

试验研究

# 铬、砷离子吸附剂的制备及其 吸附性能的研究

王 林

(淮北市环保局,安徽淮北 235000)

**摘要:**通过对沸石的改性,在沸石表面形成了一层纳米态的二氧化锰,而纳米态的二氧化锰及沸石都对水中重金属有强烈的吸附性能,从而达到对铬、砷离子的吸附作用。通过沸石与二氧化锰的配比、吸附溶液的 pH 值、吸附时间、改性沸石的用量对其去除效果的影响,探讨了吸附作用机理。通过吸附测定,改性沸石的最佳配比沸石:MnO<sub>2</sub>为2:1;改性沸石对As(III)的最佳吸附 pH 和时间为5.0和30 min;对Cr(VI)的最佳吸附 pH 和时间为7.0和30 min的条件下吸附效果最佳。

**关键词:**二氧化锰;人造沸石;改性;铬;砷;吸附

中图分类号:0614.242,0613.63,0647.33 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2011)02-0029-04

## CHROMIUM, ARSENIC ION ADSORBENT THE PREPARATION AND ADSORPTION STUDY

WANG Lin

(Huabei City Environmental Protection Bureau, Huabei 235000, China)

**Abstract:** Based on the modified zeolite in zeolite surface formed a layer of nano mode, and nano state of manganese dioxide on water and zeolite MnO<sub>2</sub> heavy metals have strong adsorption performance. Thus reach on chrome, arsenic ion adsorption role. Through zeolite in MnO<sub>2</sub> the proportion, the adsorption solution pH value, adsorption time, the dosage of modified zeolite on its removal efficiency, and probes into the influence of adsorption mechanism. Through adsorption determination, zeolite with MnO<sub>2</sub> the best ratio was 2:1. Modified zeolite to As (III) the best adsorption ph and time 5.0 and 30 min; For Cr (VI) the best adsorption ph and time for 30 min 7.0 and under the condition of adsorption best effect.

**Keywords:** Manganese dioxide, Artificial, Zeolite, Modification, Chromium, Arsenic, Adsorption

### 0 引言

铬是人体所必需的微量元素之一,但摄入量会对人体产生危害。水中的铬主要以 Cr<sup>6+</sup>及 Cr<sup>3+</sup>两种价态存在,虽然微量的 Cr<sup>3+</sup>是人体所必需的,但摄入过量 Cr<sup>3+</sup>同样对人体产生危害。科学研究表明, Cr<sup>6+</sup>的化合物在人体内具有致癌作用,毒性是 Cr<sup>3+</sup>的 100 倍,是水质监测中的重要检测项目<sup>[1]</sup>。

含铬废水主要来自电镀、制革、印染、染料、铬酸盐生产以及铬矿开采等工矿企业,化学实验室也产生少量含铬废水。废水中铬主要以 Cr(VI)形态(如 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)存在, Cr(VI)化合物可通过消化道、呼吸道、皮肤和黏膜侵入人体,会引起口腔溃疡、胃道溃疡、中毒性肝病、咽喉炎、肺炎、咽部糜烂、铬疮、皮炎、神经系统中毒等病症。甚至诱发肺癌和鼻咽癌<sup>[2]</sup>。

三价砷有毒,一旦摄取,不易完全排泄体外,

重复吸收会导致累积性中毒<sup>[1]</sup>。我国规定生活饮用水中砷含量不超过 0.05 mg/L, 地面水中含砷的最高容许浓度为 0.05 mg/L, 农田灌溉水中含砷最高容许浓度为 0.05 mg/L, 渔业用水为 0.1 mg/L, 工业废水中砷的最高容许排放浓度为 0.5 mg/L。砷对人类及动物都有极高的、长期的毒性, 并广泛存在于各种水体中, 对人类健康和生态环境构成威胁。

目前含铬废水的处理方法有化学还原沉淀法、电解沉淀法、钡盐沉淀法、化学混凝法、电渗析法、生化法、离子交换法、吸附法等。其中吸附法是利用吸附剂对废水中  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附作用去除污染物<sup>[2]</sup>, 用于除砷的技术主要有混凝—沉淀、离子交换、反渗透及吸附法等, 其中吸附法由于具有高效、灵活、易于操作等优点一直为人们所重视。目前用于除砷的吸附剂有活性炭、活性铝、粉煤灰、负载铁交换树脂等<sup>[3-4]</sup>。

