

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.04.015

季铵木质素对 Cr(VI) 的吸附

张保平^{1,2}, 肖煜坤^{1,2}, 张恒^{1,2}, 王尹^{1,2}

- (1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081;
2. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 采用稻草制备的季铵木质素对 Cr(VI) 进行吸附, 通过对吸附前后季铵木质素的傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析吸附过程的机理, 考察了 Cr(VI) 起始浓度、温度、时间和起始 pH 对吸附效果的影响。结果表明, Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 形态被季铵和胺基吸附, 部分被吸附后的 HCrO_4^- 被苯环上的烷基及酚羟基还原成 Cr(III) 并被羧基吸附, 少量 Cr(VI) 直接被电子官能团还原成 Cr(III)。当 Cr(VI) 起始浓度为 50 mg/L、起始 pH 为 1.08、120 min 和 25 °C 时, Cr(VI) 去除率达到 99.76%, 吸附过程遵循准二级动力学和 Langmuir 模型, 表明吸附过程为单分子层均质化学吸附。通过对季铵木质素吸附 Cr(VI) 的机理和行为研究, 可以为稻草的资源化利用和铬的去除提供理论依据。

关键词: 铬; 季铵木质素; 吸附机理; 吸附行为

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)04-0096-10

Adsorption of Cr(VI) by Quaternary Ammonium Lignin

ZHANG Bao-ping^{1,2}, XIAO Yu-kun^{1,2}, ZHANG Heng^{1,2}, WANG Yin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Refractory and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Cr(VI) was adsorbed by quaternary ammonium lignin prepared from straw. The mechanism of adsorption was revealed by FTIR and XPS analysis of quaternary ammonium lignin before and after adsorption. Effects of initial concentration of Cr(VI), temperature, time and initial pH value on adsorption were investigated. The results show that Cr(VI) is adsorbed mainly by quaternary ammonium and amino in the form of HCrO_4^- . Part of adsorbed HCrO_4^- is reduced to Cr(III) by alkyl groups and phenolic hydroxyl groups on the benzene ring and absorbed latter by carboxyl groups. A small amount of Cr(VI) is directly reduced to Cr(III) by electron donating functional groups. When initial concentration of Cr(VI) is 50 mg/L, initial pH value is 1.08, adsorption time is 120 min and temperature is 25 °C, the removal rate of Cr(VI) is 99.76%. The adsorption follows the quasi-second-order kinetics and Langmuir models, which indicates that the adsorption is monolayer homogeneous chemisorptions. The research on mechanism and behavior of Cr(VI) adsorption by quaternary ammonium lignin can provide theoretical basis for resource utilization of rice and removal of chromium.

Key words: chromium; quaternary ammonium lignin; adsorption mechanism; adsorption behavior

收稿日期: 2021-11-29

基金项目: 冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室开放基金(FMRU201203); 第 47 批教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 张保平(1974-), 男, 博士, 副教授

铬因具有耐高温、耐腐蚀和抗氧化等性能,广泛应用于医药、冶金、化工和耐火、汽车、建筑和电子等领域^[1-3]。三价和六价是铬的主要存在价态,三价铬是人体不可缺少的微量元素,但六价铬会以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态通过食物链在人体内富集,造成贫血、癌症、气管炎和肝肾衰竭等危害^[4-5]。铬污染源主要为开采、冶炼、化工和材料制备等过程产生的废水和废渣^[6]。传统除铬方法有化学沉淀法、电解法和离子交换法^[7-9]。化学沉淀法和电解法过程简单,但化学沉淀法消耗大量试剂和产生大量废渣和废水,电解法能耗高。离子交换法不仅过程简单,而且去除效果和选择性好,但采用的离子交换树脂来源于不可再生能源的石油,且树脂中毒失效后的焚烧会造成环境的污染。基于绿色及可持续发展理念,经济高效及环境友好去除铬是当前迫切需要解决的关键问题。

木质素来源于自然界的植物,具有来源广、可再生和无污染的优点,对一些金属离子具有吸附能力,尤其是木质素衍生物,因具有功能团的种类多和含量高,对金属离子具有更大的吸附容量和吸附率及良好的选择性,广泛应用于有价金属的提取和有毒金属的去除^[10-13]。目前,对有毒金属铬、砷等的去除,国内外开展了一系列的研究,通过对木质素进行金属化和胺化等改性^[14-17],以提高木质素衍生物的吸附性能。季铵的碱性最强,对阴离子的吸附能力最大,已成功应用于 AuCl_4^- 、 PdCl_4^{2-} 和 PtCl_6^{2-} 的吸附^[18-20]。但目前国内外还没有开展季铵木质素对铬的去除研究。因此,有必要探明季铵木质素对铬的吸附行为和机理。

本文采用季铵木质素吸附溶液中的六价铬,通过对吸附前后季铵木质素的 FTIR 和 XPS 分析,揭示吸附过程的机理。考察了 Cr(VI) 起始浓度、温度、时间和起始 pH 对吸附效果的影响,确立了吸附过程的动力学和吸附等温模型,探明了吸附剂与被吸附离子的吸附形式和能力及吸附方式和控制环节,明确了吸附过程的行为。为实现离子交换法去除铬等有毒金属提供理论依据,对经济高效及环境友好去除铬等有毒金属探寻新的工艺。

1 试验

1.1 原料和主要设备

试验原料为产自江苏宿迁的稻草秸秆,以及浓硫酸、苯、苯酚、甲醇、无水乙醇、多聚甲醛、碳酸氢钠、吡啶、氯化亚砷、四乙烯五胺、N—N 二甲基甲酰胺、2,3-环氧丙基三甲基氯化铵等分析纯试剂。

主要设备包括 SHA-2A 数显恒温磁力搅拌器、分析天平、HY-4A 多功能调速振荡器、BAO-50A 精密鼓风干燥箱、PHS-3C 酸度计等。

1.2 季铵木质素的合成

采用硫酸从稻草中提取木质素后经苯酚酚化、多聚甲醛交联、氯化亚砷氯化、四乙烯五胺胺化和 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵季铵化,合成了季铵木质素^[18]。

