

文章编号:1674-2869(2014)09-0023-06

生物炭对亚甲基蓝的吸附动力学

汤亚飞,刘作煊,周旋

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:采用静态吸附试验确定生物炭吸附的最适宜温度、振荡速度、亚甲基蓝初始浓度、生物炭投加量及吸附时间的范围,选择吸附温度、亚甲基蓝初始浓度、生物炭的投加量进行正交实验,得到最优吸附工艺条件:反应温度 35 ℃,生物炭的投加量 0.4 g,亚甲基蓝的浓度 45 mg/L,生物炭对亚甲基蓝的去除率 98.6%,吸附量 5.54 mg/g. 最优条件下的动力学研究表明亚甲基蓝溶质分子在两相界面上进行的吸附达到平衡时,亚甲基蓝浓度与生物炭的吸附量之间符合 Freundlich 吸附等温线. 吸附动力学特性符合准二级吸附动力学,生物炭对于亚甲基蓝的吸附以化学吸附为速率控制步骤.

关键词:生物炭;正交试验;准二级吸附动力学

中图分类号:TQ150.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.09.005

0 引言

随着印染工业的发展,环境污染问题日益突出,印染废水成为国内外公认的难处理工业废水之一^[1-4]. 研究发现新型的具有高选择性、高效率且廉价的吸附剂,就成为进一步发展和应用废水吸附处理法的一个关键性科学技术问题^[5-6]. 生物炭是一种经过高温裂解“加工”过的生物质,应用前景广阔.

1 实验

1.1 实验材料

生物炭是黄姜皂素工业废渣经过预处理、破碎及干燥、热解、过筛制备而得^[7]. 将黄姜废渣洗涤、干燥后,粉碎至 80 mm 以下,在 105 ℃下干燥至恒重,再在 500 ℃的高温下在马弗炉里灼烧 2 h,再在反应炉内热解 1.5 h 后冷却至室温,再过筛成粒径为 0.5~1 mm.

实验仪器:紫外分光光度计、SHA-C 数显水浴恒温振荡器、BL-220H 电子精密天平、TGL-16G 台式离心机.

1.2 试验水样

本实验水样为自配分析纯亚甲基蓝模拟染料废水(母液质量浓度为 1 g/L).

1.3 试验方法

将一定量的生物炭置入 250 mL 锥形瓶中,

加入 50 mL 一定浓度的亚甲基蓝染料水溶液,在设定的温度下在水浴摇床上以一定的速度振荡,在吸附达到平衡后,将溶液在离心机上与固体分离,将得到的上清液用分光光度计在吸收波长为 665 nm 测定吸光度,计算该新型吸附剂的吸附量和吸附率. 吸附量和吸附效率计算公式分别为式(1)和式(2).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%. \quad (2)$$

公式中: q_e 是吸附剂对亚甲基蓝的平衡吸附量,单位是 mg/g; C_o 代表亚甲基蓝初始浓度,单位是 mg/L; C_e 指的是吸附平衡后上清液中的亚甲基蓝的浓度,单位是 mg/L; V 是亚甲基蓝溶液的体积; W 是干燥吸附剂的重量; η 表示吸附效率.

按照上述实验方法分别测定不同亚甲基蓝初始浓度、吸附时间、生物炭质量、温度、振荡速度条件下吸附剂的平衡吸附量和吸附率.

选择对吸附影响较大的三个因素进行正交试验,测定吸附剂的平衡吸附量和吸附率.

2 结果与讨论

2.1 单因素对吸附的影响

时间因素:在将生物炭质量设为 0.5 g,质量浓度为 30 mg/L 的亚甲基蓝 50 mL,温度为 30 ℃,振

收稿日期:2014-06-04

作者简介:汤亚飞(1964-),男,湖北黄梅人,教授,博士,硕士研究生导师. 研究方向:环境工程.