沸石比表面积大, 孔隙结构发达, 离子交换性强, 对特定物质有很强的催化协同去除效应; 再生容易, 且在我国矿藏丰富, 价格低, 是一种良好的水处理材料。通过二氧化锰对沸石的改性, 在沸石表面能形成了一层纳米态的二氧化锰, 而纳米态的二氧化锰对水中重金属有强烈的吸附性能。首先通过二氧化锰的吸附作用吸附  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  离子, 被表层二氧化锰微孔吸附的  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  离子传递到沸石微孔中从而进行离子交换, 进一步去除水样中的  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  离子。沸石经二氧化锰改性后可以极大地提高其与溶液中  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  之间的亲和力, 从而提高沸石对水样中  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  的吸附能力。

本实验通过二氧化锰对沸石的改性, 制备一种同时吸附砷和铬的吸附剂。在实验中探讨了二氧化锰和沸石的配比、溶液 pH、吸附时间以及吸附剂用量对砷及铬的吸附效果的影响, 实验结果表明, 吸附剂吸附效果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

LK2005 型电化学工作站、FA2004 型电子天平、马弗炉、721 分光光度计; 高锰酸钾、二水硫酸锰、人造沸石(经破碎筛分, 选取 100~200 目颗粒)、亚砷酸钠、重铬酸钾、氯化钠、氨基磺酸、二苯碳酰二肼(DPC), 所用试剂均为分析纯、实验用水均为去离子水。

铬待测溶液的制备(0.1 g/L): 称取于 120 °C 干

燥 2 h 的重铬酸钾 0.1414 g, 用水溶解, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 保存备用。砷待测溶液的制备(0.1 g/L): 称取 1.8240 g 亚砷酸钠溶解到小小烧杯中, 在定容到 100 mL 容量瓶。此时 1 mL 溶液中含有砷 10 mg。备用; 吸取上述砷标准液 2.5 mL, 定容于 250 mL 容量瓶中, 此溶液的浓度为 0.1 g/L。贮存于棕色瓶中备用。

吸附剂的制备: 本试验选用  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{MnSO}_4$  反应, 在沸石表面生成一层纳米级  $\text{MnO}_2$  的方法来实现沸石的  $\text{MnO}_2$  的改性。

其反应方程式为:



称取不同质量经过高温预处理的沸石加入装有 100 mL  $\text{KMnO}_4$  溶液(2.18 g  $\text{KMnO}_4$ ) 的 250 mL 细口玻璃瓶中, 向其中加入 100 mL  $\text{MnSO}_4$  溶液(3.87g  $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 震荡, 使其凝胶化一定时间, 取出陈化 2 d 后, 用去离子水洗净沸石, 然后用无水乙醇清洗, 置换出沸石表面的水, 抽滤, 然后放入 300 °C 的马弗炉中灼烧 3 h, 取出冷却后, 保存备用。即得吸附剂: 二氧化锰改性沸石。

### 1.2 实验方法

吸附实验: 将制备好的改性沸石吸附剂进行静态吸附实验: 分别取 10 mL 0.1 g/L 的砷(铬)离子溶液于一系列比色管中, 在不同实验条件下加入适量吸附剂, 调节相应的 pH 值和吸附时间, 振荡后室温下静置, 取上层清液进行检测。吸附后溶液中砷(铬)的残余量( $C_1$ )以下式(1)进行计算

$$C_1 = C_0 I_1 / I_0 \quad (1)$$

去除率(E)以式(2)进行计算

$$E = [(C_0 - C_1) / C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式(1)中,  $C_0$  为初始溶液中的砷浓度(g/L),  $C_1$  为平衡时溶液中的砷浓度(g/L),  $I_0$  为初始溶液中测得的电流值(mA),  $I_1$  为平衡时测得的溶液电流值(mA)。

