

试验研究

## 沸石负载羟基氧化铁对铬(VI)吸附的固体浓度效应研究

张滕, 张晓玲, 胡良友, 张庆乐, 张丽青

(泰山医学院化工院, 山东泰安 271016)

**摘要:** 本文利用沸石负载羟基氧化铁作吸附剂对六价铬进行吸附和解吸附实验。探讨了沸石负载羟基氧化铁对六价铬的吸附机制和固体浓度效应。实验结果表明: 当吸附剂的用量从 0.05g 增加到 0.2g 时, 在实验条件下, 六价铬的吸附量从 27999.493 $\mu\text{g/g}$  降低到 8930.610 $\mu\text{g/g}$ , 吸附剂对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附存在明显的固体浓度( $C_s$ )效应。吸附滞后角随着  $C_s$  的增加而减小, 吸附反应的可逆性增大。将实验数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型进行拟合, 发现 Freundlich 吸附模型对实验数据拟合效果较好, 表明该吸附反应以单分子层吸附为主。

**关键词:** 沸石负载羟基氧化铁;  $\text{Cr}^{6+}$ ; 吸附; 解吸附; 固体浓度效应; 吸附滞后角

**中图分类号:** TD875      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1006-8759(2013)06-0024-05

### EFFECT OF SOLIDS CONCENTRATION ON THE CR(VI) ADSORPTION BY ZEOLITE LOAD HYDROXY IRON OXIDE

ZHANG Teng, ZHANG Xiao-ling, HU Liang-you, ZHANG Qing-le, ZHANG Li-qing

(College of Chemical Engineering, Taishan Medical University, Taian 271016, China)

**Abstract:** The adsorption and desorption of Cr (VI) using zeolite load hydroxy iron oxide as adsorbent was conducted in laboratory. We explored the adsorption mechanism and solid concentration effect of Cr(VI) onto zeolite load hydroxy iron oxide. The results indicated that when the dosage of adsorbent increased from 0.02g to 0.2g, the adsorption of Cr(VI) decreased from 27999.493 $\mu\text{g/g}$  to 8930.610 $\mu\text{g/g}$ . The adsorption of Cr(VI) by adsorbent existed in the effect of solids concentration obviously. Cr (VI) adsorption hysteresis angle decreased significantly with the increase of solid concentration and reversibility of adsorption reaction increased. The Langmuir and Freundlich isotherm equations were used to describe Cr (VI) adsorption and it could be found that the adsorption of Cr(VI) was appropriate for Freundlich isotherm equation. It showed that the adsorption reaction was given priority to monolayer adsorption.

**Keywords:** zeolite load hydroxy iron oxide;  $\text{Cr}^{6+}$ ; adsorption; desorption; solid concentration effect; adsorption hysteresis angle

随着现代工业的迅速发展, 重金属离子排放量日益增加, 对水源地环境安全与城市饮用水安全保障带来严重威胁, 正逐步成为全球性关注的问题<sup>[1]</sup>。作为“五毒”之一的铬, 被大量应用于金属

冶炼、印染纺织、木材加工和电镀电解等工业生产过程中, 未经处理的含铬废水直接排入天然水体, 导致了一系列的环境问题<sup>[2]</sup>。在水体中, 铬的化合态以六价和三价最为常见。研究表明, 六价铬的毒性是三价铬的 100 倍, 且六价铬较三价铬更易于

迁移,在三价铬形成沉淀的 PH 值条件下,六价铬仍可以稳定存在。金属铬能在环境及人体中积累并对人体产生长期的不良影响。当人体内铬含量较高时,会引起流鼻涕、鼻出血、皮肤糜烂甚至癌变<sup>[3-4]</sup>。国家明文规定工厂排出废水含铬及其化合物最高浓度为 0.5mg/L<sup>[5]</sup>。因此,处理含铬废水就显得尤为重要。

