



橄榄果渣活性炭负载层状双金属氧化物对 Cr(VI) 的吸附性能及机制

雷春妮^{1,2}, 朱梦晨^{3,4}, 王波², 程修文^{1,✉}

1. 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000; 2. 兰州海关技术中心, 兰州 730030; 3. 西北师范大学地理与环境科学学院, 兰州 730070; 4. 甘肃省绿洲资源环境与可持续发展重点实验室, 兰州 730070

摘要 利用橄榄果渣做原材料, 通过碱性高温活化法制备橄榄果渣活性炭 (OP-AC), 采用化学共沉淀法将 OP-AC 制备为负载层状双金属氢氧化物 (FeAl-LDH) 的 FeAl-LDH@AC 复合材料。制备优化结果表明: 在 Fe-Al 摩尔比为 2:1, 固液比为 1:15, 共沉淀时间为 24 h 的条件下, 制备的 FeAl-LDH@AC 复合材料对 Cr(VI) 的去除效果达到最优。表征结果表明: FeAl-LDH@AC 含有丰富的含氧官能团; 有大量的 Fe 元素、Al 元素附着到 OP-AC 表面, 使 Fe 元素、Al 元素与 OP-AC 成功结合; FeAl-LDH@AC 复合材料中存在孔隙结构, 以微孔为主, 也存在少量的中孔和大孔。在 pH=2、Cr(VI) 初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹、吸附时间为 24 h、FeAl-LDH@AC 投加量为 20 g·L⁻¹ 的条件下, FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的去除率达 97.85%, 吸附容量为 0.978 5 mg·g⁻¹。FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 吸附过程较符合 Freundlich 模型和准二级吸附动力学模型, 说明吸附过程更倾向于化学吸附并且是发生在非均匀表面的多分子层吸附; 由 Weber-Morris 颗粒内扩散方程模型可以看出, 整个吸附阶段可能是由膜扩散和内扩散同时控制的。以上研究结果表明 FeAl-LDH@AC 可为有效去除 Cr(VI) 及橄榄果渣资源化利用提供参考。

关键词 LDHs; 活性炭; 重金属离子; 复合材料

随着我国工业、农业的高速发展, 工农业废水以及城镇污水的排放量越来越大, 水污染问题逐渐加剧, 其中含有有毒重金属铬 (Cr) 的废水对人类健康和环境造成了严重的威胁^[1]。Cr 具有多种价态, 多以稳定的氧化态 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形式存在于水体中, 其毒性大小与存在的价态有着很大的关联, Cr(VI) 的毒性是 Cr(III) 的 100 倍左右^[2]。Cr(VI) 具有毒性强、易溶于水、累积性强和迁移性强等特点, 当 Cr(VI) 极易被人体所吸收, 具有致癌、致畸和致突变的风险。根据我国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 规定, Cr(VI) 的排放浓度上限为 0.5 mg·L⁻¹^[3]。目前常见处理 Cr(VI) 的方法主要有化学法、物理化学法和生物修复法, 其中物理化学法中的吸附法是去除 Cr(VI) 的一个重点使用方法。

橄榄果渣 (olive pomace, OP) 作为我国重要的农业产品废弃物, 因含有大量的木质纤维素可作为多种碳产品生产的可持续性原料而受到广泛的关注^[4]。据统计, 全球每年生产超过 10×10⁴ t 活性炭, 其中化学和物理活化法是制备活性炭的主要方法^[5]。活性炭作为一种常用的吸附剂, 含有丰富密集的孔隙结构, 存在含氧官能团和含氮官能团等独特的物理化学性质, 使其对污染物有较强的吸附性能, 被广泛使用于去除 Cr(VI) 和其他重金属^[6]。活性炭材料具有较廉价易制得优势, 对有机污染物有较好得去除效果, 但对于铬、铜、铅等重金属的吸附较弱, 可通过改性改变活性炭的理化性质来提高其对重金属污染物的吸附效果^[7]。活性炭的改性方式主要包括化学改性、物理改性和生物改性, 其中化学改性是通过酸碱改性、接入配位官能团或者附着金属氧化物来提高活性炭对污染物质的吸附容量或者提供对金属离子的负载作为催化剂^[8]。层状双金属氢氧化物 (layer double hydroxides, LDHs) 是一种具有层状结构的多金属化合物, 具有丰富的层间离子和表面官能团^[9], 对水中的重金属^[10]、有机染料^[11]、污染物离子^[12]、抗生素^[13] 均有良好的吸附效果, 其中对重金属可以通过化学沉淀、表面络合、同构取代和阴离子螯合等方式吸附去除。将 LDHs 与碳基活性炭材料结合可使

收稿日期: 2024-03-18; 录用日期: 2024-07-12

第一作者: 雷春妮 (1988—), 女, 博士研究生, 研究方向为资源化利用及水处理技术, 410004233@qq.com ✉通信作者: 程修文 (1984—), 男, 博士, 教授, 研究方向为资源化利用及水处理技术, ballon0925@163.com

LDHs 更好地分布在活性炭上,使其表面产生更多的吸附位点,从而提升复合材料对水体中重金属的去除能力。

本研究以橄榄果渣为原材料,通过碱性高温活化法制备橄榄果渣活性炭(OP-AC),再进一步采用化学共沉淀法制备负载 FeAl-LDH 的 FeAl-LDH@AC 复合材料,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、孔径分析仪(BET)、X 射线电子扫描(XPS)分析复合材料的组成及结构,通过吸附等温线和吸附动力学模型探讨复合材料对 Cr(VI) 的吸附机理,为橄榄果渣的资源化处理及在城市废水中对 Cr(VI) 的吸附提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验中使用的 OP 原材料是由陇南市祥宇油橄榄开发有限责任公司提供,氯化亚铁、三氯化铝、氢氧化钠、盐酸、氢氧化钾、二苯碳酰二肼、磷酸、硫酸等化学试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

实验仪器包括 SX2-4-10 箱式电阻炉(济南精密科学仪器仪表有限公司)、TDZ5-WS 低速多管架自动平衡离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司)、NG600A 红外加热炉(德国肖特公司)、SPECORD-200-PLUS 紫外分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)、PCD-E9000 恒温鼓风干燥箱(上海琅轩实验设备有限公司)、BSA822 电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司)、BC-1000 多管漩渦混合仪(深圳逗点生物技术有限公司)、QUANTA FEG 450 扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)、ESCALAB250Xi X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)、3Flex 5.02 孔径分析仪(美国麦克仪器公司)、FTS3000 红外光谱仪(美国 Digil-Lab 公司)。

