

异介质甘蔗渣基水热炭对 Cr(VI) 的吸附特性

刘雪梅 马 闯* 吴 凡 赵 蓓

(华东交通大学土木建筑学院,南昌 330013)

摘 要 采用甘蔗渣分别成功制得草酸条件下的甘蔗渣基水热炭(OBC)和硫酸条件下的蔗渣基水热炭(SBC),研究草酸和硫酸 2 种酸性条件下甘蔗渣水热炭对模拟废水中的六价铬离子[Cr(VI)]的吸附效果。制得的 OBC、SBC 的 BET 比表面积分别为 $19.5767\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20.086\text{m}^2/\text{g}$,总孔容分别为 $0.108316\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.158686\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径分别为 22.1316nm 、 31.6004nm ,具有较好的孔隙结构。在 Cr(VI)溶液 $\text{pH}=2.0$,浓度为 50mg/L ,SBC 用量为 0.7g ,吸附时间为 90min 条件下,SBC 对 Cr(VI)的去除率最高达到 99.8% ,具有较好的去除效果。

关键词 甘蔗渣,水热炭,吸附,六价铬离子

Adsorption characteristics of different medium bagasse-based hydrothermal charcoal on Cr(VI)

Liu Xuemei Ma Chuang Wu Fan Zhao Bei

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

Abstract Bagasse-based hydrothermal charcoal (OBC) under oxalic acid conditions and bagasse-based hydrothermal charcoal (SBC) under sulphuric acid conditions were successfully prepared from bagasse,and the water-carbon charcoal simulation of sugarcane bagasse under oxalic acid and sulfuric acid conditions was studied. The adsorption effect of six-membered ions [Cr(VI)] in wastewater. The prepared OBC and SBC had BET specific surface area of $19.5767\text{m}^2/\text{g}$ and $20.086\text{m}^2/\text{g}$, respectively. The total pore volume were $0.108316\text{cm}^3/\text{g}$, $0.158686\text{cm}^3/\text{g}$, and the average pore diameter were 22.1316nm and 31.6004nm , respectively. The pore structure was good. The chromium (VI) solution had pH of 2.0, the concentration was 50mg/L , SBC dosage was 0.7g , and adsorption time of 90 minutes. The removal rate of chromium (vi) by SBC was up to 99.8% , which was better removal.

Key words bagasse, hydrothermal charcoal, adsorption, Cr(VI)

铬是一种典型的重金属元素,主要通过铬盐生产行业、电镀等进入环境中^[1-2],对环境危害极大。因此,水体中六价铬离子[Cr(VI)]的污染治理迫在眉睫^[1-3]。许多学者采用农林废弃物或者对农林废弃物进行改性研究其对废水中 Cr(VI)的吸附行为^[4-6],何忠明等^[7]以柚子皮为原料研究发现,在水中 Cr(VI)浓度较低条件下,对水中 Cr(VI)的去除率可达 91.87% 。韦学玉等^[8-9]发现农作物和壳聚糖的复合而成的材料对重金属有极大的吸附效果。

本研究以甘蔗渣(OB)为原料,在不同酸性介质条件下,经过 190°C 炭化后,分别制得草酸条件下的甘蔗渣基水热炭(OBC)和硫酸条件下的蔗渣基水热炭(SBC),通过对影响吸附效果的因素进行优化,

为农林废弃物或副产物在废水重金属处理应用提供材料支撑。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

OB,广西壮族自治区;重铬酸钾、二苯基炭酰二肼,均为分析纯,江西赣仪有限公司;硫酸、草酸、盐酸,均为分析纯,长城化工有限公司;丙酮、氯化氢、氢氧化钠、去离子水,均为分析纯,南昌勇前贸易有限公司。

高速多功能粉碎机(HCP-100 型),华晨有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;水热反应釜(PTHW-50mL 型),郑州华瑞仪

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(20151BAB207009)

