

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019062401

赵曼淑, 刘涛, 鹿文慧, 等. 基于 CTAC 改性活性炭的信封式膜包用于水溶液中六价铬去除 [J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2593-2601.

ZHAO Manshu, LIU Tao, LU Wenhui, et al. Envelope membrane packed with CTAC modified active carbon for Cr(VI) removal from aqueous solution [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(9): 2593-2601.

基于 CTAC 改性活性炭的信封式膜包 用于水溶液中六价铬去除*

赵曼淑^{1,2} 刘涛³ 鹿文慧² 张晓龙^{1**} 李金花^{2**} 陈令新²

(1. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台, 264005; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境工程技术研究中心, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台, 264003; 3. 山东省临沭县华强复合肥研究所, 临沭, 276700)

摘 要 以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 改性粉末椰壳活性炭为载体制备了聚丙烯信封式膜包, 用于水溶液中六价铬 (Cr(VI)) 的吸附去除. 对 CTAC 改性活性炭进行了扫描电镜和红外光谱表征, 研究了膜包对水溶液中 Cr(VI) 的吸附去除性能. 系统考察了改性活性炭的投加量、微孔滤膜的孔径、溶液 pH 值、吸附温度和吸附时间等因素对吸附效果的影响. 实验结果表明, 将 50 mg 改性活性炭包覆在孔径为 3.0 μm 的膜内制成信封式膜包, 在 25 °C 条件下对 pH 值为 2 的 Cr(VI) 溶液吸附 3 h, 去除效率高于 99.0%. 室温下 (25 °C) 对 Cr(VI) 的静态吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型, 动态吸附过程符合准二级动力学模型. 该膜包成功用于 3 种实际水样中 Cr(VI) 的吸附去除. CTAC 改性与信封式膜包的结合使用大大简化了操作步骤, 降低了成本. 该研究有望为污水处理提供潜在、高效的吸附材料和吸附方法.

关键词 CTAC 改性活性炭, 信封式膜包, 六价铬, 去除, 吸附.

Envelope membrane packed with CTAC modified active carbon for Cr(VI) removal from aqueous solution

ZHAO Manshu^{1,2} LIU Tao³ LU Wenhui² ZHANG Xiaolong^{1**}
LI Jinhua^{2**} CHEN Lingxin²

(1. School of Environment and Materials Engineering, Yantai University, Yantai, 264005, China;

2. Research Center for Coastal Environmental Engineering and Technology & CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China;

3. Linshu Huaqiang Research Institute of Compound Fertilizer, Linshu, 276700, China)

Abstract: Polypropylene envelope - type membrane-package was prepared by using cationic surfactant hexadecyl trimethyl ammonium chloride (CTAC) modified coconut-shell activated carbon powder as carrier, and was applied for adsorptive-removal of Cr(VI) from aqueous solution. The CTAC modified activated carbon was well characterized by scanning electron microscopy and infrared spectra, and the adsorption performances of envelope-type membrane-package towards Cr(VI) were

2019 年 6 月 24 日收稿 (Received: June 24, 2019) .

* 烟台大学大学生科技创新项目 (54313), 烟台大学实验室开放基金 (2019S25), 山东省重点研发计划 (GG201709290055) 和烟台市科技发展计划 (2017ZH093) 资助.

Supported by the University Student Science and Technology Innovation Project of Yantai University (54313), Laboratory Open Foundation of Yantai University (2019S25), the Key Research and Development Project of Shandong Province of China (GG201709290055) and the Science and Technology Development Project of Yantai City of China (2017ZH093) .

** 通讯联系人, Tel: 13954588603, E-mail: vxlong173@163.com; Tel: 0535-2109133, E-mail: jhli@yic.ac.cn

Corresponding author, Tel: 13954588603, E-mail: vxlong173@163.com; Tel: 0535-2109133, E-mail: jhli@yic.ac.cn

systematically studied. The influences of main parameters on the adsorption properties were investigated in detail, including the amount of modified activated carbon, pore diameter of microporous filter membrane, solution pH value, adsorption temperature and adsorption time. Accordingly, high removal efficiency above 99.0% was attained, when the membrane-package composed of 50 mg modified activated carbon in a membrane with pore diameter of 3.0 μm was employed to adsorb Cr(VI) with solution pH of 2 for 3 h at 25 $^{\circ}\text{C}$. The static adsorption behavior of Cr(VI) at room temperature (25 $^{\circ}\text{C}$) was well fitted with the Langmuir isothermal adsorption model, and the dynamic adsorption process obeyed the pseudo second-order kinetic model. Furthermore, the membrane-package was successfully applied to adsorptive-removal of Cr(VI) from three kinds of real water samples. The combined use of CTAC modification and envelope-type membrane-package greatly simplified operation steps and reduced experimental cost. The present study could provide a potential and effective adsorption material and adsorption method for actual sewage treatment.

Keywords: CTAC modified activated carbon, envelope-type membrane-package, Cr(VI), removal, adsorption.

