

Adsorption of Hexavalent Chromium in Water by Modified Aquatic Plants

Dengyue Yang, Xinrui Wu, Tao Liu, Bo Wang

Institute of Eco-Environmental Sciences, Liaoning Shihua University, Fushun Liaoning
Email: mygoddness@163.com

Received: Sep. 22nd, 2017; accepted: Oct. 7th, 2017; published: Oct. 13th, 2017

Abstract

In this paper, the aquatic plant litter adsorbents of Cr (VI) in water were prepared by chemical modification method using the litter wastes of *Phragmites communis*, *Cattail* and *Zizania latiflora* in artificial wetlands. The adsorption performance and adsorption mechanism of the modified litter of modified aquatic plants were studied by controlling the initial concentration of Cr (VI), the adsorption time and the pH of Cr (VI) solution. The results showed that the adsorption process of Cr (VI) was a rapid and slow process, and the adsorption was 8 h. The results showed that the adsorption process of Cr (VI) in the early stage of the adsorption process was rapid and adsorption after 8 hours to reach a balance. The quasi-second-order kinetic adsorption equation can better describe the adsorption process of Cr (VI) of the modified aquatic litter, and the Langmuir isotherm is more suitable for the modified litter. The saturated adsorption capacities of modified reed, cattail and *Zizania caduciflora* were 20.168, 19.5957 and 22.0419 mg·g⁻¹, respectively. The effect of pH on the adsorption of Cr (VI) by the modified aquatic plants was obvious, and the lower the pH, the less the adsorption of Cr (VI) on the modified aquatic plants.

Keywords

The Modified of Modified Aquatic Plants, Adsorption, Hexavalent Chromium

改性水生植物枯落物对水体六价铬的吸附

杨登越, 吴辛睿, 刘涛, 王博

辽宁石油化工大学生态环境研究院, 辽宁 抚顺
Email: mygoddness@163.com

收稿日期: 2017年9月22日; 录用日期: 2017年10月7日; 发布日期: 2017年10月13日

摘要

本文以人工湿地常用水生植物芦苇、香蒲和茭草的秋季枯落物废弃物为原料,利用化学改性方法制备高效吸附水中Cr(VI)的改性水生植物枯落物吸附剂。通过控制Cr(VI)初始浓度、吸附时间、Cr(VI)溶液pH,研究改性水生植物枯落物的吸附性能以及吸附机制。结果表明,改性水生植物枯落物对Cr(VI)的吸附过程是一个先快速后缓慢的过程,吸附8 h基本达到平衡。准二级动力学吸附方程能更好的描述改性水生植物枯落物对Cr(VI)的吸附过程,Langmuir等温线对改性水生植物枯落物的拟合效果更高。改性芦苇枯落物、香蒲枯落物、茭草枯落物的饱和吸附量 Q_m 分别为20.168、19.5957、22.0419 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。pH对改性水生植物枯落物对Cr(VI)的吸附影响明显,pH越小越不利于改性水生植物枯落物对Cr(VI)的吸附。

关键词

改性水生植物枯落物, 吸附, 六价铬

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

六价铬 Cr(VI)是水环境中一种常见的重金属污染物,它容易通过消化道、呼吸道及皮肤接触等途径侵入人体,对人体健康造成危害。随着经济的发展以及消费结构的变化,包括冶金、电气-电镀,涂料和颜料的生产,制革,木材防腐、铬化学品生产和纸浆造纸生产向环境中排放的含铬废水越来越多[1]。因此从水环境中去除 Cr(VI)是一项重要且有意义的研究,目前对于 Cr(VI)的有效去除方法包括化学还原法、生物修复法、石灰固化法及电动修复法等,但是上述方法均存在一定的局限性[2]。而吸附法的应用范围较广,是一项比较成熟的水处理技术。

目前已有研究采用林业废弃物、农业废弃物和工业有机废弃物等原料制作相对廉价的吸附剂对 Cr(VI)进行吸附研究,均得到较好的效果[3]。因此,本文以人工湿地常用水生植物芦苇、香蒲和茭草的秋季枯落物废弃物为原料,将纤维素改性方法应用于芦苇、香蒲和茭草枯落物的改性,以环氧氯丙烷作为醚化剂,在吡啶的催化作用下,与二甲胺发生交联反应,通过接入叔胺基团,改变芦苇、香蒲和茭草枯落物的表面电性。制备高效吸附水中 Cr(VI)的改性水生植物枯落物吸附剂。已有研究针对改性秸秆吸附水体磷酸盐以及硝酸盐方面的研究,但是针对改性秸秆对水体重金属尤其是水体六价铬的研究较少[4]。

