

改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附

孙庆业^{1,2}, 杨林章^{1*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2. 安徽大学生命科学学院 安徽省生态工程与生物技术重点实验室, 合肥 230039)

摘要:通过批量实验研究了改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附特性. Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程被用于分析吸附等温数据, 准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒扩散模型被用于吸附动力学实验数据分析. 结果表明, 改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程, 最大吸附量达到 $71.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 颗粒扩散模型能够很好地描述改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附动力学过程, 水溶液中染料的初始浓度、颗粒直径、颗粒量及搅拌速度对吸附速率均产生一定的影响. 改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附作用主要发生在颗粒的外表面.

关键词:改性泥炭-树脂颗粒; 酸性橙 II; 吸附等温线; 吸附动力学

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1300-05

Adsorption of Acid Orange II from Aqueous Solution onto Modified Peat-Resin Particles

SUN Qing-ye^{1,2}, YANG Lin-zhang¹

(1. Nanjing Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Anhui Key Laboratory of Eco-engineering and Bio-technique, School of Life Science, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: The adsorption of acid orange II onto modified peat-resin particles was examined in aqueous solution in a batch system. The Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to describe the equilibrium isotherms. The pseudo-first-order, pseudo-second-order kinetic and the intraparticle diffusion models were used to describe the kinetic data. The results showed that both Langmuir and Freundlich adsorption models could be used to describe the adsorption of acid orange II onto modified peat-resin particles. The maximum adsorption capacity was $71.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The data analysis indicated that the intraparticle diffusion model could fit the results of kinetic experiment well. The adsorption rate of acid orange II onto modified peat-resin particles is affected by the initial dye concentrations, sizes and doses of modified peat-resin particles and agitation rates. The surface of modified peat-resin particle is the major adsorption area.

Key words: modified peat-resin particle; acid orange II; adsorption isotherm; adsorption kinetics

印染及染料生产等行业的工业废水中含有大量的人工合成染料, 这些废水具有成分复杂、浓度和色度高、生物难以降解的特点. 常见的染料废水处理办法包括物理方法、化学方法和生物方法等, 其中吸附脱色法目前被广泛采用^[1-3]. 用于水溶液中染料去除的吸附材料包括活性炭^[4]、天然矿物^[5-8]、微生物^[9,10]等. 由于活性炭吸附法处理染料废水成本很高, 因此低成本吸附材料的开发应用受到特别关注^[11,12]. 研究表明, 某些工业、农业和矿业废弃物, 如泥炭、粉煤灰、稻壳、蔗渣、锯末、钢厂污泥以及粘土矿废弃物等都能吸附水溶液中的染料^[1-3,5-8,12-14]. 但这些废弃物往往具有吸附容量不高、难以实际利用等缺点, 在实际利用过程中需要对它们进行改性处理. 如通过化学处理将粘土改性为有机粘土、活性粘土等^[1,3,5,6]; 通过热处理将稻壳和锯末转化为活性炭^[12]. 改性处理后的吸附材料对染料的吸附容量显著增加, 机械稳定性和水稳定性也明显改

善^[1,3,5,6,12].

泥炭是植物残体不完全分解的产物, 具有成分复杂、含有大量活性官能团及多孔性等特点, 是 1 种性能良好的吸附材料, 能够很好地去除废水中的染料^[13-16]. 由于原泥炭的化学稳定性差、机械强度低(易碎)、对水的亲和性高(高膨胀性)等缺点, 使泥炭这种价格低廉、性能良好的吸附材料难以获得广泛使用^[17]. 为了克服这些缺点, 常采用物理方法(如热处理)、化学方法(如利用强酸、强碱等)进行改性^[17]. 通过对原泥炭进行化学改性处理, 然后利用合成树脂进行粘结的方法, 笔者制备出吸附能力很强的改性泥炭-树脂颗粒^[18]. 研究表明, 改性泥炭-树脂颗粒明显克服了原泥炭所具有的有机物质溶出、

收稿日期: 2006-07-27; 修订日期: 2006-11-10

基金项目: 国家“十五”重大科技攻关计划项目(2002AA601012)

作者简介: 孙庆业(1964~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: sunqingye1964@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: lzyang@mail.issas.ac.cn

机械强度低、水稳定性差的缺点,能够有效地去除水溶液中的碱性染料、重金属等污染物质^[19,20].本研究通过静态实验方法,探讨了改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙Ⅱ的吸附等温特点及吸附动力学过程.

