

文章编号: 2095—0411 (2013) 04 - 0064 - 05

# 改性废弃生物质对直接染料的吸附研究<sup>\*</sup>

李英柳, 薛彦君, 雷春生

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 选取花生壳、甘蔗渣和蛋壳膜等废弃物为原料, 改性后制得生物质吸附剂, 以直接蓝染料废水为处理对象, 考察改性前后的吸附效果以及 pH、吸附时间、吸附剂投加量等因素对吸附效果的影响, 探讨了 3 种吸附剂的等温吸附和吸附动力学过程。研究表明, 改性能够不同程度地提高 3 种吸附剂的吸附效果, pH 和温度对吸附的影响较大, 改性花生壳、甘蔗渣以及蛋壳膜在各自投加量条件下对染料废水的脱色率分别达到 93.6%、97.4% 和 99.2%, 平衡吸附量可达 39.4mg/g、45.5mg/g 及 113mg/g, 等温吸附过程遵从 Langmuir 方程, 吸附动力学符合二级动力学模型。

**关键词:** 生物质吸附剂; 花生壳; 甘蔗渣; 蛋壳膜; 改性; 直接染料

**中图分类号:** X 52

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095—0411.2013.04.014

## Absorption of Direct Dyes on Modified Waste Biomass Adsorbents

LI Ying-liu, XUE Yan-jun, LEI Chun-sheng

(School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Peanut shell, bagasse and eggshell membrane were chosen as materials to make biomass adsorbents used in treatment of direct dyes wastewater. The effects of modification, pH value, adsorbents dosage, temperature on adsorption performance were investigated. The isothermal adsorption process and adsorption kinetics of three kinds of adsorbents were also discussed. It showed that the modification could in different degree enhance the adsorption effect of these adsorbents, and pH value and temperature had great effects on the adsorption. Under the conditions of their dosage, the decolorization rates of dye wastewater by modified peanut shell, bagasse and eggshell membrane reached 93.6%, 97.4% and 99.2%, and the equilibrium adsorption capacity reached 39.4mg/g, 45.5mg/g and 113mg/g respectively. The results showed the isothermal adsorption process obeyed the Langmuir equation and the adsorption kinetics was consistent with the two order kinetic model.

**Key words:** biomass adsorbent; peanut shell; bagasse; eggshell membrane; modification; direct dyes

某些农林产品废弃物由于具有多孔结构和特殊的化学组成, 具有潜在的吸附性能, 其来源广泛, 易降解, 可再生, 对环境友好, 经适当处理后可获得低成本、高效率的吸附剂或絮凝剂, 这些独特的优点使之成为水处理剂的新选择。各种农林废

弃物如果壳、树皮、玉米芯、锯屑、甘蔗渣等早已广泛用于重金属离子的吸附处理<sup>[1-3]</sup>, 近年来也常用于染料废水的处理。目前生物质吸附剂处理染料主要为阳离子染料<sup>[4-5]</sup>、偶氮染料<sup>[6-7]</sup>、活性染料<sup>[8-9]</sup>以及酸性染料<sup>[10-11]</sup>, 对于直接染料的吸附

\* 收稿日期: 2013 - 03 - 15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51208068)

作者简介: 李英柳 (1977—), 女, 湖北京山人, 硕士, 讲师。

研究很少。直接染料分子中含有磺酸基或酯基等水溶性基团, 结构排列成直线型, 芳环结构处于同一平面, 可直接溶于水, 对纤维素纤维具有较大的亲和力, 是广泛用于纤维织物染色的一大类染料, 对环境的污染和生态的影响很大, 因此本文选取富含纤维素且具有多空隙结构的花生壳、甘蔗渣, 以及大孔型亲水活性物质蛋壳膜作为原料, 制备生物质吸附剂用于直接染料的吸附处理。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与材料

