

羟基磷灰石对水溶液中 Fe^{3+} 的吸附动力学 及热力学研究

周珍旭, 钱功明, 李道, 王发杰

(武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081)

摘要: 研究了羟基磷灰石(HAP)对水溶液中 Fe^{3+} 的吸附动力学及热力学。研究表明, HAP 对水溶液中 Fe^{3+} 的吸附符合 Langmuir 等温吸附, $c_t/q = 0.0064 c_t + 0.0183$; 该吸附反应符合一级反应动力学方程, $\ln C_R = -0.0435 t + 4.3244$; 吸附反应活化能为 $E_a = 36.26 \text{ kJ/mol}$; 标准摩尔反应焓为正值表明反应过程吸热; 当温度大于 285.7 K 时, 吉布斯自由能小于 0, 反应可自发进行。

关键词: 羟基磷灰石; 铁离子; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: P579; P578.92

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)06-1157-04

The adsorption of Fe^{3+} ions from aqueous solution by hydroxyapatite: Kinetic and thermodynamic study

ZHOU Zhen-xu, QIAN Gong-ming, LI Dao and WANG Fa-jie

(School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The kinetics and thermodynamics of the adsorption of aqueous iron (III) on hydroxyapatite were investigated. The result indicates that the adsorption equilibrium follows Langmuir adsorption isotherm: $c_t/q = 0.0064 c_t + 0.0183$. The reaction of adsorption is in accord with the first reaction kinetics equation: $\ln C_R = -0.0435 t + 4.3244$, and the reaction of adsorption energy E_a is 36.26 kJ/mol . Thermodynamic parameters were calculated. The positive values of standard enthalpy of adsorption has revealed the endothermic nature of the adsorption process. The negative values of Gibbs free energy are indicative of the spontaneity of the adsorption process when the temperature is higher than 285.7 K .

Key words: hydroxyapatite; iron ion; adsorption; kinetics; thermodynamics

地下水和工业废水中的 Fe^{3+} 超标会带来环境及健康问题(Das *et al.*, 2007)。我国规定饮用水中 Fe^{3+} 质量浓度不得超过 0.30 mg/L (中华人民共和国国家标准, 2006)。利用矿物的表面吸附作用、孔道过滤作用、离子交换作用、化学活性、物理效应、纳米效应及与微生物的交互作用等性能处理污染物是

环境矿物学研究的重要内容之一(鲁安怀, 2005)。羟基磷灰石(HAP)属六方晶系, 具有沿 c 轴方向的结构通道, 表面被羟基磷灰石所覆盖, 且通过氢键作用与水相具有良好的相容性, 通常其颗粒表面带负电荷, 因此可以吸附金属离子、有机化合物、高分子聚合物及蛋白质等。关于HAP吸附 Fe^{3+} 的研究已有报道

收稿日期: 2014-04-21; 修订日期: 2014-10-24

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51304149); 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAB15B01); 国家大学生创新训练项目(201210488020)

作者简介: 周珍旭(1989-), 男, 汉族, 本科生, 研究方向为环境矿物材料, E-mail: zhouzhenxu@wust.edu.cn; 通讯作者: 钱功明(1977-), 男, 副教授, 博士, 主要从事环境矿物学研究, E-mail: gongmingqian@126.com。

(Kousalya *et al.*, 2010; 钱功明等, 2013), 但其作用机理等问题有待进一步探讨和研究。

化学动力学及热力学研究有助于了解反应动态过程, 并最终实现化学反应过程的控制。有鉴于此, 笔者对 HAP 吸附水溶液中 Fe^{3+} 的动力学及热力学进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

实验所用 HAP 采用文献(Asri *et al.*, 2009)的方法由天然磷矿石合成。所用试剂均为分析纯。含 Fe^{3+} 废水由 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制。主要实验仪器有 UV-1100 型紫外-可见分光光度计, HJ-4 型多头磁力加热搅拌器, PHS-3C 型精密酸度计, DZF-6050 型真空干燥箱, SZ-93 型自动双重纯水蒸馏器。

