

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018010161204

玉米秸秆/聚苯胺复合吸附剂对 弱酸性红 B 染料废水的处理

刘 群 李亚萍 宋伟广 代星月 彭昊程 王 娟 耿伟涛 郝凤岭

(吉林化工学院 石油化工学院 吉林 吉林 132022)

摘要:以苯胺、玉米秸秆为原料制备玉米秸秆/聚苯胺复合吸附剂,考察其对弱酸性红 B 模拟染料废水的处理应用性能,并与秸秆、聚苯胺进行吸附性能对比试验。研究表明:在弱酸性红 B 染料 0.05 g/L,吸附剂 0.2 g/L, pH 值为 4.5, 吸附时间 40 min 的条件下:无电解质时脱色率达到 98.2%, 含有氯化钠 10 g/L 时,脱色率可达到 93.4%。聚苯胺的吸附能力远高于秸秆,秸秆/聚苯胺略高于纯的掺杂聚苯胺的处理效果。

关键词:印染废水; 吸附; 玉米秸秆; 聚苯胺

中图分类号: TQ 134 文献标志码: A

The study on the adsorption treatment of tracid brilliant red B dye wastewater using polyaniline/maize straw compound adsorbent

LIU Qun, LI Yaping, SONG Weiguang, DAI Xingyue, PENG Haocheng, WANG Juan,
GENG Weitao, HAO Fengling

(Institute of Petrochemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin City, Jilin 132022, China)

Abstract: Polyaniline/maize straw compound adsorbent was prepared through in-situ polymerization method. The adsorption capacities of compound adsorbent for tracid brilliant red B dye wastewater was investigated, and compared with straw and polyaniline. The experimental results showed that the decolorization rate can reach to 98.2% when the initial concentration of dye solution was 0.05 g/L, adsorbent was 0.2 g/L, dyeing wastewater pH value was 4.5, contact time was 40 min and without electrolyte, and the decolorization rate can reach to 93.4% when sodium chloride was 10 g/L. The adsorption capacity of polyaniline was much higher than that of straw, and the polyaniline /straw was slightly higher than that of the polyaniline.

Keywords: dyeing wastewater; adsorption; maize straw; polyaniline

吸附法在染料废水的处理中有广泛的应用,常用的吸附剂为活性炭,有很好的吸附效果,但其价格昂贵。因此,越来越多的研究人员将研究重点转向原料来源广泛、价格廉价的农业废弃物^[1-3]。玉米秸秆是一种广泛的农业废弃物,具有良好的亲水特性和多孔性结构,且其化学结构中所含有的羧基和氨基都可以成为金属、染料离子的吸附位点,可以直接或经化学改性后用作重金属、染料污染的水处理

剂,实现“以废治废”。但是,由于秸秆纤维素分子中存在大量氢键,降低了其吸附容量和选择性,限制了其废水处理中的广泛应用^[3-5]。

在印染方面,聚苯胺可用于织物的抗电磁辐射、抗静电整理,也可单独用作染料废水处理的吸附剂^[6-8],但由于聚苯胺颗粒的粒径较小,吸附过程中产生的压强降较大,不能直接应用于固定或其他流动体系,严重妨碍了其在废水处理领域的大规模推广应用^[9]。

本文通过原位聚合共混法将玉米秸秆颗粒加入苯胺聚合体系中,将聚苯胺直接合成到玉米秸秆的表面,制备出廉价高效、可机械加工的吸附剂。并将其用于弱酸性红 B 模拟染料废水的处理研究,考察

收稿日期: 2018-01-23

第一作者简介: 刘群, 讲师, 硕士, 主要研究方向为染整助剂的开发与应用。通信作者: 郝凤岭, E-mail: 806502150@qq.com。

其吸附性能。

1 实验

1.1 试剂和仪器

盐酸,苯胺(蒸馏),过硫酸铵,弱酸性红B,氯化钠,去离子水。玉米秸秆,粉碎过100目筛,取自于吉林市郊区。

pHS-3C型精密酸度计、722s型可见分光光度计、84-1A磁力搅拌器、XYJ80-2离心沉淀器、恒温干燥箱、电子天平、真空泵。

1.2 玉米秸秆/聚苯胺复合吸附剂的合成

参照文献[10],在室温下向500 mL四口瓶中加入盐酸溶液150 mL,将2.91 g苯胺加入盐酸中,在5℃冰水浴中搅拌20 min。将14.55 g秸秆加入到四口烧瓶中,继续搅拌20 min。将7.17 g过硫酸铵溶于25 mL盐酸中,用恒压滴液漏斗以5 mL/min速度滴加。同时开始记录反应时间,保持温度搅拌反应2 h,室温静置15 h。抽滤,洗涤固体沉淀,烘干,得到玉米秸秆/聚苯胺吸附剂。

