doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2019.04.006

研究报告——生物质材料

草酸改性甘蔗渣炭的制备及其对 Cr(Ⅵ)的吸附特性

刘雪梅, 马 闯*, 陶嘉熙

(华东交通大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘 要:以甘蔗渣(OB)为原料,先在空气氛围下高温炭化制得甘蔗渣炭(CB),再经草酸改性制得草酸改性甘蔗渣炭(COB),采用 SEM、FT-IR 和氮气吸附-脱附等温线对 3 种样品进行表征,并考察了 OB、CB 和 COB 对模拟废水中的 Cr(Ⅵ)的吸附效果。结果显示:3 种样品比表面积大小为 COB > CB > OB,其中 COB 的比表面积为 240.67 m^2/g,总孔容为 0.138 cm^3/g,平均孔径为 2.30 nm;CB 以及 COB 较 OB 的孔隙结构更发达、含氧官能团种类及数量明显增加,吸附能力提高。吸附实验结果表明:对Cr(Ⅵ)的吸附量表现为 COB > CB > OB,在 pH 值 1、投加量 0.6 g、吸附时间 100 min、吸附温度 25 ℃和 Cr(Ⅵ)质量浓度 50 mg/L 条件下 COB 对 Cr(Ⅵ)的去除率为 99.1%。吸附热力学及动力学结果显示:Langmuir 等温吸附模型能更好地反映吸附过程,吸附过程遵循准二级动力学模型,表明甘蔗渣炭对 Cr(Ⅵ)的吸附主要为化学吸附的单分子层吸附。

关键词:改性;炭化;吸附;甘蔗渣;Cr(Ⅵ)

中图分类号:TQ35;TQ424　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1673-5854(2019)04-0037-08

引文格式:刘雪梅,马闯,陶嘉熙. 草酸改性甘蔗渣炭的制备及其对 Cr(Ⅵ)的吸附特性[J]. 生物质化学工程,2019,53(4):37-44.

Preparation of Oxalic Acid Modified Bagasse Carbon and Its Adsorption Characteristics for Cr(Ⅵ)

LIU Xuemei, MA Chuang, TAO Jiaxi

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

Abstract: Using bagasse(OB) as raw material, carbon bagasse carbon(CB) was obtained by carbonization at high temperature in air atmosphere, and then oxalic acid modified bagasse carbon(COB) was prepared by oxalic acid modification. The three kinds of samples were characterized by SEM, FT-IR and nitrogen adsorption-desorption isotherms, and the adsorption effect of Cr(Ⅵ) in simulated wastewater was simulated. The characterization results showed that the specific surface area was COB > CB > OB, the specific surface area of COB was 240.67 m^2/g, the total pore volume was 0.138 cm^3/g, and the average pore diameter was 2.30 nm. The pore structures of CB and COB were more than that of OB. The types and quantities of developed and oxygen-containing functional groups of CB and COB were significantly increased, and the adsorption capacities of CB and COB were improved. The results of adsorption experiments showed that the adsorption capacities of Cr(Ⅵ) were COB > CB > OB. Under the conditions of pH value 1, dosage of COB 0.6 g, adsorption time 100 min, adsorption temperature 25 ℃ and Cr(Ⅵ) mass concentration 50 mg/L, the removal rate of Cr(Ⅵ) by COB was 99.1%. The adsorption thermodynamics and kinetics results showed that the Langmuir isotherm adsorption model could better reflect the adsorption process, and the adsorption process followed the pseudo-second-order kinetics model, indicating that the adsorption process of Cr(Ⅵ) by bagasse carbon was mainly monolayer adsorption of chemisorption.

Key word: modification; carbonization; adsorption; bagasse; Cr(Ⅵ)

收稿日期:2018-04-12

基金项目:江西省科技支撑计划项目(20161BBF60060);江西省自然科学基金资助项目(20151BAB207009)

作者简介:刘雪梅(1978—),女,江西吉安人,副教授,博士,主要从事环境监测和固体废物处理与处置研究工作;**E-mail**:lyumu@ecjtu.edu.cn

