

三氯化铁改性有机膨润土包膜材料对六价铬的动态吸附

郝建朝^{1,2}, 连 宾^{2*}, 刘惠芬¹, 廖广丹¹, 王小波¹, 徐晓燕¹, 刘丛强³

(1.天津农学院农学系, 天津 300384; 2.江苏省微生物工程技术研究中心, 南京师范大学生命科学学院, 南京 210046; 3.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘 要:采用柱吸附方法研究三氯化铁改性有机膨润土的包膜材料对六价铬动态吸附, 探究改性有机膨润土工程应用的可行性。改性有机膨润土粒径小, 直接填充到吸附柱会增大压力损失, 本试验以三氯化铁改性有机膨润土分别包膜活性炭和 4A 分子筛制成两种包膜材料, 把包膜材料填充到吸附柱进行动态吸附、脱附和再生, 收集并测定不同时刻流出液的六价铬浓度。结果表明, 三氯化铁改性的有机膨润土可显著提高其对六价铬的吸附能力; 两种包膜材料均可降低被吸附溶液在吸附柱内流通阻力, 使动态吸附能够顺利进行; 动态吸附过程符合修正的 Thomas 吸附模型; 包膜材料很容易脱附再生, 脱附再生后包膜材料吸附能力升高; 包膜活性炭对六价铬吸附能力高于包膜 4A 分子筛。

关键词:膨润土; 包膜材料; 动态吸附; 六价铬

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)03-0646-07 doi:10.11654/jaes.2013.03.035

Dynamic Adsorption of Hexavalent Chromium Onto Coated Materials with Organic Bentonite Modified by Ferric Trichloride

HAO Jian-chao^{1,2}, LIAN Bin^{2*}, LIU Hui-fen¹, LIAO Guang-dan¹, WANG Xiao-bo¹, XU Xiao-yan¹, LIU Cong-qiang³

(1. Department of Agronomy, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2. Jiangsu Engineering and Technology Research Center for Microbiology, College of Life Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Column adsorption experiments were performed to determine dynamic adsorption of hexavalent chromium onto coated materials with organic bentonite modified by ferric trichloride, which would provide some basis for engineering application of modified material. Organic bentonite was modified by ferric trichloride to increase adsorption of hexavalent chromium on original organic bentonite. Pressure loss increased if modified material was directly filled in the column for small particle size, therefore activated carbon and 4A molecular sieve were coated with modified organic bentonite and the coated materials were filled in the adsorption column for dynamic adsorption, desorption and regeneration. The concentration of Cr(VI) in effluent was determined at different times. The results showed that organic bentonite modified by ferric trichloride improved the adsorption ability of original organic bentonite for hexavalent chromium, and the two coated materials reduced the circulation resistance of solution in the adsorption column. The dynamic adsorption followed modified Thomas model. The coated materials were easily desorbed and regenerated and kept high adsorption after desorption and regeneration also. The adsorption ability of coated activated carbon was higher than that of coated 4A molecular sieve.

Keywords: bentonite; coated materials; dynamic adsorption; hexavalent chromium

铬是工业生产中广泛使用的一种重金属, 如电镀、合金和钢铁生产企业、皮革鞣制、电镀企业、色素

和染料合成企业^[1-2], 含铬废水的排放造成土壤及地下水的污染。铬在环境中存在形态有两种: 三价铬和六价铬。三价铬是人所必需的一种微量元素, 是葡萄糖耐量因子的组成部分, 对调节糖代谢、维持体内正常的耐量起重要作用。而六价铬是一种致突变和致癌的物质^[3], 2011年5月16日, 美国历经两年动物实验发布国家毒理学项目报告, 指出受污染饮用水中的六价铬可致癌, 动物喝下含有六价铬的水后, 六价铬会被

收稿日期: 2012-12-20

基金项目: 天津市自然科学基金项目(10JCYBJC05400); 国家自然科学基金委创优群体项目(41021062)