目前国内外处理含铬废水的方法主要有生物法、电解还原法、离子交换法、吸附法等<sup>[6]</sup>。虽然生物法除铬具有投资省、效果好等优点,但目前的研究多处于实验室阶段,还没有大规模的普及开来。电解还原法和离子交换法因其高昂的运行费用而得不到广泛的应用。吸附法则具有较高的去除效率、投资省、操作简单、可实现重金属回收、不易造成二次污染等优点,而被广泛应用于含铬废水的处理。吸附法实质上是吸附剂活性表面对重金属离子的吸引。常用的吸附剂有天然矿物(沸石、硅藻土、皂土)及其改性后物质、工业废弃物(粉煤灰、啤酒废酵母)、农作物余物(玉米芯、大豆皮)等。其中沸石的主要成分是架状结构和多孔性的含水铝硅酸盐晶体,内部含有许多大小均一的开放性孔洞和通道。作为一种吸附材料,沸石具有巨大的比表面积(300~500m<sup>2</sup>/g)和表面能,能够吸附并固定住沸水中的金属离子,并且具有较强的对水量及水质变化的抗冲击能力。羟基氧化铁具有稳定的化学性质、较高的比表面积和细微的颗粒结构,对自然环境介质中的污染物起着重要的净化作用<sup>[7]</sup>。将羟基氧化铁负载在沸石上,其表面结构进一步优化,吸附能力显著提高。

固体浓度效应(颗粒物浓度效应,简称为 C<sub>s</sub> 效应)是固-液吸附中的一类异常现象,它是吸附等温线随颗粒物浓度(C<sub>s</sub>)的升高而下降,或是分配系数(K<sub>p</sub>)随 C<sub>s</sub> 的增大而减小的现象<sup>[8]</sup>。本文选择沸石负载羟基氧化铁为吸附剂,考察在不同的吸附剂投加量条件下,吸附剂对 Cr<sup>6+</sup>的吸附及解吸附行为,探讨沸石负载羟基氧化铁对 Cr<sup>6+</sup>的吸附机制、固体浓度效应及吸附反应的可逆性,为其在铬污染地下水处理中的应用提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

沸石负载羟基氧化铁,自制;重铬酸钾(A.R,西安化学试剂厂);二苯碳酰二肼(A.R,西安化学

试剂厂);浓硫酸(A.R,淄博化学试剂厂);浓磷酸(A.R,徐州试剂二厂);硝酸钠(A.R,天津市广成化学试剂有限公司)。

752 型紫外分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);88-1 型定时恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);BS110S 电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司)。

### 1.2 沸石负载羟基氧化铁的制备

称取 20g 沸石置于 200mL 的烧杯中,向烧杯中加入 1.0mol/L FeCl<sub>3</sub> 溶液 100mL,并将烧杯放在磁力搅拌器上搅拌 1h 使其混匀。搅拌过程中向烧杯逐滴中加入 NaOH(2.0mol/L),将 PH 调至中性。室温静置,七天后再用布氏漏斗抽滤,将过滤的产物放在表面皿上常温干燥 2~3 d,再将此固状物质研磨至通过 60 目的筛分,即得实验所需的沸石负载羟基氧化铁。

### 1.3 含铬溶液的配制

准确称取 120℃干燥 2h 的重铬酸钾 0.2829g,溶于少量水中,移入 1L 容量瓶,定容并摇匀。此溶液 1mL 含六价铬 100μg。将上述溶液分别稀释配制成含六价铬 5、10、20、40、60、80、100μg/mL 的溶液。

### 1.4 沸石负载羟基氧化铁等温吸附

采用批量吸附方法,称取一系列重量为 0.05、0.1、0.2g 吸附剂于 50mL 小烧杯中,分别准确加入 20mL 初始浓度(C<sub>0</sub>)为 5、10、20、40、60、80 和 100μg/mL 的 Cr<sup>6+</sup>溶液,每个浓度处理有 3 个重复。在室温条件下搅拌 1h,静置半小时后过滤,取一定量的滤液于 50mL 比色管中,加入 1+1H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0.5mL,1+1H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>0.5mL,二苯碳酰二肼溶液 2mL,再加蒸馏水至刻度立即混匀,静置 10 min。于 540nm 波长,用 3cm 比色皿,以空白溶液为参比测定残液的吸光度,确定吸附后溶液中 Cr<sup>6+</sup>浓度。

