

栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附性能研究

王 昕^{1,2}, 葛香云^{1,2}, 刘元杰¹, 李鹏程^{1,3}, 李克成^{1,3}

(1. 中国科学院海洋研究所 实验海洋生物学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 青岛农业大学 海洋科学与工程学院, 山东 青岛 266237; 3. 崂山实验室 海洋药物与生物制品功能实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 栉孔扇贝是中国养殖量最大的扇贝, 其废弃的贝壳资源利用也成为了关注的热点。贝壳粉是一种天然生物吸附剂, 本文通过高温煅烧处理, 进一步优化了栉孔扇贝壳的吸附性能, 采用扫描电镜分析、红外光谱分析表征手段对其形貌、组成进行分析; 同时探讨了不同贝壳粉煅烧温度、反应时间、反应温度、刚果红初始浓度对其吸附性能的影响以及吸附动力学模型和等温吸附模型。结果表明, 900 °C 下煅烧的贝壳粉吸附性能最好; 吸附反应在 5 min 内迅速发生, 在 150 min 后基本达到平衡; 该反应符合准二级吸附动力学过程($R^2=0.999\ 1$), 吸附等温线符合 Freundlich 模型, 属于多相吸附, 低温更有利于刚果红在煅烧栉孔扇贝壳粉上的吸附。以上结果对于解决印染废水的净化处理具有重要意义, 也为栉孔扇贝壳废弃资源综合利用奠定理论基础。

关键词: 栉孔扇贝; 贝壳; 高温煅烧; 刚果红; 吸附

中图分类号: P745

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2024)1-0036-08

DOI: 10.11759/hyhx20221122001

染料是一种重要的化工产品, 在我们的日常生活中属于不可缺少的角色。近年来, 印染行业发展迅速, 染料的使用量增大, 染料废水排放量也随之增大。染料废水的成分复杂, 毒性强, 对水体生物有严重危害^[1-3]。偶氮染料是非常常见的一种染料, 它的前体及其降解产物芳族胺具有致癌性^[4]。刚果红(congo red)是一种典型的偶氮染料(联苯胺类直接偶氮阴离子)^[5], 是印染废水中的重要污染物。刚果红会降低水体透光率, 影响水中植物的光合作用, 破坏水体的生态平衡^[6]。因此, 刚果红的废水污染问题亟需解决。

目前处理印染废水的方法有生物法、化学法、吸附法和光催化降解法等^[7]。吸附法因成本低, 操作性强, 无二次污染成为目前极具发展潜力方法^[8]。吸附法通过比表面积大的天然吸附剂或经过改良的改性吸附剂对染料废水进行吸附脱色^[9]。近年来, 人们开始以生物废弃物为吸附剂对染料废水进行吸附处理。

根据《2022 中国渔业统计年鉴》显示, 中国每年贝类产量达 1 500 多万吨, 居于世界首位^[10]。在中国, 最常见的贝类有栉孔扇贝(*Chlamys farreri*)、海湾扇贝(*Bay scallop*)、虾夷扇贝(*Comb shell*)^[11]。其中, 栉孔扇贝在中国海水养殖业中占有重要地位, 是出口创汇的支柱产品^[12]。日益增长的栉孔扇贝养殖量同时也带来了大量的扇贝壳废弃物, 堆积的栉孔扇贝壳废弃

物已成为沿海地区亟待解决的环境问题。同时, 贝壳也是一种宝贵的可再生矿产资源, 其中 CaCO_3 的含量约占 95%, 其余 5% 为有机质^[13]。煅烧后的贝壳会有 CO_2 排出并发生物质的分解, 所以形成复杂的多孔结构, 这种结构是其吸附性能的基础^[13-14]。

将贝壳等废弃资源用于印染废水的脱色处理, 以废治污, 不仅能够解决污水处理问题, 还能促进扇贝壳废弃资源利用合理化。基于此, 本文拟将废弃栉孔扇贝壳制成吸附剂, 并对其吸附有机染料刚果红的吸附条件、吸附动力学、等温吸附模型等进行系统地探究, 为以栉孔扇贝壳废弃物为原料的吸附剂开发提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

栉孔扇贝, 来自于山东青岛团岛海鲜市场。刚果

收稿日期: 2022-11-22; 修回日期: 2022-12-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD0902105)

[Foundation: National Key Research and Development Program, No. 2019YFD0902105]

作者简介: 王昕(1998—), 女, 汉族, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物资源高值利用研究, E-mail: wangx8253@163.com; 李克成(1986—), 通信作者, 男, 汉族, 河北沧州人, 研究员, 主要从事海洋生物资源高值利用研究, E-mail: lkc@qdio.ac.cn

红, 生产于天津市大茂化学试剂厂, 其他试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 栉孔扇贝壳的煅烧处理