作者简介: 郝建朝(1980—), 男, 讲师, 主要研究方向为水污染的治理。

E-mail: qqhjc1980@Tom.com

* 通信作者: 连 宾 E-mail: bin2368@vip.163.com

体内许多组织和器官的细胞吸收^[4]。六价铬还会导致人工湿地净化能力下降^[5]、土壤酶活性降低^[6]、鱼类中毒^[7]。膨润土具有较高的阳离子交换量^[8],阳离子表面活性剂和水解金属盐改性膨润土常用于吸附废水中的六价铬^[9-10],但是两者共同改性膨润土对废水中六价铬的吸附效果及吸附机制却鲜见报道。采取以下措施可提高膨润土对六价铬的吸附效果,如提高阳离子表面活性剂的用量^[11];改变水解金属盐的聚合度及碱度^[12-13];改变六价铬废水的 pH 值^[14-15];减小膨润土粒径,增加比表面积,提高吸附能力。上述方法虽然可以提高膨润土对六价铬的吸附,但是仅仅处于实验室研究阶段,还没有用于工程实践,尤其是采用柱吸附的方法处理六价铬废水。因为高效改性膨润土的粒径较小,填充吸附柱后会增加液体的流体阻力,使六价铬废水无法流过吸附柱,可操作性差^[16]。吸附效率往往成为关注的对象,而吸附剂的脱附及再生却鲜见报道。为了解决上述问题,本文以商品化的十八烷基三甲基氯化铵改性膨润土为底物(300目),使用三氯化铁对其改性,研究改性有机膨润土对六价铬的吸附效果和溶液 pH 值对六价铬去除率的影响。为了提高改性有机膨润土工程应用的可操作性,使用改性有机膨润土对活性炭和 4A 分子筛进行包膜,并把包膜材料填充到吸附柱内,研究包膜材料对六价铬的动态吸附和解吸效果及包膜材料的再生。为此种改性材料的实际应用奠定理论和实践基础。

1 材料与方法

1.1 药品及溶剂配置

重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、二苯碳酰二肼、乙醇均为分析纯;Cr(VI)溶液(分析纯 $K_2Cr_2O_7$ 配置 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 六价铬溶液为母液,实验中六价铬溶液为母液稀释所得);有机膨润土(有机膨润土购自于天津乐泰化工超市,乳白色,粒径 300 目。有机膨润土表面活性剂为十八烷基三甲基氯化铵)。

1.2 仪器设备

UV-4802H 型紫外可见分光光度计(上海尤尼科仪器有限公司);普罗名特 CONCEPT c 型电磁计量泵(德国普罗名特流体控制(中国)有限公司);抽滤装置。

1.3 三氯化铁改性有机膨润土的制备

六价铬在溶液中以阴离子形式存在,而三氯化铁水解可形成带正电的羟基铁离子,通过电性中和可发生吸附作用,因此选择三氯化铁为改性剂,并且文献报道三氯化铁改性膨润土可提高膨润土对六价

铬的吸附能力^[17-18]。依据文献报道方法并作一定改进,方法如下:1 L 烧杯中加入有机膨润土 250 g,加入 500 mL 水,搅拌均匀,再加入 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三氯化铁溶液至 pH 值为 6 左右,搅拌 40 min,抽滤,收集滤纸固体,烘干,研磨过 120 目筛即得三氯化铁改性的有机膨润土。

1.4 三氯化铁改性有机膨润土包膜材料制备

研磨松香甘油酯约 100 g 至粉状备用,1 L 的烧杯中加入 500 mL 乙醇,边搅拌边向烧杯中加入研磨松香甘油酯直至溶液达到饱和(加入松香甘油酯不溶解)制得粘接剂。称取 200 g 颗粒状活性炭倒入包衣锅中,加热直至锅内温度达到 50~60 °C 时喷入粘接剂,使活性炭表面润湿但能够自由滚动,然后均匀撒入三氯化铁改性有机膨润土。加热,使溶剂挥发,材料均匀包裹于活性炭的表面。再喷入粘接剂,加包膜材料,如此反复 2 次。待溶剂完全挥发后取出即为包膜材料^[19]。三氯化铁改性有机膨润土包膜 4A 分子筛与上述方法相同。由图 1 可知,三氯化铁改性有机膨润土在活性炭表面包裹不均匀,而在 4A 分子筛表面包裹均匀,这与两种材料的形状有关:活性炭呈柱状,不同断面在包膜机中与粘接剂接触不均匀,因此挂膜不完整;4A 分子筛呈球状,与粘接剂接触均匀,挂膜完整。

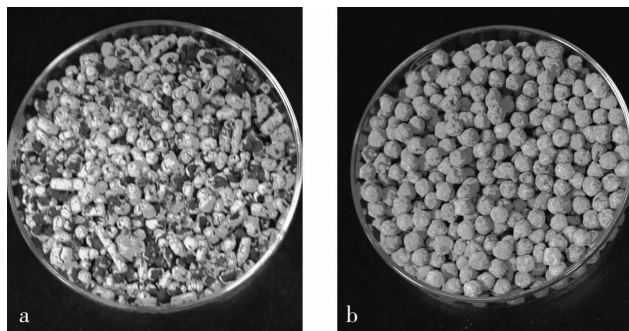


图 1 三氯化铁改性有机膨润土包膜材料

(a:包膜活性炭 b:包膜 4A 分子筛)

