

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.04.2015081801

方彩霞, 周美香, 李方方, 等. 改性加拿大一枝黄花去除水中 Cr(VI) 的特性分析 [J]. 环境化学, 2016, 35(4): 773-782

FANG Caixia, ZHOU Meixiang, LI Fangfang, et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by modified *Solidago canadensis* [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(4): 773-782

## 改性加拿大一枝黄花去除水中 Cr(VI) 的特性分析\*

方彩霞\*\* 周美香 李方方 周守标 杨艳芳 杨文斌

(安徽师范大学环境科学与工程学院, 芜湖, 241003)

**摘 要** 以生物入侵植物加拿大一枝黄花为原料, 利用环氧氯丙烷、氢氧化钠和三乙胺对其进行化学改性, 制备出含季铵基的吸附剂. 采用元素分析、扫描电镜、X 射线衍射、红外光谱、氮气吸附和 X 射线光电子能谱等手段对改性前后加拿大一枝黄花物理化学性质进行表征, 并通过批实验的方法探讨了改性前后加拿大一枝黄花对 Cr(VI) 的吸附行为及热力学性质. 结果表明, 加拿大一枝黄花改性后纤维素内部产生了爆裂式膨胀, 含氮量增加, 引入了季铵基, 吸附 Cr(VI) 离子能力显著提高. 吸附实验结果表明, 改性加拿大一枝黄花吸附去除 Cr(VI) 的平衡时间约为 3 h, pH 值为 1—7 范围内吸附效果较好. 吸附过程符合准二级动力学模型, 并均能较好地符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型 ( $R^2 > 0.95$ ), 298 K 时最大吸附量为  $29.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 应用 van't Hoff 方程对吸附热力学参数进行了计算, 结果表明 Cr(VI) 在改性加拿大一枝黄花上的吸附为熵加的自发物理吸热过程.

**关键词** 改性加拿大一枝黄花, Cr(VI), 吸附, 等温线, 动力学, 热力学.

## Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by modified *Solidago canadensis*

FANG Caixia\*\* ZHOU Meixiang LI Fangfang ZHOU Shoubiao  
YANG Yanfang YANG Wenbin

(College of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Wuhu, 241003, China)

**Abstract:** *Solidago canadensis* was modified with epichlorohydrin, sodium hydroxide and triethylamine for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution. The modified *Solidago Canadensis* (MSC) was characterized by element analysis, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions with MSC which contained amine groups was investigated under several conditions in batch methods. The results showed that the hollow shape was formed along the longitudinal cellulose strongly, and nitrogen content in MSC was increased. Batch adsorption experimental results indicated that adsorption behavior of MSC was significantly depending on pH, contact time, and initial concentration of Cr(VI). The adsorption equilibrium time was about 3 hours, and the proper pH range was 1—7. Kinetic data were best fitted with the pseudo-second-order kinetic model. The batch

2015 年 8 月 18 日收稿 (Received: August 18, 2015).

\* 安徽师范大学项目培育基金 (2011xmpy014); 安徽师范大学人才项目 (2013qnzx59); 国家自然科学基金 (41301249) 资助.

**Supported by** the Cultivation Fund of Anhui Normal University (2011xmpy014), the Talented Youth Project of Anhui Normal University (2013qnzx59) and the National Natural Science Foundation of China (41301249).

\*\* 通讯联系人, Tel: 0553-5910728, E-mail: fangcaixia0606@126.com

**Corresponding author**, Tel: 0553-5910728, E-mail: fangcaixia0606@126.com

equilibrium data was fitted well to both Langmuir and Freundlich adsorption model ( $R^2 > 0.95$ ). Maximum adsorption capacity of MSC for Cr(VI) was  $29.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  at 298 K. Thermodynamic parameters such as standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ), standard enthalpy ( $\Delta H^0$ ), and standard entropy ( $\Delta S^0$ ) were evaluated by applying the van't Hoff equation. The obtained thermodynamic parameters showed that the adsorption of Cr(VI) onto MSC was a spontaneous and endothermic process.

**Keywords:** modified *Solidago Canadensis*, Cr(VI), adsorption, isotherms, kinetics, thermodynamics.

重金属铬被广泛应用于电镀、电解、电池、纺织印染和制革等行业,每年将产生大量的含铬废水.铬可在鱼类和其它水生生物体内、农作物组织内富集累积,并参与全球生物化学循环,给生态环境和公众健康带来一定的风险<sup>[1]</sup>.废水中铬的存在形式有Cr(VI)和Cr(III)两种,其中Cr(VI)毒性最大,在水体中Cr(VI)主要是与氧结合成 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等阴离子,这种高氧化态和可溶性导致了高的迁移能力和毒性,其毒性可通过食物链传递,对人体有突变和致癌作用<sup>[2]</sup>.

目前国内外处理含铬(VI)废水的方法主要有沉淀法、反渗透法、电解法、生物法、吸附法等<sup>[3]</sup>.其中吸附法具有快速有效、操作简单、二次污染少、可实现重金属的回收利用等优点,受到了人们的广泛关注,被认为是比较有前景的含铬(VI)废水处理技术<sup>[4]</sup>.而吸附剂是吸附技术的关键,决定着处理成本和污染物的吸附去除效率.对水中 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等阴离子具有吸附能力的材料主要有阴离子交换树脂、壳聚糖、活性炭、沸石、分子筛等,然而这些阴离子吸附剂在生产成本或吸附效率上还存在一些问题<sup>[5]</sup>.近年的研究表明,富含纤维素的秸秆生物质材料通过适当的化学改性,将对阴离子有亲和力的功能基团引入纤维素结构中,可以制备出低成本的阴离子吸附剂<sup>[6]</sup>.

