

活性炭和活性氧化铝对六价铬的吸附行为比较

黄毅¹, 张金松^{1,2}, 赵焱^{2,4}, 黄廷林¹, 谭秋荀³

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 深圳水务集团, 广东 深圳 518000;
3. 广州大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510000; 4. 中科院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:Cr(VI)是一种公认的致癌物质,用途广泛且造成水体突发性污染的可能性大.本文比较分析了活性炭和活性氧化铝对六价铬的吸附性能,并对两种吸附剂用于水体六价铬污染处理的可行性进行了讨论.结果表明,初始 pH 值、投加量、吸附时间对六价铬的吸附效果影响较大,分别在 pH 为 2 和 3 的酸性条件下效果最好,活性炭与活性氧化铝对铬的吸附去除率分别可达 96.06% 和 84.18%.吸附效果在一定范围内随着投加量的增大、吸附时间的延长而提高,而后达到平衡.两者对六价铬的吸附等温线与 Langmuir 方程和 Freundlich 方程都较符合,且活性炭效果更好.

关键词:活性氧化铝;活性炭;六价铬;吸附;pH

中图分类号:TU993.3

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2011)06-0864-05

近年来,我国相继发生湖南浏阳、河南伊川、嘉陵江等铬污染事件,严重威胁到人们生命健康和社会经济发展.铬主要以 Cr(III)和 Cr(VI)两种形式存在,Cr(III)是人体必需的微量元素,在一定条件下可被氧化成 Cr(VI),Cr(VI)具有强氧化毒性,通过食物链在生物体内富集,不能被微生物分解,是一种公认的致癌、致突变物质^[1-3].含铬工业废水通常来源于矿石开采和电镀等行业,未经处理或处理不当时易引起地表水或地下水污染^[4-5].

国内外研究处理含铬废水的方法很多,如 SO₂ 还原、铁屑过滤、反渗透等^[6-7],虽各有利弊,这些方法都存在设备配置要求高、价格昂贵、工艺操作复杂等缺点.目前,国内对铬处理方法的报道多限于 Fe-SO₄ 或 NaHCO₃ 等还原沉淀去除方法^[8],即将 Cr(VI)还原成 Cr(III)并在中性或碱性条件下形成 Cr(OH)₃ 沉淀,进而从水中分离去除 Cr(VI).这类方法工艺简便、效果明显,但可处理的污染水平较低,易产生大量难处理的残渣.

活性炭(Activated Carbon, AC)吸附法对镉、铅等多种重金属都有良好的去除效果,是应用最为广泛的吸附剂^[9-10],也可用于吸附去除水中六价铬^[11].活性氧化铝(Activated Alumina, AA)是一种化学性质稳定、热稳定性较好的廉价吸附剂,广泛用于高氟水,高砷水的处理^[12].国外有研究表明^[13-14],活性氧化铝对高浓度的含铬废水有很好的吸附效果,去除率可达到 99% 以上,而国内却应用较少.

通过二者对 Cr(VI)吸附去除试验的研究,确定活性炭与活性氧化铝吸附六价铬的关键性能参数,并明确吸附法去除六价铬处理的可行性,为含铬水的处理提供理论基础及技术支持.

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

试验用水选用我国南方某水厂原水.各项水质参数见表 1.

表 1 原水的基本水质参数

Tab. 1 Tab. 1 Characteristics of water quality

Characteristics	Turbidity/NTU	pH	DO/mg · L ⁻¹	TP/mg · L ⁻¹	CODMn/mg · L ⁻¹	TOC/ug · L ⁻¹
Results	5.34	7.45	5.24	0.05	1.45	568

收稿日期:2011-05-19 修改稿日期:2011-10-15

基金项目:国家“十一五”水专项资助项目(2008ZX07423-001-003)

作者简介:黄毅(1987-),女,陕西商洛人,博士研究生,主要从事水源水质污染预警与控制方向研究.

1.2 吸附剂

活性炭:碘值 924 mg/g,亚甲蓝 175 mg/g,有效粒径 0.8~1.0 mm,比表面积 955 m²/g.

活性氧化铝:Al₂O₃ 含量为 93.7%,粒径为 3~5 mm,比表面积 317 m²/g,堆密度 0.726 g/cm³,孔隙容 0.405 cm³/g.

