

酸化污泥膨润土颗粒对染料活性翠蓝的脱色研究

岳钦艳, 原爱娟, 李倩, 高宝玉, 李静

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要:以污泥和膨润土为原料, 硫酸为酸化剂制备了酸化污泥膨润土颗粒. 对制得的样品进行了比表面积和 SEM 等表征, 并用于染料活性翠蓝的脱色. 考察了 pH 值、投加量、反应时间和反应温度的影响, 并进行了方程的拟合, 计算了热力学参数(ΔH^0 、 ΔS^0 、 ΔG)和吸附活化能 E_a . 结果表明, 酸化污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的吸附量随温度和初始浓度的增加而增大, 吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型, 其吸附动力学更适于伪二级动力学方程所述规律, 吸附速率大小为 313 K > 303 K > 293 K; 吸附活化能较低, 为 5.52 kJ·mol⁻¹, 说明吸附过程以物理吸附为主. 同时 $\Delta H^0 > T\Delta S^0$ 和 $\Delta G > 0$ 表明整个吸附过程活化焓的影响大于活化熵, 且属于非自发反应.

关键词:酸化污泥膨润土颗粒; 活性翠蓝; 脱色

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1487-06

Decoloration of Reactive Turquoise Blue by Acidified Sludge-Bentonite Granule

YUE Qin-yan, YUAN Ai-juan, LI Qian, GAO Bao-yu, LI Jing

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Using sludge as pore-forming agent, bentonite granule was acidified by sulfuric acid solution as a decolorant. The specific surface area and SEM were performed to characterize the structure of samples, and the new acidified sludge-bentonite granule was applied to the decoloration of reactive turquoise blue. The influencing factors of pH value, dosage, reaction time and reaction temperature were studied on the removal of the dyes. The important thermodynamics parameters (ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG) and the activation energy E_a were also acquired by experiment data processing. The results indicated that the adsorption isotherm fitted the isothermal adsorption equations of Langmuir better than Freundlich. The adsorption dynamics followed the law of the pseudo-second order kinetic equation, while the adsorption rate is 313 K > 303 K > 293 K. The low value of E_a which is 5.52 kJ·mol⁻¹ shows that physical adsorption is primary. And $\Delta H^0 > T\Delta S^0$ means that the influence of enthalpy is more remarkable than the entropy in the activation reaction. $\Delta G > 0$ also means the chemical reactions are not spontaneous.

Key words: acidified sludge-bentonite granule; reactive turquoise blue; decolorization

城市污水厂数量和处理水量的日益增多导致污泥产生量也日益增大. 污泥中含有大量的有机物、重金属以及各种致病微生物(致病细菌、病毒体、寄生虫卵、有害昆虫卵等), 其容量大、易腐败、不稳定、有恶臭, 若处理不好将会造成大范围的二次污染^[1]. 但由于其含有大量碳质有机物^[2], 且干燥污泥具有较高热值可以燃烧^[3], 因此通过添加污泥作为致孔剂对粉状膨润土进行颗粒化研究, 既能解决污泥污染的问题, 实现污泥资源化利用, 同时也克服了粉末状膨润土本身由于悬浮分散性在水处理时易形成胶体悬浮物、难于沉降分离、浊度高的缺点^[4,5]. 为了改善污泥膨润土颗粒的吸附性能, 还需要进行改性处理^[6,7]. 采用硫酸活化可去除颗粒通道中的杂质, 使孔道得到疏通, 有利于吸附质分子的扩散^[8], 提高其吸附能力. 经检索目前鲜见硫酸对污泥膨润土颗粒活化改性的报道.

染料是一种重要的精细化工产品, 随着染料工业的迅猛发展, 其生产废水已成为当前最主要的水体污染源之一^[9]. 活性翠蓝 K-GL 是一种金属络合型

染料^[10], 以铜酞菁结构作为母体, 色泽鲜艳, 具有较好的耐强酸强碱性, 在中温型蓝色活性染料中具有独特的地位^[11], 因此在印染行业有着广泛的应用. 当前对染料废水常见的化学、生物和物理处理方法中, 以物理法的吸附脱色最为简便有效. 迄今为止, 最优良的脱色吸附剂是活性炭. 但由于活性炭价格昂贵及再生费用高, 使其应用受限. 因此, 开发高效廉价的吸附剂成为研究的热点^[12,13].