我国是世界上遭受外来生物入侵最为严重的国家之一<sup>[7]</sup>.加拿大一枝黄花(*Solidago canadensis*, SC)是一种世界性的入侵植物,侵入我国已有70多年的历史,主要分布在我国华东、华中、华北、东北和西南等地区,并有可能进一步扩散<sup>[7,9]</sup>.目前对加拿大一枝黄花的应用主要集中在药物开发、提炼精油、造纸原料、食用菌栽培原料、吸附材料等方面<sup>[10]</sup>.由于加拿大一枝黄花富含的纤维素和木质素等天然高分子聚合物是一类重要的环境友好材料,也是一种优良的活性炭制备前驱体,已有学者将其制备成活性炭<sup>[11-12]</sup>;而且它们的分子链上含有大量的羟基、羰基等基团,这些基团上氧原子的未共用电子对可与重金属离子形成配位键,通过螯合作用络合部分重金属离子,因此加拿大一枝黄花本身对重金属离子具有一定的吸附去除作用.另外加拿大一枝黄花所含的羟基,能够发生一系列化学反应,如醚化、酯化和接枝共聚等,因此通过对加拿大一枝黄花进行改性修饰,可引入胺基和磺酸基等新的功能基团,制备出具有特殊用途的高性能吸附材料<sup>[6,10]</sup>,比如吸油材料<sup>[13]</sup>.加拿大一枝黄花用作吸附材料的研究主要集中在将其制备成活性炭或吸油材料方面,而将其化学改性用于吸附阴离子的研究不多,且都局限于基本吸附性能的研究,对吸附的机理及动力学的研究不够深入.

本研究以外来入侵物种加拿大一枝黄花、环氧氯丙烷、氢氧化钠、三乙胺等常见物质为原材料,通过醚化、接枝共聚等反应制备改性加拿大一枝黄花阴离子吸附剂(Modified *Solidago canadensis*, MSC),并将其用于去除水中Cr(VI),考察吸附剂投加量、溶液pH值、初始浓度等参数对MSC吸附Cr(VI)的影响,探讨吸附过程的热力学性质和动力学行为,分析其吸附机制,以期为MSC的实际应用提供理论指导和技术支持.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 试剂和仪器

加拿大一枝黄花原料取自芜湖市弋江区,氢氧化钠(NaOH)、环氧氯丙烷(ECH)、三乙胺( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ )、盐酸(HCl)、重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )等均为分析纯,实验所用各种浓度的Cr(VI)溶液由重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )配制.

实验中采用的基本仪器包括:UV-752型分光光度计(广州北瑞精密仪器有限公司);THZ-82A型水

浴恒温振荡器(金坛市杰瑞尔电器有限公司);DHG-9240 鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);PHS-3C 型精密 pH 计(上海佑科仪表有限公司);85-2 控温磁力搅拌器(金坛市医疗仪器厂)。

### 1.2 加拿大一枝黄花阴离子吸附剂的制备

将加拿大一枝黄花茎秆用蒸馏水洗涤后,在 70 °C 下烘干后粉碎过 120 目筛。向 1.5 g 加拿大一枝黄花粉末原料中加入 20 mL、质量分数为 10% 的 NaOH 和 20 mL 的环氧氯丙烷,在 60 °C 条件下磁力搅拌反应 3 h,然后加入 10 mL 三乙胺 60 °C 下磁力搅拌反应 3 h。将产物抽滤用蒸馏水洗涤至中性,加入质量分数为 10% HCl 浸泡 1 h,将 Cl<sup>-</sup> 负载到季铵基上,最后用蒸馏水洗涤至中性,并将最终产物于 70 °C 下干燥后过 120 目筛,即制得改性加拿大一枝黄花阴离子吸附剂。

合成过程见图 1。加拿大一枝黄花中的纤维素在环氧氯丙烷和 NaOH 的作用下发生醚化反应,生成羟基纤维素醚,而后利用三乙胺发生接枝共聚反应引入季铵基(R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>),使其表面带上正电荷,吸附溶液中以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 等阴离子形式存在的 Cr(VI)。

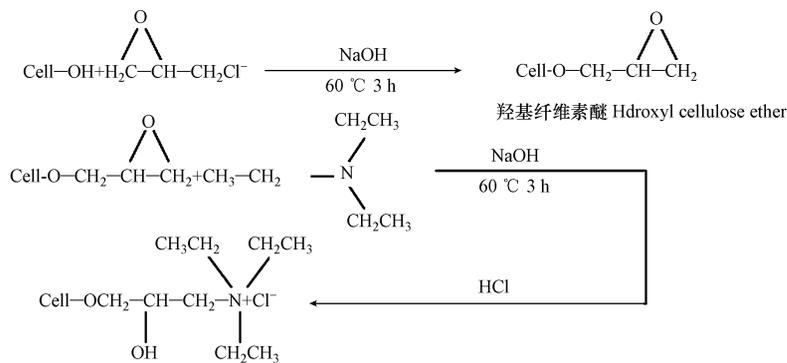


图 1 改性加拿大一枝黄花纤维素的主要化学反应

Fig.1 The reactions of cellulose from *Solidago canadensis* during modification

### 1.3 吸附剂结构表征

MSC 和 SC 的含氮量采用元素分析仪(Vario EL III,德国元素分析系统公司)测定;MSC 和 SC 的表面形貌采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜表征分析(日本日立公司);利用日本岛津公司的 FTIR-8400s 型红外光谱仪,通过溴化钾压片法对 SC 和 MSC 进行红外光谱表征,分析 SC 和 MSC 的主要功能基团;利用日本 Shimadzu 公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析 SC 和 MSC 的晶型;采用美国 Quanta chrome 公司 Nova 2200e 型全自动比表面积分析仪测定 SC 和 MSC 的比表面积;利用美国 Thermo 公司 ESCALAB 250 型 X 射线电子能谱仪测定 SC 和 MSC 的 XPS 光谱图。