1.2 含 Fe^{3+} 废水吸附实验

分别取 100 mL 不同初始质量浓度的含 Fe^{3+} 废水置于 250 mL 烧杯中, 用浓硝酸或氨水调节废水初始 pH 值为 3.00, 加入一定量的 HAP, 于不同温度下

吸附反应一定时间, 静置后过滤, 测定滤液中 Fe^{3+} 质量浓度。

1.3 分析方法

采用中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 345-2007《水质铁的测定邻菲罗啉分光光度法》(2007)测定废水中 Fe^{3+} 质量浓度。

HAP 对 Fe^{3+} 的吸附量 $q = (c_0 - c_t) \times V/m$, 其中 c_0 为反应初始 Fe^{3+} 浓度; c_t 为 t 时刻溶液中 Fe^{3+} 的残余浓度; V 为溶液的体积; m 为 HAP 的用量。

反应速率常数 $k = (\ln c_0 - \ln c_t)/t$ 。

2 结果与讨论

2.1 等温吸附研究

常温常压下, 取不同 Fe^{3+} 浓度溶液与 HAP 反应, 考察 Fe^{3+} 浓度对 Fe^{3+} 吸附量的影响。为保证反应过程达到吸附平衡, 控制 HAP 用量较低, 为 0.5 g/L, 反应时间较长, 为 2 h。以 c_0 为横坐标, 吸附量 q 为纵坐标做等温吸附曲线, 结果如图 1。

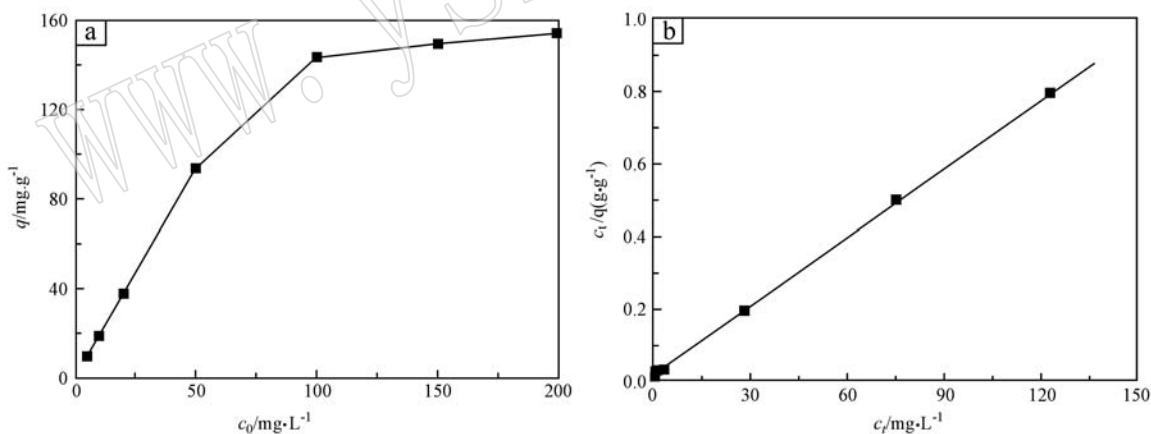


图 1 羟基磷灰石吸附 Fe^{3+} 的吸附等温线

Fig. 1 Isotherms of Fe^{3+} to hydroxylapatite

由图 1a 可知, 水溶液中 Fe^{3+} 的吸附量随 Fe^{3+} 初始浓度的增加而增加, 在浓度较低时, 吸附量随 c_t 的增加而迅速升高, 表明 Fe^{3+} 初始浓度是控制反应的一个重要因素, 反应过程中, 扩散的推动力是浓度梯度, 浓度梯度越大, 反应愈完全; 当 c_t 达到一定程度时, 吸附量也趋于饱和。HAP 对 Fe^{3+} 的等温吸附曲线呈 Langmuir 型。用 Langmuir 吸附等温式 $c_t/q = c_t/q_m + 1/bq_m$ 进行线性拟合(q_m 为饱和吸附量,

b 为吸附系数), 结果如图 1b 所示, 线性方程为 $c_t/q = 0.0064 c_t + 0.0183$, $R = 0.9998$, 其拟合程度相当好, 并由此可以算出饱和吸附量 $q_m = 157.48 \text{ mg/g}$, $b = 0.35$ 。