作者简介:刘雪梅(1978-),女,副教授,主要从事环境监测和固体废物处理与处置的研究。

联系人:马闯(1994-),男,硕士,主要从事农林废弃物的研究。

器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;比表面积和孔径分布分析仪(Autosorb1-iQ-MP 型),美国康塔公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Tensor 27 型),德国布鲁克公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,L5S 型),上海精科有限公司;电子分析天平(AL204 型),梅特勒有限公司;pH 计(pHS-3E 型),上海仪电有限公司;数显测速恒温摇床(SHZ-82A 型),上海知楚有限公司等。

1.2 样品的制备

1.2.1 OBC 的制备

称取甘蔗,采用高速多功能粉碎机(HCP-100 型,华晨有限公司)粉碎,过 100 目筛,以去离子水反复清洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃干燥,制得甘蔗渣备用。准确称取 5g 经预处理的甘蔗渣,置于水热反应釜(PTHW-50mL 型,郑州华瑞仪器有限公司)中,加入 200mL 浓度为 1mol/L 的草酸溶液,190℃炭化 4h 后,将其取出冷却至室温,用去离子水将炭化后甘蔗渣洗至中性,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)100℃干燥 7h 后,即制得 OBC。为保证水热炭用量的充足,重复 3 次。

1.2.2 SBC 的制备

称取甘蔗,采用高速多功能粉碎机(HCP-100 型,华晨有限公司)粉碎,过 100 目筛,采用去离子水反复清洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃干燥备用。准确称取 5g 经预处理的甘蔗渣,置于水热反应釜(PTHW-50mL 型,郑州华瑞仪器有限公司)中,加入 200mL 浓度为 1mol/L 的硫酸溶液,采用 190℃条件下炭化 4h 后将其取出冷却至室温,用去离子水将炭化后甘蔗渣洗至中性,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)100℃干燥 7h 后,即制得 SBC。为保证水热炭用量充足,重复 3 次。

1.3 模拟废水的配制

称取采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃干燥 2h 的重铬酸钾 0.2829g,用蒸馏水溶解后,移入 1000mL 的容量瓶,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。配制成 Cr(VI)浓度为 100mg/L 的模拟废水,其他浓度的水样均由此模拟废水稀释配制。

1.4 样品的测试

采用比表面积和孔径分布分析仪(Autosorb1-iQ-MP 型,美国康塔公司)对样品的比表面积和孔

径进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)观察样品的形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Tensor 27 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。

根据《水质六价铬的测定——二苯炭酰二肼分光光度法》(GB7467—1987)测定废水中 Cr(VI)的含量,在 25℃条件下,称取不同浓度的 Cr(VI)溶液 50mL 于 250mL 锥形瓶中,以 0.1mol/L 氯化氢及 0.1mol/L 氢氧化钠调节溶液 pH,在不同的锥形瓶中加入一定量的 OBC 或 SBC,采用数显测速恒温摇床(SHZ-82A 型,上海知楚有限公司)120r/min 振荡一定时间,静置片刻后过滤,取上清液测定溶液中 Cr(VI)含量。

Cr(VI)的去除率(η)计算见式(1)。平衡吸附量计算(q_e)见式(2)。

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中, η 为去除率,%; q_e 为平衡吸附量,mg/g; ρ_0 为吸附前废水中的 Cr(VI)质量浓度,mg/L; ρ_e 为吸附平衡时废水中的 Cr(VI)质量浓度,mg/L; m 为甘蔗渣的质量,g; V 为废水的体积,L。

在吸附温度为 25℃,转速为 120r/min,吸附时间为 12h 条件下,分别称取 50mL Cr(VI)浓度依次为 10、30、50、70、100mg/L 的水样于各个锥形瓶中共分为 2 组,在一组锥形瓶中分别投加 0.7g OBC,在另一组锥形瓶中分别投加 0.7g SBC,进行等温吸附实验。并采用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温吸附方程对数据进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 比表面积、总孔容、平均孔径分析

