

韩双艳, 李北罡. Ca/CTS/FA 复合材料对酸性大红的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1153–1159.

HAN Shuang-yan, LI Bei-gang. Adsorption of acid scarlet 3R by Ca/CTS/ FA composite from aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6):1153–1159.

Ca/CTS/FA 复合材料对酸性大红的吸附研究

韩双艳, 李北罡*

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

摘要:以粉煤灰(Fly ash, FA)为原料,通过负载壳聚糖和钙离子制备一种新型吸附剂(Ca/CTS/FA)用于酸性大红 3R(Acid scarlet 3R, AS 3R)染料的吸附去除,考察了最佳吸附条件和吸附性能,探讨了吸附动力学、吸附热力学及复合吸附剂的再生。结果表明:水体 pH、吸附剂投加量、吸附时间和振荡频率均对吸附有影响。在不同温度下, Ca/CTS/FA 对 AS 3R 的吸附动力学均能用准二级吸附速率方程精确描述($R^2=1.00$)。不同温度下的等温吸附数据分别用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Dubinin–Radushkevich(D–R)模型进行拟合,结果表明等温吸附行为更符合 Langmuir 模型,同时也较好地符合 Freundlich 模型和 D–R 模型;由 D–R 方程获得的平均吸附能、表观活化能及热力学研究均表明该吸附过程由化学吸附、物理吸附和氢键作用共同控制。热力学参数中吸附自由能变为负值、焓变为正值说明该吸附是吸热性质的自发过程。Ca/CTS/FA 复合吸附剂能用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液再生,至少可循环使用 8 次以上,再生率均在 99%以上。

关键词:粉煤灰;壳聚糖;复合材料;酸性大红 3R;吸附

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672–2043(2016)06–1153–07 doi:10.11654/jaes.2016.06.018

Adsorption of acid scarlet 3R by Ca/CTS/ FA composite from aqueous solution

HAN Shuang-yan, LI Bei-gang

(College of Chemical & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: Dye-containing wastewater has caused severe water pollution. In this study, a new adsorbent, Ca/CTS/ FA composite prepared by loading chitosan and calcium ion onto fly ash was used to remove acid scarlet 3R (AS 3R) from aqueous solution. The optimum adsorption conditions and adsorption properties were investigated. Adsorption kinetics and thermodynamics and recycling of the composite adsorbent were discussed. Results showed that solution pH, adsorbent rate, contact time and oscillation frequency all affected AS 3R adsorption. The adsorption process could be well described by pseudo-second-order kinetic equation ($R^2=1.00$). The isotherm data were fitted the Langmuir, Freundlich and D–R models, with Langmuir model being better than others. The average adsorption energy obtained by D–R model, the apparent activation energy and thermodynamic results showed that AS 3R was adsorbed through chemisorption, physical adsorption and hydrogen bonding. The negative values of adsorption Gibbs free energy changes (ΔG) and the positive values of adsorption enthalpy changes (ΔH) indicated that the adsorption process of AS 3R had spontaneous and endothermic nature. The FA/CTS/Ca material could be regenerated by $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution and reused at least 8 times for dye removal from aqueous solution. The regeneration rates were higher than 99%.

Keywords: fly ash; chitosan; composite material; acid scarlet 3R; adsorption

染料废水具有成分复杂、色度重、排放量大且难以降解的特点,排入水体后造成严重的环境污染,并

有较强的生物毒性或“三致”作用^[1–2]。偶氮染料是工业上应用最广泛的一类染料,主要用于印染、油漆、塑料及制革等行业,在使用中排出的废水对环境造成严重污染,且在一定条件下可分解出多种致癌物,甚至经活化作用可能改变 DNA 结构引起病变和诱发癌症^[3–4]。酸性大红 3R(Acid scarlet 3R, AS 3R)是常用的一种偶氮染料,因其结构中含苯环,且为高共轭

收稿日期:2015–12–12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21167011);内蒙古自然科学基金资助项目(2015MS0226)

作者简介:韩双艳(1990—),女,内蒙古人,硕士研究生,主要从事材料合成及水处理方面的研究。E-mail:342381871@qq.com

*通信作者:李北罡 E-mail:libg@imnu.edu.cn

分子体系,排入水体后增大了处理难度^[5]。目前,国内外处理印染废水常用的技术有物化法、化学法^[6]及生化法等,其中吸附法因处理方式简便,效果明显而最为常用,如活性炭吸附法处理染料废水时具有很好的吸附效果^[7-8],但因处理成本较高和再生效果差而使其应用受到限制。

