

# 榛子壳对亚甲基蓝吸附性能的研究

姜 爽, 吕琳琳\*, 郭宏伟

鞍山师范学院化学与生命科学学院, 鞍山 114007

**摘要:** 农林废弃物富含木质纤维素资源如纤维素、半纤维素、木质素等, 被视为优质吸附剂, 在环境保护方面广泛应用。本研究以鞍山地方特产榛子为原料, 深入研究榛壳吸附剂对水体中的阳离子的吸附机理, 以阳离子染料亚甲基蓝为例, 通过实验室的静态实验, 研究 pH 值、初始浓度、吸附时间和吸附温度对榛壳粉吸附剂对亚甲基蓝染料溶液的吸附性能影响, 建立等温吸附模型和吸附动力学模型, 并对热力学进行讨论分析, 研究结果表明榛壳吸附剂的最佳吸附 pH 值为 5.0 ~ 7.0 间, 最佳吸附时间为 2 h。通过 Langmuir 等温吸附模型拟合得到的最大吸附量与实际值非常接近。准二级吸附动力学方程适合拟合榛壳粉亚甲基蓝的吸附过程, 榛壳吸附剂吸附亚甲基蓝的过程为吸热过程。

**关键词:** 榛子壳; 生物吸附; 亚甲基蓝; 吸附动力学; 等温吸附

**中图分类号:** X703; X131.2

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.16333/j.1001-6880.2017.1.021

## Adsorption of Methylene Blue by Hazelnut Shell Powder

JIANG Shuang, LV Lin-lin\*, GUO Hong-wei

*School of Chemistry and Life Science, Anshan Normal University, Anshan 114007, China*

**Abstract:** By-products of agriculture and forestry were widely applied in environmental protection as the high quality adsorbent due to the high content of lignocellulosic materials, such as cellulose, hemi-cellulose and lignin. In this study, hazelnut shell adsorbent was prepared with hazelnut shell as feedstock and the adsorption mechanism of cations in water was investigated. Methylene blue (MB) cation was used as the object of study, different experimental parameters were evaluated in batch adsorption experiments to determine the optimal adsorption conditions, the isotherm adsorption model and adsorption kinetic model were established, and the thermodynamics of adsorption was discussed. The results demonstrated that the adsorption processes were strongly dependent on pH, initial concentration, contact time and temperature. The maximum removal of MB was observed at an optimum acidic pH of 5.0-7.0. Adsorption equilibrium was reached within 2 h for MB. The experimental data were analyzed using Langmuir isotherm model. It was found that Langmuir model fitted better the equilibrium adsorption data and the adsorption process followed pseudo-second-order reaction kinetics. The thermodynamics of MB adsorption onto hazelnut shell indicated its spontaneous and exothermic nature.

**Key words:** hazelnut shell; biosorption; methylene blue; kinetics; isothermal adsorption

随着我国染料工业的发展, 染料废水的排放量也在逐年增大, 而且排放具有间歇性, 水质也不稳定, 属于难治理废水。目前国内外对于染料废水的处理方法主要有物理化学法、生物法、化学法以及一些优化组合工艺等<sup>[1]</sup>。物理化学法是采用物理化学作用对废水进行处理的各种方法的统称, 主要包括吸附法、萃取法和膜分离法等<sup>[2-4]</sup>。生物法如好氧法、厌氧法, 单纯的用于染料废水处理已经很难达到

排放标准, 需要依据染料废水性质先进行可生化预处理<sup>[5]</sup>。化学法是通过使用化学药剂或一些化学手段, 对染料废水进行处理的一种方法。化学方法主要有化学混凝法、化学氧化法、湿式催化氧化法、Fenton 法、光催化氧化法等<sup>[6]</sup>。其中比较常用的印染废水处理方法是吸附法。目前国内外学者重点研究将秸秆、坚果壳等农林废弃物制备成吸附剂用于吸附水中染料<sup>[7-10]</sup>。榛子壳这类坚果壳农林废弃物中含有大量纤维素资源, 非常适合用来吸附水体中的染料。本文深入系统地研究了榛壳吸附剂去除水中亚甲基蓝的吸附机理进行了研究。考察了 MB 溶液的 pH、吸附温度、吸附时间、MB 初始浓度对吸附效果