不同甘蔗渣的比表面积、总孔容、平均孔径参数见表 1。从表 1 可知,OB、OBC、SBC 的 BET 比表面积分别为 0.874m²/g、19.5767m²/g、20.086m²/g,总孔容分别为 0.001564cm³/g、0.108316cm³/g、0.158686cm³/g,平均孔径分别为 7.1528nm、22.1316nm、31.6004nm,比表面积 SBC 与 OBC 相差不大,但是都>OB;总孔容 SBC>OBC>OB;平均孔径 SBC>OBC>OB。原因是甘蔗渣在 190℃温度条件下,甘蔗渣组分之间发生反应改变了孔隙结构,故经水热炭化后的甘蔗渣比表面积增加、孔容增大、孔径变大。而硫酸造孔能力强于草酸,所以 SBC 比 OBC 的孔隙结构更为发达。

表 1 不同甘蔗渣的比表面积、总孔容、平均孔径参数

样品种类	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
OB	0.8748	0.001564	7.1528
OBC	19.5767	0.108316	22.1316
SBC	20.0866	0.158686	31.6004

2.2 SEM 分析

OB、OBC 和 SBC 的 SEM 图见图 1。从图 1(a) 可以看出,OB 为柱状,主要为大孔结构,表面较为平整密实,只有少量的裂缝。从图 1(b)可以看出,OBC 水热炭结构松散,为整齐多层状结构,每层出现了大量整齐排列的孔隙。从图 1(c)可以看出,SBC 结构松散,为蜂窝层状结构,每层出现了大量整齐排列的孔隙。

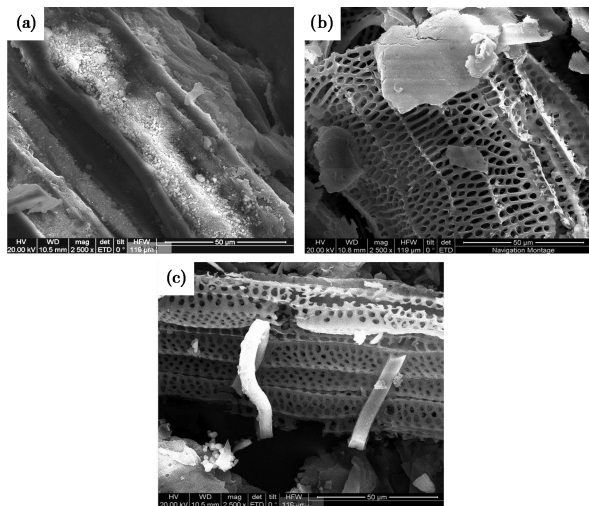


图 1 OB、OBC 和 SBC 的 SEM 图
[(a)OB;(b)OBC;(c)SBC]

2.3 FT-IR 分析

OB、OBC 和 SBC 的 FT-IR 谱图见图 2。从图 1(a)可以看出,OB 在 3419cm⁻¹处存在醇类的 O—H 伸缩振动吸收峰,在 2926cm⁻¹为 C—H 的伸缩振动吸收峰,在 2373cm⁻¹处和 2344cm⁻¹处为 P—H 的伸缩振动吸收峰,1735cm⁻¹处吸收峰为 C=O 键的伸缩振动峰,1633cm⁻¹和 1606cm⁻¹以及 1514cm⁻¹处的吸收峰为 N—H 键的面内弯曲振动峰,1426cm⁻¹处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动峰,1376cm⁻¹和 1328cm⁻¹处是纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰,1249cm⁻¹和 1163cm⁻¹处的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动峰,1052cm⁻¹处的吸收峰为 C—O—C 的叠加振动吸收峰,834cm⁻¹处存在醛类的 C—H 弯(面外)曲振