壳聚糖(Chitosan, CTS)是甲壳素的脱乙酰化产物,因其分子内含氨基、羟基具有良好的吸附能力,且无毒无害和生物相容性等特点,而在废水处理方面得到广泛应用^[9]。但由于 CTS 价格偏高,易漂浮且在酸性条件下易流失等不足,使其在废水处理领域的应用受到限制。

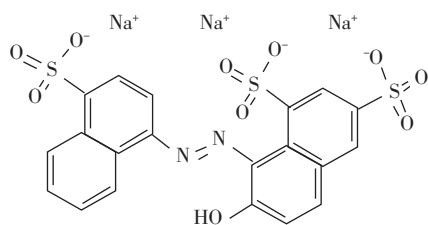
粉煤灰(Fly ash, FA)是热电厂排出的固体废渣,因具有多孔性,比表面积较大,具有较高的吸附活性^[10],且价格低廉、来源广泛等特点使其在废水处理领域具有广阔的应用前景^[11-12]。近年来,为了进一步提高 FA 的吸附能力,通过将其改性或制成粉煤灰基复合吸附材料,用于处理各类工业废水,并得到明显的效果^[13-14]。

针对 FA 吸附性能的不足和 CTS 在酸性条件易流失等缺点,本研究以 FA 为基质,通过引入 CTS 构成无机有机复合材料,针对钙离子能与染料中的磺酸基形成难溶性化合物,故引入钙离子形成吸附-絮凝-共沉淀的协同作用,进一步提高对 AS 3R 的吸附量。本文通过探讨吸附条件、吸附动力学、平衡热力学及吸附再生等,以期获得高效能、大容量、再生容易的新型低成本吸附剂—Ca/CTS/FA 复合吸附材料。

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

壳聚糖(浙江澳兴生物科技有限公司),其脱乙酰度为 90.42%。粉煤灰样品取自内蒙古大唐国际托克托发电厂,将粉煤灰自然风干后取一定质量过 250 目筛备用。AS 3R 结构式如下:



1.2 Ca/CTS/FA 复合吸附剂的制备

称取一定质量的壳聚糖(CTS)加入质量分数为 5% 的醋酸溶液中配成 2% 的 CTS 溶液。称取一定质

量的粉煤灰(FA)加入 2% 的 CTS 溶液中,于室温下搅拌一段时间后加入一定量的氯化钙溶液(CTS、Ca 和 FA 三者质量比为 1:1:7.5)混合搅拌 1 h,于 110 ℃ 烘干,充分研磨后过 250 目筛,即得到 Ca/CTS/FA 复合吸附剂。

1.3 实验内容

1.3.1 吸附实验

模拟染料废水的制备:称取一定量 AS 3R 染料配制成 5 g·L⁻¹ 的储备液,用时将其稀释至所需浓度。

分别称取 0.12 g Ca/CTS/FA 吸附剂于一系列 50 mL 锥形瓶中,并分别加入 25 mL 一定浓度的 AS 3R 溶液,于一定温度下振荡 60 min,用 0.45 μm 滤膜抽滤,取上清液用分光光度法在波长为 505 nm 处测定其吸光度值,分别按方程(1)和(2)计算 Ca/CTS/FA 对 AS 3R 的平衡吸附量 q_e (mg·g⁻¹) 和去除率 η (%)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 和 C 分别为吸附前后溶液中 AS 3R 的质量浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液的体积,L; m 为吸附剂质量,g。

分别改变吸附温度、溶液 pH 值等,在选定其他条件不变的情况下通过吸附实验方法来探究各种吸附条件对吸附剂性能的影响。

1.3.2 吸附动力学实验

按吸附实验方法,将 1300 mg·L⁻¹ 的 AS 3R 溶液加入到 0.12 g Ca/CTS/FA 吸附剂中,分别在 25 ℃、40 ℃、55 ℃ 条件下振荡不同时间,根据方程(1)和(2)分别计算不同时间下 Ca/CTS/FA 对 AS 3R 的吸附量和去除率。

1.3.3 等温吸附实验

按照上述吸附实验方法,分别将 25 mL 不同浓度(900~2500 mg·L⁻¹) 的 AS 3R 溶液加入到吸附剂中,恒温振荡 60 min,按方程(1)计算平衡吸附量。

1.3.4 复合吸附剂再生实验

称取 Ca/CTS/FA 吸附剂 0.12 g,加入 25 mL 一定浓度的 AS 3R 染料溶液,在最佳条件下进行吸附,然后进行分离,将所得分离固体分别加入 0.01 mol·L⁻¹ HCl,蒸馏水和 0.01 mol·L⁻¹ NaOH 再生溶液中,于室温下振荡 2 h,过滤,将其洗涤至 pH 6.0~8.0 并烘干,得到再生吸附剂,进行脱附实验,结果表明 0.01 mol·L⁻¹ NaOH 溶液为最佳再生剂。用 0.01 mol·L⁻¹ NaOH 溶液按照上述方法进行多次吸附再生,并分别计算每次吸附剂的再生率。再生率为吸附剂再生后的吸附量