荡速度 112 r/min, 在吸附时间为 20 min、40 min、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 分别取样, 将溶液在离心机上与固体分离, 将得到的上清液用分光光度计在吸收波长为 665 nm 下测定吸光度, 计算该新型吸附剂的平衡吸附量和吸附率, 结果见图 1。图 1 表明, 吸附时间越长, 生物炭的吸附量和吸附效率越大, 当吸附时间大于 4 h, 吸附量和吸附效率增长趋势平缓, 生物炭吸附接近饱和。

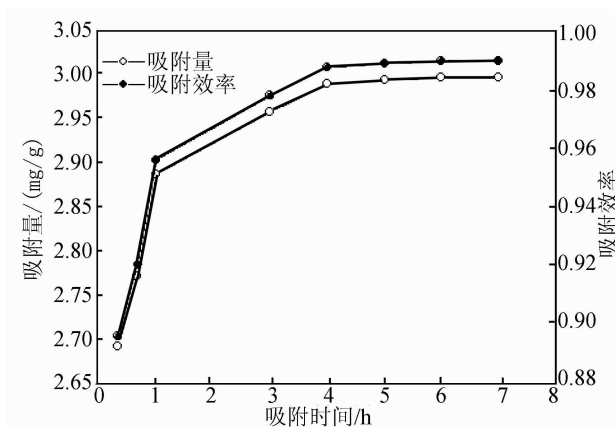


图 1 时间对生物炭吸附的影响

Fig. 1 Effects of time on adsorption of methylene blue by biochars

温度因素: 吸附时间取上述吸附平衡时间 4 h, 在温度为 20、27.5、35、42.5、50 °C 时, 其他按上述条件和方法步骤进行实验, 结果见图 2。

由图 2 表明, 温度越高, 吸附效率和吸附量越大, 此吸附以化学吸附为主导。

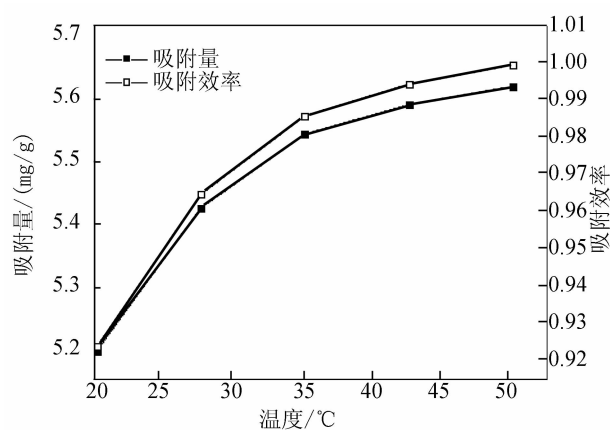


图 2 温度对生物炭吸附的影响

Fig. 2 Effects of temperature on adsorption of methylene blue by biochars

亚甲基蓝初始浓度因素: 取上述最佳吸附温度, 在亚甲基蓝初始浓度为 15、22.5、30、37.5、45、

60、90 mg/L 时按照上述其他条件和步骤进行实验, 结果见图 3。图 3 表明一定范围内, 亚甲基蓝初始浓度越高, 吸附量越大, 吸附效率越低。

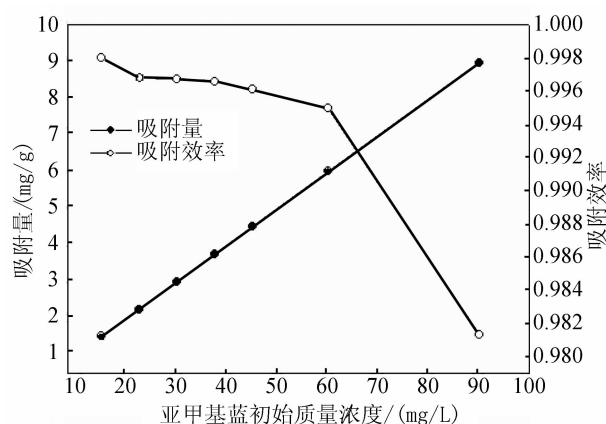


图 3 亚甲基蓝初始浓度对生物炭吸附的影响

Fig. 3 Effects of initial concentration of methylene blue on adsorption of methylene blue by biochars