2.2 吸附动力研究

在 HAP 用量为 1 g/L, Fe^{3+} 初始浓度为 100 mg/L, 常温常压下, 吸附反应不同时间, 考察反应时间对 HAP 吸附 Fe^{3+} 的影响。反应时间与 Fe^{3+} 残余浓度的影响如图 2。由图可以看出, 随着作用时间的

延长, 残余 Fe³⁺ 浓度随之而减少。在 0 < t < 30 min 作用时间内, 溶液中 Fe³⁺ 的浓度下降很快, 所以此阶段的吸附速度很快; 当 t > 30 min 后, 吸附速度逐渐

减缓, 到反应后期溶液中 Fe³⁺ 的浓度逐渐趋于一定值, 反应达到平衡。作用 120 min 后 Fe³⁺ 残余浓度仅为 0.13 mg/L, 可达到生活饮用水卫生标准。

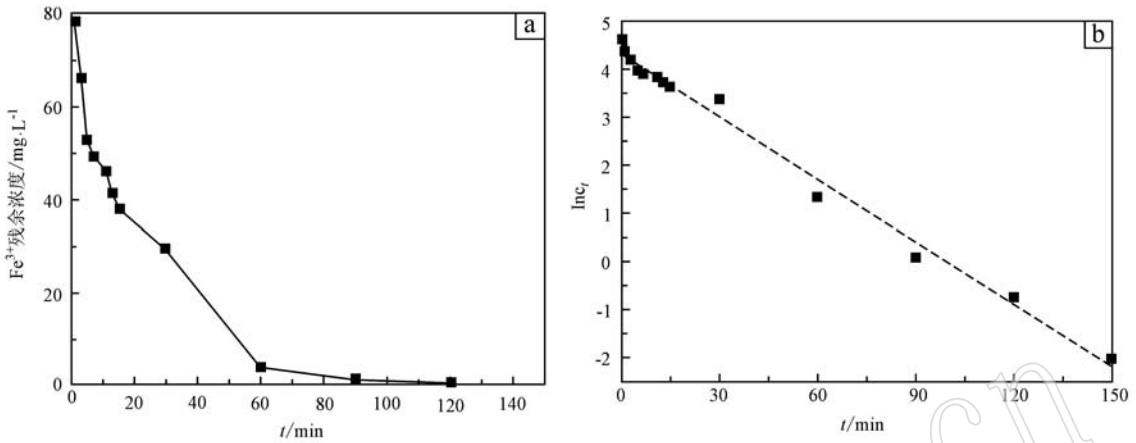


图 2 反应时间对吸附的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the adsorption capacity of hydroxyapatite

以溶液中 Fe³⁺ 浓度 c_t 的对数 ln c_t 为纵坐标, 用时间 t 为横坐标作图, 可以看出: 在吸附 Fe³⁺ 离子的反应过程中, ln c_t 与 t 之间呈负线性相关。这是一级反应的特征。因此, HAP 对水溶液中 Fe³⁺ 的吸附过程符合一级反应动力学方程。可以用 ln c_t = -k₁ · t + B 来表示, 其中 k₁ 为反应速率常数, B 是与溶液浓度有关的积分常数。经过数据拟合计算得 ln c_t = -0.043 5 t + 4. 324 4, R = 0.995 2。