Figure 1 Coated materials with organic bentonite modified by ferric trichloride(a:coated activated carbon, b:coated 4A molecular sieve)

1.5 有机膨润土和改性有机膨润土对六价铬的吸附比较

6 个 100 mL 三角瓶中分别加入 50 mL $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 六价铬溶液,3 个分别加入 0.2 g 有机膨润土,其余 3 个分别加入 0.2 g 改性有机膨润土,25 °C,140 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 吸附 40 min,过滤,测定滤液铬浓度,计算去除率。

$$\theta = \frac{(C_0 - C_s)}{C_0 V} \times 100\%$$

式中: θ 为去除率, %; C_0 为初始六价铬浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_s 为处理后六价铬浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为处理液体积, L。

1.6 溶液 pH 值对六价铬去除率的影响

12 个 100 mL 三角瓶中加入 50 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr(VI)}$ 溶液, 用盐酸和氢氧化钠调至不同 pH 值(1.44、2.21、3.17、4.35、5.12、6.04、6.88、7.48、9.47、10.03、10.84、12.68), 加入三氯化铁改性膨润土 0.1 g, 30°C , $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 吸附 40 min, 过滤, 测定滤液 Cr(VI) 浓度, 计算去除率。

1.7 包膜材料对六价铬动态吸附、脱附和再生

填充包膜材料于 PVC 吸附柱中, 并与计量泵连接。调节计量泵的冲程长度为 20%, 冲程频率为 25%。开启泵, 使 $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 六价铬溶液通过吸附柱。分别在 0、1、2、3、4、6、8、12、16、20、30、40、80、90、140、190、240、300、360 min 采样, 每个样品采样 1 min, 并测定溶液的六价铬浓度。此为第一次吸附。吸附之后, 使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液对吸附柱包膜材料进行脱附。分别在 0、1、2、3、4、6、8、12、16、20、30、40、80、90、120、150、180、210、240 min 时采样并测定溶液的六价铬浓度。此为第一次脱附。脱附之后, 使用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液对包膜材料进行再生, 直到流出液的 pH 值为 2~3。同上处理则有第二次吸附和第二次脱附及第三次吸附和第三次脱附。吸附装置示意图如图 2 所示。

固定床吸附柱外径为 15.80 mm, 内径为 13.80 mm, 长度为 250 mm, 材质为 PVC 管, 内部填充 25 g 包膜吸附材料, 六价铬溶液由电磁计量泵控制, 流量保持稳定(通过计量泵的冲程长度(20%)和冲程频率(25%)可计算出流量为 $0.5625 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 溶液从 upper 而下流过床层, 定时在出口处取样检测六价铬浓度。

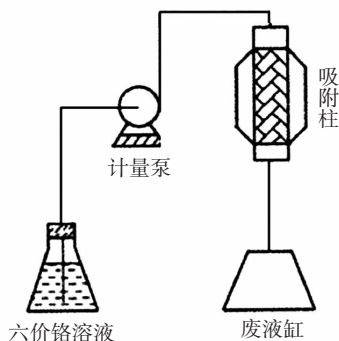


图2 吸附装置流程图

Figure 2 Flowchart of the adsorption equipment

1.8 六价铬测定

使用二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467—1987)测定溶液六价铬浓度。

1.9 动态吸附模型

Thomas 模型^[20]和修正模型分别为:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_m q_e x}{v} - K_m C_0 t \quad \text{和} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_m q_e x}{v} - K_m C_0 \ln t$$

式中: C_t 为时间 t 时流出液的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为进口液质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_m 为速率常数, $10^{-3} \text{ L} \cdot [\ln(\text{min}) \cdot \text{mg}]^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; x 为填料柱中吸附剂质量, g; v 为流速, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; t 为填料柱运行时间, min。

2 结果与讨论

2.1 三氯化铁改性有机膨润土对六价铬的静态吸附

使用有机膨润土处理六价铬废水, 废水六价铬浓度从 $20.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $9.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率 52.72%; 改性有机膨润土处理六价铬废水, 废水六价铬浓度从 $20.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $0.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率 97.18%。表明三氯化铁改性的有机膨润土可提高六价铬去除率, 提高幅度约为 45 个百分点。