式(2)中,  $C_0$  为初始溶液中的铬浓度(g/L),  $C_1$  为平衡时溶液中的铬浓度(g/L);  $I_0$  为初始溶液中测得的吸光度值,  $I_1$  为平衡时测得的溶液吸光度值。

砷离子溶液的测定方法(溶出伏安法)<sup>[5,6]</sup> 取 1 mL 含砷离子的溶液, 加入 4 mL 去离子水, 5 mL 0.2 mol/L HCl 溶液, 配置成溶液, 摇匀。由电化学工作站进行检测, 其中工作电极为金电极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极

铬离子溶液的测定方法(分光光度法)<sup>[7,8]</sup> 准确

移取待测铬离子溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入混合试剂 0.05 g(混合试剂为:称取氯化钠 15g、对氨基苯磺酸 15g、DPC 0.90g,充分研磨混匀。氯化钠为增溶剂,使 DPC 能溶于水直接显色,对氨基苯磺酸(固体酸)代替方法中的硫酸,实现全固体混合试剂)用水稀释至刻度,摇匀,放置 15 min 后以相应的试剂空白作参比(此实验以水作为空白试剂),用 3 cm 比色皿在波长 540 nm 处测其吸光度。根据相关资料,实验选择 540 nm 作为测定波长。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化锰和沸石的对比对吸附效果的影响

根据上面的实验方法,分别称取 12、6、3、1.5、0.75 g 沸石,加入上述反应中,反应生成吸附剂改性沸石。其得到沸石与  $MnO_2$  的配比分别为 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 的吸附剂。在 5 支试管中分别加入上述改性沸石 0.1 g,再在每支试管中加入 10 mL 待测砷(铬)溶液,混合均匀,吸附一段时间后,取上层清液测定,结果见图 1 所示。

由图 1 可知,当沸石: $MnO_2$  =2:1 时,其去除率最大,这可能是由于当  $MnO_2$  的量过大时,其覆盖在沸石上的量越多,当  $MnO_2$  吸附离子后,由于  $MnO_2$  的厚度太大,从而吸附后的离子不易被传递到沸石的微孔中进行进一步沸石的吸附,从而影响沸石的吸附作用, $MnO_2$  的量过小,主要是沸石起吸附作用, $MnO_2$  没有起到相互辅助的作用。

### 2.2 溶液 pH 对吸附的影响

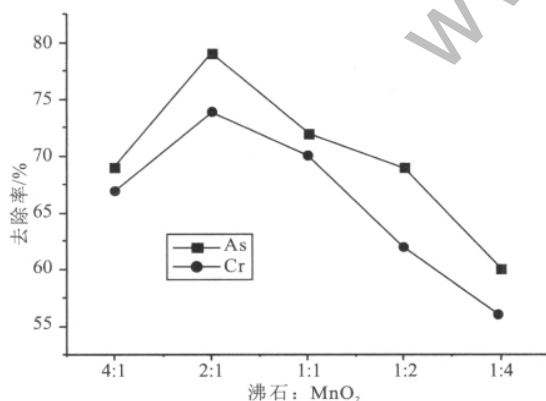


图 1 沸石与  $MnO_2$  吸附剂不同配比去除效果

在 5 支试管中分别加入 0.1 g 改性沸石(沸石: $MnO_2$  =2:1)和 10mL 待测砷(铬)溶液,用 HCl 和 NaOH 调其 pH 分别为 3、5、7、9、11,吸附一段时间后,取溶液过滤液测定,测定在不同 pH 值下

的吸附效果,结果见图 2 所示。由图 2 可知,本实验砷和铬的最佳吸附效果 pH 分别为 5 和 7。对于砷离子,砷主要以阴离子  $AsO_2^-$  形式存在于溶液中,改性沸石在酸性条件下对砷的去除率比较大,随着 pH 的增大,去除率随着下降。其主要原因是,砷的吸附机理无论是静电吸引,还是离子交换或配位络合,都是在砷以阴离子形式存在,而吸附剂以带正电时最为有利。所以当 pH 值 >8 时,溶液中存在  $OH^-$  离子,从而不利于其吸附。对于铬离子,铬在溶液中通常以阴离子  $CrO_4^{2-}$  和  $HCrO_4^-$  形式存在。在为 pH 为 5~9 时,去除率最佳。当溶液 pH 过小,溶液中氢离子浓度增大,溶液中  $HCrO_4^-$  趋于成为中性的  $H_2Cr_2O_7$  分子,不利于吸附。当溶液 pH 过大时,溶液中大量的  $OH^-$ ,也会与  $Cr(OH)_3$  负离子产生竞争吸附,从而影响其吸附效果。

