

农业废弃物核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附特征研究

李荣华, 张院民, 张增强, 孟昭福, 唐次来

(西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:以核桃壳粉为吸附剂,通过批试验探讨了体系初始 pH 值、吸附剂用量、温度等因素对水溶液中 Cr(VI) 吸附的影响,并讨论了吸附过程中 Cr 的化学形态变化和吸附过程的热力学特征。结果表明,核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附最佳 pH 为 1.0。向 50 mL 50 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液中加入 0.5 g 核桃壳粉,对溶液中 Cr(VI) 的去除可达 95.39%,吸附过程伴随着氧化还原反应的发生;随着体系温度的升高,核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附量增加,吸附过程符合二级动力学过程,Langmuir 模型能较好地反映吸附过程特征。对吸附热力学参数 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° 的计算表明,吸附过程是吸热的自发过程,升高温度有利核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附,在 301、308 和 318 K 条件下的最大吸附量分别为 20.54、26.00 和 29.53 g·kg⁻¹。试验结合 FTIR 和 SEM 手段,对核桃壳粉进行了分析,发现核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附是一个包含氧化还原的极其复杂的反应过程,核桃壳粉是具有吸附污水中铬的能力和潜在利用价值的生物物质吸附剂。

关键词:核桃壳粉;吸附;氧化还原;Cr(VI);热力学

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)08-1693-08

The Characteristics of Cr(VI) Adsorbed by Walnuts Shell Powder

LI Rong-hua, ZHANG Yuan-min, ZHANG Zeng-qiang, MENG Zhao-fu, TANG Ci-lai

(College of Sciences, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In this paper, walnuts shell powder was investigated for its Cr(VI) removal ability from aqueous solution. The effect of experiment parameters, such as pH, sorbent dosage, temperature were examined and the optimal experiment condition were studied. The species of chromium, adsorption thermodynamic and kinetics characteristics were also discussed. The results showed that about 95.39% of Cr(VI) was removed by adding 0.5 g walnuts shell powder into 50 mL solution which contained 50 mg·L⁻¹ Cr(VI) under the optimal experiment such as pH 1.0, 301 K and 6 h contact time, and the adsorption of Cr(VI) was coexist with redox process in the experiment. The adsorption capacity increased with the temperature increasing and the adsorption thermodynamic followed the Langmuir isotherm model while the adsorption kinetics followed the second-order model. The thermodynamic parameters such as ΔG° , ΔH° and ΔS° for the process if Cr(VI) adsorbed on walnuts shell powder were calculated and the results indicated that the overall adsorption process was endothermic and spontaneous. The adsorption capacity of the biosorbent were 20.54, 26.00 and 29.53 g·kg⁻¹ when the temperature were 301, 308 and 318 K respectively. Finally, the residues of the walnut shell were studied by using FTIR and SEM imagine. It indicated that the process of Cr(VI) adsorption on walnuts shell powder was coexist with redox process, and the walnuts shell powder was a potential biosorbent which could be used in chromium contaminated wastewater treatment process.

Keywords: walnuts shell powder; adsorption; oxidation and reduction; Cr(VI); thermodynamic

吸附法是一种具有应用潜力的污水净化措施,在吸附法的应用中吸附剂的选择是关键。常用的高效吸附剂是活性炭,但其制备成本较高,且再生困难,因而

其应用受到限制;近年来,寻找可取代活性炭用于污水净化的新型廉价吸附剂逐渐成为一个研究热点,这些廉价吸附剂包括生物质材料和地质材料等。虽然生物质材料对污染物的吸附量比活性炭小,但由于生物质材料来源广泛,取材方便,因而具有很好的应用前景^[1-3]。铬在污染水体中主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 两种价态存在,与 Cr(III) 相比, Cr(VI) 具有致癌、致突变能力,即使在低浓度下也具有相当高的毒性,而且容

收稿日期:2008-12-29

基金项目:西北农林科技大学青年科研专项基金项目(08080271);陕西省自然科学基金(2005JC105)

作者简介:李荣华(1977—),男,陕西渭南人,讲师,在读博士,从事分析化学教学和环境化学研究。E-mail:rh.lee@nwsuaf.edu.cn

通讯作者:张增强 E-mail:zhangzq58@126.com

易迁移,具有很强的氧化能力,其毒性是 Cr(III) 的 500 倍,对环境具有很大的危害,因而降低水体中铬的含量就显得尤为重要。近年来,以生物质材料作为吸附剂除去 Cr(VI) 的研究主要集中在生物质材料的种类探索上,报道的生物质吸附材料有微生物、玉米秸秆、松针、松树皮、绿茶、香蕉皮、桔子皮、稻壳、稻草、杏壳等^[1-2,4]。核桃壳也是一种对污染物有较好吸附能力的生物材料,但关于核桃壳作为吸附剂对 Cr(VI) 等阴离子性污染的吸附研究报道尚很少见,从热力学角度探讨其对 Cr(VI) 吸附性能的研究更少见报道。为此,本文以核桃壳粉作为吸附剂,对 Cr(VI) 的吸附热力学特征进行了研究,以为农业废弃物的资源化利用提供一种利用方式,为以吸附剂的筛选提供资料积累。