生物炭投加量因素: 取上述实验所得最佳亚甲基蓝初始浓度, 投入生物炭质量为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 g 时按照上述其他条件和步骤进行实验, 结果见图 4。图 4 表明, 生物炭投加量增大, 吸附量变小, 吸附率增大。

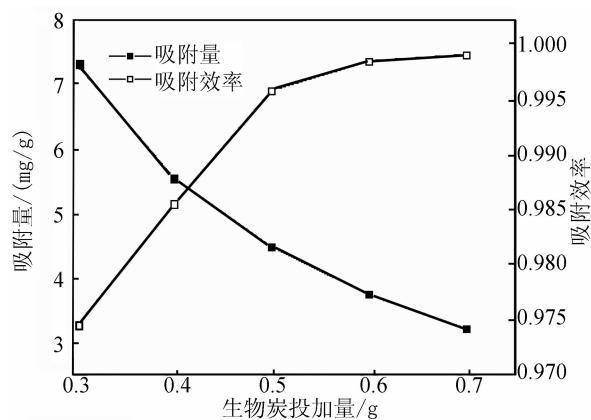


图 4 生物炭投加量对生物炭吸附的影响

Fig. 4 Effects of biochar dosage on adsorption of methylene blue by biochars

振荡速度因素: 取上述最佳生物炭投加量, 振荡速度分别为 50、112、170 r/min, 振荡时间分别为 0.33、0.66、1、2、3、4 h 按照上述其他条件和步骤进行实验, 结果见图 5。图 5 表明转速越大, 吸附量和吸附率越高, 112 r/min 与 170 r/min 的吸附量和吸附率已比较接近。

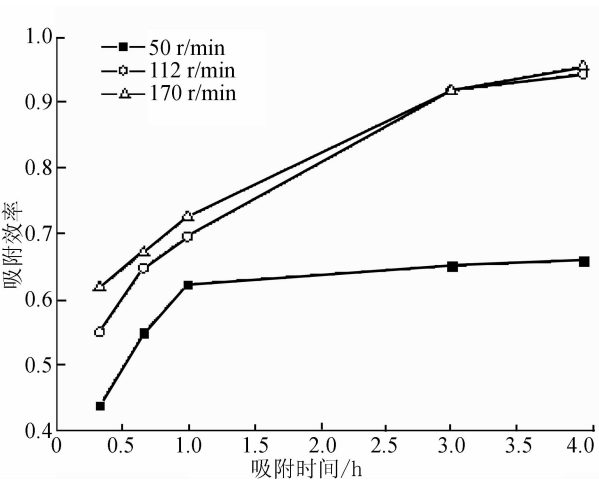


图 5 振荡速度对生物炭吸附的影响

Fig. 5 Effects of oscillation speed on adsorption of methylene blue by biochars

由于生物炭的投加量增大,吸附量减小,吸附率提高,较难确定合适的投加量使得对应的吸附量和吸附率都达到较优值,故将生物炭投加量列为正交试验因素进一步探讨.亚甲基蓝初始浓度亦如此.又温度越高,吸附效率和吸附量越大,升高温度浪费能源,可能还会产生新的污染,需要进一步选择最佳温度.综上所述,生物炭投加量、亚甲基蓝初始浓度和温度对吸附的影响需要用正交试验做进一步研究.

2.2 正交试验结果

三个因素进行正交的条件分别为:A 温度 20 ℃、35 ℃、50 ℃,B 亚甲基蓝初始质量浓度 15 mg/L、30 mg/L、45 mg/L,C 生物炭投加量 0.4 g、0.5 g、0.6 g,正交试验设计表如表 1.选择其中具有代表性的 9 组实验测出吸光度,结果如表 2、表 3 和表 4.