沸石负载羟基氧化铁对 Cr<sup>6+</sup>的吸附率和吸附量按下式计算:

$$\text{吸附率} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$$

$$Q_e (\mu\text{g/g}) = (C_0 - C_e) V / m$$

式中:Q<sub>e</sub> 为 t 时刻吸附量,μg/g;C<sub>0</sub> 为起始浓度,μg/mL;C<sub>e</sub> 为平衡浓度,μg/mL;V 为溶液的体积,mL;m 为吸附剂的质量为 g。

### 1.5 沸石负载羟基氧化铁等温解吸附

吸附实验结束后立即进入解吸实验。将吸附过程达到平衡的溶液,取出 18mL 上清液,然后加

入 0.01mol/LNaNO<sub>3</sub> 溶液 18mL。在室温条件下搅拌 1 h,静置过滤,测定上清液中铬的浓度。解吸实验重复做 2 次。

解吸后吸附剂吸附的 Cr<sup>6+</sup>可由下式计算:

$$C_s = C_o \times V_o / m - C_j \times V_o / m$$

式中, C<sub>s</sub> 为解吸后吸附剂吸附的 Cr<sup>6+</sup>, μg/g; C<sub>o</sub> 为 Cr<sup>6+</sup>的初始浓度, μg/mL; C<sub>j</sub> 为解吸后上层清液中 Cr<sup>6+</sup>浓度, μg/mL; V<sub>o</sub> 为溶液总体积, mL; m 为吸附剂质量, g。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Cr<sup>6+</sup>的初始浓度对 Cr<sup>6+</sup>吸附的影响

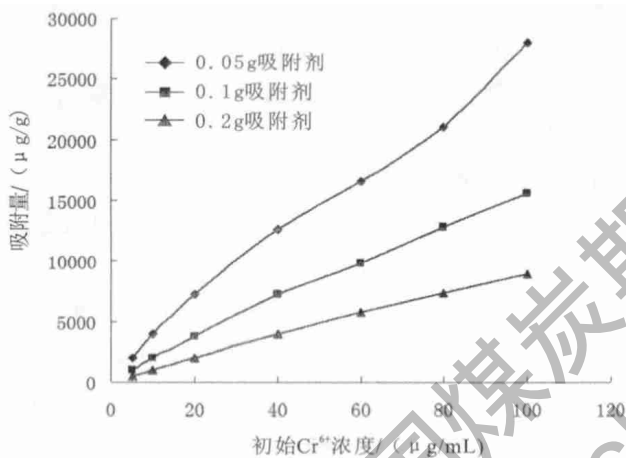


图1 Cr<sup>6+</sup>初始浓度对吸附量的影响

表1 Cr<sup>6+</sup>初始浓度对去除率的影响

吸附剂/g	0.05	0.1	0.2
Cr <sup>6+</sup> 初始浓度/(μg/mL)	去除率/%	去除率/%	去除率/%
5	99.92	99.98	100
10	98.68	99.90	99.98
20	90.97	93.67	99.33
40	78.70	90.54	98.85
60	69.07	82.31	96.61
80	65.79	79.97	92.05
100	70.00	78.02	89.31

结合图1与表1分析:

对于一定质量的吸附剂,随着六价铬溶液初始浓度的增大,吸附剂对六价铬的吸附量明显增加,但去除率减小。沸石晶体内部有很多大小均一的空穴和通道,且其主要成分是呈架状结构和多孔性结构的含水铝硅酸盐晶体,铝硅结构本身带负电荷,因此不能有效的吸附水中带负电的铬酸根阴离子和重铬酸根阴离子,而经羟基氧化铁负载后的沸石内有适量的阳离子 Fe<sup>3+</sup>,当带正电荷

的 Fe<sup>3+</sup>与带负电的铬相接触后就会产生静电作用,使得该吸附剂吸附能力增强。吸附量增大可能是由于在六价铬溶液初始浓度较低时,负载羟基氧化铁之后的沸石的活性位点大部分是空的,溶液中的铬可全部占据活性位点。随着溶液浓度的增大,大部分活性位点被占据,吸附量增加;当活性位点被全被占据后,吸附量便达到饱和,不再随溶液浓度的提高而增加。去除率下降的可能原因是由于当六价铬浓度较低时,主要在吸附剂的外表面和部分微孔内进行吸附,而随着铬浓度的增大,游离铬进一步深入吸附剂内部的阻力增大;也有可能因为沸石经羟基氧化铁负载后,刚开始吸附铬酸根和重铬酸根主要是一种静电作用,当含铬溶液浓度增大时,由于吸附剂中 Fe<sup>3+</sup>一定,静电作用逐渐减小,从而使吸附剂对六价铬的去除率降低。

