

改性纤维素对水体孔雀石绿的吸附动力学实验设计

孟佩佩^{1*}, 李琰²

(1. 暨南大学 环境学院, 广东 广州 510632; 2. 暨南大学 实验室与设备管理处, 广东 广州 510632)

[摘要]设计纤维素改性及其对水体孔雀石绿的吸附动力学实验,目的在于让学生更好地了解碱改性纤维素在吸附功能材料中的应用,更重要的是在其吸附动力学曲线中,拟合出一些常见的吸附动力学方程,如准一级、准二级、颗粒内扩散、Elovich、Bangham 和双常数动力学方程,并在这些方程中探讨出控制吸附速率步骤的内在机理。

[关键词]碱改性纤维素; 吸附动力学曲线; 吸附动力学方程

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2017)07-0010-04

Experimental Design of the Adsorption Kinetics of Malachite Green from Aqueous Solution Using Modified Cellulose

Meng Peipei^{1*}, Li Yan²

(1. College of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632;

2. Laboratory and Equipment Management Office, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The experiment of modified cellulose and its adsorption kinetics of malachite green from aqueous solution were designed. The aims were to give students a better understanding of application of alkali modified cellulose in the field of functional materials, the more important thing is that some common adsorption kinetics equations were fitted in the dynamic adsorption curve, such as Pseudo-first-order and Pseudo-second-order, Intra-particle, Elovich, Bangham and Double-diffusion-constant kinetic equations, and then discussed the internal control mechanism of the adsorption rate equation in these steps.

Keywords: alkali modified cellulose; dynamic adsorption curve; adsorption kinetics equations

纤维素是我们地球上最丰富的天然高分子材料,它的最大特点是分布广泛、取之不尽、用之不竭;最大的优点是具有无毒无害、可再生性、可生物降解、生物相容性和环境友好性好^[1]。现今,纤维素及其衍生物在各行各业各部门应用十分广泛,特别是随着以石油和煤炭为代表的传统化石能源日渐枯竭,纤维素这种可持续再生的资源越来越受到重视。有专家已经提出了纤维素可全面替代化石能源的设想^[2]。值得关注的是,纤维素材料在环境领域也逐渐受到人们的关注,并成为污染物去除和环境修复材料研究的热点,如改性纤维素类吸附剂已成为目前纤维素功能高分子材料的重要发展方向之一^[3]。所谓的纤维素改性,主要都是围绕其结构中羟基进行的,实质就是对羟基进行化学改性,引入具有特定吸附性能的基团以提高离子吸附能力^[4]。然而,天然纤维素自身的吸附性能较小,性质和使用受到影响,原因在于这些羟基受到纤维素晶区结构中的氢键束缚,导致化学反应活性较低。因此,必须对纤维素进行预处理(活化)。其中,碱改性(润胀)就是一种最为简单和有效的方法,能够很好地实现纤维素晶区和氢键结构的破坏,解决羟基受束缚的问题。

我们的吸附动力学实验设计,就是利用低廉易得的纤维素材料,采用最为简单的碱润胀方法,实现纤维素有效的化学改性;并以水体中孔雀石绿为去除对象,对改性的纤维素材料的吸附性能开展研究,特别是针对纤维素材料吸附孔雀石绿的动力学研究,目的在于估算其吸附速率,推测出吸附机理,并推导出吸附速率方程和设计出合适的动力学模型,进而提出可能的控制速率步骤^[5],以加深对吸附理论和技术的理解。

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料与仪器

改性和吸附实验所用试剂均为分析纯;所用的纤维素材料来源上海麦克林化学试剂厂;所用的孔雀石绿购于天津大茂化学试剂厂,其化学结构式如图1所示;其他化学试剂,如氢氧化钾、盐酸等均购于天津大茂化学试剂厂;

主要的仪器有:TP-214型电子分析天平(上海大川电子衡器有限公司);THZ-82型台式离心机(金坛市天净实验仪器厂);HZQ-F100型全温振荡培养箱(上海贤德实验仪器有限公司);F101-1型电热干燥箱(华港通科技有限公司);V-5000型原子吸收分光光度计(上海元析仪器有限公司)。

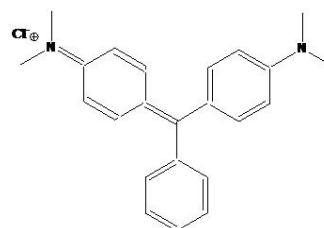


图1 孔雀石绿化学结构式(C₂₃H₂₅CN₂)

