

Adsorptive properties of methylene blue using biomass material based on rice husks by microwave-assisted activation

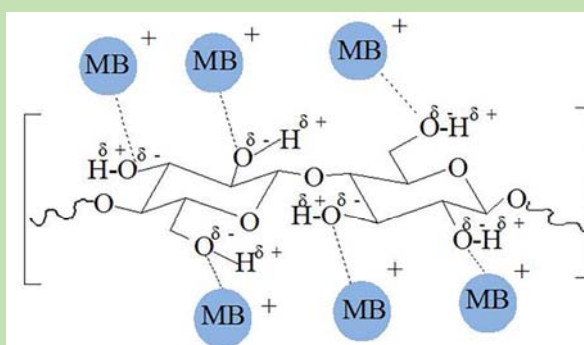
Qianqian ZHONG^{1*}, Yaqin ZHAO², Aibing WU¹, Lei WANG³, Li SHEN¹, Peng WANG¹

1. Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan, Hebei 063000, China

2. China University of Mining and Technology, School of Environment Science and Spatial Informatics, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

3. Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan, Hebei 063000, China

Abstract: Microwave assisted KOH activation has been utilized for preparation of biomass adsorption material based on agricultural waste rice husks (RH). Batch experiments were conducted to evaluate the sorption performance of cationic dye methylene blue (MB) by modified rice husks (MRH) from aqueous solutions. The effects of solution initial pH, dosage of the adsorbents, salt concentration, the dyeing and finishing auxiliary concentration, contact time and temperature on MB adsorption were investigated. The results showed that MRH had a wide appropriate pH range of 5~11 for MB adsorption, which showed the potential applicability in the actual water



Adsorption mechanisms for MB onto MRH
(cellulose repeating unit as an example)

body. With NaCl concentration increasing from 0 to 0.2 mol/L, the removal efficiency of MB decreased from 58.24% to 1.86%; while, MB removal increased with increasing SDBS concentration. The sorption process for MB onto MRH was an endothermic reaction and the adsorption process reached equilibrium within 30~45 min. The obtained product MRH had a maximum MB adsorption capacity of 109.9 mg/g. The experimental kinetic data were well described by the pseudo-second order model and the best fitting for MB experimental equilibrium data was achieved with the Langmuir isotherm, which was a rapid and monolayer adsorption process. Film diffusion was the rate-limiting step which was primarily responsible for the adsorption of MB on MRH. Physical adsorption inside the pores of biomass materials and O-H functional groups adsorption both contributed to the adsorption mechanism.

Key words: biomass; microwave activation; adsorption; methylene blue

收稿日期: 2018-02-01, 修回日期: 2018-04-11, 网络发表: 2018-07-03, Received: 2018-02-01, Revised: 2018-04-11, Published online: 2018-07-03
基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 51602344); 河北省高等学校科学技术研究项目(编号: Z2018017); 唐山市科技计划项目(编号: 17110223a)
作者简介: 钟倩倩(1985-), 女, 河北省唐山市人, 硕士研究生, 讲师, 研究方向为农作物秸秆高值化利用及水处理技术, Email: zhqq.168@163.com.

引用格式: 钟倩倩, 赵雅琴, 吴爱兵, 等. 微波活化稻壳基生物质材料对亚甲基蓝的吸附性能. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1210-1218.

Zhong Q Q, Zhao Y Q, Wu A B, et al. Adsorptive properties of methylene blue using biomass material based on rice husks by microwave-assisted activation (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1210-1218, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218125.

微波活化稻壳基生物质材料对亚甲基蓝的吸附性能

钟倩倩^{1*}, 赵雅琴², 吴爱兵¹, 王磊³, 沈丽¹, 王鹏¹

1. 唐山学院环境与化学工程系, 河北 唐山 063000

2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116

3. 唐山师范学院化学系, 河北 唐山 063000

摘 要:以 KOH 为活化剂, 采用微波活化法处理农业废稻壳, 制备生物质吸附材料, 通过静态吸附实验考察了其对于阳离子染料亚甲基蓝的吸附性能。结果表明, 所制生物质材料对亚甲基蓝的最大吸附量为 109.9 mg/g, 吸附过程符合伪二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模式, 为快速吸附和单分子层吸附, 膜扩散是速率控制步骤, 吸附过程为生物质材料孔道内部物理吸附和 O-H 官能团吸附的共同作用。

关键词:生物质; 微波活化; 吸附; 亚甲基蓝

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)06-1210-09

1 前 言

废弃生物质是一种可再生、来源广泛、廉价、环境友好的资源, 受到越来越多关注, 其有效利用途径之一是通过热化学转化制备活性炭等吸附材料, 去除液相或气相中的有害化学组分, 目前使用的有玉米穗轴^[1]、樱桃核^[2]、椰壳纤维^[3]、椰子壳^[4]、棕榈壳^[4]、棉杆^[5]、大叶合欢种子豆荚^[6]等。

制备吸附材料通常采用传统加热方法, 即用电炉加热, 一般需几小时。由于电炉加热是表面加热, 无法保证不同形状、不同尺寸的样品均匀受热, 从样品颗粒表面到核心部位形成热梯度, 阻碍了气态组分向周围有效扩散, 导致产品质量下降。此外, 还会使样品部分过热或产生热量损失(放热过程), 导致碳完全燃烧^[5,6]。

微波设备和传统加热设备的主要不同点在于加热模式不同。传统加热方法通过热传导或对流方式, 微波设备中能量直接供应在炭层, 通过颗粒内部的偶极子转动和离子传导^[5,6], 极大降低样品的处理时间(<10 min)。与传统加热方式相比, 微波加热具有效率高、速度快、能耗低等特点。Wang 等^[7,8]以芦苇为原材料, 分别以无机铵盐(氯化铵、醋酸铵)和有机酸铵(琥珀酸铵、酒石酸铵、柠檬酸铵)为氮源, 采用磷酸活化法, 利用微波辅助处理, 制备得到 5 种铵盐为氮源的生物炭, 其对酸性红 18 的最大吸附量分别为 111.94, 134.17, 115.93, 104.23 和 57.99 mg/g。

