

Comparison Study of Adsorption Characteristics of Natural Pyrite to RhB and SRB

Kang Gao¹, Shuhan Huang¹, Jingyi Zhao¹, Duanji Wan^{1,2}, Tingrong Zhang³, Shulian Wang^{1,2*}

¹School of Civil Engineering, Architecture and Environment, Hubei University of Technology, Wuhan Hubei

²Key Laboratory of Ecological Remediation for Lake & River and Alga Resource Utilization of Hubei Province, Wuhan Hubei

³Guangdong Research Institute of Water Resources and Hydropower, Guangzhou Guangdong

Email: hgwangshulian@126.com

Received: May 22nd, 2019; accepted: June 6th, 2019; published: June 13th, 2019

Abstract

Pyrite was used as adsorbent to study the different adsorption characteristics of pyrite powder on cationic dye rhodamine B (RhB) and anionic dye sulforhodamine B (SRB). The effects of adsorption time, pH and temperature on the adsorption of RhB and SRB by pyrite powder were compared. The results showed that the processes of pyrite to adsorb RhB and SRB conformed to pseudo-second-order model. Pyrite can be better described by the Langmuir adsorption model for the isothermal adsorption process of RhB and SRB. The increase of temperature is beneficial to the adsorption of pyrite to RhB and SRB. At the same time, the thermodynamic study showed that the two adsorption processes were spontaneous. After calcination for two times, the initial adsorption of RhB and SRB was less than 40% of the initial adsorption, indicating that it did not have the value of repeated reuse.

Keywords

Pyrite, Adsorption, Rhodamine B (RhB), Sulforhodamine B (SRB)

天然黄铁矿对RhB和SRB的吸附特性比较研究

高 康¹, 黄书翰¹, 赵景宜¹, 万端极^{1,2}, 张庭荣³, 汪淑廉^{1,2*}

¹湖北工业大学土木建筑与环境学院, 湖北 武汉

²河湖生态修复及藻类利用湖北省重点实验室, 湖北 武汉

³广东省水利水电科学研究院, 广东 广州

Email: hgwangshulian@126.com

*通讯作者。

文章引用: 高康, 黄书翰, 赵景宜, 万端极, 张庭荣, 汪淑廉. 天然黄铁矿对 RhB 和 SRB 的吸附特性比较研究[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(3): 389-397. DOI: [10.12677/aep.2019.93054](https://doi.org/10.12677/aep.2019.93054)

收稿日期：2019年5月22日；录用日期：2019年6月6日；发布日期：2019年6月13日

摘要

以黄铁矿为吸附剂，研究其对阳离子染料罗丹明B(RhB)和阴离子染料酸性桃红(SRB)的不同吸附特性，比较吸附时间、pH和温度对黄铁矿粉末吸附RhB和SRB的影响。结果表明，黄铁矿吸附RhB和SRB的过程都符合准二级动力学模型；而等温吸附过程更符合Langmuir吸附模型。同时，热力学研究证明了黄铁矿吸附RhB和SRB是自发进行的，升高温度有利于黄铁矿粉末对RhB和SRB的吸附。经过两次煅烧后的黄铁矿，对RhB和SRB的吸附不足初始的40%，说明不具备多次重复利用的价值。

关键词

黄铁矿，吸附，罗丹明B，酸性桃红

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

黄铁矿在地下沉积物中含量丰富，广泛分布于江河海口和地下岩层中。尽管黄铁矿在缺氧环境中形成，但在有氧环境中仍然稳定[1]。黄铁矿对铈(III)的氧化[2]，铬(VI)的还原[3]，三氯乙烯(TCE) [4]、双氯芬酸[5]、硝基苯[6]、氯苯胺[7]和有机染料[8]等有毒有害物质的迁移、转化和降解有着重要的影响。黄铁矿因其表面活性、晶体结构等特性，具有较好的吸附作用，能通过吸附作用去除水中不同浓度磷[9]、硒酸根[10]、六价铬[11]以及难降解染料[12]。

