

文章编号:1005-0523(2011)01-0052-05

核桃壳对废水中Cr(VI)的静态吸附特性研究

钟璐,鲁秀国,孟锋

(华东交通大学土木建筑学院,江西南昌 330013)

摘要:采用废弃核桃壳对Cr(VI)浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟水样进行了静态吸附实验研究。实验结果表明,对于Cr(VI)浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的50 mL水样,当温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,采用粒径为1.0~1.6 mm新疆核桃壳1.0 g、介质pH值为1.0、吸附时间为180 min处理废水时,Cr(VI)的去除率可以达到99.3%。吸附后的水中Cr(VI)浓度为 $0.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,满足GB8978—1996《污水综合排放标准》一类污染物标准。随着体系温度的升高,核桃壳对Cr(VI)的吸附量增加。同时对吸附等温线及其模型的拟合进行了实验说明,Freundlich模型能较好地反映吸附过程特征。

关键词:吸附;核桃壳;Cr(VI)

中图分类号:X705

文献标识码:A

随着我国电镀、皮革、染色、金属酸洗和铬酸盐等工业的飞速发展,越来越多的含铬废水排放使环境污染日益严重。含铬废水中的铬主要以Cr(VI)化合物存在,Cr(VI)具有强毒性,是国际抗癌研究中心和美国毒理学组织公布的致癌物,具有明显的致癌作用,六价铬化合物在自然界不能被微生物分解,且渗透迁移性较强,对人体有强烈的致敏作用。因此,对含Cr(VI)废水的妥善处理,是一个必须解决的环境问题^[1]。

目前对含铬废水的处理,主要采用生物法、离子交换法、化学还原法、电解法、化学沉淀法、膜分离法和活性炭吸附法等^[2],但是这些方法都普遍存在二次污染、成本高等缺点,为了克服这些缺点,近年来人们逐渐将目光投向操作简单、投资省的吸附处理法。因此,来源广泛、价格低廉、去除率高的新型吸附材料的开发应用日益成为研究重点,其中利用多孔性结构的农林废弃物作为吸附剂处理重金属废水成为研究热点^[3]。

本实验以废弃核桃壳作为吸附剂,进行了静态吸附去除模拟废水中Cr(VI)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)、pH计(PHS-3C)、振荡器(ZD-8801)、HACH分光光度计(DR/2500)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

1.2.1 吸附剂的制备

将核桃壳碾碎成不同粒径,洗净(洗去核桃壳表面粘附的杂质,洗后水变得透明清澈无色)后在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右烘干,备用。

1.2.2 模拟水样的配制

称取于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥2 h的重铬酸钾 2.829 g ,用水溶解后,移入 $1\text{ }000\text{ mL}$ 容量瓶中,用水稀释至标线,摇

收稿日期:2010-12-15

作者简介:钟璐(1986—),女,硕士研究生,研究方向为水处理吸附材料及技术。

匀,此溶液Cr(VI)浓度为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验中所用到的各种浓度的Cr(VI)溶液在此基础上稀释。

1.2.3 吸附实验

本实验采用二苯碳酰二肼分光光度法测定Cr(VI)。取 50 mL Cr(VI)浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水于 250 mL 烧杯中,加入一定量的核桃壳粉,进行静态吸附实验,采用单因素变量法,考察吸附剂种类、Cr(VI)初始浓度、吸附剂粒径、吸附剂用量、介质pH值、吸附时间等因素对处理效果的影响,选择最佳处理参数。

1.2.4 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。

$$D = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

式中: C_0 是吸附前Cr(VI)的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 是吸附后Cr(VI)的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 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 核桃壳种类的选择

选取产地为新疆、云南、河南的相同粒径($1.0\sim 1.6\text{ mm}$)核桃壳各 1.0 g ,分别吸附 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 模拟水样 50 mL ,调节pH为 1.0 ,设定转速为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 12 h ,以确保吸附平衡。吸附后过滤去除杂质,取滤液 1 mL 测定其Cr(VI)的浓度,计算其去除率,实验结果如表1所示。

表1 不同产地核桃壳的选取

Tab.1 The selection of walnut shells from different producing areas

产地	吸附前Cr(VI)浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	吸附后Cr(VI)浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
新疆	20	0.064	99.68
云南	20	0.860	95.70
临安	20	0.595	97.03

由表1可以看出:新疆核桃壳在相同条件下对Cr(VI)的去除率最高,即在后续实验中选取新疆核桃壳为吸附剂。

2.2 吸附剂粒径的选择

选取粒径分别为 $0.5\sim 1.0$ 、 $1.0\sim 1.6$ 、 $1.6\sim 2.5$ 、 $2.5\sim 3.0$ 、 $3.0\sim 5.0\text{ mm}$ 的新疆核桃壳粉各 1.0 g ,同时吸附Cr(VI)浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水 50 mL ,控制温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,设定转速为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 12 h ,以确保吸附平衡。吸附后,过滤去除杂质,取滤液 1 mL 测定Cr(VI)的浓度,计算其去除率,实验结果如图1所示。

