

草鱼鱼鳞对刚果红的吸附性能及其机理

熊进¹, 汪海波^{2*}, 张国艳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,比较了该鱼鳞吸附剂对几种不同化学染料的吸附效果,研究了其对刚果红的最佳吸附条件及相关影响因素,并通过吸附动力学和吸附热力学分析以及吸附前后的红外光谱分析,初步探讨了鱼鳞吸附剂对刚果红的吸附机理。实验结果表明,鱼鳞吸附剂对含有磺酸根基团的染料具有良好的吸附能力,其对不同染料的吸附效果依次为:刚果红>胭脂红>亮蓝>日落黄>亚甲基蓝;在室温条件下,鱼鳞吸附剂吸附刚果红的最佳吸附条件为:吸附剂用量0.2 g/L、体系pH 7.0、刚果红初始浓度为14 μg/mL;吸附热力学和动力学分析表明,鱼鳞吸附剂对刚果红的吸附是一种以不可逆方式自发进行的吸热过程,准二级动力学模型可以较好地反映这种动态吸附行为。红外光谱分析表明,鱼鳞吸附剂中参与吸附刚果红的功能性官能团主要包括氨基、羧基、磷酸根和碳酸根等,其分别归属于鱼鳞中的蛋白质和羟基磷灰石类成分。

关键词:鱼鳞;刚果红;吸附;吸附机理

中图分类号:TS 254.9

文献标志码:A

随着现代印染工业的高速发展,印染废水排放总量不断增大并逐渐成为当前土壤、水体的主要污染源之一^[1]。印染废水中含有的大量稠环芳香族、芳香族和杂环类化合物,这些污染物在水体中比较稳定且较难去除,对环境危害十分严重^[2]。在传统的废水污染治理领域中,处理印染废水的方法主要有混凝、电解、活性炭吸附、活性污泥法、膜分离、氧化等,但这些方法都有不同的局限性,如效率低、成本高或使用后易造成二次污染等问题,使其难以被广泛应用。

近年来,寻找并开发一种高效、成本低廉且来源广泛的生物质材料作为吸附剂处理印染废水一直是学者关注的重点^[3-5]。鱼鳞作为水产加工的主要废弃物之一,随着近年来水产加工业的蓬勃发展,其总量迅猛增加。当前,这些废弃的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。大量研究表明,鱼鳞中的主要组成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。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,但目前尚没有这方面的相关报道。

本研究以草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)鱼鳞为原料制备生物吸附剂,重点开展鱼鳞吸附剂对几种不同化学染料的吸附效果的比较、最佳吸附条件及相关影响因素的研究,并在此基础上,尝试通过吸附动力学和吸附热力学分析以及吸附前后的红外光谱分析,初步探讨鱼鳞吸附剂对刚果红的吸附机理,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 材料与方法

1.1 实验材料

新鲜草鱼购自于武汉市常青花园超市。刚果

收稿日期:2011-07-01 修回日期:2011-10-12

资助项目:国家自然科学基金面上项目(21076166);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基金计划项目(2010cx002)

通讯作者:汪海波,E-mail:wanghaibo@whpu.edu.cn

红、亚甲基蓝、胭脂红、日落黄、亮蓝、购自 AMRESCO 公司;氢氧化钠、盐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);85-2 型恒温磁力搅拌器(巩义予华仪器厂);V-1100 型可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);蒸汽灭菌锅(北京市永光明医疗仪器厂);TGL-16 型高速离心机(江苏金坛市环宇科学仪器厂);NEXUS670 傅里叶红外光谱仪(美国尼高力仪器公司)。

1.2 实验方法

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^[6]。

鱼鳞吸附剂对不同染料吸附效果的比较 在常温条件下,准确称取 0.1 g 的鱼鳞吸附剂分别对质量浓度为 14 mg/L、pH 7.0、体积为 100 mL 的刚果红、亚甲基蓝、胭脂红、日落黄、亮蓝水溶液进行吸附实验,比较鱼鳞吸附剂对不同的染料的吸附效果。采用比色法定量测定目标染料的含量,测定波长和拟合标准曲线方程分别为