本实验采用硫酸活化的污泥膨润土颗粒作为脱色剂对活性翠蓝进行脱色处理, 并研究酸化污泥膨润土颗粒对模拟染料的吸附热力学和吸附动力学过程.

1 材料与方法

1.1 试剂和主要仪器

收稿日期: 2008-06-16; 修订日期: 2008-07-08

基金项目: 山东省科技发展计划项目(2007 攻关 GG20006003); 济南市科技发展计划项目(济科合字(2006)第 061073 号)

作者简介: 岳钦艳(1958~), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境污染治理理论与工程技术, E-mail: qyyue@sdu.edu.cn

1.1.1 试剂

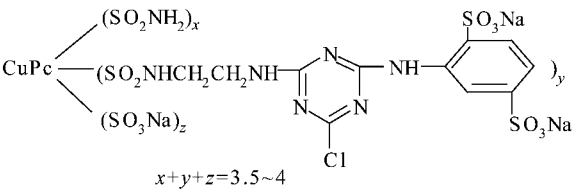
钠基膨润土(山东潍坊产)经研磨过 200 目筛,为灰白色;阳离子交换容量(CEC)为 60 meq•g⁻¹;膨

胀倍数为 15 mL•g⁻¹;胶质价为 100/15 mL•g⁻¹.主要化学成分见表 1.

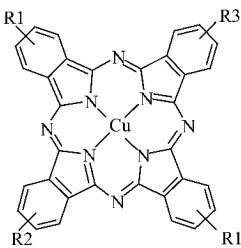
表 1 山东潍坊钠基膨润土的化学成分/%
Table 1 Chemical constituents of Na-bentonite/%

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	FeO	其余	烧失量
含量(质量分数)	69.32	14.27	2.69	1.99	1.85	1.84	1.38	0.63	0.27	5.67

活性翠蓝 K-GL(山东省滨州印染厂提供),结构类别为酞菁,翠蓝色调,其结构化学式如下:



其中,Pc 为:



1.1.2 主要仪器

KSY-6D-16 型可控硅温度控制器,AL204 型电子天平,DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱,SHZ-88 水浴恒温振荡器,pH₅-25C 微机型酸度计,UV-754 分光光度计,20 目筛,KQ-250B 型超声波清洗器,HY-4 调速多用振荡器,ST-08A 型比表面积测定仪.

1.2 方法

1.2.1 多孔污泥膨润土颗粒的制备

以污泥、粉状钠基膨润土作为原料,将二者混匀后加水搅拌至合适黏度,挤压成直径为 1 mm 的颗粒于 105℃烘干后,在马弗炉中高温焙烧.焙烧过程中由于失去颗粒内部结晶水和污泥本身有机物的燃烧,从而形成大量的微孔,冷却后即得到多孔污泥膨润土颗粒.

1.2.2 酸活化方法

采用硫酸对多孔污泥膨润土颗粒进行活化.准确称取 4.00 g 污泥膨润土颗粒于 250 mL 锥形瓶中,加入一定浓度的硫酸常温下反应一定时间后,去离子水冲洗数次,烘干.即得酸化污泥膨润土颗粒(acidified sludge-bentonite granule).

1.2.3 酸化污泥膨润土颗粒结构及性能指标的

测定

用 ST-08A 型比表面积测定仪测定各样品的比表面积.颗粒的机械强度对有机物的去除产生影响,采用散失率来衡量颗粒的机械强度^[7].

称取 2.000 g 酸化污泥膨润土颗粒 W₁ 于 50 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 去离子水后在振荡器上以最大频率 360 次/min 振荡 30 min 后,过筛.取筛上未破碎颗粒 105℃烘干至恒重 W₂.计算散失率.

