

白 鹭,吴春英,谷 风. 松子壳基活性炭对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2018,46(16):276-279.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.16.065

松子壳基活性炭对 Cr(VI) 的吸附性能

白 鹭,吴春英,谷 风

(吉林化工学院资源与环境学院,吉林吉林 132022)

摘要:利用 ZnCl_2 活化制备松子壳活性炭,对水中 Cr(VI) 进行吸附,考察 pH 值、Cr(VI) 初始浓度、松子壳活性炭投加量等因素对吸附效果的影响。结果表明,最佳吸附条件是 pH 值为 2、温度 313K 时,Cr(VI) 初始浓度 50 mg/L、松子壳活性炭投加量为 0.5 mg、反应时间为 100 min 时,对 Cr(VI) 的去除率都达到 98% 以上。对水中 Cr(VI) 的吸附符合 Langmuir 等温模型和拟二级吸附动力学模型。

关键词:松子壳活性炭;苯酚;吸附等温;吸附动力学

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2018)16-0276-04

含铬废水主要来源于冶金、化工、矿物工程、电镀、印染、制药、皮革加工等工业生产排放的废水^[1],铬离子多以三价和六价形式存在,其中六价铬较三价铬毒性更大,具有“三致”的功能^[2]。六价铬离子是国际抗癌研究中心和美国毒理学组织公认的致癌物,被列为对人体损害最为严重的 8 种化学物质之一^[3-4]。因此,含 Cr(VI) 废水在排入环境之前,必须进行去除处理^[5]。

目前,含 Cr(VI) 废水的主要处理方法有化学沉淀法、吸附法、离子交换、光催化还原、电化学凝聚法和膜分离法等^[6-9],其中吸附法是去除水中 Cr(VI) 的一种经济高效的方法,其操作简单,投资相对于其他方法较少,并且对低浓度的含 Cr(VI) 废水处理效果好。常用的吸附剂有活性炭、天然矿物(如沸石、膨润土)^[10-11]、壳聚糖以及生物质材料(如花生壳、核桃壳、稻壳、甘蔗渣)^[12-14]等。活性炭是应用最广泛的一种吸附剂^[15-17],其热稳定性好,吸附容量大,对多种不同种类的污染物都有较好的吸附性能,这可能与发达的孔道结构、大的比表面积有关。目前,有大量关于各种农林废弃物经活化制备新型活性炭的研究,取得了一定成果。

松子壳作为农林固体废弃物,是制备低成本生物吸附剂的重要资源,将其应用于水体中重金属离子的吸附,一是因其孔隙度高,比表面积大,二是因其含有较多的吸附活性官能团,如羧基、羟基、酰胺基等,这些官能团可以通过离子交换、螯合等方式吸附金属离子达到净化废水的目的。因此本试验利用松子壳活性炭吸附水中的 Cr(VI),研究水样初始 pH 值、吸附剂用量、吸附质浓度等因素对去除效果的影响,并利用等温吸附模型、吸附动力学模型对试验数据进行拟合,以期利用农林废弃物处理含铬废水提供试验数据与理论基础。

1 材料与方法

收稿日期:2017-12-11

基金项目:吉林省教育厅项目(编号:20160136);吉林省吉林市科技创新项目(编号:20163301)。

作者简介:白 鹭(1971—),女,吉林洮南人,硕士,讲师,主要从事水污染控制研究。E-mail:egret7135@126.com。

1.1 材料

松子购自吉林市铁东农贸市场。本试验于 2016 年 3 月至 7 月在吉林化工学院资环学院水处理实验室完成。

1.2 试剂

重铬酸钾、二苯碳酰二肼、硫酸、盐酸、氯化锌、氢氧化钠均为分析纯。

1.3 仪器与设备

SHZ-82A 型数显测速恒温摇床购自江苏省金坛市华城开元实验仪器生产厂;PHS-3E 型 pH 计购自上海精科雷磁仪器厂;DR/2500 型 HACH 分光光度计购自美国 HACH 公司;HH-6 型数显恒温水浴锅购自江苏省金坛市鑫鑫实验仪器有限公司;PHS-2 型酸度计购自上海雷磁仪器厂;JA2003 电子天平购自上海越平科学仪器有限公司;DHG-9101-25 型电热鼓风干燥箱购自上海三发科学仪器有限公司;JJ-s 型六联定时电动搅拌器购自国华电器有限公司;BXG-8-10 型活化炉购自江苏省宜兴市邦世达炉业有限公司。