由图1可见,随着粒径的逐渐增大,Cr(VI)去除率也逐渐增大,当粒径大于 1.6 mm 时,Cr(VI)去除率逐渐减小,这是因为核桃壳粒径过小改变了其结构,破坏了核桃壳的吸附性能,导致吸附效率降低;当吸附剂粒径为 $1.0\sim 1.6\text{ mm}$ 时Cr(VI)去除率达到最高 99.68% 。但随着核桃壳粒径逐渐增大,核桃壳的比表面积逐渐减少,吸附效率随之降低。综合各方面因素,本实验选择吸附剂粒径为 $1.0\sim 1.6\text{ mm}$ 的核桃壳粉进行后续试验。

2.3 水样初始pH值对吸附实验效果的影响

选取粒径为 $1.0\sim 1.6\text{ mm}$ 的新疆核桃壳各 1.0 g ,用 H_2SO_4 和 NaOH 调节水样的初始pH值,分别为 1.0 、 2.0 ,

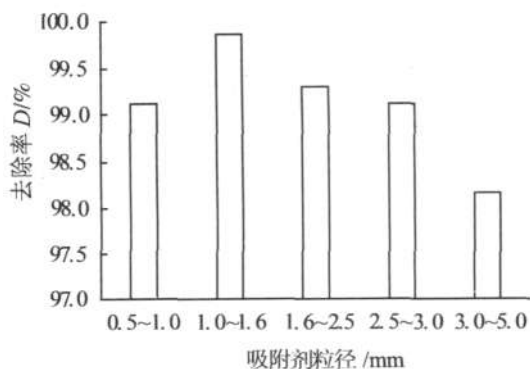


图1 吸附剂粒径对Cr(VI)去除率的影响

Fig.1 Influence of addition on removal rate

3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 9.0 和 11.0, 再分别吸附 Cr(VI) 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟水样 50 mL, 控制温度为 25°C , 设定转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 12 h, 以确保吸附平衡。吸附后, 过滤去除杂质, 取滤液 1 mL 测定 Cr(VI) 的浓度, 计算其去除率, 实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 当 pH 值为 1.0 时, Cr(VI) 的去除率达到最高 99.68%。pH 高于 1.0 时, 随着 pH 的升高溶液中 Cr(VI) 的去除率急剧下降, 且 pH 大于 6 时几乎无去除率。

有研究表明^[4-5], 体系中的 pH 会影响 Cr(VI) 在水中的形态, 并会影响吸附剂上的化学官能团活性。随着 pH 的升高, 核桃壳粉对 Cr(VI) 的去除率有急剧下降的趋势, 这与众多研究者^[3, 6-11]用不同吸附剂考察 pH 对 Cr(VI) 吸附的影响所得研究结果相同。当 pH 很低时, Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 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^[12]。综上所述, 酸性环境有利于 Cr(VI) 的吸附, 故后续试验中体系的 pH 均设为 1.0。

2.4 吸附剂用量对吸附实验效果的影响

选取产地为新疆, 粒径为 1.0~1.6 mm 的核桃壳粉各 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0 g, 分别吸附 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 模拟水样 50 mL, 控制温度为 25°C , 设定转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 12 h, 以确保吸附平衡。吸附后, 过滤去除杂质, 取滤液 1 mL 测定 Cr(VI) 的浓度, 计算其去除率, 实验结果如图 3 所示。

由图 3 可见, 当吸附剂用量为 1.0 g 时, Cr(VI) 的去除率最高达到 99.68%。随着吸附剂用量的增加, Cr(VI) 的去除率逐渐增大, 这可能是由于吸附剂用量增加, 吸附表面积增加, 更多的 Cr(VI) 包围在吸附剂表面, 使得吸附更加完全充分。当用量达到 1.0 g 以后, Cr(VI) 的去除率基本稳定, 可能是由于 Cr(VI) 在向吸附剂表面传输过程中受阻力或者是吸附剂颗粒之间的聚合和结块阻碍了吸附过程所致^[13], 也可能与吸附剂结合点位之间的静电感应和排斥作用有关^[14-15]。可见, 在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 溶液中加入核桃壳粉的最佳用量为 1.0 g。

2.5 吸附时间对吸附实验效果的影响

选取粒径为 1.0~1.6 mm 的新疆核桃壳各 1.0 g, 调节模拟水样的初始 pH 值为 1.0, 吸附 50 mL 模拟水样, 吸附时间分别为 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 min, 吸附后过滤去除杂质, 取 1 mL 测定 Cr(VI) 浓度并且计算去除率。处理结果如图 4 所示。

