第 29 卷第 1 期

2020年2月

地质与资源 GEOLOGY AND RESOURCES

Vol. 29 No. 1 Feb. 2020

文章编号:1671-1947(2020)01-0101-05

中图分类号:P618.12

文献标志码:A

油页岩对钴离子的吸附性能研究

宋丽华1,安 帅1,王海坡2

中国地质调查局 沈阳地质调查中心,辽宁 沈阳 110032;
内蒙古自治区第六地质矿产勘查开发院,内蒙古 海拉尔 021008

摘 要:油页岩中因含有大量的黏土矿物而对金属离子具有一定的吸附能力.采用静态吸附法对油页岩吸附钻离子的影响因素及 吸附动力学进行了研究.结果表明,油页岩粒度、溶液浓度、溶液 pH 值、吸附时间等均对吸附性能有一定影响.油页岩对钻离子的 吸附量随样品粒径的减小而增大;随着钻离子初始浓度的增加,油页岩对钻离子的吸附总量增加;溶液 pH 值在 3~8 范围内,油页 岩对钻离子的吸附量和吸附率随着 pH 值的增大呈上升趋势.通过吸附动力学研究发现,油页岩对钻离子的吸附过程符合准二级 动力学过程和粒子内扩散机理.

关键词:油页岩;吸附性能;钴离子

STUDY ON THE ADSORBABILITY OF OIL SHALE ON COBALT IONS

SONG Li-hua¹, AN Shuai¹, WANG Hai-po²

Shenyang Center of Geological Survey, CGS, Shenyang 110032, China;
Inner Mongolia Sixth Institute of Geology and Mineral Exploration, Hailar 021008, Inner Mongolia China

Abstract: Oil shale contains a large amount of clay minerals and thus has a certain adsorption capacity for metal ions. The influence factors and adsorption kinetics of oil shale adsorption on cobalt ions (Co^{2+}) are studied by static adsorption method. The results show that the oil shale granularity, solution concentration, pH value and absorption time all have certain effect on the adsorption capability. The adsorption amount of Co^{2+} by oil shale increases with the decrease of sample grain size. With the increase of initial concentration of cobalt ions, the total amount of adsorbed Co^{2+} also increases. With the solution pH ranging from 3 to 8, the adsorption amount and rate of Co^{2+} increase with the increase of pH value. According to the adsorption kinetics, the adsorption process of Co^{2+} conforms to the pseudo-second-order kinetic process and intraparticle diffusion mechanism.

Key words: oil shale; adsorbability; cobalt ions (Co^{2+})

油页岩是一种含有可燃性固体有机质的沉积岩, 由有机质和无机矿物质组成,低温干馏可获得类似原 油的油页岩油,因此有"人造石油"之称^[1].油页岩作 为一种重要的非常规能源,因其储量巨大而引起全世界关注,被认为是石油和天然气的重要补充和替代能源^[2-3].油页岩中含有的大量黏土矿物(蒙脱石、高

基金项目:中国地质调查局项目"海泡石及油页岩化学组分定值研究"(1212011120264).

收稿日期:2019-04-25;修回日期:2019-08-20.编辑:李兰英.

作者简介:宋丽华(1978—),女,博士,高级工程师,主要从事岩石矿物化学分析测试方法研究,通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区北陵大街 26 甲 3 号, E-mail//120836684@qq.com

岭石、伊利石等)不但对油页岩热解具有催化作用^[45], 还因其独有的结构特性(比表面积大、孔隙率高等)对金属离子具有良好的交换性和选择吸附性^[6-10]. 前人^[11-14]在研究过渡金属盐对页岩油干馏提取的催化 作用时发现,钴盐对油页岩干馏具有一定的催化作用. 为深入开展工作,本文针对油页岩对 Co²⁺的吸附性能 和吸附动力学方面进行研究,希望有助于进一步探索 金属盐催化剂在油页岩热解中的催化作用及反应机 理.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验所用油页岩样品来自吉林省桦甸矿区,样品 经粉碎、过筛、收集不同粒度范围的油页岩样品为实验 备用.药品六水合氯化钴为分析纯试剂;实验用水为 去离子水.

实验用仪器包括 BB200WC 型碎样机 (德国 RETSCH 公司); PHS-3CT 型数字 pH 计;电子分析天 平; DZG-6210 型电热真空干燥箱; iCAP 6000 型电 感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司).