利用这种方式制备的改性水生植物枯落物,以 Cr(VI)为目标污染物,通过控制 Cr(VI)溶液 pH、吸附时间、Cr(VI)初始浓度研究了改性芦苇、香蒲和茭草枯落物的吸附性能,采用动力学方程拟合,吸附等温线拟合的计算初步讨论了吸附机制,为应用改性水生植物枯落物处理含有 Cr(VI)的废水提供科学依据。并以期开发一种在工业上可行,且具有成本效益的环境兼容型吸附剂来去除废水中的 Cr(VI)。

2. 材料与方法

2.1. 主要试剂与溶液

准确称取 0.141 g 重铬酸钾固体,用蒸馏水溶解后,移入 500 mL 容量瓶,配制成 $0.282 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

标准溶液，其 Cr(VI)浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所用药品均为分析纯。

2.2. 改性水生植物枯落物的制备

原材料改性芦苇、香蒲和茭草枯落物经去离子水洗风干后，用植物粉碎机将原材料粉碎并过 100 目筛备用。

称取 20 g 粉碎后保存的改性芦苇、香蒲和茭草枯落物于锥形瓶中，依次加入 8 mL N-N-二甲基甲酰胺、12 mL 环氧氯丙烷、4 mL 二乙烯三胺、8 mL 三乙胺，在通风厨中 85°C 条件下反应 4 h，用去离子水反复清洗后抽滤，于空气干燥箱中 80°C 烘干，即制得即得改性芦苇枯落物 ML、改性香蒲枯落物 MX、改性茭草枯落物 MJ [5]。

2.3. 吸附实验

2.3.1. 吸附动力学

配制 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI)溶液，准确量取 25.0 mL 放入分别装有 0.1 g 改性芦苇枯落物 ML、改性香蒲枯落物 MX、改性茭草枯落物 MJ 的离心管中。将离心管置于恒温振荡器中，于 25°C ， $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下避光震荡并开始计时。在 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、24 h 取样，离心，过滤，测定溶液 Cr(VI)浓度。

2.3.2. 吸附等温线

配制 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、6.0、8.0、10.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI)溶液，准确量取 25.0 mL 不同浓度 Cr(VI)溶液至分别装有 0.1 g 改性芦苇枯落物 ML、改性香蒲枯落物 MX、改性茭草枯落物 MJ 的离心管中。将离心管置于恒温振荡器中，分别于 15°C 、 25°C 、 35°C ， $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下避光震荡 24 h。取出震荡样离心，过滤，测定溶液 Cr(VI)浓度。

2.3.3. 溶液 pH 的影响

配制 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI)溶液，准确量取 25.0 mL 放入分别装有 0.1 g 改性芦苇枯落物 ML、改性香蒲枯落物 MX、改性茭草枯落物 MJ 的离心管中，溶液 pH 采用 NaOH 和 HCl 调节，使溶液的 pH 初始值范围在 2~10 之间。将离心管置于恒温振荡器中，于 25°C ， $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下避光震荡 24 h。取出震荡样离心，过滤，测定溶液 Cr(VI)浓度。

2.3.4. 分析

用紫外分光光度法测定 Cr(VI)浓度。Zeta 电位分析仪(ZS90, Malvern Corporation)用于测定 AMB 的表面电位。实验数据用 SPSS 19.0 和 Excel 软件处理，曲线用 Origin 8.0 软件绘制。

3. 结果与讨论

3.1. 改性水生植物枯落物的基本理化性质

经测定未改性的芦苇枯落物、香蒲枯落物、茭草枯落物均带负电荷，Zeta 电位分别为 -3.57 、 -1.26 、 -2.74 mV 。经化学改性的芦苇枯落物、香蒲枯落物、茭草枯落物表面带正电荷，Zeta 电位分别为 $+12.11$ 、 $+16.42$ 、 $+10.56 \text{ mV}$ 。水生植物通过改性接入带正电的叔胺基团，有利于改性芦苇枯落物 ML、改性香蒲枯落物 MX、改性茭草枯落物 MJ 对带负电荷的 Cr(VI)的吸附。