1.2 FeAl-LDH@AC 复合材料的制备

将 OP 用去离子水清洗,去除表面含有的油脂及可溶性杂质,随后在干燥箱(105 °C)中干燥,获得恒定质量的 OP;取一定质量 OP 于瓷坩埚中,放置红外加热炉上加热,有大量浓烟逸出,直至无烟停止加热,得到 OP 炭粉;再取一定量 OP 炭粉于瓷坩埚中,加入 70% 的 KOH 溶液,玻璃棒搅拌均匀,放入已预热到 500 °C 的箱式电阻炉中,保持 20 min 后取出冷却至室温,再用 10% 的 HCl 溶液酸洗 2 次后,用去离子水水洗至洗液为中性且无色后放入 105 °C 恒温的干燥箱中烘干至恒质量,即获得橄榄果渣活性炭(olive pomace activated carbon, OP-AC)。

采用改良共沉淀法制备 FeAl-LDH@AC 复合材料。取一定量的三氯化铝与三氯化铁溶于去离子水中,在金属溶液中加入一定量的 OP-AC,通过添加 1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠和碳酸钠溶液的混合物,将混合溶液的 pH 调整为 10.5。在常温下搅拌至混合均匀,放置常温处共沉淀 24 h,然后用去离子水洗涤至中性,再将复合材料放置干燥箱中烘干,即得到复合材料 FeAl-LDH@AC。

1.3 单因素优化

1) 本实验考察了 Fe 与 Al 的摩尔比(1:3、1:2、1:1、2:1、3:1)、固液比(1:5、1:10、1:15、1:20、1:25)、共沉淀时间(2、6、10、14、18、24、36 h)对 Cr(VI) 的吸附效果的影响。

2) 本实验考察了 FeAl-LDH@AC 投加量(2.5、5、10、15、20、25、37.5 g·L⁻¹)、Cr(VI) 水溶液初始质量浓度(10、20、50、100、150、200 mg·L⁻¹)、Cr(VI) 水溶液初始 pH(2、4、6、8、10、12)、吸附时间(6、12、18、24、36、48 h)对 Cr(VI) 的吸附效果的影响。

1.4 FeAl-LDH@AC 复合材料的表征

对 FeAl-LDH@AC 复合材料进行表征,以探索其表面和整体物理化学性质。在孔径分析仪的帮助下,采用 N₂ 吸附/解吸法测量 BET 的表面积。孔径分布来源于 BJH 模型对等温线解吸数据的分析。分析前,材料在 200 °C 下脱气 8 h。利用 SEM 对材料的微观结构和形貌进行了仔细观察。利用 X 射线光电子能谱仪研究了 FeAl-LDH@AC 复合材料的官能团组成。利用 X 射线衍射仪对 FeAl-LDH@AC 的晶体学进行了评估。利用傅里叶变换红外光谱仪对 FeAl-LDH@AC 复合材料的结构组成进行测试分析。

1.5 分析方法

1) 去除率与吸附量。配制 20 mg·L⁻¹ Cr(VI) 溶液,取一定量的 FeAl-LDH@AC 加入到 40 mL 的 Cr(VI) 溶液中,混匀后在常温下吸附一定时间,达到吸附平衡后离心取上清液,利用二苯碳酰二肼分光光度法在紫外分光光度计 540 nm 下进行分光光度测量,计算被 FeAl-LDH@AC 吸附前后的 Cr(VI) 质量浓度,

进而计算吸附量与去除率。FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附容量根据式 (1) 计算, Cr(VI) 的去除率根据式 (2) 计算。

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

$$n = (C_0 - C)/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_e 是吸附平衡容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 是 Cr(VI) 初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C 是 Cr(VI) 平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 是 Cr(VI) 溶液体积, L; m 是 FeAl-LDH@AC 的质量, g; n 是 Cr(VI) 去除率, %;

2) 吸附等温线与吸附动力学。将 FeAl-LDH@AC 复合材料分别投入到 10、20、50、100、150、200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 水溶液 40 mL 中, 使 FeAl-LDH@AC 质量浓度为 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节溶液的初始 pH 为 2, 常温下吸附 24 h, 通过测量吸附后的 Cr(VI) 质量浓度来计算吸附量和去除率, 本实验通过 Langmuir(式 (3))、Freundlich(式 (4)) 等温线模型来描述 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附等温机理。

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/Q_m K_1 \quad (3)$$

式中: C_e 为 Cr(VI) 溶液的平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 为 FeAl-LDH@AC 的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_m 为活性炭 FeAl-LDH@AC 的饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为 Langmuir 的吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

$$\lg Q_e = (1/n) \lg C_e + \lg K_2 \quad (4)$$

式中: C_e 为 Cr(VI) 溶液的平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 为 Cr(VI) 的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; n 为吸附强度; K_2 为 Freundlich 等温方程平衡常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在 FeAl-LDH@AC 复合材料投加量 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Cr(VI) 水溶液初始质量浓度 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH=2 的条件下, 常温下分别吸附 6、12、18、24、36、48 h, 通过测量吸附后的 Cr(VI) 质量浓度来计算吸附量和去除率, 通过实验数据拟合吸附准一级吸附动力学、准二级吸附动力学模型和 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对动力学数据进行拟合分析。

吸附动力学可以更好的探究 FeAl-LDH@AC 对水溶液中的 Cr(VI) 的吸附机理, 选择准一级吸附动力学模型 (式 (5))、准二级吸附动力学模型 (式 (6)) 和 Weber-Morris 颗粒内扩散模型 (式 (7)) 来描述 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附动力学规律。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (5)$$

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + 1/Q_e \quad (6)$$

$$Q_t = K_{\text{int}} t^{0.5} + b \quad (7)$$

式中: Q_t 为 t 时刻 FeAl-LDH@AC 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; K_{int} 为内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$; t 为吸附时间, h; b 为边界层效应, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FeAl-LDH@AC 复合材料制备单因素对 Cr(VI) 去除的影响

1) Fe-Al 摩尔比对 Cr(VI) 去除的影响。由图 1 可以看出, 随着 Fe-Al 摩尔比的增加, Cr(VI) 的去除率呈先升高后下降的趋势, 在 Fe-Al 摩尔比为 2:1 时, Cr(VI) 的去除率最高, 为 79.344%。当 Fe-Al 摩尔比较低时, 复合材料表面附着的铁离子含量较铝离子低, 铁离子的存在可以使复合材料带有磁性, 较低的铁离子含量会降低复合材料对 Cr(VI) 的亲合力; 当复合材料表面附着的铁离子含

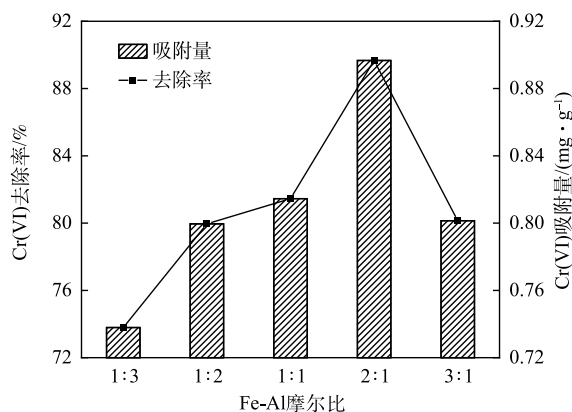


图 1 不同 Fe-Al 摩尔比对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 1 Effect of Fe-Al molar ratio on Cr(VI) removal rate

