

辣木籽对水中 Cr(VI)的吸附机理及吸附动力学研究

伍斌^{1,2}, 邹一¹

1. 攀枝花学院资源与环境工程学院, 四川 攀枝花 617000

2. 干热河谷特色生物资源研发四川省高校重点实验室, 四川 攀枝花 617000

摘要: 本文研究了辣木籽对 Cr(VI)液的吸附机理及吸附动力学。结果表明: 辣木籽吸附 Cr(VI)是一个以化学吸附为主的单分子层吸附过程, Langmuir 等温线方程对室温下辣木籽吸附 Cr(VI)拟合线性关系良好, 相关系数 $R^2=0.9958$ 。FTIR 的结果表明位于 2914 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 的 $\text{-CH}_2\text{-}$ 官能团和 1754 cm^{-1} 处的 C=O 官能团是辣木籽吸附 Cr(VI)的主要活性基团, 这些活性基团与 Cr(VI)发生络合反应而将其去除。二级动力学方程对室温下辣木籽吸附 Cr(VI)拟合结果最好, 相关系数 R^2 为 0.9901; 内扩散方程也能较好地描述吸附过程, 相关系数 R^2 为 0.9417, 说明吸附过程中内扩散是主要控制步骤。

关键词: 辣木籽; 吸附机理; 吸附动力学

中图分类号: X5

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2015)04-0576-05

Study on Adsorption Mechanism and Kinetics of *Moringa oleifera* Lam. Seeds to Cr(VI) in Water

WU Bin^{1,2}, ZOU Yi¹

1. College of Resources and Environmental Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China

2. Key Laboratory of Dry-hot Valley Characteristic Bio-Resources Development, Sichuan University, Panzhihua 617000, China

Abstract: Biological adsorption mechanism and kinetics of Cr (VI) from aqueous solution onto *Moringa oleifera* seeds was studied. Experimental results showed that: Cr (VI) adsorption on *Moringa oleifera* seeds was a chemical and monomolecular layer adsorption process; adsorption isotherm data fitted Langmuir isotherm equation under room temperature and the correlation coefficient R^2 was 0.9958. FTIR analytic results indicated that $\text{-CH}_2\text{-}$ groups located at 2914 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} and C=O group located at 1754 cm^{-1} were the main active groups to adsorb Cr (VI) on *Moringa oleifera* seeds, and complexing reaction occur between these active groups and Cr (VI) while Cr (VI) ion removed from the water; Adsorption kinetics data fitted two order kinetics equation the best, and the correlation coefficient R^2 was 0.9901; The diffusion equation whose corresponding correlation coefficient R^2 was 0.9417 could describe the adsorption process also, and it illustrated internal diffusion was the main control step of the adsorption process.

Keywords: *Moringa oleifera* Lam.seeds; adsorption mechanism; adsorption kinetics

随着冶金、制革和电镀等工业的发展, 含铬废水对水资源的污染日益严重, 特别是 Cr(VI)废水, 由于其强毒性、致癌致突变和细胞遗传毒性, 对水体、农业以及人体健康影响甚大, 已被公认为是危害环境最严重的重金属废水之一^[1-4]。生物吸附法由于其原料丰富、成本低, 在低浓度下处理效果好, 吸附容量大, 操作简便等特点, 近年来在含 Cr(VI)废水的处理中开展了大量研究, 诸如桑枝粉、甘蔗渣、花生壳等^[5-10]都有被用作 Cr(VI)的生物吸附剂, 并都获得了较好的实验室处理效果。辣木是一种热带速生树种, 目前在金沙江干热河谷地区已大量种植。国外早有报导辣木籽含丰富的小分子蛋白, 是一种良好的生物絮凝剂, 一粒辣木种子可以处理 2 kg 污水; 在重金属的处理方面, 也表现出良好的潜力和应用前景: Haq Nawaz Bhatti^[11]用辣木籽去除水中 Zn(II), 吸附率为 74%, 经硫酸改性后效率可提高至 90%; Parul Sharma^[12]用辣木籽生物吸附废水中的 Cd(II), Cr(III)和 Ni(II), 辣木籽对三种金属离子的选择性吸附顺序为 $\text{Cd(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Ni(II)}$, 且三种离子的去除率都在 90%以上; D. Harikishore Kumar Reddy^[13]用辣木籽吸附 Pb(II), Vanessa N 和 Gupta V K^[14,15]用辣木籽分别吸附 Cr(III)和 Cr(VI), 都取得了良好的吸附效果; 国内暂还没有用辣木籽去除 Cr(VI)的报导。本文进行了辣木籽对 Cr(VI)的吸附机理及吸附动力学研究, 希望为辣木籽的实际工业应用提供基础理论资料。