刚果红: $\lambda = 495 \text{ nm}$, $y = 0.0457x + 0.0002$, $r^2 = 0.9987$

胭脂红: $\lambda = 508 \text{ nm}$, $y = 0.0238x + 0.0098$, $r^2 = 0.9991$

日落黄: $\lambda = 482 \text{ nm}$, $y = 0.028x + 0.0089$, $r^2 = 0.9998$

亮蓝: $\lambda = 630 \text{ nm}$, $y = 0.1434x - 0.0038$, $r^2 = 0.9973$

亚甲基蓝: $\lambda = 665 \text{ nm}$, $y = 0.2083x - 0.0069$, $r^2 = 0.9947$

式中, x 为目标染料水溶液浓度(mg/L); y 为染料浓度对应的吸光值。

吸附条件对鱼鳞吸附剂吸附性能的影响 选择刚果红为目标吸附物质,以吸附率(%)和吸附容量(mg/g)作为吸附剂吸附性能的评价指标,分别改变鱼鳞吸附剂的用量、刚果初始红浓度、吸附温度、吸附溶液体系 pH 等条件,考察各因素对鱼鳞吸附剂吸附性能的影响。

$$\text{吸附率}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_1}{C_0} \right) \times 100$$

$$\text{吸附容量 } q(\text{mg/g}) = \left[\frac{(C_0 - C_e)V}{m} \right]$$

式中, C_0 为刚果红初始浓度(mg/L), C_1 为吸附过程中刚果红的动态浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡时刚果红浓度(mg/L), V 为反应液体积(L), m 为鱼鳞吸附剂质量(g)。

吸附动力学和热力学试验 以刚果红为目标吸附物质,参考文献[7]方法,分别在不同鱼鳞用量(0.1、0.5、1.0 g/L)和不同吸附温度(25、40、50 ℃)条件下进行吸附实验,采集实验数据并开展吸附动力学和热力学分析。

不同方法的前处理对鱼鳞吸附效果的影响 分别采用盐酸处理和热处理的方法对鱼鳞吸附剂进行前处理,然后进行刚果红的吸附实验,研究不同的前处理方法对鱼鳞吸附剂吸附性能的影响。盐酸前处理:取适量鱼鳞吸附剂在 0.5 mol/L 的盐酸溶液中于室温条件下浸泡处理 24 h 后过滤分离;热处理:各取适量鱼鳞吸附剂分别在干燥箱中 105 ℃ 加热处理 2 h;在蒸馏水中煮沸 1 h;在蒸汽灭菌锅中于 0.15 MPa、121 ℃ 下湿热处理 30 min。所有预处理的鱼鳞吸附剂分离后用蒸馏水洗涤至中性,并干燥备用。

傅里叶红外光谱分析 采用傅里叶红外光谱法分析鱼鳞吸附剂在吸附前后各化学基团的变化情况。测定方法:吸附剂样品充分研磨后与 KBr 混匀、压片,测定波长范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数为 4 次。

2 结果

2.1 鱼鳞吸附剂对不同染料吸附效果的比较

在相同条件下用鱼鳞吸附剂对不同种类的染料开展吸附试验,实验结果如图 1 所示。从图中可以看到,鱼鳞吸附剂对不同染料的吸附效果有较为明显的差异。相同条件下,其吸附率大小依次为刚果红(96.17%) > 胭脂红(92.63%) > 亮蓝(66.53%) > 日落黄(66.06%) > 亚甲基蓝(33.27%)。鱼鳞吸附剂对不同染料吸附效果的差异性可能与染料结构有关。吸附效果较好的刚果红、胭脂红、日落黄、亮蓝四种染料均具有共同的结构特征,即都带有磺酸基团,特别是刚果红还具有游离的氨基,这些基团的存在可能使它们更容易与鱼鳞表面氨基、羟基、碳酸根等基团产生相互作用,从而实现高效吸附。

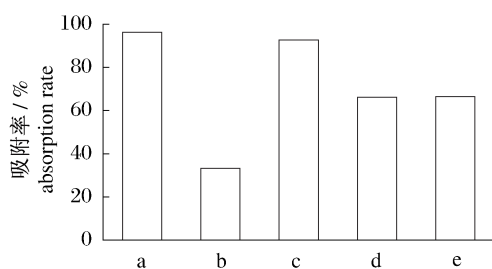


图1 鱼鳞对不同染料吸附效果比较

a. 刚果红; b. 亚甲基蓝; c. 胭脂红; d. 日落黄; e. 亮蓝。

Fig. 1 The comparison of different dye absorption

a. Congo red; b. methylene blue; c. carmine; d. sunset yellow; e. brilliant blue.

