

罗非鱼鱼鳞对水中结晶紫的吸附特性和机理研究

梁 志^{1,2} 车文成¹ 胡鑫鑫¹

(1.茂名职业技术学院化学工程系,茂名 515000;2.华南理工大学轻工科学与工程学院,广州 510641)

摘 要 通过吸附实验,考察鱼鳞投入量、结晶紫初始浓度和溶液 pH 等因素对罗非鱼鳞吸附水中结晶紫性能的影响,并通过红外光谱、BET 比表面积、扫描电镜、吸附动力学和吸附等温线来分析吸附机理。结果表明:当溶液 pH 为 7、温度 30℃,吸附剂投加量为 3g/L、吸附时间为 20min,结晶紫浓度为 40mg/L 时,吸附效果最好,结晶紫的吸附率和吸附容量可分别达到 66.69% 和 8.27mg/g;鱼鳞对结晶紫的吸附过程符合 Lagergren 准二级动力学模型,吸附过程属于物理吸附;吸附等温线符合 Freundlich 吸附等温式,当温度 30℃ 时鱼鳞对结晶紫的最大吸附量为 18.9mg/g;且罗非鱼鱼鳞中的胶原蛋白和羟基磷灰石均参与了结晶紫染料的吸附。

关键词 罗非鱼,鱼鳞,结晶紫,吸附

Adsorption of crystal violet dye on fish (tilapia) scale: characteristics and mechanism

Liang Zhi^{1,2} Che Wencheng¹ Hu Xinxin¹

(1.Department of Chemical Engineering, Maoming Vocational and Technical College, Maoming 515000; 2.College of Light Industry, South China University of Science and Engineering, Guangzhou 510641)

Abstract A adsorbent was prepared from fish scale of tilapia and the effects of adsorbent dosage, initial concentration of crystal violet, time and solution pH value on the adsorption property were investigated. The absorption mechanism of sorbent were studied by use of kinetic, FT-IR assay, BET and SEM as well. The results showed that when the adsorbent dosages was 3g/L, pH=7, 30℃, the initial concentration of crystal violet was 40mg/L and adsorption time was 20min, the rate of adsorption of crystal violet was up to 66.69% while the adsorption capacity reached 8.27mg/g. The adsorption of crystal violet on the tilapia fish scales agreed with physical adsorption process, and followed the Lagergren pseudo-second-order kinetics equation. The equilibrium adsorption data of crystal violet on tilapia fish scales could be described by the Freundlich isotherm models, when $T=30^{\circ}\text{C}$, the max adsorption capacity of crystal violet (q_{max}) was 18.9mg/g. The infrared analysis showed that protein and hydroxyapatite of fish scales all participated in the crystal violet absorption.

Key words tilapia, fish scale, crystal violet, adsorption

随着印染工业的发展,每年约有 10%~20% 的印染废水排入大自然,低浓度的染料溶液就能对生态环境和人体造成极大伤害,因此有效处理染料废水已成为一个迫切需要解决的问题^[1]。染料性质稳定、毒性大,常规的生物法如活性污泥和厌氧消化无法有效处理。目前,常见的染料废水处理有物理法和化学法,如吸附法、混凝、分子膜等^[2-3]。吸附法因具有高效、操作简便、吸附剂可再生等优点而成为物理法中较好的方法。活性炭是常见的吸附剂,其比表面积大对有机和无机染料均有较好的吸附,

但因其价格昂贵、运行费用高、再生困难而使用受限。因此寻找一些价廉量大的替代品成为研究热点。有研究表明,利用农林废弃物如花生壳^[4]、椰子壳^[5]等制备的生物基吸附剂对金属离子和染料等污染物有着较好的吸附效果。

中国广东是罗非鱼的主产区,广东茂名更是“中国罗非鱼之都”。每年加工罗非鱼剩下大量的鱼鳞副产物,除了少部分作饲料,大部分被丢弃,造成极大的资源浪费^[6],且污染环境。鱼鳞含有大量的胶原蛋白和羟基磷灰石,可制备成吸附材料^[7],但目前

