

# Adsorption of Aqueous Cr(VI) on Polyaniline: Adsorption Isotherms and Adsorption Kinetics

Shaolan DING, Changle ZHENG, Jiahong WANG

College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China

Email: zhengchangle@163.com

**Abstract:** In the study, polyaniline (PAN) was used as adsorbent to remove Cr(VI) from aqueous solutions. Adsorption kinetics and isotherms of Cr(VI) onto the PAN were determined by batch experiments. Results showed that the experimental data of adsorption isotherms can be fitted greatly by the Freundlich model, which indicated that the adsorption process is heterogeneous. Temperature had less effect on the adsorption of Cr(VI) on PAN, The adsorption capacity of PAN were 3.36mmol/g, 3.46mmol/g and 3.58mmol/g at the temperature of 15°C, 25°C, 35°C. Adsorption kinetics of Cr(VI) over PAN obeyed pseudo-second-order model. The Cr(VI) adsorption on PAN was highly pH dependence and Cr(VI) adsorption amount on PAN decreased monotonously with increasing pH. The adsorption amount of Cr(VI) is 4.93mmol/g at 25°C and pH 2.28.

**Key words:** Adsorption; Cr(VI); Adsorption isotherms; Adsorption kinetics

## 聚苯胺对水中Cr(VI)的平衡吸附及吸附动力学研究

丁绍兰, 郑长乐, 王家宏

陕西科技大学资源与环境学院, 中国 陕西 西安 710021

Email: zhengchangle@163.com

**摘要:** 利用聚苯胺(PAN)为吸附剂, 研究其对Cr(VI)的吸附。通过平衡吸附实验和动力学实验, 研究了Cr(VI)在PAN上的吸附等温线和吸附动力学。结果表明, 平衡吸附遵循Freundlich等温方程, 表明PAN对Cr(VI)的吸附为非均质吸附。PAN对Cr(VI)的吸附量受温度的影响较小, 15°C、25°C、35°C下, 平衡吸附量分别为3.36mmol/g、3.46mmol/g和3.58mmol/g。PAN对Cr(VI)的吸附符合拟二阶动力学方程。同时, 实验表明, PAN对Cr(VI)的吸附受pH影响很大, 吸附量随着pH的增大而减小。25°C, pH=2.28条件下, PAN对Cr(VI)的吸附量达到4.93mmol/g。

**关键词:** 吸附; Cr(VI); 吸附等温线; 吸附动力学

### 1 前言

随着工业技术的发展, 重金属的污染日趋严重, 其中铬(Cr)是工业废水中毒性较强的主要污染物之一。含铬废水主要来源于电镀、冶金、化工、制革等行业。自然环境中, 铬以三价铬 Cr(III)和六价铬 Cr(VI)两种价态存在, Cr(III)在水溶液中以阳离子形式存在, 而 Cr(VI)则以铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )和重铬酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )阴离子形式存在。Cr(VI)毒性远大于 Cr(III), 约是 Cr(III)毒性的 100 倍。同时, Cr(VI)能够在人体内富集, 对消化道和皮肤有刺激性, 具有致癌性, 严重危害人类的健康<sup>[1]</sup>, 我国已将铬及其化合物列为水中优先控制污染源之一。国家标准规定, 工业废水中铬含量必须

基金项目: 陕西省科技厅工业攻关项目(2009K10-03); 陕西科技大学校级自选项目(ZX09-05); 陕西科技大学创新基金(CX/06-3-13)。

小于 0.05mg/L。目前, 含铬废水的处理主要有氧化还原、化学沉淀、电解、生物修复、离子交换以及吸附法<sup>[2-8]</sup>等。其中, 吸附法因操作简单、投资少、处理效果好、处理后废水可循环使用、吸附剂可再生利用等优点而越来越受到人们的关注。

传统的吸附处理过程中, 所涉及的吸附剂主要有活性炭、吸附树脂、壳聚糖以及非粮生物质类吸附剂等<sup>[9-15]</sup>。本文以合成聚苯胺(PAN)为吸附剂, 研究其对水溶液中 Cr(VI)的吸附。

### 2 实验部分

#### 2.1 材料与仪器

吸附剂: 聚苯胺通过化学氧化法在实验室合成;

试剂: 氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、丙酮、二苯碳酰二肼(DPC)等均为分析纯;

