

铁氧化物改性坡缕石粘土对 Cr(VI) 的吸附性能

郝艳玲, 董明, 刘昌宁

(兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以铁氧化物对坡缕石粘土进行包覆改性, 通过静态吸附实验研究了改性坡缕石吸附 Cr(VI) 的特性, 探讨了吸附的动力学特征、吸附平衡、热力学参数和吸附机理。结果显示, 改性坡缕石对 Cr(VI) 的吸附随溶液初始 pH 值的升高显著减弱, 在初始 pH 值为 4.0 时, 吸附 90 min 可达平衡, 吸附过程能较好地符合 pseudo-second-order 动力学方程, 速率常数 k_2 随温度的升高增大, 表观活化能为 18.90 kJ/mol, 吸附平衡能较好地符合 Langmuir 方程, 吸附过程吸热 ΔH 为 28.29 kJ/mol, ΔG 为 $-25 \sim -20$ kJ/mol, 是物理吸附和化学吸附并存的过程。

关键词: 改性坡缕石, 铁氧化物, 吸附 Cr(VI) 动力学, 热力学

中图分类号: P579; X78

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0947-05

The adsorption of chromium (VI) on iron oxide-modified palygorskite clay

HAO Yan-ling, DONG Ming and LIU Chang-ning

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The palygorskite clay coated with iron oxide was prepared as the adsorbent and the adsorption properties and mechanisms of adsorbing Cr(VI) were investigated, with a discussion on the adsorption kinetics and thermodynamic characteristics. The results demonstrate that the adsorption function of Cr(VI) on modified palygorskite decreases significantly with increasing pH. The equilibrium can be reached in about 90 minutes and the adsorption processes seem to follow pseudo-second-order equation most effectively at an optimum pH of 4.0, the rate constant increases with the rise of temperature and the adsorption activation energy is 18.90 kJ/mol. Adsorption isotherms fit Langmuir equation fairly well, the adsorption enthalpy is 28.29 kJ/mol and the adsorption Gibbs free energy changes are in the range of $-25 \sim -20$ kJ/mol. The adsorption process is endothermic and spontaneous, with the coexistence of physical adsorption and chemical adsorption.

Key words: modified palygorskite; iron oxides; adsorption; Cr(VI); kinetics; thermodynamics

铬污染主要来源于采矿、冶金、染料、制革和电镀等行业, 对土壤和水体的环境安全构成严重的威胁(Bhattacharya *et al.*, 2008)。排放到环境中的铬主要有 Cr(III) 和 Cr(VI) 两种价态, Cr(III) 几乎没有毒性, 而 Cr(VI) 即使浓度很低也具有较高毒性(Parida *et al.*, 2012), 其化合物有较强的富集迁移能力和强氧化能力, 危害程度和处理难度较大, 是环境污染治理的重要研究对象(Baral *et al.*, 2006;

Bhaumik *et al.*, 2012)。化学还原法、膜分离法、沉淀法及铁氧体法等是治理 Cr(VI) 污染时常用的方法, 但在低浓度废水的处理中由于原料成本和操作费用较高而受到限制(Shibi and Anirudhan, 2006)。吸附法治理重金属污染简单有效, 近年来廉价易得的天然矿物材料用于吸附重金属离子, 在应用中受到广泛关注(Potgieter *et al.*, 2006)。

坡缕石是层链状结构的镁铝硅酸盐粘土矿物,

内部多孔道,有特殊的纤维状晶体形态,比表面积较大,具有良好的吸附性能(Murray, 2000),作为环境矿物材料的开发和应用已引起关注(Alvarez-Ayuso and García-Sánchez, 2003)。由于表面负电性天然坡缕石粘土对 Cr(VI) 的吸附能力很弱(潘敏等, 2009),通常需要对其改性以改善其吸附性能,提高对 Cr(VI) 的吸附容量,拓宽其应用范围。本实验通过铁氧化物包覆法对甘肃白银地区的坡缕石粘土进行改性,研究了改性坡缕石对 Cr(VI) 的吸附特性,对吸附动力学和热力学特征及吸附机理进行了探讨,以期对坡缕石粘土的开发应用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料制备

称取 2 g 坡缕石粘土(白银星光新材料科技有限公司提供)于烧杯中,加入 1 mol/L 的 FeCl₃ 溶液 100 mL,充分搅拌至其分散均匀,然后在搅拌过程中向悬浮液中滴加 0.1 mol/L 的氨水,至 pH 值为 4~5,继续搅拌 2 h,静置 24 h,80℃干燥,研磨成固体粉末,再于 300℃焙烧 4 h,得到铁氧化物改性坡缕石粘土。