### 2.3 吸附时间对吸附的影响

在 5 支试管中分别加入 0.1 g 改性沸石(沸石: $MnO_2$  =2:1)和 10mL 待测砷(铬)溶液,调节其溶液的 pH(砷溶液的 pH 值为 5;铬溶液的 pH 值为 7),混合均匀。让其吸附的时间分别为 5、10、

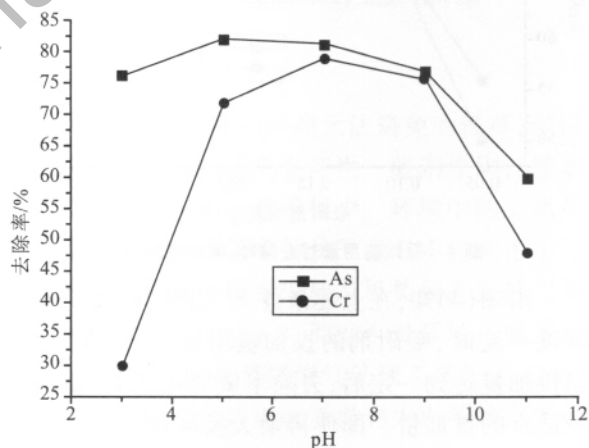


图 2 吸附剂在不同 pH 条件下效果

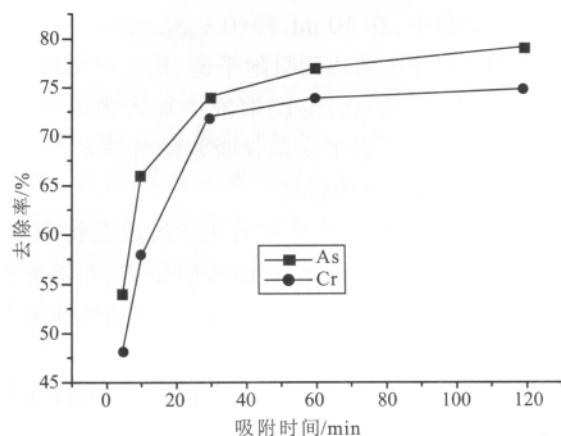


图 3 吸附时间对砷、铬的去除效果

30、60、120min,取上层液测定,结果见图3所示。

由图3可知,吸附时间对砷,铬离子的吸附效率有比较大的影响,随着吸附时间的增加,去除率增加,当吸附时间到30min时,砷,铬离子的去除率基本达到平衡,随后增加吸附剂,去除率不变,综合相关考虑,对砷,铬离子的最佳吸附时间为30min左右。

#### 2.4 吸附剂投入量对吸附效果的影响

在5支试管中分别加入0.05、0.1、0.15、0.2、0.3g改性沸石(沸石:MnO<sub>2</sub>=2:1),再在每支试管中加入10mL待测砷(铬)溶液,调节其溶液的pH值(砷溶液的pH值为5;铬溶液的pH值为7),混合均匀,吸附30min后,取上层清液测定,结果见图4所示。

