

改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附动力学研究

檀 婧¹, 夏继花¹, 孙庆业¹, 杨林章²

(1. 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, 安徽 合肥 230039; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘 要:通过化学方法改性牛粪, 并与树脂结合制得一种新型的吸附材料——改性牛粪-树脂颗粒。本研究通过静态实验方法检验所制备颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附等温和吸附动力学过程, 并利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程以及准二级动力学方程和颗粒扩散模型对实验数据进行拟合。吸附等温实验结果表明, 改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附等温过程符合 Langmuir 方程, 颗粒直径对最大吸附量产生一定影响, 颗粒直径大于 2 mm、1~2 mm 和小于 1 mm 时的最大吸附量分别为 158.73、185.19 和 128.21 mg·g⁻¹。吸附动力学实验结果表明, 颗粒扩散模型能够更好地描述改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附过程($r^2>0.98$)。在吸附动力学实验中, 随着染料的初始浓度由 40 mg·L⁻¹ 增加到 150 mg·L⁻¹, 扩散速率参数 K_i 从 0.675 3 mg·g⁻¹·min⁻¹ 增加到 1.644 0 mg·g⁻¹·min⁻¹; 当牛粪-树脂颗粒的量从 2.000 0 g 增加到 10.000 0 g 时, 扩散速率从 1.603 3 mg·g⁻¹·min⁻¹ 下降到 0.893 7 mg·g⁻¹·min⁻¹; 当搅拌速度从 100 r·min⁻¹ 增加到 300 r·min⁻¹ 时, 扩散速率从 1.176 8 mg·g⁻¹·min⁻¹ 增加到 1.417 4 mg·g⁻¹·min⁻¹, 在实验采用的 3 个粒径情况下, 1~2 mm 粒径时扩散速率最高 (1.569 8 mg·g⁻¹·min⁻¹)。

关键词:改性牛粪-树脂颗粒; 孔雀绿; 吸附等温; 吸附动力学

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)03-1226-05

Adsorption Kinetics of Malachite Green from Aqueous Solution onto Modified Cattle Manure-resin Particles

TAN Jing¹, XIA Ji-hua¹, SUN Qing-ye¹, YANG Lin-zhang²

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

Abstract: Modified cattle manure-resin particles were obtained by mixing the cattle manure treated by sulfuric acid with resin. Experiments of adsorption isotherm and kinetics were conducted in batch systems for investigating the adsorption characteristics of malachite green from aqueous solution onto modified cattle manure-resin particles. The experimental data were analyzed by Langmuir, Freundlich, pseudo-second order, and intraparticle diffusion models. The adsorption isotherm of malachite green onto modified cattle manure-resin particles can be well described by Langmuir model. The maximum adsorption capacity (q_{max}) of malachite green was affected by size of modified cattle manure-resin particles, being 158.73 mg·g⁻¹, 185.19 mg·g⁻¹ and 128.21 mg·g⁻¹ at particle sizes >2 mm, 1~2 mm and <1 mm, respectively. The processes of adsorption kinetics can be suitably described by intraparticle diffusion model ($r^2>0.98$). Diffusion rate (K_i) increased with the increase of initial dye concentration in adsorption system (being 0.675 3 mg·g⁻¹·min⁻¹, 1.221 7 mg·g⁻¹·min⁻¹, 1.357 1 mg·g⁻¹·min⁻¹ and 1.644 0 mg·g⁻¹·min⁻¹ at the initial dye concentration 40 mg·L⁻¹, 80 mg·L⁻¹, 100 mg·L⁻¹ and 150 mg·L⁻¹, respectively) and agitation rate (K_i =1.176 8 mg·g⁻¹·min⁻¹, 1.357 1 mg·g⁻¹·min⁻¹ and 1.417 4 mg·g⁻¹·min⁻¹ at the agitation rate 100 r·min⁻¹, 200 r·min⁻¹ and 300 r·min⁻¹, respectively). However, diffusion rate decreased with the increase of particle doses (K_i =1.603 3 mg·g⁻¹·min⁻¹, 1.357 1 mg·g⁻¹·min⁻¹, 1.065 2 mg·g⁻¹·min⁻¹ and 0.893 7 mg·g⁻¹·min⁻¹ at the particle dose 2.000 0 g, 5.000 0 g, 8.000 0 g and 10.000 0 g, respectively). The highest diffusion (K_i =1.569 8 mg·g⁻¹·min⁻¹) rate was achieved at particle size 1~2 mm.

