

滕涛, 易诚, 刘宁辉. 改性稻草秸秆对亚甲基蓝的生物吸附性能及其热力学分析[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(2): 467-471.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2016.02.035

改性稻草秸秆对亚甲基蓝的生物吸附性能及其热力学分析

滕涛, 易诚, 刘宁辉

(衡阳师范学院生命科学与环境学院, 湖南 衡阳 421008)

摘要: 采用柠檬酸改性稻草秸秆作为生物吸附剂, 探讨了吸附时间、温度、亚甲基蓝初始浓度和吸附剂投加量对亚甲基蓝吸附效果的影响, 并对其等温吸附特性、吸附热力学进行了系统的探讨。结果表明: 在 50 ml 亚甲基蓝初始浓度为 0.01 g/L 染料溶液中, 加入 0.2 g 改性稻草秸秆, 25 ℃ 下振荡 30 min, 吸附率达到 99.08%, 且吸附平衡符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型, 相关系数均达到 98% 以上。热力学计算结果显示, 改性稻草秸秆对亚甲基蓝的吸附属自发的放热过程。上述结果表明, 柠檬酸改性稻草秸秆作为一种能够有效去除印染废水中亚甲基蓝的生物吸附剂具有较高的潜在价值。

关键词: 稻草秸秆; 柠檬酸改性; 生物吸附剂; 亚甲基蓝; 热力学

中图分类号: X522; X712 文献标识码: A 文章编号: 1000-4440(2016)02-0467-05

Adsorption of methylene blue on rice straw and its thermodynamics characteristics

TENG Tao, YI Cheng, LIU Ning-hui

(College of Life Science and Environment, Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China)

Abstract: Citric acid modified rice straw was used as biosorbent for methylene blue (MB) aqueous solution to investigate its adsorption properties. The factors affecting adsorption behavior such as contact time, temperature, initial concentration of MB and sorbent dosage were examined, and the adsorption isothermal adsorption models were studied. The adsorption rate of MB with initial concentration of 0.01 g/L reached 99.08% after 0.2 g citric acid-modified rice straw was added and shaken for 30 min. The isothermal adsorption was well fit by both Langmuir model and Freundlich model ($R^2 > 0.9800$). Thermodynamics analysis revealed that the adsorption was spontaneous and exothermic. It is suggested that citric acid modified rice straw could be a candidate biosorbent in the removal of MB from dyeing wastewater.

Key words: rice straw; citric acid modification; biosorbent; methylene blue; thermodynamics

中国是纺织印染业第一大国, 纺织印染业废水排放量在全国工业废水统计排放量中占第 5 位, 每天排放量达 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$ t。印染废水大部分为有机物, 成分复杂、水量大、色度深、可生化性差, 是一种较难

处理的工业废水^[1]。而且由于纺织品在加工过程中涉及的原料和副产物中含有卤化物、硝基物、氨基物和苯胺酚等具有较强生物毒性的有机物, 印染业废水排入水体会破坏水体生态平衡, 引起环境问题, 并直接危害人类健康^[2]。因此, 有效净化印染废水已成为环境科学领域一项重要的研究课题。

目前, 印染废水的处理方法有絮凝法、氧化法、膜分离和活性炭吸附法等, 但这些技术大多处理效率低或成本较高, 因而难以大范围推广使用^[3-4]。近年来, 生物吸附剂因其具有来源广泛、廉价易得、吸附能力强等优势而成为当前研究的热点^[5]。其

收稿日期: 2015-07-31

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2015JJ2018); 衡阳师范学院基金青年项目(14A03); 衡阳师范学院 2015 年度大学生研究性学习和创新性实验计划项目(cx1523)

作者简介: 滕涛(1982-), 男, 湖南衡阳人, 硕士, 讲师, 主要从事生物资源开发利用研究。(Tel) 15211889462; (E-mail) dreamer0734@163.com

