

试验研究

虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究

刘兴强^{1,2}, 刘辉峡², 徐琳雅²

(1.厦门大学嘉庚学院环境科学与工程学院,福建漳州 363105; 2.河口生态安全与环境健康福建省高校重点实验室,福建漳州 363105)

摘要:以虾蟹壳为原料,采用酸化一步法制备出具有强吸附能力的虾蟹壳生物吸附剂,通过模拟试验研究了该吸附剂对废水中刚果红的去除特性,分析了吸附剂用量、吸附时间、pH 值、吸附温度、刚果红初始浓度对吸附效果的影响。结果表明,最佳的吸附条件为吸附剂用量 0.1 g、pH=7、吸附温度 65 °C、吸附时间 2 h,最佳条件下的刚果红去除率达到 92.96 %。吸附剂对刚果红的吸附过程与拟二级动力学模型相符,吸附反应涵盖了外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散,其吸附速率与驱动力的平方成正比。

关键词:虾蟹壳; 吸附; 刚果红; 去除率

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2019)02-0005-05

THE ADSORPTION CAPACITY OF SHRIMP AND CRAB SHELL FOR CONGO RED IN WATER

LIU Xing-qiang^{1,2}, LIU hui-xia², XU Lin-ya²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tan Kah Kee College Xiamen University, Zhangzhou 363105, China; 2. Key Laboratory of Estuarine Ecological Security and Environmental Health, Fujian Province University, Zhangzhou 363105, China)

Abstract: Shrimp and crab shell biosorbent, synthesized by acidification biological shrimp shells, has strong adsorption capacity. The removal of Congo red from wastewater by this biosorbent was studied through simulation experiment. The influences of important factors such as adsorbent dosage, adsorption time, adsorption temperature, pH value and initial concentration of Congo red on adsorption were systematically examined through static experiment. The results shows that the optimal conditions of adsorption are that the adsorption dosage is 0.1 g, the pH is 7, the adsorption temperature is 338 K and the adsorption time is 2 hours. The removal rate of Congo red reaches 92.96 % with such optimal conditions. The adsorption process of Congo red onto the biosorbent is consistent with the pseudo two order kinetics model. The adsorption reaction includes the diffusion of liquid film, surface adsorption and intraparticle diffusion. The adsorption rate is proportional to the square of the driving force.

Key words: Shrimp and crab shell; Adsorption; Congo red; Removal rate.

甲壳素是一种天然生物高分子聚合物, 是自

然界中仅次于纤维素的第二大可再生资源^[1], 广泛存在于许多低等动物, 如节肢动物, 软体动物, 环节动物, 原生动物, 腔肠动物及海藻, 真菌等一些植物中。特别是节肢动物, 如虾、蟹等甲壳中, 蟋蟀、蛆、蛹等昆虫的甲皮中含量较为丰富。甲壳素

收稿日期: 2019-01-03

基金项目: 福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划, 福建省自然科学基金面上项目 (2015J01062); 福建省教育厅科技研究 A 类科技项目 (JA13354)

第一作者简介: 刘兴强 (1975-), 男, 湖南武冈人, 博士, 副教授。

广泛用于功能型产品、食品添加剂、食品保鲜剂和食品废水处理及纯水制备中^[2]。

染料废水的成分复杂、色度深、有机污染物含量高、可生化性差、难降解,且大多数染料及其代谢中间产物具有致突变性、致癌性和其他毒性^[3]。印染工业的发展使PVA浆料、新型助剂等难以生化降解的有机物大量进入印染废水,增加了印染废水处理难度。

当前用于印染废水处理的方法有生物法、化学法、吸附法以及光催化降解法等^[4]。但吸附法因治理费用低廉,操作性强,易于设计运行,对有毒污染物不敏感及不产生二次污染物等优点,成为目前极具发展潜力的一个方法^[5]。

将虾蟹壳这类餐桌废物运用于印染废水的脱色处理,可达到以废治污的目的,提高其利用价值。因此本文通过废物回收利用将虾蟹壳制成吸附剂,探究虾蟹壳吸附剂对刚果红的吸附条件、吸附动力学和吸附热力学分析,有望为以餐桌废物为原料的吸附剂研制开发提供一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 材料、试剂和仪器

虾蟹壳取自石狮市某虾蟹生产厂。准确称取干燥的刚果红,配制不同浓度的刚果红。实验所用药品均为分析纯,实验用水为超纯水。

紫外-可见分光光度计(ZWKJ-02,上海光谱仪器有限公司)、台式恒温振荡器(THZ-312,上海精宏实验设备有限公司)、台式离心机(TDL80-2B,广东海利集团有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A,上海精宏)、pH计(STARTER 3100,奥豪斯仪器(上海)有限公司)、高速多功能粉碎机(JP-350A-8型,上海冰都电器有限公司)。