基金项目:茂名市科技立项项目[茂科字(2016)9 号 20160008]

作者简介:梁志(1980-),男,讲师,主要从事动植物资源开发与利用与环境保护。

利用罗非鱼鱼鳞制备成吸附结晶紫染料吸附剂的研究尚未有报道。本研究利用罗非鱼鳞进行结晶紫吸附研究,考察不同剂量、时间和浓度等因素对吸附性能的影响,并对吸附动力学和等温吸附行为进行分析,为罗非鱼鱼鳞的高值化利用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

罗非鱼鱼鳞,茂名鸿业有限公司;氢氧化钠、盐酸、结晶紫等试剂均为分析纯;实验用水为超纯水。

微型植物粉碎机(FZ102型),天津市泰斯特仪器有限公司;恒温振荡器(THZ-C型),太仓市华美生化仪器厂;酸度计(PHS-3C型),上海精密科学仪器有限公司;分析天平(BSA224S型),赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;紫外-可见分光光度计(UV1800型),日本岛津公司;扫描电镜(SEM, S3700型),日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 750型),德国 Bruker 公司;比表面孔径测定仪(BET, JW-RB12型),上海精微高博科技公司。

1.2 罗非鱼鱼鳞吸附材料的制备

从罗非鱼鱼皮上刮下鱼鳞,清水洗净,太阳光下晒得卷曲干燥,用粉碎机粉碎,过80目筛,装袋密封备用。

1.3 吸附实验

取100mL一定浓度的结晶紫溶液于150mL锥形瓶中,加入一定量的鱼鳞粉,密封瓶口,置于恒温振荡器中,以120r/min的速度振荡吸附一定时间后,静置5min,取上清液,4000r/min离心10min,用分光光度法在500nm处测定吸光度。根据标准曲线($A = 0.0326C + 0.0046$, $R^2 = 0.9973$)计算出残余结晶紫的浓度,由式(1)和式(2)分别计算吸附率和吸附容量。以吸附率和吸附容量为指标,考察吸附剂用量(固定结晶紫浓度为50mg/L,溶液pH为7,时间3h)、结晶紫溶度(固定吸附剂用量0.3g,溶液pH为7,时间3h)、溶液pH(固定吸附剂用量为0.3g,时间为3h,结晶紫溶液溶度为50mg/L)和吸附时间(固定吸附剂用量为0.3g,溶液pH为7,结晶紫溶液溶度为50mg/L)对鱼鳞吸附结晶紫的性能影响。

$$E_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

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

式中, E_t 为 t 时刻对应的吸附率,%; C_0 为结

晶紫初始浓度,mg/L; C_t 为吸附 t 时间后剩余的结晶紫浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; m 为鱼鳞的质量,g; q_t 为 t 时刻对应的吸附量,mg/g。

1.4 材料表征

采用 FT-IR 测试罗非鱼鱼鳞吸附刚果红后官能团的变化情况,KBr 压片;用 BET 测定鱼鳞的比表面;用 SEM 测定鱼鳞表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 材料结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

图1为罗非鱼鱼鳞吸附结晶紫前后的 FT-IR 谱图。由图可知,1662 和 1543 cm^{-1} 分别对应鱼鳞蛋白质中羰基伸缩振动峰和酰胺基 N—H 弯曲振动峰,1445 和 1029 cm^{-1} 分别对应鱼鳞羟基磷灰石中碳酸根和磷酸根的吸收峰^[8]。吸附前后 FT-IR 谱图形状变化明显,吸附后 1662 cm^{-1} 、1543 cm^{-1} 、1445 cm^{-1} 和 1025 cm^{-1} 处的吸收峰强度有明显降低,这说明鱼鳞中的胶原蛋白和羟基磷灰石参与了结晶紫染料的吸附。

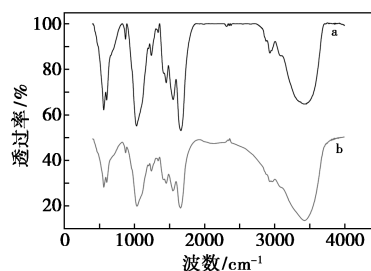


图1 罗非鱼鱼鳞吸附结晶紫前后的 FT-IR 谱图

(a: 吸附前; b: 吸附后)