1.3 吸附试验

将一定浓度和酸度的六价铬溶液与一定质量的季铵木质素混合,在规定条件下进行静态吸附。分别采用等离子体光谱仪与紫外可见分光光度计测定吸附后液中总铬浓度 $C_{\text{Cr(总)}}$ 和六价铬浓度 $C_{\text{Cr(VI)}}$,根据总铬浓度为三价铬和六价铬浓度之和可计算三价铬浓度 $C_{\text{Cr(III)}}$ 。通过三价铬和六价铬浓度及总铬浓度可计算吸附容量、吸附率和去除率,计算公式如下:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{\text{Cr(总)}})V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_{\text{Cr(总)}}}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$R = \frac{C_0 - C_{\text{Cr(VI)}}}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附容量 (mg/g); η 为吸附率 (%); R 为去除率 (%); C_0 为吸附前六价铬的浓度 (mg/L); $C_{\text{Cr(总)}}$ 为吸附后液中总铬浓度 (mg/L); $C_{\text{Cr(VI)}}$ 为吸附后液中六价铬浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (mL); m 为季铵木质素质量 (mg)。

1.4 分析与表征

采用 VERTEX70 红外光谱仪对吸附前后季铵木质素进行 FTIR 分析;通过 X 射线光电子能谱仪对吸附前后季铵木质素进行 XPS 分析;利用等离子体光谱仪测定溶液中总铬的浓度;利用 UV-6100s 紫外可见分光光度计测定溶液中六价铬的浓度。

2 结果与讨论

2.1 起始 pH 对吸附容量的影响

在 10 mg 季铵木质素、10 mL 含 Cr(VI) 800 mg/L 溶液、25 °C、480 min 和振荡速率 200 r/min 的条件下,考察了起始 pH 对吸附容量的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,总铬的吸附容量随起始 pH 的增加而快速下降,吸附容量从起始 pH 为 1.08 时的 287.10 mg/g 降低至 4.90 时的 110.30 mg/g。主要原因是, pH 越大,季铵木质素上的羧基^[21]和胺

基^[22]越容易脱质子化,导致吸附剂表面正电性变弱。同时,吸附容量还与Cr(VI)的存在形态有关, CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 在酸性溶液中会相互转化,pH在1~2时以 HCrO_4^- 为主,pH在2~6时以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 为主,此时单位吸附位点能吸附一个单位的铬,而pH超过6时以 CrO_4^{2-} 为主^[23],单位吸附位点能吸附1/2个单位的铬^[24]。此外,季铵木质素选择性地吸附溶液中的阴离子,含铬阴离子和氢氧根离子在被吸附时存在着竞争,pH越小,溶液中氢氧根离子浓度越低,含铬阴离子被吸附的竞争能力越强,吸附容量越大,反之越小。

2.2 Cr(VI)起始浓度对吸附效果的影响

在10 mg季铵木质素、10 mL含Cr(VI)溶液、25℃、480 min、起始pH=1.08、振荡速率200 r/min的条件下,考察了Cr(VI)起始浓度对吸附效果的影响,结果如图2所示。

响,结果如图2所示。

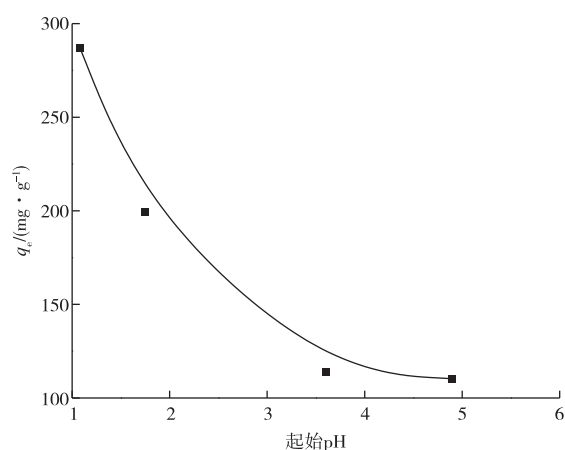


图1 起始pH对吸附容量的影响

Fig. 1 Effect of initial pH value on adsorption capacity

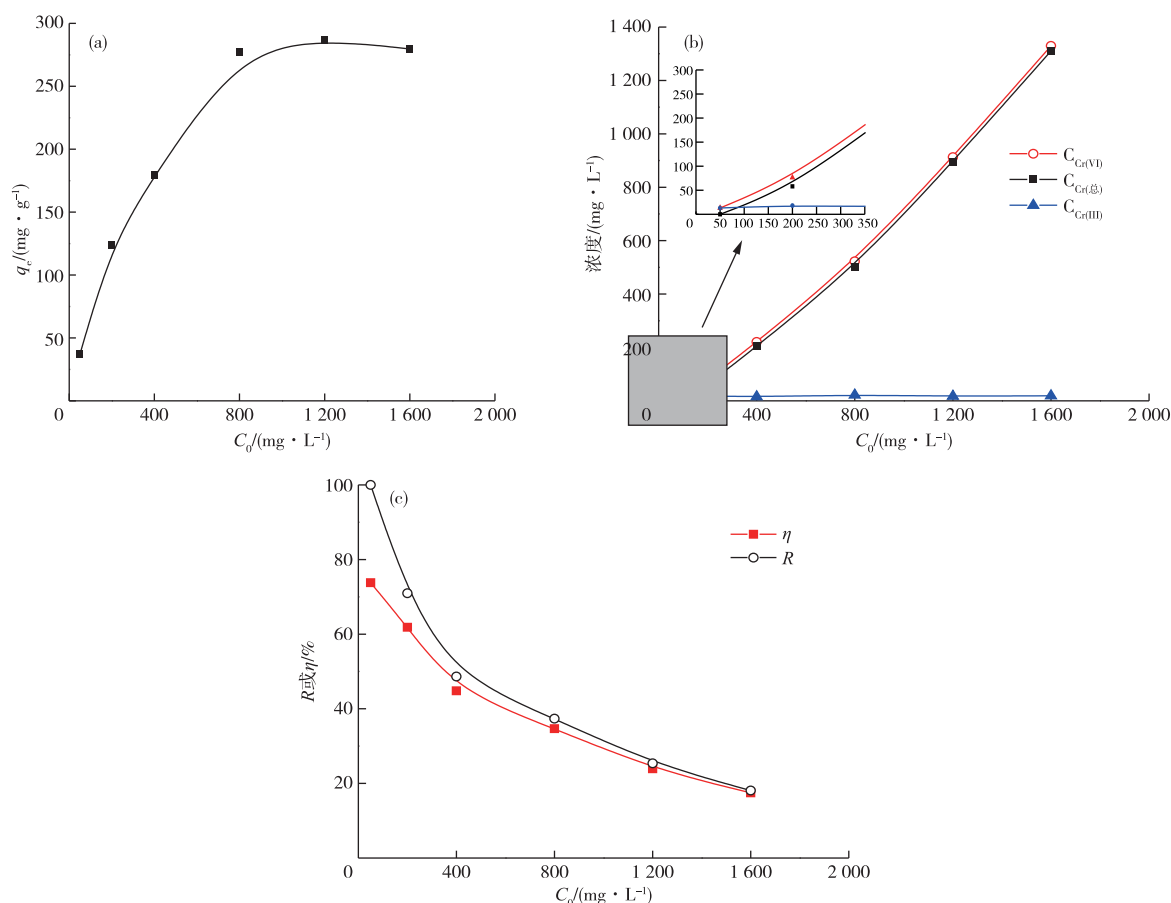


图2 Cr(VI)起始浓度对吸附效果的影响

Fig. 2 Effects of initial concentration of Cr(VI) on adsorption

图2a结果表明,当Cr(VI)起始浓度低于800 mg/L时,吸附容量随Cr(VI)初始浓度的增加快速上升,当起始浓度超过800 mg/L后,吸附容量的增加不明显。这是由于,溶液体积不变时,浓度越