散失率(%) = (W₁ - W₂)/W₁ × 100%

1.2.4 酸化污泥膨润土颗粒对模拟染料废水的脱色

一定体积的活性翠蓝溶液中加入酸化污泥膨润土颗粒,脱色反应 2 h 后过滤.在活性翠蓝 K-GL 最大吸收波长 597 nm 下用分光光度计(UV-754)测定吸光度,计算脱色率 η 为:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中,η 为脱色率,A₀ 和 A 分别为吸附反应前后染料的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 对脱色效果的影响

溶液的 pH 值对染料分子结构有一定影响,所以首先考察溶液 pH 值对酸化污泥膨润土颗粒处理染料废水效果的影响.在室温下对于初始浓度均为 50 mg•L⁻¹的活性翠蓝溶液,用 H₂SO₄ 和 NaOH 溶液调节 pH 分别为 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0、13.0,同时与染料原液 pH = 5.26 作对比,控制吸附剂投加量为 10 mg•L⁻¹反应 4 h,考察废水 pH 值对脱色率的影响.

由图 1 可见溶液 pH 在酸性和中性范围附近脱色效果都较好,脱色率随着 pH 的增大缓慢上升,在 pH 为 9 时脱色率达到最大.但随着溶液碱性环境的增强脱色效果迅速变差.同时发现酸化污泥膨润土颗粒对染料原液 pH = 5.26 的条件下脱色率也达到了 60% 以上,效果较最大值差别不大.因此在染料原液 pH 条件下进行脱色效果实验即可.由于吸附

剂为酸化颗粒,在脱色实验之后测定原水 pH 发现,由于酸化颗粒表面 H^+ 的脱附导致吸附染料之后溶液 pH 均有了不同程度的降低.

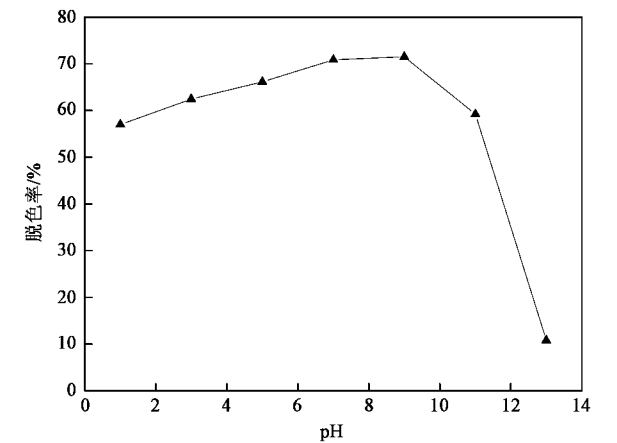


图1 溶液 pH 对染料脱色效果的影响

Fig.1 Influence of pH on the decoloration to reactive turquoise blue

2.2 投加量对脱色效果的影响

在室温下,对于初始浓度均为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性翠蓝模拟染料废水,维持原水 pH 值,控制吸附时间均为 4 h,考察不同酸化颗粒的投加量对脱色效果的影响,得到投加量对染料废水处理效果的影响,如图 2 所示.

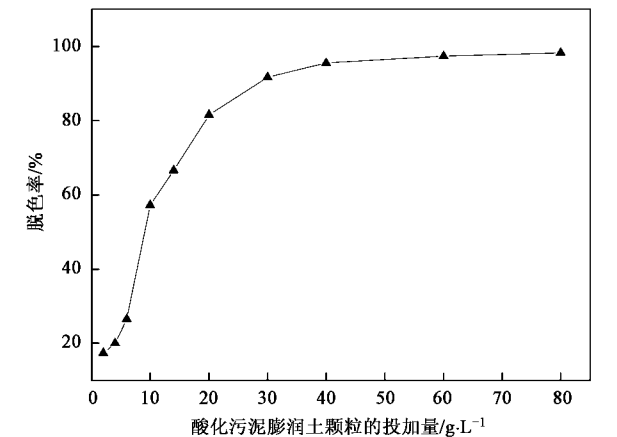


图2 酸化颗粒投加量对染料脱色效果的影响

Fig.2 Influence of the dosing quantity of acid granule

由图 2 可见,酸化颗粒对活性翠蓝的脱色率随着投加量的增加迅速增大后逐渐趋于平衡.当投加量为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对活性翠蓝的吸附量迅速增至 $2.84\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,脱色率也达到 57.21%,因此从经济和节约成本的角度选定 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最佳投加量.

