文章编号: 1674-9057(2015)01-0147-05

doi:10.3969/j. issn. 1674 - 9057. 2015. 01. 024

柚子皮活性炭对刚果红吸附性能试验

何昭菊^{1a}, 陆燕勤¹, 张 华^{1a}, 张 笛¹, 罗柳丹^{1a}, 李小霞²

(1. 桂林理工大学 a. 环境科学与工程学院; b. 广西矿冶与环境科学试验中心, 广西 桂林 541004; 2. 桂林市城市规划设计研究院, 广西 桂林 541002)

摘 要:采用氯化锌浸渍法制备柚子皮活性炭,研究了该活性炭对染料废水中刚果红的吸附性能。结果表明:在pH=11时,吸附效果最好;投加量越大,单位质量活性炭对刚果红的吸附量越小;吸附量随溶液初始浓度的升高而增加;刚果红的吸附在90 min 内基本可以达到平衡,柚子皮活性炭对刚果红的吸附是物理性质的、自发的;等温吸附可采用Langmuir等温模型拟合且相关性显著;动力学吸附过程很好地遵循准二级动力学模型,刚果红在柚子皮活性炭孔隙中的扩散不是唯一的速率控制步骤,可能有多个步骤共同控制该吸附过程。

关键词: 柚子皮活性炭; 刚果红; 吸附性能

中图分类号: X703; X705

目前,生活和生产的各领域中应用了许多不同结构的染料,主要有偶氮、蒽醌、杂环、三苯甲烷等类型,其中偶氮染料因其化学稳定性高难以降解、毒性强而成为废水处理中的难点^[1]。刚果红(Congo red, CR)是一种典型双偶氮染料,主要用于棉、粘胶的染色及造纸工业。近年来以植物为原料制备新型活性炭,已成为吸附技术研究的热点^[2-8]。但以柚子皮为原料制备的活性炭对刚果红的吸附研究还未见相关报道。柚子是南方较常见的一种水果,柚子皮呈丰富的多孔结构且白色絮状层中富含纤维素,是一种很理想的染料吸附剂材料^[9-11]。本文采用氯化锌浸渍制备柚子皮活性炭并用于处理刚果红染料废水。

1 试验部分

1.1 材料、试剂和仪器

柚子皮原料取自广西桂林市某水果市场。刚果红($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、氯化锌($ZnCl_2$)、硫酸(H_2SO_4)、硝酸

文献标志码: A

(HNO₃)等均为分析纯,溶液采用去离子水配置。

UV-6100 型紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司; SHZ-B型回旋式水浴恒温振荡器,上海博讯实业有限公司医疗设备厂; TDL-40B台式离心机,上海安亭科学仪器厂制造; 电子天平,上海奥豪斯仪器有限公司; Starter 3C型精密 pH 计,上海奥豪斯仪器有限公司; DNG-9036A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司; 马弗炉,上海能源仪器厂。

1.2 活性炭制备方法

将原料柚子皮清理、干燥、粉碎,过30目(0.60 mm)筛,备用;称取粉碎好的柚子皮10.00g和氯化锌20.00g放入锥形瓶中,然后加入100 mL超纯水搅拌混匀,将混匀的料液置于50℃的恒温振荡器浸渍5h,振速100 r/min;将浸渍好的料液取出,110℃烘干4h,放入已升至500℃的马弗炉中,恒温活化80 min;从马弗炉中取出活化好的试样,用体积比为1:9的盐酸溶液浸泡一段时间,再用去离子水洗涤至中性;将洗涤好的

收稿日期: 2014-01-03

基金项目: 广西矿冶与环境科学实验中心项目(KH2012ZD004); 广西危险废物处置产业化人才小高地项目

作者简介: 何昭菊 (1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水污染控制工程, 791972398@ qq. com。

通讯作者: 陆燕勤, 副教授, 417940176@ qq. com。

引文格式: 何昭菊, 陆燕勤, 张华, 等. 柚子皮活性炭对刚果红吸附性能试验 [J]. 桂林理工大学学报, 2015, 35 (1):

147 – 151.

