

葎草叶对染料废水中结晶紫吸附性能研究

黄正根^{1,2} 安莲英^{1,2*} 万 涛¹ 钱志发² 黄正堂² 王华军²

(1.成都理工大学材料与化学化工学院,成都 610059;
2.国家建筑陶瓷产品质量监督检验中心(四川),乐山 614000)

摘 要 以制备高性能、价格低廉的新型染料废水生物吸附剂为目标,对色度大、生物难降解、危害大的染料废水进行吸附实验研究。利用制备的葎草叶对结晶紫进行吸附,考察了吸附时间、pH、葎草叶投加量、结晶紫初始质量浓度、温度对吸附过程的影响,并通过吸附等温线、吸附热力学、吸附动力学对吸附机理进行描述。结果表明:在葎草叶投加量为 0.4g、pH=7、温度 298K、吸附时间 60min、结晶紫初始质量浓度为 100mg/L 条件下,吸附效果较优,吸附率可达 96.8%,平衡吸附量与结晶紫初始质量浓度呈正相关;葎草叶吸附结晶紫的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$,焓变 $\Delta H > 0$,熵变 $\Delta S > 0$,表明吸附过程是自发的吸热过程;吸附过程更符合 Freundlich 等温吸附模型;吸附动力学符合准二级动力学模型,葎草叶对结晶紫的吸附以化学吸附为速率控制步骤,结晶紫主要吸附在葎草叶表面。内扩散动力学模型研究表明,葎草叶对结晶紫的吸附过程存在膜扩散和内部扩散。葎草叶作为吸附剂可有效地去除染料废水中的结晶紫,为染料废水生物治理提供了新的方法和思路。

关键词 葎草叶,吸附,结晶紫,生物治理

Study on the adsorption of CV from dye wastewater by humulus japonicus leaves

Huang Zhenggen^{1,2} An Lianying^{1,2} Wan Tao¹ Qian Zhifa²
Huang Zhengtang² Wang Huajun²

[1.College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059; 2.National Quality Supervision and Inspection Test Center of Architecture Ceramic(Sichuan), Leshan 614000]

Abstract The objective of preparing high-performance, low-cost biological adsorbent for printing and dyeing wastewater was took, and the adsorption experiment of dyestuff wastewater with high chromaticity and high biodegradability was studied. The crystalline violet (CV) was adsorbed by the prepared humulus japonicus leaves (HJ), the effects of adsorption time, pH, dosage of adsorbent, initial CV concentration and temperature on the adsorption process were investigated. The adsorption mechanism was described by adsorption isotherm, adsorption thermodynamics and adsorption kinetics. The results showed that: when HJ was added 0.4g and pH was 7, the temperature was 298K, adsorption was carried out for 60min, simulated dye wastewater, adsorption efficiency of crystal violet of 100mg/L were excellent, adsorption rate reached up to 96.8%, the equilibrium adsorption rate was positively correlated with the initial concentration of CV dye. Humulus leaves adsorption CV Gibbs free energy of $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ showed spontaneous adsorption process. The adsorption process was more suitable for the freundlich isothermal adsorption equation, the adsorption kinetics accorded with the quasi two level kinetic model. The adsorption of the CV dye molecule by the HJ was chemically adsorbed as the rate control step, the CV molecule was mainly adsorbed on the surface of the HJ. The model of internal diffusion kinetics showed that there was membrane diffusion and internal diffusion of the HJ in the process of CV adsorption. The experimental results showed that HJ as adsorbent can effectively remove crystal violet from dye wastewater, and the research results provided a new method and idea for biological treatment of dye wastewater.

Key words humulus japonicus leave, adsorption, crystal violet, biological treatment

基金项目:四川省科技厅科技服务业示范项目(2016GFW0139)

作者简介:黄正根(1989-),男,博士研究生,研究方向为资源综合利用。

联系人:安莲英(1956-),女,博士,教授,从事资源综合利用研究工作。

染料生产和印染过程中会排放大量废水,染料随废水进入环境^[1-2]。染料大多具有苯环结构,其代谢产物具有一定的毒性,存在潜在的致癌、致突、致敏效应,对环境危害极大^[3-5]。结晶紫是常用的三苯甲烷类碱性染料^[6],是印染废水中主要的有机污染物,其色度很大,会严重降低透光量,影响生物体的光合作用,且很难被生物降解。治理染料废水脱色是重点,近年来吸附法因性能优异受到广泛关注^[7-11]。生物吸附材料在制备成本、吸附容量方面比传统吸附材料具有明显优势,因此制备高性能、价廉易得的生物质吸附材料成为研究热点^[12-14]。