($q_i, i=2\sim n, n$ 为再生次数) 除以其再生前首次的吸附量(q_1), 即:

$$\text{再生率} = \frac{q_i}{q_1} \times 100\% \quad (3)$$

1.4 数据处理

本文使用的模型方程见表 1。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 对吸附性能的影响

染料溶液的酸度影响吸附剂的表面性质和染料在溶液中的存在形态。图 1 给出溶液 pH 值对 Ca/CTS/FA 吸附剂吸附 AS 3R 的影响。在 pH 为 2~10 范围内, 随着 pH 值的增大, Ca/CTS/FA 吸附剂对 AS 3R 的吸附量在 pH 为 8 以后明显降低, 当 pH 值为 2 时, 吸附量可达 $286.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 pH 值为 10 时, 吸附量则为 $109.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明碱性条件下不利于 Ca/CTS/FA 对 AS 3R 的吸附。这可能是由于溶液在强酸性时, 壳聚糖分子中氨基和羟基等质子化能力增强, 粉煤灰表面水合物质子化能力增强及加入的钙离子均使 Ca/CTS/FA 表面正电荷数增加, 进而增强了对染料阴离子的静电吸附作用; 还可能存在 CTS/FA 吸附剂与染料分子发生吸附-絮凝作用^[2], 以及 CTS 分子与染料

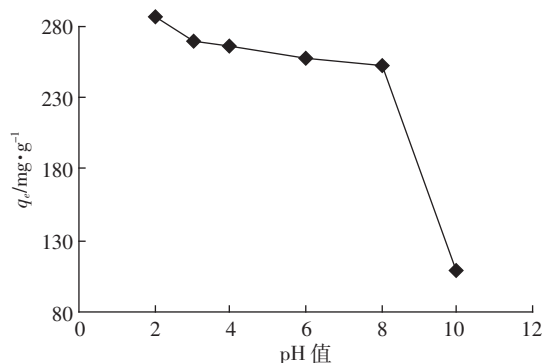


图 1 pH 对复合吸附剂吸附性能的影响

Figure 1 Effect of pH values on AS 3R adsorption on cosomposite adsorbent

分子间存在范德华力, 同时 CTS 中的氨基和羟基及粉煤灰表面的活性基团等与 AS 3R 分子中存在的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{N}=\text{N}-$ 基团形成氢键。因此, 吸附剂表面与染料分子之间不仅发生较强的静电吸附作用, 还存在氢键作用和范德华力, 而且加入的钙离子可以和磺酸基形成难溶性物质, 因而大大提高了对 AS 3R 的吸附效果。随着溶液 pH 值的增大, 其质子化程度减弱, 去质子化程度增强, 染料的去除率会下降, 在强碱条件下, OH^- 和染料阴离子在 Ca/CTS/FA 吸附剂表面存在竞争吸附, 且吸附剂表面存在大量负电荷与染料阴离子

表 1 动力学模型、等温吸附模型及其相关公式

Table 1 Kinetic and isothermal adsorption models

名称	公式	参考文献
动力学模型	拟一级吸附速率方程 $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	[15-18]
	拟二级吸附速率方程 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	
活化能计算	Arrhenius 方程 $\lg k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$	[19]
等温吸附模型	Langmuir 模型 $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b}$	[20]
	平衡参数计算 $R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$	
	Freundlich 模型 $\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$	
	Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程 $\ln q_e = \ln q_{\max} + \beta \varepsilon^2$	
	$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$	
热力学参数	$E = 1/\sqrt{-2\beta}$	[21]
	Van't Hoff 方程 $\ln b = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$	
	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	

注: k_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻对应的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; A 为指前因子, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; T 为热力学温度, K ; E_a 为吸附表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为热力学气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; C_e 为吸附质平衡质量浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $q_{\max}$ 为吸附剂单分子层的饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 吸附系数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; k, n 均为常数; R_L 表示吸附性质的平衡参数; C_0 为初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ΔG 为吸附剂的吸附自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH 为吸附焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附熵变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; β 为与吸附能相关的常数, $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$; ε 为 Polanyi 吸附能, $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$; E 为平均吸附能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当 $0 < R_L < 1$ 时, 说明适宜吸附, 当 $1 < R_L$, 说明不适合吸附; $R_L = 1$, 说明为可逆吸附; $R_L = 0$ 为不可逆吸附; 一般物理和化学吸附的 E 值分别在 $1 \sim 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $8 \sim 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。