本研究以黄铁矿为吸附剂，探究了吸附时间、pH和温度对黄铁矿吸附RhB与SRB过程的影响。利用Langmuir和Freundlich吸附等温线模型、准一级和准二级动力学模型分别对吸附过程进行拟合，并结合热力学计算对黄铁矿吸附RhB和SRB的机理进行了初步比较探讨。最后对吸附后的黄铁矿进行煅烧处理后再次进行吸附实验，结果表明黄铁矿不具备多次重复利用的价值，可以直接进行回收填埋或用作工业建筑材料。本研究为利用黄铁矿处理印染废水、改善水环境提供依据。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器及试剂

主要仪器：紫外可见分光光度计(V-1600BPC, 上海美谱达仪器有限公司), 落地冷冻摇床(HZ-9310KA, 常州恒隆仪器有限公司)。

主要试剂：实验用黄铁矿购自铜陵市达业进出口有限公司，用铁锤将块状黄铁矿捶碎，随后进一步粉碎，收集粉末过100目筛，将黄铁矿粉末储存于密封收集袋中，做好标记以供实验使用。罗丹明B(RhB)、酸性桃红(SRB)，结构见图1， 5.0×10^{-4} mol/L水溶液作为标准溶液，稀释成不同浓度的水溶液进行实验；实验所用其他试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水。

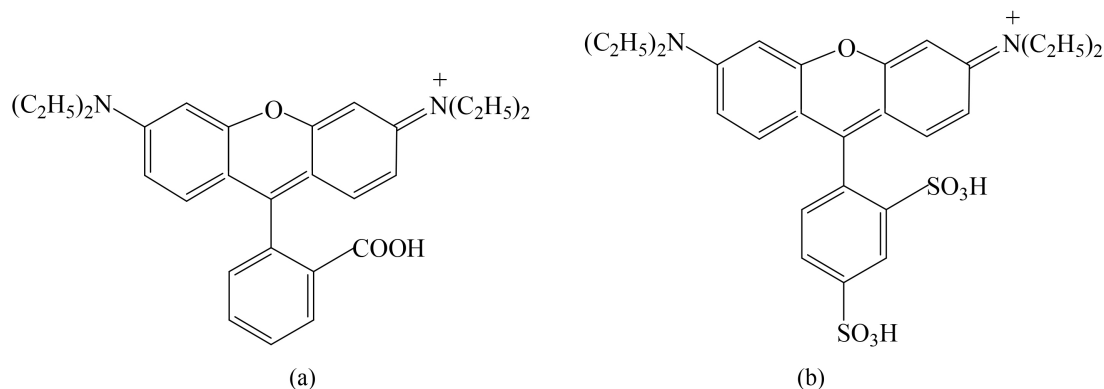


Figure 1. Structure of RhB (a) and SRB (b)
图 1. RhB (a)和 SRB (b)的结构

2.2. 实验方法

2.2.1. 标准曲线的绘制

吸取 3 mL RhB 标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至标线, 得到 1.5×10^{-5} mol/L 的 RhB 标准溶液, 摇匀备用。

分别取 0、1.5、3.0、4.5、6.0、7.5 mL RhB 标准溶液于 6 支 50 mL 具塞比色管中, 用蒸馏水定容, 摇匀。此标准系列 RhB 的浓度分别为 0、 0.45×10^{-5} 、 0.9×10^{-5} 、 1.35×10^{-5} 、 1.8×10^{-5} 、 2.25×10^{-5} mol/L。用紫外可见分光光度计在波长 554 nm 下测定吸光度 A, 通过得到的数据绘制标准曲线。