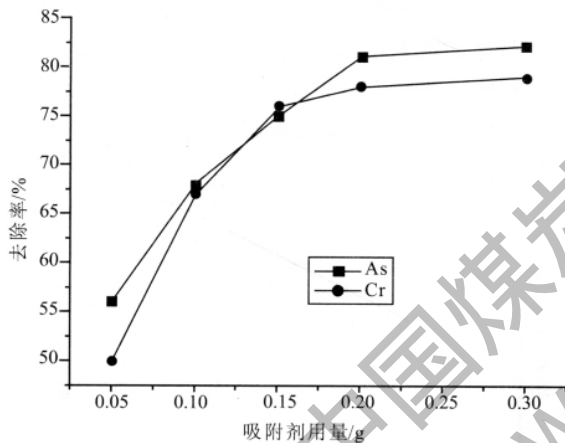


图4 吸附剂用量对去除砷、铬效果影响

由图(4)知,在上述条件下,当砷,铬离子初始浓度一定时,吸附剂的投加量增加,去除率增加。当投加量达到一定后,去除率就变化不大,这时为较适宜的投加量。即使再增大投加量,对于砷,铬的吸附效率增加也不大,基本上吸附效果达到饱和。本实验中,在10mL砷(0.1g/L)溶液中加入吸附剂0.2g时达到达到吸附平衡,最佳吸附降解效果;在10mL铬(0.1g/L)溶液中加入吸附剂0.15g时达到达到吸附平衡最佳吸附降解效果。

#### 2.5 吸附剂机理的探究

二氧化锰由于其独特的化学组成及物理化学性质,具有比表面积大、表面吸附位多、孔隙率高、粒径小、吸附活性高、化学活性大、结晶性能差、氧化及催化活性高等特点。

其对As( )有比较大的氧化作用,MnO<sub>2</sub>对As( )的吸附是氧化和吸附的共同作用。对于Cr( )

的吸附主要是对高的吸附活性,从而对其的吸附。

被MnO<sub>2</sub>吸附的离子,进入沸石的微孔中,从而进一步的吸附。沸石对溶液中的Cr<sup>6+</sup>、As<sup>3+</sup>吸附包括表面的物理吸附和离子交换作用两部分,物理吸附主要由沸石表面的色散力、静电力和毛细力等产生,与一般多孔性材料的吸附过程相同。离子交换是沸石晶体内部阳离子与Cr<sup>6+</sup>、As<sup>3+</sup>交换的化学过程,从而达到吸附作用。

### 3 结论

(1)该吸附剂在当沸石:MnO<sub>2</sub>=2:1时,其吸附效果最佳。

(2)砷离子在酸性条件下,吸附效果受pH影响比较小,在碱性条件下,吸附效果随pH的增加而减小。本实验里砷的最佳吸附pH为5。铬离子的吸附受pH影响较大,在过酸和过碱的条件下,其吸附效果较差,本实验里铬的最佳吸附试验pH为7。

(3)该吸附剂在静态吸附30min时达到平衡吸附,平衡吸附后再随着吸附时间的延长吸附效果基本不发生变化。

(4)在最佳pH和吸附时间条件下,随着吸附剂用量的增加,其吸附效果慢慢增大。当吸附剂用量增加到一定量时,去除率趋于不变。在10mL砷(0.1g/L)溶液中加入吸附剂0.2g,在10mL铬(0.1g/L)溶液中加入吸附剂0.15g时达到最佳吸附降解效果。

### 参考文献

- [1] 蒋新龙. 莴苣皮对铬离子吸附条件的优化[J]. 安徽农业科学, 2010,38(12).
- [2] 李冬, 万琳. 活性炭对水中Cr(VI)吸附行为的研究[J]. 环保科技, 2010,16(2).
- [3] 武荣成, 曲久辉, 吴成强. 磁性吸附材料CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸附砷的性能[J]. 环境科学, 2003,24(5):126.
- [4] 白德奎, 朱霞萍, 王艳艳, 曾美兰. 氧化锰、氧化铁、氧化铝对砷( )的吸附行为研究[J]. 岩矿测试, 2010,12(3):36.
- [5] 邓家祺, 林义祥编. 溶出伏安法在环境、医学、食品上的应用[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [6] 余槐, 李永贞, 蒋雄图. 金电极阳极溶出伏安法测定河产品中微量砷[J]. 无锡轻工业学院学报, 1987,6(4):267.
- [7] 王玉功, 陈世焱, 胡小耕. 分光光度法测定地表水和地下水中的六价铬[J]. 光谱实验室, 2010,27(2):168.
- [8] 薛萍. 分光光度法测定钢电镀层中的铬( ) [J]. 广东微量元素科学, 2010年,17(6):325.