

改性亚麻屑纤维素对活性翠蓝染料的吸附性能研究

王 鹏,王立娟

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室,哈尔滨 150040)

[摘要] 采用环氧氯丙烷和三乙胺对分离出来的亚麻屑纤维素进行改性,制备了一种新型吸附剂。采用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪分别观察了所制备的吸附剂的表面形貌并分析了主要官能团,研究了其对活性翠蓝染料的吸附性能,探讨了吸附时间、吸附剂用量、染料初始浓度及pH等对吸附的影响。结果表明,随时间延长吸附容量逐渐增加,180 min后吸附即可达到平衡,升高温度有利于吸附反应的进行,40 ℃时最大吸附容量为198.45 mg/g;染料初始浓度较高时,吸附容量较大,吸附受pH的影响较为明显。

[关键词] 亚麻屑纤维素;改性;活性翠蓝;吸附

[中图分类号] TQ352 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0060-04

1 前言

印染工业排放的有色废水是工业废水的主要来源,这些废水具有色度高、难降解、毒性大等特点^[1-3],如果未经处理任意排放,会对人体健康和生态环境造成严重威胁。目前对这种废水的处理方法主要有沉降法、氧化法、吸附法、离子交换法等^[4]。其中吸附法以其简单、快捷、吸附效果好的优点得到广泛应用。但是,传统的活性炭吸附剂存在成本较高、再生困难等缺点^[5],因此寻找成本低廉、吸附效果良好的生物质基吸附剂成为该领域研究的热点。

我国是亚麻纺织大国,其原料纤维用亚麻的种植面积已超过 1×10^6 km²。亚麻屑是剥离韧皮麻纤维后产生的剩余物,其产量每年可达上百万吨,大部分被用作燃料或牲畜的垫料,利用率较低,造成自然资源的极大浪费,同时也危害了环境,增加了安全隐患^[6]。

本实验从亚麻屑中分离出纤维素,利用三乙胺进行改性,制备了纤维素季铵盐,并研究了其对活

性翠蓝染料的吸附性能,对开发利用这种工业废弃物治理环境污染具有重要的理论和现实意义。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验试剂:亚麻屑由黑龙江克山金鼎亚麻纺织集团公司提供;环氧氯丙烷、三乙胺、NaOH、HCl、活性翠蓝均为分析纯。

实验仪器:电热蒸煮锅(兴平市中通试验装备有限公司)、FW100型高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)、8411型电动震筛机(杭州蓝天化验仪器厂)、Quanta 200扫描电子显微镜(美国FEI公司)、Nicolet 560傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司)、TU-1900紫外分光光度计(广州沪瑞明仪器有限公司)、SHA-C水浴恒温振荡器(常州拓兴实验仪器厂)。

2.2 吸附剂的制备

将亚麻屑洗净、晾干,加入18%的NaOH溶液,料液比为1:4.5,在160 ℃下碱蒸煮2.5 h后,水洗,去

[收稿日期] 2013-12-18

[基金项目] 中央高校基本科研业务费专项资金(DL12DB04)

[作者简介] 王立娟,1971年出生,女,黑龙江大庆市人,博士,教授,主要从事生物质基复合材料的研究;E-mail: donglinwlj@163.com

除残留的NaOH和木质素,干燥,粉碎,过120目筛,得到亚麻屑纤维素。

取10 g亚麻屑纤维素于三口瓶中,加入250 mL质量分数为20%的NaOH溶液,室温搅拌2 h。取出后,去除部分水分,加入环氧氯丙烷,65 °C下搅拌6 h。过滤,加入110 mL质量分数为34%三乙胺的乙醇溶液,80 °C下搅拌3 h。取出后用纱网过滤,滤渣先用无水乙醇洗去残留的三乙胺,再分别用水、0.1 mol/L的NaOH和0.1 mol/L的HCl清洗,之后再用水冲洗至中性。得到的纤维素季铵盐放入60 °C烘箱中烘干。