*通讯作者:马 闯(1994—),男,硕士,从事农林废弃物吸附重金属研究;**E-mail**:1668571841@qq.com。

铬是一种典型的重金属元素,主要通过铬盐生产、电镀等人类活动进入环境当中[1-2]。Cr(Ⅵ)对人体危害极大,Cr(Ⅵ)的毒性是Cr(Ⅲ)的500倍。Cr(Ⅵ)更易为人体吸收并在体内蓄积,与皮肤接触产生过敏,造成遗传性基因缺陷,甚至致癌,例如随着生物链进入到人身体内部的铬主要集中在肺部,易刺激呼吸道,引起咽喉和支气管不适。微量的六价铬即可对人类的肠胃功能造成伤害。此外,Cr(Ⅵ)在细胞代谢中可通过氧化和非氧化形式可引起DNA损伤。最常见的DNA损伤类型是因Cr-DNA结合物造成。结合物在体外还原反应中能被检测到并且可能导致细胞染色体断裂,会破坏精子和雄性生殖系统。除人体以外,铬对环境而言危害也是极大的,并具有持久危险性。因此,水体中Cr(Ⅵ)的污染治理已迫在眉睫[1-3]。有一些研究对农林废弃物进行改性并研究其对废水中Cr(Ⅵ)的吸附行为[4-8],何忠明等[7]以柚子皮为原料用于吸附水中Cr(Ⅵ),当Cr(Ⅵ)质量浓度较低时,水中Cr(Ⅵ)去除率可达91.87%。韦学玉等[8]及张明明[9]发现农作物和壳聚糖的复合而成的材料对Cr(Ⅵ)的吸附量为58.8 mg/g。甘蔗渣是常见的生物质原料,含有纤维素、半纤维素和木质素等,由于纤维素、半纤维素和木质素中含有大量化学官能团如羧基、氨基、羟基、醛基等,这些基团在某种程度上可以通过给予电子与重金属形成复合物,达到吸附重金属离子的目的。草酸由于酸性较弱,且与甘蔗渣反应后能够生成大量含氧等特征官能团,也能达到去除金属离子的目的。因此,本研究以甘蔗渣为原料,首先经过空气氛围下高温炭化后制得甘蔗渣炭(CB),再经草酸改性制得草酸改性甘蔗渣炭(COB),采用多种方法对其结构进行表征,并对其吸附Cr(Ⅵ)的行为进行研究,以期为农林废弃物或者副产物在废水重金属去除中的应用提供支持。

1 实 验

1.1 材料

广西甘蔗渣(OB),经破碎机粉碎,过150 μm筛,以去离子水反复清洗,80 ℃干燥备用。重铬酸钾、硫酸、丙酮、二苯基碳酰二肼、氢氧化钠、草酸、磷酸及盐酸,均为分析纯。

1.2 甘蔗渣炭(CB)的制备

将预处理好的甘蔗渣置于坩埚中,放入箱式气氛炉中,于空气氛围下进行炭化,以5 ℃/min从室温升至600 ℃,在600 ℃下炭化1 h后冷却至室温取出,即得甘蔗渣炭(CB),放入干燥皿中备用。

1.3 草酸改性甘蔗渣炭(COB)的制备

取8 g CB置于200 mL烧杯中,加入150 mL浓度为1 mol/L的草酸溶液,混合均匀,浸泡24 h,而后过滤去除液体部分,以去离子水洗涤至中性,80 ℃干燥后备用。

1.4 结构表征

1.4.1 *比表面积分析* 在美国麦克ASAP 2020全自动气体吸附系统上采用低温氮气吸附-脱附试验测定样品的孔容和比表面积,60 ℃下脱气4 h,然后仪器自动进行测试。

1.4.2 *SEM分析* 采用扫描电镜测定材料表面形貌及孔隙结构的变化。

1.4.3 *FT-IR分析* 采用KBr压片技术,将材料进行红外光谱扫描得到材料的红外光谱图,扫描范围为400~4000 cm^{-1},分析其官能团变化。

1.5 吸附实验

1.5.1 *模拟废水的配制* 称取于120 ℃下干燥2 h的重铬酸钾0.282 9 g,以蒸馏水溶解,移入1000 mL的容量瓶,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。配制成Cr(Ⅵ)质量浓度为100 mg/L的模拟废水,实验所需其他质量浓度的水样均由此模拟废水稀释配制。

1.5.2 *对Cr(Ⅵ)的吸附实验* 各取50 mL一定质量浓度的模拟废水置于锥形瓶中,使用HCl和NaOH调节溶液pH值(1~10),加入一定量的样品,在转速120 r/min、温度25 ℃下吸附一段时间,过滤,取滤液,根据《水质六价铬的测定——二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—1987)采用紫外可见分光光度计测定废水中Cr(Ⅵ)的含量。采用式(1)和式(2)计算Cr(Ⅵ)的去除率(η,%)和平衡吸附量(q_e,mg/g)。

$$\eta = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (2)$$

式中:C_0—吸附前废水中的 Cr(Ⅵ)质量浓度,mg/L;C_e—吸附平衡时废水中的 Cr(Ⅵ)质量浓度,mg/L;m—样品的质量,g;V—废水的体积,L。

1.6　吸附动力学研究

在转速为 120 r/min、温度 25 ℃的条件下,向锥形瓶中加入 50 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的模拟废水,分别投加 0.6 g COB(即 12 g/L)以及 0.7 g CB(14 g/L),进行吸附动力学实验。

采用式(3)、式(4)和式(5)分别对准一级动力学模型、准二级动力学模和颗粒扩散模型进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

$$q_t = k \times t^{0.5} \quad (5)$$

式中:q_t—t 时刻的吸附量,mg/g;k_1—准一级动力学模型吸附速率常数,min^{-1};k_2—准二级吸附动力学模型速率常数,g/(mg·min);t—吸附时间,min;k—颗粒扩散模型速率常数,$mg/(g \cdot min^{0.5})$。

