

废白土榴莲壳黏土生物炭的制备及其对 Cr(VI)的吸附

李 燕, 康新平*, 乔艳辉, 陈梅芹

(广东石油化工学院 化工学院, 广东 茂名 525000)

摘要: 以废白土与榴莲壳为原料制备了黏土生物炭吸附剂 (SBEC), 以废白土为原料制备了黏土炭基吸附剂 (SBE), 并用于去除废水中的 Cr(VI)。用 SEM、XRD、FTIR、BET 对吸附剂进行了表征。考察了溶液初始 pH、初始 Cr(VI)质量浓度、吸附剂投加量、吸附时间和吸附温度对 Cr(VI)吸附效果的影响。在 Cr(VI)初始质量浓度为 100 mg/L、吸附剂投加量为 0.5 g/L、吸附时间 120 min、25 °C 条件下, SBEC 对溶液 pH 为 3 的 Cr(VI)去除率最高为 86.1%, SBE 则在 pH 为 2 时去除率最高为 52.5%。SBEC、SBE 对 Cr(VI)的吸附过程符合准二级动力学模型, SBEC 吸附过程符合 Freundlich 模型, SBE 则与 Langmuir 吸附等温线模型较符合; 吸附行为是自发吸热过程。经过 5 次吸附-脱附循环后, SBEC 对 Cr(VI)的去除率达 58.8%。

关键词: 废白土; 生物炭; 吸附剂; 动力学; 热力学; 水处理技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0178-09

Preparation of clay biochar from spent bleaching earth and durian shell and its adsorption for Cr(VI)

LI Yan, KANG Xinping*, QIAO Yanhui, CHEN Meiqing

(College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong, China)

Abstract: Clay-biochar adsorbent (SBEC) and clay carbon-based adsorbent (SBE) were prepared using spent bleaching earth and durian shell and then used to remove Cr(VI) from wastewater. These adsorbents were characterized by SEM, XRD, FTIR and BET. The effects of initial pH of solution, initial mass concentration of Cr(VI), adsorbent dosage, adsorption time and temperature on the adsorption efficiency of Cr(VI) were studied. Under the conditions of initial mass concentration of Cr(VI) of 100 mg/L, adsorbent dosage of 0.5 g/L, adsorption time of 120 min and 25 °C, the highest removal efficiency of SBEC for Cr(VI) at pH=3 was 86.1%, and that of SBE at pH=2 was 52.5%. The adsorption process of Cr(VI) by SBEC and SBE conformed to the quasi-second-order kinetic model. The adsorption process of SBEC and SBE accorded with Freundlich model and Langmuir isotherm model, respectively. The adsorption behavior of SBEC and SBE for Cr(VI) in the simulated wastewater was a spontaneous and endothermic interaction. The adsorption efficiency of SBEC was 58.8% after five adsorption-desorption tests.

Key words: spent bleaching earth; biochar; adsorbents; kinetics; thermodynamics; water treatment technology

皮革、电镀等行业产生大量含铬废水,其中 Cr(III)和 Cr(VI)是最主要的形式。Cr(VI)对生物体具有致癌性和毒性^[1]。Cr(VI)废水处理有吸附、氧化还原、化学沉淀等。吸附法具有高效、操作简单、易再生等优点^[2]。Cr(VI)在废水中常以 H₂CrO₄、HCrO₄⁻、Cr₂O₇²⁻和 CrO₄²⁻形式存在,与各种吸附剂之

间存在 5 种相互作用:物理吸附、静电作用、还原作用、络合作用、离子交换^[3-4]。

Cr(VI)吸附剂的原料有生物炭、黏土矿物等,膨润土比表面积大、离子交换性能好、亲水性强,可通过离子交换作用、表面络合作用和静电吸附作用吸附水中 Cr(VI)^[5]。生物炭孔状结构丰富、表面

收稿日期: 2021-05-29; 定用日期: 2021-08-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210541

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (41807337); 广东省科技创新战略专项资金 (2018S00145); 茂名市科技计划 (KJ033)

作者简介: 李 燕 (1969—), 女, 副教授, E-mail: liyanjia220@163.com. 联系人: 康新平 (1971—), 女, 教授, E-mail: kxp330@163.com.

含有丰富的一OH、—COOH等酸性官能团,能通过静电吸引作用、还原作用、络合作用吸附废水中的Cr(VI)^[6]。膨润土经酸改性后表面电荷变正,生物炭经酸改性可增加羧基等官能团、微孔数量等^[7],从而增强两者对含Cr(VI)废水中阴离子的吸附能力。在生物炭的形成过程添加经磷酸处理的黏土能增强生物炭的固炭能力,提高其结构稳定性、表面亲水性、比表面积、活性中心数目^[8]。QHUBU等^[9]研究发现,黏土生物炭复合材料能通过5种作用机理对水中Cr(VI)进行吸附,因而对Cr(VI)有较高的吸附能力。吸附后的废弃黏土矿物作为土壤改良剂可提高作物产量,而生物炭则能把Cr(VI)固定在土壤中^[10]。

榴莲壳每年约有100万t,主要由纤维素和木质素等组成,包含酚羟基、羧基等活性基团,是制备生物炭的良好原料^[11]。废白土主要产生于油品脱色、精制等行业,主要原料为膨润土等黏土,每年全球炼油行业产生的废白土约为60万t^[12]。废白土通常含有20%~40%(质量分数)的剩余油和其他有机物,常作为垃圾丢弃而污染环境,废白土通过热处理、化学处理等方法恢复活性,在污染物吸附等领域再利用是解决上述问题的途径之一^[13]。

中国石化茂名石化公司(茂石化)润滑油精制产生的废白土,含油量36.87%(质量分数),经前期实验通过超声辅助萃取油分回收率最高可达85%,回收油品馏程范围267~564℃,经分析饱和分占74.13%(质量分数,下同),芳香分占13.76%,胶质占11.11%,沥青质占1%,回收油品与HVI润滑油通用基础油的理化性质基本相近。润滑油基础油按7000元/t平均价格粗略估算,每万吨废白土回收油的价值可达2193万元。脱油后的废白土还残留少量有机物,经酸活化、热处理恢复活性,是制备低成本黏土炭基吸附剂较好的原料。

