

文章编号:1674-2869(2014)010-0017-05

水中刚果红的磁性活性炭/纤维素微球法脱除

冯建波

湖北轻工职业技术学院,湖北 武汉 430070

摘 要:为了开发高效的可生物降解的高效染料吸附剂,采用氢氧化钠/尿素水溶液在低温下直接溶解纤维素,加入活性炭和磁性纳米粉末,通过直接滴落法制备磁性的纤维素微球,研究了吸附剂用量、刚果红溶液 pH 值、初始浓度、吸附时间、温度等因素对吸附剂吸附刚果红的影响。结果表明:湿态吸附剂在实验用刚果红量时合适的用量是 25 g;微球对刚果红的脱除率在 20 min 内时基本达到吸附平衡;溶液 pH=7.50 时,微球对刚果红的脱除率达到 96.4%;温度对吸附效果有较大的影响,在 40 ℃时效果最好;微球对刚果红的吸附形为可以用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程描述,吸附为物理吸附和化学吸附的综合过程。

关键词:纤维素;磁性纳米粒子;活性炭;吸附;刚果红

中图分类号:TQ352.9

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.010.004

0 引 言

染料是与人类的衣食住行密切相关的一种重要精细化工产品,随着工业的迅猛发展,广泛使用染料导致含染料废水大量排放到水体中而造成污染,少量染料废水排放也导致大片水体着色,既影响了水体的美观又减少透光量,从而减少水生物的光合作用^[1]。印染废水已成为水体、土壤的主要污染源,为最难治理的工业废水^[2]。水体中染料的脱除方法有絮凝,氧化或臭氧化等,但这些技术有效率低,成本高等不足,所以难以普遍使用。因此,研究者研究采用廉价易得、可重复使用的材料用于处理染料废水,一些低值材料特别天然高分子材料作为吸附剂处理印染废水的研究日益热门^[3]。

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,是组成植物细胞壁的主要成分。基于天然纤维素的水处理用吸附剂已经广泛用于吸附水中的重金属离子、有机污染物及染料等^[4]。活性炭是黑色粉末状或颗粒状的无定形碳。活性炭主成分除了碳以外还有氧、氢等元素。活性炭在结构上碳是不规则排列,交叉连接之间有细孔,在活化时将产生碳组织缺陷,因此为一种多孔碳,堆积密度低,比表面积大,可广泛用于染料的吸附及脱除工作^[5]。

磁性纳米材料是指材料尺寸在纳米级,通常在 1~100 nm 的准零维超细微粉,一维超薄膜或

二维超细纤维(丝)或由它们组成的固态或液态材料。磁性纳米材料由于比表面大的特点,对染料具有较好的吸附作用,可以在较宽酸度范围吸附大量的染料,并且吸附效率高,吸附时间短,材料可以重复使用,对于处理环境污水中的染料具有一定的应用价值^[6],其中尤其以 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 因为制备简易,应用最为广泛^[7]。

刚果红是一种联苯胺类偶氮染料,其流失率高所以易进入水体,是代表性印染污染物之一^[8-10]。其脱除的方法以吸附剂吸附应用和研究最为广泛^[11]。

本实验设计了一种包埋了磁性纳米粒子和活性炭的纤维素基吸附剂,以便提高其对染料的吸附能力,并提高其操作使得性,并以刚果红为染料污染物,研究了其吸附性能。

1 实验部分

1.1 材料

纤维素由湖北化纤集团有限公司(湖北,襄樊)提供,刚果红又名棉红、直接大红等,购自北京化工厂,分析纯,分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$,为双偶氮酸性染料。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 购自阿拉丁公司,货号: F105413,500 g;其它试剂均为分析纯。

1.2 仪器

pHS-3B 型精密 pH 计(上海精密科学仪器);超声分散器(上海五相仪器仪表有限公司);UV-1800PC 紫外可见分光光度计(中国,上海)。

收稿日期:2014-09-12

基金项目:省教育厅科研项目(D20116201)

作者简介:冯建波(1962-),男,湖北广水人,副教授,研究方向:材料化学。

1.3 微球制备方法

将 200 g NaOH/尿素(7.0/12.0, 质量比)水溶液在冰箱中冷却到 -12.7°C 后,立即加入 6.0 g 纤维素在 8 000 r/min 的转速下快速搅拌 2 min 使其溶解. 3.5 g $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 0.5 g 活性炭粉末加入到纤维素溶液中,快速搅拌 30 min 使其充分分散. 混合溶液在室温下真空脱泡. 所得混合溶液用注射器恒速滴加到氯化钠凝固浴中. 微球在凝固浴中固化 24 h,然后用去离子水洗涤直至无氯离子,使用前在水中保藏.