的影响。利用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型、热力学模型以及动力学模型<sup>[11,12]</sup>来分析榛壳吸附剂对水体中 MB 的吸附行为。

## 1 材料与方法

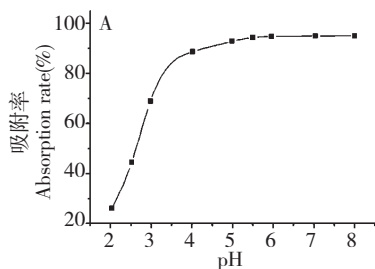
### 1.1 实验材料、试剂及仪器

榛子壳(Hazelnut shell)产自辽宁鞍山,使用前用纯水洗净,60 ℃烘干,粉碎后过筛得到约 0.18 mm 粒径的粉末<sup>[13]</sup>,放入干燥器中备用,将其命名为 HS。实验用化学试剂均为分析纯,主要有氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、亚甲基蓝(methylene blue,简称 MB)等均来自国药集团化学试剂有限公司(中国上海)。

仪器:THZ-92A 型气浴恒温振荡器,上海博讯实业有限公司;UV2001 型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司。

### 1.2 吸附实验方法

取 20 mL 适当浓度的 MB 溶液于 100 mL 锥形瓶中,加入定量榛壳粉,调节溶液 pH 值,瓶口密封,在一定温度下以 120 rpm 振荡一定时间,取出后静



置一段时间,然后离心取其上清液,用紫外-可见分光光度计测定滤液在 665 nm 波长处的吸光度值 A。计算吸附量(1)及吸附率(2)。

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Adsorption\%} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \quad (2)$$

式中: $c_0$  表示 MB 的初始浓度(mg/L); $c_e$  表示 MB 的平衡浓度(mg/L); $V$  为溶液体积(mL); $m$  为榛壳粉的质量(mg)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对吸附性能的影响

pH 值采用 PB-10 型酸度计测定,在 pH 值小于 4.0 时,染料溶液中  $H^+$  的浓度很高,榛壳粉吸附剂表面被高度质子化,有效基团被  $H^+$  包围。高浓度  $H^+$  阻碍了榛壳粉吸附剂对 MB 染料的吸附;pH 值大于 4.0 时,榛壳粉吸附剂表面质子化程度降低,有效基团吸附 MB 染料的效果逐步提高(图 1A)。增大 pH 值有利于提高吸附效果。

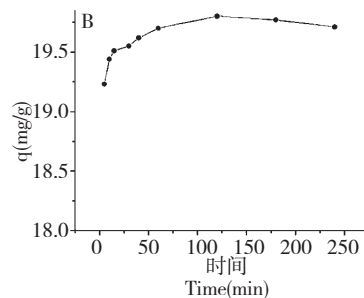


图 1 pH(A)及吸附时间(B)对吸附性能的影响

Fig. 1 Effects of pH (A) and adsorption time (B) on the adsorption performance

### 2.2 吸附动力学研究

亚甲基蓝溶液初始浓度为 100 mg/L,在吸附反应开始的 30 min 内,吸附速率都非常快,几乎达到了吸附平衡的 98% 以上(图 1B),这是一个快速的吸附过程,主要是由于吸附反应初期吸附剂表面大量的活性位点没有被占据,故吸附反应速率快。但 30 min 后,随着活性位点的减少,吸附速率逐渐变慢,直至分别在 120 min 处达到最后平衡,这也说明了吸附剂表面的活性位点数是影响吸附剂吸附速率的重要因素之一。较快的吸附速率和较短的吸附时间都表明吸附剂为染料的吸附提供了更多的活性位

点。

通过建立动力学模型(3)、(4)的办法,拟合实验过程,推测反应机理,计算各种参数,分析吸附时间和吸附量之间的关系,拟合结果见图 2,相应的参数列于表 1。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中: $q_e$  为平衡吸附量(mg/g); $q_t$  为时间为  $t$  时的吸附量(mg/g); $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )、 $k_2$  ( $\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$ ) 为速率常数。