试样放入110 ℃电热鼓风烘箱中干燥 6 h, 冷却后将试样粉碎过 60 目 (0.25 mm) 筛,即得到柚子皮活性炭吸附剂。

1.3 试验和分析方法

分别向一系列 100 mL 离心管中加入一定质量的柚子皮活性炭和 50 mL 一定浓度的 CR 溶液,调整溶液 pH 值(用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节)、活性炭投加量、CR 初始浓度和吸附时间等参数,当控制某一变量时,其他因素相同,加塞后以 150 r/min 的振荡速度进行恒温水浴振荡,温度 T=30 °C,一定时间后取出,离心、过滤,使用紫外线分光光度法测定滤液吸光度,最大吸收波长为 497 nm。计算吸附量 q 和去除率 Y:

$$q = (C_0 - C_e) V/m,$$

 $Y = (C_0 - C_e/C_0) \times 100\%$

式中: C_0 和 C_e 分别为初始和吸附平衡时 CR 溶液的浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂投加量, g_o

2 结果与讨论

2.1 pH 值对刚果红吸附效果的影响

试验条件:溶液 pH 值分别为 4、5、6、7、8、9、10、11、12、13, CR 初始浓度 400 mg/L,活性炭投加量为 0.10、0.15 g,吸附时间 t=2 h。结果见图 1。

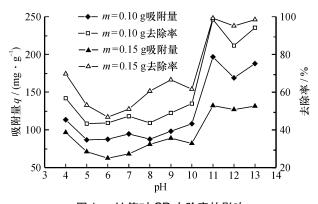


图 1 pH 值对 CR 去除率的影响 Fig. 1 Effect of pH on removal rate of CR

去除率随 pH 的增大而逐渐增加, 当 pH = 11、 投加量为 0.10 g 时,吸附效果最好,吸附量达到 196.67 mg/g;在中性条件下吸附效果略低,这与 柚子皮活性炭的物理性质和水中 CR 的存在形态有 关。由于柚子皮活性炭表面富含羟基、羰基等含 氧基团,这些基团主要来源于柚子皮的(半)纤维素^[10],羟基、氢键分别与染料结合、络合,且羧基能在水中使活性炭表面产生电荷,通过静电吸附与染料结合,因此本试验主要以物理吸附为主,离子交换甚少。由于柚子皮活性炭接触水后常带负电,所以当pH < 7 时,溶液中较多的质子与 CR 竞争结合活性炭表面的吸附位点,含氧基团与 CR 的吸附结合较困难;当pH > 7 时,大量含氧基团与 CR 分子中的—SO。和—NH2产生静电吸引作用,而柚子皮活性炭纤维在碱性条件下容易溶胀而形成较大溶胀区,有利于吸附 CR。因此,最佳溶液 pH = 11,后续试验均在该 pH 值下进行。

2.2 投加量对刚果红吸附效果的影响

试验条件:投加量分别为 0.050、0.075、0.100、0.125、0.150 g, CR 初始浓度 400 mg/L, pH=11,吸附时间 t=2 h。结果见图 2。

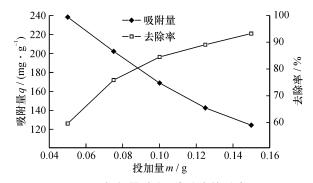


图 2 投加量对 CR 去除率的影响 Fig. 2 Effect of dosage on removal rate of CR

去除率随着柚子皮活性炭投加量的增加而逐渐增大,投加量为0.15 g时,去除率达到93.23%。其原因是在一定条件下,随投加量的增加,参与吸附的官能团总数及有效接触面积增大,吸附率增加迅速;投加量超过一定量后,活性炭与CR溶液有效接触面积不再增加,吸附率增加缓慢。此外,吸附量随投加量的增加反而减小,这是因为越多活性炭虽然可以提供更多的吸附位点和内外表面积,但单位质量活性炭的吸附位点可能被部分掩蔽,且CR的浓度一定,达到吸附平衡时,剩余浓度下降。

2.3 初始浓度和吸附时间对刚果红吸附效果的影响

试验条件:吸附时间 t 分别为 3、6、9、12、18、30、45、60、75、90、120 min, CR 初始浓度分别为 200、250、300、350、400、450 mg/L,活性炭投加量 0.10 g,pH = 11。结果见图 3。

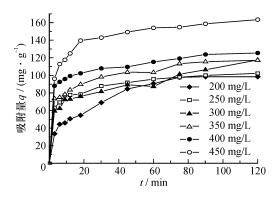


图 3 初始浓度和吸附时间对 CR 去除率的影响 Fig. 3 Effect of initial concentration and contact time on removal rate of CR

