DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2013.01.020

花生壳对模拟废水中 Cr(Ⅵ)的动态吸附特性研究

鲁秀国,钟 璐,孟 锋

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:采用废弃花生壳对质量浓度为 20 mg/L 的 Cr(Ⅵ)模拟水样进行动态吸附实验研究。结果表明:在室温条件下,用粒径为 1.6~2.5 mm 花生壳作吸附剂,用量为 5.0 g,介质 pH 值为 1.0,流量为3 mL/min,吸附后水样中 Cr(Ⅵ)的去除率可以达到 99.08%,Cr(Ⅵ)质量浓度为 0.184 mg/L,满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的标准。对模型的拟合结果表明,Thomas 模型能较好地反映吸附过程特征,花生壳饱和吸附容量为 9.4 mg/g。从动态吸附穿透曲线中可见,219 min 时达到吸附穿透点,1 312 min 时达到吸附衰竭点。

关键词:吸附;花生壳;模拟废水;Cr(Ⅵ)

中图分类号:X705 **文献标志码**:A **文章编号**:1004-6933(2013)01-0087-04

Experimental study on removing Cr(Ⅵ) from simulated wastewater by dynamic absorption with peanut shells

LU Xiuguo, ZHONG Lu, MENG Feng

(*School of Civil Engineering and Architecture*, *East China Jiaotong University*, *Nanchang* 330013, *China*)

Abstract: The treatment of simulated wastewater, which had a concentration of Cr(Ⅵ) of 20 mg/L, with peanut shells was studied through dynamic absorption experiments under different conditions. The results show that the removal rate of Cr(Ⅵ) reached 99.08% when the diameter was 1.6 to 2.5 mm, the adsorbent dosage of peanut shells was 5.0 g, the optimum condition was pH=1.0, and the flow rate was 3.0 mL · min^{-1}. The concentration of Cr(Ⅵ) was 0.184 mg/L after adsorption, meeting the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB8978-1996). The model fitting is explained in the paper. The Thomas model can well reflect the characteristics of the adsorption process, and the saturated adsorption capacity of peanut shells was 9.4 mg/g. It can be seen from the dynamic adsorption breakthrough curve that the penetrative point and the failure point were reached at 219 min and 1312 min, respectively.

Key words: adsorption; peanut shell; simulated wastewater; Cr(Ⅵ)

自 20 世纪 60 年代以来,吸附理论及吸附剂的研究取得了长足的进步,随着社会经济的发展,人们对环境保护的意识逐步加强,特别是近 20 年来新型吸附剂的发展以及在环境保护方面的潜在的应用引起广大研究者更多的关注[1]。吸附法处理含铬废水常见的吸附剂有活性炭、膨润土、沸石等[2],近几年研究[3-6]较多的壳类吸附材料有杏仁壳、鸡蛋壳、核桃壳和稻壳等,与其他的吸附剂相比,它们有很多优点:来源丰富,易收集,成本低廉,处理废水效果好、效率高,吸附量大,吸附速度快,pH 值和温度的操作范围宽,选择性好。

笔者以废弃花生壳作为吸附剂,进行动态吸附去除废水中 Cr(Ⅵ)(质量浓度为 20 mg/L)的实验研究,吸附处理后的水质可达到 GB8978—1996《污水综合排放标准》的一类污染物标准。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:电子分析天平(AB204-N 梅特勒-托利多中国)、pH 计(PHS-3C 上海盛磁仪器有限公司)、振

基金项目:国家自然科学基金(51168013)

作者简介:鲁秀国(1964—),男,教授,博士,主要从事水处理吸附理论与技术的研究。E-mail:luxiuguo2000@yahoo.com.cn

荡器(ZD-8801 江苏省金坛市汉康电子有限公司)、HACH 分光光度计(DR/2500 美国 HACH 公司)等。

试剂:重铬酸钾(GR)、磷酸(AR)、硫酸(AR)、丙酮(AR)、二苯碳酰二肼(AR)、氢氧化钠(AR)等。

1.2 实验步骤

a. 吸附剂的制备。将花生壳碾碎、洗净(洗去花生壳表面粘附的杂质,洗后水变得透明、清澈、无色)后在 50℃左右烘干,备用。

b. 模拟水样的配制。称取重铬酸钾 2.829 g 于 120 ℃干燥 2 h,用水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,此溶液 Cr(Ⅵ)质量浓度为 1 000 mg/L。实验中所用到的各种浓度的 Cr(Ⅵ)溶液均在此基础上稀释。

