



成型马尾松针对含铬废水中Cr(VI)的去除

刘坤, 汤睿, 朱颖, 童张法, 张寒冰, 唐艳葵

引用本文:

刘坤, 汤睿, 朱颖, 等. 成型马尾松针对含铬废水中Cr(VI)的去除[J]. *农业资源与环境学报*, 2020, 37(1): 74–81.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0326>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究

蒋艳红, 李安玉, 严发, 邓华

农业资源与环境学报. 2018, 35(6): 559–567 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0298>

生物改性玉米秸秆处理含铜废水的研究

宋晓晓, 任滨侨, 赵路阳, 金玉, 欧阳凤菊

农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 337–343 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0155>

溶液初始pH值及裂解温度对玉米秸秆基生物炭吸附Cr(Ⅵ)的影响

王帅, 商建英, 胡克林, 王博, 徐东昊, 杨雯, 郑晓丽, 晏朝睿

农业资源与环境学报. 2016, 33(5): 443–448 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0006>

DTC类重金属捕集剂对猪场废水中Cu、Zn的去除试验研究

张秀, 高萌, 张信伟, 杨志敏, 陈玉成

农业资源与环境学报. 2015(3): 257–262 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0068>

餐厨垃圾生物质炭制备及其吸附水中亚甲基蓝性能

张新旺, 李保鹏, 沈建国, 臧志林, 马小涵, 辛言君

农业资源与环境学报. 2019, 36(1): 115–120 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0315>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘 坤, 汤 睿, 朱 颖, 等. 成型马尾松针对含铬废水中Cr(VI)的去除[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(1): 74-81.

LIU Kun, TANG Rui, ZHU Ying, et al. Cr(VI) removal from wastewater using molded masson pine needles[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(1): 74-81.

成型马尾松针对含铬废水中Cr(VI)的去除

刘 坤¹, 汤 睿², 朱 颖¹, 童张法², 张寒冰^{1*}, 唐艳葵¹

(1. 广西大学资源环境与材料学院, 南宁 530004; 2. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘 要:以废弃的马尾松针为原材料,制备了易回收的成型马尾松针,并用于含铬(Cr)废水的吸附。通过磷酸与羧甲基纤维素钠反应将废弃马尾松针成型化,以重铬酸钾溶液作为模拟含铬废水,研究吸附剂投加量、pH、初始浓度等对成型马尾松针吸附Cr(VI)的影响。结果表明:成型马尾松针对水中Cr(VI)具有良好的去除效果,质量浓度为10 mg·L⁻¹的Cr(VI)溶液,吸附剂投加量为10.0 g·L⁻¹时,Cr(VI)去除率达到99%;成型马尾松针对Cr(VI)的吸附是一个先快速吸附、后缓慢达到平衡的过程,对于10 mg·L⁻¹的Cr(VI)溶液,最终吸附平衡时间为6 h。马尾松针对Cr(VI)的去除率随着pH的升高而降低,在pH 1~4时,去除率超过90%;成型马尾松针对Cr(VI)的吸附符合Freundlich模型,吸附过程可以由准一级动力学模型描述;成型马尾松针去除Cr(VI)的主要机制是静电吸附、氧化还原和络合作用。研究表明,成型马尾松针在去除Cr(VI)方面具有良好的潜力,可实现废弃生物质资源的循环利用和废水中有毒重金属去除的双重目标。

关键词:成型马尾松针;制备;吸附;Cr(VI);去除机理;动力学模型

中图分类号:X13;X71

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2020)01-0074-08

doi: 10.13254/j.jare.2018.0326

Cr(VI) removal from wastewater using molded masson pine needles

LIU Kun¹, TANG Rui², ZHU Ying¹, TONG Zhang-fa², ZHANG Han-bing^{1*}, TANG Yan-kui¹