亚甲基蓝是一种典型的阳离子有机染料, 长期暴露在大剂量 (>7.0 mg/kg)的亚甲基蓝中会引起眼灼伤、高血压、恶心、意识模糊、高铁血红蛋白血症。亚甲基蓝能自由地被白光敏化, 产生高活性的单线态氧(¹O₂), 尤其高浓度下会引起 DNA 结构损伤, 最终波及食物链^[9]。

目前, 用于去除水体中亚甲基蓝的方法有吸附、高级氧化、混凝、电化学降解、膜过滤、光催化降解等。液相吸附法由于设计和操作简便, 成本低, 不产生污泥及有害副产物, 成为去除污染物的优选方法之一, 已应用的吸附材料有活化的木质素-壳聚糖挤压的混纺纤维^[9]、纳米杂化材料^[10]、坡缕石^[11]、高岭土^[12]、生物质飞灰共聚物^[13]等, 吸附量为 20.5~56.62 mg/g。目前对亚甲基蓝吸附效果最好的吸附剂是商业活性炭^[14], 吸附量为 980.3 mg/g, 但其制备过程需经炭化和活化 2 个阶段, 传统的电炉加热能耗较高。

Ding 等^[15]以北美山核桃木为原料, 分别经柠檬酸活化、硝酸活化、NaOH 活化后, 所得活性炭对亚甲基蓝的吸附量分别为 30.5, 38.1 和 28.9 mg/g; Reddy 等^[1]以玉米穗轴为原料, 分别经 CO₂ 活化法和水蒸气活化法制备的活性炭对亚甲基蓝的吸附量为 100 和 75.5 mg/g。在所有生物吸附剂中, 对亚甲基蓝吸附容量最高的是柚木树皮, 最大吸附量可达 914.59 mg/g^[16], 但该原材料价格昂贵。综合考虑成本、能耗和吸附效果, 本研究以来源广泛、无成本的农业废物稻壳为原料, 以 KOH 为活化剂, 采用微波加热法制备生物质吸附材料, 去除模拟印染废水中的亚甲基蓝。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

材料及试剂: 稻壳取自唐山市滦南县, 质地良好, 形状完好。NaOH, HCl, KOH, NaCl 和十二烷基苯磺酸钠(Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, SDBS)购自国药集团化学试剂有限公司, 亚甲基蓝(C₁₆H₁₈N₃SCl, 天津市光复精细化工研究所), 以上试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

仪器: XT-9900 智能微波消解仪(上海新拓微波溶样测试技术有限公司), SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏荣华仪器制造有限公司), 723N 可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); SIGMA300 场发射扫描电镜(SEM, 德国 Carl Zeiss 公司), Kubo-X1000 高性能比表面及孔径分析仪(北京彼奥德电子技术公司), TENSOR37 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 德国 BRUKER 光谱仪器公司).

2.2 生物质吸附材料的制备

将新鲜的原稻壳(RH)风干水洗后置于 103 °C 烘箱中烘干 12 h, 破碎至 500 μm 以下, 置于干燥器中保存. 称 3 g KOH 溶于 20 mL 蒸馏水中, 加入 3 g 破碎后的稻壳浸渍 24 h. 将固液混合泥浆置于溶样杯中, 在微波消解仪中于 600 W 功率下微波活化 8 min. 冷却后, 转移到烧杯中, 加入 0.1 mol/L HCl 浸泡 3 min, 抽滤, 洗至中性, 置于 103 °C 烘箱中烘干, 得生物质吸附材料, 备用.

2.3 吸附实验方法

在 100 mL 锥形瓶中分别加入一定浓度的亚甲基蓝溶液(必要时加入 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 调节 pH), 加入一定量生物质吸附材料, 150 r/min 转速下振荡一定时间. 取上清液, 测定波长 664 nm 处的吸光度, 根据标准曲线得其浓度, 计算不同条件下生物质吸附材料对亚甲基蓝的去除率或吸附量.

2.4 表征

用 SEM 观察样品的表面形貌, 用比表面及孔径分析仪测定样品的比表面积、平均孔径和孔体积, 用 FT-IR 检测样品的官能团和分子结构特征.

3 结果与讨论

3.1 吸附影响因素分析

在室温(20 \pm 0.5 °C)及亚甲基蓝溶液初始浓度为 50 mg/L 的条件下, 考察吸附剂投加量、溶液初始 pH 值、盐浓度、染整助剂浓度对亚甲基蓝去除率的影响.

在初始 pH=6.64 及振荡 2 h 的条件下, 原稻壳和微波活化后稻壳投加量对亚甲基蓝吸附的影响如图 1 所示. 可以看出, 微波活化后稻壳对亚甲基蓝的去除率明显高于原稻壳. 投加量为 1 g/L 时, 原稻壳对亚甲基蓝的去除率为 12.5%, 活化后稻壳对亚甲基蓝的去除率达 89.7%. 随活化稻壳投加量增大, 其表面提供的吸附活性点位增多, 去除率逐渐增大, 之后趋于平稳, 去除率最大达 99.21%.