Keywords: modified cattle manure-resin particles; malachite green; adsorption isotherm; adsorption kinetics

利用低成本吸附材料去除污水中的污染物质目前受到广泛的关注,尤其是利用低成本吸附材料去除废水中的染料。废水中的染料由于具有成分复杂、结构很难打破和生物降解性比较差的特点,因此目前吸附法处理染料废水被广泛采用。吸附性能比较好的活性炭和树脂^[1-3]因其价格相对昂贵,实际应用并不广泛。因此开发低成本的新型吸附材料是对污水处理材料研究的重点。例如用改性的稻壳^[4]、苹果渣与麦秆^[5]、桔皮^[6]、玉米穗与大麦壳^[7]等制作出吸附剂去除水溶液中的孔雀绿,均能取得很好的效果。其他废弃物如木锯屑^[8,9]、稻壳^[9]、向日葵种子壳^[10]等都能作为水溶液中染料的吸附剂的原材料。

耕牛在我国农村的农业生产中具有重要的作用,随着化肥的广泛使用,牛粪作为肥料的用量越来越少,因而农村大量散置堆放的牛粪已经成为一种重要的面源污染物质,对水体、土壤以及大气都能形成污染。干燥的牛粪具有质轻、多孔的特点,加之牛粪中含有大量未消化的纤维素,因此牛粪实际上是一种低成本吸附材料。为了探讨农村牛粪废弃物的其他利用途径,本研究以“以废治废”为出发点,通过对牛粪进行改性处理并与树脂结合制备出一种吸附剂——改性牛粪-树脂颗粒,利用静态实验方法探讨了所制备的改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附特性。

1 材料和方法

1.1 改性牛粪-树脂颗粒的制备

取风干后的牛粪若干,研磨、过筛,经硫酸氧化后再与树脂结合制备出改性牛粪-树脂颗粒^[11]。

1.2 孔雀绿储存液的制备

准确称取 1.000 0 g 孔雀绿,于去离子水中完全溶解后定容至 1 000 mL,避光保存。

1.3 吸附等温实验

称取 0.200 0 g 颗粒直径分别为<1 mm、1~2 mm、>2 mm 的改性牛粪-树脂颗粒放入 250 mL 三角瓶中,加入 100 mL 一定浓度的孔雀绿溶液,摇晃后避光保存,3 周后吸附达到平衡,用 200 目不锈钢筛网过滤,分光光度法测定滤液孔雀绿浓度。

1.4 吸附动力学实验

取一定量、一定颗粒直径的、烘干的改性牛粪-树脂颗粒,放入 3 L 三口瓶内,加入一定浓度的孔雀绿溶液 2 000 mL,在(25±1)℃的恒温条件下,利用恒速搅拌器以一定的搅拌速度搅拌,并在合适的时间取样,200 目不锈钢筛网过滤,测定滤液的吸光度。

1.5 测定方法

采用 721 型分光光度计于最大吸收波长处测定水溶液中孔雀绿的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程常用来描述固-液系统中的吸附等温过程。

Langmuir 吸附等温方程: $q_e = \frac{q_{\max} b c_e}{1 + b c_e}$, 其线性方程为:

$c_e / q_e = 1 / q_{\max} b + c_e / q_{\max}$; Freundlich 吸附等温方程: $q_e =$

$K c_e^{1/n}$, 线性方程为: $\log q_e = \frac{1}{n} \log c_e + \log K$ 。其中: q_e 为平

衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $q_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, c_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K 是 Freundlich 吸附常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; n 为 Freundlich 吸附常数(无量纲)。改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中的孔雀绿的平衡吸附量是指在某一时刻从体溶液中进入颗粒的孔雀绿和离开颗粒进入体溶液的孔雀绿相等时的吸附量。吸附等温实验数据分析表明,改性牛粪-树脂颗粒对孔雀绿的吸附符合 Langmuir 吸附等温方程,而与 Freundlich 吸附等温方程存在偏差(表 1)。