2.3 吸附动力学及活化能分析

酸化污泥膨润土颗粒在不同温度下对活性翠蓝

的吸附动力学曲线如图 3 所示.

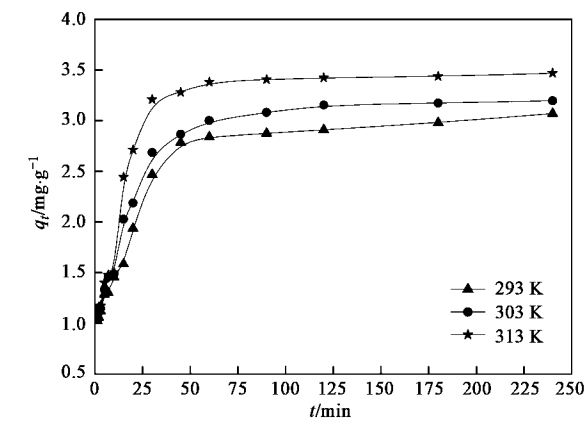


图3 活性翠蓝不同温度的吸附动力学曲线

Fig.3 Adsorptive dynamics curves of different temperatures

由图 3 可知,酸化颗粒对染料的吸附在刚开始阶段吸附量上升,逐渐达到平衡.这是因为在吸附刚开始阶段,酸化颗粒表面存在大量的吸附空位,吸附速率较大;随着吸附量的增加,颗粒的表面吸附空位减少,产生竞争吸附,导致吸附速率下降;此外由于颗粒内部聚集程度密集,部分染料分子向颗粒孔隙内部的迁移扩散这一过程的速率也较小.所以酸化污泥膨润土颗粒对染料的吸附在较短时间内即可达到吸附平衡^[14].在此基础上对吸附结果分别用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程和双常数吸附模型进行拟合.

(1)伪一级吸附模型

采用 Lagergren^[15]方程计算吸附速率:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡态时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为伪一级吸附速率常数, min^{-1} . 对上式进行积分,可以得到:

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

(2)伪二级吸附模型

建立在速率控制步骤上的化学反应或通过电子共享或电子得失的化学吸附基础上的伪二级动力学方程表达式^[16]为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

对上式从 $t = 0$ 到 $t > 0$ ($q = 0$ 到 $q > 0$) 进行积分,写成直线形式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q}$$

式中, k_2 为伪二级吸附速率常数, min^{-1} .

(3)双常数吸附模型

采用 Double constant 方程^[17]计算吸附速率:

$$\ln q_t = \ln k + n \ln t$$

表 2 动力学拟合曲线的吸附速率常数和相关系数

Table 2 Adsorptive velocity constants and relative coefficients		伪一级吸附速率方程			伪二级吸附速率方程			双常数吸附速率方程		
$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	T/K	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2/min^{-1}	R^2	k	n	R^2
50	293	1.680 2	0.020 6	0.924 7	3.145 1	0.039 2	0.997 8	0.912 8	0.244 3	0.935 8
50	303	1.737 4	0.026 9	0.970 9	3.300 3	0.042 8	0.998 8	0.978 3	0.245 4	0.932 7
50	313	1.569 8	0.028 5	0.906 3	3.575 0	0.045 3	0.998 4	1.020 7	0.261 3	0.884 8

比较表 2 中各个方程的速率常数可知, 酸化颗粒对活性翠蓝的吸附速率大小为: 313 K > 303 K > 293 K. 由线性相关系数 R^2 可见, 伪二级方程对酸化污泥膨润土颗粒吸附活性翠蓝的行为有很好的描述, 其次为伪一级方程, 双常数方程的拟合误差较大. 因此该体系更加符合伪二级吸附模型. 伪二级模型包含了吸附的所有过程, 如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等^[18], 更真实全面地反映了酸化颗粒对活性翠蓝的脱色机制.

