

李紫薇, 李小敏, 刘 伟, 等. 薰衣草叶对染料废水中亚甲基蓝的吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(9): 239–242.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.064

薰衣草叶对染料废水中亚甲基蓝的吸附特性

李紫薇, 李小敏, 刘 伟, 葛欢欢, 张彤彤

(伊犁师范学院/新疆维吾尔自治区教育厅普通高等学校重点实验室, 新疆伊宁 835000)

摘要:对薰衣草叶去除水中亚甲基蓝的可能性及其影响因素进行了研究, 同时研究了其吸附性能和吸附机制。考察了薰衣草叶粉末添加量、pH 值范围、吸附温度、时间对薰衣草叶粉末去除亚甲基蓝的影响作用; 用等温方程和吸附动力学方程分别探讨了薰衣草叶粉末去除亚甲基蓝的行为; 采用红外技术对吸附前后的薰衣草叶粉末进行表征。结果表明, 在中性或弱碱性条件下, 投加 0.060 g 薰衣草叶粉末, 温度为 35 ℃ 时振荡 120 min, 薰衣草叶粉末对 50 mL 初始质量浓度 150 mg/L 的亚甲基蓝吸附量可以达到 106 mg/g。Langmuir 等温吸附方程能较好地描述薰衣草叶粉末对亚甲基蓝的吸附特性, 吸附动力学符合拟 2 级速率方程。红外光谱提示, 吸附过程中, O—H、C—O 与亚甲基蓝吸附发挥了重要作用。薰衣草叶能够有效去除溶液中的亚甲基蓝。

关键词:薰衣草叶; 亚甲基蓝; 吸附; 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号: TQ424.3; X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2017)09-0239-03

随着我国染料和印染工业的迅速发展, 大量的染料废水被排入水体, 对水环境安全造成了严重危害, 同时也加剧了我国水资源形势的日益紧张。染料废水成分复杂、有机物浓度高、色度高, 且难以生物降解。目前, 废水处理回用率仅在 10% 左右^[1]。因此, 开展废水深度处理的有关研究对保护水环境和缓解水资源形势十分必要。近年来, 关于印染废水深度处理及回用的研究越来越多, 其中吸附法是利用多孔性固体物质的吸附能力将污水中的一种或多种物质去除的方法。由于吸附法不会引入新的污染物, 能耗低且能从废水中吸附分离有机污染物, 因而受到广泛关注。生物质材料来源广, 价格低廉。已有报道用棉花秸秆、花生壳、麦秸秆、棉花、甘蔗渣和香蕉皮等作为生物质吸附材料吸附染料^[2-3]。薰衣草叶中含有羟基、亚甲基、氨基、酰胺基等多种有机基团, 是一种良好生物吸附材料。目前, 用薰衣草叶作为吸附材料去除水溶液中亚甲基蓝的研究尚未见报道。本研究以薰衣草叶粉末为固体吸附剂, 研究其处理染料废水中亚甲基蓝的吸附效果, 旨在为薰衣草在染料污水治理方面的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

仪器: FT-IR Prestige-21 傅里叶变换红外光谱仪, UV-2500 紫外可见分光光度计, SHZ-82 型水浴恒温振荡器。

材料: 亚甲基蓝、盐酸、氢氧化钠, 均为分析纯。

薰衣草叶干粉吸附剂: 薰衣草产自伊犁。将薰衣草叶洗净, 在 45 ℃ 的烘箱中烘干, 粉碎, 过筛, 收集 40~60 目的颗粒备用。试验用水为去离子水。

1.2 亚甲基蓝染料废水的配制

称取一定质量干燥的亚甲基蓝溶于去离子水中, 配制亚甲基蓝储备液。吸附试验所需不同浓度的溶液均由储备液稀释得到。

1.3 试验方法

1.3.1 绘制亚甲基蓝标准曲线 准确移取 2.00 mL 5 g/L 亚甲基蓝储备液至 500 mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 得 20.00 mg/L 亚甲基蓝标准溶液。分别移取一定体积该标准溶液至 10 mL 比色管中, 用去离子水定容, 配制亚甲基蓝质量浓度为 0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0 mg/L 系列浓度标准溶液。以去离子水为参比, 在最大吸收波长 664 nm 处测定不同浓度(C)亚甲基蓝标准溶液的吸光度(D), 绘制亚甲基蓝标准曲线。亚甲基蓝 0.5~12.0 mg/L 浓度范围内, 线性关系良好, 线性方程: $D = 0.177\ 68C + 0.033\ 26$, $r = 0.999\ 4$ 。