1 材料与方法

收稿日期: 2013-07-20

修回日期: 2013-08-02

基金项目: 干热河谷特色生物资源开发四川省高校重点实验室开放基金项目(GR-2013-C-005)

作者简介: 伍斌(1981-),女,湖南衡阳人,硕士研究生,讲师. E-mail:823237745@qq.com

1.1 试剂和仪器

主要试剂: 二苯碳酰二肼, 重铬酸钾, 丙酮, 硫酸, 磷酸和氢氧化钠, 以上试剂均为分析纯。

主要仪器: UV2300 紫外可见分光光度计(上海天美仪器设备有限公司), K5021030 傅里叶红外光谱仪(北京科思佳仪器仪表), 202-2A 电热恒温干燥箱(北京中兴伟业仪器有限公司), PHS-3C 数显酸度计(杭州奥立龙仪器有限公司), HZT-2 双层台式振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司)。

实验所用辣木籽采自攀枝花干热河谷生物工程有限公司枣子坪种植基地。成熟辣木籽采摘后, 去掉表层硬壳, 破碎筛分过 40 目筛, 40 °C 下烘 6 h 备用。经以上处理后辣木籽呈乳白色, 颗粒与颗粒间有黏连, 能闻到明显清新油香。

1.2 辣木籽吸附性能评价

本实验进行的是静态吸附试验。称取适量吸附剂加入到装有已知浓度的重铬酸钾模拟含 Cr(VI) 废水中, 反应瓶至于台式振荡器进行吸附反应, 反应结束后于离心机上进行固液分离, 取上清液进行分析。Cr(VI) 采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB7467-87) 测定, 已反应前后 Cr(VI) 的去除率来评价改性辣木籽吸附性能, 去除率的计算公式为:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \%$$

式中: η ——吸附去除率(%); C_0 、 C ——分别为吸附前、后的 Cr(VI) 离子质量浓度(mg/L)

2 结果与分析

2.1 吸附机理

2.1.1 温度对吸附效率的影响 考察了室温(25 °C)、40 °C、60 °C 和 80 °C 下, 辣木籽吸附 Cr(VI) 的效率变化情况, 每组实验投加 1 g 辣木籽到 100 mL 50 mg/L Cr(VI) 液中(50 mg/L Cr(VI) 液的原始 pH=4.70), 控制台式振荡器转速 120 r/min, 实验结果图 1 所示。由图可见, 随着温度的升高辣木籽的吸附效率增加明显, 且可看出, 温度越高越快达到吸附平衡。25 °C 下 90 min 达平衡, 此时 Cr(VI) 的去除率 80%; 而 40 °C、60 °C 和 80 °C 下平衡时间大致都在 60 min 左右, 平衡时 Cr(VI) 的去除率分别为 86.5%、92.2% 和 98.5%。温度升高吸附效率增大从理论上解释有两方面的原因: 一是由于化学吸附的原因, 使得化学反应速率随温度升高加快从而提高吸附速率; 另一方面由于温度升高, 辣木籽本身发生反应使吸附活性位增多而提高效率。为此做了一组对照试验: 将辣木籽分别在 25 °C、40 °C、60 °C 和 80 °C 水浴中搅拌浸泡 90 min, 过滤, 60 °C 烘干, 然后在与温度影响实验相同的实验条件下进行 Cr(VI) 的吸附试验, 结果发现 4 组的吸附效率没有变化, 都在 80% 左右, 由此推断在 80 °C 以内温度下的热处理对辣木籽本身不会产生影响, 后面的红外光谱分析结果也充分证实。一般的吸附过程都同时伴有物理吸附和化学吸附, 只是谁占主导。物理吸附一般是放热过程, 随温度升高而效率下降。通过以上的分析, 辣木籽吸附 Cr(VI) 主要是化学吸附过程。