SRB 标准曲线的绘制方法同 RhB, 检测波长为 565 nm。

2.2.2. 吸附实验

吸取将一定量的黄铁矿粉末和 RhB 溶液倒入 500 mL 锥形瓶中, 在黑暗条件下振荡吸附, 转速为 180 r/min, 每隔相同的时间取样 3 mL 于 5 mL 离心管中, 3600 r/min 高速离心 5 min, 取上清液于 554 nm 处测定吸光度值 A, 并记录数据。SRB 的吸附实验同上。

根据公式(1)计算去除率(%), 其中 c_0 为初始浓度(mol/L), c_e 为吸附达到平衡时的浓度(mol/L)。

$$\text{去除率}(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

利用公式(2)计算 t 时间的吸附量 q_t (mg/g), 其中 q_t 为 t 时间的吸附量 q_t (mg/g); c_0 为初始浓度(mol/L); c_t 为 t 时间的浓度(mol/L); v 为溶液的体积(mL); m 为黄铁矿粉末的用量(g), 并作 $t \sim q_t$ 图。对吸附进行准一级和准二级动力学模型模拟, 并作 $t \sim \log(q_e - q_t)$ 和 $t \sim t/q_t$ 图, q_e 和 q_t (mg/g) 分别为吸附达到平衡和时间 t 时, 吸附剂对底物的吸附量; k_1 是准一级动力学吸附速率常数(h); k_2 是准一级动力学吸附速率常数(g/mmol/h), 根据公式(3)和(4)计算动力学模型各参数。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)v}{m} \quad (2)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

利用公式(5)和(6)对吸附等温线实验数据分别进行 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_L} + \frac{a_L}{k_L} c_e \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln c_e \quad (6)$$

c_e (mg/L)为吸附达到平衡时溶液中剩余的底物的浓度; q_e (mg/g)是吸附达到平衡时底物被吸附的浓度; k_L (L/g)和 a_L (L/mg)为 Langmuir 吸附等温线常数; k_F 为 Freundlich 吸附等温线常数(L/mg); $1/n_F$ 是非均质性参数。

通过公式(7)可以计算出表观热力学函数 ΔH^0 和 ΔS^0 , 其中 K_d (L/mg)表示不同温度下的 Langmuir 吸附常数; R 为理想气体常数 8.314 J/(mol K); T 为开尔文温度。利用公式(8)计算吉布斯自由能 ΔG^0 。

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

3. 结果与讨论

3.1. 标准曲线的绘制

图 2 为 RhB 和 SRB 的浓度对应吸光度的标准曲线, RhB 标准曲线的线性方程为 $A = 0.0013 + 0.9762c (\times 10^{-5})$, $R^2 = 0.9997$; SRB 标准曲线的线性方程为 $A = 0.0151 + 1.0851c (\times 10^{-5})$, $R^2 = 0.9995$ 。