葎草为多年生茎蔓草本植物^[15-16],主要做食草动物饲料。葎草叶来源广泛,含有丰富的植物纤维素、木质素和蛋白质等活性高分子化合物。以葎草叶或其改性物质作为吸附材料吸附染料废水结晶紫的应用研究国内外鲜有报道。本研究以破碎葎草叶为基体吸附材料,未经改性直接进行染料废水结晶紫吸附过程研究,描述其吸附动力学和热力学行为,以为葎草叶工业应用提供理论参考,为染料废水生物治理提供新的方法及思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

结晶紫;浓盐酸、NaOH(片状),均为分析纯,成都科龙化工有限公司;去离子水,实验室自制。

电热鼓风干燥箱(CS101-10EB型),上海建恒仪器有限公司;分析天平(ME104E型),梅特勒-托利多公司;密封式化验制样粉碎机(YHGJ-1型),中国建材检验认证集团(陕西)有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis Evolution-220A型),赛默飞世尔科技公司;pH酸度计(PHS-3E型),上海仪电科学仪器有限公司;离心机(TGL-18-B型),湖南星科科学仪器有限公司。

1.2 吸附实验

1.2.1 葎草叶的处理

将采集的葎草叶用去离子水清洗数次,以去除粘附在表面的尘埃物质及溶于水的成分,置于70℃电热鼓风干燥箱中烘干处理6h,用粉碎机粉碎过80目筛备用。

1.2.2 实验方法

将一定量葎草叶投加至盛有结晶紫溶液的锥形瓶中(100mL),于恒温振荡器中进行静态吸附。取样品溶液,以6000r/min转速离心分离10min,取上

清液测定结晶紫浓度。测试方法如下:用去离子水配制质量浓度1000mg/L的结晶紫储备液,稀释成标准浓度,用紫外-可见分光光度计在最大吸收波长 $\lambda=580\text{nm}$ 处测定吸光度,绘制标准曲线;取固液分离的上清液进行测定并通过标准曲线求出结晶紫浓度。结晶紫吸附率及葎草叶吸附容量计算方法分别见式(1)和式(2)。

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中, E 为结晶紫吸附率,%; C_0 为结晶紫初始质量浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时结晶紫质量浓度,mg/L; V 为吸附溶液体积,L; m 为葎草叶投量,g; q_e 为平衡吸附容量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对结晶紫吸附的影响

将0.4g葎草叶投加到结晶紫溶液(初始质量浓度分别为100mg/L和300mg/L)中,于298K振荡吸附0~120min,每隔一段时间测定结晶紫吸附率和吸附容量,考察吸附时间对结晶紫吸附率及吸附容量的影响(见图1)。

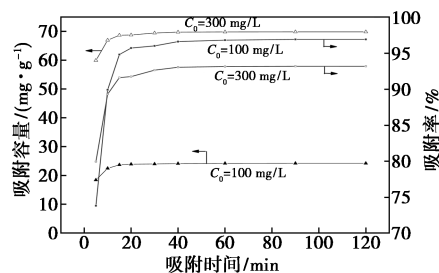


图1 吸附时间对结晶紫吸附率及吸附容量的影响

由图可以看出,吸附20min左右葎草叶对结晶紫吸附率可达94%以上,葎草叶对结晶紫的吸附可能主要发生在葎草叶表面。吸附初始阶段葎草叶为吸附的发生提供了巨大的表面积,因此结晶紫分子与葎草叶众多的活性吸附位点有效接触的机会及概率很大。吸附时间为20~60min时,吸附率和吸附容量呈缓慢上升的趋势,60min以后吸附达到平衡,吸附率和吸附容量基本不再变化,此时葎草叶表面活性吸附位点大多数已被占据,结晶紫分子与吸附位点接触的概率大幅度减少,只能向内扩散寻求吸附位点,吸附过程变得缓慢。有些学者认为这种前期较快后期放缓的吸附模式是由浓度差造成