### 1.4 吸附实验和 Cr(VI) 的测定方法

吸附实验采用恒温震荡批处理法进行。称取一定量的 MSC 和 SC,分别投入盛有 100 mL Cr(VI) 浓度分别为 10—150 mg·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液的锥形瓶内,调节 pH 值后恒温震荡,吸附一定时间后取上清液,快速过滤。取适量滤液,采用二苯碳酰二肼分光光度法,在波长 540 nm 下测定溶液中残余 Cr(VI) 的浓度<sup>[14]</sup>。反应不同时间后 MSC 对 Cr(VI) 的吸附量  $Q_t$  (mg·g<sup>-1</sup>) 根据式(1)计算,平衡吸附量根据式(2)计算,Cr(VI) 去除率  $\eta$  (%) 根据式(3)计算:

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中, $C_0$  为 Cr(VI) 初始浓度 (mg·L<sup>-1</sup>); $C_t$  为吸附时间  $t$  后溶液中 Cr(VI) 的浓度 (mg·L<sup>-1</sup>); $C_e$  为反应达到平衡时溶液中 Cr(VI) 的浓度 (mg·L<sup>-1</sup>); $m$  为投入的吸附剂量 (g); $V$  为 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液体积 (L)。

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 吸附剂的元素组成和表面形貌

经过元素分析仪测得未改性加拿大一枝黄花的 N、C、H、S 含量分别为 0.47%、42.74%、5.77%、0.21%，改性后加拿大一枝黄花的 N、C、H、S 含量分别为 0.62%、43.85%、6.30%、0.22%，其中 N 元素含量提高了 32%，而 C、H、S 的含量变化不明显，由此说明加拿大一枝黄花在改性过程中引入了含氮基团。改性前后的加拿大一枝黄花的表面形貌如图 2 所示，由图 2(a) 和图 2(b) 对比可知，由于未改性加拿大一枝黄花的成分中除半纤维素、纤维素和木质素外，还含有一定量的灰分杂质，这些少量有机或无机成分在加拿大一枝黄花表面附着使其比较粗糙，内部结构比较松散<sup>[15]</sup>；改性后加拿大一枝黄花中的初提取物(如色素、果胶等)在高温和碱的作用下被有效去除，个别纤维丝被裸露出来，界面清晰，表面更加光滑<sup>[15]</sup>；同时通过剧烈的醚化和接枝共聚非均相改性反应，纤维素内部产生了爆裂式膨胀，为吸附 Cr(VI) 提供了更多的吸附位点。

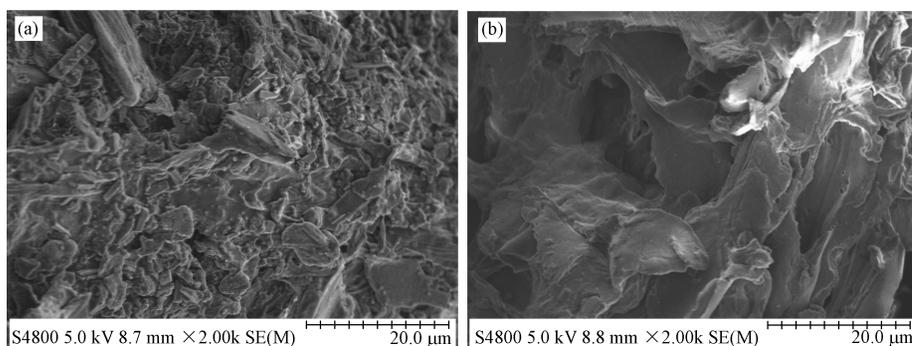


图 2 SC (a) 和 MSC (b) 的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of SC and MSC

### 2.2 红外光谱表征和 X-衍射分析

改性前/后的加拿大一枝黄花和 MSC 吸附 Cr(VI) 后的红外光谱如图 3 所示。SC 在 3300—3500  $\text{cm}^{-1}$  处有一个宽而强的吸收峰，这是—OH 官能团的伸缩振动；在 2800—2875  $\text{cm}^{-1}$  之间为脂肪酸中 C—H 键伸缩振动；在 2365—2380  $\text{cm}^{-1}$  之间有一个比较尖锐的吸收峰，为不饱和碳碳键的伸缩吸收峰。MSC 在 1054—1067  $\text{cm}^{-1}$  处出现了醚键 C—O 振动，说明纤维素发生了醚化反应；在 1615  $\text{cm}^{-1}$  处有个明显的 C—N 基团振动吸收峰，说明 MSC 表面引入了带正电荷的季铵基。此外 MSC 的不饱和碳碳键吸收峰强度比 SC 有所减弱，MSC 吸附 Cr(VI) 后吸收振动幅度相对 MSC 也有所减弱，说明 Cr(VI) 被吸附在 MSC 的表面。

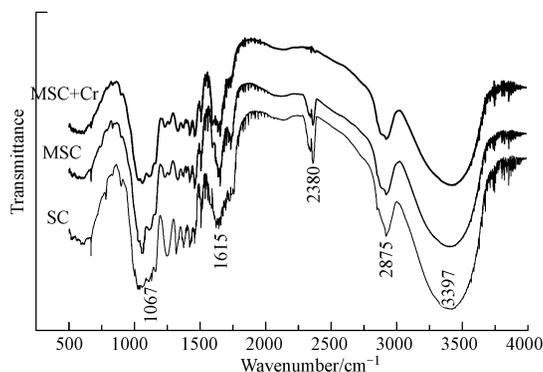


图 3 材料 SC、MSC 与吸附 Cr(VI) 后的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of SC and MSC before and after Cr(VI) adsorption