(1. College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Easily recycled molded masson pine needles were prepared using waste masson pine needles as raw materials and their adsorption performance for Cr(VI) in wastewater was investigated. Abscised masson pine needles were molded by reaction of phosphoric acid and sodium carboxymethylcellulose. A potassium dichromate solution was used as simulated wastewater to study the effects of adsorbent dosage, pH, and initial concentration on the adsorption of Cr(VI) by molded masson pine needles. Results showed that molded masson pine needles could effectively adsorb Cr(VI) from aqueous solution. Molded masson pine needles adsorbed 99% Cr(VI) for 10 mg·L⁻¹ Cr(VI) solution with a 10.0 g·L⁻¹ adsorbent dosage. Cr(VI) was initially rapidly adsorbed onto molded masson pine needles and then slowly reached equilibrium. For 10 mg·L⁻¹ Cr(VI), the adsorption approached an equilibrium after 6 h. Cr(VI) removal by masson pine needles decreased with increase in pH. Notably, Cr(VI) adsorption remained stable at above 90% within a pH of 1~4. Cr(VI) adsorption on molded masson pined needles strongly followed the Freundlich model and adsorption kinetics closely followed the pseudo-first order model. The main Cr(VI) adsorption mechanisms were attributed to electrostatic attraction, oxidation-reduction, and complexation. In conclusion, molded masson pine needles have good potential for Cr(VI) removal, which is useful for both reclamation of biomass wastes and removal of hazardous heavy metals.

Keywords: molded masson pine needles; preparation; adsorption; Cr(VI); removal mechanisms; kinetic modeling

收稿日期:2018-11-21 录用日期:2019-01-29

作者简介:刘 坤(1994—),男,湖北十堰人,硕士研究生,从事环保吸附及催化材料研究。E-mail: 1010534815@qq.com

*通信作者:张寒冰 E-mail: coldicezhang@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(51668006, 21576055)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(51668006, 21576055)

铬(Cr)是一种毒性很强的重金属元素,易被人体吸收和蓄积,国际抗癌研究中心和美国毒理学组织已将其列为损害人体最为严重的8种化学物质之一^[1-2]。目前处理含铬废水的有效方法包括化学沉淀法、还原法、离子交换法、絮凝法、吸附法^[3-4]。其中,吸附法由于所用原材料来源广、成本低、操作简单,备受人们的关注。活性炭因比表面积大、微孔丰富,对废水中的重金属具有良好的物理吸附作用,但是活性炭吸附容易发生解吸,而且活性炭需要快速高温制备,成本方面还有很大的提升空间^[5-6]。因此,将价格低廉、来源广的农林废弃生物质,通过简易的化学改性方法制备出吸附性能良好、稳定且可回收的材料来处理重金属废水已经成为一种新趋势^[7-8]。

马尾松针作为常见的农林生物质废弃资源,富含多种化合物,主要含有木质素、纤维素、黄酮类、氨基酸和多种矿物质等,其中木质素是一类由二分子苯丙素衍生物聚合而成的化合物,含有大量的羟基,而纤维素则是由葡萄糖组成的大分子多糖,富含羟基和醛基官能团;维生素和氨基酸则含有大量的羧基官能团,这些官能团可以通过氧化还原或静电吸附等方式对Cr(VI)离子进行吸附去除^[9-10]。但直接将废弃马尾松针或研磨过后的马尾松针粉末作为吸附剂,存在吸附效果欠佳和不易回收的缺点。羧甲基纤维素钠(CMC-Na)是由天然纤维素和苛性碱反应后制得的高分子化合物,具有绿色无污染的特点,溶于水或弱酸后可以形成黏度较大的黏结剂,可以用于粉末材料的成型^[11];同时其结构中也含有大量的羟基、羧基官能团,能与溶液中的重金属离子发生进一步络合反应,将CMC-Na用于吸附材料的改性或修饰可以促进吸附剂整体吸附性能的提升^[12]。尽管以生物质资源为吸附剂去除Cr(VI)的研究较多,但将农林废弃物直接改性成型化的研究较少。

因此本研究采用马尾松针粉末作为吸附原材料,通过加入CMC-Na和磷酸溶液配制而成的黏结剂,制备出成型马尾松针,不仅解决了粉体吸附剂难以固液分离带来的二次污染问题,还有利于增加吸附剂的表面吸附位点,提高其对Cr(VI)的吸附性能。此外,成型的马尾松针经过多次重复利用后,可通过焚烧去掉生物质部分,富集的Cr元素也有回收利用的可能。因此本研究不仅为废弃生物质成型吸附剂的制备提供研究思路,还可为含铬废水的处理提供一定的技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验所用的马尾松针均采自广西民族大学校园,用去离子水反复冲洗、晾干,置于烘箱中以50℃进行烘干至恒质量,粉碎,得到的马尾松针粉末过30目筛后装在封口袋中干燥储存备用。