1.7　吸附等温线研究

在温度 25 ℃、转速 120 r/min、时间 12 h 的条件下,向锥形瓶中分别加入 50 mL 初始质量浓度依次为 10、30、50、70、100 mg/L 的模拟废水,分别投加 0.6 g COB(即 12 g/L)以及 0.7 g CB(14 g/L),进行等温吸附实验。

采用式(6)和式(7)分别对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合。

$$C_e/q_e = 1/(b \times q_m) + C_e/q_m \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \times \ln C_e \quad (7)$$

式中:q_m—吸附剂的最大吸附量,mg/g;b—Langmuir 吸附常数,L/mg;C_e—平衡质量浓度,mg/L;K_F—Freundlich 吸附常数;$1/n$—Freundlich 吸附指数。

2　结果与讨论

2.1　样品结构分析

2.1.1　*比表面积及孔结构*　由表 1 可知,OB、CB 以及 COB 的 BET 比表面积、总孔容积、孔径大小均存在差别。比表面积表现为 COB > CB > OB;总孔容表现为 COB > CB > OB;平均孔径表现为 COB ≈ CB < OB,其中 COB 的比表面积为 240.67 m^2/g,总孔容为 0.138 cm^3/g,平均孔径为 2.30 nm。原因是甘蔗渣经高温炭化后,各组分之间发生反应改变了孔隙结构,经草酸改性后,孔隙结构进一步发生变化,整体表现为比表面积增加、孔容增大、孔径变小。

表 1　3 种吸附材料的比表面积及孔结构分析

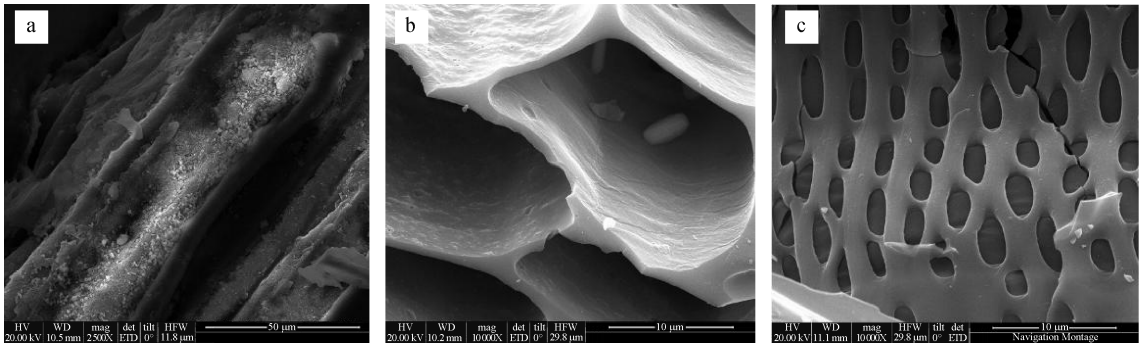
Table 1　Analysis of specific surface area of three adsorbents

样品 sample	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$) specific surface area	总孔容积/($cm^3 \cdot g^{-1}$) total pore volume	平均孔径/nm average pore size
OB	0.87	0.002	7.15
CB	162.29	0.091	2.23
COB	240.67	0.138	2.30

2.1.2　*扫描电镜*　对 3 种吸附材料进行 SEM 表征分析,结果见图 1。由图 1 可知,COB 和 CB 较 OB 孔隙结构更为发达,OB 的表面结构密实,COB 和 CB 出现了整齐排列的孔隙。

2.1.3　*红外光谱*　对 3 种吸附材料进行红外光谱分析,结果见图 2。由图 2 可知,OB 在 3420 cm^{-1} 处存在醇类的 O—H 伸缩振动吸收峰;在 2926 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰;在 2373 和 2344 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动吸收峰;1735 cm^{-1} 处吸收峰为 C═O 键的伸缩振动;1633、1606 以及 1514 cm^{-1} 处的

吸收峰为 N—H 键的面内弯曲振动;1426 cm^{-1}处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动;1376 和 1328 cm^{-1}处是纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰;1249 和 1163 cm^{-1}处的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动;1052 cm^{-1}处的吸收峰为 C—O—C 的叠加振动吸收峰; 834 cm^{-1}处存在醛类的 C—H(面外)弯曲振动吸收峰;605 cm^{-1}处的吸收峰为—NH_2的面外振动。

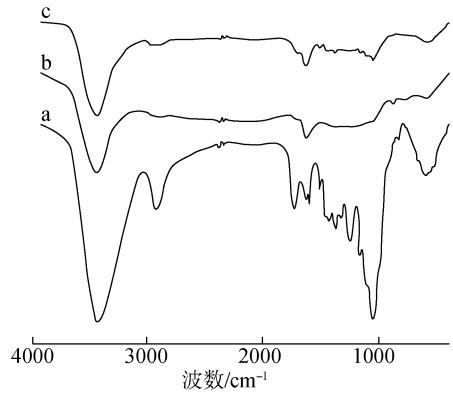


a. OB; b. CB; c. COB

图 1 3 种吸附材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of three kinds of adsorbents