产生静电斥力作用,因此对染料的吸附量会下降。后续实验选择染料溶液的起始 pH 值为 2.0。

2.2 振荡频率对吸附性能的影响

将 $1300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AS 3R 溶液加入 0.1 g Ca/CTS/FA 中,考察振荡频率对吸附性能的影响。

由图 2 可知,振荡频率对 Ca/CTS/FA 复合吸附剂与 AS 3R 溶液吸附量的影响很小。当振荡频率为 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,吸附量为 $283.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,去除率为 87.13%,此时达到最佳效果,继续增加振荡频率效果不大,说明振荡频率为 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,Ca/CTS/FA 吸附剂对 AS 3R 溶液吸附效果最好。后续实验振荡频率均选择 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.3 吸附剂投加量对吸附性能的影响

确定 Ca/CTS/FA 复合吸附剂的最佳投加量可以提高吸附剂的利用率,达到资源利用的最大化。按吸附实验方法将 AS 3R 溶液分别加入 0.05、0.1、0.12、0.15、0.2、0.25 g 吸附剂中,以探究吸附剂投加量对吸附性能的影响。

如图 3 所示,随着 FA/CTS/Ca 复合吸附剂投加量的增大,去除率在逐渐升高。当 Ca/CTS/FA 吸附剂投加量 0.12 g 时,对 AS 3R 的吸附量和去除率分别为 $252.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 93.2%,但当吸附剂投加量增加到 0.15 g 时,对染料的吸附量为 $210.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,去除率为 96.99%。基于吸附量和去除率双重考虑,后续实验 Ca/CTS/FA 的投加量均选取 0.12 g。

2.4 吸附动力学

由图 4 可知,Ca/CTS/FA 复合吸附剂对染料的吸附量在 0~3 min 内随时间增加急剧上升,吸附量迅速增大到 $234.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (25°C)。这属于快吸附阶段。此后 3~60 min 内吸附量随时间缓慢增加,属于慢吸附阶段。经 60 min 达到动态平衡,此时相应的吸附量和去除率分别为 $251.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 93.02%。此后曲线上部出现一个平台,说明吸附剂已达到饱和状态。

当吸附温度从 25°C 分别升高到 40°C 和 55°C

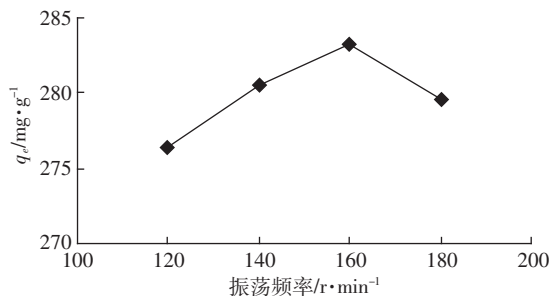


图2 振荡频率对吸附的影响

Figure 2 Effect of shaking frequency on AS 3R adsorption

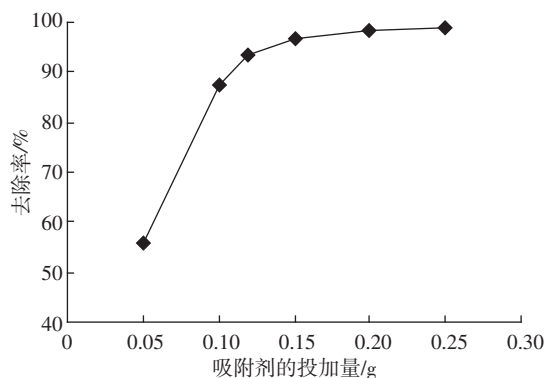


图3 复合吸附剂投加量对吸附性能的影响

Figure 3 Effect of composite adsorbent rates on adsorption

时,吸附量随接触时间的变化具有相同趋势。但随着温度的升高,相同时间内吸附量略有升高。在这两个温度下吸附进行 30 min 时基本达平衡,且在 55°C 下,30 min 时的吸附量和去除率分别达到 $257.41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 95.04%。说明该吸附过程为吸热型,温度对该吸附的快吸附阶段影响较明显,对后续动力学影响不大。由上述结果可知,Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 染料是一个快吸附过程且吸附量很大。为保证充分吸附,后续实验均选定 60 min 为吸附平衡时间。