两种吸附剂使用前在 105 °C 条件下烘干 2 h,于干燥器内冷却至常温后备用.

1.3 实验方法

水中 Cr(VI)含量采用二苯碳酰二肼分光光度法进行测定^[15].含铬水由水厂源水加入重铬酸钾配制而成,配制水样浓度约为 10 mg/L,作为实验初始浓度值.

在数个带塞的 250 mL 的锥形瓶中,加入 100 mL 初始浓度为 10 mg/L 的含铬水,用 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节水样 pH 值为一系列值后,准确称取干燥到恒重的活性氧化铝和活性炭 1g,放入相应的锥形瓶中.在恒温摇床中控温(25±0.5) °C,震荡频率 160 次/min,待吸附平衡后测定剩余铬离子浓度,确定最佳 pH 值.同理,在不同投加量、吸附时间、初始浓度条件下进行实验,确定两种吸附剂对六价铬的最佳吸附条件.

吸附等温线的测定,取 4 h 达到平衡时的水样进行分析.计算吸附平衡时活性炭和活性氧化铝对各组分的吸附量 q_e :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m_c}$$

其中: C_0 、 C_e 分别为溶液的初始浓度和吸附平衡浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; V 是溶液的体积,L; m_c 是粒状活性炭的质量,g.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附效果的影响

用 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节水样 pH 值为 2,3,4,6,8,10,间隔一定时间测定一次水样中剩余六价铬离子浓度,与上次结果相同时,认为达到吸附平衡.不同 pH 值条件下两种吸附剂对铬的吸附效果,如图 1 所示.

从以上结果表明,活性炭和活性氧化铝分别在 pH 为 2 和 3 的情况下去除率达到最大值,为 99.77% 和 86.49%.两种吸附剂对六价铬的吸附作用强烈依赖于 pH,并且会在一个狭窄的范围内迅速变化.

pH 对两种吸附剂的去除率影响主要体现在两个方面,一方面是影响金属物质在水溶液中的存在形式.当 pH 大于 8,即在碱性条件下时,Cr 只以 CrO_4^{2-} 的形式稳定存在于水中.随着 H^+ 浓度的增加,即当 pH 为 3~6 时, CrO_{2-4} 与 H^+ 反应生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.而在强酸性条件下,铬能够以更多氧化物形式存在,包括 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 及 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 等^[16].另一方面影响吸附剂表面官能团的离子形态和类型.酸性条件下,吸附剂表面高质子化,更易吸附阴离子形式的铬离子聚合物.随着 pH 的升高,质子化程度越来越低,使吸附剂和吸附质间的静电作用不断减弱, OH^- 浓度的不断增加,和同是阴离子的 CrO_4^{2-} 之间还存在竞争吸附的现象,故吸附效果也随之降低.

另外,试验时观察到在酸性条件下吸附平衡后 pH 值均有增加的现象.很多人认为铝氧化物对多价金属阳离子的吸附是金属离子与表面羟基(S-OH)发生质子交换产生的^[17],质子交换产生大量的 OH^- 使得溶液的 pH 升高,而在活性炭表面存在的炭氧化合物(如 C_xO 、 C_xO_2)在水中电离产生带正电的炭氧化合物离子(如 $\text{C}_x\text{OH}_2^{2+}$)和 OH^- ,同时带负电的铬氧化物恰好与带正电的炭氧化合物结合,使水中 OH^- 离子浓度增大,pH 值升高^[18].

2.2 投加量对吸附效果的影响

确定活性炭和活性氧化铝的最佳 pH 值,分别为 2 和 3 的条件下改变其投加量,以 0.2,0.4,0.6,0.8,1,1.2,1.5g 投入对应的锥形瓶中,重复上述实验,考察投加量对吸附效果的影响.