2.2 吸附条件对鱼鳞吸附效果的影响

不同条件下鱼鳞吸附剂对刚果红的吸附效果如图2~图5所示。从图中可以看到,在刚果红浓度一定的条件下,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(图2);当吸附剂用量为0.2 g/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。

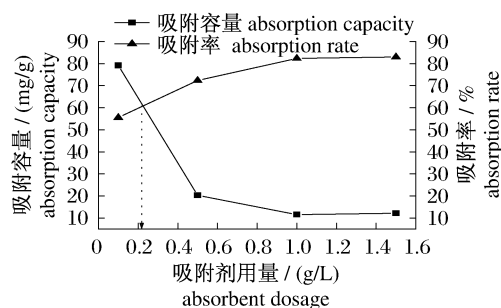


图2 吸附剂用量对鱼鳞吸附刚果红的影响

Fig. 2 Effect of adsorbent dosage on absorption of Congo red

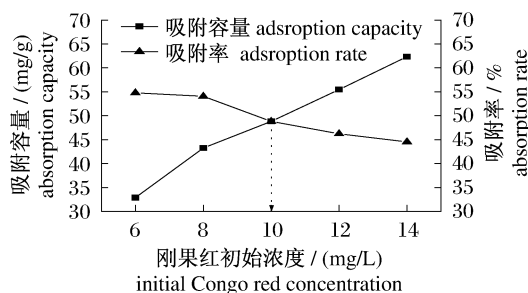


图3 刚果红初始质量浓度对鱼鳞吸附刚果红的影响

Fig. 3 Effect of initial Congo red concentration on absorption

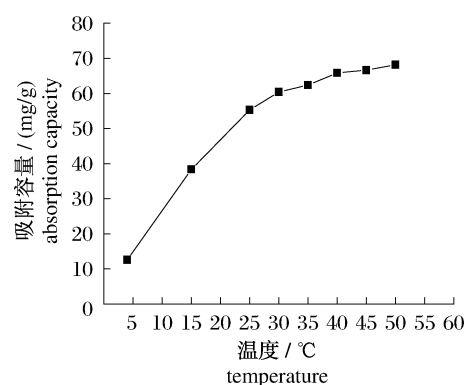


图4 温度对鱼鳞吸附刚果红的影响

Fig. 4 Effect of temperature on absorption of Congo red

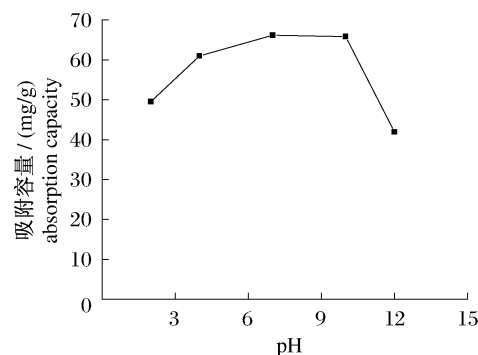


图5 初始pH对鱼鳞吸附刚果红的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on absorption of Congo red

在吸附剂用量一致的情况下(图3),随着刚果红初始浓度的不断增加,鱼鳞吸附剂的吸附容量逐渐提高而对刚果红的吸附率却逐渐下降,在刚果红浓度为10 mg/L时,刚果红吸附率与吸附剂吸附容量在数值上相等,提示在该刚果红初始浓度条件下,目标物质的吸附效果和吸附剂的利用效率均比较理想。

随着温度的上升,鱼鳞吸附剂对刚果红的吸附容量逐渐增大,当温度达到40 °C后,其吸附容量趋于平衡(图4)。该现象说明鱼鳞吸附剂对刚果红的吸附是一个吸热过程,适度提高吸附温度有利于增强吸附效果。

吸附体系的pH对鱼鳞吸附剂的吸附性能有显著影响。在pH为7~9时,吸附效果较好,而在弱酸性或弱碱性条件下时,鱼鳞吸附剂对刚果红的吸附效果均出现明显的下降趋势(图5)。这说明鱼鳞对刚果红的吸附是带电基团之间相互作用的结果,pH的改变会直接影响吸附剂表面功能