控制 ML、MX、MJ 吸附 Cr(VI)的吸附能力主要由吸附剂表面的正电荷决定的，通过化学改性，增大了 ML、MX、MJ 表面正电荷数量，提高了吸附的静电作用力。结果，Cr(VI)被 ML、MX、MJ 表面通过静电作用吸附。改性后水生植物枯落物秸秆通过秸秆骨架上带正电的叔胺基团与水中阴离子的静电力

作用发生吸附，为物理吸附。

3.2. 吸附动力学

吸附动力学的研究可以增强对吸附机理的理解。吸附动力学主要涉及溶液中吸附剂对溶质的吸附速率。为了研究吸附过程的控制机理，本研究采用伪一阶方程和伪二阶方程拟合实验结果。

伪一阶方程：

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

伪二阶方程：

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}; \quad (2)$$

q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和达到吸附平衡后的吸附量，单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； t 是吸附时间，单位为 min ； k_1 和 k_2 是伪一阶方程和伪二阶方程的速率常数，单位分别为 min^{-1} 和 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

如图 1 所示，ML、MX、MJ 对 Cr(VI) 的吸附效果明显。ML、MX、MJ 对 Cr(VI) 的吸附均呈现出初期快速及中后期缓慢两个阶段，ML、MX、MJ 均在初始 4 h 对 Cr(VI) 的吸附较快，对 Cr(VI) 的吸附量迅速上升，并都在 8 h 吸附基本趋向稳定。

这是因为初期快速阶段，改性水生植物枯落物与 Cr(VI) 溶液界面吸附质浓度大，形成了大的吸附动力梯度，Cr(VI) 迅速占据改性水生植物枯落物外表面的吸附位点，当 Cr(VI) 进入改性水生植物枯落物内部孔径后，吸附质穿过外部大孔经过中孔并进一步进入小孔，在此过程中 Cr(VI) 浓度逐渐减小，吸附动力也随之减小，吸附速率逐渐减慢至吸附平衡。

如表 1 所示，准二级拟合相关系数 R^2 均比准一级动力学更大，理论平衡吸附量也与实验平衡吸附量接近，由上述分析可知准二级动力学方程能很好的描述改性水生植物枯落物对 Cr(VI) 的吸附行为，这一结论与其他吸附剂 Cr(VI) 的动力学吸附研究一致。

3.3. 吸附等温线

根据 ML、MX、MJ 对不同质量浓度 Cr(VI) 的吸附实验，由平衡质量浓度和吸附量绘制等温吸附曲线，如图 2 所示，从中可知，无论是何种改性水生植物枯落物，在初始阶段，对 Cr(VI) 的吸附量随着平衡质量浓度的增加而增大，当平衡质量浓度达到一定值之后，吸附量增加趋势减小，趋于稳定。

吸附等温线有 Langmuir 方程和 Freundlich 方程，常用于描述离子在吸附剂上的吸附过程：

Langmuir Equation:

$$q_e = \frac{bQ_m c_e}{1 + b c_e}; \quad (3)$$

Freundlich Equation:

$$q_e = K_f c_e^{1/n}; \quad (4)$$

其中 q_e 是平衡吸附容量，单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； c_e 是平衡浓度，单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； b 是 Langmuir 平衡常数，单位为 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ； Q_m 是最大理论吸附容量，单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_f 是 Freundlich 常数，单位为 $\text{mg}^{-1/n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1/n}$ ； $1/n$ 是 Freundlich 指数。

由表 2 可知，两种方程均能很好的拟合 ML、MX、MJ 的吸附数据。其中，Langmuir 等温线对改性水生植物枯落物的拟合效果更高，表明该吸附过程为单分子吸附。

改性水生植物枯落物的饱和吸附量 Q_m 分别为 20.168、19.5957、22.0419 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