的,刚加入吸附剂时吸附体系浓度大,传质的推动力大,因此吸附速率快;随着吸附的进行,吸附剂表面与吸附质之间浓度差逐渐下降,传质推动力下降造成吸附趋于平衡^[17-18]。为此选择吸附时间 60min 进行后续实验。

2.2 pH 对结晶紫吸附的影响

在葎草叶投加量为 0.4g、吸附时间 60min、结晶紫初始质量浓度为 100mg/L 条件下,考察 pH 对结晶紫吸附率及吸附容量的影响(见图 2)。从图可以看出:pH 从 2 上升至 6 时,无论是吸附容量和吸附率都迅速上升,pH 在中性范围时,吸附率可升至 96% 以上;在碱性体系下吸附率依然可维持在高位,并有缓慢上升的趋势;pH 上升至 9 时,吸附率可以达到 97.9%,吸附容量增加至 24.48mg/g。由于 pH>11 时,结晶紫生成紫色絮状沉淀影响实验结果,因此不考虑 pH 过高条件下对结晶紫吸附的影响。在吸附过程中,pH 与被吸附染料分子在废水体系存在形式、溶解度、成色状况、吸附基体材料带电情况、吸附活性位点数量等密切相关,从而影响最终的吸附效果^[19-20]。

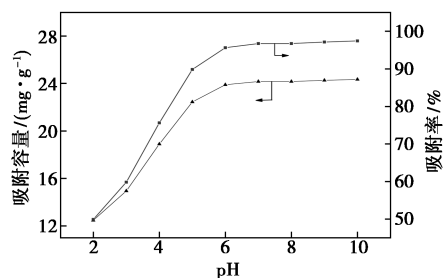


图 2 pH 对结晶紫吸附率及吸附容量的影响

结晶紫作为一种碱性染料(酸度系数 $pK_a = 0.8$)在溶液中呈阳离子价态,pH 对结晶紫吸附的影响是以葎草叶表面的等电点为基础的,在酸性/碱性变化时,葎草叶表面的质子化/去质子化效应导致结晶紫与葎草叶活性位点结合能力的变化。葎草叶表面带负电,当 pH 较低时,溶液中大量的 H^+ 会与结晶紫形成竞争活性位点,对结晶紫吸附具有抑制作用;随着 pH 的升高,葎草叶上的阴离子表面电位增加,溶液中 H^+ 减少,葎草叶对结晶紫的吸附能力不断提升,这种变化规律在其他生物质材料吸附结晶紫的研究报道中也出现过^[12-14]。中性条件下葎草叶对结晶紫吸附效果也较好,为此选择 pH=7 进行后续实验。

2.3 葎草叶投加量对结晶紫吸附的影响

在吸附时间 60min、结晶紫初始质量浓度

100mg/L、pH=7 条件下,考察葎草叶投加量对结晶紫吸附率及吸附容量的影响(见图 3)。由图可以看出,投加量从 0.05g 增加到 0.4g 时,结晶紫吸附率提升显著,葎草叶投加至 0.4g 时吸附率和吸附容量分别达到 96.7% 和 24.2mg/g。原因在于一定范围内吸附剂的增加给吸附体系提供了更多活性吸附位点,而且此时葎草叶投加量较少,活性吸附位点之间的距离较大,每一个活性点周围有助于更多的结晶紫分子聚集,有利于葎草叶与结晶紫之间有效的表面吸附或离子交换作用的进行;当葎草叶投加量超过 0.4g 以后,结晶紫吸附率开始下降。出现这种现象的原因可能是高浓度的吸附剂外围会形成屏蔽效应^[18,21],吸附剂与吸附质的结合能力减弱,以及过多的吸附剂聚集导致吸附剂之间产生空间位阻效应,使可利用的活性吸附位点减少,有效的表面吸附或离子交换作用也随之减弱。通过实验确定葎草叶投加量为 0.4g。

