

水中橙黄 II 的粉煤灰吸附特征研究

汪昆平¹, 杨云开¹, 王亚林¹, 郭劲松¹, 赵 越¹, 黄玉新²

(1.重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2.成都军区工程科研设计院, 云南 昆明 650222)

摘 要:以火力发电厂燃煤废弃粉煤灰作吸附剂,通过批式试验,研究了粉煤灰对水中阴离子型染料橙黄 II 的吸附去除规律。结果表明,粉煤灰对水中橙黄 II 的吸附动力学遵循 1 级反应动力学模型,等温吸附服从 Freundlic 模型;粉煤灰投加量较大时,在相同橙黄 II 含量条件下粉煤灰投加量对粉煤灰吸附容量的影响较小;在 pH=4~12 时,粉煤灰吸附水中橙黄 II 的 Freundlic 模型参数 a 、 b 呈较好的线性关系;粉煤灰对水中橙黄 II 的吸附总体上属于放热过程,温度在 25℃ 时已明显构成对吸附的不利影响,随着离子强度的增加,粉煤灰对水中橙黄 II 的吸附性能增强。

关键词:粉煤灰, 酸性染料, 橙黄 II, 吸附

中图分类号: TQ424

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2012)10-0012-005

近年来,随着人们生活水平的提高和对美的追求,纺织品的产量和质量有了大幅度的提高,染料的使用正朝着抗光解、抗氧化和抗生物降解的方向发展^[1-2]。我国是染料与中间体生产大国,已形成 11 大类共 600 多个品种的规模,到 2009 年,年产量超过 1.4 Mt,日排放印染废水量为 3~4 Mt,是各行业中的排污大户之一^[3]。

有报道指出,2009 年,中国粉煤灰产量达到了 375 Mt,相当于当年中国城市生活垃圾总量的 2 倍多。火力发电产生的粉煤灰排放已经成为中国工业固体废物的最大单一污染源。截止 2010 年我国粉煤灰实际综合利用率仅约 30%^[4]。粉煤灰的总堆存量已经超过 1 000 Mt,粉煤灰的堆放不仅占用大量土地,而且带来严重环境污染。粉煤灰的有效综合利用成为近年来国内外研究者关注的焦点之一^[5]。

目前我国粉煤灰的利用涉及建筑、道路、农业、水处理及化工等众多领域^[6]。粉煤灰是呈灰白色的粉状物,主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃,含有少量 Fe₂O₃、FeO、CaO、MgO 以及其它无机氧化物。利用粉煤灰的多孔性的松散固体,可以有效吸附废水中的污染物,达到以废治废的目的,具有较大的社会效益和经济效益^[7-12]。

本研究以粉煤灰为吸附剂,研究了对橙黄 II 模拟

染料废水的吸附去除情况,考察了水灰比、吸附时间、温度、初始 pH、离子强度等对橙黄 II 吸附影响的特点和规律,分析了粉煤灰对水中橙黄 II 吸附过程机理。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

粉煤灰:取自重庆市某火电厂,其化学组成如表 1 所示^[13]。

表 1 粉煤灰化学成分

Tab.1 Chemical composition of fly ash

组分	w/%	组分	w/%
SiO ₂	44.17	CaO	3.45
Al ₂ O ₃	24.61	TiO ₂	3.47
Fe ₂ O ₃	9.22	MgO	3.73
SO ₃	3.46	烧失	7.89

模拟废水:橙黄 II(C₁₆H₁₁N₂O₄SNa) 是水溶性很好的偶氮型阴离子染料,以高纯水配制质量浓度为 1 g/L 的橙黄 II 染料溶液,使用时稀释至一定含量。

试剂:橙黄 II 染料、NaOH、HCl、NaCl 均分析纯。

仪器:超纯水器 LHP-05-H,FA1004B 电子天平,pHS-25 型数显酸度计,丹瑞 80-2 电动离心机,101-1 型电热鼓风干燥箱,HZQ-F100 全温振荡培养箱,DR 5000 紫外可见光分光光度计。

