

试验研究

氯化铁改性活性炭吸附 Cr(VI)的性能研究

王卫文

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

摘要: 采用氯化铁溶液对活性炭进行改性,制备了氯化铁改性活性炭(Fe-GAC)。采用比表面积测定和孔容分析、扫描电镜分析以及 Boehm 官能团滴定等方法,对改性前后活性炭的表面理化性质进行表征。以含 Cr(VI)废水为处理对象,考察了吸附剂投加量、时间、pH 值、初始浓度、反应温度对吸附性能的影响。结果表明:对于浓度为 10 mg/L 的 Cr(VI)溶液,Fe-GAC 和 GAC 的最佳投加量为 4 g/L 时,去除率分别为 98.23 %和 78.32 %,吸附平衡时间均为 300 min;在 pH 值 4~10 的范围内,吸附剂对 Cr(VI)的去除率随着溶液 pH 值的增大而减少,吸附剂对 Cr(VI)的去除率均随着溶液初始浓度的增大而减小。在 15 °C 到 35 °C 范围内,随着温度的增加,吸附剂对水中 Cr(VI)的去除率均略有增加,吸附反应属于吸热反应。吸附过程与 Langmuir 吸附等温线方程及 Lagergren 准二级动力方程拟合较好,相关系数 R^2 都在 0.99 以上。

关键词: 氯化铁,改性活性炭,吸附,重金属离子,动力学

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)06-0007-07

THE STUDY ON ADSORPTION CAPACITY OF CR(VI) BY IRON CHLORIDE MODIFIED ACTIVATED CARBON

WANG Wei-wen

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou Zhejiang 311201, China)

Abstract: The modified granular activated carbon (GAC) was prepared by iron chloride using immersion-heating technique and then applied to increase the adsorption capacity of heavy metal such as Cr(VI) and so on. The characterization methods of physicochemical properties on activated carbon (GAC) and iron chloride modified activated carbon (Fe-GAC) such as BET (specific surface area test), SEM (scanning electron microscope), Bohem functional group titration etc. After inspecting the influences adsorption factors such as dosage of adsorbents, adsorption time, pH value, initial concentration and temperature respectively, we found that when the initial concentration of Cr (VI) was 10mg/L and the optimal adsorbent dosage of Fe-GAC was 4 g/L, the removal rate reached to 98.23 % and the equilibrium time was 300 min, with comparison to 78.32 % removed by GAC. As concerned with the pH value, range from 4 to 10, an elevation would be not beneficial to adsorb Cr (VI). With the dosage of adsorbent were fixed, the removal rate of Cr (VI) decreased with the increase of initial metal concentration. With the temperature increase, from 15 to 35 °C, the removal rate of Cr (VI) increased slightly, which indicated that the absorption reactions were endothermic reactions. The adsorption process is well conformed to both Langmuir adsorption equation and Lagergren second-level kinetics equation with the correlation coefficients R^2 above 0.99.

Key words: iron chloride, activated carbon, modification, heavy metal, dynamics

重金属废水具有强毒性、致癌性、致突变性、难降解及易富集等特性,一直以来是废水治理的难点^[1],重金属进入环境后不能被生物体降解,但会参与食物链循环并在生物体中富集,破坏人体的新陈代谢活动,危害人体的健康,特别是铬对人体健康危害较大,水体中的铬主要来源于冶金、电镀、印染等相关行业,其他排放铬的途径包括航空、陶瓷、火柴、肥料、化工等工业生产及冷却过程^[2]。金属铬的毒性很小,Cr(VI)主要是与氧结合生成铬酸盐或重铬酸盐,这种高氧化态及可溶性使其具备较强的迁移能力和毒性^[3],通过食物链累积,最终可导致人体基因的突变和细胞癌变。铬还可对动物体内氧化、还原和水解等过程产生影响,使蛋白质发生变性、核酸和核蛋白沉淀、干扰酶系统等^[4-7]。活性炭吸附法是处理重金属废水的常用方法。活性炭作为一种高比表面积、孔容大的吸附剂,具有稳定的物理化学性质。为提高活性炭对重金属离子的吸附性能,本试验采用氯化铁溶液浸渍-加热法,对活性炭进行铁氧化物负载改性,制备氯化铁改性活性炭,以期提高对 Cr(VI)的吸附效果。