Fig.1 Chemical structure of malachite green

1.2 实验步骤

纤维素改性实验步骤:称取10g氢氧化钾置于烧杯中,加入去离子水溶解,用100mL的容量瓶配制成质量分数为10%的碱液;将一定量的纤维素粉末置于烧杯中,并加入一定量的碱液,在常温条件下充分浸泡12小时;然后过滤,再用去离子水把样品洗至中性,抽滤,烘干。

吸附动力学实验步骤:配制浓度为100mg/L的孔雀石绿染料溶液,至于1L的锥形瓶中;投加1.0g的改性纤维素加入其中;在转速为150r/min、温度为303K条件下震荡,在反应时间为3、5、10、15、35、50、70、90、130、150、170、240、300、360、480、720min下分别取样;取样完毕后,在紫外可见分光光度计上,选择波长为616.5nm处测定试样的吸光度,并采用标准曲线法计算吸附剂对孔雀石绿染料的平衡吸附量,计算公式如(1)所示。

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

式中: q_e 是在平衡浓度为 C_e 时的平衡吸附容量,mg/g; V 是孔雀石绿溶液的体积,L; C_0 是溶液中孔雀石绿的初始浓度,mg/L; C_e 是吸附平衡时溶液中孔雀石绿的浓度,mg/L; m 是纤维素材料的质量,g。

1.3 吸附动力学模型的拟合

一般来说,吸附动力学模型可以分为两种:一种是准一级、准二级和颗粒内扩散动力学模型,它们是基于化学动力学模型为基础的。准一级和准二级动力学方程是基于在吸附 t 时刻时吸附剂对吸附质的吸附量 q_t 与达到平衡时吸附容量 q_e 之间的关系。这是由于吸附过程驱动力不同而产生的,如果吸附速率与驱动力成正比,那么符合准一级动力学方程;若是与驱动力平

[收稿日期] 2017-03-17

[基金项目] 广东省高校教育学会实验室管理专业委员会基金项目(GDJ2014013);广东省教育体制综合改革项目《基于人力资源全过程管理的广东省高校实验人才队伍建设综合改革》(粤教规函[2015]9号);广东省自然科学基金项目(2015A030310328)

[作者简介] 孟佩佩(1982-),女,山东菏泽,硕士,实验员,主要从事环境化学、环境监测等教学工作。*为通讯作者。

方成正比,则属于准二级动力学方程^[6-7]。颗粒内扩散模型是用 q_t 和 $t^{0.5}$ 的关系来描述吸附过程,它是假定液膜扩散可以忽略并且颗粒内扩散是唯一的速率控制步骤^[8]。另一种是经验方程,如 Elovich、Bangham 和双常数方程。尽管这些动力学模型的参数意义不够确切,以及作为反应机理的解释还可能不够具体,但是就某些方面而言,对于解释吸附动力学模型具有一定意义的。如 Elovich 方程用来描述由反应速率和扩散因子综合调控的

非均相扩散过程,它是一个基于吸附容量的动力学方程,且适用于反应过程中活化能变化较大的反应,并能够揭示其他的动力学方程所忽视的不规则数据^[9-10]。Bangham 方程常被用来描述孔道扩散机理^[11]。双常数方程又叫幂函数方程,该方程也是适用于非均相扩散过程以及反应较为复杂的动力学过程^[12]。以上提及的吸附动力学模型如表 1 所示。

表 1 吸附动力学模型

Tab.1 Adsorption kinetics models

模型类型	模型方程(公式 2~7)	参数说明
准一级动力学方程	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_t 是在吸附 t 时刻纤维素材料对孔雀石绿的吸附量, q_e 是平衡吸附容量, 单位是 mg/g; k_1 是准一级动力学常数; k_2 是准二级动力学常数; k_p 是颗粒内扩散速率常数(mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})。 α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)是起始吸附速率, β (g·mg ⁻¹)是与表面覆盖度和化学吸附活化能有关的解吸常数; k_0 是双常数动力学方程常数; b 为与吸附活化能有关的吸附速率常数; m 为 Bangham 方程中的物性参数, k_3 为 Bangham 方程中的速率常数。
准二级动力学方程	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	
颗粒内扩散模型	$q_t = k_p t^{0.5} + C$	
Elovich 动力学方程	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	
双常数方程	$\ln q_t = k_0 \ln t + b$	
Bangham 方程	$\lg q_t = \lg k_3 + \frac{1}{m} \lg t$	

