

苏建花, 王玉军, 马秀兰, 等. 膨润土改性及对水中 Cr(VI) 吸附性能的研究 [J]. 华南农业大学学报, 2020, 41(1): 100-107.

SU Jianhua, WANG Yujun, MA Xiulan, et al. Bentonite modification and adsorption capacity for Cr(VI) in water[J]. Journal of South China Agricultural University, 2020, 41(1): 100-107.

膨润土改性及对水中 Cr(VI) 吸附性能的研究

苏建花, 王玉军, 马秀兰, 韩 兴, 王 婷, 王柯坛, 刘仕超

(吉林农业大学 资源与环境学院, 吉林 长春 130118)

摘要:【目的】提高膨润土对水中 Cr(VI) 的吸附性能。【方法】采用氢氧化钠和壳聚糖对膨润土进行改性, 分别得到碱改性膨润土 (B-NaOH)、壳化膨润土 (B-CS) 和壳化碱改性膨润土 (B-NaOH-CS)。以钠基膨润土 (B) 为对照, 利用红外光谱仪、扫描电镜和比表面积分析仪表征 3 种改性膨润土的理化性质, 研究其对 Cr(VI) 的吸附性能。【结果】B-NaOH-CS 中出现了强 N—H 吸收峰以及增强的 C—H 对称弯曲峰, 同时 B-NaOH-CS 表面片状结构卷曲分散, 层间孔隙增多, 比表面积是其他膨润土的 1.2 倍以上。当 Cr(VI) 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的平衡吸附量为 $1.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是 B-CS、B-NaOH 的 1.26、1.84 倍。描述膨润土吸附 Cr(VI) 的动力学过程, 准二级动力学模型优于准一级动力学模型; 描述膨润土吸附 Cr(VI) 的热力学过程, Langmuir 等温模型优于 Freundlich 等温模型。热力学参数 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta S > 0$, 表明膨润土吸附 Cr(VI) 为吸热、自发、无序反应。B-NaOH 在 pH=7.0 时对 Cr(VI) 的吸附量最大, B-CS、B-NaOH-CS 在 pH = 3.0 时对 Cr(VI) 的吸附量最大。【结论】B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的吸附效果最好, 改性膨润土对去除 Cr(VI) 污染有重要作用。

关键词: 膨润土; 壳聚糖; 改性; Cr(VI); 吸附

中图分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2020)01-0100-08

Bentonite modification and adsorption capacity for Cr(VI) in water

SU Jianhua, WANG Yujun, MA Xiulan, HAN Xing, WANG Ting, WANG Ketan, LIU Shichao
(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: 【Objective】To improve the adsorption capacity of bentonite for Cr (VI) in water. 【Method】NaOH and chitosan were used for modifying bentonite. Alkali modified bentonite (B-NaOH), chitosan modified bentonite (B-CS) and chitosan-alkali modified bentonite (B-NaOH-CS) were obtained. Using sodium bentonite (B) as the control, we characterized physicochemical properties of three kinds of modified bentonite through infrared spectrometer, scanning electron microscope and specific surface area analyzer, and analyzed their adsorption capacities for Cr (VI). 【Result】A strong N—H absorption peak and an enhanced C—H symmetric bending peak appeared in B-NaOH-CS. The surface sheet structure of B-NaOH-CS was curly dispersed, the interlayer pores increased, and the specific surface area was 1.2 times more than other bentonite. When the concentration of Cr (VI) was $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the equilibrium adsorption capacity of B-NaOH-CS for Cr (VI) was $1.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 1.84 and 1.26 times of B-NaOH and B-CS respectively. The quasi-second-order kinetic equation and Langmuir equation could more accurately describe adsorption process of bentonite for Cr (VI). Thermodynamic parameters of $\Delta H > 0$,

收稿日期: 2019-06-04 网络首发时间: 2019-12-19 14:19:41

网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.s.20191217.1722.026.html>

作者简介: 苏建花 (1992—), 女, 硕士研究生, E-mail: 1847600518@qq.com; 通信作者: 王玉军 (1972—), 男, 教授, 博士, E-mail: jlndwangyujun@163.com

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFD0800905); 吉林省自然科学基金 (20180101086JC)

$\Delta G < 0$ and $\Delta S > 0$ indicated the adsorption process of bentonite for Cr(VI) was endothermic, spontaneous and disordered. B-NaOH had the maximum adsorption capacity for Cr(VI) at pH = 7.0, while B-CS and B-NaOH-CS at pH = 3.0. 【Conclusion】 B-NaOH-CS has the best adsorption effect on Cr(VI). Modified bentonite plays an important role in Cr(VI) pollution remove.

