

Study on Absorption Properties and Mechanism of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution on Shenfu Coal

Zhuannian Liu, Wansong Zhang, Liang Chen, Xiaogang Han, Yuenan Li

College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

Email: zhuannianliu@163.com, wanwan1985301@sina.com

Abstract: The Shenfu coal particles (-60 mesh), as a low-cost adsorbent, were used to adsorb Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} from aqueous solution in this paper. Batch kinetic and isotherm were studied. The kinetics of adsorption well followed the pseudo second-order kinetics and adsorption rate constants of Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} on Shenfu coal were 5.54×10^{-2} , 28.72×10^{-2} , $1.97 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. In addition, equilibrium adsorption data of Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} on Shenfu coal can be described in terms of Langmuir isotherm. The adsorption capacities on Shenfu coal were in order of $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. The adsorption thermodynamic parameters free energy (ΔG) of Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} were -16.88, -13.39, -14.48 kJ/mol, respectively, which indicates the adsorption process was spontaneous.

Key word: Shenfu coal; adsorption; heavy metal ions

神府煤对重金属离子的吸附性能和机理研究

刘转年, 张万松, 陈亮, 韩晓刚, 李月楠

西安科技大学地质与环境学院, 陕西西安 710054

Email: zhuannianliu@163.com, wanwan1985301@sina.com

摘要: 以陕北神府煤作吸附剂, 经研磨后过 60 目筛得到煤颗粒, 研究其对水溶液中 Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 的吸附性能和机理。结果表明, 神府煤对 Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 的吸附符合 pseudo-second-order 吸附动力学模型。 Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 的二级吸附速率常数分别为 5.54×10^{-2} , 28.72×10^{-2} , $1.97 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。吸附等温线研究表明, 神府煤对 Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 的吸附均符合 Langmuir 模型, 吸附量表现为 $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$; Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 的吸附热力学参数 ΔG 分别是 -16.88, -13.39, -14.48 kJ/mol, 表明吸附是自发过程。

关键词: 神府煤; 吸附; 重金属离子

神府煤变质程度较低, 具有低灰、低硫、发热量高、水分高、表面含氧官能团较多、化学性能好, 内表面积发达, 具有显著的吸附和离子交换功能, 是一种天然的吸附剂。Belgin Bayat^[1]研究表明, 粉煤灰对 Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} 等均有较好的处理效果。Papandreou^[2]将粉煤灰制成具有高孔隙率和机械强度, 直径 3~8mm 的小球, 用于吸附水溶液中的 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} , 吸附容量分别达到 20.92 mg/g 和 18.98 mg/g。LIU Zhuan-nian^[3]通过筛分和高能球磨得到不同粒度的煤粉, 结果表明超细煤粉对苯胺的吸附性能量明显好于其他煤粉。LIU Zhuan-nian^[4]通过筛分和高能球磨

得到不同粒度的煤粉, 研究了粒度变化结果证明超细煤粉的吸附能力明显高于煤颗粒。本文采用神府煤为吸附剂, 对水溶液中的重金属离子进行吸附实验, 常温下研究了吸附动力学、吸附等温线, 并对吸附机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料及主要仪器

实验采用陕北神府煤, 对其研磨后经过 60 目筛, 其煤质分析见表 1。重金属离子溶液由其相应的盐类化合物 (AR) 配制。主要仪器有 VIS-T220 型可见分

光度计（北京瑞利分析仪器公司）、SHA-B 型恒温水浴振荡器（常州国华电器有限公司）、PHS-3C 型精密 pH 计等。

Table 1 Industrial and elemental analysis of Shenfu coal

表 1 神府煤的工业和元素分析

工业分析				元素分析					
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{ad}	$S_{t,d}$	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	O_{daf}	
7.29	4.27	36.42	60.87	0.38	81.75	4.79	1.10	11.95	

注： M_{ad} 、 A_d 、 V_{daf} 、 FC_{ad} 分别表示分析基水分、干燥基灰分、干燥无灰基挥发分和干燥基固定碳； $S_{t,d}$ 表示干燥基全 S； C_{daf} 、 H_{daf} 、 N_{daf} 、 O_{daf} 分别表示干燥无灰基 C、H、N、O 含量。

1.2 试验方法

称取一定量神府煤置于 250mL 的具塞锥形瓶中，加入酸度一定的重金属离子溶液 100mL，常温下在振荡器上连续振荡一定时间，放置一段时间后，干过滤，分析滤液中重金属离子的浓度，由下式计算吸附率。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中， η 为溶液中重金属离子的吸附率（%）； C_0 为溶液中重金属离子的初始浓度（mg/L）； C_t 为吸附后重金属离子的浓度（mg/L）；