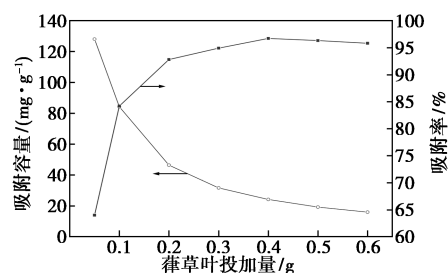


图 3 葎草叶投加量对结晶紫吸附率及吸附容量的影响

2.4 结晶紫初始质量浓度及温度对吸附的影响

将 0.4g 葎草叶投加到初始质量浓度不同(50~300mg/L)的结晶紫溶液中,放入恒温振荡器于 293K、298K、303K 和 313K 振荡吸附 60min,考察结晶紫初始质量浓度及温度对吸附率和吸附容量的影响(见图 4 和图 5)。结合图 4—5 可知,相同温度条件下,吸附容量随结晶紫初始质量浓度增加而提升,呈现正相关性。在结晶紫初始质量浓度相同条件下,随着温度的升高,吸附率和吸附容量略有提高。升高温度利于吸附反应的进行,随着温度上升,结晶紫分子的流动性增加,分子之间碰撞加强,为结晶紫分子和葎草叶的活性位点提供了更多的结合机会,增加了两者之间有效的接触和结合力。结晶紫初始质量浓度低时,吸附率随温度变化情况比初始质量浓度高时要明显。实验结果证明,在葎草叶投加量为 0.4g、pH=7,温度 298K、吸附时间 60min、结晶紫初始质量浓度为 100mg/L 条件下,吸附效果较优,吸附率可达 96.8%。

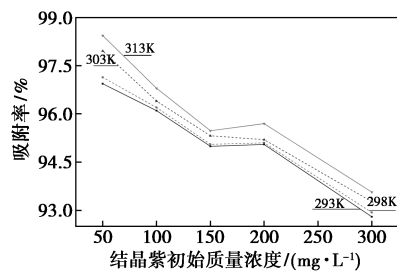


图4 结晶紫初始质量浓度对吸附率的影响

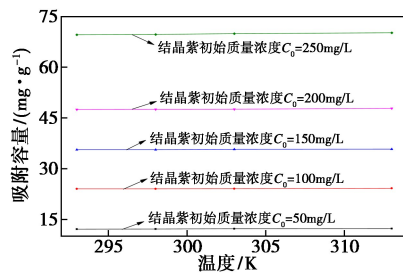


图5 温度对吸附容量的影响

2.5 等温吸附模型研究

利用 Langmuir 等温吸附模型(假设吸附剂为表面均匀的单分子层且与吸附质分子之间没有相互作用力)及 Freundlich 等温吸附模型(假设吸附剂为表面非均匀的多层吸附)模拟吸附过程^[20]。Langmuir、Freundlich 等温吸附方程分别见式(3)、(4)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{ml}} + \frac{1}{b \cdot q_{ml}} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (4)$$

式中, b 为吸附速率常数, L/mg ; q_{ml} 为单分子层饱和吸附量, mg/g ; k_F 为代表吸附能力的 Freundlich 常数, mg/g ; n 为代表吸附强度的 Freundlich 常数。

在葎草叶投加量为 $0.4g$ 、 $pH=7$ 、吸附时间 $60min$ 、温度 $293\sim 313K$ 条件下, 考察葎草叶对结晶紫的吸附行为。利用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行线性拟合, 拟合结果见图 6 和图 7, 拟合的相关参数见表 1。

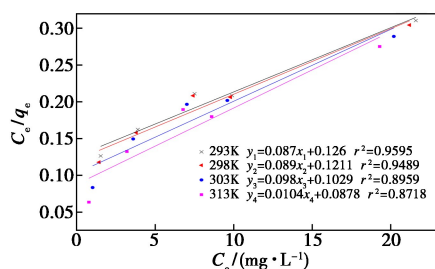


图6 葎草叶吸附结晶紫的 Langmuir 吸附等温线图

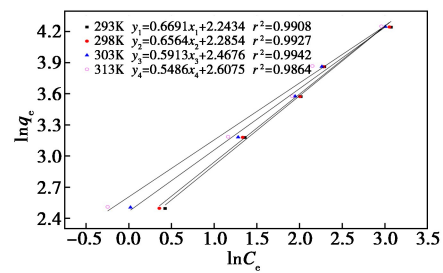


图7 葎草叶吸附结晶紫的 Freundlich 吸附等温线图

表1 不同温度条件下利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合的相关参数

项目	293K	298K	303K	313K
Langmuir 等温吸附模型参数				
$q_{ml}/(mg \cdot g^{-1})$	11.49	11.24	10.20	9.61
$b/(L \cdot mg^{-1})$	0.69	0.73	0.95	1.18
相关系数 r^2	0.9595	0.9489	0.8959	0.8718
Freundlich 等温吸附模型参数				
$k_F/(mg \cdot g^{-1})$	9.42	9.83	11.79	13.56
$1/n$	0.67	0.66	0.59	0.55
相关系数 r^2	0.9908	0.9927	0.9942	0.9864