通过拟一级吸附速率方程(方程 4)和拟二级吸附速率方程(方程 5)模型对不同温度下的动力学实验数据进行拟合。

由表 2 可知,在不同温度下,Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 染料的吸附数据对拟二级吸附速率方程拟合效果($R^2=1.00$)明显优于拟一级吸附速率方程的拟合效果($R^2>0.8914$)。在不同温度下由拟二级吸附速率方程得到的平衡吸附量 $q_{e,c}$ 与实验所得的实际平衡吸附量 $q_{e,exp}$ 非常接近,说明 Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 染料吸附的全过程可以用拟二级吸附速率方程精准描述。平衡吸附量和 k_2 值均随温度

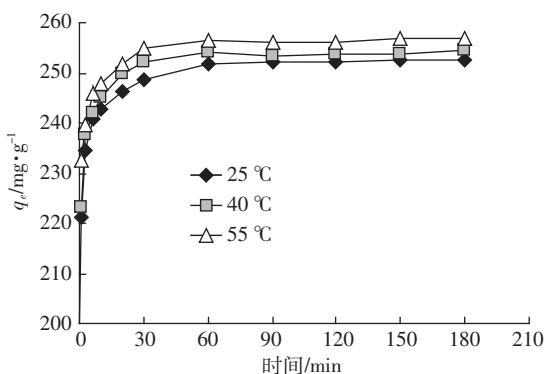


图4 接触时间和温度对吸附性能的影响

Figure 4 Effect of contact time and temperature on AS 3R adsorption

升高而升高,说明该吸附具有吸热性质。

Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 的吸附表观活化能 $E_a(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 可由 Arrhenius 方程求得。由 $-\ln k$ 对 $1/T$ 作图,所得直线的斜率即可求出 E_a 。将由不同温度下求得的二级吸附速率常数 k_2 带入方程式(6),所得 $-\ln k$ 对 $1/T$ 的线性方程为:

$$-\ln k = 544.2(1/T) + 2.6837 (R^2 = 1.0)$$

由直线斜率所得的活化能 E_a 为 $5.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。通常物理吸附的活化能在 $5\sim 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,化学吸附的活化能在 $40\sim 800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 间,说明 Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 染料的吸附过程存在物理吸附。

2.5 吸附等温线

在染料起始浓度为 $900\sim 2500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,探讨了不同温度下 Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 的等温吸附行为。

从图 5 可观察到,在不同温度下 Ca/CTS/FA 吸附剂对 AS 3R 染料的吸附等温线的变化趋势基本一致,即在一定温度下,随着染料浓度的增加,吸附剂的吸附量迅速增大而后趋于平衡,即吸附已基本达到饱和状态,吸附量随温度升高略有升高。由上述结果可知,适当的升温利于吸附进行,说明 Ca/CTS/FA 吸附剂对 AS 3R 染料的吸附具有吸热性质。本实验分别采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Dubinin-Radushkevich(D-R)模型来描述 Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 染料的吸附过程。

将实验数据用上述三种模型拟合,得到的参数见表 3, Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 染料的等温吸附数据对 Langmuir 模型的拟合效果结果最好 ($R^2 > 0.996$),对 Freundlich 模型 ($R^2 > 0.9784$) 和 D-R 模型

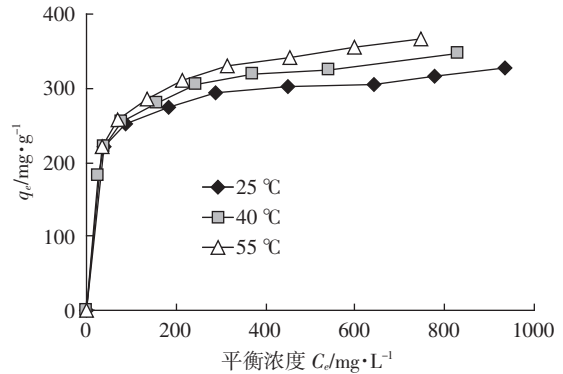


图 5 AS 3R 在 Ca/CTS/FA 上的吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherms of AS 3R on Ca/CTS/FA adsorbent

($R^2 > 0.9511$)也有较好的拟合效果。且由 Langmuir 模型计算得 3 个温度下的最大饱和吸附量 $q_{\max}$ ($333.33\sim 357.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)与实际最大吸附量 ($326.21\sim 354.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)基本一致,说明 Ca/CTS/FA 吸附剂对 AS 3R 染料的吸附为单分子层吸附。由各模型所得吸附系数及与吸附有关的常数 b 、 k 、 n 、 β 值均随温度升高而增大,说明该吸附具有吸热性质。这也与动力学研究结果一致。

在 Freundlich 模型中 $1/n$ 在 $0.1\sim 0.5$ 范围内,说明对 AS 3R 的吸附易于进行;且由图 6 可知,不同温度下 Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 染料的平衡参数 R_L 的值均小于 0.1 ,说明 Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 染料的吸附容易进行,且具有很好的吸附性能,与 Freundlich 模型研究结果一致。

