

文章编号:1005-0523(2012)02-0010-05

核桃壳对模拟废水中Cr(VI)的动态吸附特性研究

鲁秀国, 钟璐

(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 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水进行了动态吸附实验。实验结果表明,在室温条件下用粒径为1.0~1.6 mm的核桃壳吸附剂用量为5.0 g、介质pH值为1.0、水样流速为 $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 吸附100 mL, Cr(VI)浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟污水时,吸附后的废水中Cr(VI)浓度为 $0.224\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,符合《污水综合排放标准》GB8978-1996的标准。Cr(VI)的去除率达到98.88%。同时对模型的拟合进行了实验说明,Thomas模型能较好地反映吸附过程特征。从活性穿透曲线中可见,吸附时间为142 min达到吸附穿透点,810 min达到吸附衰竭点。

关键词:核桃壳;动态吸附;Cr(VI)

中图分类号:X705

文献标志码:A

随着社会经济的发展,人们对环境保护的意识逐步加强,特别是近二十年来新型吸附剂的发展以及在环境保护方面潜在的应用引起广大研究者更多的关注^[1]。近几年研究较多的壳类吸附材料有杏仁壳^[2]、鸡蛋壳^[3]、花生壳^[4]和稻壳^[5]等,与其他的吸附剂相比,它们有来源丰富、易收集,成本低廉,处理废水效果好、效率高、吸附量大、吸附速率快、操作pH值和温度围宽、选择性好等优点。

本文以废弃核桃壳作为吸附剂,进行了动态吸附去除模拟废水中Cr(VI)(浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的实验研究,吸附处理后的水质可达到《污水综合排放标准》GB8978-1996的一类污染物标准($0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

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)、蠕动泵(YZ1515x)、HACH分光光度计(DR/2500)、振荡器(ZD-8801)等。

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

1.2 实验步骤

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 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右烘干,备用。

2) Cr(VI)模拟废水的配制。称取置于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥2 h后的重铬酸钾(GR)2.829 0 g,用蒸馏水溶解后,缓慢移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,此时溶液中Cr(VI)浓度为 $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,该水样的pH为6.5左右。实验过程中用到各种浓度的Cr(VI)溶液均在此基础上稀释。

3) 吸附实验步骤。加入一定量的吸附剂于吸附柱(采用石英玻璃制作,柱径×柱高为 $2\text{ cm}\times 30\text{ cm}$)中作为固定相,在吸附柱的上端储槽中加入足量的模拟水样(Cr(VI)浓度 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),吸附柱出水连接蠕动泵,用该泵调节模拟水样的溶液流速,进行动态吸附实验,每次吸附实验将前20 mL出水弃去。Cr(VI)的测定方法采用二苯碳酰二肼分光光度法,并采用单因素变量法,考察各种因素对处理效果的影响,进行理

收稿日期:2012-10-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51168013)

作者简介:鲁秀国(1964—),男,教授,博士,研究方向为工业水处理。

论分析以选择最佳处理参数。

4) 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 是处理前Cr(VI)的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 是处理后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 吸附剂种类的选择

选取产地为新疆、云南、临安粒径 1.6~2.5 mm 的核桃壳各 1.0 g 于吸附柱中, 调节模拟水样的 pH 值为 1.0, 加入 100 mL 模拟水样, 以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的水样流速进行动态吸附, 前 20 mL 出水弃去后再收取随后的 80 mL 出水分析其中 Cr(VI) 的去除率。实验结果如表 1 所示。

由上表中可知, 在相同条件下新疆核桃壳对 Cr(VI) 的去除率最高, 达到 41.08%。即选取新疆核桃壳作为后续实验的吸附剂。去除率差异大其原因是因为各产地的核桃壳的表观结构各不相同, 其机理有待于进一步探讨。

2.2 吸附剂粒径对动态实验效果的影响

选取粒径分别为 0.5~1.0, 1.0~1.6, 1.6~2.5, 2.5~3.0, 3.0~5.0 mm 的各 1.0 g 新疆产核桃壳于吸附柱中, 调节模拟水样的 pH 值为 1.0, 分别加入 100 mL 模拟水样以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速进行动态吸附, 前 20 mL 出水弃去后再收取随后的 80 mL 出水分析其中 Cr(VI) 的去除率。实验结果如图 1 所示。