铬存在于自然界岩石、土壤、植物、动物、火山灰和大气中,在水溶液中主要呈现三价和六价两种价态^[1],与三价铬相比,六价铬(Cr(VI)) 毒性较强、具有强烈的致癌、致畸、致突变作用^[2-3].一旦进入环境水体中,将会以溶解性较强的含氧阴离子的形态存在,如 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,最终通过生物富集作用进入人体,严重影响人类健康^[4-5].世界卫生组织建议饮用水中六价铬的最大允许浓度为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6],我国最新颁布的《生活饮用水卫生标准》中规定六价铬在饮用水中的含量不得超过 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7].为降低人类暴露在强毒性铬环境中的风险,在各种含铬工业废水排放前,需进行处理并将铬含量控制在规定的范围内.

目前对六价铬废水的处理方法主要有还原法^[8-9]、混凝沉淀^[10]、吸附^[11-12]等.还原法是选用合适的还原剂将六价铬还原为低价态铬除去,混凝沉淀法是将铬离子生成沉淀除去.吸附法因具有成本低、操作简单、毒性副产物少和去除效率高等优势而得到广泛应用^[13].在吸附法中,吸附剂的选择是影响去除效率的关键因素.活性炭作为一种良好的吸附剂材料,具有操作简便、安全、设备简单和成本低等优点,被广泛用于水体中污染物的去除^[14].然而,由于活性炭具有较强的非极性,对极性无机离子吸附较弱,因此根据去除要求的不同,需对活性炭进行有针对性的改性^[15].目前,针对吸附六价铬活性炭的改性方法有磁性复合材料改性^[16]、酸改性^[17]和铁改性^[18]等.

为提高活性炭对六价铬的吸附选择性,本研究采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(hexadecyl trimethyl ammonium chloride, CTAC) 对其进行改性.相比于上述几种改性方式,利用 CTAC 进行改性具有去除效率高、环保廉价、简便快速等优点.为简化传统吸附法的操作步骤,将改性活性炭用聚丙烯膜包覆,制备信封式膜包,无需离心、过滤等操作即可实现溶液和活性炭的分离,且吸附后溶液可直接通过二苯碳酰二肼分光光度法进行六价铬含量分析.对改性后活性炭的形貌、官能团进行表征,并系统考察了影响改性活性炭膜包对六价铬去除效率的因素,包括聚丙烯膜孔径大小、CTAC 改性活性炭的用量、溶液 pH、吸附温度和吸附时间等.为进一步研究 CTAC 活性炭膜包对 Cr(VI) 的吸附行为,进行了吸附动力学模型建立和等温吸附方程拟合.将膜包用于自来水、湖水和海水实际水样中进行 Cr(VI) 吸附去除,结果满意.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 试剂及仪器

重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、1,5-二苯碳酰二肼(diphenyl carbamide, DPC)、二氯甲烷(CH_2Cl_2) 购自国药集团化学试剂有限公司.十六烷基三甲基氯化铵(hexadecyl trimethyl ammonium chloride, CTAC) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.粉末椰壳活性炭购自上海埃彼化学试剂有限公司.聚丙烯膜(尺寸:

50 mm×50 mm, 孔径: 0.22、0.45、1.2、2、3、5 μm) 购自北京升河诚信膜科技发展有限公司. 浓度为 10 g·L⁻¹ 的 Cr(VI) 标准储备液的配制方法为: 称取 0.2829 g K₂Cr₂O₇ 溶于 10 mL 超纯水中. 实验中所用其它浓度 Cr(VI) 溶液的配制均由标准储备液用超纯水稀释所得. 0.25% DPC-丙酮溶液的配制方法为, 0.0250 g DPC 溶于 10 mL 丙酮中, 4 °C 避光保存. 整个实验过程中所有水溶液的配制均使用电导率为 18.2 MΩ·cm 的超纯水(Pall, 美国). 所有试剂和材料均为分析纯, 无需做纯化处理, 直接使用.

Phenom pure plus 台式扫描电子显微镜(赛默飞世尔, 荷兰) 用于活性炭形貌表征. Affinity-1S 傅里叶变换红外光谱(岛津, 日本) 用于活性炭官能团表征. NanoDrop 2000/2000c 微量紫外可见分光光度计(赛默飞世尔, 美国) 用于六价铬含量测定.

1.2 实验方法

1.2.1 活性炭改性方法

称取 0.5000 g 粉末椰壳活性炭, 加入到 300 mL 含 1 mmol·L⁻¹ CTAC 的水溶液中, 室温下, 采用机械搅拌在 350 r·min⁻¹ 下搅拌 6 h. 用布氏漏斗将活性炭过滤分离, 并用 500 mL 超纯水清洗去除未反应的 CTAC. 将制备的改性活性炭在 60 °C 真空干燥 12 h 待用.

1.2.2 信封式膜包制作方法

参照 Basheer 发表的方法进行信封式膜包的制作^[19], 将正方形聚丙烯微孔滤膜对折, 先将两个开口热封, 再将改性活性炭由另一开口装入膜后热封. 制作完成的膜包在使用前, 用二氯甲烷浸泡 3 min, 超纯水超声 1 min, 再用滤纸擦干待用.