2 拟合结果讨论

2.1 纤维素改性机理及吸附动力学曲线

纤维素是由 D-吡喃葡萄糖(即失水葡萄糖)通过 β -1-4 苷键连接形成的直链多糖高聚合物^[13], 其分子结构图如图 2a 所示。在纤维素大分子的基本结构单元中, 纤维素大分子每个基环上具有三个醇羟基: 在 C-2、C-3 位置上的仲醇羟基, 以及在 C-6 位置上的伯醇羟基, 它们对于纤维素性质有着关键性的作用, 所涉及到的化学改性主要都是依靠与这些羟基有关的化学反应来完成。这些反应主要有碱润胀、醚化、酯化、接枝化以及氧化等, 我们称之为纤维素的衍生化改性。其中, 碱润胀是应用最广泛和有效的纤维素衍生化改性方法之一。一般来说, 碱液种类不同, 润胀能力也会有所差异。但是主要原理都是相同的, 即碱液中金属离子对周围水分子存在吸引力作用, 形成“水合离子”, 同时, 碱液与纤维素发生化学作用, 生成碱纤维素, 此时纤维素大分子被分解成小分子, 纤维素的葡萄糖分子逐渐被脱离, 直至一个相对稳定的状态^[14], 这样的目的在于有效地

破坏纤维素的氢键结构, 显著地降低纤维素的结晶指数, 并打开纤维素结晶区, 使得更多的结晶区转变成无定形区, 而且纤维素结构中的羟基, 如 C-6 位置上的伯醇羟基, 反应活性变大, 可更容易与重金属离子发生相应作用(图 2, b)。

按照吸附动力学实验步骤, 针对碱改性和未改性后的纤维素材料吸附孔雀石绿过程, 所获得的实验数据以吸附时间 t 为横坐标, 每个吸附时间点所获得的平衡吸附量 q_e 为纵坐标, 可作出纤维素材料吸附孔雀石绿的吸附动力学曲线。由图 3 可知, 这两种吸附材料的吸附动力学曲线轮廓和趋势相近, 在吸附前 50 min, 曲线上升速度很快, 线性陡峭, 说明材料对孔雀石绿的吸附量迅速增加, 吸附速率较快, 这属于快速吸附阶段。50 min 之后, 曲线逐渐地趋于平缓, 随着时间持续推移吸附量变化不显著或略微增加, 这一阶段视为接近平衡阶段。相对于未改性材料, 改性纤维素材料的吸附容量要大得多。对于整个吸附动力学曲线, 可以进一步对所获得的实验数据进行吸附动力学方程拟合。

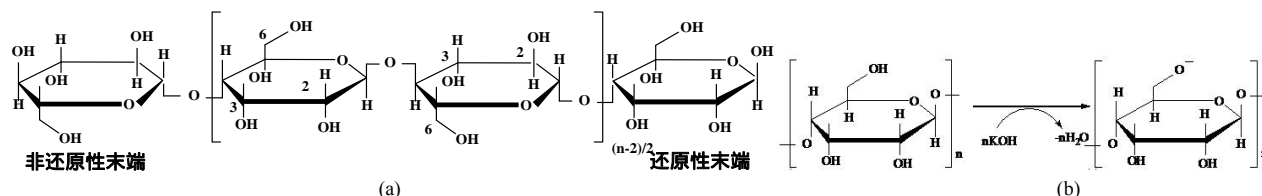


图 2 纤维素结构(a)及其改性反应(b)
Fig.2 Structure of cellulose (a) and its modification (b)

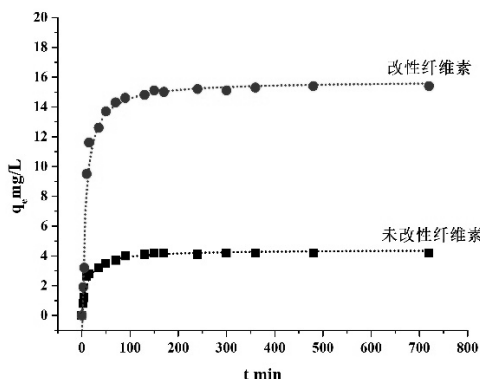


图 3 吸附时间对改性和未改性纤维素吸附孔雀石绿的影响(吸附动力学曲线)

Fig.3 The adsorption time on the effect of malachite green adsorption of modified and unmodified cellulose (Dynamic adsorption curve)