取栉孔扇贝壳洗净, 置于烘箱中烘干。将烘干后的贝壳置于马弗炉中进行煅烧活化, 煅烧温度分别为 550 °C、700 °C、900 °C, 煅烧时间 3 h, 煅烧完成后自然冷却至室温, 称重, 分别计算其产率。将煅烧前后的栉孔扇贝壳粉碎并过 200 目数筛, 收取小于 200 目的贝壳粉密封分装备用。

1.2.2 贝壳粉的结构表征

1) 扫描电镜(SEM)分析

分别取 3 种温度下煅烧的贝壳粉和未经煅烧的栉孔扇贝壳原料, 对其进行 SEM 表征。将样品喷金并用 SU8020 型扫描电镜观察记录贝壳粉的表面微观结构。

2) 红外光谱(FTIR)分析

采用 KBr 压片法, 在 Thermo Scientific Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪上对 3 种温度下煅烧的贝壳粉和未经煅烧的栉孔扇贝壳原料进行分析, 波长扫描范围 4 000~400 cm⁻¹。

1.2.3 吸附实验

1) 刚果红浓度—标准曲线建立。

准确配制 0~95.00 mg·L⁻¹ 不同浓度系列标准刚果红溶液, 498 nm 处测定吸光度, 以刚果红溶液浓度为横坐标, 吸光度值为纵坐标绘制刚果红浓度标准曲线。

2) 吸附容量检测

分别称取 0.1 g 的栉孔扇贝壳粉, 在 100 mL 锥形瓶中加入 50 mL 浓度为 250 mg/L 的刚果红溶液。在恒温摇床中进行不同条件的(初始条件为: 吸附温度 25 °C, 转速 150 r·min⁻¹, 吸附时间 12 h)吸附实验, 吸附后溶液进行 10 000 r·min⁻¹ 离心 3 min, 取上清液稀释一定倍数后测量其吸光度值。根据刚果红标准曲线获得吸附后溶液的刚果红浓度, 每个样品进行 3 组重复平行吸附实验, 取平均值, 根据公式(1)计算吸附量^[15]。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

式中, C_0 为刚果红溶液的初始浓度 (mg·L⁻¹), C_t 为吸附后溶液中刚果红浓度 (mg·L⁻¹), V 为溶液体积 (L), m 为贝壳粉质量 (g)。

3) 吸附动力学

在 250 mg·L⁻¹, 25 °C 条件下进行吸附动力学研

究, 在 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min 时测定上清液中刚果红浓度。并进一步采用时间响应数据研究煅烧栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附动力学。吸附动力学的研究可以帮助我们更好地理解吸附机制。在此, 本研究采用准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合。

准一级吸附动力学方程: 模型假设吸附速率与吸附剂上未占用位点的数目成正比^[16]。

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t. \quad (2)$$

Q_e 和 Q_t 分别是平衡时和时间 t 的单位吸附量 (mg·g⁻¹), k_1 是一级吸附速率常数 (min⁻¹), t 为吸附反应时间 (min)。

准二级吸附动力学方程: 该模型假设吸附速率是与未占用吸附位点的数目的平方成正比^[17]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t, \quad (3)$$

其中 Q_t 和 Q_e 分别表示时间 t 和平衡时的单位吸附量 (mg·g⁻¹), k_2 为准二级吸附速率常数 (g·mg⁻¹·min⁻¹), t 为吸附反应时间 (min)。以 t 和 t/Q_t 分别为横纵坐标作图, 拟合线性关系计算 Q_e 和 k_2 值。

4) 吸附等温线

在刚果红初始浓度为 200, 500, 1 000, 1 500, 2 000, 2 500 mg·L⁻¹, 温度 298 K、308 K、313 K 下进行等温吸附模型研究。同时进一步采用 Langmuir 和 Freundlich 方程两种吸附等温线模型对不同刚果红初始浓度下贝壳粉的吸附容量变化进行模拟。Freundlich 模型假设单层的吸附位点, 且吸附位点的活性不均^[18]。其方程为:

$$\log Q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (4)$$

式中, C_e 是吸附平衡时的刚果红浓度 (mg·L⁻¹), Q_e 为相应平衡浓度时的吸附量 (mg·g⁻¹), k_f (L·g⁻¹) 是与吸附容量和吸附强度有关的常数, $1/n$ 是 Freundlich 常数。以 $\log Q_e$ 对 $\log C_e$ 作图, 根据拟合的线性关系可以求得 k_f 和 n 值。

Langmuir 模型假定均相吸附位点吸附, 用于描述单分子层均相吸附^[19], 其方程为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max}}, \quad (5)$$

$Q_{\max}$ 是最大吸附容量 (mg·g⁻¹), K_L (L·g⁻¹) 为平衡常数, 以 C_e/Q_e 对 C_e 作图, 根据拟合的线性关系可以求得 $Q_{\max}$ 和 K_L 值。

