

改性累托石吸附处理亚甲基蓝机理研究

陈 云,王营茹^{*},孙家寿,罗 劼,段颖姗,陈佩佩
(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:改性累托石用于亚甲基蓝染料废水处理更具普适性. 改性累托石能较好的用 Langmuir 公式和 Freundlich 公式来描述,改性累托石的 Langmuir 表达为 $C_e/q_e=0.020\ 96+0.015\ 51\ C_e$, Freundlich 表达式为 $\lg q_e=1.695\ 52+0.057\ 03\ \lg C_e$. 分别用 Lagergren 准一级、准二级吸附速率模型、Bangham 模型和 Elovich 模型对改性累托石吸附亚甲蓝的吸附动力学过程进行拟合. 除 Lagergren 准一级动力学方程外,其他三种动力学方程的拟合线性系数都较高,说明这三种动力学模式都能很好的描述本试验吸附过程动力学规律.

关键词:累托石;吸附;亚甲基蓝

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.017

0 引 言

根据文献[1]的研究结果,本文主要探讨改性累托石吸附处理染料模拟废水的机理. 研究改性累托石的吸附饱和过程及反应动力学是为了确定各项因素对吸附反应速度的影响,以便控制适当的环境条件,使吸附反应能够在比较理想的速度下进行. 吸附饱和过程及反应动力学的研究有助于更好地了解反应机理、选择合适的工艺参数,因此,根据改性累托石处理染料模拟废水的试验结果,研究其吸附过程及反应动力学就显得非常重要.

1 试 验

1.1 试验材料及仪器

累托石:产自湖北钟祥.

亚甲基蓝:配制成 2.0 g/L 的亚甲基蓝母液,根据试验需要稀释到不同浓度.

试验用主要仪器有:722 型可见分光光度计(天津市普瑞斯仪器有限公司);TGL-16G 型台式离心机(上海市安亭科学仪器厂);水浴恒温振荡器(上海跃进医疗器械厂);pHS-3C 型酸度计(上海精密仪器科学仪器有限公司生产);SX₂-4-10 马弗炉(天津市中环实验电炉有限公司);DHG-9075A 电热鼓风干燥箱(上海齐新科学仪器有限公司)等.

1.2 试验方法

a. 累托石改性:累托石经破磨后过 0.074 mm

(200 目)筛,经 80 ℃干燥后,拟定焙烧改性,即在马弗炉中于 400 ℃下焙烧 2 h,冷却后备用.

b. 吸附处理试验:称量一定质量的改性累托石加入盛有一定浓度的亚甲基蓝模拟废水的烧瓶中,密闭恒温振荡一定时间,取少量体积的悬浮液进行高速离心,取清液测试亚甲基蓝浓度.

2 吸附等温线

吸附是一个由迅速扩散和缓慢扩散两个阶段构成地双速率过程. 对于累托石吸附剂吸附而言,经大量试验研究确定,选择吸附平衡时间为 5 h. 由改性累托石和亚甲基蓝染料模拟废水构成的固液两相系统,当吸附达到平衡时,模拟废水的浓度为液相平衡浓度 C_e ,吸附剂的吸附量 q_e 为固相浓度,与 C_e 相对应,代表吸附剂在平衡浓度为 C_e 时的吸附能力. 温度不变,改变初始亚甲基蓝染料模拟废水的浓度,进行静态吸附试验,可测得一组 C_e 和 q_e 数据,所绘曲线即吸附等温线(见图 1). 图 1 温度为 20 ℃,转速为 200 r/min,改性累托石用量为 1.0 g/L,吸附时间为 5 h 所得到的吸附等温线.

按照 Giles 等^[2]对吸附等温线的分类,图中吸附等温线趋势属典型的“L2”型 Langmuir 曲线,是一种吸附剂表面微孔孔径略大于吸附质分子尺寸的单层分子吸附(Brunauer 分类的类型 I)^[3]. 可运用 Freundlich 和 langmuir^[4-5] 方程对吸附过程拟合.