1.2 吸附剂的制备方法

将虾蟹壳清洗干净,在日光下晾干,破碎成1 cm左右的碎片,称取5 g,放入到2 mol/L的盐酸中,搅拌1 h,除去蟹壳中的碳酸钙,用水反复清洗至中性,于60 ℃,在干燥箱中干燥3 h,得到基于虾蟹壳的吸附材料。

1.3 分析方法

紫外可见分光光度计与紫外可见光谱仪的使用具有相同的原理,将被分析物质放于一定频率的紫外可见光下进行照射,引起分子中价电子的跃迁,它将有选择地被吸收。光谱随波长而变化,

并直观显现出试验样品的特性。在紫外可见光的范围内,在特定的波长下,吸收的程度与试验样品中所测成分的浓度成正比,因此可通过该方法测量光谱,从而进行定性分析,除此之外,将吸收程度与已知浓度的标样进行比较,还能进行定量分析。刚果红最大吸收波长为499 nm。

去除率计算公式如下:

$$\text{去除率}(\%) = \frac{(A-B)}{A} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:A-起始吸光度值;B-测量吸光度值
刚果红的吸附量公式:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式(2)中 C_0 、 C_t 为吸附前及吸附平衡时溶液中刚果红的浓度,mg/L; q_t 为吸附 t 时间吸附剂对溶液中刚果红的吸附量,mg/g;V 为刚果红溶液的体积,L;m 为吸附剂质量,g。

经过实验结果得到标准曲线为:

$$y = 0.04588x + 0.00583, R^2 = 0.9997.$$

2 结果与讨论

2.1 刚果红的初始浓度对去除率的影响研究

将刚果红溶液配成5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L和30 mg/L,分别取不同浓度的刚果红100 mL于250 mL锥形瓶中,投加0.1 g虾蟹壳酸化处理得到的吸附剂。将震荡器的震荡速率设为100 r/min,在此条件下处理1 h,静置5 min后取上清液于离心管中,用离心机进行离心,设置转速为3 000 r/min,时长5 min,离心后取上清液测量吸光度。

由图1可知,当刚果红浓度从5 mg/L增加到15 mg/L时,去除率逐渐上升,一方面是因为吸附剂提供的吸附位点充足,吸附剂对刚果红的去除率增长明显;另一方面可能与传质推动力有关,随着刚果红浓度的升高,吸附质在吸附剂的内外浓度差增大,从而推动吸附质向混合吸附剂表面和内部扩散。而后当浓度在15 mg/L到25 mg/L时集中在84%~86%之间,一方面是由于在吸附剂投加量一定时,吸附剂所提供的吸附位点有限,当刚果红溶液的浓度不断增大时,未被吸附的吸附质浓度也相应增大,从而导致去除率下降;另一方面可能是随着反应的进行出现了解吸现象;在最后去除率出现回升,可能是由于混合吸附剂中带有

某些杂质,但总体趋于平稳,符合吸附规律^[6]。

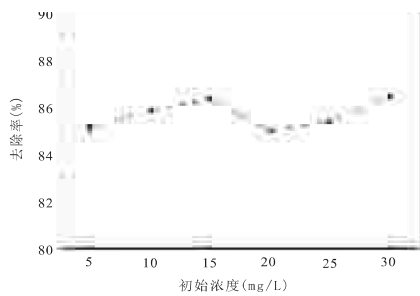


图 1 刚果红的初始浓度对去除率的影响

2.2 温度对去除率的影响研究

取 100 mL, 10 mg/L 刚果红溶液于 250 mL 锥形瓶中, 投加 0.1 g 虾蟹壳酸化处理得到吸附剂。将震荡器温度分别设成 25 °C、35 °C、45 °C、55 °C 和 65 °C。同时每个震荡器的震荡速率设成 100 r/min, 在此条件下处理 1 h, 静置 5 min, 取上清液于离心管中, 用离心机进行离心, 转速 3 000 r/min, 时长 5 min, 离心后取上清液测量吸光度。

图 2 的影响结果与杨国栋^[7]在花生壳对水中 Cr⁶⁺探讨温度对其吸附效果的影响类似, 在 25 °C~65 °C 条件下, 去除率依据温度的上升而增大, 说明这个反应过程是吸热的。通常吸附都存在物理吸附和化学吸附, 所以去除率的增大, 一方面是由于溶液温度升高, 使刚果红分子的热运动加剧, 增加了与吸附剂的接触碰撞概率; 另一方面是因为温度上升促使化学吸附克服活化能阻碍的能力增强, 使粒子内扩散速率加快。