2.3 准一级和准二级动力学方程

在化学动力学模型中, 改性和未改性纤维素的吸附动力学最符合准二级动力学方程, 其相关性 R^2 均高于 0.99, 而准一级动力学方程的相关性只有 0.30 左右(见图 4 和表 2); 而且, 通过方程计算得到的平衡吸附量和实验结果相比, 准二级动力学方程拟合得到的数据接近实验数据, 而准一级动力学方程得到的结果与实测值相差很多, 这也说明了准二级动力学方程拟合的准确性要高于准一级动力学方程, 能够很好地描述整个吸附过程; 吸附材料的吸附速率不是与驱动力成正比的关系; 而是与驱动力的平方成正比, 这种吸附速率受化学吸附机理控制^[15], 也就表明了改性纤维素对孔雀石绿的吸附是化学吸附为主, 这是因为纤维素结构中的羟基基团在起着重要作用, 它所提供的未被占用的吸附空位数平方值决定了吸附速率。其实, 在准一级动力学方程中, 很多情形下平衡吸附容量 q_e 是未知值, 即使吸附容量的变化情况非常缓慢, 但可能出现数值仍小于 q_e 的问题, 导致在很多的情况下该动力学方程不能完全符合实验数据。相反, 准二级动力学方程是不需要知道任何参数, 如 q_e 值, 因此该方程所揭示的是整个吸附过程中的行为状态, 是与速率控制步骤一致。

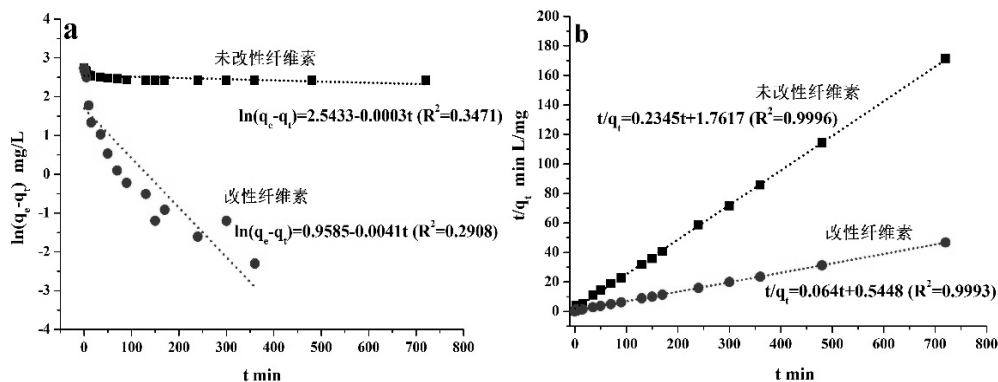


图4 准一级(a)和准二级(b)动力学方程的拟合曲线
Fig.4 Fitting curves of pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) adsorption kinetics

表2 准一级和准二级动力学方程的参数
Tab.2 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption equations

材料	实验吸附量/(mg·g ⁻¹)	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		qe/(mg·g ⁻¹)	k ₁ /min ⁻¹	R ²	qe/(mg·g ⁻¹)	k ₂ /(g·(mg·min ⁻¹) ⁻¹)	R ²
改性纤维素	15.4	2.6078	0.0041	0.2908	15.625	0.0075	0.9993
未改性纤维素	4.2	12.721	0.0003	0.3471	4.2644	0.0312	0.9996

2.3 颗粒内扩散动力学方程

颗粒内扩散动力学模型被认为是吸附过程中限速步骤中的决定因素。在这个方程中，吸附过程一般可以分为三个阶段：第一阶段是表示孔雀石绿通过液膜扩散到纤维素吸附材料外表面，也称为膜扩散的过程；第二阶段是孔雀石绿通过材料外表面的孔隙，进入到材料内部，这属于空隙内扩散过程；第三阶段是孔雀石绿被吸附到纤维素材料的内外表面的活性位点上^[16]。对颗粒内扩散动力学模型进行拟合，由图5和表3可知，三个阶段的界定点是数据点发生转折拐点的地方，这三个阶段