78HW-1 型恒温磁力搅拌器, 金坛新航仪器厂; HZ-82B 型气浴恒温振荡器, 江苏金坛市医疗仪器厂; 101A-3 型电热鼓风干燥箱, 上海新诺仪器厂; TGL-16A 离心机, 上海比朗仪器有限公司; 752N 型紫外分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; pHs-2C 酸度计, 上海伟业有限公司。

$\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}$  均为化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为分析纯, 江苏永华精细化学品有限公司; 直接蓝 2B, 商品级, 绍兴市海原化工产品有限公司; 花生壳和甘蔗渣购于当地农贸市场, 蛋壳膜来自食堂废弃鸡蛋壳。

### 1.2 材料预处理与改性

用自来水将 3 种原材料上的杂质冲洗干净, 甘蔗渣和花生壳用大量去离子水浸泡 48h, 太阳下晒干, 用九阳搅拌机打粉后过筛。筛下产品分别置于 0.1mol/L 的  $\text{NaOH}$  溶液中浸泡搅拌 3h 后捞出, 反复冲洗多次。花生壳粉加一定量的甲醛-硫酸溶液 (质量分数为 37% 的甲醛与质量分数为 5% 的硫酸以体积比为 1:5 混合而成) 置水浴锅中在 80℃ 下回流 2h 后, 抽滤去除溶液得花生壳粉渣; 甘蔗渣在 1mol/L 的磷酸溶液中磁力搅拌 2 个小时, 离心去除液体部分得粉渣。两种粉渣再于 30g/L 的  $\text{FeSO}_4$  溶液中浸泡 24h, 去离子水反复冲洗多次, 在 100℃ 下烘干, 干燥至恒重备用。蛋壳膜在 0.5mol/L 的  $\text{HCl}$  溶液中浸泡过夜, 捞出冲洗多次后晾干, 剪碎后置于冰箱中备用。

### 1.3 脱色率及平衡吸附量的测定

直接蓝染料于干燥箱中干燥恒重后, 配制标准溶液, 以分光光度法在最大吸收波长 546nm 处测

定, 直线方程  $A = 0.017C - 0.003$ ,  $R^2 = 0.9998$ 。脱色率  $p = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ , 平衡吸附量  $M = V(C_0 - C) / m$ ,  $A_0$ 、 $C_0$  分别为染料溶液的初始吸光度值和质量浓度,  $A$ 、 $C$  分别为吸附后染料的残余吸光度值和质量浓度,  $V$  为溶液体积,  $m$  为吸附剂投加量。

### 1.4 吸附试验

配制 500mg/L 的直接蓝染料溶液, 稀释至所需浓度, 取一定体积置于锥形瓶中, 用  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH, 加入一定量的改性吸附剂, 将锥形瓶放于恒温振荡器, 以 120r/min 振荡 2h, 取出锥形瓶, 用离心机将吸附剂粉料和染料废水进行固液分离, 取上清液测定溶液的吸光度, 计算脱色率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性前后的吸附效果

取质量浓度为 100mg/L, pH 为 2.0 的直接蓝染料废水 100mL 置于各锥形瓶中, 分别加入未经改性和改性过的 3 种吸附剂, 花生壳粉与甘蔗渣投加量 0.5g, 粒径 20 目; 蛋壳膜投加量 0.125g。置于恒温振荡器室温下 (25℃) 反应 2h, 结果如图 1 所示。

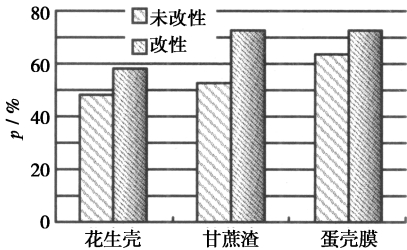


图 1 改性前后 3 种吸附剂性能对比

Fig. 1 Adsorption performance of three adsorbents before and after modification

由图 1 可知, 3 种生物质均有一定的吸附性能, 改性后吸附性能有不同程度提升, 其中蛋壳膜投加量少而脱色率高, 吸附性能最佳。这是由于花生壳和甘蔗渣主要成分为纤维素、半纤维素和木质素, 内部具有大量空隙, 表面粗糙且富含羟基、羧基及氨基等官能团<sup>[12-13]</sup>, 该性质对污染物的吸附具有重要意义, 因此未经改性就具有较好的吸附效果。经纤维素磷酸/硫酸酯化改性后, 吸附效果增强, 这是因为吸附剂表面羧基负电基团阻碍阴离子