### 2.2 固体浓度效应

固体浓度效应,即吸附等温线或吸附平衡常数随颗粒物浓度升高而降低的现象<sup>[9]</sup>。根据传统的吸附热力学理论,在一定的温度、压力、介质条件下,对于一个特定的吸附体系,以平衡浓度与吸附量表达的吸附等温线与固体浓度无关,但固体浓度效应的存在却表明平衡吸附常数会随固体浓度的改变而改变。

从图2可以看出,随着吸附剂浓度的增加,吸附剂对 Cr<sup>6+</sup>吸附量逐渐降低,表明吸附剂对 Cr<sup>6+</sup>的吸附存在明显的固体浓度效应。有关文献报道<sup>[10]</sup>,固体浓度的增加,改变了溶液的组成,会使更多的微小颗粒存在于溶液中,部分 Cr<sup>6+</sup>有固相向液相转移,这部分物质通常以溶解态、大分子或微粒的形式存在于溶液中,在过滤过程中不能从液相中去除,因而使吸附的 Cr<sup>6+</sup>仍存留在溶液中,这部分物质在液相中的量很可能与固相的量成正比,最终导致了固体浓度效应的存在<sup>[11]</sup>。

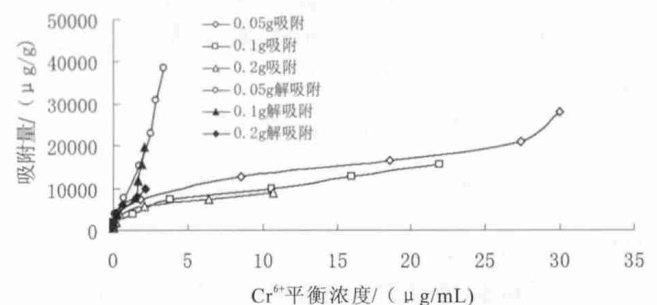


图2 沸石负载羟基氧化铁对 Cr<sup>6+</sup>吸附的固体浓度效应



### 2.3 吸附的可逆性

当一个吸附反应可逆性不好或不可逆时,其解吸等温线往往会偏离吸附等温线,这种现象被称为“吸附滞后”<sup>[12]</sup>。为表征吸附-解吸的滞后性,前人采用过不同的滞后性指数。例如:基于吸附浓度的滞后性指数<sup>[13]</sup>,基于 Freundlich 方程参数的滞后性指数<sup>[14]</sup>,基于吸附-解吸等温线斜率的滞后性指数<sup>[15]</sup>等。本文采用吸附等温线与解吸等温线的夹角,即“解吸滞后角”表征解吸滞后<sup>[16]</sup>,同时可用解吸滞后角的大小来判定吸附的可逆程度,解吸滞后角越大,说明其吸附可逆性越差<sup>[17]</sup>。

由图 2 可见,随着固体浓度的增大,解吸滞后角逐渐减小,吸附反应的可逆性逐渐增大,不可逆性逐渐减小。前人研究认为,由于溶质分子在吸附剂表面发生分子重排或向内部扩散而被锁定,从而导致不可逆吸附,或是填充到有机质“硬质”孔隙内的部分溶质分子的慢解吸作用<sup>[18]</sup>。从图中可观察到吸附剂对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附具有明显的不可逆性。

### 2.4 吸附剂对铬吸附等温曲线

Langmuir 吸附等温式:  $C_e/Q_e = C_e/Q_{\max} + 1/(bQ_{\max})$

为式中:  $b$  为平衡吸附系数;  $Q_e$  为吸附量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $Q_{\max}$  为最大吸附量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $C_e$  为平衡浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

Freundlich 吸附等温式:  $\ln Q_e = (1/n)\ln C_e + \ln k_f$   
式中:  $k_f$  为平衡吸附系数,  $1/n$  为常数。

