

曹霞,朱卫勇,李国亭,等. 电气石粉对亚甲基蓝的吸附去除试验[J]. 江苏农业科学,2016,44(7):481-484.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.07.137

电气石粉对亚甲基蓝的吸附去除试验

曹霞¹,朱卫勇²,李国亭²,龚诗雯²,何小爽²,陈曦²,朱灵峰²

(1. 河南省环境监控中心,河南郑州 450004; 2. 华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

摘要:利用天然硅酸盐矿物材料电气石粉对染料废水亚甲基蓝进行吸附去除试验,采用平衡吸附法研究电气石粉投加量、溶液初始 pH 值、不同温度对亚甲基蓝的吸附去除的影响,进一步考察热力学和动力学吸附规律,确定最佳的试验条件,在最小的能源消耗量,达到高的亚甲基蓝去除率。由于电气石粉带负电、亚甲基蓝带正电,有可能通过吸附剂与吸附质之间的静电引力作用达到去除染料废水亚甲基蓝的目的。结果表明:投加量 20 mg, pH 值接近中性时,吸附效果较好。Koble - Corrigan 等温线模型对电气石粉吸附亚甲基蓝的等温线模拟效果较好。

关键词:电气石粉;吸附;亚甲基蓝;去除效率;热力学吸附规律;动力学吸附规律

中图分类号: X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)07-0481-03

随着中国工业快速发展和城市化进程的不断加快,我国的环境问题也日益突出,向水环境中排放的工业废水不断增加,由此所造成的水污染现象的普遍性和严重性已经对中国的国民经济发展和人们健康造成了极大的危害^[1]。染料在纺织、印染、食品和造纸等行业被广泛使用,每年产生大量的染料废水。染料作为一种结构稳定的有机化合物,在环境中较长的滞留期,而且很容易在生物体内高度富集,对人类的健康产生不良的影响。在淡水资源不能满足农业生产需要的情况下,有些地方经过未处理的工业废水为农业灌溉水的补充水加以利用,但有时因灌溉不合理,所利用废水未经处理,有害物质含量高,不仅使农作物生长受到不良影响,而且还恶化农业生态环境。用污水灌溉农田,会破坏土壤的功能作用,造成土壤资源严重浪费。据统计,水污染已造成 160 万 hm^2 的农田粮食减产,减产粮食达 25 亿 ~ 50 亿 kg。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低浓度的染料废水被排放到天然水中去,造成水环境污染^[2]。由于水资源的日渐短缺和严重污染,印染废水的处理已引起社会的高度重视,如何有效处理含有亚甲基蓝的印染废水,是当前迫切需要解决的问题^[3]。国内外学者对染料废水的处理作了大量研究,并取得了一批重要的科研成果。在这些研究中,染料废水处理办法大致可分为物理法、化学法和生物法^[4-5]。其中,物理法主要有吸附法、萃取法、膜分离法和泡膜分离法等;化学处理法主要有混凝法、高级湿式氧化法、光催化氧化法、Fenton 氧化法、微波辐射法,电化学氧化法;生物处理法主要通过活性污泥利用微生物的新陈代谢作用来降解染料废水^[6]。

吸附法依靠吸附剂上密集的孔道、巨大的比表面积或通

过表面各种功能集团与被吸附物质之间的多重作用力,达到有选择地富集有机物的目的^[7]。其优势在于对难降解的有机物有较好的去除效果,吸附法处理染料废水具有投资少、周期短、操作简便、安全、设备简单、生产过程中 pH 值变化小、吸附剂可以回收利用等特点^[8]。早期使用的吸附剂主要有活性炭、高岭土、氧化铝、酸性白土等无机吸附剂、凝胶型离子交换树脂、分子筛等^[9]。电气石作为一种天然硅酸盐矿物材料,来源广泛,价格低廉, pH 值呈中性,无毒,悬浮性能好,吸附性能强,因而在染料废水处理方面有一定的潜力^[10]。由于电气石粉带负电、亚甲基蓝带正电,有可能通过吸附剂与吸附质之间的静电引力作用达到去除染料废水亚甲基蓝的目的。