主要试剂为K₂Cr₂O₇(广东光华科技股份有限公司)、C₁₃H₁₄N₄O(天津市大茂化学试剂厂)、CH₃COCH₃(天津市科密欧化学试剂有限公司)、H₂SO₄(成都市科龙化工试剂厂)、H₃PO₄(成都市科龙化工试剂厂)、NaOH(天津市大茂化学试剂厂)、HCl(成都市科龙化工试剂厂),均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 成型马尾松针的制备

(1)废弃马尾松针的处理。将废弃的马尾松针洗净、晾晒并烘干至恒质量,使用微型植物粉碎机进行粉碎,过30目筛后即为实验所用马尾松针粉末,于干燥塔中储存备用。

(2)黏结剂的配制。整个过程去离子水、浓磷酸和CMC-Na以10 mL:1 mL:0.5 g的比例配制。将浓磷酸加入去离子水中混匀,得到磷酸溶液,再将CMC-Na缓慢地倒入磷酸溶液中,均匀铺在磷酸溶液表面,同时用玻璃棒搅拌均匀。最终得到乳白色的呈黏稠状的黏结剂。

(3)成型马尾松针的配制。将黏结剂与马尾松针粉末按照2 mL:1 g的比例混合均匀,然后使用针筒式成型器将混合物挤压成直径约为3 mm、长约5 mm的条形颗粒状,并放于干燥箱中,在50℃的温度下烘6 h后,即可制得成型马尾松针。

1.2.2 含铬废水的配制

考虑到实际含铬废水的成分复杂,本文选择配制K₂Cr₂O₇溶液作为模拟废水,来研究成型马尾松针对废水中Cr(VI)的吸附性能。取适量K₂Cr₂O₇置于称量瓶中,在110℃温度下干燥2 h,称取烘干后的K₂Cr₂O₇粉末(0.282 9±0.001 0)g,用去离子水溶解后移至1000 mL容量瓶中,定容摇匀,即可配成质量浓度为100 mg·L⁻¹的K₂Cr₂O₇标准储备液,所需K₂Cr₂O₇溶液浓度用K₂Cr₂O₇标准储备液稀释得到。

1.2.3 样品表征

分别取吸附前和吸附后的成型马尾松针样品,采用红外光谱法(Fourier transform infrared spectroscopy,安捷伦 Cary 660 FTIR)对其进行红外光谱分析,将样

品与溴化钾粉末以1:200的质量比混合研磨后压片,测试范围波数为400~4000 cm^{-1} ,扫描次数为32次。双目生物显微镜(Electron microscope, LI00 JS-500)用于对成型前后马尾松针的微观样貌及特征变化分析。

1.2.4 吸附试验

称取适量的成型马尾松针置于250 mL锥形瓶中,向锥形瓶中加入100 mL一定浓度的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,置于水浴恒温振荡器中振荡一定的时间,然后取适量上清液,使用二苯碳酰二肼分光光度法测定上清液中Cr(VI)浓度。Cr(VI)去除率和吸附量的计算方法如公式(1)、(2)所示:

$$R_d = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

式中: R_d 为Cr(VI)去除率,%; C_0 为吸附前Cr(VI)初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡后Cr(VI)浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为被吸附Cr(VI)溶液的体积,L; W 为成型马尾松针质量,g; Q_e 为成型马尾松针对Cr(VI)的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本研究使用二苯碳酰二肼分光光度法于540 nm处测定吸光值,计算得到溶液中Cr(VI)浓度。

(1) 成型马尾松针投加量的影响

称取不同质量的成型马尾松针置于250 mL锥形瓶中,分别加入100 mL浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,不调节溶液pH值,于水浴恒温振荡器中 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡6 h,测定上清液中Cr(VI)的浓度。

(2) 去除动力学试验

取500 mL浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,加入一定量成型马尾松针,在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡0~600 min,依次取出溶液离心,测定上清液中Cr(VI)的浓度。

(3) 溶液pH值的影响

配制100 mL浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液置于若干锥形瓶中,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液调节其pH值(1~12),分别加入一定量的成型马尾松针于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴恒温振荡器中振荡6 h,再取适量溶液离心,测定上清液中Cr(VI)的浓度。

另外设置一组空白对照组,不加成型马尾松针,其余实验步骤同上。

(4) 溶液初始浓度的影响

配制不同浓度的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液于若干锥形瓶中,分别加入一定量成型马尾松针于水浴恒温振荡器中, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡6 h,再取适量溶液离心,测定上清液中Cr(VI)的浓度。

