

文章编号:2095-7386(2020)06-0035-05

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2020.06.006

绿锈对废水中糠醛的吸附特性研究

李芙蓉,王文清

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院,湖北 武汉 430023)

摘 要:考察了人工合成绿锈对糠醛的吸附特性。利用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型对吸附等温过程进行模拟得出 Temkin 和 Freundlich 模型对吸附等温过程拟合效果较好(R^2 分别为 0.949 和 0.965);分别采用准一级、准二级动力学和颗粒扩散模型分析其吸附动力学过程,发现准二级动力学模型的模拟结果最好(R^2 为 0.999)。结果表明:绿锈对糠醛的吸附作用主要是通过表面络合和内部极性吸附完成,属于非均匀表面的多层吸附作用;决定其吸附效率的关键步骤在于糠醛分子从水溶液中向绿锈表面反应点位的扩散过程。

关键词:绿锈;糠醛;吸附等温线;吸附动力学

中图分类号:X 703

文献标识码:A

Study on adsorption properties of green rust for furfural in wastewater

LI Fu-rong, WANG Wen-qing

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The adsorption properties of synthetic green rust for furfural was investigated. The isothermal models of Langmuir, Freundlich and Temkin were used to simulate the adsorption process, and it was found that the Temkin and Freundlich models were better to fit (R^2 values were 0.949 and 0.965, respectively) the adsorption isotherm; The models of pseudo-first-order kinetic, pseudo-second-order kinetic and particle diffusion were used to analyze the adsorption kinetics, and it was found that the pseudo-second-order kinetics model was the best to fit the adsorption kinetics properties ($R^2 = 0.999$). The result showed that the adsorption of green rust for furfural was completed by surface complexation and internal polar adsorption mainly, which belongs to multilayer adsorption of heterogeneous surface. The decisive step of affecting the adsorption rate lies in the diffusion process of furfural molecules from solution to surface reaction point of green rust.

Key words: green rust; furfural; adsorption isotherm; adsorption kinetics

1 引言

吸附法由于吸附剂来源广泛,工艺过程简单可行,已经在印染、造纸、制药等多个行业的废水处理

中得到广泛应用^[1-2]。选择合适的吸附剂和合理的再生方法是应用吸附法处理废水的关键^[3]。

绿锈是铁元素在地球化学循环过程中所形成的非稳态中间产物^[4]。绿锈的大比表面积及其独特

收稿日期:2020-11-04.

作者简介:李芙蓉(1973-),女,博士,副教授,E-mail:lfr_0826@163.com.

的正负电荷层交错的结构^[5],决定其具有强大的吸附性能和较高的化学反应活性^[6]。

糠醛是一种基础有机化工原料,糠醛行业废水属于难处理高浓度有机废水,超标排放此类废水会破坏环境结构,对水系统的生态平衡与人体健康造成不良影响^[7]。

在本文中,笔者在不同反应条件下进行了绿锈对糠醛的吸附实验,并通过吸附等温模型分析和吸附动力学研究剖析了绿锈对糠醛的吸附特性及机理,为吸附法处理糠醛废水提供了新的设计参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器

紫外可见光分光光度计(T6型);360°翻转密闭箱(长宽高分别为30 cm×45 cm×11 cm,自行设计),设定转速为30 r/min;超声清洗器(超声功率200 W,KQ5200E型);低速离心机(LD5-1型),设定转速为1 500 r/min。

2.2 试剂

实验所用试剂四水氯化亚铁、硫酸钠、糠醛和还原铁粉均为分析纯,实验用水为去离子水(电导率 $\leq 5.48 \mu\text{S/m}$)。

2.3 分析方法

根据文献资料^[8-10]:糠醛在270—320 nm范围内存在特征吸收波长,可以用分光光度法测定糠醛浓度。首先扫峰确定其最大吸收峰为291 nm,然后在291 nm处作糠醛测定的标准曲线($R^2 = 0.9997$),表明该分析方法安全可靠。