CB 在 3420 cm^{-1}处的醇类 O—H 伸缩振动吸收峰移至 3432 cm^{-1}处;2926 cm^{-1}处的 C—H 伸缩振动吸收峰移至 2972 cm^{-1}处;2886 cm^{-1}处为新增的 C—H 的伸缩振动吸收峰;1633 cm^{-1}的 N—H 键的面内弯曲振动吸收峰移至 1625 cm^{-1}处;1376 和 1328 cm^{-1}处的纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰减少为 1 个,并移至 1383 cm^{-1}处;1249 cm^{-1}处的 C—O 键的伸缩振动吸收峰移至 1251 cm^{-1}处;1163 cm^{-1}处 C—O 键的伸缩振动吸收峰移至1167 cm^{-1}处;1124 cm^{-1}处新增 C—O 键的伸缩振动吸收峰;834 cm^{-1}处的醛类的 C—H(面外)弯曲振动吸收峰移至 817 cm^{-1}处;878 cm^{-1}处新增醛类的 C—H(面外)弯曲振动吸收峰;754 cm^{-1}处新增—NH_2面外振动吸收峰;605 cm^{-1}处的—NH_2的面外振动吸收峰移至 601 cm^{-1}处;616 cm^{-1}处为新增的—NH_2的面外振动吸收峰。



a. OB; b. CB; c. COB

图 2 3 种吸附剂的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of three kinds of adsorbents

COB 在 3420 cm^{-1}处的醇类 O—H 伸缩振动吸收峰移至 3433 cm^{-1}处;2973 和 2894 cm^{-1}处为 C—H 的伸缩振动吸收峰;1633 cm^{-1}处的 N—H 键的面内弯曲振动吸收峰移至 1630 cm^{-1}处,1606 和 1514 cm^{-1}处的吸收峰消失;1426 cm^{-1}处的 C—H 键的伸缩振动吸收峰移至 1405 cm^{-1}处;1376 cm^{-1}处的纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰移至 1385 cm^{-1}处,1328 cm^{-1}处的吸收峰消失;1088 cm^{-1}处为 C—O—C 的叠加振动吸收峰;834 cm^{-1}处的醛类的 C—H(面外)弯曲振动吸收峰移至 799 cm^{-1}处;605 cm^{-1}处的—NH_2的面外振动吸收峰移至 675 cm^{-1}处;468 cm^{-1}处为新增的 C—H 键的伸缩振动吸收峰。

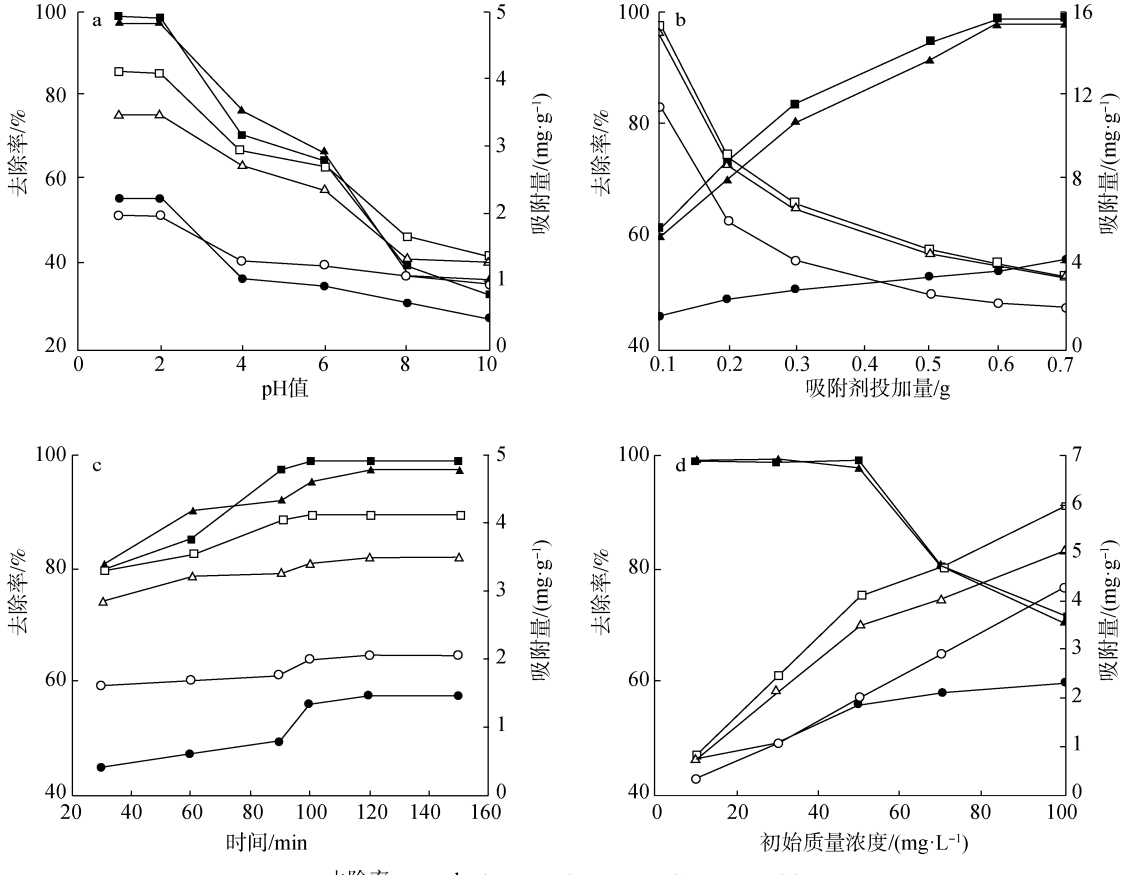
由上述分析可知,COB 和 CB 较 OB 的 C—H 的变形振动吸收峰强度及数量减少,C—O 键的伸缩振动吸收峰增多,故 COB 和 CB 的芳香化程度提高,且选择性地保存了含氧基团,为阳离子-π 作用提供更多活性位点[10]。此外,COB 及 CB 与 OB 相比新增的一些含氧官能团,可通过氧化还原[4-5]以及络合作用[11]大大增加对废水中 Cr(Ⅵ)的吸附。CB 新增的氨基以及 COB 新增的 C—H 键的伸缩振动吸收峰能在酸性条件下发生质子化反应,提高对 Cr(Ⅵ)的吸附能力。