主要仪器：UV759 紫外-可见分光光度计，上海精科仪器有限公司；HYG-2a 回转式恒温振荡摇瓶柜上海欣蕊仪器有限公司；78-1 磁力搅拌器，江苏金坛正基仪器有限公司；BS224S 分析天平，北京赛得利斯仪器公司；pH323，德国 WTW 公司。

## 2.2 实验方法

用重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )准确配置浓度为 25mmol/L 储备液(以 Cr(VI)浓度计)备用。用 GB7476-87 二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(VI)的浓度<sup>[16]</sup>。实验中 pH 的调节均使用 0.1 mol/L NaOH 和 HCl 溶液。由预实验可以得到，吸附 24 h 即可达到吸附平衡，因此实验中吸附时间选择为 24 h，吸附平衡 pH=5.3±0.3。

### 2.2.1 吸附等温线

在 50 mL 浓度为 10~100 mg/L Cr(VI)溶液中，分别加入 0.0250 g PAN。在 15℃、25℃和 35℃恒温振荡 24 h，转速为 100 r/min。吸附平衡后，使用 0.45 μm 醋酸滤膜过滤，滤液稀释，使用 pH 计测定平衡 pH；用紫外-可见分光光度计(最大吸收 540nm)测定吸光度，计算 PAN 对 Cr(VI)吸附量。平衡吸附量按(1) 计算：

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

式中： $Q_e$ 为测定平衡吸附量(mmol/g)； $C_0$ 为吸附初始浓度(mmol/L)； $C_e$ 为平衡浓度(mmol/L)； $V$ 为溶液体积(L)； $M$ 为吸附剂投加量(g)。

### 2.2.2 吸附动力学

在 500 mL 浓度为 1.25 mmol/L、2.5 mmol/L 和 5mmol/L Cr(VI)溶液中，分别加入 0.2500 g PAN 吸附剂，使用磁力搅拌器，25℃下恒温搅拌 24 h，每隔一定时间取样 4 mL，0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤、稀释，540 nm 测定吸光度，并计算 PAN 对 Cr(VI)的吸附量；pH 计测定平衡 pH。吸附量的计算使用式(1)。

### 2.2.3 pH 对 PAN 吸附 Cr(VI)的影响

在 50 mL 浓度为 2.5 mmol/L Cr(VI)溶液中，分别加入 0.2500 g PAN 吸附剂，调节 pH 分别为 2~9，25℃恒温振荡 24 h。吸附平衡后，用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤、稀释，pH 计测定平衡 pH；540 nm 测定吸光度，计算 PAN 对 Cr(VI)吸附量；pH 计测定平衡 pH。吸附量的计算使用式(1)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸附等温线

不同温度(15℃、25℃、35℃)条件下，PAN 对 Cr(VI)的吸附等温线如图 1 所示。根据图 1 可知，随着平衡浓度的不断增大，Cr(VI)的吸附量呈现上升趋势，当平衡浓度达到一定程度时，吸附量趋于平衡；而随着初始浓度的增大，Cr(VI)的去除率呈下降趋势。25℃，初始浓度为 0.5 mmol/L、2.5 mmol/L 和 5 mmol/L 时，PAN 对 Cr(VI)的吸附量分别为 0.99 mmol/g、2.75 mmol/g 和 3.46 mmol/g。15℃、25℃和 35℃下，PAN 对 Cr(VI)的平衡吸附量分别为 3.37 mmol/g、3.34 mmol/g 和 3.58 mmol/g，Cr(VI)的平衡吸附量基本没有变化。这说明在 15℃~35℃范围内，温度对 Cr(VI)吸附量的影响较小。由吸附等温线可以看出，与其他种类吸附剂<sup>[8-15]</sup>相比，PAN 对 Cr(VI)的吸附量远高于其他类吸附剂，具有明显的优势。

利用 Langmuir 和 Freundlich 理论模型对实验数据进行进一步拟合，拟合参数见表 1 所示。Langmuir 和 Freundlich 理论方程如下：

Langmuir 理论方程：

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

式中： $Q_e$ 为测定平衡吸附量(mmol/g)； $Q_m$ 为吸附剂最大吸附量(mmol/g)； $C_e$ 为平衡浓度(mmol/L)； $b$ 为亲和系数(L/mmol)。