2.4 实验方法

2.4.1 糠醛模拟废水的配制及投加

由于糠醛易受光照、空气氧化等因素影响而变质,故每次试验时现配现用。实验中,先配制高浓度糠醛溶液(一般50 mmol/L),然后根据实验要求用去离子水进行不同程度的稀释以获得所需浓度的糠醛溶液。

2.4.2 绿锈制备方法

称取2.5 g还原铁粉倒入有效容积为100 mL的玻璃反应瓶A中,向瓶中分别加入10 mL Fe^{2+} 浓度为5 000 mg/L的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液、10 mL SO_4^{2-} 浓度

为5 000 mg/L的 Na_2SO_4 溶液和30 mL蒸馏水(混合液总体积为50 mL,其中 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度各为1 000 mg/L),并用丁基橡胶翻口塞密封瓶口。将反应瓶A置于360°翻转密闭箱中反应约9 h后取出并将其直接置于超声清洗器中超声5 min,使铁粉与其表面附着的绿锈絮体分离。然后,在通氮以排开空气的情况下打开翻口塞,将反应瓶A中悬浮绿锈絮体全部转移至反应瓶B中(注意避免铁粉随絮体一起转移),盖上翻口塞,将反应瓶B置于低速离心机中离心5 min后静置备用。

2.4.3 绿锈吸附糠醛实验方法

倒掉反应瓶B(按2.4.2中方法制备好)中上清液,加入相同体积设定浓度的糠醛溶液。通氮排除反应瓶上部空气,翻口塞密封后置于360°翻转密闭箱中摇床反应。达到设定反应时间后取出,离心5 min后测定其上清液的糠醛浓度^[11]。

(1) 吸附等温实验

制备10个绿锈平行样,将混合液全部转移到另一组反应瓶中,对其中7个样离心后弃去上清液,分别加入50 mL浓度为5 mmol/L、10 mmol/L、15 mmol/L、20 mmol/L、25 mmol/L、30 mmol/L和40 mmol/L的糠醛溶液,为确保吸附完全,设定反应时间为9 h。

将另3个平行样中的绿锈混合液在氮气保护下抽滤干(使滤渣保持墨绿色不变)后称重,其重量分别为0.430 g、0.409 g和0.398 g,因此,确定每一反应瓶中绿锈吸附剂的质量为0.412 g(取平均值)。

(2) 吸附动力学实验

在初始糠醛浓度分别为5 mmol/L、10 mmol/L、20 mmol/L、30 mmol/L的条件下,考察分别经过0.25 h、0.5 h、1 h、2 h、4 h、6 h和9 h的吸附反应后绿锈对糠醛的吸附容量变化情况。

3 结果与分析

3.1 绿锈对糠醛的吸附等温线研究

3.1.1 吸附等温线模型

利用Langmuir、Freundlich和Temkin^[12]等温吸附模型对吸附过程进行模拟,三种模型的方程式、特性及适用性对比如表1所示。

表 1 等温吸附模型对比表

项目	Langmuir 等温模型	Freundlich 等温模型	Temkin 等温模型
方程式	$Q_e = Q_{\max} \times \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$Q_e = K_F \cdot C_e^n$	$Q_e = a + b \ln C_e$
适用条件	单分子层吸附,吸附剂表面各吸附点位置分布均一,被吸附的粒子完全独立	考虑到不同表面、不同活性位点的指数分布及能量	考虑到吸附质与吸附剂之间的相互作用
吸附类型	均匀表面的吸附	非均匀表面的多重物质吸附	非均匀表面的吸附
模型分类	理论模型	经验模型	经验模型

注: C_e 为吸附平衡浓度(mg/L); Q_e 和 $Q_{\max}$ 分别为平衡吸附量和最大理论吸附量(mg 糠醛/g 绿锈); K_L 、 n 和 K_F 、 a 和 b 分别为 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程的常数项。

3.1.2 吸附等温线拟合及分析

初始糠醛浓度分别为 5 mmol/L、10 mmol/L、15 mmol/L、20 mmol/L、25 mmol/L、30 mmol/L 和 40 mmol/L 的溶液经过 9 h 的吸附后,其平衡浓度分别为 2.7 mmol/L、4.8 mmol/L、8.4 mmol/L、10.5 mmol/L、13.4 mmol/L、16.0 mmol/L 和 24.3 mmol/L,平衡吸

