

陈盛余,赵丹丹,史兵方,等.荔枝壳对六价铬的吸附特性[J].江苏农业科学,2017,45(11):249-251.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.11.066

荔枝壳对六价铬的吸附特性

陈盛余,赵丹丹,史兵方,欧阳辉祥

(百色学院/广西高校桂西生态环境分析和污染控制重点实验室,广西百色 533000)

摘要:研究用荔枝壳粉末吸附剂去除水溶液中六价铬 Cr(VI) 的效果,考察溶液初始 pH 值、吸附剂投加量、吸附时间、吸附温度的影响,并讨论吸附过程的热力学特征。结果表明,在 50 mL 50.0 mg/L Cr(VI) 溶液中加入 0.70 g 荔枝壳粉末,于 50 ℃、pH 值 1.0 条件下振荡吸附 150 min, Cr(VI) 的去除率达到 98.14%。用 Langmuir、Freundlich 模型对等温吸附过程进行拟合,发现 Langmuir 模型能够更好地反映吸附过程特征。对吸附热力学参数 ΔG 、 ΔH 、 ΔS 的计算表明,吸附过程是吸热的自发过程。综合试验结果可知,荔枝壳粉末对 Cr(VI) 同时存在吸附、还原能力,是具有潜在利用价值的生物质吸附剂。

关键词:荔枝壳;吸附;热力学特征;Cr(VI)

中图分类号: X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)11-0249-03

铬(Cr)是工业中常见的有毒金属之一,也是常见的环境污染物,环境中的铬主要以六价、三价 2 种价态存在。不同价态的铬对人的毒性是不同的,六价铬的毒性较强,其毒性是三价铬的 500 倍^[1];六价铬还具有较强的迁移性^[2],对环境和人的危害都非常大。因此,如何去除环境中的铬一直是环境领域的热点研究问题。

去除环境中铬的方法有多种,如沉淀法^[3]、滤膜法^[4]、吸附法^[5-6]等。这些方法各有优缺点,其中吸附法因设备简单、操作容易而备受青睐。目前,寻找廉价的吸附剂是吸附法的主要研究方向之一。生物质材料就是一大类廉价材料,以生物质为吸附剂的研究主要集中在生物质种类的筛选上。荔枝壳是经常被丢弃的生物质材料,如果处理不当将会对生活和农业环境造成污染,甚至会引起局部环境恶化。荔枝壳有纤维组织,并含有还原活性成分,具有多种功效^[7],然而尚未得到充分利用。因此,如何合理利用荔枝壳也备受关注。如果将荔枝壳用于吸附六价铬,既可以利用其纤维结构吸附铬,也可以利用其还原成分将部分六价铬转化为三价铬,大大降低铬的污染和危害,这对于农业和环境都具有重要意义。鉴于此,本研究采用荔枝壳作为吸附剂,对 Cr(VI) 的吸附热力学特征进行研究,以期净化污水中的铬离子提供更多理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

仪器:pH 计(PHS-3C 型,上海雷磁仪器厂);恒温振荡

器(SHA-B 型,常州国华电器有限公司);紫外可见分光光度计(UV-2700 型,日本岛津公司);电子分析天平(BSA124S 型,德国赛多利斯集团);恒温磁力搅拌器(HJ-3 型,常州荣冠实验仪器分析厂)。

试剂:重铬酸钾、盐酸、氢氧化钠、二苯碳酰二肼、过硫酸铵,均为分析纯。试验用水为一次蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 生物质吸附剂制备 取新鲜黑叶荔枝壳(荔枝购于百色市右江区金三角市场),洗净后于 60 ℃ 烘干、粉碎、过 60 目筛,保存于干燥器中备用。

1.2.2 吸附试验和 Cr 的测定 采用传统吸附试验,将一定量铬(VI)溶液置于具塞锥形瓶中,加入一定量的荔枝壳粉末,调节到试验所需的 pH 值,控制一定温度,振荡一定时间(事先设置),用离心机离心后取一定量上清液,测定其残留铬浓度。每个处理平行 3 次试验。六价铬测定采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB/T 7467—1987《水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》),总铬测定采用过硫酸铵氧化法^[8]。

1.3 数据处理

根据试验前后溶液铬离子含量,按照公式(1)求出生物吸附剂的单位吸附量 Q_e :

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / m_o \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_0 为溶液初始浓度,mg/L; C_e 为溶液吸附后平衡浓度,mg/L; V 为被吸附溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