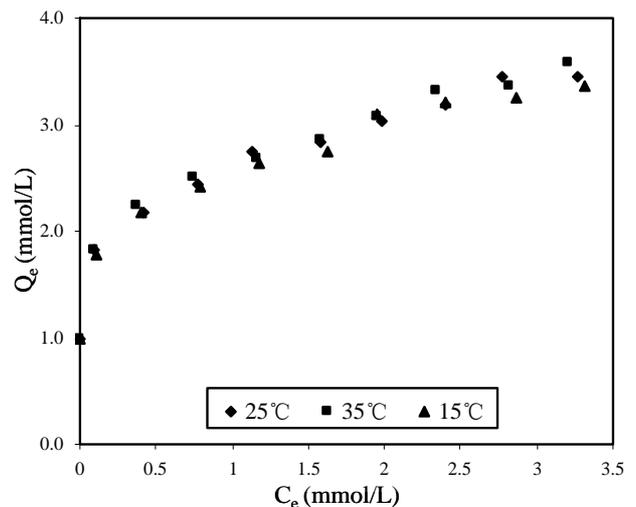


Figure 1 Adsorption isotherms of Cr(VI) on the PAN at 15℃、25℃、35℃

图 1 不同温度下 Cr(VI)的吸附等温线

**Table 1 The parameters for Langmuir model and Freundlich model**  
**表 1 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数**

温度	Freundlich			Langmuir		
	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$Q_m$	$b$	$R^2$
15°C	2.6321	0.1924	0.9928	2.6983	90.3902	0.8903
25°C	2.6953	0.1878	0.9903	2.7337	118.7097	0.8853
35°C	2.7371	0.1844	0.9915	2.7601	134.1852	0.8873

Freundlich 理论方程:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

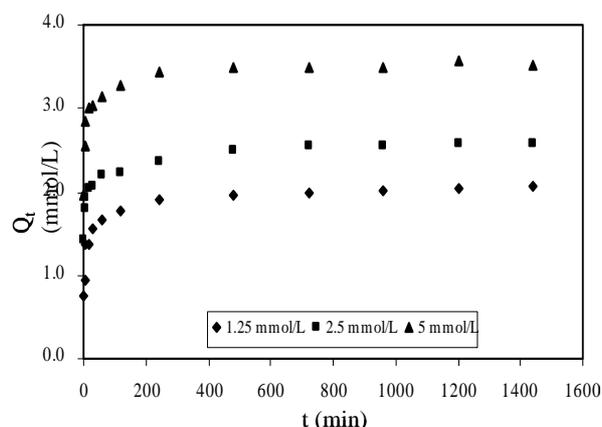
式中:  $Q_e$  为测定平衡吸附量(mmol/g);  $Q_m$  为吸附剂最大吸附量(mmol/g);  $C_e$  为平衡浓度(mmol/L);  $K_f$  和  $1/n$  为经验常数。

通过以上数据可以看到, Freundlich 比 Langmuir 方程的拟合效果更好。三种温度下, 用 Freundlich 方程拟合所得的相关系数  $R^2 > 0.99$ , 能够很好的描述吸附等温线, 表明 PAN 对 Cr(VI)的吸附呈非均质吸附特性。而用 Langmuir 方程拟合所得的相关系数  $R^2$  在 0.88~0.90 之间, 相关性相对较低, 说明 PAN 对 Cr(VI)的吸附为非单层吸附, 即为多层吸附。

$K_f$  代表吸附剂吸附作用力的大小, 在三种温度下,  $K_f$  的值基本不变, 说明温度对吸附的影响较小, 这与实验结果相一致。  $1/n$  称为吸附指数, 一般认为  $1/n$  介于 0.1~0.5 时, 为容易吸附, 而  $1/n > 2$  时, 认为物质难以吸附。实验中,  $1/n$  介于 0.18~0.2 之间, 说明 PAN 对 Cr(VI)的吸附容易进行。

### 3.2 吸附动力学

25°C, 不同初始浓度 (1.25 mmol/L, 2.5 mmol/L, 5 mmol/L) PAN 对 Cr(VI)溶液的吸附动力学曲线如图 2 所示。由图可知, 吸附初始阶段, 吸附量迅速增大,



**Figure 2 Adsorption kinetics of Cr(VI) on the PAN at different initial concentrate and 25°C**

**图 2 25°C 下不同初始浓度 Cr(VI)吸附动力学曲线**

随着吸附时间的增长, 吸附趋势逐渐平缓, 吸附 3~4 h 基本达到平衡。其原因可能是, 吸附一般包括两个过程, 初始阶段为颗粒外部扩散 (又称膜扩散) 阶段, 吸附质从溶液中扩散到吸附剂表面, 这个过程一般速率比较快; 第二阶段为孔隙扩散阶段, 吸附质在吸附剂孔隙中继续向吸附点扩散。一般而言, 吸附速度主要由孔隙扩散速度来控制。