1 材料与方 法

1.1 仪器与材料

仪器:Hach 公司 Sension 3 型 pH 测定仪,Sartorius 公司 BS223S 型电子天平, 太仓科教器材厂 HYG-II 型恒温摇瓶柜恒温振荡器,上海精宏试验设备有限公司 DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱,宁波新芝生物科技股份有限公司 SB1000DTY 型超声波扫频清洗机,岛津国际贸易(上海)有限公司 AA-6300 型原子吸收分光光度计,金坛市江南仪器厂 SHA-C 型数显恒温水浴振荡器,北京精微高博科技有限公司 JW-BK112 型比表面积和孔径测定仪,荷兰 Philips-FEI 公司 Quanta200 型环境扫描电镜。

试验材料与试剂:颗粒活性炭 GAC(AR);去离子水(AR);盐酸(AR);氢氧化钠(AR);碳酸钠(AR);碳酸氢钠(AR);重铬酸钾(AR);氯化铁(AR);氯化铵(AR);酚酞(AR)。

1.2 试验方法

1.2.1 氯化铁改性活性炭的制备

首先将活性炭通过水洗和烘干的方式预处理后,配置 0.1 mol/L 的氯化铁溶液 100 ml 置于锥

形瓶中,并在瓶中投加 10 g 该活性炭,用手轻轻摇匀,然后将该锥形瓶固定在具备一定水浴高度的数显恒温水浴振荡器中的弹簧格栅中,在 90 °C 的水浴条件下回流振荡 10 h。待样品冷却后将浸好的活性炭过滤(滤液须置于废液桶内),再用去离子水反复冲洗活性炭,直至在清洗滤液中加入淀粉 KI 溶液不变色为止。重新将清洗后的活性炭放入烘箱中烘至恒重,再放入马弗炉中在 300 °C 的温度条件下煅烧 5 h,得到氯化铁改性的活性炭,将该活性炭标记为 Fe-GAC 并保存。

1.2.2 铬离子溶液的配制^[8]

配置铬离子标准储备液:准确量取 120 °C 下干燥 2 h 的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)0.2829 g,将其溶于少量的蒸馏水中,移入 100 ml 的容量瓶中,加入 3 mol/L 的 HCl 20 ml,然后用蒸馏水稀释至刻度并摇匀。该溶液每毫升含 Cr(VI)1.00 mg,即 1 mg/ml。

配置铬离子标准使用液:准确移取铬标准储备液 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,加入 3 mol/L 的 HCl 20 ml,然后用蒸馏水稀释至刻度并摇匀。该溶液每毫升含 Cr(VI)0.05 mg,即 50 μ g/ml。

测定铬离子标准曲线:移取铬离子标准使用液 0 ml,0.5 ml,1.0 ml,2.0 ml,3.0 ml,5.0 ml 置于 6 只 50 ml 容量瓶中,并分别加入 10 % NH_4Cl 2 ml,3 mol/L HCl 10 ml 用蒸馏水定容,得到浓度梯度为 0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L 的 Cr(VI)标准系列溶液,再通过原子吸收分光光度计测定各吸光度值并做出标准曲线。

1.2.3 比表面积的测定

采用 BET 法,即低温液氮吸附法对活性炭的孔隙结构变化进行表征。该设备型号为 JW-BK112,由北京精微高博科技有限公司生产。

1.2.4 扫描电子显微镜(SEM)分析

将 GAC、Fe-GAC 的洁净干燥样品压片后,用荷兰 Philips-FEI 公司 Quanta200 型环境扫描电镜上进行测试观察改性前后形貌的变化。该检测项目由浙江工业大学分析测试中心扫描电镜部门检测。

1.2.5 Boehm 滴定分析

本试验将 NaOH、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 和 HCl 用经加热煮沸去除 CO_2 的蒸馏水配制成浓度均为 0.05 mol/L 的溶液;称取 3 份经去离子水洗至中性并干燥的活性炭 1.00 g 放入 3 个的磨口锥形瓶中

(容量为 250 ml), 分别加入 50 ml 上述 NaOH、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 溶液中的一种, 在恒温摇瓶柜中于 25 °C 下振荡 24 h 后过滤; 用移液管移取滤液 10 mL, 加入过量的 HCl 溶液, 加热脱除 CO_2 后, 以酚酞为指示剂, 用 NaOH 溶液反滴定, 再计算官能团的量。