中,生物质废弃物是生物吸附剂的重要来源之一,如荞麦皮^[6]、柠檬皮渣^[7]、香蕉皮^[8]、甘蔗叶^[9]、花生壳^[10]等已被用于水体污染物的处理。中国拥有丰富的生物质废弃物资源,每年产生的各种秸秆废弃物大约 7×10^8 t,其中麦草和稻草秸秆产量约占秸秆总量的一半^[11-12]。这些秸秆废弃物除一部分用于工业原料、牲畜饲料、直接燃料或生物质能源外,还有相当一部分被闲置或就地焚烧^[13],这不仅造成资源的极大浪费,还会引发严重的污染问题。大量研究结果已经证实秸秆材料中富含纤维素和木质素等天然高分子,分子链上分布有大量的羟基、羧基等活性基团,能够作为吸附剂去除水溶液中染料。基于此,本研究采用柠檬酸制备的改性稻草秸秆作为吸附剂,以工业上常用的水溶性阳离子染料亚甲基蓝(Methylene blue, MB)为例,考察了温度、吸附剂投加量、亚甲基蓝初始浓度、吸附时间等因素对改性稻草秸秆吸附性能的影响并对其吸附的热力学过程进行了表征,以期为稻草秸秆应用于印染废水的处理提供一定参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验所使用的稻草秸秆取自于衡阳周边农村,柠檬酸(天津市大茂化学试剂厂生产)、无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂生产)、亚甲基蓝(上海试剂一化学试剂有限公司生产)均为分析纯。

粉碎机(JFSD-100-II,上海嘉定粮油仪器有限公司生产),电热恒温鼓风干箱(DHG-9040A,宁波江南仪器厂生产),紫外可见分光光度计(UV-2102 PCS,尤尼柯仪器有限公司生产),电子天平(FA2004N,上海菁海仪器有限公司生产),水浴恒温振荡器(WHY-2,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂生产)。

1.2 试验方法

1.2.1 改性稻草秸秆制备 将水稻秸秆用自来水、蒸馏水反复清洗,于烘箱中烘干,使用粉碎机将其粉碎,过直径为 1.5 mm 的筛孔,再用 1 mol/L 柠檬酸溶液浸泡 24 h 进行改性,用蒸馏水洗涤至中性,于 60 °C 下烘干至恒质量,待用。

1.2.2 改性稻草秸秆吸附性能测定 采用单因素吸附平衡试验方法。在锥形瓶中准确加入一定量的吸附剂和一定含量的亚甲基蓝溶液 50 ml,然后将锥

形瓶置于水浴恒温振荡器中以设定的温度振荡(150 r/min),达到一定时间后取出,静置 15 min,然后用滤纸过滤,采用分光光度法测定滤液中亚甲基蓝的含量。

$$\text{吸附率 } R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸附量 } q_e = (C_0 - C_t) V / W \quad (2)$$

式中: C_0 为吸附前溶液的初始浓度; C_t 为吸附后溶液的浓度; V 为被吸附溶液的体积; W 为吸附剂的质量。

1.2.3 吸附等温线的拟合 采用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述吸附平衡,即在温度为 298 K、308 K、318 K 下对不同初始浓度的亚甲基蓝在改性稻草秸秆上的吸附数据进行拟合。

Langmuir 等温吸附方程表达式:

$$1/q_e = (q_{\max} K_L)^{-1} \cdot 1/C_e + 1/q_{\max} \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附方程表达式:

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

式中: C_e 为吸附平衡时吸附质的浓度; q_e 为吸附平衡时单位质量吸附剂对吸附质的吸附量; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数; q_{\max} 为单位质量吸附剂对亚甲基蓝的最大吸附量; K_F 结合能常数, n 为 Freundlich 吸附模型平衡常数。

1.2.4 吸附热力学 吸附热力学参数吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)、熵变(ΔS)表征温度影响下吸附效果的变化趋势,热力学方程如下^[14]:

$$\ln C_e = \Delta H / RT + K \quad (5)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (7)$$

式中: ΔG 为自由能(J/mol); R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K 为 Langmuir 平衡常数,即 Langmuir 等温吸附方程式中的吸附平衡常数 K_L ,考虑单位换算, $K = 1\,000 \text{ Mr} \times K_L$, $\text{Mr} = 373.90$ 。