表 1 表明,不同直径的改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的最大吸附量存在一定差异,但并不表现为随着颗粒直径的减小而增加,如直径 1~2 mm 颗粒吸附量最大,达到 $185 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而直径<1 mm 的颗粒最大吸附量仅为 $128.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。改性牛粪-树脂颗粒最大吸附量的这种变化有待于进一步分析。通过改性牛粪-树脂的最大吸附量可以看出该颗粒对水溶液中的孔雀绿有很好的吸附效果。改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的最大吸附量明显高于化学热处理的稻壳对水溶液中孔雀绿的最大吸附量^[4]。改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿较高的吸附量可能与颗粒表面的负电荷及改性过程中形成的一些阴离子官能团有关。

2.2 吸附动力学

图 1~图 4 是不同条件下的改性牛粪-树脂颗粒对孔雀绿的吸附动力学过程。图 1~图 4 表明,随着染料初始浓度的降低,单位时间内染料浓度下降速度增大;随着颗粒量的增加,改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附速度增大,即颗粒外表面积的增大有利于加快吸收速率;吸附速率与颗粒直径之间关系较为复杂,颗粒直径 1~2 mm 时吸附速率较快,但小于 1

表 1 孔雀绿的吸附等温参数

Table 1 Adsorption isotherm parameters of Malachite Green

颗粒直径 Particle size	Langmuir 参数 Langmuir parameters			Freundlich 参数 Freundlich parameters		
	$q_{\max}$	b	r^2	$\lg K$	$1/n$	r^2
>2 mm	158.73	2.10	0.999 6	1.839 8	0.337 2	0.869 6
1~2 mm	185.19	0.95	0.970 3	1.847 2	0.467 1	0.974 4
<1 mm	128.21	0.71	0.995 2	1.640 9	0.333 5	0.855 6

mm和大于 2 mm 时吸附速率较低,并无明显规律,具体原因有待进一步研究;搅拌速度的提高有利于吸附速度的增大。

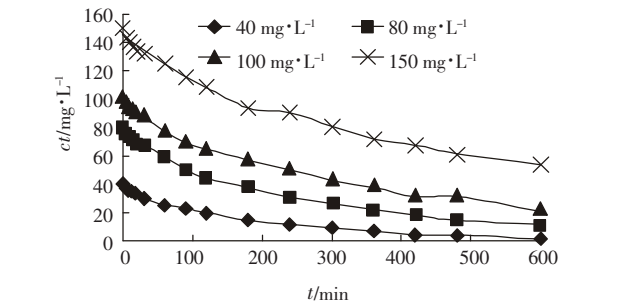


图 1 不同初始浓度条件下的吸附动力学曲线
Figure 1 Kinetic curve at different initial dye concentrations

