

废弃雪虾壳对染料的吸附行为

魏燕芳^{1,2}, 邹哲凯^{1,2}

(1. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021;
2. 华侨大学 环境与资源技术研究所, 福建 厦门 361021)

摘要: 讨论吸附时间、温度、pH 值、转速和离子浓度等对废弃雪虾壳吸附染料的影响,并探讨其等温吸附模型. 结果表明:雪虾壳对染料的吸附随着转速的增大而增加,最佳吸附温度为 40 ℃,吸附平衡时间为 60 min;雪虾壳对阳离子染料的吸附随着 pH 值增大及离子浓度的减小而增大,而对阴离子染料的吸附则随着离子浓度的增大而增大,pH 值的变化对吸附影响不大等. 温吸附模型拟合结果表明:雪虾壳对结晶紫和孔雀石绿的吸附为线性等温吸附,对碱性品红为 Freundlich 型等温吸附,对酸性黄的吸附为 Langmuir 型等温吸附.

关键词: 雪虾壳; 染料; 吸附动力学; 吸附等温模型

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

染料废水在我国工业废水中占有很大的比重,该废水具有化学需氧量(COD)值大、组成复杂、色度高及可生化性差等特点,已成为各种工业废水中难处理的废水之一^[1-3]. 脱色是对该类废水治理的关键,在众多的脱色方法中,吸附脱色作为一种简便有效的方法历来受到重视. 目前,染料废水处理中用得比较多的吸附剂是活性炭. 然而,由于用活性炭有消耗量大、成本高等缺陷,因此寻求成本低廉、效果好的天然吸附剂已成为世界各国研究的热点^[4-5]. 近几年来,一些低值材料如工农业废弃物作为吸附剂处理染料废水的研究受到关注^[6-8]. 虾壳是水产工业生产加工过程中产生的固体废弃物,其外壳中所含的几丁质已被证明是一种极好的吸附材料^[9-10],但几丁质的提取过程复杂,不仅经济成本增加,而且易对环境造成二次污染. 用虾壳作为吸附剂处理重金属离子废水已有相关报道^[11-15],但将其用于染料废水的处理还未见报道. 本文尝试用废弃的雪虾壳为原料,研究其对 3 种阳离子染料(结晶紫,孔雀石绿和碱性品红)和 1 种阴离子染料(酸性黄)废水的吸附性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:废弃雪虾壳(广西北海);结晶紫;酸性黄;孔雀石绿;碱性品红;乙醇(95%),氢氧化钠,盐酸等,均为分析纯.

仪器:UU-2800AH 型紫外可见分光光度计(上海仪器有限公司);SKY-2012C 型苏坤摇床(上海苏坤实业有限公司);JJ-3 型恒温电动搅拌器(江苏金坛市佳美仪器有限公司);DHG-9031 型电热恒温鼓风干燥箱(上海荣丰科学仪器有限公司)等.

1.2 雪虾壳的预处理

取废弃雪虾壳适量,在研钵中磨成粉状,并通过 50 目筛,粉末烘干后备用.

1.3 染料标准曲线的绘制^[16-19]

配制浓度不同的几组染料溶液,并分别在它们的最大吸收波长处(结晶紫为 590 nm,孔雀石绿为 618 nm,碱性品红为 545 nm,酸性黄为 400 nm)测其吸光度(D),并绘制不同染料的标准曲线. 实验结

果表明:酸性黄、结晶紫、孔雀石绿和碱性品红标准曲线的线性关系良好,其线性方程分别为

$$\begin{aligned} y &= 0.007\,7x + 0.015\,0, & R^2 &= 0.999\,6; \\ y &= 0.159\,9x - 0.003\,9, & R^2 &= 0.999\,1; \\ y &= 0.130\,0x + 0.001\,6, & R^2 &= 0.998\,9; \\ y &= 0.125\,4x + 0.013\,3, & R^2 &= 0.997\,7. \end{aligned}$$