的截距 C≠0，这意味三个阶段的曲线都是不过原点的直线，颗粒内扩散速率不是控制改性纤维素吸附水体孔雀石绿的唯一速率，而是由膜扩散和颗粒内扩散的速率共同决定的。分阶段从相关性 R² 来看，第一阶段，即膜扩散的拟合很好，斜率最大，这一阶段的扩散速率最大；第二阶段，拟合也比较好，斜率次之，那么扩散速率变小了；但是在第三阶段，线性就不太好了，且斜率最小，扩散速率也是最小的。从整体来看，随着吸附时间的增加，吸附过程越来越不符合颗粒内扩散的要求。也就意味着，整个吸附过程是由多种动力学机理共同作用的结果^[17]。

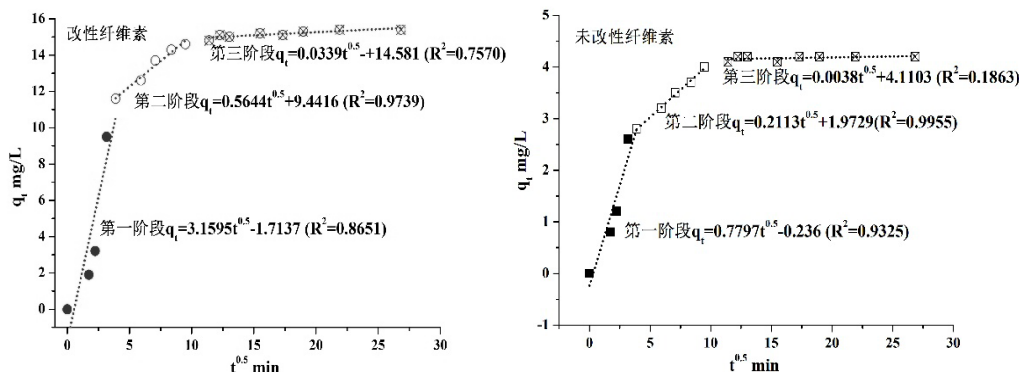


图5 改性及未改性纤维素颗粒内扩散动力学模型的拟合曲线
Fig.5 Fitting curves of intra-particle models by modified and unmodified cellulose

表3 颗粒内扩散动力学方程的相关参数
Tab.3 Parameters of intra-particle models

吸附材料	第一阶段			第二阶段			第三阶段		
	k _{p1}	C	R ²	k _{p2}	C	R ²	k _{p3}	C	R ²
改性纤维素	3.1595	-1.7137	0.8651	0.5644	9.4416	0.9739	0.0339	14.581	0.7570
未改性纤维素	0.7797	-0.2360	0.9325	0.2113	1.9729	0.9955	0.0038	4.1103	0.1863

2.4 Elovich、Bangham 和双常数动力学方程

从图6和表4可知，Elovich、Bangham 和双常数动力学方程的相关性在 0.70~0.90 之间，它们均不能较好地拟合实验数据。尽管 Bangham 方程中参数 k₃、m 和 Elovich 方程中参数 α、β 都能间接反映吸附质在吸附剂表面吸附速度的快慢，但是对于改性/未改性纤维素材料而言，都不能用上这两个动力学方程。

3 结论

通过准一级、准二级、颗粒内扩散、Elovich、Bangham 和双常数动力学方程的拟合结果可知，改性纤维素材料吸附水体

孔雀石绿的动力学模型复合准二级动力学方程，它的吸附属于化学吸附，原因在于改性纤维素结构中羟基基团有效地摆脱氢键的束缚，从而提供的吸附空位数目平方值决定了整个过程的吸附速率。

由此可见，吸附测试作为环境化学实验课程中比较基础的一个实验，吸附机理是重点探讨的问题之一。为了让学生对吸附行为及其相关机理的理解更加透彻，吸附动力学实验就是一个很好的测试操作和拟合计算实例。在这个实验设计里，不但可以对改性纤维素在吸附功能高分子材料中的应用加深了解，而且通过利用吸附动力学实验数据，拟合更多的吸附动力学方程，进而深入探讨出吸附速率、吸附机理、动力学模型以及控制速