本试验在电气石粉投加量、初始 pH 值、不同温度条件下,探究电气石粉对亚甲基蓝的吸附去除的影响,进一步考察热力学和动力学吸附规律,确定最佳的试验条件,在最小的能源消耗量,达到高的亚甲基蓝去除效率。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料 亚甲基蓝(上海迈坤化工有限公司)、电气石粉(河北省灵寿县润石矿物粉体厂);盐酸(河南省开封市芳晶化学试剂有限公司)、氢氧化钠(天津津东天正精细化学试剂厂)。

1.1.2 仪器 FA 1004 型电子分析天平(上海佑科仪器仪表有限公司);国华 78 磁力搅拌器(江苏省常州市国华电器有限公司);UV mini 1240 紫外可见分光光度计[岛津企业管理(中国)有限公司];PHS-2C 酸度计(上海胜磁仪器有限公司);SB 25-12DTD 超声波清洗仪(浙江省宁波市心志生物科技股份有限公司);FN101-加热鼓风恒温干燥箱(湖南省湘潭华丰仪器制造有限公司);ZH-D 全温振荡器(江苏省金坛市精达仪器制造有限公司)。

1.2 方法

取一定量的电气石粉于锥形瓶中,加入一定浓度的亚甲基蓝溶液,放入恒温振荡器中振荡,亚甲基蓝吸附达到平衡后,取出适量溶液于离心机中离心,取上清液,以去离子水为

收稿日期:2015-11-09

基金项目:国家自然科学基金(编号:51378205);河南省高等学校青年骨干教师资助计划(编号:2013GGJS-088)。

作者简介:曹霞(1967—),女,河南项城人,高级工程师,主要从事环境统计、总量减排、环境监控研究。E-mail: zsqwyy@126.com。
通信作者:朱灵峰(1958—),男,河南内乡人,博士,教授,主要从事环境污染控制技术研究。E-mail: zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

参照溶液,在 664 nm 处用紫外可见分光光度计测定其吸光度,根据朗伯-比尔定律,用标准曲线法计算并计算亚甲基蓝的去除率(X)和吸附量(q_e)。

$$q_e = V \times (C_0 - C) / m; \quad (1)$$

$$X = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%。 \quad (2)$$

式中: C_0 代表吸附前亚甲基蓝的质量浓度,mg/L; C 代表吸附后亚甲基蓝的质量浓度,mg/L; m 代表吸附剂电气石粉的质量; V 代表溶液体积,mL。

2 结果与分析

2.1 电气石粉投加量对亚甲基蓝吸附量的影响

在实际吸附过程中,吸附剂的投加量并不是越多越好,而是有一个最佳投加量。为了探究电气石粉吸附去除亚甲基蓝的效果,首先确定电气石粉的最佳投加量^[11]。在溶液 pH 值为 7 的条件下,将质量为 5、10、20、40、60、80、100 mg 的电气石粉分别加入到 50 mL 的 10 mg/L 亚甲基蓝溶液中进行吸附试验并检测,计算去除率和吸附量。从图 1 可以得出,在 pH 值为 7 条件下,随着电气石粉投加量的增加,亚甲基蓝的吸附量降低,去除率逐渐增大,最终完全去除。虽然在投加量为 5 mg 时,电气石粉的吸附量最大,但去除率较低,考虑综合考虑后,选择质量为 20 mg 的投加量为后续试验的投加量^[12]。