动吸收峰,605cm⁻¹处的吸收峰为—NH₂ 的面外振

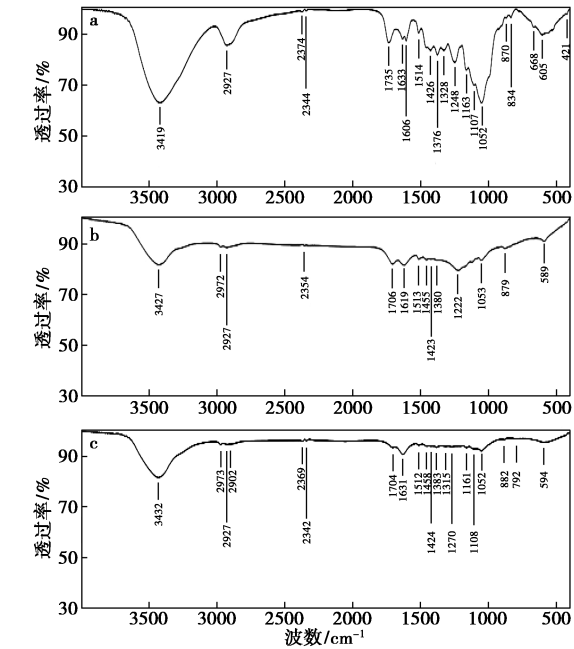


图 2 OB、OBC 和 SBC 的 FT-IR 谱图
[(a)OB;(b)OBC;(c)SBC]

从图 2(b)可以看出,OBC 在 3419cm⁻¹处的醇类 O—H 伸缩振动吸收峰变强移至 3434cm⁻¹处,1735cm⁻¹处的 C=O 键的伸缩振动吸收峰移至 1701cm⁻¹处,1627cm⁻¹处和 1512cm⁻¹处吸收峰为 N—H 键的面内弯曲振动峰,比 OB 减少了 1 个吸收峰,1426cm⁻¹处的 C—H 键的伸缩振动吸收峰移至 1461cm⁻¹处,1383cm⁻¹处是纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰,比 OB 吸收峰减少了 1 个且发生了偏移,1215cm⁻¹和 1170cm⁻¹处的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动峰,发生了偏移,且新增了 1119cm⁻¹处的 C—O 键的伸缩振动吸收峰,1052cm⁻¹处的 C—O—C 的叠加振动吸收峰移至 1023cm⁻¹处,834cm⁻¹处存在醛类的 C—H 弯(面外)曲振动吸收峰移至 830cm⁻¹处,且新增了 800cm⁻¹处的醛类的 C—H 弯(面外)曲振动吸收峰,594cm⁻¹处为新的 C—I 键伸缩振动吸收峰。

从图 2(c)可以看出,SBC 在 3419cm⁻¹处的醇类 O—H 伸缩振动吸收峰移至 3432cm⁻¹处,2973cm⁻¹处为新增 C—H 的伸缩振动吸收峰,1735cm⁻¹处的 C=O 键的伸缩振动吸收峰移至 1704cm⁻¹处,1631cm⁻¹和 1512cm⁻¹处的吸收峰为 N—H 键的面内弯曲振动峰,比炭化前的减少了 1 个吸收峰,1458cm⁻¹处的吸收峰为新增的 C—H 键

的伸缩振动峰, 1376cm^{-1} 和 1328cm^{-1} 处是纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰分别移至 1383cm^{-1} 和 1315cm^{-1} 处, 1249cm^{-1} 处的 C—O 键的伸缩振动吸收峰移至 1270cm^{-1} 处, 1206cm^{-1} 处为新增的 C—O 键的伸缩振动吸收峰, 1108cm^{-1} 处的吸收峰为新增的 C—O 键的伸缩振动 834cm^{-1} 处存在醛类的 C—H 弯(面外)曲振动吸收峰移至 879cm^{-1} 处, 589cm^{-1} 处为新的 C—I 键伸缩振动吸收峰。

由此可见, OBC 以及 SBC 较 OB 吸收峰位置发生了偏移, 新增了含氧官和含炭官能团, 所以 OBC 及 SBC 通过氧化还原作用^[4-5] 或络合作用^[10] 对 Cr(VI) 吸附效果大大增加。又 SBC 新增的官能团种类及数量较 OBC 更多, 因此 SBC 对 Cr(VI) 吸附效果最强。