假设吸附过程中活化熵变 ΔS^0 和活化焓变 ΔH^0 受温度影响较小, 可以忽略不计^[19], 则根据 Arrhenius 公式得到:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln B$$

式中, k 为伪二级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; E_a 为吸附过程活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; B 为指前因子(也称频率因子). 由线性拟合的斜率可以求得吸附过程的活化能 E_a 为 $5.52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由于较小的活化能导致吸附反应速率较快, 达到平衡所需的时间较短. 由于物理吸附速度较快, 需要的活化能很小; 而化学吸附所需要的活化能通常 $> 83.72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[20], 这说明, 酸化污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的吸附以物理吸附为主, 而该吸附的活化能是物理吸附中较小者, 因此吸附速率较快.

2.4 酸化污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的吸附热力学

固定投加量和反应时间, 改变反应温度以测定酸化污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的平衡吸附量, 以吸附量 q_e 对平衡浓度 c_e 作图, 得到等温吸附曲线, 如图 4 所示.

由图 4 可知, 升高温度有利于吸附的进行, 吸附能力随温度升高而增大. 按照 Giles 等^[21]对液相吸附等温线的分类应属于 L_2 型, 可用 Langmuir 及

式中, q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k 、 n 为常数.

按照上述 3 种动力学模型, 利用最小二乘法对实验数据进行线性拟合, 通过直线的斜率和截距计算得到的动力学参数见表 2.

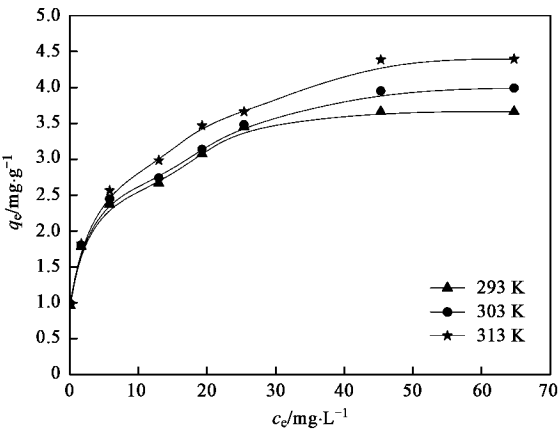


图 4 活性翠蓝不同温度的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of reactive turquoise blue to acidified granule

Freundlich 吸附模型进行拟合.

Langmuir 吸附等温方程为: $\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{c_e}{Q_m}$

Freundlich 吸附等温方程为: $\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_f$

式中, c_e 为吸附平衡时溶液的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为吸附平衡时吸附剂的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 常数; Q_m 为吸附剂的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_f 为平衡吸附系数, 表示吸附量的相对大小; n 为特征常数, 表明吸附剂表面的不均匀性和吸附强度的相对大小. 分别对等温曲线进行回归处理求得方程参数见表 3.

由表 3 中的 R^2 可知 Langmuir 方程拟合所得直线呈现较好的线性相关性, 酸化颗粒对染料活性翠蓝的吸附规律更好地符合 Langmuir 方程, 属于单分子层吸附. 在实验浓度范围内, Langmuir 等温方程特征分离系数 $R_L = 1/(1 + bc_0)$ 介于 0 ~ 1 之间, 说明该反应是优惠吸附^[22,23]. 且随着温度的升高, 酸化颗粒

表 3 不同温度的两种吸附等温线各参数比较

Table 3 Parameters for isotherm adsorption equation

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
293	3.808 2	0.351 7	0.994 5	1.674 1	0.199 37	0.991 1
303	4.155 4	0.283 6	0.989 8	1.733 5	0.204 2	0.990 2
313	4.593 3	0.298 1	0.990 3	1.816 1	0.224 57	0.989 6

对染料的饱和吸附量 Q_m 也增大,吸附过程是吸热反应;吸附指数 $1/n$ 的值基本介于易吸附($1/n$ 为 $0.1\sim 0.5$)的范围^[24].

根据 Van't Hoff 方程:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$
$$\Delta G = -RT\ln K$$

式中, K 为热力学平衡常数; ΔS^0 、 ΔH^0 分别为吸附过程中的活化熵变、活化焓变,单位分别为 $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 、 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为热力学温度, K. 可以根据 Khan 等^[25]和 Demirbas 等^[26]的方法由吸附平衡下的 $\ln \frac{q_e}{c_e}$ 对 c_e 作图,外推为 0,得到不同温度下的热力学平衡常数 K .再由 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,从拟合出直线的斜率和截距求出 ΔS^0 、 ΔH^0 ,结果见表 4.