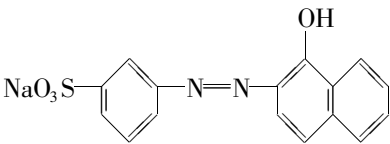
1 材料与方法

1.1 改性泥炭-树脂颗粒的制备

制备改性泥炭-树脂颗粒所用的原泥炭产于吉林省,原泥炭经风干磨碎后进行化学改性处理,然后与聚乙烯醇、甲醛作用制备出改性泥炭-树脂颗粒^[18].

1.2 染料

实验所用染料为酸性橙Ⅱ(Acid Orange Ⅱ, C. I. Orange 7),结构式如下:



1.3 吸附等温实验

0.50 g 改性泥炭-树脂颗粒放入 250 mL 三角瓶中,加入 100 mL 浓度分别为 0、25、50、80、100、120、150、200、250、300、400、500、600、800、1 000 和 2 000 mg·L⁻¹的酸性橙Ⅱ水溶液,摇晃后放入 25℃ ± 1℃ 恒温培养箱中,放置 8 周,每日振荡,使颗粒对染料的吸附达到充分平衡,取平衡后的上清液比色测定染料浓度.

1.4 吸附动力学实验

2 000 mL 染料溶液置入反应器,加入一定颗粒直径、一定量的改性泥炭-树脂颗粒,在 25℃ ± 1℃ 恒温下、以恒定的速度搅拌,按不同的时间间隔抽取 2 mL 溶液、过滤,用蒸馏水定容,比色法测定待测液中染料浓度.

1.5 测定

染料的浓度用 1 cm 玻璃比色皿在最大吸收波长处进行比色测定(722 分光光度计).

2 结果与讨论

2.1 酸性橙Ⅱ的吸附等温线

Langmiur 和 Freundlich 吸附等温方程常用于描述固-液界面的吸附作用. Langmuir 吸附等温方程为:

$$q_e = \frac{q_{\max}bc_e}{1 + bc_e}$$

式中, q_e 为平衡吸附量; $q_{\max}$ 为最大吸附量; b 为常数; c_e 为平衡浓度, Freundlich 吸附等温方程为:

$$q_e = Kc_e^{1/n}$$

式中, q_e 为平衡吸附量; K 为常数; $1/n$ 为常数; c_e 为平衡浓度. 表 1 是改性泥炭-树脂颗粒对酸性橙Ⅱ的吸附等温实验数据与 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程的拟合结果.

表 1 酸性橙Ⅱ的吸附等温常数

Table 1 Adsorption isotherm parameters of acid orange Ⅱ					
Langmuir 常数			Freundlich 常数		
r^2	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	r^2	K	$1/n$
0.972 0	71.43	0.014	0.979 6	3.72	0.47

表 1 表明, Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程都能够很好地描述改性泥炭-树脂颗粒对酸性橙Ⅱ的等温吸附过程. 这一结果与锯末活性炭和稻壳活性炭吸附酸性黄 36 的结果以及椰壳吸附酸性染料的结果一致^[12,21,22], 而与泥炭吸附酸性蓝 25 的结果有所差异^[14,16]. Poots 等和 Allen 等的研究表明, Langmuir 吸附等温方程能够更好地描述泥炭对酸性蓝 25 的吸附作用^[14,16]. Tsai 等的研究结果也表明, 与 Freundlich 吸附等温方程相比, Langmuir 吸附等温方程能够更好地描述蔗渣活性炭对酸性染料的等温吸附过程^[1]. 而酸改性膨润土对酸性红 57 和酸性蓝 294 的吸附作用则符合 Freundlich 吸附等温方程^[6].