c. Cr(Ⅵ)的测定方法。采用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(Ⅵ)。具体步骤见文献[7]。

d. 吸附。加入一定量的吸附剂于吸附柱(柱径×柱高为 2 cm×30 cm)中(作为固定相),再加入模拟水样,调节模拟水样的流速,在室温下(约 20°C)进行动态吸附实验,每次吸附实验时,将前 20 mL 出水弃去。采用单因素变量法,考察吸附剂用量、吸附剂粒径、水样 pH 值、吸附流量等因素对处理效果的影响,选择最佳处理参数。

e. 吸附实验效果表征。实验效果采用 Cr(Ⅵ)的去除率 D 和平衡吸附量 q_e 来表征。

$$D = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

式中:ρ_0 为吸附前 Cr(Ⅵ)的质量浓度,mg/L;ρ_e 为吸附后 Cr(Ⅵ)的质量浓度,mg/L;V 为水样的体积,L;m 为吸附剂的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 花生壳种类的选择

选取产地为广东、江西、河南的相同粒径(1.6 ~ 2.5 mm)花生壳各 1.0 g 于吸附柱中,分别加入模拟水样 50 mL,以 3 mL/min 的流量进行动态吸附,实验结果如表 1 所示。

由表 1 可见,广东的花生壳在相同条件下对 Cr(Ⅵ)的去除率最高,故在后续实验中选取广东花生壳为吸附剂。这 3 种花生壳的表观结构各不相同,具体情况将另文阐述。

表 1 不同产地花生壳吸附、去除比较

花生壳产地	Cr(Ⅵ)质量浓度/(mg·L^{-1})		去除率/%
	吸附前	吸附后	
广东	20	9.904	50.48
江西	20	11.264	43.68
河南	20	12.144	39.68

2.2 花生壳粒径对实验效果的影响

选取粒径分别为 0.5 ~ 1.0 mm、1.0 ~ 1.6 mm、1.6 ~ 2.5 mm、2.5 ~ 3.0 mm、3.0 ~ 5.0 mm 的广东花生壳各 1.0 g 于吸附柱中,分别加入模拟水样,以 3 mL/min 的流速进行动态吸附,实验结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着花生壳粒径的增大,Cr(Ⅵ)去除率也逐渐增大,当粒径为 1.6 ~ 2.5 mm 时 Cr(Ⅵ)去除率达到最大,当粒径大于 2.5 mm 时,Cr(Ⅵ)去除率又逐渐减小。原因可能是花生壳粒径过小时,花生壳结构的改变,破坏了花生壳的吸附性能,导致吸附效率较低;而随着花生壳粒径的不断增大,花生壳的比表面积越来越小,吸附效率随之降低。综合各方面因素,实验选择粒径为 1.6 ~ 2.5 mm 的花生壳作为后续吸附剂。

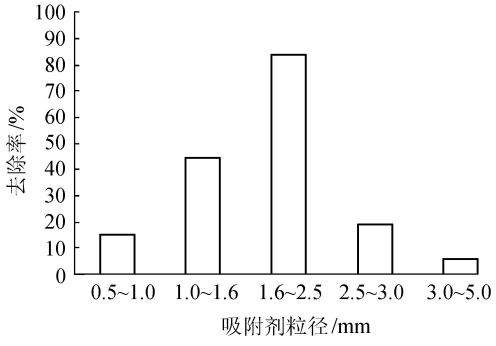


图 1 吸附剂粒径对去除率的影响

2.3 吸附剂用量对实验效果的影响

选取产地为广东、粒径为 1.6 ~ 2.5 mm 的花生壳各 1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g、5.0 g、6.0 g、7.0 g 于吸附柱中,分别加入模拟水样,以 3 mL/min 的流量进行动态吸附,实验结果如图 2 所示。