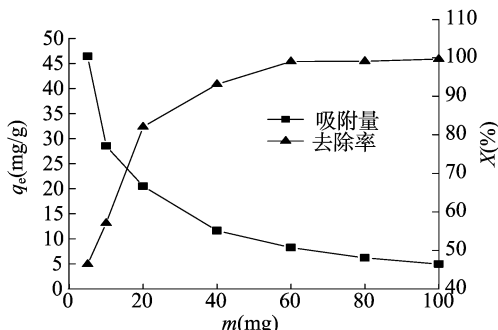


图1 电气石粉的投加量对亚甲基蓝吸附量的影响

2.2 溶液 pH 值对亚甲基蓝吸附量的影响

溶液的 pH 值也是影响吸附过程的一个重要因素,它不仅可以影响污染物在溶液中的状态,而且可以影响吸附剂的表面带电特性^[13]。为了探究电气石粉吸附亚甲基蓝的最佳 pH 值条件,取电气石粉 20 mg 于 50 mL 的 10 mg/L 亚甲基蓝溶液中,考察 pH 值 3~11 对电气石粉吸附亚甲基蓝的影响,结果(图 2)表明,随着 pH 值的升高,即溶液由酸性变成中性时,吸附量显著增大;溶液由中性变成碱性条件下,吸附量几乎没有增加。溶液的 pH 值对吸附的影响主要是改变吸附剂和吸附质所带的电荷,进而影响吸附剂和吸附质之间的静电作用来实现的^[14-15]。碱性条件下,电气石粉吸附 OH^- ,在电气石粉表面形成带负电荷的吸附中心,促进带正电荷的亚甲基蓝离子电气石粉的吸附;酸性条件下,电气石粉吸附 H^+ 带正电荷,这样与正电荷的亚甲基蓝产生静电排斥作用,降低吸附效果^[15]。但从整体上看,pH 值由中性到碱性条件下的变化对亚甲基蓝吸附量的影响不大。所以考虑成本的作用,在实际应用中不用调整染料废水的 pH 值。

2.3 吸附等温线

分别称取 20 mg 的电气石粉于含浓度分别为 5、10、20、

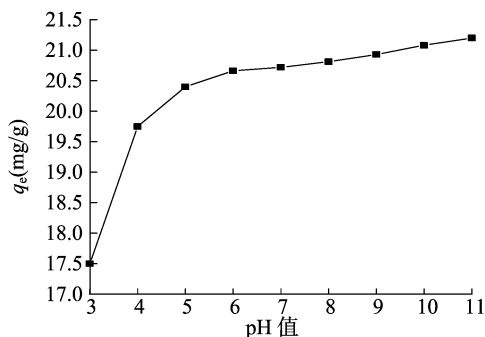


图2 初始 pH 值对亚甲基蓝吸附量的影响

50、100、200、250 mg/L 的亚甲基蓝溶液的 7 个 50 mL 的锥形瓶中,分别在温度为 288、298、308 K 条件下振荡吸附 24 h,然后测定其吸光度,并建立吸附模型进行吸附等温线分析。以吸附平衡浓度 C_e (mg/L) 为横坐标、平衡吸附量 q_e (mg/g) 为纵坐标作图,电气石粉对亚甲基蓝的吸附等温线如图 3 所示,等温线参数被列于表 1。