1.2 吸附试验

取 100 mL 染料废水于 250 mL 锥形瓶中,以 HCl

收稿日期:2012-03-07

基金项目:国家科技攻关计划重大项目(2006BAJ08B08),重庆市自然科学基金项目(CSTC 2008BB7299),中央高校基本科研业务基金资助项目(CDJRC10210006)

作者简介:汪昆平(1965—)男,博士,副教授,研究方向为当代水处理理论与技术,联系电话:1398389952,E-mail:hjwkp@126.com

联系作者:杨云开,硕士研究生,联系电话:13629704160

和 NaOH 溶液调节染液初始 pH 至试验所需值,然后加入一定量的粉煤灰,在一定温度下恒温振荡,振荡速率 150 r/min。吸附一定时间后,离心分离,取上层清液测定水溶液中橙黄 II 染料含量。

1.3 分析方法

橙黄 II 含量采用分光光度法分析。首先通过测定一系列梯度质量浓度的橙黄 II 标准液吸光度,得出橙黄 II 吸光度与其质量浓度关系的标线,然后对待测水样吸光度进行测定,通过标线关系确定待测水样橙黄 II 质量浓度。所用仪器为 DR5000 紫外可见分光光度计。试验部分高橙黄 II 含量的溶液均稀释后进行分析。

粉煤灰 0 电位 pH 采用质量滴定法测定^[14]。分别称取样品 2.0 g 于锥形瓶中,加入浓度 50 mmol/L 的 NaNO₃ 溶液 50 mL,在 25 °C、150 r/min 的条件下恒温振荡 48 h 后测定 pH(pH_{pzc0})。然后分别以 pH_{pzc0} 为初始 pH,改变粉煤灰的用量,25 °C 条件下 150 r/min 恒温振荡吸附 48 h,用精密 pH 计测定其 pH,直到 pH 不再随粉煤灰加入量变化,即为粉煤灰的 pH_{pzc0}。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰 0 电位 pH

根据粉煤灰-酸碱水溶液体系稳定时 pH 随粉煤灰量的变化关系,得出粉煤灰的 pH_{pzc}=8.47。当溶液 pH<8.47 时,粉煤灰表面带正电荷;当溶液 pH>8.47 时,粉煤灰表面带负电荷。

2.2 橙黄 II 标准曲线

利用 DR5000 分光光度计对配制的染料溶液进行全波长扫描,橙黄 II 最大吸收波长为 484 nm。于波长 484 nm 处,以高纯水作空白,测定不同含量橙黄 II 溶液的吸光度,得出标线,标线关系式为:

$$A=[0.0163\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})]+0.0184(R^2=0.9993)。$$

式中 A 为吸光度, ρ 为橙黄 II 溶液的质量浓度。

根据粉煤灰吸附前后橙黄 II 废水在最大吸收波长处的吸光度变化,由标线确定其橙黄 II 质量浓度的变化。

2.3 吸附动力学

粉煤灰投加量为 100 g/L,橙黄 II 溶液初始质量浓度分别为 100、200、300 mg/L 时,吸附体系橙黄 II 质量浓度随时间变化如图 1 所示。

由图 1 可见,粉煤灰对 3 种橙黄 II 含量废水的吸附动力学行为相似,在初始 20 min 溶液橙黄 II 含量迅速降低,然后趋于平缓,当吸附时间达到 60 min 后,

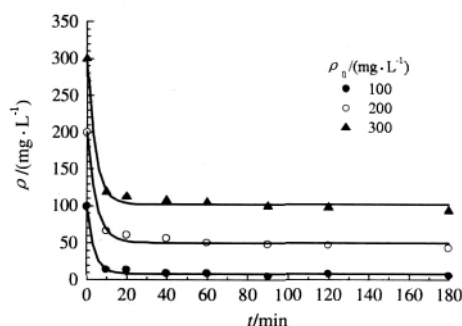


图 1 橙黄 II 质量浓度随时间的变化

Fig.1 Orange II concentration changes with time

体系橙黄 II 含量、粉煤灰吸附量未出现明显变化,橙黄 II 在粉煤灰上的吸附、解吸保持平衡状态。

通过数据拟合,系统橙黄 II 的质量浓度随时间的变化可用如下方程来描述:

$$\rho_t = \rho_e + (\rho_0 - \rho_e) \exp(-kt)。 \quad (1)$$

式中 ρ_t 、 ρ_e 、 ρ_0 分别为系统橙黄 II 的 t 时刻、平衡时、初始质量浓度, t 为体系反应时间, k 为动力学速率常数。(1)式的微分形式为:

$$d\rho/dt = -k(\rho_t - \rho_e)。 \quad (2)$$

可以看出,系统粉煤灰对橙黄 II 的吸附动力学遵循 1 级动力学模型。在试验初始质量浓度分别为 100、200、300 mg/L 时,其动力学速率常数 k 分别为 0.213、0.238、0.270 min⁻¹ ($R^2 > 0.99$)。

2.4 粉煤灰投加量对吸附的影响

吸附剂的用量和吸附质含量是影响吸附过程的重要因素。对于初始的质量浓度为 100、200、300 mg/L 的橙黄 II 溶液,150 r/min 恒温振荡、吸附 60 min 条件下,不同粉煤灰投加量对吸附容量 q 的影响如图 2 所示。

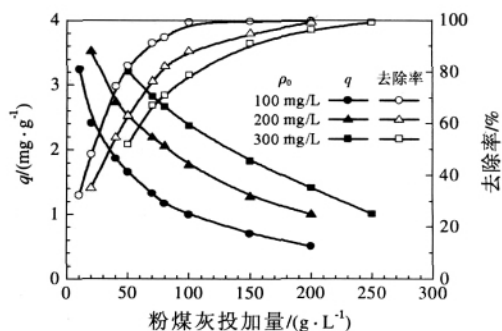


图 2 不同初始橙黄 II 含量下粉煤灰投加量对吸附的影响

Fig.2 Effects of fly ash dosage on adsorption at different initial Orange II concentrations

由图 2 可以看出,当橙黄 II 含量一定时,粉煤灰加量越小,所达到的橙黄 II 去除率越小、所达到的粉煤灰吸附容量越大。试验条件下,粉煤灰所达到的吸附容量与橙黄 II 去除率分别为 0.5~3.5 mg/g、20%

~99.2%。对一定含量的橙黄 II 溶液,要充分利用粉煤灰的吸附能力,粉煤灰投加量应尽可能小些,但要达到较高的橙黄 II 去除率,粉煤灰加量应尽可能大些,实际应用中粉煤灰加量存在一个优化的问题。

当粉煤灰投加量一定时,橙黄 II 去除率随其含量降低而增大,粉煤灰所达到的吸附容量随橙黄 II 含量降低而减少。粉煤灰投加量一定时,不同含量的橙黄 II 引起的去除率变化最大为 20%,粉煤灰所达到的吸附容量变化最大为 1.25 mg/g。对一定含量的橙黄 II 吸附,粉煤灰量一定时,可采用多级吸附,使一部分粉煤灰在较高橙黄 II 含量的溶液环境中吸附、达到较高粉煤灰吸附容量,而在经一级吸附后的较低橙黄 II 含量环境中,利用另外的新鲜粉煤灰吸附、确保较低的橙黄 II 平衡含量,从而取得总体较好的吸附效果。

粉煤灰加量对粉煤灰吸附容量的影响很显著。但当粉煤灰加量较大时,在相同橙黄 II 浓度条件下粉煤灰加量对粉煤灰吸附容量的影响较小,同时橙黄 II 去除率变化随粉煤灰加量变化此时也较小。所以,粉煤灰加量增加到一定程度时,过大的粉煤灰量不仅是资源上的浪费,也无谓增加了大量用过粉煤灰的处置负担。

2.5 pH 对吸附的影响

对于橙黄 II 初始质量浓度分别为 50、100、150、200、300 mg/L,染液初始 pH 为 2、4、6、8、10、12,粉煤灰投加量为 100 g/L,体系粉煤灰平衡吸附量与平衡质量浓度的关系如图 3 所示。