附量分别为 27.0 mg/g、60.5 mg/g、76.7 mg/g、110.6 mg/g、134.8 mg/g、162.6 mg/g 和 183.1 mg/g。绿锈对糠醛的等温吸附散点如图 1 中实验值所示,分别用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 三种等温吸附模型拟合,得到如表 2 和图 1 所示结果。

表 2 等温吸附模型的拟合参数表

Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型			Temkin 等温模型		
$Q_{\max}$	K_L	R^2	K_F	n	R^2	a	b	R^2
1 000	125.2	0.557	0.236	1.139	0.965	-391.6	73.52	0.949

注: $T = (297 \pm 1) K$ 。

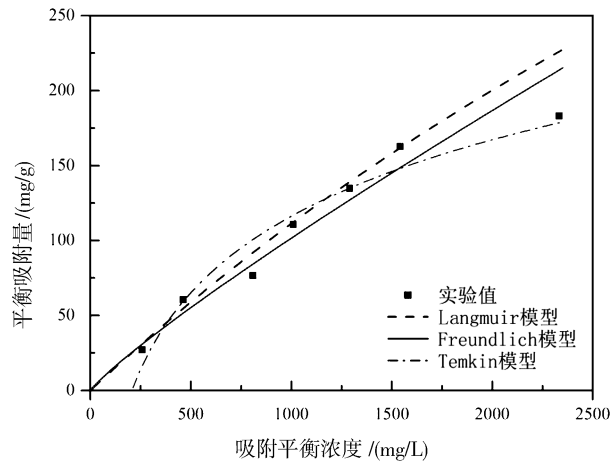


图 1 绿锈对糠醛的吸附等温拟合曲线

从以上三个模型的拟合参数和拟合曲线可以看出:Langmuir 模型的线性相关系数仅为 0.557,即使在吸附平衡浓度高达 24.3 mmol/L 时,也没有出现明显的吸附饱和趋势,其实验值比拟合结果低得多,显然该模型不宜用于对该吸附过程的模拟,而 Temkin 和 Freundlich 等温模型的拟合效果均较 Langmuir 模型好得多(R^2 分别为 0.949 和 0.965)。表明该吸附过程不是均匀表面的单分子层吸附,而是非均匀表面的多层吸附作用。

从吸附剂的结构型式来分析:绿锈具有由正负电荷层相互交错叠加构成的水滑石类层状结构,其外层由 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 OH^- 离子等组成,而内层则由 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子及水分子组成^[13,14]。因此,绿锈具有如水滑石类矿物一样的吸附重金属、无机或有机化合物的特性,其吸附作用一方面是通过吸附质与其外表面活性离子的络合反应或配位交换来实现,另一方面是通过其内层阴离子与吸附质的交换作用或者直接将极性非离子吸附质吸附到绿锈夹层来完成^[15,16]。糠醛是一种极性有机酸性化合物,易与绿锈外层带正电荷的氢氧化物层发生表面络合作用;另外,由于糠醛具有极性且为非离子,虽然很难与绿锈内层的阴离子发生交换作用,但可以直接被吸附到绿锈夹层中形成内层复合物。由此可见,绿锈对糠醛的吸附过程正好满足 Temkin 和 Freundlich 等温模型的适用条件。

3.2 绿锈对糠醛的吸附动力学研究

3.2.1 动力学模型

分别采用准一级、准二级动力学^[17]和颗粒扩散模型^[18]对吸附过程进行拟合,分析其动力学特性。对准一级和准二级动力学模型的表达式进行适当变换以方便比较。

准一级动力学方程: $\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e -$

$\frac{K_1 t}{2.303}$

变换为: $Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t})$. (4)

准二级动力学方程: $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$

变换为: $Q_t = \frac{K_2 \cdot Q_e^2 \cdot t}{1 + K_2 \cdot Q_e \cdot t}$. (5)

颗粒扩散方程: $Q_t = K_p t^{0.5} + C$. (6)

