

NaOH 改性笋壳的正交实验及吸附动力学研究

翁 晴

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院,福州 350118)

摘 要:以笋壳为原料,采用氢氧化钠为活化剂制备改性笋壳,通过正交实验研究了各影响因素对改性笋壳性能的影响.结果表明,影响最大的因素是 NaOH 浓度,其次是浸泡时间,固液比影响最小. NaOH 改性笋壳制备的最佳条件是:NaOH 浓度为 2 mol/L,固液比为 1:2,浸泡时间 48 h.准二级动力学模型能够很好地描述改性笋壳对亚甲基蓝的吸附动力学行为.改性笋壳对亚甲基蓝的吸附是一个吸热过程,吸附活化能较小,主要为物理吸附过程.

关键词:NaOH;改性笋壳;正交实验;吸附动力学

中图分类号:X703

文献标志码:A

染料废水由于其颜色及含有有毒化合物,是急需处理的问题之一.大多数的染料分子稳定性较好,不容易被生物降解.因此,染料废水的处理一直都是国内外公认的难处理废水之一.目前处理染料废水主要方法有吸附法、催化氧化法、生物法^[1-4]等.相比于其他处理方法,吸附法由于其简单廉价、操作条件简单、不产生二次污染等优点,成为目前最具发展潜力的去除染料废水中难生物降解污染物的一个有效方法^[5-7].笋壳作为农业废弃物,大部分被丢弃,不仅浪费资源,也造成环境污染.基于如此,如果能将笋壳应用于对染料废水的脱色处理,就可以达到以废治污,开发了其新的利用价值^[8-9].

本文以农作物废弃物笋壳作为原料,采用化学活化法(以 NaOH 作为活化剂)制得 NaOH 改性笋壳,并研究 NaOH 改性笋壳对亚甲基蓝的吸附动力学行为,以为农业废弃物为原料的吸附剂研制开发提供一定的理论基础.

1 实 验

1.1 实验试剂、材料和仪器

原料:笋壳,来源于当地市场,使用前先用自来水反复浸泡冲洗,再用蒸馏水洗涤干净,置于烘箱内烘干,粉碎,过筛分样筛后备用.

试剂:亚甲基蓝、氢氧化钠均为分析纯,购自中国医药集团上海化学试剂公司.

仪器:SHZ-82 恒温振荡器, TU1901 紫外分光光度计, BS224S 分析天平, 80-2 台式离心机.

1.2 NaOH 改性笋壳的制备

将一定浓度的 NaOH 活化剂按照一定的固液比,加入到已经破碎过筛的笋壳粉末中,充分混合均匀.在室温下浸泡活化一定时间后,然后用去离子水漂洗多次,最后烘干,制得到粉末状的 NaOH 改性笋壳.

1.3 吸附实验

精确称取一定质量的改性笋壳加入到 25 mL 含一定初始质量浓度的亚甲基蓝溶液中,在不同温度下用不同振荡速度振荡吸附一定时间后,离心分离,取上层清液,用分光光度计在 668 nm 处测其吸光度,计算出亚甲基蓝的质量浓度.根据(1)式计算出改性笋壳对亚甲基蓝的吸附量

收稿日期:2016-01-04;修回日期:2016-06-25.

基金项目:福建省教育厅科研项目(JA15344)

作者简介(通信作者):翁 晴(1981-),女,福建永泰人,福建工程学院实验师,研究方向为环境化学,E-mail:wcnjge@163.com.

$$Q = \frac{C_0 V_0 - C_e V_e}{M} \quad (1)$$

式中: C_0, C_e 分别为吸附前和吸附后亚甲基蓝的质量浓度; V_0, V_e 分别为吸附前和吸附后溶液的体积; M 为加入改性笋壳的质量。

1.4 固液吸附动力学的基本理论

1.4.1 准一级动力学模型

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2)$$

对(2)式进行积分,利用边界条件: $t = 0$ 时 $Q_t = 0, t = t$ 时, $Q_t = Q_t$,可得到:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