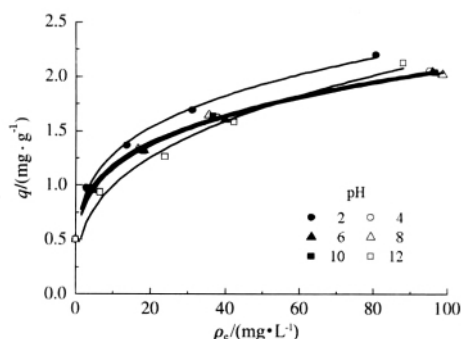


图 3 pH 对等温吸附线的影响
Fig.3 Effect of pH on isothermal adsorption

将试验数据按 Freundlic 函数 $q=a[\rho_e/(mg \cdot L^{-1})]^b$ 进行拟合,结果如表 2 和图 3 所示。函数是单调增加的,根据该函数式反映出的物理意义,参数 a 为 $\rho_e=1$ 时粉煤灰的平衡吸附容量, b 为反映 q 随 ρ_e 变化特征的参数。

由表 2 和图 3 可以看出, Freundlic 方程对数据进

表 2 不同 pH 条件下等温吸附模型参数

Tab.2 Parameters of isothermal adsorption model at different pH

pH	$a/(mg \cdot g^{-1})$	b	R^2	pH	$a/(mg \cdot g^{-1})$	b	R^2
2	0.718 0	0.252 3	0.996 7	8	0.692 9	0.234 6	0.995 6
4	0.661 6	0.247 3	0.999 3	10	0.665 5	0.244 8	0.996 3
6	0.643 2	0.251 0	0.997 3	12	0.455 7	0.338 4	0.980 7

行拟合的 R^2 均大于 0.98,即试验数据与 Freundlic 关系式较为吻合。pH=4、6、8、10 的等温吸附线相互间极为接近,拟合参数 a 最大不高于最小的 7.8%、 b 最大不高于最小的 7.0%,可见在该 pH 范围内, pH 对体系吸附的影响较小。pH=12 时,系统在低含量段吸附性能较 pH=4~10 的情况差,在高含量段吸附性能较 pH=4~10 的情况好。pH=2 时系统橙黄 II 从水中去除的情况明显比其他情况都好。

图 4 为不同 pH 下拟合参数 a 与 b 的关系。

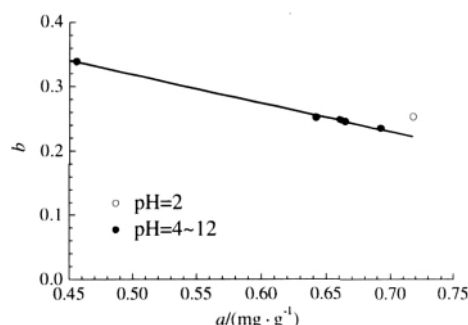


图 4 不同 pH 条件下等温吸附模型参数 a 与 b 的关系
Fig.4 The relationship between a and b at different pH

从图 4 可以看出,在 pH=4~12 时, a 与 b 呈较好的直线关系 ($b=-[0.443 5a/(mg \cdot g^{-1})]+0.539 9$, $R^2=0.998 7$),体系吸附过程遵循着相似的规律,而 pH=2 的 (a, b) 点明显偏离直线,其体系吸附特征明显偏离 pH=4~12 的体系吸附情况。

对于具有相似吸附规律的体系 (pH=4~12),不同 pH 对拟合参数 a 的影响如图 5 所示。

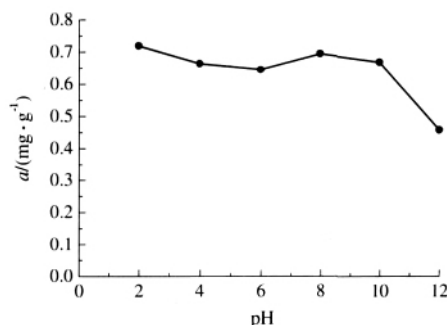


图 5 pH 对等温吸附模型参数 a 影响
Fig.5 Effect of pH on isothermal adsorption model parameter of "a"