性官能团和刚果红分子中的带电基团的电荷状态,从而导致其吸附效果的变化。

2.3 鱼鳞吸附剂和活性炭吸附剂对刚果红吸附效果的比较

在相同条件下分别用鱼鳞和活性炭吸附剂对刚果红溶液进行吸附试验,比较二者的吸附效果,实验结果如图 6 所示。结果表明,当吸附达到平衡时,鱼鳞和活性炭吸附剂的吸附容量分别 74.6 和 27.8 mg/g,鱼鳞的吸附效果远好于活性炭,说明鱼鳞在染料废水处理领域具有较好的开发价值。

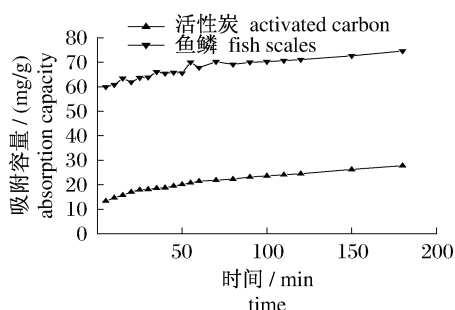


图 6 活性炭和鱼鳞吸附刚果红的比较

Fig. 6 The comparison of effect of fish scales and activated carbon on absorption of Congo red

2.4 吸附动力学

构建吸附过程动力学模型是研究吸附机理和预测吸附效果的重要手段。通常采用准一级或准二级动力学方程模拟吸附的动态过程,其拟合方程分别为^[8-12]:

准一级吸附模型: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

准二级吸附模型: $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$

式中, t 为吸附作用的时间 (min); k_1 为准一级吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]; q_t 是在任意时间时的吸附量 (mg/g); q_e 是在平衡时的吸附量 (mg/g)。

以刚果红为目标吸附物质,分别在不同鱼鳞吸附剂用量和不同吸附温度条件下进行吸附试验,绘制吸附动力学曲线(图 7 和图 8)。分别采用准一级和准二级动力学方程对不同吸附剂用量条件下的实验数据进行拟合,拟合结果表明(表 1),在 3 个实验浓度下,准一级动力学模型拟合线性相关性较差,而准二级动力学方程拟合的线性相关性很好 ($r^2 > 0.991$),说明准二级动力学方程能更好的描述鱼鳞吸附剂吸附刚果红的动态过程。这是因为准一级模型在实际应用上有着一定

的局限性,作图前需要知道 q_e 值,但在实际吸附过程中达到吸附平衡可能需要很长的时间,不太可能准确测得 q_e ,所以准一级模型常常只适合描述吸附初始阶段^[13]。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,能更准确地反映了刚果红在鱼鳞上的吸附机理^[14]。

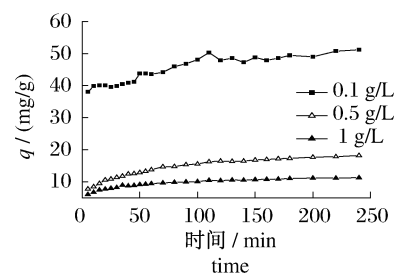


图 7 不同吸附剂用量下鱼鳞吸附刚果红的动力学曲线

Fig. 7 Influence of adsorbent dosages on kinetic curve of Congo red absorption by fish scales

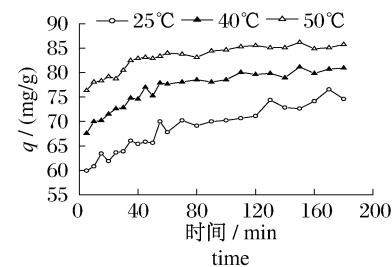


图 8 不同温度下鱼鳞吸附刚果红的动力学曲线

Fig. 8 Influence of temperature on kinetic curve of Congo red absorption by fish scales

采用准二级动力学方程对鱼鳞在不同温度条件下的刚果红吸附曲线进行拟合(表 2),得到在 25、40 和 50 °C 条件下其吸附速率常数 k 分别为 0.005 3、0.006 0 和 0.010 1 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,说明提高温度有助于提高吸附速度。

2.5 吸附热力学

热力学参数 吸附过程的热力学特性可以用标准吉布斯自由能变 (ΔG^0)、标准反应焓变 (ΔH^0) 和标准反应熵变 (ΔS^0) 来进行表征,其与固-液分配系数 ($\frac{q_e}{C_e}$) 之间的关系分别为^[7]