1.3.2 吸附试验 取 50.00 mL 一定含量的亚甲基蓝水溶液置于 100 mL 锥形瓶中, 加入一定质量的薰衣草叶干粉吸附剂, 振荡频率 120 r/min, 在水浴恒温振荡器中振荡 2 h 后, 离心分离, 取上清液, 在 664 nm 处测吸光度, 由标准曲线法得溶液中亚甲基蓝残余浓度。若亚甲基蓝残余浓度较大则需定量稀释后测吸光度, 由线性方程计算浓度乘以稀释倍数后得吸附后的平衡浓度 C_e 。平行试验 3 次, 吸附剂的平衡吸附量 Q 和亚甲基蓝去除百分率 E 分别用公式(1)和公式(2)来计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 和 C_e 分别为亚甲基蓝染料的初始和吸附平衡时质量浓度(mg/L); V 为溶液体积; m 为吸附剂质量。

2 结果与分析

2.1 薰衣草吸附剂投加量对亚甲基蓝吸附的影响

将 50.00 mL 初始质量浓度 150 mg/L 的亚甲基蓝溶液分

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 新疆维吾尔自治区高校科研计划重点项目(编号: XJEDU2016I045)。

作者简介: 李紫薇(1970—), 女, 山东梁山人, 硕士, 副教授, 研究方向为环境分析、天然产物应用。E-mail: yili92@163.com。

别置于装有不同吸附剂量(0.005、0.010、0.020、0.040、0.060、0.080、0.100、0.120、0.140、0.160 g)的100 mL锥形瓶中,吸附温度为25℃,振荡2 h,考察吸附剂投加量对亚甲基蓝吸附的影响。吸附剂的投加量越少,单位质量吸附剂所包围的亚甲基蓝分子就越多,吸附传质动力越大,亚甲基蓝分子容易与吸附材料结合,平衡吸附量越高^[4]。吸附剂投加量由0.010 g增大至0.060 g,亚甲基蓝去除率从24.95%迅速提高到84.70%,之后继续增加吸附剂投加量,去除率提高缓慢并趋于吸附平衡,吸附剂投加量为0.14 g时去除率为91.95%(图1)。综合考虑薰衣草吸附量和亚甲基蓝水溶液去除率,选择吸附剂投入量为0.06 g为宜。

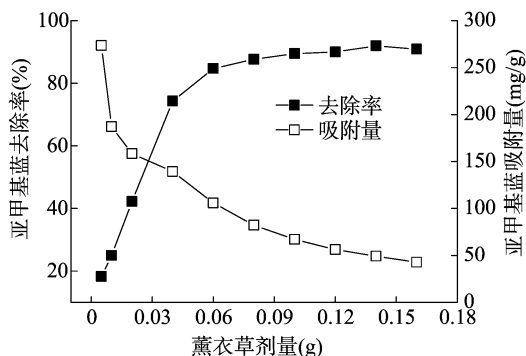


图1 薰衣草吸附剂量对亚甲基蓝吸附的影响

2.2 溶液 pH 值对亚甲基蓝吸附的影响

用0.01、0.10 mol/L HCl和0.01、0.10 mol/L NaOH来调节亚甲基蓝水溶液酸度。初始质量浓度为150 mg/L亚甲基蓝水溶液各50.00 mL, pH值分别为0.92、1.93、3.12、3.95、4.96、5.96、6.93、8.02、8.94、9.96、10.95,吸附剂投放量为0.060 g,吸附温度为25℃,按照“1.3.2”节吸附试验方法,考察pH值对亚甲基蓝吸附的影响。从图2可以看出,随pH值的增大吸附量逐步增加, pH值在5~11时,吸附量变化不显著,说明静电作用不是控制吸附的唯一因素^[5]。在pH值较低时,氢离子占据了吸附剂表面的活性电位,阻碍了吸附剂与染料分子的结合,吸附剂对亚甲基蓝水溶液的吸附量较低。随着pH值增大,吸附剂表面荷负电荷,为吸附亚甲基蓝提供了众多的带电吸附点位,因此吸附剂对亚甲基蓝的吸附量也随之增大。试验结果表明薰衣草叶吸附亚甲基蓝适合在中性和弱碱性条件下进行^[6]。