表 4 酸化膨润土颗粒对活性翠蓝的吸附热力学参数

Table 4 Adsorption thermodynamics parameter of reactive turquoise blue on acid bentonite granule

T/K	lnK	ΔG /kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	ΔH^0 /kJ·mol ⁻¹	R^2
293	1.35	3.65			
303	1.29	3.08	50.52	18.43	0.995
313	1.20	2.64			

由表 4 可知,酸化污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的吸附热 $\Delta H^0 > 0$,表明该吸附属于吸热反应,高温有利于吸附的进行.因此在表 3 的实验结果中表现出温度越高,吸附量越高的现象;由于 ΔH^0 的绝对值 $< 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明该吸附过程属于物理吸附^[19]. $\Delta G > 0$ 表明吸附属于非自发反应,需要外加能量促使反应的进行,在实际应用中通过振荡来实现.

3 酸化颗粒的结构表征及形貌

3.1 酸化膨润土颗粒的比表面积表征

酸化前后的污泥膨润土颗粒比表面积的测定结果如表 5 所示.

从表 5 可以看出,经硫酸活化后的污泥膨润土颗粒与原土颗粒比较,酸化颗粒的比表面积有所减

表 5 改性土颗粒吸附染料后的性质表征

Table 5 Characteristic data between raw bentonite granule and acid granule

样品	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	脱色率/%	散失率/%	吸水率/%
酸化颗粒	4.71	47.18	0.56	17.65
原土颗粒	8.16	0.85	0.42	20.43

小,但是脱色效果显著增加.这是由于硫酸氧化去除了孔隙间的可溶解物质和杂质,打开孔道^[13],使颗粒表面变得平滑,从而导致孔隙的比表面积减小,而硫酸中的 H^+ 与污泥膨润土颗粒表面的阳离子发生交换,从而使其对染料的脱色性能得以改善.而机械强度和吸水率变化不大,从而具有较好的抗破碎性能和较多的孔隙,有利于吸附质的多次反复利用,更好地实现对染料的吸附.

3.2 酸化膨润土颗粒的扫描电镜图

图 5 为污泥膨润土颗粒和酸化后的颗粒高清晰度 SEM 图片.观察发现,多孔污泥膨润土颗粒由于污泥中有机质的烧失导致颗粒表面产生孔隙,且凹凸不平;而酸化之后的颗粒表面比较平滑,且孔隙增多,说明硫酸已经在一定程度上打开了膨润土颗粒表面的通道,导致吸附位增多,从而提高了对染料的吸附性能.

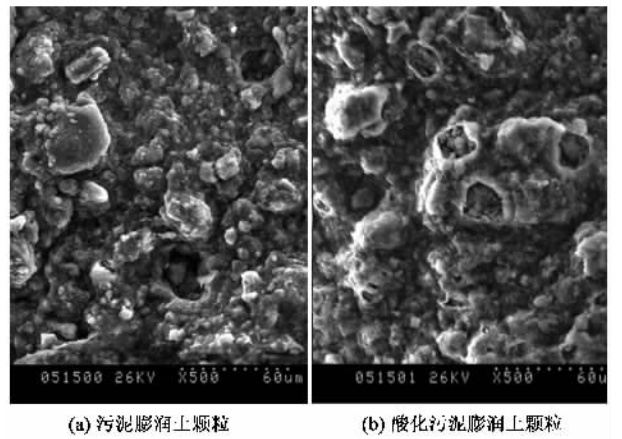


图 5 污泥膨润土颗粒和酸化污泥膨润土颗粒的扫描电镜图
Fig.5 SEM photographs of raw granule and acidified granule

4 结论

酸化污泥膨润土颗粒对活性翠蓝具有较好的脱色性能.以 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量在染料原液的 pH 条件下进行了动力学实验,结果表明吸附速率更好地符合伪二级动力学拟合方程,吸附速率 $313 \text{ K} > 303 \text{ K} > 293 \text{ K}$;对吸附等温线的拟合发现对 Langmuir 及 Freundlich 吸附模型都有较好的规律,而对 Langmuir 的线性相关更佳.通过计算热力学参数表明酸化污

泥膨润土颗粒对活性翠蓝的吸附属于吸热非自发反应,且反应过程中活化焓的影响大于活化熵的影响. 较低的活化能 E_a ($5.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)说明吸附过程主要是物理吸附为主,无强化化学键作用的存在.