在活化稻壳投加量 0.6 g/L 及振荡 1 h 的条件下, 初始 pH 值对亚甲基蓝吸附的影响如图 2 所示. 可以看出, 在 pH=2~5 时, 随 pH 值增加, 染料的去除率逐渐增大,

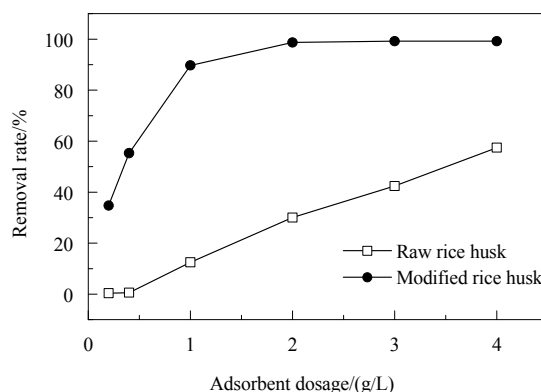


图1 稻壳投加量对亚甲基蓝去除率的影响

Fig.1 Effect of adsorbent dosage on removal rate of methylene blue

这是由于亚甲基蓝(MB)是一种阳离子染料, 稻壳中的纤维素和木质素中的-OH 和-COOH 等官能团可提供有效吸附点位, 结合方式如下:



酸性条件下, H^+ 或 H_3O^+ 与染料阳离子发生吸附竞争, 导致去除率降低. pH 由 5 增大到 9 时, H^+ 或 H_3O^+ 的竞争吸附减弱, 亚甲基蓝与吸附剂之间的静电吸引作用增强, 而该 pH 范围内溶液中 H^+ 与 OH^- 浓度相近(均为 $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$), 因此吸附剂表面的质子化/去质子化效应不明显, 对亚甲基蓝的去除率缓慢上升. pH 增大到 9~11 时, 吸附剂表面的官能团-OH 发生去质子化, 剩余自由孤对电子, 吸附剂表面的电负性增大, 促使亚甲基蓝与吸附剂之间产生更强烈的静电吸引作用. 当 pH>11 时, 染料的去除率反而下降, 这可能是由于吸附剂表面的有机官能团发生了溶解^[17]. 因此吸附亚甲基蓝的适宜 pH 为 5~11. 黄果西番莲果皮、雪松锯末、碎砖对亚甲基蓝的吸附^[17,18]也得到相似结果^[17,18].

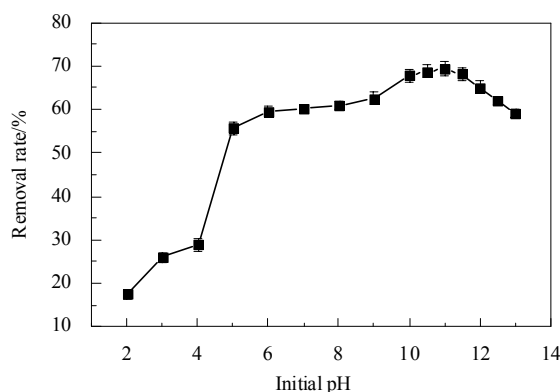


图2 初始 pH 值对亚甲基蓝去除率的影响

Fig.2 Effect of initial pH on removal rate of methylene blue

溶液中的离子强度是影响吸附过程的重要指标.

染料废水中通常含大量盐,影响染料废水的脱色效果.在初始 pH=6.64、改性稻壳投加量 0.6 g/L 及振荡 1 h 的条件下,盐浓度对亚甲基蓝去除率的影响如图 3 所示.可以看出,随盐浓度升高,亚甲基蓝去除率下降. NaCl 浓度由 0 增加到 0.2 mol/L,去除率由 58.24% 下降到 1.86%,这是由于加入电解质压缩了双电层的厚度,削弱了吸附质亚甲基蓝与吸附材料之间的静电作用^[19].离子强度较高时,吸附点位被反离子(Na^+)包围,部分点位失去电荷,削弱了该活性点位与亚甲基蓝阳离子的结合能力,即 Na^+ 与亚甲基蓝阳离子在吸附剂的同一活性点位上竞争吸附,导致去除率下降^[20,21].

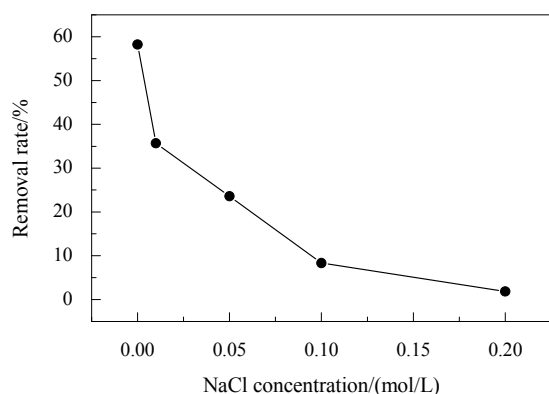


图 3 NaCl 浓度对亚甲基蓝去除率的影响

Fig.3 Effect of NaCl concentration on removal rate of methylene blue

纺织印染的许多工艺中都需使用染整助剂,表面活性剂 SDBS 是常用的精炼助剂,印染废水中通常含一定量 SDBS.在初始 pH=6.64、改性稻壳投加量 0.6 g/L 及振荡 1 h 的条件下, SDBS 对亚甲基蓝去除率的影响如

图 4 所示.可以看出,随 SDBS 浓度增加,生物质吸附剂对亚甲基蓝的去除率逐渐增大.这是因为 SDBS 是一种阴离子表面活性剂,其在水中的溶解是通过带负电荷的亲水基团实现的^[22].生物质吸附材料通过范德华力吸附了 SDBS 的疏水性烷基端,改变了生物质吸附材料的表面化学特性,材料表面电负性增强^[23],因此对染料亚甲基蓝的吸附效果提高.

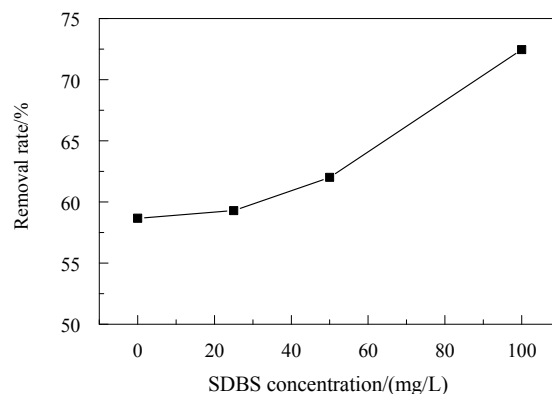


图 4 SDBS 浓度对亚甲基蓝去除率的影响

Fig.4 Effect of SDBS concentration on removal rate of methylene blue

3.2 吸附等温线

在初始 pH=6.64、改性稻壳投加量 2 g/L 及振荡 6 h 的条件下,不同温度下生物质吸附材料对亚甲基蓝的吸附等温线如图 5 所示.可以看出,20℃时最大吸附量(q_{\max})为 95.09 mg/g,温度上升到 30℃时, q_{\max} 上升到 108.78 mg/g,表明生物质材料对亚甲基蓝的吸附为吸热过程.