Freundlich 等温吸附方程为:

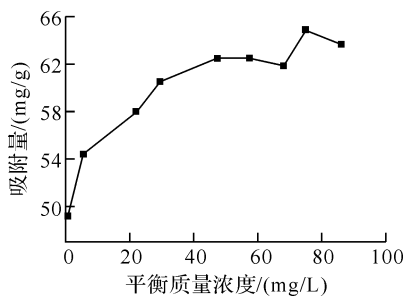


图 1 吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \tag{1}$$

式(1)中 q_e 为吸附平衡时的吸附量 (mg/g); k 为吸附平衡常数; n 为经验常数; C_e 为亚甲基蓝吸附平衡时的浓度 (mg/L).

对式(1)两边取对数经线性转化可得出 Freundlich 的线性方程为:

$$\lg q_e = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_e \tag{2}$$

用 Freundlich 线性方程(2)对吸附等温线进行拟合,得 $\lg q_e - \lg C_e$ 的关系曲线(图 2, $R^2 = 0.971$). Freundlich 吸附等温式为 $\lg q_e = 1.696 + 0.057 \lg C_e$.

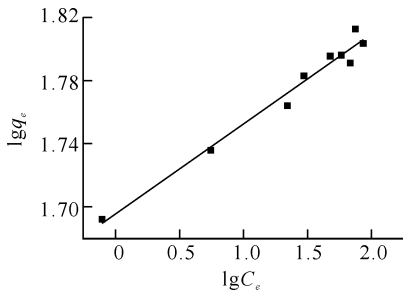


图 2 Freundlich 拟合等温线

Fig. 2 Isotherm fit by Freunderlich function

Langmuir 等温吸附方程为:

$$q_e = \frac{q^0 b C_e}{1 + b C_e} \tag{3}$$

式(3)中 q_e 为吸附平衡时的吸附量 (mg/g); q^0 为吸附剂的吸附量 q_e 的极限,即亚甲基蓝吸附容量 (A/g); b 为常数 (L/A); A 表示吸光度 ($A = abc$, 其中 a 为吸光系数,单位为 $L/g \cdot cm$, b 为液层厚度—通常为比色皿的厚度,单位为 cm , c 为溶液质量浓度,单位为 g/L). 为简化表达,文中以 $1A$ 表达 1 个单位的亚甲基蓝溶液量.

对式(3)两边取倒数,得到 Langmuir 方程经转换可得线性方程:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q^0} + \frac{C_e}{q^0} \tag{4}$$

用 Langmuir 线性方程(4)对吸附等温线进行拟合,得 $C_e/q_e - C_e$ 的关系曲线(图 3, $R^2 =$

0.999). Langmuir 吸附等温式为 $C_e/q_e = 0.021 + 0.016 C_e$.

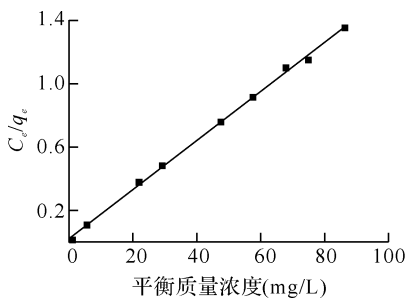


图 3 Langmuir 拟合等温线

Fig. 3 Isotherm fit by Langmuir function

由图 2 和图 3 可看出,改性累托石对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式,线性相关性均较好.从而验证了前面所说的本吸附过程属单分子层吸附.

3 模拟废水的反应动力学

为找出符合累托石吸附亚甲蓝过程动力学规律,分别用 Lagergren 准一级、准二级吸附速率模型^[6-7]、Bangham 模型和 Elovich 模型^[8-9]对吸附动力学过程进行拟合.

Lagergren 准一级动力学方程为:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \tag{5}$$

式中 q_t 为反应 t 时间的吸附量 (mg/g); t 为反应时间 (min); K_1 为准一级速率常数 (min^{-1}); q_e 为吸附反应平衡时的吸附量 (mg/g).

