

陈 静,陈志宏,张 余,等. 苋种壳粉对水中亚甲基蓝和盐基品红的吸附特性[J]. 江苏农业科学,2019,47(9):288-292.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.09.067

苋种壳粉对水中亚甲基蓝和盐基品红的吸附特性

陈 静^{1,2}, 陈志宏², 张 余², 张 孟²

(1. 滁州职业技术学院食品与环境工程系, 安徽滁州 239000; 2. 安徽省热敏性物料加工工程技术研究中心, 安徽滁州 239000)

摘要:采用静态和动态吸附法分析苋种壳粉对水相中亚甲基蓝和盐基品红 2 种染料的吸附特性。结果表明, 苋种壳粉对 2 种染料的吸附过程符合准二级吸附动力学模型, 其吸附行为符合 Freundlich 模型。苋种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红显示出很强的吸附能力, 在浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 时, 苋种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红的饱和吸附量分别为 49.20 和 47.40 mg/g 。动态吸附过程中, 虽然苋种壳粉对上述 2 种染料的饱和吸附量较高且接近, 但相同浓度下盐基品红的穿透体积很小, 远低于亚甲基蓝的穿透体积。苋种壳粉对亚甲基蓝的吸附为优惠型吸附, 而对盐基品红的吸附为非优惠型吸附。因此, 若作为染料吸附剂, 苋种壳粉更适合于吸附水中的亚甲基蓝, 而非盐基品红。

关键词:苋种壳粉; 亚甲基蓝; 盐基品红; 吸附特性; Freundlich 模型; Langmuir 模型

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)09-0288-05

目前, 工业上常用的废水处理方法主要有絮凝沉淀(气浮)法、电解法、氧化法、生物降解法、导流电凝聚法和吸附法等, 对于含染料的废水, 吸附法是最便捷、最常用的方法之一, 许多农作物副产物和生物质资源, 如活性炭、纤维素、橘皮等,

对染料均显示出较好的吸附作用^[1-4]。苋实是睡莲科(Nymphaeaceae)苋属植物(*Euryale*)苋(*Euryale ferox*)的种仁, 俗称“鸡头米”, 是我国传统的中药原料和滋补食材, 年产量 4 万 t 左右。苋种子外被一层厚约 1~2 mm 的木质种壳(苋种壳, *Euryale ferox* seed coat, 简称 EFSC), 约占其种子质量的 40%~50%, 是苋米加工中的主要副产物, 目前尚未被开发利用。前期研究发现, 苋种壳中含有丰富的多酚物质, 可作为提取植物多酚的材料^[5-7]。自然状态下, 苋种壳中的多酚物质与其中的纤维素类分子络合在一起, 类似于将多酚物质固定在纤维素分子上, 是一种天然功能性材料^[8]。为了充分利用苋种壳资源, 本研究以苋种壳粉作为吸附剂, 对其吸附染料亚甲基蓝和盐基品红的性质进行研究, 旨在为其在染料污水处理方面的应用提供依据。

收稿日期: 2017-12-26

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(编号: 201403039); 安徽省热敏性物料加工工程技术研究中心开放基金课题(编号: 2015RMY03); 安徽省高校自科重点项目(编号: KJ2016A537); 滁州学院科研项目(编号: HX2016084)。

作者简介: 陈 静(1987—), 女, 河南驻马店人, 硕士, 讲师, 主要从事食品分析检测方面的研究。E-mail: bingxuefeiyan2008@126.com。
通信作者: 张 余, 博士, 教授, 主要从事食品化学与营养学、功能食品研究。E-mail: zhangchuan2005@126.com。

[14] 张风华, 梁 静, 庞 玮. 不同恢复模式对新疆弃耕地土壤理化性质和生物学特性的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(5): 169-172.

[15] 张 浩, 李志华, 何蛟涛, 等. 干旱区盐渍土形成和水盐运移机理[J]. 生物学通报, 2011, 46(4): 10-12.

[16] 许志坤. 新疆玛纳斯地区土壤次生盐渍化的原因及其防治措施[J]. 土壤学报, 1966, 14(2): 214-220.

[17] 杨红飞, 刚成诚, 穆少杰, 等. 近 10 年新疆草地生态系统净初级生产力及其时空格局变化研究[J]. 草业学报, 2014, 23(3): 39-50.