1.2.3 吸附实验

吸附实验的过程为: 向 50 mL 离心管中加入 50 mL 浓度为 1 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液, 将预处理好的聚丙烯膜包浸入溶液中. 将离心管置于恒温振荡器中, 室温下, 160 r·min⁻¹ 振荡反应 3 h. 吸附反应结束后, 将膜包从离心管中取出, 溶液经 DPC 显色后测定六价铬含量.

1.3 六价铬含量测定

1.3.1 溶液中六价铬含量的测定方法

为避免对环境的二次污染问题, 尽量减少六价铬分析时的溶液用量, 并采用微量紫外分光光度计进行测定. 参照 GB/T 7467—1987^[20] 和苏文海^[21] 发表的改进方法, 改进的 Cr(VI) 含量测定方法为: 取 1 mL 溶液于 1.5 mL 离心管中, 加入 10 μL 6 mol·L⁻¹ 盐酸调节溶液 pH, 再加入 40 μL DPC 溶液显色, 静置 5 min 后, 在 540 nm 波长下测试溶液吸光度.

1.3.2 标准曲线的绘制

分别取 1 mg·L⁻¹ 的六价铬标准溶液 0、200、400、600、800、1000 μL, 置于 1.5 mL 离心管中, 加入超纯水补足溶液总体积为 1 mL, 按照“1.3.1”节的方法进行显色反应和吸光度测定. 以溶液中六价铬浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准曲线, 结果如图 1 所示. 线性方程为, $y = 0.5719x + 0.0052$ ($R^2 = 0.9992$), 线性关系良好.

1.4 计算方法

计算溶液中六价铬的去除效率和吸附量, 由公式(1)、(2) 计算所得,

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

式中, R (%) 为溶液中六价铬的去除效率, C_0 (mg·L⁻¹) 为溶液中六价铬的初始浓度; C (mg·L⁻¹) 为吸附后上清液中六价铬的浓度; q_e (mg·g⁻¹) 为六价铬平衡时的吸附量; C_e (mg·L⁻¹) 为六价铬平衡浓度; V (L) 为溶液体积; m (g) 为吸附剂质量.

1.5 实际水样吸附实验

采集自来水、海水和湖水样品作为实际水样, 去除悬浮物、色度后, 采用“1.3.1”节方法分别测定 3 种实际水样中的六价铬含量. 实际水样的吸附实验过程为, 分别移取 50 mL 去除悬浮物、色度后的自来水、海水和湖水样品于 50 mL 离心管中, 将预处理好的聚丙烯膜包浸入水样, 将离心管置于恒温振荡器中,

室温下, $160 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡反应 3 h. 吸附反应结束后, 将膜包从离心管中取出, 采用“1.3.1”节方法测定实际水样中剩余的六价铬含量.

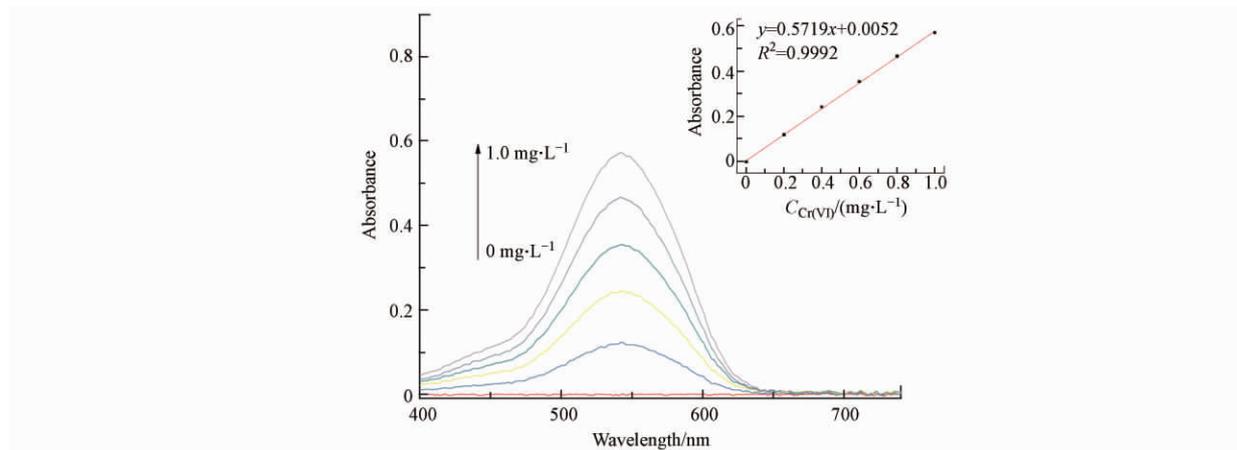


图 1 不同浓度六价铬的 UV-vis 光谱图和标准曲线

Fig.1 UV-vis Spectra and standard curves of hexavalent chromium at different concentrations