2.1.2 BET 分析

罗非鱼鱼鳞吸附剂的吸附等温线见图2。由图可知,低压区凸,高压区毛细凝聚,吸附脱附线不重合。根据 Brunauer-Deming-Teller 的分类,此等温吸附线属于Ⅳ类型,说明鱼鳞作为吸附剂与气体 N_2 间存在一个较弱的作用力。罗非鱼鱼鳞吸附剂比表

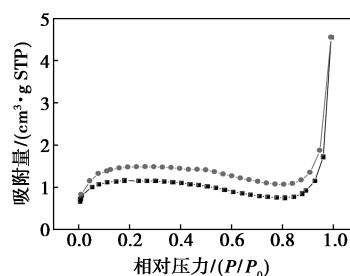


图2 罗非鱼鱼鳞吸附剂的吸附等温线图

面积测试结果为 $3.63\text{m}^2/\text{g}$, 大于文献[9]中许多廉价生物基吸附剂, 说明罗非鱼鱼鳞有潜力成为一个较好的生物吸附剂。

2.1.3 SEM 分析

为了进一步了解罗非鱼鱼鳞的表面结构及吸附过程, 对鱼鳞表面进行 SEM 分析, 结果见图 3。由图可见, 鱼鳞表面存在大量的条纹状褶皱, 这不平整的鱼鳞表面表明其具有较大的比表面, 有利于鱼鳞进行吸附。

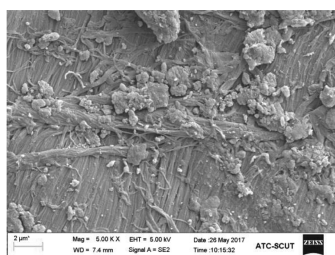


图 3 罗非鱼鱼鳞的 SEM 图

2.2 各因素对鱼鳞吸附结晶紫的影响

2.2.1 pH

在鱼鳞粉 0.3g , 结晶紫溶液浓度 50mg/L , 温度 30°C , 时间 3h 的条件下, 用 1mol/L NaOH 和 1mol/L HCl 调节不同 pH (因为 pH 小于 3 时, 结晶紫溶液颜色会由紫→蓝→绿→黄, 故 pH=4、5、6、7、8、9 和 10) 后, 考察不同 pH 对鱼鳞吸附结晶紫的影响, 结果见图 4。由图可知, 随着 pH 的增大, 吸附率在升高, 在 pH=8、9 和 10 时达到最大, 此时溶液颜色变为无色。实验中发现在 pH=8、9、10 的溶液中滴加 1mol/L HCl, 溶液颜色由无色又变回紫色。说明 pH 过高, 尤其是在碱性条件下, 染料发生了色光变化及结构变化^[10], 并没有真正被鱼鳞吸附, 故应在 pH=7 (结晶紫溶液的自然 pH) 处进行鱼鳞吸附结晶紫。

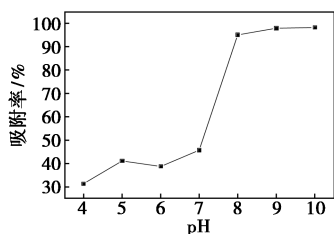


图 4 pH 变化对鱼鳞吸附结晶紫的影响

2.2.2 吸附剂用量

在结晶紫溶液为 50mg/L , 温度为 30°C , 时间 3h , pH=7 的条件下, 改变加入鱼鳞粉的质量 (0.02g 、 0.06g 、 0.1g 、 0.15g 、 0.2g 、 0.25g 和 0.3g),

考察吸附剂用量对鱼鳞吸附结晶紫的影响, 结果见图 5。由图可见, 随着吸附剂的增加, 吸附率升高, 在 $0.25\sim 0.3\text{g}$ 即 $2.5\sim 3\text{g/L}$ 之间有较好的吸附率。这是因为随着吸附剂增多, 吸附位点也相应增多, 在结晶紫浓度固定即结晶紫分子数一定的情况下, 每个结晶紫分子遇到吸附位点的机会增大, 所以吸附率随着吸附剂的增加而增大。当吸附剂用量 $0.25\sim 0.3\text{g}$ 时, 结晶紫基本被完全吸附, 再增加吸附剂用量对其吸附率影响不大。

