

草鱼鱼鳞对对苯二酚的吸附特性及其机理

熊进¹, 汪海波^{1*}, 欧其语², 李彦², 刘良忠¹, 张寒俊²

(1. 武汉工业学院食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023; 2. 武汉工业学院化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要: 以草鱼鱼鳞为原料制备生物吸附剂, 通过静态吸附实验研究其对水溶液中对苯二酚的吸附性能, 系统地考察 pH 值、吸附剂用量、对苯二酚初始质量浓度、吸附时间、吸附温度对鱼鳞吸附效果的影响, 并通过吸附动力学和热力学分析, 探讨鱼鳞吸附对苯二酚的吸附机理。结果表明, 鱼鳞吸附剂对对苯二酚具有良好的吸附效果, 其最佳吸附条件为: 当温度为 25℃、吸附剂用量 0.5g/L、对苯二酚溶液初始质量浓度为 100mg/L、溶液体系 pH7、吸附时间 8h 时, 鱼鳞吸附剂的吸附容量可达到 76.71mg/g。吸附热力学和动力学分析表明, 鱼鳞对对苯二酚的吸附是以物理吸附为主的多层吸附, 准二级动力学模型可以较好地反映这种吸附动力学行为, Freundlich 等温吸附方程能较好地描述其等温吸附行为。

关键词: 鱼鳞; 对苯二酚; 吸附; 动力学; 热力学

Adsorption Characteristics and Mechanism of Grass Carp Scales towards Hydroquinone

XIONG Jin¹, WANG Hai-bo^{1*}, OU Qi-yu², LI Yan², LIU Liang-zhong¹, ZHANG Han-jun²

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Department of Chemistry and Environment Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In the present study, grass carp scales were used to remove hydroquinone from aqueous solutions under different experimental conditions. The effects of pH, adsorbent dose, adsorption time, adsorption temperature and initial hydroquinone concentration on adsorption efficiency were systematically investigated to explore the optimal conditions for the removal of hydroquinone. Meanwhile, its adsorption mechanism was also elucidated. The results showed that the adsorbent grass scrap scales revealed good adsorption capacity towards hydroquinone and the optimal adsorption conditions were pH 7, 25 °C adsorption temperature, 0.5 g/L adsorbent dose, 100 mg/L initial hydroquinone concentration and 8 h adsorption time. Under the optimal adsorption conditions, the adsorption amount of hydroquinone was 76.71 mg/g. Further, kinetic and thermodynamic analyses indicated that the adsorption of hydroquinone by grass carp scales was mostly a physical adsorption process, which was a multilayer adsorption and fitted well with a pseudo-second order kinetic model. Moreover, the Freundlich isotherm model could well describe the isothermal adsorption of hydroquinone onto grass carp scales.

Key words: grass carp scales; hydroquinone; adsorption; kinetics; thermodynamics

中图分类号: S965.112; TS254.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)21-0118-05

对苯二酚是有机化工中的一种重要原料, 被广泛应用于染料、涂料和石油等工业领域^[1-2]。在对苯二酚的生产和应用中会产生大量的高浓度有机废水, 由于其带有苯环结构, 毒性大, 可生化性差, 并具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性, 对环境造成了严重的危害^[3]。目前, 国内外处理含酚废水的传统方法主要有萃取法、酸催化氧化法、电化学氧化法、生化法等。这些方法

都有不同的局限性, 如萃取法能耗高, 且容易发生萃取剂在废水中的残留, 增加后续处理难度; 催化氧化法面临着高效催化剂的研发以及催化剂的回收和二次污染等问题, 而且该方法对设备要求也相对较高; 生化法则不适于处理高浓度废水^[4-5]。而吸附法作为一种操作相对简单、适应性强的物理化学处理方法, 被广泛应用于含酚废水的处理。

收稿日期: 2011-06-28

基金项目: 湖北省自然科学基金重点项目(2009CDA11);

武汉市农副资源循环利用与新产品开发工程技术中心资助项目(201120637175);

武汉工业学院研究生创新计划项目(2010cx002)

作者简介: 熊进(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水产品资源的综合利用与开发。E-mail: xblxwmxlj@163.com

* 通信作者: 汪海波(1971—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学与天然产物开发。E-mail: wanghaibo@whpu.edu.cn