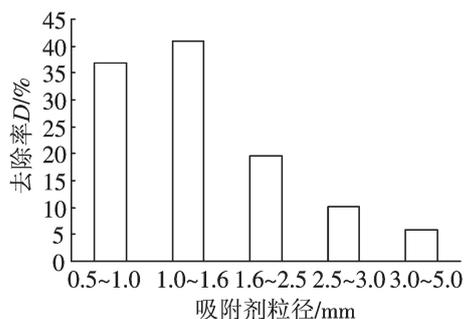


图1 吸附剂粒径对去除率的影响

Fig.1 Influence of adsorbent diameter on removal rate

由图 1 可知, 随着核桃壳的粒径不断增大, Cr(VI) 去除率也逐渐增大, 当粒径为 1.0~1.6 mm 时 Cr(VI) 去除率达到最大, 当粒径大于 1.6 mm 时, Cr(VI) 去除率却急剧下降。原因可能是核桃壳粒径过小时, 改变了其表面结构, 破坏了它的吸附性能, 导致 Cr(VI) 的去除率降低; 而随着核桃壳粒径越来越大, 其比表面积也越来越大, Cr(VI) 的去除率也随之降低。综合考虑, 本实验选择粒径为 1.0~1.6 mm 的新疆核桃壳作为后续吸附剂。

2.3 水样初始 pH 对实验效果的影响

选取粒径为 1.0~1.6 mm 新疆核桃壳 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 后加入吸附柱中, 以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速进行动态吸附, 前 20 mL 出水弃去后再收取随后

表 1 不同产地核桃壳的选取

Tab.1 Selection of walnut shells from different producing areas

产地	$c_0 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_e / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$D / \%$
新疆	20	11.78	41.08
云南	20	18.22	8.88
临安	20	16.38	18.08

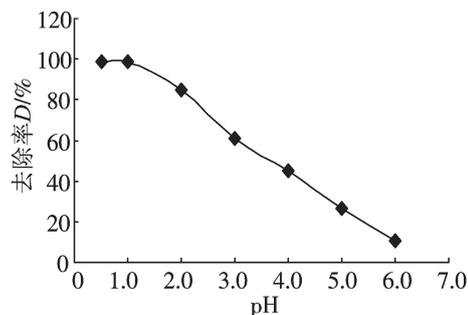


图2 pH值对去除率的影响

Fig.2 Influence of pH on removal rate

的80 mL出水分析其中Cr(VI)的去除率。实验结果如图2所示。

由图2可知,当模拟水样pH值为1.0时,Cr(VI)的去除率达98.88%。随着pH的增大,Cr(VI)去除率呈急速下降的趋势,pH值为6.0时去除率只有10.28%,由此可见废水的pH值对核桃壳吸附Cr(VI)有非常大的影响,这可能与Cr(VI)在水中的形态和核桃壳中羧基、酚羟基的解离程度有关^[4],当废水为强酸性时,Cr(VI)主要以 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在于水中,上述离子以静电吸引的方式被吸附到质子化的核桃壳吸附剂活性点位上,从而加强了Cr(VI)和核桃壳吸附剂表面结合点位的吸引力。随着pH逐渐增大, OH^- 离子的浓度升高,与 CrO_4^{2-} 发生竞争吸附,此时核桃壳吸附剂表面逐渐呈负电性,导致Cr(VI)去除率下降^[6]。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。

2.4 吸附剂用量对实验效果的影响

选取新疆产粒径为1.0~1.6 mm核桃壳各1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0 g于吸附柱中,分别加入pH为1.0,浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟水样100 mL以 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速进行动态吸附,前20 mL出水弃去后再收取随后的80 mL出水分析其中Cr(VI)的去除率。实验结果如图3所示。