根据 Langmuir 吸附等温方程获得的改性泥炭-树脂颗粒对酸性橙Ⅱ的最大吸附量为 71.43 mg·g⁻¹, 表明改性泥炭-树脂颗粒能很好地吸附水溶液中的酸性橙Ⅱ. 改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙Ⅱ的吸附量虽低于对碱性染料的吸附量^[19], 但高于泥炭对酸性蓝 25 的吸附量^[14,16]. 与其他类型吸附材料相比, 改性泥炭-树脂颗粒对酸性橙Ⅱ的最大吸附量高于蔗渣活性炭以及椰壳对水溶液中酸性染料的吸附量^[1,21], 低于锯末活性炭和稻壳活性炭对酸性黄 36 的吸附量以及有机膨润土对酸性红 151 的吸附量^[5,12].

2.2 酸性橙Ⅱ的吸附动力学

图 1~4 是不同条件下的改性泥炭-树脂颗粒对酸性橙Ⅱ的吸附动力学过程. 图 1 表明, 体溶液中染料的初始浓度越低, 单位时间内体溶液中染料浓度降低越快. 图 2 表明随着颗粒量的增加吸附速率增加, 即绝对外表面积的增加有利于加快吸附速率. 说明改性泥炭-树脂颗粒的外表面是重要的吸附位点.

图 3 表明随着颗粒直径的减小吸附速率增加. 对于一定质量的颗粒而言, 颗粒直径的减小意味着绝对外表面积的增加, 这从另一方面说明了改性泥炭-树脂颗粒的外表面是重要的吸附位点. 随着搅拌速率的增加, 颗粒对水溶液中染料的吸附速率加快(图 4), 说明在吸附过程中颗粒外的膜扩散阻力对吸附速率也产生一定的影响.

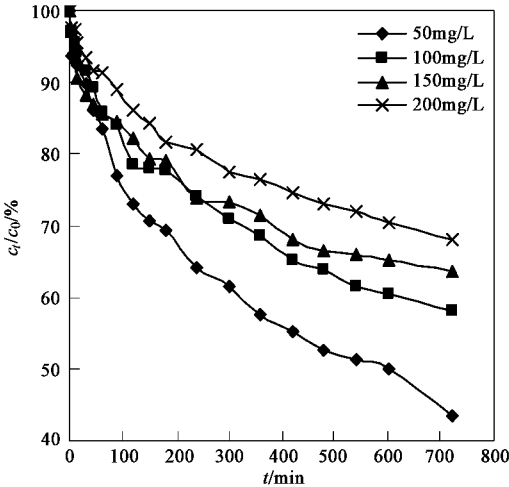


图 1 不同初始浓度下的动力学曲线

Fig.1 Kinetic curve at different initial concentrations

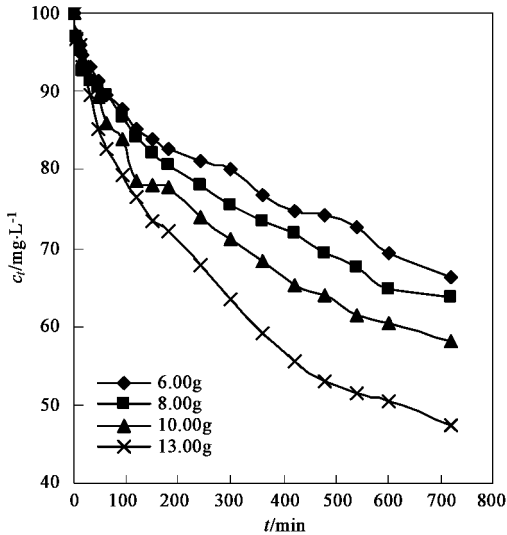


图 2 不同颗粒量时的动力学曲线

Fig.2 Kinetic Curve at different particle doses

在固-液吸附系统研究中, 用于描述固-液界面的吸附动力学的模型有多个, 如准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒扩散模型等. 前 2 个模型只能说明吸附速率与吸附质浓度之间的关系, 并不能够说明吸附作用的机制, 而颗粒扩散模型则除