(5) 吸附等温试验

将3.0 g成型马尾松针加入到500 mL浓度为 $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中,于水浴恒温振荡器中 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡6 h,再取适量溶液离心,测定上清液中Cr(VI)的浓度。

(6) 吸附-解吸循环试验

将3.0 g成型马尾松针置于1000 mL锥形瓶中,加入500 mL质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,不调节溶液pH值,分别在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡不同时间后,再取适量溶液离心,测定上清液中Cr(VI)的浓度,振荡吸附的最终时间为420 min。将吸附Cr(VI)饱和后的成型马尾松针置于浓度 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液中,在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡解吸6 h后,倒去 Na_2CO_3 溶液并用去离子水清洗两次,将清洗后的成型马尾松针置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥,用于下一次吸附循环试验。一共进行4次吸附-解吸循环试验。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂投加量的影响

由图1可知,随着吸附剂投加量的增加,Cr(VI)去除率呈上升趋势,单位质量马尾松针吸附量逐渐降低。在成型马尾松针的投加量从 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cr(VI)去除率从41.0%增加到95.2%,这是由于当吸附剂投加量较少时,吸附剂表面提供的活性点位有限,而Cr(VI)的含量远远高出了吸附剂的吸附点位,所以只有部分Cr(VI)能被吸附^[13];随着吸附剂投加量的增加,吸附剂提供了更多的活性点位于Cr(VI)的吸附,因此Cr(VI)的去除率快速增加^[14];当成型马尾松针投加量增至 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,Cr(VI)去除率达到99%并趋于平缓,因为此时Cr(VI)基本已被吸附剂完全吸附。从实际经济效益考虑,后续实验中成型马尾松针投加量均选定为 $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

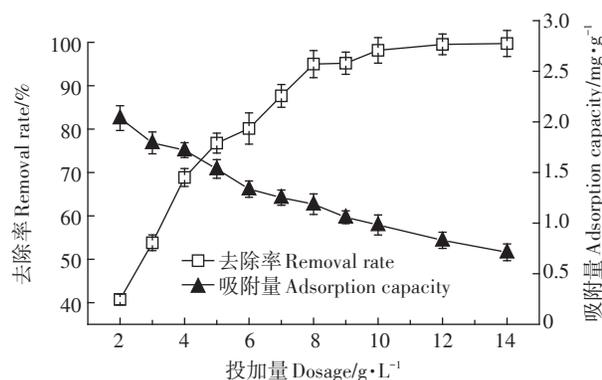


图1 吸附剂投加量对Cr(VI)吸附的影响

Figure 1 Effect of adsorbent dosage on Cr(VI) adsorption

2.2 吸附动力学

本实验采用准一级、二级动力学和颗粒内扩散模型进行拟合^[15],吸附动力学模型及计算公式:

$$\text{准一级动力学: } \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\text{准二级动力学: } \frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (4)$$

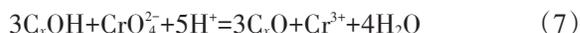
$$\text{颗粒内扩散: } Q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中: t 为吸附质与吸附剂接触时间, min; Q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; k_i 为粒子内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; C 是与边界层厚度有关的常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

拟合结果如表1所示,准一级动力学和准二级动力学的线性决定系数分别为 $R^2=0.996$ 和 $R^2=0.980$,经比较可以看出准一级动力学模型更适合描述成型马尾松针对Cr(VI)的吸附,说明影响吸附效果的原因只有一种^[16]。成型马尾松针吸附Cr(VI)过程中存在颗粒内扩散过程,吸附后的马尾松针表面因为吸附Cr(VI)的原因而更加光滑。由表1可见颗粒内扩散拟合曲线不经过原点,说明颗粒内扩散并不是成型马尾松针吸附Cr(VI)过程速率的唯一控制步骤,还有其他因素参与控制^[17]。

2.3 溶液pH值对Cr(VI)去除率的影响

图2考察了溶液pH值对Cr(VI)去除率的影响,由图2可知吸附效果受pH值影响较大,在酸性条件下,Cr(VI)具有更好的脱除效果,当pH=1~4时,吸附去除率均可以超过90%,这是因为酸性条件下,成型马尾松针表面的官能团被质子化,形成正电吸附中心,此时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 是Cr(VI)的主要存在形式,这些负离子通过静电吸引的作用与马尾松针表面的羰基、羟基等含氧官能团吸附,并进一步发生氧化还原反应,使Cr(VI)被还原为Cr(III),反应方程式如(6)、(7)所示^[18]。