从图 2 可以看出,活性炭投加量在增加到 0.4 g/100 mL 时,去除率就已达 99.01%,继续增加投加

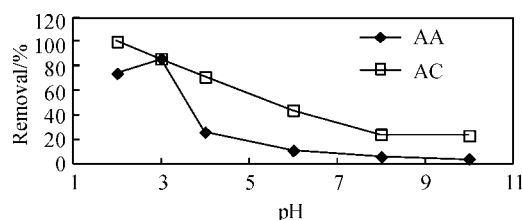


图 1 pH 对吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of pH on removal rate of Cr(VI)

量无明显差异,即 0.4 g 的活性炭所提供的结合点位已满足溶液中的铬与之结合吸附。而活性氧化铝的比表面积较小,同样剂量条件下没有活性炭吸附效果好,但随着投加量的增加,也有了更多的结合点位,同时也增大了吸附剂的表面积,吸附去除率大大提高。当投加量在 0.5~1.0 g/100 mL 之间时,活性氧化铝的去除率从 67.78%~87.34%,这与文献[19]的结果 97.3%~99.7% 比偏低,主要是因为所采用的吸附剂粒径有所不同。粒径越小,金属物质与吸附剂的碰撞机率越大,且吸附剂的内部微孔结构更容易暴露于水中,使其更容易到达微孔内部,吸附容量必然得以充分发挥。

2.3 吸附时间对吸附效果的影响

在活性氧化铝和活性炭的最佳 pH 和最佳投加量条件下,分别称取一系列活性氧化铝 1 g 和活性炭 0.4 g,在 pH 为 2 和 3 时震荡吸附,间隔一定时间取一瓶样进行测定,如图 3。

对初始浓度为 10 mg/L 的六价铬在 30 min 内,活性炭对其去除率便可达 70%。两种吸附剂在 90 min 时都已吸附饱和且吸附速率变化趋势相同,即反应初期吸附速率较大,随着吸附接近饱和,吸附速率下降,最终趋于零。这是由于吸附初始阶段,离子浓度较高,液相与固相间的浓差大,扩散速度快,随着反应接近平衡,这种差异越来越小,吸附也越来越困难,直到吸附达到平衡。

2.4 初始浓度对去除效果的影响

改变含铬水的初始浓度,在 pH 为 2 和 3,活性氧化铝和活性炭投加量分别为 1 g 和 0.4 g 的条件下,恒温振荡吸附 90 min 后,测定水中剩余铬离子浓度,如图 4。

由图 4 可知,随着初始浓度的增大,活性氧化铝吸附容量下降趋势明显。对高浓度的含铬水,两种吸附剂都有很好的去除效果,且活性炭好于活性氧化铝,初始浓度为 30 mg/L 时活性炭的去除率仍可达到 95.3%。

2.5 等温吸附曲线

对单一组分的溶质,水处理中常见的吸附等温线有两种形式,一种是 Langmuir 方程,其标准形式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

式中: K_L 为与温度、吸附过程相关的吸附常数, L/mg; q_m 为每克吸附剂所吸附溶质的极限值,表示单分子层饱和吸附量, mg/g。另外,计算 $R_L = 1/(1 + K_L q_m)$ 可表征吸附性能,当 $0 < R_L < 1$ 时表征其有利于吸附。

分别对 25 °C 下两种吸附剂的吸附等温线进行拟合,以 C_e 为横坐标, C_e/q 为纵坐标作图,结果如图 5。

另一种则是 Freundlich 方程,其经验公式为:

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

式中: k 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数; n 为与温度等因素有关的常数,通常 $n > 1$ 。对两种吸附剂拟合,以 $\lg C_e$ 为横坐标, $\lg q$ 为纵坐标作图,结果如图 6。

从图 6 可以看出,用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对两种吸附剂吸附六价铬的行为均有较好的描述,拟合有较高的相关系数,分别为 0.937 6 和 0.949 4(活性氧化铝), 0.962 6 和 0.953 1(活性炭)。同时,对比两种吸附剂拟合的等温吸附曲线 Langmuir 模型的 q_m 和 Freundlich 模型的 n 见表 2,可

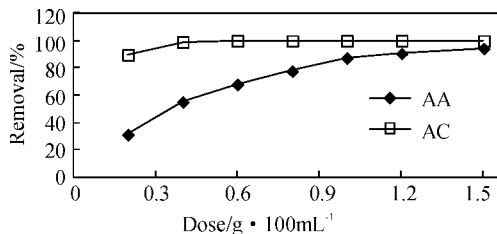


图 2 投加量对其吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of dose on removal rate of Cr(VI)

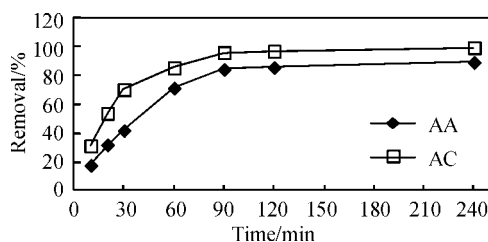


图 3 接触时间对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of time on removal rate of Cr(VI)