CR 浓度从 200、250、300、350、400、450 mg/L 时, 去除率逐渐降低, 而平衡吸附量从 98.63 mg/g 增大到 163.44 mg/g。这是由于 CR 初 始浓度较低时, 柚子皮活性炭表面大部分没有达 到饱和; 随着初始浓度升高, CR 分子与活性炭表 面的接触机会增加, 使活性炭的吸附位点得到了 充分利用,且溶液中的 CR 与活性炭内外表面的浓 度差增大, 有利于 CR 分子向活性炭表面和内部孔 隙扩散。因此, 柚子皮活性炭适合处理较高浓度 的 CR 溶液。3~12 min 时吸附量增加较快, 这是 吸附质扩散到活性炭表面的过程(膜扩散);12~ 90 min 时吸附量增加平缓,这是吸附质扩散到活 性炭内部孔隙中的过程(孔隙扩散);90~120 min 时吸附量增加较平缓或基本不变,可认为吸附 已经达到平衡状态。该过程符合多孔吸附剂液相 吸附的基本特点。因此, 柚子皮活性炭对 CR 的吸 附是一个快速的吸附过程, 90 min 即可达到平衡。

2.4 等温吸附模型

试验条件:活性炭投加量分别为 0.05、0.10、0.15 g, CR 初始浓度分别为 50、100、150、200、250、300、350 mg/L, pH = 11, 吸附时间 t = 3 h。

Langmuir 方程^[12]:
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e \cdot q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m}$$
;

Freundlich 方程^[12]: $\ln q_e = n \ln C_e + \ln K_F$;

Temkin 方程^[13]: $q_e = B_1 \ln C_e + B_1 \ln K_T$ 。 式中: C_e 是吸附平衡时剩余 CR 浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_m 指吸附平衡时最大吸附量,mg/g; n 代表吸附强度和吸附率; $K_L(L/mg)$ 、 $K_F(mg^{1-n}g^{-1}L^n)$ 、 $K_T(L/g)$ 分别为 Langmuir、Freundlich和 Temkin吸附平衡常数; B_1 为常数。分别以 $1/q_e$ 对 $1/C_e$ 、 $\ln q_e$ 对 $\ln C_e$ 、 q_e 对 $\ln C_e$ 作图,拟合参数见表 1。

可见, 3 个等温模型都能很好地拟合柚子皮活性 炭对 CR 的吸附过程,由 R^2 可知,吸附数据与 Langmuir 模型拟合最好,相关系数都大于 0.96。由 K_L 、 K_F 、 K_T 可知投加量为 0.10 g 时吸附率和吸附力最好。

Langmuir 方程的基本假设是吸附剂表面均匀,吸附位与吸附质分子——对应,即单层吸附,由 $R^2 > 0.96$ 可推测柚子皮活性炭对 CR 的吸附为单层吸附; K_L 为吸附结合能,MBC ($q_m \times K_L$) 为最大缓冲容量,能综合反映活性炭对 CR 的吸附强度和容量。在 3 种投加量条件下的 MBC 分别为6 895、96 154 和 37 889 L/kg,表明柚子皮活性炭对固液体系的缓冲能力强。Freundlich 方程中,n < 1 表明吸附容易进行;n > 1 表明高浓度时吸附容易进行,较低浓度时吸附很难进行;n > 2 表明吸附难以进行^[12]。由表 1 可知,活性炭对 CR 的吸附强度较大,吸附过程容易且是自发的。Temkin 方程的理论前提是随着吸附的进行,吸附过程中消耗的能量呈线性减少。

2.5 吸附动力学方程

试验条件:吸附时间 t 分别为 3、6、9、12、18、30、45、60、75、90、120 min, CR 初始浓度分别为 200、250、300、350、400、450 mg/L, 活性炭投加量 0.10 g, pH = 11。

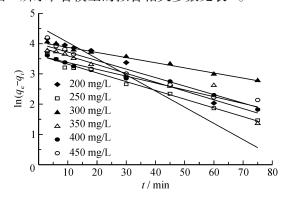
Lagergren 准一级动力学模型方程: $\ln(q_e - q_i)$ = $\ln q_e - K_1 t$,

表 1 柚子皮活性炭吸附 CR 的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程拟合结果
Table 1 Langmuir,Freundlich and Temkin model constants and correlation coefficients for
adsorption of CR onto pomelo-peel activated carbon

				•	1	1				
投加	$q_{{}_{ m exp}}/$	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型		
量/g	$(mg\boldsymbol{\cdot}g^{-1})$	K_{L}	$q_{\rm m}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$	R^2	$K_{\scriptscriptstyle m F}$	n	R^2	K_{T}	$B_{\scriptscriptstyle 1}$	R^2
0. 05	215. 55	0.0262	263. 16	0. 996 0	15. 749 4	0. 554 0	0. 968 4	0. 243 6	60. 417	0. 980 4
0.10	130. 96	1.009 6	95. 24	0. 964 1	37. 203 4	0. 267 5	0.9698	10. 253 5	16. 971	0. 936 5
0. 15	114. 85	0. 136 4	277. 78	0.9824	33. 205 0	0.7800	0. 938 8	2. 685 6	39. 872	0.9130