[18] 李志国, 张润花, 赖冬梅, 等. 膜下滴灌对新疆棉田生态系统净初级生产力、土壤异氧呼吸和 CO_2 净交换通量的影响[J]. 应用生态学报, 2012, 23(4): 1018-1024.

[19] Woodwell G M, Whittaker R H, Reiners W A, et al. The biota and the world carbon budget[J]. Science, 1978, 199(4325): 141-146.

[20] 张 宇, 张海林, 陈继康, 等. 耕作方式对冬小麦田土壤呼吸及各组分贡献的影响[J]. 中国农业科学, 2009, 42(9): 3354-3360.

[21] 沈征涛, 施 斌, 王宝军, 等. 土壤有机质转化及 CO_2 释放的温

度效应研究进展[J]. 生态学报, 2013, 33(10): 3011-3019.

[22] 王新源, 李玉霖, 赵学勇, 等. 干旱半干旱区不同环境因素对土壤呼吸影响研究进展[J]. 生态学报, 2012, 32(15): 4890-4901.

[23] 舒维花, 蒋 齐, 王占军, 等. 植被恢复对土壤微生物的影响[J]. 农业科学研究, 2012, 33(1): 73-79.

[24] 韩广轩, 周广胜, 许振柱, 等. 玉米农田土壤呼吸作用的空间异质性及其根系呼吸作用的贡献[J]. 生态学报, 2007, 27(12): 5254-5261.

[25] 薛晓萍, 沙奕卓, 郭文琦, 等. 棉花蕾花铃生物量、氮累积特征及临界氮浓度稀释模型[J]. 生态学报, 2008, 28(12): 6204-6211.

[26] 武建设, 陈学庚. 新疆兵团棉花生产机械化发展现状问题及对策[J]. 农业工程学报, 2015, 31(18): 5-10.

[27] 盛 婧, 赵德华, 陈留根. 农业生产措施对土壤碳库的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 386-390.

[28] Li R, Hou X Q, Jia Z K, et al. Effects on soil temperature, moisture, and maize yield of cultivation with ridge and furrow mulching in the rainfed area of the Loess Plateau, China[J]. Agricultural Water Management, 2013, 116(1): 101-109.

1 材料与方法

1.1 材料与设备

于 2016 年秋季,在滁州学院生物与食品工程学院食品化学与分析实验室进行试验。

苋种壳粉(苋种壳 40 ℃ 干燥后,粉碎,过 60 目筛网,装入聚乙烯自封袋内,于 4 ℃ 冰箱内贮存备用)、亚甲基蓝(天津市光复精细化工研究所)、盐基品红(国药集团化学试剂有限公司)、盐酸和氢氧化钠(分析纯试剂)。

Varian Cary 100 Scan 型紫外可见分光光度计(美国 Varian 公司)、DGX-9073 BC-1 型鼓风干燥箱(上海福玛实验设备有限公司)、PH SJ-3F 型实验室 pH 计(上海精科实业有限公司)、CL-2 型恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司)、CP 224S 型分析天平(德国 Sartorius 公司)、高速中药材粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 染料浓度计算 配制不同浓度的染料溶液,用分光光度法分别测定其在最大吸收波长处的吸光度,根据染料浓度与吸光度的回归方程计算染料浓度及吸附量。

1.2.2 吸附动力学测定^[4,9] 静态吸附:用去离子水配制一定浓度的染料溶液(pH 值为 6.78),分装于 20 个 150 mL 三角瓶内,每个三角瓶中装 50 mL,再分别加入苋种壳粉 0.50 g,室温(25 ℃)下磁力搅拌,每隔 5 min 依次吸取其中一个三角瓶内溶液 5 mL,过滤,测其吸光度,以此计算其静态吸附量 Q ,绘制其静态吸附动力学曲线。动态吸附:在层析柱(直径 2.6 cm,长 25 cm)中加入一定量的苋种壳粉,将不同染料溶液从上端加入,测定下端流出液的吸光度,计算吸附量,绘制动态吸附动力学曲线。吸附量按下述公式计算:

$$Q = [(C_0 - C_e) \times V] / m。$$

式中: Q 为吸附量($\mu\text{g/g}$); C_0 为初始浓度($\mu\text{g/mL}$); C_e 为平衡浓度($\mu\text{g/mL}$); V 为吸附液的体积(mL); m 为苋种壳粉质量(g)。