吸附效果分析分别按照以下吸附模型进行分析,具体数据处理分别按照式(2)、式(3)进行拟合。

(1) Langmuir 吸附模型^[9]:

$$1/Q_e = (1/Q_m K_1) \times (1/C_e) + 1/Q_m_o \quad (2)$$

式中: Q_m 为最大吸附量,mg/g; K_1 为固液分配系数,L/mg。

(2) Freundlich 吸附模型^[9]:

$$\ln Q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_2_o \quad (3)$$

式中: n 、 K_2 为 Freundlich 吸附常数。

收稿日期:2016-03-17

基金项目:国家自然科学基金(编号:41163007);广西自然科学基金(编号:2012GXNSFAA053036)。

作者简介:陈盛余(1984—),男,广西桂平人,硕士,讲师,主要从事环境污染物的检测及修复研究。E-mail:cccussy@126.com。

通信作者:史兵方,博士,副教授,研究方向为环境分析与污染控制。

E-mail:shibingfang@126.com。

吸附表观热力学参数 ΔG 、 ΔH 、 ΔS 与固液分配系数 K_1 间存在的关系见式(4)、式(5):

$$\Delta G = -RT \ln K_1; \quad (4)$$

$$\ln K_1 = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R。 \quad (5)$$

式中: R 为气体常数, $J/(mol \cdot K)$; T 为温度, K 。

2 结果与分析

2.1 溶液初始 pH 值对 Cr(VI) 去除效果的影响

六价铬在溶液体系中的主要以 $HCrO_4^-$ 、 CrO_4^{2-} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 等形态存在, 当体系 pH 值变化时, 溶液中铬的各种形态的比例会发生变化, 这些变化会改变吸附剂的质子位点^[10-11], 并影响吸附效果。为此, 称取 0.50 g 荔枝壳粉末置于锥形瓶中, 加入 50.0 mL 50 mg/L Cr(VI) 溶液, 用 0.1 mol/L NaOH 或者 49% H_2SO_4 溶液调节体系 pH 值为 1.0 ~ 8.0, 在温度为 30 ℃、转速为 200 r/min 条件下振荡 3 h, 考察不同 pH 值对吸附效果的影响。由图 1 可知, Cr(VI) 的去除率随着 pH 值的增大而下降, 说明在低 pH 值条件下有利于 Cr(VI) 去除。在低 pH 值条件下, 吸附剂附近有大量的质子, 能够形成更多的质子位点, 这些位点对 $HCrO_4^-$ 、 CrO_4^{2-} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 有静电吸附, 质子位点越多, 静电吸附越强; 随着 pH 值的增大, 质子位点会减少, 吸附剂对 Cr(VI) 阴离子的静电力下降, 溶液中的游离 Cr(VI) 阴离子增多, 所以去除率随 pH 值增大而下降。因此, 本研究选择较低 pH 值 1.0 为最佳吸附 pH 值, 这与其他文献报道相符^[12-13]。

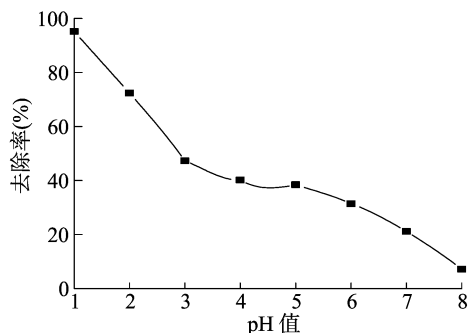


图1 初始 pH 值对Cr(VI)吸附的影响

2.2 吸附剂用量的影响

在质量 0 ~ 2.0 g 范围间分别称取若干份不同质量的荔枝壳粉末, 加入 50 mg/L Cr(VI) 溶液 50 mL, 调节 pH 值为 1.0, 在 30 ℃、转速为 200 r/min 条件下振荡 3 h, 考察不同吸附剂用量对吸附效果的影响。由图 2 可知, 随着吸附剂用量的增大, Cr(VI) 的去除率随之增大, 这是因为 Cr(VI) 阴离子的总量是一定的, 在吸附剂用量增大后, 能够提供的质子点位增多, 即提供的吸附点位增多, 这必然会吸附更多 Cr(VI); 在吸附剂用量接近 0.7 g 时, 曲线增大趋势不明显, 主要是 Cr(VI) 阴离子已经大部分被吸附, 虽然增大吸附剂用量会继续增加吸附点位, 但是游离的 Cr(VI) 阴离子已经非常少, 所以去除率增大不明显; 继续增加吸附剂用量意义不大。综合考虑采用料液比 14 g : 1 L 比较合理, 即荔枝壳粉末与 Cr(VI) 的质量比为 280 : 1。在此条件下, Cr(VI) 有较高去除率, 也比较经济。