2 结果与分析

2.1 吸附时间对吸附效果的影响

25 °C 下,取 50 ml 质量浓度为 0.01 g/L 亚甲基蓝染料溶液,加入吸附剂 0.1 g,考察吸附时间对吸附率的影响(图 1)。由图 1 可知,当吸附时间在 12 min 以内时,吸附以较快速度进行,随后吸附率增加逐渐趋缓,30 min 后吸附率基本不变,说明此时已达到吸附平衡,吸附率为 97.87%。产生这一现象的原因可能是由于初期吸附主要发生在改性秸秆的表面,吸附

较易发生。此后,随着吸附的进行,吸附剂表面的吸附位点基本饱和,从而导致吸附速率减慢。本研究后续试验选择吸附时间为 30 min 进行吸附研究。

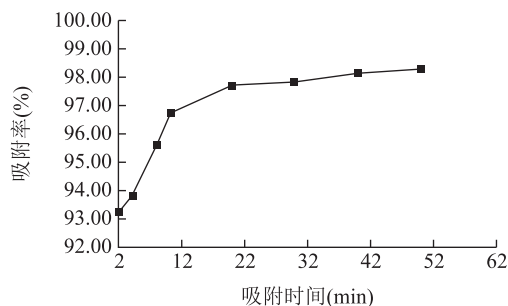


图1 吸附时间对吸附效果的影响

Fig.1 Effect of contact time on methylene blue (MB) removal

2.2 吸附温度对吸附效果的影响

取 50 ml 质量浓度为 0.01 g/L 亚甲基蓝溶液加入稻草秸秆 0.1 g,在吸附时间为 30 min 时,考察吸附温度对吸附率的影响。由图 2 可见,在 25~65 °C 范围内改性稻草秸秆对亚甲基蓝吸附率由 98.92% 下降至 97.37%。说明温度升高不利于吸附的进行,但总体上温度对吸附效率的影响不大。这可能是因为物质的吸附实际上是吸附与解吸的动态平衡过程^[15],温度升高会使得亚甲基蓝粒子运动加剧,并导致解吸能大于吸附能,不利于亚甲基蓝在吸附剂表面的吸附。因此,在后续试验中选择吸附温度为 25 °C 进行吸附研究。

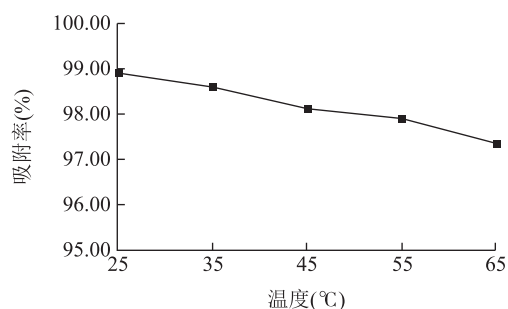


图2 温度对吸附效果的影响

Fig.2 Effect of temperature on MB removal

2.3 亚甲基蓝初始浓度对吸附效果的影响

取亚甲基蓝溶液 50 ml,吸附时间为 30 min,温度控制在 25 °C,吸附剂投加量为 0.1 g,改变亚甲基蓝溶液的初始浓度,考察其对吸附率的影响(图 3)。随着亚甲基蓝初始浓度的增大,改性稻草秸秆对亚甲基蓝的吸附率不断降低。当亚甲基蓝浓度增至 0.225 g/L 时,吸附率由染料浓度为 0.010 g/L 时的 98.92% 降至 90.87%,说明此时吸附剂表面的吸附