1.2 吸附实验

准确称取 0.050 0 g 铁氧化物改性坡缕石粘土于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入浓度一定的 Cr(VI) 溶液 25 mL,一定温度下在恒温振荡器上以 150 r/min 的速度振荡一定时间后,将悬浮液在离心机中以 3 500 r/min 的转速离心分离,取上清液,测定其中 Cr(VI) 的浓度,由下式计算吸附量 Q 。

$$Q = (C_0 - C)V/m \quad (1)$$

式中 Q 为吸附量(mg/g), C_0 和 C 分别为初始浓度和清液浓度(mg/L), V 为溶液的体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

Cr(VI) 溶液采用分析纯重铬酸钾配制,其 pH 值由 HNO₃ 和 NaOH 溶液调节。

1.3 分析方法

溶液中 Cr(VI) 的浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法(国家环保总局, 2002),在波长 540 nm 处,以试剂空白作参比,由 722 型分光光度计测定,所用试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 对吸附的影响

将浓度为 25 mg/L 和 50 mg/L 的 Cr(VI) 溶液

调至不同的 pH 值,加入 0.05 g 改性坡缕石在 293 K 恒温振荡 90 min,溶液初始 pH 值对吸附量的影响如图 1 所示。随着溶液初始 pH 值的升高,改性坡缕石对 Cr(VI) 的吸附量明显减小,吸附能力降低。这与 Verma 等(2006)吸附 Cr(VI) 的研究结果基本一致。

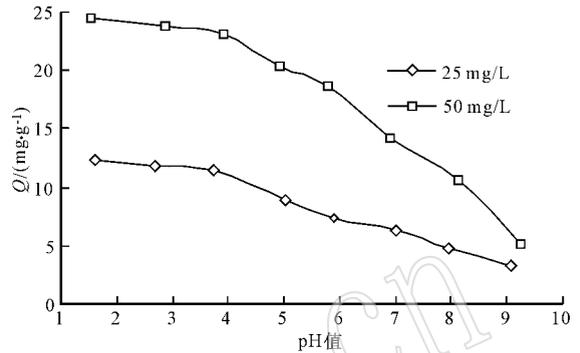


图 1 溶液初始 pH 值对吸附量的影响

Fig. 1 Effects of initial pH values on adsorption

介质的 pH 值不仅影响 Cr(VI) 的存在形式,还会影响改性坡缕石的表面电荷,从而改变吸附剂和 Cr(VI) 离子间的静电作用大小。在酸性溶液中, Cr(VI) 的存在形式有 Cr₂O₇²⁻、Cr₃O₁₀²⁻ 和 HCrO₄⁻ 等,以质子化的 HCrO₄⁻ 为主,酸性更强时出现 HCr₂O₇⁻,在中性至碱性溶液中, Cr(VI) 主要以 CrO₄²⁻ 的形式存在(Pehlivan and Altun, 2008)。改性坡缕石在酸性条件下很容易质子化,表面呈正电性,与 HCrO₄⁻ 等负离子之间有较强的静电力作用,且 pH 值越低作用越强,越利于 Cr(VI) 的吸附; pH 值增大时, OH⁻ 会增加改性坡缕石表面的负电荷,削弱吸附剂与 CrO₄²⁻ 间的作用,且 CrO₄²⁻ 和 OH⁻ 间存在着竞争吸附(Bishnoi *et al.*, 2004)。因此吸附剂对 Cr(VI) 的吸附能力随着介质碱度的增加而降低,实验将溶液初始 pH 值控制为 4.0 左右。

2.2 吸附动力学曲线

取初始 pH 值为 4.0,浓度分别为 10、25 和 50 mg/L 的 Cr(VI) 溶液进行吸附实验,在温度 303 K 时改性坡缕石对 Cr(VI) 的吸附量随振荡时间的变化曲线如图 2 所示,可以看出,在不同浓度的溶液中改性坡缕石对 Cr(VI) 的吸附量在最初的 40 min 内迅速增加,有较高的吸附速率,且初始浓度越高,产生的浓度梯度越大,吸附量增加越明显,60 min 后吸附量增加缓慢,基本达到饱和,因此实验取 90 min 为吸附平衡时间。