1.3 聚苯胺的合成

在室温下,向500 mL四口瓶中加入盐酸溶液150 mL;将2.91 g苯胺加入盐酸中,在5℃冰水浴中搅拌20 min。将7.17 g过硫酸铵溶于25 mL盐酸中,用恒压滴液漏斗以5 mL/min速度滴加。同时开始记录反应时间,保持温度搅拌反应2 h,室温静置15 h。抽滤,洗涤固体沉淀,烘干,得到盐酸掺杂聚苯胺吸附剂。

1.4 吸附脱色试验

配制100 mL一定浓度的弱酸性红B水溶液,加入一定量的氯化钠,用氢氧化钠或甲酸调节pH值,将染液升温至25℃后。取染液减压抽滤,离心分离(转速10 000 r/min,时间10 min),过滤,测定其吸光度为 A_1 。加入一定量的洗涤剂,开启搅拌并计时,25℃下动态吸附一定时间。吸附结束后,取染液减压抽滤,离心分离(转速10 000 r/min,时间10 min),过滤,测定其吸光度为 A_2 。

脱色率的计算公式如下式所示:

$$\text{脱色率} = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 pH值对脱色率的影响

染料0.05 g/L,吸附剂0.5 g/L,吸附时间60 min,不加电解质,考察pH值对弱酸性红B脱色率的影响,结果如图1所示。

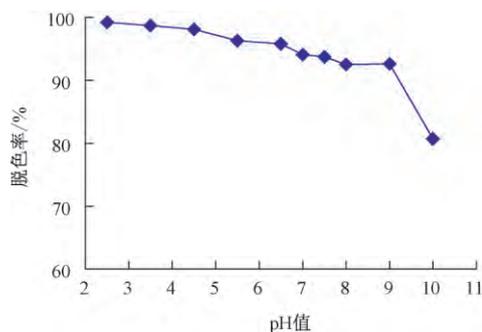


图1 pH值对脱色率的影响

由图1可知,酸性条件下,吸附剂稳定在一个较高的吸附水平,pH值为4.5时,脱色率达到98%以上;随着pH值增大,吸附效果明显下降。在酸性条件下,玉米秸秆中的纤维素、木质素和半纤维素负电性降低,聚苯胺中的 $-NH_2$ 质子化,弱酸性红B分子中含有2个磺酸基,带负电,有利于吸附的进行。在碱性条件下,电荷斥力增大,不利于吸附的进行。因此,玉米秸秆/聚苯胺复合吸附剂适用于处理酸性印染废水,pH值小于4.5将会表现出更佳的吸附效果。

2.2 吸附剂质量浓度对脱色率的影响

染料0.05 g/L,pH值4.5,吸附时间60 min,不加电解质,考察吸附剂质量浓度对弱酸性红B脱色率的影响,结果见图2。

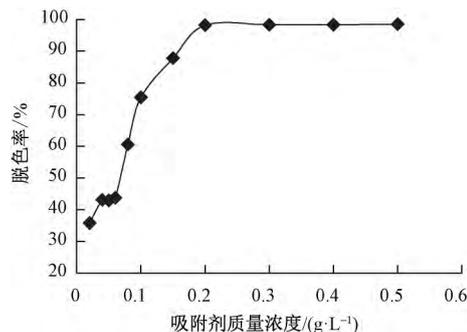


图2 吸附剂质量浓度对脱色率的影响

由图2可知,随着吸附剂质量浓度的增加,脱色率迅速升高。当玉米秸秆/聚苯胺复合吸附剂达到0.2 g/L时,脱色率达到98%以上。继续增大吸附剂质量浓度,脱色率变化不明显。吸附剂用量增加,有更多的活性点可以与吸附质作用;继续增大用量,脱色率变化不大,说明吸附剂与吸附质之间达到了吸附平衡的极限,不会因为吸附剂用量的增大而使脱色率达到100%。因此,对于0.05 g/L的弱酸性红B模拟废水,吸附剂适宜投加量为0.2 g/L。