为了更好的分析 Cr(VI)在 PAN 上的动力学过程, 分别用 Lagergren 拟一阶动力学、拟二级动力学方程对吸附动力学数据进行进一步拟合, 说明动力学过程。拟合相关参数如表 2 所示。其方程如下:

拟一阶动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (4)$$

拟二阶动力学方程:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

方程(4)和(5)中,  $Q_e$  为平衡吸附量(mmol/g);  $Q_t$  为 t 时刻吸附量(mmol/g); t 为吸附时间(min);  $K_1$ 、 $K_2$  分别为拟一阶和拟二阶方程中的系数。

由表 2 可以清楚的看出, 拟一阶动力学方程的线性关系比较低, 且拟合理论吸附量与实际吸附量相差甚远, 因此拟一阶动方程不能很好的描述 Cr(VI)在 PAN 上的整体吸附动力学; 而拟二阶动力学方程呈现很好的线性关系, 其线性相关性  $R^2 > 0.999$ , 拟合理论平衡吸附量 2.06 mmol/g、2.59 mmol/g、3.54 mmol/g, 与实际吸附量基本一致, 即拟二阶动力学方程可以很好的与实验数据相吻合, 说明在 PAN 对 Cr(VI)的吸附符合拟二级动力学模型。随着溶液初始浓度的增大, 二阶动力学系数  $K_2$  逐渐变小, 这表明随着初始浓度的增大, PAN 对 Cr(VI)的吸附速率逐渐降低, 实验中, 以 1.25mmol/L 吸附最快, 2.5mmol/L 次之, 5mmol/L 最慢。

拟二阶动力学方程包括了外部膜扩散、吸附和粒

**Table 2 The parameters simulated by Pseudo-first-order model and Pseudo-second-order model**  
**表 2 拟一级动力学方程和拟二级动力学方程拟合参数**

$C_0$ (mmol/L)	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程		
	$K_1$	$Q_e$	$R^2$	$K_2$	$Q_e$	$R^2$
1.25	0.0013	0.83	0.8279	1.3732	2.06	0.9996
2.5	0.0011	0.84	0.8777	0.4953	2.59	0.9998
5	0.0013	0.81	0.7612	0.1116	3.54	0.9999

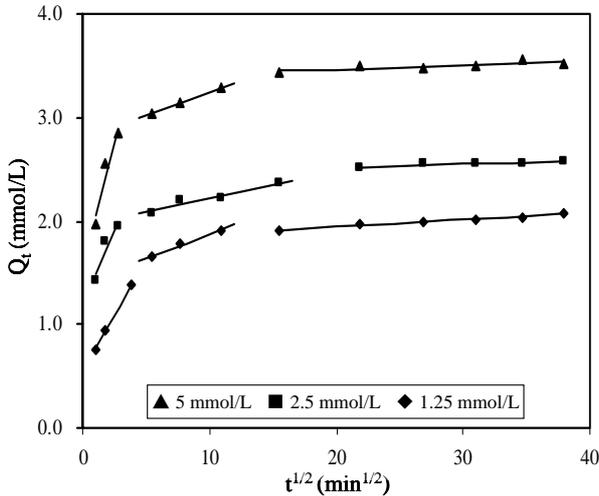


Figure 3 Intraparticle diffusion model for adsorption of Cr(VI) at different initial concentration on PAN

图 3 不同浓度吸附动力学曲线的粒子内扩散方程拟合

子内扩散 3 个步骤, 为进一步探究吸附机理, 用粒子内扩散方程(6)对动力学数据进行进一步拟合。该方程把粒子内的扩散作为速率的主要控制步骤, 拟合曲线如图 4。

$$Q_t = Kt^{1/2} \quad (6)$$

式中:  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量(mmol/g);  $K$  为内部颗粒扩散的速率常数。