本文以炼油厂润滑油精制车间的废白土和榴莲壳为原料、磷酸为活化剂制备黏土生物炭吸附剂SBEC,以废白土为原料制备了黏土炭基吸附剂SBE,研究两种吸附剂对水中Cr(VI)吸附性能,探究影响吸附效果的各种因素如溶液初始pH、投加量、初始浓度等,对吸附过程的动力学模型、热力学模型进行了探讨,旨在为SBEC处理含Cr(VI)废水提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正己烷、磷酸、盐酸、硝酸,AR,广州化学试剂厂;重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$),AR,国药集团化学试剂有限公司(上海);榴莲壳购于茂名市场。废白土来源茂石化润滑油精制车间,含水量为4.06%(质量分数)。

Regulus 8220型场发射扫描电子显微镜,日本Hitach公司;5700傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Nicolet公司;D8 advance X射线衍射仪,德国Bruker公司;NOVA4000e全自动比表面和孔径分布仪,美国康塔公司;Lambda 35型紫外-可见吸收光谱仪,美国Perkin Elmer公司。

1.2 SBEC、SBE材料制备

将100g废白土装入600mL烧杯中,加入正己烷100g,在60kHz的超声频率、35℃下对废白土超声抽提15min,抽提两次。过滤,滤液用真空旋转蒸发装置回收其中正己烷和润滑油基础油。将脱油后的废白土和洗净的榴莲壳在120℃下干燥12h后各取10g用质量分数为85%磷酸为活化剂,以浸渍比2.5:1 [$m(\text{磷酸}):m(\text{废白土和榴莲壳})$],室温下浸渍6h后转移至坩埚中,然后置于马弗炉中,以5℃/min速率升温至700℃保持2h,然后取出用80℃去离子水洗涤至中性后105℃干燥12h,然后粉碎至100目,即制得SBEC。将脱油后的废白土10g置于700℃马弗炉中保持2h,然后按上述的洗涤、干燥、粉碎方法处理,制备黏土生物炭吸附剂SBE。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR:采用溴化钾压片法对样品进行FTIR测试,波数范围:4000~400 cm^{-1} 。XRD测定条件:靶材Cu,管电压40V,管电流40mA,扫描范围为5°~80°。比表面积及孔径:样品在77K下进行氮气吸附与脱附。透射电镜配STEM模式观察样品的元素分布形态,工作电压200kV。

1.4 吸附实验

将一定量的SBEC、SBE加入配有Cr(VI)溶液的锥形瓶放在恒温振荡器中振荡,转速为120r/min,间隔一定时间取样过滤,采用二苯碳酰二肼分光光度法在540nm处测定滤液吸光度并计算吸附液中Cr(VI)的质量浓度^[14]。在25℃,吸附剂投加量为0.5g/L,使用0.1mol/L NaOH/HCl调节工作溶液的pH,分别在溶液初始pH为2、3、4、5、6、7、8、9下吸附100mL质量浓度为100mg/L的Cr(VI)溶液,研究溶液初始pH对吸附效果的影响。分别将SBEC、SBE(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2g/L)加入100mL质量浓度为100mg/L的Cr(VI)溶液中,研究Cr(VI)去除率随吸附剂添加量的变化规律。

吸附等温实验:于25~45℃将吸附剂(0.5g/L)分别加入100mL质量浓度为20~250mg/L Cr(VI)溶液中进行等温吸附。25℃下,pH为3时,对100mL质量浓度为100mg/L的Cr(VI)溶液进行吸附动力学研究,吸附时间为20~160min。按式(1)、(2)计算吸附量(q_t , mg/g)和去除率(R_s , %):

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

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

式中： ρ_0 、 ρ_t 为初始和吸附 t 时刻溶液中 Cr(VI) 的质量浓度，mg/L； V 为 Cr(VI) 溶液体积，L； m 为吸附剂的质量，g。

1.5 吸附-解吸实验

将 SBEC、SBE (0.5 g/L) 分别加入到 100 mL 质量浓度为 100 mg/L、初始 pH 为 3 的 Cr(VI) 溶液中，于 25 °C 在转速为 120 r/min 的恒温振荡器中振荡吸附 120 min，离心、过滤，将吸附剂加入到 100 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 HNO₃ 溶液中，在往复振动筛上 150 min 进行脱附，吸附剂用去离子水洗涤至中性，烘干循环再用。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

SBE、SBEC 元素分析见表 1。SBE、SBEC 中主要元素为 O、C、Si、Al 以及少量的金属元素 Mg、Fe、Ca、K、Na、P 等。SBEC 中由于增加了榴莲壳生物质炭，O、C 在 SBEC 中含量增加，Si、Al 元素含量减少。采用透射电镜观察 SBEC 的元素分布情况，结果见图 1a~j。元素均匀分布在分层结构中，无明显团聚。图 1k~l 为 SBEC、SBE 的 SEM 图像。SBEC 由于酸活化和热处理表面形貌发生明显变化，薄片较均匀地堆积在一起，形成了许多中间孔，因而能提供较大的吸附面积。SBE 则因高温煅烧表面出现孔隙，呈现不规则的层结构，出现了尺寸大小不一的炭颗粒与黏土，提高了表面孔隙度。

表 1 SBE 与 SBEC 的元素分析
Table 1 Elemental analysis of SBE and SBEC

样品	原子个数百分比%									
	O	C	Si	Al	Mg	Fe	Ca	K	Na	P
SBE	31.29	29.28	18.92	16.68	1.28	0.45	0.62	0.68	0.78	0.02
SBEC	37.43	33.38	14.18	10.59	1.89	0.57	0.71	0.79	0.34	0.12

