

粉煤灰负载壳聚糖对磷吸附的热力学研究

李 玲,单爱琴,蔡 静

(中国矿业大学 环境与测绘学院,江苏 徐州 221116)

摘要:以粉煤灰负载壳聚糖作为吸附剂,在静态吸附条件下,研究了其对磷的吸附行为,并对吸附过程的热力学进行了分析。结果表明,吸附平衡数据都能够较好地符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程,但 Langmuir 方程能够更好地描述吸附等温线。在 20 ~ 35 ℃ 范围内,磷在粉煤灰负载壳聚糖上的吸附是一个吸热过程,反应的吉布斯自由能变小,同时伴随着焓值的增加,吸附焓变为 44.36 kJ/mol。

关键词:粉煤灰;壳聚糖;吸附;热力学

中图分类号:TD94;TQ536.4

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)01-0065-04

水体富营养化已成为一个严重的环境问题^[1],而磷通常被认为是富营养化水体的限制因子^[2],吸附法是一种能够较好地适用于宽浓度范围废水除磷的方法^[3-4]。粉煤灰是从发电厂等煤燃烧的烟气中收集下来的细灰,是一种大小不等、形状不规则的粒状体。粉煤灰颗粒呈多孔型蜂窝状组织,比表面积较大,具有较高的吸附活性^[5]。壳聚糖又称脱乙酰基丁质、可溶性甲壳素,是一种天然高分子絮凝剂,可除去工业废水中的铜、镉、汞等重金属离子,但利用壳聚糖处理含磷废水却比较少。笔者利用热改性粉煤灰负载壳聚糖来吸附水中的磷,采用平衡法测定平衡吸附量,并用 Langmuir, Freundlich 模型进行关联、计算模型参数及相应的热力学参数的计算,为粉煤灰负载壳聚糖吸附材料在含磷废水深度处理中的开发应用提供依据。

1 实 验

1.1 主要仪器及试剂

粉煤灰(徐州坝山热电厂),壳聚糖(国药集团化学试剂有限公司),722 型分光光度计,往复式恒温振荡器,pH 计,烘箱。

1.2 实验过程

1.2.1 粉煤灰负载壳聚糖吸附剂的制备

取 6.1224 g 壳聚糖溶于 300 mL 5% (质量分

数)的醋酸溶液中配成 2% (质量分数)的壳聚糖溶液。称取 30.6120 g 粉煤灰(0.089 mm 筛分后马弗炉 300 ℃ 活化 1 h)加入到壳聚糖溶液中,搅拌 2 h,使之充分浸润,置于 100 ℃ 烘箱中加热干燥,研磨后过 0.165 mm 筛,即得 $m(\text{壳聚糖}):m(\text{粉煤灰})=1:5$ 的粉煤灰负载壳聚糖吸附剂。

1.2.2 磷溶液的配制

将磷酸二氢钾(KH_2PO_4)置于烘箱中,在 110 ℃ 下干燥 2 h 后取出,室温下冷却。称取 0.2197 g 溶于蒸馏水,移入 1000 mL 容量瓶,用蒸馏水稀释至标线,得质量浓度为 50 mg/L (以 P 计)的储备液。实验需要的原水由储备液稀释而得,pH 值由 1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节。

1.2.3 粉煤灰负载壳聚糖对磷的吸附等温线实验

分别取配好的质量浓度为 2,3,4,5,7,10,15,20 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液各 100 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,均加入 0.6 g 粉煤灰负载壳聚糖吸附剂,于 293 K 下以 120 r/min 转速在振荡器中反应 30 min,取出静置 30 min,取上层清液在 700 nm 下测定其吸光度,得到各个浓度下的平衡浓度 ρ_e 与平衡吸附量 Q_e 的关系。在 298,303,308 K 下重复上述实验。平衡吸附量的计算如下:

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e) V/W \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时吸附剂对磷的吸附量,mg/g;

ρ_0 和 ρ_e 分别为吸附前和吸附平衡后上清液中磷的质量浓度, mg/L; V 为吸附溶液的体积, L; W 为粉煤灰负载壳聚糖吸附剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡

