

纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 Ge(IV) 的机理及性能

张 蕾, 李红梅, 韩光喜, 康平利
(辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

摘要 研究了纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂对 Ge(IV) 的吸附行为, 考察了吸附平衡时间、温度和溶液的 pH 值等因素对吸附过程的影响. 结果表明, 纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 的吸附在 2 min 时基本达到平衡, 在 pH = 4 ~ 11 范围内, Ge(IV) 可以被纳米 Al_2O_3 定量富集, 吸附率大于 95%; 吸附于纳米 Al_2O_3 上的 Ge(IV) 可以用 0.3 mol/L K_3PO_4 和 1 mol/L H_2SO_4 混合溶液洗脱, 5 min 后基本达到解析平衡, 解析率能达到 97%; 该吸附过程符合准二级反应动力学模型, 计算了不同温度下的吸附速率常数, 并求得纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 的吸附活化能 (E_a) 为 11.63 kJ/mol; 该体系的吸附过程符合 Freundlich 等温式, 由 D-R 等温式求得常温下纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 的平均吸附能为 10.87 kJ/mol. Ge(IV) 吸附反应的 ΔG^0 为负值, 焓变 ΔH^0 为正值, 说明该吸附过程是自发的吸热反应.

关键词 Ge(IV); 纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号 O647.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)01-0135-06

锆以化合物的形式广泛存在于自然界, 其广泛应用于电子和原子能工业等高科技领域, 具有重要的经济价值. 目前, 锆离子的回收富集技术主要有溶剂萃取法^[1]、离子交换^[2]、离子浮选法^[3]和吸附法^[4]等. 溶剂萃取法选择性强, 萃取体系选择灵活, 但萃取剂价格大多较昂贵, 易挥发、易燃和有毒性, 对环境污染大; 离子交换法分离效率高, 环境污染小, 树脂具有再生性能, 但操作过程繁琐、耗时, 样品易污染; 吸附法由于操作方便, 处理成本低, 处理效果好, 已经成为金属离子去除的主要方法之一^[5,6].

纳米材料是近年来受到广泛重视的一种新型功能材料^[7], 其表面原子周围缺少相邻的原子, 具有不饱和性, 易与其它原子相结合而稳定下来, 因而具有很高的化学活性, 对金属离子具有很强的吸附能力. 纳米氧化铝用于锆的分离富集, 吸附效率高, 吸附速度快, 其吸附容量大, 在几分钟内可达吸附平衡, 而且解析率高, 使用方便, 操纵简单, 是一种有发展前途的新型吸附剂. 纳米 Al_2O_3 用于锆的分离富集鲜见报道, 本文确定了纳米 Al_2O_3 的最佳吸附条件, 探讨了其吸附机理, 较系统地研究了纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附锆的动力学与热力学行为, 这对有效地提取锆提供了新的参考途径.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-Vis-NIR Cary5000 分光光度计(美国 Varian 公司); pHS-3C 型精密 pH 计; KQ-100B 型超声波清洗器; TDL80-2B 型台式离心机; 电热水浴锅.

Ge(IV) 储备液(1 mg/mL) 制备: 准确称取 0.3605 g 二氧化锆(光谱纯, 上海化学试剂公司)于小烧杯中, 加入固体氢氧化钠数粒及适量水在电炉上温热溶解后, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀, 配制成 1 mg/mL 的锆储备液. 分别取上述适量溶液并用水稀释配成锆的标准溶液.

1×10^{-3} mol/L 水杨基荧光酮(SAF)(无锡长安试剂厂); 1×10^{-2} mol/L 溴化十六烷基三甲铵(CTMAB); 5 mol/L HCl; 6 mol/L H_2SO_4 ; 6 mol/L NaOH; 0.3 mol/L K_3PO_4 -1 mol/L H_2SO_4 混合溶液; Al_2O_3 (微米级, 分析纯, 沈阳市苏家屯化工厂); Al_2O_3 (层析用, 粒径范围 200 ~ 300 目, 上海五四化学

收稿日期: 2009-04-08.