2 结果与讨论

2.1 不同温度煅烧栉孔扇贝壳的产率

将栉孔扇贝壳经过马弗炉煅烧后,称取煅烧前后栉孔扇贝壳粉重量计算产率,不同温度煅烧对栉孔扇贝壳质量变化的影响结果如图 1 所示,550 °C 和 700 °C 煅烧处理对栉孔扇贝壳质量变化影响不大,煅烧后的产率为 98% 左右,900 °C 煅烧处理对栉孔扇贝壳质量变化影响较为显著,煅烧后的产率为 65.35 %。900 °C 煅烧栉孔扇贝壳产率大幅下降主要是高温导致贝壳粉中的碳酸钙和有机质被煅烧的更完全。

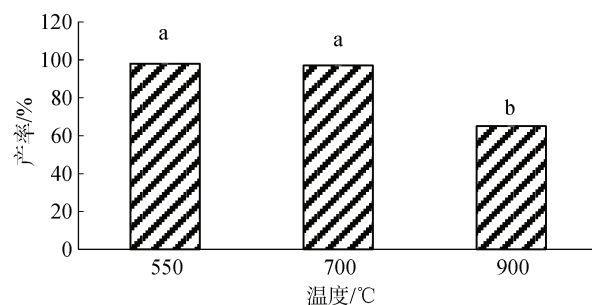


图 1 不同煅烧温度下栉孔扇贝壳产率

Fig. 1 Shell yield of *Chlamys farreri* at different calcination temperatures

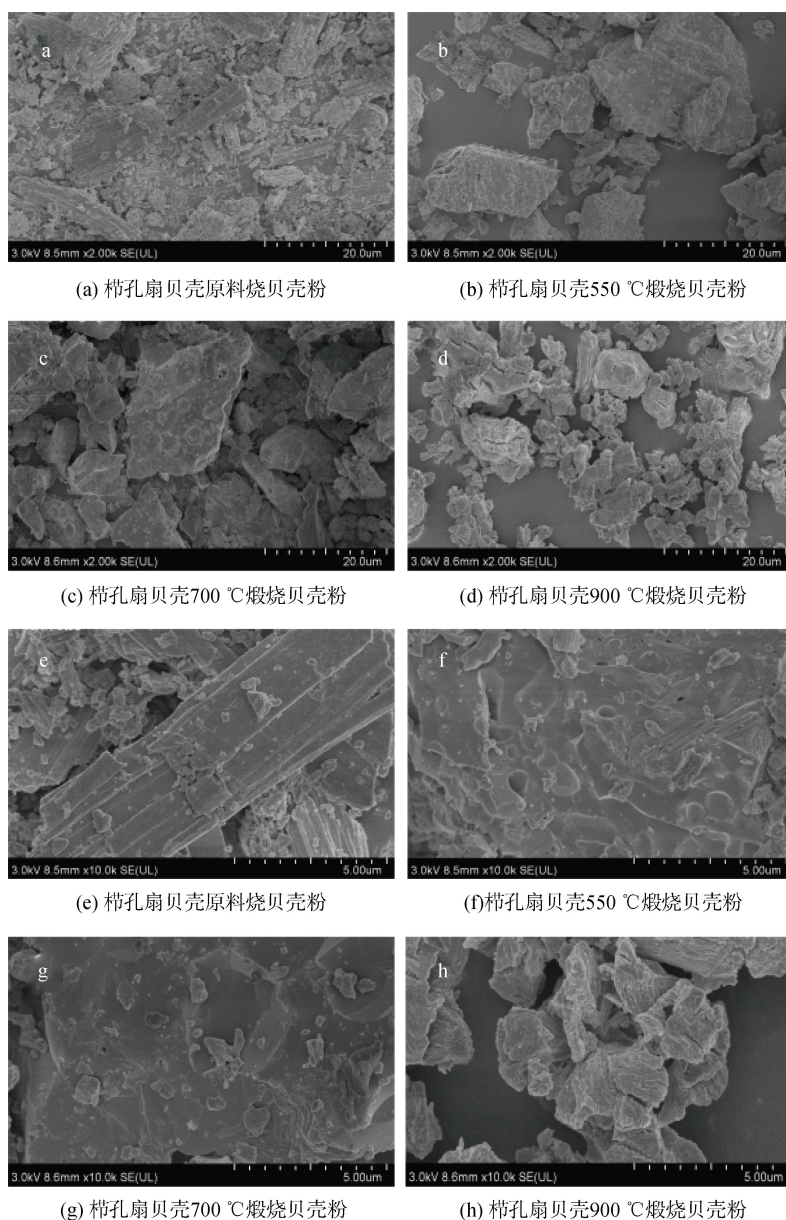


图 2 栉孔扇贝壳煅烧前后贝壳粉的 SEM 图

Fig. 2 Scanning electron microscopy images of *Chlamys farreri* shell powder before and after calcination