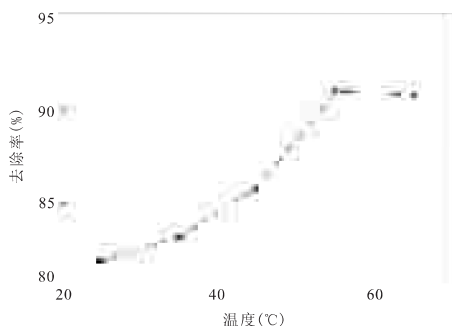


图 2 温度对吸附效果的影响

2.3 震荡速率对去除率的影响研究

取 100 mL, 10 mg/L 的刚果红溶液于 250 mL 的锥形瓶中, 投加 0.1 g 虾蟹壳酸化处理得到的吸附剂。将震荡器的震荡速率分别设成 40 r/min、60 r/min、80 r/min、100 r/min、120 r/min 和 140 r/min,

同时震荡器的温度设为 45 °C, 在此条件下处理 1 h, 静置 5 min, 取上清液于离心管中, 用离心机进行离心, 设置转速为 3 000 r/min, 时长 5 min, 离心后取上清液测量吸光度。

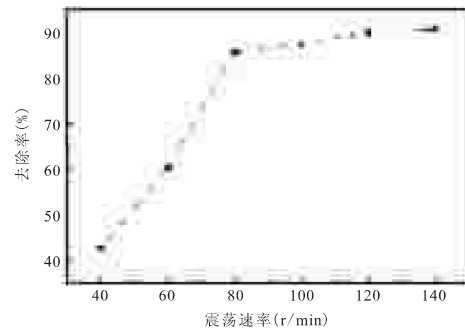


图 3 震荡速率对吸附效果的影响

由图 3 可以看出, 在当震荡速率在 40 r/min~80 r/min 时, 去除率随着震荡速率的加快而快速增大, 当震荡速率 80 r/min~140 r/min 时, 去除率上升平缓。由于在震荡速率不断加大的过程中, 固液、液液间的相互震动降低了液膜厚度, 促进了液液间的传质, 液液之间传质的加速, 吸附剂表面吸附质离子浓度差增大, 促使其向内扩散、吸附能力不断加强。此外, 震荡速率的不断升高, 使刚果红分子与混合吸附剂之间的碰撞几率增大, 从而提高了混合吸附剂对刚果红的吸附效果。而 80 r/min~140 r/min 变化不大, 说明吸附剂吸附趋于饱和^[8]。

2.4 pH 对去除率的影响研究

分别取 100 mL, 10 mg/L 的刚果红溶液于 7 个 250 mL 的锥形瓶中, 将溶液 pH 调节成 7、8、9、10、11、12、13, 投加 0.1 g 虾蟹壳酸化处理得到的吸附剂。将震荡器的温度和震荡速率分别设为 45 °C 和 100 r/min, 在此条件下处理 1 h, 静置 5 min, 取上清液于离心管中, 用离心机进行离心, 设置转速为 3 000 r/min, 时长 5 min, 离心后取上清液测量吸光度。

由实验得出的结论和赵二劳^[9]的研究结果基本一致。当 pH 值介于 7~8 时, 去除率最好。并随着 pH 的升高趋于平稳, 但当 pH 达到 12 以上时, 去除率骤然下降。这是因为刚果红中含有氨基, 该官能团可以中和少量质子, 因此 pH 值介于 7~8 时去除率最高。而随着 pH 值达到 12 以上时, OH⁻浓度急剧升高, 侵占了吸附剂表面的阳离子吸附点位, 导致吸附位点不足, 而最终致使去除率急剧下降。

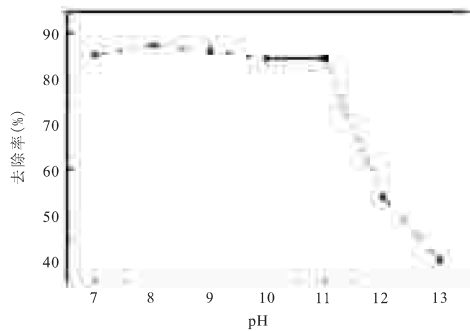


图4 pH对吸附效果的影响

2.5 正交试验

表1 正交试验结果

实验号	初始浓度 mg/L	温度/℃	pH	震荡速率 r/min	去除率 %
1	10	25	7	40	31.61
2	20	25	8	80	36.14
3	30	25	12	140	70.08
4	10	45	8	140	88.82
5	20	45	12	40	23.88
6	30	45	7	80	66.54
7	10	65	12	80	61.51
8	20	65	7	140	92.96
9	30	65	8	40	49.56
k_1	60.65	45.94	63.7	35.05	-
k_2	50.99	59.75	58.17	51.73	-
k_3	62.06	68.01	51.82	83.95	-
R	11.07	22.07	11.88	48.94	-