2.3 吸附热力学研究

在 HAP 用量为 1 g/L, Fe³⁺ 初始浓度为 100 mg/L, 不同温度下进行吸附反应, 考察反应温度对

HAP 吸附 Fe³⁺ 的影响。由 2.2 实验结果可知, t < 30 min 时, 反应时间对 Fe³⁺ 去除有显著影响, 因此控制吸附时间为 30 min。反应温度对 Fe³⁺ 去除的影响结果见图 3。由图 3 可知, Fe³⁺ 去除率随着温度升高而增加, 而且反应速率也明显增加。这说明升高温度有利于 HAP 对溶液中铁离子的吸附。以 1 000/T 为横坐标, ln k 为纵坐标做图, 并进行线性拟合得 ln k = -4. 361 2 × 10³/T + 11. 437 0, 线性相关系数 r = -0.988 9。根据阿仑尼乌斯公式 ln k₁ = -E_a/RT + B, 可得吸附反应活化能力 E_a = 36.26 kJ/mol。

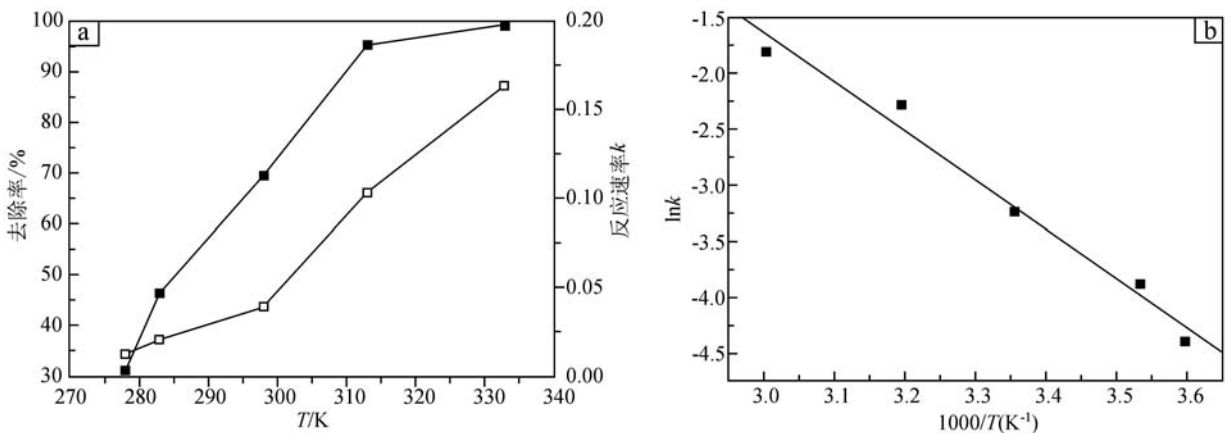


图 3 反应温度对吸附的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the adsorption capacity of hydroxyapatite

根据热力学计算公式: $K = \frac{q}{c_t}$; $\ln K = \frac{-H^0}{RT} + \frac{S^0}{R}$; $G^0 = -RT \ln K$ [其中 K 为常数; G^0 为标准吉布斯自由能变, kJ/mol; H^0 为标准摩尔反应焓, kJ/mol; S^0 为标准摩尔反应熵, J/(mol·K); R 为理想气体常数, 取 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K], 可得 $\ln K$ 和 $1/T$ 的关系如图 4 所示, 对其进行线性拟合得: $\ln K = -\frac{9.6194 \times 10^3}{T} + 33.6649$, 线性相关系数 $r = 0.9911$ 。

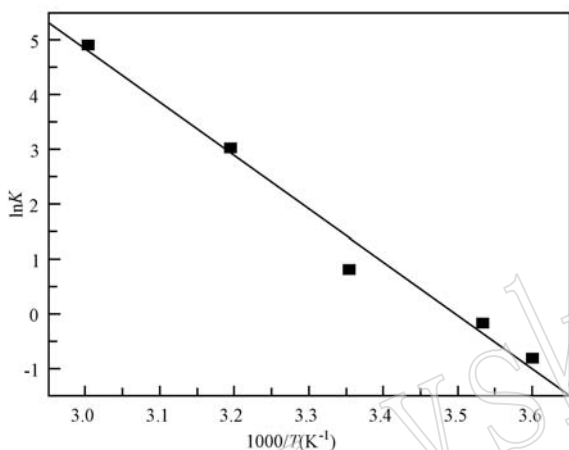


图 4 $\ln K - 1/T$ 拟合曲线

Fig. 4 $\ln K$ versus $1/T$ plot

据此可计算出 $H^0 = 79.98$ kJ/mol; $S^0 = 279.93$ J/(mol·K)。则热力学方程 $G^0 = H^0 - TS^0 = 79.98 - 0.2799 T$ (kJ/mol)。可计算出不同温度下的吉布斯自由能变, 如表 1 所示。