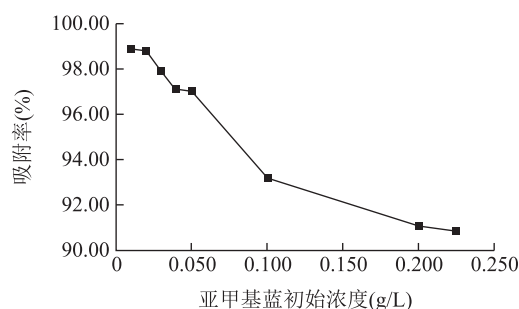


图3 亚甲基蓝初始浓度对吸附效果的影响

Fig.3 Effect of initial concentration of MB on MB removal

位点已经达到饱和,并且改性稻草秸秆更适宜于处理浓度较低的亚甲基蓝废水。

2.4 吸附剂投加量对吸附效果的影响

取 50 ml 0.01 g/L 亚甲基蓝溶液,温度控制在 25 °C,吸附时间为 30 min,考察吸附剂投加量对吸附效果的影响(图 4)。随着改性稻草秸秆投加量的增大,吸附剂对亚甲基蓝的吸附量变化呈增大趋势,投加量为 0.2 g 时,吸附达最大。此后,吸附量变化不再明显。整个过程中改性稻草秸秆对亚甲基蓝吸附量变化趋势恰好与吸附率变化相反,这可能是由于体系已达到吸附平衡,再增加吸附剂的量也只是增加了无效的吸附位点,使吸附位点处于不饱和状态^[16]。综合考虑吸附率和吸附量两方面因素,选择 0.2 g 作为吸附剂最佳投加量。

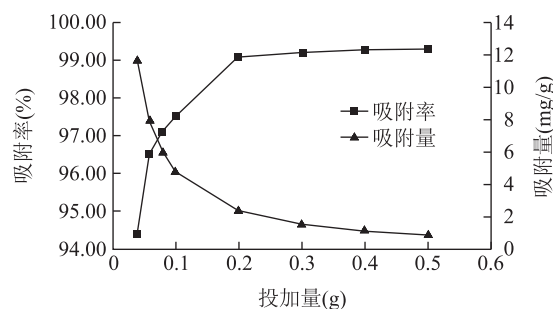


图4 吸附剂投加量对吸附效果的影响

Fig.4 Effect of sorbent dosage on MB removal

2.5 改性稻草秸秆对亚甲基蓝的等温吸附

将等温吸附平衡数据用公式(3)和公式(4)进行拟合并计算,相关参数见表 1,其拟合曲线见图 5 和图 6。对比表 1 中 2 个等温线吸附方程的参数可知:在研究的温度范围内,Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程的 R^2 均在 0.980 0 以上,因此 2 个模型均可较好地拟合等温吸附过程。由于

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程分别是通过一系列假设推导出来的单分子层吸附公式和多分子层吸附公式,而化学吸附往往发生单分子层吸附,物理吸附则发生多分子层吸附^[17]。因此,改性稻草秸秆对亚甲基蓝的吸附可能是物理吸附和化学吸附同时发生的过程。Freundlich 模型中, n 大于 1 说明改性稻草秸秆对亚甲基蓝的吸附是自发进行的,为优惠吸附。而在 Langmuir 模型中,最大吸附量 q_{\max} 和吸附平衡常数 K_L 的大小均随温度升高而降低,说明低温有利于改性稻草秸秆对亚甲基蓝的吸附。