2.4 对 Cr(VI) 去除率分析

2.4.1 初始废水 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响

初始废水 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响见图 3。从图可以看出, 在初始废水 pH 为 1.0~2.0 条件下, OB、OBC 和 SBC 对 Cr(VI) 的去除率变化幅度非常小; 在初始废水 pH = 2.0 条件下, OB 对 Cr(VI) 的去除率为 56.1%, OBC 对 Cr(VI) 的去除率为 97.9%, SBC 对 Cr(VI) 的去除率最高, 为 99.8%, SBC 及 OBC 较 OB 对 Cr(VI) 去除率有显著的提高, 这是因为在不同 pH 条件下, 金属铬在水溶液中以不同形态存在^[11-14], 在酸性条件下铬离子的主要存在形态为重铬酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)、铬酸氢根(HCrO_4^-)^[11-13, 15-16], 在 pH = 1 条件下 HCrO_4^- 占主导地位^[17-19], pH 为 2~6 条件下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 占主导地位^[18]。在碱性条件下, 铬离子的主要存在形态为铬酸根(CrO_4^{2-})^[11-14, 18]。在 pH 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^[10]; 而随着 pH 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作用下, 吸附效果降低, 由于 SBC 及 OBC 含氧官能团和含炭官能团较 OB 增多, 因此官能团质子化后携带更多正电荷, 且含氧官能团会和 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 SBC 及 OBC 对 Cr(VI) 去除率较高; 由于 SBC 含炭官能团及含氧官能团较 OBC 增多, 故 SBC 对 Cr(VI) 去除率比 OBC 高。本研究结果表明, OBC 对 Cr(VI) 吸附时, 初始废水最佳 pH = 1 最为适宜; SBC 对

Cr(VI) 吸附时, 初始废水最佳 pH = 2 最为适宜。总的来说, 对 Cr(VI) 去除率表现为 $\text{SBC} > \text{OBC} > \text{OB}$ 。

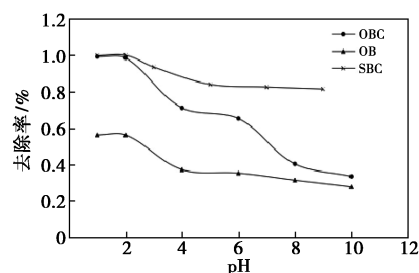


图 3 初始废水 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响

2.4.2 甘蔗渣用量对 Cr(VI) 去除率的影响

甘蔗渣用量对 Cr(VI) 去除率的影响见图 4。从图可以看出, 随着 OB、OBC 和 SBC 用量的增加, 吸附活性位点不断增加, SBC 对 Cr(VI) 去除率不断增高, 在 SBC 用量为 0.7g 条件下, SBC 对 Cr(VI) 去除率最高达到 99.8%, OBC 对 Cr(VI) 的去除率最高达到 97.9%; 而 OB 对 Cr(VI) 去除率最大仅为 56.1%, SBC 及 OBC 较 OB 对 Cr(VI) 去除率有显著的提高, 继续投加甘蔗渣, 吸附效果基本不再发生变化。这是由于吸附剂较多时, 吸附剂本身会颗粒粘附, 碰撞概率加大, 或 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 SBC 及 OBC 比表面积及孔容远大于 OB, 故在相同用量条件下, SBC 及 OBC 所提供的活性位点远多于 OB, 因此 SBC 及 OBC 对 Cr(VI) 去除率更高。但 SBC 比表面积及孔容大于 OBC, 故 SBC 对 Cr(VI) 去除率更高。

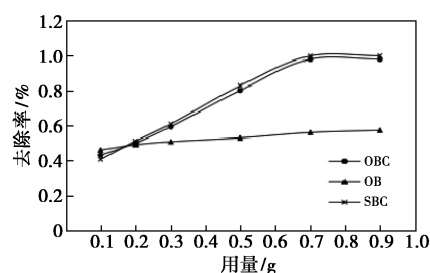


图 4 甘蔗渣用量对 Cr(VI) 去除率的影响

2.4.3 吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响

吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响见图 5。从图可以看出, 随着吸附时间的延长, OB、OBC 和 SBC 对 Cr(VI) 的去除率都呈不断增长态势, 在吸附时间为 90min 条件下, OB 对 Cr(VI) 的去除率达到 56.1%, OBC 对 Cr(VI) 的去除率达到 97.9%, SBC 对 Cr(VI) 的去除率最大达到 99.8%, 此后随着吸附