1.4 吸附剂及水样制备

将采购来的松子壳剥下,洗净,80℃干燥 24 h,粉碎过 60 目筛进行筛分,准确称取 20 g 原料,将粉碎后的松子壳与质量分数为 50% 的氯化锌溶液以 1.0:1.5 浸渍比混合,搅拌 20 min 后放入密闭玻璃容器(防止水分挥发)中,在 80℃恒温水浴锅中浸渍 20 h,浸渍完的松子壳在 105℃下干燥,之后将原料放入带有温控程序的活化炉,以 10℃/min 升温速度加热至 500℃活化,之后冷却、酸洗、水洗至溶液检测不出氯离子,pH 值达到中性,烘干,得到活性炭,供分析使用。

称取 120℃下干燥 2 h 的重铬酸钾 1.4135 g,加入蒸馏水,配制成质量浓度为 500 mg/L 的 Cr(VI) 离子水样,试验所需其他浓度的含 Cr(VI) 废水均由此水样稀释获得。

1.5 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附测定

取一定体积、一定质量浓度的 Cr(VI) 废水,用氢氧化钠或盐酸溶液调其 pH 值至预定值,分别加入一定量松子壳活性炭,然后恒温振荡一定时间,静置后取上清液过滤;滤液稀释至适宜浓度后测定滤液中 Cr(VI) 质量浓度^[18],并根据式(1)、(2)分别计算 Cr(VI) 的去除率与吸附量。

$$E = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m_o \quad (2)$$

式中: E 为吸附剂对水中 Cr(VI) 的去除率, %; C_0 、 C_e 分别为吸附前和吸附平衡后溶液中 Cr(VI) 的质量浓度, mg/L ; q_e 为吸附平衡时吸附剂对吸附质的吸附量, mg/g ; V 为吸附液的体积, L ; m 为吸附剂的质量, g 。

1.6 吸附剂吸附 Cr(VI) 的影响因素

在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 一定浓度的重铬酸钾溶液, 用 0.1 mol/L 的氢氧化钠和盐酸调 pH 值至所需值。在锥形瓶中投入一定量的最佳条件下的活性炭, 在室温下搅拌一定时间后过滤, 采用分光光度计测定滤液中的 Cr(VI) 浓度, 进而获得不同 pH 值、不同吸附剂投入量和不同吸附时间下的吸附特性。

2 结果与分析

2.1 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响

取 60 mg/L 的 Cr(VI) 溶液 100 mL 于若干锥形瓶中, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH 值至 1.0~9.0, 然后加入松子壳基活性炭 0.3 g, 吸附温度为 30℃, 恒温振荡吸附 3 h, 过滤测定 pH 值对水中 Cr(VI) 去除率的影响。由图 1 可知, 吸附效果受 pH 值影响较大, 在 pH 值 1~3 内的去除率变化不大, 当 pH 值为 2 时, 吸附剂去除率达到 90.1%; 随着 pH 值的增加, 去除率逐渐下降, 当 pH 值为 9 时, 去除率下降较明显, 达到 52.9%。这是因为 pH 值影响吸附剂表面的官能团和 Cr(VI) 离子的存在形式^[19], Cr(VI) 离子在不同 pH 值下有不同形态, 且各形态间可以相互转化。 Cr(VI) 在水中通常以 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在, 当 pH 值很低时, Cr(VI) 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 的形式存在, 这些负离子极易被吸附剂表面的含氧官能团(羧基、羟基等)质子化吸附, 使吸附剂表面带正电荷, 通过静电引力和分子作用力作用, 使 Cr(VI) 和吸附剂表面结合位点的吸引力增强。随着 pH 值逐渐增大, Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 的形式存在, 同 HCrO_4^- 相比, CrO_4^{2-} 需要 2 个活性位点, 同时 OH^- 离子浓度升高, 与 CrO_4^{2-} 发生吸附竞争, 此时吸附剂表面逐渐呈负电性, 导致去除率下降。因此, 在 pH 值 = 2 条件下, Cr(VI) 离子的脱除效果最好。