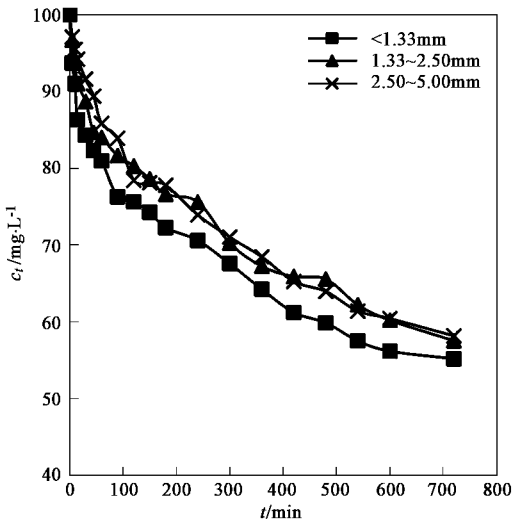


图 3 不同粒径时的动力学曲线

Fig.3 Kinetic curve at different particle sizes

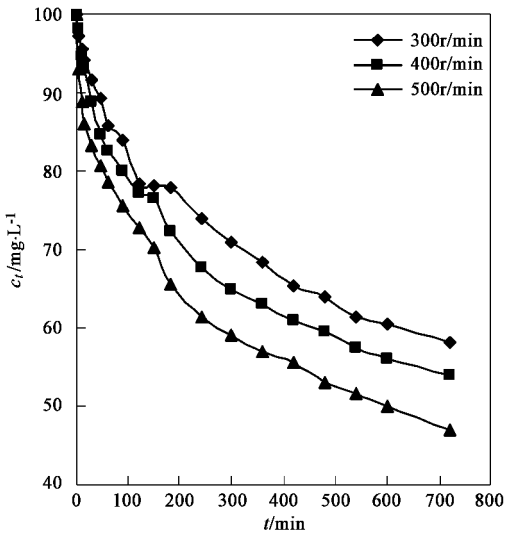


图 4 不同搅拌速度时吸附动力学曲线

Fig.4 Kinetic curve at different rotational rates

了能够表明吸附速率之外, 还可以了解吸附作用所涉及到的某些机制和限制因素. 表 2 是不同动力学模型对酸性橙 II 吸附动力学实验数据的拟合, 图 5 是不同初始浓度时颗粒扩散模型与实验数据的拟合结果.

从表 2 和图 5 可以看出, 与准一级动力学模型和准二级动力学模型相比, 颗粒扩散模型能够更好地描述改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附动力学过程(即具有更高的 r^2 值), 这一结果与 Malik 和 Poots 等的结果相一致^[12, 14], 而与改性粘土和椰壳对染料的吸附结果不同. 改性粘土对水溶液

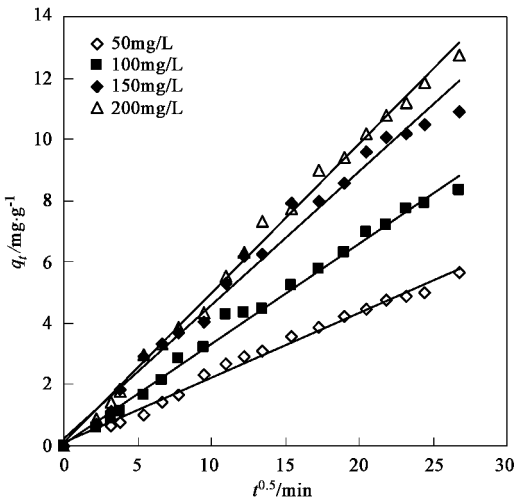


图5 不同初始浓度时 $t^{0.5}$ 与 q_t 关系

Fig.5 Relationship between $t^{0.5}$ and q_t at different initial concentrations

中酸性染料的吸附过程符合准二级动力学模型^[1,5,6],而椰壳对水溶液中酸性染料的吸附过程符合一级动力学模型^[22].

尽管准二级动力学模型也能够较好地拟合实验数据(表 2),但该模型过低地估计开始阶段(前 10 min)的吸附速率,而对 10 min 以后的吸附动力学过程能够很好地描述,这从另一个侧面反映了改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙Ⅱ的吸附过程是非常快的.

理论上来说,按颗粒扩散模型的线性形式(即 $q_t = k\sqrt{t}$,其中 q_t 为某一时刻吸附量; k 为常数; t 为时间)所得到的线性方程中不应存在截距,但对实验数据进行拟合所获得的方程中皆存在截距(表 2). Poots 等认为泥炭对酸性染料的吸附过程可能受颗粒外存在的由液膜所形成的边界层的影响,该影响可能是导致颗粒扩散模型存在截距的原因之——[14].