2.2 溶液 pH 值对六价铬去除率的影响

由图 3 可知初始 pH 值在 1.44~6.04 之间时, 去除率从 87.90% 下降至 82.52%, 下降幅度较小, 说明改性有机膨润土对 Cr(VI) 去除率受 pH(1.44~6.04) 值影响较小, 酸性适应范围广。由于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的水解, $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr(VI)}$ 溶液在 25°C 的 pH 值为 5.02, 吸附后的去除率为 83.32%, 比 pH 值为 1.44 时的去除率低 4.58%。初始 pH 值在 6.88~12.68 之间时, 去除率从 64.25% 下降至 8.89%, 下降幅度较大, 说明碱性条件

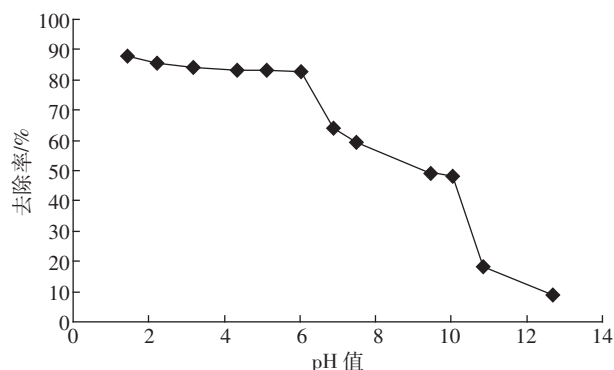


图3 溶液 pH 值对六价铬去除率的影响

Figure 3 The removal rate of hexavalent chromium at different pH solutions of Cr(VI)

不利于改性有机膨润土对 Cr(VI) 的吸附。

2.3 三氯化铁改性有机膨润土包膜活性炭对六价格的动态吸附

三氯化铁改性有机膨润土过 120 目筛, 粒径较小, 填充到吸附柱后会增加六价格溶液的流通阻力, 导致管路堵塞, 吸附难以进行。为了解决此问题, 本试验采取包膜方法把三氯化铁改性有机膨润土附着到粒径大的颗粒物(颗粒活性炭和 4A 分子筛)上。然后把包膜材料填充到吸附柱, 研究包膜材料吸附、脱附和再生性能。三氯化铁改性有机膨润土包膜活性炭对六价格的吸附随时间变化如图 4 所示。

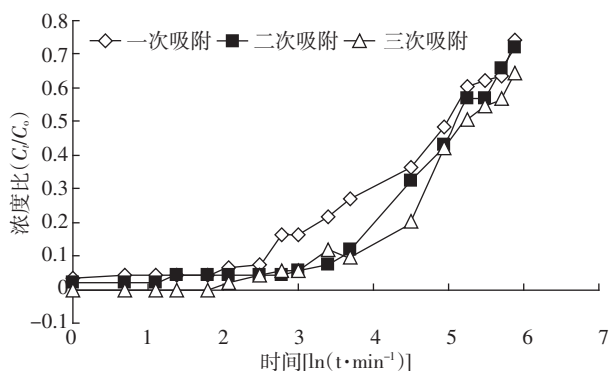


图 4 三氯化铁改性有机膨润土包膜活性炭对六价格的动态吸附
Figure 4 Dynamic adsorption of hexavalent chromium onto coated activated carbon with organic bentonite modified by ferric trichloride

本试验采样时间不是均匀分布, 在 30 min 之内采样时间间隔较短, 而 30 min 后采样时间间隔较长, 为了能直观反应吸附量和吸附时间关系, 时间取对数后进行作图。图 4 可知, 随着时间的增加流出液的质量浓度增加, 30 min 之内流出液质量浓度增加较为缓慢, 说明包膜材料对六价格吸附能力较强。随着包膜材料吸附量的增加, 吸附能力下降, 30 min 后流出液的质量浓度增加幅度较大。采样时间为 360 min 时, 流出液质量浓度低于进口溶液六价格的质量浓度, 说

明包膜吸附材料达到吸附饱和时所用时间较长, 可能与包膜材料颗粒较大有关, 外扩散在 30 min 之内占据主导地位, 30 min 后内扩散占据优势, 溶液内扩散的扩散阻力比外扩散大, 导致吸附能力下降。

由图 4 可知, 在相对应的时间间隔内, 二次吸附流出液六价格的质量浓度低于一次吸附, 三次吸附流出液六价格的质量浓度低于前两次吸附, 三次吸附在前 6 min 内流出液六价格的质量浓度低于检测限。吸附柱内包膜吸附材料在脱附再生后, 其吸附能力有增加趋势。对所得数据进行模型模拟, 发现 6 min(三次吸附前 6 min 六价格浓度低于检测限, 不能使用 Thomas 模型)之后动态吸附符合修正的 Thomas 模型。