表 1 正交试验设计表			
Table 1 The orthogonal design table			
因素	1	2	3
试验号	A	B	C
1	A1	B1	C1
2	A1	B2	C2
3	A1	B3	C3
4	A2	B1	C2
5	A2	B2	C3
6	A2	B3	C1
7	A3	B1	C2
8	A3	B2	C1
9	A3	B3	C3

表 2 正交实验结果						
Table 2 The results of orthogonal experiment						
实验号	A/ ℃	B/ (mg/L)	C/ g	吸光度/ A	吸附效率/吸附量/ % (mg/g)	
1	20	15	0.400	0.034	99.295	1.86
2	20	30	0.500	0.018	99.864	3.00
3	20	45	0.600	0.105	99.126	3.72
4	35	15	0.500	0.390	99.160	1.49
5	35	30	0.600	0.008	99.999	2.50
6	35	45	0.400	0.179	98.459	5.54
7	50	15	0.600	0.008	99.997	1.25
8	50	30	0.400	0.009	99.985	3.75
9	50	45	0.500	0.011	99.972	4.50

表 3 生物炭吸附效率的极差分析结果			
Table 3 The range analysis results of biochar adsorption efficiency			
参数	温度	亚甲基蓝浓度	生物炭质量
K_1	2.983	2.985	2.997
K_2	2.976	2.998	2.990
K_3	3.000	2.976	2.991
k_1	0.994	0.995	0.992
k_2	0.992	0.999	0.997
k_3	1.000	0.992	0.997
R_k	0.008	0.023	0.005
因素主次	B A C	较优组合	$A_3B_2C_3$

表 4 生物炭平衡吸附量的极差分析结果			
Table 4 The range analysis results of biochar adsorption capacity			
因素	温度—A	亚甲基蓝浓度—B	生物炭质量 C
K_1	8.57	4.60	11.65
K_2	9.53	9.25	8.98
K_3	9.50	13.75	7.47
k_1	2.86	1.53	3.72
k_2	3.18	3.08	2.99
k_3	3.17	4.58	2.49
R_k	0.32	3.05	1.23
因素主次	B C A	较优组合	$A_2B_3C_1$

由表 3 和表 4 知,以吸附效率(%)为 mm 标函数的最优组合: $A_3B_2C_3$

以亚甲基蓝平衡吸附量(mg/g)为 mm 标函数的最优组合: $A_2B_3C_1$

综合考虑影响因素,A 代表温度,在接近常温下是最实际的选择,所以选择 A_2 .由结果可知,效

率基本都已达到 99% 以上,而吸附量的差别比较大,所以以吸附量为 mm 标函数,则选择 $A_2B_3C_1$ 为最优组合。

2.3 吸附等温线

在温度为 35 °C 条件下,0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 g 生物炭吸附质量浓度为 45 mg/L 的亚甲基蓝溶液,振荡速度 112 r/min,吸附时间 9.5 h 达到平衡时对亚甲基蓝平衡浓度和生物炭吸附量的关系进行拟合,结果如表 5 和表 6。

表 5 不同吸附等温线理论平衡吸附量计算结果对比表

Table 5 The comparison table of equilibrium absorption capacity results of different adsorption isotherm

平衡浓度 $C_e/(mg/L)$	Langmuir 模型	Freundlich 模型	Temkin 模型
0.148 413 897	47.695 95	6.770 431	6.690 789
0.646 148 036	41.354 34	6.011 939	6.109 832
0.177 870 091	22.970 09	4.605 441	4.806 739
0.057 024 169	9.987 215	3.640 842	3.657 593
0.030 589 124	5.810 104	3.201 239	3.028 429