2 结果与分析

2.1 表征结果分析

2.1.1 活性炭孔径、孔容及比表面积测定分析

分析结果如表 1 所示

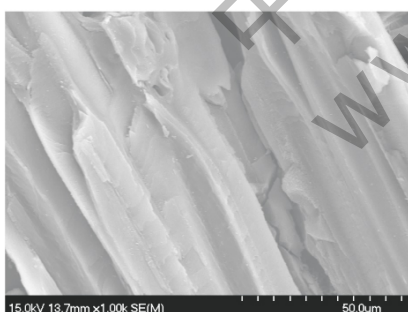
表 1 活性炭改性前后结构参数

| 样品 | BET 比表面积 (m^2/g) | 平均孔径 (nm) | 总孔容 (cm^3/g) |
|--------|------------------------------------|-----------|--------------------------------|
| GAC | 911.456 | 5.221 | 0.751 |
| Fe-GAC | 896.083 | 5.497 | 0.739 |

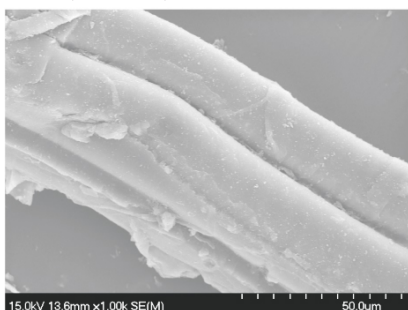
由表 1 可知, 经过氯化铁改性的活性炭, 其比表面积与总孔容均有所减小。其原因可能是: 改性的活性炭表面和孔隙附着了一层铁的氧化物, 使得部分活性炭微孔隙被堵塞, 从而在 BET 测定中减少了氮气与活性炭内部孔隙接触的机会, 造成这两个结构参数的减少^[9], 而 Fe-GAC 平均孔径有所增加, 可能是活性炭表面的铁氧化物堵塞了一些微孔, 使大孔、中孔所占的比例增加。

2.1.2 SEM 扫描电镜分析

电镜扫描 (1000 倍) 结果如图 1 所示。



GAC (1000 倍)



Fe-GAC (1000 倍)

图 1 改性前后活性炭 SEM 镜片图

由镜片图观察可知, 改性前经过预处理的活性炭表面平整、光泽度较均匀, 孔隙结构丰富, 周围分布少量的灰分杂质。改性后的活性炭表面粗糙度增大、光泽度降低, 有部分孔隙被覆盖且孔隙塌陷现象不明显, 孔隙内壁附着少量的团絮状的颗粒, 这些颗粒排列分散、无序且部分重叠。

2.1.3 Boehm 滴定结果分析

含氧官能团滴定结果如表 2 所示。

表 2 含氧官能团的 Boehm 滴定结果 (mmol/g)

| 活性炭种类 \ 官能团 | 羧基 | 内酯基 | 酚羟基 | 酸性官能团 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| GAC | 0.110 | 0.097 | 0.130 | 0.337 |
| Fe-GAC | 0.119 | 0.122 | 0.147 | 0.388 |

由上表可知, 活性炭经氯化铁改性后, 酸性基团中的羧基、内酯基、酚羟基含量均有所增加, 分别增加了 8.2%、24.5%、11.6%, 酸性含氧官能团总量增加了 15.1%, 表面极性增强。

2.2 吸附时间的影响

分别称取 0.4 g 的 GAC 与 Fe-GAC 两种吸附剂, 投加到 100 ml 浓度为 10 mg/L 的含铬废水中, 调节溶液为中性, 将锥形瓶放入恒温摇瓶柜中分别振荡 15 min、30 min、60 min、90 min、120 min、180 min、240 min、300 min、360 min, 在各个时间点取出锥形瓶, 滤取上清液后采用原子吸收火焰法测定溶液中的含 Cr(VI) 浓度, 计算吸附剂对 Cr(VI) 的去除率并确定含 Cr(VI) 溶液的饱和吸附时间。得到的结果如图 2 所示。