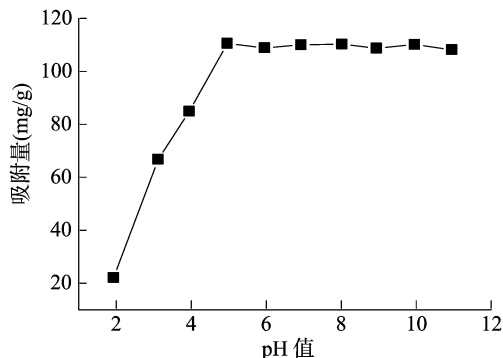


图2 溶液 pH 值对亚甲基蓝吸附的影响

2.3 振荡时间对亚甲基蓝吸附的影响

称取8份质量为0.060 g薰衣草叶干粉,分别置于8个100 mL锥形瓶中,锥形瓶中加入150 mg/L亚甲基蓝水溶液

各50 mL, pH值为6.5。吸附时间分别为5、10、20、40、60、90、120、150、180、240 min,按照“1.3.2”节吸附试验方法,考察振荡时间对亚甲基蓝吸附的影响。从图3可以看出,吸附量随时间的变化曲线大致可分为3个阶段,60 min之前为快速吸附阶段,60~120 min为慢速吸附阶段;此后,随着接触时间的增加吸附量无明显变化。吸附平衡后,最大吸附量达到106 mg/g。

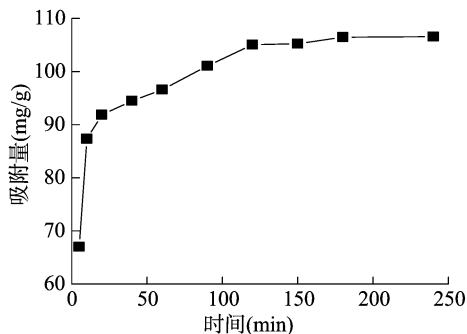


图3 振荡时间对亚甲基蓝吸附的影响

2.4 温度对亚甲基蓝吸附的影响

称取质量为0.060 g薰衣草叶干粉吸附剂分别置于6只100 mL锥形瓶中,锥形瓶中加入150 mg/L亚甲基蓝水溶液各50 mL,吸附温度分别为15、25、30、35、40、45℃。按照吸附试验方法考察温度对亚甲基蓝吸附的影响。从图4可以看出,在相同条件下,随着温度的升高,亚甲基蓝水溶液在吸附剂上的吸附量缓慢增加,这是由于高温加强了亚甲基蓝水溶液中离子与吸附剂之间的作用力^[7]。在温度为35℃的环境下亚甲基蓝水溶液在薰衣草上的吸附效果最好。

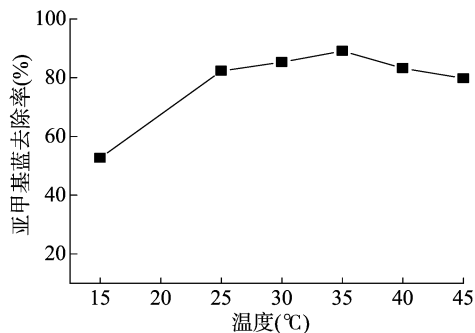


图4 温度对亚甲基蓝吸附的影响

2.5 吸附动力学研究

试验采用拟一级和拟二级动力学模型对薰衣草干粉吸附剂静态吸附的动力学数据进行拟合,参考文献[6]方法分别由 $\lg(Q_e - Q_t)$ 和 t/Q_t 分别对 t 作图。从图5可以看出,从计算的 r^2 值可知,吸附剂对亚甲基蓝的吸附符合拟二级动力学模型,计算获得最大理论吸附量 $Q_{e,cal}$ 值等于108.34 mg/g,与试验所得平衡吸附量 $Q_{e,exp}$ 值106 mg/g较吻合,该吸附过程遵循拟二级动力学模型为化学反应控制。

2.6 吸附等温线的拟合

薰衣草干粉吸附剂投加量为0.060 g,亚甲基蓝溶液初始质量浓度分别为100.0、120.0、150.0、200.0、250.0、300.0 mg/L时,按照“1.3.2”节吸附试验方法,考察染料初始浓度对吸附效果的影响,从图6可以看出,随着亚甲基蓝浓度