式(4)、式(5)和式(6)中: t 为反应时间(h); Q_t 为 t 时刻的糠醛吸附量 (mg/g); Q_e 为平衡吸附量 (mg/g); K_1 、 K_2 和 K_p 分别为准一级、准二级和颗粒

扩散模型吸附速率常数; C 为边界层效应的程度。

3.2.2 动力学过程分析

初始糠醛浓度分别为 5 mmol/L、10 mmol/L、20 mmol/L 和 30 mmol/L 时, 平衡吸附量分别为 27.2 mg/g、60.3 mg/g、110.5 mg/g 和 162.8 mg/g。不同糠醛初始浓度下, 吸附量随着吸附时间的变化规律非常一致(图 2 实验值)。前 2 h 内, 吸附量随吸附时间急剧增加, 随后吸附量增长明显放缓, 4 h 后基本处于吸附脱附平衡状态, 表明吸附过程中所受影响因素比较单一。

三种动力学模型的拟合结果如图 2 和表 3 所示。

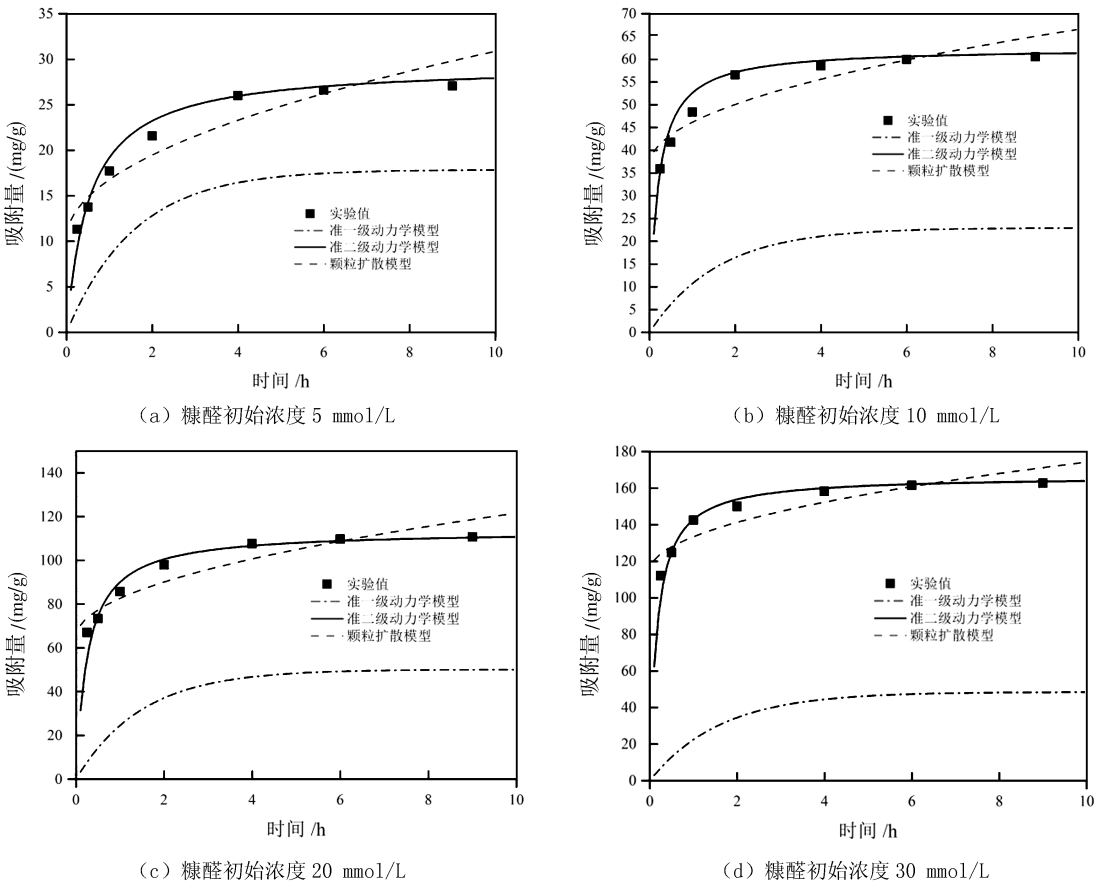


图 2 绿锈吸附糠醛的动力学拟合曲线

表 3 绿锈吸附糠醛的动力学模型参数

项目	准一级动力学模型				准二级动力学模型			颗粒扩散模型		
初始浓度 /(mmol/L)	K_1 /h	Q_{ea} /(mg/g)	Q_{eb} /(mg/g)	R^2	K_2 /(g/(mg·h))	Q_{ea} /(mg/g)	R^2	K_p /(mg/(g·h ^{0.5}))	C	R^2
5	0.633	17.87	27.05	0.988	0.064	29.41	0.999	6.52	10.26	0.962
10	0.629	22.96	60.52	0.969	0.085	62.50	0.999	9.43	36.74	0.809
20	0.675	50.12	110.65	0.998	0.034	113.64	0.999	18.00	64.67	0.874
30	0.622	48.53	162.66	0.987	0.036	166.67	0.999	18.88	114.60	0.816

注: Q_{ea} 为理论计算平衡吸附量 (mg/g); Q_{eb} 为实验平衡吸附量 (mg/g)。

尽管在不同初始糠醛浓度下,准一级动力学模型的拟合相关系数均在 0.969 以上,但其拟合曲线与实测数据散点偏离太大,在初始糠醛浓度为 30 mmol/L 时,其理论计算平衡吸附量只有实测值的 30%,显然该模型不能用于绿锈对糠醛吸附过程的模拟,表明该吸附过程不是以物理吸附为主。