量大于铝离子含量时会提高复合材料与 Cr(VI) 之间的静电相互作用, 也会促进离子交换机制, 从而有利于 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附, 提高复合材料对 Cr(VI) 吸附效率; 但当 Fe-Al 摩尔比大于 2:1 时, 过量的铁离子附着在复合材料表面, 会对材料表面的孔隙造成堵塞, 进而影响 Cr(VI) 的吸附效果。所以制备 FeAl-LDH@AC 的最佳 Fe-Al 摩尔比为 2:1。

2) 固液比对 Cr(VI) 去除的影响。图 2 为不同固液比条件下制备的复合材料对 Cr(VI) 吸附效果的影响。可见, 当固液比不断提高时, 对 Cr(VI) 的去除率先升高后降低, 当固液比为 1:15 时, 去除率达到最高。当固定量的 OP-AC 加入到低浓度的金属溶液中, 因为所含的金属离子较少, 所以附着到 OP-AC 表面的金属离子也较少, 导致复合材料对 Cr(VI) 的吸附能力相对较弱。当一定质量的 OP-AC 加入到高浓度的金属溶液中, 较多的金属离子附着在 OP-AC 表面, 会对 OP-AC 表面的孔隙结构造成堵塞, 即使会提高复合材料与 Cr(VI) 之间的静电作用力, 但也只有少量的 Cr(VI) 会进入复合材料的内部, 最终造成对 Cr(VI) 吸附效率降低。

3) 共沉淀时间对 Cr(VI) 去除的影响。图 3 为共沉淀时间对 Cr(VI) 的吸附影响。可以看出, 随着共沉淀时间的增加, 复合材料对 Cr(VI) 的吸附效果是先增加后趋于平稳。在较短的时间内, 溶液中的金属离子还没有完全附着在 OP-AC 表面, 所以复合材料与 Cr(VI) 之间的作用力较弱; 随共沉淀时间的延长, 更多的金属离子参与到 Cr(VI) 的吸附中; 当共沉淀时间达到 24 h 时, 金属离子发挥到最大作用; 在大于 24 h 后, FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附逐渐趋于平稳。考虑制备效率, 选择最佳共沉淀时间为 24 h。

2.2 表征结果与分析

1) XRD 表征。OP-AC 与 FeAl-LDH@AC 的晶体结构 XRD 表征结果如图 4 所示。由图 4 可见, FeAl-LDH@AC 的 X 射线衍射峰明显不同于 OP-AC, 表明了层状双金属氢氧化物附着在 OP-AC 表面会改变其原始的晶体结构, FeAl-LDH@AC 的 XRD 谱图中在 $2\theta=28.18^\circ$ 时有较强的峰、在 $2\theta=40.46^\circ$ 处有较弱的峰, 这些峰可能与层状双金属氢氧化物的菱形对称结构有关。以上结果说明 FeAl-LDH@AC 的成功制备。

2) SEM 表征。图 5(a)~(b) 为 OP-AC 和 FeAl-LDH@AC 复合材料的形貌。由图 5(a) 可以观察到 OP-AC 中形成的孔隙表面光滑平整, 而由图 5(b) 可以看出 FeAl-LDH@AC 表面凹陷、孔隙分布不规则, 孔道较为丰富, 且孔隙结构表明附着大

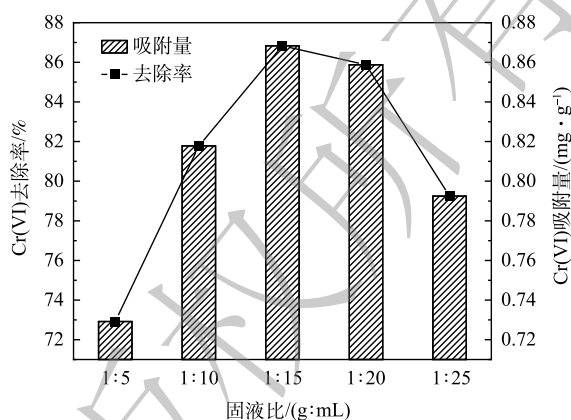


图 2 不同固液比对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 2 Effect of solid-liquid ratio on Cr(VI) removal rate.

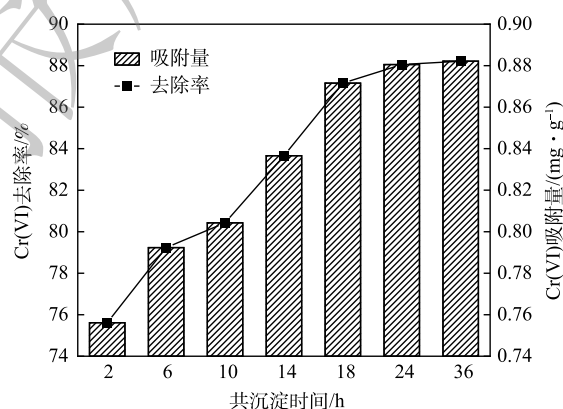


图 3 不同共沉淀时间对 Cr(VI) 的去除率的影响

Fig. 3 Effect of coprecipitation time on Cr(VI) removal rate.

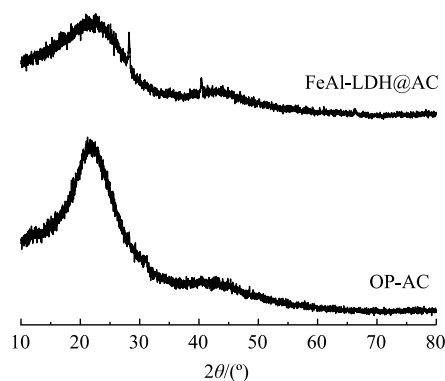
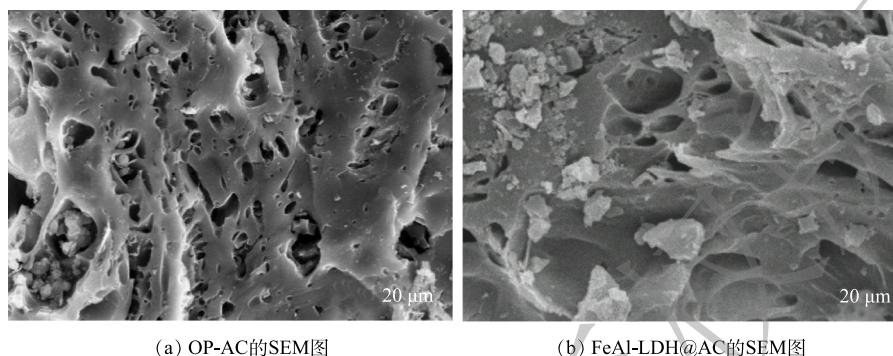


图 4 OP-AC 与 FeAl-LDH@AC 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of OP-AC and FeAl-LDH@AC composites.