基金项目: 辽宁省教育厅科研创新团队项目(批准号: 2007T053)和辽宁省自然科学基金(批准号: 20082049)资助.

联系人简介: 张 蕾, 女, 博士, 教授, 主要从事稀散元素分离富集研究. E-mail: zhanglei63@126.com

试剂厂), 纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 nm, 球状, 舟山明日纳米材料有限公司); 其它未标注试剂均为分析纯, 均购于国药集团化学试剂有限公司, 水为二次蒸馏水.

1.2 实验过程

1.2.1 锗的测量方法 参考文献[8]方法, 准确移取 4 μg 锗(IV)标准溶液, 于 25 mL 比色管中, 依次加入 5 mL 5 mol/L HCl, 2.0 mL 1×10^{-3} mol/L SAF 和 2.0 mL 1×10^{-2} mol/L CTMAB, 然后用水稀释到刻度, 摇匀. 用 1 cm 比色皿于 505 nm 波长处, 以试剂空白溶液为参比, 测量吸光度.

1.2.2 锗的吸附方法 取 200 μg 锗(IV)标准溶液于 50 mL 碘量瓶中, 用 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值, 然后加入 100 mg 纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 进行平行吸附实验, 超声分散 2 min, 静置 10 min, 离心分离, 移取一定体积的上层清液测定其吸光度值, 并用下式计算吸附率和吸附量.

吸附率[Ads. (%)]的计算公式为

$$\text{Ads. (\%)} = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

吸附量(q)的计算公式为

$$q = V \times (c_0 - c_e) / m \quad (2)$$

式中, c_0 为原始溶液中锗的浓度(mg/L); c_e 为吸附平衡时溶液中剩余的锗的浓度(mg/L); q 为吸附量(mg/g); V 为吸附溶液的体积(L); m 为纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量(g).

1.2.3 动力学实验 移取 10 mL 20 mg/L Ge(IV)溶液于一系列 50 mL 具塞锥形瓶中, 调溶液 pH 值为 6, 加入 100 mg 纳米 Al_2O_3 , 分别在 0, 25 和 50 $^\circ\text{C}$ 条件下进行吸附实验, 在 0~4 min 内, 在不同的时间间隔取样, 离心分离, 测定溶液 Ge(IV)的浓度 c_e , 考察纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV)的吸附动力学行为.

1.2.4 热力学实验 配制不同浓度的 Ge(IV) (30~240 mg/L) 吸附溶液, 各取 10 mL, 用 HCl 或 NaOH 调溶液的 pH 值为 6, 分别加入 100 mg 纳米 Al_2O_3 , 在 0, 25 和 50 $^\circ\text{C}$ 条件下进行吸附实验. 测定吸附平衡时溶液中 Ge(IV) 浓度 c_e , 并根据公式(2)计算纳米材料的平衡吸附容量 q .

为了考察锗是否被吸附于锥形瓶内表面, 进行空白(不加纳米 Al_2O_3) 吸附实验, 结果表明, 锥形瓶内表面未吸附锗.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的选择

考察不同类型的吸附剂对水相中 Ge(IV) 离子的吸附效果, 结果见表 1. 由表 1 可以看出, 纳米级的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 nm) 的吸附效果最佳, 因此本实验选择纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作吸附剂.

2.2 酸度的影响

pH 对金属离子在纳米 Al_2O_3 上的吸附起着重要的作用. 在含 200 μg Ge(IV) 溶液中, 加入 100 mg 纳米 Al_2O_3 , 考察了不同 pH 值对纳米 Al_2O_3 吸附 Ge(IV) 的影响, 结果见图 1.

Ge(IV) 在溶液中的存在形态与溶液的 pH 密切相关, 而离子的存在形态不同, 吸附剂对其吸附能力也不同. 由图 1 可见, 在 pH = 4~11 范围内纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 的吸附率达到 95% 以上; 当 pH < 4 和 pH > 12 时, 纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 的吸附率均明显降低.