由表 1 可知, 一次、二次、三次吸附的吸附速率常数分别 $0.039\ 3 \times 10^{-3}$ 、 $0.051\ 2 \times 10^{-3}$ 和 $0.049\ 0 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot [\ln(\text{min}) \cdot \text{mg}]^{-1}$, 二次和三次吸附的吸附速率常数高于一次吸附, 吸附速率常数反映传质速率快慢, 故脱附再生后传质速率增加。 q_e 表示理论最大吸附量, 反应吸附能力高低, 由表 1 可知三次吸附的吸附能力最高, 二次吸附次之, 一次吸附最低。从吸附速率常数和吸附平衡浓度可知吸附剂脱附再生后吸附能力增加, 可使吸附剂循环使用, 降低处理成本, 此外还可以回收

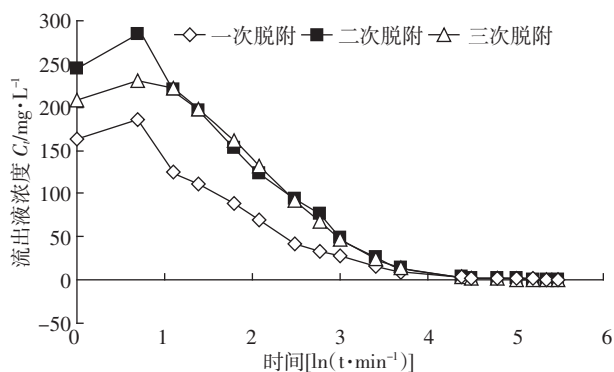


图 5 包膜活性炭脱附流出液六价格浓度与时间关系
Figure 5 Dynamic of Cr(VI) concentration in desorption effluent by coated activated carbon

表 1 包膜活性炭三次吸附的动态吸附线性方程及参数

Table 1 Adsorption equations and parameters of Cr(VI) by coated activated carbon

吸附次数	线性方程	R^2	$K_m (10^{-3} \text{ L} / [\ln(\text{min}) \cdot \text{mg}])$	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
1	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = -0.913\ 1 \ln t + 4.482$	0.981\ 1	0.039\ 3	2.57
2	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = -1.19 \ln t + 6.174\ 8$	0.974\ 3	0.051\ 2	2.71
3	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = -1.138\ 8 \ln t + 6.125\ 6$	0.983\ 8	0.049\ 0	2.81

重金属。

2.4 三氯化铁改性有机膨润土包膜活性炭的脱附效果

2.2 实验结果表明碱性条件不利于六价铬吸附,故选择氢氧化钠溶液为脱附剂。流出液的六价铬浓度与时间关系如图 5 所示。

由图 5 可知,脱附流出液六价铬的质量浓度随时间增加呈先升高后降低趋势。1~2 min 之间浓度增加可能与初始脱附状态不稳定有关,2 min 之后流出液六价铬的质量浓度呈下降趋势,前 40 min 浓度下降幅度较快,40 min 之后浓度下降较慢。一次脱附流出液六价铬的质量浓度低于二次脱附和三次脱附,二次脱附和三次脱附除在初始阶段以外无显著性差异,此结果表明一次脱附效果较差,而脱附再生后,其脱附性能增加,这可能与脱附再生后吸附能力增强有关。

2.5 三氯化铁改性有机膨润土包膜 4A 分子筛对六价铬的吸附

由图 1 可知,包膜活性炭的包膜不完整,这是因为活性炭是圆柱形结构而非球形结构,因此采用三氯化铁改性有机膨润土对球形 4A 分子筛包膜。包膜 4A 分子筛对六价铬溶液动态吸附如图 6 所示。

一次吸附出口流出液浓度变化幅度小,出口流出

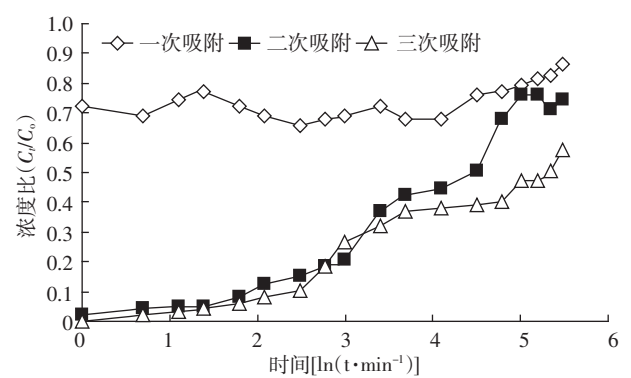


图 6 三氯化铁改性有机膨润土包膜 4A 分子筛对六价铬的动态吸附

Figure 6 Dynamic adsorption of hexavalent chromium onto coated 4A molecular sieve with organic bentonite modified by ferric trichloride

