

文章编号:1671-6833(2013)03-0117-04

改性沸石对水溶液中甲基橙的吸附动力学研究

邹卫华, 高帅鹏, 陈钦佩, 古永娜, 刘 明, 边会婷

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以氢氧化镁改性沸石为吸附剂,研究了其对水溶液中甲基橙的吸附性能.用准一级和准二级动力学、Elovich、粒子扩散及 Fick 动力学等方程对不同浓度、吸附时间的吸附曲线进行分析,研究了其吸附动力学机理.结果表明:改性沸石吸附甲基橙是复杂的非均相扩散的化学吸附过程,吸附过程由膜扩散和粒子内扩散联合控制,并通过 Fick 方程计算了吸附过程的有效扩散系数.

关键词:氢氧化镁;改性沸石;动力学;甲基橙

中图分类号: X703

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.03.028

0 引言

染料废水具有毒性大,色泽深,难降解等特点,严重危害了生态环境.甲基橙被广泛应用于造纸,印刷等工业^[1].甲基橙不易降解,在酸性和碱性条件下的偶氮和醌式结构是染料化合物的主体结构,具有一定的代表性^[2].吸附法是除去废水中难降解污染物(染料)的一个有效方法.天然沸石是一种常见的、廉价的吸附材料^[3],但天然沸石含有杂质,纯度较低,对甲基橙的吸附量较小^[4].氢氧化镁,由于其活性大、吸附能力强,是一种优良的吸附材料^[5-7].但是氢氧化镁是粉末状,需要离心沉降进行吸附剂的分离^[8],导致在水处理运行中不能充分发挥其吸附特性.将氢氧化镁负载于天然沸石表面制成改性吸附材料,该吸附材料不仅具有普通滤料的功能,而且能提高其吸附性能.改性吸附材料为颗粒状,极易与水体分开,经过一定的处理可以使吸附剂得以再生^[9].笔者以甲基橙为研究对象,研究了氢氧化镁改性沸石(河南信阳上天梯斜发沸石)对甲基橙的吸附动力学行为,并对其吸附机理进行了深入的探讨.

1 材料和方法

1.1 仪器和材料

721 分光光度计(上海第三仪器有限公司);
SHZ-82 恒温气浴振荡器(常州国华电器有限公司).

实验所用试剂均为分析纯.

氢氧化镁改性沸石的制备:用物质的量比为 1:2 的氯化镁和氨水反应,制备一定量的氢氧化镁乳浊液,将天然沸石与氢氧化镁乳液按一定质量比混合均匀后 105 ℃ 干燥 3 h,用去离子水洗至 pH 值为 8.50,干燥后得到氢氧化镁改性沸石.

1.2 实验方法

采用静态实验法,将 0.02 g 改性沸石放入 50 mL 锥形瓶中,加入一定浓度的甲基橙溶液 10 mL (pH 为 7.0),在振荡器上进行吸附.在不同的吸附时间间隔取上层清液测定甲基橙浓度.计算改性沸石对甲基橙的吸附量.吸附温度为 293 K.甲基橙浓度的测定采用分光光度法,波长为 463 nm.

2 结果与讨论

2.1 时间对吸附甲基橙的影响

不同初始浓度下吸附时间对改性沸石吸附甲基橙的影响如图 1 所示.由图 1 看出,改性沸石对甲基橙的吸附初期是快速吸附过程,20 min 以后吸附速率明显减慢,直至 120 min 吸附基本达到平衡.从图中还可看出,随着甲基橙初始浓度的增加,改性沸石对甲基橙的吸附量增大,这是因为溶液初始浓度越大,吸附时改性沸石表面与溶液之间的浓度梯度越大,甲基橙与吸附剂活性吸附点接触的几率增大.

2.2 吸附动力学研究

改性沸石对甲基橙的吸附动力学行为分别采

收稿日期:2012-10-26;修订日期:2012-12-21

基金项目:河南省科技攻关计划项目(102102210103);郑州大学大学生创新性实验计划项目(2011cxxy088)

作者简介:邹卫华(1967-),女,湖南桃源人,郑州大学副教授,主要从事环境分析研究,E-mail:whzhou@zzu.edu.cn.