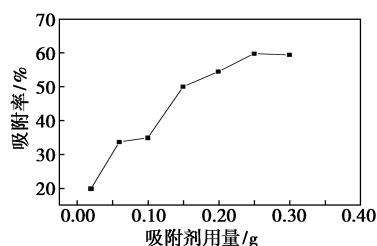


图 5 吸附剂用量对鱼鳞吸附结晶紫的影响

2.2.3 结晶紫初始浓度

在温度 30°C , 鱼鳞粉 0.3g , 时间 3h , pH=7 的条件下, 考察结晶紫溶液浓度 (0 、 10mg/L 、 20mg/L 、 30mg/L 、 40mg/L 、 50mg/L 、 60mg/L 、 70mg/L 、 80mg/L 、 90mg/L 和 100mg/L) 对鱼鳞吸附结晶紫的影响, 结果见图 6。由图可见, 随着结晶紫溶液浓度增大, 吸附率下降, 吸附容量增加。这是因为随着结晶紫浓度的增加, 结晶紫分子数增多, 对每一个结晶紫分子而言, 碰上吸附剂而被吸附的机会减少导致吸附率下降, 相反, 对吸附剂的每一吸附位点而言, 碰上结晶紫分子的几率升高导致吸附容量上升。综合考虑吸附率和吸附容量, 可见 40mg/L 浓度比较合适。

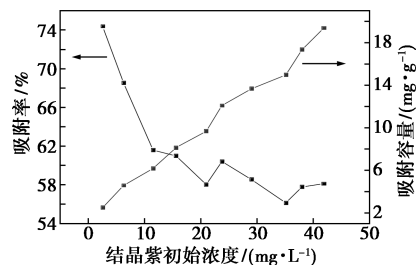


图 6 结晶紫初始浓度对鱼鳞吸附结晶紫的影响

2.2.4 时间

在结晶紫浓度 40mg/L , 温度 30°C , 鱼鳞粉 0.3g , pH=7 的条件下, 考察吸附时间对鱼鳞吸附结晶紫的影响, 结果见图 7。由图可见, 吸附过程大致可分为两个阶段, $0\sim 20\text{min}$, 吸附量随时间延长迅速增大, 20min 后吸附达到平衡, 此时结晶紫吸附

率和吸附容量达到最大,分别为66.69%和8.27mg/g。20min后增加量很少,原因可能是鱼鳞内的孔隙已经被周围所包裹的结晶紫分子充满,即吸附已经基本达到平衡,此时再延长时间,对吸附率的影响也不大,说明在20min吸附已达到饱和,吸附效果最佳。

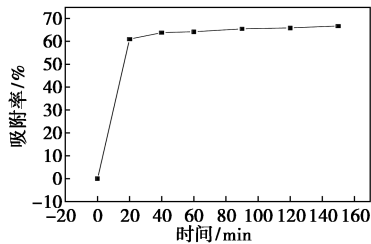


图7 吸附时间对吸附效果的影响

2.3 吸附动力学分析

动力学方程可以分析吸附剂结构与吸附性能的关系,进而揭示吸附机理和预测吸附效果^[11]。采用准一级吸附模型[式(3)]和准二级吸附模型[式(4)]对罗非鱼鱼鳞吸附结晶紫的吸附行为进行拟合,根据拟合结果来判断那种模型更好地描述其吸附行为。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中, K_1 和 K_2 分别为准一级和准二级动力学模型的吸附反应速率常数, min^{-1} ; q_e 为吸附平衡时单位质量吸附剂吸附染料的质量,mg/g; q_t 为 t 时刻单位质量吸附剂吸附染料的质量,mg/g。