1.4 染料的吸附动力学实验

在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL,10 mg · L⁻¹ 的碱性品红、结晶紫、孔雀石绿和酸性黄等染料溶液,在一定的转速下,投加 0.05 g 雪虾壳粉末;测定水相中的染料质量浓度,并计算吸附率,以考察不同因素对废弃雪虾壳吸附染料的影响. 吸附率的计算式为

$$\mu = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100\%.$$

上式中:μ 为吸附率;ρ₀,ρ_e 分别为处理前、后的染料溶液质量浓度(mg · L⁻¹).

1.5 染料的吸附平衡实验

配制已知质量浓度的染料溶液,并取一定体积溶液于 250 mL 锥形瓶中,加入 0.05 g 雪虾壳粉末,在 25 ℃,180 r · min⁻¹ 的条件下,恒温振荡达到吸附平衡时间,取出测其吸光度,求得水相中染料溶液的平衡浓度,并探讨其吸附等温方程. 其中:吸附量的计算式为

$$Q = (\rho_0 - \rho_e)V/m.$$

式中:Q 为吸附量(mg · g⁻¹);V 为溶液体积(L);m 表示吸附剂的质量(g).

2 结果与讨论

2.1 雪虾壳吸附染料的影响因素

2.1.1 吸附时间 在一定条件下,考察吸附时间(*t*)对废弃雪虾壳吸附染料的影响,如图 1 所示.

由图 1 可知:当吸附时间小于 20 min 时,随着吸附时间的增加,雪虾壳对 4 种染料的吸附都呈直线上升趋势;而 20 min 后,各染料的吸附速度明显下降;达到 60 min 后,4 种染料基本都达到吸附平衡时间. 由图 1 还可知:雪虾壳对 3 种阳离子染料的吸附效果要好于对阴离子染料的吸附,其吸附率大小顺序为孔雀石绿>碱性品红>结晶紫>酸性黄.

2.1.2 溶液的 pH 值 在一定条件下,恒温振荡反应 60 min,考察溶液的 pH 值对废弃雪虾壳吸附染料的影响,如图 2 所示.

由图 2 可知:当 pH 值小于 4 时,4 种染料的吸附率都较小,这可能是因为当酸性过高时,雪虾壳表面结构遭到破坏,使得吸附效果不理想;当 pH 值进一步增大时,阳离子染料的吸附率随之增大,而阴离子染料酸性黄的吸附率则在微小的范围内波动,变化不是很大;当 pH 值为 11 时,阳离子染料碱性品红、孔雀石绿、结晶紫的吸附率都达到最大,阴离子染料的吸附率基本不变. 这可能是因为随着 pH 值的增大,溶液中的羟基逐渐增多,并与阳离子染料结合,增大其吸附率. 该实验结果表明:在比较宽的 pH 值范围内,雪虾壳对阳离子染料都有比较好的去除效果.

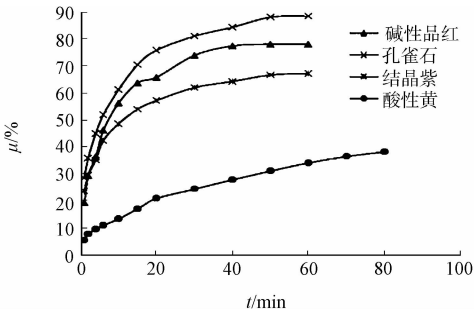


图 1 吸附时间对吸附染料的影响

Fig. 1 Effect of time on the adsorption of dye

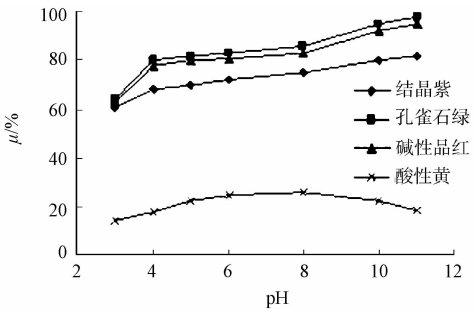


图 2 pH 值对吸附染料的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of dye

2.1.3 温度 在一定条件下,考察温度(*θ*)对吸附率的影响,如图 3 所示. 由图 3 可知:随着温度的升高,4 种染料的吸附率都在逐步增加;当温度达到 40 ℃时,吸附达到最大,此后吸附率又开始下降,4 种