液六价铬浓度较高,吸附效率低于 30%。二次和三次吸附出口流出液浓度随时间增加而增大,前 12 min 吸附效率高于 90%,二次和三次脱附再生后吸附效果显著高于一次吸附效果。可能是脱附再生过程使包膜 4A 分子筛表面吸附位点得到活化,吸附能力提高。对数据进行修正 Thomas 模型模拟,其 Thomas 线性方程及参数如表 2 所示。

由表 2 可知第一次吸附不符合修正 Thomas 模型,二次和三次吸附符合修正的 Thomas 模型。二次吸附吸附速率和吸附平衡常数与三次吸附无显著性差异,说明脱附再生后吸附能力较稳定,且吸附能力高于一次吸附。

2.6 包膜 4A 分子筛对六价铬的脱附

脱附过程与包膜活性炭相同,吸附柱的出口六价铬质量浓度随时间变化如图 7 所示。由图 7 可知,三次脱附流出液六价铬浓度最高,二次脱附次之,一次脱附最低。此种变化可能与吸附量有关,由于一次吸附的吸附量较低,故脱附能力较低。由包膜 4A 分子筛对六价铬动态吸附可知二次和三次吸附的平衡吸附量相似,但是三次脱附流出液六价铬浓度高于二次脱附,说明包膜 4A 分子筛脱附能力随着吸附、脱附和再生次数增加而增加。

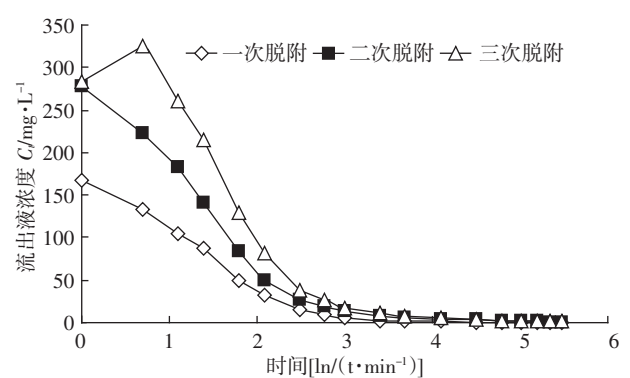


图 7 包膜 4A 分子筛脱附流出液六价铬浓度与时间关系
Figure 7 Dynamic of Cr(VI) concentration in desorption effluent by coated 4A molecular sieve

表 2 包膜 4A 分子筛三次吸附的动态吸附线性方程及参数

Table 2 Adsorption equations and parameters of Cr(VI) by coated 4A molecular sieve

吸附次数	线形方程	R^2	$K_n/10^{-3}L\cdot[\ln(\min)\cdot mg]^{-1}$	$q_s/mg\cdot g^{-1}$
1	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=-136\ln t-0.614\ 1$	0.395\ 7	—	—
2	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=-0.963\ 5\ln t+4.034\ 8$	0.982\ 9	0.041\ 4	2.19
3	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=-0.827\ 1\ln t+4.099\ 7$	0.944\ 2	0.040\ 6	2.27

3 讨论

膨润土表面 Si-O/Al-O 基团数目有限、键合力不强,层间阳离子交换容量受膨润土内所含蒙脱石种类和含量的制约,其吸附性能较弱,无法满足工业化实际应用的需要,一般要通过改性来提高天然有机膨润土的性能^[21]。范远和陈金思^[17]研究了三氯化铁改性膨润土对六价铬的吸附,结果表明,三氯化铁改性膨润土显著提高膨润土对六价铬吸附能力(膨润土和改性膨润土对六价铬静态吸附量分别为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[18]。曹福^[22]研究十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土对六价铬吸附效果时发现,有机改性膨润土可提高膨润土对六价铬的吸附。本试验也证实通过三氯化铁改性膨润土可提高原土对六价铬的吸附能力(有机膨润土和改性有机膨润土对六价铬静态吸附量分别为 $2.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$);其次,本试验以商品化有机膨润土为改性底物,因此改性产品实际应用可操作性较强;最后,试验中的改性方法简单,容易控制,也是对传统无机-有机改性方法的创新(传统无机-有机改性方法是先用多核羟基金属聚合阳离子处理膨润土,使其进入膨润土的层间域,使层间距增大,且导致电荷反转,然后再加入有机表面活性剂^[21])。虽然改性材料对六价铬有较好吸附能力,但是改性的机制及吸附机制还有待进一步研究。