图1为设定的4种温度下,粉煤灰负载壳聚糖对磷的吸附等温线。由图1可以看出,开始阶段随着上清液中磷平衡浓度的增加,吸附剂对磷的吸附量 Q_e 都快速增高,随后变得平缓,并慢慢接近饱和容量,这一变化趋势表明粉煤灰负载壳聚糖吸附剂有较强吸附作用,可以用较少的吸附剂达到较高的去除率,这将有利于吸附剂的充分利用;同时,随着吸附温度的升高,吸附剂对磷的吸附量 Q_e 会逐渐增加,并在 303 K 时达到最高,这是因为水温低时,吸附剂中活性基团水解困难,同时,水的粘度与水温有关,水温低,水的粘度大,胶粒运动的阻力增大,布朗运动减弱,胶粒间的碰撞机会减少,影响絮凝体的形成和长大,降低了除磷率^[4];但当吸附温度超过303 K以后,吸附效率有下降趋势,温度高时,布朗运动增强,胶粒间碰撞机会增大,会造成磷部分解析,从而也降低了磷的去除率。

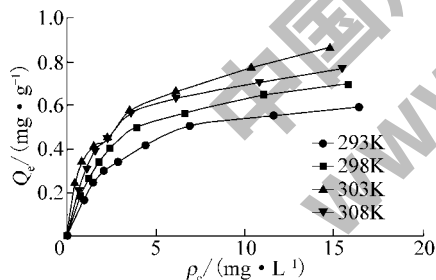


图1 不同温度下磷的吸附等温线

以下分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对实验数据进行线性拟合。

2.1.1 吸附剂吸附磷的 Langmuir 等温线

Langmuir 等温线方程:

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{Q_m} + \frac{1}{K_c Q_m} \quad (2)$$

式中: Q_e 为吸附达平衡时的吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时溶液中磷质量浓度, mg/L; Q_m 为磷的最大吸附量, mg/g; K_c 为吸附平衡常数, L/mg。

在不同温度下,分别以 ρ_e/Q_e 对 ρ_e 作图得到的 Langmuir 吸附等温线如图2所示,相关参数见表1。

由表1的数据可知,在不同温度下, ρ_e/Q_e 对 ρ_e

均呈线性关系, R^2 为 0.9987 ~ 0.9998, 表明了粉煤灰负载壳聚糖对磷的吸附吻合 Langmuir 等温线方程; 对磷的吸附平衡常数 K_c 随温度的增高而增大, 说明吸附剂对磷的吸附亲和力随温度的升高而增大; 同时, K_c 与吸附强度有关, K_c 越大, 说明趋近 Q_m 所对应的 Q_e 越低, 吸附剂对低浓度的溶液吸附性能越好^[5]。

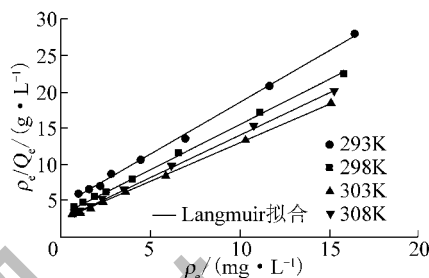


图2 不同温度下 Langmuir 等温线

表1 Langmuir 吸附等温方程回归参数

T/K	方程	$Q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_c /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2
293	$\rho_e/Q_e = 1.4197\rho_e + 4.2745$	0.70	0.33213	0.9990
298	$\rho_e/Q_e = 1.2432\rho_e + 3.1532$	0.80	0.39427	0.9995
303	$\rho_e/Q_e = 1.0619\rho_e + 2.3843$	0.94	0.44537	0.9998
308	$\rho_e/Q_e = 1.1671\rho_e + 2.3879$	0.86	0.48876	0.9987

2.1.2 吸附剂吸附磷的 Freundlich 等温线

Freundlich 等温线方程:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (3)$$

式中: Q_e 为吸附达平衡时的吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时溶液中磷浓度, mg/L; K_f 是 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数; $1/n$ 为 Freundlich 常数。