2.2 不同条件对吸附效果的影响

2.2.1 *初始废水 pH 值* 在 COB 投加量 0.6 g、吸附时间 100 min,CB 投加量 0.7 g、吸附时间 120 min

条件下,将 3 种吸附剂分别投加到 50 mL Cr(Ⅵ)质量浓度为 50 mg/L 的模拟废水溶液中,研究初始废水 pH 值对 Cr(Ⅵ)去除率的影响,结果见图 3(a)。由图 3(a)可知,对 Cr(Ⅵ)去除率总体表现为 COB > CB > OB。与 OB 相比,CB 及 COB 对 Cr(Ⅵ)的去除率有显著的提高。随着废水 pH 值从 2 升至 10,3 种吸附剂对 Cr(Ⅵ)去除率都逐渐下降。废水 pH 值为 2 时,OB 和 CB 对 Cr(Ⅵ)去除率最高,分别为 56.1% 和 97.7%;废水 pH 值为 1 时,COB 对 Cr(Ⅵ)去除率最高,为 99.1%。这是因为在不同 pH 值条件下,金属铬在水溶液中以不同形态存在[12-15]。酸性条件下铬离子的主要存在形态为 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 $HCrO_4^-$[12-14,16-17], pH 值 1 时 $HCrO_4^-$ 占主导地位[6,18-19],pH 值 2 ~ 6 时 $Cr_2O_7^{2-}$ 占主导地位[19];碱性条件下铬离子主要为 CrO_4^{2-}[12-15,19]。当 pH 值较低时,存在大量 H^+ 使得吸附剂官能团发生质子化反应,吸附剂中心带正电荷,有利于对 Cr(Ⅵ)的吸附[11];而随着 pH 值的升高,OH^- 不断增加,官能团发生去质子化反应,因此在竞争吸附和静电排斥 2 种作用下,吸附效果降低。由于 COB 表面含碳和含氧官能团较 OB 增多,因此官能团质子化后 COB 携带更多正电荷;且含氧官能团会与 Cr(Ⅵ)发生氧化还原作用,使得金属铬由毒性高的价态转化为毒性低的价态,即 Cr(Ⅵ)转变为 Cr(Ⅲ)。因此 COB 对 Cr(Ⅵ)去除率较高。CB 未经草酸改性,无草酸根离子,但含氧官能团较 OB 增多,故 CB 对Cr(Ⅵ)去除率比 OB 高。因此,COB 吸附 Cr(Ⅵ)时,废水最佳 pH 值为 1;CB 吸附 Cr(Ⅵ)时,废水最佳 pH 值为 2。

2.2.2　*吸附剂投加量*　将 3 种吸附剂分别投加到 50 mL Cr(Ⅵ)质量浓度为 50 mg/L 的模拟废水溶液中,其中,COB 在废水 pH 值 1、吸附时间 100 min 条件下进行实验,CB 在废水 pH 值 2、吸附时间 120 min 条件下进行实验,研究不同投加量对 Cr(Ⅵ)吸附效果的影响,结果见图 3(b)。



a. pH 值 pH value; b. 吸附剂投加量 absorbent addition; c. 时间 time; d. 初始质量浓度 initial mass concentration

图 3　吸附条件对 Cr(Ⅵ)去除率和吸附量的影响

Fig. 3　Effect of adsorption conditions on Cr(Ⅵ) removal rate and adsorption capacity