为了验证吸附剂对刚果红吸附的最佳效果同时评价各因素对吸附的影响程度,将正交实验设计为温度 25℃、45℃、65℃,震荡速率为 40 r/min、80 r/min、140 r/min, pH 值为 7、8、12 和初始浓度为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L。

对各条件下的刚果红溶液进行正交试验处理 60 min 后,结果如表 1 所示。从极差大小发现各因素对刚果红去除率影响从大到小分别是震荡速率、温度、pH 值、初始浓度,可见震荡速率对混合吸附剂去除水中刚果红的影响最大,该吸附反应的最佳条件为:震荡速率为 140 r/min,温度为 65℃, pH 值为 7,初始浓度为 20 mg/L,此时去除率为 92.96%。

2.6 等温吸附

投加 0.5 g 吸附剂于初始浓度为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L 的刚果红溶液中,在温度 25℃、45℃、65℃,震荡速率为 100 r/min 条件下,吸附完成后进行固液分离及计算刚果红去除率和吸附量。

最为普遍用来描述化学吸附行为的两种吸附等温模型 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等

温吸附方程。Langmuir 等温线是应用最为广泛的吸附模型,可以在较宽的浓度范围内很好地描述实验数据。方程的线性形式如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

式(3)中, q_{max} 为吸附剂的最大吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中刚果红的浓度, mg/L; q_e 为吸附平衡时吸附剂对溶液中刚果红的吸附量, mg/g; k_L 是 Langmuir 吸附平衡常数;以 C_e/q_e 为纵坐标对 C_e 作图,通过斜率和截距的计算可以得到 q_{max} 和 k_L 的参数值。

另一种广泛使用的吸附模型为 Freundlich 的方程,它是经验方程式,适用于不均一吸附剂表面的非理想吸附,其方程线性形式为:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式(4)中 q_e 为吸附平衡时吸附剂对溶液中刚果红的吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中刚果红的浓度, mg/L; n 是一无量纲的与吸附强度有关的系数; k_f 是 Freundlich 吸附平衡常数,代表吸附能力的大小;以 $\ln q_e$ 为纵坐标对 $\ln C_e$ 作图,通过斜率和截距的计算可以得到 n 和 k_f 的参数值。

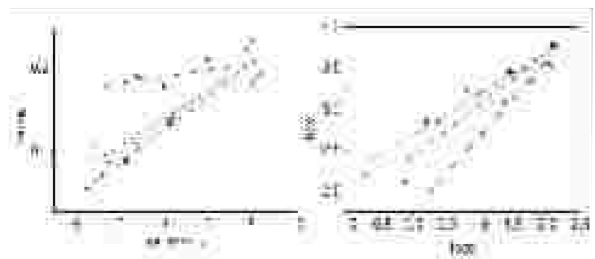


图5 吸附剂对刚果红吸附的 Langmuir 方程线性拟合(左)和 Freundlich 方程线性拟合(右)

表2 吸附剂对刚果红吸附的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数

温度	Langmuir			Freundlich		
	q_{max}	k_L	R^2	n	k_f	R^2
25	49.31	0.4122	0.9516	2.01	14.7339	0.9423
45	59.77	0.2305	0.8614	1.59	11.3173	0.8907
65	268.82	0.02114	0.1352	1.08	5.753	0.9834

通过图 5 与表 2 对比两种模型的相关数据,发现 Langmuir 模型在 25℃ 和 45℃ 的相关度均较高,所以在低温区,本实验符合 Langmuir 模型,表明吸附过程为单分子层吸附,这说明吸附剂对刚果红的吸附过程是均匀的表面吸附,混合吸附剂的每一个吸附位点只吸附一个刚果红分子,且

分子间不相互影响。但当温度升高到 65 ℃ 的时候相关度极低,不宜用 Langmuir 模型来描述。反观 Freundlich 模型,则发现相关度高,同时 n 值大于 1 说明,实验过程是一个优惠吸附过程。综上,实验全过程,用 Freundlich 模型更能准确描述,说明吸附剂吸附刚果红的过程是一个不均一吸附剂表面的非理想吸附。