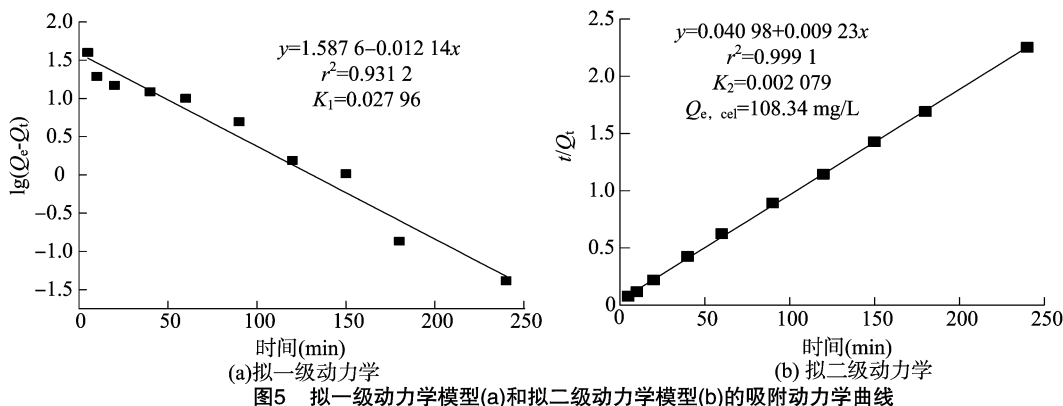


图5 拟一级动力学模型(a)和拟二级动力学模型(b)的吸附动力学曲线

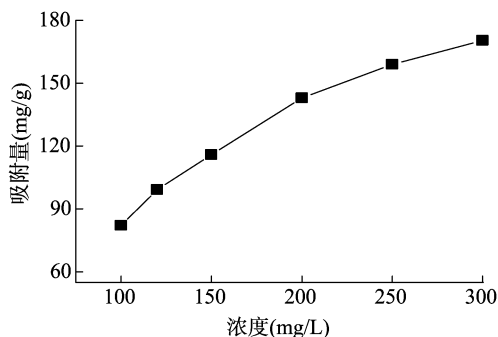
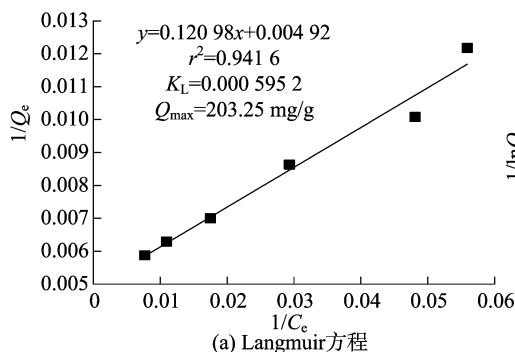
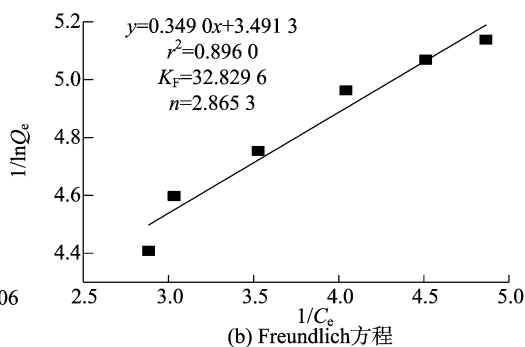


图6 初始浓度对亚甲基蓝吸附的影响



(a) Langmuir方程



(b) Freundlich方程

图7 Langmuir(a)和Freundlich(b)吸附等温线

动宽峰, 2 926、2 856 cm^{-1} 处分别为 CH_2 的不对称和对称 C—H 伸缩振动峰, 1 732、1 635 cm^{-1} 分别是羰基的伸缩振动峰, 1 049 cm^{-1} 是 C—O 伸缩振动峰^[9-11]。薰衣草叶干粉吸附亚甲基蓝前后红外光谱的谱线有明显变化, 尤其是 O—H、C=O、C—O 伸缩振动峰改变明显。