结合图 5、图 6 和表 1 的数据可以看出, 利用 Langmuir 等温吸附模型拟合的相关系数 r^2 在 $0.8718\sim 0.9595$ 之间, 利用 Freundlich 等温吸附模型拟合的相关系数 r^2 均大于 0.98 , 表明 Freundlich 等温吸附模型可以更好地描述葎草叶对结晶紫的吸附行为。按照 Freundlich 等温吸附模型理论^[20], 当 $1/n$ (表示吸附强度的 Freundlich 常数) 范围在 $0\sim 1$ 时表面吸附容易发生。从表 1 看出 $293\sim 313K$ 范围内吸附强度常数 $1/n$ 在 $0.55\sim 0.67$ 之间, 表明吸附剂表面存在非均匀的多层吸附现象, 葎草叶与结晶紫之间存在相互作用力, 吸附容易发生。

2.6 吸附动力学研究

为描述葎草叶对结晶紫的吸附动力学行为(包括反应途径和速率控制步骤), 分别用准一级动力学模型[见式(5)]、准二级动力学模型[见式(6)]、内扩散动力学模型[见式(7)]^[20]对实验数据进行拟合。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad (7)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附容量, mg/g ; k_1 为准一级动力学方程速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学方程速率常数 $mg/(g \cdot min)$; k_3 为内扩散速率常数,

$\text{mg}/(\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$; q_e 为平衡吸附容量, mg/g ; C 为无量纲常数; t 为吸附时间, min 。

在葎草叶投加量为 0.4g 、 $\text{pH}=7$ 、温度 298K 条件下,考察葎草叶对初始质量浓度不同的结晶紫的吸附行为。利用准一级、准二级、内扩散动力学模型对实验数据进行线性拟合,拟合结果见图 8—图 11。利用 3 种模型拟合的动力学参数见表 2。从表 2 可以看出,利用准一级动力学模型数据拟合的相关系数 r^2 在 $0.8917 \sim 0.9530$ 之间,葎草叶的理论平衡吸附容量($q_{e\text{ cal}}$)与实际平衡吸附容量($q_{e\text{ exp}}$)相差较

