

李伊光,郭建忠,刘 力. 改性山核桃外果皮对孔雀石绿的吸附性能研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):406-409.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.144

改性山核桃外果皮对孔雀石绿的吸附性能研究

李伊光¹, 郭建忠², 刘 力²

(1. 浙江农林大学工程学院, 浙江临安 311300; 2. 浙江农林大学理学院/浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 浙江临安 311300)

摘要:以改性山核桃外果皮为吸附剂,考察 pH 值、吸附剂用量、温度等对孔雀石绿(MG)吸附性能的影响及吸附动力学、热力学性质。结果表明,在改性山核桃外果皮用量为 1.0 g/L、初始孔雀石绿浓度 50 mg/L、吸附温度 298 K、吸附时间 360 min 及保持溶液原始 pH 值条件下, MG 去除率可达 99.09%;改性山核桃外果皮对 MG 的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型,是一个自发进行的放热过程。

关键词:山核桃外果皮; 吸附; 孔雀石绿; 动力学模型

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)11-0406-04

孔雀石绿(MG),别称碱性绿、盐基块绿、孔雀绿,分子式为 $C_{23}H_{25}CN_2$,是一种带有金属光泽的绿色结晶体,易溶于水。MG 属三苯甲烷类染料,被广泛用于制陶业、纺织业、皮革业、水产养殖业等^[1]。近年来,随着我国经济飞速发展,制陶业、纺织业、皮革业等在一定程度上得到发展和壮大,相应地产生大量含 MG 的废水。MG 已被确认具有潜在的致癌、致畸、致突变等毒副作用^[2],如果含 MG 废水大量排放到自然水体中,会使水体着色,破坏水生生态系统平衡,甚至危害人体健康。针对 MG 毒性^[3-4],研究人员已经研究多种从废水

中去除 MG 的方法,如凝聚、氧化或臭氧化、光催化降解和活性炭吸附等方法^[5-14]。其中活性炭吸附是相对效果较好的方法,但由于其制备成本较高,应用受到限制。因此,来源丰富、价格低廉、适用范围广的新型生物质吸附剂材料越来越受到国内外研究者的关注,利用多孔性结构的农林废弃物处理成为研究热点。山核桃(*Carya cathayensis* Sarg.)是一种世界性干果,属胡桃科山核桃属,在我国浙、皖两省交界的天目山地区有较大种植面积,年产量巨大。国内外对山核桃的研究主要集中在遗传多样性、成花机理、栽培生理、生态分布方面,有关山核桃外果皮综合利用的研究相对较少。长期以来,由于对山核桃外果皮的研究和开发利用认识不足,一直被作为废弃物丢弃,这不仅污染环境,而且浪费资源,其价值没有得到有效利用。试验以山核桃外果皮为原料,利用甲醛改性制备成生物质吸附剂,并探讨其处理废水中有毒染料 MG 的可行性及影响因素,以期如山核桃外果皮在染料废水中的治理应用提供参考和依据,也为农林废弃物的开发利用探索新

收稿日期:2014-02-11

基金项目:国家自然科学基金(编号:31270619);浙江省科技厅重大项目(编号:2008C12055);浙江农林大学青年教师创新团队(编号:2010RC02);浙江省科技创新活动计划(编号:2012R412051)。
作者简介:李伊光(1989—),男,河南洛阳人,硕士,从事废水吸附处理研究。E-mail:806551186@qq.com。

参考文献:

- [1] Long S R. Genes and signals in the *Rhizobium* - legume symbiosis [J]. *Plant Physiology*, 2001, 125(1): 69-72.
- [2] Triplett E. The molecular genetics of nodulation competitiveness in *Rhizobium* and *Bradyrhizobium* [J]. *Molecular Plant - Microbe Interaction*, 1990, 3: 199-206.
- [3] Robledo E A, Kmiecik K, Oplinger E S, et al. Trifoliotoxin production increases nodulation competitiveness of *Rhizobium etli* CE3 under agricultural conditions [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(7): 2630-2633.
- [4] Triplett E W, Sadowsky M J. Genetics of competition for nodulation of legumes [J]. *Annual Review of Microbiology*, 1992, 46(1): 399-428.
- [5] Chun J Y, Stacey G. A *Bradyrhizobium japonicum* gene essential for nodulation competitiveness is differentially regulated from two promoters [J]. *Molecular Plant - microbe Interactions*, 1994, 7(2): 248-255.
- [6] Sanjuan J, Olivares J. NifA - NtrA regulatory system activates transcription of *nfe*, a gene locus involved in nodulation competitiveness of *Rhizobium meliloti* [J]. *Archives of Microbiology*, 1991, 155(6): 543-548.
- [7] Chen H, Shu M. Note on the root - nodule bacteria of *Astragalus sinicus* L. [J]. *Soil Science*, 1944, 58(4): 291-294.
- [8] Beringer J E. R factor transfer in *Rhizobium leguminosarum* [J]. *Journal of General Microbiology*, 1974, 84(1): 188-198.
- [9] Tas E, Leinonen P, Saano A, et al. Assessment of competitiveness of rhizobia infecting *Galega orientalis* on the basis of plant yield, nodulation, and strain identification by antibiotic resistance and PCR [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62(2): 529-535.
- [10] George M L, Robert F M. Competition among *Rhizobium leguminosarum* bv. *phaseoli* strains for nodulation of common bean [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1992, 38(2): 157-160.
- [11] Gage D J. Analysis of infection thread development using Gfp - and DsRed - expressing *Sinorhizobium meliloti* [J]. *Journal of Bacteriology*, 2002, 184(24): 7042-7046.
- [12] Josephson K L, Bourque D P, Bliss F A, et al. Competitiveness of KIM 5 and Viking 1 bean rhizobia: Strain by cultivar interactions [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1991, 23(3): 249-253.

途径。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

山核桃外果皮取自临安乡下,经自来水浸泡冲洗,除去表面浮尘,再用蒸馏水冲洗干净,在恒温烘箱内 60 ℃ 烘干,粉碎、过筛,收集 60 目以下颗粒备用。

WHY-2S 型水浴恒温振荡器,常州中捷实验仪器制造有限公司生产;T6 新悦型可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产;DGG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司生产;BS224S 型电子天平,赛多利斯科学仪器北京有限公司生产;pHS-3C 型酸度计,上海精密科学仪器有限公司生产。

孔雀石绿,天津巴斯夫化工有限公司生产;甲醛,衢州巨化试剂有限公司生产;其他试剂均为分析纯。

1.2 甲醛改性山核桃外果皮的制备

取 100 g 备用山核桃外果皮,置于 250 mL 圆底烧瓶中;加入 500 mL 甲醛/硫酸混合溶液($V_{\text{甲醛}}:V_{\text{硫酸}}=1:5$),置于水浴中 50 ℃ 温度下加热回流 2 h,抽滤去除溶剂;滤渣用蒸馏水清洗至中性,于 60 ℃ 烘干,即得改性山核桃外果皮,置于干燥器内保存备用。

1.3 孔雀石绿吸附试验

配制 1 000 mg/L 模拟 MG 废水,稀释成不同浓度;取 50 mL 已知浓度 MG 溶液于 150 mL 具塞锥形瓶中,用 0.10 mol/L NaOH 和 0.10 mol/L HCl 调节溶液的 pH 值;加入一定量改性山核桃外果皮吸附剂,置于恒温水浴振荡器中,以 200 r/min 速度振荡一定时间;取出,2 000 r/min 离心 15 min,取上清液,用紫外分光光度法于 618 nm 处测定吸光度,求得吸附后溶液中 MG 的质量浓度,计算改性山核桃外果皮的吸附量。

1.4 吸附效果分析方法

吸附性能的好坏用 MG 去除率 R 和平衡吸附量 q_e 大小来进行评价,计算公式为: $R = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\%$; $q_e = (C_0 - C_e)V/m$ 。式中: C_0 是吸附前 MG 的浓度,mg/L; C_e 是吸附后 MG 的浓度,mg/L; V 为染料溶液的体积,L; m 为吸附剂的质量,g。

