

蛋壳粉对水中酸性大红的吸附特征研究

杨如意, 咎树婷, 郭富裕, 周 刚, 苏楠楠, 李 静

(安徽师范大学环境科学与工程学院, 安徽 芜湖 241003)

摘 要:采用扫描电镜、激光衍射粒度分析仪和比表面积及孔径分析仪对蛋壳粉(Eggshell powder, ESP)的表面微观结构、比表面积、孔容、孔径等进行了表征。通过静态吸附试验,研究了 ESP 对水中酸性大红的吸附特征和影响因子。结果表明,ESP 对酸性大红的吸附过程符合 Lagergren 准二级动力学方程和 Freundlich 等温模型,是一个放热过程,不能自发进行,属物理吸附。最大吸附率为 70.34%,吸附量为 $0.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, pH 和离子强度是影响吸附率的关键因素。ESP 对酸性大红的吸附能力有限,可作为一种预处理方法,开发综合利用技术是扩大蛋壳资源应用前景的重要途径之一。

关键词:蛋壳粉;资源化;等温模型;离子强度

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)03-0576-08 doi:10.11654/jaes.2014.03.026

Adsorption of Acid Scarlet G by Eggshell Powder from Aqueous Solution

YANG Ru-yi, ZAN Shu-ting, GUO Fu-yu, ZHOU Gang, SU Nan-nan, LI Jing

(College of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Anhui Wuhu 241003, China)

Abstract: China is the largest producer and consumer of eggs in the world and generates 4 million tons of eggshells annually. However, the utilization rate of eggshell in China is less than 1%. Eggshells contain large amount of calcium carbonate and trace amounts of magnesium, phosphorous and other micronutrients. The uses of eggshell are receiving extensive attentions all over the world. This study was designed to explore the application of eggshells in wastewater treatments. Surface microstructure, specific surface area, pore volume and pore radius of eggshell powder(ESP) were determined using scanning electron microscope(SEM), laser diffraction particle size analyzer and surface area and pore size analyzer, respectively. Static adsorption experiment was conducted to investigate adsorption and influencing factors of acid scarlet G by ESP from aqueous solution. Adsorption process of acid scarlet G by ESP could be well described by Lagergren pseudo-second-order kinetic equation and better fitted to Freundlich isotherm model. The negative ΔH^0 and positive ΔG^0 revealed that the adsorption was an exothermic and physical sorption process that could not occurred spontaneously. The maximal removal rate and adsorption capacity of acid scarlet G by ESP were 70.34% and $0.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Solution pH and ionic strength were the most important factors influencing the adsorption process. Overall, ESP could be an alternative adsorbent for pre-treatment of acid scarlet G although its removal rate was limited. Developing an integrated utilization of ESP would expand applications of eggshell resources.

Keywords: eggshell powder; recycling; isothermal model; ionic strength

1985 年以来,中国已连续 28 年位居世界最大的禽蛋生产和消费国^[1]。禽蛋的可食部分仅占其总质量(约 60 g)的 88%左右,蛋壳作为家禽养殖业、餐饮业和食品加工业的主要副产品之一,约占禽蛋总质量的

12%。尽管我国禽蛋资源十分丰富,但利用率却不足 1%,每年丢弃的蛋壳总量超过 400 万 t^[2]。由于难以规模化收集,以及不易生物降解等特性,蛋壳通常未经任何预处理即作为一般固体废物直接进行填埋。蛋壳实际上是一种价值很高的复合物,主要由碳酸钙(94%)、磷酸钙(1%)、有机质(4%)和碳酸镁(1%)组成^[3]。因此,从环境和经济角度考虑,长期以来对蛋壳的处理方式均是不合理的。

目前,蛋壳的价值正受到越来越多的关注,由于其含钙量高通常可作为肥料和饲料添加剂使用^[4],从蛋

收稿日期:2013-09-11

基金项目:国家自然科学基金(41001368);安徽高校省级自然科学研究重点项目(KJ2009A026)

作者简介:杨如意(1979—),男,安徽怀远人,博士,副教授,主要从事重金属污染的生态修复、农业废弃物资源化利用等方面的研究。E-mail:yangruiyi@mail.ahnu.edu.cn

壳中提取的优质钙源、抗菌剂、壳膜等已在食品加工、保鲜和医药等领域得到广泛应用^[5-7]。蛋壳甚至可作为一种廉价的固体催化剂用于生产生物柴油,且具有反应活性高,可重复使用等优点^[8]。施用天然或煅烧过的蛋壳粉(Eggshell powder, ESP)能够降低土壤中 Pb、Cd 等重金属的生物活性,可用于污染土壤的环境修复^[9-10]。蛋壳表面具有气孔,内部呈多孔性结构,能够去除污水中的有机/无机污染物和重金属^[11-14]。我国纺织印染业发达,但印染废水排放量大,色度重,成分复杂,难以生化降解,并有很强“三致”作用,目前主要采用絮凝沉淀法、湿式氧化法、流化床法等进行处理,但存在污泥量大、能耗和处理成本高等问题^[15]。研究发现,ESP 对阴离子染料酸性橙 51 和新型活性染料 Remazol Red 等均具有很强的吸附作用^[16-17]。利用该技术处理印染废水不仅吸附剂资源丰富,成本低,而且染料去除率高,处理方式简便,具有明显的比较优势。