式中, Q_e, Q_t 分别为吸附过程中平衡和任意时间 t 时的吸附量, k_1 为准一级方程的吸附速率常数(min^{-1})。

1.4.2 准二级动力学模型

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

对(4)式进行积分,利用边界条件: $t = 0$ 时 $Q_t = 0, t = t$ 时, $Q_t = Q_t$,可得到:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (6)$$

式中, k_2 为准二级方程的吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), h 为初始吸附速率($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 改性笋壳制备的最佳条件

为了研究 NaOH 改性笋壳的制备过程对亚甲基蓝的吸附性能影响,选取可能有较大影响的因素:活化剂 NaOH 浓度、活化时的固液比、活化剂浸泡时间作为研究因素,各个因素取 3 个水平,选取 3 因素 3 水平的正交实验表 $L_9(3^3)$ 设计正交实验。正交实验因素与水平表如表 1,正交实验结果如表 2 所示。

为了判断所选取的 3 个因素对 NaOH 改性笋壳吸附性能产生影响的强弱程度,并确定最佳制备条件,对实验数据进行极差分析。根据极差分析,比较表 2 中各 R 值可以看出:在实验范围内,对 NaOH 改性笋壳吸附影响最大的因素是 NaOH 浓度,其次是浸泡时间,固液比影响最小。同时由表 2 比较同一因素各水平的平均值,综合分析各因素最佳水平顺序,可以得出 NaOH 改性笋壳制备的最佳

表 1 正交实验因素与水平表

水平因素	NaOH 浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	固液质量比	浸泡时间/h
1	1	1:1	24
2	2	1:2	36
3	3	1:3	48

表 2 正交实验结果表

实验编号	NaOH 浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	固液质量比	浸泡时 间/h	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	1	1:1	24	6.102
2	1	1:2	36	8.230
3	1	1:3	48	8.552
4	2	1:1	36	9.510
5	2	1:2	48	9.725
6	2	1:3	24	9.454
7	3	1:1	48	9.665
8	3	1:2	24	9.651
9	3	1:3	36	9.283
k_1	7.628	8.426	8.402	—
k_2	9.563	9.202	9.08	—
k_3	9.533	9.096	9.314	—
R	1.935	0.776	0.912	—

条件是:NaOH 的浓度为 2 mol/L ,固液比为 $1:2$,浸泡时间 48 h 。使用活化剂 NaOH 浸泡笋壳时,对笋壳有润涨作用^[10],充分的浸泡时间有利于润涨笋壳,实验结果也表明,制备改性笋壳的最佳浸泡时间取最大值, 48 h 。活化剂 NaOH 在浸泡活化过程中,氢氧化钠占据笋壳表面的点,起到了刻蚀笋壳表面的作用,从而形成了许多小孔。当浸泡液氢氧化钠的浓度较小时,造孔主要以微孔为主,随着氢氧化钠浓度的增大,微孔会扩展成中孔甚至大孔。而吸附作用主要依靠微孔进行,所以浓度较大反而降低对亚甲基蓝的吸附量,正交实验结果也显示氢氧化钠的浓度和固液比取中间值时改性笋壳的吸附量最大。

2.2 亚甲基蓝初始质量浓度对吸附的影响

图1为亚甲基蓝的初始质量浓度对吸附的影响.结果表明:改性笋壳对不同初始质量浓度的亚甲基蓝溶液吸附速率均很快,在30 min基本上达到了吸附平衡.在反应的初始阶段,带正电大基团亚甲基蓝阳离子与改性笋壳表面的活性吸附点位迅速结合,吸附量迅速增大.随着吸附的进行,改性笋壳表面的活性吸附点位逐渐被占据,吸附量增幅减缓,逐渐达到吸附平衡.