时间的延长吸附效果基本不变。

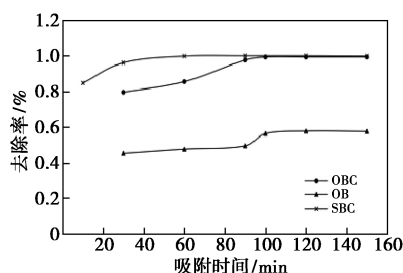


图5 吸附时间对Cr(VI)去除率的影响

2.4.4 废水初始浓度对Cr(VI)去除率的影响

废水初始浓度对Cr(VI)去除率的影响见图6。从图可以看出,在废水初始浓度为10~50mg/L条件下,SBC及OBC对Cr(VI)去除率均呈增长态势,但增长幅度很小,在废水初始浓度为50mg/L条件下,OB对Cr(VI)的去除率为56.1%,OBC对Cr(VI)的去除率达到97.9%,SBC对Cr(VI)的去除率最大达到99.8%,在废水初始浓度在>50~100mg/L条件下,SBC及OBC对Cr(VI)的去除率呈下降态势,而OB对Cr(VI)的去除率呈缓慢增长态势,原因是Cr(VI)浓度较低时,吸附剂提供的活性位点数量远大于Cr(VI)的数量,故随着Cr(VI)浓度增大,SBC及OBC对Cr(VI)的去除率也越高,而在Cr(VI)浓度超过一定值,此时活性位点数少于Cr(VI)被吸附量,出现竞争吸附^[23],虽然OB对Cr(VI)的去除率呈缓慢增长态势,但对Cr(VI)的去除率较低,吸附效果有限。

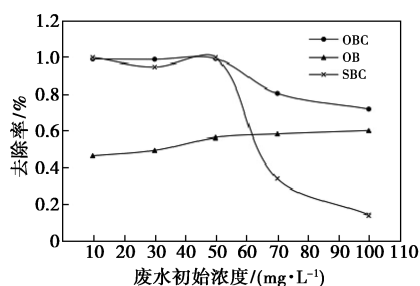


图6 废水初始浓度对Cr(VI)去除率的影响

2.5 吸附等温线分析

对OBC及SBC吸附效果进行数据拟合,可知,OBC的Langmuir等温吸方程为 $y = 0.2073x + 0.2654$,其中 $R^2 = 0.9737$;Freundlich等温吸附方程为 $y = 2.3821x - 1.3764$,其中 $R^2 = 0.6851$ 。SBC的Langmuir等温吸方程为 $y = 0.2583x + 0.1467$,其中 $R^2 = 0.9991$;Freundlich等温吸附方程为 $y = 3.3126x - 2.6458$,其中 $R^2 = 0.5167$ 。因此,OBC及SBC吸附Cr(VI)的吸附等温线与

Langmuir等温吸附模型拟合得相对较好,表明吸附过程主要为化学吸附^[24]。

3 结论

(1)采用草酸和硫酸分别对甘蔗渣进行改性,分别成功制得草酸条件下的甘蔗渣基水热炭(OBC)和硫酸条件下的蔗渣基水热炭(SBC)。制得的OBC、SBC的BET比表面积分别为 $19.5767\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20.086\text{m}^2/\text{g}$,总孔容分别为 $0.108316\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.158686\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径分别为 22.1316nm 、 31.6004nm ,具有较好的孔隙结构。由于甘蔗渣在 190°C 温度条件下,甘蔗渣组分之间发生反应改变了孔隙结构,故经水热炭化后的甘蔗渣比表面积增加、孔容增大、孔径变大,而且硫酸造孔能力强于草酸,所以SBC比OBC的孔隙结构更为发达。

(2)在Cr(VI)溶液 $\text{pH}=2.0$,浓度为 50mg/L ,SBC用量为 0.7g ,吸附时间为 90min 条件下,SBC对Cr(VI)的去除率最高达到 99.8% ,具有较好的去除效果,为农林废弃物或副产物在废水重金属处理应用提供材料支撑。

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.
- [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.
- [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.
- [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(s1):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.

(下转第223页)