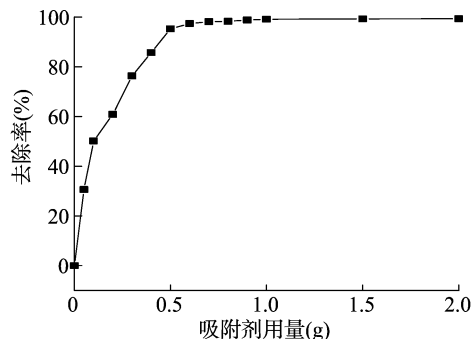


图2 吸附剂用量对Cr(VI)吸附的影响

2.3 吸附时间的影响

称取 0.70 g 吸附剂至于锥形瓶中, 加入 50.0 mL 50 mg/L Cr(VI) 溶液, 调节 pH 值为 1.0, 温度为 30 ℃, 在转速为 200 r/min 条件下振荡, 分别在 0、5、10、20、40、60、90、120、150、180、210、240 min 时测定 Cr(VI)、总 Cr 的含量, 并计算 Cr(III) 含量。由图 3 可知, Cr(VI) 浓度随时间延长而逐渐降低, 在 60 min 前 Cr(VI) 浓度下降最为明显; 60 ~ 150 min 浓度下降趋于平缓; 在 150 min 后变化不明显。在 Cr(VI) 吸附过程中, 有 Cr(III) 生成, 主要是在吸附过程中伴随氧化还原反应存在, 在酸性条件下, Cr(VI) 转化为 Cr(III)。由于荔枝壳含有还原性物质^[7], 这些还原物质有助于对 Cr(VI) 的去除。由图 3 还可以看出, 随着吸附时间的延长, 总铬、Cr(III) 溶液浓度趋于稳定。

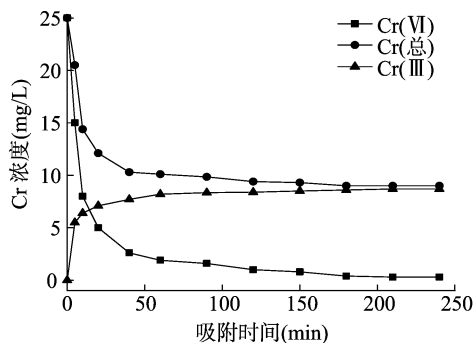


图3 吸附时间对Cr(VI)吸附的影响

2.4 温度的影响

称取 0.70 g 荔枝壳粉末若干份, 加入 50.0 mL 不同浓度的 Cr(VI) 溶液, 调节 pH 值为 1.0, 转速为 200 r/min, 分别在 30、40、50 ℃ 条件下吸附 3 h, 溶液于 3 000 r/min 离心 15 min 后取一定量上清液适当稀释, 测定 Cr(VI) 含量。由图 4 可知, 随着温度的升高, 荔枝壳对 Cr(VI) 的吸附量增加, 这与其他生物质吸附类似^[14], 这是因为升高温度有利于 Cr(VI) 内扩散, 并增加新的吸附点位, 因此升温有利于 Cr(VI) 的去除^[15]。由表 1 可知, Q_m 随着温度的升高而增大, 这与图 4 的变化趋势相一致。由表 1 的 R^2 可知, 吸附过程用 Langmuir 模型拟合结果比 Freundlich 模型拟合的好。

对表 1 中的 K_1 求对数值得 $\ln K_1$, 以 $1/T$ 为横坐标, $\ln K_1$ 为纵坐标描点并进行直线拟合, 如图 5 所示。由图 5 中的直线斜率和截距可以求出 ΔH 、 ΔS ; 再利用“1.3”节中式(4)可以计算 ΔG 。

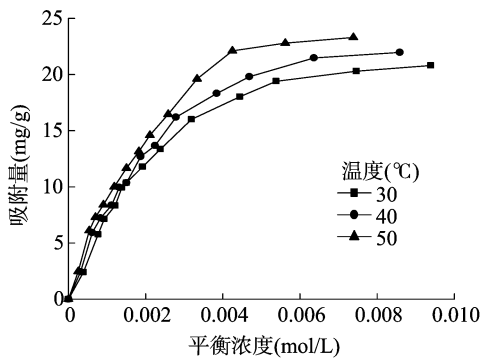


图4 温度对Cr(VI)吸附的影响

表 1 吸附等温曲线模型拟合常数

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_1 (L/mol)	R^2	$1/n$	K_2 (mg/g)	R^2
303	30.94	165.30	0.991 2	0.621 5	6.218 9	0.924 0
313	47.08	228.72	0.989 4	0.632 0	6.377 2	0.931 2
323	52.14	313.74	0.991 8	0.644 8	6.578 0	0.950 0