X-射线衍射是研究和测定纤维素结晶体系结晶性质和结晶度的一种有效手段.改性前/后的加拿大一枝黄花以及 MSC 吸附Cr(VI)后的 X-衍射曲线如图 4 所示.由于未改性的加拿大一枝黄花纤维素分子在复杂的生物合成过程中,一部分分子链无法结合在晶区内而成为非晶结构,重复单元式结晶度较低,衍射曲线平滑伸展;在  $22^\circ$  处形成一个代表高度有序的纤维素晶体结构的主峰,是由于分子内和分子间的氢键,带状刚性的分子链易于聚集在一起,成为结晶性的原纤结构,因此天然纤维素的衍射曲线由尖峰衍射和弥散衍射两部分组成<sup>[16]</sup>.改性后的加拿大一枝黄花,由于氢氧化钠和有机溶剂使纤维素的多糖结构暴露出来,致使其在  $2\theta$  为  $16^\circ$  处出现一个由有序度较低的多糖结构产生的次峰.由于附着在纤维素表面的杂质被去除,主峰的高度明显增加,纤维结构变更有序.吸附Cr(VI)后的 MSC 在  $43^\circ$  处出现了短而尖锐的 Cr 吸收峰,说明改性秸秆的晶区内附着了Cr(VI),主峰基本保持不变,此外次峰比 MSC 更明显,多糖结构在酸性Cr(VI)溶液作用下结晶度有所增加.

### 2.3 XPS 光电子能谱分析

采用 X 射线光电子能谱对 SC 和 MSC 的表面性质进行了研究,结果如图 5 所示.从总谱可看出 SC 和 MSC 均在 294 eV 和 593 eV 处分别出现了 C1s 和 O1s 峰,虽然 MSC 的总谱强度弱于 SC,但可以看出 SC 的 C1s 比 O1s 峰强度要弱,而 MSC 的 C1s 比 O1s 峰强度要大,说明 SC 在改性过程中发生了醚化反应并引入了大量的  $-\text{CH}_2-$ .此外 MSC 除了上述信号外,在 400 eV 处出现了一个尖锐的 N1s 峰,说明季铵基被修饰到了 MSC 的表面.

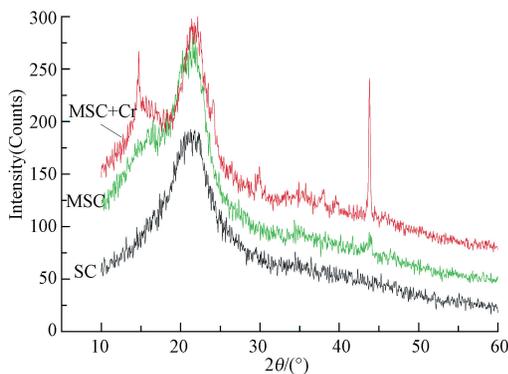


图 4 材料 SC、MSC 与吸附Cr(VI)后的 X-衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of SC and MSC before and after Cr(VI) adsorption

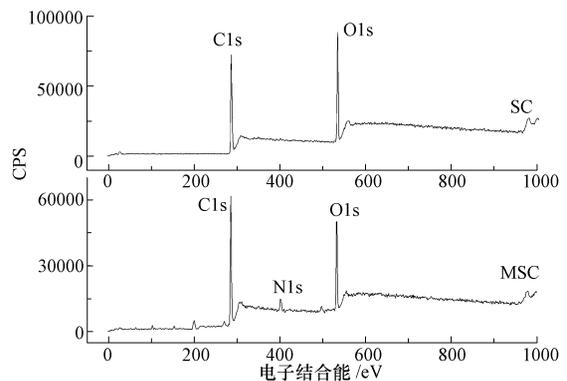


图 5 材料 SC 和 MSC 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of SC and MSC

### 2.4 比表面积分析

采用  $\text{N}_2$  吸附法测定 MSC 的比表面积,结果为  $0.8336 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而 SC 的比表面积为  $1.0471 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,改性后 MSC 比表面积有所减少,可能是由于改性过程中各种化学改性剂堵塞了加拿大一枝黄花的微孔并占据了部分表面积,说明 MSC 的表面负载有较多的改性剂,会更有利于对阴离子污染物的表面吸附.另外加拿大一枝黄花改性前后的比表面积都很小,说明 MSC 对阴离子污染物的吸附基本不存在孔隙吸附的过程<sup>[6]</sup>.

### 2.5 固液比对吸附Cr(VI)的影响

在初始浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 120 min、振荡速度为  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度为  $25^\circ \text{C}$ 、溶液初始 pH 值为 5 的条件下,研究了吸附剂投加量和吸附质体积比对Cr(VI)吸附的影响,结果如图 6 所示.当固液比为  $0.5\text{—}3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cr(VI)去除率快速增加,吸附量却呈下降趋势,这是因为增大固液比,即增大了吸附剂的表面积和有效活性位点;当固液比达到  $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cr(VI)去除率达到 80%,吸附量降低到  $2.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .此后再增加固液比,Cr(VI)去除率变化不大,可能是由于过多的吸附剂的重叠或聚合,使得吸附剂表面能够利用的表面积和有效的吸附活性位点相应减少<sup>[17]</sup>.相比较 MSC,随着固液比的增大,SC 的吸附效果增加不明显,去除率始终在 10.77%—12.68% 范围内波动,由此可知引入季铵基正电荷后的加拿大一枝黄花对Cr(VI)的吸附能力有了明显提高.