本研究的主要目的在于研究 ESP 对偶氮类阴离子染料酸性大红的吸附特征,确定影响染料去除效率的关键因子,为印染废水的处理开发新型廉价吸附剂,并结合前期研究成果探讨蛋壳资源的综合利用技术。

1 材料与方法

1.1 材料

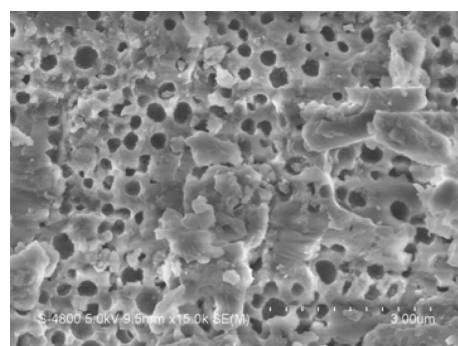
本实验所需蛋壳全部取自安徽师范大学学生食堂。将新鲜蛋壳内残留的蛋清、壳膜洗净后 105 ℃烘干至恒重。然后,在干燥器内冷却至室温,采用研磨法对蛋壳进行破碎,通过药典筛进行粒径分级。筛号分别为 100、120、162、200 和 270 目,对应的 ESP 粒径分别为 0.150、0.125、0.099、0.075 mm 和 0.055 mm。ESP 的比表面积、BJH 脱附孔容和孔径分别通过激光衍射粒度分析仪、比表面积及孔径分析仪测定。ESP 表面微观结构通过场发射扫描电子显微镜进行表征,结果见图 1。

本研究所用酸性大红 G 购自天津裕华经济贸易总公司(CAS 3734-67-6),纯度为 99.99%,分子量为 509.42,吸收峰为 510 nm。将酸性大红配制成 200 mg·L⁻¹ 的储备液,待用。

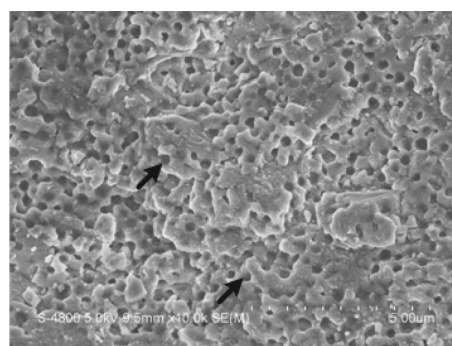
本研究以活性炭(市售)作为对照,比较 ESP 与常用吸附剂对阴离子染料的吸附率。

1.2 研究方法

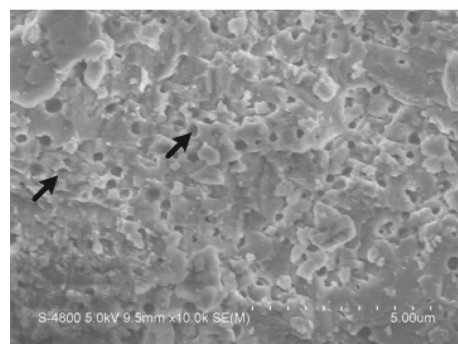
通过紫外可见分光光度计在 510 nm 处测定酸性



(a)粒径 0.150 mm



(b)粒径 0.125 mm



(c)粒径 0.075 mm

箭头表示被破坏的气孔

The arrows indicate broken pores

图 1 不同粒径下 ESP 的表面微观结构、比表面积和孔隙特征

Figure 1 Surface microstructure, specific surface area and porosity characteristics of ESP at different particle sizes

	(a)	(b)	(c)
粒径/mm:	0.150	0.125	0.075
BET 比表面积/m ² ·g ⁻¹ :	0.028	0.100	0.898
BJH 孔容/cc·g ⁻¹ :	0.001	0.002	0.002
BJH 孔径/nm:	2.081	2.063	1.863

大红溶液的吸光值,绘制标准曲线($R^2=0.999$)。酸性大红的吸附量($q, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)通过起始和残留的染料浓度进行计算。

本研究涉及因子较多,因此采用静态吸附实验,依次确定各因子对吸附率的影响。染料浓度和 ESP 用量的初始值分别为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 此条件下测定 ESP 的最佳粒径和吸附动力学曲线。向锥形瓶中加入 100 mL 酸性大红, $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 303 K 下振荡 30 min。随后在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 510 nm 测定上清液吸光值。随后,分别调节上述程序中的温度、染料浓度、离子强度、吸附剂用量、pH 和接触时间等因子,以测定其对吸附率(η)的影响。每个处理均设 3 次重复,以相同条件下未添加吸附剂的阴离子染料吸光值作为空白对照。