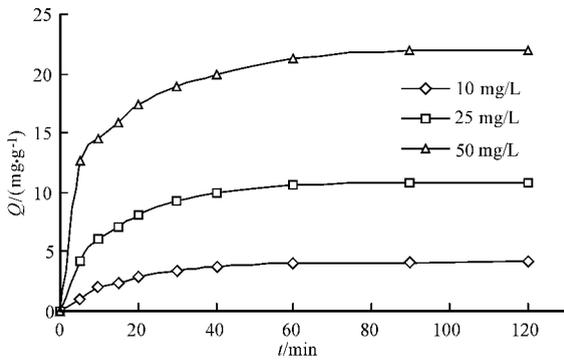


图 2 吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetics curves

2.3 吸附动力学方程

假设吸附速率是由吸附剂表面的自由吸附位置数目决定的,则吸附过程具有一级吸附动力学特征,可采用 Lagergren pseudo-first-order 方程来描述吸附速率:

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2)$$

对式(2)积分得:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

式中 Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻的吸附量和平衡吸附量 (mg/g); k_1 为一级速率常数 (min^{-1}),以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 对 t 做图,可由直线的斜率和截距得到平衡吸附量 Q_e 和速率常数 k_1 。

pseudo-second-order 方程的基础是假设吸附速率是由吸附剂表面上未被占有的吸附空位数的平方值决定的,认为吸附速率的控制步骤是化学反应或是通过电子共享或电子得失的化学吸附(Ho and Mckay, 1999),可用下式表示:

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

对式(4)积分,可得方程的直线形式:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (5)$$

式中 k_2 为二级速率常数 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$),通过线性拟合可得到方程中的参数 Q_e 和 k_2 。

用以上两个吸附动力学方程对不同温度、不同初始浓度下 Cr(VI) 在改性坡缕石上的吸附量数据进行拟合,结果见表 1。可以看出,改性坡缕石吸附 Cr(VI) 的过程能较好地符合 pseudo-second-order 动力学方程,相关系数 R^2 均在 0.99 以上,所得的平衡吸附量随初始浓度的增加而增大,其值与实验值较为接近,吸附速率常数 k_2 随初始浓度和温度的变化也有较好的相关性。因为 pseudo-second-order 模型包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等,所以它能更真实全面地反映吸附重金属离子的动力学机制(Edwin-Vasu, 2008),影响准二级吸附作用的主要因素是化学键的形成(Ho, 2006),由此该过程有化学吸附的性质。

由 Lagergren pseudo-first-order 方程拟合的直线有明显的截距,相关系数 R^2 较显著,在 0.8772 ~ 0.9910 之间,说明吸附过程受液膜扩散阻力的影响,但液膜扩散不是唯一影响速率的因素。

2.4 表观活化能

pseudo-second-order 方程中的速率常数 k_2 在实验温度范围内随着温度的升高有所增大,根据 Arrhenius 提出的化学反应速率常数与温度之间的关系式:

$$\ln k = -E_a/(RT) + \ln A \quad (6)$$

其中, k 为速率常数(取 k_2), A 为指前因子, E_a 为活化能 (kJ/mol), R 为摩尔气体常数, T 为温度 (K)。

表 1 吸附动力学方程参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption rate expressions

初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	T/K	$Q_{e, \text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	pseudo-first-order 方程			pseudo-second-order 方程		
			k_1/min^{-1}	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
10	293	3.89	0.041 1	2.80	0.962 6	0.015 1	4.51	0.993 4
10	303	4.11	0.040 2	3.02	0.985 8	0.015 4	4.74	0.995 7
10	313	4.54	0.038 3	2.87	0.929 1	0.016 8	5.09	0.997 8
10	323	4.94	0.039 7	3.12	0.911 3	0.016 5	5.49	0.997 8
25	293	10.54	0.048 6	7.93	0.960 2	0.007 6	11.74	0.998 1
25	303	10.85	0.048 8	7.12	0.965 8	0.009 6	11.83	0.998 9
25	313	11.30	0.041 8	6.43	0.989 5	0.011 7	12.17	0.999 6
25	323	11.64	0.043 6	6.83	0.923 4	0.015 9	12.24	0.999 5
50	293	21.13	0.050 7	15.16	0.962 1	0.005 1	22.83	0.998 2
50	303	21.96	0.044 8	11.87	0.986 0	0.007 1	23.20	0.999 5
50	313	22.66	0.058 3	13.80	0.991 0	0.008 5	23.70	0.999 7
50	323	22.88	0.059 2	7.52	0.877 2	0.013 6	23.64	0.999 7