由图 5 很明显,在 pH=4~10 时, pH 对体系吸附的影响较小, a 变化不超过 7.8%,而当 pH 大于 10 时, a 快速降低。由图 4 反映的 a, b 对应关系可知,随 a

a 快速降低 b 将快速增大,从而表现为在低含量段, pH=12 的体系吸附性能相对较低;在高含量段 pH=12 的体系吸附性能相对较高。

当 pH=2 时,由 pH_{pzc} 可知,粉煤灰颗粒表面带正电荷,橙黄 II 分子中磺酸基和羟基在大量 H^+ 作用下分别变成 $-SO_3H_2^+$ 、 $-OH_2^+$ 的形式,静电斥力不利于橙黄 II 分子在粉煤灰颗粒上的吸附,但橙黄 II 在该 pH 条件下的试验结果表现出较好被去除的情况,故静电作用对橙黄 II 去除的影响较为有限。pH=2 时,溶液 H^+ 含量很高,橙黄 II 在这样的环境中会生产沉淀^[15]。因粉煤灰的存在,增加了水中颗粒作为晶核的数量,使橙黄 II 沉淀析出得以强化。在该条件下橙黄 II 从水中去除的机理已不仅仅限于吸附,故与其他 pH 条件下表现出的规律特点有较大不一致。

当 pH=12 时,粉煤灰颗粒表面带负电荷,而在该碱性条件下,橙黄 II 分子中磺酸基和羟基因电解离变成带负电的基团(即 $-SO_3^-$ 、 $-O^-$),电性斥力不利于橙黄 II 分子在粉煤灰颗粒上的吸附。但当橙黄 II 含量较大时试验结果表现出被去除的情况较好,橙黄 II 含量较小时表现出被去除的情况较差。所以可以推断,粉煤灰颗粒表面电荷对橙黄 II 吸附的影响较为有限。当橙黄 II 含量较高时,橙黄 II 分子与粉煤灰颗粒碰撞并在颗粒表面附着的量大,电性斥力使橙黄 II 分子脱离粉煤灰颗粒表面的量小,故表现出较好的橙黄 II 吸附去除效果,而当橙黄 II 含量较低时,橙黄 II 分子与粉煤灰颗粒碰撞并在颗粒表面附着的量小,电性斥力使橙黄 II 分子脱离粉煤灰颗粒表面的量在附着总量中所占比例较大,故表现出较差的橙黄 II 去除效果。

2.6 温度对吸附的影响

对于初始质量浓度分别为 50、100、150、200、300 mg/L 的橙黄 II 染料溶液,150 r/min 恒温振荡 60 min 粉煤灰的投加量为 100 g/L。不同温度对吸附的影响如图 6 所示。

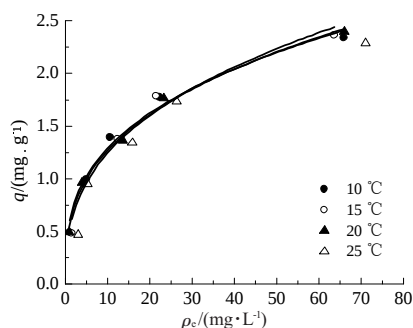


图 6 温度对等温吸附线的影响

Fig.6 Effect of temperature on isothermal adsorption

表 3 是相应试验数据采用 Freundlic 函数进行拟

合的结果。

表 3 不同温度条件下等温吸附模型参数

Tab.3 Parameters of isothermal adsorption model at different temperature

$\theta/^{\circ}C$	$a/(mg \cdot g^{-1})$	b	R^2	$\theta/^{\circ}C$	$a/(mg \cdot g^{-1})$	b	R^2
10	0.604 0	0.330 5	0.983 0	20	0.578 3	0.342 1	0.994 6
15	0.540 3	0.363 1	0.979 5	25	0.449 5	0.389 4	0.960 1

由表 3 可以看出,温度分别为 10、15、20 $^{\circ}C$ 时,体系等温吸附线较为接近,温度对吸附的影响较小。当温度变为 25 $^{\circ}C$ 时,等温吸附线出现较大幅度的下移,即粉煤灰对水中橙黄 II 的吸附性能明显降低。所以,总体上体系吸附过程属于放热过程,较高的温度对吸附过程不利,在 10~20 $^{\circ}C$ 时,吸附过程受温度影响较小,温度在 25 $^{\circ}C$ 时已构成对吸附的不利影响。