由图3(b)可知,与OB相比,CB及COB对Cr(Ⅵ)去除率显著提高。投加量越大,吸附活性位点不断增加,CB对Cr(Ⅵ)去除率不断增高,最高达到97.7%;COB去除率最高达到99.1%;而OB对Cr(Ⅵ)去除率最大仅为56.1%,当吸附剂投加量为0.6 g时,继续投加吸附剂,吸附效果基本不再发生变化。这是由于吸附剂较多时,吸附剂本身会发生颗粒黏附,碰撞概率加大,同时Cr(Ⅵ)与吸附剂表面的官能团反应时受到了阻力作用(活性位点排斥)[20],因此发生吸附抑制,导致效果不佳[21-22]。由于COB及CB比表面积及孔容远大于OB,故在相同投加量时,COB及CB所提供的活性位点远多于OB,因此COB对Cr(Ⅵ)去除率更高。结合本实验,COB投加量以0.6 g最为适宜;CB投加量以0.7 g最为适宜。

2.2.3 *吸附时间* COB投加量0.6 g、废水pH值1时,CB投加量0.7 g、废水pH值2时,将3种吸附剂分别投加到50 mL Cr(Ⅵ)质量浓度50 mg/L的模拟废水溶液中,研究3种吸附剂在不同吸附时间下对Cr(Ⅵ)的吸附效果,结果见图3(c)。

由图3(c)可知,随着吸附时间的延长,3种甘蔗渣对Cr(Ⅵ)去除率和吸附量都不断提高,当时间为100 min时,COB对Cr(Ⅵ)的去除率达到最大,为99.1%;当时间为120 min时,OB和CB对Cr(Ⅵ)去除率达到最大,分别为56.1%和97.7%,此后去除率趋于稳定。

2.2.4 *模拟废水初始质量浓度* COB投加量0.6 g、废水pH值1、吸附时间100 min时,CB投加量0.7 g、废水pH值2、吸附时间100 min时,将3种吸附剂分别投加到50 mL的模拟废水溶液中,研究3种吸附剂在不同初始质量浓度下对Cr(Ⅵ)的吸附效果,结果见图3(d)。

由图3(d)可知,当废水初始质量浓度为10~50 mg/L时,CB及COB对Cr(Ⅵ)的去除率几乎不变,当废水初始质量浓度为50~100 mg/L时,CB及COB对Cr(Ⅵ)的去除率迅速减小,原因是Cr(Ⅵ)质量浓度较低(10~50 mg/L)时,吸附剂提供的活性位点数量远大于Cr(Ⅵ)的数量,故CB以及COB对Cr(Ⅵ)的去除率均较高,而当Cr(Ⅵ)质量浓度超过50 mg/L时,此时活性位点数少于Cr(Ⅵ)的数量,出现竞争吸附[23]。OB对Cr(Ⅵ)去除率随着废水质量浓度增大在不断的上升,这是由于普通甘蔗渣的吸附能力有限,无论废水质量浓度大或者小对其吸附能力影响很小,故去除率较缓慢地上升。总体而言,去除率表现为COB≈CB>OB,较佳的废水初始质量浓度为50 mg/L。

2.3 吸附动力学

由图4可知,以COB和CB吸附Cr(Ⅵ)质量浓度为50 mg/L的模拟废水溶液,COB和CB对Cr(Ⅵ)的吸附量随着时间的延长在不断变大,且在相同时间时,COB对Cr(Ⅵ)的吸附量大于CB。从图上曲线斜率随着时间的延长而不断变小可知,2种吸附剂对Cr(Ⅵ)的吸附速率在不断减小,COB在60 min时已经达到饱和吸附量的85.3%;CB在30 min时已经达到饱和吸附量的80.6%。对Cr(Ⅵ)的吸附可分为2个阶段,在前60 min,COB和CB含有大量的吸附位点,对Cr(Ⅵ)的吸附速率很快,为快速吸附;随着吸附时间的延长,吸附位点逐渐被Cr(Ⅵ)占据,由于受到表面性质以及传质阻力的影响,对Cr(Ⅵ)的吸附速率逐渐减慢,100 min以后,COB吸附达到饱和,CB在120 min后达到饱和[24]。