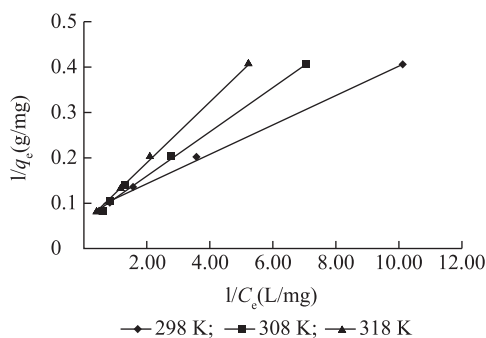


图 5 Langmuir 等温吸附方程

Fig.5 Langmuir isothermal curve of biosorption

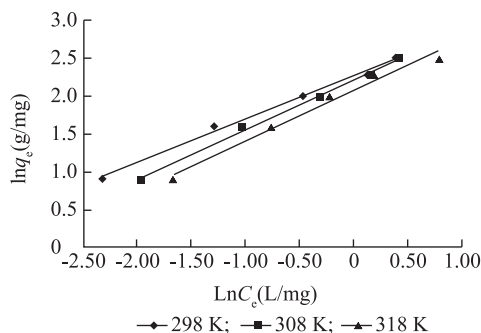


图 6 Freundlich 等温吸附方程

Fig.6 Freundlich isothermal curve of biosorption

2.6 吸附热力学研究

由公式(5) Clausius-Clapeyron 方程^[18]结合吸附

等温线做出不同吸附量时吸附等量线 $\ln C_e - 1/T$ (图 7)。根据斜率计算不同吸附量时的等量吸附焓 ΔH 后,利用公式(6)和公式(7)计算吸附自由能 ΔG 和吸附熵 ΔS ,吸附热力学参数见表 2。由表 2 可以看出, ΔG 和 ΔS 均为负值。 $\Delta G < 0$ 表明吸附过程是自发进行的,这与等温吸附研究结果吻合。亚甲基蓝从溶液中聚集到改性稻草秸秆表面是无序到有序的熵减过程,但同时改性稻草秸秆表面的水分子也会释放到溶液中去,此过程是熵增的。 $\Delta S < 0$ 说明在改性稻草秸秆表面的基团与亚甲基蓝之间可能有多种作用力存在,离子交换不占绝对优势,从而使水分子释放引起的熵增加远小于染料分子吸附引起的熵减小。因此,系统的吸附熵 ΔS 为负值。等量吸附焓 ΔH 小于零,由于焓变反映了吸附过程热的变化情况^[19],因此该吸附是一个放热过程,这与 2.2 及 2.5 的研究结果相符,进一步证实降低温度有利于吸附的发生。此外,不同吸附平衡浓度下,等量吸附焓 ΔH 绝对值的变化范围为 2.05~25.74 kJ/mol,根据 Von 等^[20]测定的各种作用力引起的吸附焓变化的范围可推测改性稻草秸秆对亚甲基蓝吸附的作用力至少有两种,即氢键力和偶极间作用力,这与黄鑫

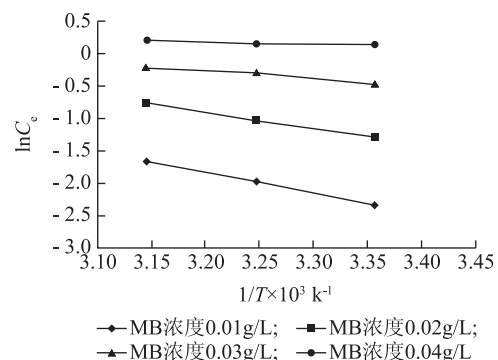


图 7 亚甲基蓝在改性稻草秸秆上的吸附焓计算曲线

Fig.7 Enthalpy curves for the adsorption of MB onto modified rice straw

表 1 Langmuir 及 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Table 1 Adsorption isotherm parameters of Langmuir and Freundlich models

温度 (K)	Langmuir 等温线参数			Freundlich 等温线参数		
	$q_{\max}/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	K_F	n	R^2
298	18.975	2.274	0.994 2	2.253 6	1.769 3	0.993 7
308	16.155	1.274	0.996 3	2.204 3	1.537 5	0.996 5
318	13.409	0.782	0.998 7	2.068 6	1.503 1	0.982 8

表 2 吸附过程的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for the adsorption of MB onto modified rice straw

吸附质	C_e (g/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)			ΔS [J/(mol · K)]		
			298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
亚甲基蓝	0.01	-25.74	-33.83	-33.48	-32.28	-27.15	-25.14	-20.57
	0.02	-20.68			-44.12	-41.56	-36.47	
	0.03	-9.73			-80.85	-77.09	-70.88	
	0.04	-2.05			-106.64	-102.05	-95.05	

等^[21]在探讨改性活性炭对镉的吸附机制时所得出的结论相似。

3 结 论

研究结果表明,亚甲基蓝溶液 50 ml,初始浓度为 0.01 g/L,吸附剂投加量 0.2 g 时,在 25 ℃ 下振荡吸附 30 min,改性稻草秸秆对亚甲基蓝的吸附率可达 99% 以上。