Ge(IV) 在水溶液中的存在形态随着溶液的 pH 值而变化, Ge(IV) 在水溶液中的存在形态分别有 Ge^{4+} , H_2GeO_3 [$\text{Ge}(\text{OH})_4$], HGeO_3^- 和 GeO_3^{2-} 形式,

Table 1 Effect of different grades of Al_2O_3 on the adsorption efficiency of Ge(IV)

| Adsorbent | Ads. (%) |
|---|----------|
| Al_2O_3 | 45.70 |
| Al_2O_3 (for chromatographic use) | 88.59 |
| Nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 95.35 |

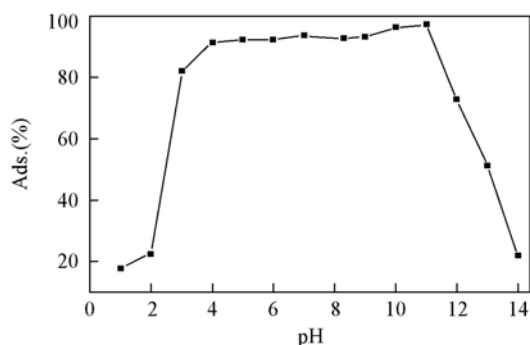
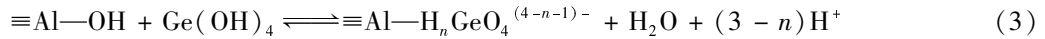


Fig. 1 Effect of pH on the adsorption efficiency of Ge(IV) on nano- Al_2O_3

pH < 2 时以 Ge^{4+} 为主, pH = 3.0 ~ 8.5 时以 H_2GeO_3 和 HGeO_3^- 为主, pH = 8.5 ~ 12.0 时, 主要以 HGeO_3^- 存在, pH > 12.0 时以 GeO_3^{2-} 存在^[9].

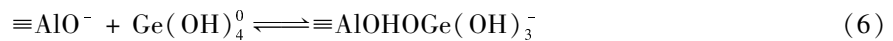
溶液 pH < $\text{pH}_{\text{IEP}} = 8.2$ (IEP: 等电点) 时, Al_2O_3 表面带正电荷, 在悬浮液中 Al_2O_3 主要是以 $\equiv\text{AlOH}_2^+$ 和 $\equiv\text{AlOH}^0$ 形式存在, 当 pH > pH_{IEP} 时, Al_2O_3 主要是以 $\equiv\text{AlOH}^0$ 和 $\equiv\text{AlO}^-$ 形式存在. 在 pH = 4 ~ 11 时, 纳米 Al_2O_3 对 H_2GeO_3 [$\text{Ge}(\text{OH})_4$] 或 HGeO_3^- 的吸附过程除了有静电引力外, 也可能是通过表面的配合反应或氢键作用而完成, 吸附机理如下:

通过表面配合的吸附^[10]:



式中 $n = 0, 1, 2$. 吸附率随质子浓度减少或 pH 的增大而增加^[11].

通过形成氢键的反应:



当溶液 pH > 12.0 时, $\text{Ge}(\text{IV})$ 主要是以 GeO_3^{2-} 形态存在, 由于静电斥力的作用不利于吸附, 因此本实验选择 pH = 6 为最佳吸附酸度.

2.3 解析效果

从图 1 可知, 在强酸和强碱条件下均不利于锗的吸附, 所以可选择用酸或碱溶液解析. 分别用 6 mol/L H_2SO_4 , 6 mol/L HCl 和 6 mol/L NaOH 作解析剂, 解析效果不理想, 解析率分别为 89%, 87% 和 86%. 用 0.3 mol/L K_3PO_4 -1 mol/L H_2SO_4 的混合溶液作解析液, 5 min 后 $\text{Ge}(\text{IV})$ 的解析率接近 97%. 因此我们选用 0.3 mol/L K_3PO_4 和 1 mol/L H_2SO_4 作交换态锗的解析剂(交换态锗是指被纳米 Al_2O_3 吸附较强, 难解吸的锗酸和锗酸根离子), 因为 HGeO_3^- 可被具有强交换能力的 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 所代换^[12], 达到解吸目的.