率步骤的内在规律。

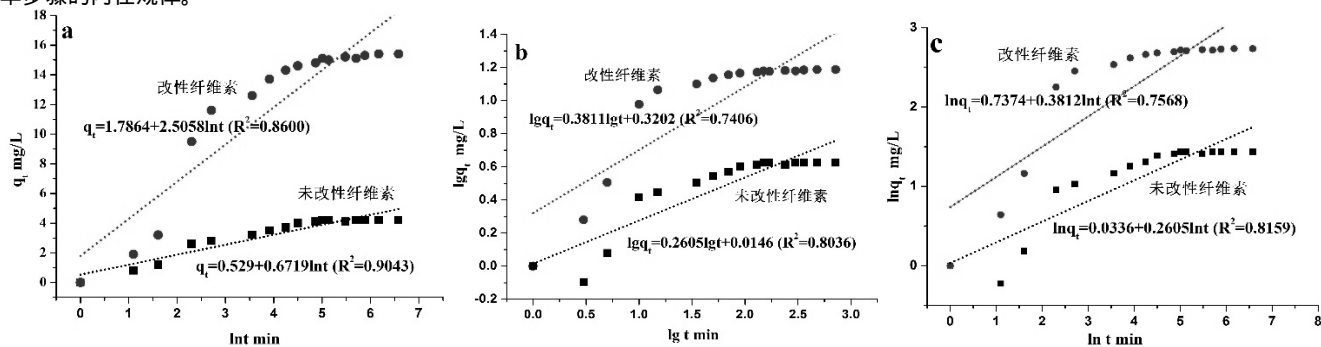


图6 Elovich(a)、Bangham(b)和双常数(c)动力学方程的拟合曲线
Fig.6 Fitting curves of Elovich(a), Bangham(b) and Two-constant (c) models

表4 Elovich、Bangham 和双常数动力学方程的相关参数

Tab.4 Parameters of Elovich, Bangham and Two-constant equations

吸附材料	Elovich			Bangham			双常数方程	
	α	β	R^2	k_3	m	R^2	k_0	R^2
改性纤维素	220.30	0.3991	0.8600	2.0903	2.6240	0.7406	0.3812	0.7568
未改性纤维素	0.9587	1.4883	0.9043	1.0342	3.8388	0.8036	0.2605	0.8159

参考文献

[1]罗成成,王晖,陈勇.纤维素的改性及应用紧张[J].化工进展,2015,34(3):767-773.
[2]张智峰.纤维素改性研究进展[J].化工进展,2010,29(8):1493-1501.
[3]黄建辉,刘明华,范娟,等.纤维素吸附剂的研制和应用[J].造纸科学与技术,2004,23(1):50-54.
[4]姜玉,黄彩结,庞浩,等.纤维素基离子吸附剂的研究进展[J].化学通报,2008,12:891-899.
[5]Dursun A Y, Kalayci Ç S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin[J]. J Hazard Mater, 2005, B 23: 151-157.
[6]Wang Y, Gao B Y, Yue W W, et al. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solution onto modified wheat residue[J]. Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2007, 308: 1-5.
[7]Yang X Y, Bushra A D. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 287: 25-34.
[8]王宇.利用农业秸秆制备阴离子吸附剂及其性能的研究[D].济南:山东大学博士学位,2007.
[9]Gupta S, Babu B V. Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and regeneration studies[J]. J Environ Manage, 2009, 90: 3013-3022.
[10]Skodras G, Diamantopoulou I, Pantoleontos G, et al. Kinetic studies

of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(1): 1-13.
[11]Bangham D, Burt F. The behaviour of gases in contact with glass surfaces[C]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1924: 481-488.
[12]陈新.西南某地红壤中 Sr、Cs 协同吸附动力学研究[D].成都:成都理工大学硕士学位论文,2007.
[13]Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution - A review[J]. Bioresour Technol, 2008, 99: 6017-6027.
[14]王德翼.苕麻纤维素化学与工艺学——脱胶和改性[M].北京:科学出版社,2001.
[15]Ho Y S, McKay G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith[J]. Conserv Recy, 1999, 25: 171-193.
[16]Tang H, Zhou W, Zhang L. Adsorption isotherms and kinetics studies of Malachite Green on chitin hydrogels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209-210: 218-225.
[17]Orlando U S, Baes A U, Nishijima W. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity[J]. Chemosphere, 2002, 48(10): 1041-1046.

(本文文献格式:孟佩佩,李琰.改性纤维素对水体孔雀石绿的吸附动力学实验设计[J].广东化工,2017,44(7):10-13)

(上接第18页)

[15]张雅琼,丁作明,安彦峰,等.铁皮石斛药材不同加工方法的比较[J].中国民族民间医药,2015,01:39-41.
[16]辛明,张娥珍,等.不同干燥工艺对铁皮石斛多糖及石斛碱的影响[J].南方农业学报,2013,08:1347-1350.

(本文文献格式:廖素溪,曾令杰,郭玉梅.微波干燥对铁皮石斛干燥特性及其活性成分的影响[J].广东化工,2017,44(7):16-18)