目前用于处理含酚废水的吸附剂材料以活性炭、大孔树脂和沸石为主,但其较高的成本费用、较低的吸附性能在很大程度上阻碍了这类吸附剂的广泛应用^[6]。所以,寻找来源广泛,成本低廉且具有较好吸附效果的吸附剂材料用于含酚废水处理显得尤为迫切。随着近年来水产加工业的蓬勃发展,作为水产加工的主要废弃物之一的鱼鳞,其总量迅猛增加。当前,这些废弃下脚料不仅没有得到有效利用而且严重污染环境,已成为水产加工企业亟待解决的问题之一^[7]。国内外学者的研究表明,鱼鳞中的主要成分是胶原蛋白和羟基磷灰石,胶原蛋白中含有大量的羧基、羟基、羰基等能与有机物产生配位络合的官能团;而羟基磷灰石则可以通过离子交换、表面吸附和溶解沉淀等方式有效地吸附金属离子或其他化合物^[8]。因此,鱼鳞具有开发成为高效吸附剂并应用于环境废水治理的潜在价值,但目前尚未见这方面的相关报道。

本实验以草鱼鱼鳞为原料制备生物吸附剂,着重开展鱼鳞吸附剂对水溶液中对苯二酚的最佳吸附条件研究,并在此基础上,通过吸附动力学和吸附热力学分析,探讨鱼鳞吸附剂对水溶液中对苯二酚的吸附机理,以期对鱼鳞吸附剂的深度开发及应用提供有价值的科学依据和开发思路。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

新鲜草鱼购自武汉市常青花园超市。

对苯二酚 国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠、乙酸等均为国产分析纯。

GZX-9070MBE 数显鼓风干燥箱 上海博讯实业有限公司医疗设备厂; T6 紫外-可见分光光度计 北京普析仪器通用仪器有限公司; HH-2 数显恒温水浴锅 国华电器有限公司; TGL-16 型高速离心机 江苏金坛市环宇科学仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 鱼鳞吸附剂的制备

新鲜草鱼取鱼鳞后用水反复洗涤,去除鱼鳞表面附着的鱼体组织成分后置于烘箱内 35℃ 条件下干燥至鱼鳞变脆,然后用粉碎机粉碎并过 80 目筛后收集于广口瓶中, -20℃ 保存备用^[8]。

1.2.2 吸附条件对鱼鳞吸附剂吸附性能的影响

取一定浓度的对苯二酚溶液模拟废水 100mL 置于锥形瓶中,加入适量鱼鳞吸附剂后于恒温振荡器中以 90r/min 进行振荡吸附,吸附完成后定量吸取上清液, 10000r/min 离心分离后测定上清液中对苯二酚的质量浓度。以吸附率和吸附容量作为吸附剂吸附性能的评价指标,分别改变吸附溶液体系 pH 值(吸附剂用量 1g/L、对

苯二酚溶液质量浓度 30mg/L, 吸附时间为 4h)、鱼鳞吸附剂的用量(pH7、对苯二酚溶液质量浓度 30mg/L, 吸附时间为 4h)、对苯二酚水溶液初始质量浓度(pH7、吸附剂用量 0.5g/L、吸附时间为 4h)、吸附时间(pH7、鱼鳞吸附剂用量 0.5g/L、对苯二酚溶液质量浓度 100mg/L)、吸附温度(pH7、鱼鳞吸附剂用量 0.5g/L、对苯二酚溶液质量浓度 100mg/L, 吸附时间为 8h),考察各因素对鱼鳞吸附剂吸附性能的影响。采用紫外分光光度法测定水溶液中对苯二酚质量浓度,测定波长为 287nm^[1],实验测定标准曲线方程为: $y = 0.0231x + 0.0026$, $r^2 = 0.999$ (式中, x 为对苯二酚水溶液质量浓度/(mg/L); y 为对苯二酚质量浓度对应的吸光度)。

$$\text{吸附率}/\% = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{吸附容量}/(\text{mg/g}) = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: ρ_0 为对苯二酚溶液初始质量浓度/(mg/L); ρ_1 为吸附过程中对苯二酚的动态质量浓度/(mg/L); ρ_e 为吸附平衡时对苯二酚质量浓度/(mg/L); V 为反应液体积/L; m 为鱼鳞吸附剂质量/g。