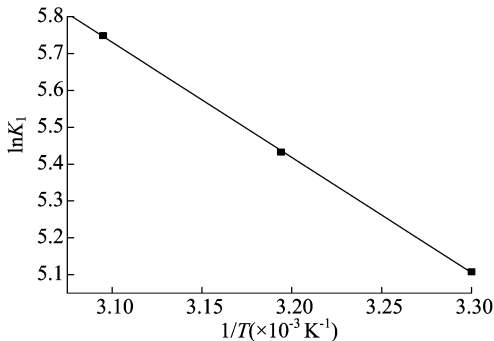


图5 $\ln K_1-1/T$ 曲线

由表 2 可知,在试验温度范围 ΔG 为负值,说明本研究 Cr(VI) 吸附过程是自发过程;随着温度升高, ΔG 变小,说明升高温度吸附自发趋势增强; ΔH 为正值,说明该吸附过程是吸热过程,升高温度对吸附有利,这与图 4 结果相一致; ΔS 为正值,说明吸附过程熵增加,固液面更加趋于无序。

表 2 热力学参数

T(K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS [J/(mol · K)]
303	-12.87	2.60	128.47
313	-14.14		
323	-15.44		

2.5 验证试验

在溶液 pH 值 1.0、荔枝壳粉末加入量 0.70 g、吸附温度 50 °C、吸附时间 15 min 的条件下进行验证试验,结果表明,在此条件下 Cr(VI) 的去除率为 98.14%,表明得到的反应条件较好,去除较有效。

3 结论

在 50 mL 50.0 mg/L Cr(VI) 溶液中,荔枝壳粉末吸附

Cr(VI) 的较合适条件:溶液 pH 值 1.0,加入量 0.70 g,吸附温度 50 °C,吸附时间 150 min。在此条件下,Cr(VI) 的去除率达到 98.14%。荔枝壳吸附 Cr(VI) 采用 Langmuir 模型拟合比较合理,温度对吸附有显著影响,用模型计算得出,在 303、313、323 K 温度下的最大理论吸附量分别为 30.94、47.08、52.14 mg/g。荔枝壳吸附 Cr(VI) 的热力学参数可以通过模型求出,其吸附过程是自发吸热、熵增加的过程,升高温度有利于吸附进行。由本研究可知,荔枝壳在 Cr(VI) 水溶液污染控制中的潜在利用价值很大。

参考文献:

[1] Namasivayam C, Sureshkumar M V. Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(7): 2218-2225.

[2] Singh I B, Singh D R. Cr(VI) removal in acidic aqueous solution using iron-bearing industrial solid wastes and their stabilisation with cement[J]. Environmental technology, 2002, 23(1): 85-95.

[3] Mullet M, Boursiquot S, Ehrhardt J J. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 244(1/2/3): 77-85.

[4] Kozłowski C A, Walkowiak W. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes[J]. Water Research, 2002, 36(19): 4870-4876.

[5] 褚效中, 赵宜江, 徐继明, 等. 高比表面积活性炭的制备及对 Cr(VI) 吸附的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 315-318.

[6] 马叶, 刘斌, 孙楠, 等. 改性活性炭对水中铬离子(VI)的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2672-2673.

[7] 杨宝. 荔枝壳功能性成分制备与生理活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2006.

[8] 范媛媛, 杨奎, 胡静, 等. 过硫酸铵氧化-二苯碳酰二肼分光光度法测定总铬[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(4): 160-162.

[9] Hasany S M, Chaudhary M H. Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution[J]. Applied Radiation and Isotopes, 1996, 47(4): 467-471.

[10] Agarwal G S, Bhuptawat H K, Chaudhari S. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(7): 949-956.

[11] Alvarez P, Blanco C, Granda M. The adsorption of chromium(VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1/2): 400-405.

[12] 李荣华, 张增强, 孟昭福, 等. 玉米秸秆对 Cr(VI) 的生物吸附及热力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7): 1434-1441.

[13] Acar F N, Malkoc E. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by Fagus orientalis L[J]. Bioresource Technology, 2004, 94(1): 13-15.

[14] 张继义, 梁丽萍, 蒲丽君, 等. 小麦秸秆对 Cr(VI) 的吸附特性及动力学、热力学分析[J]. 环境科学研究, 2010, 23(12): 1546-1552.

[15] 许彩霞, 戴友芝, 吴爱明. 米糠和麦麸对水中 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(9): 53-56.