由图 3 中的直线斜率可得到吸附过程的表现活化能 E_a 为 18.90 kJ/mol。通常物理吸附的活化能很小,一般不超过 4.2 kJ/mol,化学吸附的活化能在 8.4~83.4 kJ/mol(Aksu, 2005),由此可知改性坡缕石对 Cr(VI) 的吸附具有化学吸附的性质。

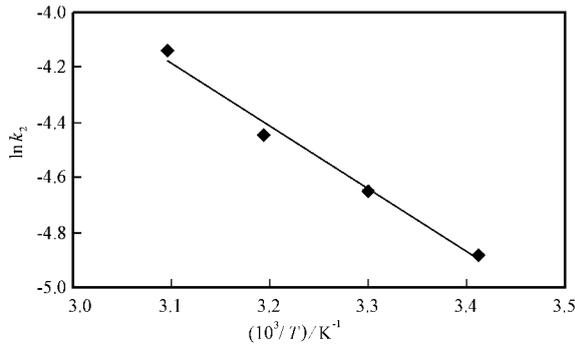


图 3 $\ln k_2$ 与 $1/T$ 的关系曲线

Fig. 3 Plot of $\ln k_2$ versus $1/T$

2.5 吸附等温线

不同温度下 Cr(VI) 在改性坡缕石表面的吸附等温线如图 4 所示。Langmuir 方程和 Freundlich 方程常用来描述吸附平衡,Langmuir 方程可表示为:

$$Q = Q_m bc / (1 + bc) \quad (7)$$

$$\text{线性式 } c/Q = c/Q_m + 1/(bQ_m) \quad (8)$$

式中 Q_m 为单层饱和吸附量 (mg/g), b 为吸附平衡常数 (L/mg)。

Freundlich 方程可表示为:

$$Q = kc^n \quad (9)$$

$$\text{线性表达式 } \ln Q = n \ln c + \ln k \quad (10)$$

式中 k 和 n 是特性常数, n 值小于 1 表示吸附容易进行。

采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附等温线的实验数据进行拟合,回归参数见表 2。可见吸附过程与 Langmuir 方程和 Freundlich 方程均有一定的相关性,与 Langmuir 方程的拟合结果优于 Freundlich 方程,吸附过程能较好地符合 Langmuir 方程,饱和吸附量 Q_m 和吸附平衡常数 b 均随温度的升高而增大,表明吸附过程吸热,饱和吸附量 Q_m 与实验值有一定差距,说明该吸附是一个较复杂的过程。Freundlich 方程中的 k 随温度升高增大, n 值为 0.56~0.66,表明吸附容易进行,温度升高吸附能力增强。

2.6 吸附热力学参数

吸附焓变 ΔH 及不同温度下的吸附 Gibbs 自由能变 ΔG 和吸附熵变 ΔS 可以通过以下公式计算。

$$\ln K = -\Delta H / (RT) + C \quad (11)$$

$$\Delta G = RT \ln K \quad (12)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (13)$$

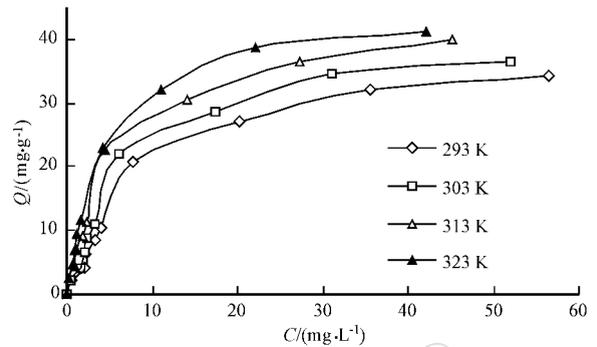


图 4 吸附等温线

Fig. 4 Isothermal adsorption curves

表 2 吸附等温方程的拟合参数

Table 2 The parameters of the Langmuir and Freundlich models

温度/K	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	k	n	R^2
293	43.67	0.072 4	0.971 8	3.406	0.653	0.926 0
303	44.84	0.093 3	0.973 3	4.230	0.630	0.917 7
313	45.66	0.150 6	0.992 3	6.054	0.569	0.942 8
323	46.30	0.204 9	0.998 3	7.180	0.561	0.946 4