2.2 栉孔扇贝壳粉结构表征

扫描电镜可以测得待测样品的形态结构等信息。图 2 为煅烧前后栉孔扇贝壳粉的 SEM 扫描图片。由图 2a, e 可以看出煅烧前的栉孔扇贝壳粉原料大致成棒状且结构较为紧密, 表面较为光滑, 几乎没有孔径存在。由图 2b, f 和 c, g 发现 550 °C 与 700 °C 煅烧的栉孔扇贝壳粉形态相似, 但相对于煅烧前原料表面微孔增多, 棱角相对模糊, 质地相对疏松。图 2d, h 表明 900 °C 条件下煅烧的栉孔扇贝壳粉表面非常粗糙, 组织结构非常疏松, 比表面积明显增大, 出现了大量孔隙结构, 主要因为栉孔扇贝壳的主要成分是 CaCO_3 , 高温煅烧使 CaCO_3 分解释放 CO_2 , 并且有机物分解, 从而形成了表面复杂的多孔的结构。

进一步采用红外光谱对煅烧前后的栉孔扇贝壳粉的结构变化进行表征。如图 3 所示, 煅烧前原料 2 511.17 cm^{-1} 处为含 C-H 有机物振动引起的吸收峰, 1 794.27 cm^{-1} 、1 406.45 cm^{-1} 处与 711.83 cm^{-1}

和 873.07 cm^{-1} 处分别对应 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动峰、面内弯曲振动峰和面外弯曲振动峰^[20-22]。2 511.17 cm^{-1} 处的峰经 550 °C、700 °C 煅烧后未消失而经 900 °C 煅烧后消失, 说明 900 °C 条件下有机物被完全降解。由 FTIR 结果可以看出栉孔扇贝壳粉的主要成分是 CaCO_3 , CO_3^{2-} 的峰经过煅烧后消失主要是因为其转化成 CaO 。1 794.27 cm^{-1} 处与 711.83 cm^{-1} 的峰经 550 °C、700 °C 煅烧后未消失而经 900 °C 煅烧后消失, 1 406.45 cm^{-1} 处与 873.07 cm^{-1} 的峰经过 900 °C 煅烧后峰高明显降低, 以上结果说明经过煅烧后在 550 °C 与 700 °C 时贝壳粉主要成分为 CaCO_3 与 CaO 的混合物, 900 °C 时 CaCO_3 几乎完全分解为 CaO 。而且在 900 °C 下煅烧的栉孔扇贝壳粉在图 3 639.27 cm^{-1} 处明显的比其余三种栉孔扇贝壳粉的图谱多了一个强峰, 这个是游离 -OH 伸缩振动的峰^[23]。由于 CaO 在空气中与 H_2O 接触易反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 因此在煅烧后栉孔扇贝壳粉的谱图中有 -OH 特征峰的存在。

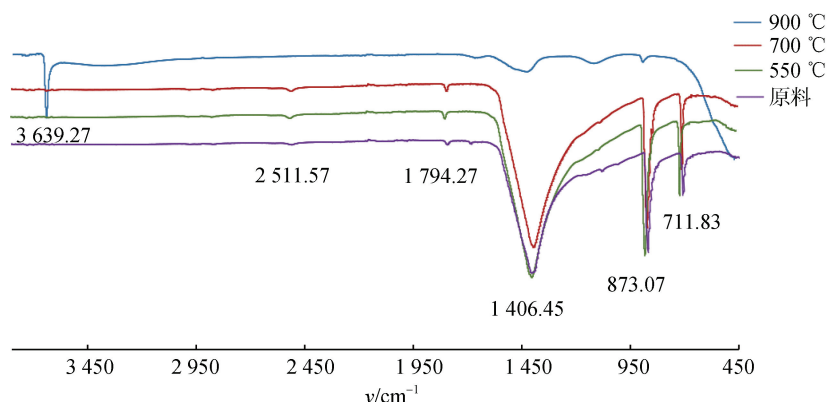


图 3 栉孔扇贝煅烧前后贝壳粉的 FTIR 图谱

Fig. 3 Fourier transform infrared spectra of *Chlamys farreri* shell powder before and after calcination

2.3 吸附实验

2.3.1 煅烧温度对栉孔扇贝壳粉吸附刚果红的影响

分别采用 550 °C、700 °C 和 900 °C 对栉孔扇贝壳进行煅烧改性, 研究煅烧温度对栉孔扇贝壳粉吸附刚果红染料的效果, 结果如图 4 所示, 与初始栉孔扇贝壳原料相比, 550 °C 和 700 °C 煅烧的栉孔扇贝壳粉吸附容量没有显著提高, 900 °C 煅烧可以大幅提高栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附容量, 与原料相比, 900 °C 煅烧栉孔扇贝壳粉吸附容量提高近 10 倍。结合 SEM 与 FTIR 结果, 900 °C 的煅烧温度下, 栉孔扇贝壳粉中 CaCO_3 与有机物煅烧完全, 吸附表面积显著增大, CaO 的水化物氢氧化钙的 O-H 键也利于与刚果红分子发生氢键作用使得结合更牢固, 进一步提高其吸附性^[24]。后续主要