式中: C_xOH 是成型马尾松针表面的含氧官能团; C_xO 是吸附反应后的含氧官能团。

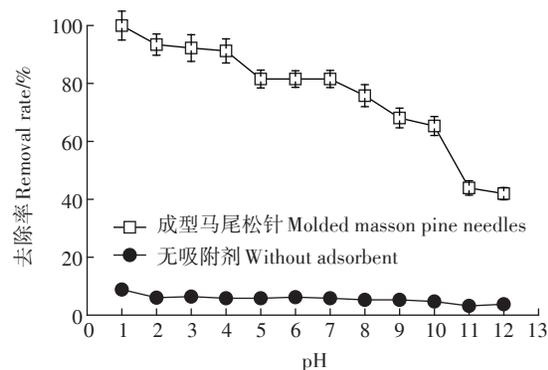


图2 溶液pH值对Cr(VI)吸附的影响

Figure 2 Effect of pH on Cr(VI) adsorption

当pH=8时,吸附去除率仅有76%,下降较为明显;pH=11时,吸附去除率仅为44%,这是因为pH值对成型马尾松针表面的官能团和Cr(VI)的存在形式产生了影响,随着 OH^- 数量增加, OH^- 可以与马尾松针表面的羧基结合, OH^- 会与Cr(VI)之间形成竞争吸附,阻碍Cr(VI)离子的扩散,且碱性环境下,Cr(VI)主要以 CrO_4^{2-} 形式存在,同 HCrO_4^- 相比, CrO_4^{2-} 需要两个活性位点,从而降低了成型马尾松针对Cr(VI)的吸附量^[19]。另外,由空白对照组曲线(图2)可知,在不放入马尾松针的情况下,溶液pH值对溶液中Cr(VI)的浓度影响微小。总之,强酸溶液中Cr(VI)的吸附去除效果好,但考虑到会给环境带来酸污染,后续实验条件选取pH为4,此时成型马尾松针的吸附率和吸附量可以分别达到92%和 $1.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 溶液初始浓度的影响

由图3可见,当 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液初始浓度从 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 依次递增至 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cr(VI)去除率从94%降低至59%;当溶液初始浓度从 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 递增至 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cr(VI)去除率下降的趋势较为平缓。由吸附量曲线可见,随着 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液浓度的增大,成型马尾松针对Cr(VI)的吸附量几乎呈直线上升趋势,可见其吸附量的增加速率快且随着溶液浓度的增大而持续增加。出现上述情况是由于增加溶液Cr(VI)初始浓度时,成型马尾松针的吸附活性位点是有限的,所

表1 成型马尾松针的动力学模型参数

Table 1 Parameters of adsorption kinetic models of molded masson pine needles

温度 Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	准一级动力学 Quasi-first-order dynamics			准二级动力学 Quasi-second-order dynamics			颗粒内扩散 Intraparticle diffusion		
	k_1/min^{-1}	$Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$k/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$	R^2	$C/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
30	0.005	1.58	0.996	1.72	2.25	0.980	0.079	0.993	-0.171
40	0.008	1.51	0.986	8.08	1.86	0.983	0.079	0.984	0.135
50	0.017	1.67	0.952	5.34	2.10	0.994	0.121	0.994	-0.149

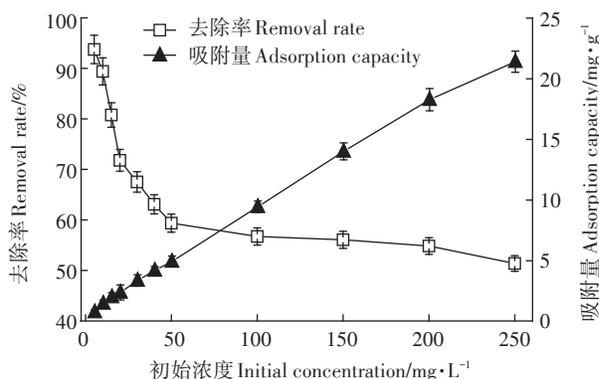


图3 溶液初始浓度对吸附效果的影响

Figure 3 Effect of initial concentration on Cr(VI) adsorption

以成型马尾松针对溶液中Cr(VI)的去除率会不断地降低,而吸附量会不断增加则是由于吸附剂表面的溶液浓度差不断增大使得推动力增加,因而吸附平衡被打破并向右移动,所以成型马尾松针的吸附容量就会不断增加^[20],可见成型马尾松针对Cr(VI)具有较大的吸附量。本研究选用10 mg·L⁻¹作为溶液初始浓度。