式中 K 为吸附平衡常数,取 Langmuir 方程中的吸附系数 b , R 为摩尔气体常数。

将所得的吸附热力学参数列于表 3。可以看出,吸附 Gibbs 自由能变 ΔG 均为负值,且随温度升高逐渐减小,表示吸附过程是自发的,升温有利于吸附; $\Delta H > 0$,说明过程是吸热的; $\Delta S > 0$,吸附是熵增过程。一般物理吸附的 ΔG 在 $-20 \sim 0$ kJ/mol,化学吸附的在 $-400 \sim -80$ kJ/mol (Yu et al., 2004),由此认为改性坡缕石对 Cr(VI) 的吸附应是物理吸附和化学吸附并存的过程。

表 3 吸附热力学参数

Table 3 Values of thermodynamic parameters

温度/K	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
293	-20.06	28.29	165.01
303	-21.38	28.29	163.93
313	-23.33	28.29	164.93
323	-24.90	28.29	164.70

3 结论

(1) 铁氧化物改性坡缕石对Cr(VI)的吸附受溶液初始pH值的影响很大,随pH值的增大吸附量明显减小。

(2) Cr(VI)在改性坡缕石上的吸附速率较快,90 min可达到平衡。吸附过程能较好地符合pseudo-second-order吸附动力学方程,速率常数 k_2 随温度的升高增大,随初始浓度的增加而减小。吸附过程的表现活化能为18.90 kJ/mol,具有化学吸附的性质。

(3) 吸附等温线能较好地符合Langmuir方程,饱和吸附量和吸附平衡常数均随温度的升高有所增大。吸附焓变为28.29 kJ/mol,过程吸热,吸附熵变大于零,自由能变为-25~-20 kJ/mol,说明吸附是物理吸附和化学吸附并存的过程。

References

Aksu Z and Tunc O. 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon[J]. *Process Biochemistry*, 40(2): 831~847.

Alvarez-Ayuso E and Garcia-Sánchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 125(3): 337~344.

Baral S S, Das S N and Rath P. 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 31(3): 216~222.

Bhattacharya A K, Naiya T K, Mandal S N, et al. 2008. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 137(3): 529~541.

Bhaumik M, Maity A, Srinivasu V V, et al. 2012. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 181~182: 323~333.

Bishnoi N R, Bejjaj M, Sharma N, et al. 2004. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina[J]. *Bioresource Technology*, 91(3): 305~307.

Edwin-Vasu A. 2008. Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Fe(III) from aqueous solutions using activated carbon[J]. *E-Journal of Chemistry*, 5(1): 1~9.

Ho Yuh-Shan. 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods[J]. *Water Research*, 40(1): 119~125.

Ho Y S and McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 34(5): 451~465.

Murray H H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview[J]. *Applied Clay Science*, 17(5~6): 207~221.

Pan Min, Chen Tianhu, Huang Xiaoming, et al. 2009. Thermodynamic of adsorbing phosphate from water on palygorskite/hydrate nanocompound materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 37(10): 1673~1677 (in Chinese with English abstract).

Parida K, Mishra K G and Dash S K. 2012. Adsorption of toxic metal ion Cr(VI) from aqueous state by TiO₂-MCM-41: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 241~242: 395~403.

Pehlivan E and Altun T. 2008. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1~2): 378~384.

Potgieter J H, Potgieter-Vermaak S S and Kalibantonga P D. 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay[J]. *Minerals Engineering*, 19(5): 463~470.

Shibi I G and Anirudhan T S. 2006. Polymer-grafted banana (Musa paradisiaca) stalk as an adsorbent for the removal of lead(II) and cadmium(II) ions from aqueous solutions: kinetic and equilibrium studies[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(3): 433~444.

State Environmental Protection Administration. 2002. Monitoring and Analysis Methods of Water and Waste Water[M]. Beijing: Chinese Environmental Sciences Press, 246~248 (in Chinese).

Verma A, Chakraborty S and Basu J K. 2006. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents[J]. *Separation and Purification Technology*, 50(3): 336~341.

Yu Ying, Zhuang Yuanyi, Wang Zhonghua, et al. 2004. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resins[J]. *Chemosphere*, 54(3): 425~430.

附中文参考文献

国家环保总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 346~349

潘敏, 陈天虎, 黄晓鸣, 等. 2009. 凹凸棒石/氢氧化物纳米复合材料对磷的吸附热力学[J]. *硅酸盐学报*, 37(10): 1673~1677.