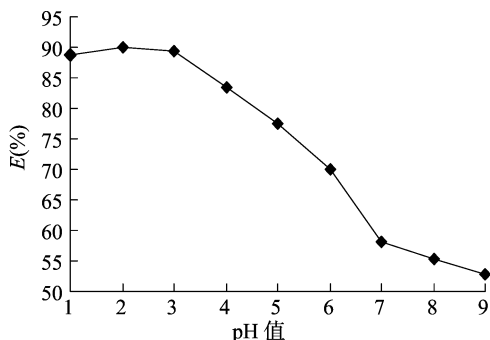


图1 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响

2.2 Cr(VI) 不同初始浓度对吸附率的影响

分别取不同浓度的 Cr(VI) 溶液 100 mL 于锥形瓶中, 调节溶液 pH 值至 2, 加入 0.3 g 松子壳活性炭, 30℃ 下恒温振荡 120 min。由图 2 可知, 松子壳活性炭吸附去除率随着吸附浓度增加而下降, 松子壳活性炭对初始浓度小于 50 mg/L 的

Cr(VI) 溶液吸附平衡时去除率达到 98% 左右, 之后随着初始浓度的增大, 去除率逐渐下降。单位吸附量随着 Cr(VI) 初始质量浓度增加而增加, 这是因为松子壳活性炭投入量相同, 具有相同的吸附位点数, Cr(VI) 浓度较低时, 松子壳活性炭提供的吸附位点远远多于 Cr(VI) 离子个数, 去除率随浓度的增加而增加; 当含 Cr(VI) 离子浓度较高时, 吸附去除率反而降低, 这是由于一方面吸附剂提供的位点远远低于 Cr(VI) 所需要的位点, 另一方面电子间发生竞争吸附^[20], 吸附率也会受到限制。

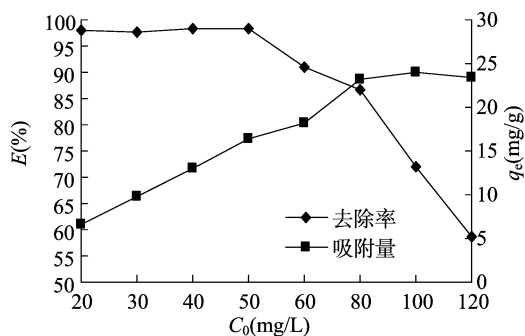


图2 松子壳活性炭对不同初始浓度和反应时间的吸附影响

2.3 吸附剂投加量对 Cr(VI) 去除率的影响

取浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 水样 100 mL 于若干锥形瓶中, 调节 pH 值至 2, 吸附剂用量分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 g, 于 30℃ 下恒温振荡 3 h, 过滤测量。由图 3 可知, 随吸附剂投入量的增加, 去除率迅速增加, 当投入量超过 0.4 g 时, 去除率逐渐趋于稳定。当吸附剂的剂量从 0.1 g 增加到 0.4 g 时, 对溶液中 Cr(VI) 的去除率从 23.15% 迅速增加到 90.84%, 这是因为当溶液中吸附剂加入量较低时, Cr(VI) 离子较多, 而吸附剂表面的活性位点数和官能团数量有限, 并且 Cr(VI) 离子的含量远远高出了吸附剂的吸附位点, 所以只有部分 Cr(VI) 离子能够被吸附去除。当吸附剂的投加量从 0.4 g 增加到 0.8 g 时, 吸附剂对溶液中 Cr(VI) 的去除率增加较慢, 接近不变, 此时随着吸附剂投加量的增加, 吸附剂表面的官能团和活性位点数增加, Cr(VI) 离子有更多的活性位点可占, 吸附剂提供的吸附位点数大于 Cr(VI) 离子的数量时, 吸附达到平衡。而吸附量 q_e 随着吸附剂投加量的增加呈先增加后减少的趋势, 这是由于初始 Cr(VI) 离子浓度较高, 完全占有吸附剂的活性位点, 但随吸附剂投加量的增加, 吸附剂的吸附表面积随着吸附颗粒互相碰撞概率增加而减少, 使不能完全释放的吸附位点越来越多, 而使每克吸附剂吸附量越来越小, 进而减少了单位质量的吸附量。综合考虑松子壳活性炭的对 Cr(VI) 离子的去除率和吸附量, 松子壳活性炭加入量为 0.4 g 最合理, 此时 Cr(VI) 的吸附率和吸附量分别为 90.84% 和 22.71 mg/g。

2.4 吸附等温模型

为进一步研究松子壳活性炭的吸附特性, 阐明在吸附过程达到平衡时, 吸附质分子是如何在液相和固相间分配的, 本试验采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附方程拟合试验数据分析吸附过程。