高,待吸附离子的量越大,在没达到饱和吸附前,吸附剂上的有效吸附位点充足,吸附容量随待吸附离子量的增加而增加。当Cr(VI)起始浓度超过800 mg/L后,吸附剂上的有效吸附位点均已被吸附质占据,增

加的待吸附离子无法继续被吸附剂吸附,吸附达到饱和,此时的最大吸附容量为 287.10 mg/g。

由图 2b 可知,吸附后溶液中出现了三价铬,但浓度相对六价铬要低很多,这是由于吸附后少量六价铬被吸附位点附近的酚羟基和苯环上的烷基直接还原。随着起始浓度的增加,溶液中六价铬和总铬浓度一直增加,但三价铬浓度几乎不变,这是因为,待吸附离子在吸附剂和溶液两相间分配时,其在两相间的浓度之比即分配比随起始浓度的增加而减小,导致吸附达到平衡时未被吸附的六价铬和总铬浓度随初始浓度的增加而增加,大部分被还原的三价铬通过与羧基的静电作用保留在吸附剂上^[25],少量被还原后的三价铬进入溶液。

图 2c 显示,当 Cr(VI) 起始浓度为 50 mg/L 时,六价铬的去除率达到 99.76%,浓度越低去除效果越明显。与此同时,吸附率和去除率均随初始浓度的增加而快速下降,而且吸附率和去除率逐渐接近,主要原因也是分配比随起始浓度的增加而减小,导致吸附率和去除率随起始浓度的增加而减小。此外,Cr(VI) 起始浓度越低,三价铬浓度在总铬浓度

中所占的比值越大,造成了起始浓度低时的吸附率和去除率相差越明显。

为探明六价铬与季铵木质素的吸附形式,根据吸附平衡时吸附后液中总铬浓度与吸附容量的关系,对 Langmuir(式 4)、Freundlich(式 5)和 Bet(式 6)等温吸附模型进行线性拟合,拟合结果如图 3 和表 1 所示。

$$\frac{C_{\text{Cr(总)}}}{q_e} = \frac{C_{\text{Cr(总)}}}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_{\text{Cr(总)}} \quad (5)$$

$$q_e = RTb^{-1} (\ln K_B + \ln C_{\text{Cr(总)}}) \quad (6)$$

R_L 是判断吸附难易的参数,当 $0 < R_L < 1$ 时表明容易吸附,当 R_L 超过 1 越大时表明吸附越困难。 R_L 的计算式如(7)所示。

$$R_L = (1 + K_L C_0)^{-1} \quad (7)$$

式中, q_m 为最大吸附容量(mg/g); K_F 、 R_L 、 K_B 分别为各模型吸附平衡常数(L/mg); n 为浓度指数; R 为理想气体常数($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为温度(K); b 为吸附热(J/mol)。