选取 900 °C 煅烧栉孔扇贝壳粉进行进一步研究。

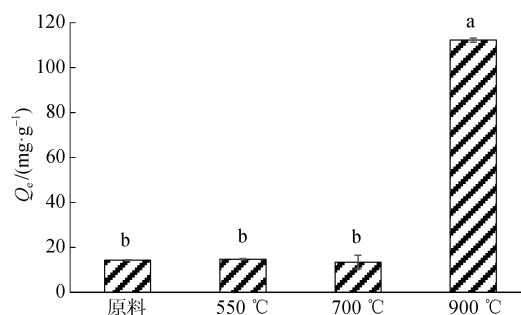


图 4 不同煅烧温度的栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附容量

Fig. 4 Adsorption capacity of *Chlamys farreri* shell powder for congo red at different calcination temperatures

注: Q_e 是平衡时的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

2.3.2 煅烧栉孔扇贝壳粉吸附刚果红的动力学研究

900 °C煅烧栉孔扇贝壳粉在不同时间对刚果红的吸附容量变化如图 5 所示。栉孔扇贝壳粉吸附刚果红主要包括两个阶段, 溶液中 77.7%的栉孔扇刚果红在前 5 min 被贝壳粉清除, 5 min 之后, 吸附容量随着时间的增加放缓, 直到 150 min 基本达到吸附平衡, 这两个阶段可能分别对应着表面吸附和内扩散现象。达到吸附平衡之后, 溶液中 96.2%的刚果红被吸附在栉孔扇贝壳粉上。

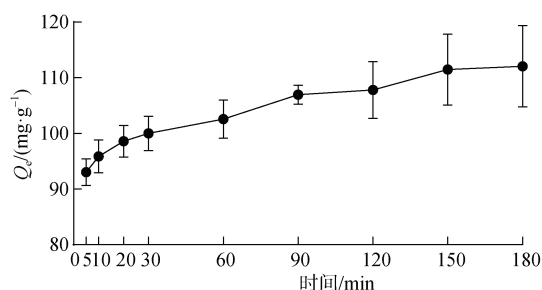


图 5 不同时间对煅烧栉孔扇贝壳粉吸附刚果红的吸附容量变化

Fig. 5 Adsorption capacity of *Chlamys farreri* shell powder for congo red at different calcination durations

注: Q_e 是平衡时的单位吸附量(mg·g⁻¹)

吸附动力学模型拟合结果如图 6a、b 和表 1 所示。用准二级模型拟合的相关系数更高, $R^2 = 0.9991$,

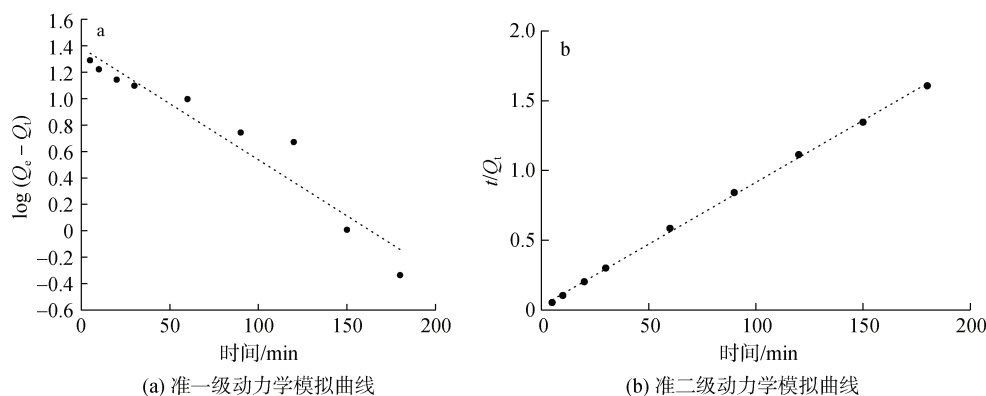


图 6 煅烧栉孔扇贝壳粉吸附刚果红的动力学模拟曲线

Fig. 6 Kinetics of congo red adsorption on calcined *Chlamys farreri* shell powder

注: Q_t 和 Q_e 分别表示时间 t 和平衡时的单位吸附量(mg·g⁻¹)

表 1 煅烧栉孔扇贝壳粉吸附刚果红动力学模参数

Tab. 1 Kinetic model parameters of congo red adsorption on calcined *Chlamys farreri* shell powder

染料	一级动力学			二级动力学		
	k_1 /(min ⁻¹)	Q_e /(mg·g ⁻¹)	R^2	k_2 /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	Q_e /(mg·g ⁻¹)	R^2
刚果红	0.019 58	24.36	0.928	0.002 789	112.36	0.999 1

注: Q_e 是平衡时单位吸附量(mg·g⁻¹), k_1 是一级吸附速率常数(min⁻¹), k_2 为准二级吸附速率常数(g·mg⁻¹·min⁻¹)

且计算的吸附容量 Q_e (112.36 mg·g⁻¹)与实验值 (112.04 mg·g⁻¹)更加符合, 因此栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附过程符合准二级吸附, 这表明 900 °C下煅烧的栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附不是简单的物理吸附, 还存在化学吸附^[25], 可能是因为煅烧后生成的 CaO 的水化物 Ca(OH)₂ 的 O-H 键与刚果红分子发生氢键作用。