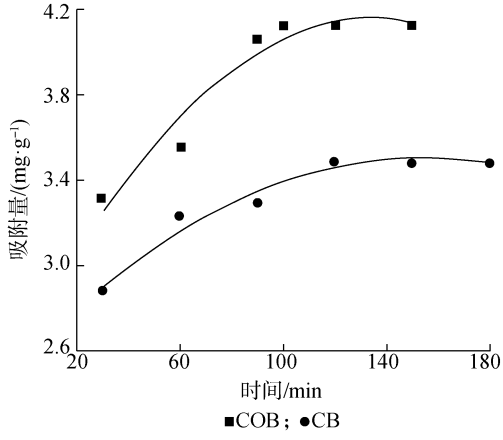


图4 COB和CB对Cr(Ⅵ)的吸附动力学模型

Fig. 4 Adsorption kinetic model of Cr(Ⅵ) on COB and CB

为了更加具体地研究COB和CB对Cr(Ⅵ)的吸附动力学,对实验数据进行了3种动力学拟合,具体的动力学模型参数如表2所示。

由表 2 可知,3 种动力学模型均与吸附过程相符,但准二级动力学模型更符合 COB 及 CB 吸附 Cr(Ⅵ)动力学过程($R^2>0.99$),表明化学吸附对 2 种吸附剂吸附Cr(Ⅵ)过程产生贡献。由于颗粒内部扩散模型拟合方程不经过原点,表明吸附 Cr(Ⅵ)过程中颗粒内扩散不是唯一的控制步骤,还包含液膜扩散、表面吸附 2 个阶段共同作用。由此可推断出,2 种吸附剂对 Cr(Ⅵ)的吸附机理大致包含液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散 3 个吸附阶段[24-25]。

表 2　吸附动力学模型拟合参数

Table 2　Fitted parameters of adsorption kinetic model

吸附剂 adsorbent	实验吸附量/(mg·g^{-1}) experimental adsorption	准一级动力学模型 pseudo first-order kinetic model			准二级动力学模型 pseudo second-order kinetic model			颗粒内部扩散模型 particle internal diffusion equation	
		q_e/(mg·g^{-1})	k_1/min^{-1}	R^2	q_e/(mg·g^{-1})	k_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	R^2	k/(mg·g^{-1}·min$^{-0.5}$)	R^2
COB	4.2	5.06	0.054	0.8174	4.505	0.0189	0.9963	0.1389	0.8665
CB	3.6	2.438	0.0412	0.8413	3.664	0.0332	0.9994	0.0762	0.8821

2.4　吸附等温线

由图 5 可知,在 COB 和 CB 对 Cr(Ⅵ)的吸附过程中,吸附量和 Cr(Ⅵ)的质量浓度之间有一定的联系,可以看出 2 种吸附剂对 Cr(Ⅵ)的平衡吸附量随着 Cr(Ⅵ)的平衡质量浓度的增大而增大,吸附等温线均为Ⅰ型。图中曲线的斜率都随着 Cr(Ⅵ)的平衡质量浓度的增大而减小,且最终斜率基本为 0,故 2 种吸附剂对 Cr(Ⅵ)的吸附速率都在逐渐减小,最终变为 0。但在相同平衡质量浓度下,COB 对 Cr(Ⅵ)的吸附量大于 CB 对 Cr(Ⅵ)的吸附量。COB 和 CB 对 Cr(Ⅵ)的吸附效率随着 Cr(Ⅵ)的平衡质量浓度的增大而减小,但是吸附效率的下降速率远小于吸附量上升的速率[24]。

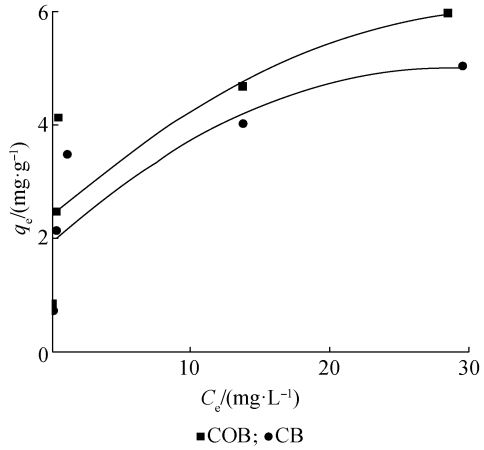


图 5　COB 和 CB 对 Cr(Ⅵ)的吸附等温线

Fig. 5　Adsorption isotherms of Cr(Ⅵ) on COB and CB

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合,结果见表 3。

表 3　Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合参数

Table 3　Fitted parameters of Langmuir and Freundlich equations

吸附剂 adsorbent	Langmuir 等温吸附方程 Langmuir isothermal adsorption equation			Freundlich 等温吸附方程 Freundlich isothermal adsorption equation		
	q_m/(mg·g^{-1})	b/(L·mg^{-1})	R^2	K_F	$1/n$	R^2
COB	5.893	1.081	0.9859	2.677	0.778	0.6687
CB	5.013	1.034	0.9985	0.821	0.371	0.7685

由表 3 可知,2 种吸附剂对 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线都与 Langmuir 等温吸附模型拟合较好($R^2>0.98$),表明吸附过程以单分子层吸附为主。CB 吸附 Cr(Ⅵ)时,由 Freundlich 等温吸附方程中 $1/n=0.371<1$ 可知,CB 对 Cr(Ⅵ)的吸附过程较容易进行(当 $1/n<1$ 即为优惠型吸附);COB 吸附 Cr(Ⅵ)时,由 Freundlich 等温吸附方程中 $1/n=0.778<1$ 可知,COB 对 Cr(Ⅵ)的吸附也为优惠吸附,此吸附过程也较容易进行[24]。