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 改性活性炭的制备

本研究采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵对椰壳活性炭进行改性, 目的是利用阳离子表面活性剂带正电的特性, 将其加载到活性炭上, 使活性炭表面所带电荷增加, 可通过静电作用或离子交换作用吸附阴离子 Cr(VI) [22]. 同时, 季铵盐阳离子聚合物易生物降解, 对环境的影响较小. 改性过程中, 对 CTAC 浓度进行考察. 吸附实验结果表明, CTAC 浓度达到临界胶束浓度 $1.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 体系中的 CTAC 分子会聚集起来形成胶束, 无法进入活性炭的中孔或者小孔中, 影响六价铬的吸附效率. 因此, 本研究选择 CTAC 浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2 改性活性炭的表征

采用扫描电镜对粉末椰壳活性炭和 CTAC 改性活性炭的形貌进行表征, 结果如图 2 所示. 活性炭 (图 2a) 表面含有丰富的多孔结构, 而改性后活性炭 (图 2b) 表面更为光滑、孔径变小. 可能的原因是, 活性炭改性过程中 CTAC 的加入, 使其加载到活性炭的表面和孔结构中, 从而在活性炭表面形成了带电的吸附层 [15].

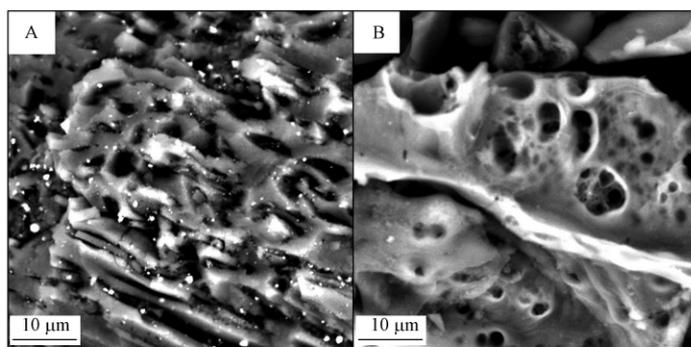


图 2 粉末椰壳活性炭 (a) 和 CTAC 改性活性炭 (b) 在 5000 倍下的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of powdered coconut shell activated carbon (a) and CTAC modified activated carbon (b) at 5000x

采用红外光谱对活性炭和 CTAC 改性活性炭的官能团进行表征, 结果如图 3 所示. 3441 cm^{-1} 处的峰很可能来自羟基 $-\text{OH}$ 或 $-\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动, 1623 cm^{-1} 处的峰可能是因为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动. 经

CTAC 改性后,新增 2897 cm^{-1} 处的峰很可能是由 C—N 振动产生的,表明 CTAC 成功加载在活性炭表面或孔结构中。

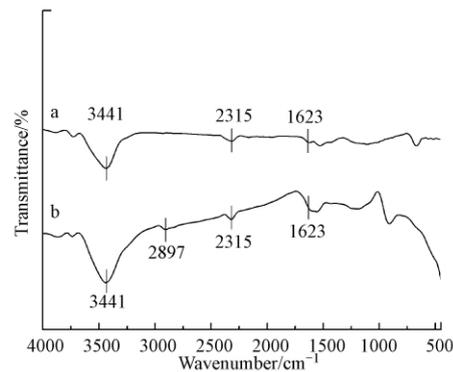


图3 粉末椰壳活性炭(a)和CTAC改性活性炭(b)的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of powdered coconut shell activated carbon (a) and CTAC modified activated carbon (b)

2.3 信封式膜包吸附性能

2.3.1 吸附剂用量的影响

使用孔径为 $5.0\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯膜,称取不同质量的改性活性炭制作膜包,用于吸附 $50\ \text{mL}$ 浓度为 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液.吸附剂质量与溶液体积比分别为 0.2 、 0.6 、 0.8 、 1.0 、 1.2 、 $1.8\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,结果如图 4A 所示.随着改性活性炭用量的增加,六价铬的去除效率逐渐增加,当吸附剂浓度达到 $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除效率达到 99.0% 以上,并趋于稳定.即吸附剂用量与溶液体积的比为 $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可达到吸附平衡.因此,后续实验选择吸附剂浓度为 $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3.2 膜孔径的影响

称取 $50\ \text{mg}$ 改性活性炭,分别采用孔径为 0.22 、 0.45 、 1.2 、 2.0 、 3.0 、 $5.0\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯膜制成膜包,置于 $50\ \text{mL}$ 浓度为 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,室温下 $160\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡吸附 $3\ \text{h}$,结果如图 4B 所示.随着聚丙烯膜孔径增大,膜包对六价铬的去除效率逐渐增大.但当孔径增大至 $5.0\ \mu\text{m}$ 时,会出现活性炭渗出问题.因此,后续实验选择孔径为 $3.0\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯膜制备信封式吸附膜包.

2.3.3 溶液 pH 的影响

称取 $50\ \text{mg}$ 改性活性炭装入孔径为 $3.0\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯膜内制成膜包,并将其置于 $50\ \text{mL}$ 浓度为 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,分别用 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠和 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸调节溶液 pH 值为 2 、 4 、 6 、 8 、 10 、 12 ,室温下 $160\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡吸附 $3\ \text{h}$,结果如图 4C 所示.当 pH 为 2 时,膜包对六价铬的去除效率最高,随着 pH 增大,去除效率降低.可能的原因是, $\text{Cr}(\text{VI})$ 在不同 pH 时的存在形态不同,在 pH 2.0 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要以 HCrO_4^- 的形态存在,pH 逐渐增大时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 逐渐转换成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} . HCrO_4^- 的吸附自由能较 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 低,相同浓度条件下,更易被吸附^[7].因此,后续实验选择溶液 pH 2.0 .