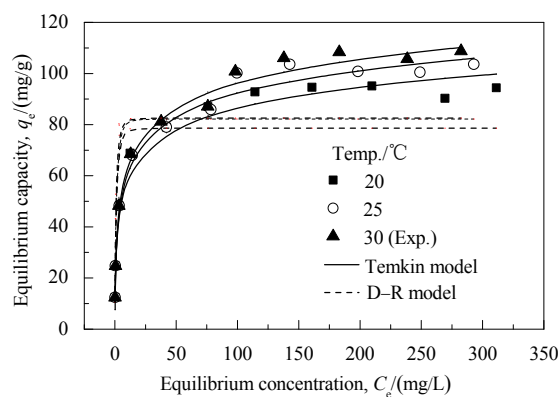
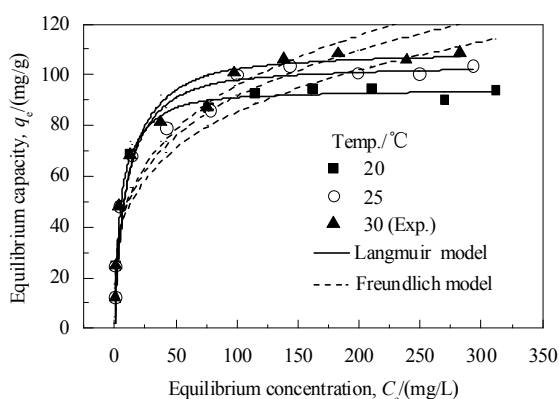


图 5 不同温度下生物质材料对亚甲基蓝的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms for methylene blue by modified rice husk at different temperatures

分别用 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) 和 Temkin 模型^[24]对平衡数据进行

拟合,拟合方程分别为

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} K_L} \right) \frac{1}{C_e}, \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e / n, \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2, \quad (4)$$

$$q_e = B \ln(AC_e), \quad (5)$$

式中, q_{\max} 为最大吸附量(mg/g), q_e 为平衡吸附量(mg/g), K_L 为 Langmuir 常数(L/mg), C_e 为平衡浓度(mg/L), K_F 为与吸附强度有关的 Freundlich 常数 [(mg/g)(L/mg) $^{1/n}$], $n=0\sim1$ 为与表面异质性有关的无因次指数, q_m 为 D-R 模型中理论饱和吸附量(mg/g), β 为与单位摩尔吸附质平均吸附自由能相关的常数 (mol²/kJ²), $\varepsilon = -RT \ln(1+C_e^{-1})$ 为 Polanyi 势能, A 和 B 是 Temkin 常数, R 为理想气体常数[8.314 J/(mol·K)], T 为热力学温度(K).

4 种等温吸附模型的拟合参数见表 1. 实验数据用

表 1 等温吸附模型参数

Table 1 Isotherm adsorption model constants

Temp./ °C	Langmuir model			Freundlich model		
	Maximal capacity, $q_{\max}/(\text{mg/g})$	Langmuir constant, $K_L/(\text{L/mg})$	Regression coefficient, R^2	Freundlich constant, $K_F/[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$	Heterogeneity factor, n	Regression coefficient, R^2
20	94.34	0.283	0.9987	28.04	3.738	0.9130
25	104.17	0.162	0.9975	28.05	3.880	0.9473
30	109.89	0.138	0.9968	27.17	4.004	0.9585

Temp./ °C	D-R model			Temkin model		
	Theoretical saturation capacity, $q_m/(\text{mg/g})$	The constant related to the sorption energy, β	Mean free energy, $E_a/(\text{kJ/mol})$	Regression coefficient, R^2	Temkin constant, A	Temkin constant, B
20	78.63	0.099	2.246	0.8398	18.794	11.507
25	82.24	0.076	2.563	0.8237	17.015	12.446
30	82.59	0.067	2.740	0.7613	14.393	13.263

3.3 热力学参数

吸附热力学参数有助于更深入了解吸附过程中固有能量的变化. 吸附过程的标准自由能变 ΔG^0 、焓变 ΔH^0 和熵变 ΔS^0 可由 Van't Hoff 方程计算:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0, \quad (6)$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (7)$$

式中, K_0 为热力学平衡常数, 可由吸附平衡下的 $\ln(q_e/C_e)$ 对 C_e 作直线并扩展到 $C_e=0$ 时求得^[26], 焓变由 $\ln K_0$ 对 T^{-1} 作图求得, 所得参数列于表 2. 可以看出, $0 < \Delta H^0 < 40$ kJ/mol, 表明生物质材料对亚甲基蓝的吸附为吸热的物理吸附^[27], 与图 5 所得结果一致. $\Delta G^0 < 0$ 表明生物质材料对亚甲基蓝的吸附为自发的优惠吸附过程. ΔG^0 绝对值随温度升高而增大, 表明高温有利于吸附过程进行. 一般来说, 物理吸附的标准吉布斯自由能变为 $0\sim20$ kJ/mol, 化学吸附为 $-80\sim-400$ kJ/mol^[28]. 改性稻壳吸附

各模型拟合后的拟合度顺序为 Langmuir>Temkin>Freundlich>D-R. Langmuir 方程拟合度更好, 线性相关系数($R^2=0.9968\sim0.9987$)更高, 表明该吸附过程是单层吸附, $q_{\max}=94.34\sim109.89$ mg/g, $K_L=0.138\sim0.283$ [(mg/g)·(L/mg) $^{1/n}$]. Temkin 等温模型明确包含了吸附质相互作用这个因素, 该模型假设: (1) 由于吸附剂与吸附质之间的相互作用, 在吸附层中所有分子的吸附热随覆盖范围增大线性递减; (2) 吸附能量在吸附剂表面均匀分配, 直至达最大吸附能^[25]. 由 Temkin 模型拟合得到的线性相关系数 $R^2=0.9799\sim0.9874$, 仅次于 Langmuir 方程, 表明 Temkin 模型也适用于解释亚甲基蓝在该生物质材料上的吸附行为. 吸附过程用 D-R 模型拟合度较差 ($R^2=0.7613\sim0.8398$), 因此计算的活化能 E_a 值可能偏离了实际结果.