1.3 数据分析

使用 SPSS 20.0 对数据进行统计分析,先进行正态分布和方差齐性检验 (Normal distribution and homogeneity of variance test),然后做单因素方差分析 (One-way ANOVA, SPSS Inc., Chicago, USA)。不同处理的均值在 0.05 的显著性水平下做 LSD (Least significant difference) 多重比较。Langmuir 和 Freundlich 等温模型,以及吸附动力学模型的系数与实测值进行回归分析。

2 结果与分析

2.1 ESP 的最佳吸附粒径

起始吸附条件下,ESP 对酸性大红的最大吸附率仅为 8.5%,最佳粒径为 0.125 mm,吸附率远低于活性炭的 76.84% ($P<0.01$, 图 2)。从 0.125 mm 到 0.099 mm,吸附率显著下降,但在 0.099 mm 到 0.075 mm 范围内又呈缓慢上升趋势。由此可见,ESP 对酸性大红的吸附与粒径有关,但并非粒径越小、表面积越大,吸附效率就越高。

2.2 吸附动力学

ESP 的吸附动力学曲线如图 3 所示。30 min 前吸附速率很快,约在 120 min 达到吸附平衡,最大吸附量仅为 $0.334 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附过程中出现两个平台,第一次出现在第 8 min,此时吸附量为 $0.259 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,占平衡吸附量的 77.54%,此后吸附量又快速上升直至 120 min 达到平衡。通过 Lagergren 准一级(方程 1)和准二级动力学(方程 2)模型对吸附数据进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

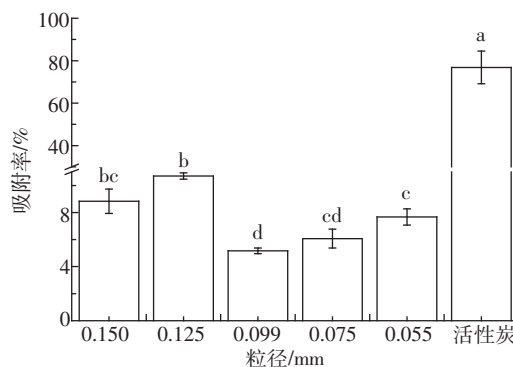


Figure 2 Effects of ESP particle sizes on adsorption rates of acid scarlet G
Initial dye concentration = $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, adsorbent dosage = $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 6.15 and temperature = 303 K

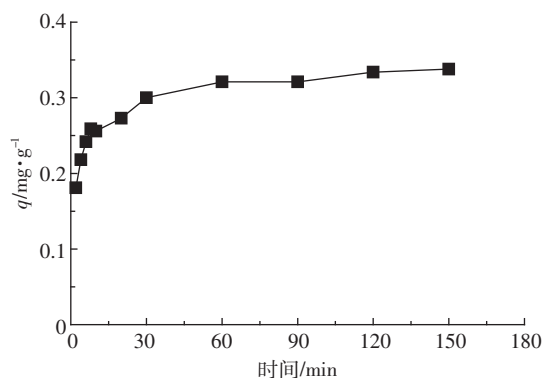


Figure 3 Adsorption kinetics of acid scarlet G by ESP in aqueous solution

q_t 和 q_e 分别是吸附剂在 t 时刻和吸附平衡时的吸附量; $k_1 (\text{min}^{-1})$ 和 $k_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别是 Lagergren 准一级和准二级动力学模型的速率常数。

根据吸附动力学曲线的截距和斜率计算出相应的动力学参数,列于表 1。由于准二级动力学模型的回归系数 ($R^2>0.999$) 更高,因此实测数据与准二级动力学模型的拟合程度更好。另外,根据准二级动力学模型计算得到的 $q_{e, \text{cal}}$ 与实验中实测的 $q_{e, \text{exp}}$ 也更接近。

表 1 ESP 对酸性大红的吸附动力学参数

模型	$q_{e, \text{exp}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1 / min^{-1} $k_2 / \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_{e, \text{cal}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
准一级 Pseudo-first-order	0.338	0.350 3	0.438	0.865 7
准二级 Pseudo-second-order	0.338	2.428 8	0.342	0.999 3

2.3 温度对吸附率的影响和等温吸附方程

本研究分别测定了 293 K、303 K 和 313 K 三种温度下染料浓度在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 5 个浓度水平下的吸附动力学变化。利用 Langmuir(方程 3)和 Freundlich(方程 4)吸附等温方程对实验数据进行模拟。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (3)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