1.4 方法

刚果红浓度采用分光光度法测定^[12]. 在波长 499 nm 处测定其吸光度,按照拟合方程计算溶液中刚果红质量浓度,微球对溶液中刚果红的脱除率和吸附量用下式计算^[3]:

$$\text{脱除率}\% = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{平衡吸附量} = (C_0 - C_e)V/m \quad (2)$$

式(1)和(2)中, C_0 :刚果红初始质量浓度, g/L; C_e :刚果红吸附平衡质量浓度, g/L; V :刚果红溶液体积, L; m :微球吸附剂质量, g.

1.4.1 微球用量对刚果红脱除效果的影响

分别加入湿微球吸附剂 15、20、25、30 和 35 g 到盛有 100 mL 质量浓度 8 mg/L 刚果红溶液的 250 mL 锥形瓶中. 室温下振荡吸附 20 min,测定上层清液中刚果红浓度并计算脱除率.

1.4.2 吸附剂吸附时间对刚果红脱除率的影响

取微球吸附剂 6 份,每份 25 g,分别加入盛有 100 mL 质量浓度 8 mg/L 刚果红溶液的 250 mL 锥形瓶中,在摇床中室温下各振荡吸附 5、10、15、20、25 min 和 30 min,测定上层清液中刚果红浓度,并计算刚果红的脱除率.

1.4.3 刚果红溶液 pH 值对刚果红脱除效果的影响

调节刚果红溶液的 pH 值分别约为 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5,均加入 25 g 微球吸附剂到盛有 100 mL 上述刚果红溶液的 250 mL 锥形瓶中,室温下吸附 20 min,测定上层清液中刚果红浓度,并计算脱除率.

1.4.4 温度对于刚果红脱除效果的影响

取 25 g 微球吸附剂 5 份,加入到盛有 100 mL 质量浓度为 8 mg/L 刚果红溶液的 5 个 250 mL 锥形瓶中,分别在 25、35、45、55 $^{\circ}\text{C}$ 和 65 $^{\circ}\text{C}$ 温度下吸附 20 min,测定上清液中残留刚果红质量浓度,并计算脱除率.

1.4.5 刚果红溶液初始深度对刚果红脱除效果的影响

取微球吸附剂 4 份分别投入到不同质量浓度(5、8、15、20 mg/L) pH=7.50 的 100 mL

刚果红溶液的锥形瓶中,室温下振荡吸附 20 min,测定上清液中刚果红浓度,并计算脱除率.

1.4.6 吸附剂对刚果红的吸附等温线 分别加入 25 g 微球吸附剂到 100 mL 质量浓度为 5、10、15、20、25 mg/L 刚果红溶液的 250 mL 锥形瓶中,室温下振荡 20 min,测定上层清液中刚果红浓度,计算平衡溶液浓度及吸附量并以此数据作吸附等温曲线.

Langmuir 等温吸附方程为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\infty}} + \frac{1}{q_{\infty}} C_e \quad (3)$$

式中, C_e :刚果红的平衡质量浓度, g/L; q_e :平衡吸附量, mg/g; K_L :Langmuir 吸附常数, L/g; q_{∞} :单层饱和吸附量, mg/g.

Freundlich 等温吸附方程为:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式(4)中, K_F :Freundlich 吸附常数, L/g; n :常数. 试验均重复 3 次.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂用量对刚果红脱除率的影响

从图 1 可知微球对刚果红的脱除率随微球用量的增加而增大,25 g 微球时刚果红脱除率为 95.6%. 当微球吸附剂用量多于 25 g 时,刚果红脱除率基本没有增加,这是由于吸附效果与微球和溶液之间的有效接触密切相关,初始阶段当增加微球用量时,增加了微球和溶液的有效接触,当加入量达到一定时有效接触的增加有限,脱除率保持不变. 所以试验选定 25 g 为吸附剂用量.