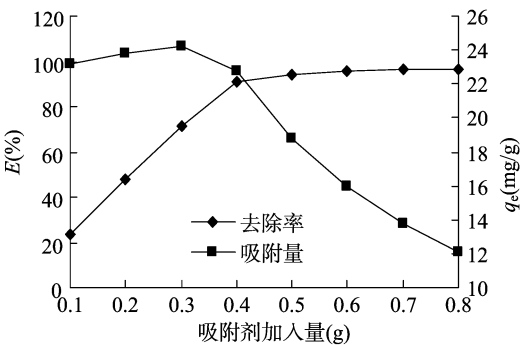


图3 吸附剂不同投加量对吸附 Cr (VI) 的影响

对单分子层有效的 Langmuir 等温吸附方程:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

式中: C_e 为吸附平衡时吸附质的平衡浓度,mg/L; q_e 为吸附平衡时吸附剂吸附吸附质的量,mg/g; q_m 是单分子层最大吸附容量,mg/g; K_L 是 Langmuir 等温吸附平衡常数,L/mg,与吸附自由能有关。

适用于不均一吸附剂表面的非理想吸附的 Freundlich 等温吸附方程:

表 1 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温线性拟合参数

温度 (K)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2	K_T	B	R^2
293	25.46	0.298 9	0.980 1	0.654 4	1.253 7	0.968 8	0.354 3	6.550 4	0.953 6
303	27.10	0.376 1	0.980 9	0.657 2	1.257 2	0.968 3	0.353 9	6.660 4	0.954 8
313	27.32	0.892 7	0.994 2	0.654 9	1.274 4	0.969 4	0.353 2	6.689 0	0.952 9

2.5 吸附动力学分析

吸附剂对吸附质的吸附速率受多个传输过程的影响,每个过程都可能影响该过程的总的反应速率,而吸附动力学主要是用来研究吸附速率,因此吸附动力学的分析显得非常重要。常用准一级动力学方程 (Lagergren 方程)、准二级动力学方程 (McKay 方程) 描述固液吸附的动力学行为。

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为达到吸附平衡时和 t 时刻 Cr (VI) 在吸附剂表面的吸附量,mg/g; t 为时间,min; k_1 为准一级吸附速率

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中: K_F 为 Freundlich 吸附等温常数,mg/g, K_F 值越高表明吸附剂的吸附容量越大; $1/n$ 是一无量纲的、与吸附强度有关的系数。

对多分子层有效的 Temkin 等温吸附方程:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (5)$$

式中: K_T 是由最大的键能得出的吸附键能常数; B 是与吸附的热量有关的常数。

采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附方程对松子壳活性炭吸附 Cr (VI) 的等温吸附试验数据分别进行线性拟合。由表 1 可知,在 3 个不同温度下,3 种等温方程拟合相关性都较好,普遍在 0.95 以上,说明本试验既有物理吸附又有化学吸附,既有单层吸附又有多层吸附,但 Langmuir 吸附等温模型拟合出来的吸附等温线线性相关性最明显,相关系数都大于 0.98,相比之下,Langmuir 吸附等温模型能更好地描述松子壳活性炭对六价铬的吸附过程,表明吸附剂表面是均匀的,各吸附中心能量相同,吸附质分子间互不作用,1 个分子只占据 1 个吸附中心,吸附是单分子层吸附,在一定条件下,吸附与脱附可以建立动态平衡。

常数, $1/\min$; k_2 为准二级吸附速率常数,g/(mg·min)。

根据动力学方程拟合曲线与试验数据的关系,给出了不同温度下吸附剂吸附 Cr (VI) 的动力学方程参数。由表 2 可知,松子壳活性炭在不同温度吸附 Cr (VI) 的动力学参数中准二级模型拟合结果 R^2 都大于准一级拟合结果 R^2 ,且在准二级动力学模型中吸附剂在不同温度下 R^2 均 >0.99。并且由实测的平衡吸附量 $q_{e,exp}$ 与拟合的平衡吸附量 $q_{e,fit}$ 之间的差别也可以看出,准二级模型吸附量更接近,因此,用准二级吸附动力学模型更适合描述松子壳活性炭对六价铬的吸附过程,准二级动力学模型包含了吸附的所有过程,如表面吸附、颗粒内部扩散和外部液膜扩散^[21],能够更为真实地反映出 Cr (VI) 离子在松子壳活性炭的吸附行为,并且揭示其限速步骤可能为化学吸附所控制,尤其是颗粒物表面的离子交换吸附^[22]。