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

式中, $\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ 为吸附分配系数; R 为理想气体常数; T 为绝对温度。

在温度为 298.15, 313.15 和 323.15 K 条件下, 采集鱼鳞吸附剂吸附刚果红的动态吸附曲线

数据(图8), 通过对式(1)中 $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ 与 $1/T$ 作图

(图9), 可得出该吸附过程的表现焓变(ΔH^0)和表现熵变(ΔS^0), 进一步通过式(2)计算可得到不同温度条件下的标准吉布斯自由能变值(ΔG^0)。

表1 不同鱼鳞用量下鱼鳞吸附刚果红的动力学拟合参数

Tab.1 Parameters of two kinetic models for the absorption of Congo red onto fish scales at different adsorbent dosages

初始吸附剂 用量/(g/L) adsorbent dosage	$q_{e,exp}/$ (mg/g)	准一级吸附动力学模型 pseudo first-order kinetics		准二级吸附动力学模型 pseudo second-order kinetics			
		$k_1/(\text{min}^{-1})$	r^2	$k_2/[g/(mg \cdot \text{min})]$	$q_{e,cal}/(\text{mg/g})$	r^2	$q_{e,exp}/q_{e,cal}/\%$
0.1	48.12	0.020	0.858	0.003 96	50	0.993	96.23
0.5	16.36	0.030	0.874	0.003 5	18.18	0.991	89.99
1	10.54	0.028	0.912	0.01	11.11	0.997	94.89

表2 不同温度下鱼鳞吸附刚果红的动力学拟合参数

Tab.2 Parameters of two kinetic models for the absorption of Congo red onto fish scales at different temperatures

温度/ $^{\circ}\text{C}$ temperature	准二级吸附动力学模型 pseudo second-order kinetics			
	$k_2/$ [g/(mg · min)]	$q_{e,cal}/$ (mg/g)	r^2	$q_{e,exp}/$ $q_{e,cal}/\%$
25	0.005 3	71.43	0.998	98.30
40	0.006	83.33	0.998	93.71
50	0.010 1	90.91	0.999	91.20

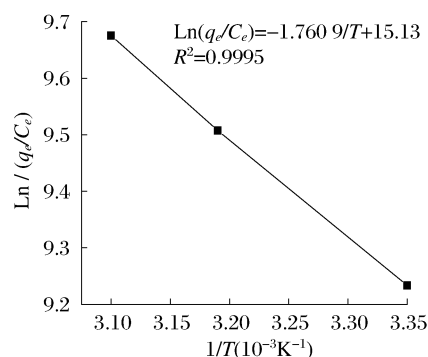


图9 刚果红在鱼鳞上吸附的平衡常数与温度关系

Fig.9 The plot of $\ln(q_e/C_e)$ vs. $1/T$ for the absorption of Congo red by fish scales

从鱼鳞吸附刚果红的热力学数据中可以看到(表3), 其吸附焓变为正值, 说明了该反应是吸热反应, 升温有利于反应的进行。这可能是由于鱼鳞的成分主要是由胶原蛋白和羟基磷灰石组成, 具有一定的吸水性, 在吸附目标物质前, 鱼鳞表面吸附的水分子形成了一层水膜, 而在吸附染料前必须先把水分子从鱼鳞表面解吸(吸热过程), 然后才能吸附刚果红分子^[15]。

反应吸附自由能 ΔG^0 是吸附驱动力的体现, 而表3数据表明鱼鳞吸附刚果红的 ΔG^0 均为负值, 因此本吸附是自发过程。同时, ΔG^0 的绝对值也随着温度升高而增大, 同样证明升温有利于该反应的进行。

鱼鳞吸附刚果红包含了鱼鳞表面水分子的释放和刚果红分子在鱼鳞表面聚集的两个过程。当刚果红在鱼鳞表明聚集时, 其分子自由度下降(熵变 $\Delta S^0 < 0$), 而当水分子从鱼鳞表面解吸附时, 其分子自由度增加(熵变 $\Delta S^0 > 0$)。由于解吸附的水分子数量远远多于染料分子, 因此吸附反应的总熵变值为正值。