由图 4 可以看出, 拟合的点表现出 3 种不同斜率的线性关系, 说明在吸附过程中经过了几个不同的步骤, 影响 Cr(VI)吸附的因素不止一个。吸附初始阶段, 斜率较大, 这可能主要是 Cr(VI)在 PAN 表面的扩散吸附, 在这个过程中, 粒子内的扩散是主要的控制因素。随着浓度的增大, 粒子内扩散持续的时间变短, 1.25 mmol/l 溶液的粒子内扩散时间约 30 min~60 min, 而对 5 mmol/l 溶液, 其持续时间只有 8 min~10 min。随着吸附时间的增长, 斜率逐渐变小, 粒子内的扩散也呈现变缓的趋势, 这主要是由于溶液中 Cr(VI)浓度逐渐变小。若该拟合线通过原点, 则粒子内扩散是速率控制步骤, 而本实验拟合线未通过原点, 表明边界层扩散对 Cr(VI)的吸附有一定的影响。

### 3.3 pH 对吸附的影响

pH 对 PAN 吸附 Cr(VI)的影响如图 5 所示。由图可知, PAN 对 Cr(VI)的吸附量随着 pH 的升高而降低。pH=2.28 时, 吸附量最大, 达到 4.93 mmol/g; pH=5.30 时, 吸附量为 2.85 mmol/g; 而 pH=9.29 时, 其吸附量只有 1.52mmol/g。显然, 溶液 pH 是影响

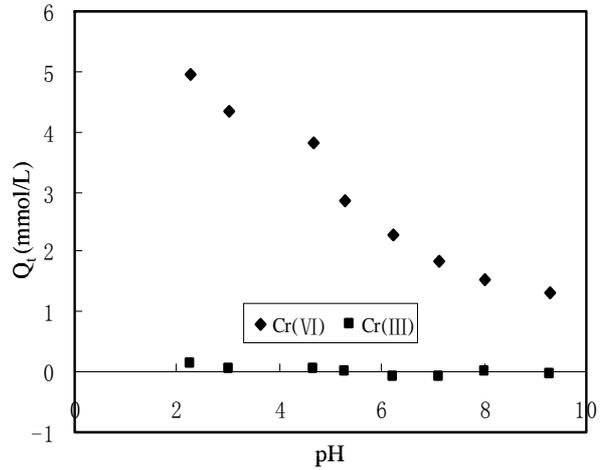


Figure 4 Effect of solution pH on adsorption of Cr(VI) over PAN

图 4 pH 对 PAN 吸附 Cr(VI)的影响

PAN 对 Cr(VI)吸附的一个主要因素。同时, 在不同 pH 条件下, 吸附平衡时, 溶液中 Cr(III)浓度基本为零。这充分说明, 在吸附过程中, 基本不存在 Cr(VI)向 Cr(III)的转化, Cr(VI)浓度的减小可认为完全通过吸附作用实现。

PAN 对 Cr(VI)的吸附量随 pH 的增大而减小, 主要原因是 pH 值对溶液中 Cr(VI)的存在形态有直接影响。Cr(VI)通常以  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在, 各种形态的比例取决于溶液的 pH。当  $\text{pH} < 2$  时, 以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为主;  $\text{pH}=3\sim 4$  时, 主要以  $\text{HCrO}_4^-$ 和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在;  $\text{pH}=5\sim 6$  时, 主要以  $\text{HCrO}_4^-$ 和  $\text{CrO}_4^{2-}$ 形态存在;  $\text{pH} > 7$  时, 主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$ 形态存在<sup>[17]</sup>。在低 pH 条件下, PAN 更加容易与水中  $\text{H}^+$ 发生质子化作用, 吸附剂对 Cr(VI)的吸附能力增强, 特别是在  $\text{pH}=1\sim 3$  时, 溶液中 Cr(VI)主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在, 其含 Cr(VI)量是其他形态的 2 倍。因此, PAN 对 Cr(VI)的吸附量随着 pH 的增大而呈现下降趋势。

## 4 结论

- (1) PAN 对 Cr(VI)具有良好的吸附性。25℃, pH=2.28 时, PAN 对 Cr(VI)吸附量达到 4.93 mmol/g。
- (2) PAN 对 Cr(VI)的吸附受温度影响较小, 在 15℃~35℃范围内, 温度对吸附基本没有影响;
- (3) PAN 对 Cr(VI)的吸附等温线可很好的用 Freundlich 方程拟合, 但 Langmuir 方程的拟合效果较差, 说明 PAN 对 Cr(VI)的吸附为多层、非均相吸附。
- (4) PAN 对 Cr(VI)的吸附动力学可用拟二阶动力学方程很好的描述。