量的其他物质。在高温条件下 KOH 可腐蚀炭粉, 使炭粉中产生大量的孔隙, 同时在活化过程中 KOH 会促进炭粉产生 CO_2 、水蒸气等, 气体通过气孔逸出也会使活性炭中的孔隙数量增多。在共沉淀后的 FeAl-LDH@AC 依然存在较为丰富的孔道, 没有出现孔隙结构塌陷的情况, 而附着在 FeAl-LDH@AC 表面的金属离子会增加与 Cr(VI) 之间的结合力, 进而提高 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附效率。



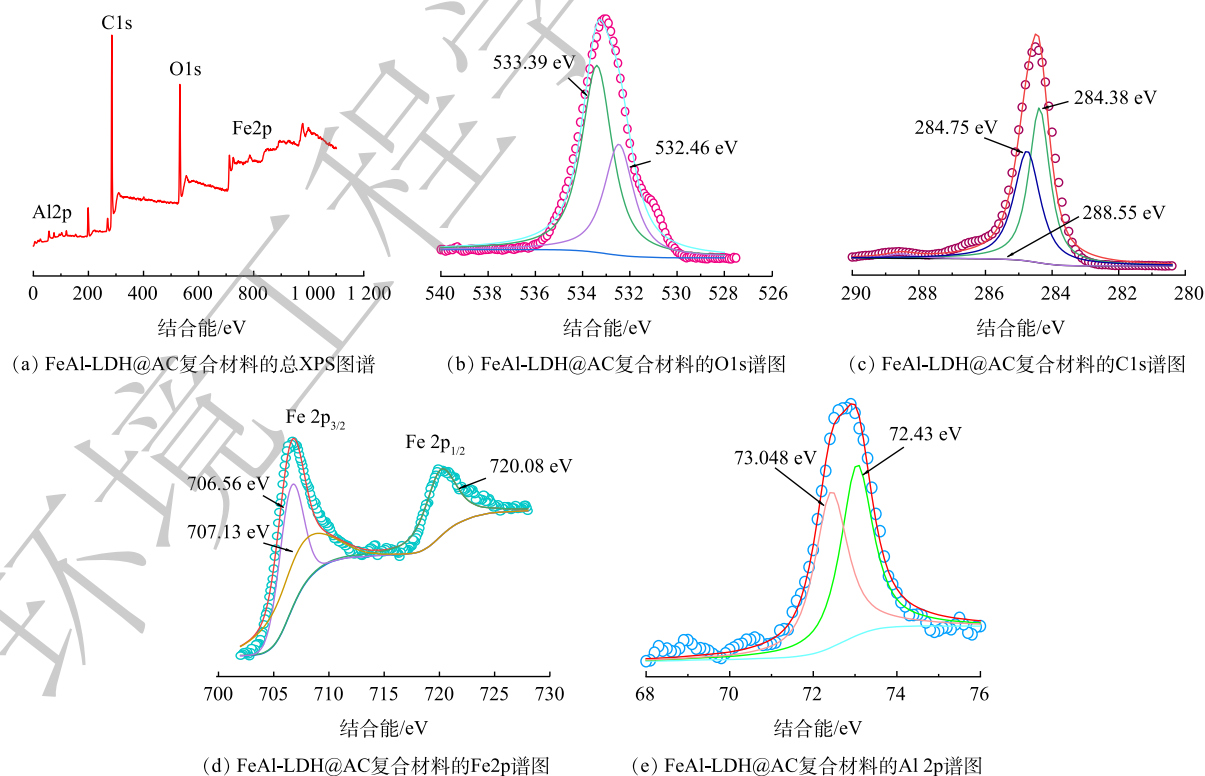
(a) OP-AC的SEM图

(b) FeAl-LDH@AC的SEM图

图5 OP-AC 和 FeAl-LDH @ AC 的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of OP-AC and FeAl-LDH @ AC

3) XPS 表征。利用 XPS 测定 FeAl-LDH@AC 复合材料中 O、C、Fe、Al 的化学状态。图 6(a) 为 FeAl-LDH@AC 复合材料的高分辨 XPS 图谱, 其中包含了 O、C、Fe 和 Al 元素, 表明 OP-AC 上成功附着上 Fe 元素和 Al 元素。由图 6(b) 可见, O1s 的 2 个典型的高分辨 XPS 峰可以归属于羧酸键 (532.46 eV) 和金属-氧原子团簇 (533.39 eV), 分别有利于混合金属-氧原子键合。图 6(c) 中的 FeAl-LDH@AC 的 C1s 谱被分为 284.75、284.38 和 288.55 eV 3 个相关峰, 分别表示苯环上的 C—C、芳香族的 C=C 和 O—C=O 自由基。FeAl-LDH@AC 复合材料的高分辨 Fe2p 谱图如图 6(d) 所示, 对应于 706.56 eV 和 720.08 eV 的 Fe2p 峰归



(a) FeAl-LDH@AC复合材料的总XPS图谱

(b) FeAl-LDH@AC复合材料的O1s谱图

(c) FeAl-LDH@AC复合材料的C1s谱图

(d) FeAl-LDH@AC复合材料的Fe2p谱图

(e) FeAl-LDH@AC复合材料的Al2p谱图

图6 FeAl-LDH@AC 复合材料的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of FeAl-LDH@AC composites

属于 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2}, 能量差为 13.52 eV, 表明结合状态为 Fe³⁺[14]。图 6(e) 为 FeAl-LDH@AC 复合材料的高分辨 Al2p 谱图。可以在图中看到存在 73.084 eV 和 72.43 eV 2 个相关峰, 两者均为金属态, 可能是氧化铝基团 (Al-O) 和氢氧化铝基团 (Al-OH)[15], 综上所述表明 Fe 元素和 Al 元素成功被掺入到 OP-AC 的炭骨架上。

4) BET 表征分析。采用 N₂ 吸附-脱附等温线对 FeAl-LDH@AC 的结构进行了分析, 结果如图 7 所示。根据物理吸附等温线分类, FeAl-LDH@AC 的吸附等温线为 I 型, 滞后环为 H4[16], 表明其具有介孔结构, 吸附剂和吸附质之间存在着很强的相互关系, H4 型滞后环表示 FeAl-LDH@AC 复合材料上有可能存在复合孔, 即可能存在较小和较大的孔, 较大的孔会引起 H4 滞后环的出现。由图 7(b) 可知, FeAl-LDH@AC 的孔径大部分分布在微孔和中孔区域, 并具有较为明显的峰。FeAl-LDH@AC 的 BET 表面积为 229.6 m²·g⁻¹, 平均孔径为 5.856 3 nm, 总孔容为 0.005 085 cm³·g⁻¹, 表明制备的 FeAl-LDH@AC 孔隙结构以微孔为主, 此外存在少量的中孔和大孔。