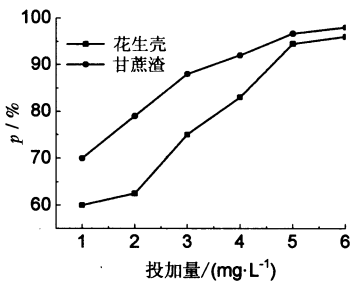
染料的吸附, 羧基酯化后, 可明显增高阴离子染料吸附<sup>[14]</sup>。蛋壳膜主要成分为蛋白质, 少量为糖类和脂类, 由纤维状蛋白质构成复杂的微观网络结构, 含有氨基和酰胺基团, 比表面积大, 具有很好的吸附性能, 酸处理可改变蛋壳膜结构和表面基团性质<sup>[15]</sup>, 从而影响其吸附性能, 实验表明蛋壳膜经酸处理后能够提高对直接蓝的吸附效果。

2.2 pH 的影响

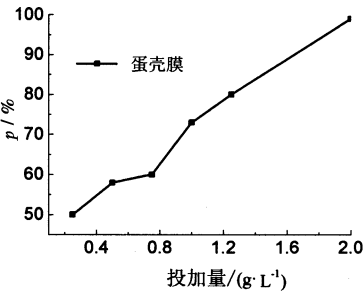
配制质量浓度为 100mg/L、不同 pH 的直接蓝染料废水, 各取 100mL 置于各锥形瓶中, 分别投加 3 种吸附剂。改性花生壳粉及改性甘蔗渣投加量为 0.5g, 粒径 60 目; 酸化蛋壳膜投加量为 0.125g, 室温下反应 2h, 试验结果见图 2。试验表明, 3 种吸附剂的吸附性能均随溶液酸性的下降而下降。这是因为直接蓝溶解后母体带负电荷, 而在酸性条件下吸附剂表面基团经过一系列的反应带上正电荷, 与带负电荷的染料分子之间静电吸附能力增强, 因此脱色率较高。

2.3 投加量的影响

取质量浓度为 100mg/L, pH 为 2.0 的直接蓝



(a) 花生壳粉与甘蔗渣



(b) 蛋壳膜

图 3 吸附剂投加量对直接蓝脱色率的影响

Fig. 3 Effect of adsorbents dosage on discoloration rate of direct blue

2.4 温度的影响

取质量浓度为 100mg/L, pH 为 2.0 的直接蓝染料废水 100ml 置于各锥形瓶中, 其它条件同 2.2, 试验结果见图 4。改性花生壳和甘蔗渣在温度低于 35℃, 蛋壳膜在小于 65℃时, 提高温度有助于吸附; 进一步提升温度则吸附量下降。这是因为温度升高加剧了染料分子的热运动, 有利于向吸附剂表面扩散, 同时还可加强化学吸附, 因此低温时提高温度有助于吸附; 温度过高则不利于物理吸附, 造成染料分子脱附重新进入溶液, 致使脱色率下降。

染料废水 100mL 置于各锥形瓶中, 其它条件同 2.2, 改变各吸附剂的投加量, 结果见图 3。实验表明, 增加吸附剂投加量可提高脱色率和脱色速率, 但单位吸附量随之下降。改性花生壳和甘蔗渣的投加量在 5g/L 时, 可获得 94% 以上的脱色率; 蛋壳膜的投加量为 2g/L 时, 可以获得近 100% 的脱色率。因此, 适宜的投加量不仅可以获得较好的处理效果, 也能充分发挥吸附剂的吸附能力。