从表 2 可以看出,初始浓度、搅拌速率、颗粒量和颗粒直径都能够影响颗粒扩散系数 k 值.初始浓度和搅拌速率的增加,增加了体溶液中染料分子向颗粒表面扩散的驱动力,从而引起颗粒扩散系数(k 值)的增加.而在一定浓度、一定体积的染料溶液中,

表 2 不同模型对酸性橙Ⅱ 吸附动力学数据的拟合

Table 2 Experimental data fitness of acid orange II on different kinetic models

试验条件	颗粒扩散模型(线性方程)		准一级模型	准二级模型
	r^2	$q_t = k\sqrt{t}$	r^2	r^2
初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
50	0.990 8	$q_t = 0.212\ 2\sqrt{t} + 0.090\ 9$	0.957 9	0.971 7
100	0.992 0	$q_t = 0.327\ 0\sqrt{t} + 0.068\ 0$	0.948 5	0.973 4
150	0.984 3	$q_t = 0.438\ 4\sqrt{t} + 0.263\ 9$	0.843 4	0.980 8
200	0.995 2	$q_t = 0.487\ 9\sqrt{t} + 0.091\ 3$	0.947 9	0.967 7
搅拌速度/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$				
300	0.992 0	$q_t = 0.327\ 0\sqrt{t} + 0.068\ 0$	0.984 5	0.973 4
400	0.987 5	$q_t = 0.361\ 2\sqrt{t} + 0.291\ 3$	0.928 9	0.981 9
500	0.981 8	$q_t = 0.382\ 8\sqrt{t} + 1.087\ 2$	0.943 5	0.979 2
颗粒质量/g				
6.00	0.995 5	$q_t = 0.399\ 7\sqrt{t} + 0.186\ 8$	0.914 3	0.945 7
8.00	0.996 5	$q_t = 0.342\ 7\sqrt{t} + 0.145\ 5$	0.897 6	0.952 6
10.00	0.992 0	$q_t = 0.327\ 0\sqrt{t} + 0.068\ 0$	0.948 5	0.973 4
13.00	0.993 8	$q_t = 0.322\ 4\sqrt{t} + 0.033\ 4$	0.965 7	0.974 7
颗粒直径/mm				
< 1.33	0.974 0	$q_t = 0.343\ 2\sqrt{t} + 3.412\ 5$	0.826 1	0.873 7
1.33 ~ 2.50	0.993 9	$q_t = 0.328\ 3\sqrt{t} + 1.075\ 8$	0.915 1	0.976 0
2.50 ~ 5.00	0.992 0	$q_t = 0.327\ 0\sqrt{t} + 0.068\ 0$	0.948 5	0.973 4

当较多的颗粒加入体溶液后,颗粒绝对外表面积的增加使大量的染料分子被颗粒的外表面所吸附,体溶液中染料浓度的迅速下降,引起颗粒扩散系数降低.

颗粒直径对扩散系数的影响,可能是随着颗粒直径增加,导致颗粒内扩散系数降低.但颗粒直径增

加而引起的扩散系数降低程度是有限的,从颗粒直径 < 1.33 mm 时的0.343 2降低到 2.50 ~ 5.00 mm 时的0.327 0(表 2).

因此,在改性泥炭-树脂颗粒吸附酸性橙Ⅱ的过程中,膜扩散和颗粒内的扩散对吸附速率均产生影响,颗粒对酸性橙Ⅱ的吸附主要发生在颗粒的外表

面. Poots 等认为, 泥炭对酸性蓝 25 的吸附可能主要发生在泥炭颗粒的外表面及外表面下的 1 个很薄的区域^[14]. 这一结论可能同样适用于改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附.