2.3.3 煅烧栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附等温线研究

分别在 298 K、308 K、313 K 下进行了煅烧栉孔扇贝壳粉对不同刚果红初始浓度下的吸附实验。结果如图 7a 所示, 相同温度下刚果红在栉孔扇贝壳粉上的吸附容量随着初始浓度的增大而增大; 相同浓度时, 栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附容量为 298 K>308 K>313 K。由此可见该吸附过程可能为放热反应, 降温使得栉孔扇贝壳粉表面的吸附位点活化, 增加了吸附位点, 有利于反应的进行^[26]。

两种吸附等温线模型拟合的结果如图 7b、c 与表 2 所示。模拟结果显示三种温度下吸附等温线用 Freundlich 模型模拟结果良好, 相关系数为 0.954 1~0.991 5, 明显优于 Langmuir 模型。 n 参数表示反应的吸附能力和多相性。如果 $n=1$, 吸附是线性的, 而如果 $n>1$, 吸附过程主要是化学吸附^[27], 并且 n 的值在 1~10 范围内属于有利吸附^[28]。三种温度下的 n 均在 1~10 之内, 结合前面结果说明高温煅烧后的栉孔扇

贝壳粉对刚果红的吸附是一种多相的优惠型吸附,其吸附位点是不均一的,无饱和值。并且反应温度 298 K 的吸附效果更好,在刚果红初始浓度 2 500 mg·L⁻¹ 时,

栉孔扇贝壳粉吸附容量达到 1 000 mg·g⁻¹ 以上,明显高于植物来源的废弃烟杆渣刚果红的最大吸附容量 61.5 mg·g⁻¹[29]。

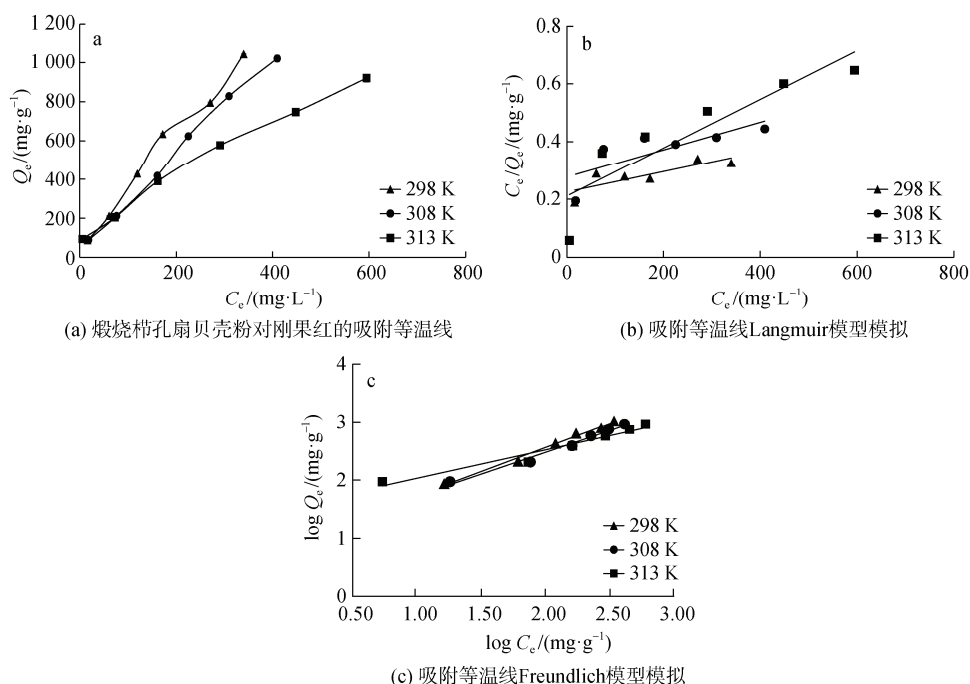


图 7 煅烧栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附等温线以及吸附等温线模型

Fig. 7 Isotherm for congo red adsorption on calcined *Chlamys farreri* shell powder and adsorption isotherm model

注: C_e 是吸附平衡时的刚果红浓度(mg·L⁻¹), Q_e 为相应平衡浓度时的吸附量(mg·g⁻¹)

表 2 煅烧栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附等温线模拟参数

Tab. 2 Simulation parameters of isotherm for congo red adsorption on calcined *Chlamys farreri* shell powder

温度/K	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	k_f (L·g ⁻¹)	n	R^2	$Q_{\max}$ (mg·g ⁻¹)	K_L (L·g ⁻¹)	R^2
298	8.015	1.205	0.991 5	2 500	0.001 778	0.668 9
308	9.445	1.331	0.982 6	2 000	0.001 810	0.596 3
313	34.78	2.041	0.954 1	1 250	0.003 793	0.803 9