量取100mL 40mg/L结晶紫溶液置于150mL锥形瓶中,加入鱼鳞0.3g,在30℃,120r/min的转速下震荡不同时间后,离心取上清液测定吸光度,计

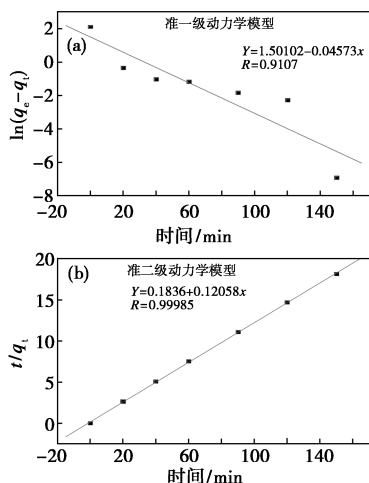


图8 动力学方程的拟合曲线图

[(a)准一级动力学模型;(b)准二级动力学模型]

算浓度和吸附容量,把不同时间及对应的吸附容量代入准一级吸附模型和准二级吸附模型,拟合,结果见图8。

由图可知,准二级动力学模型($R=0.99985$)较准一级动力学模型($R=0.9107$)拟合更好,从准二级动力学拟合方程得到的理论 q_e (8.29mg/g)与实验值 q_e (8.27mg/g)也很接近,说明准二级动力学模型更好地描述了结晶紫的吸附过程。准二级模型包含了吸附行为的全过程,如外部液膜扩散、表面吸附、颗粒内扩散等^[12],所以能更准确地反映罗非鱼鱼鳞对结晶紫的吸附。

2.4 吸附等温线

取100mL不同浓度的结晶紫溶液,分别加入0.2g鱼鳞,在温度30℃,120r/min转速下振荡3h,离心,取上清液测定吸光度,计算浓度和吸附容量,数据代入Langmuir等温式[式(5)]和Freundlich等温式[式(6)]进行拟合,结果见图9,拟合数据见表1。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式中, C_e 为吸附平衡时溶液中两种染料的浓度,mg/L; $q_{\max}$ 为吸附剂的最大吸附量,mg/g; q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; K_L 为Langmuir吸附等温式常数,L/mg。

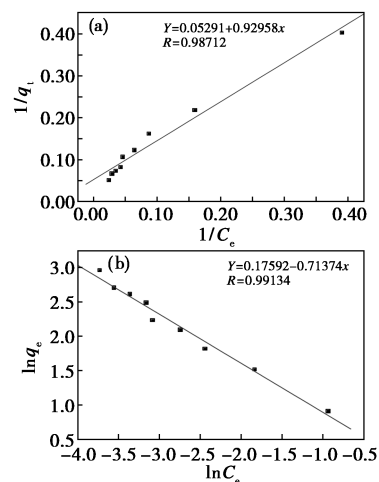


图9 罗非鱼鱼鳞对结晶紫的等温吸附数据拟合图

[(a)Langmuir;(b)Freundlich]

由表1可见,Langmuir等温式和Freundlich等温式的 R 相差不大,均接近1,两种等温式均可以描述罗非鱼鱼鳞吸附结晶紫的行为。但仔细对比 R 值,Freundlich等温式能更好地描述罗非鱼鱼鳞吸

表 1 罗非鱼鱼鳞对结晶紫的等温吸附拟合结果

模型	参数	温度/℃
		30
Langmuir	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	18.9
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.05691
	R	0.98712
Freundlich	K_F	1.1923
	$1/n$	-0.71374
	R	0.99134

附结晶紫的行为,因其在 30℃ 下的 R 值大于 Langmuir 等温式,说明罗非鱼鱼鳞吸附结晶紫是以物理吸附为主,包含化学吸附的多层吸附过程^[13]。

3 结论

本实验以废弃罗非鱼鱼鳞为原料,研究其对结晶紫的吸附性能,并对其吸附机理进行探讨,为罗非鱼鱼鳞开发成吸附剂提供参考。结果表明:(1)罗非鱼鱼鳞吸附的较优条件是结晶紫初始浓度 40mg/L,吸附剂 3g/L,pH=7,时间 20min。(2)准二级动力学模型能够更好地描述鱼鳞对水中结晶紫的吸附动力学过程。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均可用于描述罗非鱼鱼鳞对水中结晶紫的吸附,相比之下 Freundlich 能更好描述罗非鱼鱼鳞对水中结晶紫的吸附。总的来说,罗非鱼鱼鳞吸附结晶紫的过程是含化学吸附的多层物理吸附。(3)FT-IR 分析显示,鱼鳞中的胶原蛋白和羟基磷灰石均参与了结晶紫染料的吸附。