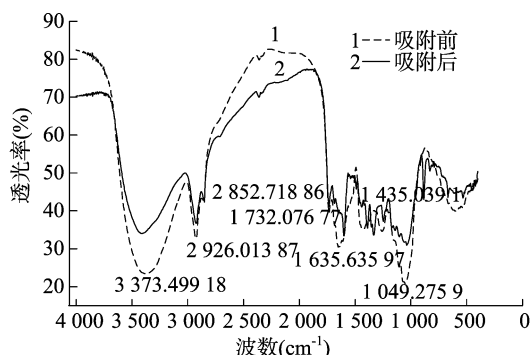


图8 吸附溶液中亚甲基蓝前后红外光谱

的增加, 吸附剂对亚甲基蓝的吸附量也逐渐增加。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合静态吸附试验数据^[8], 结果见图 7。

根据 r^2 数值, 薰衣草叶干粉吸附剂对亚甲基蓝的吸附等温线与 Langmuir 方程能较好地吻合, 表明吸附剂对亚甲基蓝的吸附主要以单分子的形式吸附在其表面。根据 Langmuir 方程计算得到理论最大吸附量为 203.25 mg/g 。

2.7 红外光谱分析

将吸附前后的薰衣草叶干粉与溴酸钾混合, 研磨均匀后压片, 测定 0 ~ 4 000 cm^{-1} 官能团特征。从图 8 可以看出, 3 100 ~ 3 700 cm^{-1} 处出现酚羟基、醇羟基或羧羟基的伸缩振

3 结论

通过试验, 可得以下结论。薰衣草叶干粉吸附剂对亚甲基蓝有很好的吸附效果。红外光谱分析显示, 吸附材料表面有较多的含氧基团, 如 O—H、C—O 等在吸附过程中发挥着重要作用。中性和弱碱性条件下有利于吸附, 过高浓度的 $[\text{H}^+]$ 与亚甲基蓝阳离子竞争吸附而导致吸附量较低^[3]。50 mL 初始质量浓度为 150 mg/L 亚甲基蓝溶液, 加入粒径 40 ~ 60 目薰衣草叶吸附剂 0.060 g, 温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 时振荡 120 min, 最大吸附量达到 106 mg/g 。薰衣草叶干粉对亚甲基蓝的吸附动力学符合拟二级动力学, 吸附等温线与 Langmuir 方程能较好地吻合。薰衣草叶干粉对亚甲基蓝的吸附主要以单分子的形式吸附在其表面。根据 Langmuir 方程计算得到理论最大吸附量为 203.25 mg/g 。

参考文献:

[1] 温沁雪, 王 进, 郑明明, 等. 印染废水深度处理技术的研究进展

刘雪冉,朱琦,胡振琪,等.生态脆弱草原区露天煤矿排土场边坡复垦土壤的质量变化特征[J].江苏农业科学,2017,45(9):242-244.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.065

生态脆弱草原区露天煤矿排土场边坡 复垦土壤的质量变化特征

刘雪冉,朱琦,胡振琪,许涛

[中国矿业大学(北京)土地复垦与生态重建研究所/矿山生态安全教育部工程研究中心,北京 100083]

摘要:以内蒙古自治区神华宝日希勒煤矿排土场边坡复垦土壤为试验对象,分析复垦年限分别为 1、2、3、4、5 年的边坡土壤养分含量,以揭示排土场边坡复垦土壤养分的时空演变规律。结果表明,随复垦时间的增加,排土场中坡土壤的营养元素变异系数相对最低,上坡、下坡营养元素含量变化较大;有机质、全氮、碱解氮含量整体呈下降趋势,速效钾含量呈增加趋势,有效磷含量呈先减小后增加趋势。

关键词:草原区;露天煤矿;土地复垦;土壤质量;变化特征;内蒙古

中图分类号: S153.6;X171.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)09-0242-03

为满足中国经济快速发展的需要,煤炭采掘业以前所未有的速度迅猛发展,新中国成立以来,全国累计生产煤炭 761 亿 t,其中 2015 年全国煤炭产量为 37.5 亿 t,比 2010 年增长 15.9%,而露天煤矿的煤炭产量约占煤炭总产量的 11%。有研究表明,露天开采煤炭 1 万 t,破坏土地面积约 0.22 hm²,包括挖掘损坏土地面积 0.12 hm²,外排土场占用土地面积约 0.10 hm²,土地损毁面积是井工开采损毁土地面积的 2~11 倍^[1-2]。我国大型的露天煤矿多处在于干旱、半干旱的生态脆弱区,同时也是我国重要的草原生长区,煤炭资源的开采造成严重的生态环境破坏问题。