表 6 吸附等温线拟合参数结果对比表

Table 6 The comparison table of adsorption isotherm parameters results

Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型		
$q_m/(mg/g)$	K_L	R^2	K_F	n	R^2	$A(L/g)$	B	R^2
61.05	3.45	0.87	6.58	45.25	0.97	6.55	2.33	0.92

如表 6 所示,比较 3 种吸附等温模型, Freundlich 具有最好的相关性.对于不同浓度的亚甲基蓝溶液,只有 Freundlich 模拟平衡吸附量与实验值最接近,基本一致, Freundlich 参数值,为 0.21,介于 0.1~0.5,说明易于吸附, KF 为 6.58 L/g.该吸附属于不均匀表面吸附. Freundlich 方程所代表的能量关系是吸附热随吸附量呈对数形式降低。

2.4 吸附动力学

在转速为 140 r/min,温度为 30 °C,生物炭投加量为 0.5 g 条件下,对初始质量浓度分别为 30 mg/L、60 mg/L、90 mg/L 的 50 mL 亚甲基蓝溶液进行实验,分别在 0.33、0.67、1、2、3、4、5、6 h 取样测定吸光度.并运用 3 种动力学模型对所得实验数据进行拟合,结果见图 6、图 7、图 8。

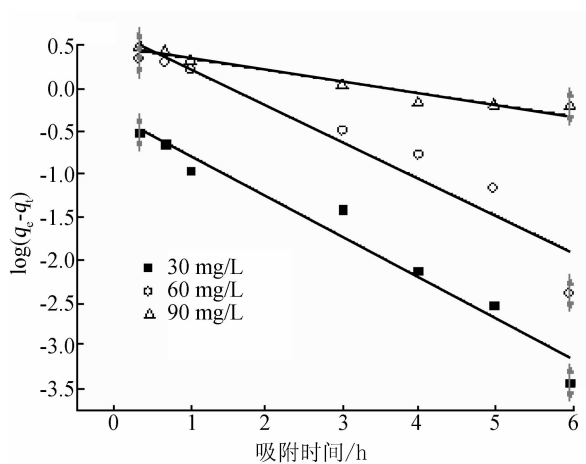


图 6 准一级动力学模型拟合直线图

Fig. 6 Linear fit of pseudo-first order equation

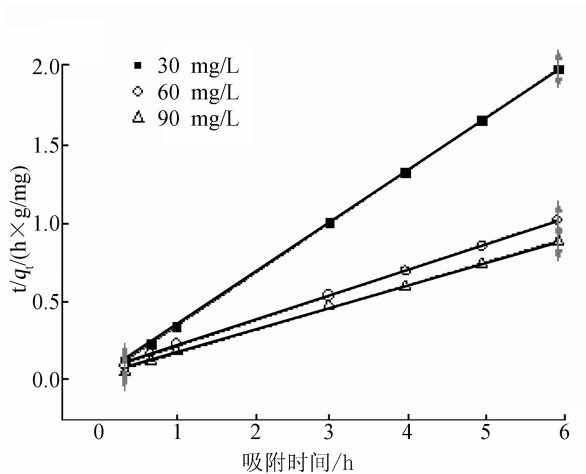


图 7 Freundlich 方程拟合直线图

Fig. 7 Linear fit of freundlich equation

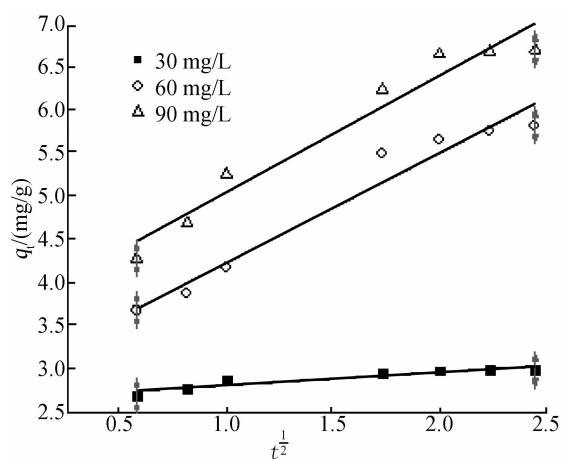


图 8 粒子扩散方程拟合直线图

Fig. 8 Linear fit of particle diffusion equation

在不同的亚甲基蓝初始浓度条件下,准一级动力学、准二级动力学、颗粒内扩散速率常数和平衡吸附量的计算值和实验值如表 7 和表 8。

表 7 吸附动力学模型拟合参数表
Table 7 Adsorption kinetics model fitting parameter table

C_0 /(mg/L)	q_e /(mg/g)	准一级吸附动力学			准二级吸附动力学			粒子内扩散反应		