由图 4 可知, Cr(VI) 去除率随着时间的延长而呈递增的趋势。在吸附的前 180 min, 去除率增长趋势很快, 而后随着时间的延长吸附率增长比较平稳, 并在 300 min 以后 Cr(VI) 吸附率基本稳定。许多学者^[16]

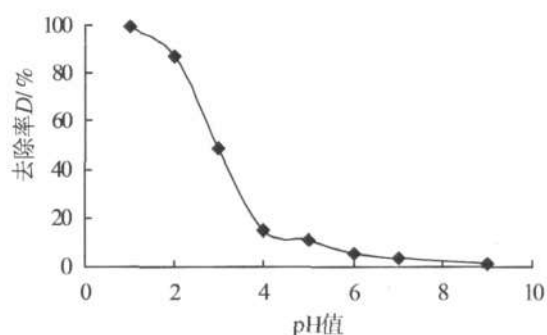


图2 pH值对 Cr(VI) 去除率的影响
Fig.2 Influence of pH on removal rate

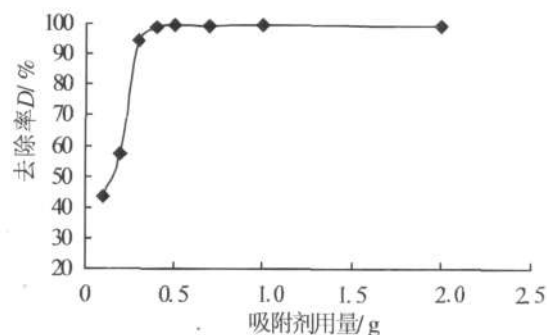


图3 吸附剂用量对 Cr(VI) 去除率的影响
Fig.3 Influence of addition on removal rate

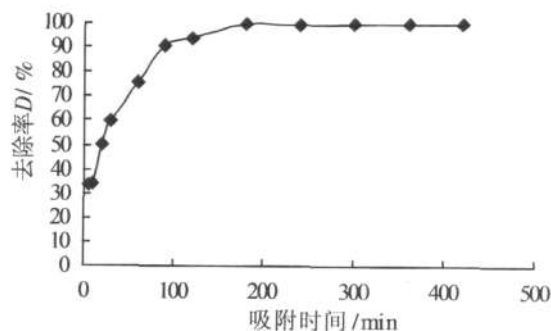


图4 吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响
Fig.4 Influence of adsorption time on removal rate

认为生物质材料吸附重金属离子分为2个阶段:第1个阶段为快速吸附阶段,通常在几十分钟内即达到最终吸附量的70%左右,但是对于一些纤维素类的吸附剂来说,则需要更长的时间;第2个阶段为慢速吸附阶段,在这一阶段常常需要几个小时才能达到最终吸附量。因吸附180 min后Cr(VI)浓度为 $0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达到GB1978—1996《污水综合排放标准》的一类污染物标准($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),故最佳吸附时间为180 min。

2.6 吸附等温线

取浓度分别为5, 20, 50, 100, 150, 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟水样50 mL,调节pH=1.0,加入粒径为1.0~1.6 mm的核桃壳吸附剂1.0 g,分别在288, 298, 308 K时设定转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡12 h,以确保吸附平衡,取1 mL测定Cr(VI)浓度。其等温曲线如图5所示。

由图5可见,核桃壳粉吸附Cr(VI)的吸附等温曲线为I型^[17]。随着温度的升高,核桃壳粉对Cr(VI)的吸附量逐渐增加,说明温度升高有利于核桃壳粉对Cr(VI)的吸附。吸附量随温度的升高而增加可能是由于吸附剂和吸着物之间的化学交互作用,在温度稍高时产生了新吸附位点或者加速了Cr(VI)进入吸附剂微孔的内扩散传输速率。将相关数据代入Freundlich吸附等温方程和Langmuir吸附等温方程进行拟合,并以 $\ln q_e$ 对 $\ln C_e$, C_e/q_e 对 C_e 作图,得出相关系数如表2所示。

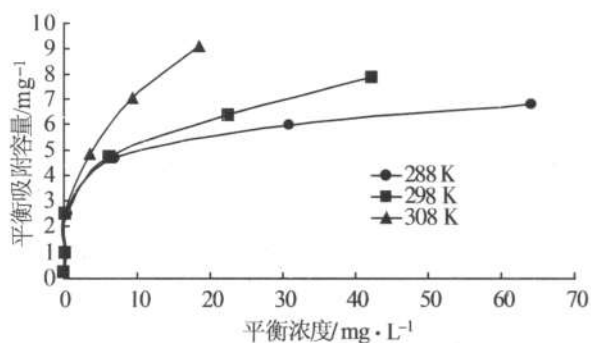


图5 吸附等温线
Fig.5 Adsorption isotherm

由表2可见, Freundlich和Langmuir等温吸附模型线性相关性符合都比较好,但是Freundlich模型拟合的结果要比Langmuir模型拟合结果好,能更好地描述Cr(VI)在核桃壳上的吸附行为。