1.2.3 吸附等温线^[10-11] 取 1.00 g 苋种壳粉加入 100 mL 不同浓度(4、8、10 和 20 $\mu\text{g/mL}$)的染料溶液中,在不同温度(15、25、35 和 45 ℃)下磁力搅拌 2 h 后吸取 5 mL 溶液,过滤,测其吸光度,计算 2 种染料在不同温度下的平衡吸附量(Q_e),用 Freundlich 和 Langmuir 2 种模型进行拟合。

Freundlich 吸附等温方程为

$$\ln Q_e = 1/n \times \ln C_e + \ln K_f。$$

式中: Q_e 为平衡吸附量($\mu\text{g/g}$); C_e 为初始浓度($\mu\text{g/mL}$); n

为吸附分子与吸附剂表面作用强度有关的常数; K_f 为 Freundlich 常数。

Langmuir 吸附等温方程为

$$C_e/Q_e = 1/(\alpha Q_{\max}) + C_e/Q_{\max}$$

式中: C_e 为平衡浓度($\mu\text{g/mL}$); Q_e 为平衡吸附量($\mu\text{g/g}$); Q_{\max} 为最大吸附量($\mu\text{g/g}$); α 为常数。

1.2.4 pH 值对静态吸附量的影响 配制浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 不同 pH 值的染料溶液,分别加入 10 个 250 mL 锥形瓶中,在每个锥形瓶中再加入 1.00 g 苋种壳粉。常温下磁力搅拌 2 h,每隔 5 min 吸取 5 mL 溶液,过滤,测定吸光度,计算苋种壳粉对染料的吸附量。

1.3 数据处理方法

采用 Excel 和 DPS v. 7.55 数据处理软件对数据进行分析,采用多重比较法进行显著性分析。所有试验重复测定 3 次,取平均值,表示为平均值 \pm 标准差。

2 结果与分析

2.1 吸附动力学性质

苋种壳粉对 2 种染料的平衡吸附量均随溶液中染料初始浓度的增加而显著增加($P < 0.01$),在染料浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 时,苋种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红的静态饱和吸附量分别为 1.862、1.942 mg/g 。

由图 1-a 可见,在动态吸附过程中,苋种壳粉对亚甲基蓝染料的吸附效率很高,在染料浓度为 10、20 $\mu\text{g/mL}$ 时,苋种壳粉对亚甲基蓝动态吸附的穿透体积分别为 1 420、620 mL,达到动态吸附平衡时的平衡体积分别为 3 420、1 880 mL,达到平衡时的饱和吸附量分别为 49.60、49.20 mg/g ,远高于其静态平衡吸附量,接近海泡石对亚甲基蓝的动态吸附量(51.18 mg/g)^[11]。

由图 1-b 可见,苋种壳粉对盐基品红染料的动态吸附效率较低,不同浓度染料溶液的穿透体积均为 20 mL,但一直都有吸附,平衡时间较长。染料浓度为 10、20 $\mu\text{g/mL}$ 时,达到平衡时的平衡体积分别为 4 000、2 400 mL,达到平衡时的饱和吸附量分别为 47.43、46.40 mg/g 。

总体而言,虽然苋种壳粉对水溶液中盐基品红的吸附(脱色)效率不高,但其饱和吸附量与亚甲基蓝接近。相对而言,苋种壳粉对亚甲基蓝的吸附效率较高,在染料浓度为 10、20 $\mu\text{g/mL}$ 时,达到穿透体积时(1 420、620 mL),苋种壳粉对亚甲基蓝的吸附量分别为 30.22、23.86 mg/g 。

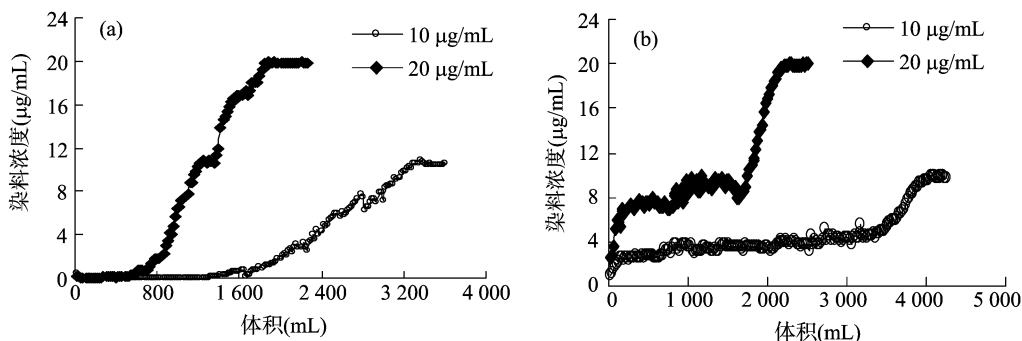
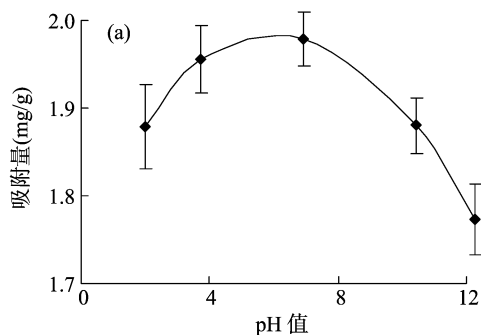