溶液 pH 值对六价铬的去除率有较大的影响,试验证明酸性条件下吸附效率较高,与已有报道结论相同^[17-18]。但本试验目的除找出去除效率最佳的 pH 值外,另一个目的是寻找理想的脱附剂。通过脱附试验可知氢氧化钠对六价铬具有较好脱附作用。

增加吸附剂的比表面积可提高吸附剂的吸附效率,因此吸附剂的粒径较小(100~300 目),直接填充到吸附柱会导致压力损失增大,吸附不能正常进行,因此必须把吸附剂负载到较大的颗粒物上。催化剂的负载技术报道较多,但是此种负载技术操作复杂、程序繁琐^[23];另外一种负载方法就是包膜肥料,此种包膜方法简单成熟,无副产品产生(废液和废渣)^[19],因此本试验采用包膜肥料的方法把改性有机膨润土负载到活性炭和 4A 分子筛上,此方法为矿物的负载提供了一个新的思路。对比包膜活性炭和包膜 4A 分子筛对六价铬的动态吸附过程,包膜活性炭二次和三次的平衡吸附量分别为 $2.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而包膜 4A 分子筛的平衡吸附量分别为 $2.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,说明包膜活性炭比包膜 4A 分子筛对六

价铬吸附能力强。这可能和活性炭本身对六价铬具有吸附作用有关。杨林^[24]研究石灰、活性炭对铬污染土壤的修复效果时发现,活性炭对土壤有效态六价铬具有较好的抑制效果,说明活性炭本身对六价铬具有吸附效果。包膜活性炭二次和三次的吸附速率常数分别为 $0.0512 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot [\ln(\text{min}) \cdot \text{mg}]^{-1}$ 和 $0.0490 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot [\ln(\text{min}) \cdot \text{mg}]^{-1}$,而包膜 4A 分子筛的平衡吸附量分别为 $0.414 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.406 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,包膜活性炭比包膜 4A 分子筛吸附速率快。两种包膜材料在 30 min 内就可完成吸附剂的脱附过程,氢氧化钠脱附能力较强。本试验从溶液 pH 值对六价铬吸附能力的影响来选择脱附剂,但有关脱附剂类型选择及脱附剂浓度对脱附效果影响还有待研究。由于吸附柱密封性差,液体采用由上而下的流通方式,液体在吸附柱内停留时间较短,如采用由下而上的流通方式,六价铬溶液在吸附柱内停留时间长,可能会增加包膜材料对六价铬吸附效果。本试验中活性炭包膜不完整,以后可以选择球形活性炭进行包膜,增加包膜材料的完整性。两种包膜材料脱附再生后,吸附能力比一次吸附高,为了增加一次吸附的吸附能力,建议采用稀酸对包膜材料浸泡来活化包膜材料。

4 结论

(1)三氯化铁改性有机膨润土可显著提高有机膨润土对六价铬的吸附能力。

(2)三氯化铁改性有机膨润土在酸性条件下对六价铬吸附能力较强,碱性条件下吸附能力较弱,因此碱性物质可作为脱附剂。

(3)包膜材料对六价铬有较好的吸附能力,其动态吸附符合修正的 Thomas 模型,且包膜材料很容易进行脱附再生,节省吸附剂用量。

(4)包膜活性炭对六价铬吸附能力高于包膜 4A 分子筛。

参考文献:

- [1] Akar S T, Yetimoglu Y, Gedikbey T. Removal of chromium(VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: Effect of activation and modification[J]. *Desalination*, 2009, 244(3): 97-108.
- [2] Asgari A R, Vaezi F, Nasseri S, et al. Removal of hexavalent chromium from drinking water by granular ferric hydroxide [J]. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2008, 5(4): 277-282.
- [3] Panda M, Bhowal A, Datta S. Removal of Hexavalent Chromium by Biosorption Process in Rotating Packed Bed[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8460-8466.
- [4] U. S Department of Health and Human Services Public Health service