1.3 分析方法

水溶液中 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度采用直接吸人火焰原子吸收法测定(GB/T 7475-1987)。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

称取 0.5g 神府煤投入金属离子浓度为 20mg/L 的溶液中吸附不同时间，取上清液测定金属离子浓度，结果如图 1 所示。由图 1 可以看出，神府煤对 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量在前 30min 迅速增加，后增加速度减小，经过 120min 吸附量不再增加，吸附达到平衡。三种金属离子的吸附量为 $Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ 。

Lagergren 一级吸附速率方程和二级吸附速率方程是普遍应用的两种动力学速率方程^[5]。基于固体吸附量的 Lagergren 一级吸附速率方程的线性形式为：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

式中， q_t 为 t 时的吸附量（mg/g）； k_1 为一级吸附速率常数（1/min）， q_e 为平衡吸附量（mg/g）。

基于固体吸附量的二级吸附速率方程的线性形式为：

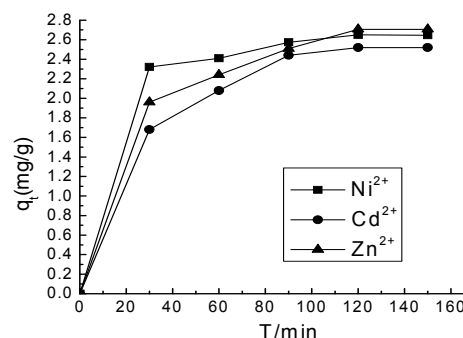


Fig. 1 Kinetics curves of Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} on Shenfu coal

图 1 神府煤吸附 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的吸附动力学曲线

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

式中， k_2 为二级吸附速率常数（ $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ），其余同前。如果吸附过程符合二级动力学模型，以 t/q_t 对 t 作图，可得到一条直线，在此之前不需要知道任何参数^[6]。

将各种离子的吸附量和时间 t 的关系分别按 Lagergren 一级吸附速率方程和二级吸附速率方程进行线性拟合^[7]，结果见表 2。由表 2 可见 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 离子在神府煤上的吸附显示二级吸附速率方程回归的线性相关系数均大于用 Lagergren 一级吸附速率方程回归的线性相关系数，且有方程计算得出的平衡吸附量($q_{e,c}$)与试验所得平衡吸附量(q_e)非常接近。说明对神府煤对三种金属离子的吸附符合二级吸附速率方程。 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的二级吸附速率常数分别为 5.54×10^{-2} 、 28.72×10^{-2} 、 $1.97 \times 10^{-2} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ 。

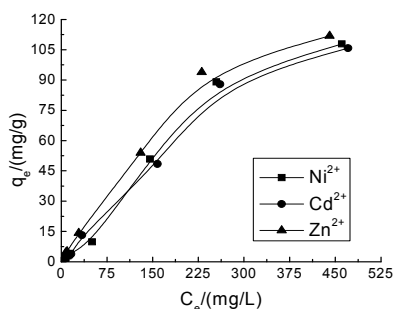
Table 2 Fitting results of liner kinetic equation

表 2 神府煤吸附 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的动力学方程拟合结果

metal ions	Lagergren first-order			Pseudo second-order		
	q_e (mg/g)	k_1 ($\times 10^{-2}/min^{-1}$)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 ($\times 10^{-2} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2
Ni^{2+}	1.64	3.82	0.9763	2.76	5.54	0.9997
Cd^{2+}	1.50	2.51	0.9644	2.81	28.72	0.9978
Zn^{2+}	7.57	5.11	0.9491	2.91	1.97	0.9979

2.2 吸附等温线

25℃下，取 0.5g 神府煤投入含有不同浓度的 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 溶液中吸附 120min，得到吸附等温线如图 2 所示。

Fig. 2 Isotherm curves of Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ on Shenfu coal图2 神府煤吸附 Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺离子的吸附等温线

由图2可知,神府煤对重金属离子吸附性能 Zn²⁺>Ni²⁺>Cd²⁺。将神府煤吸附重金属的等温线数据用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程进行拟合。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{bQ^0}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{Langmuir 吸附等温式})$$

Table 3. Langmuir and Freundlich constants adsorption of Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ on Shenfu coal表3 神府煤吸附 Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺的吸附等温线回归数据

metal ions	Langmuir				Freundlich		
	<i>b</i>	<i>Q</i> ⁰	<i>R</i> ²	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	<i>K_f</i>	<i>n</i>	<i>R</i> ²
Ni ²⁺	0.0011	249.38	0.9965	-16.88	4.0656	0.976	0.9917
Cd ²⁺	0.0045	73.21	0.9867	-13.39	3.054	1.027	0.9887
Zn ²⁺	0.0029	191.21	0.9948	-14.48	1.308	1.17	0.9962