用准一级动力学、准二级动力学方程和 Elovich 方程进行分析. 准一级和准二级动力学方程的表达式^[1]如下:

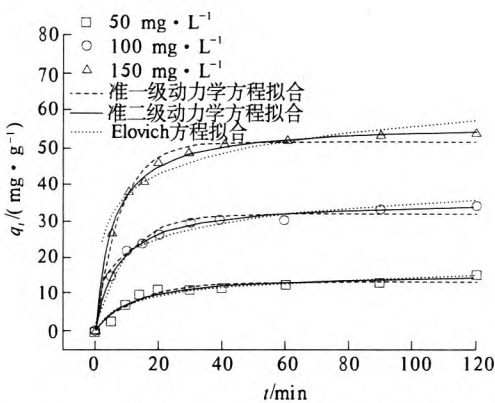


图 1 不同甲基橙浓度和时间对吸附的影响
Fig. 1 Effect of contact time on methyl orange adsorption at various initial concentrations

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}); \tag{1}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}. \tag{2}$$

Elovich 方程的表达式如下^[10]:

$$q_t = A + B \ln t. \tag{3}$$

式中: $k_1 (\text{min}^{-1})$ 、 $k_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别是准一级和准二级动力学反应速率常数; A 和 B 是 Elovich 方程的常数; q_e 和 q_t 是吸附平衡时和吸附时间 t 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

将实验数据依式(1)~(3)进行非线性拟合, 所得动力学参数和相关系数见表 1. 由表 1 中的数据可以看出, 准一级和准二级动力学模型相关系数 R^2 均较大, 准二级动力学方程计算所得平衡吸附量与实验值极为接近, 而准一级动力学的计算值与实测值相差稍大. 表明该吸附过程符合准二级动力学方程, 吸附过程为化学吸附^[11]. 从表中数据可以看出 Elovich 方程也能较好的描述实验结果, R^2 较大. Sparks^[12] 认为 Elovich 方程描述慢反应扩散机制, 如果实验数据与 Elovich 方程具有较好的相关性, 说明此吸附过程为一非均相扩散过程. 从图 1 中也可看出, 实验数据与准二级动力学和 Elovich 方程的拟合曲线重合较好, 表明准二级动力学方程和 Elovich 方程均可较好描述改性沸石对甲基橙的吸附动力学行为.

2.3 吸附机理的探讨

准二级动力学方程不能确定吸附机理, 而粒子扩散方程可以用来描述甲基橙的吸附过程. 按照 Weber-Morris 理论, 粒子扩散方程为^[13]

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C. \tag{4}$$

式中: k_{id} 是粒子内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; C 是与边界层厚度有关的常数. 通过以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图, 数据对应两条直线(见图 2), 第一直线部分代表膜(大孔)扩散, 第二直线部分代表粒子内(小孔)扩散. 直线不通过原点说明粒子内扩散不是唯一控制步骤. 随着初始浓度增加, k_{id} 与 C 值均增大(见表 1).

表 1 不同浓度下改性沸石对甲基橙的吸附动力学参数
Tab. 1 Kinetic parameters for the adsorption of methyl orange at various initial concentrations by modified zeolite

动力学方程类型		浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		
		50	100	150
准一级动力学方程	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	0.074	0.101	0.124
	$q_{e(\text{theo})} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	13.4	31.8	51.8
	$q_{e(\text{exp})} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	15.0	34.5	54.1
	R^2	0.965 6	0.979 2	0.989 9
准二级动力学方程	$k_2 \times 10^3 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	5.01	3.92	5.80
	$q_{e(\text{theo})} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	15.9	35.7	56.3
	R^2	0.946 6	0.996 5	0.985 8
Elovich 方程	A	-0.974	7.26	29.84
	B	3.42	5.92	5.67
	R^2	0.928 2	0.984 7	0.950 8
粒子扩散方程	$k_{11} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	4.12	5.29	8.99
	$C_1 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	-6.60	3.35	13.25
	R_1	0.980 7	0.985 7	0.955 0
	$k_{12} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	0.55	1.13	1.19
	$C_2 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	8.38	22.28	42.78
	R_2	0.951 7	0.975 6	0.946 8