2.4 吸附动力学研究

2.4.1 吸附动力学方程 图 2 是纳米 γ - Al_2O_3 对 $\text{Ge}(\text{IV})$ 的吸附量与吸附时间的关系曲线, $\text{Ge}(\text{IV})$ 的

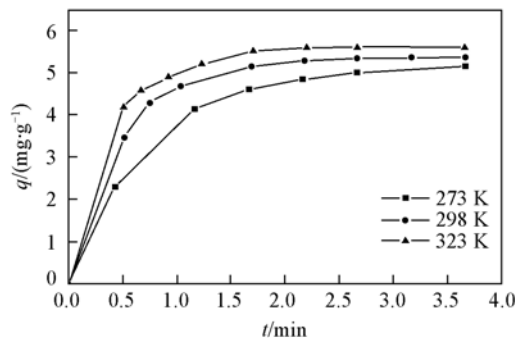


Fig. 2 Effect of adsorption time on the adsorption efficiency of $\text{Ge}(\text{IV})$ on nano- Al_2O_3 at different temperatures

初始浓度是 20 mg/L, 从图 2 可见, 吸附量随着时间的延长而增加, 纳米 Al_2O_3 对 $\text{Ge}(\text{IV})$ 的吸附在 2 min 达到吸附平衡.

将以上实验数据分别用 Lagergren 准一级动力学方程和 Ho. 准二级动力学方程进行拟合.

Lagergren 准一级动力学方程:

$$\lg(q_1 - q_t) = \lg q_1 - k_1 t / 2.303 \quad (8)$$

Ho. 准二级动力学方程:

$$t/q_t = 1/k_2 q_2^2 + t/q_2 \quad (9)$$

式中 k_1 (min^{-1}) 和 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 为吸附速率常数, q_t 是在 t 时间的吸附量, q_1 和 q_2 是平衡吸附量. 分别以 $\lg(q_1 - q_t)$ 对 t , t/q_t 对 t 作图, 对所有数据进行回归分析, 从斜率和截距可得到不同温度下的 k_1 , k_2 , q_1 , q_2 以及相关系数 r 值, 数据列于表 2. 从表 2 可以看出, 在不同温度下, 动力学实验数据与二级反应动力学模型有较好的拟合 ($r \geq 0.999$), 说明纳米 Al_2O_3 对 $\text{Ge}(\text{IV})$ 的吸附过程用准二级反应

Table 2 Kinetic parameters for $\text{Ge}(\text{IV})$ adsorption on nano- γ - Al_2O_3 at different temperatures

| T/K | k_1/min^{-1} | $q_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | r | $k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | $q_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | r |
|--------------|-----------------------|---------------------------------------|-------|---|---------------------------------------|-------|
| 273 | 3.06 | 0.960 | 0.919 | 118.5 | 0.971 | 0.999 |
| 298 | 3.13 | 0.953 | 0.957 | 170.2 | 0.959 | 0.999 |
| 323 | 2.90 | 0.954 | 0.998 | 263.0 | 0.957 | 0.999 |

动力学模型描述更合适. 实验结果表明, 反应速率常数随体系温度的升高而增加, 由此可以推断, 纳米 Al_2O_3 对 $\text{Ge}(\text{IV})$ 的吸附应该是吸热反应.

2.4.2 吸附反应活化能 阿伦尼物乌斯 (Arrhenius) 公式常用于对反应活化能的求解, 根据不同温度下锗吸附动力学实验数据, 可求得纳米 Al_2O_3 吸附 $\text{Ge}(\text{IV})$ 的活化能 E_a 为 11.63 kJ/mol.