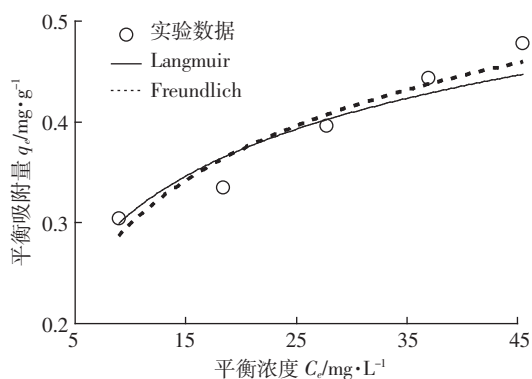
C_e 为吸附质的平衡浓度; $q_{\max}$ 为单位吸附剂的最大吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),可表示单层吸附质占据的表面积大小; K_L 是 Langmuir 常数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$),能够直接反映吸附过程的强度; K_F 和 $1/n$ 是 Freundlich 常数, K_F 为吸附或分配系数,表示单位平衡浓度下吸附剂吸附的酸性大红,斜率 $1/n$ 介于 0~1 之间,表示吸附强度或吸附剂的表面异质性。上述常数计算后列于表 2 和表 3。吸附是否趋向于有利吸附平衡可通过分离因子 R_L 值(公式 5)进行判断^[18], $R_L > 1$ 为不利吸附, $R_L = 1$ 为线性吸附, $0 < R_L < 1$ 为有利吸附, $R_L = 0$ 为不可逆吸附。

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

本研究中 $0 < R_L < 1$, 为有利吸附。当温度由 293 K 升至 303 K 时, 吸附率增大, R_L 值趋于减小, 易于达到吸附平衡; 当温度继续升高, 吸附率降低, R_L 值呈增大趋势, 难以达到吸附平衡。因此, 本研究中最优吸附温度为 303 K, 吸附率为 8.16%。结果表明, 293 K 时实验数据与 Langmuir 和 Freundlich 模型均有较好的拟合效果, 303 K 时实验数据更符合 Freundlich 等温模型, 而 313 K 时实验数据与两种模型的拟合程度

均较差。同时, 3 种温度下的 K_L 和 K_F 也表明, ESP 对酸性大红的吸附强度和吸附量均在 303 K 时达到最大值, 可见温度是影响 ESP 对酸性大红吸附过程的重要因素之一。

等温模型的参数反应了吸附平衡时吸附质在液相和固相间的分布状态, 以及吸附剂的结构特征。从 303 K 时的拟合曲线看, 当平衡浓度较低时实验数据与 2 种等温模型的符合情况较为接近, 当平衡浓度升高时与 Freundlich 等温模型的符合情况更好(图 4)。



染液浓度= $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附剂使用量= $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=6.15, 温度=303 K
Dye concentration= $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, adsorbent dosage= $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
pH=6.15, temperature=303 K

图 4 ESP 对酸性大红的吸附等温线

Figure 4 Adsorption isotherm of acid scarlet G by ESP

2.4 吸附热力学

在 293 K、303 K 和 313 K 三种温度下的吸附平衡常数 K 通过公式(6)进行计算:

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

标准 Gibbs 自由能变化量 ΔG^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、焓变 ΔH^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、熵变 ΔS^0 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 通过公式(7)和 Van't Hoff 方程(8)计算:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (7)$$

$$\lg K = \frac{\Delta S^0}{2.303 R} - \frac{\Delta H^0}{2.303 RT} \quad (8)$$

式中: R 为理想气体常数($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度(K)。 ΔH^0 和 ΔS^0 分别根据 $\lg K$ 对 $1/T$ 作图的斜率和截距计算, 结果列于表 4。 $\Delta H^0 < 0$ 表明 ESP 对酸性大红的吸附为放热过程; $\Delta G^0 > 0$ 且呈增加趋势, 表明吸附不可以自发进行, 且提高温度对吸附过程不利。 $\Delta S^0 > 0$, 表明吸附是一个熵增的过程, 增加了固-液表面的混乱程度。

表 2 不同温度下的 Langmuir 等温模型

Table 2 Langmuir isotherm model at different temperatures

温度/K	回归方程	Langmuir 等温模型		R^2
		$q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	
293	$1/q_e = 25.424/C_e + 2.050$	0.488	0.081	0.954 5
303	$1/q_e = 12.691/C_e + 1.993$	0.502	0.157	0.849 5
313	$1/q_e = 60.131/C_e + 3.793$	0.264	0.063	0.685 7

表 3 不同温度下的 Freundlich 等温模型

Table 3 Freundlich isotherm model at different temperatures

温度/K	回归方程	Freundlich 等温模型		R^2
		n	K_F	
293	$\lg q_e = 0.384 7 \lg C_e - 1.038 7$	2.60	0.091	0.924 3
303	$\lg q_e = 0.2861 \lg C_e - 0.808$	3.50	0.156	0.946 6
313	$\lg q_e = 0.2861 \lg C_e - 0.808$	3.00	0.054 1	0.433 4

表4 ESP吸附酸性大红的热力学参数
Table 4 Thermodynamic parameters for adsorption
of acid scarlet G by ESP

T/K	$\Delta G^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
293	9.994	-18.71	97.42
303	10.090		
313	11.959		