染料的最佳吸附温度均为 40 ℃. 该实验结果说明: 吸附为吸热过程, 超过 40 ℃ 时, 吸附下降. 这可能是因为过高的温度会破坏虾壳与染料吸附间的作用力, 从而导致吸附效果下降.

2.1.4 转速 在一定条件下, 考察转速(n)对吸附率的影响, 如图 4 所示. 由图 4 可知: 随着转速的加大, 吸附率也逐渐增大, 孔雀石绿和碱性品红受转速的影响较小, 而酸性黄和结晶紫受影响较大.

2.1.5 离子浓度 在一定条件下, 考察 NaCl 离子浓度($c(\text{NaCl})$)对吸附率的影响, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知: 随着离子浓度增大, 3 种阳离子染料的吸附率逐渐减小. 究其原因可能是, 离子强度的增大会导致吸附剂与吸附质的相互作用减弱^[20], 而阴离子染料则随着浓度的增加而增大.

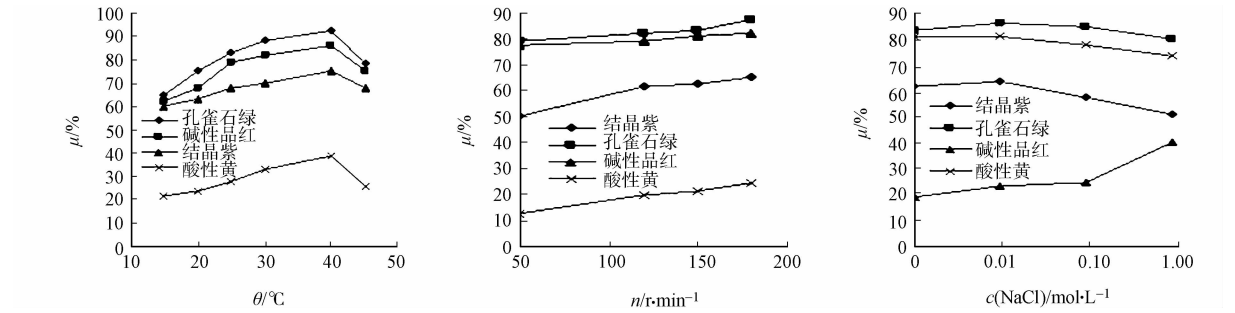


图 3 温度对吸附染料的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the adsorption of dye

图 4 转速对吸附染料的影响

Fig. 4 Effect of rotation speed on the adsorption of dye

图 5 离子浓度对吸附染料的影响

Fig. 5 Effect of ionic strength on the adsorption of dye

2.2 等温吸附模型拟合

吸附等温方程通常有线性等温方程、Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程. 实验分别用上述 3 种吸附等温方程对 3 种阳离子染料(结晶紫, 孔雀石绿和碱性品红)和 1 种阴离子染料(酸性黄)的实验数据进行拟合, 结果如图 6~9 所示.

由图 6~9 可知: 雪虾壳对结晶紫和孔雀石绿的吸附属于线性等温吸附; 雪虾壳对碱性品红的吸附属于 Freundlich 等温吸附; 而雪虾壳对酸性黄的吸附属于 Langmuir 等温吸附.