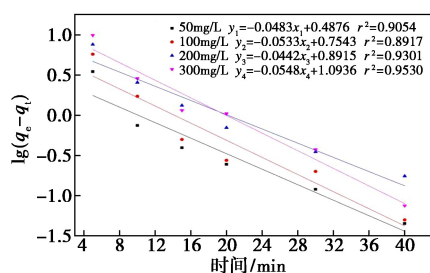


图 8 葎草叶吸附结晶紫的准一级动力学模型曲线图

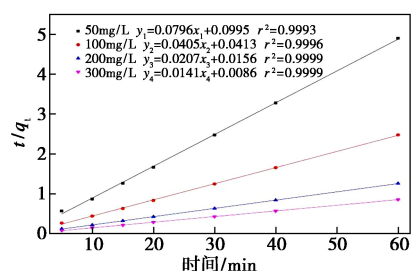


图 9 葎草叶吸附结晶紫的准二级动力学模型曲线图

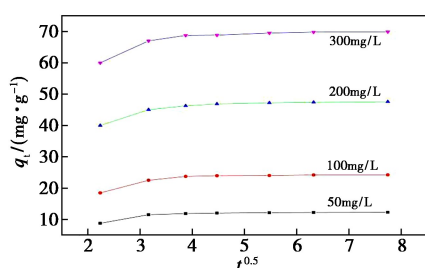


图 10 葎草叶吸附结晶紫的内扩散动力学模型曲线图

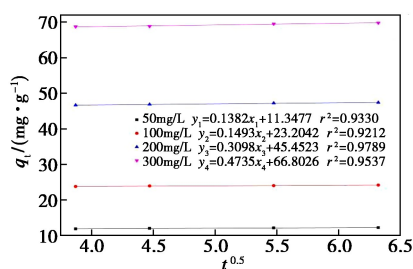


图 11 葎草叶吸附结晶紫的颗粒内扩散动力学模型曲线图

表 2 结晶紫初始质量浓度不同条件下利用 3 种模型拟合的动力学参数

项目	结晶紫初始质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	50	100	200	300
准一级动力学模型参数				
$q_{e\text{ cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	3.07	5.68	7.79	12.40
$q_{e\text{ exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	12.24	24.20	47.55	69.88
$k_1/(\text{min}^{-1})$	0.11	0.12	0.10	0.13
r^2	0.9054	0.8917	0.9301	0.9530
准二级动力学模型参数				
$q_{e\text{ cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	12.56	24.69	48.31	70.92
$q_{e\text{ exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	12.24	24.20	47.55	69.88
$k_2/[\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$	0.064	0.040	0.027	0.023
r^2	0.9993	0.9996	0.9999	0.9999
颗粒内扩散动力学模型参数				
$k_3/[\text{mg} \cdot (\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})]$	0.14	0.15	0.31	0.47
C	11.35	23.20	45.45	66.80
r^2	0.9330	0.9212	0.9789	0.9537

远;利用准二级动力学模型拟合的数据中 $q_{e\text{ cal}}$ 与 $q_{e\text{ exp}}$ 非常接近,且相关系数 r^2 均大于 0.999,表明准二级动力学模型比准一级动力学模型更适合描述葎草叶吸附结晶紫的动力学过程,在吸附过程中化学吸附起主导作用,结晶紫分子主要与葎草叶活性基团发生化学吸附,且吸附发生在葎草叶表面。

吸附动力学中准一级和准二级动力学模型不能确定扩散的机制,而扩散的机制是各限制步骤中最大的影响因素^[20],通过内扩散动力学模型来分析葎草叶吸附结晶紫的内扩散机制。图 10 为结晶紫初始质量浓度不同条件下葎草叶吸附结晶紫的内扩散模型曲线图。图中 3 段线性曲线分别为迅速上升部分(吸附开始至 15min)、缓慢上升部分(吸附时间 $15 \sim 40\text{min}$)和趋于平稳不变部分(吸附 40min 以后),3 段曲线都不会通过原点,表明葎草叶吸附结晶紫存在多种扩散机制且有多个限速步骤^[20];迅速上升部分主要扩散机制为结晶紫分子与葎草叶表面膜层的快速吸附扩散,为膜扩散;缓慢上升部分扩散机制为,当吸附剂表面的活性位点被吸附质占据达到饱和时,吸附质向吸附剂颗粒内部扩散(颗粒内扩散)寻求吸附接触机会。图 11 为葎草叶吸附结晶紫的颗粒内扩散动力学模型曲线图,从表 2 可看出颗粒内扩散动力学模型拟合的相关系数 r^2 在 $0.9212 \sim 0.9789$ 之间,表明该模型可以较好描述此阶段的发生机制,颗粒内扩散速率常数 k_3 及 C 值随结晶紫初

始质量浓度的增加而变大,表明内扩散速率与结晶紫初始质量浓度成正相关^[21],初始质量浓度高产生的浓度差更大,可提供更大的吸附传质推动力^[17]。

2.7 吸附热力学研究

为描述葎草叶吸附结晶紫的热力学行为,通过范特霍夫(Van't Hoff)方程和 Gibbs-Helmholtz 方程^[19]计算不同条件下的熵变、焓变和吉布斯自由能,计算方法见式(8)、(9)。

$$\Delta G = -RT \ln(q_e \cdot C_e^{-1}) \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

式中, ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol; ΔH 为焓变, kJ/mol; ΔS 为熵变, J/(mol·K); T 为温度, K; R 为气体常数, J/(mol·K), 取 8.314。

在结晶紫初始质量浓度为 50~300 mg/L、温度 293~313 K 条件下,考察葎草叶吸附结晶紫的热力学行为。图 12 为葎草叶吸附结晶紫的 ΔG - T 曲线图,葎草叶吸附结晶紫的热力学参数见表 3。