表3 鱼鳞吸附刚果红的热力学参数

Tab.3 Thermodynamics parameters for Congo red absorption on fish scales

$\Delta H^0/$ (kJ/mol)	$\Delta S^0/$ [J/(mol · K)]	$\Delta G^0/(\text{kJ/mol})$		
		298.15 K	313.15 K	323.15 K
14.16	124.21	-22.87	-24.74	-25.98

吸附活化能 求解反应活化能的 Arrhenius 公式的线性表达式为^[16]

$$\ln k = \ln A' - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中, k 为反应速率常数; A' 为指前因子; E_a 为反应活化能; R' 为理想气体常数。

通过已经求得的3种温度下的 k 对 $\ln k$ 和 $1/T$ 进行直线拟合。根据线性拟合的斜率可以求出鱼鳞吸附刚果红的活化能。对于二级反应动力学模型, 所得的 $E_a = 19.26 \text{ kJ/mol}$ 。一般来说, 物理吸附的速度较快, 需要的活化能很小, 为 $8.37 \sim$

25.10 kJ/mol;而化学吸附进行的较慢,所需的活化能较大,通常大于 83.72 kJ/mol,这说明该反应以物理吸附为主,吸附速率较快,对温度轻度敏感。

2.6 不同方法的前处理对鱼鳞吸附效果产生的影响

采用不同方法对鱼鳞吸附剂进行前处理后开展刚果红的吸附实验,结果如图 10 所示。从图中可以看到,热处理后(105 °C 热处理、加压处理、沸水浴处理),鱼鳞吸附剂的吸附容量均有不同程度的提升而盐酸前处理后的结果则正好相反。

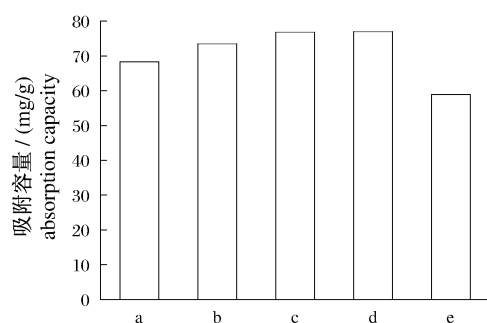


图 10 前处理对鱼鳞吸附刚果红的影响

a. 空白鱼鳞; b. 105 °C 处理; c. 加压处理; d. 沸水浴处理; e. 盐酸处理。

Fig. 10 Effect of pretreatment of fish scales on Congo Red adsorption

a. non-treated fish scales; b. 105 °C heated fish scales; c. autoclaved fish scales; d. boiled fish scales; e. HCl pretreated fish scales.

红外光谱分析表明(图 11),鱼鳞吸附剂在吸附刚果红后其红外吸收特征有比较明显的变化,主要表现在 3 425、1 631、1 400 和 1 080 cm^{-1} 波长处的吸收峰向低波数方向移动且吸收强度明显减小,其中 3 425 和 1 631 cm^{-1} 分别是鱼鳞中蛋白质 N-H 的伸缩振动和 C=O 的伸缩振动吸收峰,而 1 400、1 080 cm^{-1} 分别是鱼鳞中羟基磷灰石碳酸根和磷酸根基团的吸收峰(图 11-a, b),该结果提示鱼鳞中的胶原蛋白类成分和羟基磷灰石类成分均参与了刚果红的吸附。

与处理前的鱼鳞吸附剂相比,经过热处理后(105 °C 热处理、加压处理、沸水浴处理)鱼鳞吸附剂红外光谱吸收峰的变化基本一致(沸水浴处理后鱼鳞红外光谱图见图 12-b),主要表现为 3 425、1 631 cm^{-1} 处的吸收峰分别向低波数和高波数方向移动且吸收强度都有所增加,这可能是由于蛋白质变性,亚基结构破坏,释放出肽链的结果;

1 080 cm^{-1} 处的吸收峰向低波数方向移动且吸收强度变大,这可能是热处理后鱼鳞形成疏松多孔结构,导致矿物质成分暴露所致。结合红外光谱分析结果和热处理前后鱼鳞吸附性能的改变,推测热处理可以导致鱼鳞物理结构和胶原蛋白分子结构的改变,使部分活性官能团暴露,在鱼鳞表面引入了更多的吸附位点,一定程度上提高了鱼鳞对刚果红的吸附能力。