对式(5)积分,经转化得方程:

$$q_t = q_e - q_e e^{-K_1 \cdot t} \tag{6}$$

用 Lagergren 准一级动力学方程(6)对吸附过程进行拟合,得 $q_t - t$ 的关系曲线(图 4, $R^2 = 0.76$). Lagergren 准一级动力学方程为: $q_t = 58.972 \{1 - \exp(-0.051x)\}$

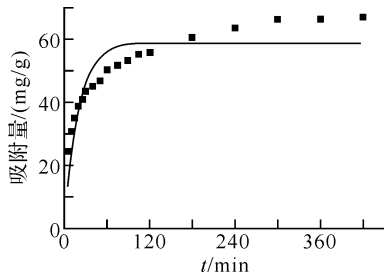


图 4 Lagergren 准一级动力学拟合

Fig. 4 Fit curve of Lagerren quasi-level kinetic equation

Lagergren 二级动力学方程为:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \tag{7}$$

式(7)中 K_2 为准二级速率常数(min^{-1});其他符号的物理意义同式(5).

对式(7)进行积分,转化为线性方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

用 Lagergren 二级动力学方程(8)对吸附过程进行拟合,得 q_t-t 的关系曲线(图 5, $R^2=0.997$). Lagergren 二级动力学方程为: $t/q_t = 0.289 + 0.014t$. 其中 $q_e=69.638$; $1/(K_2 q_e^2)=0.289$.

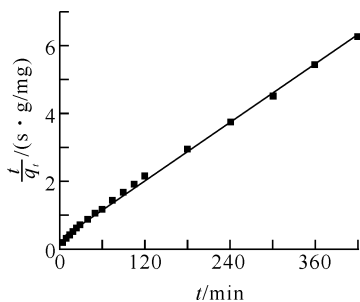


图 5 Lagergren 准二级动力学线性拟合

Fig. 5 Curve fit by quasi-second order kinetic equation

Bangham 动力学方程^[8]为:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q}{mt} \quad (9)$$

式(8)中 q 为吸附量(mg/g); t 为反应时间(min); $1/m$ 为吸附速率常数. 对式(9)进行积分,转化为线性方程为:

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{m} \lg t \quad (10)$$

用 Bangham 动力学线性方程(10)对吸附过程进行线性拟合,得 $\lg q_t - \lg t$ 的关系曲线(图 6, $R^2=0.967$). Bangham 动力学方程为: $\lg q = 1.292 + 0.217 \lg t$.

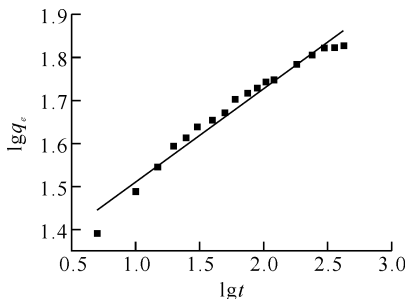


图 6 Bangham 动力学拟合

Fig. 6 Fit curve of Bangham kinetic equation

Elovich 吸附动力学方程^[9]为:

$$q_t = \alpha + k_e \ln t \quad (11)$$

式(11)中 q_t 为反应 t 时间的吸附量(mg/g); t 为反应时间(min); k_e 、 α 为吸附常数.

用 Elovich 动力学线性方程(11)对吸附过程进行线性拟合,得 $q_t - \ln t$ 的关系曲线(图 7, $R^2=0.994$). Elovich 吸附动力学方程为: $q_t = 10.02 + 9.672 \ln t$.

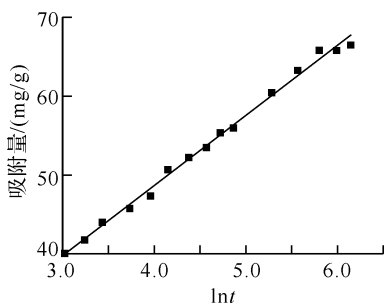


图 7 Elovich 吸附动力学方程拟合

Fig. 7 Curve fit by Elovich kinetic equation

由图 4、5、6、7 可知,除 Lagergren 准一级动力学方程外,其他三种动力学方程对本试验的吸附过程拟合的线性系数都较高,说明这三种动力学模式都能很好的描述本试验吸附过程的动力学规律.