参考文献

[1] 吴艳,罗汉金,王侯.改性木屑对水中刚果红的吸附性能研究

[J].环境科学学报,2014,92(7):1680-1688.

[2] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.

[3] 冯天照,王红林,严宗诚,等.印染废水脱色研究进展[J].科技导报,2009,27(19):112-115.

[4] 陈玉,危裕东.NaOH 改性花生壳对亚甲基蓝染料吸附性能的研究[J].应用化工,2014,43(10):1863-1866.

[5] 兰天;楚颖超.椰衣和椰壳生物质炭的制备及其对溶液中 Pb^{2+} 的吸附[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2016,42(4):469-477.

[6] 陈胜军,李来好,杨贤庆.罗非鱼综合加工利用与质量安全控制技术研究进展[J].南方水产科学,2011,7(4):85-90.

[7] 朱坤坤,彭政,龚霄,等.鱼鳞吸附材料研究进展[J].食品工业科技,2013,34(12):396-400.

[8] Ribeiro C, Scheufele F B, Módenes A N. Characterization of oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015,482(Supplement C):693-701.

[9] Uzunoglu D, Özer A. Adsorption of acid blue 121 dye on fish (dicentrarchus labrax) scales, the extracted from fish scales and commercial hydroxyapatite: equilibrium, kinetic, thermodynamic, and characterization studies[J]. Desalination and Water Treatment, 2016,57(30):14109-14131.

[10] 李鹏刚,张斌.阳离子染料可染涤纶纤维的染色工艺[J].化纤与纺织技术,2011,40(1):1-5,36.

[11] 林春香,詹怀宇.球形纤维素吸附剂对 Cu^{2+} 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.

[12] 张德敏,高洁,孙进,等.铜离子和孔雀绿在磷酸酯化改性豆壳上的吸附行为[J].环境科学学报,2008,28(4):720-725.

[13] Dwivedi C P, Sahu J N, Mohanty C R, et al. Column performance of granular activated carbon packed bed for $\text{Pb}(\text{II})$ removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,156(1):596-603.

收稿日期:2017-11-28

(上接第 207 页)

[5] 刘敏敏,于水利,侯立安,等.重金属废水处理技术概述[J].中国工程科学,2014,16(7):100-105.

[6] 邹照华,何素芳,韩彩芸,等.重金属废水处理技术研究进展[J].水处理技术,2010,36(6):17-21.

[7] 郑慧.重金属废水的处理技术现状和发展趋势[J].广东化工,2009,36(10):134-135.

[8] 黄君涛,熊帆,谢伟立,等.吸附法处理重金属废水研究进展[J].水处理技术,2006,32(2):9-12.

[9] 邓景衡,余侃萍,肖国光,等.吸附法处理重金属废水研究进展[J].工业水处理,2014,34(11):4-7.

[10] 张帆,李菁,谭建华,等.吸附法处理重金属废水的研究进展[J].化工进展,2013,32(11):2749-2756.

[11] 刘冰,马荣华,刘春涛,等.高锰酸钾改性活性炭的表征及吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 性能的研究[J].化学试剂,2016,38(9):819-823.

[12] 刘宏燕.椰壳基活性炭改性及其对 Pb^{2+} 的吸附性能研究[D].长沙:中南大学,2010.

[13] 邓潇,周航,陈珊等.改性玉米秸秆炭和花生壳炭对溶液中 Cd^{2+} 的吸附[J].环境工程学报,2016,10(11):6325-6331.

[14] 王家强.生物吸附法去除重金属的研究[D].长沙:湖南大学,2010.

收稿日期:2018-01-23