1 材料与仪器

1.1 材料

吸附剂:将购自陕西省洛南县农贸市场的核桃经去瓢留壳,用去离子水洗去浮沉,105℃烘干后粉碎并过 60 目尼龙筛备用。基本理化性质分析^[5]结果:C 48.37%,H 6.61%,O 44.88%,N 0.41%,水分 5.06%,灰分 1.63%,木素 53.78%,纤维素 23.42%。

主要仪器:UV-1102 型分光光度计,Shimadzu AUX220 型分析天平,SHZ-88 型恒温振荡器,TDL-40B 型离心机,雷磁 PHS-3C 型酸度计,JSM-6360 扫描电镜,Nexus FTIR 红外光谱仪。

试剂:H₂SO₄、H₃PO₄、HCl、NaOH、(NH₄)₂S₂O₈、DPCI、K₂Cr₂O₇,均为分析纯。试验用水为去离子水。

1.2 吸附试验和 Cr(VI) 的测定

采用经典的恒温振荡批处理法,取一定量的 Cr(VI) 溶液置于 150 mL 锥形瓶中,加入适量核桃壳粉,调节 pH 后恒温振荡一定时间。离心后取滤液测定其中残余的 Cr(VI) 浓度。每一处理重复 3 次。Cr(VI) 的测定采用二苯碳酰二肼比色法,总 Cr 测定用过硫酸铵氧化,二苯碳酰二肼比色法进行^[6]。

1.3 数据处理

根据吸附前后溶液中的离子浓度,按式(1)计算吸附剂的单位吸附量 Q_e (g·kg⁻¹):

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$

热力学模型拟合及热力学参数求算参照文献^[7]进行。数据处理中采用 Langmuir 模型 $Q_e = \frac{Q_m K_c C_e}{1 + K_c C_e}$,

Freundlich 模型 $\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$,以 Curvexpert 1.38

非线性拟合软件逐步逼近法进行非线性拟合,用 Origin5.0 软件作图。表观热力学参数 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 的求取按公式(2)(3)进行:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (2)$$

$$\lg K_e = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (3)$$

式中: V 为吸附液的体积,L; C_i 、 C_e 分别为初始和平衡 Cr(VI) 浓度,mg·L⁻¹; m 为吸附剂用量,g; Q_m 为最大吸附量,g·kg⁻¹; Q_e 为平衡吸附量,g·kg⁻¹; K_e 可反映吸附剂对于吸附质的亲和力,是与吸附过程吸附热大小有关的常数,L·mol⁻¹; K_f 是 Freundlich 模型吸附容量和吸附强度有关的常数; R 为气体常数,J·mol⁻¹·K⁻¹。

2 结果与分析

2.1 pH 对 Cr(VI) 吸附的影响

体系的 pH 会影响 Cr(VI) 在水溶液中的形态,并对吸附剂上的化学官能团活性产生影响^[8-9]。为此,称核桃壳粉 1.000 g 于 150 mL 锥形瓶中,加 50.0 mL 50.00 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液,用 0.10 mol·L⁻¹ NaOH 或 HCl 调节体系 pH1.0~9.0,于 301 K、200 r·min⁻¹ 下恒温振荡 6 h。测定时经 2 500 r·min⁻¹ 离心 10 min 后,吸取上清液 1.00 mL 定容至 50.0 mL,显色测定 Cr(VI) 含量。体系 pH 对 Cr(VI) 吸附的影响见图 1。由图 1 可见,随着体系 pH 的升高,核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附率迅速降低。当体系 pH 为 1.0 时,核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附率最大,达到 95.39%,可见 pH1.0 是核桃壳吸附 Cr(VI) 的最佳 pH 条件,说明酸性环境有利于吸附剂对 Cr(VI) 的吸附。为了使得核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附充分进行,后面的试验中体系的酸度均为 pH1.0。