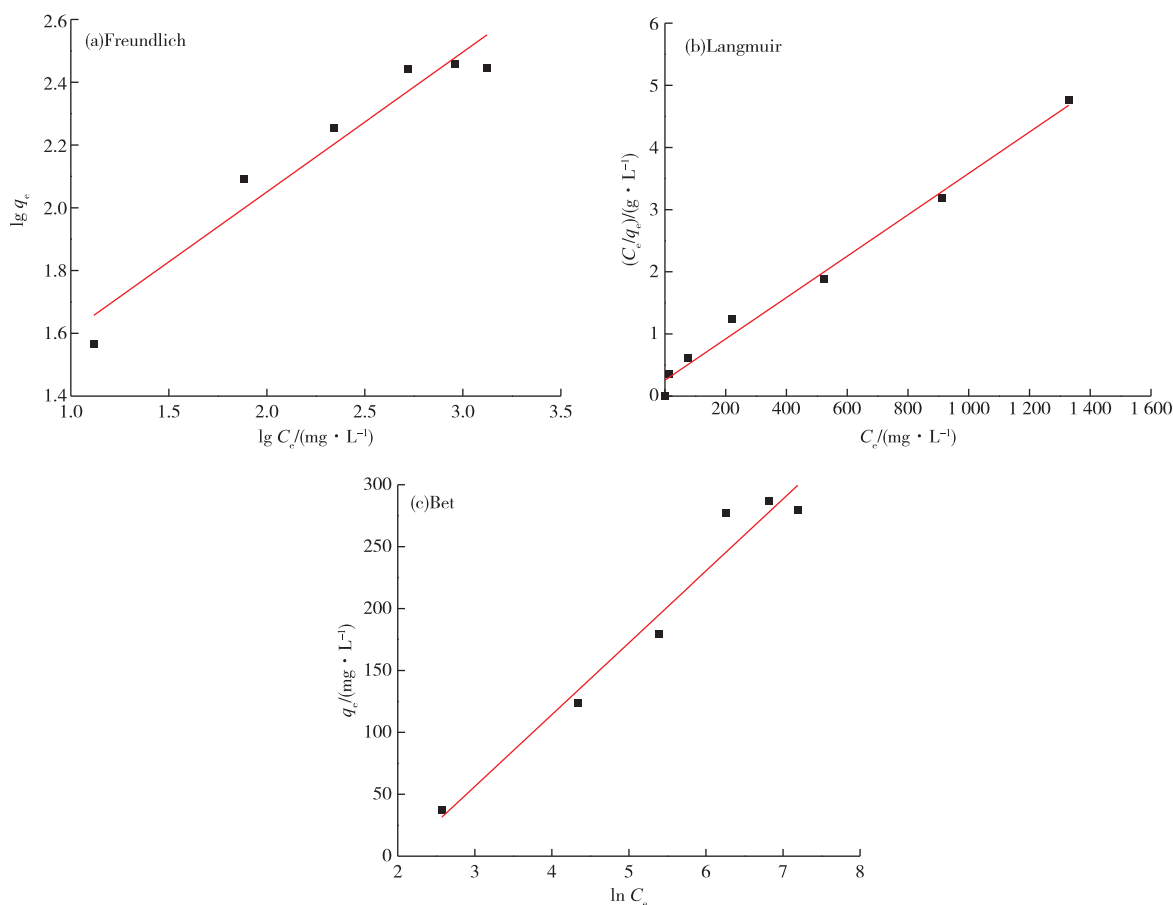


图 3 季铵木质素吸附 Cr(VI) 的等温吸附线

Fig. 3 Adsorption isotherms for Cr(VI) onto quaternary ammonium lignin

表1 等温吸附模型及参数
Table 1 Adsorption isotherm models
and parameters

等温吸附模型	吸附参数	数据	拟合方程
Langmuir	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	300.47	
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.013 0	$y=0.25561+0.00332x$
	R^2	0.988 5	
Freundlich	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	31.816 3	
	$1/n$	0.445 5	$y=1.15945+0.44559x$
	R^2	0.924 9	
Bet	RTb^{-1}	58.045 1	
	$K_B/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.131 3	$y=-117.81428+58.04517x$
	R^2	0.955 0	

表1结果显示,经Langmuir模型拟合后的相关系数 R^2 均大于其他两个模型,其次,理论最大吸附容量300.47 mg/g与试验最大吸附容量287.10 mg/g非常接近,说明吸附过程遵循Langmuir模型,为单分子层均质吸附。图3b显示,Langmuir拟合后的点基本上都分布在拟合曲线上。而其他模型拟合后点的分布更加离散。参数 R_L 在0.08~0.60,说明容易吸附。因此,季铵木质素对Cr(VI)的吸附属于易吸附的单分子层均质吸附。

2.3 时间对吸附效果的影响

由于Cr(VI)起始浓度为50 mg/L时的去除率

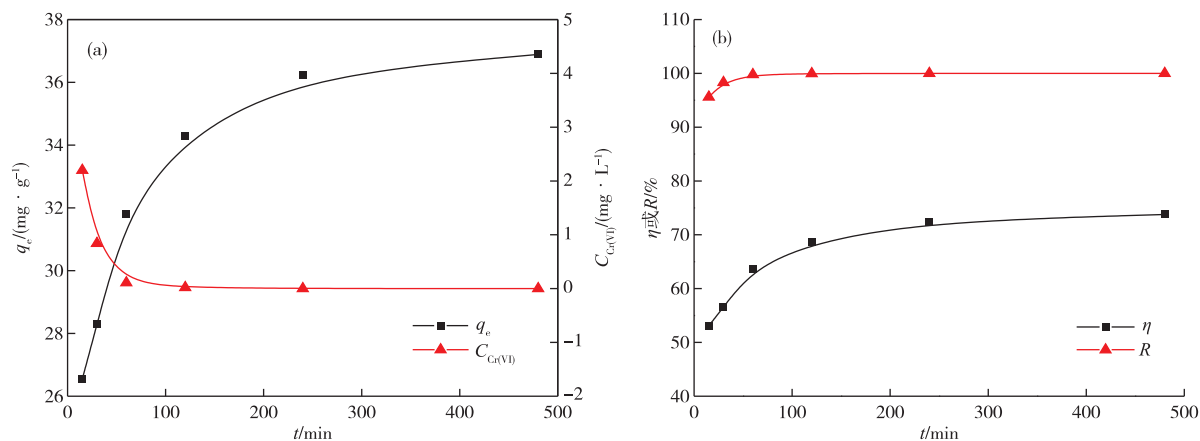


图4 时间对吸附效果的影响

Fig. 4 Effects of time on adsorption

为探明季铵木质素对六价铬的吸附方式和控制环节,根据吸附时间 t 与吸附容量的关系,对准一级(式8)、准二级(式9)、颗粒内扩散(式10)和Elovich(式11)动力学模型进行线性拟合,拟合结果如图5和表2所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (8)$$

$$t/q_t = 1/K_2 + t/q_e \quad (9)$$

$$q_t = K_3 t^{1/2} + C \quad (10)$$

为99.76%,因此,在10 mg季铵木质素、10 mL含Cr(VI)50 mg/L溶液、25℃、起始pH=1.08、振荡速率200 r/min的条件下,考察了时间对吸附效果的影响,结果如图4所示。由图4a可知,随着时间的延长,吸附容量由15 min时的23.45 mg/g增大到480 min时的36.89 mg/g,且在前120 min增长明显。这是因为,反应前期溶液中六价铬的浓度高,吸附剂上六价铬的浓度低,浓度驱动力大,扩散速度快,吸附容量增长明显。随着吸附的进行,溶液中六价铬的浓度逐渐降低,而吸附剂上六价铬的浓度逐渐增加,浓差变小,浓度驱动力也变小,导致吸附容量增长缓慢。此外,溶液中六价铬的浓度由15 min时的2.20 mg/L减少到120 min时的0.01 mg/L,低于GB 5749—85饮用水标准的0.05 mg/L。图4b表明,吸附率由15 min时的53.10%提高到120 min时的68.56%,去除率由15 min时的95.60%提高到120 min时的99.96%,吸附率低于去除率的主要原因是部分六价铬被吸附位点附近的酚羟基和苯环上的烷基还原成三价铬,去除率只考虑溶液中六价铬的浓度,而吸附率则还考虑了溶液中三价铬的浓度。因此,最佳的吸附时间为120 min。

$$q_t = A + K_4 \ln t \quad (11)$$

式中, q_t 为吸附时间 t 时的吸附容量(mg/g); K_1 为准一级吸附速率常数(min^{-1}); K_2 为准二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); K_3 为颗粒内扩散速率常数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$); K_4 为表面非均质分布速率常数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); t 为吸附时间(min); C 为颗粒扩散速率常数; A 为常数。