2.3.4 吸附温度的影响

称取 $50\ \text{mg}$ 改性活性炭装入孔径为 $3.0\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯膜内制成膜包,并将其置于 $50\ \text{mL}$ 浓度为 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,调节溶液 pH 2.0 ,分别在 25 、 30 、 $40\ ^\circ\text{C}$ 下 $160\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡吸附 $3\ \text{h}$.结果表明,随着温度升高,膜包对六价铬的去除效率增加.考虑到膜包在实际水处理中的应用,后续实验选择吸附温度为 $25\ ^\circ\text{C}$.

2.3.5 吸附时间的影响与吸附动力学

称取 $50\ \text{mg}$ 改性活性炭用孔径为 $3.0\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯膜包覆制成膜包,并将其置于 $50\ \text{mL}$ 浓度为 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,调节溶液为 pH 2.0 , $25\ ^\circ\text{C}$ $160\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡反应 0.5 、 1 、 1.5 、 2 、 2.5 、 3 、 $4\ \text{h}$,结果如图 4D 所示.随着吸附时间增加,膜包对六价铬的去除效率逐渐增加,当吸附时间从 $3\ \text{h}$ 增加到 $4\ \text{h}$ 时,去除效率趋于稳定 (99.6%),即振荡 $3\ \text{h}$ 时可达到吸附平衡.数据与准二级动力学模型拟合最好,拟合度为 0.9956 .表 1 为吸附动力学参数.

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

式中, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 表示 t 时刻吸附量; q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 表示吸附平衡时吸附量; k_2 为吸附速度常数。

表 1 准二级动力学吸附参数

Table 1 Pseudo-second-order kinetic adsorption parameters		
$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2
1.1139	2.0216	0.9956

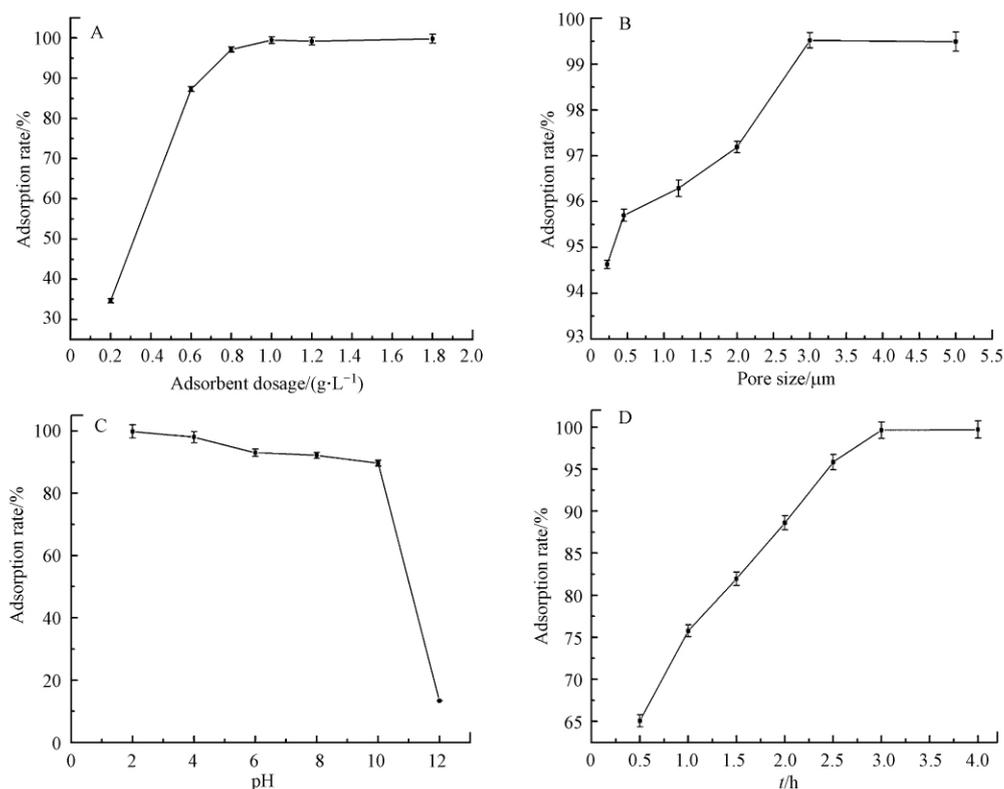


图 4 吸附剂用量 (A)、聚丙烯膜孔径 (B)、溶液 pH (C) 及吸附时间 (D) 对去除效率的影响

Fig.4 Effect of adsorbent dosage (A), pore size of polypropylene membrane (B), pH (C) and adsorption time (D) on removal efficiency

通过对上述影响因素进行考察,得到最优化的条件为,将 50 mg CTAC 改性活性炭装入孔为 $3.0 \mu\text{m}$ 的聚丙烯膜内制成膜包,并将其置于 50 mL 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,调节溶液 pH 2.0, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡反应 3 h. 在最优化的吸附条件下,膜包对六价铬的去除效率可达到 99.8%.