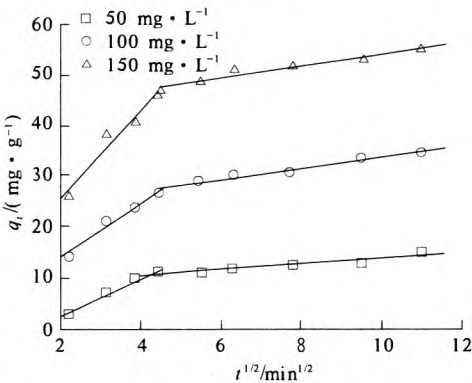


图 2 改性沸石吸附甲基橙的粒子内扩散图
Fig. 2 Intraparticle diffusion plot for methyl orange adsorption on modified zeolite

为进一步研究改性沸石对甲基橙的吸附的速率控制因素, 笔者采用 Fick 动力学吸附模型^[14], 进一步分析动力学数据, 并计算了吸附过程的初始扩散系数 (D_i) 和最终扩散系数 (D_f). Fick 动

力学方程式如下:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \pi^2 \cdot t}{r_0^2}\right). \quad (5)$$

式中: D 为扩散系数; r_0 为吸附剂颗粒半径(假设改性沸石为球形;粒径平均为 0.6 mm); n 为整数; F 为 t 时刻吸附量与平衡吸附量的比值:

$$F = \frac{q_t}{q_e}. \quad (6)$$

在吸附过程初期,依据 Boyd 模型假设,由于 t 很小, $F = (6/r_0) \sqrt{Dt/\pi}$.

方程(5)可以转换为

$$\frac{q_t}{q_{\infty}} = \frac{6}{r_0} \left(\frac{D_i t}{\pi}\right)^{0.5}. \quad (7)$$

D_i 可以通过 q_t/q_{∞} 对 $t^{1/2}$ 作图来求得. 这里,用 $t = 120$ min 时的甲基橙吸附量 q_t 为 q_{∞} 的值. 斜率 p_1 (一般初始值在 0.4 ~ 0.6) 的表达式为

$$p_1 = \frac{6}{r_0} \left(\frac{D_i}{\pi}\right)^{0.5}. \quad (8)$$

D_i 的表达式可以转换为

$$D_i = \frac{p_1^2 \pi r_0^2}{36}. \quad (9)$$

在吸附过程末期,方程(5)结合式(6)可以转换为

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_{\infty}}\right) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\frac{D_f}{r_0^2}\right) \pi^2 t. \quad (10)$$

式中: D_f 为最终扩散系数; D_f 的值可以通过 $\ln(1 - q_t/q_{\infty})$ 对 t 作图的斜率 p_2 而求得.

$$p_2 = \frac{D_f}{r_0^2} \cdot \pi^2. \quad (11)$$

D_f 的表达式可以转换为

$$D_f = -\frac{p_2 \cdot r_0^2}{\pi^2}. \quad (12)$$

表 2 列出了不同浓度下的 D_i 、 D_f 值及其相关系数. 从表 2 中可以看出, D_i 比 D_f 值大,表明吸附过程的初始阶段吸附速率大于吸附后期速率^[14].

表 2 293 K 时改性沸石对甲基橙的吸附过程中的扩散系数 D_i 和 D_f 值

Tab. 2 Values of coefficients diffusion D_i and D_f in the adsorption process of methyl orange on modified zeolite at 293 K

浓度 / (mg · L ⁻¹)	$D_i \times 10^{11}$	R^2	$D_f \times 10^{12}$	R_f^2
50	3.85	0.946 9	8.35	0.980 7
100	3.66	0.995 2	9.99	0.985 7
150	5.27	0.985 1	14.72	0.955 0

根据 Singh^[15] 等人文献报导,如果 D 的数量

级在 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 内,则表明粒子内扩散是吸附过程的控制步骤. 从表 2 中看出 D_f 值小于 $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,表明改性沸石对甲基橙的整个吸附过程中,粒子内扩散不是唯一的控制步骤.

3 结论

氢氧化镁改性沸石对甲基橙的吸附动力学研究表明该吸附过程符合准二级动力学和 Elovich 模型. 经过 Fick 动力学模型的分析,改性沸石对甲基橙的整个吸附过程中,粒子内扩散不是唯一的控制步骤,是由膜扩散和粒子内扩散联合控制.