颗粒扩散模型拟合曲线的线性相关性仍然较差,只在初始浓度最低时达到了 0.962,其他均在 0.9 以下,且 C 值最小在 10 以上,最大高达 114.6,表明颗粒内扩散不是该吸附过程的限速步骤。

不同初始浓度下,准二级动力学模型的拟合曲线与实验数据最吻合,其线性相关系数均在 0.999 以上,由该模型计算出的理论平衡吸附量比实测数据非常接近,仅略有偏高,最大偏高在 13% 以内,表明该吸附过程主要受化学吸附机理的控制。

结合吸附等温过程分析:绿锈对糠醛的吸附过程不是简单的物理吸附作用,而主要是绿锈外层带正电荷的氢氧化物层与糠醛发生的表面络合作用(化学吸附);其次是绿锈夹层内部与糠醛分子发生静电吸引而产生的极性吸附作用^[16]。决定其吸附速率的限速步骤不是绿锈颗粒内的扩散过程,而是糠醛分子从水溶液中向绿锈表面反应点位的扩散过程。因此,不宜采用准一级动力学模型和颗粒扩散模型对该吸附过程进行模拟,而采用准二级动力学模型模拟最为准确。

4 结论

(1) 绿锈对糠醛的吸附不是均匀表面的单层吸附作用,而是非均匀表面的多层吸附作用。因此,该吸附过程不适于用 Langmuir 模型进行模拟($R^2=0.557$),而采用 Temkin 和 Freundlich 等温模型拟合效果均较好(R^2 分别为 0.949 和 0.965)。

(2) 采用准二级动力学模型对绿锈吸附糠醛的动力学过程模拟结果最好($R^2=0.999$),准一级动力学模型和颗粒扩散模型均不适于对该吸附过程进行模拟。绿锈对糠醛的吸附作用主要是绿锈外层带正电荷的氢氧化物层与糠醛发生的表面络合作用,其次是绿锈夹层内部与糠醛分子发生静电吸引而产生的极性吸附作用。决定其吸附效率的关键步骤不是颗粒内的扩散,而是糠醛分子从水溶液中向绿锈表面反应点位的扩散过程。

参考文献:

[1] 韩彩芸,张六一,邹照华,等. 吸附法处理含

砷废水的研究进展[J]. 环境化学,2011,(2):517-523.

[2] 李江,甄宝勤. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 应用化工,2005,34(10):591-594.

[3] Zabihi M, Asl A H, Ahmadpour A. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174 (1-3):251-256.