注: k_f (L·g⁻¹) 是与吸附容量和吸附强度有关的常数, n 是 Freundlich 常数, $Q_{\max}$ 是最大吸附容量(mg·g⁻¹), K_L (L·g⁻¹) 为平衡常数

3 结论

本研究以栉孔扇贝壳粉为研究对象,系统探讨了不同的煅烧温度、反应时间、温度、初始浓度条件下栉孔扇贝壳粉对刚果红吸附性能及其动力学和吸附等温线。结果表明,900 °C 条件下煅烧的栉孔扇贝壳粉对刚果红的吸附性能最好。溶液中 77.7% 的刚果红在前 5 min 被栉孔扇贝壳粉清除,在 150 min 后达吸附平衡时吸附了溶液中约 96.2% 的刚果红。吸附过程符合准二级吸附动力学,表明吸附过程存在化学吸附。刚果红在栉孔扇贝壳粉上的吸附可能为放热反应,低温有利于吸附过程的进行,吸附等温线

符合 Freundlich 模型,属于多相吸附过程。

参考文献:

- [1] WANG S, BOYJOO Y, CHOU EIB A, et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud[J]. Water Research, 2005, 39(1): 129-138.
- [2] CAO Y L, PAN Z H, SHI Q X, et al. Modification of chitin with high adsorption capacity for methylene blue removal[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 114: 392-399.
- [3] KISMIR Y, AROGUZ A Z. Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 199-206.

- [4] 戴树桂, 宋文华, 李彤, 等. 偶氮染料结构与其生物降解性关系研究进展[J]. 环境科学进展, 1996, 4(6): 1-9.
DAI Shugui, SONG Wenhua, LI tong, et al. Research progress on relationship between structure of azo dyes and their biodegradability[J]. Progress of Environmental Science, 1996, 4(6): 1-9.
- [5] 陈伟, 舒世立, 和芹, 等. 壳聚糖/膨胀石墨对刚果红的吸附性能[J]. 吉林大学学报(理学版), 2020, 58(6): 1494-1500.
CHEN Wei, SHU Shili, HE Qin, et al. Adsorption properties of chitosan/expanded graphite for congo red[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2020, 58(6): 1494-1500.
- [6] 陈笑越. 磁混凝处理刚果红染料废水的研究及其应用[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
CHEN Xiaoyue. Study on the treatment of congo red dye wastewater by magnetic coagulation and its application[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [7] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000, 20(1): 14-18.
ZHANG Linsheng, JIANG Lanlan. Decolorization method of dye wastewater[J]. Chemical Environmental Protection, 2000, 20(1): 14-18.
- [8] 刘兴强, 刘辉峡, 徐琳雅. 虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究[J]. 能源环境保护, 2019, 33(2): 5-9.
LIU Xingqiang, LIU Huixia, XU Linya. Study on the adsorption performance of shrimp and crab shells on congo red in water[J]. Energy and Environmental Protection, 2019, 33(2): 5-9.
- [9] 薛方亮, 张雁秋. 染料废水处理技术最新研究进展[J]. 水科学与工程技术, 2007(2): 26-29.
XUE Fangliang, ZHANG Yanqiu. Latest research progress on dye wastewater treatment technology[J]. Water Science and Engineering Technology, 2007(2): 26-29.
- [10] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2022.
Fishery and Fishery Administration of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Aquatic Technology Extension Station, China Society of Fisheries. China Fishery Statistics Yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2022.
- [11] 崔明仙, 李妍, 付晴晴, 等. 三种扇贝挥发性风味物质指纹图谱分析[J]. 海洋与湖沼, 2022, 53(3): 743-758.
CUI Mingxian, LI Yan, FU Jingjing, et al. Fingerprint analysis of volatile flavor compounds of three scallops[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2022, 53(3): 743-758.
- [12] 王玲玲, 方建光, 毛玉泽, 等. 栉孔扇贝秋季苗种培育、生长特性的初步研究[J]. 海洋水产研究, 2007, 28(5): 60-65.
WANG Lingling, FANG Jianguang, MAO Yuze, et al. Preliminary study on the culture and growth characteristics of autumn fry of *Chlamys farreri*[J]. Marine Aquaculture Research, 2007, 28(5): 60-65.
- [13] 张冉, 高宝林, 郭丽莉, 等. 贝壳类废弃物用于钝化土壤重金属的研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 787-796.
ZHANG Ran, GAO Baolin, GUO Lili, et al. Research progress on the inactivation of heavy metals in soil by shell wastes[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2021, 38(5): 787-796.
- [14] 董晓伟, 姜国良, 李立德, 等. 牡蛎综合利用的研究进展[J]. 海洋科学, 2004, 28(4): 62-65.
DONG Xiaowei, JIANG Guoliang, LI Lide, et al. Research progress on comprehensive utilization of oyster[J]. Marine Sciences, 2004, 28(4): 62-65.
- [15] MA J W, WANG H, WANG F Y, et al. Adsorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-activated bamboo charcoal[J]. Separation Science and Technology, 2010, 45(16): 2329-2336.
- [16] YEN H Y, LI J Y. Process optimization for Ni (II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 161: 344-349.
- [17] ACEMIOGLU B. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 106(1): 73-81.
- [18] LI K, LIU S, XING R, et al. Liquid phase adsorption behavior of inulin-type fructan onto activated charcoal[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 122: 237-242.
- [19] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids[J]. Journal of The American Chemical Society, 1916, 38(11): 2221-2295.
- [20] 唐强. 贝壳粉改性及在隔热涂料中的应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
TANG Qiang. Study on modification of shell powder and its application in thermal insulation coatings[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [21] 夏静芬, 钱国英, 陈亮, 等. 傅里叶变换红外光谱法对珍珠粉和贝壳粉的研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 524-528.
XIA Jingfen, QIAN Guoying, CHEN Liang, et al. Study on pearl powder and shell powder by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Spectral Laboratory, 2010, 27(2): 524-528.
- [22] 纪丽丽, 宋文东, 王雅颖, 等. 煅烧紫贻贝壳粉对 Cd~(2+)和 Pb~(2+)的吸附热力学研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(6): 178-183.
JI Lili, SONG Wendong, WANG Yaying, et al. Study on the adsorption thermodynamics of Cd~(2+) and Pb~(2+) on calcined Ziyi shell powder[J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(6): 178-183.
- [23] 何朋, 陈建新, 苏敏, 等. 贝壳的化学成分及其结构特征[J]. 化工学报, 2015, 66(S2): 450-454.
HE Peng, CHEN Jianxin, SU Min, et al. Chemical