2.5 吸附热力学研究

2.5.1 吸附等温曲线 吸附结果表明, 平行样间的相对标准偏差在 4% 以内, (本实验结果的相对标准偏差为 0.9%), 说明纳米 Al_2O_3 对锗的吸附实验重现性较好. 将实验数据分别用 Langmuir,

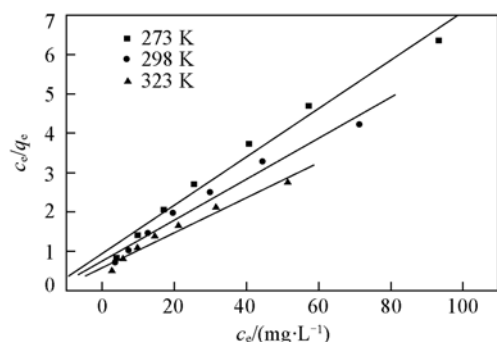


Fig. 3 Langmuir adsorption isotherm for $\text{Ge}(\text{IV})$ onto nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at different temperatures

和 n_f 可以通过以 $\lg q_e$ 对 $\lg c_e$ 做直线得到, 结果见图 4.

D-R 模型的线性形式为

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (12)$$

式中, $\varepsilon = RT \ln[1 + (1/c_e)]$.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (13)$$

式中, E 为平均吸附能; β 为与吸附能有关的常数; ε (kJ) 为 Polanyi 势能, 其余变量同前. 以 $\ln q_e$ 对 ε^2 作图, 线性回归可得直线, 结果见图 5.

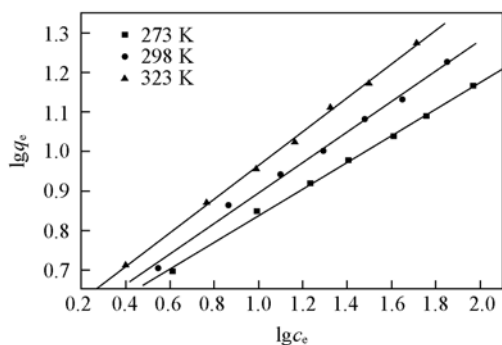


Fig. 4 Freundlich adsorption isotherm for $\text{Ge}(\text{IV})$ adsorption onto nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at different temperatures

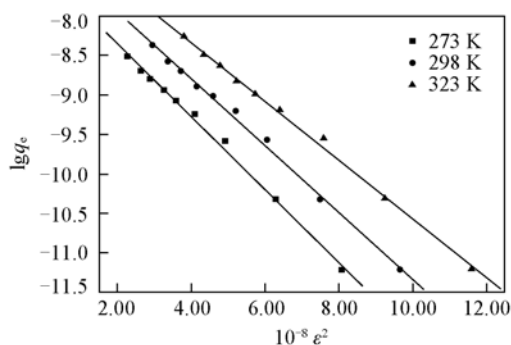


Fig. 5 D-R adsorption isotherm for $\text{Ge}(\text{IV})$ adsorption onto nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at different temperatures

由图 3 ~ 图 5 和表 3 可见, 纳米 Al_2O_3 对 $\text{Ge}(\text{IV})$ 的吸附符合 Freundlich 和 D-R 吸附等温方程, 等温吸附线有较好的拟合 ($r^2 \geq 0.99$). 在不同温度下, 吸附等温线斜率 n_f (0.34, 0.39 和 0.43) 在 0.1 ~ 0.5 之间, 说明吸附质易被所用的吸附剂吸附. 以 $\ln q_e$ 对 ε^2 作直线, 根据直线的斜率可求得 β . 根据公