1.2.3 吸附动力学和热力学实验

以对苯二酚为目标吸附物质,参考文献[9-10]方法,分别在不同的对苯二酚质量浓度(80、100、150mg/L)和不同吸附温度(298、308K)条件下进行吸附实验,采集实验数据并进行吸附动力学和热力学分析。

2 结果与分析

2.1 吸附条件对鱼鳞吸附性能的影响

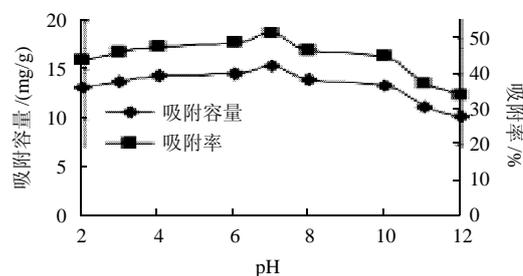


图1 pH 值对鱼鳞吸附对苯二酚效果的影响
Fig.1 Effect of pH on hydroquinone adsorption

由图 1 可知,吸附体系的 pH 值对鱼鳞吸附剂的吸附性能有较为显著的影响。在 pH 值为 7 时,吸附效果最好,而在酸性或碱性条件下时,鱼鳞吸附剂对对苯二酚的吸附效果均出现下降趋势。这说明鱼鳞对对苯二

酚的吸附可能是带电基团之间相互作用的结果, pH 值的改变会直接影响鱼鳞表面的电负性, 进而改变其表面功能性官能团的电荷状态, 并且可能影响对苯二酚的亲水性, 从而导致其吸附效果的变化。

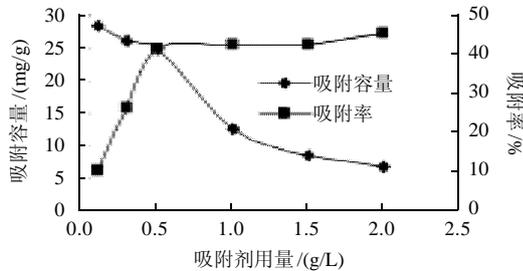


图2 鱼鳞用量对其吸附对苯二酚效果的影响

Fig.2 Effect of adsorbent dose on hydroquinone adsorption

由图2可知, 在对苯二酚质量浓度一定的条件下, 随着鱼鳞吸附剂用量的减少, 其吸附容量也相应减小, 而吸附率则逐渐增加; 当吸附剂用量为0.5g/L左右时, 吸附率与吸附容量数值相等, 提示在该吸附剂用量条件下, 目标物质的吸附效果和吸附剂的利用效率均比较理想。

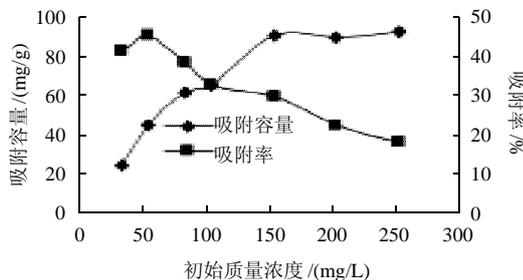


图3 初始对苯二酚质量浓度对鱼鳞吸附效果的影响

Fig.3 Effect of initial hydroquinone concentration on hydroquinone adsorption

由图3可知, 在吸附剂用量一致的情况下, 随着对苯二酚初始质量浓度的不断增加, 鱼鳞吸附剂的吸附容量逐渐提高而对苯二酚的吸附率却逐渐下降, 在对苯二酚溶液质量浓度为100mg/L时, 对苯二酚吸附率与吸附剂吸附容量在数值上相等, 提示在该对苯二酚初始质量浓度条件下, 目标物质的吸附效果和吸附剂的利用效率均比较理想。

由图4可知, 随着吸附时间的延长, 鱼鳞吸附剂对对苯二酚的吸附容量和吸附率逐渐增加, 在0~4h内快速增加, 8h后吸附趋于饱和, 即吸附过程达到平衡。

由图5可知, 温度对鱼鳞吸附对苯二酚的效果有显著影响, 当吸附体系温度高于35℃时, 随着温度的升

高, 鱼鳞吸附剂的吸附容量迅速减小, 说明提高温度不利于对苯二酚的吸附。这可能是由于温度过高会影响鱼鳞与对苯二酚间化学基团的相互作用, 或是加快了对苯二酚的解吸附作用。考虑到实际操作问题, 鱼鳞对对苯二酚吸附的适宜温度应小于35℃, 本实验选择25℃。

