

朱灵峰,叶朝,冯艳敏,等. 亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附动力学研究[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(12): 392–393.  
doi:10.15889/j.issn.1002–1302.2014.12.131

# 亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附动力学研究

朱灵峰,叶朝,冯艳敏,李国亭,王小敏,吴洁琰,郝丹迪,龚诗雯

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

**摘要:**选用黄河花园口段底泥,以亚甲基蓝为目标污染物,研究亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附动力学行为。结果表明,亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附速率快,其吸附去除大部分发生在反应的初始 60 min 内,Elovich 和双常数动力学模型能较好地对试验数据进行非线性拟合;在较宽的 pH 值范围内,黄河底泥都能维持对亚甲基蓝较高的吸附量。

**关键词:**亚甲基蓝;黄河底泥;吸附动力学

**中图分类号:** X131;X788 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2014)12–0392–02

近年来,染料废水污染引发的环境问题日益突出。多数染料带有复杂的芳环结构,且具有一定的毒性和生物积聚性,在自然条件下很难降解。染料废水的处理主要从脱色问题着手。目前,常用的脱色处理方法有中和法、氧化法、吸附法、反渗透法及混凝法等。其中,吸附法多采用商品活性炭为吸附剂,目前人们试图研发更廉价的吸附材料以取代活性炭来进一步提高吸附效率并降低成本。

底泥是一种组分复杂的天然沉积物,包含黏土矿物、有机质、活性金属氧化物等,在水体中能发生一系列复杂的物理、化学及生物化学反应,对于控制水体中污染物的形态分布、迁移转化及归宿等起到了十分重要的作用<sup>[1]</sup>。其中,各种污染物在底泥颗粒物上的吸附程度直接影响其在环境中的移动性、挥发作用、生物降解性以及对其生物的毒性。当环境改变时,吸附在底泥上的污染物会发生解吸进入水体,不仅会污染上部水体水质,而且会对底栖生物产生负效应。因此,底泥是众多污染物在环境中迁移转化的蓄积库、载体和归宿<sup>[2]</sup>。由于染料废水具有有机物浓度高、组分复杂、难降解等特性,难以被有效地处理,即使通过处理后还是有大量的低浓度染料废水被排放到天然水中,造成水环境的污染。用这种水浇灌农田,对农作物果实产生污染,人、畜食用也会产生严重毒害。同时,排放到水体中的染料会在底泥中累积,对水生生物的生态平衡造成严重影响<sup>[3]</sup>。因此,研究亚甲基蓝为染料目标污染物在黄河底泥上的吸附行为,对进一步深入研究染料废水治理及治理后废水用于农田灌溉等综合利用具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与设备

亚甲基蓝购自国药集团化学试剂有限责任公司,分析纯;黄河底泥取自河南郑州花园口黄河滩,经 105 ℃ 烘干、研磨后过 200 目筛,放在干燥器内备用;其他所用试剂均为分析纯。主要设备为 UVmini–1240 紫外可见分光光度计(Shimadzu)、

PHS–2C 酸度计。

### 1.2 亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附动力学试验

配制浓度为 5、10、20 mg/L 的亚甲基蓝溶液各 1 000 mL,分别加入 300 mg 黄河底泥,混合后在中性 pH 值、室温(约 25 ℃)条件下,用磁力搅拌器搅拌,在特定时间间隔内(0、5、10、15、30、60、120、240、480、720、1 440 min)取样分析,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,在亚甲基蓝的最大吸收峰(λ = 665 nm)处进行测定。溶液的 pH 值通过 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 调节。以上测定均重复 3 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸附动力学

为了研究亚甲基蓝在黄河底泥上的变化规律、吸附机制和吸附特点,采用以下准一级动力学模型[公式(1)]、准二级动力学模型[公式(2)]<sup>[4]</sup>、Elovich 模型[公式(3)]和双常数动力学模型[公式(4)]进行非线性拟合<sup>[5]</sup>。具体公式如下:

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

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)}; \quad (2)$$

$$q_t = a + k \ln t; \quad (3)$$

$$q_t = e^{(a + k \ln t)}。 \quad (4)$$

式中: $q_e$  为亚甲基蓝在黄河底泥上的平衡吸附容量,mg/g; $q_t$  为  $t$  时刻黄河底泥对亚甲基蓝的吸附容量,mg/g; $k_1$ 、 $k_2$  分别为准一级和准二级动力学模型的速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 、 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ;  $t$  为吸附时间,min。Elovich 和双常数动力学模型中  $k$  为吸附速率常数, $a$  为常数。

本试验研究了亚甲基蓝初始浓度分别为 5、10、20 mg/L 时,在黄河底泥上的吸附量随时间变化的变化规律,亚甲基蓝初始浓度为 10 mg/L 时的试验数据见图 1。由图 1 可知,大部分亚甲基蓝的吸附发生在初始 60 min 内,以一级反应动力学数据为例,在反应 60 min 时亚甲基蓝的吸附去除率达到 91.4%,吸附量为 22.58 mg/g;随后经历慢长的慢速吸附阶段。这是因为前期快速吸附阶段受静电引力控制<sup>[6]</sup>,而在慢速吸附阶段,亚甲基蓝向底泥的颗粒物表面和空隙扩散受范德华力控制所致<sup>[7]</sup>。对各不同初始浓度下的动力学试验数据进行非线性模拟,模拟结果见表 1。由表 1 可知,在准一级

收稿日期:2014–01–20

基金项目:河南省教育厅科技攻关项目(编号:12A610008)。

作者简介:朱灵峰(1958—),男,河南内乡人,博士,教授,硕士生导师,从事环境污染防治研究。E-mail:zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

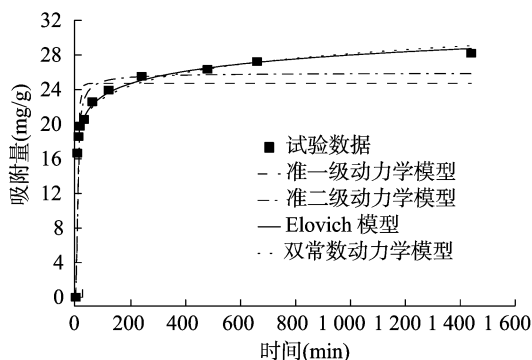


图1 亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附动力学  
(亚甲基蓝浓度为10 mg/L)

动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,Elovich 和双常数动力学模型均能较好地拟合试验数

据,相关系数均在 0.987 以上。

## 2.2 不同 pH 值条件下亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附行为

在 pH 值为 3~11 范围内,研究亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附特性,试验结果如图 2 所示。由图 2 可见,在较宽的 pH 值范围内,黄河底泥均能维持对亚甲基蓝较高的吸附量,在 pH 值=5 时达到最大吸附量,为 27.75 mg/g;在 pH 值为 3、11 时分别达到 25.01、25.29 mg/g。

黄河底泥的主要成分为二氧化硅及氧化铝。在中性水溶液中氧化物表面的活性区,对于氧化铝来说主要是  $=\text{AlOH}_2^+$  官能团,对于氧化硅来说主要是  $=\text{SiOH}$  及  $=\text{SiO}^-$  官能团<sup>[8]</sup>。这些官能团因溶液的 pH 值变化而表现为酸性或碱性<sup>[9]</sup>:

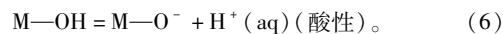
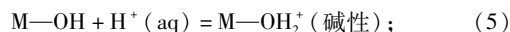


表 1 动力学非线性拟合数据

亚甲基蓝初始 浓度 (mg/L)	准一级动力学方程			准二级动力学方程			Elovich 方程			双常数方程		
	$k_1$ (min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ [g/(mg·min)]	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$a$	$k$	$R^2$	$a$	$k$	$R^2$
5	400.000	16.037	0.976	0.082	16.519	0.995	14.530	0.338	0.994	2.681	0.021	0.993
10	0.159	24.710	0.891	0.010	25.918	0.958	13.870	2.040	0.997	2.730	0.087	0.994
20	30.000	32.848	0.918	0.026	33.900	0.953	26.320	1.380	0.987	3.280	0.043	0.988