(5) PAN 对 Cr(VI)的吸附受 pH 的影响较大, pH=2~9 范围内, PAN 对 Cr(VI)的吸附量随着 pH 的增大而减小。

通过本实验我们可以看到, 与传统吸附剂相比, PAN 对 Cr(VI)的吸附具有明显的优势。25℃, pH=5.5 时, 吸附量可达到 3.52mmol/g。由此可以看出, PAN 在含 Cr(VI)废水, 尤其是高浓度含 Cr(VI)废水的处理方面具有很大的潜力。

## References(参考文献)

- [1] Venkateswaran P, Palanivelu K. Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier. *Hydrometallurgy*, 2005, 78(7): 107-115.
- [2] Lakshminathiraj P, Bhaskar Raju G, Raviatul Basariya M, *et al.* Removal of Cr(VI) by electrochemical reduction. *Separation and Purification Technology*, 2008, 60(1): 96 ~ 102.
- [3] Lin Y.T, Huang C.P. Reduction of chromium(VI) by pyrite in dilute aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(1): 191 ~ 199.
- [4] Pei Dongbo, Lu Zhiqiang, Kang Peisong, *et al.* Treatment of dichromate-containing wastewater with deoxidization & deposition method. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2006, 19(2): 25 ~ 26.  
裴东波, 卢志强, 仇沛崧等. 还原沉淀法处理含铬废水[J]. *城市环境与城市生态*, 2006, 19(2): 25 ~ 26.
- [5] Wu Hao, Zhang Panyue, Jiang Jianhong, *etal.* Application of reverse osmosis technology to the treatment and recycling of heavy metal wastewater. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(6): 6~9.  
吴昊, 张盼月, 蒋剑虹等. 反渗透技术在重金属废水处理与回用中的应用[J]. *工业水处理*, 2007, 27(6): 6~9.
- [6] Hui K.S, Chao C.Y, Kot S.C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Material*, 2005, 127(1/2): 89~101.
- [7] Ye Jinshao, Yin HUA, Peng Hui, *etal.* Adsorption of chromium wastewater by aerobic biosorption column. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*. 2006, 7(1): 102 ~ 105.
- 叶锦韶, 尹华, 彭辉等. 柱生物曝气吸附处理含铬废水[J]. *环境污染治理技术和设备*. 2006, 7(1): 102 ~ 105.
- [8] Yu Lijia, Sun Baoshuai, Wang Tianguai. Removal of chromium from aqueous solution by activated carbon made from peanut shells. *Chemical Engineer*. 2009, 167 (08): 7~11.  
俞力家, 孙保帅, 王天贵. 花生壳制活性炭及其脱六价铬研究[J]. *化学工程师*. 2009, 167 (08): 7 ~ 11.
- [9] M. Barkat, D. Nibou, S. Chegrouche, A. Mellah. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Processing*. 2009, 48(1): 38-47.
- [10] Shi Taihong, Wang Zhuochao, Liu Yang. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 161(2-3): 900-906.
- [11] Aydin Y.A, Aksoy N.D. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*. 2009, 151: 188-194.
- [12] Yuan P, Fan M.D, Yang D, He H.P. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 166(2): 821-829.
- [13] Wang L.H, Lin C.I. Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. 2008, 9(4): 1155-1163.
- [14] Wang Guohui. Study on adsorptive performance of heavy metal chromium(VI) by chestnut shell. *Chinese Journal of Environmental Engineering*. 2009, 3(5): 791-794.  
王国慧. 板栗壳对重金属Cr(VI) 吸附性能的研究[J]. *环境工程学报*. 2009, 3(5): 791-794.
- [15] Li Ronghua, Zhang Zengqiang, Meng Zhaofu, *et al.* Biosorption of Cr(VI) by corn stalk biomass: thermodynamics and mechanism. *Acta Scientiae Circumstantiae*. 2009, 29(7): 1434-1441.  
李荣华, 张增强, 孟昭福等. 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.
- [16] Xi Danli, Sun Yusheng, Liu Xiuying. *Environmental Monitoring (Third Edition)* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.  
奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. *环境监测(第三版)* [M]. 北京, 高等教育出版社, 2004.
- [17] Chandra B.N.K, Asma K. Screening of leather auxiliaries for their role in toxic hexavalent chromium formation in leather-posing potential health hazards to the users. *Journal of Cleaner Production*, 2005, 3(12): 1189 ~ 1195.