亚甲基蓝 $\Delta G^0 = -2.156\sim-2.347$ kJ/mol, 表明该过程主要为物理吸附. 此外, ΔS^0 为正值表明亚甲基蓝在生物质材料表面的亲和性及在固液界面的无序度增大^[25,26].

表 2 吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters

Temp. /K	Standard Gibbs free energy change, $\Delta G^0/(\text{kJ/mol})$	Standard enthalpy change, $\Delta H^0/(\text{kJ/mol})$	Standard entropy change, $\Delta S^0/[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
293	-2.156		
298	-2.293	3.450	19.170
303	-2.347		

3.4 吸附动力学

在初始 pH=6.64、改性稻壳投加量 2 g/L 的条件下, 不同亚甲基蓝初始浓度下生物质材料对亚甲基蓝的吸附量随时间 t 的变化如图 6 所示, 240 min 均达吸附平衡. 可以看出, 亚甲基蓝的吸附量 q_t 随吸附时间延长而增大, 在 30~45 min 内即基本达吸附平衡. 吸附平衡前可分为 2 段明显的吸附过程, 阶段 1 为快速吸附阶段

(1~20 min), 吸附量急剧增加, 20 min 内即达总吸附量的 87.5%~93.1%, 如此快速的吸附过程是由于亚甲基蓝在生物质材料表面发生了瞬时的单层吸附; 阶段 2 为 20~45 min, 曲线斜率变小, 表明在达吸附平衡前吸附速率逐渐降低。

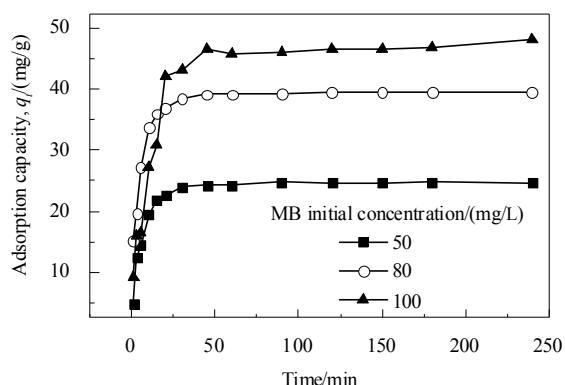
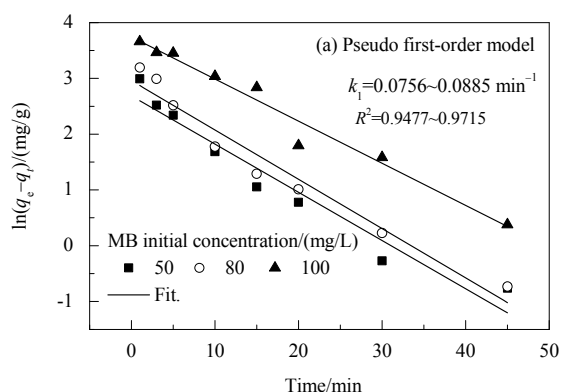


图 6 不同亚甲基蓝初始浓度下的吸附动力学曲线
Fig.6 Adsorption kinetic curves of methylene blue at different initial concentrations



为分析生物质材料对亚甲基蓝的吸附速率, 用伪一级和伪二级动力学模型进行拟合^[29], 不同条件下的动力学参数见图 7. 伪一级动力学方程的相关系数 $R^2=0.9477\sim0.9715$, 伪二级动力学方程的相关系数 $R^2=0.9991\sim0.9999$, 因此, 该吸附过程符合伪二级方程. 伪二级吸附速率常数 k_2 随亚甲基蓝浓度增加而逐渐减小, 浓度由 50 增大到 100 mg/L, 吸附速率常数由 0.0161 g/(mg·min)减小到 0.00346 g/(mg·min).

3.5 吸附机理

3.5.1 Weber-Morris 模型

固液吸附过程吸附机理主要包括 3 个阶段^[30]: (1) 吸附质分子从主体溶液向吸附剂外表面迁移(膜扩散); (2) 吸附质分子由吸附剂外表面向吸附剂内部迁移(颗粒内扩散); (3) 吸附质分子在吸附剂内表面被吸附. 在吸附质分子从液相主体迁移到固体内部表面的静态吸附过程中, 速率控制步骤可能是边界层(膜)扩散或颗粒内(孔)扩散。

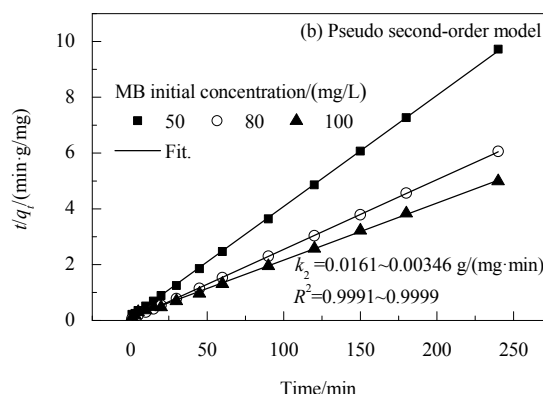


图 7 伪一级动力学模型和伪二级动力学模型拟合曲线及参数

Fig.7 Fitting curves and parameters of pseudo first-order model and pseudo second-order model

为评估本实验吸附过程中扩散作用的影响, 动力学结果用 Weber-Morris 颗粒内扩散模型进行分析:

$$q_t = K_w t^{0.5} + b, \quad (8)$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附量(mg/g), K_w 为颗粒内扩散速率常数[mg/(g·min^{0.5})], b 为截距, 正比于边界层厚度(mg/g).