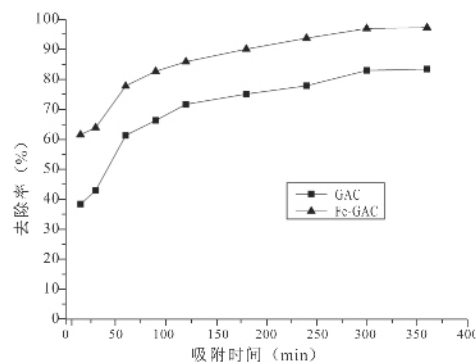


图 2 吸附时间对吸附效果的影响

由图 2 可知, 随着吸附时间的增加, 吸附剂对 Cr(VI) 的去除率不同程度的增加。吸附剂对 Cr(VI) 的吸附大致可以分为三个阶段: 快速阶段、慢速吸附阶段和动态平衡阶段。当吸附时间在 0~90 min 内, 吸附速度很快, 其原因是吸附剂表面的活

性位点较多,而溶液中的 Cr(VI)浓度相对较高,吸附传质动力大^[10]。在 90~300 min 范围内,由于固液两相的浓度差降低,吸附剂表面的活性位点逐渐减少,吸附质逐渐由大孔经过渡孔深入到微孔中使两种吸附剂对 Cr(VI)的吸附减缓。当吸附时间在 300 min 以上时,吸附剂对 Cr(VI)的吸附量略有增加,但增加不明显,吸附剂表面基本上达到了一个吸附和解析的平衡状态。达到吸附平衡时的 Fe-GAC 对 Cr(VI)的去除率是 GAC 对 Cr(VI)的去除率的 1.17 倍。这是因为经氯化铁溶液高温浸渍改性后,吸附剂表面的活性位点和酸性官能团数量增加,对 Cr(VI)化学吸附能力增强;另一方面有少量氧化铁附着于活性炭的表面,比表面积有所减少,物理吸附量降低。但活性炭吸附性能的改变,由表面物理性质和化学性质共同决定的,本研究中活性炭化学性质的变化对吸附性能的提高起主导作用。

2.3 吸附剂投加量的影响

称取 GAC 和 Fe-GAC 两种吸附剂质量为 0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 g。分别投加至 100 ml 浓度为 10 mg/L 的含铬废水中的锥形瓶中,调节溶液为中性,反应温度为 25 °C,放入恒温摇瓶柜中振荡至吸附饱和,过滤后取上清液采用原子吸收火焰法测定剩余的 Cr(VI)浓度。根据吸附前后 Cr(VI)浓度差、溶液体积和吸附剂用量计算活性炭对 Cr(VI)的吸附量,考察吸附剂投加量对 Cr(VI)的去除效果的影响。Cr(VI)的初始浓度为 10 mg/L,两种吸附剂投加量对 Cr(VI)去除率的影响如图 3,图 4 所示。

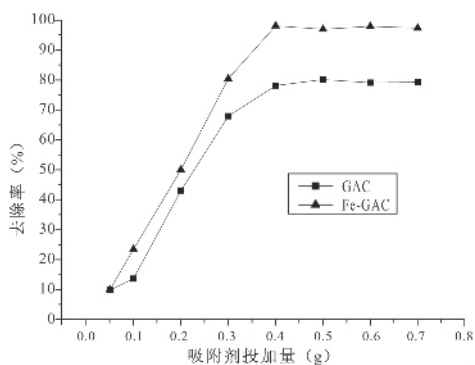


图 3 投加量对吸附效果的影响

由图 3 可知,吸附剂投加量的增加有助于 Cr(VI)的去除率的提高,投加量从 0 增至 4 g/L 时,吸附剂对 Cr(VI)的去除率明显提高,投加量为 4

g/L 时,GAC 与 Fe-GAC 对 Cr(VI)的去除率分别为 78.32 %与 98.23 %,Fe-GAC 比 GAC 提高了 19.91 %,出水 Cr(VI)浓度分别为 2.168、0.177 mg/L,Fe-GAC 处理后废水能达到电镀行业污染物排放标准(GB21900-2008)中 Cr(VI)排放标准(0.2 mg/L)。继续增加投加量,GAC 与 Fe-GAC 对 Cr(VI)的去除率变化不明显。