表 2 不同温度下松子壳基活性炭对 Cr (VI) 的吸附动力学参数

温度 (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{e,fit}$ (mg/g)	K_1	R^2	$q_{e,fit}$ (mg/g)	K_2	R^2
298	3.892	44.11	0.686 2	0.932 9	3.927 7	0.092 9	0.997 6
313	4.001	29.21	0.450 2	0.962 4	4.060 1	0.080 8	0.999 0
323	4.123	35.36	0.478 8	0.967 7	4.233 7	0.078 8	0.994 5

3 结论

采用 ZnCl₂ 作为活化剂制得松子壳活性炭吸附一定浓度的 Cr (VI) 模拟废水,pH 值对 Cr (VI) 的吸附影响较大,其最

佳吸附条件是 pH 值 = 2。取初始 Cr (VI) 质量浓度为 100 mg/L 的模拟废水 100 mL,pH 值为 2、温度为 313 K、松子壳活性炭 0.5 g 时,去除效率达到 97%。

松子壳活性炭对 Cr (VI) 的吸附遵循 Langmuir 等温模型,

且模型中的 $R^2 \geq 0.9801$, 表明吸附剂表面是均匀的, 是单分子层吸附。吸附动力学研究表明松子壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附更符合准二级动力学模型, 颗粒内扩散并不是吸附速率的唯一控制步骤。

参考文献:

- [1] Sugashini S, Begum K, Ramalingam A. Removal of Cr(VI) ions using Fe-loaded chitosan carbonized rice husk composite beads (Fe-CCRCB): experiment and quantum chemical calculations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 208: 380-387.
- [2] Liu W F, Zhang J, Zhang C L, et al. Preparation and evaluation of activated carbon-based iron-containing adsorbents for enhanced Cr(VI) removal: mechanism study[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189-190(4): 295-302.
- [3] Baroni P, Vieira R S, Meneghetti E, et al. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1155-1163.
- [4] Wang J H, Zhang X, Zhang B, et al. Rapid adsorption of Cr(VI) on modified halloysite nanotubes[J]. Desalination, 2010, 259(1/2/3): 22-28.
- [5] 聂宁, 丁远昭, 李喜青. 制备斜发沸石和零价铁复合材料处理水中的六价铬污染[J]. 中国环境科学, 2013, 33(3): 443-447.
- [6] 曹珂, 闵甜, 王林, 等. 离子交换树脂法处理废水中重金属的研究进展[J]. 应用化工, 2013, 42(8): 1520-1523.
- [7] Liu W, Ni J, Yin X. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO₂ and titanate nanotubes[J]. Water Research, 2014, 53(3): 12-25.
- [8] Qian A, Liao P, Yuan S H, et al. Efficient reduction of Cr(VI) in groundwater by a hybrid electro-Pd process[J]. Water Research, 2014, 48(1): 326-334.
- [9] Chen S, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349(1): 256-264.
- [10] Yan L G, Li L Q, Hai Q Y, et al. Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: kinetic and isotherm modeling[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 211(11): 1074-1087.
- [11] 滕, 张晓玲, 胡良友, 等. 沸石负载羟基氧化铁对铬(VI)吸附的固体浓度效应研究[J]. 能源环境保护, 2013, 27(6): 24-28.
- [12] Lucia R, Ondřej Ž, Jana S, et al. Magnetically modified peanut husks as an effective sorbent of heavy metals[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 549-555.
- [13] Kalderis D, Bethanis S, Paraskeva P, et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15): 6809-6816.
- [14] Ding D H, Lei Z F, Yang Y N, et al. Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel(II) hexacyanoferrate(III) functionalized agricultural residue-walnut shell[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 270(3): 187-195.
- [15] 张淑琴, 童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(4): 91-94.
- [16] Newcombe G. Charge vs. porosity—Some influences on the adsorption of natural organic matter(NOM) by activated carbon[J]. Water Science & Technology, 1999, 40(9): 191-198.
- [17] 张小璇, 叶李艺, 沙勇, 等. 活性炭吸附法处理染料废水[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 542-545.
- [18] 国家环境保护局编. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 346-349.
- [19] 施波. 废水中六价铬的存在形态分析[J]. 电镀与环保, 1986, 6(4): 30-32.
- [20] Wang X S, Li Z Z. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by newspapers[J]. Desalination, 2009, 249(1): 175-181.
- [21] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 278(1): 18-25.
- [22] Prasanna-Kumar Y, King P, Prasad V S P K. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper(II) ion from aqueous solution using *Tectona grandis* L. f. leaves powder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 1211-1217.