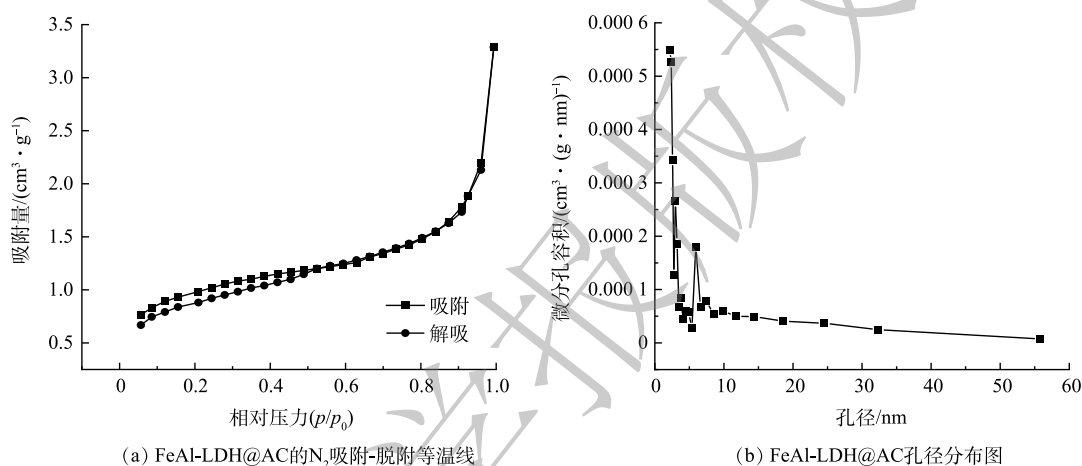


图 7 FeAl-LDH@AC 的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of FeAl-LDH @ AC composites

5) FT-IR 表征。图 8 为 FeAl-LDH@AC 的 FT-IR 光谱图。可见, 3 127.01 cm⁻¹ 对应分子间氢键 O—H 的拉伸振动峰, 2 359.479 cm⁻¹ 对应木质素中的 C—H 或 O—H 的伸缩振动峰, 1 400.067 cm⁻¹ 可能是芳香烃 C=C 伸缩振动峰或者是 C=O 羟基基团的振动峰, 表明 FeAl-LDH@AC 中存在较为稳定的芳环共轭体系[17]; 推断在 1 049.568 cm⁻¹ 和 668.213 8 cm⁻¹ 处对应的特征峰分别为烷氧基 (C—O) 基团和芳香基团 (C—H)。以上结果说明 FeAl-LDH@AC 中含有丰富的含氧官能团, 羟基、羰基和羧基等基团为 FeAl-LDH@AC 提供更多的 Cr(VI) 的吸附位点。

2.3 吸附单因素优化

1) pH 的优化。当 FeAl-LDH@AC 投加量为 15 g·L⁻¹、吸附时间为 24 h 的条件下, 溶液初始 pH 对 Cr(VI) 的去除率和吸附容量的影响如图 9 所示。当溶液初始 pH 为 2 时, 去除率最高; 随着 pH 的不断增加, 其去除率逐渐减小。pH 对 Cr(VI) 去除率影响较大的原因是因为 pH 的大小影响了 FeAl-LDH@AC 表面的电荷类型以及 Cr(VI) 在溶液中的存在形态。在 pH 为 2 时, Cr(VI) 以 HCrO₄⁻ 形式存在水溶液中, FeAl-LDH@AC 表面形成正电荷的吸附位点, 两者同时促进了 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附, 而在 FeAl-

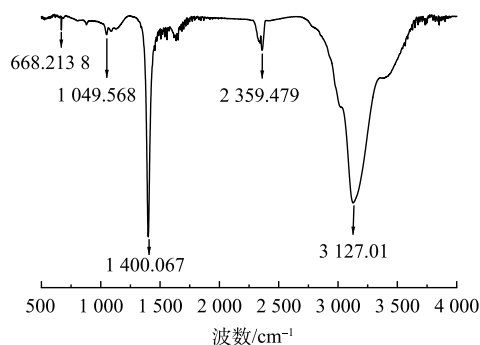


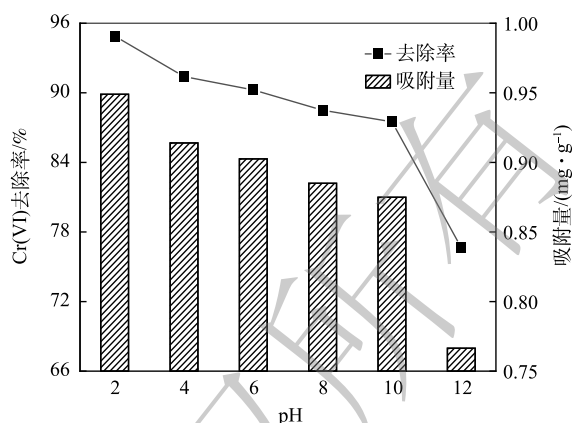
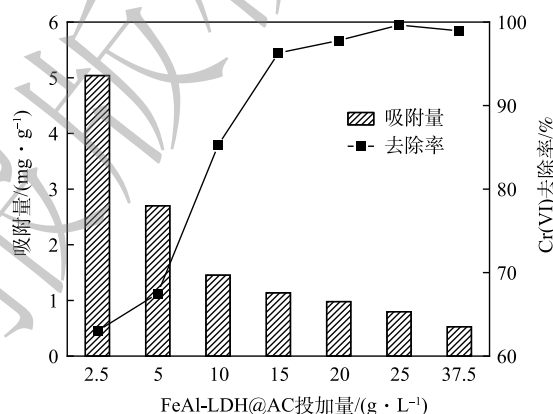
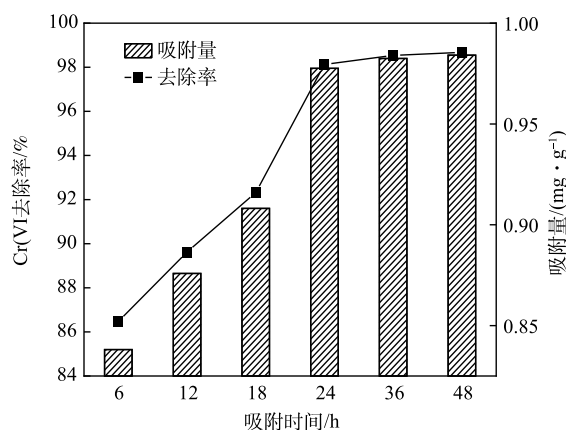
图 8 FeAl-LDH@AC 复合材料的 FT-IR 谱图

Fig. 8 FT-IR spectrum of FEAL-LDH @ AC composite

LDH@AC 表面形成 AlOOH 、 FeOO 、 Cr_2O_3 、 Cr_2AlO 和 Cr_2FeO ；当 pH 不断升高时， FeAl-LDH@AC 表面离子基团带负电荷， HCrO_4^- 发生了水解，以 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在于水溶液中^[18]，同时 OH^- 的存在会抑制 FeAl-LDH@AC 对 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附，导致 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 吸附效果的降低，所以选择在 $\text{pH}=2$ 的条件下进行吸附。