3　结 论

3.1　甘蔗渣炭(CB)和草酸改性甘蔗渣炭(COB)的结构形态较普通甘蔗渣(OB)发生了较大变化,主要表现为有明显的孔隙,比表面积和总孔容均表现为 COB > CB > OB。且 CB 及 COB 较 OB 官能团增

多,其中含氧官能团的增加为 COB 对 Cr(Ⅵ)吸附提供主要贡献。

3.2 通过考察不同条件对吸附效果的影响,结果发现:3 种样品对 Cr(Ⅵ)的吸附量及去除率表现为 COB > CB > OB。其中 COB 吸附 Cr(Ⅵ)的最佳实验条件为废水初始质量浓度 50 mg/L、吸附温度 25 ℃、废水 pH 值 1、COB 投加量 0.6 g、吸附时间 100 min、转速 120 r/min;在此条件下去除率达到 99.1%。

3.3 CB 及 COB 对 Cr(Ⅵ)的吸附等温线为Ⅰ型,Langmuir 等温吸附模型能较好地拟合出吸附过程,表明吸附以单分子层吸附为主。准二级动力学模型能较好地拟合出吸附动力学行为,2 种吸附剂在吸附 Cr(Ⅵ)过程中,均可分为慢速吸附和快速吸附。

参考文献:

[1]白春,成浪,罗霞娟,等. 不同方式干燥的香蕉皮吸附六价铬性能研究[J]. 广东化工,2016,43(20):26-27,31.

[2]丁绍兰,常娥,齐建敏. 废弃皮革制品屑对六价铬的吸附性能研究[J]. 中国皮革,2012,41(3):1-3,12.

[3]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.

[4]PARK D,LIM S,YUN Y,et al. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction[J]. Chemosphere,2007,70(2):298-305.

[5]MUTHUSAMY S,VENKATACHALAM S,JEEVAMANI P M K,et al. Biosorption of Cr(Ⅵ) and Zn(Ⅱ) ions from aqueous solution onto the solid biodiesel waste residue:Mechanistic, kinetic and thermodynamic studies[J]. Environmental Science and Pollution Research,2014,21(1):593-608.

[6]SINGHA B,DAS S K. Biosorption of Cr(Ⅵ) ions from aqueous solutions:Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies[J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces,2011,84(1):221-232.

[7]何忠明,王琼,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(增刊):299-302.

[8]韦学玉,刘志刚,万耀强,等. 磁性壳聚糖纳米材料对水中 Cu(Ⅱ)吸附性能的研究[J]. 华东交通大学学报,2017,34(4):129-136.

[9]张明明. 生物炭改性材料的制备及其对水体中六价铬的吸附机理研究[D]. 长沙:湖南大学,2016.

[10]朱银涛,李业东,王明玉,等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. 农业环境科学学报,2018,37(1):179-185.

[11]李江兵,夏明,丁纯梅,等. 酸改性活性炭对废水中六价铬吸附效果的研究[J]. 环境与健康杂志,2013,30(1):69-71.

[12]刘超,杨永哲,宛娜. 铝污泥吸附六价铬的特征和机理[J]. 环境工程学报,2013,7(1):97-102.

[13]周晓倩,郭华明,赵凯. 改性天然菱铁矿去除水中六价铬[J]. 环境工程学报,2015,9(9):4171-4177.

[14]谭秋荀,张可方,赵焱,等. 活性氧化铝对六价铬的吸附研究[J]. 环境科学与技术,2012,35(6):130-133.

[15]郭方颖. 改性磁性氧化石墨烯材料制备及其对水中六价铬离子的吸附机理研究[D]. 长沙:湖南大学,2016.

[16]刘中华,范传芳,张记市,等. 啤酒糟及其生物炭吸附废水中 Cr(Ⅵ)[J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版),2017(4):19-24.

[17]KWAK H W,KIM M K,LEE J Y,et al. Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium(VI) removal[J]. Algal Research,2015,7:92-99.

[18]黄增尉,周泽广. 交联壳聚糖处理电镀废水中铬(Ⅵ)的研究[J]. 广西民族大学学报(自然科学版),2006,12(4):100-103.

[19]GAGRAI M K,DAS C,GOLDER A K. Reduction of Cr(Ⅵ) into Cr(Ⅲ) by *Spirulina* dead biomass in aqueous solution:Kinetic studies[J]. Chemosphere,2013,93(7):1366-1371.

[20]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.

[21]鲁秀国,段建菊,黄林长,等. 炭化核桃壳对废水中 Cr(Ⅵ)的吸附[J]. 化工环保,2016,36(6):611-616.

[22]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,2017,11(6):3446-3452.

[23]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):950-956.

[24]刘莹,刘晓晖,王炜亮,等. 棉花秸秆黑炭对 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. 环境污染与防治,2018(3):291-295,300.

[25]张鹏会,李艳春,胡浩斌,等. 银杏叶生物炭对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 环境污染与防治,2017(11):1229-1234.