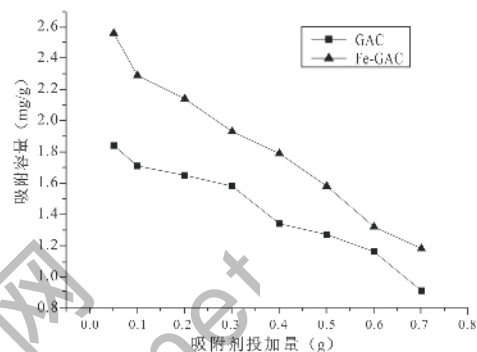


图 4 投加量对吸附容量的影响

由图 4 可知,Cr(VI)浓度一定,吸附剂投加量越低,其平衡吸附量就越高,随着投加量的增加,GAC 与 Fe-GAC 对 Cr(VI)的吸附容量呈现逐渐减少的趋势。Fe-GAC 对 Cr(VI)的平衡吸附量要高于 GAC。

这主要是因为吸附质浓度一定的溶液中,随着吸附剂投加量的增加,吸附剂比表面积增大、吸附活性位点增多,吸附量绝对值增加,提高了吸附去除率;同时,吸附剂投加量的增多,单位质量吸附剂所包围的 Cr(VI)就减少,导致吸附的传质动力减少,Cr(VI)就越不容易与吸附剂上的活性位点结合,从而平衡吸附量降低^[10]。

2.4 pH 值的影响

首先用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节废水的 pH 值分别为 4、5、6、7、8、9、10,其余条件同 2.2。分别称取 0.4 g 的 GAC 与 Fe-GAC 两种吸附剂,投入到 100 mL 浓度为 10 mg/L 的含铬废水中,将各锥形瓶放入恒温摇瓶柜中振荡 300 min(吸附饱和时间)后,取上清滤液采用原子吸收火焰法测定滤液的 Cr(VI)浓度,计算 Cr(VI)的去除率,得到的结果如图 5。

由图 5 可知,两种吸附剂对 Cr(VI)的吸附随着 pH 值的升高而降低。其原因主要是:水溶液中 Cr(VI)以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 三种形式存在,随着溶液中 pH 值的不同存在不同的形式。在低

浓度的 Cr(VI) 在酸性溶液中主要以 HCrO_4^- 的形式存在, HCrO_4^- 通过物理吸附在吸附剂表面富集, 存在如下平衡:

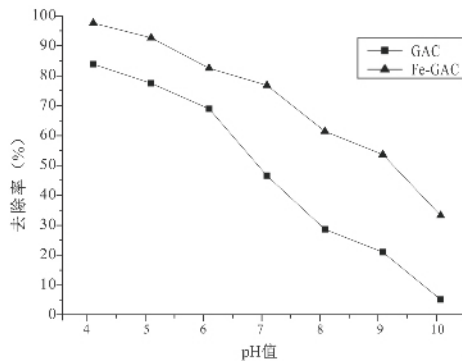
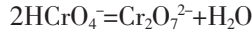


图 5 溶液 pH 值对吸附效果的影响

HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 可通过活性炭的含氧官能团表面形成氢键^[11]。

在酸性环境中, 吸附剂表面官能团的质子化作用要强于碱性环境, 这种作用使吸附剂对水中阴离子形式存在的 Cr(VI) 表现出更强的静态吸附作用^[12]。

随着溶液碱性的增强, 溶液中的 Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 的形式存在, 因为 OH^- 与吸附剂的亲和力要大于 CrO_4^{2-} , 所以随着溶液中 OH^- 离子的增多使吸附剂表面的活性位点被 OH^- 占据 (竞争吸附作用), 吸附剂表面的正电性逐渐转变为负电性; 同时, 碱性环境还会对吸附剂表面的官能团产生影响, 影响重金属离子的吸附效果, 降低 Cr(VI) 的去除率^[13]。

2.5 温度的影响

分别称取 0.4 g 两种吸附剂, 投加到装有 100 ml 浓度为 10 mg/L 的含铬废水中, 调节溶液至中性, 将各锥形瓶放入恒温摇瓶柜中振荡, 温度分别调节为 15 °C、25 °C、35 °C, 振荡至吸附饱和和时间后, 取上清滤液采用原子吸收火焰法测定滤液的含 Cr(VI) 浓度, 计算 Cr(VI) 的去除率。考察温度对吸附 Cr(VI) 的影响。得到温度对吸附性能的影响如图 6 所示。

由图 6 可知, 在 15 °C~35 °C 的范围内, 随着温度的升高, 吸附剂对 Cr(VI) 的去除率有少量的提高。Fe-GAC 与 GAC 在对 Cr(VI) 的去除率平均分别提高 5.65 %、5.40 %。其原因可能是: 当温度升高时, 溶液的粘滞系数减少, 可以再一定程度上