Key words: bentonite; chitosan; modification; Cr(VI); adsorption

重金属 Cr(VI) 作为工业生产常用金属, 在水体中的强迁移性、致癌性及剧毒性等特点使 Cr(VI) 废水成为危害极其严重的工业废水之一^[1]。目前净化 Cr(VI) 工业废水的主要方法有吸附法^[2]、膜分离法^[3] 和离子交换法^[4] 等。在各种净化技术中, 利用膨润土作为净水剂的吸附法具有简单有效、廉价易得等优点, 成为经济高效地净化处理 Cr(VI) 废水的方法之一。

膨润土是一种主要成分为蒙脱石的黏土岩, 较大的比表面积和微孔结构使其具有良好的吸附性。膨润土资源丰富、价格低廉, 广泛用于污废水的治理。天然膨润土呈负电性, 对带负电荷的 Cr(VI) 吸附效果不理想, 因此, 通过改性膨润土提高其对 Cr(VI) 污染物的吸附能力成为研究热点。刘军海等^[5] 研究发现利用 FeCl₃ 改性膨润土得到的铁交联膨润土中 Fe³⁺ 可以平衡膨润土硅氧四面体的负电荷, 增加其对 Cr(VI) 的吸附量; 高宇超等^[6] 发现膨润土与阳离子型高分子电解质壳聚糖通过阳离子置换结合后对 Cr(VI) 的最大吸附量提高了 1.5 倍; 罗平等^[7] 研究发现利用 15% (ϕ) 硫酸活化的膨润土的层间键力减弱, 孔容积增大, 对 Cr(VI) 的吸附量是改性前的 2.5 倍以上。因此本文用 Cr(VI) 溶液模拟工业废水, 探究膨润土的不同改性方法及对膨润土吸附 Cr(VI) 的具体影响。

本文以膨润土为原料, 利用氢氧化钠和壳聚糖改性膨润土, 分别得到碱改性膨润土 (B-NaOH)、壳化膨润土 (B-CS)、壳化碱改性膨润土 (B-NaOH-CS)。以钠基膨润土 (B) 为对照, 利用 4 种膨润土作为吸附剂吸附水中 Cr(VI), 研究 4 种吸附剂的吸附特性, 探究时间、温度及 pH 对吸附行为的影响, 为改性膨润土应用于污染废水中 Cr(VI) 的去除提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

原料与试剂: 钠基膨润土购自巩义市龙鑫净水公司, 主要成分为蒙脱石 ($w=85\%$); 壳聚糖 (脱乙酰度 $\geq 90\%$) 购自国药集团化学试剂有限公司;

二苯基碳酰二肼 (C₁₃H₁₄N₄O)、重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)、乙酸 (CH₃COOH)、氢氧化钠 (NaOH)、浓硫酸 (H₂SO₄)、浓磷酸 (H₃PO₄) 和丙酮均为分析纯试剂, 试验用水为蒸馏水。

主要仪器: TDL-40B 型低速台式离心机购自上海安亭科学仪器厂, ZD-85 气浴恒温振荡器购自金坛市瑞华仪器有限公司, pHS-3C 型 pH 计购自上海精密科学仪器有限公司, UV2300 紫外分光光度计购自上海精密科学仪器有限公司, 3H-2000P 比表面积、孔径分析仪购自北京贝士德公司, SS-550 型扫描电镜和 IRTracer-100 红外光谱仪购自日本岛津公司, 电热恒温两用箱购自南京电器三厂。

1.2 膨润土及改性

B: 钠基膨润土: 膨胀容 50 mg · L⁻¹, 胶质价 7 mL · g⁻¹, 吸水率 350%。

B-CS 的制备: 取 0.50 g 壳聚糖缓慢加入 100 mL 体积分数为 5% 的醋酸溶液中溶解, 得壳聚糖醋酸溶液, 加入膨润土 50 g, 充分搅拌, 于 25 °C 静置 3 h 后离心, 65 °C 烘干, 研磨过 100 目筛, 得 B-CS。

B-NaOH 的制备: 称取 10 g 膨润土置于含有 50 mL 100 g · L⁻¹ NaOH 溶液的锥形瓶中, 于恒温振荡器中 25 °C、155 r · min⁻¹ 振荡 3 h 后离心, 用蒸馏水多次水洗离心至近中性, 置于电热恒温两用箱中干燥, 65 °C 烘干, 研磨过 100 目筛, 得 B-NaOH。

B-NaOH-CS 的制备: 取 10 g B-NaOH 复合材料置于 20 mL 壳聚糖醋酸溶液中, 充分搅拌, 于 25 °C 静置 3 h 后离心, 65 °C 烘干, 研磨过 100 目筛, 得 B-NaOH-CS。

1.3 试验设计

吸附动力学: 温度 25 °C, 每个处理均取 50 mg · L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液 20 mL, 分别添加 B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS, 投加量均为 15 g · L⁻¹, 调节溶液 pH = 5.0, 振荡, 每个处理 3 次重复, 分别于 0、5、10、20、30、60、120、240、480、720 min 取样, 6 000 r · min⁻¹ 离心 5 min, 取上清液用紫外分光光度计测定上清液浓度。