Freundlich 模型和 Langmuir 模型均能较好的描述改性稻草秸秆对亚甲基蓝吸附的等温特性,因此吸附可能是化学吸附与物理吸附同时发生的过程。由于 Freundlich 模型中 $n > 1$,Langmuir 模型中 q_{\max} 和 K_L 的大小均随温度升高而降低,说明吸附是可自发进行的,且降低温度有利于改性稻草秸秆对亚甲基蓝的吸附。

热力学研究证实 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ 、 $\Delta G < 0$,表明改性稻草秸秆对亚甲基蓝的吸附是一种放热的、使吸附固液界面有序且可自发进行的过程。

参考文献:

- [1] 孟范平,易怀昌.各种吸附材料在印染废水处理中的应用[J].材料导报,2009,23(7):69-73.
- [2] 黎 强,周少奇,李夫振,等.不同方法处理飞灰对亚甲基蓝的吸附性能[J].环境工程学报,2015,9(1):367-373.
- [3] 李荣华,李满林,张增强,等.柠檬酸改性桔皮对水中甲基蓝的吸附[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2009,37(10):173-180.
- [4] SU Y,ZHAO B L,XIAO W,et al.Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode[J].Environ Sci Pollut Res,2013,20:5558-5568.
- [5] SUD D,MAHAJAN G, KAUR M P.Agricultural waste materials as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review[J].Bioresource Technology,2008,99(14):6017-6027.
- [6] 党 艳,罗 倩,李克斌,等.荞麦皮生物吸附去除水中罗丹明 B 的吸附条件响应面法及热力学研究[J].环境科学学报,2011,31(12):2601-2618.
- [7] 孙绪兵,周文俊,翟好英.改性柠檬皮渣对染料的吸附性能研究[J].化工新材料,2015,43(3):176-180.
- [8] MA J F,HUANG D Q,ZOU J,et al.Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel[J].J Porous Mater,2015,22:301-311.
- [9] 齐丛亮,蒙冕武,刘庆业,等.甘蔗叶活性炭对碱性嫩黄的吸附热力学和动力学研究[J].功能材料,2015,46(2):2048-2052.
- [10] RAFATULLAH M,SULAIMAN O,HASHIM R,et al.Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review [J]. Journal of Hazardous Materials,2010,177:70-80.
- [11] HENDRIK N,MURIELL A R,PIERRE L,et al.Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J].Chemosphere,2003,53(6):655-665.
- [12] MARGUERITE R.Chitin and chitosan:properties and applications [J].Progress in Polymer Science,2006,31(7):603-632.
- [13] 许 醒,高 悦,高宝玉,等.麦草制吸附剂对水体中不同阴离子的吸附性能[J].中国科学:化学,2010,40(10):1558-1563.
- [14] 唐文清,曾荣英,冯泳兰,等.柠檬酸改性柚子皮纤维素对废水中铜离子的吸附[J].过程工程学报,2012,12(5):776-780.
- [15] 赵二劳,王美林,范建凤.花生壳对刚果红的吸附性能[J].生态与农村环境学报,2010,26(4):372-375.
- [16] NAMASIVAYAM C,PRABHA D,KUMUTHA M.Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption onto banana pith [J]. Bioresource Technology,1998,64(2):77-79.
- [17] 张继义,梁丽萍,蒲丽君,等.小麦秸秆对 Cr(VI) 的吸附特性及动力学、热力学分析 [J]. 环境科学研究,2010,23(12):1546-1552.
- [18] 解建坤,岳钦艳,于 慧,等.污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究[J].山东大学学报:理学版,2007,42(3):67-73.
- [19] 余美琼,杨金杯,陈秀宇,等.松树锯末对 Pb(II) 与 Ni(II) 的吸附研究[J].山东大学学报:工学版,2015,45(2):75-81.
- [20] VON OPEN B,KORDEL W,KLEIN W.Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline [J].Chemosphere,1991,22:285-304.
- [21] 黄 鑫,高乃云,张巧丽.改性活性炭对镉的吸附研究[J].同济大学学报:自然科学版,2008,36(4):508-513.

(责任编辑:陈海霞)