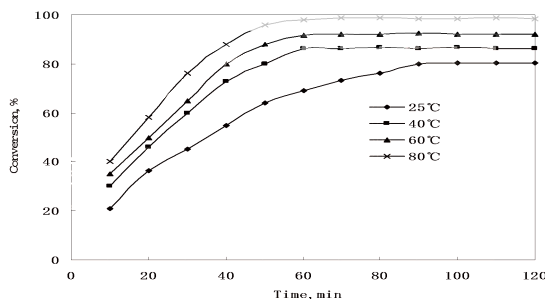


图1 温度对辣木籽吸附 Cr(VI) 的影响

Fig.1 Influence of temperature on adsorption of Cr(VI) onto *Moringa oleifera* seeds

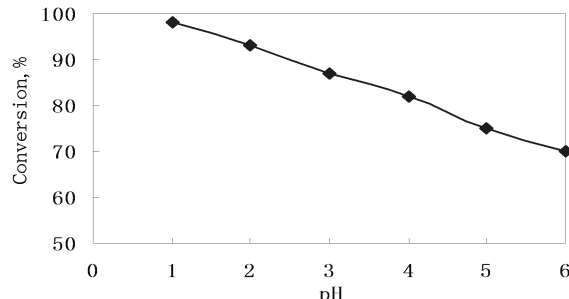


图2 pH 值对辣木籽吸附 Cr(VI) 的影响

Fig.2 Influence of pH on adsorption of Cr(VI) onto *Moringa oleifera* seeds

2.1.2 pH 值对吸附效率的影响 图 2 所示为辣木籽投加量 1 g、室温、反应时间 1 h、不同 pH 值下辣木籽对 100 mL 50 mg/L Cr(VI) 液的吸附情况。由图可见, 吸附效率随着 pH 值得减少明显增加, 当 pH=6

时, Cr(VI)去除率只有 70%, 当 pH=1 时去除率增加到 99%。通常溶液中的 Cr(VI)以 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 三种形态存在, 各种形态的比例取决于溶液的 pH 值 (V.K.Cupta, 2001); 当 $\text{pH}<2$ 时, 以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态为主; $\text{pH}=3\sim4$ 时, 主要以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在; $\text{pH}=5\sim6$ 时, 以 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 两种形态存在; $\text{pH}>7$ 时, 以 CrO_4^{2-} 为主。在低 pH 范围, HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 主要以静电方式吸附到质子化的吸附位点上, pH 越低, 吸附剂表面氢离子越多, 吸附剂对 Cr(VI)吸引力越大。可见, 辣木籽吸附 Cr(VI)的活性位主要为酸活性基团。

2.1.3 红外光谱分析 对经过预处理及吸附 Cr(VI)后的辣木籽, 利用傅里叶红外光谱进行分析, 以进一步探究辣木籽吸附 Cr(VI)的机理。将辣木籽分别进行了 80 °C 水浴热处理、硫酸酸处理和氢氧化钠碱处理, 分别取经过预处理和未经处理的辣木籽各 1 g 投加到 100 mL 50 mg/L Cr(VI)液中, 120 r/min 反应 1 h, 实验结果如下: 80 °C 水浴热处理辣木籽的吸附效率没有发生变化, 与未经处理的辣木籽一样; 酸处理后的辣木籽对 Cr(VI)的吸附效率大大提升; 碱处理反而使辣木籽的吸附性能下降。从 FTIR 图中可见, 80 °C 水浴热处理的辣木籽谱图 (1) 与辣木籽原样一致, 没有发生吸收峰的变化, 表明辣木籽在 80 °C 水浴条件下不会发生化学反应。经酸处理后的辣木籽 (2) 与原样的谱图也基本一致, 位于 2914 cm^{-1} 、2854 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_2-$ 官能团和 1754 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 官能团吸收峰强度有所增加; 而经氢氧化钠处理后情况恰恰相反, 以上三处特征吸收峰基本消失。可判断 $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 是辣木籽吸附 Cr(VI)的主要活性基团。从吸附 Cr(VI)后的辣木籽谱图上 (5) 可进一步印证。吸附 Cr(VI)后的辣木籽 2914 cm^{-1} 、2854 cm^{-1} 吸收峰强度大大增加, 而且原本这一区域比较弱的峰都有显露, 1620 cm^{-1} 处的芳香基和 1360 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{O}$ 官能团强度大大提高。整个谱图相比辣木籽原样没有明显吸收峰的消失, 判定整个吸附过程发生的是 Cr(VI)与相应官能团发生络合反应。