完全受颗粒内扩散控制的吸附过程中 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈线性关系, 且直线通过原点, 没有截距. 但本研究拟合的直线有截距[图 8(a)和表 3], 表明吸附过程可能受膜扩散和颗粒内扩散共同作用, 可通过下式^[30]进一步验证:

$$D = 0.03 r_0^2 / t^{1/2}, \quad (9)$$

式中, D 为颗粒内扩散系数(cm²/s), r_0 为生物质材料的

平均半径(cm). Michelson 等^[31]的研究表明, D 值在 10⁻¹¹ 数量级时, 颗粒内扩散是速率控制步骤. 本研究中, $D=2.1\sim6.3\times10^{-10}$ cm²/s, 表明颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤. 因此, 亚甲基蓝的吸附过程中有边界层(膜)和颗粒内扩散(孔扩散).

3.5.2 Boyd 模型

为评估吸附过程中实际的速率控制步骤(膜扩散或孔扩散), 动力学数据进一步用 Boyd 模型^[24]分析:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 Bt), \quad (10)$$

式中, $F=q_t/q_e$ 为 t 时刻吸附量占平衡吸附量的比例, Bt 为 F 的函数. 方程(10)可整理成自然对数的形式^[32]:

$$Bt=-0.4977-\ln(1-F) \quad (F>0.85), \tag{11}$$

$$Bt=[\pi^{0.5}-(\pi-\pi^2F/3)^{0.5}]^2 \quad (F<0.85). \tag{12}$$

将计算所得 Bt 值对时间 t 作图,可阐述亚甲基蓝在生物质材料上的吸附机理,如果是直线且通过原

点,则速率控制步骤为颗粒内扩散,反之为膜扩散控制^[32]. 由图 8(b)和表 3 可以看出,Boyd 模型曲线线性相关性较差且存在截距(0.424~1.371),表明膜扩散是速率控制步骤,对亚甲基蓝在生物质材料上的吸附起主导作用,与 Mahmood 等^[33]的结果类似.

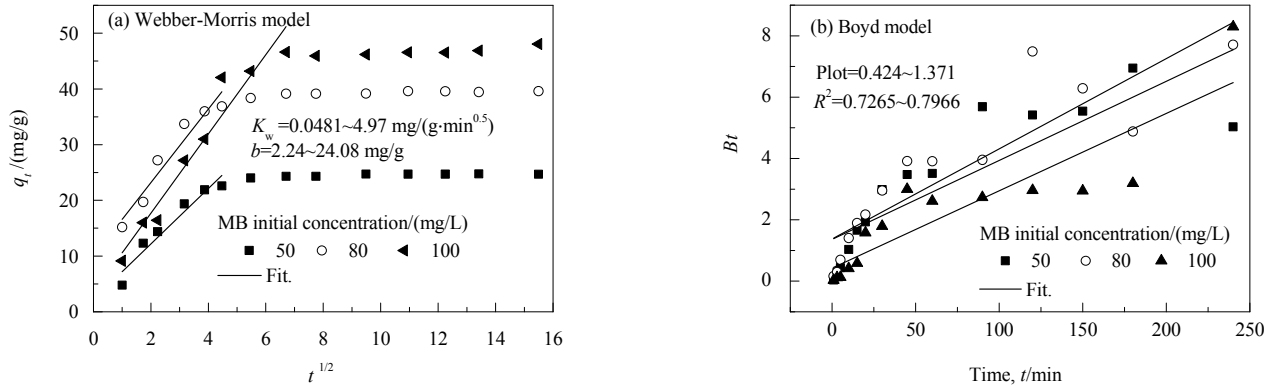


图 8 Weber-Morris 模型和 Boyd 模型拟合曲线及参数
Fig.8 Fitting curves and parameters of Weber-Morris model and Boyd model

表 3 Weber-Morris 和 Boyd 模型参数
Table 3 Parameters obtained from Weber-Morris and Boyd models

Initial MB concentration, C_0 /(mg/L)	Weber-Morris model			Boyd model		
	Intra-particle diffusion rate constant, K_w /[mg/(g·min ^{0.5})]	The constant depicting resistance to mass transfer in the boundary layer, b /(mg/g)	Intraparticle diffusion coefficient, D /(cm ² /s)	The correlation coefficient, R^2	Boyd intercept	The correlation coefficient, R^2
50	4.97	2.24	6.3×10^{-10}	0.9363	1.357	0.7265
80	0.879	18.69	6.2×10^{-10}	0.9362	1.371	0.7935
100	0.0481	24.08	2.1×10^{-10}	0.9435	0.424	0.7966

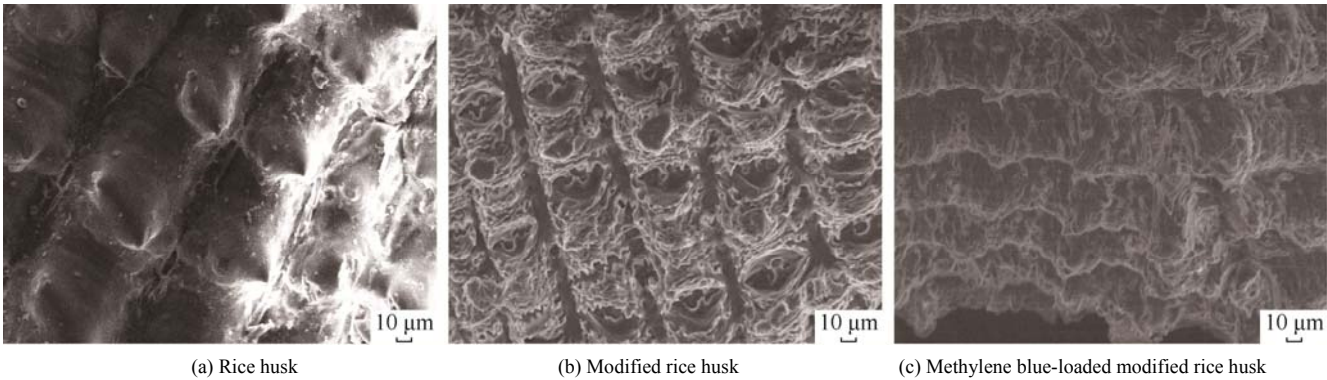


图 9 原稻壳、微波活化后的稻壳和吸附亚甲基蓝后的稻壳的 SEM 照片
Fig.9 SEM images of rice husk, modified rice husk and methylene blue-loaded modified rice husk