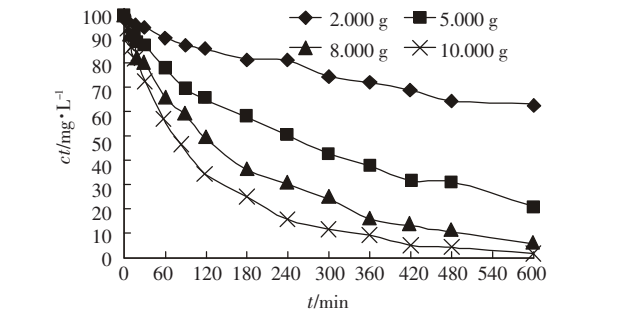


图 2 不同颗粒量条件下的动力学曲线
Figure 2 Kinetic curve at different doses

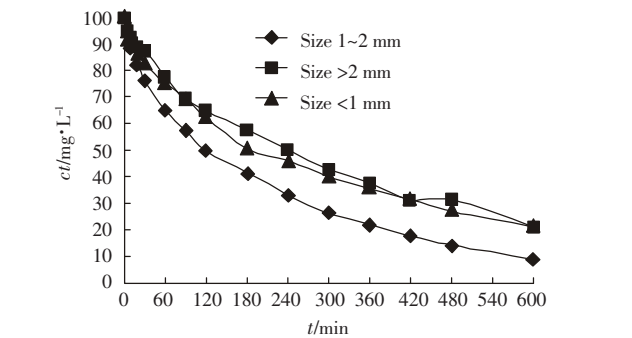


图 3 不同粒径条件下的动力学曲线
Figure 3 Kinetic curve at different particle sizes

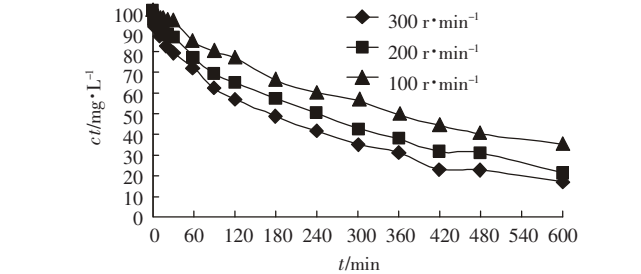


图 4 不同搅拌速度条件下的动力学曲线
Figure 4 Kinetic curve at different agitation rates

改性牛粪-树脂颗粒作为一种吸附剂,对来自于水溶液中的吸附质的吸附速度是受到多方面影响的。对于吸附剂来说,它们对水溶液中吸附质的吸附往往可以用不同的动力学模型进行描述,如一级动力学模型、二级动力学模型和颗粒扩散模型等。

二级反应动力学模型可表示为: $dq_t/dt=k(q_e-q_t)^2$,在设定初始条件后可得到下列线性方程: $t/q_t=1/kq_e^2+t/q_e$,其中: q_t 为某一时刻 t 时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k 吸附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; t 为时间, min 。但是当把二级动力学方程应用于实际的固-液界面吸附实验时,往往由于某些原因而使该方程并非真正意义上的二级方程,只是一个准二级方程(pseudo-second order equation)。

颗粒扩散模型可表示为: $q_t=K_i t^{0.5}+C$,该模型为一线性方程(C 为截距,无量纲),通过做 $q_t-t^{0.5}$ 图可以求出扩散速率参数 K_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 的值。颗粒扩散模型不仅能够反映出吸附过程中的速率问题,而且还可以揭示出吸附过程中的限制性因素。

为了探索吸附动力学的过程,用不同的动力学模型对实验数据进行拟合是一种了解吸附动力学比较好的方法,通过比较 r^2 的大小可以了解哪个动力学方程能够更好地描述发生于固-液系统中的吸附动力学过程。图 5 是初始浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、搅拌速度 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和颗粒量 5.000 g 时准二级动力学模型和颗粒扩散模型与实验数据的拟合结果。从图 5 可以看出,

颗粒扩散模型能够更好的描述改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附动力学过程,而准二级动力学方程与实验结果的拟合存在很大偏差。

表 2 是不同实验条件下, 所得实验数据与准二级动力学模型及颗粒扩散模型的拟合情况。表 2 表明,与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牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附动力学过程。

从表 2 可以看出,随着溶液中染料初始浓度的增加,扩散速率参数 K_i 值随之增大,这意味着对于染料的扩散来说,体溶液中染料浓度的增加,增加了染料

分子与颗粒表面接触机会,从而导致了单位时间内被颗粒表面吸附的染料分子增多,使体溶液中染料分子向颗粒表面扩散的速度增加。同样,随着搅拌速度的增加,染料扩散的动力也增大。在一定范围内,颗粒量增大的同时, K_i 值减小,出现这种现象的原因是因为颗粒量增大的同时,颗粒的表面积也增大,导致溶液中的染料大量被吸附在颗粒的表面,因此,溶液中孔雀绿的浓度急速的下降,造成染料分子扩散速率下降。颗粒直径对扩散系数也有一定的影响,但从表 2 可以看出,扩散速率并不是随着颗粒直径的减小而增加,这与 Allen 等的研究结果不一致^[12]。扩散速率与颗