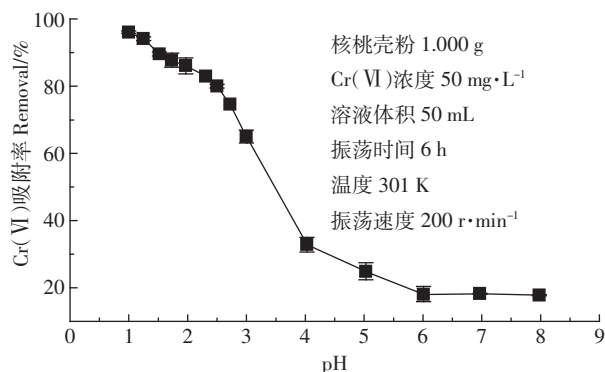


图 1 pH 对吸附的影响

Figure 1 Effect of pH on adsorption

许多研究表明,pH是影响Cr(VI)吸附的重要因素,这一点在本研究中也得到验证。随着体系pH的升高,核桃壳粉对Cr(VI)的吸附量有迅速降低的趋势,这与众多研究者^[8, 10-24]用不同的吸附剂考察pH对Cr(VI)吸附的影响所得的研究结果相一致。这是由于体系的pH会影响Cr(VI)在水溶液中的形态,并对吸附剂上的化学官能团活性产生影响^[8]。当pH很低时,Cr(VI)主要以 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在,这些离子容易以静电吸引的方式吸附到质子化的吸附剂活性点位上,从而更增强了Cr(VI)和吸附剂表面结合点位的吸引力。随着pH的不断增大, OH^- 离子浓度增加,与 CrO_4^{2-} 发生吸附竞争,此时吸附剂的整个表面逐渐呈负电性,导致吸附量下降^[25]。研究发现,核桃壳粉对Cr(VI)的最佳吸附pH为1.0,这与一些学者^[18, 23, 26-27]的研究结果相一致。但也有学者在研究中指出,生物吸附剂的最佳pH为2~3。造成最佳pH差异的原因可能是不同学者在研究中使用了不同类型的生物质吸附剂所致,因为不同类型的生物质吸附剂的化学组成不同,吸附能力也有很大差异^[1-2]。但总体而言,酸性环境有利于生物质吸附剂对Cr(VI)的吸附^[17, 25, 28]。

2.2 吸附剂用量对Cr(VI)吸附的影响

称取一定量的核桃壳粉于150 mL锥形瓶中,加100.0 mL $50.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液,调节体系pH1.0,于301 K、 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下恒温振荡6 h。测定时经 $2500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min后,吸取上清液1.00 mL定容至50.0 mL,显色测定Cr(VI)含量。吸附剂用量的影响见图2。由图2可见,在吸附剂用量未达到 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着吸附剂用量的增加,Cr(VI)的吸附率迅速增大。这可能是由于吸附剂用量增加,使可吸附Cr(VI)的表面积更多,从而会使更多的Cr(VI)包围在吸附剂

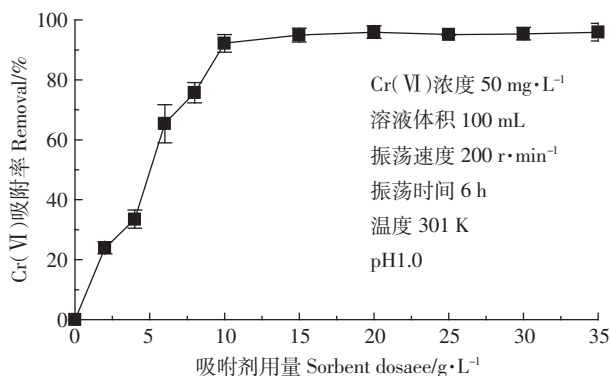


图2 吸附剂用量对吸附的影响

Figure 2 Effect of sorbent dosage on adsorption

周围,使吸附更加充分。而当吸附剂用量达到 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后,Cr(VI)的吸附量基本达到平衡。原因可能是由于液相中的Cr(VI)在向吸附剂表面传输过程中受到阻力或者是吸附剂颗粒之间的聚合和结块作用阻碍了吸附过程所致^[2],也有可能和吸附剂结合点位之间的静电感应和排斥作用有关^[18, 27]。本研究结果与其他学者^[29]用不同吸附剂研究Cr(VI)的吸附研究结果相似。可见,在100.0 mL $50.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液中加入核桃壳粉的最佳用量为0.5 g,即核桃壳粉用量和Cr(VI)溶液体积比率为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 Cr(VI)浓度对吸附的影响

称取0.500 g核桃壳粉于150 mL锥形瓶中,加50.0 mL不同浓度的Cr(VI)溶液,调节体系pH1.0,于301 K、 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下振荡6 h。测定时经 $2500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min后,吸取上清液显色测定Cr(VI)含量。浓度对Cr(VI)吸附率的影响见图3,浓度对Cr(VI)吸附量的影响见图4。由图3和图4可看出,Cr(VI)初始浓度对吸附量和去除率都有很大影响,核桃壳粉对Cr(VI)的吸附量随着Cr(VI)浓度的增加而增加,