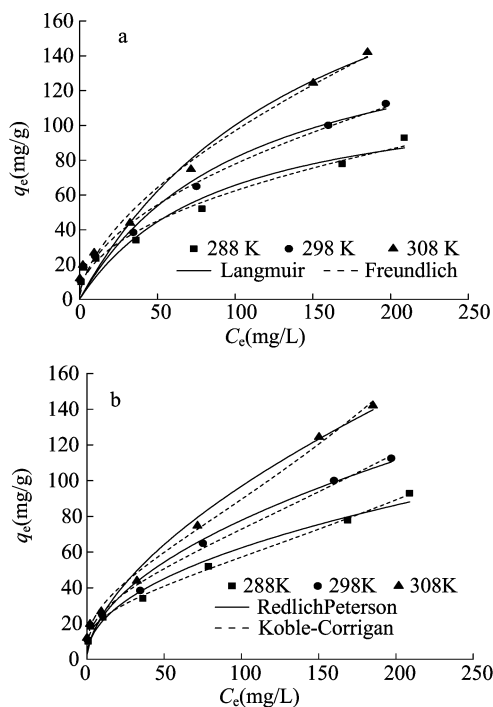


图3 电气石粉对亚甲基蓝的吸附等温线

由图 3 可知,随温度的升高,亚甲基蓝吸附量逐渐增大。Langmuir 吸附等温方程式描述的是单分子层吸附,3 种温度下亚甲基蓝最大吸附量分别为 124.49、169.34、256.93 mg/g; Freundlich 吸附等温方程描述的是多层吸附^[16]。对于 Freundlich 常数来说, $1/n$ 代表等温线偏离线性程度,为浓度指数,3 种温度下电气石粉吸附亚甲基蓝的 $1/n$ 均小于 1,说明吸附过程是容易吸附的过程^[17-18]。Koble - Corrigan 模型的拟合度最高,更适合电气石粉对亚甲基蓝的吸附行为。

2.4 吸附动力学

了解亚甲基蓝在电气石粉上的吸附行为和吸附机制,考察不同初始浓度条件下电气石粉吸附亚甲基蓝的动力学,并进行准一级和准二级动力学模型的模拟(图 4),相关动力学参数列于表 2。准一级动力学反应的是颗粒内传质阻力是

表 1 亚甲基蓝在电气石粉上的吸附等温拟合参数

模型	模型等温式	参数	不同温度下的参数值		
			288 K	298 K	308 K
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	q_m (mg/g)	124.49	169.34	256.93
		k_L (L/mg)	0.011 0	0.009 3	0.006 4
		R^2	0.901	0.942	0.956
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	k_F (mg/g)	7.197	7.166	6.267
		$1/n$	0.469	0.518	0.595
		R^2	0.975	0.983	0.981
RedlichPeterson	$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$	A	633 208.9	497 714.9	355 578.8
		B	878 92.7	693 90.8	566 86.9
		G	0.531	0.482	0.406
		R^2	0.969	0.979	0.976
Koble - Corrigan	$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n}$	A	7.903	9.971	10.793
		B	-0.357	-0.186	-0.235
		N	0.153	0.245	0.225
		R^2	0.995	0.994	0.994

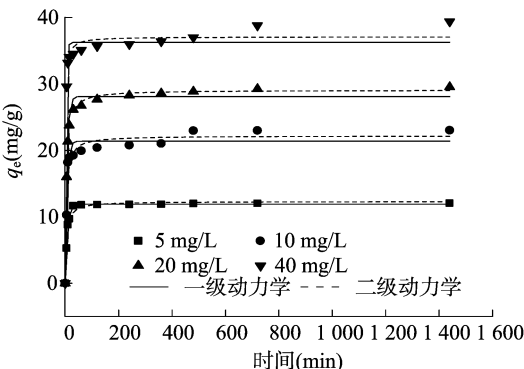


图4 溶液初始浓度对亚甲基蓝吸附的影响

表 2 电气石粉吸附亚甲基蓝的动力学参数

C_0 (mg/L)	准一级反应动力学			准二级反应动力学		
	R^2	q (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q (mg/g)	k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]
5	0.997	11.905	0.122	0.979	12.302	0.017
10	0.958	21.379	0.151	0.959	22.186	0.012
20	0.983	28.104	0.147	0.997	29.068	0.009
40	0.975	36.276	0.314	0.988	37.093	0.020

吸附的限制因素^[19],可用式(3)表示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t。$$
 (3)

准二级动力学反映吸附的限制因素是吸附机制^[20],而不是传质,表达式如式(4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}。$$
 (4)

式中: q_t 为溶液在 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 平衡时的吸附量,mg/g; a 为常数; k_1 、 k_2 表示准一级和准二级动力学吸附常数, min^{-1} ,与吸附反应的活化能有关。