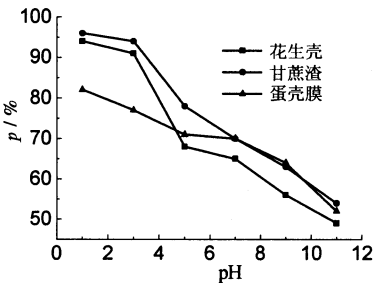


图 2 pH 对直接蓝脱色率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on discoloration rate of direct blue

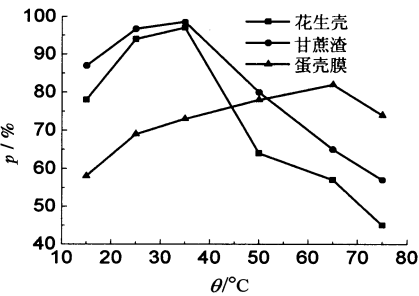


图 4 温度对直接蓝脱色率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on discoloration rate of direct blue

2.5 等温吸附线

取不同初始质量浓度的直接蓝染料废水 100mL 置于各锥形瓶中, 调 pH 为 2.0, 其它条件同 2.2, 实验结果见图 5。由图可知, 提高初始质量浓度可增加吸附剂的平衡吸附容量, 改性花生壳、改性甘蔗渣及蛋壳膜的最大平衡吸附量可达 39.4mg/g、45.5mg/g 及 113mg/g。分别以 Lang-

muir ( $q=q_e \frac{k_1 C_t}{1+k_1 C_t}$ ) 和 Freundlich ( $q=k_2 C_t^{\frac{1}{n}}$ ) 等温方程对 3 种吸附剂的吸附过程进行拟合 ( $q_e$  为饱和吸附容量,  $k_1$ 、 $k_2$  为吸附常数), 结果见表 1。结果表明, 3 种吸附剂对直接蓝的吸附过程较符合 Langmuir 等温方程, 拟合得到的饱和吸附量值比实验测得的平衡吸附量要大。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合方程  
Table 1 Fitting equations based on Langmuir and Freundlich model

	Langmuir		Freundlich	
甘蔗渣	$q=117.756 \times \frac{0.002\ 25C_t}{1+0.002\ 25C_t}$	$R^2=0.985\ 2$	$q=0.702\ 7 \times C_t^{\frac{1}{1.347\ 5}}$	$R^2=0.974\ 0$
花生壳	$q=83.846\ 7 \times \frac{0.003\ 23C_t}{1+0.003\ 23C_t}$	$R^2=0.985\ 9$	$q=0.919\ 1 \times C_t^{\frac{1}{1.490\ 2}}$	$R^2=0.966\ 7$
蛋壳膜	$q=195.62 \times \frac{0.005C_t}{1+0.005C_t}$	$R^2=0.989\ 9$	$q=4.529\ 5 \times C_t^{\frac{1}{1.736\ 7}}$	$R^2=0.965\ 1$

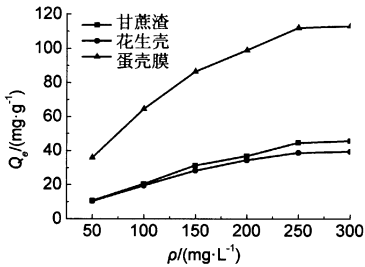


图 5 各吸附剂在不同初始质量浓度下的平衡吸附量  
Fig. 5 Three adsorbents' equilibrium adsorption capacity at different initial concentration

2.6 吸附动力学

取质量浓度为 100mg/L, pH 为 2.0 的直接蓝染料废水 100mL 置于各锥形瓶中, 其它条件同 2.2, 吸附动力学曲线见图 6。由图 6 可知, 相同时间内蛋壳膜的吸附量最大, 因此其吸附速率较大, 而改性花生壳粉及甘蔗渣吸附较慢。分别采用一级动力学模型, 二级动力学模型和双常数模型对