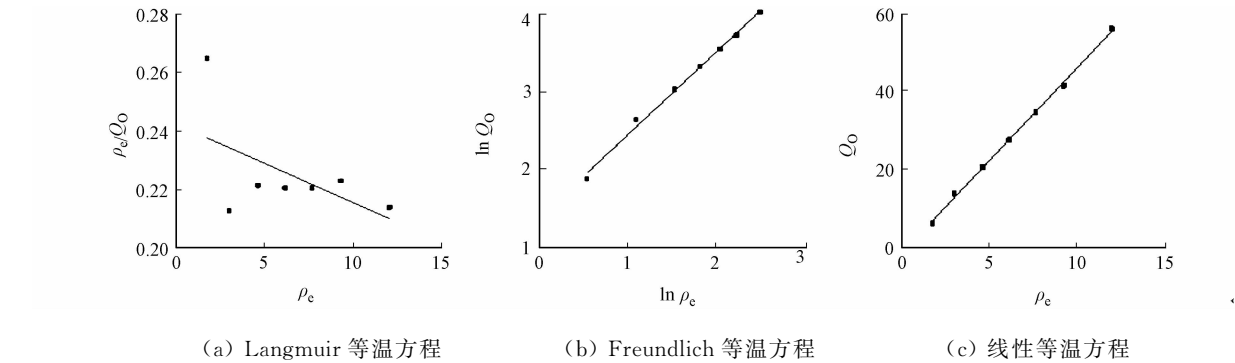


图 6 结晶紫的等温吸附拟合曲线

Fig. 6 Fitted curve of isothermal adsorption on crystal violet

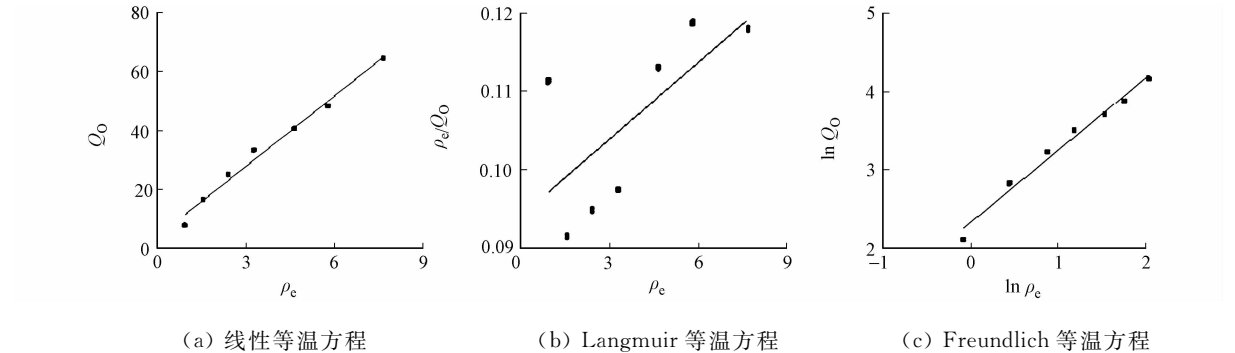


图 7 孔雀石绿的等温吸附拟合曲线

Fig. 7 Fitted curve of isothermal adsorption on malachite green

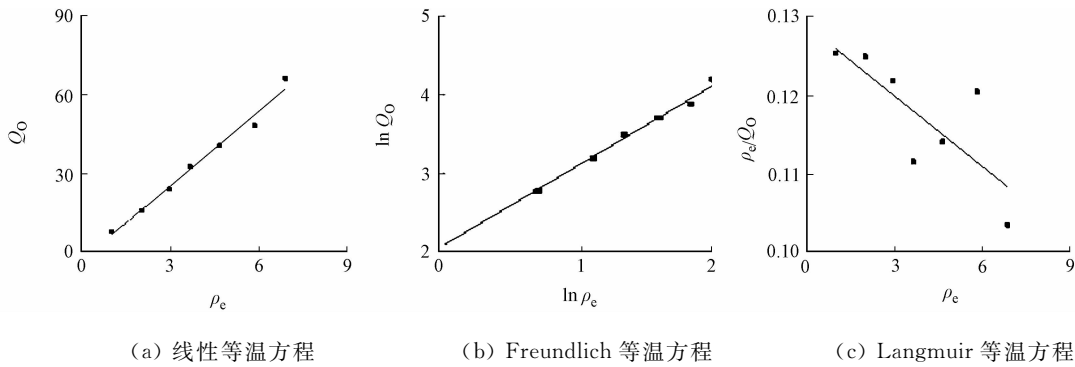


图 8 碱性品红的等温吸附拟合曲线

Fig. 8 Fitted curve of isothermal adsorption on basic fuchsin

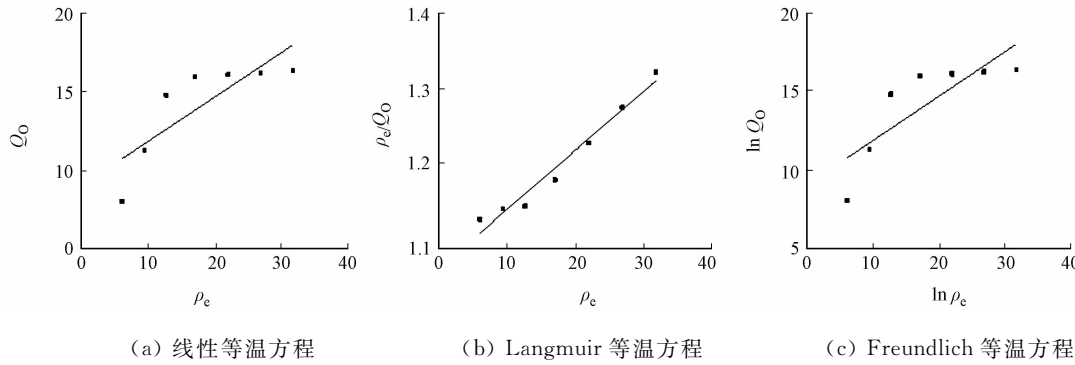


图 9 酸性黄的等温吸附拟合曲线

Fig. 9 Fitted curve of isothermal adsorption on acid yellow

3 结论

废弃的雪虾壳对 4 种染料都有一定的去除效果,而对阳离子染料(碱性品红、结晶紫和孔雀石绿)的吸附效果要好于阴离子染料(酸性黄). 4 种染料的吸附平衡时间都为 60 min,吸附率随着转速的增大而增加;pH 值的增大有利于对阳离子染料的吸附,而对阴离子染料则影响不大;温度升高,对 4 种染料都有比较好的吸附效果,最佳吸附温度为 40 ℃,当温度超过该温度时,则吸附率明显下降;随着体系中离子浓度的增大,对 3 种阳离子染料的吸附下降,而对阴离子染料的吸附则上升. 通过等温吸附平衡实验的拟合结果可知:雪虾壳对结晶紫和孔雀石绿的吸附属于线性模型,对碱性品红的吸附属于 Freundlich 模型,而对酸性黄的吸附属于 Langmuir 模型.

参考文献:

[1] ALI N, HAMEED A, AHMED S, et al. Decolorization of structurally different textile dyes by *Aspergillus niger* SA1 decolorization of structurally different textile dyes by *Aspergillus niger* SA[J]. W J Microbiology and Biotechnology, 2008, 24(7): 1067-1072.

[2] 胥江河, 陶长元, 刘作华. 温度对 Fenton 法催化脱色甲基橙溶液影响的研究[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(1): 69-72.

[3] AL-DEGS Y S, EL-SHEIKH M I, EL-SHEIKH A H, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon[J]. Dyes and Pigments, 2008, 77(1): 16-23.

[4] ÖZCAN A S, ÖNC Ü E M, ÖZCAN A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite[J]. Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2006, 277(1/3): 90-97.