2 结果与分析

2.1 pH 值对吸附效果的影响

固定孔雀石绿溶液初始质量浓度 100 mg/L、改性山核桃外果皮投加量 1.0 g/L、吸附温度 298 K、振荡时间 360 min,考察 pH 值对吸附效果的影响。由图 1 可见,溶液 pH 值对吸附效果具有一定影响,随着 pH 值增大,吸附剂吸附能力逐渐提高;当 pH > 7 时,吸附能力基本不变;pH 值在 4~11 范围内,吸附剂对染料的吸附能力都较强,染料的吸附去除率均保持 95% 以上。pH 值低时吸附量较小,是由于 pH 值较低时, $[H^+]$ 较多,会与阳离子染料 MG 产生竞争吸附,从而导致吸附剂吸附能力较差。甲醛改性制备的吸附剂对 MG 具有良好的吸附能力,对 pH 值适用范围较大,孔雀石绿原液 pH 值接近 7,改性山核桃对 MG 有较强的吸附作用,去除率达到 98.33%,为简便试验条件,试验选择维持 MG 原液 pH 值。

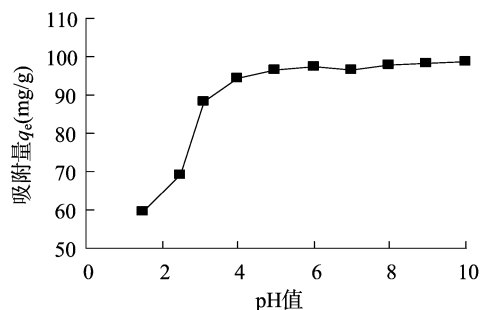


图1 pH值对吸附效果的影响

2.2 吸附剂用量对吸附效果的影响

固定孔雀石绿溶液初始质量浓度 100 mg/L、吸附温度 298 K、振荡时间 360 min,考察不同吸附剂用量对吸附效果的影响。由图 2 可见,当改性山核桃外果皮投加量为 0.4 g/L 时,孔雀石绿去除率仅有 52.03%;随着投加量增加,去除率逐渐升高,当投加量大于 1.0 g/L 时,去除率保持在 90% 以上且变化不明显。由于吸附剂用量为 1.0 g/L 时 MG 去除率 91.24%,基本达到去除目的,经综合考虑,试验选择吸附剂用量为 1.0 g/L。

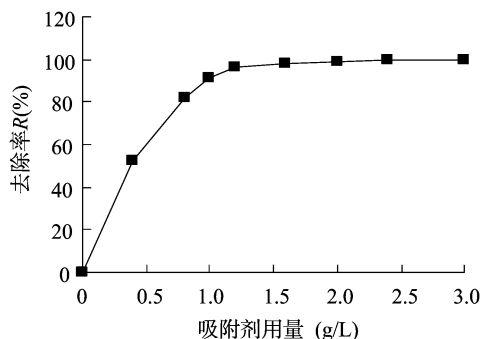


图2 吸附剂用量对吸附效果的影响

2.3 吸附时间对吸附效果的影响

固定孔雀石绿溶液初始质量浓度 100 mg/L、改性山核桃外果皮投加量 1.0 g/L,考察不同吸附温度、吸附时间对吸附效果的影响。由图 3 可见,在 180 min 内,改性山核桃外果皮对孔雀石绿的吸附量增加很快,处于快速吸附阶段;在 180 min 后,随吸附时间延长曲线爬升缓慢,吸附量增加幅度减小;在 300 min 时,MG 吸附趋于平衡。为保证吸附充分,试验选择吸附时间为 360 min。