另外,由 D-R 模型所得不同温度下的平均吸附能值 ($8.64\sim 9.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)位于 $8\sim 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内,说明 Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 的吸附有化学

表 2 Ca/CTS/FA 在不同温度下对 AS 3R 的吸附动力学方程拟合参数

Table 2 Kinetic parameters fitting for AS 3R adsorption onto Ca/CTS/FA at different temperatures

染料名称	吸附温度/K	$q_{e,\text{exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	拟一级吸附速率方程			拟二级吸附速率方程		
			k_1/min^{-1}	$q_{\infty}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$q_{\infty}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
AS 3R	298	252.67	0.062	22.54	0.8914	0.011	250.00	1.0000
	313	254.64	0.080	24.04	0.9538	0.012	256.41	1.0000
	328	256.97	0.076	21.64	0.9717	0.013	256.41	1.0000

表 3 AS3R 在 Ca/CTS/FA 上吸附的 Langmuir, Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温方程拟合参数

Table 3 Parameters fitting Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich isotherms for AS 3R sorption on Ca/CTS/FA

温度/K	Langmuir 方程参数			Freundlich 方程参数			Dubinin-Radushkevich 方程参数			
	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	n	k	R^2	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\beta/\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
298	333.33	0.0391	0.9982	7.17	128.61	0.9814	322.86	-0.0067	8.64	0.9511
313	344.83	0.0415	0.9960	7.36	141.46	0.9784	337.89	-0.0061	9.05	0.9928
328	357.14	0.0427	0.9963	7.99	159.38	0.9910	360.98	-0.0060	9.13	0.9869

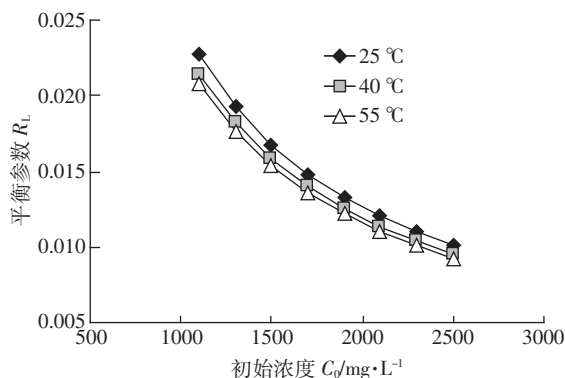


图6 平衡参数与初始浓度的关系

Figure 6 Plot of R_L versus C_0

吸附行为。这与 Langmuir 等温方程的拟合结果一致。

2.6 吸附热力学

热力学参数主要包括热力学参数 Gibbs 自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS),等温吸附实验表明 Ca/CTS/FA 对 AS 3R 的吸附符合 Langmuir 模型,因此本实验采用不同温度下 Langmuir 吸附系数及 Van't Hoff 方程求得上述参数。

以 $\ln b$ 对 $1/T$ 作图,通过所得直线斜率和截距求得 ΔH 和 ΔS 。进而求出 ΔG 。由表 4 可知 ΔG 为负值和 ΔH 为正值,说明 Ca/CTS/FA 对 AS 3R 在 3 个温度下的吸附具有吸热性质的自发过程,同时 ΔG 值随温度升高略下降,说明升温有利吸附进行。这与前面的研究结果保持一致。

吸附焓变 ΔH 在 $2\sim 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间为氢键力^[23],而 Ca/CTS/FA 对 AS 3R 的吸附的 ΔH 值为 $2.398 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明在吸附过程中存在氢键作用。通常物理吸附的 ΔG 值在 $-20\sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 间,化学吸附的 ΔG 值在 $-80\sim -400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 间^[24]。本实验的 ΔG 值在 $-24.96\sim -27.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 间,说明 Ca/CTS/FA 对 AS 3R 的吸附不是单独的物理吸附或化学吸附,而是两者共存的过程^[25]。

2.7 吸附剂对染料吸附性能的比较

在 298 K、接触时间 60 min 和染料溶液自然酸度 (pH8.78)下,比较了 FA、CTS、CTS/FA 及 Ca/CTS/FA 对

表 4 Ca/CTS/FA 复合吸附剂对 AS 3R 的吸附热力学参数
Table 4 Thermodynamic parameters for AS 3R adsorption on Ca /CTS/ FA composite

温度/K	热力学参数		
	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
298	-24.96		
313	-26.34	2.398	0.091 8
328	-27.71		