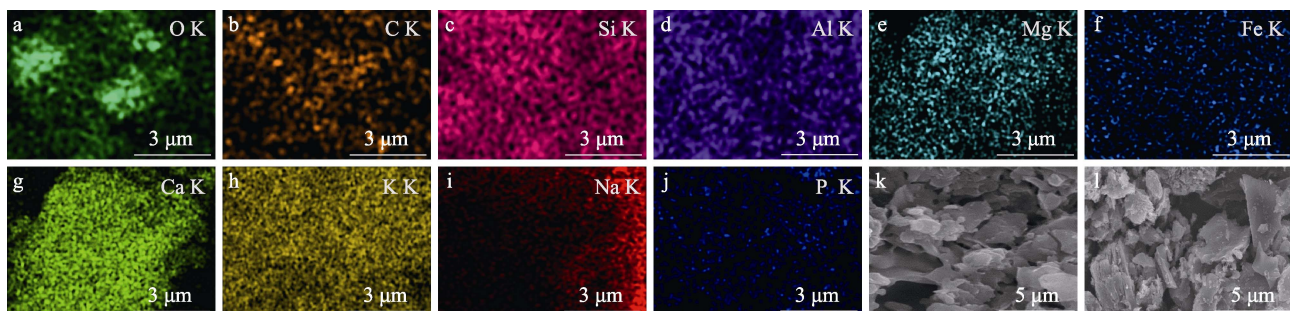


图 1 SBEC 的元素分布图 (a~j)；SBEC (k) 与 SBE (l) 的 SEM 图
Fig. 1 Element mapping of SBEC (a~j), SEM images of SBEC (k) and SBE (l)

2.2 XRD 与 FTIR 分析

SBEC 和 SBE 的 XRD 谱图如图 2a 所示。特征衍射峰出现在 $2\theta=27.4^\circ$ 、 34.7° 和 42.5° 是蒙脱石特征峰。 $2\theta=20.9^\circ$ 、 36.5° 、 50.2° 、 54.9° 、 60.1° 、 68.3° 处

的衍射峰是石英石的特征峰^[15]， $2\theta=20^\circ\sim 28^\circ$ 处存在一弱而宽的衍射峰，对应于碳基材料无定形碳的衍射峰，意味着 SBEC、SBE 在高温煅烧后形成了含炭材料。

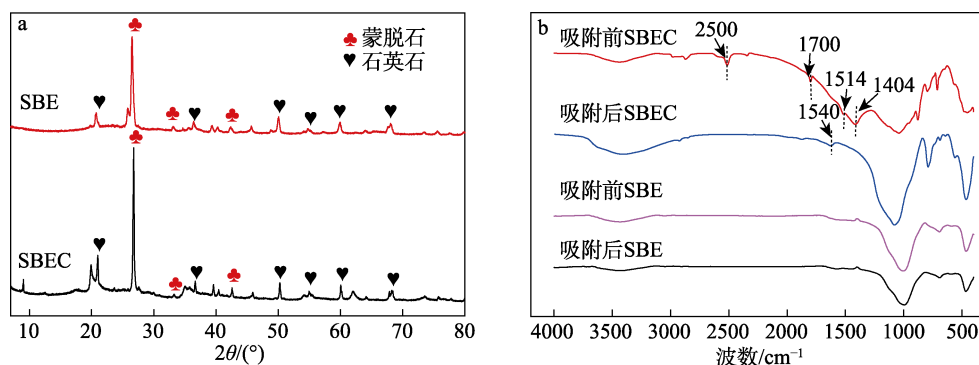


图 2 SBEC 与 SBE 的 XRD (a) 及 FTIR 谱图 (b)
Fig. 2 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of SBEC and SBE

SBE、SBEC 吸附前后的 FTIR 谱图如图 2b 所示。SBEC 吸附前, 2500 cm^{-1} 处为醛基的 C=O 伸缩振动吸收峰, 1404 cm^{-1} 处为 C—O 键伸缩振动吸收峰, 1700 cm^{-1} 处为羧基或酯类的 C=O 伸缩振动吸收峰; 吸附后这些位置的峰消失; 1514 cm^{-1} 处为木质素中芳环上 C=C 或 C=O 伸缩振动峰^[16], 吸附后移至 1540 cm^{-1} , 说明 C=O、C—O—C 和 C=C 基团参与了 Cr(VI) 吸附过程。SBE 吸附前后 FTIR 谱图变化不大, SBE 主要成分为膨润土, 基本骨架具有较高的稳定性, 对 Cr(VI) 吸附以离子交换作用、静电吸附作用为主^[17]。

2.3 BET 表征分析

SBEC、SBE 的 N_2 吸附-脱附曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出, SBE 内部孔含量较低, 吸附-脱附曲线几乎重合, 而 SBEC 内部孔结构丰富, 在低相对压力下有吸附 ($p/p_0 < 0.01$), 说明存在微孔。在 $p/p_0 = 0.2 \sim 0.95$ 内, SBEC 吸脱附曲线随着相对压力的增大, 吸附量逐渐增大, 吸附-解吸等温线为 H4 型滞后回线特征的 IV 型等温线, 表明其也含有介孔^[18]。SBE 和 SBEC 的 BET 比表面积、总孔容、平均孔径数据见表 2。

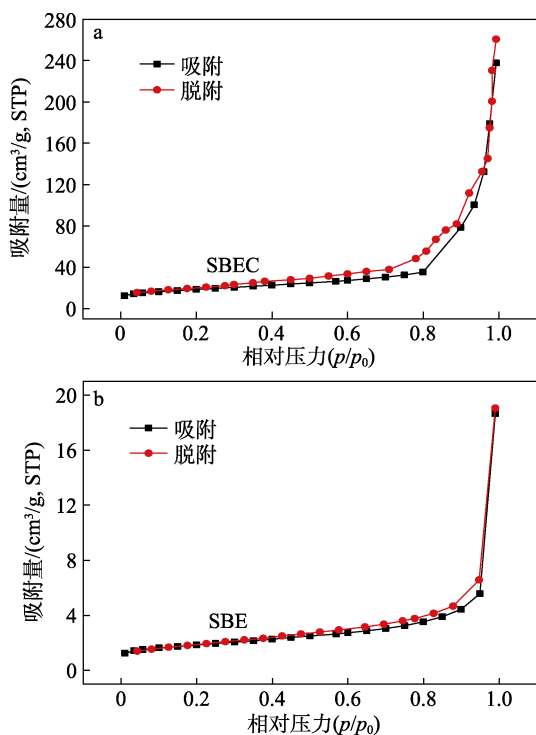


图 3 SBEC (a) 和 SBE (b) 的 N_2 吸附-脱附曲线
Fig. 3 N_2 adsorption-desorption curves of SBEC (a) and SBE (b)

表 2 SBEC 和 SBE 的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of SBEC and SBE