2) FeAl-LDH@AC 投加量的优化。 FeAl-LDH@AC 复合材料的投加量也是影响吸附实验结果的重要参数，本实验探究了 FeAl-LDH@AC 投加量对去除 Cr(VI) 的影响情况，实验条件如下： FeAl-LDH@AC 复合材料的投加量分别为 2.5、5、10、15、20、25、37.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ， Cr(VI) 质量浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶液体积 40 mL，吸附时间 24 h， $\text{pH}=2$ ，实验结果见图 10。随着 FeAl-LDH@AC 复合材料投加量的增加， Cr(VI) 的去除率不断增大，从 63% 增加到 99.65%，而吸附量在逐渐降低，从 5.04 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 0.528 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。增加 FeAl-LDH@AC 的投加量可提供更多的吸附活性位点，从而提高了 Cr(VI) 去除率。由图 10 中 Cr(VI) 吸附容量的变化中能反映出，当溶液中 Cr(VI) 的量是固定不变的，随着 FeAl-LDH@AC 投加量的提高，吸附位点数量有所增加，这些位点虽然能结合更多 Cr(VI) ，但还有大量未被利用，随着吸附过程中 Cr(VI) 质量浓度差的不断降低，以及表面已吸附位存在的静电斥力^[19]，剩余 Cr(VI) 也越难接近活性位点，所以 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附量呈现下降的趋势。当 FeAl-LDH@AC 投加量为超过 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后，对 Cr(VI) 去除率均达到 97% 以上。为避免浪费资源， FeAl-LDH@AC 的最佳投加量选择 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) 吸附时间的优化。实验探究了吸附时间 FeAl-LDH@AC 复合材料对去除 Cr(VI) 的影响，实验条件如下： FeAl-LDH@AC 投加量 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶液体积 40 mL， Cr(VI) 初始质量浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=2$ ，吸附时间分别为 6、12、18、24、36、48 h。由图 11 可知， FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的去除率随着吸附时间的增加而提高，在 24 h 后接近平衡。其增长趋势可以分为 2 个阶段：第 1 阶段在 24 h 前， Cr(VI) 能够快速扩散至吸附剂表面，从而吸附在 FeAl-LDH@AC 材料炭表面的活性位点， Cr(VI) 吸附量迅速增加；第 2 阶段发生在 24 h 后，随着吸附的持续进行， Cr(VI) 在质量浓度较低的情况下扩散至吸附剂内部微孔中，吸附到微孔表面的活性位点上，吸附量增长逐渐变缓，然后 Cr(VI) 去除率逐渐趋于平衡，说明 24 h 已能达到 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附平衡。

图9 pH 不同对 Cr(VI) 的影响Fig. 9 Effect of pHs on Cr(VI) 图10 FeAl-LDH@AC 复合材料投加量对 Cr(VI) 的影响Fig. 10 Effect of FeAl-LDH@AC composite dosage on Cr(VI) 图11 吸附时间不同对 Cr(VI) 的影响Fig. 11 Effect of adsorption time on Cr(VI)

4) 初始质量浓度的优化。研究了不同初始质量浓度对 FeAl-LDH@AC 复合材料去除 Cr(VI) 的影响, 实验条件如下: Cr(VI) 质量浓度分别为 10、20、50、100、150、200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液体积 40 mL, FeAl-LDH@AC 投加量 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附反应 24 h, pH=2, 结果如图 12 所示。FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的去除率随 Cr(VI) 初始质量浓度的增加而降低, 吸附量反而不断增加。当 Cr(VI) 质量浓度从 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cr(VI) 在 FeAl-LDH@AC 复合材料上的吸附量从 0.499 5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 7.71 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 在较低的 Cr(VI) 初始质量浓度时, Cr(VI) 离子很快就被吸附在炭表面的活性位点上, 但还有大量的吸附点未被占据, 所以 Cr(VI) 的吸附量不高; 随着 Cr(VI) 质量浓度的升高, FeAl-LDH@AC 复合材料表面的吸附位点逐渐被更多 Cr(VI) 离子所占据, 此外溶液中的 Cr(VI) 与炭表面 Cr(VI) 之间存在的质量浓度梯度驱使 Cr(VI) 不断扩散到 FeAl-LDH@AC 复合材料的微孔结构中, 吸附量从而提高。选择 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最优质量初始浓度, 可以更好的探究 FeAl-LDH@AC 复合材料对 Cr(VI) 的吸附效果。

5) FeAl-LDH@AC 的再生和循环使用。循环利用是衡量材料吸附性能的一个重要的指标。对制备的 FeAl-LDH@AC 进行 6 次循环使用, 结果如图 13 所示。经过 6 次循环使用后, FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的去除率仍高达 62.18%, 说明其具有良好的重复利用性。对于 Cr(VI) 的去除率的下降的原因可能是重复使用的材料表面塌陷以及吸附位点被堵塞而导致的比表面积减少, 使得对 Cr(VI) 的去除率降低。

2.4 吸附机理

1) 吸附等温线拟合分析。由图 14 和表 1 可知, Freundlich 模型对实验结果的拟合效果更好。与 Langmuir 模型相比, Freundlich 模型拟合的 R^2 更大, 这说明 Freundlich 模型比 Langmuir 模型更适合描述 Cr(VI) 在 FeAl-LDH@AC 表面上的吸附过程, FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附是发生在非均匀表面上的多分子层吸附。

表 1 吸附等温模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption isothermal model

Langmuir 常数			Freundlich 常数		
$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_1/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
8.562	0.181	0.645 2	1.577	0.305 6	0.871 9

2) 吸附动力学。由图 15 和表 2 可以看出, 准二级吸附动力学模型拟合效果更好, 其准二级吸附动力学模型的相关系数大于准一级吸附动力学模型的相关系数, 说明 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附主要原因是物理化学吸附。图 16 为 Weber-Morris^[20] 颗粒内扩散模型拟合参数。由图 16 可以区分出来膜扩散和内扩散阶段, FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附过程可分为多个阶段。结果表明, Weber-Morris 颗粒内扩散模型拟合的相关系数 $R^2=0.869 6$, 表明 Cr(VI) 在 FeAl-LDH@AC 上的扩散过程符合颗粒内扩散模型, 并且直线不

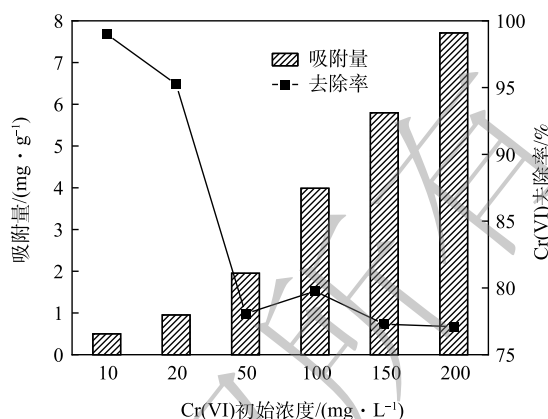


图 12 Cr(VI) 初始质量浓度不同对 Cr(VI) 的影响

Fig. 12 Effect of initial Cr(VI) concentrations on Cr(VI)