2.5 染料浓度对吸附的影响

由图5可知,同等用量下,ESP与活性炭对酸性大红的吸附率与吸附质浓度的关系刚好相反。染料浓度在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,酸性大红的吸附率由 15.72% 下降至 9.44%, 故在后续研究中选择 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的染料浓度。

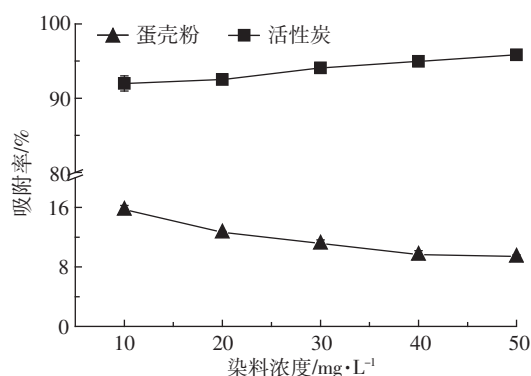


图5 染料浓度对吸附率的影响

Figure 5 Effects of dye concentrations on adsorption rates of acid scarlet G

2.6 离子强度

通过 $0\sim 2.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 调节溶液的离子强度,研究离子强度对染料去除率的影响。由图6可知,吸附率随着离子强度的增大而上升,当离子强度达到 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附率基本不再增加(71.87%)。活性炭在离子强度达到 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附率就已达到 100%,再提高离子强度其吸附率不再变化。本研究后续的吸附实验中离子强度均设为 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.7 吸附剂用量

当酸性大红浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 $1.0\sim 13.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,随吸附剂用量的增加,阴离子染料的吸附率由 60.13% 增至 74.60% (图7)。当吸附剂量在 $9.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附过程基本达到平衡,吸附剂用量继续增大,染料吸附率没有明显变化,故后续实验吸附剂量均采用 $9.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在 $1.0\sim 13.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 用量范围内,活性炭的吸附率一直维持在 100% 水平。

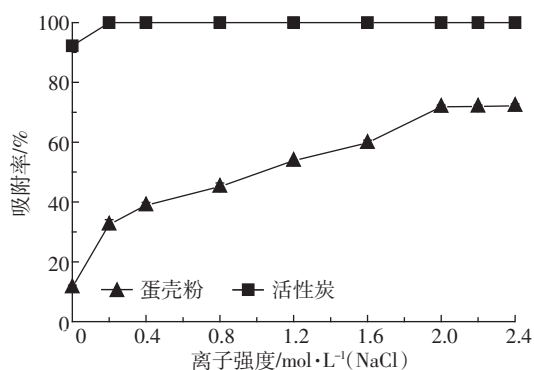


图6 离子强度对吸附率的影响

Figure 6 Effects of ionic strengths on adsorption rates of acid scarlet G

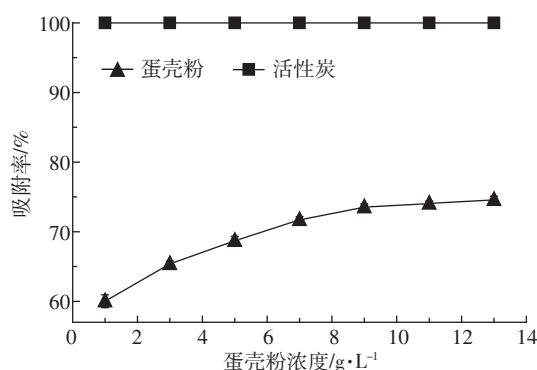


图7 吸附剂用量对吸附率的影响

Figure 7 Effects of adsorbent dosage on adsorption rates of acid scarlet G

2.8 pH 对吸附率的影响

考虑到实际应用时酸度过大会对设备造成腐蚀且不易出现极端酸度,故本研究分析了 pH 2~11 范围内阴离子染料的吸附率与 pH 的关系。当 pH 在 2~6 范围内,吸附率在 58.83%~60.93% 较小范围内变动,变化不明显, pH 5 时吸附率最低。当 pH 由 6 升至 9 的过程中,吸附率逐渐增大,至 pH 9 时吸附率达到最大值 68.06%。pH 再继续上升,吸附率反而下降 (图8)。

2.9 接触时间对吸附率的影响

由图9可知,酸性大红的吸附率在 10 min 到 50 min 的接触时间内,由 65.47% 下降至 58.31%,因此吸附时间确定为 10 min。与初始吸附条件相比,此时 ESP 可提供更多的吸附位点,而酸性大红的浓度相对较低,吸附时间大大缩短,10 min 时的吸附量为 $0.7275\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此后,吸附量下降可能是由于部分已吸附的酸性大红重新进入液相造成的。用准二级反应动力学方程对此条件下的吸附数据进行拟合。反应动