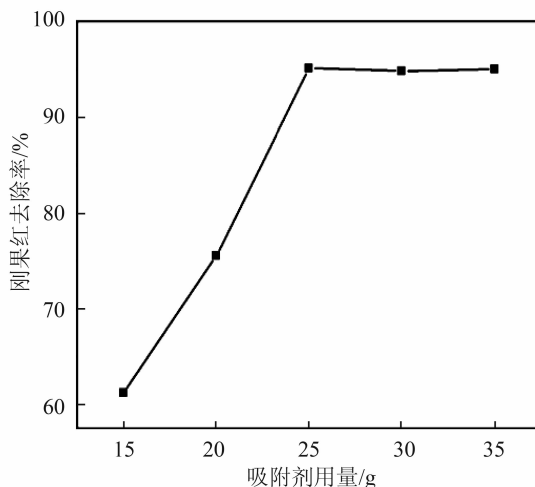


图 1 微球用量对刚果红脱除效果的影响

Fig. 1 Effect of dosage of microspheres on removal rate of Congo red

2.2 吸附时间对刚果红脱除率的影响

由图 2 可知初始阶段随时间的增加微球对刚

果红的脱除率增加很快, 20 min 后不再有大的增加且达到吸附平衡, 之后增加时间脱除率保持稳定. 故试验时间选定为 20 min.

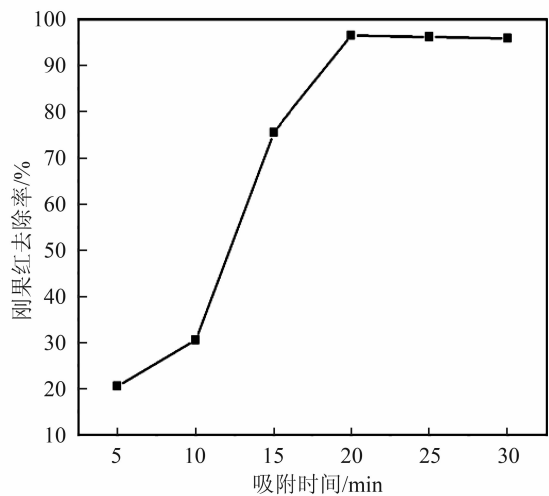


图 2 时间对刚果红脱除效果的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on removal rate of Congo red

2.3 刚果红溶液 pH 值对刚果红脱除率的影响

图 3 可知吸附剂对刚果红的脱除效果随着溶液 pH 值增大相应增加, pH=7.50 时, 脱除率可达 96.2%, 随着 pH 值的继续增加脱除率基本不变. 这是由于微球中含有羟基等官能团, 当刚果红溶液 pH 值<7 时, 二者结合相对较难, 随着 pH 值继续增大, 微球对染料的吸附随之增加, 在刚果红溶液 pH 值=7.50 时, 微球对其吸附有最大吸附量.

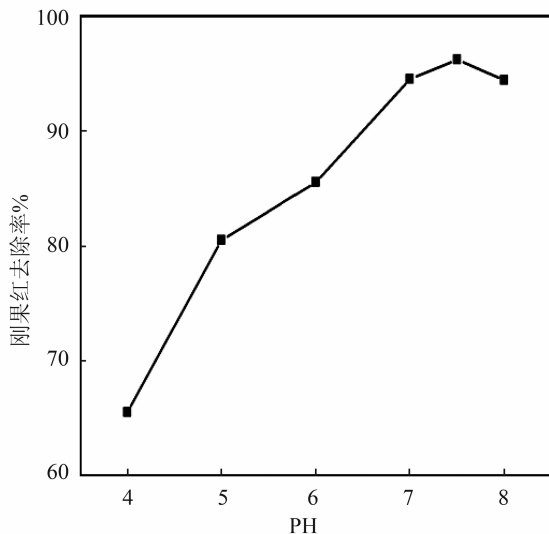


图 3 pH 值对刚果红脱除效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on removal rate of Congo red

2.4 温度对刚果红脱除率的影响

从图 4 可知, 在 25~40 ℃ 时, 微球对刚果红的脱除率从 90.3% 增加到 96.5% 当温度从 25 ℃ 升高 40 ℃ 时, 此温度范围内微球对刚果红的吸附有比较好的效果. 当温度高于 40 ℃ 时, 脱除效果

大幅下降, 这可能是因为温度升高会使染料的解析速度远大于吸附速度而不利于微球对染料刚果红的吸附.