2.7 吸附动力学研究

在最佳吸附条件下处理浓度为 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L 的刚果红溶液。实验数据采用伪一级和伪二级两种动力学模型进行拟合, 伪一级动力学方程可以用下式表示:

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

式(5)中, q_c 和 q_t 分别为吸附剂对溶液中刚果红吸附平衡时和 t 时间的吸附量, mg/g; k_1 为伪一级动力学模型的速率常数, min^{-1} 。以 $\lg(q_c - q_t)$ 为纵坐标对 t 作图, 通过斜率和截距的计算可以得到 k_1 和 q_c 的参数值^[10]。

伪二级动力学方程可以用下式表示:

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

式(6)中, q_c 和 q_t 分别为吸附剂对溶液中刚果红吸附平衡时和 t 时间的吸附量, mg/g; k_2 是伪二级动力学模型的平衡速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。以 t/q_t 为纵坐标对 t 作图, 通过斜率和截距的计算可以得到 q_c 和 k_2 参数值^[11]。

表 3 不同初始浓度刚果红的伪一级动力学拟合曲线

C_0	伪一级动力学模型	$q_{c,exp}$	k_2	R^2
10	$y = -0.008x + 1.5789$	37.9193	0.01842	0.8576
20	$y = -0.008x + 1.8244$	66.7360	0.01842	0.8490
30	$y = -0.00731x + 1.8183$	70.5099	0.01683	0.9438

表 4 不同初始浓度刚果红的伪二级动力学拟合曲线

C_0	伪二级动力学模型	$q_{c,exp}$	k_2	R^2
10	$y = 0.046x + 9.4201$	21.7391	0.0002246	0.9753
20	$y = 0.03169x + 6.3734$	31.5557	0.0001576	0.9721
30	$y = 0.02255x + 2.6112$	44.3459	0.0001947	0.9728



图 6 吸附剂对刚果红吸附的伪一级动力学拟合(左)和伪二级动力学拟合(右)

根据对照表 3 和表 4 的数据发现, 从相关度上可以发现伪二级动力学模型可以更好地描述本实验。吸附过程可以描述为刚果红分子通过膜扩散从液相进入到吸附剂表面, 然后与吸附剂表面的活性官能团结合^[12], 达到吸附的效果。

3 结论

(1) 对温度、震荡速率、刚果红溶液初始浓度和 pH 进行正交分析, 对吸附效果影响最大的是震荡速率, 其次是温度、pH 和初始浓度, 最优工艺吸附条件为: 初始浓度为 20 mg/L, pH 为 7, 震荡速率为 140 r/min, 温度为 65 ℃, 在最优条件下投加 0.1 g 混合吸附剂对刚果红的去除率达到 92.96 %。

(2) 吸附剂对刚果红的吸附过程与拟二级动力学模型相符, 吸附反应涵盖了外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散, 其吸附速率与驱动力的平方成正比。

(3) 吸附剂对刚果红的等温吸附过程用 Freundlich 等温吸附模型可以进行更好的解释, 是一种不均一吸附剂表面的非理想吸附。

参考文献

- [1] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 1-2.
- [2] 曾嘉, 郑连英, 余世清. 甲壳素及其衍生物在食品工业中的应用新进展[J]. 食品工业科技, 2002, 23(1): 72-74.
- [3] Gurusamy A, Ruey-Shin J, Duu-Jong L. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(3): 263-274.
- [4] 张林生, 蒋岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000, 20(1): 14-18.
- [5] 宋应华, 朱家文, 陈葵, 等. 大孔吸附树脂对红霉素的平衡吸附行为及其热力学性质[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 715-718.
- [6] 王哲, 刘金亮, 陈莉荣, 等. 高炉渣对 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. 化工环保, 2015, 35(2): 187-191.
- [7] 杨国栋. 花生壳对水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[D]. 甘肃兰州: 兰州理工大学, 2009.
- [8] 杨华. 硅镁胶的制备表征及其吸附性能研究[D]. 山东青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [9] 赵二劳, 王美林, 范建凤. 花生壳对刚果红的吸附性能[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(4): 372-375.
- [10] 郭平, 马小凡, 康春莉, 等. 天然水体中优势菌种非活性细胞吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的热力学及动力学研究[J]. 吉林大学学报(理工版), 2004, 42(4): 633-635.
- [11] Yuh-Shan H. Review of second-order models for adsorption systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 681-689.
- [12] 李山. 改性花生壳对水中重金属离子和染料的吸附特性研究[D]. 西北大学, 2009.