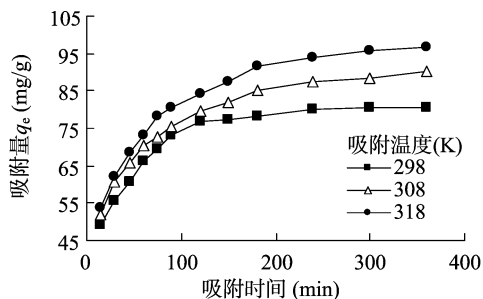


图3 吸附时间对吸附效果的影响

2.4 初始质量浓度对吸附效果的影响

取不同初始质量浓度 MG 溶液,加入改性山核桃外果皮 1.0 g/L,分别在 298、308、318 K 温度下进行吸附试验,考察

初始浓度和温度对吸附效果的影响。由图 4 可见,随着 MG 初始浓度的增大,改性山核桃外果皮对 MG 的吸附量逐渐增加;在 298 K 条件下,当初始 MG 浓度为 50 mg/L 时,吸附量只有 48.6 mg/g;当初始 MG 浓度为 700 mg/L 时,吸附量 143.63 mg/g。这可能是由于孔雀石绿浓度增大,围绕在山核桃外果皮周围的 MG 分子相应增加,使吸附进行得更加充分。

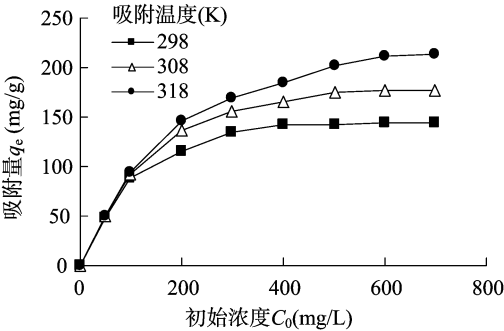


图4 初始浓度对吸附效果的影响

2.5 盐浓度对吸附效果的影响

固定孔雀石绿溶液初始质量浓度 100 mg/L、改性山核桃外果皮投加量 1.0 g/L、吸附温度 298 K、振荡时间 360 min,分别加入不同质量的 NaCl 和 MgCl₂,考察盐浓度对吸附效果的影响。由图 5 可见,溶液中有 Na⁺ 和 Mg²⁺ 存在时,改性山核桃外果皮对 MG 的吸附受到明显影响,呈现同样的变化趋势,随盐浓度的升高,去除率都下降,Mg²⁺ 对吸附的影响比 Na⁺ 稍大。这表明 Na⁺、Mg²⁺ 和 MG 离子共同竞争吸附剂表面的活性位点,Mg²⁺ 所带电荷数也比 Na⁺ 多,Mg²⁺ 对离子强度的贡献比 Na⁺ 大,这也说明共存离子对阳离子染料的影响,与其

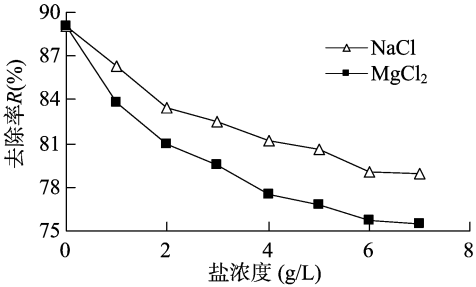


图5 盐浓度对吸附效果的影响

化合价及离子的水合半径等性质有关。

2.6 吸附动力学研究

将不同温度 (*T*) 下时间对吸附效果影响的试验数据,分别用准一级动力学方程[式(1)]、准二级动力学方程[式(2)]进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \tag{1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t. \tag{2}$$

式中:*k*₁ 为准一级吸附速率常数,L/min;*k*₂ 为准二级吸附速率常数,g/(mg·min);*t* 为时间,*q_e* 和 *q_t* 分别是平衡吸附量 and 时间 *t* 时的吸附量,mg/g。

从表 1 可以看出,不同温度下,改性山核桃外果皮对 MG 的吸附都符合准二级动力学模型,*R*² 均大于 0.999,拟合效果优于准一级动力学模型,计算得到的平衡吸附量值与实际平衡吸附量值基本符合。准二级动力学方程可以较好地描述该吸附过程。