- national toxicology program. Report on carcinogens[M]. Twelfth edition. America, 2011:106-107.
- [5] 李志刚, 黄海连, 李素丽, 等. 铬对人工湿地净化生活污水的影响及铬积累规律[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7):1362-1368.
- LI Zhi-gang, HUANG Hai-lian, LI Su-li, et al. Effects of chromium on purification of domestic wastewater and its accumulation in constructed wetlands[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(7):1362-1368.
- [6] 蔡少华, 和文祥, 梁艳茹, 等. 六价铬污染土壤后形态变化及其对土壤脲酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2):252-255.
- CAI Shao-hua, HE Wen-xiang, LIANG Yan-ru, et al. The state of chromium (VI) in polluted soil and effect on soil urease activities[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2):252-255.
- [7] 梁峰, 杨绍贵, 孙成. 六价铬对黄颡鱼仔鱼和稚鱼的急性毒性效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(9):1665-1669.
- LIANG Feng, YANG Shao-gui, SUN Cheng. The acute toxicity of hexavalent chromium on *Pelteobagrus fulvidraco* fry and fingerling[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(9):1665-1669.
- [8] Majdan M, Maryuk O, Pikus S, et al. Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 740(3):203-211.
- [9] Lin S H, Juang R S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite[J]. *J Hazard Mater*, 2002, 92(1-3):315-326.
- [10] Krishna B S, Murty D S R, Prakash B S J. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate[J]. *Applied Clay Science*, 2001(20):65-71.
- [11] Sarkar B, Xi Y, Megharaj M, et al. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad (R) 2HT-75 organoclays[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 183(1-3):87-97.
- [12] He B J, Luo H J. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(3):769-775.
- [13] Lei G, Ma J, Guan X, et al. Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water[J]. *Desalination*, 2009, 247(1-3):518-529.
- [14] Ghosh P K. Hexavalent chromium Cr(VI) removal by acid modified waste activated carbons[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 171(1-3):116-122.
- [15] 吴克明, 潘留明, 黄羽. 反应柱充填活性炭法处理轧钢含铬废水的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(5):379-381.
- WU Kr-ming, PAN Liu-ming, HUANG Yu. Investigation on steel rolling wastewater containing chromium using reaction-column filled with activated carbon[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, 27(5):379-381.
- [16] Shi L N, Lin Y M, Zhang X, et al. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2):612-617.
- [17] 范远, 陈金思. 三氯化铁改性膨润土对铬(VI)的吸附性能研究[J]. 山东化工, 2010, 39(8):8-11.
- FAN Yuan, CHEN Jin-si. Investigation of adsorption performance to Cr(VI) by the modified bentonite of ferric chloride[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2010, 39(8):8-11.
- [18] 吴建军, 徐仁扣, 肖双成. Fe/Al 改性对铬酸根的吸附性能研究[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(2):15-17.
- WU Jian-jun, XU Ren-kou, XIAO Shuang-cheng. Study on the adsorption of CrO_4^{2-} on Fe/Al modified bentonites[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(2):15-17.
- [19] 王小波, 王艳, 孙杰, 等. 包膜肥生产工艺初探[J]. 天津农学院学报, 2006, 13(4):31-33.
- WANG Xiao-bo, WANG Yan, SUN Jie, et al. Primary exploration on technology of producing coated fertilizers[J]. *Journal of Tianjin Agricultural University*, 2006, 13(4):31-33.
- [20] 成芳芳. 海藻酸纤维对重金属离子的吸附性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2010.
- CHENG Fang-fang. Study on the adsorption property of alginate acid fiber to heavy metals[D]. Qingdao: Qingdao University, 2010.
- [21] 孙洪良. 复合改性膨润土对水中有有机物和重金属的协同吸附研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010:5-9.
- SUN Hong-liang. Study on simultaneous sorption of organic pollutants and heavy metals to bentonite modified by surfactant and organic ligands from water[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010:5-9.
- [22] 曹福, 刘瑾. 有机改性膨润土对铬的吸附特性研究[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2011, 25(4):387-389.
- CAO Fu, LIU Jin. Study on adsorption characteristic of chromium by organic modified bentonite[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2011, 25(4):387-389.
- [23] 张瑞荣, 唐瑞仁, 陈梨花, 等. 膨胀石墨负载 CuO_x 催化剂的制备及其性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(9):3349-3354.
- ZHANG Rui-rong, TANG Rui-ren, CHEN Li-hua, et al. Preparation and properties of expanded graphite supported CuO_x catalyst[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2012, 43(9):3349-3354.
- [24] 杨林, 陈志明, 刘元鹏, 等. 石灰、活性炭对铬污染土壤的修复效果研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3):518-525.
- YANG Lin, CHEN Zhi-ming, LIU Yuan-peng, et al. Effects of lime and activated carbon on remedying chromium contaminated soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3):518-525.