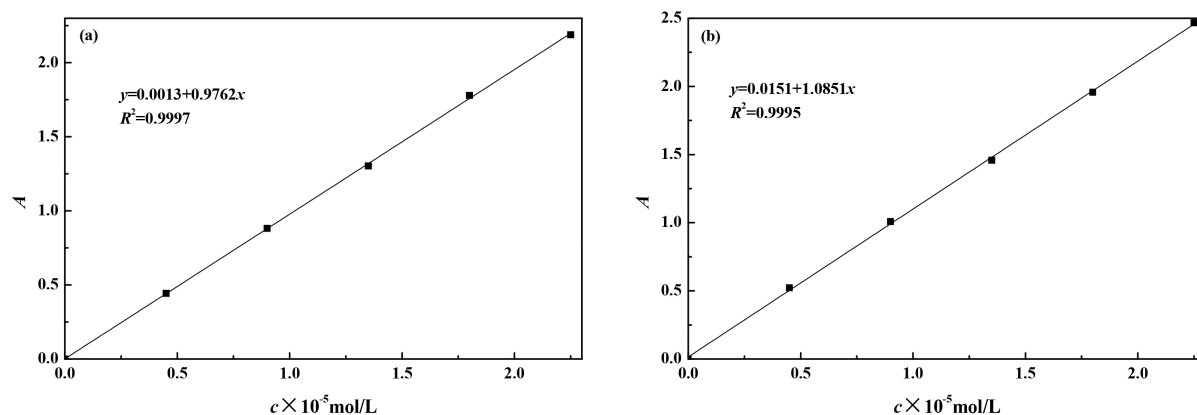


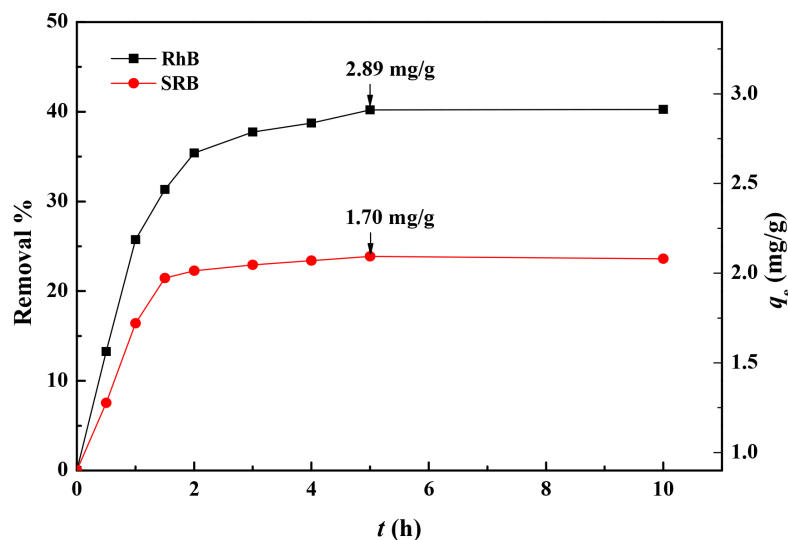
Figure 2. Standard curves of RhB (a) and SRB (b)

图 2. RhB (a)和 SRB (b)的标准曲线

3.2. 吸附动力学

黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的吸附见图 3。可以看出, 前 2 h 黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 吸附速度很快, 后面逐渐变慢, 5 h 后吸附达到平衡, 此时黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的最大吸附量分别为 2.89 和 1.70 mg/g。后面实验中, 都使黄铁矿粉末与 RhB 和 SRB 的接触时间达到 5 h 以使吸附达到平衡。

对实验得到的动力学数据进行准一级和二级动力学模型模拟, 结果分别见图 4(a)和图 4(b), 其动力学模型参数见表 1。从结果中可以看出, 黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 都符合准二级动力学模型, 线性相关系数分别为 0.9895 和 0.9876。根据线性图计算得到的最大饱和吸附量分别为 3.04 和 1.78 mg/g, 接近实验值。



$T = 20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$; $v = 50 \text{ mL}$; $m = 25 \text{ mg}$; $c_0 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7 \pm 0.1$