加快 Cr(VI) 的迁移速度, 并有利于 Cr(VI) 的水解沉淀, 从而使 Cr(VI) 的浓度降低。也可说明吸附剂对 Cr(VI) 的吸附是吸热反应。

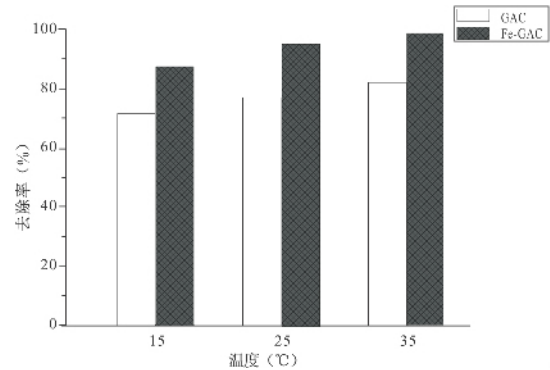


图 6 温度对吸附效果的影响

在相同的温度下, Fe-GAC 对 Cr(VI) 的去除率始终要高于 GAC, 说明温度的变化对 Fe-GAC 对 Cr(VI) 的吸附优势没有影响。当温度为 35 °C 时, GAC 与 Fe-GAC 对 Cr(VI) 的去除率分别为 82.1 % 和 98.7 %, 比温度为 25 °C 时略有提高, 本试验从节能角度出发, 选择 25 °C 作为静态吸附的温度条件。

2.6 Cr(VI) 初始浓度的影响

在一系列 250 mL 的锥形瓶中, 倒入配置好的浓度为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 的含铬废水, 再分别投加 0.4 g 的 GAC 与 Fe-GAC 两种吸附剂, 将各锥形瓶放入恒温摇瓶柜中振荡, 吸附饱和时间后, 取上清滤液采用原子吸收火焰法测定剩余 Cr(VI) 浓度, 计算 Cr(VI) 的去除率。考察浓度对活性炭吸附 Cr(VI) 的影响。结果如图 7 所示。

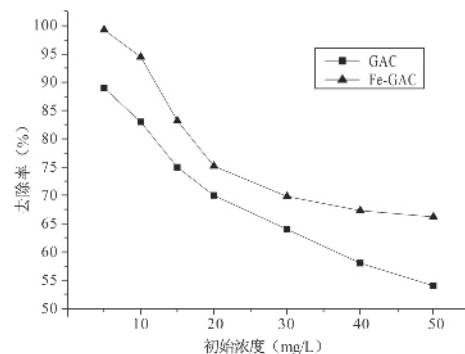


图 7 初始浓度对吸附效果的影响

由图 7 可知, 随着 Cr(VI) 的初始浓度的增加, 两种吸附剂对 Cr(VI) 的去除率逐渐减少。本试验条件下, 两种吸附剂在 Cr(VI) 的初始浓度为

50 mg/L 时均达到吸附饱和。其原因可能是:当 Cr(VI)的初始浓度较小时,吸附剂表面的酸性官能团和活性吸附点位相对呈过量状态,能够在较短时间内吸附大量的 Cr(VI),使得低浓度状态下吸附剂对金属离子的去除率较高;随着 Cr(VI)的初始浓度的增大,吸附剂表面的活性位点不断被挤占,而过量的 Cr(VI)只能在溶液中处于游离状态,致使吸附剂对重金属离子的吸附速度不断地降低直至接近吸附饱和状态^[14]。

2.7 吸附机理初步探讨

2.7.1 吸附等温线拟合

a) Langmuir 吸附等温线方程

Langmuir^[15]研究认为固体表面的分子或原子存在向外的剩余价力,它可以捕捉周边的气体分子,其作用范围相当于分子直径大小,因此这种作用力的吸附是单分子层吸附。该方程也被成功地应用于极稀的重金属溶液的吸附研究中。其应用假设条件是:①吸附质只能在固体表面上呈单分子层吸附;②固体表面的吸附作用是均匀的;③被吸附分子之间无相互作用。方程的表达式如下:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{c_e}{Q_0} \quad (1)$$