图1 苋种壳粉对废水中不同浓度亚甲基蓝(a)和盐基品红(b)的动态吸附动力学曲线

2.2 pH 值对吸附量的影响

由图 2 可知,亚甲基蓝在中性 pH 值时,茭种壳粉的静态吸附量最大,为 1.98 mg/g,在偏酸性或偏碱性 pH 值下,其吸附量均降低(图 2-a)。在 pH 值为 4~8 时,茭种壳粉对盐基



品红的吸附量较大,最高可达 1.90 mg/g,略低于亚甲基蓝,但当 pH 值 > 8 或 pH 值 < 4 时,其吸附量急速下降至 1.6 mg/g 左右(图 2-b)。

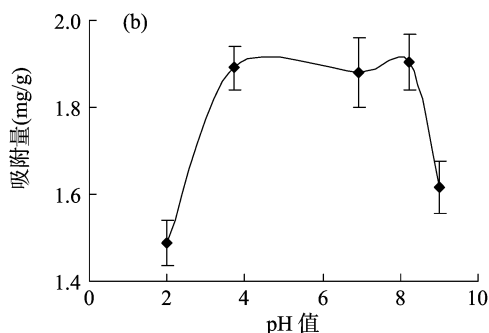
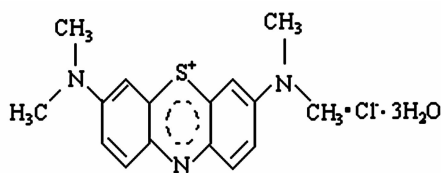


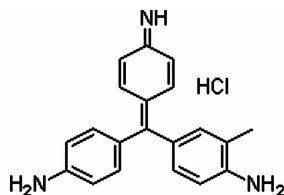
图2 体系 pH 值对茭种壳粉吸附亚甲基蓝(a)和盐基品红(b)的影响

茭种壳粉对上述 2 种染料的吸附性质受体系 pH 值的影响很大,原因主要涉及 2 个方面。首先,不同 pH 值下,2 种染料本身的分子结构会发生变化,其颜色也会发生很大变化,尤其是在偏酸或偏碱时;其次,pH 值也改变了茭种壳纤维素和多酚物质的结合方式,从而影响了他们对染料的吸附。从亚甲基蓝和盐基品红 2 种染料分子结构(图 3)可以推测,在较低 pH 值时,体系中大量的 H^+ 会与亚甲基蓝分子中的噻嗪结构和二甲氨基团结合,形成氢键,导致亚甲基蓝与茭种壳中纤

维素及多酚分子的结合减弱,表现为吸附量的显著降低。对盐基品红而言,在低 pH 值时,吸附量下降是因为盐基品红结构中的氨基与亚氨基结合 H^+ ,减弱了茭种壳与盐基品红形成的氢键作用所致。在碱性时,盐基品红溶液本身的红色会逐渐褪去,成为无色,盐基品红分子结构显然已经发生了变化,成为一种无色物质,此时已不能根据溶液吸光度的变化计算茭种壳渣对它的吸附量。