Figure 3. Adsorption kinetics

图 3. 吸附动力学

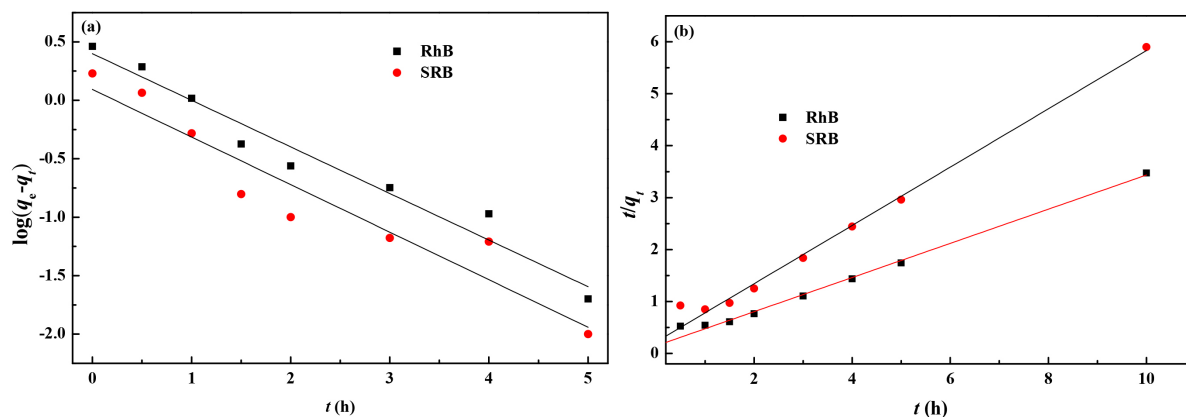


Figure 4. Plot of pseudo-first-(a) and pseudo-second-order rate (b) for the adsorption of RhB and SRB on pyrite powder
图 4. 黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 的准一级(a)和准二级(b)动力学曲线

Table 1. Comparison of pseudo-first- and pseudo-second-order model parameters
表 1. 黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 的准一级和准二级动力学模型参数的比较

	动力学模型	k_1/k_2 (g/mg/min)	q_e (cal) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
RhB	拟一级	0.9180	2.50	2.89	0.9561
	拟二级	0.7390	3.04	2.89	0.9895
SRB	拟一级	0.9369	1.24	1.70	0.9029
	拟二级	1.4317	1.78	1.70	0.9876

3.3. 吸附等温线

对黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 的实验数据分别进行 Langumir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合, 线性图见图 5, 吸附等温线模型拟合参数见表 2。结果发现, 黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的吸附都与 Langumir

模型拟合程度更高,线性相关系数分别为 0.9987 和 0.9995。Langmuir 吸附模型相关系数 R^2 大于 Freundlich 吸附模型的相关系数 R^2 , 表明黄铁矿吸附 RhB 和 SRB 更符合 Langmuir 吸附等温线模型, 属于单分子层吸附。

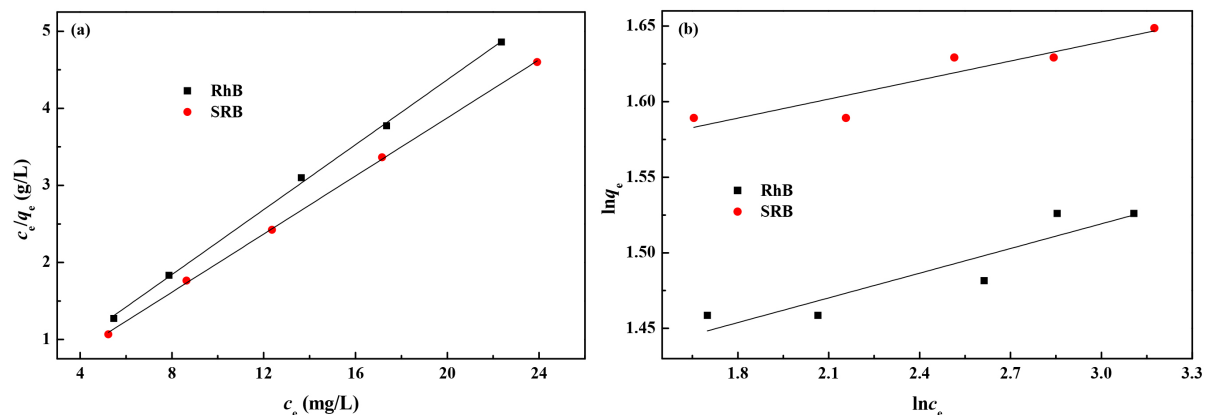


Figure 5. Adsorption isotherm of RhB and SRB on pyrite powder

图 5. 黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 的 Langmuir (a)和 Freundlich (b)吸附等温线