吸附热力学: 参照吸附动力学试验方法, 在初始质量浓度为 25、45、65、85、105、125 mg · L⁻¹ 的

Cr(VI) 溶液中, 分别添加 B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS, 添加量均为 $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节溶液 pH = 5.0, 分别于 288、298、308 K 条件下进行试验, 每个处理 3 次重复, 待达到吸附平衡 (720 min) 时测定上清液浓度。

pH 对 Cr(VI) 吸附效果的影响: 参照吸附动力学试验方法, 在 Cr(VI) 溶液中添加吸附剂后, 采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 分别为 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0, 每个处理 3 次重复, 振荡 720 min, 测定上清液浓度。

1.4 材料表征与试验方法

采用 KBr 压片法, 利用 IRTracer-100 红外光谱仪对固体粉末进行官能团分析^[8]; 采用 SS-550 型扫描电镜观察样品的大小与形态^[9]; 采用 3H-2000P 比表面积、孔径分析仪测试样品的比表面积及粒径^[8]; 溶液中的 Cr(VI) 含量按《水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》(GB7467—87)^[10] 测定。

1.5 数据处理

采用 (1) 式和 (2) 式计算吸附量和吸附率:

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻 Cr(VI) 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; ρ_0 为 Cr(VI) 溶液初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; ρ_t 为 t 时刻 Cr(VI) 溶液质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为吸附溶液体积, L; m 为吸附剂的质量, g; η 为溶液中 Cr(VI) 的吸附率。

采用准一级动力学方程 (3) 和准二级动力学方程 (4) 进行吸附动力学数据拟合:

$$q_t = Q_{e,1}(1 - e^{-k_1t}), \quad (3)$$

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

式中: q_t 为 t 时刻 Cr(VI) 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; $Q_{e,1}$ 为准一级动力学方程的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学方程的吸附速率常数; $Q_{e,2}$ 为准二级动力学方程的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数。

采用 Langmuir(5) 和 Freundlich(6) 进行吸附等温线数据拟合:

$$q_e = \frac{K_L q_m \rho_e}{1 + K_L \rho_e}, \quad (5)$$

$$q_e = K_F \rho_e^n, \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0}, \quad (7)$$

式中: q_e 为 Cr(VI) 的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 为 Langmuir 模型参数, 代表饱和吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; ρ_e 为 Cr(VI) 溶液吸附平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_L 、 K_F 分别为 Langmuir 与 Freundlich 模型的吸附常数; n 为 Freundlich 模型的吸附系数; R_L 为无量纲化分离因子; ρ_0 为 Cr(VI) 溶液初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

热力学方程采用吸附热力学参数标准焓变 $\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 、标准熵变 $\Delta S(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 和吉布斯自由能变 $\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 进行计算:

$$\Delta G = -RT \ln K_L, \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (9)$$

式中: K_L 为 Langmuir 热力学吸附常数; R 为理想气体常数 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); T 为热力学反应温度, K; ΔH 和 ΔS 分别为 $\Delta G-T$ 关系图中直线的截距和斜率。

2 结果与分析

2.1 膨润土及改性膨润土的结构表征

2.1.1 红外光谱 图 1 为采用 KBr 压片法测定 B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 的红外光谱图。B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 均出现了与膨润土层间结构水分子中的—OH 伸缩振动吸收峰, 3441 cm^{-1} 附近为膨润土层间结构水分子中的—OH 伸缩振动吸收峰, 1646 cm^{-1} 附近为层间水分子中 O—H 的弯曲振动峰, 1039 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 1100 cm^{-1} 附近为 Si—O 伸缩振动峰, 520 cm^{-1} 附近为 Si—O—Al 弯曲振动峰。

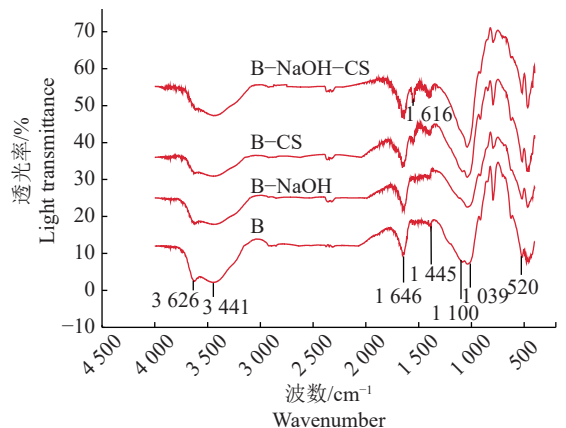


图 1 B、B-NaOH、B-CS 和 B-NaOH-CS 红外光谱
Fig. 1 Infrared spectrum of B, B-NaOH, B-CS and B-NaOH-CS

B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 的 3 条光谱线与 B 的谱线对比发生了以下变化: B-NaOH-CS 和 B-CS 在 1616 cm^{-1} 处分别出现了强弱不同的 N—H 特征吸收峰, 表明 B-NaOH-CS 和 B-CS 表面有壳聚糖出现, 同时 2929 cm^{-1} 附近无吸收峰说明壳聚