3.6 表征分析

稻壳、微波活化稻壳和吸附亚甲基蓝后的稻壳的 SEM 照片见图 9. 可见改性前稻壳表面粗糙,有许多凸起与沟壑,使活化剂 KOH 在浸渍过程中易渗入,可提高改性效果. 微波活化后,稻壳表面出现了许多孔,这种疏松结构使改性后的生物质稻壳吸附容量更高,与实验结果吻合. 由表 5 可知,原稻壳的 BET 比表面积只有 0.21 m²/g,几乎无孔或有极少量大孔;微波活化后,稻

壳的 BET 比表面积增大到 5.53 m²/g,且平均孔径及总孔体积均增大,表明大孔数量增多. 这是由于在微波活化过程中,KOH 渗入破坏了稻壳的纤维素结构^[34],与 SEM 分析结果一致. 但其比表面积低表明改性稻壳不具有类似活性炭的孔结构(活性炭的比表面积大于 500 m²/g),因此,亚甲基蓝在改性稻壳上的吸附过程不属于表面吸附^[35]. 吸附亚甲基蓝后,吸附剂表面出现染料分子云团,证明染料分子吸附在生物质材料表面.

表 5 原稻壳和微波活化后稻壳的物理参数
Table 5 The physical properties of RH and MRH

Property	Rice husk	Modified rice husk
BET surface area/(m ² /g)	0.21	5.53
Pore volume/(cm ³ /g)	0.0052	0.020
Average pore diameter/nm	49.31	55.83

稻壳、微波活化后的稻壳和吸附亚甲基蓝后的稻壳的红外光谱如图 10 所示。可以看出，原稻壳在 3433 cm⁻¹ 附近出现宽而强的吸收峰，为 O-H 伸缩振动峰，2986 cm⁻¹ 处为饱和 C-H 伸缩振动吸收峰，1606 cm⁻¹ 处为 C=O 伸缩振动吸收峰，1385 cm⁻¹ 处为 -CH₃ 的对称变形振动吸收峰，1173 cm⁻¹ 处为 C-O 的伸缩振动吸收峰，1082 cm⁻¹ 处为醚类中 C-O-C 的伸缩振动吸收峰^[36]。微波活化后，3433 cm⁻¹ 处 O-H 吸收峰强度变弱，1082 cm⁻¹ 处 C-O-C 的吸收峰消失，这是由于微波活化过程中 KOH 渗入破坏了稻壳中纤维素和木质素的部分结构单元^[34]。吸附亚甲基蓝后，3433 cm⁻¹ 处 O-H 吸收峰强度继续减弱，表明 O-H 官能团在亚甲基蓝吸附过程中起重要作用，进一步验证了 pH 值的影响。

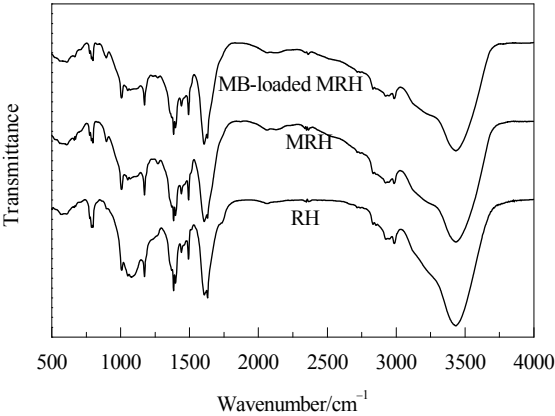


图 10 稻壳、微波活化后稻壳和吸附亚甲基蓝后稻壳的红外光谱

Fig.10 FT-IR spectra of rice husk, modified rice husk and methylene blue-loaded modified rice husk

4 结 论

以 KOH 为活化剂，采用微波活化法，将稻壳制备成生物质吸附材料，考察了其对于亚甲基蓝的吸附性能，得到如下结论：

(1) 材料吸附亚甲基蓝适宜的 pH=5~11。随盐浓度增大，亚甲基蓝去除率下降；随染整助剂 SDBS 浓度增加，亚甲基蓝去除率增大。该吸附过程为吸热过程。

(2) 吸附过程在 30~45 min 内即达平衡，吸附符合伪二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模式，对亚甲

基蓝的最大吸附量达 109.9 mg/g，为快速吸附和单分子层吸附。膜扩散是速率控制步骤，对亚甲基蓝在生物质材料上的吸附起主导作用。

(3) 吸附过程由微波活化后稻壳孔道内部的物理吸附和纤维素、半纤维素中 O-H 官能团吸附共同作用。

参考文献

[1] Reddy P M K, Verma P, Subrahmanyam C. Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption [J]. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2016, 58: 500–508.

[2] Marin M O, Prete V D, Moruno E G, et al. The development of an activated carbon from cherry stones and its use in the removal of ochratoxin a from red wine [J]. Food Control, 2009, 20(3): 298–303.

[3] Shen Y S, Wang S L, Tzou Y M. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars—the effect of surface functionality [J]. Bioresour. Technol., 2012, 104: 165–172.