吸附数据进行线性作图得图 7。从图中可以看出二级吸附动力学曲线较接近直线, 说明 3 种吸附剂对直接蓝的吸附过程可用二级动力学模型来描述, 吸附主要受化学作用控制。3 种模型各参数拟合结果见表 2, 数据表明二级动力学模型线性拟合程度最高, 饱和吸附量拟合值与实验结果较为吻合。

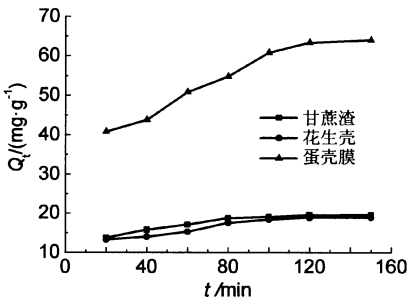


图 6 3 种吸附剂吸附量随时间的的变化  
Fig. 6 Adsorption amount of three kinds of adsorbents varies with time

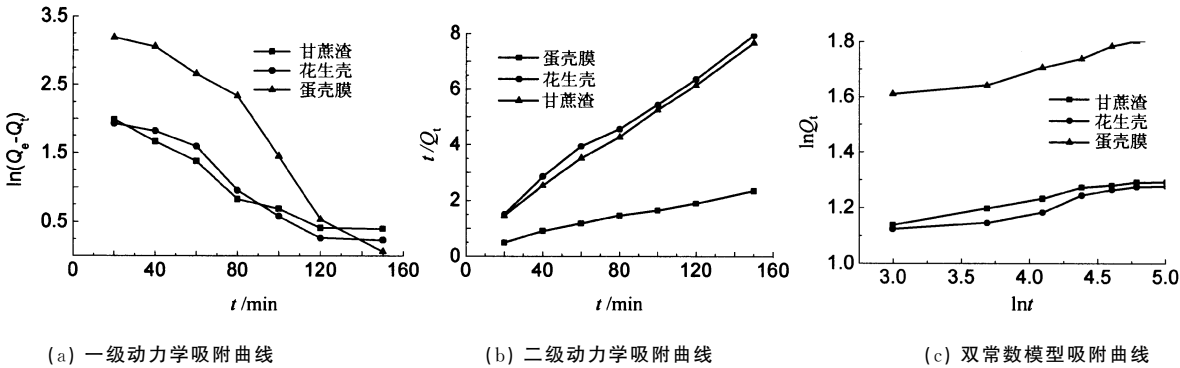


图 7 各吸附剂的动力学吸收曲线  
Fig. 7 Dynamic absorption curves of different adsorbents

表 2 各动力学模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters on adsorption dynamic models

	一级动力学模型	二级动力学模型	双常数模型
	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$	$\ln Q_t = A + B \ln t$
甘蔗渣	$Q_e = 8.433\ 4, k_1 = 0.013\ 2,$ $R^2 = 0.911\ 6$	$Q_e = 20.481\ 8, k_2 = 0.003\ 7,$ $R^2 = 0.988\ 5$	$A = 0.899\ 2, B = 0.081\ 5,$ $R^2 = 0.963\ 4$
花生壳	$Q_e = 10.041, k_1 = 0.015\ 3,$ $R^2 = 0.920\ 7$	$Q_e = 21.231\ 4, k_2 = 0.002\ 7,$ $R^2 = 0.991\ 5$	$A = 0.841\ 5, B = 0.088\ 7,$ $R^2 = 0.910\ 7$
蛋壳膜	$Q_e = 57.806\ 4, k_1 = 0.026\ 5,$ $R^2 = 0.943\ 5$	$Q_e = 74.047\ 1, k_2 = 0.000\ 6,$ $R^2 = 0.998\ 4$	$A = 1.264\ 4, B = 0.109\ 4,$ $R^2 = 0.947\ 1$

说明：上述各式中， $Q_t$  和  $Q_e$  分别为  $t$  时刻及平衡态时的吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $k_1$  为一级吸附速率常数， $\text{min}^{-1}$ ， $k_2$  为二级吸附速率常数， $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ； $A$ 、 $B$  为方程参数， $t$  为吸附或解吸时间， $\text{min}$ 。