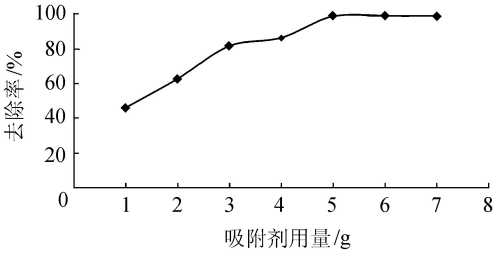


图 2 吸附剂用量对去除率的影响

由图 2 可知,随着吸附剂用量的增加,去除率逐步提高;用量为 5.0 g 时,去除率达到最高并且趋于平衡。Cr(Ⅵ)去除率的增加是由于花生壳表面积和可利用的活性吸附位点都增加了,并且随着吸附剂用量增加至饱和,去除率几乎不变。综合经济技术实验等各方面因素,实验确定在此条件下吸附剂的用量为 5.0 g。

2.4 水样初始 pH 对实验效果的影响

选取产地为广东、粒径为 1.6 ~ 2.5 mm 的花生壳 5.0 g 于吸附柱中,调节模拟水样的初始 pH 值分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 后取 50 mL 于吸附柱,以 3 mL/min 的流量进行动态吸附,处理结果如图 3 所示。

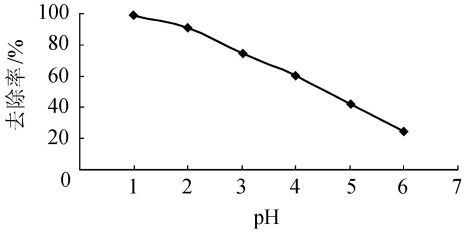


图 3 pH 值对去除率的影响

由图 3 可知,当 pH 值为 1.0 时,Cr(Ⅵ)的去除率达到最高。随着 pH 值的增大,去除率呈快速下降的趋势,pH 值为 6 时去除率只有 24.68%,由此可见溶液的 pH 值对花生壳吸附 Cr(Ⅵ)有很大的影响,这与 Cr(Ⅵ)在水中的存在形态和花生壳中羧基、酚羟基的解离程度有关[4]。当 pH 很低时,Cr(Ⅵ)主要以 CrO_4^{2-}、$HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 形态存在,这些离子以静电吸引的方式吸附到质子化的吸附剂活性点位上,从而增强了 Cr(Ⅵ)和吸附剂表面结合点位的吸引力。随着 pH 逐渐增大,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[7]。可见 Cr(Ⅵ)的动态吸附在酸性条件下的吸附效果最好。综合各方面因素,处理该模拟水样的最佳 pH 值为 1.0。

2.5 吸附速率对实验效果的影响

选取产地为广东、粒径为 1.6 ~ 2.5 mm 的花生壳 5.0 g 于吸附柱中,调节自制模拟水样的初始 pH 值为 1.0 后取 50 mL 于吸附柱,调节流量分别为 3 mL/min、5 mL/min、10 mL/min、20 mL/min、30 mL/min、40 mL/min、50 mL/min、60 mL/min、70 mL/min、80 mL/min,处理结果如图 4 所示。

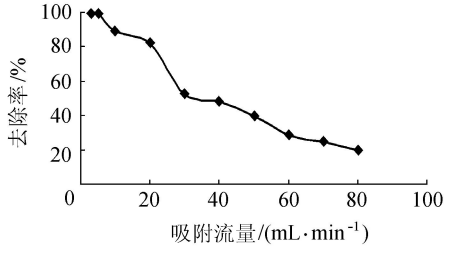


图 4 吸附流量对去除率的影响

由图 4 可知,随着吸附速率的增大,去除率逐渐降低。流量为 3 mL/min 时,Cr(Ⅵ)的去除率为 99.08%,基本达到完全吸附。这是因为吸附流量越小,动态吸附进行得越慢,使得花生壳吸附剂与模拟水样可以充分接触,故吸附更加完全。综合各方面因素,实验采用 3 mL/min 为动态吸附的最佳吸附流量。