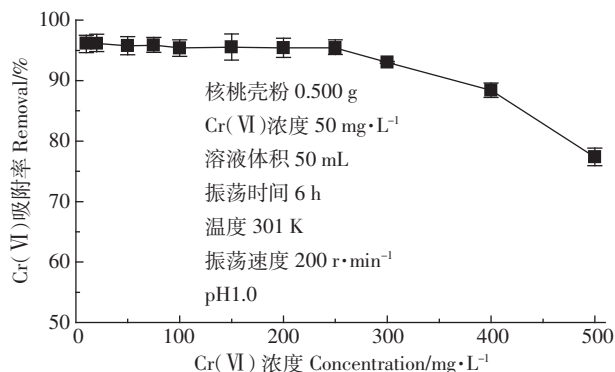


图3 浓度对Cr(VI)吸附率的影响

Figure 3 Effect of concentration on Cr(VI) adsorption efficiency

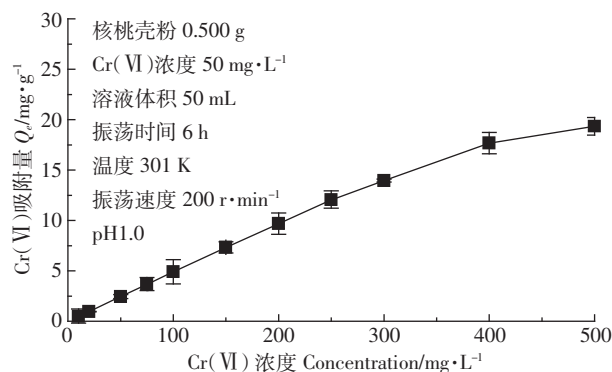


图4 浓度对Cr(VI)吸附量的影响

Figure 3 Effect of concentration on Cr(VI) adsorption capacity

但吸附率却随着 Cr(VI) 浓度的增加而下降,结果与 Wang^[24]的研究结果相似。投加相同量的核桃壳粉,吸附剂所具有的吸附点位数目一定,对低浓度的 Cr(VI) 溶液,可提供的吸附表面较多,去除率可不受浓度的影响。另外吸附量对初始浓度的关系曲线光滑连续,说明 Cr(VI) 可能是以单层吸附在核桃壳粉^[23]。因此,当 Cr(VI) 浓度较高时,由于致使 Cr(VI) 浓度增加发生竞争吸附,其去除率就会受到限制^[23]。

2.4 接触时间对 Cr(VI) 吸附的影响及吸附过程中 Cr(VI) 形态的变化

试验中称 1.000 g 核桃壳粉,加 100.0 mL 50.00 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液,调节 pH1.0,于 301 K 和 308 K、200 r·min⁻¹ 下恒温振荡 6 h。期间按不同时间段吸取上清液显色测定 Cr(VI) 含量。1 h 前取样间隔为 0、5、10、20、30、40、50、60 min;1 h 后取样间隔为 30 min。吸附时间对 Cr(VI) 吸附的影响见图 5。

由图 5 可见,随着吸附时间的延长,溶液中 Cr(VI) 的浓度迅速降低,并在 301 K 条件下于 270 min 后达到平衡,在 308 K 于 120 min 后达到平衡。Wang 等^[23]也在研究中发现,在 303 K 时随着吸附时间的延长,溶液中 Cr(VI) 的浓度迅速降低,并在 270 min 后基本达到平衡。Wang 等^[23]还在研究中发现,吸附时间随着温度的升高而变短,在 313 和 323 K 的条件下达到吸附平衡的时间仅仅不到 1 h。造成与该研究结果存在显著差异的原因可能是由于本研究所用吸附剂为过 60 目筛的核桃壳粉,而 Wang 等在研究中所用核桃壳粉为过 100 目筛所致,因为吸附剂粒径越小,比表面就越大,吸附就更容易进行^[1-2]。为了使得核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附充分进行,选择吸附时间为 6 h。

由于 Cr(VI) 在酸性环境中具有很强的氧化能力,

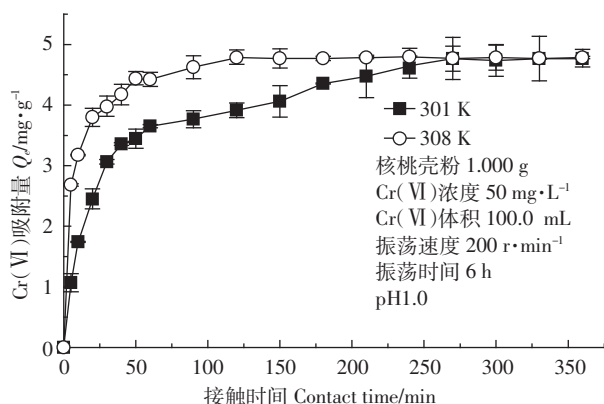


图 5 接触时间对吸附的影响

Figure 5 Effect of contact time on adsorption

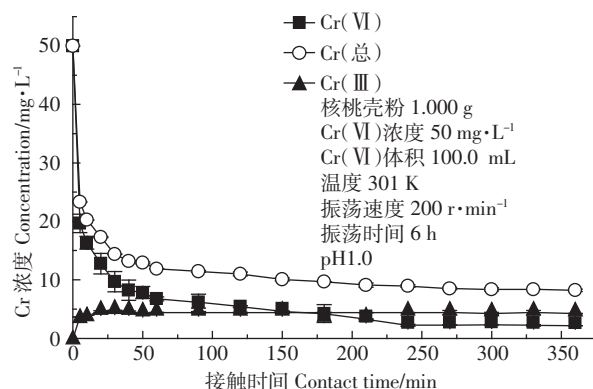


图 6 接触时间对吸附铬形态的影响

Figure 6 Effect of contact time on adsorption

同时对 301 K 下吸附过程中铬的形态变化进行了分析,结果见图 6。由图 6 可见,在 Cr(VI) 的吸附过程中,伴随着氧化还原反应的发生而有 Cr(III) 生成,这一点也可从溶液颜色由桔红色变为黄褐色(核桃壳粉由浅褐色变成深黑褐色)得到证明。这是由于在吸附过程中发生氧化还原反应使 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 所致,因为核桃壳含有大量的纤维素等含氢还原性有机物,在酸性条件下可以与 Cr₂O₇²⁻ 发生氧化还原反应,即酸性条件下发生反应^[23]:



$3\text{CxOH} + \text{HCrO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{CxO} + \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (其中 CxO 为含氧基团)

随着接触时间的延长,溶液中的 Cr(VI)、Cr(III) 和总 Cr 含量趋于稳定。这与其他人^[18, 21, 28, 30-32]用不同吸附剂吸附 Cr(VI) 的研究结果一致。