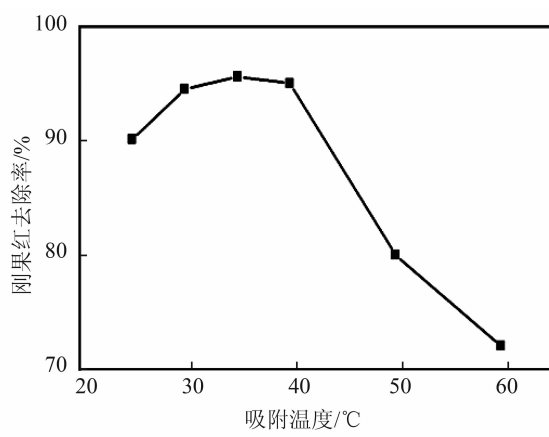


图 4 温度对刚果红脱除效果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on removal rate of Congo red

2.5 刚果红溶液初始深度对刚果红脱除率的影响

由图 5 可知刚果红溶液初始质量浓度从 5 mg/L 增到 15 mg/L 时, 脱除率逐步增大, 脱除率可达 96.4%, 但刚果红溶液浓度继续增加时, 脱除率变化不明显, 这是由于微球吸附量已经达到饱和.

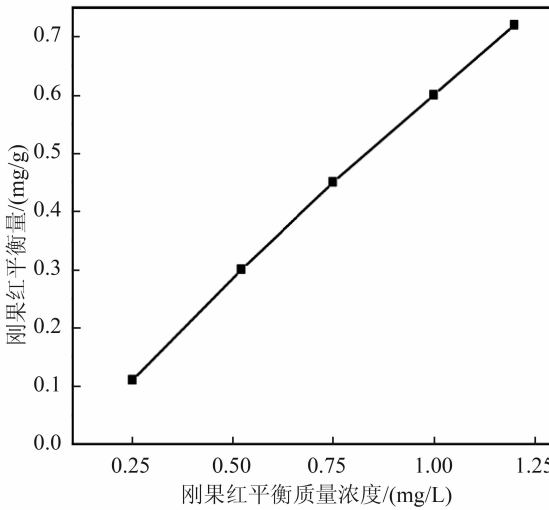


图 5 刚果红初始浓度对刚果红脱除效果的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration of Congo red on removal of Congo red

2.6 微球对刚果红的吸附等温线

对图 6 中数据采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程进行模拟, 求出它们的等温吸附模型参数, 代入式(3)和式(4) 得到, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程的决定系数分别为 0.997 5, 0.952 5, 故 2 种模型都能近似模拟此染料的吸附平衡数据, 可以认为制备的微球对刚果红的吸附是化学吸附和物理吸

附的综合作用^[11].

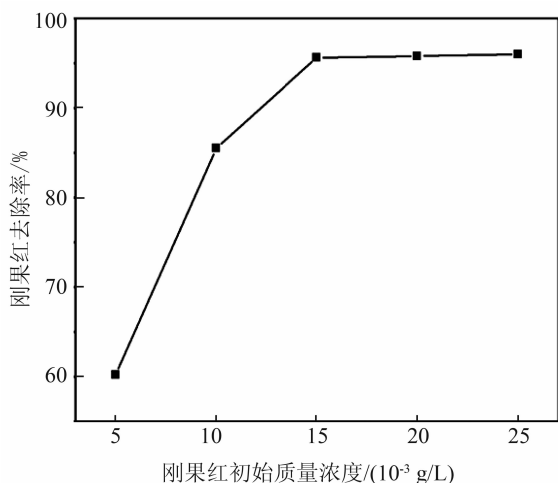


图 6 微球对刚果红的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherm of Congon red

3 结 语

包埋活性炭的磁性纤维素微球有较强的吸附脱除作用,吸附平衡时间约为 20 min. pH 为弱碱性时包埋活性炭的磁性纤维素微球吸附脱除刚果红的较适宜,pH=7.50 时,刚果红脱除率达到了 96.2%.包埋活性炭的磁性纤维素微球对刚果红的等温吸附过程均比较符合 Langmuir 和 Freundlich 模型,所以微球对刚果红的吸附是化学吸附和物理吸附的综合作用的结果.包埋活性炭的磁性纤维素微球是一种吸附脱除刚果红染料的功能材料,有望用于水相中染料的脱除.