Table 3 Langmuir, Freundlich and D-R constants of $\text{Ge}(\text{IV})$ onto nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at different temperatures

| T/K | Langmuir | | | Freundlich | | | D-R | | | |
|-----|--|-------------------------------------|-------|---------------------------------------|--------|-------|---|---|---------------------------------------|-------|
| | $q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ | r | $K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | n_f | r | $\beta/(\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2})$ | $q_m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$ | $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | r |
| 273 | 16.25 | 0.0664 | 0.991 | 3.17 | 0.3367 | 0.999 | 4.62×10^{-9} | 0.59 | 10.40 | 0.997 |
| 298 | 19.23 | 0.0688 | 0.988 | 3.21 | 0.3876 | 0.997 | 4.23×10^{-9} | 0.82 | 10.87 | 0.998 |
| 323 | 22.42 | 0.0756 | 0.983 | 3.45 | 0.4274 | 0.999 | 3.74×10^{-9} | 1.07 | 11.57 | 0.998 |

式(13)求得 $T=298\text{ K}$ 条件下, 纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 的吸附能 $E=10.87\text{ kJ/mol}$ (表 3), 离子交换反应的能量范围为 $8\sim 16\text{ kJ/mol}$ ^[13], 故该吸附反应可能属于离子交换吸附.

2.5.2 吸附热力学参数 考察在 273, 298 和 323 K 下, 纳米 Al_2O_3 对不同初始浓度的 Ge(IV) 的吸附情况. 通过热力学函数计算, 从吸附等温线求出吸附等量线, 以 $\ln c_e$ 对 $1000/T$ 作图, 根据 Clausius-Clapeyron 方程可得^[14,15]:

$$\ln c_e = \Delta H^0/RT + D \quad (14)$$

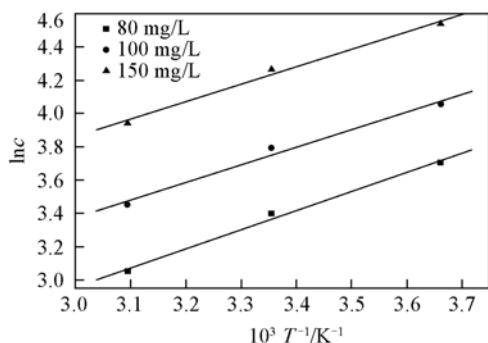


Fig. 6 Plot of $\ln c$ vs. $1/T$ for different initial Ge(IV) concentrations

式中, c_e 为不同温度时 Ge(IV) 的吸附平衡浓度 (mg/L). 用线性回归法求出斜率, 求标准吸附焓 ΔH^0 (见图 6), 根据如下关系计算其它热力学函数值, 计算结果列于表 4.

$$K_c = c_{Be}/c_{Ae} \quad (15)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (16)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T \quad (17)$$

式中, c_{Be} (平衡时每升溶液中被吸附剂吸附的量) 和 c_{Ae} 分别是 Ge(IV) 在吸附剂中的平衡浓度和在溶液中的平衡浓度, K_c 为平衡常数.

由吸附热力学函数计算值分析, 纳米 Al_2O_3 吸附 Ge(IV) 离子的吸附是自发过程 $\Delta G^0 < 0$, 且 ΔG^0 的绝对值随着温度的升高而增加, 这与等温吸附线表现出的温度升高, 吸附量增加的实验结果一致. 此吸附反应为吸热过程 ($\Delta H^0 > 0$), 且熵变皆为正值 ($\Delta S^0 > 0$).

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of Ge(IV) on nano- γ - Al_2O_3

| T/K | K_c | $\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta S^0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ |
|--------------|-------|--|--|---|
| 273 | 2.69 | -2.24 | 9.59 | 0.043 |
| 298 | 4.02 | -3.44 | 9.59 | 0.044 |
| 323 | 6.11 | -4.86 | 9.59 | 0.045 |

3 结 论

纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 具有较好的吸附性能, 在 $\text{pH}=4\sim 11$ 范围内, Ge(IV) 可被纳米 Al_2O_3 定量富集, 吸附率大于 95%. 该吸附过程符合准二级反应动力学模型, 常温下其反应速率常数 (k_2) 为 $170.2\text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应的活化能 (E_a) 为 11.63 kJ/mol . 纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 的吸附符合 Freundlich 和 D-R 吸附等温模型, 常温下纳米 Al_2O_3 对 Ge(IV) 的平均吸附能 (E) 为 10.87 kJ/mol . 吸附热力学参数分别为 $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, $\Delta G^0 < 0$, 说明该吸附是自发吸热过程.