糖只是附着在 B-NaOH-CS 和 B-CS 表面, 未插入 B-NaOH-CS 和 B-CS 层间; $1\ 445\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 C—H 对称弯曲峰和 $3\ 626\ \text{cm}^{-1}$ 处的 Al—O—H 中羟基伸缩振动吸收峰在 B-CS 和 B-NaOH-CS 上分别逐渐增强和减弱。

2.1.2 电镜扫描 图 2 为 B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 的电镜扫描结果。改性前后, 物质形

态明显不同。膨润土表面光滑, 边缘轮廓清晰 (图 2a)。B-NaOH 层状晶体群厚实且堆积紧密, 边缘模糊, 结构较为疏松 (图 2b)。B-NaOH 结构疏松, 表面积增大, 可提高其对 Cr(VI) 的吸附性能。B-CS 表面结构相对粗糙疏松, 分布较均匀 (图 2c)。B-NaOH-CS 表面凹凸不平, 附有许多不规则分散片状结构, 片层卷曲呈蓬松态 (图 2d)。

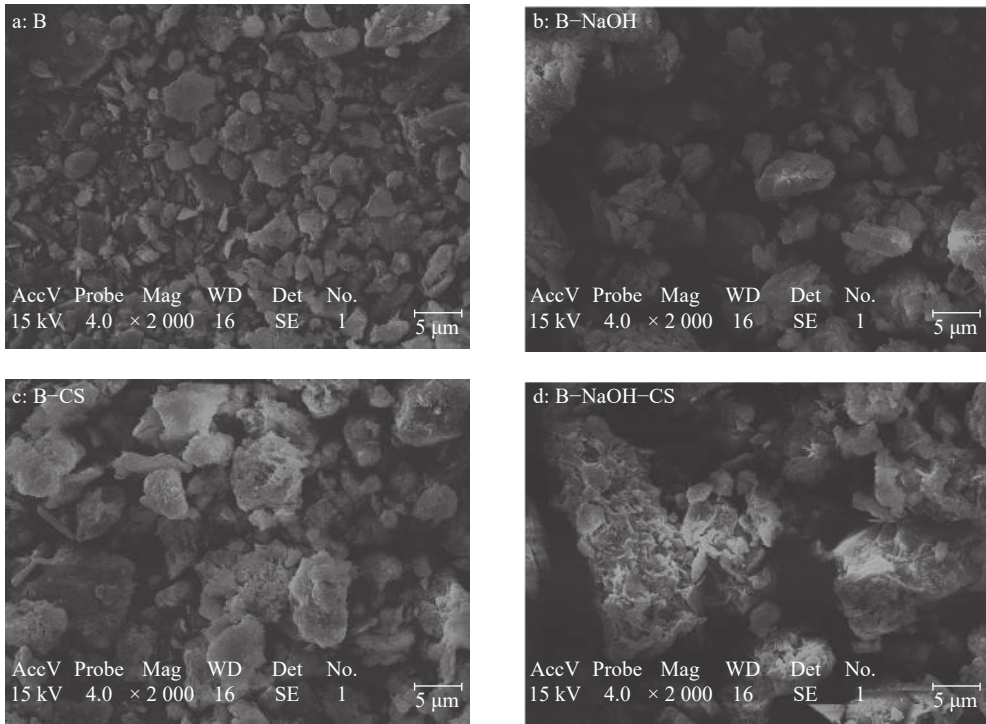


图 2 B、B-NaOH、B-CSH 和 B-NaOH-S 的电镜扫描图

Fig. 2 Electron microscopy scanning images of B, B-NaOH, B-CS and B-NaOH-CS

2.1.3 比表面积测定 用氮气吸附法测定了 B、B-NaOH、B-CS 和 B-NaOH-CS 的比表面积。B-CS 的比表面积 ($19.01\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 与膨润土原土 B ($19.46\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 相近, 表明 B-CS 中壳聚糖由于分子量较大并未插入到膨润土中, 仅是通过正负电荷的相互吸引附着在膨润土表面, 这与图 2 红外光谱的分析结果一致。NaOH 通过溶解膨润土结构通道中的杂质使 B-NaOH 的比表面积 ($25.22\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 相对膨润土原土 B 增大较多。经过壳聚糖改性后的 B-NaOH-CS 比表面积 ($31.33\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 最大, 推测 B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的吸附性能强于其他 3 种吸附剂, 原因是 B-NaOH-CS 较大的比表面积、较多的层间孔隙及离子之间较强的静电作用。

2.2 膨润土及改性膨润土对 Cr(VI) 吸附特性的研究

2.2.1 吸附动力学 图 3 是吸附时间对 Cr(VI) 吸附效果影响的曲线图。随着时间延长, 膨润土改性前后对 Cr(VI) 的吸附呈现相同规律: 初始阶段吸附量迅速提高, 随着吸附时间延长吸附趋于缓慢, 最