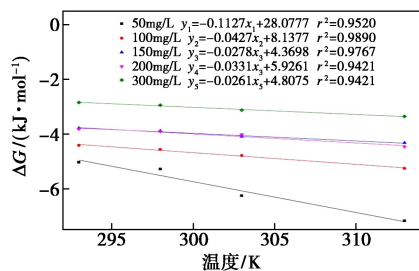


图 12 葎草叶吸附结晶紫的 ΔG - T 曲线图

表 3 葎草叶吸附结晶紫的热力学参数

结晶紫初始 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	ΔH / (kJ· mol ⁻¹)	ΔS /[J· (mol ⁻¹ · K ⁻¹)]	ΔG /(kJ·mol ⁻¹)			
			293K	298K	303K	313K
50	28.08	112.70	-5.04	-5.29	-6.26	-7.18
100	8.14	42.70	-4.42	-4.57	-4.79	-5.26
150	4.37	27.80	-3.79	-3.89	-4.10	-4.33
200	5.93	33.10	-3.82	-3.91	-4.03	-4.47
300	4.81	26.10	-2.85	-2.95	-3.13	-3.36

从图 12 可以看出,拟合的相关系数 r^2 在 0.9421~0.9890 之间,数据有较好的可信度。从表 3 可知,不同温度条件下 ΔG 均小于零,随着吸附温度的升高, ΔG 愈发变小,表明在 293~313 K 范围内,葎草叶对结晶紫的吸附是自发的吸热过程,温度越高,越有利于吸附的进行,这与等温吸附曲线及温度对结晶紫吸附影响得出的结论一致;吸附过程的 $\Delta S > 0$,说明吸附后体系变得更为混乱,是一个熵自

由度增加的过程,有利于吸附热力学的补偿,吸附的过程是熵推动的结果,葎草叶对结晶紫的吸附具有亲和力^[17-20]。结晶紫初始质量浓度不同条件下 ΔH 皆为正值,且低初始质量浓度的 ΔH 值比高浓度的 ΔH 值大,表明该吸附过程是多重吸附。初始质量浓度低时,对结晶紫的吸附是化学吸附占主导地位;初始质量浓度高时,对结晶紫的吸附过程可能是物理吸附占据主导地位。总体而言,葎草叶对结晶紫的吸附是自发的吸热过程,高温对吸附进程起推动作用。

3 结论

葎草叶作为吸附剂可有效地去除染料废水中的结晶紫,其吸附效果受吸附时间、葎草叶投加量、pH、吸附温度和结晶紫初始质量浓度等因素影响;在酸性/碱性变化时,葎草叶表面的质子化/去质子化效应导致结晶紫与葎草叶活性位点结合能力的变化,pH 越高越有利于结晶紫的吸附;葎草叶对结晶紫的吸附为自发吸热过程,符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学模型,吸附以化学吸附为主。

参考文献

- [1] 李亚楠,南国英,代学民.我国印染废水深度处理技术研究现状及发展趋势[J].河北建筑工程学院学报,2016,34(2):69-72.
- [2] 人社部教材办.印染用水和废水处理[M].北京:中国劳动社会保障出版社,2017.
- [3] Rajeev Jain, Gupta V K, Shalini Sikarwar. Adsorption and desorption studies on hazardous dye naphthol yellow S[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1): 749-756.
- [4] Eman Alzahrani. Zinc oxide nanopowders prepared by the sol-gel process for the efficient photodegradation of methyl orange[J]. Current Analytical Chemistry, 2016, 12(5): 465-475.
- [5] Raziye Hilal Şenay, Safiye Meriç Gökalep, Evren Türker, et al. A new morphological approach for removing acid dye from leather waste water: preparation and characterization of metal-chelated spherical particulated membranes (SPMs) [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 151(3): 295-302.
- [6] 程万里.染料化学[M].北京:中国纺织出版社,2010.
- [7] Agustín Marsal, Elena Bautista M, Albert Manich M, et al. Use of modified leather shavings in the adsolubilization of 2-naphthol: thermodynamic and kinetics studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222(4): 77-84.