表2 吸附等温线模型拟合参数

Tab. 2 Parameters of adsorption isotherm models

T/K	Freundlich 模型		Langmuir 模型	
	拟合方程	相关性	拟合方程	相关性
288	$y=0.1955x+1.121$	0.9963	$y=0.1455x+0.3063$	0.9962
298	$y=0.2041x+1.2393$	0.9877	$y=0.1276x+0.232$	0.9834
308	$y=0.2564x+1.3752$	0.9740	$y=0.1086x+0.1491$	0.9690

3 结论

- 1) 核桃壳粉静态吸附处理50 mL Cr(VI)浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟水样,当温度为 25°C ,采用粒径为1.0~1.6 mm新疆核桃壳1.0 g,介质pH值为1.0,吸附时间为180 min处理废水时,Cr(VI)的去除率可以达到99.3%。
- 2) 随着体系温度的升高,核桃壳粉对Cr(VI)的吸附量增加。
- 3) 核桃壳粉吸附Cr(VI)的吸附等温曲线为I型, Freundlich等温吸附方程比Langmuir等温吸附方程能更好地拟合吸附过程。

参考文献:

- [1] 郑广宏,肖方.含Cr(VI)电镀废水治理技术研究进展[J].工业用水与废水,2008,39(5):11-14.
- [2] 孙莹,李素芹.吸附法处理含铬废水的研究[J].工业安全与环保,2009,35(3):11-13.
- [3] 赵勇,魏国良,魏晓慧.多种材料对重金属Cr(VI)的吸附性能研究[J].安全与环境学报,2003,3(1):25-29.

- [4] AGARWAL G S, BHUPTAWAT H K, CHAUDHARI S. Biosorption of aqueous Chromium(VI) by Tamarindus indica seeds [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(7): 949-956.
- [5] ALVAREZ P, BLANCO C, GRANDA M. The adsorption of Chromium(VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1/2): 400-405.
- [6] AGARWAL G S, BHUPTAWAT H K, CHAUDHARI S. Biosorption of aqueous Chromium(VI) by Tamarindus indica seeds [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(7): 949-956.
- [7] HASAN S H, SINGH K K, PRAKASH O, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using agricultural waste maize bran[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 356-365.
- [8] 杨国栋. 花生壳对水中六价铬的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009.
- [9] 张庆芳, 辛佳, 孔秀琴, 等. 改性花生壳吸附水中 Cr^{6+} 的研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(2): 29-31.
- [10] 方金鹏. 复合吸附剂吸附水中六价铬的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [11] 谢志刚, 吉芳英, 邱雪敏, 等. 柑橘渣吸附剂对六价铬的吸附性能[J]. 重庆大学学报, 2009, 32(2): 192-196.
- [12] 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.
- [13] WANNAGAH W S, HANAAH M A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 3935-3948.
- [14] NEMR A E. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 161(1): 132-141.
- [15] 许彩霞, 戴友芝, 吴爱明. 米糠和麦麸对水中 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(9): 53-56.
- [16] 马静. 天然植物材料作为吸附剂处理低浓度重金属废水的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [17] 近藤精一, 石川达雄. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [18] 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.

Static Absorption Experimental Study on Cr(VI) Removal in Wastewater by Walnut Shells

Zhong Lu, Lu Xiuguo, Meng Feng

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

Abstract: The effect on treatment of 50 mL simulated wastewater whose concentration of Cr(VI) is $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ by walnut shells are studied by means of static absorption under different conditions. The experimental results show that when the producing area of the is Xinjiang, the temperature is 25°C , the diameter of xinjiang wahut shell is 1.0-1.6mm, the adsorbent dosage is 1.0 g, the optimum condition is $\text{pH} = 1.0$, adsorption time is about 180 minutes, the adsorption rate of Cr(VI) can be up to 99.3%. The concentration of Cr(VI) is $0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ after adsorption, which meets the Integrated Wastewater Discharge Standard GB8978—1996 standards for the first-class of pollutants. The adsorption of Cr(VI) rises as the temperature rises. In the meantime, the Adsorption isotherm, Langmuir adsorption isotherm and Freundlich adsorption isotherm are also explained in the paper. The result shows the Freundlich model can reflect the process of adsorption better than the Langmuir model.

Key words: adsorption; walnut shells ; Cr(VI)