2.3 染料初始浓度对脱色率的影响

吸附剂0.2 g/L,pH值4.5,吸附时间60 min,不加电解质,考察染料初始质量浓度对弱酸性红B脱

色率的影响,结果见图3。

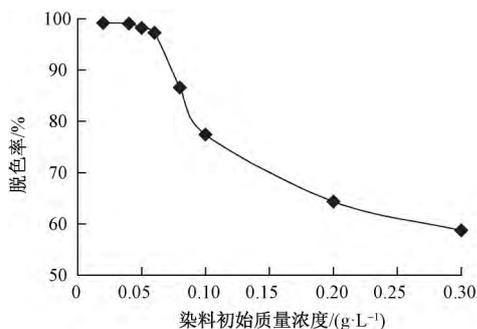


图3 染料初始质量浓度对脱色率的影响

由图3可知,染料初始质量浓度在0.02~0.30 g/L范围内,脱色率从99.2%降至58.7%。初始质量浓度增大,吸附达到饱和,脱色率下降,但平衡吸附量整体上升,这主要是因为染料模拟溶液的初始质量浓度能够为其克服由水相主体到固相表面传质阻力提供动力,吸附剂对吸附质的吸附能力增强。

2.4 吸附时间对脱色率的影响

染料0.05 g/L,吸附剂0.2 g/L,pH值4.5,不加电解质,考察吸附时间对弱酸性红B脱色率的影响,结果见图4。

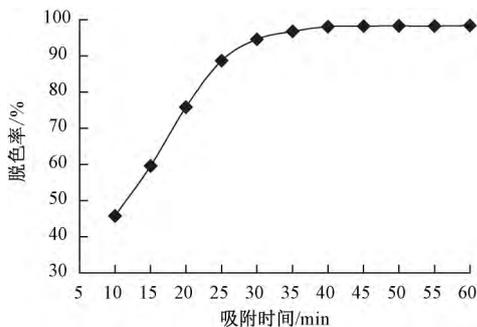


图4 吸附时间对脱色率的影响

由图4可知,吸附初期脱色率随时间变化迅速增大,然后变缓,最后达到吸附平衡,脱色率无明显变化。初始阶段,液相染料浓度大,固相染料浓度小,浓度梯度大,所以吸附速率较快。吸附过程中,固相染料浓度逐渐增大,液相染料浓度逐渐减小,吸附速率逐渐下降,最终达到吸附平衡。在染料初始质量浓度为0.05 g/L时,40 min可达到吸附平衡。

2.5 电解质质量浓度对脱色率的影响

染料0.05 g/L,吸附剂0.2 g/L,pH值4.5,吸附时间40 min,考察电解质氯化钠质量浓度对弱酸性红B脱色率的影响,结果见图5。

由图5可知,随电解质氯化钠用量的增加脱色率具有平缓减小的趋势。这是因为聚苯胺经盐酸掺

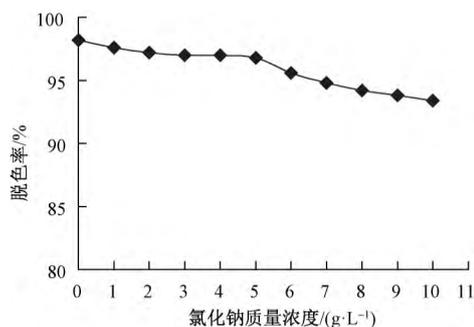


图5 氯化钠质量浓度对脱色率的影响

杂后,具有很好的离子交换性能,染料阴离子可以置换 Cl^- 。随着氯化钠浓度的增大,有更多的 Cl^- 与染料阴离子竞争离子交换,导致吸附剂的吸附能力下降。在实际染料废水中一般都含有起缓染、促染或者盐析作用的电解质,从实验结果可以看出,电解质对吸附剂的吸附能力有一定的影响,但依然保留有较高的吸附能力。玉米秸秆/聚苯胺复合吸附剂适合处理含电解质的印染废水。