- [8] Luiz Oliveira C A, Camila Van Zanten Coura, Iara Guimarães R, et al. Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1094-1099.
- [9] Natália Bento I, Patrícia Santos S C, Talita E de Souza, et al. Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314(8): 304-311.
- [10] Sharma Pankaj, Kaur Harleen, Sharma Monika, et al. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 183(1/2/3/4): 151-195.
- [11] Fernandes H R, Ferreira J M F. Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(16): 4657-4663.
- [12] Md Nur-E-Alam, Md Abu Sayid Mia, Farid Ahmad, et al. Adsorption of chromium (Cr) from tannery wastewater using low-cost spent tea leaves adsorbent[J]. *Applied Water Science*, 2018, 8(5): 1-7.
- [13] 宋冬阳, 郭会琴, 颜流水. 油茶果壳对水溶液中结晶紫的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(12): 5129-5134.
- [14] Leandro G da Silva, Reinaldo Ruggiero, Patrícia de M Gontijo, et al. Adsorption of brilliant red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 620-628.
- [15] 黄克南, 范丽丽, 冯秋瑜. 现代中草药彩色图谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [16] 王文采, 刘冰. 中国高等植物彩色图鉴[M]. 北京: 科学出版社有限责任公司, 2018.
- [17] 钟理, 伍钦, 马四朋. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [18] 张彦灼, 李军, 丁岩. 好氧颗粒污泥对水中结晶紫的吸附机制[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2015, 47(4): 205-212.
- [19] 傅献彩, 沈文霞, 等. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [20] 马丽萍, 宁平, 田森林. 吸附剂原理与应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [21] Zhao Yonggui, Huang Jun, Zhao Hai, et al. Microbial community and N removal of aerobic granular sludge at high COD and N loading rates[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143(9): 439-446.
- 收稿日期: 2018-08-21
修稿日期: 2019-10-21

(上接第 195 页)

- [7] Chirila M M, Stevens K T, Murphy H J, et al. Photoluminescence study of cadmium tungstate crystals[J]. *J Phys Chem Solids*, 2000, 61: 675-681.
- [8] Bi J H, Wu L, Li Z H, et al. A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO_4 nanoparticles [J]. *J Alloy Compd*, 2009, 480: 684-688.
- [9] Annenkova A A, Korzhikb M V, Lecoq P. Lead tungstate scintillation material[J]. *Nucl Instrum Meth Ps Res, Sect A*, 2002, 490: 30-50.
- [10] Ishi M, Kobayashi M. Single crystals for radiation detectors[J]. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 1991, 23: 245-311.
- [11] 张晓薇, 曹丽云, 黄剑锋, 等. 棒状 ZnWO_4 纳米晶的合成及其光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(11): 1159-1163.
- [12] 张晓薇. 微波水热法制备 ZnWO_4 纳米晶的合成工艺及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012: 6.
- [13] Garadkar K M, Ghule L A, Sapnar K B, et al. A facile synthesis of ZnWO_4 nanoparticles by microwave assisted technique and its application in photo-catalysis[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(3): 1105-1109.
- [14] Montini T, Gombac V, Hameed A, et al. Synthesis, characterization and performance of transition metal tungstates[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 498(9): 113-119.
- [15] Perez U M, Cruz A M la, Peral J. Transition metal tungstates synthesized by co-precipitation method: basic photocatalytic properties[J]. *Electrochimica Acta* 2012, 81(10): 227-232.
- [16] 何志桥, 童丽丽, 张志鹏, 等. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ 等离子体共振催化剂可见光催化还原 CO_2 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(12): 2341-2348.
- [17] 赵晶晶, 李继文, 张盘龙, 等. 水热合成法制备细颗粒钨铜氧化物复合粉体[J]. *粉末冶金工业*, 2013, 23(4): 18-21.
- [18] 姜志东, 衣兰杰, 滕枫, 等. CdWO_4 膜的制备及发光特性的研究[J]. *液晶与显示*, 2007(2): 162-166.
- [19] Khyzhun O Y, Bekenev V L, Solonin Y M. First-principles calculations and X-ray spectroscopy studies of the electronic structure of CuWO_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 184-189.
- [20] 苏建勋, 艾东, 赵荣祥, 等. CuWO_4/C 复合物的制备和其在模拟油氧化脱硫中的应用[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(12): 1476-1481.
- 收稿日期: 2018-08-29