[4] Daud W M A W, Ali W S W. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell [J]. Bioresour. Technol., 2004, 93(1): 63–69.

[5] Deng H, Li G X, Yang H B, et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation [J]. Chem. Eng. J., 2010, 163(3): 373–381.

[6] Ahmed M J, Theydan S K. Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from albizia lebbbeck seed pods for methylene blue dye adsorption [J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2014, 105: 199–208.

[7] Wang L, Yan W, He C, et al. Microwave-assisted preparation of nitrogen-doped biochars by ammonium acetate activation for adsorption of acid red 18 [J]. Appl. Surf. Sci., 2018, 433: 222–231.

[8] Wang L, Chen Z Z, Wen H, et al. Microwave assisted modification of activated carbons by organic acid ammoniums activation for enhanced adsorption of acid red 18 [J]. Powder Technol., 2018, 323: 230–237.

[9] Albadarin A B, Collins M N, Naushad M, et al. Activated lignin–chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue [J]. Chem. Eng. J., 2017, 307: 264–272.

[10] Jamwal H S, Kumari S, Chauhan G S, et al. Silica-polymer hybrid materials as methylene blue adsorbents [J]. J. Environ. Chem. Eng., 2017, 5(1): 103–113.

[11] Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Hanai R. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite [J]. Desalination, 2007, 214(1/3): 327–342.

[12] Mouni L, Belkhir L, Bollinger J C, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: kinetic and equilibrium studies [J]. Appl. Clay Sci., 2018, 153(1): 38–45.

[13] Novais R M, Ascensão G, Tobaldi D M, et al. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters [J]. J. Cleaner Prod., 2018, 171: 783–794.

[14] Kannan N, Sundaram M M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study [J]. Dyes and Pigments, 2001, 51(1): 25–40.

[15] Ding Z, Hu X, Zimmerman A R, et al. Sorption and cosorption of lead(II) and methylene blue on chemically modified biomass [J]. Bioresour. Technol., 2014, 167: 569–573.

[16] McKay G, Porter J F, Prasad G R. The removal of dye colours from

- aqueous solutions by adsorption on low-cost materials [J]. *Water Air Soil Pollut.*, 1999, 114: 423–438.
- [17] Pavan F A, Lima E C, Dias S L P, et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 150: 703–712.
- [18] Hamdaoui O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2006, 135(1/3): 264–273.
- [19] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展 [J]. *环境化学*, 2010, 29(6): 997–1003.
- Wu Z J, Liu H N, Zhang H F. Research processes on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 997–1003.
- [20] Daneshvar E, Vazirzadeh A, Niazi A, et al. A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae-effect of pretreatment [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, 307: 435–446.
- [21] Vilar V J P, Botelho C M S, Boaventura R A R. Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by gelidium and agar extraction algal waste [J]. *Process Biochem.*, 2005, 40(10): 3267–3275.
- [22] 康琪. 模拟染料废水化学絮凝法脱色的过程分析方法研究 [D]. 济南: 山东大学, 2006: 112–115.
- Kang Q. Analysis methods for decolorization processes of simulated dye wastewaters by chemical flocculation [D]. Jinan: Shandong University, 2006: 112–115.
- [23] 张蕊, 葛滢. 表面活性剂改性活性炭对阳离子染料的吸附 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(6): 2233–2238.
- Zhang R, Ge Y. Adsorption of cationic dye by surfactant-modified activated carbon [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(6): 2233–2238.
- [24] Pavasant P, Apiratikul R, Sungkhum V, et al. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *caulerpa lentillifera* [J]. *Bioresour. Technol.*, 2006, 97(18): 2321–2329.
- [25] Xu X, Gao B Y, Huang X, et al. Physicochemical characteristics of epichlorohydrin, pyridine and trimethylamine functionalized cotton stalk and its adsorption/desorption properties for perchlorate [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, 440: 219–228.
- [26] 李倩. 新型阳离子聚合物/膨润土复合吸附材料的制备、表征及其吸附性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2008: 92–94.
- Li Q. Formation and characteristics of cationic polymer/bentonite complex adsorbent and the study of its adsorption properties [D]. Jinan: Shandong University, 2008: 92–94.
- [27] Mishra A, Jha B. Isolation and characterization of extracellular polymeric substances from micro-algae *dunaliella salina* under salt stress [J]. *Bioresour. Technol.*, 2009, 100(13): 3382–3386.
- [28] Anirudhan T S, Radhakrishnan P G. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell [J]. *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, 40(4): 702–709.
- [29] 卫新来, 李聪, 金杰, 等. 梧桐树皮活性炭对刚果红的吸附性能 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(3): 484–490.
- Wei X L, Li C, Jin J, et al. Adsorption properties of sycamore bark activated carbon for conge red [J]. *Chin. J. Process Eng.*, 2017, 17(3): 484–490.
- [30] Kumar P S, Ramalingam S, Senthamarai C, et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions [J]. *Desalination*, 2010, 261(1/2): 52–60.
- [31] Michelson L D, Gideon P G, Pace E G, et al. Removal of soluble mercury from wastewater by complexing techniques [R]. US Department of Industry, Office of Water Research and Technology, 1975, Bulletin No.74.
- [32] El-Khaiary M I, Malash G F. Common data analysis errors in batch adsorption studies [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105(3/4): 314–320.
- [33] Mahmood T, Din S U, Naeem A, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of arsenate adsorption from aqueous solutions onto iron hydroxide [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, 20(5): 3234–3242.
- [34] Shang Y, Xu X, Qi S, et al. Preferable uptake of phosphate by hydrous zirconium oxide nanoparticles embedded in quaternary-ammonium chinese reed [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, 496: 118–129.
- [35] Xu X, Gao B Y, Yue Q Y, et al. Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 182(1/3): 1–9.
- [36] 朱明华, 胡坪. 仪器分析, 第4版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 289–323.
- Zhu M H, Hu P. *Instrumental analysis*, 4th Ed. [M]. Beijing: Higher Education Press, 2008: 289–323.