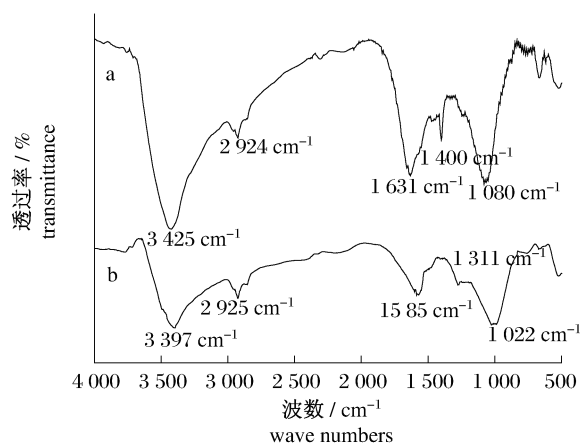


图 11 吸附刚果红前后的鱼鳞红外光谱图

a. 空白鱼鳞; b. 空白鱼鳞吸附后。

Fig. 11 Infrared spectra (IR) of fish scale before and after adsorption of Congo red

a. non-treated fish scales; b. congo red loaded non-treated fish scales.

图 12-a 和图 12-c 分别是盐酸处理前后鱼鳞吸附剂的红外谱图,从中不难发现,经过盐酸处理

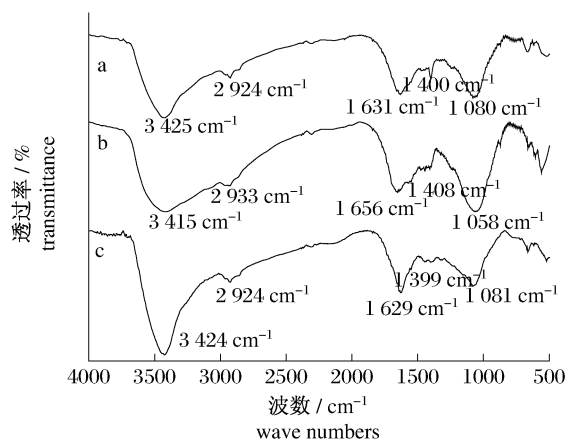


图 12 不同方法前处理后鱼鳞红外光谱图的比较

a. 空白鱼鳞; b. 沸水浴处理; c. 盐酸处理。

Fig. 12 Infrared spectra (IR) of fish scale after different pretreatments

a. non-treated fish scales; b. boiled fish scales; c. HCl pretreated fish scales.

后,鱼鳞吸附剂红外谱吸收峰的变化主要表现为:归属于蛋白质 NH 伸缩振动的 $3\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰强度明显增大,而归属于碳酸根和磷酸根的 $1\ 400$ 、 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 波长处的吸收峰吸收强度明显变小,说明鱼鳞吸附剂经盐酸处理后其成分组成的变化主要表现为矿物质的流失。通过高温灼烧灰分测定,发现鱼鳞经盐酸处理后,其灰分含量由 29.08% 下降至 3.26%,进一步证实了盐酸处理对鱼鳞中矿物质含量的影响。尽管在盐酸处理后,鱼鳞中大部分矿物质成分发生流失,但是其对刚果红的吸附容量与处理前的鱼鳞吸附剂相比仅下降 13.7%,说明在吸附刚果红的过程中,鱼鳞中羟基磷灰石类矿物质成分的吸附贡献较小,而完成主体吸附的是胶原蛋白类成分。

3 结论

本研究以草鱼鱼鳞为原料制备吸附剂,比较了该类吸附剂对几种不同染料的吸附效果并在此基础上,重点开展了鱼鳞吸附剂对刚果红的吸附条件、吸附机理及其影响因素的相关研究。实验结果表明:制备所得的鱼鳞吸附剂对不同染料的吸附性能表现出较大差异,其对几种染料的吸附效果依次为刚果红 > 胭脂红 > 亮蓝 > 日落黄 > 亚甲基蓝;吸附温度、吸附剂用量、体系 pH 等因素对鱼鳞吸附刚果红效果均会产生不同程度的影响;与同等条件下的活性炭相比,鱼鳞吸附剂在对刚果红的吸附性能上展现出了明显的优势;吸附动力学和热力学分析表明,鱼鳞对刚果红的吸附反应是一种自发的吸附行为,适当升高温度有利于吸附的进行,准二级动力学模型能较好地描述这种吸附行为的动态过程;热处理和盐酸处理对鱼鳞吸附剂的吸附性可能产生较为明显的影响,热处理可提高鱼鳞吸附剂的吸附效果,而盐酸处理则正好相反;FTIR 分析表明,在鱼鳞对刚果红的吸附过程中,鱼鳞中蛋白质的氨基、羧基和羟基磷灰石的磷酸根、碳酸根基团对吸附均发挥了关键作用,但相比较而言,蛋白质是鱼鳞对刚果红产生吸附作用的主体吸附成分。