参考文献:

- [1] 张树国,吴志超,张善发,等.上海市污水处理厂污泥处置对策研究[J].环境工程,2004,22(1): 75-78.
- [2] 岳钦艳,解建坤,高宝玉,等.污泥活性炭对染料的吸附动力学研究[J].环境科学学报,2007,27(9): 1431-1438.
- [3] 裘伯刚.污泥资源化处置与综合利用[J].环境保护科学,2006,32(5): 36-41.
- [4] 张彩云.膨润土对废水溶液中 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子吸附的研究[J].广西化工,2002,31(2): 18-19.
- [5] 胡付欣,杨性坤.改性膨润土及其在含铬废水处理中的应用研究[J].非金属矿,2002,21(1): 46-47.
- [6] 杨莹琴,王辉,沈久明,等.多孔有机膨润土颗粒对 NO_3^- 离子的吸附研究[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2005,18(4): 442-444.
- [7] 陈继浩,汤庆国,梁金生,等.膨润土增孔复合颗粒对 Cr^{6+} 的吸附和抗菌性能研究[J].非金属矿,2006,29(5): 50-62.
- [8] 张太亮,黄志宇,莫军,等.膨润土改性作用机理及改性方法研究[J].钻采工艺,2006,6: 103-104.
- [9] 周玉林.膨润土对有机染料的吸附[J].中国矿业,2004,13(11): 56-57.
- [10] 付莉燕,文湘华,徐丽婕,等.活性翠蓝生物降解性能的试验研究[J].环境科学,2001,22(4): 100-103.
- [11] 李伟勇,邓沁兰,刘天雄.解决活性翠蓝 KN-G 色花及提高色牢度的方法[J].印染,2006,32(20): 15-20.
- [12] 李济吾,朱利中,蔡伟建.微波增强有机膨润土合成-废水处理一体化吸附染料的效率与机理[J].环境科学,2006,27(11): 2212-2216.
- [13] 李倩,岳钦艳,高宝玉.阳离子聚合物/膨润土纳米复合吸附材料的性能及对红色染料的脱色[J].化工学报,2006,57(2): 436-441.
- [14] 陈天虎,汪家权.蒙脱石粘土改性吸附剂处理染料废水实验研究[J].中国环境科学,1996,16(1): 60-63.
- [15] Aksu Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling [J]. Biochemical Engineering Journal,2001,7(1): 79-84.
- [16] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451-465.
- [17] 魏世强,木志坚,青长乐.几种有机物对紫色土镉的溶出效应与吸附-解吸行为影响的研究[J].土壤学报,2003,40(1): 4-5.
- [18] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 278: 18-25.
- [19] 沈培友,徐晓燕,马毅杰.无机-有机柱撑蒙脱石吸附对硝基苯酚的热力学与动力学特征研究[J].环境保护科学,2005,6(31): 15-19.
- [20] 舒月红,贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理-吸附动力学与热力学[J].环境科学学报,2005,25(11): 1530-1536.
- [21] Giles C H, MacEwan T H, Nakhwa S N, et al. Studies in adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids [J]. J Chem Soc, 1960, 111: 3973-3993.
- [22] Magady Y H, Daifullah A A. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar industry-mud in two modes of operations [J]. Waste Management, 1988, 18: 219-226.
- [23] 李振华,皮洪琼,何炳林.钙阻抗剂的离子交换反应动力学和热力学研究[J].功能高分子学报,2000,13(1): 1-5.
- [24] 陈季华,奚旦立,杨大通.废水处理工艺设计及实例分析[M].北京:高等教育出版社,1990.
- [25] Khan A A, Singh R P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on $\text{Sn}(\text{IV})$ arsenosilicate in H^+ , Na^+ and Ca^{2+} forms [J]. Colloids and Surfaces, 1987, 24: 33-42.
- [26] Demirbas A, Sari A, Isildak O. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 135: 226-231.