Table 2. Parameters for Langmuir and Freundlich sorption isotherms

表 2. Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

	吸附等温线模型	k_L/k_F (L/g)	a_L/n_F (L/mg)	R^2
RhB	Langmuir 吸附等温线	6.3857	1.3455	0.9987
RhB	Freundlich 吸附等温线	3.8768	18.5185	0.8015
SRB	Langmuir 吸附等温线	9.4787	1.7867	0.9995
SRB	Freundlich 吸附等温线	4.5403	24.3902	0.8220

3.4. 热力学研究

热力学研究可以更全面的评价黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的吸附过程, 温度对黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 的影响见图 6。

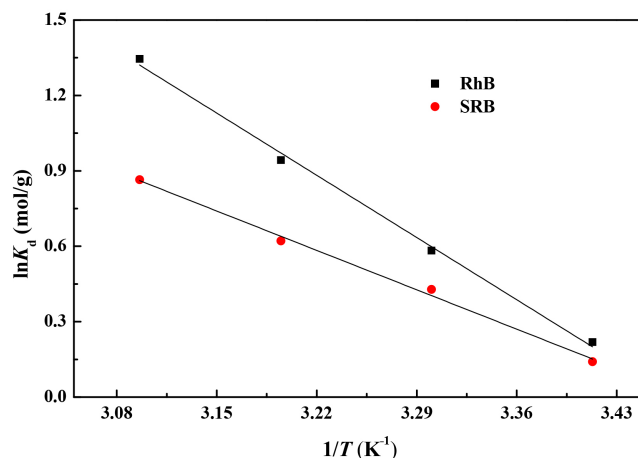


Figure 6. Effect of temperature on adsorption of RhB and SRB by pyrite powder

图 6. 温度对黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 的影响

不同温度下的表观热力学常数见表 3。黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 的 ΔH^0 都为正值,表明黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的吸附都是吸热过程。同时,温度越高, $-\Delta G^0$ 越大,表明温度越高黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的吸附越容易进行,可能是由于在同一浓度下,温度越高, RhB 和 SRB 分子运动越剧烈,增大了与黄铁矿的碰撞概率,使吸附量增大[13],由此可知,升高温度有助于黄铁矿对 RhB 和 SRB 的吸附。另外, ΔS^0 为正值,表明溶液中随着黄铁矿粉末吸附 RhB 和 SRB 的反应向平衡移动,固液接触面的无序性随着吸附的进行不断增大,最后达到吸附和脱附的动态平衡[12]。

Table 3. Thermodynamic parameters at different temperatures

表 3. 不同温度下的热力学参数

	ΔG^0 (kJ/mol)				ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
	293 K	303 K	313 K	323 K		
RhB	-0.48	-1.50	-2.52	-3.54	29.40	101.99
SRB	-0.37	-1.02	-1.66	-2.31	18.61	64.77

3.5. 溶液 pH 对吸附过程的影响

溶液 pH (3.0~10.0)对吸附过程的影响见图 7。pH 为 4.0 时,黄铁矿对 RhB 的吸附达到最大, pH 为 4.0~7.0 时吸附量依次减小,当溶液 pH 继续增大(>7.0),吸附量又逐渐增大。RhB 是一种阳离子染料,具有酰胺基(-NHR₂)和羧基(-COOH),由于这种结构的特殊性使 RhB 分子表面的电荷取决于溶液 pH。对于芳香羧基, pKa 为 4.0。当溶液 pH < 4.0 时, RhB 分子结构中 N 为正价,羧基不带电荷。而黄铁矿等电点为 6.4,此时黄铁矿表面带正电荷。根据静电吸引原理,阳离子染料 RhB 分子与黄铁矿阳离子互相排斥,导致吸附量降低。当 pH > 4.0 时,羧基离子化, RhB 分子此时处于两性离子状态,分子表面不带电荷,而无法吸附到黄铁矿表面。当 pH > 7.0 时, OH⁻和与 COO⁻竞争连接 N⁺,从而导致 RhB 分子的聚合体减少,使吸附量增大。