	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	D/nm
SBE	40.78	0.0786	9.723
SBEC	105.32	0.1263	6.781

SBEC 含有的榴莲壳经磷酸改性形成生物炭的孔隙发育完全、微孔数量多、比表面积大, 因而其比表面积比 SBE 大, 且同时具有微孔与介孔结构, 推测 SBEC 比 SBE 能提供更多的活性位点, SBEC 应有更好的吸附性能。

2.4 投加量对吸附效果的影响

投加量对 Cr(VI) 吸附效果的影响如图 4 所示。在 25 $^{\circ}\text{C}$, 初始 pH 为 3, 吸附时间为 120 min, 吸附剂投加量为 0.1~0.5 g/L 时, SBEC 对 Cr(VI) 去除率增加较快; 投加量为 0.5 g/L 时去除率为 86.1%, 单位质量吸附量为 172.2 mg/g; 投加量为 0.6 g/L 时, 去除率为 93.5%, 单位质量吸附量为 155.8 mg/g; 之后, 增加投加量去除率增加不大。SBE 加量为 0.8 g/L 时, 去除率最大为 50.5%, 单位质量吸附量为 63.1 mg/g。两种吸附剂单位质量 Cr(VI) 吸附量随投加量增大均减少。吸附剂用量越大, 吸附位点越多, 去除率越大。但吸附剂用量超过一定量后, 吸附量不会发生显著变化, 这可能是由于吸附剂颗粒过度拥挤导致吸附点重叠所致。从成本与吸附效果角度, 后续实验选取投加量为 0.5 g/L。

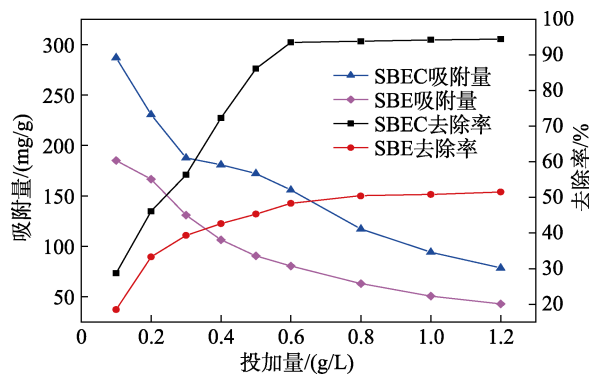


图 4 吸附剂用量对吸附效果的影响
Fig. 4 Influence of adsorbent dosage on the adsorption effect

2.5 零电势点和溶液初始 pH 对吸附效果的影响

采用固体添加法^[19]测定 SBE 和 SBEC 的零电势点 pH_{PZC} 值, 结果见图 5。

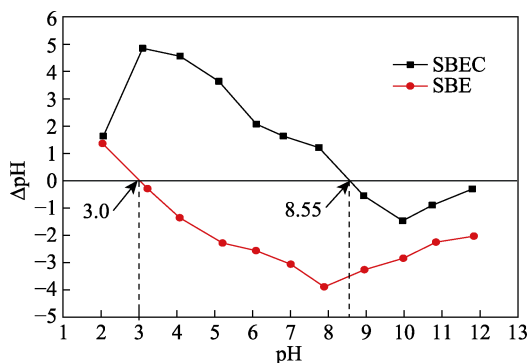


图 5 SBEC、SBE 的零电势点 pH
Fig. 5 pH at point zero charge of SBEC and SBE

从图 5 可以看出, SBE 和 SBEC 的零电荷点分别在 pH=3.0 和 8.55, 表明 SBE 表面在 pH<3.0 时带正电, 在 pH>3.0 后带负电; SBEC 的表面电荷在 pH<8.55 时为正, 在 pH>8.55 后为负。

溶液初始 pH 对 SBEC、SBE 去除 Cr(VI) 的影响如图 6 所示。吸附时间为 120 min, 溶液初始 pH 范围在 2~3 时, SBEC 对 Cr(VI) 的去除率随 pH 的增大而增加, 在 pH 为 3 时, 吸附剂的去除率最高, 为 86.1%, 随后 pH 越大, 去除率越小。SBE 对 Cr(VI) 去除率在 pH 为 2 时最高, 为 52.5%, pH 越大, 去除率越小。

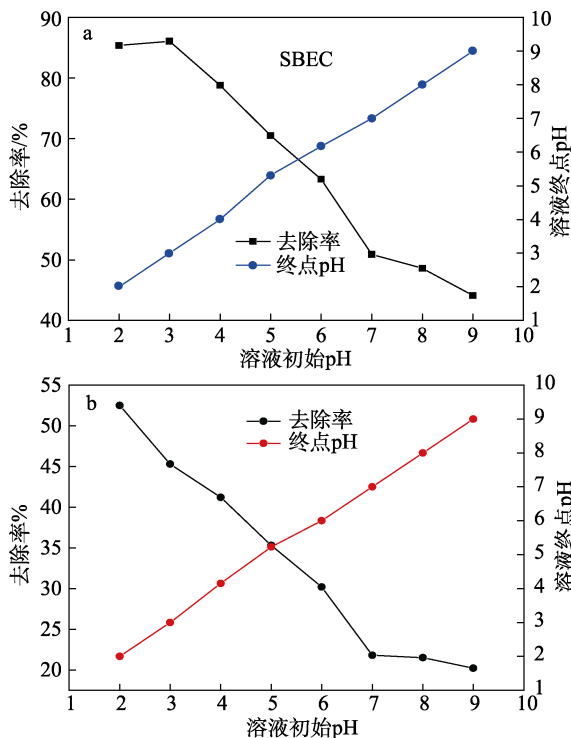


图 6 溶液初始 pH 对 SBEC (a) 与 SBE (b) 吸附 Cr(VI) 效果的影响
Fig. 6 Influence of initial pH on the adsorption effect of Cr(VI) by SBEC (a) and SBE (b)

2.6 Cr(VI) 初始质量浓度对去除率的影响

电镀含铬洗涤废水中 Cr(VI) 质量浓度为 70~150 mg/L, 选取 Cr(VI) 初始质量浓度范围为 20~250 mg/L, 测定在 25 °C, 初始 pH 为 3, 吸附时间为 120 min, Cr(VI) 初始质量浓度对去除率的影响如