参 考 文 献

- [1] Bauer D., Cote G., Fossi P., *et al.*. Process for Selective Liquid-Liquid Extraction of Germanium, US 4389379[P], 1983: 6—21
- [2] Chirkst D. E., Chistyakov A. A., Cheremisina O. V., *et al.*. Russ. J. Appl. Chem. [J], 2008, **81**(1): 38—41
- [3] Hernández-Expósito A., Chimenos J. M., Fernández A. I., *et al.*. Chem. Eng. J. [J], 2006, **118**(1/2): 69—75
- [4] Marco-Lozar J. P., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Carbon[J], 2007, **45**(13): 2519—2528
- [5] LI Yu (李鱼), WANG Xiao-Li (王晓丽), ZHANG Zheng (张正), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(12): 2285—2290
- [6] GUO Zhuo (郭卓), YUAN Yue (袁悦). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(2): 289—292
- [7] JIANG Gui-Hua (蒋桂华), XU Kang (徐康). Prog. Chem. (化学进展) [J], 2000, **12**(4): 431—444
- [8] SHEN Han-Xi (沈含熙), WANG Zhen-Qing (王振清). Metallurgical Analysis (冶金分析) [J], 1981, **1**: 8—11
- [9] Atsushi Harada, Toshikazu Tarutani, Kazuhisa Yoshimura. Anal. Chim. Acta [J], 1988, **209**: 333—338
- [10] Pena M. E. Water Res. [J], 2005, **39**(11): 2327—2337
- [11] Liu G. J., Zhang X. R. Water Res. [J], 2008, **42**(8/9): 2309—2319
- [12] YAN Jian-Han (严健汉), ZHANG Chong-Ci (詹重慈). Environmental Soil Science (环境土学) [M], Wuhan: Central China Normal

University Press, 1985: 83—85

- [13] Ayben K. , Binay B. . Appl. Radiat. Isot. [J], 2003, **58**: 155—160
[14] Huang C. P. , Cheng W. P. . J. Colloid Interface Sci. [J], 1997, **188**(2): 270—274
[15] Gozen Bereket, Ayse Zehra Aroguz, Mustafa Zafer Ozel. . J. Colloid Interface Sci. [J], 1997, **187**(2): 338—343

Adsorption Behavior and Mechanism of Nano- Al_2O_3 for Ge(IV)

ZHANG Lei* , LI Hong-Mei, HAN Guang-Xi, KANG Ping-Li
(College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract The effects of various equilibrium time, temperature and pH on the adsorption of Ge(IV) on nano- Al_2O_3 were studied. The results show that the adsorption is fast to reach equilibrium within 2 min. It was found that the adsorption efficiency of Ge(IV) was more than 95% with pH from 4 to 11. Almost all of Ge(IV) ions adsorbed onto nano- Al_2O_3 can be eluted with 0.3 mol/L K_3PO_4 -1 mol/L H_2SO_4 mixed solution within 5 min, the desorption percentage can reach 97%. The sorption of Ge(IV) ions onto nano- Al_2O_3 followed the second-order rate equation, the kinetic experimental data properly correlate with the second-order kinetic model and the values of activation energy(E_a) was 11.63 kJ/mol. The adsorption data are fitted to the Freundlich and the magnitude of sorption energy computed from D-R equation is 10.87 kJ/mol, thus, the type of the adsorption of germanium on nano- Al_2O_3 is a chemical adsorption. The ΔG^0 and ΔH^0 values is negative and positive respectively which indicate the adsorption of Ge(IV) on nano- Al_2O_3 is spontaneous and endothermic.

Keywords Ge(IV); Nano- γ - Al_2O_3 ; Adsorption; Kinetics; Thermodynamic

(Ed. : V, I)