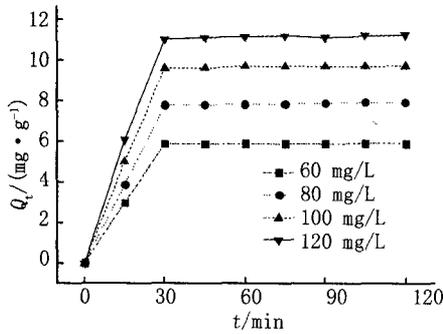


图1 亚甲基蓝初始质量浓度对吸附的影响

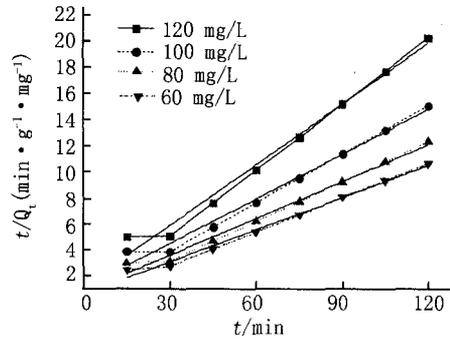


图2 准二级方程的线性拟合

分别用准一级和准二级方程对不同初始质量浓度亚甲基蓝的吸附动力学曲线进行线性拟合,结果见表3.准二级动力学的线性结果见图2.由表3可以看出,用准一级方程线性拟合的相关系数 R^2 均比较小,用准二级方程线性拟合的相关系数 R^2 均大于0.98,且计算得出的吸附量与实际吸附量也比较接近.因此,改性笋壳吸附亚甲基蓝的吸附过程更符合准二级动力学模型.当亚甲基蓝的初始质量浓度从60 mg/L增加到120 mg/L,吸附速率常数从 $1.894 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 下降到 $1.111 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;初始速率常数从 $0.7986 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 增大到 $1.652 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

表3 亚甲基蓝初始质量浓度对吸附的影响参数

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$Q/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学			准二级动力学			
		R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$h/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
60	5.928	0.7493	1.696	0.0706	0.9823	6.493	1.894×10^{-2}	0.7986
80	7.968	0.8193	3.942	0.0550	0.9810	8.772	1.217×10^{-2}	0.9363
100	9.725	0.9143	5.313	0.0783	0.9847	10.63	1.169×10^{-2}	1.3230
120	11.15	0.7499	4.283	0.0516	0.9880	12.19	1.111×10^{-2}	1.6520

2.3 振荡速度对吸附亚甲基蓝的影响

图3为振荡速率对吸附亚甲基蓝的影响.从图3中可知,随着振荡速度的增大,增加了改性笋壳与亚甲基蓝离子之间碰撞的概率,加快了吸附达到平衡.并且振荡速度的增大,溶液中水的剪切力作用增大,使改性笋壳表面吸附的水化膜厚度减小,即减小了改性笋壳吸附亚甲基蓝的液膜阻力,使液膜传质速率增加,加快了吸附的进行^[11].

分别用准一级和准二级方程在不同温度对亚甲基蓝的吸附动力学曲线进行线性拟合,结果见表4.准二级动力学的线性结果见图4.由表4可以得出,准二级动力学方程可以很好地描述改性笋壳对亚甲基蓝的吸附动力学过程.当振荡速度从100 r/min增加到250 r/min,吸附速率常数从 $7.245 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $1.186 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;初始速率常数从 $0.8559 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 增大到 $1.328 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.振荡速度增大1倍,吸附速率常数增加了31%,说明改性笋壳对亚甲基蓝的吸附速度受表面水化膜的影响,即液膜扩散影响改性笋壳对亚甲基蓝的吸附^[12-13].

表4 振荡速度对吸附亚甲基蓝的影响参数

振荡速度/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	$Q/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学			准二级动力学			
		R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$h/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
100	9.59	0.6484	2.329	0.392	0.9649	10.87	7.245×10^3	0.8559
150	9.63	0.6587	2.132	0.432	0.9732	10.74	8.594×10^3	0.9914
200	9.68	0.6845	2.159	0.442	0.9782	10.70	9.491×10^3	1.0856
250	9.725	0.8718	3.449	0.725	0.9846	10.58	1.186×10^{-2}	1.3280