图 7 所示。SBEC 对 Cr(VI) 的吸附量随 Cr(VI) 初始质量浓度的增加而增加, SBE 在 Cr(VI) 初始质量浓度达 100 mg/L, 吸附量已达到饱和, 两者的去除率均随 Cr(VI) 初始质量浓度的增加而下降。溶液中 Cr(VI) 初始质量浓度低时, 吸附剂活性位点相对较多, 去除率较高^[20]。随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增加吸附位点逐渐减少, 吸附量趋于平缓, 吸附趋于饱和, 去除率逐渐降低。

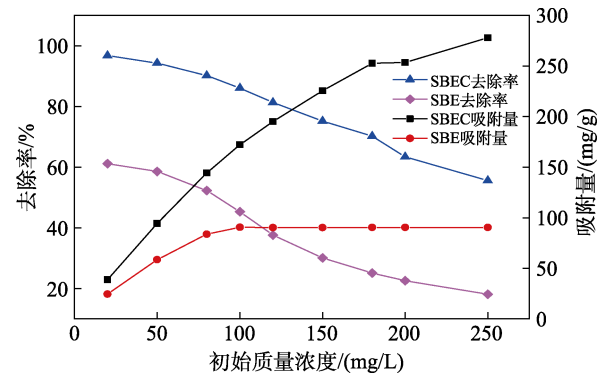


图 7 Cr(VI) 初始质量浓度对吸附量和去除率的影响
Fig. 7 Effect of initial mass concentration of Cr(VI) on the adsorption capacity and removal rate

2.7 吸附动力学分析

分别采用准一级动力学方程 [式 (3)]、准二级动力学方程 [式 (4)] 对 SBEC、SBE 去除 Cr(VI) 的吸附过程进行拟合, 拟合曲线如图 8 所示, 结果见表 3。

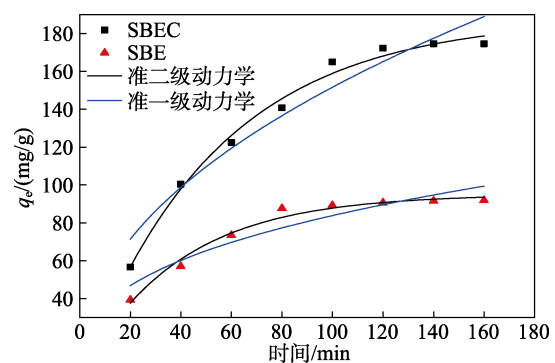


图 8 吸附时间对去除 Cr(VI) 的影响
Fig. 8 Effect of adsorption time on the adsorption of Cr(VI)

表 3 吸附动力学模型参数
Table 3 Parameters of kinetic model for adsorption

吸附剂	准一级反应动力学模型			准二级反应动力学模型		
	q _e /(mg/g)	k ₁ /min ⁻¹	R ²	q _e /(mg/g)	k ₂ /[g/(mg·min)]	R ²
SBEC	166.51	0.052	0.885	164.42	0.0056	0.993
SBE	82.32	0.023	0.757	83.53	0.0038	0.982

从图 8 可以看出, SBEC 对 Cr(VI) 的吸附在 100 min 内吸附速率较快, 120 min 基本达到平衡。SBE 对 Cr(VI) 的吸附在 80 min 内吸附速率较快,

100 min 基本达到平衡。从表 3 可以看出, 两者的准二级动力学方程的相关系数高于准一级动力学方程相关系数, 这反映出吸附行为为更贴近准二级动力学

模型, 吸附可能主要为化学吸附^[21]。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

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

式中: q_t 为时刻 t 吸附剂的吸附量, mg/g; q_e 为吸附平衡时吸附剂的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

2.8 吸附等温与热力学分析

采用 Langmuir 等温吸附方程 [式 (5)] 和 Freundlich 等温吸附方程 [式 (6)] 两种模型拟合 SBEC、SBE 对 Cr(VI) 的吸附数据。图 9 为 SBEC、

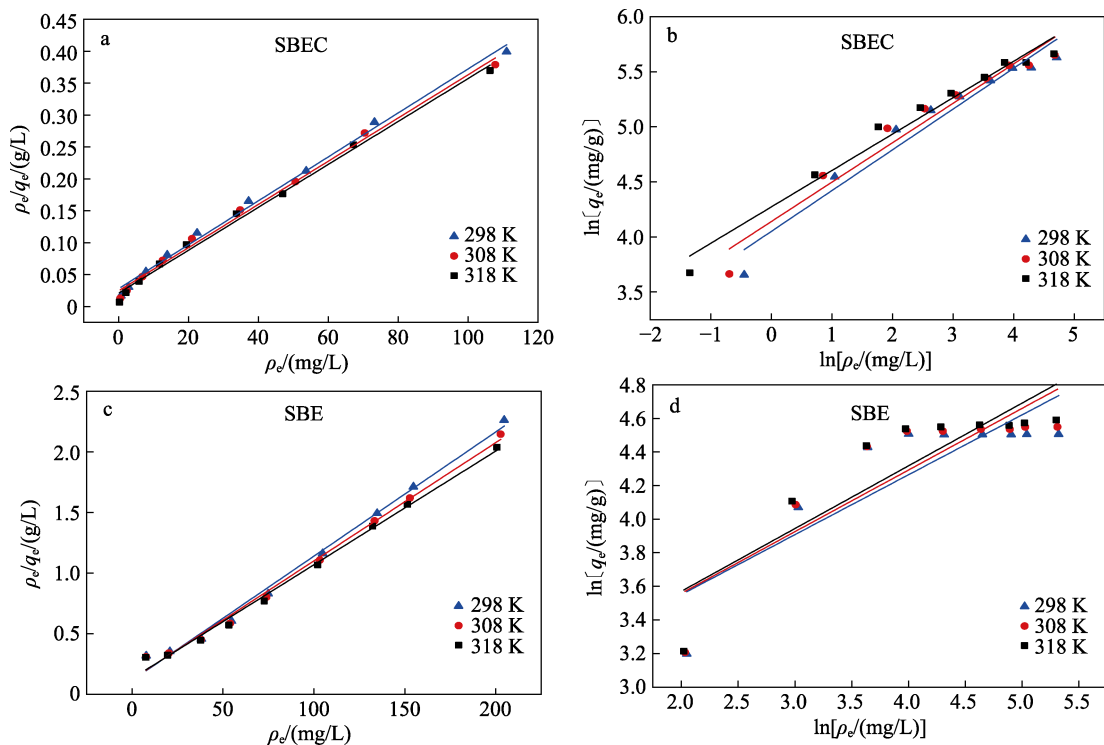
SBEC 吸附 Cr(VI) 的等温吸附拟合线。

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_m 为饱和最大吸附量, mg/g; ρ_e 为 Cr(VI) 溶液的平衡质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 系数, L/mg; K_F 为 Freundlich 吸附常数, $(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$; n 为与温度有关的无量纲的特征系数。