## 2.6 溶液 pH 值对吸附Cr(VI)的影响

MSC对Cr(VI)离子的吸附主要是吸附剂表面正电荷基团的 $-N^+(CH_2CH_3)_3$ 官能团与Cr(VI)阴离子发生作用。而pH值影响Cr(VI)在溶液中的存在形式,Cr(VI)在水中主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $HCrO_4^-$ 、 $CrO_4^{2-}$ 等3种离子形式存在,在pH值 $>6.0$ 时,主要以 $CrO_4^{2-}$ 形态存在,当pH值在2.0—6.0范围内时,主要以 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 形态存在,因此溶液pH值是影响MSC吸附性能的重要因素<sup>[18]</sup>。在固液比为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、吸附时间为 $120\text{ min}$ 的条件下,pH值变化对吸附效果的影响如图7所示。

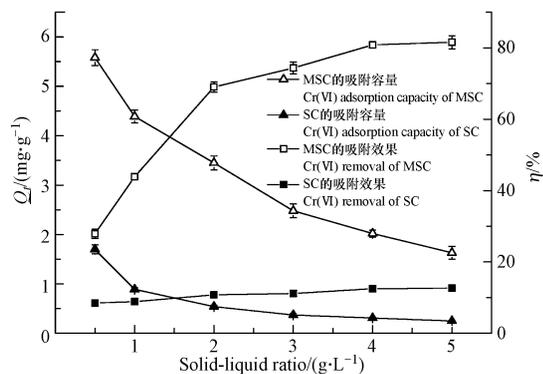


图6 固液比对吸附量的影响

Fig.6 Effect of solid-liquid ratio on the adsorption capacity

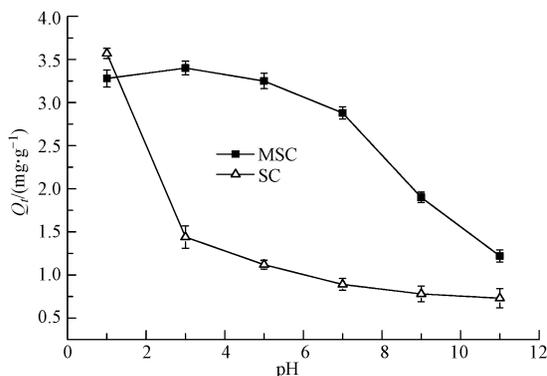


图7 pH值对吸附量的影响

Fig.7 Effect of pH value for the adsorption capacity

从图7可以看出,MSC对Cr(VI)的吸附量随pH值的升高呈现先升高后下降的趋势,在pH值为3时吸附量达到最大值 $3.44\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着pH值的进一步增加,MSC对Cr(VI)的吸附量逐渐降低。在强酸条件下调节pH值时,产生的 $Cl^-$ 浓度过高,与Cr(VI)发生竞争吸附;与 $pH=1$ 相比, $pH=3$ 时,溶液中 $Cl^-$ 浓度减少,带正电荷的官能团对溶液中Cr(VI)阴离子的绑定能力增强。随着pH值的增加,溶液中 $OH^-$ 浓度逐渐增加,吸附剂表面被 $OH^-$ 覆盖而带上负电荷,质子化程度降低,从而降低了通过静电引力对Cr(VI)阴离子的吸附,同时 $OH^-$ 也会与Cr(VI)阴离子产生竞争吸附,所以pH值增加到11时,吸附量降至最小值 $1.22\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[19]</sup>。而SC在 $pH=1$ 时,吸附量达到了 $3.57\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这是由于溶液中 $H^+$ 浓度很高使SC表面被高度质子化,对Cr(VI)阴离子的静电吸附能力很强,随着pH值增大,由于SC表面没有正电荷季铵基,对Cr(VI)的吸附量迅速下降,降低幅度大于MSC, $pH=11$ 时吸附量仅为 $0.73\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

## 2.7 吸附时间和初始浓度对吸附Cr(VI)的影响

在固液比为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液初始pH值为5的条件下,MSC对Cr(VI)的吸附量随初始浓度和接触时间的变化情况如图8所示。从图8可以看出,不同初始Cr(VI)浓度下,吸附开始时MSC对Cr(VI)的吸附速率很大,吸附主要在 $120\text{ min}$ 内完成,大约 $180\text{ min}$ 后吸附量基本不再变化,达到平衡吸附阶段。由于在吸附初始阶段,MSC表面有大量的活性吸附位点,通过静电引力,很容易将Cr(VI)吸附捕捉<sup>[20]</sup>;随着接触时间的延长,吸附剂的活性位点和内部的孔隙逐渐布满了Cr(VI),时间越长越易与Cr(VI)形成聚合体,导致其它Cr(VI)离子不能在吸附剂结构内部更深入地扩散,从而逐渐达到动态吸附平衡<sup>[21]</sup>。此外还可看出,在不同初始浓度下平衡吸附量有显著差距,Cr(VI)初始浓度从 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $Q_e$ 有了明显提高,从约 $2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到了 $30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,然而初始浓度提高到 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,平衡吸附量仅增加到 $36\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右;出现这种情况说明吸附量与初始浓度存在相关性,但不是绝对的正比关系;当Cr(VI)离子数量较少时,即使达到吸附平衡,单位吸附剂的平衡吸附量较低,总的吸附剂活性位点相对过剩,因此增加Cr(VI)离子数量,可以提高传质动力,更多的Cr(VI)可以与活性位点接触,进入内部填充孔隙,明显提高吸附量;当Cr(VI)浓度增加到一定值时,大多数的活性吸附位点被占据,吸附剂接近饱和吸附后,再继续增加Cr(VI)离子浓度,吸附位点数量相对不足,平衡吸附量也不会有明显上升,因此吸附时间和初始浓度是影响吸附量的限制性因子。