终达到吸附平衡。B-NaOH-CS、B-CS 在 150 min 内达到吸附平衡, 而 B、B-NaOH 在 350 min 后才达到吸附平衡。B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的平衡吸附量分别为 0.36 、 0.56 、 0.82 、 $1.03\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的吸附效果明

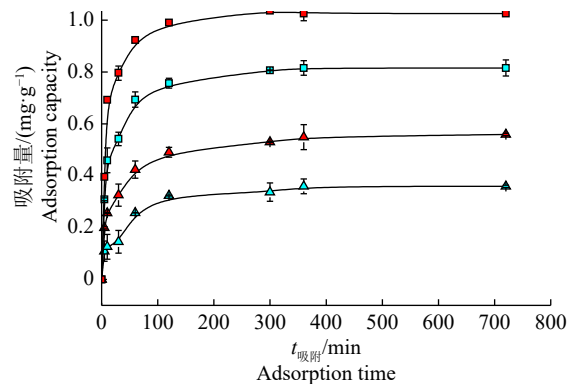


图 3 吸附时间对 Cr(VI) 吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of time on Cr(VI) adsorption result

显优于另外 3 种吸附剂, B 对 Cr(VI) 的吸附量最小。

B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的吸附动力学参数拟合结果见表 1。准一级动力学方程计算出来的平衡吸附量与试验值 (0.36、0.56、0.82、1.03 mg·g⁻¹) 相差较大, 相关系数为 0.798~

0.890, 拟合程度较低; 准二级动力学相关系数为 0.911~0.965, 所得的拟合理论值 (0.37、0.55、0.82、1.04 mg·g⁻¹) 与试验值更接近。说明准一级动力学存在局限, 准二级动力学模型更适合描述 4 种吸附剂对 Cr(VI) 的吸附动力学机制。

表 1 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附动力学参数¹⁾

Table 1 Adsorption kinetic parameters of adsorbents for Cr(VI)

样品 Sample	准一级动力学方程 Quasi-first-order kinetic equation			准二级动力学方程 Quasi-second-order kinetic equation		
	$Q_{e, 1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1	r	$Q_{e, 2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_2	r
B	0.35	0.025	0.872**	0.37	0.101	0.911**
B-NaOH	0.51	0.049	0.798**	0.55	0.136	0.938**
B-CS	0.76	0.076	0.823**	0.82	0.131	0.958**
B-NaOH-CS	0.98	0.104	0.890**	1.04	0.140	0.966**

1) $Q_{e, 1}$ 与 $Q_{e, 2}$ 表示平衡吸附量; k_1 与 k_2 表示吸附速率常数; r 表示相关系数; “**”表示显著相关($P<0.001$, Pearson法)

1) $Q_{e, 1}$ and $Q_{e, 2}$ indicated equilibrium adsorption capacity; k_1 and k_2 indicated adsorption rate constant; r indicated correlation coefficient; “**” indicated significant correlation ($P<0.001$, Pearson method)

2.2.2 吸附等温线 图 4 为不同吸附剂对 Cr(VI) 的吸附等温线。图中可以看出, 温度为 25 °C, 吸附剂投加量为 15 g·L⁻¹ 时, 随着溶液浓度逐渐升高, B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的平衡吸附量均逐渐增大, 分别为 $q_{e, B-NaOH-CS} > q_{e, B-CS} > q_{e, B-NaOH} > q_{e, B}$ 。为了更进一步探究膨润土改性前后对吸附的 Cr(VI) 影响, 再对其进行热力学效应研究。

表 2 为各吸附剂对 Cr(VI) 的吸附等温模型拟合结果, 结果显示 Langmuir 吸附等温方程的相关性系数 (0.977、0.961、0.987、0.988) 高于

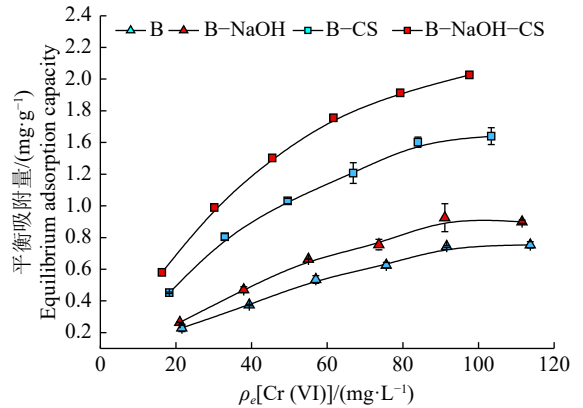


图 4 不同吸附剂对 Cr(VI) 的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherm of different adsorbents for Cr(VI)

表 2 不同吸附剂吸附 Cr(VI) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数¹⁾

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters of adsorbents adsorbing Cr(VI)

样品 Sample	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	r	n	K_F	r
B	1.67	447.665	0.977**	1.130	43.658	0.977**
B-NaOH	1.91	470.368	0.961**	1.517	49.749	0.929**
B-CS	2.55	698.740	0.987**	1.694	56.259	0.959**
B-NaOH-C S	2.72	979.747	0.988**	1.889	60.036	0.951**