Langmuir 吸附模型是在假设吸附剂表面吸附位点属于同一类型的基础上推导出来的,而 Freundlich 吸附模型适用于表面具有不同类型吸附位点的情况,两者均为双参数模型,在各种等温线模型中使用最为广泛。

分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线来描述不同质量吸附剂对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附。如下图 3、图 4 及表 2。

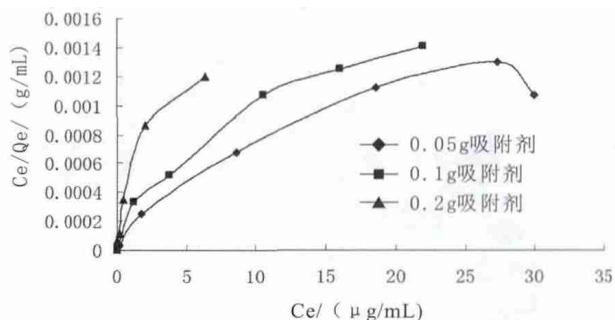


图 3 不同量吸附剂的 Langmuir 等温吸附拟合曲线

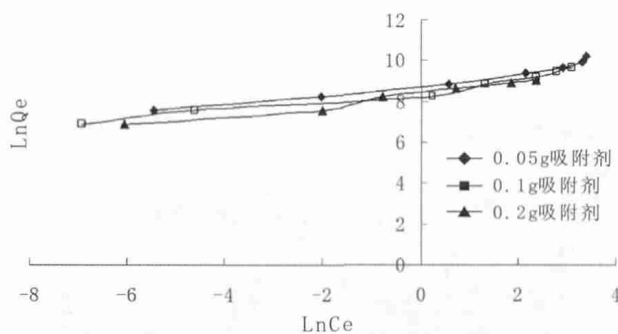


图 4 不同量吸附剂的 Freundlich 等温吸附拟合曲线

表 2 不同量吸附剂对  $\text{Cr}^{6+}$  的等温吸附线性拟合方程及参数

吸附剂量/g	Langmuir 方程	$R^2$	$Q_{\max}$	$b$
0.05	$C_e/Q_e = 0.00004C_e + 0.0001$	0.8859	25000	0.4
0.1	$C_e/Q_e = 0.00006C_e + 0.0002$	0.9246	16667	0.3
0.2	$C_e/Q_e = 0.0001C_e + 0.0001$	0.9832	10000	2
吸附剂量/g	Freundlich 方程	$R^2$	$1/n$	$K_f$
0.05	$\ln Q_e = 0.4318 \ln C_e + 7.4334$	0.9556	0.4318	1691.549
0.1	$\ln Q_e = 0.2528 \ln C_e + 8.6249$	0.9499	0.2528	5568.606
0.2	$\ln Q_e = 0.2679 \ln C_e + 8.4155$	0.9711	0.2679	4516.533

对等温曲线数据采用 Langmuir 和 Freundlich 数据模型拟合,在实验条件下与这两种吸附等温线有较好的拟合,其中 Freundlich 模拟所得拟合度最高。不同质量吸附剂相关系数 ( $R_2$ ) 分别为 0.9556 (0.05g 吸附剂), 0.9499 (0.1g 吸附剂), 0.9711 (0.2g 吸附剂),  $R_2$  都大于 0.94; 吸附剂对 Cr 的吸附解吸等温曲线可以由 Freundlich 方程描述。

Freundlich 方程中吸附  $K_f$  值越大,吸附剂的吸附效果越好,所以用  $K_f$  值可以粗略地表示吸附能力;  $1/n$  为直线的斜率,用它可以粗略表示吸附剂的吸附强度,通常  $1/n$  在 0.1~0.5 之间说明吸附反应容易进行,在 2 以上则很难进行<sup>[19]</sup>。从表 2 可以看出,根据计算结果,0.05g 吸附剂的  $1/n$  值为 0.4318, 0.1g 吸附剂的  $1/n$  值为 0.2528, 0.2g 吸附剂的  $1/n$  值为 0.2679, 说明该吸附剂易于吸附废水中的六价铬。又  $K_f$  值的大小反映了吸附能力的大小,由表可见,0.1g 吸附剂对六价铬的吸附能力是最强的。