最后,取一定量吸附剂残渣,经 105 °C 烘干至恒重后,用纯度为 98% 的 KBr 压片,测试范围 400~4 000 cm⁻¹,步长 4 cm⁻¹,以 21 次·min⁻¹ 的扫描速度进行 FTIR 分析,结果见图 7。核桃壳粉红外光谱吸收峰及主要归属见表 1。观察核桃壳粉吸附 Cr(VI) 前后的表面形态特征时,采用日本电子公司(JEOL)的 JSM-6360 型扫描电镜,加速电压为 15 kV。具体步骤为:取一定量吸附剂残渣,经 105 °C 烘干至恒重后,放置于测定台,然后经抽真空并高压喷金 5 min 镀膜,将抽真空过的样品室放气 1 min,打开样品室再将喷好金的铜台置于样品台上,然后关闭样品室;样品室抽真空后可以开始观察摄像。结果见图 8。

由图 7 核桃壳吸附 Cr(VI) 前后的 FTIR 谱图可看出,核桃壳粉的红外光谱特征与吸附 Cr(VI) 后的核桃壳红外光谱特征具有显著差异,可以认为核桃壳

粉上部分特征基团参与了吸附过程中的复杂反应。FTIR 谱图发生的显著变化主要体现在吸收峰频率、吸收峰强度和峰形变化上、O—H 伸缩振动峰、饱和 C—H 伸缩振动峰以及指纹区等的较大变化上^[33]。例如, 3 358 cm^{-1} 处的 O—H 伸缩振动吸收峰明显变宽变钝, 且强度变小; 2 898 cm^{-1} 处的饱和 C—H 伸缩振

动强度很小, 峰形钝而宽, 说明核桃壳粉中有机碳链中的饱和 C—H 减少; 指纹区附近的特征峰强度降低或消失^[33]。该 FTIR 谱图结果与邹局春等^[33]的研究结果相似。邹局春等^[33]认为指纹区附近的特征峰强度降低或消失的原因是由于在酸性的强氧化性环境中, 随着时间的延长, 核桃壳中的纤维素、木质素等有机物会逐渐被分解为小分子进入液相因而核桃壳残渣 FTIR 谱图中指纹区附近的特征峰变得模糊、强度降低或消失。本研究中体系为 pH 1.0 的强酸环境, 同时体系中含有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 强氧化性物质, 即核桃壳中的有机物和 Cr(VI) 参与了一定的氧化或其他反应, 这一点也可以从图 6 中得到证明。

但如果纯粹是氧化还原反应, 则在 FTIR 谱图中会出现一些新的吸收峰; 如果是一个单纯的物理吸附, 则吸附后 FTIR 谱图所有特征峰都会发生明显位移^[30]。在该研究中, 吸附后所有特征峰的位置都没有发生明显位移, 也没有新的吸收峰出现。这一点与陶长元^[30]用米糠吸附 Cr(VI) 的研究结果相似, 虽然吸附

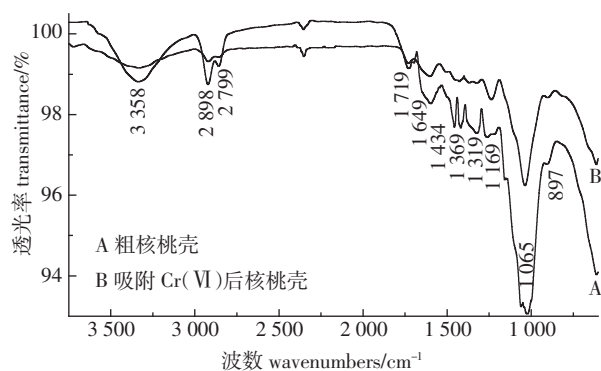


图 7 核桃壳的 FTIR 图谱

Figure 7 FTIR of walnuts shell

表 1 核桃壳粉红外光谱吸收峰及主要归属

Table 1 FTIR absorption peak range and main assignment of walnut shell

吸收峰范围 Peak range/ cm^{-1}	主要归属 Main assignments	参考文献 Reference
3 358	O—H 伸缩振动 Stretching O—H	[30, 33–34]
2 898~2 799	饱和 C—H 伸缩振动 Stretching in saturated C—H	[33–34]
1 719	—COOH 伸缩振动 Stretching —COOH	[30]
1 649	缩醛、戊半缩醛中羰基(C=O)的伸缩振动 Stretching in condense daldehyde and semi —C ₅ —condense daldehyde	[33–34]
1 434	亚甲基(—CH ₂ —)变形振动 Deformation in methylene group	[33–34]
1 369	C—H 弯曲振动, 甲基对称变形振动 Bending in C—H, symmetrical deform methyl	[33–34]
1 319	羟基(—OH)面内弯曲振动 In-plane bending in hydroxyl grup	[33–34]
1 169~1 065	C—O 键伸缩振动; 纤维素环上 C—O—C 的伸缩振动 Stretching in C—O and C—O—C conf cellulose rings	[33–34]
897	β -D-型 中 C—H 弯曲振动 Bending in C—H of β -D—pyranoside	[33–34]