2.7 离子强度对吸附的影响

对于初始质量浓度分别为 50、100、150、200、300 mg/L 的橙黄 II 染料溶液,以 NaCl 调节染液的离子强度(NaCl 的浓度分别为 0、0.01、0.1、0.5、1.0、1.5 mol/L),150 r/min 恒温振荡 60 min 粉煤灰的投加量为 100 g/L。离子强度对吸附的影响如图 7 所示。

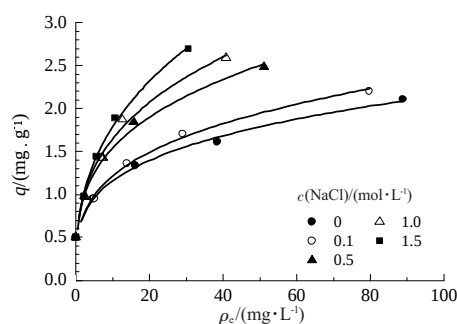


图 7 离子强度对等温吸附线的影响

Fig.7 Parameters of isothermal adsorption model at different ionic strength

由图 7 可以看出,随着离子强度的增加,粉煤灰对水中橙黄 II 的吸附性能增强。在较高离子强度下,电荷平衡离子包围了带相反电荷的吸附点位,部分中和了吸附点位的电荷,削弱了吸附点位与吸附质之间的静电作用。所以,橙黄 II 分子与粉煤灰颗粒表面静电斥力对吸附的不利影响,通过增加离子强度得以消除,从而获得较好的吸附性能。

用 Freundlic 函数对试验数据拟合,结果如表 4。

表 4 不同离子强度条件下等温吸附模型参数

Tab.4 Parameters of isothermal adsorption model at different ionic strength

$c(NaCl)/(mol \cdot L^{-1})$	$a/(mg \cdot g^{-1})$	b	R^2	$c(NaCl)/(mol \cdot L^{-1})$	$a/(mg \cdot g^{-1})$	b	R^2
0	0.623 2	0.269 4	0.995 3	1.0	0.775 0	0.328 5	0.992 6
0.1	0.694 6	0.265 1	0.993 2	1.5	0.760 2	0.372 6	0.996 1
0.5	0.771 4	0.301 0	0.991 5				

图 8 为不同离子强度下拟合参数 a 与 b 的关系。

从图 8 可以看出,在低离子强度范围 a 受离

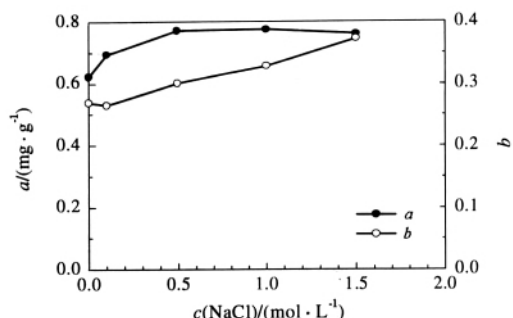


图 8 不同离子强度情况下等温吸附模型参数 a 与 b 的关系
Fig.8 The relationship between a and b at different ionic strength

子强度影响较大, a 随离子强度增加而增加; 而参数 b 受离子强度影响较小, 在高离子强度范围, a 受离子强度影响较小, 而 b 受离子强度影响较大, b 随离子强度增加而增加。 a 、 b 受离子强度影响的规律特点存在明显差异。

3 结 论

粉煤灰对水中橙黄 II 的吸附动力学遵循 1 级反应动力学模型 $d\rho_t/dt = -k(\rho_t - \rho_e)$, 体系橙黄 II 吸附速率正比于体系质量浓度与平衡质量浓度之差, 等温吸附服从 Freundlich 模型, 参数 a 、 b 分别为 $0.48 \sim 0.78 \text{ mg/g}$ 、 $0.23 \sim 0.39$;

粉煤灰加量较大时, 在相同橙黄 II 含量下, 粉煤灰加量对粉煤灰吸附容量的影响较小, 对橙黄 II 的吸附去除, 粉煤灰投加量存在优化值;