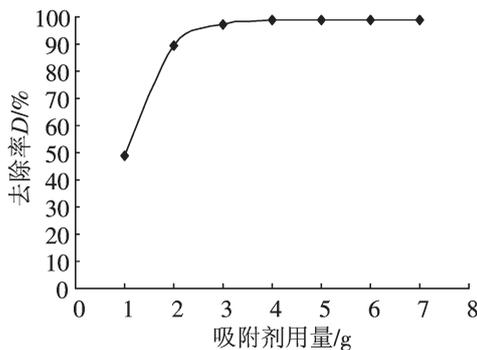


图3 吸附剂用量对Cr(VI)去除率的影响
Fig.3 Influence of adsorbent quantity on removal rate

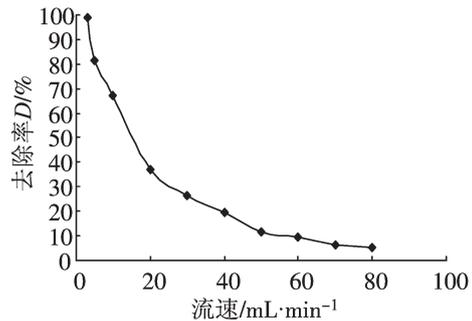


图4 水样流速对Cr(VI)去除率的影响
Fig.4 Influence of flow rate on removal rate

由图3可知:随着吸附剂用量的增加,去除率也越来越高,当用量为5.0 g时,去除率达到98.88%,并且趋于平衡。Cr(VI)去除率的增加是由于核桃壳比表面积和可利用的活性吸附位点都增加了,但当吸附剂的量增加到一定程度后,由于处理的水样是固定的(此实验是100 mL)水样中可被吸附的Cr(VI)基本已经被全部吸附,此时即使再增加吸附剂的量对提高去除率贡献不大,因此当吸附剂的量增加到一定程度后,Cr(VI)去除率几乎不变。综合各方面因素,本实验确定在此条件下吸附剂的用量为5.0 g。

2.5 吸附流速对实验效果的影响

选取粒径为1.0~1.6 mm的新疆核桃壳5.0 g于吸附柱中,调节水样的pH值为1.0后加入吸附柱,吸附流速分别为3,5,10,20,30,40,50,60,70,80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,弃去前20 mL出水后再收集80 mL出水分析其中Cr(VI)的去除率。实验结果如图4所示。

由图4可知,随着吸附流速的增大,去除率逐渐降低。吸附流速为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,Cr(VI)的去除率为98.88%,基本达到完全吸附。这是因为吸附流速越小,动态吸附进行得越慢,使得核桃壳吸附剂与模拟水样可以充分接触,吸附更加完全。综合各方面因素,本实验采用 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 为动态吸附的最佳吸附流速,如果吸附流速小于 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的话可能效果会更好,但是此时实验周期较长,不进行流速更小的实验。

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。该曲线反映了流动相与固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学及传质机理,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],本研究中以出水浓度允许达到最大值 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (《污水综合排放标准》允许的Cr(VI)最大检出浓度)时所在的点A作为吸附穿透点,以出水浓度等于进水浓度96%的点B作为吸附衰竭点。

室温下用上述单因素变量实验中所选定的实验条件进行连续动态实验(新疆产核桃壳,粒径为 $1.0 \sim 1.6 \text{ mm}$ 、核桃壳用量 5.0 g 于吸附柱中,模拟水样pH为 1.0 、流速 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 30 min 间隔取一次样。结果如图5。

从图5可以看出,实验开始时,出水中只有极少Cr(VI)存在,随着吸附时间的不断延长,核桃壳上层区吸附容量逐渐趋于饱和,吸附区逐步下移。当吸附区下移至核桃壳吸附柱底部时,出水浓度逐渐增大,直至出水浓度等于进水浓度的96%。经计算分析可知:吸附 142 min 时达到 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,到达穿透点;吸附至 810 min 时,出水Cr(VI)浓度等于进水Cr(VI)浓度的96%(即 $19.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),此时,柱吸附衰竭。

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,并能计算出吸附柱的饱和吸附容量和吸附速率常数。Thomas 吸附动力学模型如下^[8-9]

$$\frac{c_e}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_T(q_0 m - c_0 V)/\theta]} \quad (1)$$

式中: K_T 是 Thomas 速率常数, $\text{mL} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$; q_0 是平衡时单位质量吸附剂吸附吸附质的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; m 是吸附柱中吸附剂的质量, g ; V 是流出体积, mL ; θ 是水样流出速率, L/min ; c_0 是吸附质的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 是吸附质的流出浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Thomas 模型的线性形式如下

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_e} - 1\right) = \frac{K_T q_0 m}{\theta} - \frac{K_T c_0}{\theta} V \quad (2)$$

在一定的流速下, $\ln(c_0/c_e - 1)$ 与 V 成线性关系, 因 $V = \theta t$, 即以 $\ln(c_0/c_e - 1)$ 对 t 作图, 从斜率和截距可以得到饱和吸附容量 q_0 和吸附速率常数 K_T 。