亚甲基蓝



盐基品红

图3 亚甲基蓝和盐基品红的分子结构

2.3 茭种壳粉对染料的吸附动力学模型

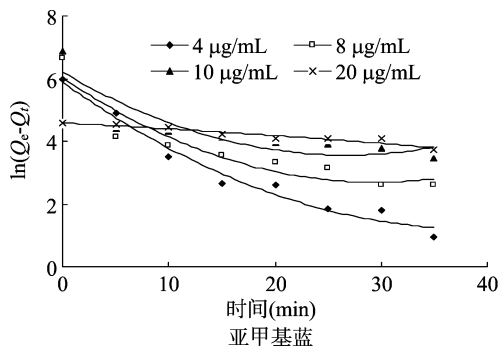
为研究吸附剂对 2 种染料的吸附机制,利用准一级动力学方程和准二级动力学方程分别对其吸附过程进行拟合,用 2 种模型线性化后所得方程的 R^2 来检验拟合结果^[12-13]。

常用的准一级动力学模型的数学表达式为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

准二级动力学模型的数学表达式为

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e$$



式中: Q_t 为时间 t 时的吸附量 ($\mu\text{g/g}$); t 为吸附时间; K_1 为准一级动力学速率常数 (min^{-1}); K_2 为准二级动力学速率常数 [$\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$]。分别以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 对 t , t/Q_t 对 t 作图,结果如图 4 和图 5 所示,2 种染料在相应模型下的参数见表 1。

由表 1 可见,茭种壳渣对亚甲基蓝和盐基品红的吸附均可用准二级动力学模型很好地进行模拟, R^2 均在 0.999 0 以上,甚至达到 1.000,而准一级动力学模型的拟合效果不好,

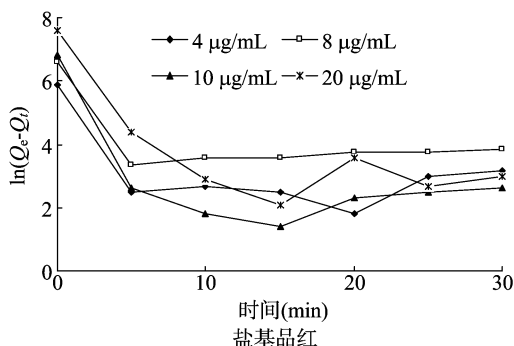


图4 茭种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红的准一级吸附动力学模型拟合曲线

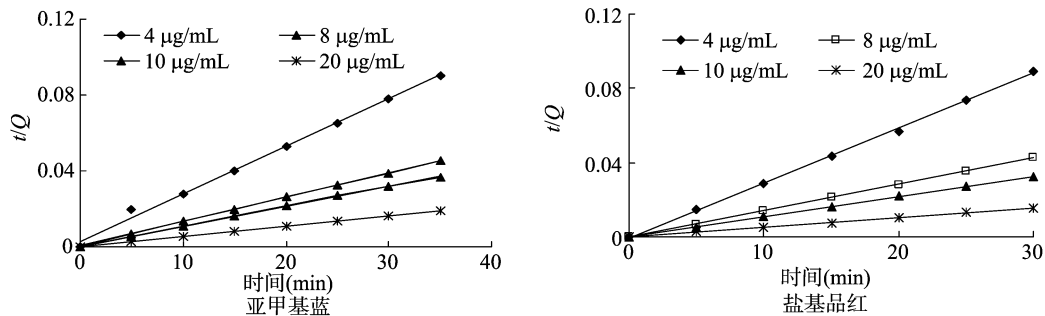


图5 茨种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红的准二级吸附动力学模型拟合曲线

表 1 准一级和准二级吸附动力学模型拟合参数

染料	浓度 (μg/mL)	准一级方程			准二级方程		
		K_1 (min)	Q_e (μg/g)	R^2	K_2 [g/(μg·min)]	Q_e (μg/g)	R^2
亚甲基蓝	4	0.132 1	206.67	0.924 1	0.002 2	400.00	0.996 3
	8	0.091 5	208.72	0.739 8	0.004 3	769.23	0.999 7
	10	0.068 1	257.03	0.612 2	0.004 0	909.10	0.999 7
	20	0.022 6	100.87	0.923 3	0.003 6	2 000.00	1.000 0
盐基品红	4	0.056 7	50.74	0.217 3	0.012 9	333.33	0.999 0
	8	0.052 9	70.50	0.251 6	0.019 6	714.29	0.999 9
	10	0.088 4	66.96	0.280 1	0.024 2	909.10	1.000 0
	20	0.118 2	249.09	0.481 3	0.008 3	2 000.00	0.999 9