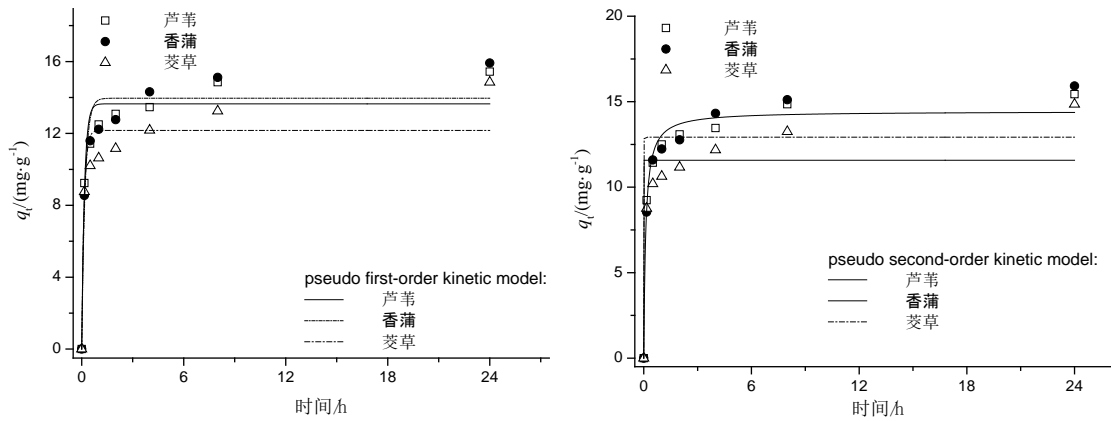


Figure 1. Different kinetic for the adsorption of Cr(VI)
图 1. 改性水生植物枯落物对 Cr(VI)的吸附动力学拟合曲线

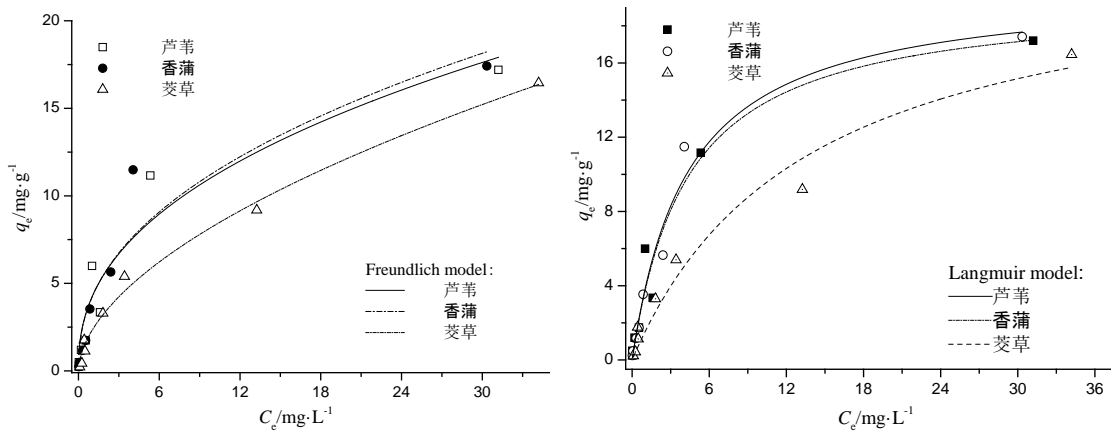


Figure 2. Isotherm fitting of Cr(VI) adsorption
图 2. 改性水生植物对 Cr(VI)的吸附等温线

Table 1. Kinetic parameters for Cr(VI) adsorption

表 1. 标准试验系统结果数据改性水生植物对 Cr(VI)的吸附动力学参数

Kinetic model	Parameter	芦苇	香蒲	茭草
pseudo-first-order	k_1/min^{-1}	2.0131	7.1522	6.2182
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	13.9588	12.1651	13.6469
	R^2	0.9261	0.8803	0.9368
pseudo-second-order	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.9681	0.9097	0.6451
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	5.5798	6.2187	14.4358
	R^2	0.9993	0.9996	0.9789

Table 2. Constants and correlation coefficients of Langmuir and Freundlich models for Cr(VI)

表 2. 改性水生植物对 Cr(VI)的吸附等温线参数

	Langmuir model			Freundlich model		
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_f/\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1/n}$	n	R^2
芦苇	20.168	0.2326	0.9747	4.2159	2.3782	0.9205
香蒲	19.5957	0.2332	0.9570	4.19987	2.3243	0.9093
茭草	22.0419	0.0733	0.9901	2.2986	1.7996	0.9677