改性泥炭-树脂颗粒对酸性橙 II 的吸附主要发生在颗粒外表面的原因可能与颗粒以及染料分子本身的化学性质密切相关. 改性泥炭-树脂颗粒是 1 种电负性的颗粒, 在水溶液中, 酸性橙 II 也带有负电荷, 二者之间存在着静电排斥现象, 这可能是导致改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性染料的吸附量低于碱性染料吸附量的原因之一^[19]. 改性泥炭-树脂颗粒的表面能、颗粒与染料之间的分子间力及颗粒表面的某些官能团与染料分子之间的作用力可能是造成改性泥炭-树脂颗粒吸附酸性橙 II 的主要吸引力. 这些作用力的存在使改性泥炭-树脂颗粒与酸性橙 II 之间的热力学性质变得相当复杂, 改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附作用取决于各种力之间的平衡, 表明了改性泥炭-树脂颗粒吸附酸性橙 II 的过程中可能既有物理吸附又有化学吸附, 二者相伴存在.

3 结论

通过吸附作用, 改性泥炭-树脂颗粒能够有效地去除水溶液中的酸性橙 II, 其吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程, 最大吸附量达到 $71.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 吸附作用主要发生在改性泥炭-树脂颗粒的外表面, 颗粒扩散模型能够很好地描述其吸附动力学过程; 在吸附过程中, 染料的初始浓度、颗粒直径、搅拌速度以及颗粒量对吸附速率都产生一定的影响.

参考文献:

- [1] 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 and Interface Science*, 2004, **275**: 72 ~ 78.
- [2] Janoš P, Buchtová H, Ryznarová M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash [J]. *Water Research*, 2003, **37**: 4938 ~ 4944.
- [3] Boubekra Z, Kacha S, Kameche M, *et al.* Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **119**: 117 ~ 124.
- [4] Choy K K H, Porter J F, McKay G. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dyes adsorption from wastewater onto carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **103**: 133 ~ 145.
- [5] Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, *et al.* Adsorption of acid dye onto organobentonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **128**: 138 ~ 144.
- [6] Özcan A S, Özcan A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **276**: 39 ~ 46.
- [7] Özcan A, Öncü E M, Özcan A S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite [J]. *Colloid and Surface A*, 2006, **277**: 90 ~ 97.
- [8] Alkan M, Demirbaş Ö, Çelikçapa S, *et al.* Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **116**: 135 ~ 145.
- [9] 余志晟, 文湘华. 酵母 *Candida krusei* 对合成染料的脱色[J]. *环境科学*, 2005, **26**(5): 137 ~ 142.
- [10] 刘效梅, 辛宝平, 李玮, 等. 开放系统中 4 株丝状真菌的成球生长及其对染料的吸附脱色[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 143 ~ 146.
- [11] Ramakrishna K R, Viraraghavan T. Dye removal using low cost adsorption [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **36**: 189 ~ 196.
- [12] Malik P K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 [J]. *Dyes and Pigments*, 2003, **56**: 239 ~ 249.
- [13] Allen S J, McKay G, Khader K Y H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat [J]. *Environmental Pollution*, 1989, **56**: 39 ~ 50.
- [14] Poots V J P, McKay G, Healy J J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I peat [J]. *Water Research*, 1976, **10**: 1061 ~ 1066.
- [15] Allen S J, McKay G, Khader K Y H. Multi-component sorption isotherm of basic dyes onto peat [J]. *Environmental Pollution*, 1988 (a), **52**: 39 ~ 53.
- [16] Allen S J, McKay G, Khader K Y H. The adsorption of acid dye onto peat from aqueous solution-solid diffusion model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988(b), **126**: 517 ~ 524.
- [17] Couillard D. The use of peat in wastewater treatment [J]. *Water Research*, 1994, **28**: 1261 ~ 1274.
- [18] 杨林章 孙庆业. 废水净化用颗粒材料及其制备方法[P]. 中国专利: ZL 01 1 13614.6., 2004-05-26.
- [19] Sun Q, Yang L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle [J]. *Water Research*, 2003, **37**: 1535 ~ 1544.
- [20] Sun Q, Lu P, Yang L. The adsorption of lead and copper from aqueous solution on modified peat-resin particles [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2004, **26**: 311 ~ 317.
- [21] Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally agricultural solid waste: coir pith [J]. *Waste Management*, 2001, **21**: 381 ~ 387.
- [22] Namasivayam C, Kumar M D, Selvi K, *et al.* 'Waste' coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2001, **21**: 477 ~ 483.