2.6 吸附穿透曲线

吸附穿透曲线是评价动态吸附操作过程的主要方法之一。它反映了流动相与固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学和传质机理,是吸附过程设计和操作的主要依据[7]。

穿透曲线的穿透点取固定床出水中吸附质的质量浓度超过相关限制标准或为初始质量浓度的某一值时的点[8],本研究中以出水质量浓度允许达到最大值 0.5 mg/L(GB8978—1996《污水综合排放标准》允许的 Cr(Ⅵ)最大检出质量浓度)时所在的点 A 作为吸附穿透点,以出水浓度等于 96% 进水浓度的点 B 作为吸附衰竭点。

室温下,选取产地为广东、粒径为 1.6 ~ 2.5 mm 的花生壳 5.0 g 于吸附柱中,加入 pH 值为 1.0 的一定量模拟水样,以 3 mL/min 的流量进行连续动态吸附,间隔 30 min 取 1 次样。以吸附时间 t 为横坐标,吸附出水中 Cr(Ⅵ)质量浓度为纵坐标作图,得到动态吸附活性穿透曲线(图 5)。

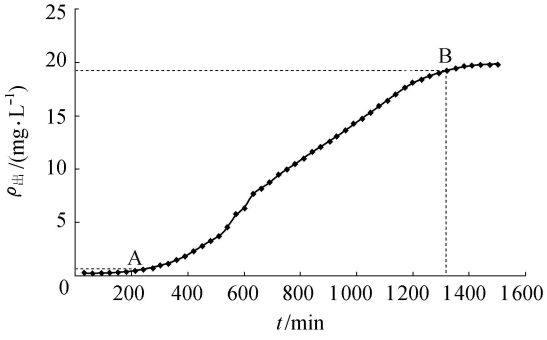


图 5 动态吸附活性穿透曲线

由图 5 可见,实验开始时,出水中只有极少 Cr(Ⅵ)存在,这是因为水样中的 Cr(Ⅵ)在吸附柱上部吸附区内被去除。随着吸附时间的延长,上层花生壳区趋于饱和,吸附区下移。当吸附区到达花生壳柱底部时,出水质量浓度逐渐增大,吸附 219 min 时达到 0.5 mg/L,到达穿透点 A;吸附 1 312 min 时,出水 Cr(Ⅵ)质量浓度等于进水 Cr(Ⅵ)质量浓度的 96%(即 19.2 mg/L),此时,达到柱衰竭点 B。

2.7 Thomas 模型线性拟合

Thomas 吸附动力学模型通常用来描述吸附柱的动态吸附曲线,并用于计算出吸附柱的饱和吸附容量和吸附流量常数。Thomas 吸附动力学模型[9]如下:

$$\frac{\rho_e}{\rho_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_T(q_0 m - \rho_0 V)/\theta]} \qquad (3)$$

式中:K_T 为 Thomas 速率常数,mL/(min · mg);q_0 为平衡时吸附剂吸附的量,mg/g;θ 为吸附质流量,

L/min。

Thomas 模型的线性形式如下：

$$\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_e}-1\right)=\frac{K_T q_0 m}{\theta}-\frac{K_T \rho_0}{\theta}V \qquad (4)$$

在一定的流速下，$\ln(\rho_0/\rho_e-1)$ 与 V 呈线性关系，因 $V=\theta t$，以 $\ln(\rho_0/\rho_e-1)$ 对 t 作图（图 6），从斜率和截距可以得到饱和吸附容量 q_0 和吸附流量常数 K_T。

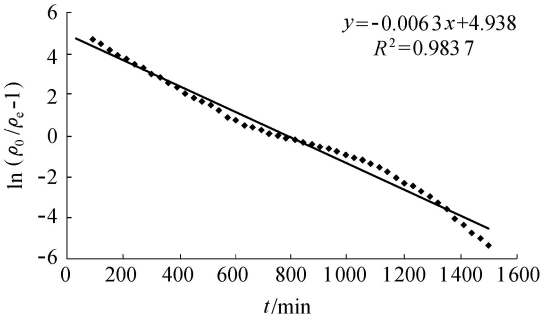


图 6　Thomas 模型线性拟合

由图 6 可知，拟合系数 $R^2=0.9837$，可见 Thomas 模型能够很好地拟合本研究的实验数据，即说明花生壳动态吸附 Cr(Ⅵ)是一个吸附位点一旦被吸附质占据后则吸附不再发生的过程，而且没有轴向扩散。由斜率和截距计算得出花生壳饱和吸附容量为 9.4 mg/g，吸附流量常数为 3.15×10^{-4} mL/(min·mg)。