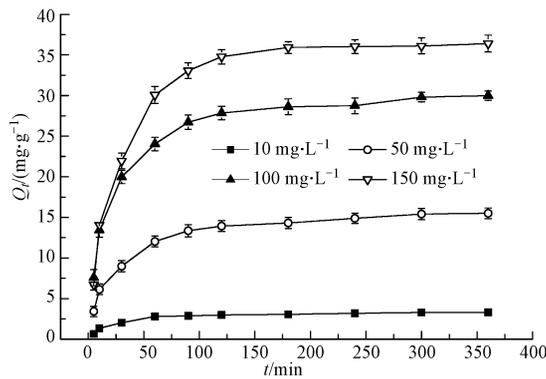


图 8 接触时间和初始浓度对吸附量的影响

Fig.8 Effect of contact time and initial concentration on the adsorption capacity

## 2.8 吸附Cr(VI)的热力学研究

通常用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程表示固体表面吸附量与溶液介质中溶质平衡浓度之间的关系<sup>[22]</sup>.分别取初始浓度为 10、20、30、40、50 mg·L<sup>-1</sup>Cr(VI)溶液 100 mL 置于锥形瓶中,加入 0.2 g MSC,分别放入 298 K、308 K、318 K 的恒温振荡器中恒温振荡 60 min. 图 9 为 MSC 吸附Cr(VI)的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的拟合曲线,可以看出,同一浓度下,升高温度有利于吸附量的增加.

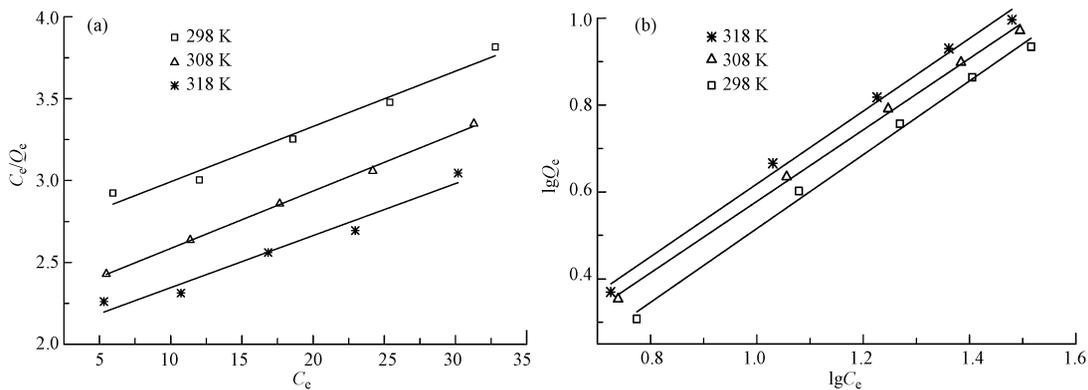


图 9 MSC 吸附Cr(VI)的吸附等温线: (a)Langmuir (b)Freundlich

Fig.9 Adsorption isotherms with Langmuir model (a) and Freundlich model (b)

拟合参数如表 1 所示,可看出 Freundlich 吸附等温方程拟合线性关系较好,其相关系数  $R^2$  为 0.991—0.997,明显要高于 Langmuir 方程,说明 MSC 吸附Cr(VI)并非简单的单分子层吸附,是以多分子层的吸附为主的过程.Langmuir 方程中的参数  $Q_m$  表示理论饱和吸附量, Freundlich 方程不能计算吸附量,但是  $K_F$  也反映了固体表面吸附溶质容量,  $K_F$  值与吸附量呈正比, Langmuir 模型拟合得到  $Q_m$  最大为 31.49 mg·g<sup>-1</sup>, 对应的  $K_F$  也最大为 0.605.另外本实验中  $K_F$  值随着温度升高而增大,说明温度升高, MSC 对Cr(VI)的吸附能力增强<sup>[23]</sup>. Freundlich 模型中表示吸附性能优劣的参数  $n$ , 其值一般在 0—10,  $n > 1$  时吸附为优惠型,因此本实验 MSC 吸附Cr(VI)为优惠吸附,易进行反应<sup>[24]</sup>.

为了进一步了解 MSC 对Cr(VI)吸附过程的本质,需要确定其反应的焓变  $\Delta H$ 、Gibbs 自由能变  $\Delta G$  和熵变  $\Delta S$ <sup>[23]</sup>.根据 van't Hoff 方程(式 4)算出焓变  $\Delta H$ 、 $\Delta G$  和吸附熵  $\Delta S$  分别由 Gibbs 自由能方程(式 5)和 Gibbs-Helmholtz 方程(式 6)计算<sup>[25]</sup>.

$$\ln K_F = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (4)$$

$$\Delta G = -nRT \quad (5)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (6)$$

式中,  $R$  为理想气体常数 (8.314 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>);  $T$  为绝对温度 (K);  $K_F$ 、 $n$  为 Freundlich 等温式参数;  $C$  为常数.

表 1 不同吸附等温式的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the Langmuir and Freundlich models

等温吸附模型 Isotherms	方程 Equation	参数 Parameters	298 K	308 K	318 K
Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	29.62	28.53	31.49
		$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.013	0.016	0.016
		$R^2$	0.968	0.998	0.952
Freundlich	$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$	$K_F$	0.465	0.571	0.605
		$n$	1.178	1.212	1.195
		$R^2$	0.994	0.997	0.991

根据式(4)、式(5)和式(6)求得的具体热力学参数列于表 2.从表 2 可以看出, MSC 吸附 Cr(VI) 的 Gibbs 自由能变  $\Delta G$  分别为 -2.92、-3.10、-3.16  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 均为负值说明该吸附过程是自发进行的, 并且随着温度的升高, Gibbs 自由能变变小, 说明温度的升高有利于反应向正反应方向进行<sup>[23]</sup>. 焓变为正值, 说明该吸附反应为吸热反应, 且  $\Delta H = 10.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 物理反应的焓变一般小于  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表明该吸附主要以物理吸附为主. 熵变  $\Delta S$  均为正值, 说明 Cr(VI) 与 MSC 表面的活性吸附位点发生结合, MSC-Cr(VI) 溶液体系的混乱度略微增加. 综上所述, MSC 吸附 Cr(VI) 的反应是一个是熵加的自发物理吸热过程.