参考文献:

- [1] HOSSEINI S, ALI KHAN M, MALEKBALA M R, et al. Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies [J]. Chem Eng J, 2011, 171(3):1124 - 1131.
- [2] 陈杰斌, 胡志彪, 周云龙, 等. TiO₂/竹炭复合材料对甲基橙的吸附和光催化降解动力学[J]. 龙岩学院学报, 2010, 28(2): 64 - 66.
- [3] 邹卫华, 白红娟, 李苛, 等. 天然沸石对阳离子染料中性红的吸附及机理研究[J]. 郑州大学学报: 理学版, 2011, 43(4): 71 - 76.
- [4] 杨贯羽, 李宏魁, 李延虎, 等. 天然沸石对甲基橙的吸附研究[J]. 河南科学, 2006, 24(3): 350 - 352.
- [5] 陈思光, 王劲松, 杨金辉, 等. 氢氧化镁对水中 As(Ⅲ)的吸附作用[J]. 环境工程学报, 2011, 5(10): 2252 - 2256.
- [6] 冯雪冬, 马艳飞. 氢氧化镁对 Cr(Ⅲ)吸附特性研究[J]. 中国矿业, 2009, 18(2): 101 - 104.
- [7] 马颖颖, 衣守志. 氢氧化镁在水处理中应用研究新进展[J]. 盐业与化工, 2007, 36(2): 39 - 41.
- [8] 詹树林, 林俊雄, 方明晖, 等. 氢氧化镁改性硅藻土对阴离子染料的吸附性能研究(英文)[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S2): 644 - 647.
- [9] 韩润平, 许艳芳, 邹丽娜, 等. 柱高对锰氧化物/沸石吸附中性红的影响(英文)[J]. 郑州大学学报: 理学版, 2008, 40(2): 100 - 107.
- [10] CHEUNG C W, PORTER J F, MCKAY G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char[J]. Sep Purif Technol, 2000, 19(1-2), 55 - 64.
- [11] WALKER G M, HANSEN J, HANNA J A, et al. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents [J]. Water Res, 2003, 37(9): 2081 - 2089.

- [12] SPARKS D L. Potassium dynamics in soil// In: Steward B A, ed. *Advances in Soil Science*. New York: Springer-Verlag New York. Inc, 1987, 6:1-63.
- [13] PICCIN J S, GOMES C S, FERIS L A, et al. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183:30-38.
- [14] NIBOU D, KHEMAISSIA S, AMOKRANE S, et al. Removal of UO_2^{2+} onto synthetic NaA zeolite. Characterization, equilibrium and kinetic studies [J]. *Chem Eng J*, 2011, 172(1): 296-305.
- [15] SINGH K K, RASTOGI R, HASAN S H. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 290(1): 61-68.

Kinetics Study on Methyl Orange Adsorption from Aqueous Solution with Modified Zeolite

ZOU Wei-hua, GAO Shuai-peng, CHEN Qin-pei, GU Yong-na, LIU Ming, BIAN Hui-ting

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The adsorption property of magnesium hydroxide modified zeolite for Methyl Orange (MO) in aqueous solution was studied. The adsorption curves were analyzed at different MO concentration and adsorption time using pseudo-second order kinetic equation, Elovich equation. The kinetic adsorption mechanism was studied. The result showed that the adsorption of MO on $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{zeolite}$ is a complex heterogeneous diffusion chemical adsorption process. The intraparticle diffusion equation indicated that the adsorption rate of MO was controlled by the combination of film diffusion and intraparticle diffusion.

Key words: magnesium hydroxide; modified zeolite; kinetic; methyl orange (MO)

(上接第 97 页)

Business Total of Posts and Telecommunications Prediction Based on Wavelet and Artificial Neural Network Model

SHAN Rui, DAI Hai-bo, LIU Wen

(College of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: This paper introduces the concept of Maximal Overlap Discrete Wavelet Transform (MODWT) for business total of posts and telecommunications prediction. The characteristic of MODWT multi-resolution analysis is used to decompose the business total of posts and telecommunications. Then the smooth term and details term are separated from business total of posts and telecommunications series. The smooth term and details term are modeled and predicted by applying wavelet neural network model. Finally, the predictive value of business total of posts and telecommunications series is obtained by restructuring. The results tested with data indicate: this forecasting method introduced in this paper can realize multistep prediction and the forecasting accuracy is higher than the way that business total of posts and telecommunications is predicted just by wavelet neural network model or BP neural network model.

Key words: BP neural network model; maximal overlap discrete wavelet transform; wavelet neural network; business total of posts and telecommunications