根据 2.6 实验数据及 2.7 公式(2)中的表示方法, 以 $\ln(c_0/c_e - 1)$ 对时间 t 的作图, 如图 6 所示。

如图 6 可知, 拟合系数 $R^2 = 0.9861$, 可见 Thomas 模型能够很好地拟合本研究的实验数据。即说明核桃壳动态吸附 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, 而且没有轴向扩散。由斜率和截距计算得出核桃壳饱和吸附容量 $q_0 = 6.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附速率常数 $K_T = 4.85 \times 10^{-4}$ 。

3 结论

1) 核桃壳动态吸附 Cr(VI) 的最佳工艺条件为: 处理 100 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟水样, 当采用粒径为 $1.0 \sim 1.6 \text{ mm}$ 新疆核桃壳吸附剂 5.0 g , 介质 pH 值为 1.0 , 溶液流速为 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, Cr(VI) 的去除率可以达到 98.88% , 吸附后的水中 Cr(VI) 浓度 $0.224 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 满足《污水综合排放标准》GB8978-1996 一类污染物

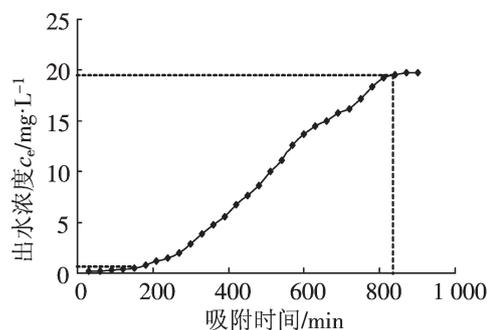


图5 动态吸附活性穿透曲线
Fig.5 Active breakthrough curve of dynamic adsorption

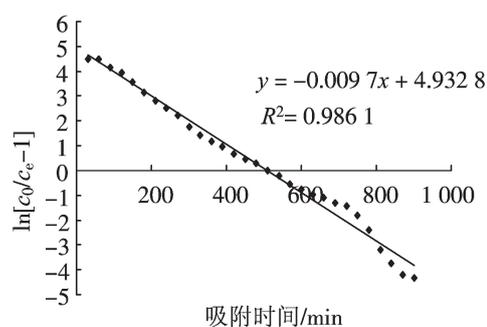


图6 Thomas 模型线性拟合图
Fig.6 Thomas Model linear fitting

标准。

2) 吸附穿透曲线, 吸附时间为 142 min 达到吸附穿透点, 810 min 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] 杨祖保. 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: 69-70.
- [2] MOHAM MAD REZA MEHRASBI, ZOHREH FARAHMANDKIA, BAHAREH TAGHIBEIGLOO, et al. Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells[J]. Water Air Soil Pollut, 2009, 199: 343-351.
- [3] 饶婷, 鲁秀国, 张攀. 蛋壳静态吸附微污染饮用水中铁的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7): 65-67.
- [4] 谷亚昕. 花生壳粉吸附模拟废水中 Cd^{2+} · Pb^{2+} 的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(36): 16126-16128.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京: 中国化学出版社, 1992: 45-46.
- [8] 近藤精一, 石川达雄. 吸附科学[M]. 北京: 中国化学工业出版社, 2005: 70-71.
- [9] 鲁秀国. 农业废弃物壳物质在水处理中的应用和展望[J]. 华东交通大学学报, 2011, 28(3): 40-43.

Dynamic Adsorption Characteristics of Cr(VI) to Walnuts Shell

Lu Xiuguo, Zhong Lu

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

Abstract: The effect on treatment of the simulated wastewater whose concentration of Cr(VI) is $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ by walnut shells are studied by means of dynamic absorption under different conditions. The experimental result shows that when the diameter is 1.0-1.6 mm in the normal room temperature, the adsorbent dosage is 5.0 g, the optimum condition is $\text{pH} = 1.0$, the flow rate is about $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the adsorption rate of Cr(VI) can be up to 98.88%. The concentration of Cr(VI) in 100mL simulated wastewater after adsorption is $0.224 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which can meet the standard of GB8978-1996 in Integrated wastewater discharge standard. In the meantime, model fitting is also explained in the paper, Thomas model can reflect the characteristics of the adsorption process. From the dynamic adsorption break through curve, penetrative point is 142min, while the failure point is 810 min.

Keywords: walnut shells; dynamic adsorption; Cr(VI)