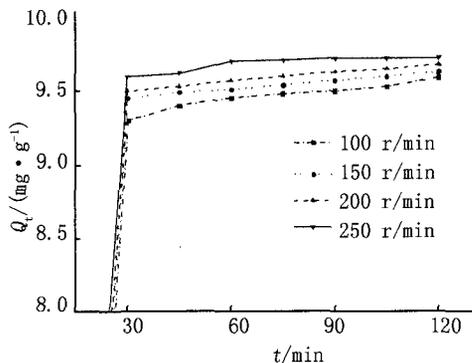


图3 振荡速度对吸附亚甲基蓝的影响

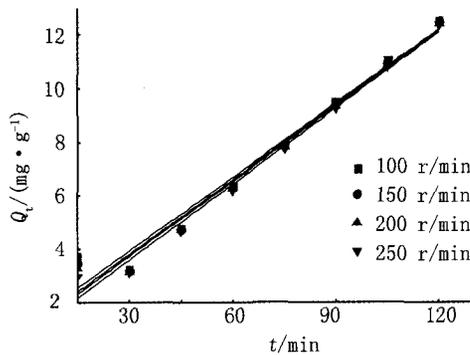


图4 准二级方程的线性拟合

2.4 温度对吸附亚甲基蓝的影响

温度对吸附亚甲基蓝的影响如图 5 所示. 随着温度的升高, 改性笋壳对亚甲基蓝的吸附量增大, 逐渐达到吸附平衡. 由于温度升高, 离子间的碰撞作用随之加强, 从而吸附易于进行, 说明改性笋壳对亚甲基蓝的吸附是吸热过程.

分别用准一级和准二级方程在不同温度对亚甲基蓝的吸附动力学曲线进行线性拟合, 结果见表 5. 可以得出, 准二级动力学方程可以很好地描述改性笋壳对亚甲基蓝的吸附动力学过程, 相关系数 R^2 都在 0.98 以上. 当温度从 298 K 增加到 313 K, 吸附速率常数从 $1.08 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $1.653 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 初始速率常数从 $1.333 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 增大到 $2.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. 这也表明, 升温有利于改性笋壳吸附亚甲基蓝的进行.

表 5 温度对吸附亚甲基蓝的影响参数

T/K	Q/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	准一级动力学		准二级动力学			
			$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$h/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
298	9.725	0.8719	3.449	0.0725	0.9840	11.11	1.08×10^{-2}	1.333
303	9.726	0.8391	2.734	0.068	0.9800	11.11	1.209×10^{-2}	1.492
308	9.727	0.7705	1.817	0.0619	0.9922	11.11	1.5×10^{-2}	1.851
313	9.729	0.7045	1.375	0.0575	0.9900	11.11	1.653×10^{-2}	2.040

2.5 表观吸附活化能

根据阿伦尼乌斯公式

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + C, \tag{7}$$

其中, k_2 为准二级方程吸附速率常数; E_a 为表观吸附活化能 (kJ/mol); R 为气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为吸附绝对温度 (K); C 为常数.

根据准二级动力学方程计算得出不同温度下的 k_2 . 以 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 作图, 见图 6. 由直线的斜率可以计算得出, E_a 为 23.153 kJ/mol . 一般来说, 物理吸附的活化能为 $5 \sim 40 \text{ kJ/mol}$, 化学吸附的活化能在 $40 \sim 800 \text{ kJ/mol}$ ^[14]. 由此可知, 亚甲基蓝在改性笋壳上物理吸附和化学吸附同时发生, 但以物理吸附为主, 范德华力为主要作用力.

3 结 论

1) NaOH 改性笋壳制备影响最大的因素是 NaOH 浓度, 其次是浸泡时间, 固液比影响最小. 制备 NaOH 改性笋壳制备的最佳条件是: NaOH 浓度为 2 mol/L , 固液比为 $1:2$, 浸泡时间 48 h .

2) 准二级动力学模型能够很好地描述 NaOH 改性笋壳对亚甲基蓝的吸附动力学行为. 吸附速率随着亚甲基蓝的初始质量浓度增大而减小; 随振荡速度和温度的增大而增大.