表 2 MSC 吸附 Cr(VI) 的的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption on MSC

$T / \text{K}$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	10.43	-2.92	44.80
308	10.43	-3.10	43.93
318	10.43	-3.16	42.73

## 2.9 吸附 Cr(VI) 的动力学研究

适宜的动力学模型可以很好地模拟实验过程, 推测反应机理, 吸附动力学实验数据通常用准一级动力学模型和准二级动力学模型来拟合. 向 100 mL 浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI) 溶液中加入 0.2 g MSC, 分别放入 298 K、308 K、318 K 的恒温振荡器中恒温振荡, 所获得的实验数据采用以上两个动力学方程进行拟合, 拟合得到的吸附动力学参数如表 3 所示.

表 3 MSC 吸附 Cr(VI) 的动力学拟合参数

Table 3 Kinetic fitting parameters of Cr(VI) adsorption on MSC

模型 Model	方程 Equation	参数 Parameters	298 K	308 K	318 K
准一级动力学	$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	0.015	0.016	0.016
		$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.820	0.720	0.685
		$R^2$	0.9334	0.9792	0.9490
准二级动力学	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.144	0.160	0.178
		$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	2.278	2.490	2.678
		$R^2$	0.9994	0.9990	0.9996

从表 3 可以看出, 准二级动力学方程拟合效果较好, 相关系数  $R^2$  均大于 0.999, 明显高于准一级动力学拟合的相关系数. 而且随着温度升高, 准二级参数中的吸附速率  $k_2$  从  $0.144 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  增加至  $0.178 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 平衡吸附量  $Q_e$  也逐渐增大, 因此在一定范围内升高温度会提高反应速率且有利于反应进行. 准二级动力学拟合所得的  $Q_e$  为 2.278—2.678  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与实验结果相符, 而由准一级动力学拟合所得的  $Q_e$  和实测值相差较大. 可以推出, Cr(VI) 在 MSC 上的吸附动力学完全符合准二级动力学模型,

说明准二级动力学模型包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等,能够更全面真实地反映Cr(VI)在MSC上的吸附机理<sup>[26-27]</sup>。

### 3 结论(Conclusion)

(1) 加拿大一枝黄花经化学改性后,纤维素内部产生爆裂式膨胀,含氮量增加了32%,吸附Cr(VI)能力明显提高。

(2) Cr(VI)在改性加拿大一枝黄花上的吸附速度较快,180 min左右即达到平衡。吸附过程受体系pH值影响显著,最佳pH值为3。改性加拿大一枝黄花对Cr(VI)的吸附量随着固液比的增大而减小,随着初始浓度和反应温度的升高而增大。

(3) 等温吸附方程中Freundlich方程能更好地描述改性加拿大一枝黄花对Cr(VI)的吸附行为。改性加拿大一枝黄花对Cr(VI)的吸附属于熵加的自发吸热过程,吸附机制主要为物理吸附。

(4) 准二级动力学过程为描述改性加拿大一枝黄花吸附Cr(VI)的动力学过程的最佳模型,拟合所得的平衡吸附量与实验结果相符。

#### 参考文献(References)

- [1] 熊佰炼,崔译霖,张进忠,等.改性甘蔗渣吸附废水中低浓度 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 的研究[J].西南大学学报(自然科学版),2010,32(1):118-123.  
XIONG B L, CUI Y L, ZHANG J Z, et al. Investigation of the characteristics of adsorption of low-concentration  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  by modified sugarcane bagasse [J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2010, 32(1): 118-123 (in Chinese).
- [2] WANG J H, ZHANG X, ZHANG B, et al. Rapid adsorption of Cr(VI) on modified halloysite nanotubes [J]. Desalination, 2010, 259(1-3): 22-28.
- [3] CHEN S H, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2): 909-917.
- [4] 李荣华,张增强,孟昭捐,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.  
LI R H, ZHANG Z Q, MENG Z J, et al. Biosorption of Cr(VI) by corn stalk biomass; thermodynamics and mechanism [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(7): 1434-1441 (in Chinese).
- [5] 曹威.改性稻草去除水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 和Cr(VI)的特性和机理研究[D].广州:华南理工大学博士学位论文,2012.  
CAO W. Study on the removal of sulphate and Cr(VI) from water by modified rice straw: Characteristics and mechanism [D]. Guangzhou: Dissertation for Doctoral Degree, South China University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [6] 高悦,许醒,高宝玉,等.生物质阴离子树脂的合成、表征及吸附性能[J].化工学报,2012,63(1):301-306.  
GAO Y, XU X, GAO B Y, et al. Preparation, characteristics and adsorption properties of anion resin prepared from biomass [J]. CIESC Journal, 2012, 63(1): 301-306 (in Chinese).
- [7] 杨如意,笱树婷,唐建军,等.加拿大一枝黄花的入侵机理研究进展[J].生态学报,2011,31(4):1185-1194.  
YANG R Y, ZAN S T, TANG J J, et al. Invasion mechanisms of *Solidago canadensis* L.: A review [J]. Acta Ecologica Sinica, 2011, 31(4): 1185-1194 (in Chinese).
- [8] SUN B Y, TAN J Z, WAN Z G, et al. Allelopathic effect of extracts from *Solidago canadensis* against seed germination and seedling growth of some plants [J]. Journal of Environmental Science, 2006, 18(2): 304-309.
- [9] ZHANG S S, JIN Y L, TANG J J. The invasive plant *Solidago canadensis* suppresses local soil pathogens through allelopathy [J]. Applied Soil Ecology, 2009, 41(2): 215-222.
- [10] ŠUTOVSKÁ M, CAPEK P, KOČMÁLOVÁ M, et al. Characterization and biological activity of *Solidago canadensis* complex [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 52:192-197.
- [11] 罗来盛. KOH活化制备加拿大一枝黄花微孔活性炭及表征[J].上海环境科学,2013,32(3):120-124.  
LUO L S. Preparation and characterisation of microporous activated carbon from *Solidago canadensis* by potassium hydroxide activation [J]. Shanghai Environmental Sciences, 2013, 32(3): 120-124 (in Chinese).
- [12] 罗来盛,孙利红,余阳,等.微波活化法制备加拿大一枝黄花活性炭及其性能表征[J].环境工程学报,2011,5(5):1161-1165.  
LUO L S, SUN L H, YU Y, et al. Preparation and characterization of activated carbon from *Solidago canadensis* by means of microwave irradiation activation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(5): 1161-1165 (in Chinese).
- [13] 杨再福,曾钰.加拿大一枝黄花纤维素合成吸油材料的工艺条件与吸附性能[J].化学反应工程与工艺,2012,28(2):138-142.  
YANG Z F, ZENG Y. Synthesis conditions and oil adsorption of oil sorbents synthesized from cellulose of *Solidago canadensis* L [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2012, 28(2): 138-142 (in Chinese).