2.5 吸附等温模型

吸附等温线模型能反映吸附剂的吸附性能。本研究将3.0 g成型马尾松针加入到500 mL浓度为10~50 mg·L⁻¹的K₂Cr₂O₇溶液中,考察成型马尾松针对溶液Cr(VI)的吸附行为。用Langmuir和Freundlich吸附等温模型对吸附数据进行拟合,吸附等温模型及计算公式^[21]如下:

$$\text{Langmuir: } Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$\text{Freundlich: } Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

$$\text{Temkin: } Q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (10)$$

式中: Q_m 是单分子层最大吸附量, mg·g⁻¹; K_L 为Langmuir等温吸附常数, L·mg⁻¹, 与吸附自由能有关; K_F 为Freundlich吸附等温常数, mg^{1-1/n}·L^{1/n}·g⁻¹, K_F 值越高表明吸附剂的吸附容量越大; $1/n$ 是一无量纲的与吸附强度有关的系数。 K_T 是由最大的键能得出的吸附键能常数, L·mg⁻¹; b 是与吸附能有关的Temkin常数, J·mol⁻¹; R 是气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹); T 是绝对温

度, K。

由表2可知,成型马尾松针对Cr(VI)的吸附更符合Freundlich等温吸附模型,表明成型马尾松针对Cr(VI)的吸附为多层异质吸附。 $1/n$ 可以描述吸附强弱程度,拟合得到的 $1/n=0.425$,介于0.1~1之间,表明Cr(VI)易被成型马尾松针吸附^[22]。

2.6 微观形态分析

使用生物显微镜观察马尾松针成型前后及吸附前后的样貌变化,图4a、图4b和图4c分别为马尾松针原料、吸附前的成型马尾松针和吸附后的成型马尾松针在生物显微镜下观察到的图像。通过观察可见马尾松针原料的表面较为光滑,使用黏结剂制得的成型马尾松针在吸附前其表面粗糙,附有许多小颗粒的物质,而吸附后的成型马尾松针的表面又变得光滑,原来附在其表面的小颗粒物质消失了,这可能是由于小颗粒物质附在成型马尾松针表面可形成一些孔隙,为其吸附溶液中的Cr(VI)提供了一定的空间,从而有利于吸附^[23]。

2.7 吸附前后成型马尾松针的红外光谱分析

图5为吸附前后成型马尾松针的红外光谱图,在波数为3800~3000 cm⁻¹区域是-OH吸收振动区,在3377 cm⁻¹处形成强度大、峰面宽的羟基吸收峰,含量丰富的羟基主要是来自成型马尾松针的木质素和纤维素以及CMC-Na^[24];在波数为3000~2800 cm⁻¹区域是脂肪族C-H的吸收振动区,其中2922 cm⁻¹和2850 cm⁻¹的两个峰分别属于-CH₂的不对称伸缩和对称伸缩振动吸收峰^[25],吸附前后成型马尾松针的两峰变化不大;波数为1800~1000 cm⁻¹区域为含氧官能团区,此区是除羟基官能团外,羰基、羧基和醛基的主要聚集区,其中1735 cm⁻¹处伸缩振动吸收峰归属于C=O, 1622 cm⁻¹处伸缩振动吸收峰归属于C=C,在1058 cm⁻¹处出现C-O伸缩振动吸收峰^[26]。可见成型马尾松针含有羟基、羧基、羰基等含氧官能团。

2.8 成型马尾松针吸附Cr(VI)的机理分析

马尾松针本身的微孔结构和较大比表面积可以提供较多的活性点位,其表面富含羟基、羧基和羰基

表2 Langmuir、Freundlich和Temkin吸附等温线模型拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm models

Langmuir			Freundlich			Temkin		
$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2	$b/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_T/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2
5.549	0.223	0.918	1.318	0.425	0.983	2.684	4.609	0.882

3 结论

(1)成型马尾松针投加量对去除水溶液中Cr(VI)的影响较大,投加量增加会提高溶液中Cr(VI)的去除率;pH值是影响马尾松针吸附的重要因素,Cr(VI)去除率随着pH值的增大而减小,在pH 1~4时成型马尾松针对Cr(VI)的去除率超过90%;随着溶液中Cr(VI)初始浓度的增加,马尾松针对Cr(VI)的吸附量持续增加,说明其对Cr(VI)有很好的吸附潜力。