较大的 K_f , n 值是吸附剂具有较好吸附性能的特征^[6]。

在不同温度下,分别以 $\ln Q_e$ 对 $\ln \rho_e$ 作图得到的 Freundlich 吸附等温线如图3所示,相关参数见表2。

从表2的数据可知,在不同温度下, $\ln Q_e$ 对 $\ln \rho_e$ 均呈线性关系, R^2 为 0.9360 ~ 0.9494, 表明了粉煤灰负载壳聚糖对磷的吸附吻合于 Freundlich 等温线方程, 但吸附剂对磷的吸附更吻合于 Langmuir 方程。 Freundlich 等温方程的 $1/n$ 值在 0.3 ~ 0.5 之

间,表明磷在粉煤灰负载壳聚糖上的吸附容易进行,为优惠吸附,即在较低浓度下也能有较大的吸附量^[8]。

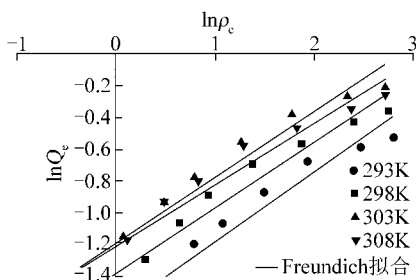


图3 不同温度下 Freundlich 吸附等温线

表2 Freundlich 吸附等温方程回归参数

T/K	方程	K_f	$1/n$	R^2
293	$\ln Q_e = 0.4386 \ln \rho_e - 1.6192$	0.198	0.4386	0.9401
298	$\ln Q_e = 0.4125 \ln \rho_e - 1.3854$	0.250	0.4125	0.9494
303	$\ln Q_e = 0.4150 \ln \rho_e - 1.1914$	0.304	0.4150	0.9450
308	$\ln Q_e = 0.3854 \ln \rho_e - 1.2098$	0.298	0.3854	0.9360

2.2 粉煤灰负载壳聚糖对磷的吸附热力学特征

吸附剂对磷吸附过程中的热力学参数可用下列公式计算:

吉布斯自由能变化量 ΔG :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (4)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (5)$$

利用公式(4)可以求得各个温度下的 ΔG ,并做出 $\ln K_c - 1/T$ 曲线(图4)。从图4可看出, $\ln K_c$ 与 $1/T$ 呈较好的线性关系,根据图4和公式(5)可知,由直线的斜率可求得吸附剂对磷的焓变 ΔH ,由直线的截距可求得熵变 ΔS (见表3)。

从表3可知,在不同的温度下, ΔG 均小于零,这表明吸附质倾向于从溶液到吸附剂表面,吸附过程可以自发进行,而且 ΔG 的绝对值随着温度的升高呈增加趋势,说明该吸附过程在高温下更易于进行。 ΔH 为正值,表明在研究范围内,吸附过程是吸热过程,高温有利于吸附的进行,随温度升高,吸附量增加。实验中 ΔS 为正值反映出在吸附过程中固液界面的无序性增加,也意味着吸附过程的总熵增加,这与熵增加原理一致。这可能是由于磷在活性交换位点上得到了更活泼的离子^[9],或者是由于吸附水分子的置换所引起的熵的增加大于离子吸附

所引起的熵值降低^[10]。

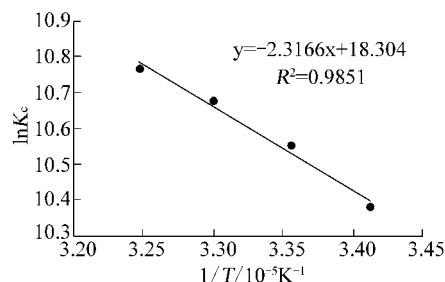


图4 $\ln K_c - 1/T$ 曲线

表3 热力学参数

T/K	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(J \cdot (mol \cdot K)^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$
293	-25.28	350.47	44.36
298	-26.14		
303	-26.89		
308	-27.57		