3　结　论

a. 动态吸附 Cr(Ⅵ)的最佳工艺条件为：处理质量浓度为 20 mg/L 的模拟水样，采用产地为广东、粒径为 1.6～2.5 mm 花生壳，吸附剂用量为 5.0 g，介质 pH 值为 1.0，流量为 3.0 mL/min，吸附后该水样中 Cr(Ⅵ)的质量浓度达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》(Cr(Ⅵ)的标准为 0.5 mg/L)，此时 Cr(Ⅵ)的去除率可以达到 99.08%。

b. 花生壳饱和吸附容量为 9.4 mg/g，脱附实验结论将另文阐述。

c. 吸附穿透曲线在吸附时间为 219 min 时达到吸附穿透点，在 1 312 min 时达到吸附衰竭点，Thomas 模型能较好地反映吸附过程特征。

参考文献：

[1] YANG R T. 吸附剂原理与应用[M]. 马丽萍，宁平，田森林，译. 北京：高等教育出版社，2010.

[2] 牟秀波，李双波. 电镀含铬废水治理技术的现状及展望[J]. 科技经济市场，2010(10)：5-6. (MU Xiubo, LI Shuangbo. Current situation and prospect on the processing craft for Cr(Ⅵ)-containing electroplating wastewater treatments[J]. Science & Technology Market Economy, 2010(10): 5-6. (in Chinese))

[3] MEHRASBI M R, FARAHMANDKIA Z, TAGHIBEIGLOO B, et al. Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells[J]. Water Air Soil Pollut, 2009, 199: 343-351.

[4] 金晓丹，王敦球，张华，等. 鸡蛋壳对磷的吸附特性研究[J]. 水处理技术，2010，36(4)：56-59. (JIN Xiaodan, WANG Dunqin, ZHANG Hua, et al. Study on phosphate adsorption characteristics of eggshell[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(4): 56-59. (in Chinese))

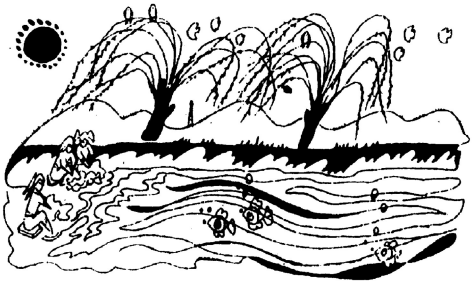
[5] 李荣华，张院民，张增强，等. 农业废弃物核桃壳粉对 Cr(Ⅵ)的吸附特征研究[J]. 农业环境科学学报，2009，28(8)：1693-1700. (LI Ronghua, ZHANG Yuanmin, ZHANG Zengqiang, et al. The characteristics of Cr(Ⅳ) adsorbed by walnuts shell powder[J]. Journal of Agro-environment Science, 2009, 28(8): 1693-1700. (in Chinese))

[6] 范春辉，张颖超，张颖，等. 低成本吸附剂稻壳灰对 Cr(Ⅵ)去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析，2010，30(10)：2752-2757. (FAN Chunhui, ZHANG Yingchao, ZHANG Ying, et al. Spectroscopic characterization analysis on Cr(Ⅵ) removal mechanism by low-cost adsorbent of rice husk ash[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10): 2752-2757. (in Chinese))

[7] 魏复盛. 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.

[8] GARG U K, KAUR M P, GARG V K, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140(1/2): 60-68.

[9] 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京：中国化学出版社，1992.

[10] 近藤精一，石川达雄. 吸附科学[M]. 李国希，译. 北京：化学工业出版社，2005.

（收稿日期：2012-04-26　编辑：徐　娟）