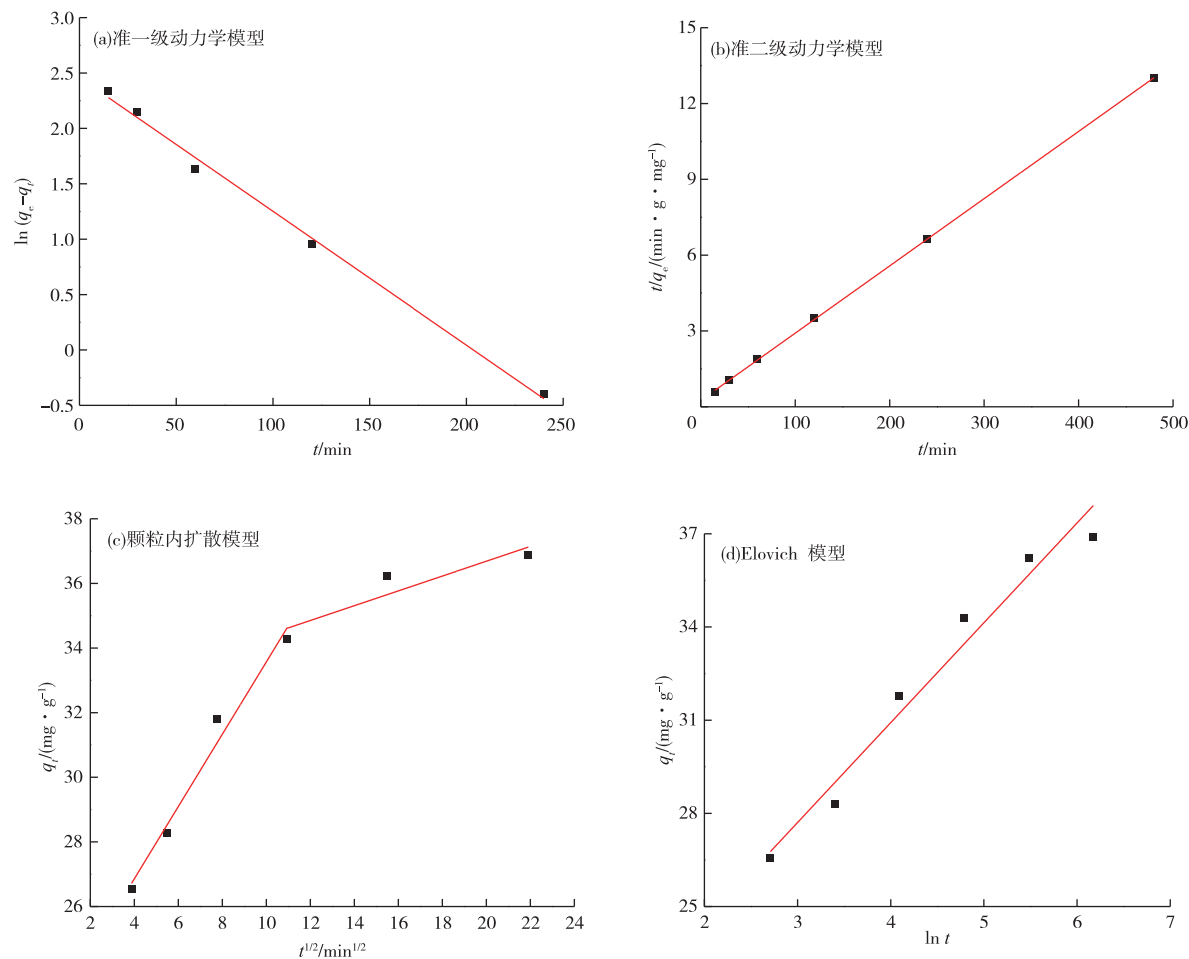


图 5 季铵木质素吸附 Cr(Ⅵ) 的动力学模型拟合

Fig. 5 Adsorption kinetics for Cr(Ⅵ) on quaternary ammonium lignin

表 2 动力学模型及参数

Table 2 Kinetic models and parameters

动力学模型	参数
准一级	$K_1=0.0120\text{ min}^{-1}$ 、 $q_{e,\text{cal}}=11.690\text{ mg/g}$ 、 $q_{e,\text{exp}}=36.89\text{ mg/g}$ 、 $R^2=0.9941$
准二级	$K_2=0.0028\text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 、 $q_{e,\text{cal}}=37.58\text{ mg/g}$ 、 $q_{e,\text{exp}}=36.89\text{ mg/g}$ 、 $R^2=0.9986$
粒子内扩散	$K_{3,1}=1.1184\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ 、 $A_1=22.3843$ 、 $R_1^2=0.9687$ 、 $K_{3,2}=0.2293\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ 、 $A_2=32.0994$ 、 $R_2^2=0.7349$
Elovich	$A=18.0621$ 、 $K_4=3.2143\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 、 $R^2=0.9598$

表 2 结果显示,准二级动力学模型的相关系数均大于其他模型,并且根据该模型计算的理论吸附容量为 37.58 mg/g,与试验得到的吸附容量 36.89 mg/g 非常接近;图 5b 显示,所有的点均分布在拟合线上。因此,季铵木质素对六价铬的吸附符合准二级动力学模型,属于化学吸附。此外,颗粒内扩散模型扩散速率 $K_{3,1}>K_{3,2}$,边界层厚度 $A_1<A_2$,表明反应初期为内扩散控制,最终为外扩散控制。

2.4 温度对吸附效果的影响

在 10 mg 季铵木质素、10 mL 含 Cr(VI) 50 mg/L 溶液、120 min、起始 pH=1.08、振荡速率 200 r/min 的条件下,考察了温度对吸附效果的影响。结果如

图 6 所示。通过公式(12)-(14)计算平衡常数、反应的标准摩尔吉布斯自由能变化、熵变和焓变相关热力学参数,计算结果如表 3 所示。

$$K_D = \frac{(C_0 - C_{Cr(总)}) \times V}{m} \times \frac{1}{C_{Cr(总)}} \times 10^{-3} \quad (12)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (13)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (14)$$

式中, K_D 为反应平衡常数; ΔG^0 为反应的标准摩尔吉布斯自由能变化(kJ/mol); ΔS^0 为熵变(kJ·mol⁻¹·K⁻¹); ΔH^0 为焓变(kJ/mol); T 为开氏温度(K)。

