

文章编号:1001-3849(2012)03-0042-05

花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附性能

赵二劳, 王璐, 武宇芳, 白建华

(忻州师范学院 化学系, 山西 忻州 034000)

摘要: 研究了花生壳活性炭对水溶液中 Cr(VI) 的吸附性能。结果表明,花生壳活性炭对 Cr(VI) 具有良好的吸附作用。常温下 0.1 g 花生壳活性炭,对 20 mL pH 为 1.5 ρ [Cr(VI)] 为 20.0 mg/L 溶液 振荡吸附 120 min ,Cr(VI) 的去除率可达 98.68%。花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附符合 Freundlich 吸附等温方程和一级动力学方程。吸附过程的自由能变 $\Delta G < 0$,焓变 $\Delta H > 42$ kJ/mol ,熵变 $\Delta S > 0$,说明花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附为自发的吸热化学过程。

关键词: 花生壳; 活性炭; 吸附; Cr(VI)

中图分类号: X703 文献标识码: B

Adsorption Performance of Activated Carbon Made from Peanut Shells for Cr(VI)

ZHAO Er-lao , WANG Lu , WU Yu-fang , BAI Jian-hua

(Department of Chemistry , Xinzhou Teachers University , Xinzhou 034000 , China)

Abstract: Adsorption performance of activated carbon made from peanut shells for Cr(VI) in aqueous solution was studied. Results showed that the activated carbon had a good adsorption function to Cr(VI) . At room temperature ,the removal efficiency of 0.1 g activated carbon could up to 98.68% under 120 min vibration time for 20 mL solution in which the Cr(VI) concentration was 20.0 mg/L and pH was 1.5. The adsorption behavior of the activated carbon for Cr(VI) was in accord with the Freundlich adsorption isotherms equation and first-order kinetics model. In the adsorption process: Gibbs free energy changes $\Delta G < 0$,enthalpy changes $\Delta H > 42$ kJ/mol and entropy changes $\Delta S > 0$,which indicated that this adsorption process was a spontaneous endothermic chemical process.

Keywords: peanut shell; activated carbon; adsorption; Cr(VI)

引 言

近年来,随着电镀、冶金和皮革工业的迅猛发展,产生的含 Cr(VI) 废水日渐增多,而 Cr(VI) 具有很强的毒性和致癌作用,极易在水生植物及鱼类体内富集,进而通过食物链进入人体,对健康造成危害^[1]。因此,环境中含 Cr(VI) 废水的净化处理受到

人们的广泛关注。目前,对含 Cr(VI) 废水的处理主要有化学沉淀法、电解法、离子交换法、膜处理法和吸附法等^[2]。吸附法因具有设备简单、操作方便,处理后废水可循环利用,吸附剂可再生使用等优点,成为研究的热点。

花生壳作为一种农业废弃物,我国资源丰富,但开发应用相对不足,除少量用作饲料外,大量被

收稿日期: 2011-06-09

修回日期: 2011-07-26

基金项目: 山西省高校科技研究开发项目(20091147);忻州师范学院科研基金项目(200907)

烧掉或扔掉,造成环境污染和资源浪费^[3]。将花生壳制备成活性炭用于废水处理,可达到以废治废,实现经济效益、社会效益及环境效益的统一。本文以氯化锌活化法制备花生壳活性炭,研究了花生壳活性炭对水中Cr(VI)的吸附作用,探索花生壳活性炭用于电镀等行业废水处理的可能性,为花生壳活性炭在含Cr(VI)废水净化处理中的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

UV-2550 紫外可见分光光度计(日本岛津); 723 型分光光度计(上海光谱仪器有限公司); LWMC-201 微电脑微波化学反应器(南京陵江科技开发有限责任公司); pH-3B 型精密酸度计(上海精密科学仪器有限公司); 药材粉碎机(浙江武义屹立工具有限公司); THZ-82 水浴恒温振荡器(江苏省金坛市荣华仪器有限公司); AL104 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。二苯基碳酰二肼、氯化锌、重铬酸钾、氢氧化钠、乙二胺四乙酸二钠、丙酮、磷酸、盐酸及硫酸等,试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 花生壳活性炭的制备

花生壳购于某地农贸市场,用自来水洗净,在室温下风干,粉碎后筛分取 d 为 0.45 ~ 0.90 mm 的花生壳样品,将花生壳浸入 25% 的氯化锌溶液中^[4-5],充分搅匀,浸泡 24 h,在微波炉中微波辐射到开始冒烟,取出冷却后,对辐照产品进行酸洗(10% 盐酸煮沸 30 min),水洗(用温水冲洗至 pH 接近 7),最后在 120 °C 下烘干,筛分,取粒径 $d > 0.2$ mm 花生壳活性炭进行实验。

1.2.2 Cr(VI)溶液的配制

称取 0.283 1 g 在 120 °C 下干燥 2 h 的 $K_2Cr_2O_7$,蒸馏水溶解后,定容于 1 000 mL 容量瓶中,此溶液为 ρ [Cr(VI)] = 100 mg/L 的储备液,实验时配制不同质量浓度的 Cr(VI) 模拟液。