3 结 论

经硫酸-甲醛和铁盐改性的花生壳粉、磷酸和铁盐改性的甘蔗渣以及酸改性的蛋壳膜在酸性和中低温条件下对直接蓝染料有较强的吸附去除作用。对于质量浓度为  $100\text{mg/L}$  的直接蓝染料废水，甘蔗渣和花生壳粉投加量为  $5\text{g/L}$  时，均可达到  $94\%$  以上的脱色率，而蛋壳膜投加量为  $2\text{g/L}$  时可获得  $99.2\%$  的脱色率。3 种吸附剂的等温吸附过程符合 Langmuir 方程，吸附动力学遵从二级动力学模型，化学吸附为主要控制因素。花生壳粉、甘蔗渣及蛋壳膜的最大吸附量分别可达  $39.4\text{mg/g}$ 、 $45.5\text{mg/g}$  及  $113\text{mg/g}$ 。上述生物质废弃物量大、价廉、易得，经过简单改性可获得较大的吸附容量，对直接染料吸附效果好，具有良好的应用前景。

参考文献：

[1] 崔杏雨, 陈树伟, 范彬彬. 农林废弃物在去除废水重金属中的环境友好利用 [J]. 安全与环境学报, 2008, 8 (6): 43 - 46.

[2] 李波, 赵晖, 刘雷, 等. 废弃农林生物质在废水处理中环境友好利用的研究进展 [J]. 应用化工, 2012, 41 (1): 170 - 173.

[3] 姜玉, 庞浩, 廖兵. 甘蔗渣吸附剂的制备及其对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的吸附动力学研究 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2008, 47 (6): 32 - 37.

[4] 邹卫华, 李苛, 白红娟, 等. 花生壳对水中阳离子染料吸附性能的研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2010, 31 (6): 18 - 22.

[5] 孙影芝, 龚仁敏, 张小平, 等. 甘蓝皮生物吸附去除水中的阳离子染料 [J]. 中国环境科学, 2005, 25 (6): 61 - 64.

[6] 杨超, 柯丽霞, 龚仁敏, 等. 花生壳粉作为生物吸附剂去除水溶液中偶氮染料的研究 [J]. 生物学杂志, 2005, 22 (2): 45 - 48.

[7] 李伟胜, 赵晖, 钟店, 等. 稻草作为生物吸附剂去除水溶液中偶氮染料的研究 [J]. 江西化工, 2012 (1): 92 - 94.

[8] 崔龙哲, 刘成付, 吴桂萍. 质子化剩余污泥作为生物吸附剂去除水溶液中活性红 4 的研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27 (1): 69 - 74.

[9] 唐志儒, 陈一, 闻岳, 等. 交联壳聚糖珠吸附活性染料的动力学研究 [J]. 环境工程学报, 2012, 6 (9): 3007 - 3010.

[10] 魏胜华, 王瑾, 朱龙宝. 改性甘蔗渣吸附水溶液中酸性染料的研究 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37 (11): 5078 - 5080.

[11] 张丽芳, 王银玲. 真菌生物吸附剂对酸性大红的吸附研究 [J]. 沈阳理工大学学报, 2012, 31 (2): 78 - 82.

[12] 豆婵婵, 宋继赞, 何笑天, 等. 花生壳的红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30 (11): 121 - 122.

[13] 高星超, 盛家荣, 赵星华. 甘蔗渣的研究进展 [J]. 广西师范学院学报: 自然科学版, 2007, 24 (4): 100 - 105.

[14] 孙影芝, 张小平, 龚仁敏, 等. 化学修饰对花生壳吸附染料能力的影响 [J]. 安徽师范大学学报: 自然科学版, 2009, 26 (1): 60 - 63.

[15] 韩玉, 汪兰, 孙智达, 等. 蛋壳及蛋壳膜吸附研究进展 [J]. 食品工业科技, 2012, 33 (13): 388 - 390.