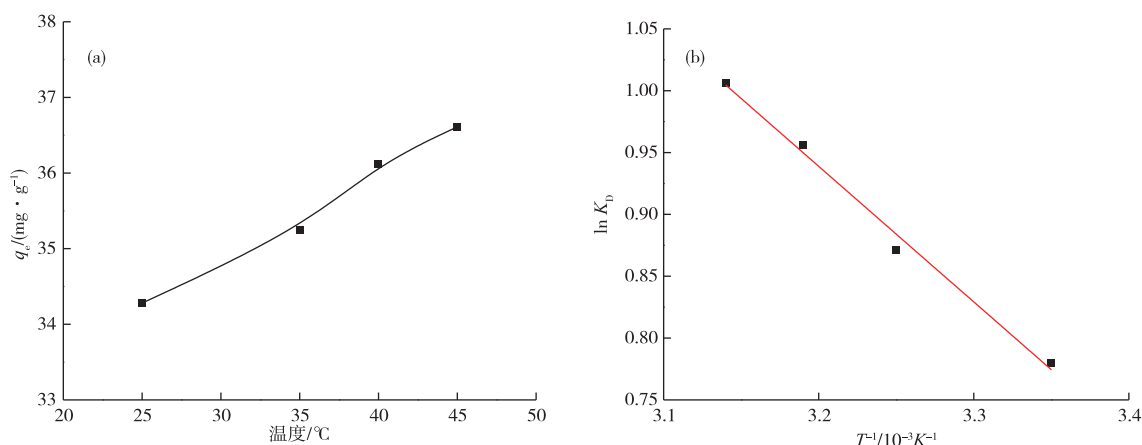


图6 温度对吸附效果的影响

Fig. 6 Effects of temperature on adsorption

表3 季铵木质素吸附 Cr(VI) 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for adsorption of Cr(VI) by quaternary ammonium lignin

T/K	$\ln K_D$	$\Delta G^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^0 /$ (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
298.15	0.78	-1.93		
308.15	0.87	-2.23		
313.15	0.95	-2.49	0.04	9.11
318.15	1.01	-2.66		

由图 6a 可知,吸附容量随温度的升高而增加,表明吸附过程是吸热反应,升温有利于吸附。表 3 结果显示, $\Delta G^0 < 0$,说明季铵木质素对六价铬的吸附为自发过程; $\Delta H^0 > 0$,吸附过程为吸热反应,升温有利于吸附,与试验结果一致; $\Delta S^0 > 0$,说明在吸附过程中吸附剂与溶液表面之间的混乱度增加。

2.5 吸附机理

2.5.1 FTIR 分析

为探明吸附前后季铵木质素功能团的变化,揭示吸附过程的机理,对吸附前后季铵木质素进行了 FTIR 分析,结果如图 7 所示。

从图 7 可知,吸附前,季铵木质素红外光谱图中 3409 cm^{-1} 处出现了明显的一OH 伸缩振动吸收峰和 N—H 对称伸缩振动共同作用引起的宽波峰^[22], 2947 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 代表甲基与亚甲基吸收峰; 1657 cm^{-1} 处为 C=O、=C—H 和 C=C 伸缩振动与 N—H 的变形振动共同引起的尖锐强峰; 1473 cm^{-1} 和 1038 cm^{-1} 处出现了 C—N 的变形振动引起的吸收峰^[26]; 1227 cm^{-1} 处出现了酚类 C—O 伸缩振动吸收峰^[27], 1096 cm^{-1} 处出现了仲醇 C—O 伸缩振动的微弱吸收峰; 922 cm^{-1} 处出现了一COOH 的弯曲振动峰^[14]。分析表明,季铵木质

素含有羟基、胺基、季铵和羧基等官能团。

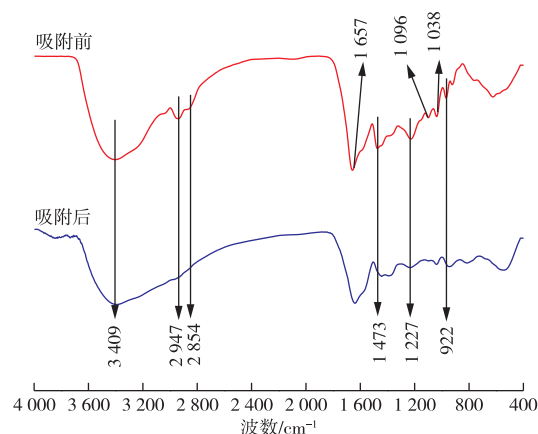
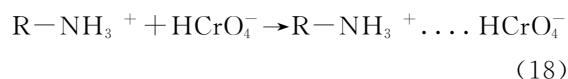
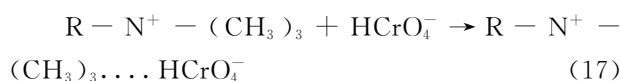
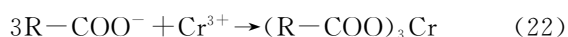
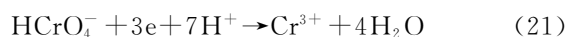
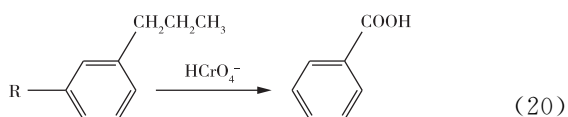
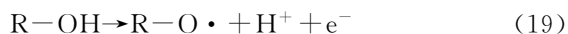


图7 吸附前后红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectrum before and after adsorption

吸附后,季铵木质素红外光谱图中 3409 cm^{-1} 处的 O—H 和 N—H 伸缩振动吸收峰比吸附前减弱,同时 1473 cm^{-1} 的 C—N 伸缩振动吸收峰也出现了明显减弱和偏移, 1227 cm^{-1} 的酚类 C—O 弯曲振动波峰几乎消失; 2947 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 代表甲基与亚甲基的波峰消失,这是由于,当 pH 在 1~2 时铬的存在形态以 HCrO_4^- 为主, HCrO_4^- 在酸性条件下会与苯环上的烷基反应生成羧酸; 922 cm^{-1} 处—COOH 波峰变宽且发生偏移。以上结果说明,在吸附过程中季铵型木质素中的季铵、胺基、酚羟基、烷基和羧基都参与了吸附过程,反应式为:

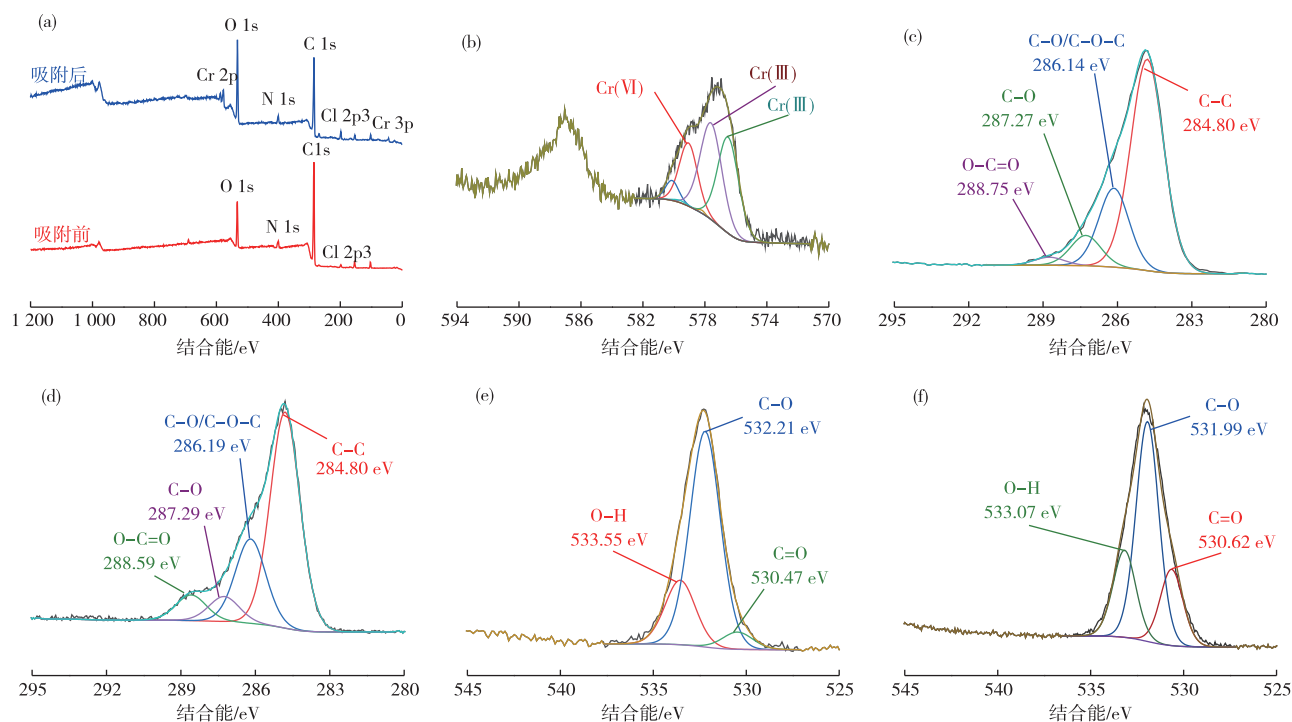




2.5.2 XPS 分析

为进一步揭示吸附过程的机理,对吸附前后季铵木质素进行了 XPS 分析,结果如图 8 所示。图 8a 为吸附前后季铵木质素宽扫描光谱图,由图 8a 可知,吸附后出现了 Cr 2p 与 Cr 3p 新波峰,表明 Cr 被吸附,且吸附前后 N 1s 结合能由 400.41 eV 迁移至 399.17 eV,说明在吸附过程中季铵木质素中的 N 参与了吸附。图 8b 为吸附后季铵木质素 Cr 2p

的分峰拟合结果图,Cr(III)的 $2p_{3/2}$ 轨道结合能位置为 577~579 eV,Cr(VI)的 $2p_{3/2}$ 轨道结合能位置为 579~581 eV^[28-29],图 8b 表明,季铵木质素上出现了大量的 Cr(III),说明在吸附过程中发生了还原反应。图 8c 和图 8d 为吸附前后季铵木质素的 C 1s 光谱图,由 C 1s 轨道分峰拟合出的 C—C、C—O—C、C—O 和 O—C=O 光谱图中,C—O 和 O—C=O 的结合能在吸附前后分别由 287.27 eV 和 288.75 eV 变为 287.29 eV 和 288.59 eV,其中 O—C=O 分峰面积明显增大,说明吸附后 O—C=O 的相对数量增加。在图 8e 和图 8f 中,C—O 与 C=O 同样发生了位移,且 C=O 分峰面积明显增大,这是由于,吸附过程中的氧化还原反应导致 C=O 的相对数量增加。这些结果与红外光谱分析的结果一致。



(a)宽扫描光谱图;(b)Cr 2p 光谱图;(c)吸附前 C 1s 光谱图;(d)吸附后 C 1s 光谱图;(e)吸附前 O 1s 光谱图;(f)吸附后 O 1s 光谱图

图 8 吸附前后季铵木质素的 XPS 图

Fig. 8 XPS spectra of quaternary ammonium lignin

季铵木质素对六价铬的吸附行为及 FTIR 和 XPS 分析表明,季铵木质素吸附六价铬同时存在直接还原和间接还原^[30],但以间接还原为主。间接还原为溶液中的 Cr(VI)以 HCrO_4^- 阴离子形态首先被吸附剂表面的季铵和胺基吸附,吸附后的部分 HCrO_4^-

被吸附剂苯环上的烷基及酚羟基还原为 Cr(III),Cr(III)通过与羧基通过静电作用保留在吸附剂表面。直接还原为溶液中的 Cr(VI)直接被季铵木质素中给电子官能团还原,这也是吸附后滤液始终存有少量 Cr(III)的原因。吸附机理示意图见图 9。

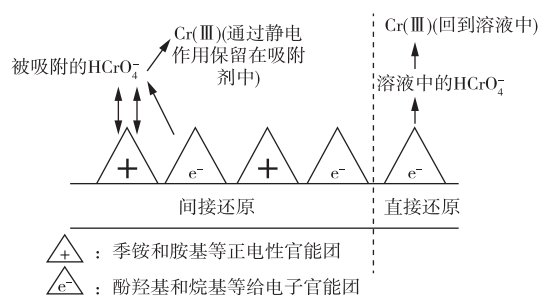


图9 吸附机理示意图

Fig.9 Schematic diagram of adsorption mechanism

3 结论

1) 吸附过程遵循准二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型,吸附过程为单分子层均质化学吸附。

2) 在10 mg 季铵木质素、10 mL 含Cr(VI) 50 mg/L、起始pH=1.08、振荡速率200 r/min、120 min 和25 °C的条件下,溶液中六价铬的浓度为0.01 mg/L,六价铬的去除率高达99.76%。

3) 在10 mg 季铵木质素、10 mL 含Cr(VI) 800 mg/L、起始pH=1.08、振荡速率200 r/min、480 min 和25 °C时,最大吸附容量为287.10 mg/g。

4) Cr(VI)主要以 HCrO_4^- 形态被季铵和胺基吸附,部分吸附后的 HCrO_4^- 被苯环上的烷基及酚羟基还原成Cr(III)并被羧基吸附,少量Cr(VI)直接被给电子官能团还原成Cr(III)。