2.3 染料溶液的配制

精确称取一定量的活性翠蓝染料,用蒸馏水溶解并定容成2 000 mg/L的贮存液,再根据实验需要稀释至所需浓度。不同pH的溶液利用0.1 mol/L的NaOH和0.1 mol/L的HCl调节配制。

2.4 吸附剂的表征

使用扫描电子显微镜(SEM)分别对改性前后

的亚麻屑纤维素粉末的表面形貌进行观察,用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定改性前后的亚麻屑纤维素粉末表面的主要官能团。

2.5 吸附实验

准确称取一定量的吸附剂于锥形瓶中,加入100 mL一定浓度的活性翠蓝溶液,置于恒温水浴振荡器中振荡吸附,过滤,测其吸光度,计算吸附容量。

3 结果与讨论

3.1 SEM分析

改性前后的亚麻屑纤维素粉末的SEM形貌如图1所示。从图1中可以看出未改性的亚麻屑纤维素具有类似竹节的结构,表面较粗糙,形状不整齐且具有不规则的浅纹。而改性后的亚麻屑纤维素,竹节结构消失,表面出现较明显的褶皱结构。

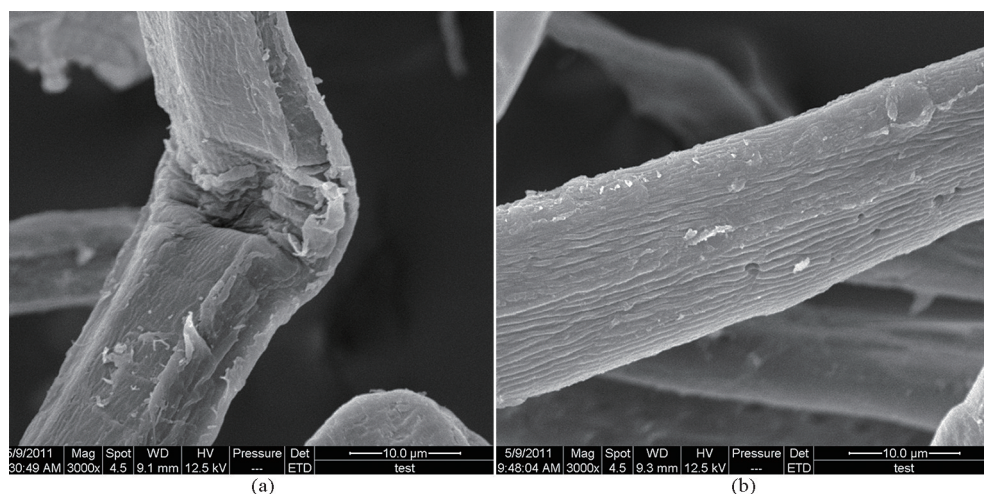


图1 亚麻屑纤维素改性前(a)和改性后(b)的SEM图像

Fig.1 SEM images of the cellulose from flax shive before (a) and after (b) modification

3.2 FTIR分析

图2中(a)和(b)分别为改性前后的亚麻屑纤维素的FTIR谱图。如图2所示,1 060 cm^{-1} 和899 cm^{-1} 处的吸收峰为纤维素的特征吸收峰;3 382 cm^{-1} 处的吸收峰为—OH的伸缩振动峰;1 431 cm^{-1} 处的吸收峰为C—O伸缩振动峰;2 898 cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基中C—H的伸缩振动峰。经过改性的亚麻屑纤维素,其对应的—OH的伸缩振动峰有所减弱,但亚甲基中C—H的吸收峰明显增强,同时在1 431 cm^{-1}

处生成了C—N的伸缩振动峰,由此表明实验过程中合成了纤维素季铵盐。

3.3 吸附实验结果

3.3.1 吸附时间的影响

吸附时间对吸附容量的影响如图3所示。由图3可以看出,改性亚麻屑纤维素对活性翠蓝的吸附容量随时间延长逐渐增加,3 h后基本不再增加,吸附达到平衡,平衡吸附容量最高可达198.45 mg/g。而且温度较高时,吸附效果较好,可以推测吸附过程为