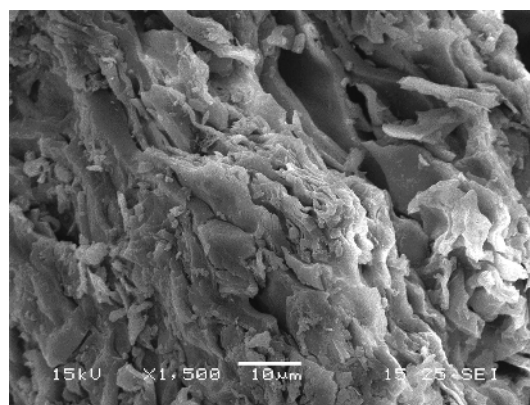
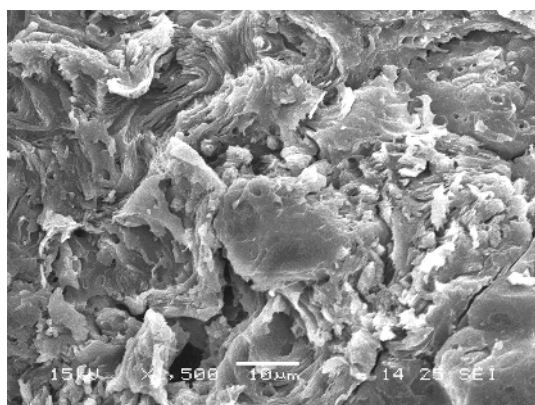


图 8 吸附 Cr(VI) 前(左)后(右)核桃壳的 SEM 图片($\times 1\,500$)

Figure 8 The SEM pictures of walnuts husk before(left) and after(right) sorbing Cr(VI) ($\times 1\,500$)

过程有氧化还原反应发生,但是仍以吸附过程为主,并且米糠或核桃壳粉对 Cr(VI)的吸附不是一个单纯的物理或者化学吸附。

图 8 中核桃壳吸附 Cr(VI)前后 SEM 照片可见,核桃壳吸附 Cr(VI)前后 SEM 照片的差异主要体现在,吸附 Cr(VI)后的核桃壳残渣表面变得光滑,并且棱角变的较为模糊。这可能是由于吸附了 Cr(VI),也有可能是由于核桃壳表面的化学官能团与 Cr(VI)在强酸性环境中发生了氧化还原反应所致^[23, 27-28, 35]。

对不同温度下吸附过程动力学模型拟合参数见表 2。

由表 2 可见,核桃壳粉对 Cr(VI)的吸附过程可用二级动力学模型描述。用阿伦尼乌斯方程可求出吸附过程活化能 E_a 为 $131.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。一般而言,在非均质反应体系中,若 $E_a < 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明反应过程受物理扩散过程主导;若 $E_a > 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则说明反应过程受化学过程限制^[23, 36]。核桃壳粉对 Cr(VI)吸附过程的活化能 E_a 为 $131.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明在复杂的吸附过程中,化学过程是一个不容忽视的因素^[23]。通常化学吸附需要一定的活化能,当溶液温度升高时,有利于化学吸附克服活化能的障碍,增强粒子内扩散速率,从而提高吸附去除率。据此,结合 FTIR 谱图、SEM 照片、热力学函数和吸附过程活化能 E_a 等研究结果,可以认为:核桃壳粉对 Cr(VI)的吸附是一个包含氧化还原的极其复杂的反应过程,用单一的化学或物理吸附很难作出恰当的描述。

2.5 温度对 Cr(VI)的吸附影响

称 0.500 g 核桃壳粉若干份,加入 50.0 mL 不同浓度的 Cr(VI)溶液,调节 pH1.0,设置温度条件分别

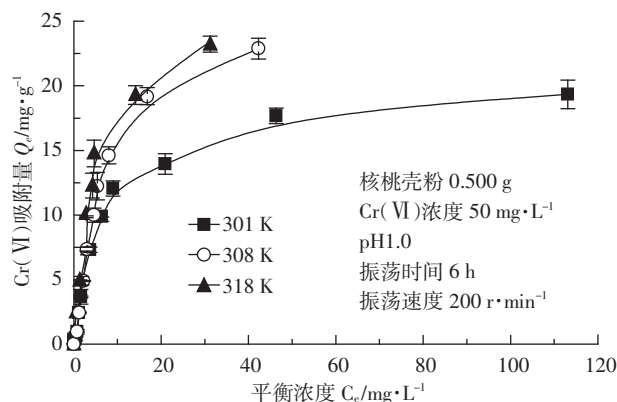


图 9 温度对吸附的影响

Figure 9 Effect of temperature on adsorption

为 301、308 和 318 K,于 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温振荡 6 h, $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后过滤,并测定 Cr(VI)。温度对 Cr(VI)吸附的影响见图 9,对吸附等温线的拟合结果见表 3。

由图 9 可见,随着温度的升高,核桃壳粉对 Cr(VI)的吸附量增加,说明增温有利于核桃壳粉对 Cr(VI)的吸附^[18, 23, 27]。这一点同样可通过表 3 中对吸附等温线的拟合结果看出,同时 Q_m 随温度的变化趋势与图 4 变化趋势一致也是证明。有人认为^[18, 23],吸附能力随温度的升高而增强可能是由于吸附剂和吸着物之间的化学交互作用,在高温条件下产生了新的吸附位点或者加速了 Cr(VI)离子进入吸附剂微孔的内扩散传输速率。吸附过程用 Langmuir 模型拟合的结果要比 Freundlich 模型拟合结果好,这与其他学者^[23, 37-40]用不同吸附剂对 Cr(VI)的研究结果相一致。