表 1 不同温度下动力学模型拟合参数

<i>T</i> (K)	<i>q_e</i> (mg/g)	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		<i>k</i> ₁ (L/min)	<i>q_e</i> (mg/g)	<i>R</i> ²	<i>k</i> ₂ [g/(mg·min)]	<i>q_e</i> (mg/g)	<i>R</i> ²
298	80.76	0.016 1	37.401	0.983 7	0.000 83	84.034	0.999 7
308	90.12	0.010 7	39.457	0.990 4	0.000 55	94.340	0.999 2
318	96.61	0.013 5	52.974	0.979 5	0.000 47	102.041	0.999 1

2.7 吸附热力学研究

选取常见的 Langmuir、Freundlich 吸附等温模型对 MG 等温吸附进行研究,其表达式如下:

Langmuir 方程为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}; \tag{3}$$

Freundlich 方程为:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e. \tag{4}$$

式中:*q_e*、*q_m* 分别为平衡吸附量和最大吸附量,mg/g;*K_L* 为 Langmuir 吸附等温式常数;*K_F* 为 Freundlich 常数;*n* 为经验常数。

将试验数据分别与 Langmuir 和 Freundlich 等温方程进行拟合,由图 6、表 2 可知,Langmuir 和 Freundlich 等温方程均能对吸附做出较好的数学描述,此吸附主要是表面化学吸附,即山核桃外果皮内外表面与孔雀石绿主要是通过分子间的作用而吸附;比较 2 种等温线的 *R*² 值,可见 Langmuir 等温方程更

适于描述其吸附规律,孔雀石绿在山核桃外果皮的吸附中为单分子层吸附,吸附过程是离子吸引力、范德华力及化学杂合力综合作用的结果;Freundlich 等温方程指数 1/*n* 表明吸附的难易程度,1/*n* 远小于 1,说明该吸附剂对孔 MG 的吸附效果很好。

2.8 热力学参数

吸附热力学方程分别见式(5)、式(6):

$$\Delta G = -RT \ln k; \tag{5}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \tag{6}$$

式中:*k* 为平衡吸附系数,即 *K_L*; *T* 为热力学温度,K;*R* 为热力学气体常数,8.314 J/(mol·K);Δ*G* 为吸附自由能,kJ/mol;Δ*H* 为吸附焓,kJ/mol;Δ*S* 为吸附熵,kJ/(mol·K)。

将 Langmuir 等温式中 *K_L* 代入式(5)中的 *k*,可求得 Δ*G*。由式(5)和式(6)得到 $\ln K_L = \Delta S/R - \Delta H/RT$,以 $\ln K_L$ 对 1/*T* 作图(图 7),通过直线斜率和截距可分别求得 Δ*H*、Δ*S*。结果表明,Δ*H* 为 -23.48 kJ/mol,Δ*H* < 0,表明改性山核桃外果皮对孔雀石绿的吸附是放热过程;298、308、318 K 下 Δ*G* 分别为

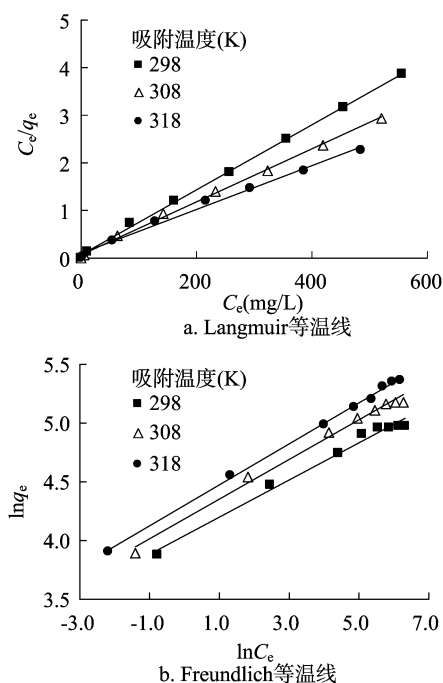


图6 山核桃外果皮对 MG 的吸附等温线

表 2 山核桃外果皮对 MG 吸附等温线模型拟合参数

$T(K)$	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
298	147.06	0.098 5	0.999 0	0.157 0	57.111	0.985 2
308	181.82	0.078 6	0.998 1	0.169 1	65.340	0.992 9
318	217.39	0.054 0	0.992 9	0.173 6	73.582	0.998 1