		$q_{e,cal}$	K_1	R^2	$q_{e,cal}$	h_0	R^2	Kid	C	R^2
30	2.997	0.432 7	1.084	0.904	3.019	16.29	0.999 9	0.153	2.663	0.859
60	5.966	0.293 8	0.999	0.958	6.164	17.04	0.999 9	1.270	2.967	0.952
90	7.319	2.952	0.305	0.930	7.285	20.12	0.997 8	1.353	3.704	0.945

表 8 准二级吸附动力学平衡吸附量误差分析表
Table 8 Quasi-equilibrium adsorption capacity of two adsorption kinetics error analysis table

C_0 /(mg/L)	预测值/(mg/g)	实际测量值/(mg/g)	绝对偏差/(mg/g)	相对偏差/%
30	3.019	2.997	0.022	0.7
60	6.164	5.996	0.168	2.8
90	7.285	7.319	0.034	0.5

从表 7 拟合结果可以看出:准一级动力学、准二级动力学和内扩散方程描述的吸附动力学数据的相关系数(R^2)分别在 0.90~0.96、0.99~0.999 9 和 0.85~0.96 之间,均具有显著水平,其中准二级动力学方程的拟合效果最佳.由表 7 的准一级动力学拟合参数可以看出当亚甲基蓝初始浓度增大,其平衡吸附量相差较大,说明初始浓度与平衡吸附量密切相关,但是其拟合的平衡吸附量与实验所得吸附量相差较大,所以准一级吸附动力学只能用来描述吸附初始阶段过程,而不能准确描述整个吸附过程;颗粒内扩散方程相关系数较低,不适合描述生物炭吸附亚甲基蓝的过程,也说明生物炭对亚甲基蓝的吸附主要发生在活性表面,同时证明了膜扩散的观点.准二级动力学方程与实验数据拟合较好,能够准确反应整个吸附过程,说明生物炭对于亚甲基蓝的吸附以化学吸附为速率控制步骤,在吸附过程中边界层阻力不是限速步骤,亚甲基蓝平衡浓度和平衡吸附量的曲线关系和参数值的变化情况表明亚甲基蓝的吸附分为快速反应和慢速反应,经计算 K_2 值变化明显,随着亚甲基蓝初始浓度增高,由 1.81 g/(mg·min)变为 0.38 g/(mg·min),因此认为反应主要为快反应所控制.实际平衡吸附量与准二级动力学的计算平衡吸附量很接近,最大的仅相差 0.15 mg/g.

3 结 语

a. 生物炭对亚甲基蓝的吸附量分别随着亚甲基蓝初始浓度,温度,吸附时间,振荡速度的增加而增加,随着生物炭投加量的增加而减少.吸附效率分别随着生物炭投加量,温度,时间,振荡速度的增加而增加,随着亚甲基蓝初始浓度的增加而