1.2 吸附实验

准确量取一定初始浓度的 Co²⁺金属离子溶液于 250 mL 烧杯中,加入一定质量的油页岩样品.静置至 吸附平衡后,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定清液中剩余 Co²⁺的浓度.油页岩 Co²⁺的吸附 率(*R*,%)和吸附量(*q*_e,10⁻⁶)用如下公式计算^[15-16]:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{2}$$

公式中: R 为油页岩对溶液中 Co²⁺的吸附率, q_e 为饱 和吸附量,即达到吸附平衡时样品的吸附容量(10⁻⁶), C_0 为溶液的初始浓度即吸附前 Co²⁺的浓度(mg/L), C_e 为吸附达到平衡后溶液中剩余的Co²⁺离子的浓度即吸 附后 Co²⁺的浓度(mg/L), V 为所取 Co²⁺溶液的体积 (mL), m 是油页岩样品的质量(g).

2 结果与讨论

2.1 样品粒度对 Co²⁺吸附的影响

准确量取初始浓度为 245.0 mg/L 的 Co²⁺离子溶液

50 mL 于一组 250 mL 烧杯中,在室温 20 ℃,自然 pH 条件下,分别加入 1.0 g 不同粒度的油页岩样品,静态 吸附 30 h,测溶液中 Co²⁺含量,研究样品粒度对 Co²⁺的 吸附影响.结果表明(图 1),随着油页岩样品粒径的减 小,油页岩对 Co²⁺的吸附量呈逐渐增大的趋势.分析实 验结果可知,油页岩对 Co²⁺的吸附量随着样品粒径的 减小而增大,主要原因是样品粒度减小,端面破键增 多,阳离子交换能力略有增加.同时,粒度减小,比表 面积增大,物理吸附也明显增强,总体结果是随粒度减 小,吸附量增加.考虑到油页岩样品保存及应用对样 品粒度的要求,在本文其他实验中,均选用 5~10 目粒 级的油页岩样品.







2.2 Co²⁺初始浓度对吸附的影响

在室温 20 ℃,自然 pH 条件下,在一组 250 mL 烧 杯中分别加入 Co²⁺初始浓度为 82.1、125.8、187.5、 240.5、302.5 和 345.9 mg/L 的溶液 50 mL,再分别加入 1.0 g 油页岩,静态吸附 36 h,检测溶液中残余 Co²⁺浓 度,实验结果(表 1)表明, Co²⁺初始浓度直接影响油页 岩对 Co²⁺的吸附量和吸附率.随着溶液中 Co²⁺初始浓 度的增加,油页岩对 Co²⁺离子的平衡吸附量和吸附总 量逐渐增加.在 Co²⁺的初始浓度小于 240 mg/L 时,吸 附总量由 2870×10⁻⁶ 增加到 5140×10⁻⁶,吸附量增加的 幅度较大,而浓度大于 240 mg/L 时,吸附总量为 5160×10⁻⁶、5264×10⁻⁶,其增加幅度明显减小.油页岩对 Co²⁺离子的吸附率表现出相反的变化规律.随着 Co²⁺离 子初始浓度的增加,油页岩对其吸附率明显降低.

表 1 初始浓度对油页岩吸附 Co²⁺离子的影响 Table 1 Effect of Co²⁺ initial concentration on the adsorbability of oil shale

初始浓度/	平衡浓度/	平衡吸附量/	吸附总量/10-6	吸附率/%
(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	511110 <u>1</u>	
82.1	24.7	57.4	2870	69.9
125.8	46.4	79.4	3972	63.1
187.5	90.2	97.3	4863	51.9
240.5	137.7	102.8	5140	42.7
302.5	199.3	103.2	5160	34.1
345.9	240.6	105.3	5264	30.4

2.3 溶液 pH 值对吸附的影响

在一组 250 mL 烧杯中加入 Co²⁺初始浓度为 289.4 mg/L的溶液 50 mL,调节溶液 pH为 3.0~8.0,再 分别加入 1.0 g 油页岩,静态吸附 48 h 后,检测溶液中 残余 Co2+含量. 研究溶液 pH 值对油页岩吸附 Co2+的影 响. 实验结果(图 2)表明,油页岩对 Co²⁺离子的吸附量 和吸附率均随溶液 pH 值的增大而增大. 在较强的酸 性条件下(pH为3和4时),不利于油页岩对 Co²⁺的吸 附,其吸附效果较差.因为在酸性环境下,溶液中的H+ 浓度较大,H+与Co2+均为正离子,两者发生吸附竞争, 但 H+半径远小于 Co²⁺半径且 H+的扩散速率较大,H+优 先吸附到颗粒表面上.H+吸附于油页岩颗粒表面后, 中和颗粒表面的 OH-,降低了颗粒对 Co²⁺的亲和力,致 使油页岩对 Co²⁺吸附量降低^[17-18]. 在中性条件下(pH= 7),油页岩对 Co²⁺达到很好的吸附效果. 当溶液 pH 值 为8时,溶液中有絮状沉淀生成,根据化合物的沉淀溶 解平衡常数溶度积 Kso 值可以计算出在此浓度下溶液 中的 Co2+离子在 pH 值为 7.68 时生成氢氧化钴. 因此 溶液 pH 值过高,达到临界 pH 值后,其吸附量和吸附 率是油页岩实际对 Co²⁺吸附和生成氢氧化钴沉淀共同 作用的结果.因此在实际应用油页岩对金属离子的吸 附性能时,要选取适当的 pH 范围.