2.3.6 初始浓度的影响及等温吸附方程

称取 50 mg 改性活性炭用孔径为 $3.0 \mu\text{m}$ 的聚丙烯膜包覆制成膜包,并将其置于 50 mL $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液中,调节 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液初始浓度分别为 1、4、6、8、10、15、20、25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡反应 3 h. 所得结果如图 5 所示. 由图 5 可知,CTAC 改性活性炭对六价铬的吸附量随溶液初始浓度增大而增大,当 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量趋于最大,当浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量趋于平衡.

为进一步研究 CTAC 活性炭膜包对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附行为,分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对图 5 实验数据进行拟合,结果见表 2. 由表 2 可知,CTAC 改性活性炭膜包对六价铬的吸附更符合 Langmuir 方程.

$$\text{Freundlich 方程: } q = KC^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\text{Langmuir 方程: } q = \frac{q_m bc}{1 + bc} \quad (5)$$

式中, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为六价铬吸附量; C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为六价铬平衡浓度; q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为最大吸附量; K 、 n 、 b 均为吸附常数.

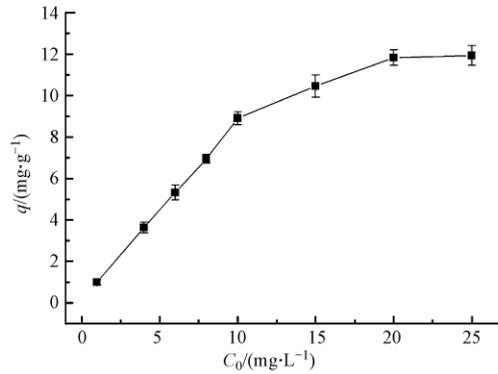


图5 Cr(VI) 初始浓度对吸附量的影响

Fig.5 Effect of Cr(VI) initial concentration on Cr(VI) adsorption

表2 等温吸附参数值

Table 2 Parameters of adsorption isotherm equation

温度 Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Freundlich		Langmuir		
	K	R^2	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2
25	2.1775	0.9099	13.4437	0.0261	0.9892

从表2中可以看出, Langmuir 方程的拟合效果优于 Freundlich 方程. Langmuir 吸附模型假设活性炭表面为单层吸附^[15]. 铬酸盐在水溶液中多以离子交换或静电吸附形式被吸附^[23-24]. 当活性炭被 CTAC 阳离子表面活性剂改性后, 表面正电荷增多, 可通过静电作用或离子交换作用吸附阴离子 Cr(VI), 符合 Langmuir 吸附原理^[15].

2.3.7 实际水样应用

为进一步评价基于 CTAC 改性活性炭的信封式膜包的实际应用价值, 将其用于自来水、海水和湖水中的 Cr(VI) 的吸附. 由于实际水样中 Cr(VI) 的含量很低, 所以在 3 种水样中均未检出. 对 3 种实际水样进行加标回收率实验, 加标浓度分别为 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 结果如表 3 所示, 自来水水样去除效率为 91.1%—98.9%, 相对标准偏差为 0.27%—1.48%; 海水水样的去除效率为 81.9%—96.9%, 相对标准偏差为 0.68%—2.01%; 湖水水样的去除效率为 90.1%—98.7%, 相对标准偏差为 1.38%—2.35%. 3 种水样均得到高去除效率和高准确度, 说明该法准确、可靠, 且吸附过程不受其它离子等基质干扰, 可吸附完全, 适于实际水样中 Cr(VI) 的吸附去除.

表3 实际样品中 Cr^{6+} 的含量测定及加标回收率、相对标准偏差的计算

Table 3 Determination of Cr^{6+} content in actual samples and calculation of standard recovery and relative standard deviation

样品 Samples	加标浓度 Added concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附前浓度 Before adsorption/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附后浓度 After adsorption/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除效率 Removal efficiency/%	RSD/%
自来水	0	ND	0.11	98.9	0.27
	10	10.1 ± 1.23			
	50	53.2 ± 3.42	4.73	91.1	1.48
海水	0	ND	0.31	96.9	0.68
	10	10.3 ± 0.56			
	50	56.6 ± 2.13	10.2	81.9	2.01
湖水	0	ND	0.12	98.7	1.38
	10	9.71 ± 1.08			
	50	55.0 ± 3.08	5.44	90.1	2.35

注: ND, 未检出. ND, not detected.

2.4 方法性能比较

本研究巧妙组合了 CTAC 改性活性炭和聚丙烯信封式膜包,实现了水溶液中 Cr(VI) 的吸附去除.通过比较几种不同活性炭改性方式,如锰离子改性^[25]、酸改性^[26]、生物污泥热解^[27],如表 4 所示,表明 CTAC 改性活性炭具有合成方法简单、去除效果好、成本低和可实际应用等优点;结合聚丙烯信封式膜包回收方便,有效简化操作步骤.