降低.
b. 反应温度 35 ℃,生物炭的投加量 0.4 g,亚甲基蓝的浓度 45 mg/L 为正交实验所得的最佳操作条件组合,在此条件下,生物炭对亚甲基蓝的去除率为 98.6%,吸附量为 5.54 mg/g.
c. 在温度为 35 ℃条件下,溶质分子在两相界面上进行的吸附过程达到平衡时亚甲基蓝浓度与吸附剂的吸附量之间符合 Freundlich 吸附等温线,该吸附属于不均匀表面吸附.
d. 吸附动力学特性符合准二级吸附动力学,实际平衡吸附量与准二级动力学的计算平衡吸附量很接近,最大的只相差 0.4 mg/g. 30 mg/L 亚甲基蓝初始浓度的计算平衡吸附量是 3 mg/g,60 mg/L 的亚甲基蓝初始浓度的计算平衡吸附量 5.995 mg/g,90 mg/L 的计算平衡吸附量是 6.911 mg/g. 生物炭对于亚甲基蓝的吸附以化学吸附为速率控制步骤.

致 谢

感谢武汉工程大学为本研究提供的试验平台.

参考文献:

[1] 梁龙. 印染废水何时清如许[J]. 中国纺织, 2011, 2011(7):35-36.
[2] 董奎勇,陈余. 印染废水及其治理技术[J]. 纺织导报, 2010(12):49-56.
DONG Kui-yong, CHEN Yu. Dyeing wastewater and its treatment technology [J]. Textile Leader, 2010(12):49-56. (in Chinese)
[3] 刘佑泉,刘云国,刘佑双. 生化+物化工艺处理针织印染废水工程实例[J]. 四川环境, 2006(2):32-34.
LIU You-quan, LIU Yun-guo, LIU You-shuang. Biochemical + flocculation process knitting dyeing

- wastewater projects [J]. Sichuan Environment, 2006 (2): 32-34. (in Chinese)
- [4] 刘佑泉. 印染废水处理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
- LIU You-quan. Dyeing wastewater treatment research [D]. Changsha: Hunan University, 2006. (in Chinese)
- [5] 马万征, 李忠芳, 王艳, 等. 印染废水处理技术的现状及其发展趋势[J]. 应用化工, 2012, 12(12): 2154-2155, 2159.
- MA Wan-zheng, LI Zhong-fang, WANG Yan, et al. Dyeing wastewater treatment technology status quo and development trend[J]. Applications in Chemical, 2012, 12(12): 2154-2155, 2159. (in Chinese)
- [6] LAI Bo, ZHOU Yuexi, YANG Ping. Treatment of wastewater from acrylonitrile-Butadiene-styrene (ABS) resin manufacturing by biological activated carbon (BAC) [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2012, 88(3): 474-482.
- [7] 左森. 直接分离法黄姜皂素废渣制备炭材料的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2013.
- ZUO Miao. Study on carbon material manufacturing from solid waste of saponin production through direct separation technology[D]. Wuhan: Wuhan institute of technology, 2013.

Kinetics of biological activated carbon on blue methylene adsorption

TANG Ya-fei, LIU Zuo-huan, ZHOU Xuan

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Suitable temperature, shaking speed, initial concentration of methylene blue, biological activated carbon dosage and adsorption time range were determined by biological activated carbon adsorption test. Then the temperatures, initial concentration of methylene blue, biological activated carbon dosage were chosen to be investigated by the orthogonal experiment, the optimal adsorption process conditions are as follows: reaction temperature of 35 °C, biological activated carbon dosage of 0.4 g, concentration of methylene blue of 45 mg/L, the removal of methylene blue by biological activated carbon of 98.6%, the adsorption amount of 5.54 mg/g. Finally, the kinetic study in optimal conditions indicates that the adsorbed methylene blue concentration and the biological activated carbon accord with the Freundlich adsorption isotherm when the adsorption of solute molecules of methylene blue comes to balance at the interface. The characteristics of adsorption kinetics are consistent with the quasi two stage adsorption kinetics, and biological activated carbon's adsorption of methylene blue is controlled by chemical adsorption.

Keywords: biological activated carbon; orthogonal experiments; quasi two stage adsorption kinetic

本文编辑: 龚晓宁