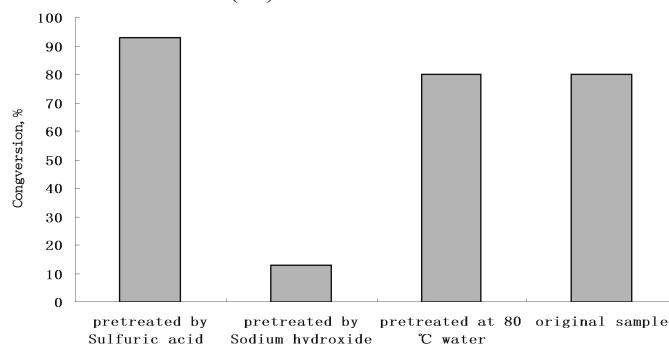


图 3 预处理对辣木籽吸附性能的影响
Fig.3 Influence of pretreatment on adsorption of Cr(VI) onto *Moringa oleifera* seeds

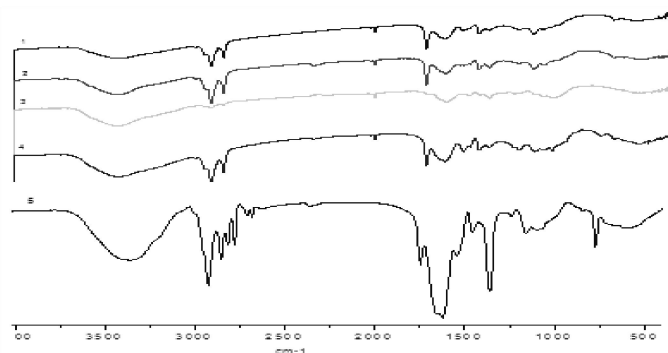


图 4 FTIR 谱图
Fig.4 Chart of FTIR

1: 80 °C 水浴处理辣木籽; 2: 2 mol/L 硫酸处理辣木籽; 3: 2 mol/L 氢氧化钠处理辣木籽; 4: 辣木籽原样; 5: 吸附 Cr(VI)辣木籽
1: *Moringa oleifera* seeds were treated in water at 80 °C; 2: *Moringa oleifera* seeds were treated with 2 mol/L H_2SO_4 ; 3: *Moringa oleifera* seeds were treated with 2 mol/L NaOH ; 4: *Moringa oleifera* seeds did not be treated; 5: *Moringa oleifera* seeds adaption to Cr(VI)

2.1.4 吸附等温线方程 由图 1 知, 室温下辣木籽对 Cr(VI)的吸附效率约 81%, 温度升高到 80 °C, 效率能增加到 98%。工业应用中废水温度升高 55 °C 带来的能耗成本是非常之高, 而且于实际中也是很难施行的。因此深度探讨室温下辣木籽对 Cr(VI)的吸附行为才更有现实意义。以下吸附等温线方程

和吸附动力学实验均考察的室温下辣木籽吸附 Cr(VI)的情况。图 5 显示, Langmuir 等温线方程和 Freundlich 等温线方程都能较好地描述辣木籽的吸附过程, Langmuir 等温线方程拟合线性关系更好, 相关系数 $R^2=0.9958$, 表明 Cr(VI)在辣木籽上发生的是单分子层吸附。