其中, Lagergren 二级动力学模式拟合线性系数 $r^2=0.998$, 高于其他动力学模式,且由二级动力学模式推导出的理论吸附量($q_e = 69.638 \text{ mg/g}$)比一级动力学方程拟合推导出的吸附饱和量和($q_e = 58.975 \text{ mg/g}$)与试验测得吸附量($q_e = 67.103 \text{ mg/g}$)更为接近,因此, Lagergren 准二级动力学模式能更为贴切的描述改性累托石吸附亚甲基蓝的动力学过程.

5 结 语

a. 改性累托石吸附处理染料模拟废水的饱和过程的研究表明,用吸附等温线进行 Freundlich 和 Langmuir 方程对试验结果进行线性拟合,对比其拟合度(F 型 $R^2=0.971$, L 型 $R^2=0.999$),说明改性累托石对亚甲基蓝的吸附过程可以用 Langmuir 等温模式很好的描述.

b. 从改性累托石吸附处理染料模拟废水的反应动力学的研究表明,用 Lagergren 准一级、二级动力学方程、Bangham 模式动力学方程和 Elovich 动力学方程对吸附过程分别进行拟合,对比其拟合度(L_1 型 $R^2=0.76$, L_2 型 $R^2=0.997$, B 型 $R^2=0.967$, E 型 $R^2=0.994$),表明其吸附过程更符合 Lagergren 二级动力学规律. 二级动力学计算出的饱和吸附量 $q_e=69.63 \text{ mg/g}$ 比一级动力学方程计算出吸附饱和量 $q_e=58.97 \text{ mg/g}$ 更加接近试验吸附量 $q_e=67.10 \text{ mg/g}$.

参考文献:

[1] 陈云,王营茹,孙家寿. 改性累托石吸附处理染料模拟废水的试验[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(8): 82-85.

[2] Giles C H. Isotherms for adsorption of organic solutes are divided into four main classes[J]. J Am Chem Soc,1960;3793.

[3] Stephen Brunauer, Deming Lola S, W Edwards Deming, et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases [J], Schenectady N Y, 1940 (62):1723-1731.

[4] 辜敏,鲜学福. Langmuir 吸附方程的应用[J]. 广东化工, 2002(2):42-44.

[5] 王宜辰. Freundlich 吸附等温式的理论推导[J]. 烟台师范学院学报:自然科学版,1993,9(4):76-78.

[6] 李长海. 以弱碱性树脂去除废水中 5-氨基-2-氯甲苯-4-磺酸和盐酸:平衡及动力学[J]. 化工学报,2007,58(6):1494-1500.

[7] 刘荣基,张友全,熊开朗,等. 淀粉微球吸附胭脂红动力学研究[J]. 化学工程,2010,38(6):10-13.

[8] 何翊,牛盾,门阅. 高岭石对铅离子吸附性能的特征研究[J],金属矿山,2005,35(2):60-64.

[9] 梁慧锋,张孟存. pH 对 Cd 离子在 δ -MnO₂ 上的吸附与解吸的影响[J]. 环境科学与技术,2009,32(4):19-23.

Adsorption mechanism of modified rectorite adsorbing methylene blue simulation wastewater

CHEN Yun ,WANG Ying -ru ,SUN Jia -shou ,LUO Jie ,DUAN Ying -shan ,CHEN Pei -pei

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

Abstract: It is more universal for modified rectorite used to adsorbing methylene blue. The process of adsorption can be well described by Langmuir equation and Freundilch equation. The expression of Langmuir equation is $C_e/q_e = 0.020\ 96 + 0.015\ 51C_e$ and Freunderlich equation is $\lg q_e = 1.695\ 52 + 0.057\ 03\ \lg C_e$. The three kinetic equation models, which are Lagergren quasi-second order kinetic equation, Bangham kinetic equation and Elovich kinetic equation all have higher coefficient of linear and could well describe the kinetics regular pattern of adsorption, except for Lagergren first order kinetic equation.

Key words: rectorite; adsorption; methylene blue

本文编辑:龚晓宁