298~318 K 下, SBEC、SBE 吸附 Cr(VI) 的数据用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合后得到的吸附等温线常数和相关系数结果见表 4。



a—SBEC 的 Langmuir 模型; b—SBEC 的 Freundlich 模型; c—SBE 的 Langmuir 模型; d—SBE 的 Freundlich 模型

图 9 Cr(VI) 在 SBEC 和 SBE 上的等温吸附拟合方程

Fig. 9 Adsorption fitting equations of Cr(VI) on SBEC and SBE

表 4 Langmuir and Freundlich 模型拟合参数

Table 4 Langmuir and Freundlich model fitting parameters

吸附剂	温度/K	Langmuir 等温线方程			Freundlich 等温线方程		
		$q_m/(\text{mg}/\text{g})$	$K_L/(\text{L}/\text{mg})$	R^2	$K_F/(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$	n	R^2
SBEC	298	254.51	0.656	0.973	142.56	5.16	0.991
	308	258.33	0.669	0.982	144.59	5.53	0.993
	318	261.12	0.676	0.984	149.86	5.88	0.994
SBE	298	91.53	0.367	0.986	45.78	3.02	0.972
	308	93.31	0.371	0.984	46.68	3.16	0.975
	318	94.13	0.403	0.988	48.45	3.15	0.983

对于 SBEC 吸附 Cr(VI) 的过程, Freundlich 等温线模型的相关系数 R^2 较大, 更能较好地符合 SBEC

对 Cr(VI) 的等温吸附过程, SBE 的 Langmuir 模型的相关系数 R^2 较大, Langmuir 模型能更好地描述 SBE

对 Cr(VI)的等温吸附过程,然而 SBEC、SBE 的 Langmuir、Freundlich 两种吸附等温模型拟合的相关系数均大于 0.9,且相差较小, Freundlich 等温线模型 $n > 2$, 这表明 SBEC、SBE 对 Cr(VI)吸附过程是比较容易发生的, Cr(VI)在 SBEC、SBE 既发生了单分子层吸附又发生了具有物理和化学吸附较为复杂的多分子层吸附。温度越高, SBEC、SBE 吸附效果越好,说明吸附过程是吸热过程^[22]。

热力学参数可用来判断 SBEC、SBE 对 Cr(VI)的吸附过程中热量的变化情况。热力学参数如吉布斯自由能 (ΔG)、焓变 (ΔH)、熵变 (ΔS) 由公式 (7~10)计算,结果见表 5。 ΔH 是正值,说明 SBEC、SBE 对 Cr(VI)的吸附过程是吸热过程,与图 9 结论一致。温度升高分子运动加快, Cr(VI)与 SBEC、SBE 的势能垒降低, SBEC、SBE 对 Cr(VI)的吸附能力增

强。 ΔG 为负值且随着温度的增加减小,表明吸附过程是一个自发过程且温度升高吸附越容易进行。 ΔS 为正值表明吸附过程的无序性增加^[23]。

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (7)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

式中: ΔG 为吸附吉布斯自由能变, kJ/mol; ΔH 为吸附焓变, kJ/mol; T 为绝对温度, K; ΔS 为吸附熵变, kJ/(mol·K); R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); K_d 是分配系数; q_e 为溶液达到吸附平衡时吸附剂吸附的平衡吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时溶液中 Cr(VI)的质量浓度, g/L。

表 5 Cr(VI)在 SBEC、SBE 上的吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for the adsorption of Cr(VI) on SBEC and SBE

吸附剂	温度/K	拟合方程	ΔG /(kJ/mol)	ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(kJ/(mol·K))
SBEC	298	$\ln K_d = -4.226/T + 0.015$	-3.555	35.781	0.132
	308		-4.875	35.781	0.132
	318		-6.195	35.781	0.132
SBE	298	$\ln K_d = -3.926/T + 0.016$	-4.092	32.562	0.124
	308		-5.322	32.562	0.124
	318		-6.552	32.562	0.124

2.9 吸附-解吸

SBEC、SBE 经过连续 4 个吸附-解吸循环后,吸附效果见图 10。第 5 次使用后 SBEC 对 Cr(VI)的去除率仍达到 58.8%,而 SBE 对 Cr(VI)的去除率只有 17.4%,吸附能力的下降可能是吸附剂本身损耗、解吸不完全以及吸附位点的损失^[24]。而 SBEC 中有榴莲壳木质素形成的生物炭,比表面积较大,空隙率较高,官能团较丰富,能与 Cr(VI)形成多种吸附机制,对 SBEC 上的活性位点起到了积极的保护作用,从而缓解了 SBEC 重复利用率的下降。