内蒙古东部草原区位于我国生态安全“两屏三带”的北方防沙带,具有土壤瘠薄、严寒、半干旱等生态脆弱特点,排土场平台、边坡土地复垦露天成为煤矿开采挖掘损坏土地复垦的主要内容。目前,对排土场土地复垦的研究主要针对复垦后土壤质量评价、土壤重构基本特性等方面^[3-10],对当前草原区露天煤矿排土场边坡土壤养分变化的研究相对较少。本试验通过研究内蒙古自治区神华宝日希勒露天煤矿排土场边

坡的土壤养分动态演变规律,为露天煤矿排土场边坡生态环境的恢复与重建提供理论依据,对矿区治理有一定的意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

内蒙古自治区神华宝日希勒露天煤矿位于陈旗煤田宝日希勒勘探区中部,隶属内蒙古自治区呼伦贝尔市陈巴尔虎旗宝日希勒镇管辖。该矿南距呼伦贝尔市海拉尔区 20 km,北距额尔古纳市 100 km,西距陈旗旗府所在地巴彦库仁镇 22 km,东距哈尔滨市约 800 km,为略有起伏的高平原,北部及东北部与低山丘陵相接,地势北东高而南西低;海拔最高为 724.09 m,最低为 601.88 m。矿区属大陆性亚寒带气候,经常遭受西伯利亚寒流的袭击,春秋两季风较多,风力较大,夏季较热,冬季严寒;年平均气温 -2.6℃,最高气温 37.7℃,最低气温 -48℃;年平均降水量 315.0 mm,年平均蒸发量 1 344.8 mm;春季多东南风,冬季多西北风,风力 3~5 级,风速最大 17 m/s;植被为寒温型草甸草原,地带性植被为羊草,植被覆盖度 70%;矿区范围内主要分布土壤类型为淡黑钙土、暗栗钙土,水土流失类型为水力、风力侵蚀。

1.2 供试土壤样品的采集

2016 年,在内蒙古自治区神华宝日希勒煤矿分别采集复垦 5、4、3、2、1 年,即 2011 年、2012 年、2013 年、2014 年、2015

收稿日期:2016-11-16

基金项目:国家重点研发计划(编号:2016YFC0501103-4)。

作者简介:刘雪冉(1984—),女,山东济宁人,博士,主要从事土地复垦与生态重建、土地整理研究。E-mail:liuxueran1221@163.com。

及发展趋势[J]. 化工环保,2015,35(4):363-369.

[2]李紫薇,李小敏,袁圣银.棉秆对水中碱性品红的吸附研究[J]. 水处理技术,2015,41(4):66-70.

[3]孙绪兵,吴彩文,何柏琼.柠檬皮渣对亚甲基蓝吸附性能研究[J]. 工业用水与废水,2014,45(6):62-66.

[4]丁春生,毛凌俊,吴杰,等.微波改性活性炭深度处理亚甲基蓝染料废水的研究[J]. 工业水处理,2015,35(1):68-71,96.

[5]彭元,张利平,程先忠.柿叶粉对亚甲基蓝吸附性能的研究[J]. 武汉轻工大学学报,2015,34(1):47-51.

[6]刘茹,王春英.环氧氯丙烷改性花生壳粉对孔雀绿染料的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2014,42(12):389-391.

[7]李勤,黄亚继,金保昇,等.生物质活性炭对亚甲基蓝的吸附平衡和动力学研究[J]. 热能动力工程,2010,25(4):450-454.

[8]刘健,李耀威,王刚,等.改性废报纸纤维对水中 Cr(VI)的吸附研究[J]. 中国环境科学,2015,35(5):1368-1374.

[9]李瑞月,陈德,李恋卿,等.不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附[J]. 农业环境科学学报,2015,34(5):1001-1008.

[10]朱灵峰,吴洁琰,郝丹迪,等.柚子皮对孔雀石绿的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2015,43(4):366-368.

[11]刘新,冷言冰,谷仕艳,等.油菜秸秆外壳对水溶液中六价铬的吸附作用[J]. 中国环境科学,2015,35(6):1740-1748.