2.4 油页岩对 Co²⁺吸附动力学研究

在室温 20 ℃,自然 pH 条件下,在一组 250 mL 烧 杯中加入 Co²⁺初始浓度为 490.1 mg/L 的溶液 50 mL 和 1.0 g 油页岩样品,进行静态吸附实验,测定不同吸附 时间油页岩对 Co²⁺的吸附量.吸附速率反映了单位时 间内吸附剂在液相中吸附量的大小,在曲线上,各点的 斜率代表了瞬间吸附速率(dq,/dt).由图 3 可见,随着



图 2 溶液 pH 值对油页岩吸附 Co²⁺离子的影响

Fig. 2 Effect of pH value of Co^{2*} solution on the adsorbability of oil shale

1—吸附总量(adsorption amount); 2—吸附率(adsorption rate)



Fig. 3 Adsorption curve for oil shale on Co2+

吸附时间的增加,油页岩对 Co²⁺的吸附量越来越大, 30 h 后达到吸附最大值. 且吸附速率开始时较大,随 着吸附时间的增加,吸附速率变小,这是由于吸附开始 时,溶液中 Co²⁺离子浓度较大,且油页岩吸附位点较 多,吸附速率也就较大,吸附时间的延长使溶液中 Co²⁺ 浓度减小,且油页岩中的吸附位点被大量占据,导致吸 附速率的下降.

为了研究油页岩对 Co²⁺的吸附动力学特性,对图 3中的数据进行动力学模型拟合,以确定吸附反应级 数和吸附机理.经常使用的动力学模型有:准一级动 力学模型、准二级动力学模型和粒子内扩散模型.准 一级动力学方程^[19]为:

$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	(3)
其中: K ₁ 为准一级动力学速率常数.	
准二级动力学方程 ^[20] 为:	
$t/q_i = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e$	(4)
其中:K ₂ 为准二级动力学速率常数.	
粒子内扩散模型[21]为:	
$q_{i} = K_{i} t^{0.5}$	(5)

其中: Ki 为粒子内扩散速率常数.

油页岩对 Co²⁺吸附的准一级和准二级动力学拟合 曲线见图 4, 粒子内扩散模型拟合曲线见图 5, 吸附动 力学参数见表 2. 由图 4 中直线的线性关系和表 2 中 的参数值可以看到,准二级动力学拟合得到直线的相 关系数为0.9986,大于准一级动力学的相关系数 0.9749; 由准二级动力学模型计算得到的理论平衡吸 附量 q_{e.cal} 为 5220×10⁻⁶ 与实验值较为接近,而准一级 动力学得到的理论计算值与实验值相差较大. 说明准 二级动力学对平衡数据拟合的较好,油页岩对 Co²⁺的 吸附符合准二级动力学过程.影响准二级动力学吸附 作用的重要因素是化学键的形成,说明该吸附过程主 要为化学吸附.从粒子内扩散机理数据可以看出,拟 合后的相关系数为 0.9776, 拟合较好, 符合粒子内扩散 机理,但该粒子内扩散拟合曲线未通过原点,说明吸 附过程比较复杂,粒子内扩散不是吸附过程唯一的速 率控制步骤^[22].综合准二级动力学拟合的结果来看, 油页岩对 Co²⁺的吸附可能是表面吸附和粒子内扩散共 同作用.





表 2 油页岩对 Co²⁺的吸附动力学常数 Table 2 Kinetic constants of oil shale adsorption on Co²⁺

模型	参数	Co ²⁺
	R^2	0.9749
准一级动力学	K_1 (h ⁻¹)	0.0725
	$q_{\rm e,cal} \ (10^{-6})$	2824.4
	R^2	0.9986
准二级动力学	$K_2 \; (10^{\text{-11}} \; h^{\text{-1}})$	5.48
	$q_{\rm e,cal}~(10^{-6})$	5220
	R^2	0.9776
粒子内扩散	$K_i \ (10^{-6} \ \mathrm{h}^{-1/2})$	1112.5
	$C(10^{-6})$	413.0



图 4 油页岩对 Co²⁺吸附的准一级(a)和准二级(b)动力学拟合曲线

Fig. 4 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic fitting curves of oil shale adsorption on Co2+

2020年

3 结论

(1)油页岩对 Co²⁺具有良好的吸附性能,油页岩粒 度、Co²⁺溶液初始浓度、溶液 pH 值、吸附时间等影响油 页岩对 Co²⁺的吸附性能.