(2)成型马尾松针对Cr(VI)的吸附符合Freundlich模型,准一级动力学模型可以很好地描述吸附过程,且吸附过程存在颗粒内扩散;成型马尾松针吸附Cr(VI)的主要机制包括静电吸附、氧化还原和络合作用。

参考文献:

- [1] Sugashini S, Begum K M M S, Ramlingam A. Removal of Cr(VI) ions using Fe-loaded chitosan carbonized rice husk composite beads (Fe-CCRCB): Experiment and quantum chemical calculations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 208(7):380-387.
- [2] 左卫元, 仝海娟, 史兵方. 芒果核壳炭的制备及对水中Cr⁶⁺的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8):4135-4138.
ZUO Wei-yuan, TONG Hai-juan, SHI Bing-fang. Adsorption of Cr⁶⁺ from aqueous solutions by modified mango shell[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(8):4135-4138.
- [3] Carlos E, Barrera D, Violeta L L, et al. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 223/224(4):1-12.
- [4] Qiu J H, Zhang X F, Zhang X G, et al. Constructing Cd_{0.5}Zn_{0.5}S@ZIF-8 nanocomposites through self-assembly strategy to enhance Cr(VI) photocatalytic reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349(2):234-241.
- [5] 蓝梅, 王丽君, 张会宁, 等. 柠檬酸改性活性炭对水中Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(9):80-92.
LAN Mei, WANG Li-jun, ZHANG Hui-ning, et al. Study on adsorption performance of citric acid modified activated carbon for Cr(VI) in water[J]. *Water Treatment Technology*, 2018, 44(9):80-92.
- [6] 单鑫, 陈荟蓉, 禹洪丽, 等. 不同炭材料吸附Cr(VI)的热力学研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3):1109-1113.
SHAN Xin, CHEN Hui-rong, YU Hong-li, et al. Study of thermodynamics for adsorption of Cr(VI) by different carbon materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(3):1109-1113.
- [7] 白鹭, 吴春英, 谷风. 改性板栗壳、松子壳对Cr(VI)的吸附性能[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(9):68-72.
BAI Lu, WU Chun-ying, GU Feng. Study on adsorption characteristics of modified chestnut shell and pine nut shell on Cr(VI)[J]. *Cereals & Oils*, 2018, 31(9):68-72.
- [8] 张庆乐, 董建, 张丽青, 等. 草酸改性杨树叶对六价铬的吸附性能[J]. 环境工程, 2015, 33(5):64-69, 94.
ZHANG Qing-le, DONG Jian, ZHANG Li-qing, et al. Adsorption characteristics of hexavalent chromium on poplar leaf modified by oxalate[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(5):64-69, 94.
- [9] 黄晓敏. 马尾松针黄酮类物质的抑菌作用及成分研究[D]. 广州:仲恺农业工程学院, 2014.
HUANG Xiao-min. Study on antibacterial effect and separation active components of flavonoids from *Pinus massoniana* needles[D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2014.
- [10] Zhang X, Fu W J, Yin Y X, et al. Adsorption-reduction removal of Cr(VI) by tobacco petiole pyrolytic biochar: Batch experiment, kinetic and mechanism studies[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268(14):149-157.
- [11] 施华珍, 刘坤, 汤睿, 等. 有机改性磁性碱性钙基膨润土的制备及对Cu(II)和Mn(II)的吸附[J]. 化工进展, 2018, 37(11):4509-4521.
SHI Hua-zhen, LIU Kun, TANG Rui, et al. Organically modification of magnetic alkaline Ca-bentonite and its adsorption for Cu(II) and Mn(II)[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2018, 37(11):4509-4521.
- [12] 万仲豪, 李孟, 张倩. 间苯二胺改性磁性壳聚糖对六价铬的还原-吸附协同作用机制研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(8):3118-3126.
WAN Zhong-hao, LI Meng, ZHANG Qian. Cr(VI) removal by using magnetic chitosan particles modified by Mpd[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(8):3118-3126.
- [13] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 等. 核桃壳水热炭对六价铬的吸附特性[J]. 化工进展, 2016, 35(3):953-956.
ZHANG Shuang-jie, XING Bao-lin, HUANG Guang-xu, et al. A study on adsorption of Cr(VI) by hydrothermal carbon from walnut shell[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(3):953-956.
- [14] Cao W, Wang Z Q, Ao H T, et al. Removal of Cr(VI) by corn stalk based anion exchanger: The extent and rate of Cr(VI) reduction as side reaction[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 539(6):424-432.
- [15] 林丽娜, 黄青, 刘仲齐, 等. 生物炭-铁锰氧化物复合材料制备及去除水体砷(III)的性能研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(2):182-188.
LIN Li-na, HUANG Qing, LIU Zhong-qi, et al. Preparation of biochar-ferro manganese oxide composite material and properties of removal of arsenic(III) from aqueous solution[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(2):182-188.
- [16] Nemr A E. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(15):132-141.
- [17] 王迎亚, 施华珍, 张寒冰, 等. 磁性柠檬酸膨润土对六价铬吸附性能的研究[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(3):726-732.
WANG Ying-ya, SHI Hua-zhen, ZHANG Han-bing, et al. Research on Cr(VI) adsorption with magnetic citric acid bentonite[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2017, 31(3):726-732.