在 $\text{pH}=4 \sim 10$ 时, 粉煤灰吸附水中橙黄 II 受 pH 影响较小; 在 $\text{pH}=4 \sim 12$ 时, 粉煤灰吸附水中橙黄 II 的 Freundlich 模型参数 a 、 b 呈较好的线性关系; 静电作用对粉煤灰吸附水中橙黄 II 的影响较为有限, 吸附总体上属于放热过程, 温度在 25°C 时已明显构成对吸附的不利影响;

随着离子强度的增加, 粉煤灰对水中橙黄 II 的吸附性能增强, 在低离子强度范围, Freundlich 模型参

数 a 受离子强度影响较大, 而参数 b 受离子强度影响较小, 在高离子强度范围, 模型参数 a 受离子强度影响较小, 而参数 b 受离子强度影响较大。

参考文献:

- [1] 化学工业部染料工业科技情报站. 染料、有机染料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [2] Neill C, Hawkes F R, Hawkes D L. Colour in textile effluents sources, measurement, discharge consents and simulation: a review[J]. Journal of Chemical Technology Biotechnology, 1999, 74 (11): 1009-1018.
- [3] 存仙, 周红. 粉煤灰对染料废水的脱色研究[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(5): 3-5.
- [4] 扬爱伦, 江雅年. 煤炭的真实成本——2010 中国粉煤灰调查报告[R]. 北京: 国际环保组织绿色和平, 2010.
- [5] 伟萍. 利用粉煤灰处理废水[J]. 煤炭工程, 2006(4): 73-75.
- [6] 郭常颖, 李多松, 万田英. 粉煤灰资源化现状研究[J]. 煤炭工程, 2005 (11): 68-69.
- [7] 李磊, 朱强, 徐炎华, 等. 粉煤灰处理废水技术研究进展[J]. 粉煤灰综合利用, 2006(4): 54-56.
- [8] 黄彩海, 苏广路, 杨丽娟, 等. 粉煤灰基混凝剂的制备及应用研究[J]. 环境科学, 1995, 16(2): 47-49.
- [9] Shigendo Akita. Recovery of vanadium and nickel in fly ash from heavy oil[J]. J Chem Tech Biotechnol., 1995, 62: 345-350.
- [10] 周凤鸣. 粉煤灰处理含氟工业废水研究[J]. 环境科学学报, 1993, 13(2): 199-205.
- [11] Binay Kr Singh, Narendra S Rawat. Comparative sorption equilibrium studies of toxic phenol on fly ash and impregnated fly ash[J]. J Chem Tech Biotechnol., 1995, 62: 345-350.
- [12] 于衍真, 李国忠, 傅兴华, 等. 粉煤灰混凝剂的性能研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(4): 431-434.
- [13] 吴幼权. 粉煤灰改性及其吸附性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [14] 梁栋, 吕春祥, 李云兰, 等. 活性炭对扑热息痛吸附性能研究[C]. //《新型炭材料》编辑部. 第七届全国新型炭材料学术研讨会论文集, 2005: 217-221.
- [15] 橙黄 II[DB/OL]. [2012-02-25]. <http://www.chemyq.com/xz/xz1/4575/bdtaf.htm>.

ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ORANGE II DYE IN WATER BY FLY ASH

Wang Kunping¹, Yang Yunkai¹, Wang Yalin¹, Guo Jinsong¹, Zhao Yue¹, Huang Yuxin²

(1. Faculty of Urban Construction & Environmental Engineering of Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. Chengdu Military Area Institute of Engineering Designing & Research, Kunming 650222, China)

Abstract: Using the ash of abandoned burned coal of thermal power plant as adsorbent, the adsorption and removal of the anionic dye orange II in the water by fly ash was studied in the batch experiments. The results showed that the adsorption of the anionic dye orange II followed the pseudo-first-order reaction kinetics model; The isothermal adsorption obeyed Freundlich model. The added amount of fly ash had less effect on the adsorption capacity of orange II at the same concentration of the dye when fly ash was used with enough dosage. At the pH of $4 \sim 12$, the parameters of a and b in Freundlich model had a good linear relationship; the adsorption of orange II in water by fly ash belonged to the exothermic process in general and the adsorption capacity decreased obviously at 25°C . With the increase of ionic strength, the adsorption was strengthened.

Keywords: fly ash; acidic dye; orange II; adsorption