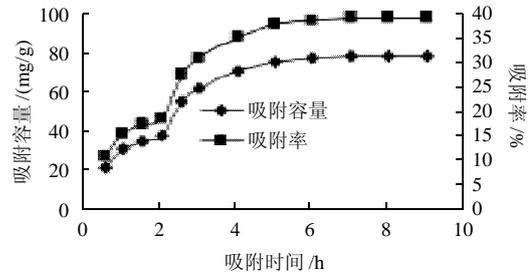


图4 吸附时间对鱼鳞吸附对苯二酚效果的影响

Fig.4 Effect of adsorption time on hydroquinone adsorption

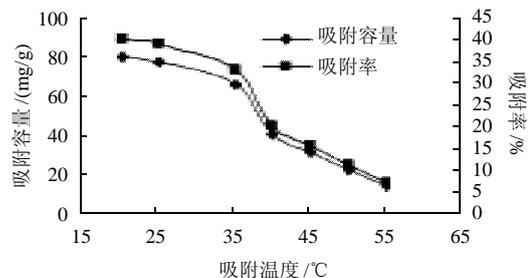


图5 温度对鱼鳞吸附对苯二酚效果的影响

Fig.5 Effect of adsorption temperature on hydroquinone adsorption

2.2 鱼鳞吸附对苯二酚的动力学研究

吸附过程的动力学模型是研究吸附机理和预测吸附效果的重要手段。本研究分别采用准一级、准二级和Elovich动力学方程对鱼鳞吸附对苯二酚的动力学数据进行拟合, 以期得到最适合的描述^[11-13]。

准一级吸附模型是描述吸附行为的经典模型, 其表达式为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级吸附模型建立在吸附剂与吸附质之间发生电子共享或电子得失的吸附基础上, 其表达式为:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

Elovich动力学模型基于吸附速率随吸附剂表面吸附量的增加而成指数下降, 其简化的数学表达式为:

$$q_t = (1/\beta_E) \ln(\alpha_E \beta_E) + (1/\beta_E) \ln t \quad (5)$$

式中: t 为吸附作用的时间/h; k_1 为准一级吸附速率常数/h⁻¹; k_2 为准二级速率常数/(g/(mg·h)); q_t 为在任意时间时的吸附量/(mg/g); q_e 为在平衡时的吸附量/(mg/g); α_E 为初始吸附速率常数/(mg/(g·h)); β_E 为脱附速率常数/(g/mg)。

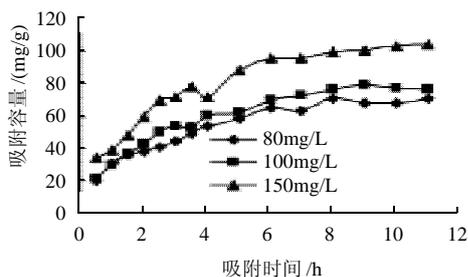


图6 鱼鳞吸附对苯二酚的动力学曲线

Fig.6 Kinetic curves for adsorption of hydroquinone onto grass carp scales

以对苯二酚为目标吸附物质, 分别在不同对苯二酚初始质量浓度条件下进行吸附实验, 绘制吸附动力学曲线, 结果如图6所示。在吸附初期, 鱼鳞的吸附容量迅速上升, 随后趋于平缓, 直至吸附平衡。在相同的实验条件下, 鱼鳞对对苯二酚的吸附容量随着对苯二酚质量浓度的增加而增加。因此, 对苯二酚初始质量浓度是影响鱼鳞吸附作用的主要因素之一。在鱼鳞吸附剂用量一定的条件下, 对苯二酚质量浓度越高, 可供鱼鳞吸附的对苯二酚分子相对越多, 同时, 对苯二酚在溶液主体和鱼鳞粉外表面液膜间的质量浓度差就越大, 对苯二酚分子向鱼鳞表面的迁移动力也就越大。因此, 增大对苯二酚质量浓度有利于提高鱼鳞的吸附容量。同时, 初始对苯二酚质量浓度高的水溶液达到吸附平衡所需的时间也相对较长。如对苯二酚质量浓度为80mg/L时, 达到吸附平衡所需时间约为6h, 吸附容量为65.25mg/g, 对苯二酚质量浓度为100mg/L和150mg/L时, 达到吸附平衡则需要8h和10h, 吸附容量分别达到76.71mg/g和103.86mg/g。