3) NaOH 改性笋壳对亚甲基蓝的吸附是一个吸热过程, 吸附活化能较小, 吸附过程主要为物理吸附为

主,作用力主要是范德华力。

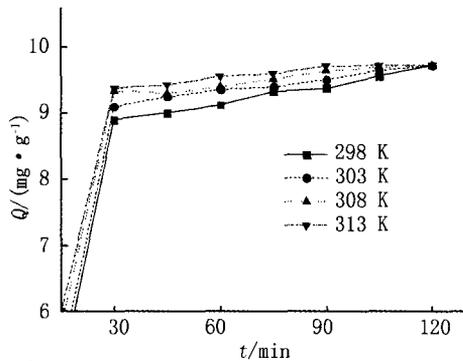


图5 温度对吸附亚甲基蓝的影响

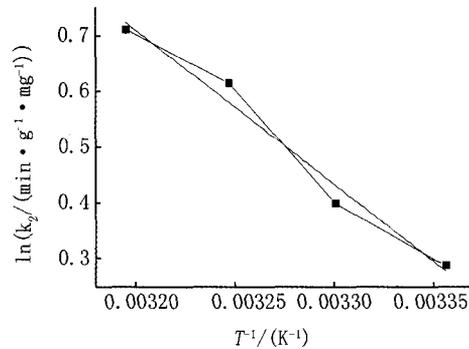


图6 $\ln k_2$ 与 T^{-1} 关系曲线

参 考 文 献

- [1] 马文姣,戴启洲,王家德,等. 声电氧化处理亚甲基蓝废水的研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 855-862.
- [2] 章丹,徐斌,朱娟娟,等. TiO_2 光催化降解亚甲基蓝机理的研究[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2013, 9(5): 35-42.
- [3] 王苏,颜幼平,邹勇斌,等. 电催化氧化法处理阳离子染料废水的试验研究[J]. 安全与环境工程, 2012, 19(5): 46-50.
- [4] 袁海生,戴玉成,曹云,等. 白腐真菌染料脱色菌株的筛选及一色齿毛菌脱色条件的研究[J]. 菌物学报, 2010, 29(3): 429-436.
- [5] 尚娜,范顺利,胡蓓蓓,等. 磷酸改性玉米芯吸附剂对水中亚甲基蓝的吸附研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2015, 43(6): 59-64.
- [6] 赵越,马乐宽,赵康平,等. 聚乙烯醇(PVA)改性膨胀石墨对亚甲基蓝废水的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5709-5713.
- [7] 赵芳,马亚红,李振林,等. 松香基季铵盐表面活性剂改性沸石对水中刚果红的吸附性能[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2223-2232.
- [8] 刘连炯,吴双桃,林霞,等. 笋壳在重金属污染废水处理中的资源化利用[J]. 化工新型材料, 2014, 42(2): 165-167.
- [9] 翁晴. 改性笋壳对结晶紫的吸附性能研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2015, 37(3): 68-74.
- [10] 柯玉娟,陈泉源,张立娜. 污泥活性炭的制备及其对溶液中 Cr^{6+} 的吸附[J]. 化工环保, 2009, 29(1): 75-79.
- [11] 彭书传,王诗生,陈天虎,等. 坡缕石对水中亚甲基蓝的吸附动力学[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(6): 733-738.
- [12] Chang C Y, Tsai W T, Ing C H, et al. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite[J]. Journal of colloid and interface science, 2003, 260(2): 273-279.
- [13] Chiou M S, Ho P Y, Li H Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads[J]. Dyes and pigments, 2004, 60(1): 69-84.
- [14] 岳钦艳,解建坤,高宝玉,等. 污泥活性炭对染料的吸附动力学研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1431-1438.

Orthogonal Experiment and Adsorption Kinetics of NaOH Modified Bamboo Shell

WENG Qing

(College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Bamboo shell was used as raw material, and NaOH modified bamboo shell was prepared by NaOH activation. The effect of preparation condition was studied by orthogonal experiment. The result showed that the main influential factor was the NaOH concentration followed by the soaking time and the solid-liquid ratio. The optimum preparation conditions were: NaOH concentration was 2 mol/L; the solid-liquid ratio was 1 : 2; the soaking time was 48 h. The adsorption of methylene blue on modified bamboo shell fitted well to the pseudo second-order kinetic model. The adsorption of methylene blue on modified bamboo was an endothermic process, has a small energy of activation, and was mainly a physical adsorption process.

Keywords: NaOH; modified bamboo shell; orthogonal experiment; kinetics of adsorption