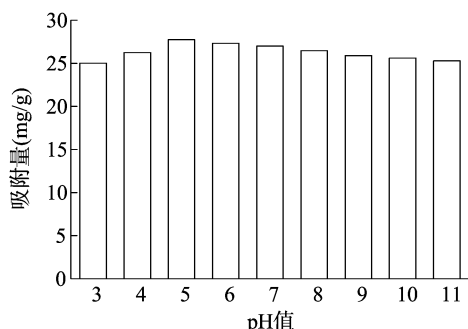


图2 不同 pH 值条件下亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附特性

黄河底泥表面负电荷量随着溶液 pH 值提高而增加,而黄河底泥表面正电荷量随着溶液 pH 值的降低而增加。由于亚甲基蓝 ( $\text{MB}^+ \text{Cl}^-$ ) 为阳离子有机染料<sup>[10]</sup>,因此,亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附量随着溶液 pH 值的增加而增大,但事实上在较宽的 pH 值范围内,黄河底泥都维持对亚甲基蓝较高的吸附量。这说明亚甲基蓝和黄河底泥之间的吸附作用较强,溶液 pH 值变化对吸附行为的影响不够明显<sup>[11]</sup>。

## 3 结论

亚甲基蓝在黄河底泥上的吸附速率快;亚甲基蓝的吸附去除大部分发生在反应的初始 60 min 内;在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,Elovich 和双常数动力学模型均能较好地拟合试验数据,相关系数均在 0.987 以上。

在较宽的 pH 值范围内,黄河底泥都能维持对亚甲基蓝较高的吸附量。在 pH 值为 5 时达到最大的吸附量,即 27.75 mg/g 在 pH 值分别为 3、11 时,分别达到 25.01、25.29 mg/g。本试验证明黄河底泥对亚甲基蓝的吸附作用占

主导因素,溶液 pH 值变化对吸附行为的影响不显著。

## 参考文献:

- [1] 李乐勇,王毅力,廖柏寒. 官厅水库底泥对染料的吸附特征研究[J]. 安全与环境学报,2006,6(1):91-95.
- [2] 郝向英,曹香蕊,赵慧,等. 黄河(内蒙古段)水体中沉积物的表面特征[J]. 环境化学,2007,26(1):73-75.
- [3] 郑轩,杨桂朋,曹晓燕. 亚甲基蓝在海洋沉积物上的吸附行为[J]. 中国海洋大学学报:自然科学版,2011,41(1):137-145.
- [4] Han R P, Han P, Cai Z H, et al. Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk [J]. Journal of Environmental Sciences - China, 2008, 20(9): 1035-1041.
- [5] Zou W H, Han R P, Chen Z Z, et al. Kinetic study of adsorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode [J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chem Eng Aspects, 2006, 279: 238-246.
- [6] Dogan M, Ozdemir Y, Alkan M. Adsorption kinetics and mechanism cationic methyl violet methylene blue dyes onto sepiolite [J]. Pigments, 2007, 28(3): 701-713.
- [7] Han R P, Zhang J J, Han P, et al. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 145: 496-504.
- [8] 尹艳华,徐文国. 黄河泥沙对硝基氯苯的吸附机理研究[J]. 水科学进展, 2005, 16(2): 164-168.
- [9] 刘振儒,赵春禄,李桂平,等. 氯代芳烃在黄河底泥中吸附-絮凝-沉降规律及机理[J]. 中国环境科学, 1998, 18(4): 360-363.
- [10] 袁祖楠,翁行尚. 活性碳对阳离子染料脱色作用及其应用研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(4): 373-376.
- [11] 刘雪莲,相会强,巩有奎. 改性粉煤灰去除抗生素废水中色度的研究[J]. 粉煤灰, 2005, 17(3): 3-4.