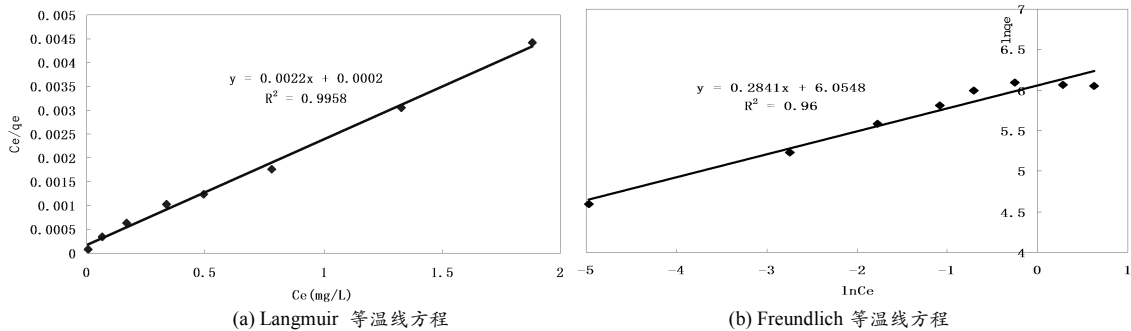


图 5 吸附等温线拟合结果

Fig.5 Fitting results of adsorption isotherm

2.2 辣木籽吸附 Cr(VI)的动力学方程

吸附过程的动力学研究主要是用来描述吸附剂吸附溶质的速率, 吸附速率控制了固液界面上吸附质的滞留时间。分别用拟一级动力学方程、拟二级动力学方程和内扩散方程对常温下实验数据进行拟合, 探讨辣木籽吸附 Cr(VI)的吸附特点。以上三动力学方程的表达式如下:

拟一级动力学方程 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (1)

拟二级动力学方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

内扩散方程

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (3)$$

式中: q_t ——Cr(VI)t 时刻的吸附量 mg/g;

q_e ——Cr(VI)的平衡吸附量 mg/g;

k_1 ——拟一级动力学吸附速率常数 min^{-1} ;

k_2 ——拟二级动力学吸附速率常数 $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1}$;

k_p ——颗粒内扩散速率常数 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$;

方程拟合结果如图 6 和表 1 所示。

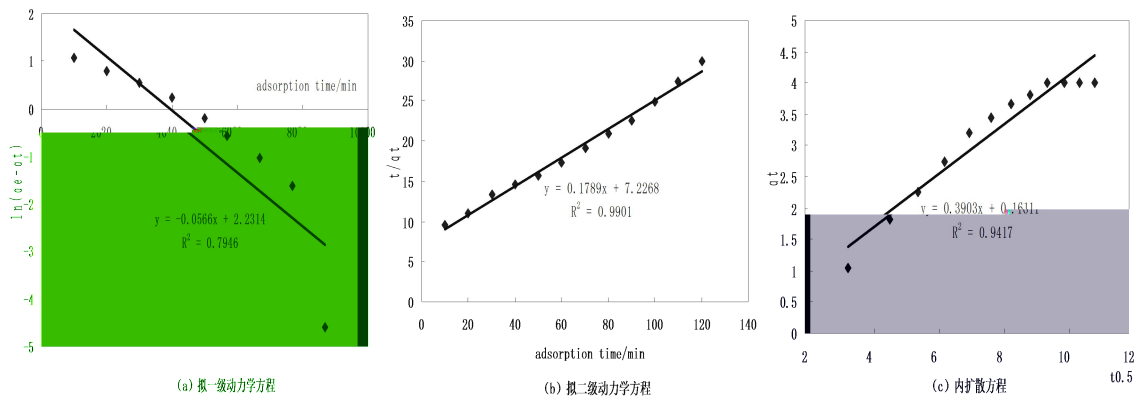


图 6 动力学方程的拟合曲线

Fig.6 Fitting curve of kinetic equation

表 1 动力学方程拟合结果

Table 1 Fitting results of kinetic equation

吸附动力学 Adsorption kinetics	方程 Equation	方程参数 Equation parameters	
拟一级速率	$y = -0.0566x + 2.2314$	$k_1=0.0566$	$R^2=0.7946$
拟二级速率	$y = 0.1789x + 7.2268$	$k_2=0.1789$	$R^2=0.9901$
内扩散方程	$y = 0.3903x + 0.1611$	$k_p=0.3903$	$R^2=0.9417$

由图表可见, 室温下辣木籽对 Cr(VI)的吸附以拟二级动力学方程的拟合结果最好, 相关系数 R^2 为 0.9901; 内扩散方程也能较好地描述吸附过程, 相关系数 R^2 为 0.9417, 说明吸附过程中内扩散是主要控制步骤; 拟一级动力学拟合相关性 R^2 只有 0.7946, 数据偏离拟合曲线较大, 不能用来描述辣木籽吸附 Cr(VI)过程。