- components and structural characteristics of seashells[J]. Acta Chemical Sinica, 2015, 66(S2): 450-454.
- [24] 王松刚, 雷阳, 洪艺萍, 等. 热改性牡蛎壳粉吸附性能研究[J]. 海峡科学, 2019(11): 18-22.
WANG Songgang, LEI Yang, HONG Yiping, et al. Study on the adsorption properties of heat-modified oyster shell powder[J]. Strait Science, 2019(11): 18-22.
- [25] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [26] 于宇, 曹为安. 溶液中褐藻胶低聚糖在活性炭上的吸附特性与机制研究[J]. 海洋科学, 2020, 44(7): 216-221.
YU Yu, CAO Weian. Adsorption characteristics and mechanism of algin oligosaccharide on activated carbon in solution[J]. Marine Sciences, 2020, 44(7): 216-221.
- [27] CONDE C M, FERREIRA C G, ARIAS E M, et al. Competitive adsorption/desorption of tetracycline, oxy-tetracycline and chlortetracycline on pine bark, oak ash and mussel shell[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 250: 109509.
- [28] BHAUMIK R, MONDAL N K, DAS B, et al. Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. E-Journal of Chemistry, 2012, 9(3): 1457-1480.
- [29] 郭勇, 冯艳文, 施泽涛, 等. 烟秆碳化材料对刚果红的吸附性能[J]. 烟草科技, 2021, 54(5): 38-46.
GUO Yong, FENG Yanwen, SHI Zetao, et al. Adsorption properties of congo red on tobacco stalk carbonized material[J]. Tobacco Science and Technology, 2021, 54(5): 38-46.

Characteristics of congo red adsorption by *Chlamys farreri* shell powder

WANG Xin^{1, 2}, GE Xiangyun^{1, 2}, LIU Yuanjie¹, LI Pengcheng^{1, 3}, LI Kecheng^{1, 3}

(1. CAS Key Laboratory of Experimental Marine Biology, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. College of Marine Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266237, China; 3. Laboratory for Marine Drugs and Bioproducts, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China)

Received: Nov. 22, 2022

Key words: *Chlamys farreri*; shell; high temperature calcination; congo red; adsorption

Abstract: *Chlamys farreri*, the largest cultured scallop in China, has been at the center of discussions owing to the potential utilization of its abundant discarded shell resources. Researchers have found that the shell powder obtained from this species is a natural biological adsorbent. Herein, we further optimized the adsorption performance of *C. farreri* shells through high-temperature calcination treatment. In addition, we analyzed the morphology and composition of the treated shells via scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. We explored the effects of various factors, such as the calcination temperature of the shell powder, duration and temperature of the reaction, and the initial concentration of congo red on the adsorption performance. The adsorption kinetic model and isothermal adsorption model are also discussed. The results showed that the shell powder calcined at 900°C demonstrated the best adsorption performance. The adsorption reaction occurred rapidly within the first 5 min and reached equilibrium after 150 min. A pseudo-second-order kinetic model best described the adsorption, with a correlation coefficient R^2 of 0.9991. Moreover, the Freundlich model accurately represented the adsorption isotherms, suggesting that the process involved multiphase adsorption. We also found that lower temperatures were more conducive to the adsorption of congo red on the *C. farreri* shell powder. These findings hold significant implications for the treatment of printing and dyeing wastewater. Furthermore, they provide a theoretical foundation for the future development and utilization of the shell waste from *C. farreri*.

(本文编辑: 杨 悦)