式中 q_e 为吸附容量(mg 吸附质/g 吸附剂); C_e 为平衡浓度 (mg/L); Q_0 为饱和吸附容量(mg/g); K_L 为与吸附能有关的常数。

b) Langmuir 等温线拟合

在一系列 250 ml 的两组锥形瓶中分别置入 100 mL 浓度为 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L、60 mg/L、70 mg/L、80 mg/L、90 mg/L、100 mg/L 的 Cr(VI)溶液。

在两组锥形瓶各对应瓶中分别投加 0.4 g GAC 与 Fe-GAC,既吸附剂浓度为 4 g/L,将各锥形瓶放入摇床中振荡,设置转速为 120 r/min,恒温温度设定为 25 °C,吸附饱和后,取上清滤液用原子吸收分光光度计测定 Cr(VI)的平衡浓度(C_e),根据溶液体积、吸附剂用量及吸附前后金属离子浓度差值计算得到两种活性炭对 Cr(VI)的吸附容量(q_e)。对结果做 Langmuir 吸附等温线拟合,所得结果见表 3 所示。

表 3 吸附 Cr(VI)的 Langmuir 等温线参数

| 吸附剂 | 相关系数 | 饱和吸附容量及常数 | 常数 |
|--------|--------------|--------------|--------------|
| GAC | $R^2=0.9968$ | $Q_0=7.4294$ | $K_L=0.2272$ |
| Fe-GAC | $R^2=0.9915$ | $Q_0=9.1491$ | $K_L=0.2829$ |

从吸附等温线图的线性回归计算判断,GAC 及 Fe-GAC 对 Cr(VI)的吸附等温线与 Langmuir 方程能较好地吻合,说明 GAC 和 Fe-GAC 对 Cr(VI)的吸附主要是单分子层吸附形式。其相应的吸附等温方程为:

对于 GAC: Langmuir 方程为

$$C_e/q_e=0.1346C_e+0.5924 \quad (2)$$

对于 Fe-GAC: Langmuir 方程为

$$C_e/q_e=0.1093C_e+0.3864 \quad (3)$$

2.7.2 吸附动力学分析

a) 动力学方程

活性炭的吸附重金属的过程是非均相固液反应,其在水中吸附吸附质的过程大致分为三个阶段:外扩散阶段、孔隙扩散阶段和吸附反应阶段^[6]。常用的固-液吸附的动力学理论有 Lagergren 一级速率方程和 Lagergren 二级速率方程、Weber-Morris 粒子扩散方程、Elovich 方程等,其中 Lagergren 一级速率方程和 Lagergren 二级速率方程广泛应用于描述金属离子的吸附过程。

Lagergren 准一级速率方程,该模型是假定吸附受扩散步骤的控制,吸附速率正比于平衡吸附量与 t(min)时刻吸附量的差值^[17]。其表达式是:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_{e,c} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

Lagergren 二级速率方程,该模型的方程式是在固相吸附容量的基础上推导出来的,机理涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移^[18]。其表达式是:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_{e,c}} \quad (5)$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附量(mg/g); q_e 为平衡吸附量(mg/g); k_2 为准二级反应吸附速率常数(单位是 g/(mg·min)); $q_{e,c}$ 为平衡吸附量计算值。

b) 动力学曲线拟合

以图 5 数据为基础,以 $\lg(q_e - q_t)$ 和 t 作图,作准一级速率曲线拟合,以 t/q_t 和 t 作图,作准二级速率曲线拟合,如图 8、9。

由图可知,对两种吸附剂吸附 Cr(VI)的整个过程进行一级和二级速率方程拟合分析:一级速率方程的相关系数 R^2 分别是 0.927 7(GAC)、0.967 5(Fe-GAC),二级速率方程的相关系数 R^2 分别是 0.995 6(GAC)、0.968 0(Fe-GAC)。一级模型的符合度不如二级模型的符合度,Lagergren

二级速率方程拟合所得的 q_{ec} 与 q_e 基本吻合,误差较小,而且 R^2 近似于 1,表明二级模型能较好地描述两种吸附剂对 Cr(VI)的吸附动力学过程。