参考文献

- [1] LEE H, AHN C, KHALFAOUI W, et al. Effects of iron oxidation state and chromium distribution on the corrosion resistance of high interstitial stainless steel for down-hole application[J]. Metals, 2020, 10(10): 1302-1309.
- [2] BURAK Y. Health effects of chromium and its concentrations in cereal foods together with sulfur[J]. Exposure and Health, 2019, 12: 153-161.
- [3] CHAKRABORTY R, VERMA R, ASTHANA A, et al. Adsorption of hazardous chromium(VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: Kinetics, isotherm and thermodynamic modelling[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2021, 101(7): 911-928.
- [4] HE C W, GU L P, XU Z X, et al. Cleaning chromium pollution in aquatic environments by bioremediation, photocatalytic remediation, electrochemical remediation and coupled remediation systems[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 27(18): 561-576.
- [5] SILVA G, SANTOS F, ROTH G, et al. Electroplating for chromium removal from tannery wastewater[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17(2): 607-614.
- [6] ZAMBARE R S, NEMADE P R. Ionic liquid-modified graphene oxide sponge for hexavalent chromium removal from water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 609: 125657. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.125657.
- [7] 马岩岩. 重金属铬污染的处理方法研究进展[J]. 能源与环境, 2017(6): 48-49.
- MA Y Y. Research progress on treatment methods of heavy metal chromium pollution[J]. Energy and Environment, 2017(6): 48-49.
- [8] DEEPAK S, PARMESH K C, ABHINESH K P. Removal of chromium(VI) and lead from electroplating effluent using electrocoagulation[J]. Separation Science & Technology, 2020, 55(2): 321-331.
- [9] INAGA Z, ALEXEY S, KIRILL B, et al. Selective metal removal from chromium-containing synthetic effluents using *Sewanella xiamenensis* biofilm supported on zeolite[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(10): 10495-10505.
- [10] DU Y B, FAN H X, QI J, et al. Elimination of Cr(VI) from chromium slag with poplar lignin by electrochemical treatment in sulfuric acid solution[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 29441-29450.
- [11] WANG X, WANG S Y, LIU W, et al. Preparation and characterization of activated carbon from lignin-rich enzymatically hydrolyzed corncob residues and its adsorption of Cu(II) ions[J]. Starch/Staerke, 2020, 72(1/2): 1900131. DOI:10.1002/star.201900131.
- [12] WANG Q R, ZHENG C L, WEI C, et al. Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions on the CS^{2-} modified alkaline lignin[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123581. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123581.
- [13] YU H, WANG J, YU J X, et al. Adsorption performance and stability of the modified straws and their extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose for Pb^{2+} : pH effect[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(12): 9019-9033.
- [14] 郑雪琴, 苗天博, 张婵, 等. 胺化氰乙基木素吸附剂对Cr(VI)的吸附行为研究[J]. 中国造纸, 2015, 34(12): 37-43.

- ZHENG X Q, MIAO T B, ZHANG C, et al. Adsorption behavior of Cr(VI) on aminated cyanoethyl lignin adsorbent[J]. China Pulp and Paper, 2015, 34(12): 37-43.
- [15] SHI X F, WANG C, DONG B B. Cu/N doped lignin for highly selective efficient removal of As(V) from polluted water[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 161: 147-154.
- [16] POPOVIC A L, RUSMIROVIC J D, VELICKOVIC Z, et al. Kinetics and column adsorption study of diclofenac and heavy-metal ions removal by amino-functionalized lignin microspheres [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 93: 302-314.
- [17] AN L L, SI C L, BAE J H, et al. One-step silanization and amination of lignin and its adsorption of Congo red and Cu(II) ions in aqueous solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 159: 222-230.
- [18] ZHANG B P, MA Z C, YANG F, et al. Adsorption properties of ion recognition rice straw lignin on PdCl_4^{2-} : Equilibrium, kinetics and mechanism [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 514: 260-268.
- [19] ZHANG B P, LIU Y, MA Z C, et al. Adsorption of AuCl_4^- from acidic chloride solution by chemically modified lignin based on rice straw[J]. Macromolecular Research, 2018, 26(2): 121-127.
- [20] ZHANG B P, GUO M C, LIU Y, et al. Synthesis of quaternary ammonium rice straw lignin and its adsorption properties for PtCl_6^{2-} [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, 39(10): 1409-1416.
- [21] AYHAN D. Adsorption of Cr(VI) and Cr(III) ions from aqueous solutions on to modified lignin [J]. Energy Sources, 2006, 27(15): 1449-1455.
- [22] SHI X X, QIANG Y Y, AN X X, et al. High-capacity adsorption of Cr(VI) by lignin-based composite: Characterization, performance and mechanism [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 159: 839-849.
- XIAO X F, DENG Y Y, XUE J L, et al. Adsorption of chromium by functionalized metal organic frameworks from aqueous solution[J]. Environmental Technology, 2021, 42(12): 1930-1942.
- [24] 李响, 魏荣卿, 高展, 等. 三甲胺型阴离子交换树脂的制备及其对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2008, 8(3): 494-498.
- LI X, WEI R Q, GAO Z, et al. Preparation of trimethylammonium anion exchange resin and its adsorption property for Cr(VI) [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(3): 494-498.
- [25] SONAL S, SATYA P, SRIVASTAVA M M. Chromium mobilization and plant availability-the impact of organic complexing ligands [J]. Plant and Soil, 1999, 212(2): 201-206.
- [26] SHI X F, HONG J M, WANG C, et al. Preparation of Mg, N-co-doped lignin adsorbents for enhanced selectivity and high adsorption capacity of As(V) from wastewater[J]. Particuology, 2021, 58: 206-213.
- [27] WU H Y, GONG L, ZHANG X, et al. Bifunctional porous polyethyleneimine-grafted lignin microspheres for efficient adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over a wide pH range and controlled release[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128539. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128539.
- [28] YOLSHINA V A, YOLSHINA L A, PRYAKHINA V I. SEM and XPS study of Cr^{6+} removal from wastewater via reduction and adsorption by hierarchically structured carbon composite in neutral media [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, 31: 3624-3635.
- [29] 胡子聪, 房翠兰, 李升, 等. 笋壳醋酸木质素吸附重金属 Cr(VI) 的特性及机制[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(11): 52-60.
- HU Z C, FANG C L, LI S, et al. Properties and mechanisms of Cr(VI) adsorption on acetic acid lignin from bamboo shoot shells [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(11): 52-60.
- [30] PARK D, YUN Y S, LEE H W, et al. Advanced kinetic model of the Cr(VI) removal by biomaterials at various pHs and temperatures [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(5): 1141-1147.