1) q_m 表示饱和吸附量; K_L 、 K_F 表示吸附常数; r 表示相关系数; n 表示吸附系数; R_L 表示无量纲化分离因子; “**”表示显著相关($P<0.001$, Pearson法)

1) q_m indicated saturated adsorption capacity; k_1 and k_2 indicated adsorption constant; r indicated correlation coefficient; n indicated adsorption coefficient; R_L indicated dimensionless separation factor; “**” indicated significant correlation ($P<0.001$, Pearson method)

Freundlich 方程的相关系数 (0.977、0.929、0.959、0.951), 表明 4 种吸附剂对 Cr(VI) 的吸附更符合 Langmuir 吸附模型。吸附常数 (K_F) 为 $K_{F, B-NaOH-CS} > K_{F, B-CS} > K_{F, B-NaOH} > K_{F, B}$, 表明在相同温度条件下, B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的吸附能力最强, 此结果与动力学试验结果一致。

图 5 为不同吸附剂对无量纲化分离因子 R_L 的影响。无量纲化分离因子的大小能表示吸附性质, $0 < R_L < 1$ 代表优惠吸附; $R_L > 1$ 代表非优惠吸附; $R_L = 1$ 代表可逆吸附; $R_L = 0$ 代表非可逆吸附^[11]。本次研究中所有的分离因子 R_L 均小于 1, 说明 4 种吸附剂对 Cr(VI) 的吸附均为优惠吸附。

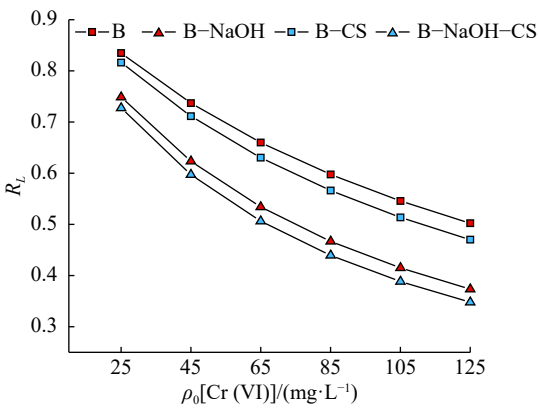


图 5 不同吸附剂对无量纲化分离因子 (R_L) 的影响
Fig. 5 Effects of different adsorbents on dimensionless separation factor (R_L)

2.2.3 吸附热力学 表 3 为不同吸附剂对 Cr(VI) 的吸附热力学参数。结果显示, 不同温度下 B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 吸附 Cr(VI) 的吉布斯自由能变 ΔG 均小于 0, ΔG 可以反应吸附过程中推动力的大小, ΔG 的绝对值越大, 吸附推动力越大。本试验中 ΔG 绝对值随温度升高逐渐增加, 说明反应过程中推动力随温度升高变大。吸附熵 ΔS 分别为 0.08、0.13、0.17、0.22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 吸附焓 ΔH 分别为 9.43、22.75、34.39、47.79 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$ 表明吸附过程是混乱度增加的自发的吸热反应^[12], 温度升高会促进反应进行。

2.2.4 pH 对 Cr(VI) 吸附量的影响 图 6 呈现了不同 pH 条件下 B、B-NaOH、B-CS、B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 吸附量的变化。pH 为 1.0~11.0 时, 4 种吸附剂对 Cr(VI) 的吸附量都是先增加后降低。pH = 7.0 时, B、B-NaOH 对 Cr(VI) 的吸附量达到平衡, 平衡吸附量分别为 0.39、0.56 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; B-CS、B-NaOH-CS 在酸性条件下对 Cr(VI) 有较好的吸附性能, pH=3.0 时, 对 Cr(VI) 的吸附量达到平衡, 平衡吸附量分别为 0.84、1.06 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表 3 不同吸附剂吸附 Cr(VI) 的热力学参数
Table 3 Thermodynamic parameters of different adsorbents adsorbing Cr(VI)

样品 Sample	T/K	$\Delta G/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
B	288	-13.743	9.43	0.08
	298	-15.123		
	308	-15.365		
B-NaOH	288	-14.509	22.75	0.13
	298	-15.246		
	308	-17.084		
B-CS	288	-15.389	34.39	0.17
	298	-16.226		
	308	-18.825		
B-NaOH-CS	288	-15.243	47.79	0.22
	298	-17.064		
	308	-19.612		

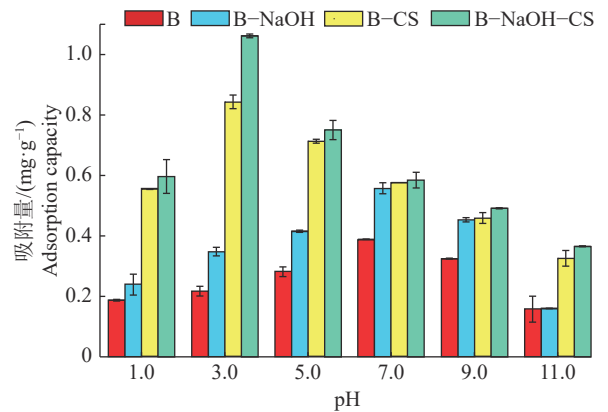


图 6 不同 pH 对吸附剂吸附 Cr(VI) 的影响
Fig. 6 Effects of different pH values on adsorbents adsorbing Cr(VI)