吸热反应,升高温度有利于反应的进行。

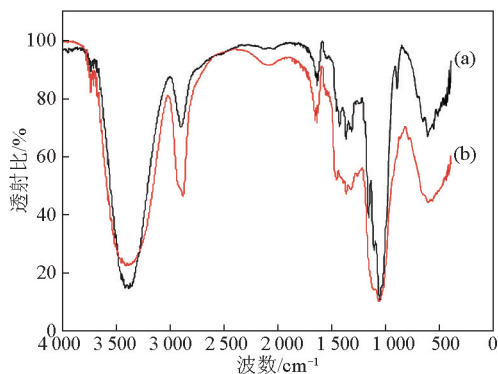


图2 亚麻屑纤维素改性前(a)和改性后(b)的FTIR谱图

Fig.2 FTIR spectra of the cellulose from flax shive before (a) and after (b) modification

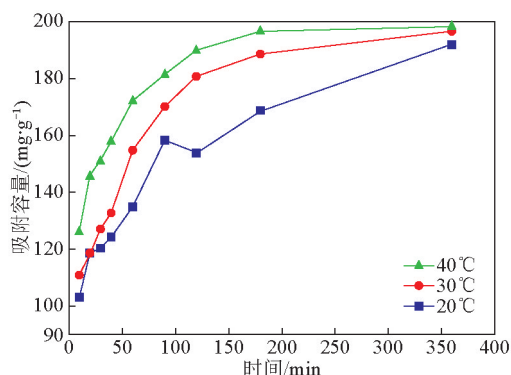


图3 吸附时间对吸附容量的影响

Fig.3 Effect of contact time on adsorption capacity

3.3.2 吸附剂用量的影响

由图4可知,随着改性亚麻屑纤维素的用量从10 mg增加到70 mg,吸附容量从362.33 mg/g减小到114.09 mg/g,而去除率由45.29%增加到99.83%。这可能是由于吸附剂用量的增加导致吸附剂之间对吸附点位的竞争加剧,增大了吸附剂颗粒之间的聚集程度,使得吸附剂的比表面积上的吸附基团减少,再加上吸附基团的静电作用,使单位质量吸附剂对染料的吸附量减少。

3.3.3 染料初始浓度的影响

图5为染料的初始浓度对吸附的影响。如图5所示,当活性翠蓝的浓度从80 mg/L增加到160 mg/L时,吸附容量从168.84 mg/g增加到256.67 mg/g,而去除率从84.42%减小至64.17%。这是由于初始浓度较高时,溶液中的染料分子的浓度梯度较大,更有利于染料分子与吸附剂分子上的吸附基团结合,从而使吸附基团的吸附能力有所提高,增加了吸附