2.6 对比试验

染料0.05 g/L,吸附剂0.2 g/L,pH值4.5,吸附时间40 min,对比秸秆、掺杂聚苯胺、秸秆聚苯胺对弱酸性红B脱色率效果,结果见图6。

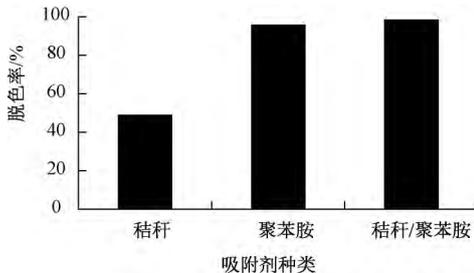


图6 秸秆、掺杂聚苯胺、秸秆/聚苯胺对弱酸性红B脱色率效果

由图6可知,秸秆对弱酸性红B有一定的吸附能力,但其吸附效果仅为聚苯胺的1/2。秸秆/聚苯胺吸附脱色率可以达到98%以上,高于纯的掺杂聚苯胺。这是因为秸秆/聚苯胺易于分离,而纯的掺杂聚苯胺在液体中分离不彻底。

3 结论

通过原位聚合共混法可将苯胺聚合到玉米秸秆颗粒上,获得玉米秸秆/聚苯胺吸附剂,并且对弱酸性红B模拟染料废水有较好的处理效果。

①吸附剂在酸性条件下有一个较高的吸附水平;碱性条件下,吸附效果明显下降;吸附剂与吸附质之间达到了吸附平衡的极限;染料初始质量浓度增大,吸附脱色率下降,但平衡吸附量会上升;电解质对吸附剂的吸附能力有一定的影响,但吸附剂依

然保留有较高的吸附能力。

② 秸秆对弱酸性红 B 有一定的吸附能力,但其吸附效果仅为聚苯胺的 1/2,秸秆/聚苯胺略高于纯的掺杂聚苯胺。

③ 在弱酸性红 B 染料 0.05 g/L,吸附剂 0.2 g/L, pH 值 4.5,吸附时间 40 min 的条件下:无电解质时脱色率达到 98.2%,含有氯化钠 10 g/L 时,脱色率可达到 93.4%。

参考文献:

- [1] 潘高峰,刘伶,关昶,等.聚丙烯酰胺改性粉煤灰对印染废水的处理效果[J].毛纺科技,2017,45(6):44-47.
- [2] 关昶,刘伶,刘艳杰,等.碳酸钙改性硅藻土处理酸性染料废水的研究[J].科学技术与工程,2017,17(23):328-331.
- [3] 冯立顺,李春辉,刘洪燕,等.玉米秸秆吸附去除水溶液中染料的性能研究[J].安徽农业科学,2010,38(24):13325-13328,13357.
- [4] TAO W, LEI X, HUANG R, et al. Structure and

properties of corn stalk-composite superabsorbent [J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(2): 371-383.

- [5] CHEN S, YUE Q, GAO B, et al. Preparation and characteristics of anion exchanger from corn stalks [J]. Desalination, 2011, 274(1): 113-119.
- [6] 李会改,程浩南,张鹏飞.基于原位聚合的羊毛/涤纶织物抗静电整理及其性能研究[J].毛纺科技,2017,45(10):36-40.
- [7] 张晓婷,高卫东,王鸿博,等.PTT/毛/PANI复合导电纱的制备及其织物电磁屏蔽效能研究[J].毛纺科技,2013,41(11):1-5.
- [8] SINGLA M L, JAIN D V S. Adsorption of Eriochrome Black T on polyaniline from aqueous and methanolic solutions [J]. Indian Journal of Chemistry, 2000, 39(6): 603-610.
- [9] LIU Deli, SUN Dezhi. Simulation of indigo carmine dye adsorption on polymer doped sawdust in fixed-bed systems [J]. Desalination & Water Treatment, 2011, 27(1-3): 285-293.
- [10] 刘群,丁斌,王海东,等.一种玉米秸秆/掺杂聚苯胺吸附剂及制备方法:201710216761.4[P]. 2017-06-30.