准二级动力学模型方程^[14]: $\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2}$

Morris-Weber 粒内扩散模型方程: $q_t = K_3 t^{1/2} + C_0$ 式中: q_t 为时间 t 时的吸附量,mg/g; q_e 为平衡吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; $K_1(1/min)$ 、 $K_2(mg/(g \cdot min))$ 、 $K_3(mg/(g \cdot min)^{1/2})$ 分别为准一级、准二级和粒内扩散模型反应速率常数;C为常数。分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t, t/q_t 对 t, q_t 对 $t^{1/2}$ 作图,得到柚子皮活性炭吸附 CR 的准一级、准二级动力学和粒内扩散模型模拟图,结果如图 4、图 5、图 6 所示;各模型的拟合相关参数见表 2。



H 柚子皮活性炭吸附 CR 的准一级动力学模型

 $\begin{array}{ll} \mbox{Fig. 4} & \mbox{First order plots for CR adsorption on} \\ & \mbox{pomelo-peel activated carbon} \end{array}$

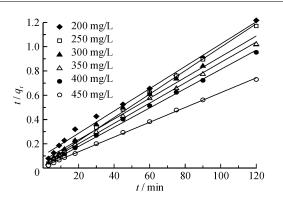


图 5 柚子皮活性炭吸附 CR 的准二级动力学模型 Fig. 5 Second order plots for CR adsorption on

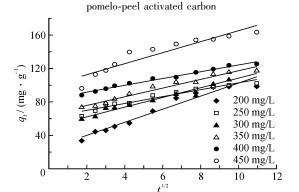


图 6 柚子皮活性炭吸附 CR 的粒内扩散模型 Fig 6 Intra-particle diffusion plots for CR adsorption

Fig. 6 Intra-particle diffusion plots for CR adsorption on pomelo-peel activated carbon

表 2 柚子皮活性炭吸附 CR 的速率参数

Table 2 Kinetic adsorption rate constants for CR adsorption by pomelo-peel activated carbon

浓度/	浓度/ $q_{ m exp}/$		准一级动力学参数			准二级动力学参数			粒内扩散模型参数		
(mg • L ⁻¹)	$(mg\boldsymbol{\cdot} g^{-1})$	K_1	$q_{\scriptscriptstyle e}/(\mathrm{mg}ullet\mathrm{g}^{\scriptscriptstyle{-1}})$	R^2	K_2	$q_{\rm e}/({\rm mg}\boldsymbol{\cdot}{\rm g}^{-1})$	R^2	K_3	C	R^2	
200	98. 63	0.054	97. 49	0. 889 9	0.000 7	109. 89	0. 992 0	7. 797	24. 80	0. 952 2	
250	102. 44	0.029	37. 18	0.987 0	0.002 3	104. 17	0. 998 6	4. 100	62. 01	0. 944 1	
300	117. 64	0.017	57. 37	0. 984 4	0.001 (117. 65	0. 986 7	5. 978	50.66	0.9892	
350	117. 35	0.029	49. 07	0.926 2	0.001 6	120. 48	0. 996 8	5. 183	65.66	0.965 3	
400	125. 55	0.023	36. 77	0. 978 1	0.002 1	126. 58	0. 997 6	4. 044	83. 91	0. 982 1	
450	163. 44	0. 028	54. 86	0. 933 1	0.001 6	166. 67	0. 999 1	6. 559	99. 65	0. 881 3	

准一级动力学模型中,实测数据 q_{exp} 值和拟合所得平衡吸附量 q_e 值不一致,不能说明柚子皮活性炭对 CR 的吸附符合该模型。准二级动力学模型中,由于 R^2 都达到 0. 98 以上且 q_{exp} 值和 q_e 值相差很小,说明吸附数据与该模型拟合最好,相关性最显著,即准二级吸附动力学方程能更好地描述 CR 在柚子皮活性炭上的吸附行为。若 C 等于零,说明粒内扩散是唯一的吸附速率控制步骤;若 C 不等于零,则相反 [15]。可见,CR 在柚子皮活性