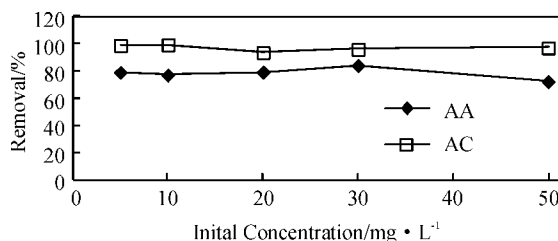


图 4 初始浓度对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration on removal rate of Cr(VI)

知两者都易于吸附 Cr(VI),且活性炭吸附常数大于活性氧化铝,即效果更优.

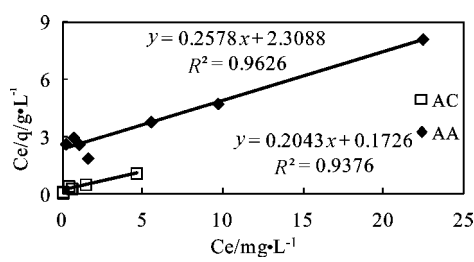


图 5 angmuir 等温式线性化方程

Fig. 5 Plot of experimental and calculated values from Langmuir isotherms

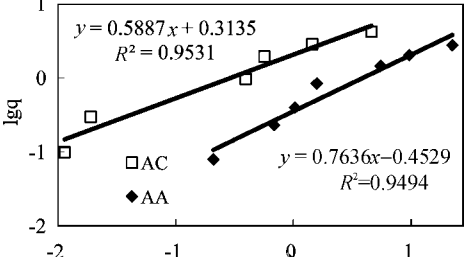


图 6 Freundlich 等温式线性化方程

Fig. 6 Plot of experimental and calculated values from Freundlich isotherms

表 2 活性炭和活性氧化铝吸附六价格的等温吸附常数

Tab. 2 Adsorption isotherm constants for Cr(VI) by AA and AC

	Adsorption isotherm constants						R^2	
	$K/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	n	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R_L		Langmuir	Freundlich
AC	2.058 2	1.698 6	4.894 8	1.183 6	0.147 2		0.962 6	0.953 1
AA	0.352 4	1.309 5	3.879 0	0.111 6	0.967 8		0.937 6	0.949 4

3 结 论

(1)活性炭、活性氧化铝对 Cr(VI)的吸附受初始 pH 值影响较大,分别在 pH 为 2 和 3 的酸性条件下达到最大去除率,在 pH 为 3 的条件下,两种吸附剂吸附效果相当. 随着投加量的增加,吸附时间的延长,吸附效果也不断提高,对于初始浓度为 1~10 mg/L 的含铬水来说,活性炭的最佳投加量为 0.4 g/100 mL,活性氧化铝则为 1 g/100 mL.

(2)两种吸附剂对六价格的的吸附等温方程同时符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程. 由静态吸附实验结果可知,两种吸附剂用于去除水中 Cr(VI)的效果明显,可作为处理高浓度含铬水的储备方法.

参考文献 References

[1] SANER G. Chromium in Nutrition and Disease[M]. New York: Alan R Liss Inc, 1980.

[2] US Department of Health and Human Service[M]. Washington: Public Health Services Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, 1991.

[3] CIESLAK-GOLONKA M. Toxic and mutagenic effects of Cr(VI) [J]. Polyhedron, 1995, 15(21): 3667-3689.

[4] 杜 良,王金生. 铬渣毒性对环境的影响与产出量分析[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(2): 34-37.

DU Liang, WANG Jin-sheng. Environmental impact of chromic slag and analysis of chromic slag's output[J]. Journal of safety and environment, 2004, 4(2): 34-37.

[5] 邓小红, 宋仲容. 电镀含铬废水处理技术研究现状与发展趋势[J]. 重庆文理学院学报: 自然科学版, 2008, 27(5): 70-73.

DENG Xiao-hong, SONG Zhong-rong. Present research situation and development trend of treatment of electroplating chromium-containing wastewater[J]. Journal of Chongqing University of Arts and Sciences: Natural Science Edition, 2008, 27(5): 70-73.