- [18] 张双杰,邢宝林,黄光许,等. 柚子皮水热炭对六价铬的吸附[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5):2731-2737.
ZHANG Shuang-jie, XING Bao-lin, HUANG Guang-xu, et al. Adsorption of Cr(VI) by hydrothermal carbon from shaddock peel[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(5):2731-2737.
- [19] 鲁秀国,段建菊,黄林长,等. 氮炭化核桃壳对Cr(VI)的吸附特性与机理[J]. 环境工程学报, 2017, 6(3):3447-3452.
LU Xiu-guo, DUAN Jian-ju, HUANG Lin-zhang, et al. Nitrogen carbonized walnut shell for Cr(VI) adsorption: Behaviors and mechanisms[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 6(3):3447-3452.
- [20] Mohammad O B, Meghdad P, Mehdi V N, et al. Batch and column studies for the adsorption of chromium(VI) on low-cost Hibiscus Cannabinus kenaf, a green adsorbent[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 68(11):80-89.
- [21] Xu X Y, Huang H, Zhang Y, et al. Biochar as both electron donor and electron shuttle for the reduction transformation of Cr(VI) during its sorption[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244(13):423-430.
- [22] 王 帅,商建英,胡克林,等. 溶液初始 pH 值及裂解温度对玉米秸秆基生物炭吸附 Cr(VI)的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(5):443-448.
WANG Shuai, SHANG Jian-ying, HU Ke-lin, et al. Impact of initial pH and pyrolysis temperature on the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions on corn straw-based materials[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(5):443-448.
- [23] Ahsan M A, Katla S K, Islam M T, et al. Adsorptive removal of methylene blue, tetracycline and Cr(VI) from water using sulfonated tea waste[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 11(2):23-40.
- [24] 何忠明,王 琮,付宏渊,等. 柚子皮吸附去除水中的六价铬和砷[J]. 环境工程, 2016, 34(6):299-302.
HE Zhong-ming, WANG Qiong, FU Hong-yuan, et al. Adsorption removal of Cr(VI)/As in aqueous solution by pomelo peel[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(6):299-302.
- [25] 暴秀丽,张静静,化党领,等. 褐煤基材料对 Cd²⁺的吸附机制[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(4):343-351.
BAO Xiu-li, ZHANG Jing-jing, HUA Dang-ling, et al. Thermodynamics and kinetics of cadmium ion adsorption onto lignite-derived amendments[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(4):343-351.
- [26] Chen Y Y, Wang B Y, Xin J, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) by modified biochar derived from *Enteromorpha prolifera*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 164(9):440-447.
- [27] Chen H X, Dou J F, Xu H B. Removal of Cr(VI) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions: Reduction to Cr(III) and biosorption[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425(8):728-735.
- [28] Jin X Y, Liu Y, Tan J, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions via reduction and adsorption by green synthesized iron nanoparticles[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 176(7):929-936.
- [29] Ding J, Pu L T, Wang Y F, et al. Adsorption and aeduction of Cr(VI) together with Cr(III) sequestration by polyaniline confined in pores of polystyrene beads[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(15):12602-12611.
- [30] Wen X, Sun N, Yan C J, et al. Rapid removal of Cr(VI) ions by densely grafted corn stalk fibers: High adsorption capacity and excellent recyclable property[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 89(9):95-104.