炭孔隙中的扩散不是唯一的速率控制步骤,可能 有多个步骤共同控制该吸附过程。

3 结 论

(1) 用制备的柚子皮活性炭吸附刚果红染料最适宜的吸附条件为: pH = 11、吸附时间 2 h、活性炭投加量为 0.10 g、初始浓度为 400 mg/L。单位质量活性炭的吸附容量随着活性炭投加量的增加而减小; CR 初始浓度越大,吸附量越大; CR

在柚子皮活性炭上的吸附在 90 min 内基本可以达到平衡,吸附过程以物理吸附为主。

- (2) Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温线模型都能很好地拟合柚子皮活性炭对 CR 的吸附过程,吸附数据与 Langmuir 模型拟合最好。柚子皮活性炭对固液体系的缓冲能力强,吸附是单层吸附,吸附过程容易且是自发的。准二级动力学模型与数据拟合最好,能更好地描述 CR 在柚子皮活性炭上的吸附行为。
- (3) 柚子皮属于农业废弃物,价廉易得,且对 CR 染料吸附效果较好,可作为染料废水处理的吸附材料。

参考文献:

- [1] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M, et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies [J]. J. Colloid. Interface Sci., 2005, 288 (2): 371 – 376.
- [2] Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142 (1): 144-152.
- [3] Demir H, Top A, Balköse D, et al. Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica fibers [J]. J. Hazard. Mater., 2008, 153 (1): 389-394.
- [4] 王文静, 陈慧, 胡真虎. 蒲草根对阴离子染料刚果红的吸附及其机理研究 [J]. 广东化工, 2009, 36 (9): 13-14,48.
- [5] 王元凤. 谷壳和梧桐树叶对水体中亚甲基蓝和刚果红的吸

- 附研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2007.
- [6] 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.
- [7] 赵二劳, 王欣, 白建华, 等. 高粱秸秆对刚果红的吸附性能分析 [J]. 湖北农业科学, 2011, 50 (22): 4562 4564.
- [8] 张华, 张学洪, 苑守瑞, 等. 柚皮基活性炭吸附除磷试验 [J]. 2013, 33 (2): 359-363.
- [9] 黄洪,颜环环,雷鸣.中性红在柚子皮上的吸附机制研究[J].环境污染与防治,2010,32(10):41-45.
- [10] 周殷, 胡长伟, 李鹤, 等. 柚子皮吸附剂的物化特性研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (11): 87-91.
- [11] 周殷,胡长伟,李建龙. 柚子皮吸附水溶液中亚甲基蓝的 机理研究 [J]. 环境科学研究,2008,21(5):49-54.
- [12] EI-Sheikh A H, Newman A P, Said A J, et al. Improving the adsorption efficiency of phenolic compounds into olive wood biosorbents by pre-washing with organic solvents: Equilibrium, kinetic and thermodynamic aspects [J]. J. Environ. Manage., 2013, 118: 1-10.
- [13] Hameed B H, Mahmoud D K, Ahmad A L. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (Citrus grandis) peel in a batch system [J]. Colloids. Surf. A.: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 316 (1): 78-84.
- [14] Bulut Y, Aydin H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells [J]. Desalination, 2006, 194 (1-3): 259-267.
- [15] Dogan M, Abak H, Alkan M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell; Kinetics, mechanism and activation parameters [J]. J. Hazard. Mater. ,2009,164(1):172-181.

Congo red adsorption from wastewater by activated carbon of pomelo peel

HE Zhao-ju^{1a}, LU Yan-qin¹, ZHANG Hua^{1a}, ZHANG Di¹, LUO Liu-dan^{1a}, LI Xiao-xia² (1. a. College of Environmental Science and Engineering; b. Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guilin Urban Planning and Design Institute, Guilin 541002, China)

Abstract: Activated carbon adsorbent was prepared from pomelo peel by activation with zinc chloride. The absorbing effect of activated carbon on Congo red is studied. The results suggested that when pH = 11, the adsorption was the best. The higher the dosage, the less the adsorbing capacity on Congo red was. Adsorption could be increased by enhancing the initial Congo red concentration. It was found that the adsorption of Congo red was of physical nature, spontaneous and the adsorption got to the balance basically after 60 min. When isothermal adsorption of Congo red used the Freundlich isothermal model fitting, the adsorption kinetics process of Congo red satisfactorily follows the second order kinetic model. However, the pore diffusion of Congo red in pomelo peel activated carbon adsorption was not the only rate controlling step, the adsorption process may be controlled by multiple steps together.

Key words: pomelo peel activated carbon; Congo red; adsorption property