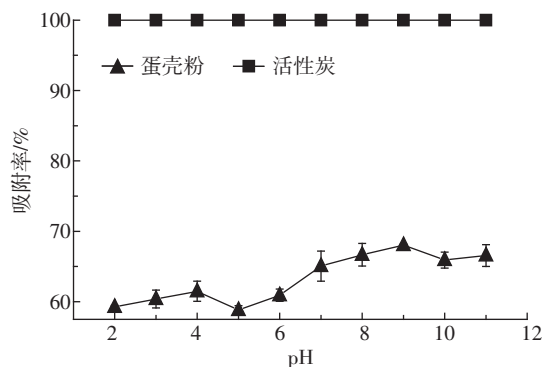


图8 pH对吸附率的影响

Figure 8 Effects of solution pH on adsorption rates of acid scarlet G

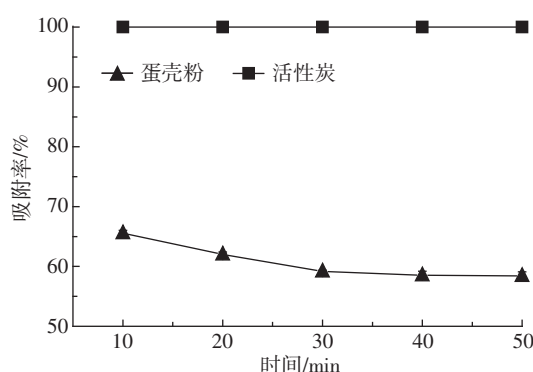


图9 接触时间对吸附率的影响

Figure 9 Effects of contact time on adsorption rates of acid scarlet G

力学常数 k_2 为 -1.0706 , 理论上 50 min 时的吸附量为 $0.6282 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 实测吸附量为 $0.6478 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, R^2 为 0.9999 。故准二级反应动力学方程能很好地反映该吸附过程。

2.10 保留壳膜对吸附率的影响

壳膜主要由蛋白质(约 95%)、多糖等有机物组成,富含 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{CO}-\text{N}^+\text{H}_2-$ 等阳离子基团,酸性染料对壳膜中的蛋白质纤维具有较高的亲和力^[19],其吸附机制与主要由矿物质组成的蛋壳有明显区别。在上述最佳吸附条件下,如保留蛋壳内部的壳膜其吸附率可达 70.34%,吸附量为 $0.7816 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 讨论

3.1 ESP 对酸性大红的吸附及影响因子

近年来,利用农业和工业废弃物开发新型吸附剂,处理污水中的染料、磷、重金属等污染物的方法引起研究者的高度关注^[16,20-22]。本研究表明,ESP 对水中酸性大红的去除率和吸附量最高可分别达到 70.34% 和 $0.7816 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,均远低于同等条件下活性炭的处理效果。但由于蛋壳资源丰富,ESP 易于加工、价格低

廉,吸附过程操作简便,该方法仍有较好的发展前景。

ESP 对酸性大红的吸附符合 Lagergren 准二级动力学模型,这与 ESP 吸附其他染料和磷的研究结果相同^[13,16-17,21]。吸附过程中出现的两个平台可能是由于 ESP 表面或内部的孔隙大小不一(图 1a),导致传质阻力有所差异造成的,该现象在 ESP 对磷的吸附过程中同样存在,但经过铁盐化学改性后吸附过程仅剩下一个平台^[21,23]。吸附剂的组成和结构特征(如比表面积、孔容、孔隙分布等)对吸附效果有很大影响。ESP 与方解石(Calcite)成分类似,对磷的吸附特征也比较接近^[21,24]。EPS 粒径在 $0.125 \sim 0.150 \text{ mm}$ 范围内,影响吸附率的主导因素可能是比表面积,因此粒径越小与染料的接触面积就越大,吸附效果越好,孔容和孔隙分布影响不大^[16,24]。但当粒径从 0.125 mm 降到 0.099 mm 时,吸附率突降,可能跟粒径减小导致部分孔隙被破坏(图 1 箭头所示)有关。本研究中 ESP 对酸性大红的吸附是一个放热过程,但无法自发进行,结合能 $\Delta H^0 < 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,应属于物理吸附^[25]。天然或修饰的 ESP 对不同溶质的吸附热力学特征有所差异^[17,21,23]。本研究中物理吸附本身结合能较低,因此温度升高有可能破坏染料在 ESP 上的结合,导致其重新进入液相。 ΔG^0 随温度升高而增加,同样说明温度上升对吸附过程不利。293 K 和 303 K 两种温度下 ΔG^0 的数值相差很小,对吸附作用的负面影响可以忽略。而另一方面,温度升高会导致染料分子的动能增加,与 ESP 碰撞的机会更大,因此吸附率总体上仍趋于增加。313 K 时的 ΔG^0 值比 303 K 有明显增大,因此导致该温度下的吸附率下降。此外,从 Langmuir 和 Freundlich 等温模型的常数 K_L 、 K_F 以及 R_L 值的变化也可以表明,本研究中的最佳温度为 303 K。总体而言,ESP 对酸性大红的吸附更符合 Freundlich 等温模型,但不同温度和平衡浓度下数据拟合的效果有显著变化。