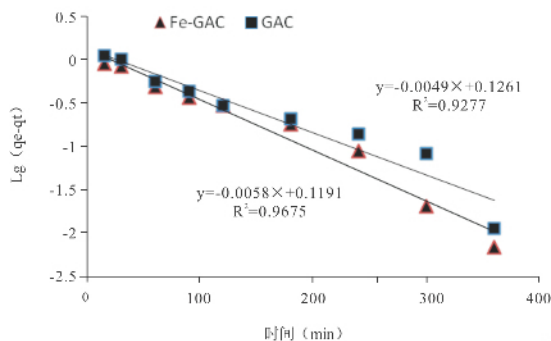


图8 吸附 Cr(VI)的准一级吸附速率方程拟合

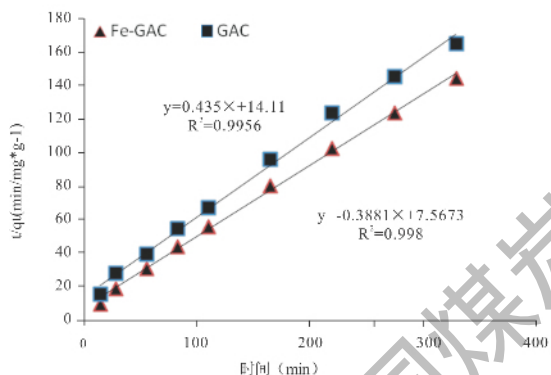


图9 吸附 Cr(VI)的准二级吸附速率方程拟合

3 结论

(1)活性炭经氯化铁改性后,Cr(VI)的吸附去除率提高。在最佳投加量 4 g/L 时,Fe-GAC 与 GAC 对 10 mg/L 的 Cr(VI)的去除率分别为 98.23%和 78.32%,前者是后者的 1.17 倍。活性炭吸附性能的改变,由表面物理性质和化学性质所决定,本研究表明活性炭化学性质起主导作用。

(2)两种吸附剂对 Cr(VI)的吸附过程大致可分为三个阶段:0~90 min 为快速吸附阶段,90~300 min 是慢速吸附阶段,300 min 之后为吸附平衡阶段。

(3)在 pH 值为 4~10 的范围内,两种吸附剂对 Cr(VI)的吸附去除率随着 pH 值的升高而降低。随着溶液环境温度的增加,两种吸附剂对 Cr(VI)的去除率略有增加,可判定该吸附反应为吸热反应。

(4)两种吸附剂对 Cr(VI)的去除率随着吸附

质初始浓度的增加而降低。

[参考文献]

- [1] 万柳,徐海林. 活性炭吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 能源环境保护, 2011,25(5):20-22.
- [2] 贾平金,谢少艾,陈虹锦. 电镀废水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] 林稚兰,田哲贤. 微生物对重金属的抗性及其解毒机理[J]. 微生物学通报, 1998, 25(1):36-39.
- [4] Sibel Tunali, Ismail Kiran, Tamer Akar. Chromium (VI) biosorption characteristics of Neurospora crassa fungal biomass [J]. Minerals Engineering, 2005,18(7): 681-689.
- [5] Bal R S, Abraham T E. Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass[J]. Bioresource Technology, 2003, 87(1): 17-26.
- [6] Goyal N, Jain S C, Banerjee U C. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals [J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(2):311-319.
- [7] Prasad M N V, Freitas H. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of Quercus ilex L. (hollyoak)[J]. Environmental Pollution, 2000, 110(2): 277-283
- [8] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境出版社
- [9] Ray A, Faraldos M., Casas J. A., et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 86(1-2): 69-77.
- [10] 刘桂芳,马军,关春雨等. 改性活性炭对水溶液中双酚 A 的吸附研究[J]. 环境科学, 2008,29(2):349-355.
- [11] 张静. 改性活性炭纤维吸附 Cr(VI)离子[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [12] Chen J P, Chong K H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption [J]. Carbon, 2003, 41(10):1979-1986.
- [13] Bansal Manjet, Garg Umesh. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,162(1): 312-320.
- [14] 丁春生,贡飞,陈姍,彭芳. 硝酸改性活性炭的制备及其对 Cr(VI)的吸附性能[J]. 化工环保, 2013, 33(4): 344-347.
- [15] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. J Am Chem Soc, 1916, 38(11):2267-2271.
- [16] 张自杰,林荣忱,金儒霖. 排水工程(下册)[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [17] 肖凯明. 稻壳灰制备有序介孔氧化硅及吸附性能研[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [18] Mohan D, Gupta V K, Srivastava S K, et al. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001,52(2-3): 169-181.