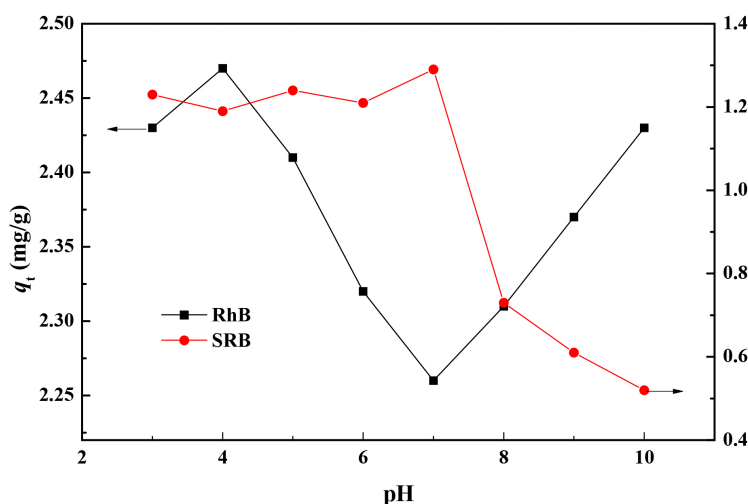


Figure 7. Adsorption of RhB and SRB by pyrite powder at different pH

图 7. 不同 pH 下黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的吸附

对于 SRB, 结构中含有强酸性的磺酸基(-SO₃H), 当 pH < 6.4 时, SRB 电离受到抑制, 此时 SRB 分子表面不带电荷而黄铁矿表面带正电荷, 因此 SRB 分子无法吸附到黄铁矿表面导致吸附量较小, 当 pH >

6.4 时, SRB 电离, 分子表面带负电荷, 而此时黄铁矿表面也带负电荷, 因此吸附量较小。

4. 黄铁矿粉末再生处理

对吸附了 RhB 和 SRB 的黄铁矿粉末进行煅烧处理, 以彻底去除吸附在黄铁矿表面的 RhB 和 SRB, 一方面考察黄铁矿粉末的重复利用率, 另一方面对吸附后的黄铁矿粉末进行安全妥善处理避免对环境造成二次污染。收集吸附之后的黄铁矿粉末于 500℃ 下煅烧 2 h, 冷却后进行重复吸附实验, 结果如图 8, 可以看出随着煅烧次数的增多, 黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的吸附量都逐渐减少, 煅烧六次后, 黄铁矿粉末几乎无吸附作用, 说明吸附了 RhB 和 SRB 的黄铁矿粉末没有多次重复利用的价值, 可以直接进行回收填埋或用作工业建筑材料。

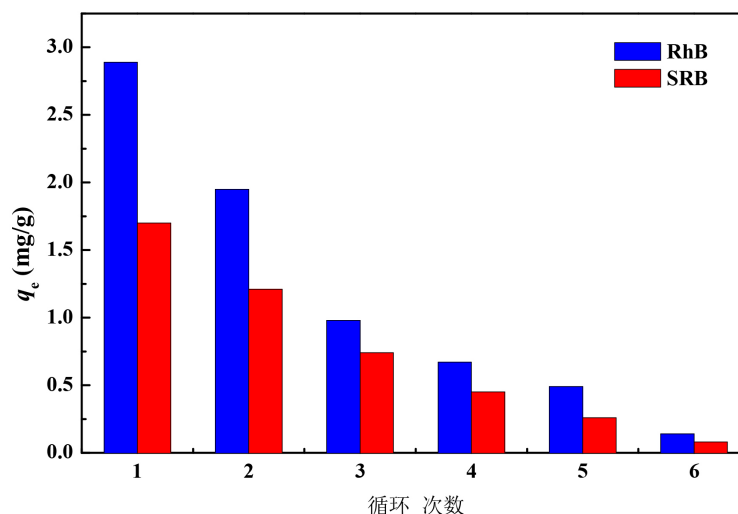


Figure 8. Cyclic adsorption of RhB and SRB on pyrite powder
图 8. 黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的循环吸附