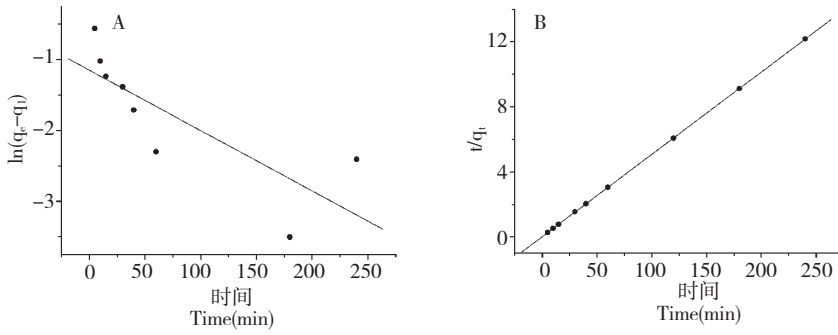


图2 HS 吸附 MB 的准一级 (A) 及准二级 (B) 吸附动力学拟合图

Fig. 2 Pseudo-first-order (A) and Pseudo-second-order (B) kinetics plots for the adsorption of MB on HS

准二级动力学模型拟合的线性相关系数  $R^2$  (0.9999) 大于准一级动力学的  $R^2$  (0.3006), 且拟合所得的平衡吸附量 19.76 mg/g 与实验数据 19.80

mg/g 非常接近, 其相对误差为 0.38%, 此结果说明准二级动力学模型能很好的描述此吸附剂吸附染料的动力学行为。

表1 HS 吸附 MB 的动力学参数

Table 1 kinetic parameters for the adsorption of MB on HS

	Pseudo-first-order equation				Pseudo-second-order equation				
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mg/g)	Er%	$R^2$	$k_2$ (g/mg · min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	Er (%)	$R^2$
MB	19.80	0.0069	2.81	86	0.3006	0.3363	19.76	0.38	0.9999

2.3 等温吸附研究

由图 3A 可知: 吸附剂对 MB 溶液的吸附能力随 MB 初始浓度的增大而逐渐增大, 最后达到饱和吸附并保持平衡。这可能是由于随着 MB 浓度的增大, MB 分子之间的驱动力增大并且 MB 分子与吸附剂之间的有效碰撞机率也随之增大, 吸附剂的吸附容量增大。当吸附剂表面的活性位点全被 MB 所占据时, 则吸附达到了饱和, 此说明了吸附剂表面的活性位点数是限制吸附剂吸附容量的关键因素。

本研究用 Langmuir 等温吸附模型 (5)、Freundlich 等温吸附模型 (6) 对图 3A 所示数据进行拟合, 结果见图 3B、C、表 3。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (5) \quad \lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (6)$$

式中:  $q_e$  为吸附量 (mg/g);  $q_m$  为最大吸附量 (mg/g);  $c_e$  为吸附平衡时溶液中吸附质浓度 (mg/L);  $b$  为 Langmuir 等温吸附方程式常数 (L/mg);  $K_F$  与吸附能力有关的 Freundlich 常数 (mg/L);  $n$  是与吸附容量有关指数。

从线性相关系数上看, Langmuir 能更好的拟合 HS 对亚甲基蓝的吸附, 并从中可以看出 HS 对亚甲基蓝的最大吸附量为 48.15 mg/g, 与实验获得的结果基本相吻合, 其相对误差 0.02%。以上说明亚甲基蓝在所研究吸附剂表面的吸附为单分子层的吸附。

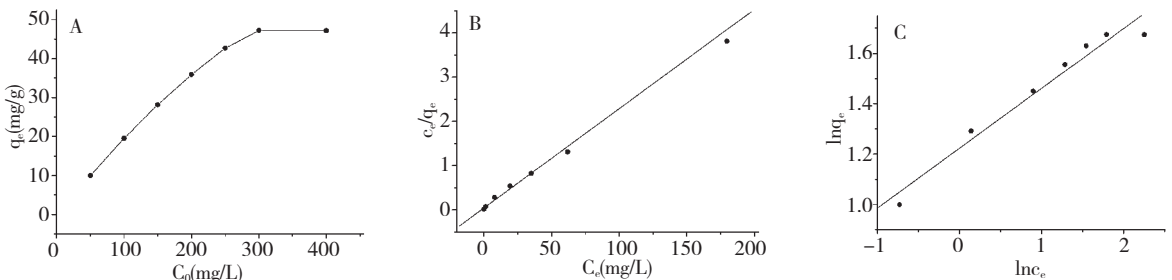


图3 MB 初始浓度对吸附性能的影响 (A) 及 HS 吸附的 Langmuir (B)、Freundlich (C) 等温吸附模型拟合曲线

Fig. 3 Effects of initial concentration of MB on the adsorption performance (A) and Langmuir isotherms (B) as well as Freundlich isotherms (C) for the adsorption of MB on HS