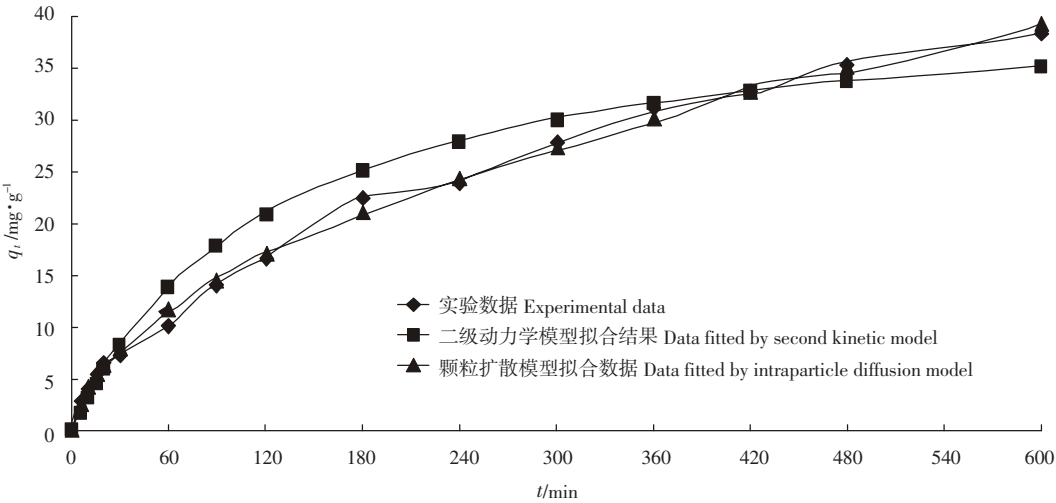


图 5 不同动力学模型的拟合结果

Figure 5 Data fitness using different kinetic models

表 2 不同实验条件下孔雀绿的吸附动力学参数

Table 2 Adsorption dynamics parameters of malachite green at different conditions

项目		准二级动力学模型	颗粒扩散模型 (线性)	
		Pseudo-second kinetic model	Intraparticle diffusion model (linear form)	
		r^2	r^2	K_i
颗粒量 /g Particle doses	2.000 0	0.866 0	0.986 2	1.603 3
	5.000 0	0.938 1	0.996 2	1.357 1
	8.000 0	0.970 4	0.984 2	1.065 2
	10.000 0	0.988 2	0.951 5	0.893 7
粒径/mm Particle sizes	<1	0.951 8	0.993 7	1.356 7
	1~2	0.974 1	0.986 4	1.569 8
	>2	0.938 1	0.996 2	1.357 1
初始染料浓度/mg·L ⁻¹ Initial dye concentrations	40	0.969 8	0.987 8	0.675 3
	80	0.957 5	0.989 9	1.221 7
	100	0.938 1	0.996 2	1.357 1
	150	0.929 2	0.996 0	1.644 0
搅拌速度/r·min ⁻¹ Agitation rates	100	0.757 0	0.989 0	1.176 8
	200	0.938 1	0.996 2	1.357 1
	300	0.962 2	0.993 4	1.417 4

粒直径的这种关系与 Sun 等利用改性泥炭-树脂颗粒的结果基本一致^[1],具体原因仍有待于进一步探讨。

3 结论

① 改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附等温过程符合 Langmuir 吸附等温方程,颗粒直径 1~2 mm 时最大吸附量达到 185.19 mg·g⁻¹。

② 颗粒扩散模型能够很好地描述改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附动力学过程。在吸附过程中,随着溶液中的染料初始浓度和搅拌速度的增加,扩散速率增加;在相同的初始浓度条件下,固-液体系中颗粒量的增加导致扩散速率降低。

③ 通过吸附作用,改性牛粪-树脂颗粒能够有效去除水溶液中的孔雀绿,表明牛粪作为一种农业废弃物具有潜在的污水处理材料价值。

参考文献:

[1] 樊毓新,周增炎.染料废水的处理方法现状与发展前景[J]. 环境保护, 2002, 9 : 22-24.
FAN Y X, ZHOU Z Y. Current situation and development prospect of textile dye wastewater treatment Methods [J]. *Environmental Protection*, 2002, 9: 22-24.
[2] 刘梅红. 印染废水处理技术研究进展[J]. 纺织学报, 2007, 28(1) : 116-119.
LIU M H. Advances in dyeing and printing wastewater treatment technologies [J]. *Journal of Textile Research*, 2007, 28(1): 116-119.
[3] 贾金平, 申哲民, 王文华. 含染料废水处理方法的现状与进展[J]. 上海环境科学, 2000, 19(1) : 26-29.
JIA J P, SHEN Z M, WANG W H. The status and progress on treating

methods of wastewater containing dyestaff[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2000, 19(1): 26-29.
[4] Rahman I A, Saad B, Shaidan S, et al. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 1578-1583.
[5] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw [J]. *Water Research*, 2002, 36: 2824-2830.
[6] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M, et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288: 371-376.
[7] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues [J]. *Environment International*, 2002, 28: 29-33.
[8] Batzias F A, Sidiras D K. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141: 668-679.
[9] Annadurai G, Juang R S, Lee D J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 92: 263-274.
[10] Osma J F, Saravia V, José L, et al. Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 900-905.
[11] Sun Q, Yang L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle [J]. *Water Research*, 2003, 37: 1535-1544.
[12] 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 (1): 39-51.