容量。

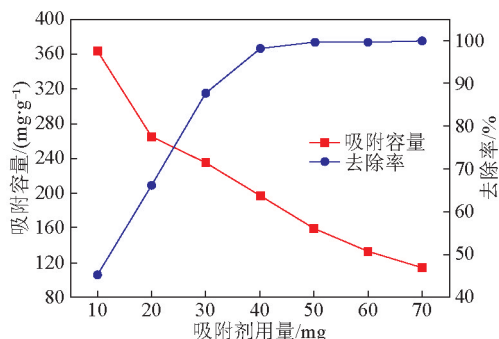


图4 吸附剂用量对吸附的影响

Fig.4 Effect of adsorbent dose on adsorption

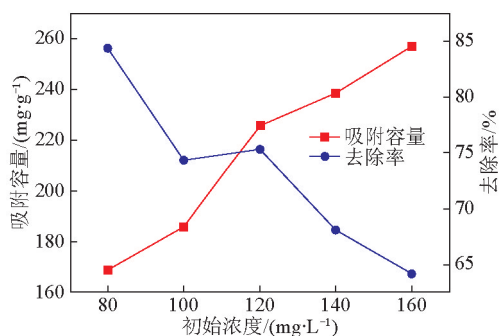


图5 染料的初始浓度对吸附的影响

Fig.5 Effect of initial concentration of dye on adsorption

3.3.4 pH的影响

如图6所示,改性亚麻屑纤维素对活性翠蓝染料的吸附作用受pH的影响较大。其中,当pH为2~5时,活性翠蓝染料去除率随着pH的增大而逐渐减小;当pH为5~10时,活性翠蓝的去除率随着pH的增大而不断增大。当pH为5时,活性翠蓝的去除率最小;当pH为10时,活性翠蓝的去除率最大,且80 mg/L的活性翠蓝染料溶液的去除率为99.49%。

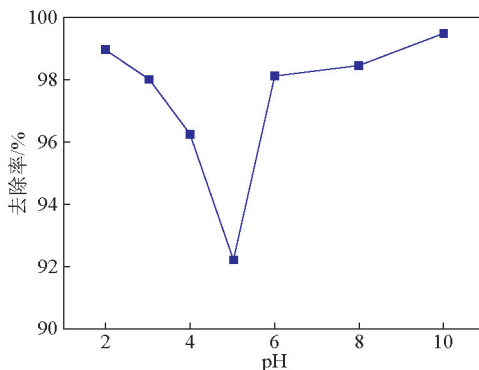


图6 溶液的初始pH对去除率的影响

Fig.6 Effect of initial pH of solution on removal rate

4 结语

本文从工业废弃物亚麻屑中分离出纤维素,利用环氧氯丙烷和三乙胺对其进行化学改性,制备改性亚麻屑纤维素吸附剂。通过SEM和FTIR对产物进行表征,确定实验过程中合成了纤维素季铵盐。随后研究了其对活性翠蓝染料的吸附性能。结果表明,随着时间的延长,吸附剂的吸附容量逐渐增加,3 h后基本达到平衡;温度较高时,吸附效果较好;40 ℃时的最大吸附容量为198.45 mg/g;染料初始浓度的增加使吸附容量逐渐增加;同时,pH对吸附有明显的影 响。该吸附剂资源丰富,便宜易得,用来处理染料废水的应用前景广阔。

参考文献

- [1] 刘梅红. 印染废水处理技术研究进展[J]. 纺织学报, 2007, 28(1): 116-119, 128.
- [2] Srinivasan Asha, Viraraghavan Thiruvkatachari. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(10): 1915-1929.
- [3] 何珍宝. 印染废水特点及处理技术[J]. 印染, 2007, 33(17): 41-44.
- [4] Dos Santos Andre B, Cervantes Francisco J, Van Lier Jules B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(12): 2369-2385.
- [5] Crini Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(9): 1061-1085.
- [6] 赵春红, 宁平, 冯权莉, 等. 亚麻粗加工废料——亚麻屑综合利用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(10): 33-35.

Research on the adsorption of reactive turquoise blue by modified cellulose from flax shive

Wang Peng, Wang Lijuan

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

[Abstract] Cellulose from flax shive was separated and modified with epoxychloropropane and triethylamine, and utilized as an adsorbent for the removal of reactive turquoise blue (RTB) from aqueous solutions. The surface morphology and functional groups of the adsorbent were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The effects of contact time, adsorbent dose, initial concentration of dye and pH on adsorption of RTB were investigated. The results indicated that the adsorption capacity increased with increasing contact time and reached equilibrium after 180 min. Raising temperature is beneficial for adsorption. The maximum adsorption capacity of modified cellulose from flax shive for RTB was 198.45 mg/g at 40 ℃. The adsorption capacity was large at high initial concentration of dye. The adsorption was significantly affected by pH of solution.

[Key words] cellulose from flax shive; modification; reactive turquoise blue; adsorption