表 4 几种改性活性炭用于六价铬吸附比较

Table 4 Comparison of several modified activated carbons for hexavalent chromium adsorption

改性方法 Methods	方法特点 Characteristics of the method	最优实验条件 Optimal experimental conditions	最大去除效率 Maximum removal efficiency / %	参考文献 References
CTAC 改性炭膜包法	成本低廉,操作简单,去除效率高,可实际应用.	pH=2; 时间 3 h; 体积: 50 mL; 初始浓度: 1 mg·L ⁻¹ ; 投加量: 0.5 g; 温度: 25 °C.	99.8	本工作
锰离子改性法	有效的提高了活性炭吸附重金属离子后的解吸性能; 但制备过程复杂,合成周期较长.	pH=2—3; 时间: 6 h; 体积: 60 mL; 初始浓度: 50 mg·L ⁻¹ ; 投加量 0.3 g; 温度: 30 °C	92.2	[25]
酸改性法	加速对金属离子的吸附,缩短吸附平衡时间,增强改性活性炭的可操作性; 但采用硝酸浸渍成本增加且不绿色环保,吸附能力较差	pH=3; 时间: 2.5 h; 体积: 100 mL; 初始浓度: 5.00 μg·mL ⁻¹ ; 投加量: 50 mg; 温度: 20 °C	77.6	[26]
生物污泥热解法	使污泥资源利用又解决了污水污泥的处置问题; 但热解温度过高(800 °C),实际应用价值较低	pH=2.5; 时间: 3 h; 体积: 100 mL; 投加量: 0.25 g; 初始浓度: 20 mg·L ⁻¹ ; 温度: 25 °C;	93.5	[27]

3 结论(Conclusion)

本研究采用 CTAC 对粉末椰壳活性炭进行改性,并将改性活性炭包覆在聚丙烯膜内制成信封式膜包,用于水溶液中六价铬的吸附去除.膜包用于吸附,无需离心、过滤等操作即可实现吸附剂与溶液的分,简化了实验步骤,且不需要大型仪器.通过对改性活性炭形貌、官能团进行表征,证明 CTAC 成功加载在活性炭表面或孔结构中.对影响去除效率的 CTAC 改性活性炭的用量、聚丙烯膜孔径大小、溶液 pH、吸附温度和吸附时间等因素进行考察,得到最优化条件下膜包对 50 mL 浓度为 1 mg·L⁻¹六价铬的去除效率可达到 99.8%,满足标准规定的限值要求.CTAC 改性活性炭膜包对六价铬的动态吸附过程符合准二级动力学模型,静态吸附过程符合 Langmuir 等温吸附.在 3 种实际水样应用中,均得到高去除效率(81.9%—98.9%)和高准确度(RSD: 0.27%—2.35%),说明本体系准确、稳定,且实际应用价值高.本研究所用吸附剂制备方法和膜包制作过程操作简单、成本较低,可以作为实际污水中六价铬去除的有效吸附材料和吸附方法.

参考文献(References)

- [1] 弭宝彬, 杨剑, 周火强, 等. 辣椒秸秆对铬 Cr(VI) 的吸附行为及机理 [J]. 环境科学与技术, 2017, 40(S1) : 90-96. MI B B, YANG J, ZHOU H Q, et al. Research on the adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) by pepper stalk [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(S1) : 90-96 (in Chinese) .
- [2] 汤克勇. 铬的污染源及其危害 [J]. 皮革科学与工程, 1997(1) : 33-37, 48. TANG K Y. Sources and harmfulness of chromium pollution [J]. Leather Science and Engineering, 1997(1) : 33-37, 48 (in Chinese) .
- [3] 张朝升, 谭秋荷, 张可方, 等. 活性炭对六价铬的吸附研究 [J]. 广州大学学报(自然科学版), 2013, 12(2) : 82-87. ZHANG Z S, TAN Q X, ZHANG K F, et al. Activated carbon adsorption of hexavalent chromium [J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition), 2013, 12(2) : 82-87 (in Chinese) .
- [4] 纪智玲, 刘杰, 艾贺, 等. 活性炭和改性活性炭对六价铬吸附行为的研究 [J]. 化学工程师, 2013, 27(6) : 77-79.