表 2 HS 吸附 MB 的等温吸附模型参数

Table 2 Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of MB on HS

	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
	$q_{m,exp}$ (mg/g)	$q_m$ (mg/g)	B (L/mg)	$R^2$	Er%	$K_F$ (mg/L)	n	$R^2$
MB	47.24	48.15	0.2885	0.9988	0.02	16.7225	4.2050	0.9619

## 2.4 热力学分析

考察了温度对吸附性能的影响,并根据公式(7~9)计算 HS 吸附亚甲基蓝的  $\Delta G^0$ 、 $\Delta H^0$ 、 $\Delta S^0$  值,见表 3。

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

$$\ln k = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8)$$

$$k = \frac{c_a}{c_e} \quad (9)$$

式中:R 为气体常数(J/mol·K);T 为热力学温度(K);k 为热力学常数; $c_a$  和  $c_e$  分别为吸附平衡时

吸附剂和溶液中 MB 的浓度(mg/L)。

由实验结果可以看出,吸附过程反应焓变  $\Delta H^0$  大于零,说明反应过程为吸热反应,升高温度有利于 HS 对亚甲基蓝的吸附。熵表示系统内物质微观粒子的无序度,在化学反应或吸附过程中系统混乱度的增加用系统熵值的增加来表示。反应熵  $\Delta S^0$  为正值,揭示吸附过程增加了固液界面的混乱度,易于吸附亚甲基蓝。根据焓变和熵变,可以计算吉布斯自由能变。 $\Delta G^0 < 0$ ,说明 HS 吸附亚甲基蓝的过程是自发的过程。相同浓度下,随着温度的升高而降低,说明温度升高有利于推动反应进行。

表 3 HS 吸附 MB 的热力学参数表

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of MB on HS

温度(K)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol·K)
303	-10.80	20.25	103.14
313	-12.54		
323	-12.67		
333	-14.18		

## 3 结论

本文研究了榛壳粉吸附水中亚甲基蓝的动力学特性、等温吸附特性,并进行了热力学分析,研究表明准二级吸附动力学方程非常适合拟合榛壳粉对水中亚甲基蓝的吸附过程。榛壳粉吸附剂吸附水中亚甲基蓝的最佳 pH 值为 6.0 左右,120 min 内能达到吸附平衡。Langmuir 等温吸附模型拟合得到的最大吸附量与实际值非常接近,为 48.15 mg/g。榛壳粉吸附剂吸附水中亚甲基蓝的过程为吸热过程,是自发反应。综上所述,HS 完全可以应用于实际污水的处理,并取得较好的处理效果。

### 参考文献

- 1 Chen CW(陈婵维),Fu ZT(付忠田),Yu HL(于洪蕾),*et al.* A review on treatment methods of dye wastewater. *Env Prot Circ Econ*(环境保护与循环经济),2010,4:37-40.
- 2 Zhang F(张帆),Li J(李菁),Tan JH(谭建华),*et al.* Ad-

- vance of the treatment of heavy metal wastewater by adsorption. *Chem Ind Eng Prog*(化工进展),2013,32:2749-2756.
- 3 Chen G(陈刚),Li DY(李丹阳),Zhang GM(张光明),*et al.* Treatment technologies for highly concentrated refractory organic waste water. *Ind Water Tre*(工业水处理),2003,23(3):13-16.
- 4 Yang J(杨俊). Experimental studies of advanced treatment of reactive dyes wastewater by microwave electrodeless UV Photocatalysis coupled with membrane separation. Wuhan:China University of Geosciences(中国地质大学). PhD,2010.
- 5 Liang B(梁波),Xu JQ(徐金球),Guan J(关杰),*et al.* Research progresses in treatment of dyeing wastewater by biological methods. *Env Prot Chem Ind*(化工环保),2015,35:259-266.
- 6 Gao BY(高宝玉),Yue QW(岳钦文),Yue QY(岳钦艳),*et al.* Color removal from wastewater containing dye by chemical oxidation and coagulation. *Res Environ Sci*(环境科学研究),1999,12(1):5-9.