[4] Mullet M, Guillemin Y, Ruby C. Oxidation and deprotonation of synthetic FeII-FeIII (oxy) hydroxycarbonate Green Rust: An X-ray photoelectron study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(1):81-89.

[5] Tianguoua K, Khalil H, Mustapha A, et al. Reductive transformation and mineralization of an azo dye by hydroxysulphate green rust preceding oxidation using H_2O_2 at neutral pH [J]. Chemosphere, 2009, 75(2):212-219.

[6] H A, L L. Carbonate and sulphate green rusts- Mechanisms of oxidation and reduction [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(24):7146-7156.

[7] 张和,赵增国,周立. 糠醛废水综合治理技术[J]. 石油化工,1998,27(7):53-56.

[8] Wongsarivej, Pratarn, Tongprempornsiri, et al. Adsorption and Ozonation Kinetic Model for Phenolic Wastewater Treatment[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(1):76-82.

[9] Martinez A, Rodriguez M E, York S W, et al. Use of UV absorbance To monitor furans in dilute acid hydrolysates of biomass [J]. Biotechnology Progress, 1999, 16(4):637-41.

[10] 冯红伟,扶雄. 紫外分光光度法测定糖蜜中 5-羟甲基糠醛含量[J]. 食品工业科技, 2010 (3):365-367.

[11] 李芙蓉,夏辉. 绿锈处理模拟染料废水的实验研究[J]. 武汉轻工大学学报, 2020, 39 (4):47-52.

[12] 张宏,张敬华. 生物吸附的热力学平衡模型和动力学模型综述[J]. 天中学刊, 2009(5):19-22.

(下转第 46 页)

参考文献:

- [1] 周继凯,何旭,王泽宇,等.海水海砂混凝土与潜在危害研究进展[J].科学技术与工程,2018,18(24):179-187.
- [2] 洪乃丰.海砂腐蚀与“海砂屋”危害[J].工业建筑,2004(11):65-67.
- [3] 施养杭,王丹芳,吴泽进.海砂混凝土及其耐久性保护[J].工程力学,2010,27(S2):212-216.
- [4] 童斌,蒋婷,宋旭艳.海砂及海砂混凝土研究进展综述[J].科技创新导报,2019(21),38-42.
- [5] 邢丽,薛瑞丰,曹喜.海砂海水混凝土性能研究[J].混凝土,2015(11):137-141.
- [6] 苏卿,赵铁军,姜福香,等,2008.淡化海砂混凝土的渗透性能研究[C]//中国土木工程学会.“全国特种混凝土技术及工程应用”学术交流会暨 2008 年混凝土质量专业委员会年会论文集.西安:中国土木工程学会:267-270.
- [7] 秦斌.海水海砂混凝土基本力学性能研究[J].混凝土,2019(2):90-91.
- [8] 田美灵,唐志波.海砂混凝土耐久性研究现状综述[J].2010(11):117-118+127.
- [9] 张凯翔.玄武岩纤维增强海砂混凝土抗冻性能试验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学航天与建筑工程学院,2018.
- [10] 姜作杰.冻融循环作用下混凝土毛细孔结构的劣化机制[J].2015(06):716-720.
- [11] 龚晓强,刘杰胜,邢姗姗,等.稻壳灰水泥砂浆的耐久性研究[J].武汉轻工大学学报,2018(3):64-69.

(上接第 39 页)

- [13] Kone T, Hanna K, Usman M. Interactions of synthetic Fe(II)-Fe(III) green rusts with pentachlorophenol under various experimental conditions[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2011, 385(S1-3):152-158.
- [14] 杨文嵩.海泡石对链格孢毒素 AOH 和 AME 的吸附研究[D].湘潭:湘潭大学,2019.
- [15] Barriga C. Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer anion[J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(4):1027-1034.
- [16] Gasser M S, Mohsen H T, Aly H F. Humic acid adsorption onto Mg/Fe layered double hydroxide[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2008, 331(3):195-201.
- [17] Wu J, Chen J. Adsorption characteristics of tannic acid onto the novel protonated palygorskite/chitosan resin microspheres[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3):1765-1771.
- [18] Cheung W H, Szeto Y S, McKay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(15):2897-2904.