2.3 吸附机理探讨

神府煤内含有腐殖酸类的物质,具有羟基、羧基等活性基团,具有较大的比表面和微孔结构,因此金属离子在其表面既能发生物理吸附,又能发生化学吸附。腐植酸对金属离子的吸附作用包括离子交换、配合或螯合反应等。神府煤中的活性基团可以离解出氢离子^[9], $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}^+$,使其表面带有负电荷。在溶液 pH 值较低时,介质较高的酸度不利于活性基团的离解,使其解离平衡逆向移动,吸附后溶液的酸度降低, pH 值有所升高,这时吸附以物理吸附为主,主要表现为离子交换作用,溶液中的 H⁺和金属离子有较强的竞争,使金属离子与活性基团间的作用较弱,吸附率不高^[10];而当溶液 pH 值较高时,金属离子与活性基团之间存在较强的作用,可发生螯合或配合反应: $n\text{RCOO}^- + m\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Mm}(\text{RCOO})_n$,使吸附率大幅提高,且反应有利于活性基团的解离,生成更多的 H⁺,使吸附后的溶液 pH 值普遍降低^[10],这时吸附以化学吸附为主。

式)

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (\text{Freundlich 吸附等温式})$$

式中, Q^0 为构成单分子层吸附时单位质量吸附剂的饱和吸附量, mg/g; *b* 为与吸附能和吸附热有关的常数; C_e 为平衡时溶液中剩余吸附质的量, mg/L; K_f 和 *n* 为 Freundlich 中与吸附有关的常数。

神府煤吸附不同金属离子的吸附等温线回归数据结果见表3。由表3可以看出,神府煤对 Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺的吸附等温线采用 Langmuir 吸附等温式回归的相关系数均高于 Freundlich 吸附等温式,表明神府煤对三种金属离子的吸附更符合 Langmuir 等温式。

由 $\Delta G = -RT \ln b$ 可求得吸附过程的 ΔG 约 -10~-20 kJ/mol,说明吸附过程中物理吸附和化学吸附并存^[8]。

3 结论

本文研究了神府煤对 Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺重金属离子的吸附性能。结果证明:神府煤对 Zn²⁺的吸附能力最好;神府煤对 Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺的吸附符合 Pseudo second-order 吸附动力学模型, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺的二级吸附速率常数分别为 5.54×10^{-2} , 28.72×10^{-2} , $1.97 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。热力学研究结果表明, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺吸附平衡均符合 Langmuir 模型,吸附量表现为 Zn²⁺>Ni²⁺>Cd²⁺,三种金属离子吸附热力学参数 ΔG 约 -10~-20 kJ/mol,表明吸附是自发反映过程。吸附作用的形式主要表现为离子交换和表面配合反应。

References(参考文献)

- [1] Belgin Bayat. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ash, The case of chromium(VI) and cadmium(II) [J]. Journal of Hazardous Materials B95 (2002): 275-290.
- [2] Papandreu A, Stoumaras C.J, Panias D. Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148: 538-547.
- [3] LIU Zhuan-nian, ZHOU An-ning, WANG Gui-rong et al. Adsorption behavior of methyl orange onto modified ultrafine

- coal power[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009,(6):942-948.
- [4] LIU Zhuan-nian, LIU Yuan, ZHAO Xiao-guang. Preparation of ultra-fine forming fly ash based adsorbent and its properties [J]. Journal of china coal society, 2009, 34 (9):1263-1267.
- [5] M.Otero, F.Rozada, L.F.Calvo, A.I.García, A.Morán. Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges[J]. Biochemical Engineering Journal 2003,15:59-68.
- [6] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption process [J]. Process Biochemistry, 1999,34:451-465.
- [7] Pengthamkeeratip, Satapanajarat, Singchano. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash [J]. J Hazard Mater, 2008,153 (3):1149-1156.
- [8] YU Ying, ZHUANG Yuan-yi, WANG Zhong-hua, et al. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin [J]. Chemosphere, 2004,54(2):425-430.
- [9] Giray E S V, Chen C, Takanohashi T et al. Increase of the Extraction Yield of Coals by the Addition of Aromatic Amines[J]. Fuel, 2000,79:1533-1538.
- [10] Marijana Erk, Ljerka Musani, Biserka Raepor. The interactions of ^{54}Mn with humic substances of freshwater sediment origin [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 1997,35(2)203-219.