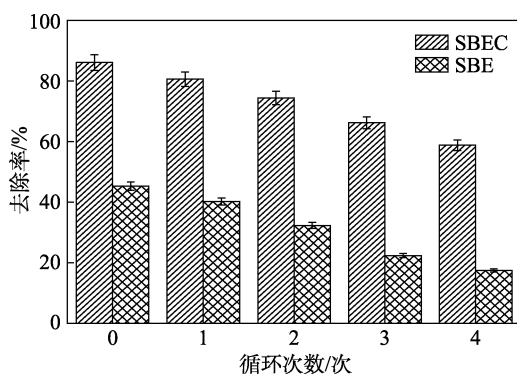


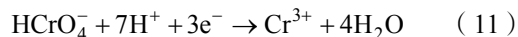
图 10 SBEC、SBE 的吸附-解吸实验

Fig. 10 Adsorption-desorption tests of SBEC and SBE

2.10 吸附机理分析

通过对 SBEC 吸附 Cr(VI)前后的 FTIR 谱图分析 (图 2b) 可知,吸附后在 1404 cm^{-1} 处 C—O 键峰和 1700 cm^{-1} 处羧基 C=O 峰、2500 cm^{-1} 处醛的 C=O 拉伸峰消失, 1514 cm^{-1} 芳环上 C=C 或 C=O 伸缩振动峰吸附后移至 1540 cm^{-1} 处,这些变化表明这些活性基团在吸附去除废水中的 Cr(VI)时发挥了作用。SBE 吸附前后 FTIR 谱图变化不大,但对 Cr(VI)也有一定的吸附,说明吸附过程多种作用并存。零电势点测定结果表明, SBE 表面在 $\text{pH} < 3.0$ 时带正电, SBEC 的表面电荷在 $\text{pH} < 8.55$ 时为正。在酸性环境中, Cr(VI)在水溶液中的主要形式为 HCrO_4^- , 此时 SBEC、SBE 表面质子化程度较高,易与 HCrO_4^- 阴离子之间产生静电吸引。部分 Cr(VI)吸附于 SBEC、SBE 表面后可能被还原为 Cr(III)消耗质子,反应参见式(11)^[25],导致体系的 pH 增大。由图 5、6 可知,在酸性、中性、弱碱性条件下 SBEC 带正电荷,但 SBEC 对 Cr(VI)的吸附在强酸性下效果最好,在酸性溶液中,当溶液初始 pH 为 5、6 时,溶液终点 pH 分别增大到 5.32、6.17,而 SBE 则在溶液初始 pH 为 4、5 时溶液终点 pH 略有增加到 4.15、5.23,说明还原反应消耗质子发生在酸性条件下。

由于 SBEC 官能团较 SBE 丰富, pH=3 时 ΔpH 最大, 溶液中的 H^+ 下降较 SBE 小, 因而在 pH=3 时去除率最大。而当 pH 逐渐增加时, Cr(VI) 在水溶液中的主要形式为 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 需提供两个活性位点来吸附 1 个铬酸盐离子, 因而溶液中 pH 越大, 去除率越小。



通过动力学与吸附热力学研究, SBEC、SBE 与准二级动力学模型有较高的拟合度, 两者的 ΔH 值在 20.9~400 kJ/mol 之间, 说明吸附过程存在化学吸附^[26]。吸附等温研究 SBEC、SBE 的 Langmuir、Freundlich 模型的相关系数 R^2 大于 0.95, 表明吸附作用机理存在多种作用机制, 吸附过程既存在单分子层化学吸附又存在非均匀表面吸附^[26]。

吸附剂对 Cr(VI) 的去除机理如图 11 所示。主要为: (1) 吸附剂具有比表面积、微孔和介孔, 可在表面和孔隙中与 Cr 的阴离子、阳离子发生物理吸附, 由表 2 可知, SBEC 比表面积比 SBE 大, 由图 3 分析可知, SBEC 空隙结构更丰富, 因而吸附量大; (2) 静电吸附; (3) 氧原子上孤对电子的存在促进被吸附至表面的 Cr(VI) 还原为毒性较小的 Cr(III); (4) 一部分 Cr(III) 有空的价电子轨道可接受吸附剂表面羟基和羧基的孤电子对并形成配位共价键络合物而停留在吸附剂表面^[27], 另一部分 Cr(III) 则释放到溶液中; (5) 吸附剂中阳离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 等与溶液中的 Cr(III) 进行交换。

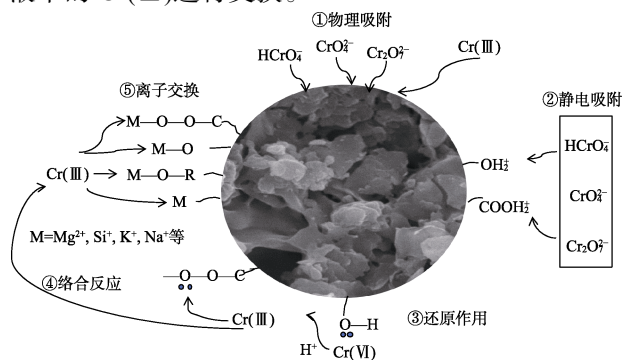


图 11 Cr(VI) 的吸附机理示意图

Fig. 11 Proposed mechanisms for Cr(VI) adsorption

SBEC 与其他吸附材料对 Cr(VI) 的吸附效果比较见表 6。

表 6 不同吸附剂对 Cr(VI) 去除效果的比较

Table 6 Comparison of removal efficiency of Cr(VI) by different adsorbents

吸附剂	q_s /(mg/g)	pH	参考文献
膨润土榴莲壳生物炭	106.30	1.5	[28]
磷酸活化番木瓜壳	158.00	2	[29]
改性玉米芯生物炭	142.80	2	[30]
苹果皮活性炭	36.01	2	[31]
蛋壳粉	10.71	6	[32]
SBEC	172.20	3	本研究

这说明 SBEC 具有较好的吸附和再生能力, 同时成本低廉, 在含 Cr(VI) 废水处理方面具有应用的潜力。

3 结论

(1) 以废白土与榴莲壳为原料制备了吸附剂 SBEC, 以废白土为原料制备了吸附剂 SBE, SBEC 和 SBE 比表面积分别为 105.32 m^2/g 和 40.78 m^2/g 。SBEC 孔道层次分明, 孔隙由薄片与颗粒构成, 拥有羟基、羧基、羰基和 Al—O 等多种官能团, SBE 则由尺寸不一的炭颗粒与黏土构成孔隙, 官能团主要有羟基、Si—O 和 Al—O 等。

(2) pH 为 3、投加量为 0.5 g/L、Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L、吸附 120 min, SBEC 对 Cr(VI) 去除率最高为 86.1%, SBE 则在 pH 为 2 去除率最高为 52.5%。

(3) 动力学研究表明, SBEC、SBE 对 Cr(VI) 的吸附过程更贴近准二级动力学模型, SBEC 与 Freundlich 吸附等温线模型较符合, SBE 则与 Langmuir 吸附等温线模型较符合; 提高温度有利于提高吸附效果。连续 5 个吸附-解吸循环后, SBEC、SBE 对 Cr(VI) 的去除率分别为 58.8% 和 17.4%。下一步计划采用实际废水进行吸附研究, 同时对吸附机理进行进一步探究。