起始浓度为 $1200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AS 3R 染料的吸附性能。

由图 7 可知,FA、CTS、CTS/FA 及 Ca/CTS/FA 复合材料对 AS 3R 的去除率分别为 19.4%、32.21%、63.69%和 92.71%,Ca/CTS/FA 分别是 FA、CTS、CTS/FA 的 4.78 倍、2.88 倍、1.46 倍,说明 Ca/CTS/FA 复合材料相比于 FA、CTS 及 CTS/FA 对 AS 3R 的吸附性能有显著的提升。尤其对高浓度染料废水,可以使其得到有效净化。

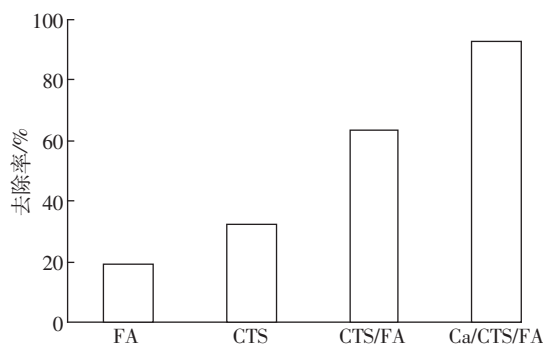


图7 吸附剂吸附性能比较

Figure 7 Comparison of adsorption properties of adsorbents

2.8 吸附剂再生

用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液对 Ca/CTS/FA 吸附剂进行 8 次吸附再生,Ca/CTS/FA 复合吸附剂前 3 次的再生率均为 100%和后 5 次的再生率均为 99%,说明 Ca/CTS/FA 复合吸附剂的再生效果非常好,8 次再生率均在 99%以上,至少可重复使用 8 次以上,是一种低成本、高效的吸附剂。

3 结论

(1)由固体废弃物 FA 制得一种新型复合吸附剂——Ca/CTS/FA,对高浓度酸性偶氮染料酸性大红 3R 具有良好的吸附能力。

(2)溶液 pH、振荡频率、吸附剂投加量、吸附时间和温度对 Ca/CTS/FA 吸附 AS 3R 均有影响。不同温度下的吸附动力学均能用准二级吸附速率方程精准描述。等温吸附数据更为符合 Langmuir 模型,属于单分子层吸附。热力学参数吸附自由能变、焓变的结果说明该吸附是具有吸热性质的自发反应。由吸附表观活化能值、D-R 方程得到的平均吸附能值及动力学和热力学研究结果均表明,Ca/CTS/FA 吸附剂对 AS 3R 的吸附是物理吸附、化学吸附及氢键的共同作用。

(3)Ca/CTS/FA 复合吸附剂能用很稀的 NaOH 溶液再生,且可多次重复利用,再生率均在 99%以上,再生成本低,循环利用高。

参考文献:

- [1] 吴海露, 车晓冬, 丁竹红, 等. 山核桃、苔藓和松针基生物质炭对亚甲基蓝及刚果红的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1575-1581.
WU Hai-lu, CHE Xiao-dong, DING Zhu-hong, et al. Sorption of methylene blue and Congo red on biochars derived from hickories, mosses and pine needles[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(8): 1575-1581.
- [2] 韦朝海, 黄会静, 任源, 等. 印染废水处理工程的新型生物流化床组合工艺技术分析[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1048-1054.
WEI Chao-hai, HUANG Hui-jing, REN Yuan, et al. Analysis of novel style biological fluidized bed A/O combined process in dyeing wastewater treatment[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4): 1048-1054.
- [3] Weisburger J H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health[J]. *Mutation Research*, 2002 (506/507): 9-20.
- [4] Saul G M, et al. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process[J]. *Chemosphere*, 1991, 22(1/2): 107-109.
- [5] 张鹏飞, 赵甜香. 掺 Mo⁶⁺ 附 Ag 纳米 TiO₂ 在可见光下降解酸性大红 3R[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(3): 246-251.
ZHANG Peng-fei, ZHAO Tian-xiang. Photo-degradation of acid red 3R by using Mo⁶⁺ doped and Ag loaded TiO₂ nano-particles under visible light[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2010, 15(3): 246-251.
- [6] Gupta V K, Mittal A, Krishnan, et al. Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 293(1): 16-26.
- [7] Amit B, William H, Marcia M, et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 499-511.
- [8] 杨如意, 笄树婷, 郭富裕, 等. 蛋壳粉对水中酸性大红的吸附特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3): 576-583.
YANG Ru-yi, ZAN Shu-ting, GUO Fu-yu, et al. Adsorption of acid scarlet G by eggshell powder from aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 576-583.
- [9] 赵文杰, 孙雪菲, 丁可, 等. 一种新型改性交联壳聚糖的制备及其对废水中四环素的去除机理[J]. 山东大学学报(工学版), 2014, 44(5): 65-71.
ZHAO Wen-jie, SUN Xue-fei, DING Ke, et al. The preparation of a new kind of modified chitosan material and its removing mechanism of tetracycline from waste water[J]. *Journal of Shandong University: Engineering Science*, 2014, 44(5): 65-71.
- [10] 刘转年, 杨志远. 超细粉煤灰吸附 Cr⁶⁺ 机理和动力学[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(4): 478-482.
LIU Zhuan-nian, YANG Zhi-yuan. Cr⁶⁺ adsorption mechanism on ultrafine coal fly ashes and its kinetics[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2008, 37(4): 478-482.
- [11] Soheil A, Habib M, Ali R K. Preparation of ZnS nano-crystal and investigation of its photo-catalytic activity in removal of C. I. acid blue 9 from contaminated water[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 37(1): 225-228.
- [12] Sun D, Zhang X, Wu Y, et al. Kinetic mechanism of competitive adsorption of disperse dye and anionic dye on fly ash[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013, 10(4): 799-808.
- [13] Hsu T C, YU C C, Yeh C M. Adsorption of Cu²⁺ from water using raw and modified coal fly ashes[J]. *Fuel*, 2008, 87: 1355-1359.
- [14] 陈瑞华, 王艳华. 粉煤灰负载壳聚糖处理印染废水的实验研究[J]. 山东化工, 2013(8): 42-43, 48.
CHEN Rui-hua, WANG Yan-hua. The study on printing and dyeing wastewater treatment by fly ash coated on chitosan[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2013(8): 42-43, 48.
- [15] 李北罡, 乔丽萍. 超细粉煤灰对模拟废水中孔雀石绿的吸附性能[J]. 化工环保, 2012, 32(1): 70-74.
LI Bei-gang, QIAO Li-ping. Adsorption capability of ultrafine fly ash to malachite green in simulated wastewater[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2012, 32(1): 70-74.
- [16] Maheshwari M, Vyas R K, Sharma M. Kinetics, equilibrium and thermodynamics of ciprofloxacin hydrochloride removal by adsorption on coal fly ash and activated alumina[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 50(37-39): 7241-7254.
- [17] 郑越, 刘方, 吴永贵. 粉煤灰对工业废水中氨氮的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1): 4-7.
ZHENG Yue, LIU Fang, WU Yong-gui. Ammonia nitrogen adsorption on coal fly ash[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(1): 4-7.
- [18] 张平, 李科林, 仇银燕, 等. 稻壳活性炭对活性艳蓝 KN-R 的脱色研究[J]. 环境科学与技术. 2014, 37(1): 19-23.
ZHANG Ping, LI Ke-lin, QIU Yin-yan, et al. Decolorization study of reactive brilliant blue KN-R by activated carbon from rice husk[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(1): 19-23.
- [19] Ding L, Li B G, Mi J. The effective removal of Congo red dye from aqueous solution using fly ash/CeO₂ composite material[J]. *Applied Mechanics and Material*, 2014, 535: 671-674.
- [20] Ramnani S P, Sabharwal S. Adsorption behavior of Cr(VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr(VI)[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66(9): 902-909.
- [21] Tellinghuisen J. Van't Hoff analysis of K⁰(T): How good or bad[J]. *Biophysical Chemistry*, 2006, 120: 114-120.
- [22] 赵利, 原永涛, 宗翔鹏, 等. pH 值对粉煤灰处理印染废水的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2005(6): 40-42.
ZHAO Li, YUAN Yong-tao, ZONG Xiang-peng, et al. The pH's influence on the treatment of printing and dyeing wastewater by fly ash[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2005(6): 40-42.
- [23] 施林妹, 王惠君, 高伟彪. 甲壳素对铟(III)吸附行为及机理研究[J]. 稀土, 2012, 33(6): 27-31.
SHI Lin-mei, WANG Hui-jun, GAO Wei-biao. Studies on the adsorption behavior of chitin for thulium(III)[J]. *Chinese Rare Earths*, 2012, 33(6): 27-31.
- [24] Mahmoodi N M, Salehi R, Arami M. Binary system dye removal from colored textile waste using activated carbon: Kinetic and isotherm studies[J]. *Desalination*, 2011(272): 187-195.
- [25] 姚超, 刘敏, 李为民, 等. 凹凸棒石/氧化锌纳米复合材料对亚甲基蓝吸附性能[J]. 环境科学学报, 2010, 30(6): 1211-1219.
YAO Chao, LIU Min, LI Wei-min, et al. Adsorption capability of methylene blue by attapulgite/zinc oxide nanocomposites[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(6): 1211-1219.