说明其吸附动力学更接近准二级动力学模型。准二级动力学方程常用于描述反应速度与 2 种反应物浓度成正比的情况。因此,本试验动力学拟合结果提示,茨种壳渣对亚甲基蓝和盐基品红的吸附更像是化学吸附。研究发现,茨种壳中含有大量的酚类物质^[7],这些多酚虽然可被有机溶剂萃取,但茨种壳渣中仍残留有许多多酚物质,这些多酚物质被其中的纤维素类物质紧紧吸附而得以固定^[8]。因此,不难推测出在整个吸附体系中这些酚类物质极有可能也参与了吸附过程。

亚甲基蓝分子结构中含有二甲氨基[—N—(CH₃)²—]和噻嗪结构,盐基品红分子中含有氨基(—NH²)和亚氨基(—NH—),这些结构中的氮原子均含有孤对电子(图 3)。当亚甲基蓝结构中氨基中的氢原子被烷基取代后,由于烷基的给电子诱导效应使氮原子上的电子密度增高,因此碱性增强。

当盐基品红结构中氨基中氢原子被芳香烃取代时,芳香烃由于氮原子上的孤对电子与苯环共轭,提供电子能力较低,但苯环上含有给电子取代基且与氨基对位,所以碱性增强。因此,这 2 种染料均可与被茨种壳渣固定的多酚物质发生反应,进而被茨种壳渣所吸附。

2.4 吸附等温线

目前,用于描述吸附平衡行为的理论主要有 Langmuir 的单分子层吸附理论和 Freundlich 经验方程,此外,还包括 Dubinin—Astskhow 式和 BET 式(指解释气体分子在固体表面吸附现象的理论)等^[14]。为探讨茨种壳粉作为吸附剂对水相中亚甲基蓝和盐基品红这 2 种染料的吸附行为,本研究分析了不同温度下的吸附等温线,并分别用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对试验数据进行拟合,结果分别见图 6 和表 2。

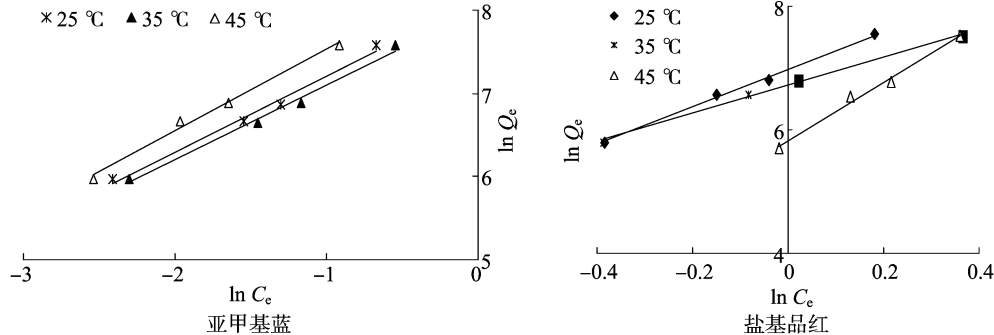


图6 茨种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红吸附过程的 Freundlich 拟合曲线

Freundlich 方程的参数 n 为吸附指数,其值一般在 0 ~ 10, $n \geq 2$ 时吸附过程易进行, $n > 1$ 时为优惠型吸附^[15]。本试验中,在不同温度下,茨种壳粉对亚甲基蓝吸附过程中的 $n > 1$,而对盐基品红吸附的 $n < 1$,因此,茨种壳粉对亚甲基蓝的吸附为优惠型吸附,而对盐基品红的吸附为非优惠型吸附。Langmuir 方程的参数 α 是和溶质与吸附剂间结合相关的特征

参数,是吸附速率与解吸速率的比值,其大小能反映吸附反应的自发程度, α 值越大,反应的自发程度越高,生成物越稳定,吸附剂对溶质的吸附能力越强^[16]。本试验中,在不同温度下,茨种壳粉对亚甲基蓝吸附过程中的 α 值虽明显低于盐基品红的,但还不能代表茨种壳粉与亚甲基蓝的吸附产物较不稳定,而与盐基品红的吸附产物比较稳定,因为本试验中所得

表 2 苋种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红的吸附热力学模型参数

染料	温度 (℃)	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
		1/n	K_f	R^2	α	Q_{\max} (μg/g)	R^2
亚甲基蓝	25	0.915 3	3 373.82	0.990 2	0.500 0	10 000.00	0.154 0
	35	0.902 3	4 930.03	0.991 2	0.233 0	14 285.71	0.281 3
	45	0.977 7	2 983.94	0.991 7	0.500 0	5 000.00	0.251 0
盐基品红	25	3.041 8	1 072.88	0.997 0	1.423 1	384.62	0.912 4
	35	2.287 3	829.90	0.997 3	0.551 7	625.00	0.875 5
	45	4.696 4	340.60	0.991 9	1.549 0	196.08	0.887 5