参考文献:

- PAN Z Z, X ZHU X M, SAIPATHY A, *et al.* Cr(VI) adsorption on engineered iron oxide nanoparticles: Exploring complexation processes and water chemistry[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 53(20): 1913-1921.
- CUI Y B, HE H X, ATKINSON J D. Iron/carbon composites for Cr(VI) removal prepared from harmful algal bloom biomass via metal bioaccumulation or biosorption[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7: 1279-1288.
- PRADHAN D, SUKLA L B, SAWYER M, *et al.* Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, (55): 1-20.
- TIAN A, JIANG X J, LIU Q Y. Chromium removal from industrial wastewater using phyllostachys pubescens biomass loaded Cu-S nanospheres[J]. Open Chemistry, 2018, 16(1): 842-852.
- PAN H, JING W, HUANG R H. Simultaneous removal of Cr(VI) and amido black 10B (AB10B) from aqueous solutions using quaternized chitosan coated bentonite[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 92: 694-701.
- HUANG X X, LIU Y G, LIU S B, *et al.* Effective removal of Cr(VI) using β -cyclodextrin-chitosan modified biochars with adsorption/reduction bifunctional roles[J]. RSC Advances, 2016, 6(1): 94-104.
- PAKADE V E, TAVENGWA N T, MADIKIZELA L M. Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods[J]. RSC Advance, 2019, 9(45): 26142-26164.
- KAHRAMAN H T, PEHLIVAN E. Cr^{6+} removal using oleaster (*Elaeagnus*) seed and cherry (*Prunus avium*) stone biochar[J]. Powder Technology, 2017, 306: 61-67.
- QHUBU M C, MGIDLANA G, MADIKIZELA L M, *et al.* Preparation, characterization and application of activated clay

- biochar composite for removal of Cr(VI) in water: Isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 260: 124165.
- [10] BASHIR S, SAQIB Q, HUSSAIN M, *et al.* Sugarcane bagasse-derived biochar reduces the cadmium and chromium bioavailability to mash bean and enhances the microbial activity in contaminated soil[J]. *Journal of Soil & Sediments*, 2018, 18(3): 874-886.
- [11] WANG Y, ZHU L, ZHU F Y, *et al.* Removal of organic solvents/oils using carbon aerogels derived from waste durian shell[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 351-358.
- [12] WAN D J, WU L R, LIU Y D, *et al.* Enhanced adsorption of aqueous tetracycline hydrochloride on renewable porous clay-carbon adsorbent derived from spent bleaching earth *via* pyrolysis[J]. *Langmuir*, 2019, 35(11): 3925-2936.
- [13] TANG J, MU B, ZONG L, *et al.* Facile and green fabrication of magnetically recyclable carboxyl-functionalized attapulgite/carbon nanocomposites derived from spent bleaching earth for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 102-114.
- [14] ZHANG M M, LIU Y G, LI T T, *et al.* Chitosan modification of magnetic biochar produced from eichhornia crassipes for enhanced sorption of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(58): 46955-46964.
- [15] MASINDI V, RAMAKOKOVHU V M M. The performance of thermally activated and vibratory ball milled South African bentonite clay for the removal of chromium ions from aqueous solution[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 5(19): 1-11.
- [16] WANG C H, GU L F, LIU X Y, *et al.* Sorption behavior of Cr(VI) on pineapple-peel-derived biochar and the influence of coexisting pyrene[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 111: 78 -84.
- [17] ZHOU C L(邹成龙). Study on the preparation of magnetic bentonite material and its adsorption of heavy metal ions and regeneration[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology (沈阳工业大学), 2019.
- [18] JOBBY R, JHA P, YADAY A K, *et al.* Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 255-266.
- [19] ZHANG L, FU F L, TANG F B. Adsorption and redox conversion behaviors of Cr(VI) on goethite/carbon microspheres and akaganeite/carbon microspheres composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 151-160.
- [20] MANDU I I, GAO B, YAO Y, *et al.* A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46(4): 406-433.
- [21] LIU Q, LIU Q Z, LIU B S, *et al.* Green synthesis of tannin-hexamethylen diamine based adsorbents for efficient removal of Cr(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 352(15): 27-35.
- [22] TAHAR L B, OUESLATI M H, ABUALREISH M. Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 115-126.
- [23] CHANDI P, TASRIN S, SENTHILMURUGAN S, *et al.* Comparative assessment of raw and acid-activated preparations of novel pongamia pinnata shells for adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 14836-14851.
- [24] AJMANI A, SHAHNAZ T, SUBBIAH S, *et al.* Hexavalent chromium adsorption on virgin, biochar, and chemically modified carbons prepared from Phanera vahlii fruit biomass: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics approach[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(31): 32137-32150.
- [25] YU J D, JIANG C Y, GUAN Q Q, *et al.* Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by supported ZnO nanoparticles on biochar derived from waste water hyacinth[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 632-640.
- [26] HAN Y T, CAO X, OUYANG X, *et al.* Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr(VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 336-341.
- [27] ENNIYA I, RGHIOUI L, JOURANI A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels[J]. *Sustainable Chemistry & Pharmacy*, 2018, 7: 9-16.
- [28] LAYSANDRA L, SANTOSA F, AUSTEN V, *et al.* Rarasaponin-bentonite-activated biochar from durian shells composite for removal of crystal violet and Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, DOI: 10.1007/s11356-018-3104-x.
- [29] PAYRA C, SHAHNAZ T, SUBBIAH S, *et al.* Comparative assessment of raw and acid-activated preparations of novel pongamia pinnata shells for adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(13): 14836-14851.
- [30] MOHAPATRA S, KUMAR M, KARIM A A, *et al.* Biochars evaluation for chromium pollution abatement in chromite mine wastewater and overburden of Sukinda, Odisha, India[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2020, 13(13): 586-600.
- [31] ENNIYA I, RGHIOUI L, JOURANI A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels[J]. *Sustainable Chemistry & Pharmacy*, 2018, 7: 9-16.
- [32] ABATAN O G, ALABA P A, ONI B A, *et al.* Performance of eggshells powder as an adsorbent for adsorption of hexavalent chromium and cadmium from wastewater[J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(12): 1-13.