分别采用准一级、准二级和Elovich动力学方程对图6的实验数据进行拟合, 拟合结果表明(表1), 在3个实验质量浓度条件下, 准一级和Elovich动力学模型拟合线性相关性相对较差($R^2 < 0.980$), 而准二级动力学方程拟合的线性相关性较好($R^2 > 0.988$), 说明准二级动力学方程能更好的描述鱼鳞吸附对苯二酚的动态过程。这是因为准一级模型在实际应用上有着一定的局限性, 只适合描述吸附初始阶段^[14]。相比之下准二级模型包含了吸附行为的整个过程, 如外部液膜扩散、表面吸附、颗粒内扩散等, 能更准确地反映对苯二酚在鱼鳞上的吸附机理^[15]。从准二级方程计算得到的 $q_{e,cal}$ 相对实验值 $q_{e,exp}$ 偏高, 这是由于吸附开始后, 伴随着对苯二酚质量浓度逐渐下降, 吸附推动力也相应降低, 当水溶液中对苯二酚的质量浓度下降至一定程度后, 鱼鳞对对苯二酚的吸附容量也相应减少。

表1 鱼鳞吸附对苯二酚的动力学拟合参数
Table 1 Parameters of three kinetic models describing adsorption of hydroquinone onto grass carp scales

动力学模型	参数	对苯二酚质量浓度/(mg/L)		
		80	100	150
准一级方程	k_1/h^{-1}	0.398	0.388	0.393
	R^2	0.962	0.970	0.973
准二级方程	$q_{e,exp}/(mg/g)$	65.15	76.71	103.87
	$q_{e,cal}/(mg/g)$	90.91	100.00	125.00
	$k_2/(g/(mg \cdot h))$	0.00465	0.00417	0.00400
	R^2	0.988	0.992	0.990
Elovich方程	$\alpha E/(mg/(g \cdot h))$	87.65	90.71	140.76
	$\beta E/(g/mg)$	0.0557	0.0482	0.0384
	R^2	0.971	0.980	0.967

2.3 鱼鳞吸附对苯二酚的热力学研究

平衡吸附等温线可以研究吸附剂与被吸附物质之间的相互作用以及各类参数对吸附状态的影响, 是热力学研究中很重要的组成部分^[16]。本研究采用最常见的Langmuir和Freundlich等温吸附方程对吸附等温线数据进行拟合, 以描述其吸附机制。

Langmuir等温吸附方程属于理论推导公式, 其表达式为:

$$q_e = \frac{q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \tag{6}$$

Freundlich等温吸附方程是建立在实验基础上的经验公式, 其表达式为:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \tag{7}$$

式中: q_e 为平衡时的吸附容量/(mg/g); ρ_e 为平衡时的溶液质量浓度/(mg/L); q_m 为单层包和吸附容量/(mg/g); K_L 为Langmuir吸附常数; K_F 为Freundlich吸附系数; n 为常数。

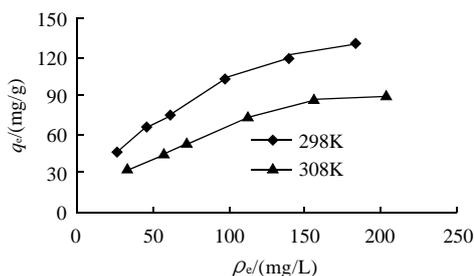


图7 不同温度条件下鱼鳞对对苯二酚的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherms for hydroquinone onto grass carp scales at different temperatures

表2 鱼鳞吸附对苯二酚的等温线拟合结果

Table 2 Isothermal parameters for adsorption of hydroquinone onto grass carp scales

温度/K	Langmuir吸附等温方程			Freundlich吸附等温方程		
	R^2	$q_m/(mg/g)$	$K_L/(L/mg)$	R^2	$K_F/(L/mg)$	n
298	0.977	6.135	0.441	0.993	8.035	1.842
308	0.958	4.762	0.265	0.989	3.802	1.629