(2)油页岩样品粒度为 4~5、5~10、10~20 和 20~40 目时,油页岩对 Co²⁺的最大吸附量随样品粒径的减小 而增大;在室温 20 ℃,自然 pH 条件下,油页岩对 Co²⁺ 的吸附总量随着 Co²⁺初始浓度的增加而增加,而吸附 率逐渐下降;溶液初始 pH 值在 3~8 范围内,油页岩对 Co²⁺的吸附量和吸附率随着 pH 值的增大呈上升趋势; 随着吸附时间的增加,油页岩对 Co²⁺的吸附量先急剧 上升,然后缓慢上升至吸附平衡,30 h 后达到吸附最 大值.

(3) 通过吸附动力学研究发现,油页岩对 Co²⁺的 吸附过程符合准二级动力学过程和粒子内扩散机理.

参考文献:

- [1]钱家麟,王剑秋,李术元.世界油页岩资源利用和发展趋势[J]. 吉林 大学学报(地球科学版),2006,36(6):877-887.
- [2]Wilson K, Yang H, Seo C W, et al. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells[J]. Bioresource Technology, 2006,97(18):2266-2270.
- [3]钱家麟,尹亮. 油页岩:石油的补充能源[M]. 北京:中国石化出版 社,2008.
- [4]Fan C, Yan J W, Huang Y R, et al. XRD and TG-FTIR study of the effect of mineral matrix on the pyrolysis and combustion of organic matter in shale char[J]. Fuel, 2015, 139:502–510.
- [5]王擎,张宏喜,迟铭书,等. 矿物质对桦甸油页岩热解产物影响特性 [J]. 燃料化学学报,2016,44(3):328-334.
- [6]Xu D, Tan X L, Chen C L, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature[J]. Applied Clay Science, 2008,41(1/2):37– 46.
- [7]曹积飞,杨秋荣,李英杰,等.粘土矿物对重金属有害元素吸附性研 究[J].环境科学与技术,2008,31(1):42-44.
- [8]Veli S, Alyüz B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,149 (1):226–233.

- [9]Tahir S S, Rauf N. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2003,35(12):2003–2009.
- [10]Al-Asheh S, Banat F. Adsorption of copper and zinc by oil shale[J]. Environmental Geology, 2001,40(6):693-698.
- [11]Jiang H F, Song L H, Cheng Z Q, et al. Influence of pyrolysis condition and transition metal salt on the product yield and characterization via Huadian oil shale pyrolysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015,112:230-236.
- [12]李俊锋,宋丽华,张永强,等.一种用于油页岩提取页岩油的催化剂 及其使用方法:中国,103464179A[P].2013-09-24.
- [13]宋丽华. 过渡金属盐对油页岩热解催化作用研究[D]. 长春:吉林大学,2016:1-127.
- [14]张永强. 提高油页岩中页岩油提取率方法研究[D]. 长春:吉林大学,2014:1-51.
- [15]Ahmad M A, Alrozi R. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011,171(2):510–516.
- [16]Pei Y Y, Liu J Y. Adsorption of Pb²⁺ in wastewater using adsorbent derived from grapefruit peel [J]. Advanced Materials Research, 2011, 391-392:968-972.
- [17]Abu-El-Sha'r W Y, Gharaibeh S H, Al-Kofahi M M. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using a solid by-product from the Jordanian oil shale refining [J]. Environmental Geology, 1999,39(2): 113-116.
- [18]Ngah W S W, Hanafiah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. Bioresource Technology, 2008,99(10):3935-3948.
- [19]Chiou M S, Li H Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads [J]. Chemosphere, 2003,50(8):1095-1105.
- [20]Wang Y, Mu Y, Zhao Q B, et al. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50(1):1–7.
- [21]Ngah W S W, Fatinathan S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosanalginate beads[J]. Chemical Engineering Journal, 2008,143(1/3): 62–72.
- [22]孙小莉,曾庆轩,冯长根. 多胺型阴离子交换纤维吸附铬(VI)的动 力学[J]. 物理化学学报,2009,25(10):1951-1957.