[6] 王禄仕, 张亚宁, 朱维晃. 汤峪水源水库沉积物中重金属形态分布特征及潜在生态风险评价[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版. 2010, 42(4): 567-572.

WANG Lu-shi, ZHANG Ya-ning, ZHU Wei-huang. The speciation of heavy metals in the sediment of the Tangyu Reservoir and assessments of the potential ecological risk[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. : Natural Science Edition, 2010, 42(4): 567-572.

[7] SHI Li-na, ZHANG Xin, CHEN Zu-liang. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. Water Research, 2011, 45(2): 886-892.

- [8] 刘丽君,于小海. 原水突发六价铬污染的应急处理技术[J]. 城镇供水,2008(2):17-19.
LIU Li-jun, YU Xiao-hai. Study on Emergency Treatment of Sudden Water Pollution of Chromium[J]. City and town water supply,2008(2):17-19.
- [9] 叶 雯. 地下水中铁、氟离子的同步去除技术研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2010.
YE Wen. The synchronic removal of Iron and Fluoride in groundwater [D]. Xi'an: Xi'an Univ. of arch. & Tech,2010.
- [10] 李 星,范 茜,杨艳玲,等. 改性活性氧化铝吸附去除水中痕量磷的性能[J]. 北京工业大学学报,2009, 35(6): 825-829.
LI Xing, FAN Qian, YANG Yan-ling, et al. Adsorption performance of trace phosphorous removal by modified active aluminum oxide. Journal of Beijing university of technology,2009,35(6):825-829.
- [11] CHOI Hyun-doc, CHO Jung-min, BAEK Kitae, et al. Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr(VI) onto activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,161(2):1565-1568.
- [12] 汪洪洋,吴 涛. 活性氧化铝吸附在水体砷污染应急处置中的应用[J]. 环境科技,2009,22(2):28-31.
WANG Hong-yang, WU Tao. Application of Activated Alumina Adsorption for Emergency Treatment of Water Arsenic Pollution[J]. Environmental Science and Technology,2009,22(2):28-31.
- [13] BHATTACHARYA A K, NAIYA T K, MANDAL S N, et al. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2008,137(3):529-541.
- [14] BISHNOI N R, BAJAJ M, SHARMA N, et al. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina[J]. Bioresource Technology,2004,91(3):305-307.
- [15] 魏复盛,寇洪茹,洪水皆,等. 水与废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989.
WEI Fu-sheng, KOU Hong-ru, Hong Shui-jie, et al. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M]. Beijing: China environmental science press,1989.
- [16] GUPTA V K, SHRIVASTAVA A K, JAIN N. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *spirogyra* species[J]. Water Research,2001,35(17):4079-4085.
- [17] RAJI G, ANIRUDHAN T S. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics[J]. Water Research,1998,32(12):3772-3780.
- [18] JAMES R O, HEALY T W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface III. A thermodynamic model of adsorption [J]. Journal of colloid and interface science,1972,40(1):65-81.
- [19] SUMAN M, RAVINDR K, haiwal, BISHNOI N R. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal[J]. Bioresource Technology,2007,98(4):954-957.

Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by activated alumina and activated carbon

HUANG Yi¹, ZHANG Jin-song^{1,2}, ZHAO Yan^{2,4}, HUANG Ting-lin¹, TAN Qiu-xun³

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055;

2. Shenzhen Water Supply (Group) Co., Ltd.; Shenzhen 518031;

3. School of Environmental Science & Engineering; Guangzhou University; Guangzhou 510006;

4. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

Abstract: Cr(VI) is considered to be potentially carcinogenic to mankind, and has the potential pollution to water. Activated alumina and activated carbon were used as adsorbents of Cr(VI) from aqueous solutions and the effect of operating parameters were investigated. The results show that pH value, adsorbent concentration and contact time were important effect parameters. The maximum removal rate of Cr(VI) was found at pH 2 for activated carbon and at pH 3 for activated alumina, 96.06% and 84.18%, respectively. Adsorption performance increased with dosage and adsorption time increased and then remained constant when reaching to equilibrium. Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were applicable to the adsorption process and their constants were evaluated.

Key words: *activated alumina; activated carbon; Chromium(VI); adsorption; pH*

Biography: HUANG Yi, Candidate for Ph. D., Xi'an 710055, P. R. China. Tel: 0086-15920024045; E-mail: huangyi4643@163.com