根据在 298K 和 308K 条件下鱼鳞对对苯二酚的吸附实验数据, 绘制吸附等温线, 结果如图 7 所示。结果表明, 鱼鳞对对苯二酚的平衡吸附容量随溶液温度的升高而降低, 表明该吸附行为是一个放热过程。分别利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对等温吸附数据进行拟合, 拟合所得参数见表 2。可以看到, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均能较好地描述鱼鳞对对苯二酚的等温吸附行为, 但对比拟合相关系数, Freundlich 等温吸附方程对该过程的描述更为准确, 其相关系数均大于 0.989, 表明了该吸附过程是以物理吸附为主, 包含化学吸附的多层吸附过程^[17]。Freundlich 等温吸附方程 $n > 1$, 表明了鱼鳞对水溶液中对苯二酚的吸附是优惠吸附^[17]。

3 结 论

以草鱼鱼鳞为原料制备鱼鳞吸附剂并应用于环境废水中对苯二酚的吸附。研究着重探讨了吸附剂用量、吸附温度等吸附条件对鱼鳞吸附效果的影响, 明确了鱼鳞对对苯二酚的最佳吸附工艺参数。在此基础上, 通过动力学方程和热力学方程的拟合, 研究了鱼鳞对对苯二酚的吸附机理。研究结果表明, 在溶液 pH7、鱼鳞吸附剂用量为 0.5g/L、对苯二酚溶液质量浓度为 100mg/L、吸附温度为 25℃、吸附时间为 8h 时, 鱼鳞对对苯二酚的吸附容量可达到 76.71mg/g, 优于相同吸附条件下活性炭的吸附效果^[3], 说明鱼鳞在酚类废水处理中具有有良好的应用前景。动力学分析表明, 准二级动力学模型能更准确地描述鱼鳞对对苯二酚的吸附动力学过程, 其相关系数均大于 0.988。热力学分析表明, Freundlich 等温吸附方程能更好地描述鱼鳞对对苯二酚的等温吸附过程, 其相关系数均大于 0.989。动力学和热力学分析结果表明, 该吸附行为以物理吸附为主, 包含化学吸附的多层吸附过程, 低温有利于吸附的进行。

参 考 文 献:

- [1] 孙越, 陈金龙, 李爱民, 等. 复合功能树脂吸附对苯二酚的热力学研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(6): 7-11.
- [2] 吴勇民, 黄咸雨, 胡何兵, 等. 含酚废水处理新技术及其发展前景[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(3): 150-153.
- [3] 杨凯. 活性炭对对苯二酚的吸附试验研究[J]. 工业用水与废水, 2007, 39(3): 62-64.
- [4] 张文军, 王旭, 李强. 含酚废水处理技术的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(1): 5-7.
- [5] 常青. 酸催化氧化法处理含对苯二酚废水的方法[J]. 四川环境, 2003, 22(4): 62-63.
- [6] 高超, 王启山. 吸附法处理含酚废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(1): 1-4.
- [7] 李闻欣, 杨明来, 王润辰, 等. 鱼鳞水法制胶的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 346-348.
- [8] NADEEM R, ANSARI T M, KHALID A M. Fourier transform infrared spectroscopic characterization and optimization of Pb (II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scale[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1/2): 64-73.
- [9] 谢杰, 陈天虎, 庆承松, 等. 稻壳发电残余物稻壳灰对有机物的吸附作用[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5): 283-287.
- [10] 李坤权, 郑正, 罗兴章, 等. KOH 活化微孔活性炭对对硝基苯胺的吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2010, 30(2): 174-179.
- [11] KARGI F, CIKLA S. Biosorption of zinc (II) ions onto powdered waste sludge(PWS): kinetic and isotherms[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 38(5): 705-710.
- [12] HO Yuhshan, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [13] CHIEN S H, CLAYTON W R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil[J]. Soil Sci Soc Am J, 1980, 44: 265-268.
- [14] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析[J]. 分析科学学报, 2005, 21(2): 127-130.
- [15] 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]. J Colloid Interface Sci, 2004, 278(1): 18-25.
- [16] GUIOCHON G, SHIRAZI S G, KATTI A M. Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography[M]. Boston: Academic Press, 1994: 109.
- [17] DWIVEDI C P, SAHU J N, MOHANTY C R, et al. Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1/3): 596-603.