因 Freundlich 方程是基于单分子层吸附的 Langmuir 方程,以可逆吸附为假设提出的经验公式,其描述的过程仍然是无限量的吸附模式,但实际上对任何一种吸附剂都是不可能的<sup>[20]</sup>。由吸附剂对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附等温式可由 Freundlich 方程描述,可推断出该吸附反应以单分子层的可逆反应为主。

### 3 结论

(1)吸附试验中存在明显的固体浓度效应,随着吸附剂浓度的增加,吸附剂对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附量逐渐降低。

(2)吸附剂在解吸  $\text{Cr}^{6+}$  的过程中表现出一定的滞后性。

(3)采用了 Langmuir 和 Freundlich 两个模型对所得实验数据进行拟合,得到沸石羟基氧化铁对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附等温线可以由 Freundlich 方程描述,且该反应为单分子层吸附反应为主。

### 参考文献

- [1] 崔福义.城市给水厂应对突发性水源水质污染技术措施的思考[J].给水排水,2006,32(7):7-9.
- [2] BASHA S, MURTHY V P. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr ( ) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica* [J]. Process Biochemistry, 2007, 42(11) :1521-1529.
- [3] 廖自基.环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化[M].北京:科学出版社,1989:139-16.
- [4] 李金枝,朱建华,谢明兰.铬与健康[J].广东微量元素科学,1997,4(8):8-11.
- [5] 徐根良,肖大松,肖敏.重金属废水处理技术综述[J].水处理技术,1991,17(2):77-86.
- [6] 王彦斌,苏琼.化工环境污染与防治[M].北京:民族出版社,2000
- [7] 熊慧欣,周立祥.不同晶型羟基氧化铁( $\text{FeOOH}$ )的形成及其在吸附去除  $\text{Cr(VI)}$  上的作用[J].岩石矿物学杂志,2008,27(6):559-566.
- [8] O' Connor D J, Connolly J P. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient [J]. Wat Res, 1980, 14: 1517-1523.
- [9] 潘刚.亚稳平衡态吸附(MEA)理论-传统吸附热力学面临的挑战与发展[J].环境科学学报,2003,23(2):156-173.
- [10] Voice T C, Rice C P, Weber W J Jr. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in Aquatic systems[J]. Environ Sci Technol. 1983,17:513-518.
- [11] 罗雪梅,何孟常,刘昌明.黄河三角洲地区湿地土壤对多环芳烃的吸附特征[J].环境化学,2007,26(2):125-129.
- [12] Verburg K, Baveye P. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: A critical review [J]. Clays Miner, 1994,42:207-220.
- [13] Huang W L, Yu H, Weber Jr W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. A comparative analysis of experimental protocols [J]. J. contamin. Hydrol, 1998, 31(1-2):129-148.
- [14] Pusion A, Fiori M G, Braschi I, et al. Adsorption and desorption of triasulfuron by soil[J]. J. Agr. Food chem. 2003, 51(18):5350-5354.
- [15] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles [J]. Environ. Sci. Technol, 2003, 37(2):409-417.
- [16] Li F, Rasen M J. The adsorption of Gemini and conventional surfactants onto some soil solids and the removal of 2-naphthol by the soil surface [J]. Jeolloid Interface sci, 2001, 234:418-424.
- [17] Scheidegger A M, Sparks D L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral / water interface [J]. Soil Sci, 1996, 161(12):812-831.
- [18] Huang W L, Yu H, Weber W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. I. A comparative analysis of experimental protocols [J]. J. Contam Hydrol, 1998, 31(1-2):129-145.
- [19] 谢晶晶,庆承松,陈天虎,郭燕,潘敏.几种铁(氢)氧化物对溶液中磷的吸附作用对比研究[J].岩石矿物学杂志,2007,26(6):535-538.
- [20] 刘元洪,裘爱泳,王兴国. Freundlich 方程在不同吸附剂的油脂脱色体系中的应用[J].食品与科学技术学报,2007,1(1):1-4

欢迎在《能源环境保护》刊物

刊登广告