表 1 不同温度下的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters at different temperatures

H^0 /kJ·mol ⁻¹	S^0 /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	G^0 /kJ·mol ⁻¹			
		273 K	293 K	303 K	323 K
79.98	279.93	3.56	-2.04	-4.84	-10.44

由表 1 可知, 标准摩尔反应焓 $H^0 > 0$, 说明反应是吸热反应, 升温有利于反应的进行, 与实验现象正好相吻合。反应的熵变 $S^0 > 0$, 表明反应是熵增过程, 吸附速率大于解吸速率。当 $G^0 = 0$ 时, $T = 285.7$ K, 说明在温度 $T < 285.7$ K 时, $G^0 > 0$ 反应非自发进行; 在温度 $T > 285.7$ K 时, $G^0 < 0$ 反应自发进行。因此羟基磷灰去除铁离子的过程在室温下就可自发进行。

3 结论

(1) HAP 对水溶液中 Fe^{3+} 的吸附符合 Langmuir 等温吸附, 等温吸附方程为 $c_t/q = 0.0064 c_t + 0.0183$, 相关系数 $R = 0.9998$, HAP 对 Fe^{3+} 的饱和吸附量 $q_m = 157.48$ mg/g。

(2) HAP 对水溶液中 Fe^{3+} 的吸附符合一级反应动力学方程, $\ln C_R = -0.0435 t + 4.3244$, $R = 0.9952$ 。

(3) HAP 对水溶液中 Fe^{3+} 的吸附反应活化能力为 $E_a = 36.26$ kJ/mol, 反应过程吸热, 温度大于 285.7 K 时, 反应可自发进行。

References

- Asri S E, Laghzizil A, Saoui A, *et al.* 2009. A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock [J]. *Journal Colloids Surface A*, 350(1/2/3): 73~78.
- Das B, Hazarika P, Saikia G, *et al.* 2007. Removal of iron from groundwater by ash: A systematic study of a traditional method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3): 834~841.
- Kousalya G N, Gandhi M R, Sundaram C S, *et al.* 2010. Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybrid biocomposites for the removal of Fe(III) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 82(3): 594~599.
- Lu Anhuai. 2005. New advances in the study of environmental mineralogical materials: Pollution treatment by inorganic minerals-the fourth category of pollution treatment methods [J]. *Earth Science Frontiers*, 12(1): 196~205 (in Chinese with English abstract).
- National Standard of The People's Republic of China GB 5749-2006. 2006. Standards for Drinking Water Quality [M]. Standards Press of China, 1~8.
- Qian Gongming, Zhou Zhenxu, Wang Fajie, *et al.* 2013. Removal of Fe^{3+} from wastewater using hydroxyapatite [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 33(2): 115~118 (in Chinese with English abstract).
- The Environmental Protection Industry Standard of The People's Republic of China HJ/T 345-2007. 2007. Water Quality Determination of Iron: Phenanthroline Spectrophotometry [M]. China Environmental Science Press.

附中文参考文献

- 鲁安怀. 2005. 矿物法—环境污染治理的第四类方法 [J]. *地学前缘*, 12(1): 196~205.
- 中华人民共和国国家标准 GB 5749-2006. 2006. 生活饮用水卫生标准 [M]. 中国标准出版社, 1~8.
- 钱功明, 周珍旭, 李道, 等. 2013. 羟基磷灰石去除废水中的 Fe^{3+} [J]. *化工环保*, 33(2): 115~118.
- 中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 345-2007. 2007. 水质铁的测定—邻菲罗啉分光光度法 [M]. 中国环境科学出版社, 1~3.