由图 4 可知,电气石粉对亚甲基蓝的吸附是一种快速吸附的过程,在 60 min 时基本达到吸附平衡。由表 2 可知,准二级动力学方程对亚甲基蓝的拟合度最高,说明准二级动力学模型包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗

粒内部扩散等,能够更真实地反映亚甲基蓝在电气石粉上的吸附机理^[21]。在相同的吸附时间条件下,电气石粉对亚甲基蓝的吸附量随亚甲基蓝的初始浓度的升高而增加。当亚甲基蓝的浓度越高,可供电气石粉吸附的亚甲基蓝越多,同时电气石粉表面孔隙内外亚甲基蓝的浓度差越大,亚甲基蓝向电气石粉吸附剂表面迁移的动力也就越大。因此,增大亚甲基蓝的初始浓度有利于提高电气石粉的吸附量。

3 结论

电气石粉的投加量为 20 mg 时为试验最优投加量。随着 pH 值的升高,pH 值由酸性增加至中性时,吸附量显著增大;当溶液由中性转至碱性条件下,吸附量几乎没有增加。在实际应用中,不用调整染料废水的 pH 值。Koble - Corrigan 模型比 Langmuir、Freundlich、RedlichPeterson 等 3 种模型拟合更好,更适合电气石粉对亚甲基蓝的吸附行为。对于 Langmuir 模型,3 种温度条件下亚甲基蓝的最大吸附量分别为 124.49、169.34、256.93 mg/g;吸附过程是容易吸附的过程。电气石粉对亚甲基蓝的吸附是一种快速吸附的过程,准二级动力学方程更适合描述电气石粉对亚甲基蓝的吸附行为,增大亚甲基蓝的初始浓度有利于提高电气石粉的吸附量。

参考文献:

[1] 沈剑虹,王菊萍. 纺织厂退浆废水的预处理[J]. 沙洲职业工学院学报,2003,6(2):21-22,40.
[2] 戴日成,张 统,郭 茜,等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水,2000,26(10):33-37.
[3] 厉成宣,范雪荣,王 强,等. 退浆废水中亚甲基蓝对环境的影响及其降解性能[J]. 印染助剂,2007,24(6):7-10.
[4] 王环颖,李文军,庄 媛,等. 碳纳米管吸附去除工业废水中亚甲基蓝的研究[J]. 光谱实验室,2009,26(06):1664-1668.
[5] 谢 冰,徐亚同. 含亚甲基蓝退浆废水的处理实践[J]. 环境工程,2002,20(5):7-9.
[6] 吴春笃,蒋志辉,解清杰,等. 光磁耦合技术降解亚甲基蓝染料废水[J]. 江苏大学学报,2014,35(4):488-492.

胡程达,刘荣花,张永录. 不同水分条件下冬小麦农田蒸散研究[J]. 江苏农业科学,2016,44(7):484-487.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.07.138

不同水分条件下冬小麦农田蒸散研究

胡程达¹, 刘荣花^{1,2}, 张永录³

(1. 河南省气象局, 河南郑州 450003; 2. 河南省气象科学研究所, 河南郑州 450003;

3. 河南省郑州市气象局, 河南郑州 450005)

摘要:利用大型称重式蒸渗仪研究不同水分条件下(T1 自然生长,T2 土壤相对湿度为 50%~60%,T3 土壤相对湿度为 70%~80%)冬小麦农田蒸散状况,并利用气象要素建立不同水分条件下蒸散模型。结果表明,影响冬小麦农田蒸散的主要气象要素在冬小麦不同发育期、不同水分条件下均有所改变。具体表现为不同水分条件下冬小麦农田蒸散日变化总体上呈现单峰变化趋势,不同发育期出现峰值的时间点不一致,不同发育期日总蒸散量均为 T3>T1>T2。冬小麦农田蒸散量总体表现为拔节期受气温影响较大,孕穗期及发育期 T1、T3 处理下总辐射对蒸散量影响较大,空气湿度对冬小麦农田蒸散量具有明显负效应;T2 处理下冬小麦农田蒸散量日变化和日总蒸散量受干旱累积效应的影响,从孕穗期开始表现出对外界气象要素的变化响应不明显。建立了不同水分经验模型,可供作物蒸散量估算。