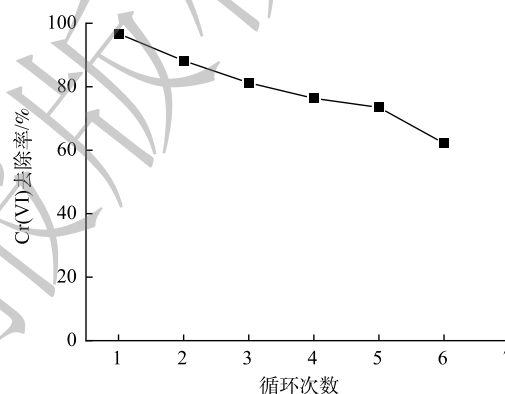


图 13 FeAl-LDH@AC 的循环利用

Fig. 13 Recycling of FeAl-LDH @ AC

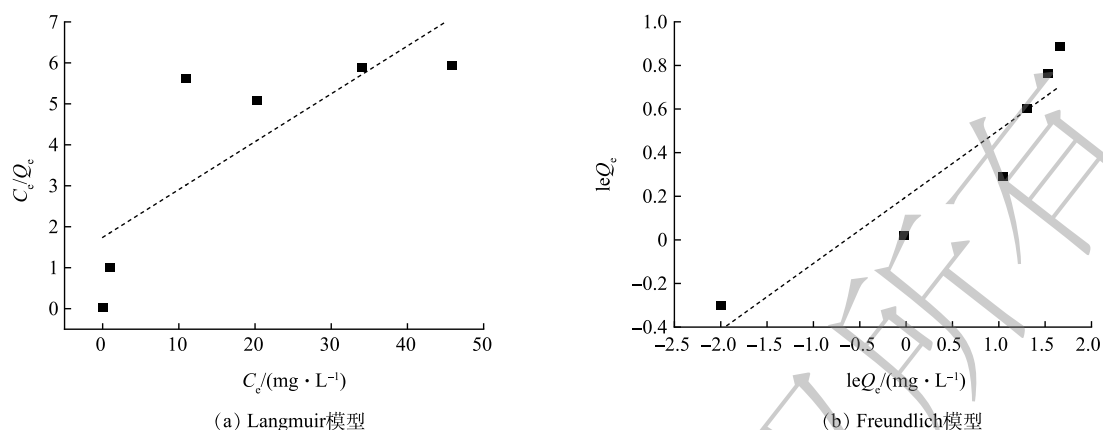


图 14 FeAl-LDH@AC Langmuir 模型、Freundlich 模型

Fig. 14 Langmuir and Freundlich models of FeAl-LDH@AC adsorption

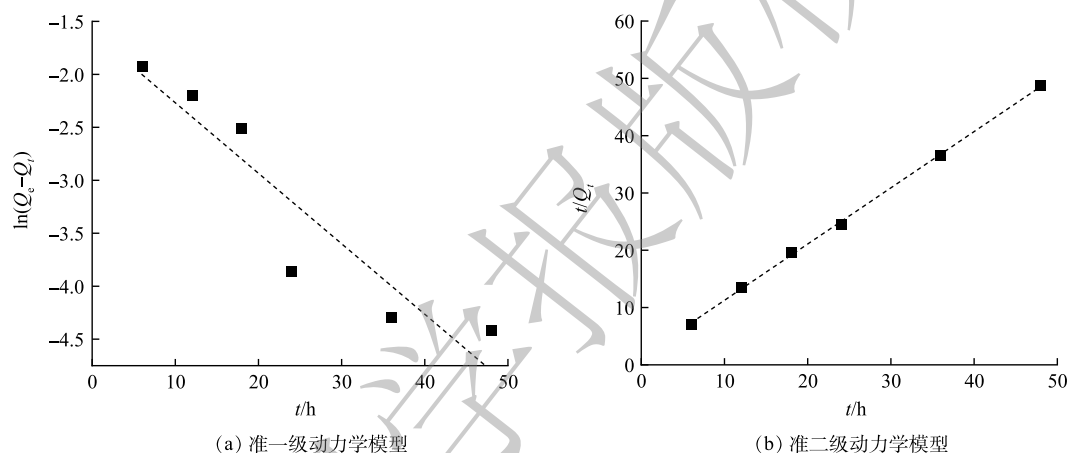


图 15 FeAl-LDH@AC 准一级、准二级吸附动力学模型

Fig. 15 Quasi-first-order and Quasi-second-order adsorption kinetic models of FEAL-LDH @ AC

表 2 吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption kinetic model

准一级吸附动力学模型			准二级吸附动力学模型		
$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	R^2
0.201 3	0.066 5	0.871	1.019	0.661	0.999 3

过原点,说明 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附由膜扩散和内扩散共同控制。

FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附机理为: 1) Cr(VI) 在 FeAl-LDH@AC 表面通过静电作用发生的物理吸附; 2) FeAl-LDH@AC 表面的含氧官能团与 Cr(VI) 发生化学吸附从而进行离子交换反应; 3) Cr(VI) 与 FeAl-LDH@AC 表面的酸性含氧官能团进行络合反应发生化学吸附; 在酸性条件下 Cr 主要以 HCrO_4^- 形式存在 (式 (8)), 当 HCrO_4^- 通过物理吸附在活性炭表面上时, 会出现下列平衡 (式 (9)); $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 通过活性炭表面酸性含氧官能团表面形成如下形式的氢键 (式 (10)); FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 进行吸附通过静电吸

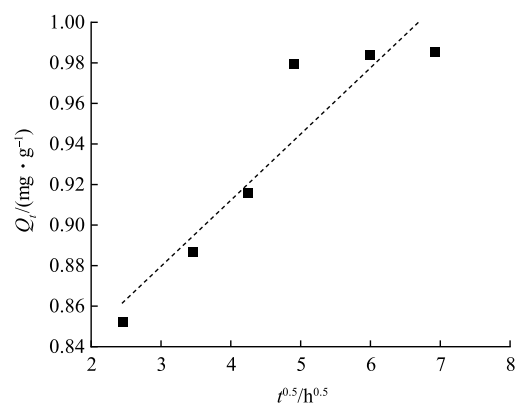
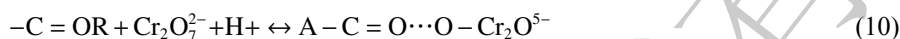


图 16 Weber-Morris 颗粒内扩散模型

Fig. 16 Weber-Morris intra-particle diffusion model

附, 络合吸附和离子交换吸附完成, 其中以化学吸附为主。



3 结论

1) FeAl-LDH@AC 复合材料的最佳制备条件: Fe 与 Al 的摩尔比为 2:1, 固液比为 1:15, 共沉淀时间为 24 h, 在此条件下制备的 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的去除效果较好。