模型的相关性很低。

Langmuir 方程能描述溶液中溶质在固体表面吸附的全过程,参数 Q_{\max} 表示固体对溶质的理论饱和吸附量,即苋种壳渣对染料的最大吸附容量。本试验中,苋种壳粉对亚甲基蓝的理论饱和吸附量在 35℃ 时最高,当温度升高至 45℃ 时,不利于吸附的进行。相对而言,苋种壳粉对盐基品红的理论饱和吸附量均远低于亚甲基蓝的理论饱和吸附量,但温度的影响趋势基本一致。Freundlich 方程不能计算理论吸附饱和量,但参数 K_f 与参数 Q_{\max} 呈一致性变化,反映了固体表面吸附溶质的容量, K_f 值越大,吸附量越大^[17-18]。

3 结论

苋种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红 2 种染料的吸附过程符合准二级动力学方程,吸附行为更接近 Freundlich 吸附等温式,吸附剂对这 2 种染料的吸附是表面吸附。pH 值对吸附过程影响较大,对亚甲基蓝的吸附量在中性条件下最大,对盐基品红的吸附在弱碱性(pH 值为 8.21)条件下最大。温度对吸附过程也有较大影响,在 25~45℃ 范围内,苋种壳粉对亚甲基蓝的理论饱和吸附量在 35℃ 时最高,当温度升高至 45℃ 时,饱和吸附量则明显降低。

苋种壳粉对 2 种染料的饱和吸附量均较大。在浓度为 20 μg/mL 时,苋种壳粉对亚甲基蓝和盐基品红浓度的饱和吸附量分别为 49.20、47.40 mg/g。苋种壳粉对亚甲基蓝的吸附为优惠型吸附,而对盐基品红的吸附为非优惠型吸附,因此,若作为染料吸附剂,苋种壳粉更适合用于亚甲基蓝的吸附,不适合用来吸附盐基品红。

参考文献:

[1] Gil A, Assis F C, Albeniz S, et al. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(3): 1032-1040.

[2] Wan Ngah W S, Hanafiah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 3935-3948.

[3] Bulut Y, Aydin H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells[J]. Desalination, 2006, 194(1/2/

3): 259-267.

[4] 施文健, 陈肖云, 张元璋, 等. 两性纤维素对持久性污染物的吸附特征[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(6): 49-52.

[5] 王和才. 苋实种皮总鞣质的提取及含量测定[J]. 食品工业科技, 2009, 30(8): 224-226.

[6] 孙文凯, 袁怀波, 许卫, 等. 苋实壳提取物抗氧化能力研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(4): 100-102.

[7] 张余, 薛连海, 贾小丽, 等. D101 树脂分离纯化苋实多酚的特性研究[J]. 食品科学, 2009, 30(20): 260-264.

[8] 石碧, 狄莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 292-306.

[9] Racanicci A C, Allesen B H, Skibsted L H. Sensory evaluation of precooked chicken meat with mate (*Ilex paraguariensis*) added as antioxidant[J]. European Food Research and Technology, 2009, 229(2): 277-280.

[10] Dogan M, Ozdemir Y, Alkan M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite[J]. Dyes and Pigments, 2007, 75(3): 701-713.

[11] Weng C H, Pan Y F. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1/2): 355-362.

[12] Bhattacharyya K G, Sharma A. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder[J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(1): 51-59.

[13] 化全县, 汤建伟, 刘咏, 等. 钢渣对废水中磷的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2010, 10(1): 75-79.

[14] 近藤精一, 石川达雄, 安布郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 36-45.

[15] 林春香, 詹怀宇, 刘明华, 等. 球形纤维素吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附动力学与热力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(3): 226-238.

[16] 王菲, 王连军, 李健生, 等. 大孔螯合树脂对 Pb²⁺ 的吸附行为及机理[J]. 过程工程学报, 2008, 8(3): 466-471.

[17] Božić D, Stanković V, Gorgievski M, et al. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 684-692.

[18] Auta M, Hameed B H. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of methylene blue and acid blue 29 dyes using response surface methodology[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175(15): 233-243.