关键词:冬小麦;大型称重式蒸渗仪;农田蒸散;气象要素

中图分类号:S512.1⁺10.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)07-0484-04

近年来,我国部分地区的极端气候事件如干旱等发生频率、强度增加,影响面积大、造成的经济损失严重^[1]。蒸散是陆地系统水循环的重要组成部分,在全球尺度上蒸散量可占

总降水量的 60% 以上,在干旱区这个比例还要高^[2]。农田蒸散是农田生态系统中水分消耗的主要形式,作物用水的 99% 通过蒸腾而散失。因此准确地估算农田蒸散过程和机制对于研究作物生育期的水分消耗规律、提高水分利用效率、发展节水农业有着十分重要的意义^[3]。农田蒸散研究一直广受国内外学者关注,已经取得了较多的研究成果^[4-5]。但是关于不同水分条件下冬小麦农田蒸散特征的研究相对较少。笔者开展了不同水分条件下冬小麦农田生态系统蒸散试验研究,从冬小麦自身和水分供给综合探讨了影响蒸散的主要气象因

收稿日期:2016-03-08

基金项目:公益性行业(气象)科研专项(编号:GYHY201506001、GYHY201006027);省级气象部门项目(编号:Z201408);河南省重大科技专项(编号:121100110900)。

作者简介:胡程达(1982—),河南郑州人,硕士,工程师,主要从事农业气象与气候变化研究。E-mail:huchengda62@163.com。

[7]张文睿,王丽. 纤维素基纳米复合材料对亚甲基蓝的吸附及解吸性能[J]. 工业水处理,2014,34(5):45-49.

[8]Zhang D Y, Ma Y, Feng H X, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by a carbon-microsilica composite adsorbent[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(6):775-780.

[9]Zou W H, Bai H J, Gao S P, et al. Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(1):111-122.

[10]刘元伟,贾冬梅,李晶,等. 一种新型复合吸附剂去除印染废水中亚甲基蓝[J]. 环境工程,2014,5(7):20-24.

[11]Chandrasekhar S, Pramada P N. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature[J]. Adsorption, 2006, 12(1):27-43.

[12]代振鹏,熊昌狮,张大超,等. 改性麦糟吸附亚甲基蓝模拟废水试验研究[J]. 江西理工大学学报,2015,36(5):13-17.

[13]刘转年,王念秦. 超细粉煤灰吸附亚甲基蓝的机理研究[J]. 离子交换与吸附,2008,24(6):535-543.

[14]Kahr G, Madsen F T. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption[J]. Applied Clay Science, 1995, 27(9):327-336.

[15]Khenifi A, Boubekra Z, Sekrane F, et al. Adsorption study of an

industrial dye by an organic clay[J]. Adsorption, 2007, 13(2):149-158.

[16]王红蕾,刘璐,谷耀行,等. 粉煤灰多孔陶瓷的制备及其对亚甲基蓝吸附性能[J]. 河北科技师范学院学报,2009,23(2):39-42.

[17]Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2011, 102(1):127-142.

[18]彭娜,王开峰,涂常青,等. 黄酒糟对活性艳红和亚甲基蓝的吸附性能[J]. 化工环保,2011,31(5):464-469.

[19]Mahmoudi K, Hosni K, Hamdi N, et al. Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits—a comparative study[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(2):274-283.

[20]Senthil Kumar P, Abhinaya R V, Gayathri Lashmi K, et al. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by agricultural waste; equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design[J]. Colloid Journal, 2011, 73(5):651-661.

[21]刘柏辰,孙晓峰,景占鑫,等. 磁性半纤维素接枝聚丙烯酰胺凝胶对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 水处理技术,2013,39(5):13-19.