用公式(2)作 $\Delta G \sim T$ 曲线(图 10)。用公式(3)进行热力学参数进行求算,所得结果见表 4。在不同的

表 2 不同温度下动力学模型拟合参数

Table 2 The values of the parameters for different kinetic models fitted at various temperatures

二级动力学模型 $t/Q=1/k_2Q_e^2+t/Q_e$					一级动力学模型 $\ln C_e=\ln C_i-k_1t$		Elovich 模型 $Q=1/\beta*\ln\alpha\beta=1/\beta*\ln t$			Intraparticle diffusion 模型 $Q=k_{id}t^{0.5}$		
T/K	$Q_e(\text{exp})/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$k_2/\text{kg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_e(\text{cal})/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	r	k_1/min^{-1}	r	T/K	α	β	r	$k_{id}/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$	r
301	4.864	0.010 0	4.765	0.997 9	0.008 5	0.967 1	301	0.739 9	1.138 7	0.988 6	0.226 5	0.927 6
308	4.970	0.032 2	4.797	0.999 4	0.019 3	0.976 5	308	8.233 9	1.494 1	0.992 8	0.229 8	0.942 8

表 3 吸附等温线模型拟合参数

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich models

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$K_c/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$K_f/\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	n	r
301	20.54	6 248.26	0.998 0	2.51×10^7	1.62	0.911 8
308	26.00	7 508.79	0.999 0	5.73×10^9	1.20	0.947 0
318	29.53	8 914.23	0.997 8	1.21×10^8	1.61	0.981 4

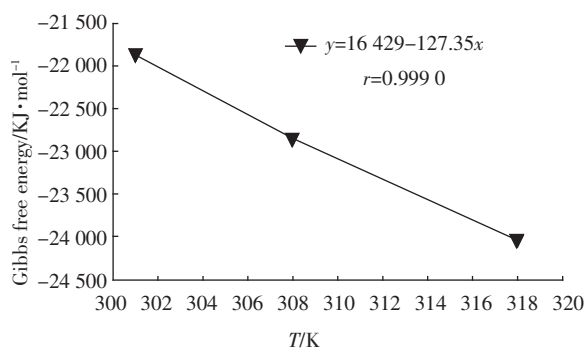
图 10 $\Delta G \sim T$ 曲线Figure 10 The plot of ΔG versus T

表 4 热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters

$\Delta G^\circ /$ KJ·mol ⁻¹	$\Delta H^\circ /$ KJ·mol ⁻¹	$\Delta S^\circ /$ J·mol ⁻¹
-21.87(301 K)	-22.85(308 K)	-24.05(308 K)
	16.43	127.35

温度下, ΔG 均为负值, 这表明吸附过程是自发进行的, 而且随着温度的升高有增加趋势, 这与 ΔH 为正值表明吸附过程本身是吸热的, 说明高温有利于吸附的进行相一致。而正的 ΔS 则反映出在吸附过程中固液界面的无序性增加, 这种吸热性和无序性可能是由于该吸附过程不但包括化学反应, 也包括物理和化学吸附, 由于在吸附过程 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) , 后者在 pH 较低时以游离态存在, 可能使熵值增加, 而 Cr(VI) 被吸附后使熵值减小, 总熵值的变化为二者的综合表现。该研究结果与其他学者^[18, 23, 41]用不同吸附剂吸附 Cr(VI) 的研究结果一致。

3 结论

(1) 核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附最佳 pH 为 1.0; 在 50 mL 50.00 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液中, 最佳吸附剂投加量为加入核桃壳 0.5 g; 核桃壳粉对水溶液中 Cr(VI) 的吸附去除率可达 95.39%。

(2) 核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附等温线符合 Langmuir 方程, 吸附过程可用二级动力学模型描述; 温度对核桃壳吸附 Cr(VI) 有显著的影响, 升高温度有利核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附, 随着体系温度的升高, 核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附量增加。在 301、308 和 318 K 条件下的最大吸附量分别为 20.54、26.00 和 29.53 g·kg⁻¹。

(3) 吸附过程是一个吸热的自发过程, 并且伴随有氧化还原反应的发生, 核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附

是一个包含氧化还原的极其复杂的反应过程。

参考文献:

- [1] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions a review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 6017–6027.
- [2] WanNgah W S, Hanaah M A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3935–3948.
- [3] 王焰新. 去除废水中重金属的低成本吸附剂: 生物质和地质材料的环境利用[J]. 地学前缘(中国地质大学, 北京), 2001, 8(2): 301–306. WANG Yan-xin. Removal of heavy metals from wastewaters using low cost sorbents: Applications of biomass and geomaterial to environmental protection[J]. *Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing)*, 2001, 8(2): 301–306.
- [4] 王宇, 高宝玉, 岳文文, 等. 改性玉米秸秆对水溶液中硝酸根的吸附动力学研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1458–1462. WANG Yu, GAO Bao-yu, YUE Wen-wen, et al. Adsorption of nitrate from aqueous solution by modified corn residues[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(9): 1458–1462.
- [5] 鲍士旦. 土壤农化分析(第三版)[M]. 北京: 中国农业出版社. 2000. BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2000.
- [6] Park D, Yun Y-S, Kim J Y, et al. How to study Cr(VI) biosorption: Use of fermentation waste for detoxifying Cr(VI) in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 136(2–3): 173–179.
- [7] 张增强, 张一平. 几个等温吸附模型热力学参数的计算方法[J]. 西北农业大学学报, 1998, 26(2): 94–98. ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping. Method of calculating the thermodynamic parameters from some isothermal absorption models[J]. *The Journal of Northwest Agricultural University*, 1998, 26(2): 94–98.
- [8] Agarwal G S, Bhuptawat H K, Chaudhari S. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(7): 949–956.
- [9] Alvarez P, Blanco C, Granda M. The adsorption of chromium(VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1–2): 400–405.
- [10] Hasan S H, Singh K K, Prakash O, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using agricultural waste 'maize bran'[J]. *Journal of Hazardous Materials*. In Press, Corrected Proof; 2008, 152(1): 356–365.
- [11] Bingol A, Ucin H, Bayhan Y K, et al. Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 94: 245–249.
- [12] Park D, Yun Y-S, Kim J Y, et al. How to study Cr(VI) biosorption: Use of fermentation waste for detoxifying Cr(VI) in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*. In Press, Corrected Proof; 2008, 136(2–3): 173–179.
- [13] Mohanty K, Jha M, Meikap B C, et al. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by Eichhornia crassipes[J]. *Chemical Engineering Journal*,

- 2006, 117(1):71-77.
- [14] Basha S, Murthy Z V P. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*[J]. *Process Biochemistry*, 2007, 142: 1521-1529.
- [15] Fang J, Gu Z, Gang D, et al. Cr(VI) Removal from aqueous solution by activated carbon coated with quaternized poly(4-vinylpyridine)[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(13):4748-4753.
- [16] Park D, Lim S-R, Yun Y-S, et al. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction[J]. *Chemosphere*, 2007, 70 298-305.
- [17] Park D, Lim S-R, Yun Y-S, et al. Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste[J]. *Bioresource Technology*, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2008.99(18):8810-8818.
- [18] 许彩霞, 戴友芝, 吴爱明. 米糠和麦麸对水中 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(9):53-56.
- XU Cai-xia, DAI You-zhi, WU Ai-ming. Biosorption study of Cr(VI) from aqueous solutions by rice bran and wheat bran[J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33(9):53-56
- [19] 张晋京, 窦森, 王淑华, 等. 玉米秸秆对 Cr(VI) 表观吸附过程的研究[J]. 土壤肥料, 2004(3):28-31.
- ZHANG Jin-jing, DOU Sen, WANG Shu-hua, et al. Studies on apparent adsorption processes of Cr(VI) on corn stalk[J]. *Soil Fertilizer*, 2004(3):28-31.
- [20] Pehlivan E, Altun T. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155:378-384.
- [21] Fiol N, Escudero C, Villares I. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99:5030-5036.
- [22] Dupont L, Guillon E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(18):4235-4241.
- [23] Wang X S, Li Z Z, Tao S R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution using walnut hull[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(2):721-729.
- [24] Wang X S, Li Z Z, Sun C. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents; Marine macroalgae and agricultural by-products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3):1176-1184.
- [25] Garg U K, Kaur M P, Garg V K, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140(1-2):60-68.
- [26] Acar F N, Malkoc E. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L.[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 94:13-15.
- [27] Nemr A E. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.161(1):132-141.
- [28] Park D, Lim S-R, Yun Y-S, et al. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction[J]. *Chemosphere*, 2007, 70:298-305.
- [29] Das D D, Mahapatra R, Pradhan J, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2000, 232:235-240.
- [30] 陶长元, 刘作华, 李晓红, 等. 米糠生物质解毒含铬(VI)水溶液的研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(2):11-15.
- TAO Chang-yuan, LIU Zuo-hua, LI Xiao-hong, et al. Study on detoxification of aqueous Cr(VI) solution with rice husk biomass[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(2):11-15.
- [31] Dupont L, Guillon E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(18):4235-4241.
- [32] Daneshvar N, Salari D, Aber S. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94(1):49-61.
- [33] 邹局春, 郑志锋, 凌敏, 等. 核桃壳纤维素降解的 FTIR 特征[J]. 林业科学, 2008, 44(3):30-35.
- ZOU Ju-chun, ZHENG Zhi-feng, LING Min, et al. Degradation of cellulose of walnut shell based on FTIR characteristics[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2008, 44(3):30-35.
- [34] Estevinho B N, Ratola N, Alves A, et al. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B137:1175-1181.
- [35] Yang L, Chen J P. Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(2):297-307.
- [36] Saha U K, Liu C, Kozak L M, et al. Kinetics of selenite adsorption on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes[J]. *Soil Science Society of American Journal*, 2004, 68:1197-1209.
- [37] Malkoc E, Nuhoglu Y. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions; Thermodynamic and kinetic studies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 54(3):291-298.
- [38] Suksabye P, Thiravetyan P, Nakbanpote W, et al. Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141:637-644.
- [39] Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 80(1):87-89.
- [40] Singh K K, Rastogi R, Hasan S H. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 290(1):61-68.
- [41] Ayla O, Dursun O. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*; determination of biosorption heats[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B100:219-229.