[5] ÖZCAN A S, ÖNC Ü E M, ÖZCAN A S. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na_bentonite and DTMA-bentonite[J]. Colloid Interf Sci, 2004, 280(1): 44-54.

[6] ANNADURAI G, JUANG R S, LEE D J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(3): 263-274.

[7] ZUO Yue-gang,ZHAN J,NUNO C. Use of shell chitin extracted from seafood processing waste in recycling of industrial wastewater[J]. Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering,2001,4193(1):403-412.

[8] 朱媛媛,蒋新元,胡迅. 生物质材料在重金属废水处理中的应用[J]. 环境保护科学,2008,34(1):9-12.

[9] AKKAYA G,UZUN I,GÜZEL F. Adsorption of some highly toxic dyestuffs from aqueous solution by chitin and its synthesized derivatives[J]. Desalination,2009,249(3):1115-1123.

[10] ANNADURAI G, LEE J F. Equilibrium studies on the adsorption of acid dye into chitin[J]. Environmental Chemistry Letters,2008,6(2):77-81.

[11] 张军方,张强. 应用废弃虾壳去除水中的无机汞试验[J]. 环保科技,2010,16(4):8-11.

[12] CHUI V W D,MOK K W,NG C Y,et al. Removal and recovery of copper(Ⅱ), chromium(Ⅳ), and nickel(Ⅱ) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns[J]. Environ Int,1996,22(4):463-468.

[13] 常秀莲,王文华,温少红. 生物吸附剂-虾壳吸附镉(Ⅱ)的实验研究[J]. 离子交换与吸附,2002,18(3):241-248.

[14] PRADHAN S,SHUKLA S S,DORRIS K L. Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells[J]. Journal of Hazardous Materials,2005,125(1/2/3):201-204.

[15] PARK H J,JEONG S W,YANG J K,et al. Removal of heavy metals using waste eggshell[J]. Journal of Environmental Sciences,2007,19(12):1436-1441.

[16] 宋菊玲,吴永红,刘波. 沸石吸附脱除水溶液中品红的研究[J]. 化学工程与装备,2011,8(1):30-31.

[17] 余纯丽,任建敏,胡然. 膨润土吸附结晶紫的动力学与热力学研究[J]. 西南大学学报:自然科学版,2009,18(6):165-168.

[18] 孙保平,王国喜,邓宇. 酸性黄染料废水微波辐射处理方法的研究[J]. 河南大学学报:自然科学版,2005,27(3):40-43.

[19] 金士威,聂晶,廖涛,等. 高铁酸钾降解水产养殖水体中孔雀石绿的研究[J]. 湖北农业科学,2011,11(5):991-993.

[20] 黄子卿. 电解质溶液理论导论[M]. 2 版. 北京:科学出版社,1983:185-203.

Study of the Discarded Snow Shrimp Shell on the Adsorption of Dye

WEI Yan-fang^{1,2}, ZOU Zhe-kai^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;
2. Institute of Environmental and Resources Technology, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In this paper, the effects of temperature, pH value, rotation speed and ionic strength on the adsorption of dye by discarded snow shrimp shells were discussed as well as the isothermal adsorption model. The results showed that the adsorption capacity of snow shrimp shells increased with the increase of rotation speed, the optimum adsorption temperature was 40 ℃ and adsorption equilibrium time was 60 min. The adsorption capacity to cationic dye increased with the increase of pH and the decrease of ionic strength; the adsorption capacity to anionic dye increased with the increase of ionic strength, pH change had no obvious influence to it. Contrast to anionic dye, snow shrimp shells had better adsorption capacity to cationic dye. The paper also indicated that adsorption equation of the crystal violet and malachite green belonged to Linear isothermal adsorption, and the equations of basic fuchsin and acid yellow belonged to Freundlich isothermal adsorption and Langmuir isothermal adsorption respectively.

Keywords: snow shrimp shell; dye; adsorption kinetics; isothermal adsorption model

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)