- Ji Z L, Liu J, Ai H, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by activated carbon and modified activated carbon [J]. Chemical Engineer, 2013, 27(6) : 77-79 (in Chinese) .
- [5] 代启虎, 李冉, 葛俊苗, 等. 短乳杆菌对 Cr^{3+} 的吸附及动力学和热力学拟合 [J]. 环境化学, 2019, 38(3) : 626-634.
DAI Q H, LI R, GE J M, et al. Adsorption and kinetic and thermodynamic fitting of *Lactobacillus brevis* to Cr^{3+} [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3) : 626-634 (in Chinese) .
- [6] 陈绍占, 张妮娜, 刘丽萍, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法快速测定饮用水中铬形态 [J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(5) : 524-527.
CHEN S Z, ZHANG N N, LIU L P, et al. Rapid determination of chromium species in drinking water by ion chromatography -inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2018, 28(5) : 524-527 (in Chinese) .
- [7] GB/T 5749—2006, 生活饮用水卫生标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
GB/T 5749—2006, Standards for drinking water quality [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007(in Chinese) .
- [8] MONČEKOVÁ M, NOVOTNÝ R, KOPLÍK J, et al. Hexavalent chromium reduction by ferrous sulphate heptahydrate addition into the Portland Clinker [J]. Procedia Engineering, 2016, 151: 73-79.
- [9] 高卫国, 钱林波, 韩璐, 等. 锰铁氧体吸附及催化柠檬酸还原六价铬的过程及机理 [J]. 环境化学, 2018, 37(7) : 1525-1533.
GAO W G, QIN L B, HAN L, et al. Iron manganese minerals catalyzed Cr(VI) reduction by citric acid and its mechanism [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7) : 1525-1533 (in Chinese) .
- [10] 骆丽君, 沈澄英, 纪李辉. 混凝法处理含铬废水的工艺条件研究 [J]. 工业用水与废水, 2015, 46(5) : 37-39.
LUO L J, SHEN C Y, JI L H. Study on process condition of chromium-containing wastewater treatment by coagulation [J]. Industrial Water & Wastewater, 2015, 46(5) : 37-39 (in Chinese) .
- [11] LU W, LI J, SHENG Y, et al. One-pot synthesis of magnetic iron oxide nanoparticle-multiwalled carbon nanotube composites for enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 505: 1134-1146.
- [12] LUO C, TIAN Z, YANG B, et al. Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234(19) : 256-265.
- [13] 邹雪刚. 介孔铁锰双金属氧化物的制备和改性对 Pb^{2+} 的吸附及其机理研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
ZOU X G. Preparation and modification of mesoporous mesoporous Fe-Mn binary oxide for Pb^{2+} adsorption and its mechanisms [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018 (in Chinese) .
- [14] 席改红, 石国红, 李强, 等. 木本泥炭对 Cr(VI) 的吸附性能 [J]. 环境化学, 2019, 38(1) : 202-208.
XI G H, SHI G R, LI Q, et al. Adsorption performance of woody peat for Cr(VI) [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1) : 202-208 (in Chinese) .
- [15] 顾雪琼, 陈维芳. 改性活性炭对饮用水中铬酸盐的去除特性研究 [J]. 水资源与水工程学报, 2011, 22(2) : 20-24.
GU X Q, CHEN W F. Study on chromate removal properties by modified activated carbon in drinking water [J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2011, 22(2) : 20-24 (in Chinese) .
- [16] QIU W, YANG D, XU J, et al. Efficient removal of Cr(VI) by magnetically separable CoFe_2O_4 /activated carbon composite [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 678: 179-184.
- [17] IHSANULLAH, AL-KHALDI F A, ABU-SHARKH B, et al. Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr(VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes [J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(16) : 7232-7244.
- [18] WANG Y N, LIU Q, SHU L, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Fe-modified activated carbon prepared from luffa sponge: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57: 1-12.
- [19] BASHEER C, ALNEDHARY A A, RAO B S, et al. Development and application of porous membrane-protected carbon nanotube micro-solid-phase extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry. [J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(8) : 2853-2858.
- [20] GB/T 7467—1987, 水质六价铬的测定: 二苯碳酰二肼分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
GB/T 7467—1987, Water quality-Determination of hexavalent chromium: 1, 5 Diphenylcarbohydrazide spectrophotometric method [S]. Beijing: Standards Press of China, 1987(in Chinese) .
- [21] 苏文海. 二苯碳酰二肼光度法测定水中六价铬方法的改进 [J]. 环境科学导刊, 2009, 28(5) : 77-78.
SU W H. Improvement of diphenylcarbohydrazide spectrophotometric method used to determine hexavalent chromium in the water [J]. Environmental Science Survey, 2009, 28(5) : 77-78 (in Chinese) .
- [22] ISHIGURO M, TAN W, KOOPAL L K. Binding of cationic surfactants to humic substances [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 306: 29-39.
- [23] BRUM M C, CAPITANEO J L, et al. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(3) : 270-272.
- [24] YUSOF A M, MALEK N A N N. Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3) : 1019-1024.
- [25] 冷阳, 陈龙, 张心亚, 等. 锰改性活性炭对 Cr(VI) 的吸附研究 [J]. 四川环境, 2013, 32(1) : 6-11.
LENG Y, CHEN L, ZHANG X Y, et al. Study on Cr(VI) adsorption using activated carbon modified with Mn [J]. Sichuan Environment, 2013, 32(1) : 6-11 (in Chinese) .
- [26] 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.
LI J B, XIA M, DING C M, et al. Adsorption of chromium(VI) in wastewater by acid-modified activated carbons [J]. Journal of Environment and Health, 2013, 30(1) : 69-71 (in Chinese) .
- [27] 卜洁莹, 陈明, 王再刚, 等. 生物污泥热解炭去除水中六价铬的效果研究 [J]. 给水排水, 2016, 52(S1) : 42-49.
BU J Y, CHEN M, WANG Z G, et al. Study on removal of hexavalent chromium from water by pyrolysis carbon from biological sludge [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 52(S1) : 42-49 (in Chinese) .