3 结论

(1) 在室温到 80 °C 范围, 辣木籽吸附 Cr(VI)随着反应温度的升高吸附效率增加明显, 且温度越高越快达到反应平衡。分析表明在 80 °C 水浴中, 辣木籽本身不会发生化学反应, 辣木籽吸附 Cr(VI)是一个以化学吸附占主导的吸附过程。

(2) 辣木籽吸附 Cr(VI)的活性位为酸活性基团。pH 越低, 吸附效率越高。该结果与 FTIR 的结果相印证。酸处理可以大大提高辣木籽的吸附性能, 而碱处理由于会与这些酸活性基团发生反应, 从而使得辣木籽吸附 Cr(VI)的能力几近丧失。通过具体分析各种预处理后及吸附 Cr(VI)后辣木籽的谱图, 得出主要活性位是 $-CH_2-$ 和 $C=O$ 官能团。

(3) Langmuir 等温线方程和 Freundlich 等温线方程都能较好地描述室温下辣木籽的吸附过程; Langmuir 等温线方程拟合线性关系更好, 相关系数 $R^2=0.9958$, Cr(VI)在辣木籽上发生的是单分子层吸附。

(4) 室温下辣木籽对 Cr(VI)的吸附以拟二级动力学方程的拟合结果最好, 相关系数 R^2 为 0.9901; 内扩散方程也能较好地描述吸附过程, 相关系数 R^2 为 0.9417, 说明吸附过程中内扩散是主要控制步骤; 拟一级动力学拟合相关性 R^2 只有 0.7946, 数据偏离拟合曲线较大, 不能用来描述辣木籽吸附 Cr(VI)过程。

参考文献

- [1] 杨正亮,冯贵颖,呼世斌,等.水体重金属污染研究现状及治理技术[J].干旱地区农业研究,2005,23(1):219-222
- [2] 张汉池,张继军,刘峰,铬的危害与防治[J].内蒙古石油化工,2004,30:72-73
- [3] 陈宗珍.水体有毒污染物对农业的危害[J].水环境,2007,10(3):35-37
- [4] 帅俊松,王琳.浅论重金属污染对人体健康的影响及对策[J].环境与开发,2001,16(4):28
- [5] 任茂明,王艳红,李鑫钢,等.趋磁细菌对含重金属 Cr^{3+} 废水的吸附研究[J].昆明理工大学学报:理工版,2004,29(1):97-99,107
- [6] 张庆芳,辛佳,孔秀琴,等.改性花生壳处理废水中 Cr^{6+} 的实验研究[J].花生学报,2008,37(3):16-19
- [7] 唐玉斌,徐娟,陈芳艳,等.桑枝粉对水中 Cr(VI) 离子的吸附研究[J].蚕业科学,2008,34(4):608-612
- [8] 熊伯炼,崔译霖,张进忠,等.改性甘蔗渣吸附废水中低浓度 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 的研究[J].西南大学学报:自然科学版,2010,32(1):118-123
- [9] 沈士德,徐娟.柚皮粉对水中 Cr(VI)的吸附性能研究[J].环境工程学报,2010,4(8):1841-1845
- [10] 冯宁川,郭学益,梁莎,等.皂化改性橘子皮生物吸附剂对重金属离子的吸附[J].环境工程学报,2012,6(5):1852-1856
- [11] Haq Nawaz Bhatti, Beenish Mumtaz, Muhammad Asif Hanif. Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. (horseradish tree) biomass[J]. Process Biochemistry, 2007(42):547-553
- [12] Parul Sharma, Pushpa Kumari, Srivastava M M. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds[J]. Bioresource Technology,2007,98(1):474-477
- [13] Harikishore Kumar Reddy D, Seshaiiah K, Reddy A V R. Biosorption of Pb^{2+} from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies[J]. Journal of Hazardous Materials,2010(174):831-838
- [14] Vanessa N A, Nivia M M C. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchemical Journal,2012(156):1-7
- [15] Gupta V K, Shrivastava A K, Neeja J. Biosorption of Chromium(VI) From Aqueous solutions by green algae *spirogyra* species[J]. Water Research, 2001,35(17):132-137