ESP 对酸性大红和磷的吸附能力较为接近^[21],本研究结果表明染料浓度增加导致其吸附率下降,说明 ESP 提供的吸附位点有限。虽然活性炭的吸附率随染料浓度上升而增加,但变化并不大(图 5)。因此,通过上述两种吸附剂处理酸性大红污染废水其初始浓度不宜过高。另外,也可以通过增加 ESP 用量来保证较高的吸附率,同时可大大缩短吸附处理时间,否则吸附率反而会下降(图 7 和图 9)。

染料与吸附剂主要通过疏水作用力、静电力和氢键等进行吸附,因此离子强度和 pH 是影响吸附作用

的两个重要因子^[26],本研究结果同样如此。离子强度对吸附质、吸附剂以及两者间的相互作用均有影响,同时还会改变吸附动力学和热力学,因此其影响机制十分复杂^[27]。本研究结果表明,在 $0\sim 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 处理下吸附率快速提高。酸性大红的阴离子基团与 ESP 的阳离子(如 Ca^{2+})之间在 pH 6.15 时存在静电引力,但离子强度增大对静电引力会起到明显的屏蔽和削弱作用,对吸附不利。NaCl 与酸性大红相比,其争夺水分子的能力更强,因此可能导致酸性大红的亲水性和溶解度下降,增加被 ESP 吸附的酸性大红与水溶液中酸性大红之间的疏水作用力,从而提高吸附率^[26]。从本研究结果来看,疏水作用力的增加应该是导致酸性大红吸附率显著提高的关键因素。另外,离子强度增加也可能改变 ESP 或酸性大红的团聚状态,影响 ESP 总吸附位点数量^[28],或改变酸性大红团聚体的大小,从而提高吸附率^[29]。溶液的 pH 主要通过改变吸附剂的表面性质和吸附质的化学形态,进而改变两者间的静电作用,影响吸附过程^[27]。pH ≤ 4 时,酸性大红的磺酸基大部分处于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 状态,呈中性。而 ESP 中的 CaCO_3 趋于溶解, Ca^{2+} 浓度增加。在 pH 2~6 范围内,吸附率没有明显变化, pH 为 5 时最低,可能与此时酸性大红所带负正电荷较少,静电引力弱有关。pH 6~9 范围内,吸附率显著提高,一方面源于酸性大红负电性增强,静电引力增大;另一方面,可能与 CaCO_3 饱和指数 SI 增加有关。当 pH $\geq \text{pH}_s$ (CaCO_3 处于平衡状态时理论计算的 pH) 时, SI ≥ 0 , CaCO_3 可通过共沉淀等方式去除酸性大红^[24]。

3.2 蛋壳的综合利用技术

蛋壳资源的用途很多,本研究中 ESP 对酸性大红有一定的吸附能力,可作为印染废水的预处理方法。如能将两种以上的利用途径有效结合,开发综合利用技术,将大大提高蛋壳资源的应用前景。本研究团队前期研究发现,可通过盐析法($1.71\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl)从蛋壳的残留蛋清中提取溶菌酶,经二次结晶后的产品得率为 $1.56\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由于本研究中对酸性大红吸附率影响最大的因子是离子强度,最佳 NaCl 浓度为 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,因此可考虑将溶菌酶提取后的含盐废水用于酸性大红的处理。此两种方法的结合可实现经济效益与环境效益的双赢,但其技术开发还有待进一步研究。同时,ESP 吸附染料后的解吸、后期处理,以及如何通过煅烧、化学修饰等技术提高其处理效率也是将来研究的重要内容之一。

4 结论

(1) ESP 对酸性大红的最大吸附率为 70.34%, 吸附量为 $0.7816\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 可作为印染废水的预处理方法。pH 和离子强度是影响 ESP 吸附酸性大红的关键因素。

(2) ESP 对酸性大红的最佳吸附条件为: 粒径 0.125 mm , 温度 303 K , 染料浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂用量 $9.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 离子强度 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 9.0, 接触时间 10 min , 并保留壳膜。吸附过程符合 Lagergren 准二级动力学方程和 Freundlich 等温模型, 是一个放热过程, 无法自发进行。

(3) 盐析法从残留蛋清中提取溶菌酶, 以及本研究中酸性大红印染废水的预处理均与 NaCl 浓度的调节密切相关, 上述方法有望实现蛋壳资源的综合利用。

参考文献:

- [1] FAOSTAT. [http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx\[DB/OL\]](http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx[DB/OL]).
- [2] 中华人民共和国农业部. 中国农业统计年鉴[R]. 北京: 农业部, 2006: 3-5.
Ministry of Agriculture(MOA) of the People's Republic of China. Year-book of Agriculture Statistics in China[R]. Beijing: MOA, 2006: 3-5.
- [3] Stadelman W J. Eggs and egg productions[M]//Francis F J. Encyclopedia of Food Science and Technology. 2nd. New York: John Wiley and Sons, 2000: 593-599.
- [4] Tacon A G J. Utilization of chick hatchery waste: The nutritional characteristics of day-old chicks and egg shells[J]. *Agricultural Wastes*, 1982, 4: 335-343.
- [5] Krishna D S R, Siddharthan A, Seshadri S K, et al. A novel route for synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from eggshell waste[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007, 18 (9): 1735-1743.
- [6] Wellman-Labadie O, Lakshminarayanan R, Hincke M T. Antimicrobial properties of avian eggshell-specific C-type lectin-like proteins[J]. *FEBS Letters*, 2008, 582: 699-704.
- [7] 李涛, 马美湖, 蔡朝霞, 等. 废弃鸡蛋壳中碳酸钙制取丙酸钙的工艺条件. *环境化学*, 2010, 29(3): 508-512.
Li Tao, Ma Mei-hu, Cai Zhao-xia, et al. Study on the processing conditions of preparing calcium propionate using calcium carbonate in eggshell[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(3): 508-512.
- [8] Wei Z K, Xu C L, Li B X. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 2883-2885.
- [9] Lee S S, Lim J E, El-Azeem S A M A, et al. Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(3): 1719-1726.

- [10] Lim J E, Ahmad M, Usman A R A, et al. Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 69: 11–20.
- [11] Carvalho J, Araujo J, Castro F. Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: An overview[J]. *Waste Biomass Valor*, 2011, 2: 157–167.
- [12] Ahmad M, Usman A R A, Lee S S, et al. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 198–204.
- [13] Köse T E, Kivanç B. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178: 34–39.
- [14] Lunge S, Thakre D, Kamble S, et al. Alumina supported carbon composite material with exceptionally high defluoridation property from eggshell waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012(237–238): 161–169.
- [15] 韦朝海, 黄会静, 任源, 等. 印染废水处理工程的新型生物流化床组合工艺技术分析[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1048–1054.
WEI Chao-hai, HUANG Hui-jing, REN Yuan, et al. Analysis of novel style biological fluidized bed A/O combined process in dyeing wastewater treatment[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4): 1048–1054.
- [16] Tsai W T, Hsien K J, Hsu H C, et al. Utilization of ground eggshell waster as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 1623–1629.
- [17] Elkady M F, Ibrahim A M, Abd EI-Latif M M. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads[J]. *Desalination*, 2011, 278: 412–423.
- [18] Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A, et al. Pore- and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1966, 5: 212–223.
- [19] Koumanova B, Peeva P, Allen S J, et al. Biosorption from aqueous solutions by eggshell membranes and *Rhizopus oryzae*: Equilibrium and kinetics studies[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77: 539–545.
- [20] 戚建华, 梁宗锁, 邓西平, 等. 板栗壳吸附 Cu^{2+} 的平衡与动力学研究及工艺设计[J]. 环境科学学报, 2009, 29(10): 2141–2147.
QI Jian-hua, LIANG Zong-suo, DENG Xi-ping, et al. Adsorption of Cu^{2+} onto chestnut (*Castanea mollissima*) shells: Equilibrium, kinetics and process design[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(10): 2141–2147.
- [21] 郭照冰, 陈天, 周飞, 等. 磷在蛋壳粉中的吸附热力学和动力学[J]. 环境化学, 2011, 30(5): 1006–1010.
GUO Zhao-bing, CHEN Tian, ZHOU Fei, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of phosphorus in eggshell[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(5): 1006–1010.
- [22] 蒋丽, 谌建宇, 李小明, 等. 粉煤灰陶粒对废水中磷酸盐的吸附试验研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1413–1420.
JIANG Li, ZHEN Jian-yu, LI Xiao-ming, et al. Adsorption of phosphate from wastewater by fly ash ceramics[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(7): 1413–1420.
- [23] 郭照冰, 陈天, 陈天蕾, 等. 铁盐改性废弃蛋壳对水中磷的吸附特征研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 611–615.
GUO Zhao-bing, CHEN Tian, CHEN Tian-lei, et al. Phosphorus adsorption behaviors on iron-coated wasted eggshell in aqueous solution[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(4): 611–615.
- [24] 赵雪松, 胡小贞, 卢少勇, 等. 不同粒径方解石在不同 pH 值时对磷的等温吸附特征与吸附效果[J]. 环境科学学报, 2008, 28(9): 1872–1877.
ZHAO Xue-song, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong, et al. Phosphorus sorption by natural calcite and the effects of pH and grain size[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(9): 1872–1877.
- [25] Salam M A, Burk R C. Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255: 1975–1981.
- [26] Hu Y Q, Guo T, Ye X S, et al. Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 392–397.
- [27] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 997–1003.
WU Zhi-jian, LIU Hai-ning, ZHANG Hui-fang. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 997–1003.
- [28] Eren E, Afsin B. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surface[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(1): 220–225.
- [29] Al-Degs Y S, El-Barghouthi 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 Pigments*, 2008, 77: 16–23.