2) 最优条件下制备的 FeAl-LDH@AC 含有丰富的含氧官能团; SEM 分析可知有大量的 Fe 元素、Al 元素附着到 OP-AC 表面, XPS 结果显示 Fe 元素、Al 元素与 OP-AC 的成功结合; BET 结果表明 FeAl-LDH@AC 孔隙结构以微孔为主, 也存在少量的中孔和大孔。

3) FeAl-LDH@AC 去除 Cr(VI) 的较优条件: Cr(VI) 初始质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液体积 40 mL, FeAl-LDH@AC 投加量 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间 24 d, pH=2, 在此条件下 FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的去除率达到 94.9%; FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附量随 Cr(VI) 初始质量浓度增加而增加, 吸附在 24 h 左右达到平衡; FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附量随 FeAl-LDH@AC 投加量增加而减小。

4) FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 的吸附过程更符合 Freundlich 模型, 说明吸附为在非均匀表面的多分子层吸附; FeAl-LDH@AC 对 Cr(VI) 吸附过程更符合准二级吸附动力学模型, 说明吸附过程以化学吸附为主。整个吸附阶段可能是由膜扩散和内扩散同时控制的。

参考文献

- [1] HSU L, WANG S, LIN Y, et al. Cr(VI) removal on fungal biomass of *Neurospora crassa*: the importance of dissolved organic carbons derived from the biomass to Cr(VI) reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 6202-6208.
- [2] 姜时欣. 生物炭对水体及其沉积物中 Cr(VI) 的吸附效果研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2020.
- [3] LI Q P, XU B, ZHANG L H, et al. Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of chitosan adsorbent grafted with a hyperbranched polymer designed for Cr(VI) removal[J]. *Cellulose*, 2018, 25(6): 3471-3486.
- [4] KAROLINA K, ŞAHİN B, APAYDIN E V, et al. Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass – olive pomace – into activated biocarbon for CO_2 adsorption[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 187(Part A): 98-114.
- [5] 张华, 李荣华, 陈金雄, 等. 镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制[J]. *环境科学*, 2023, 44(5): 2622-2634.
- [6] SALI M, SADOU D, NARCISSE D, et al. Linear and non-linear modelling of kinetics and equilibrium data for Cr(VI) adsorption by activated carbon prepared from *piliostigma reticulatum*[J]. *Chemistry Africa*, 2023(6): 719-731.
- [7] 刘守新, 陈孝云, 陈曦, 等. 表面酸碱 2 步改性对活性炭吸附 Cr(VI) 的影响[J]. *环境科学*, 2005, 26(6): 91-95.
- [8] GODFRIED M, ALAN W S. Reaction of carbons with ammonium/Lonia: Effects on the surface charge and molybdenum adsorption[J]. *Carbon*, 1990, 28(1): 79-84.
- [9] 卢予沈, 宗莉, 于惠, 等. 混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能[J]. *环境科学*, 2021, 42(11): 5450-5459.
- [10] 麻梦梦, 周丹, 秦天, 等. 镁铝层状双金属氢氧化物对水体中钒吸附的性能[J]. *净水技术*, 2023, 42(5): 116-121.
- [11] 马安瑞, 马向荣, 闫龙, 等. Ca-Mg-Al-Fe 层状金属氢氧化物材料的制备及应用[J]. *非金属矿*, 2022, 45(6): 34-38.
- [12] 杨正芳, 张悦, 蔡金霄, 等. 层状双金属氢氧化物及其复合材料的制备与应用研究新进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(19): 19062-19069.
- [13] 王勇, 姜明昊, 王怡霖, 等. 层状双金属氢氧化物的构筑及其处理水体中抗生素的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(2): 803-815.
- [14] WU Q S, MUHAMMAD S, GUO Y L, et al. Low-crystalline bimetallic metal-organic frameworks as an excellent platform for photo-Fenton degradation of organic contaminants: Intensified synergism between hetero-metal nodes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 11950-11958.
- [15] 魏永, 李贤建, 罗政博, 等. 氧化铝改性活性炭纤维电吸附除氟效能及机理[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(8): 3974-3982.
- [16] 姚震. 介孔二氧化硅的制备及其对亚甲基蓝吸附性能的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2019.
- [17] 汪凯军. 核壳结构层状双金属氢氧化物复合材料的制备及其催化性能研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2021.
- [18] 邢献军, 罗甜, 卜玉蒸, 等. H_3PO_4 活化核桃壳制备活性炭及在 Cr(VI) 吸附中的应用[J]. *化工进展*, 2023, 42(3): 1527-1539.
- [19] 靳晓鹏. 木薯污泥活性炭的制备及对六价铬的吸附研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018.
- [20] WEBER W J, MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *ASCE Sanitary Engineering Division Journal*, 1963, 1(2): 1-2.

(责任编辑: 曲娜)

The performance and mechanism of Cr (VI) adsorption by layered bimetallic oxide supported on activated carbon of olive pomace

LEI Chunni^{1,2}, ZHU Mengchen^{3,4}, WANG Bo², CHENG Xiuwen^{1,*}

1. College of Resources and Environment, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Lanzhou Customs Technology Center, Lanzhou 730030, China; 3. School of Geography and Environmental Sciences, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 4. Key Laboratory of Oasis Resources, Environment and Sustainable Development in Gansu Province, Lanzhou 730070, China

*Corresponding author, E-mail: ballon0925@163.com

Abstract Olive pomace was taken as raw material to prepare olive pomace activated carbon (OP-AC) by the alkaline high-temperature activation method, then FeAl-LDH @ AC composite was prepared by loading OP-AC with layered double metal hydroxide (FEAL-LDH) by the chemical coprecipitation method. The results showed that the FeAl-LDH@AC composite with the best removal effect on Cr(VI) was prepared under the conditions of Fe-Al molar ratio of 2:1, solid-liquid ratio of 1:15 and coprecipitation time of 24 h. XRD and FT-IR spectra showed that FeAl-LDH@AC composites contained rich oxygen-containing functional groups, and a large number of Fe elements and Al elements attached on the surface of OP-AC, and the successful combination between Fe elements/Al element and OP-AC occurred. The pore structure in FeAl-LDH@AC composites was mainly micropores, and there were also a few mesopores and macropores. Under the conditions of pH=2, initial concentration of Cr (VI) 20mg·L⁻¹, adsorption time 24h and FeAl-LDH@AC dosage of 20 g·L⁻¹, the removal efficiency of Cr (VI) by FeAl-LDH@AC composite reached 97.85%, and the adsorption capacity was 0.9785 mg·g⁻¹. The adsorption process of Cr(VI) by FeAl-LDH@AC composite conformed to Freundlich model and quasi-second-order adsorption kinetics model, indicating that the adsorption process was inclined to chemical adsorption and multi-molecular layer adsorption on heterogeneous surfaces. Based on Weber-Morris particle diffusion equation model fitting results, the whole adsorption stage could be dominated by both membrane diffusion and internal diffusion. The above results could provide a reference for effectively removing Cr (VI) by FeAl-LDH@AC composite and resource utilization of olive pomace.

Keywords LDHs; activated carbon; heavy metal ions; composite materials