参考文献:

- [1] 张林生,张胜林,夏明芳. 印染废水处理技术及典型工程[M]. 北京:化学工业出版社,2005:105-150.
- [2] 王雯,谢丽,王帅,等. 钢渣对阴离子染料刚果红的吸附特性和机理[J]. 同济大学学报,2010,38(8):

1182-1187.

- [3] 詹予忠,杨向东,李玉博. 刚果红和结晶紫在锯末上的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附,2006,22(2):134-139.
- [4] 史会齐,周嵘,焦贺贤,等. 花生壳综合利用研究[J]. 河南大学学报:自然科学版,2004,34(2):41-43.
- [5] 曾阿妍,颜昌宙,金相灿,等. 金鱼藻对 Cu^{2+} 的生物吸附特征[J]. 中国环境科学,2005,25(6):691-694.
- [6] Raziyan N. Fourier transform infrared spectroscopic characterization and optimization of Pb biosorption by fish scale[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,156:64-73.
- [7] 王芸. 亚甲基蓝在柠檬酸酯化改性麦秆上吸附的动力学和热力学行为[J]. 中山大学研究生学刊,2009,30(4):64-72.
- [8] 赵兵,王国清. 膨润土对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附,2002,18(2):156-160.
- [9] Kastura B, Kulveitova H, Juraj L. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions[J]. Water Research,2005,39(9):1795-1802.
- [10] Amuda O S, Adelowo F E, Ologunde M O. Kinetics and equilibrium studies of absorption of chromium (VI) ion from industrial wastewater using *Chrysophyllum albidum* (Sapotaceae) seed shells[J]. Colloids and Surfaces B,2009,68:184-192.
- [11] Donia A M, Atla A A, Alamrani W A, et al. Effect of structural properties of acid dyes on their absorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,161:1544-1550.
- [12] Ho Y S, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34:451-465.
- [13] 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.
- [14] 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 Colloid and Interface,2004,278:18-25.
- [15] 谷志攀,何少华,周炆,等. 天然硅藻土吸附活性燃料的吸附热力学[J]. 山东化工,2009,38(4):7-10.
- [16] Ei-Shahawi M S, Nassif H A. Retention and thermodynamic characteristics of mercury (II) complexes onto polyurethane foams[J]. Analytica Chimica Acta,2003,481(1):29-39.

Absorption ability and mechanism of fish scales from grass carp to Congo red

XIONG Jin¹, WANG Hai-bo^{2*}, ZHANG Guo-yan²

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

2. College of Chemical and Environmental Technology, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In this study, the sorbent was prepared from fish scale of grass carp and the absorption capability of this sorbent to different chemical dyes was determined. At the same time, the best absorption conditions and the absorption mechanism of this sorbent were studied by use of kinetic and thermodynamic analysis and FTIR assay. The results show that the adsorbent from fish scales has good absorption capacity for the dyes which have sulfonic acid group and the order of adsorbent capabilities to different dyes is: Congo red > carmine > brilliant blue > sunset yellow > methylene blue. While the temperature was 25 °C, the adsorbent dosages was 0.2 g/L, the potential of hydrogen was 7, the concentration of Congo red was 14 μg/mL, and the effect of fish scales sorbent on Congo red was the best. The quasi secondary dynamic model could reflect the isothermal absorption dynamics of different dosage of fish scales sorbent. The results of kinetic and thermodynamic analysis showed that the endothermic process of this adsorbent was spontaneous and irreversible. The infrared analysis showed that the functional groups of fish scales on Congo red absorption were composed of amino, carboxyl, phosphate groups and so on, which belonged to protein and hydroxyapatite of fish scales.

Key words: fish scales; Congo red; absorption; absorption mechanism

Corresponding author: WANG Hai-bo. E-mail: wanghaibo@whpu.edu.cn