3 讨论与结论

本文通过对膨润土及改性膨润土吸附 Cr(VI) 进行研究, 发现吸附剂吸附效果与其比表面积、孔隙结构、壳聚糖质子化作用等因素有关。林涛等^[13] 研究铝改性膨润土对硅吸附率的影响, 发现改性后膨润土孔隙率增加, 比表面积增大 4.92 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 层间距增加 0.31 nm, 对硅酸盐吸附能力远强于原始膨润土。B-NaOH-CS 比表面积最大, 对 Cr(VI) 吸附能力最强, 这与林涛等^[13] 研究结果一致, 即吸附材料比表面积越大, 片层之间孔隙越多, 吸附能

力越强。B-NaOH 比表面积大于 B, 可能是 NaOH 烧蚀膨润土, 使膨润土中 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 溶解, 破坏其原有的层间结构导致大量断键, 剥落为更小的颗粒^[14], B 与 B-CS 比表面积相近, 这与刘桃香等^[15] 通过 X-射线衍射发现壳聚糖改性膨润土相对膨润土的层间距并未扩大所得结果一致。

吸附动力学研究中, 壳聚糖中氨基和羟基所带孤对电荷较高, 对 Cr(VI) 有较强吸附能力, 因此在反应初期, 添加壳聚糖的 B-NaOH-CS、B-CS 对 Cr(VI) 的吸附快于未添加壳聚糖的 B-NaOH、B, 随着反应进行, 氨基和羟基中孤对电荷数目减少, 吸附速率逐渐减慢。4 种吸附剂对 Cr(VI) 吸附能力大小为 B-NaOH-CS>B-CS>B-NaOH>B, 原因可能是表面呈负电性的膨润土与负电性的 Cr(VI) 产生强烈的静电排斥, 导致 B 对 Cr(VI) 吸附量最小。添加壳聚糖后, 壳聚糖作为带阳电荷的多糖^[16], B-CS 与 B-NaOH-CS 表面正电性增强, 同时 B-NaOH-CS 卷曲片层间的孔隙也会增强对溶液中 Cr(VI) 的吸附, 因此 B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的吸附能力强于 B-CS。红外光谱中 N—H 特征吸收峰表明壳聚糖成功附着在 B-CS 和 B-NaOH-CS 表面。在准二级动力学速率常数中, B-NaOH-CS 的 k_2 最大, 表明相同反应条件下 B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 的吸附速率最高, 推断该过程为多重吸附过程, 如表面吸附、外界液膜扩散等^[17]。

热力学模型拟合结果表明各吸附剂表面较均匀且吸附能力大致相同, 是近似单分子层的吸附^[18], 由此认为该 4 种吸附剂对 Cr(VI) 的吸附为物理-化学复合过程。王迎亚等^[19] 在研究膨润土吸附 Cr(VI) 时也得到了相似结论。在 Freundlich 吸附模型中, 吸附系数 $1 < n < 10$ 时, 吸附容易进行, $n < 0.5$ 时, 吸附难以进行^[20], 由此得出该 4 种吸附剂在同一温度下对 Cr(VI) 的吸附均容易进行。pH 为 1.0~11.0 时, 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附能力有较大不同, 说明吸附剂对 Cr(VI) 的吸附性能不仅取决于孔隙结构, 还取决于不同 pH 条件下壳聚糖性质、膨润土表面电位与 Cr(VI) 的形态^[21], 溶液 pH=1.0 时, Cr(VI) 主要存在形式为 $HCrO_4^-$; pH 为 2.0~6.0 时, Cr(VI) 主要存在形式为 $Cr_2O_7^{2-}$; 碱条件下 Cr(VI) 主要存在形式为 CrO_4^{2-} ^[22]。强酸强碱的条件使溶液中大量的 H^+ 与 OH^- 、 $HCrO_4^-$ 、 CrO_4^{2-} 竞争吸附位点, 导致当溶液 pH=7.0 时, B、B-NaOH 对 Cr(VI) 出现最佳吸附状态。李小芳等^[23] 使用壳聚糖季铵盐 (HACC) 改性膨润土得到