3.4. pH 对 Cr(VI) 吸附的影响以及吸附机制

溶液 pH 值不仅会影响改性枯落物表面的电荷量、官能团和活性位点，还会影响 Cr(VI) 的存在形态，因此是吸附过程中一个非常重要的控制因素。

本实验研究了不同初始 pH 值下 ML、MX、MJ 对 Cr(VI) 的吸附效果，结果如图 3 所示。Cr(VI) 的吸附受 pH 值影响显著，Cr(VI) 在 ML、MX、MJ 上的去除量总体随 pH 的增加而减小；在 pH = 2 时，改性水生植物枯落物对 Cr(VI) 的去除量达到最高；且随着 pH 的增加，去除量逐渐减小，该结果与现有报道一致[6]。

1) 其主要原因在于 Cr(VI) 在溶液中一般以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 三种阴离子形式存在，这三种离子的含量根据溶液 pH 的不同而不同，当溶液 pH 低于 6.1 时， HCrO_4^- 是 Cr(VI) 的主要存在形态[7]；随着 pH 的增大，Cr(VI) 的主要存在形式逐渐转变为 CrO_4^{2-} 。已有研究得出， HCrO_4^- 由于具有较低的吸附自由能，所以比 CrO_4^{2-} 更容易被吸附。这是造成在低 pH 范围内 Cr(VI) 的吸附量较高的原因之一[8]。随着 pH 上升，由于溶液中 OH^- 的亲合力大于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的亲合力，吸附剂表面的活性点位被 OH^- 夺取，对 Cr(VI) 吸附能力下降，甚至不吸附[9]；

2) 静电作用也存在于 Cr(VI) 的吸附过程中。当溶液 pH 较低时，改性水生植物枯落物表面因发生质子化而带正电荷，有利于对 Cr(VI) 负离子产生静电吸引[10]。随着溶液 pH 升高，静电吸引力减弱；当溶液 pH 上升，pH 上升使吸附剂表面的官能团发生解离，成为负电性官能团，对同样带负电的 Cr(VI) 基团产生排斥[11]。

3) Cr(VI) 的吸附随溶液 pH 的增大而减弱，这一现象同时也反映了 Cr(VI) 吸附过程中的氧化还原吸附机理[12] [13]。当溶液酸性较强时，Cr(VI) 具有很高的正电位和很强的氧化能力，容易与电子供体发生氧化还原反应。所以在酸性条件下，Cr(VI) 极易被还原为 Cr(III)，同时改性水生植物枯落物表面被氧化。Cr(III) 通过与改性水生植物枯落物表面含氧酸性官能团之间的交换作用而被吸附[14] [15] [16]。

4. 结论

1) 改性水生植物枯落物对 Cr(VI) 的吸附过程是一个先快速后缓慢的过程，吸附 8 h 基本达到平衡。

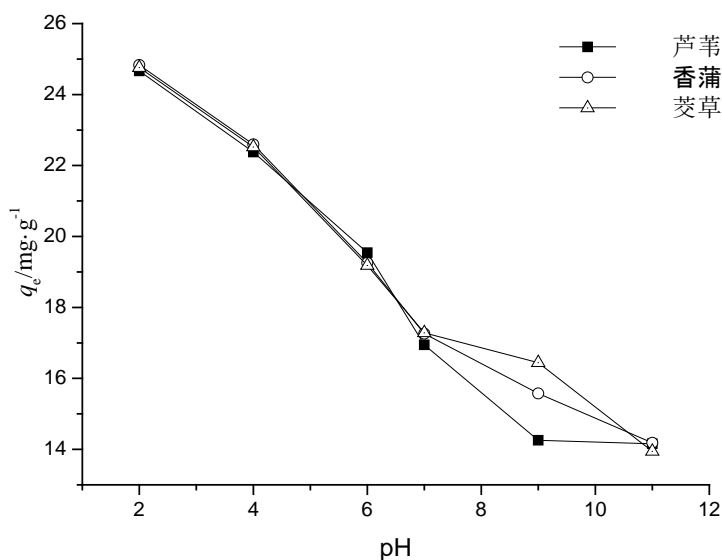


Figure 3. Effects of pH on Cr(VI) adsorption

图 3. pH 对吸附作用的影响

2) 准二级动力学吸附方程能更好的描述改性水生植物枯落物对 Cr(VI)的吸附过程, Langmuir 等温线对改性水生植物枯落物的拟合效果更高, 该吸附过程为单分子吸附。改性芦苇枯落物、香蒲枯落物、茭草枯落物的饱和吸附量 Q_m 分别为 20.168、19.5957、22.0419 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3) pH 对改性水生植物枯落物对 Cr(VI)的吸附影响明显, pH 越小越不利于改性水生植物枯落物对 Cr(VI)的吸附。

