sheikh, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon[J]. Dyes Pigments, 2008, 77(1):16-23.

[8] Eren E, Afsin B. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces[J]. Dyes Pigments,2007,73(2):162-167.

[9] 刘兴旺,戴友芝. 厌氧生物法处理活性染料废水的研究[J]. 湘潭大学自然科学学报,2005,27(2):116-119.

[10] 钱进,宋乐平,张大鹏,等. 多单元串联处理某小型化工染料废水[J]. 合肥工业大学学报,2005(6):651-654.

[11] 林俊雄,詹树林,方明晖,等. 三种吸附剂的改性与

染料吸附特性比较研究[J]. 浙江大学学报:工学版,2006,40(12):2032-2036.

[12] Gong R M, Jin Y B, Chen F Y, et al. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw[J]. J Hazard Mater, 2006,B137:865-870.

Study of citic acid-modified grain sorghum stalk to remove crystal violet from aqueous solution

LI Feng-yu , WANG Yong , WANG Hai-lian , TANG Ai-lin

(School of Environment and Civil Engineering,Wuhan Institute of Technoloy, Wuhan 430074, China)

Abstract: The new adsorbent citic acid-modified grain sorghum stalk was used to remove cationic dyes crystal violet (CV) from aqueous solution. The effects of various experimental parameters (e. g. contact time, initial concentration of dye and pH etc.) were examined on a batch sorption basis. The experiments results showed that this adsorbent exhibited high sorption capacities and high efficiency toward crystal violet. The adsorption equilibrium could reach within 8h and the removal ratio of crystal violet was more than 99% as the dye concentration was 400 mg/L. The adsorption kinetics showed that the adsorption process for various concentration dye all can be better described by the pseudo-second-order model. The experimental sorption equilibrium data were better fitted by Langmuir($R^2>0.999$) than Freundlich isotherm, confirming that the adsorption of crystal violet on citic acid-modified grain sorghum stalk was in the form of monolayer. The maximum adsorption capacity of crystal violet was 518.13 mg/g.

Key words: grain sorghum stalk; critic acid; modification; dye; crystal violet; adsorption

本文编辑:龚晓宁

☆

(上接第 46 页)

Stability analysis of mine slope based on vector sum analysis method

LUO Yong , ZHOU Chun-mei , WU Yan-ling , LI Xian-fu

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The vector sum analysis method based on mine slope stability analysis is under the case of known load and the sliding slope surface slope, and the use of the finite element method to calculate the real stress distribution of the sliding surface throughout the obtained static friction force of slip sliding surface in the opposite direction for the direction of the calculation of safety factor θ , it defines the vector method safety factor $F(\theta)$ in terms of the vector characteristics of force against and driving sliding in θ . In this paper, the vector analysis method is used to calculate the Daye open pit F9 east of a fault zone safety factor, then analyzed and compared the result with the known result calculated from gravity increase method and strength reduction finite element method. The analysis showed that the results are coincident with qualitative analysis-finite element strength reduction simulating the gradual damaging process of the slope, and illustrates the feasibility and the engineering practicability of vector analysis method.

Key words: vector sum analysis method; safety factor; slope stability; Daye iron mine

本文编辑:龚晓宁