B/HACC 并吸附 Cr(VI), 发现溶液 pH=3.0 时, 对 Cr(VI) 吸附效果最佳, 吸附率高达 70%。本试验中, pH=3.0 时, 壳聚糖中氨基由 $-NH_2$ 质子化为 $-NH_3^+$ 的程度最高, Cr(VI) 通过与 $-NH_3^+$ 产生静电引力而被吸附, 但过高的酸度会使得壳聚糖分子溶解流失, 吸附效果变差。随 pH 逐渐增大, OH^- 逐渐增多, $-NH_3^+$ 的去质子化反应增强以及阴离子之间的静电排斥导致 B-CS、B-NaOH-CS 对 Cr(VI) 吸附效果逐渐下降, 这与李小芳等^[23] 所得结果一致。在 pH=3.0 的条件下, B/HACC 对 Cr(VI) 的吸附率高于 B-NaOH-CS, 可能是因为 HACC 改性膨润土并非通过吸附附着在其表面, 而是自身有机阳离子与膨润土中无机阳离子进行离子交换, 使膨润土层间距增大, 含碳量增多, 比表面积大幅提升, 加上壳聚糖的质子化作用, 对 Cr(VI) 表现出更加优越的吸附效果。

参考文献:

- [1] SUNDAR V J, MURALIDHARAN C, MANDAL A B. A novel chrome tanning process for minimization of total dissolved solids and chromium in effluents[J]. *J Clean Prod*, 2013, 59: 239-244.
- [2] 王瑾瑜, 孙亚兵, 缪虹. 电晕放电等离子体同时去除水中 Cr(VI) 和苯酚的实验研究 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(10): 2415-2421.
- [3] XU H M, WEI J F, WANG X L. Nanofiltration hollow fiber membranes with high charge density prepared by simultaneous electron beam radiation-induced graft polymerization for removal of Cr(VI)[J]. *Desalination*, 2014, 346: 122-130.
- [4] ALVARADO L, TORRES I R, CHEN A. Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater[J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 105: 55-62.
- [5] 刘军海, 聂峰, 李利华, 等. 改性膨润土对制革废水中六价铬的吸附过程研究 [J]. *中国皮革*, 2013, 42(7): 39-41.
- [6] 高宇超, 潘军标, 王趁义, 等. 膨润土基壳聚糖吸附剂处理污水中 Pb(II)、Cd(II)[J]. *非金属矿*, 2018, 41(1): 98-100.
- [7] 罗平, 田英, 张辉, 等. 酸改性膨润土对废水中铬的吸附性能研究 [J]. *非金属矿*, 2012, 35(6): 77-79.
- [8] 高凯芳, 简敏菲, 余厚平, 等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响 [J]. *环境化学*, 2016, 35(8): 1663-1669.

- [9] 梁龄予,王耀晶,闫颖,等.玉米芯吸附水中Cr(VI)的特性及SEM-EDS表征分析[J].生态环境学报,2015,24(2):305-309.
- [10] 国家环境保护局.水质六价铬的测定:二苯碳酰二肼分光光度法:GB 7467—87[S].北京:中国标准出版社,1987.
- [11] CHEN H, ZHAO J, DAI G, et al. Adsorption characteristics of Pb(II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen *Cinnamomum camphora* leaves[J]. Desalination, 2010, 262(1): 174-182.
- [12] 范世锁,李雪,胡凯,等.污泥基生物炭吸附重金属Cd的动力学和热力学[J].环境工程学报,2016,10(10):5971-5977.
- [13] 林涛,李雪,徐永建,等.用于除硅的铝盐改性膨润土的制备与表征[J].岩石矿物学杂志,2014,33(3):567-573.
- [14] 江旭,刘全军,纪慧超,等.不同改性膨润土对含磷废水的吸附试验研究[J].非金属矿,2018,41(2):20-22.
- [15] 刘桃香,许中坚,邱喜阳,等.壳聚糖改性膨润土及其对水中Pb²⁺的吸附性能[J].矿业工程研究,2012,27(1):68-74.
- [16] 闫继红,孙海梅,尚宏伟,等.可注射性壳聚糖基温敏性凝胶的制备及其生物相容性[J].吉林农业大学学报,2011,33(5):522-526.
- [17] ALSHAMERIA, YAN C, AL-ANI Y, et al. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2014, 45(2): 554-564.
- [18] 林丽敏,梁新强,周柯锦,等.氯化钙活化稻草秸秆生物质炭的制备工艺及其吸磷性能研究[J].环境科学学报,2016,36(4):1176-1182.
- [19] 王迎亚,施华珍,张寒冰,等.磁性柠檬酸膨润土对六价铬吸附性能的研究[J].高校化学工程学报,2017,31(3):726-732.
- [20] ZHU J, BAIG S A, SHENG T, et al. Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions[J]. J Hazard Mater, 2015, 286: 220-228.
- [21] VIEIRA M G A, NETO A F A, GIMENES M L, et al. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay[J]. J Hazard Mater, 2010, 177(1/2/3): 362-371.
- [22] 王倩,王亚萍,由晓芳,等.膨润土对溶液中阴离子态Cr(VI)的吸附特性及机理研究[J].中国矿业,2018,28(8):131-138.
- [23] 李小芳,冯小强,杨声.膨润土负载壳聚糖季铵盐处理含铬废水[J].天水师范学院学报,2016,36(2):29-32.

【责任编辑 李庆玲】