4) 改性水生植物枯落物对 Cr(VI)的吸附以离子交换作用、静电作用以及氧化还原作用决定。

参考文献 (References)

- [1] 曹晓强, 颜炳琪, 王倩, 等. 硅酸镁锂的有机改性及对 Cr(VI)的吸附特性[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(2): 173-181.
- [2] 秦泽敏, 董黎明, 刘平, 等. 零价纳米铁吸附去除水中六价铬的研究[J]. 中国环境科学, 2014(12): 3106-3111.
- [3] 杨剑梅, 高慧, 李庭, 等. 稻草秸秆对水中六价铬去除效果的研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(10): 78-82.
- [4] 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.
- [5] Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W., *et al.* (2002) A New Procedure to Produce Lignocellulosic Anion Exchangers from Agricultural Waste Materials. *Bioresource Technology*, **83**, 195-198. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00220-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00220-6)
- [6] 裘凯栋, 黎维彬. 水溶液中六价铬在碳纳米管上的吸附[J]. 物理化学学报, 2006, 22(12): 1542-1546.
- [7] Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., *et al.* (2015) Application of Biochar for the Removal of Pollutants from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, **125**, 70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- [8] Hong, R.Y., Fu, H.P., Di, G.Q., *et al.* (2008) Facile Route to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Nanocomposite Used as A Precursor of Magnetic Fluid. *Materials Chemistry and Physics*, **108**, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.014>
- [9] Greenleaf, J.E., Cumbal, L., Staina, I., *et al.* (2003) Abiotic As (III) Oxidation by Hydrated Fe (III) Oxide (HFO) Microparticles in a Plug Flow Columnar Configuration. *Process Safety and Environmental Protection*, **81**, 87-98. <https://doi.org/10.1205/095758203321832552>
- [10] Ji, L., Chen, W., Duan, L., *et al.* (2009) Mechanisms for Strong Adsorption of Tetracycline to Carbon Nanotubes: A Comparative Study Using Activated Carbon and Graphite as Adsorbents. *Environmental Science & Technology*, **43**, 2322-2327. <https://doi.org/10.1021/es803268b>
- [11] Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., *et al.* (2005) Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon—A Critical Review. *Chemosphere*, **58**, 1049-1070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>
- [12] Zhou, J., Song, H., Ma, L., *et al.* (2011) Magnetite/Graphene Nanosheet Composites: Interfacial Interaction and Its Impact on the Durable High-Rate Performance in Lithium-Ion Batteries. *RSC Advances*, **1**, 782-791. <https://doi.org/10.1039/c1ra00402f>
- [13] Von Oepen, B., Kördel, W. and Klein, W. (1991) Sorption of Nonpolar and Polar Compounds to Soils: Processes, Measurements and Experience with the Applicability of the Modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere*, **22**, 285-304. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(91\)90318-8](https://doi.org/10.1016/0045-6535(91)90318-8)
- [14] Peng, H., Pan, B., Wu, M., *et al.* (2012) Adsorption of Ofloxacin and Norfloxacin on Carbon Nanotubes: Hydrophobicity-and Structure-Controlled Process. *Journal of Hazardous Materials*, **233**, 89-96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.058>
- [15] Peng, H., Feng, S., Zhang, X., *et al.* (2012) Adsorption of Norfloxacin onto Titanium Oxide: Effect of Drug Carrier and Dissolved Humic Acid. *Science of the Total Environment*, **438**, 66-71. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.045>
- [16] Bastami, T.R. and Entezari, M.H. (2012) Activated Carbon from Carrot Dross Combined with Magnetite Nanoparticles for the Efficient Removal of P-Nitrophenol from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, **210**, 510-519. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.011>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5485，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org