致 谢

感谢湖北省教育厅以及湖北轻工职业技术学院的资助.

参考文献:

[1] 邹秋月,杨萍,王燕,等. 牡蛎壳煅烧物对刚果红的吸附研究[J]. 化工技术与开发, 2010(6): 48-50.
ZOU QIU-yue, YAN Ping, WAN Yan, et al. Study on adsorption of Congo red in water on calcined oyster shell powder[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2010(6): 48-50. (in Chinese).

[2] 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.
ZHAO Er-lao, WANG Mei-lin, FAN Jian-feng. Adsorption of congo red by peanut shells[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2010, 26(4): 372-375. (in Chinese).

[3] 贾海红,周洪英,王学松. 生物吸附剂壳聚糖对刚果

红的吸附[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(6): 651-655.

JIA Hai-hong, ZHOU Hong-ying, WANG Xue-song. Study on the biosorption of congo red by chitosan[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2013, 32(6): 651-655. (in Chinese).

[4] 田野,孟令蝶,吴敏,等. 纤维素基吸附剂——绿色,经济的水处理材料[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 326-330.

TIAN Ye, MENG Ling-die, WU Min, et al. Cellulose based adsorbents-green and low-cost materials for water treatment[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(1): 326-330. (in Chinese).

[5] 董静,黄建骅,程岚,等. 改性棕榈纤维活性炭对活性染料的吸附性能[J]. 纺织学报, 2014, 35(5): 72-80.

DONG Jing, HUANG Jian-hua, CHENG Lan, et al. Adsorption kinetics of reactive dye onto modified palm fiber activated carbon[J]. Journal of Textile Research, 2014, 35(5): 72-80. (in Chinese).

[6] 陈晓影,姜大伟,连丽丽,等. Fe₃O₄@NiSiO₃ 磁性纳米粒子对刚果红的吸附性能研究[J]. 吉林化工学院学报, 2014, 31(3): 43-46.

CHEN Xiao-ying, LOU Da-wei, LIAN Li-li, et al. The study on the adsorption of congo red on Fe₃O₄@NiSiO₃ magnetic particles[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2014, 31(3): 43-46. (in Chinese).

[7] SHI H. Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with controlled morphology using urease and their application in dye adsorption[J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 12474-12479.

[8] DAWOOD S, SEN T K, PHAN C. Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2014, 225(1): 1-16.

[9] MITTAL A. Process development for the removal of hazardous anionic azo dye Congo red from wastewater by using hen feather as potential adsorbent[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(1-3): 227-237.

[10] WANG W. Au nanoparticles decorated Kapok fiber by a facile noncovalent approach for efficient catalytic decoloration of Congo Red and hydrogen production[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 237: 336-343.

[11] LUO X, ZHANG L. High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping

activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1): 340-347.

ted carbon and its regeneration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1): 287-295.

[12] PURKAIT M. Removal of congo red using activa-

Removal of Congo red in water by magnetic activated carbon/cellulose microspheres

FENG Jian-bo

Hubei Light Industry Technology Institute, Wuhan 430070, China

Abstract: To develop high effective adsorbents for removal of dyes, the magnetic nanoparticles and activated carbon powders were embedded in cellulose matrix to fabricate a bioadsorbent. The effects of dosage of microspheres, initial concentration of Congo red, pH, time and temperature on the removal rate of Congo red were studied. Results show that the dosage of wet adsorbent with Congo red adsorption is 25 g; the adsorption reaches equilibrium in 20 minutes; removal rate of Congo red reaches 96.4% at pH of 7.50 at the room temperature; temperature has a greater influence on the adsorption process, which is best at 40 °C. The isothermal adsorption behavior of magnetic cellulose composite microspheres on Congo red can be described by Langmuir and Freundlich equation, and the adsorption process is physical adsorption and chemical adsorption.

Keywords: cellulose; magnetic nanoparticles; activated carbon; adsorption; Congo red.

本文编辑:张 瑞