3 结 论

(1) 在研究的浓度和温度范围内,粉煤灰负载壳聚糖对磷的吸附平衡数据都能够较好地符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程,但 Langmuir 方程能够更好地描述吸附等温线。

(2) 磷在粉煤灰负载壳聚糖上的吸附均为优惠过程,吸附容易进行, Freundlich 等温方程的 $1/n$ 值在 0.3 ~ 0.5 之间,粉煤灰负载壳聚糖吸附磷的标准自由能变 ΔG 都小于 0,且温度越高, ΔG 越小。

(3) 粉煤灰负载壳聚糖对磷的吸附焓变为 44.36 kJ/mol,吸附过程为吸热过程,升高温度有利于吸附。

(4) 粉煤灰负载壳聚糖对磷吸附熵变为 350.47 J/(mol · K),该吸附为熵增过程,磷酸盐倾向于优先选择在粉煤灰负载壳聚糖表面吸附。

参考文献:

- [1] Jin X C, Wang S R, Pang Y, et al. The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 254(13): 241 - 248.
- [2] Galarnau E, Gehr R. Phosphorus removal from wastewaters experimental and theoretical support for alternative mechanisms [J]. Water Research, 1996, 34(2): 328 - 338.
- [3] 丁文明,黄霞,张力平. 水合氧化镧吸附除磷的试验研究 [J]. 环境科学, 2003, 24(5): 110 - 113.

- [4] 朱润良,朱利中,朱建喜. Al-CTMAB 复合膨润土同时吸附处理水中菲和磷酸根 [J]. 环境科学, 2006, 27 (1): 91-94.
- [5] 李萍,林海,汪澍,等. 粉煤灰及沸石对污泥回流液中磷的吸附研究 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31 (9): 6-9.
- [6] 李芸,苏晗. 改性粉煤灰对生活污水磷的吸附研究 [J]. 能源与环境. 2008 (1): 77-79.
- [7] 刘丽莉,景有海,欧阳通. 水合氧化铈吸附水中磷酸根特性的研究 [J]. 安全与环境学报, 2007, 7 (2): 64-67.
- [8] 贾成霞,潘纲,陈灏. 全氟辛酸磺酸盐在天然水体沉积物中的吸附-解吸行为 [J]. 环境科学学报, 2006, 26 (10): 1611-1617.
- [9] 李倩,岳钦艳,高宝玉,等. 阳离子聚合物/膨润土纳米复合吸附材料的性能及对红色染料的脱色 [J]. 化工学报, 2006, 57 (2): 436-441.
- [10] Unlu N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136 (2): 272-280.
- [11] Agrawal A, Sahu K K. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137 (2): 915-924.

Adsorption and thermodynamics study on phosphorus adsorption by fly ash-chitosan adsorbent

LI Ling, SHAN Ai-qin, CAI Jing

(College of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: A kind of adsorbent is made by coating chitosan on the surface of fly ash, study the adsorption efficiency of phosphorus under static conditions as well as the thermodynamics of the adsorptions. Equilibrium datas preferably follow the Langmuir and Freundlich model, while the Langmuir isotherm model reflect the isotherm data better than the Freundlich isotherm model. The phosphorus adsorption by the fly ash-chitosan adsorbent is endothermic in nature and is accompanied with an increase in entropy and a decrease in gibbs energy ranging from 20 °C to 35 °C, and the numerical values of sorption gibbs energy is 44.36 kJ/mol.

Key words: fly ash; chitosan; adsorption; thermodynamics

(上接第 17 页)

Application of a new collector in Xinzhì coal preparation plant

REN Chong

(Xinzhì Coal Preparation Plant, Shanxi Coking Coal Huozhou Coal Electricity Group Co., Ltd., Huozhou 031412, China)

Abstract: Introduce the technological process of Xinzhì coal preparation plant, do industrial application experiment in order to analyze different flotation collectors. The results show that NALCO N9858 collector has better collecting effect for each size fraction coal samples, reduce the amount of collector, improve each flotation index, obviously reduce production cost, bring great economic benefits.

Key words: collector; clean coal productivity; screening; unit consumption