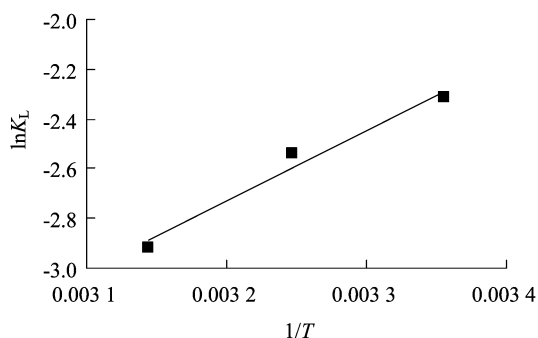


图7 $\ln K_L \sim 1/T$ 的关系

-25.99、-26.28、-26.14 kJ/mol, $\Delta G < 0$, 表明该吸附过程可自发进行; ΔS 为 0.008 4 kJ/(mol · K), $\Delta S > 0$, 说明该吸附过程发生后整个体系的混乱度有所增大。

3 结论

溶液 pH 值、吸附剂用量、吸附时间及吸附温度等对改性山核桃外果皮吸附孔雀石绿(MG)有一定影响。在 MG 初始

浓度 50 mg/L、改性山核桃外果皮用量 1.0 g/L、吸附温度 298 K、吸附时间 360 min 及维持溶液原始 pH 值条件下, MG 去除率可达 99.09%; 准二级动力学方程可以较好地描述改性山核桃外果皮对孔雀石绿的吸附过程; 改性山核桃外果皮对孔雀石绿的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型, 是一个自发进行的放热反应过程。

参考文献:

- [1] 刘 莲, 俞镇慌. 羽毛非织造材料对有毒染料孔雀石绿的吸附研究[J]. 产业用纺织品, 2009, 27(1): 15-20.
- [2] Culp S J, Blankenship L R, Kusewitt D F, et al. Toxicity and metabolism of malachite green and leucomalachite green during short-term feeding to Fischer 344 rats and B6C3F1 mice[J]. Chemical-Biological Interactions, 1999, 122(3): 153-170.
- [3] 翟毓秀, 郭莹莹, 耿 霞, 等. 孔雀石绿的代谢机理及生物毒性研究进展[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2007, 37(1): 27-32.
- [4] 李 宁. 孔雀石绿对健康的影响[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2005(5): 262-264.
- [5] Panswad T, Wongchaisuwan S. Mechanism of dye wastewater color removal by magnesium carbonate-hydrate basic[J]. Water Science and Technology, 1986, 18(3): 139-144.
- [6] Malik P K, Saha S K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(3): 241-250.
- [7] 黄卫红, 刘 瑞, 王晶博, 等. $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 可见光下光催化降解孔雀石绿的研究[J]. 环境科学学报, 2010(8): 1642-1648.
- [8] 张 建, 陈素红, 张成禄, 等. 水枝锦活性炭对孔雀石绿的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3): 1-5, 20.
- [9] 王 艳, 苏雅娟, 李 平, 等. 绿茶微粉对染料亚甲基蓝和孔雀石绿的吸附研究[J]. 中国食品学报, 2011, 11(4): 83-89.
- [10] Gong R M, Jin Y B, Chen F Y, et al. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 865-870.
- [11] Khattri S D, Singh M K. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/2/3): 1089-1094.
- [12] Baek M H, Ijagbemi C O, O S J, et al. Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/2/3): 820-828.
- [13] Tan I A W, Hameed B H, Ahmad A L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 127(1/2/3): 111-119.
- [14] El-Latif M M A, Ibrahim A M, El-Kady M F. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite[J]. Journal of American Science, 2010, 6(6): 267-283.