5. 结论

黄铁矿对 RhB 和 SRB 的最大吸附量分别为 2.89 和 1.70 mg/g。吸附过程都符合准二级动力学模型, 理论最大饱和和吸附量分别为 3.04 和 1.78 mg/g, 接近实验值; 黄铁矿粉末对 RhB 和 SRB 的吸附过程都与 Langumir 模型拟合程度更高; 升高温度有利于黄铁矿对 RhB 和 SRB 的吸附。吸附后经过两次煅烧对 RhB 和 SRB 的吸附分别为初始的 67%、73%, 三次煅烧后则低于 40%, 因此不具备多次重复利用的价值。

基金项目

湖北省自然科学基金青年项目(2016CFB190), 河湖生态修复与藻类利用湖北省重点实验室开放基金(HHKF201510), 湖北工业大学科研启动基金(BSQD14011), 广东省水利科技创新项目(2017-14), 湖北工业大学大学生创新创业训练计划:“改性粉煤灰净化富营养化水体中磷的创新实验研究”(201810500054)。

参考文献

- [1] Zhang, P., Yuan, S. and Liao, P. (2016) Mechanisms of Hydroxyl Radical Production from Abiotic Oxidation of Pyrite under Acidic Conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **172**, 444-457. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.015>
- [2] Kong, L., Hu, X. and He, M. (2015) Mechanisms of Sb(III) Oxidation by Pyrite-Induced Hydroxyl Radicals and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology*, **49**, 3499-3505. <https://doi.org/10.1021/es505584r>
- [3] Lin, Y.T. and Huang, C.P. (2008) Reduction of Chromium(VI) by Pyrite in Dilute Aqueous Solutions. *Separation and*

- Purification Technology*, **63**, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.001>
- [4] Pham, H.T., Kitsuneduka, M., Hara, J., Suto, K. and Inoue, C. (2008) Trichloroethylene Transformation by Natural Mineral Pyrite: The Deciding Role of Oxygen. *Environmental Science & Technology*, **42**, 7470-7475. <https://doi.org/10.1021/es801310y>
- [5] Bae, S., Kim, D. and Lee, W. (2013) Degradation of Diclofenac by Pyrite Catalyzed Fenton Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **134-135**, 93-102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.031>
- [6] Zhang, Y., Zhang, K., Dai, C. and Zhou, X. (2014) An Enhanced Fenton Reaction Catalyzed by Natural Heterogeneous Pyrite for Nitrobenzene Degradation in an Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, **244**, 438-445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.088>
- [7] Zhang, Y., Tran, H.P., Hussain, I., Zhong, Y. and Huang, S. (2015) Degradation of p-Chloroaniline by Pyrite in Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*, **279**, 396-401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.016>
- [8] 冯勇, 吴德礼, 马鲁铭. 黄铁矿催化类 Fenton 反应处理阳离子红 X-GRL 废水[J]. 中国环境科学, 2012, 32(6): 1011-1017.
- [9] 张菁, 李睿华, 李杰, 刘波. 天然黄铁矿的除磷性能[J]. 环境工程学报, 2013, 7(10): 3856-3860.
- [10] 王丹, 刘洪芳, 钱天伟. 天然黄铁矿对水溶液中硒酸根的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(3): 30-34.
- [11] 万晶晶, 郭楚玲, 涂志红, 党志. 黄铁矿对水中六价铬的吸附去除[J]. 化工环保, 2016, 36(5): 506-510.
- [12] 蔡宽, 熊世威, 张欣欣, 李瑞萍, 黄应平. 天然黄铁矿对阳离子有机染料 RhB 吸附特性研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(2): 370-376.
- [13] Li, L., Liu, S. and Zhu, T. (2010) Application of Activated Carbon Derived from Scrap Tires for Adsorption of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences*, **22**, 1273-1280. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60250-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60250-3)

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org