- [14] GB 7467—87. 水质 六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法[S]. 中华人民共和国国家标准, 1987.  
GB 7467—87. Water quality—Determination of chromium (VI)—1,5 diphenylcarbohydrazide spectrophotometric method [S]. National Standard of the People's Republic of China, 1987 (in Chinese).
- [15] 黄色燕, 刘云凤, 曹威, 等. 改性稻草对Cr(VI)的吸附动力学[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 240-248.  
HUANG S Y, LIU Y F, CAO W, et al. Adsorption kinetics of Cr(VI) onto modified rice straw [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(2): 240-248 (in Chinese).
- [16] CHEN S H, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Preparation and characteristics of anion exchanger from corn stalks [J]. Desalination, 2011, 274(1-3): 113-119.
- [17] ANIRUDHAN T S, JALAJAMONY S, SUCHITHRA P S. Improved performance of cellulose based anion exchange with tertiary amine functionality for the adsorption of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 335(1-3): 107-113.
- [18] XU X, GAO B Y, TANG X, et al. Characteristics of cellulosic amine-crosslinked copolymer and its sorption properties for Cr(VI) from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1-2): 420-426.
- [19] 曹威, 党志. 季铵化改性稻草吸附去除水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的特性研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(9): 2466-2472.  
CAO W, DANG Z. Adsorption of sulphate from aqueous solution by quaternary amine-modified rice straw [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(9): 2466-2472 (in Chinese).
- [20] CHEN S H, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349: 256-264.
- [21] BARAL S S, DAS S N, CHAUDHUIY G R, et al. Adsorption of Cr(VI) using thermally activated weed *Salvinia cucullata* [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139(2): 245-255.
- [22] 曹玉娟, 张扬, 夏军, 等.  $\epsilon$ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究[J]. 环境科学, 2012, 33(2): 499-504.  
CAO Y J, ZHANG Y, XIA J, et al. Biosorption of chromium (VI) by waste biomass of  $\epsilon$ -poly-L-lysine fermentation [J]. Environmental Science, 2012, 33(2): 499-504 (in Chinese).
- [23] 陈云, 于永鲜, 张金利, 等. 铁氧化物改性黏土对Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 905-911.  
CHEN Y, YU Y X, ZHANG J L, et al. Adsorption of Cr(VI) by iron oxide-modified clay [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(5): 905-911 (in Chinese).
- [24] 唐文清, 冯泳兰, 李小明. 掺硅碳羟基磷灰石的制备及其对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能[J]. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1017-1024.  
TANG W Q, FENG Y L, LI X M. Adsorption characteristics of  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solution and synthetic silicon-substituted carbonate hydroxyapatite particles [J]. China Environmental Science, 2013, 33(6): 1017-1024 (in Chinese).
- [25] 李爱民, 张全兴, 刘富强, 等. 一种亲水的酚羟基修饰聚苯乙烯树脂对酚类化合物的吸附热力学[J]. 离子交换与吸附, 2001, 17(6): 515-525.  
LI A M, ZHANG Q X, LIU F Q, et al. Thermodynamic study of adsorption of phenolic compounds on a phenol hydroxyl modified polystyrene [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2001, 17(6): 515-525 (in Chinese).
- [26] 舒月红, 贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1530-1536.  
SHU Y H, JIA X S. The mechanisms for CTMAB-bentonites to adsorb CBs from water in the adsorption kinetics and thermodynamics view [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(11): 1530-1536 (in Chinese).
- [27] 程华丽, 李瑾, 王涵, 等. 壳聚糖/蒙脱土插层复合物对活性红染料的吸附动力学及解吸性能[J]. 环境化学, 2014, 33(1): 115-122.  
CHENG H L, LI J, WANG H, et al. Adsorption kinetics of chitosan/montmorillonite intercalation composites for Reactive Red dye and desorption properties [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(1): 115-122 (in Chinese).