1.2.3 花生壳活性炭对 Cr(VI)的静态吸附

吸附实验^[6-7]。准确移取 20 mL 一定质量浓度的 Cr(VI) 溶液于 150 mL 锥形瓶中,视需要以 1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节溶液的 pH,准确加入一

定量的花生壳活性炭,置于水浴恒温振荡器中振荡吸附一定时间,取出,过滤,采用二苯基碳酰二肼分光光度法^[8]测定滤液中 Cr(VI),并按下式计算去除率 η 和吸附量 Γ 。

$$\eta/\% = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100$$

$$\Gamma = (\rho_0 - \rho_e) V / m$$

式中: ρ_0 为 Cr(VI) 初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时 Cr(VI) 质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为花生壳活性炭的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响

称取 0.1 g 花生壳活性炭,按 1.2.3 的方法实验,溶液 pH 与 η 关系如图 1 所示。

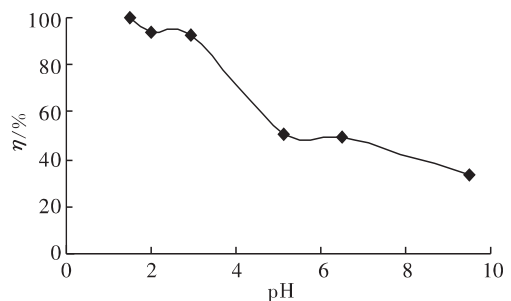


图1 pH对Cr(VI)去除率的影响

由图 1 可见,溶液 pH 对 Cr(VI) 的吸附有较大影响,随着溶液 pH 的升高,Cr(VI) 去除率明显减小。当 pH < 3 时,对 Cr(VI) 的去除率可达 90% 以上。其原因可能是由于在较强的酸性条件下,废水中 Cr(VI) 主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 存在,这些阴离子易于被花生壳活性炭吸附,当 pH 增大时,溶液中 OH^- 逐渐增多,花生壳活性炭的吸附位置被 OH^- 夺取,花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附能力下降^[9]。较适宜的溶液 pH 为 1.5 左右。

2.2 时间对 Cr(VI) 去除率的影响

吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响如图 2 所示。由图 2 可知,花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附去除率随着吸附时间的增加而增大,在初始的 120 min 内,吸附去除率增大很快,120 min 后吸附去除率变化不大,在 120 min 时吸附基本达到平衡。其原因可能是吸附以表面吸附为主,吸附过程较易进行,故吸附速度较快。实验选择吸附 t 为 120 min。

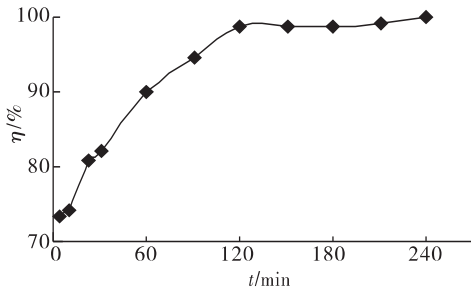


图2 吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响

2.3 花生壳活性炭质量对 Cr(VI) 去除率的影响

花生壳活性炭质量对 Cr(VI) 吸附去除率影响

如图3所示。

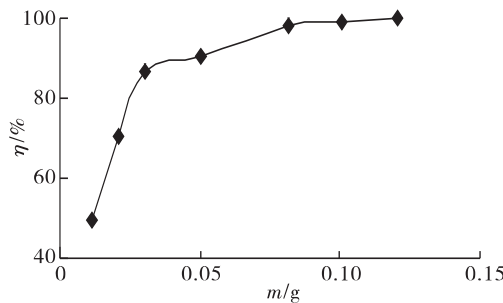


图3 花生壳活性炭质量对 Cr(VI) 去除率的影响

由图3可以看出,花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附去除率随其质量的增加而增加,当花生壳活性炭投加质量大于 0.1 g 时,对 Cr(VI) 的吸附去除率基本不变,其原因可能是吸附已达平衡。因此,处理 20 mL ρ [Cr(VI)]为 20.0 mg/L 的废水时,0.1 g 花生壳活性炭为最佳。

2.4 吸附等温曲线与吸附热力学

吸附等温线能够说明花生壳活性炭对 Cr(VI) 吸附的类型,为吸附机理的研究和探讨提供依据。对于固液体系的吸附行为,一般用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程式描述^[9-10]。两吸附等温方程分别为:

Langmuir 吸附等温方程

$$\frac{1}{\Gamma_e} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{K_L \Gamma_m} \times \frac{1}{\rho_e}$$

Freundlich 吸附等温方程

$$\lg \Gamma_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e$$

式中: Γ_e 为平衡吸附容量,mg/g; Γ_m 为饱和吸附容量,mg/g; ρ_e 为平衡质量浓度,mg/L; K_L 为 Langmuir 吸附系数; K_F 为 Freundlich 吸附系数; n 为常数。

实验测得不同温度下花生壳活性炭吸附 Cr(VI) 的等温曲线如图4所示。对图4中的数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程式进行拟合,拟合的吸附方程参数见表1。

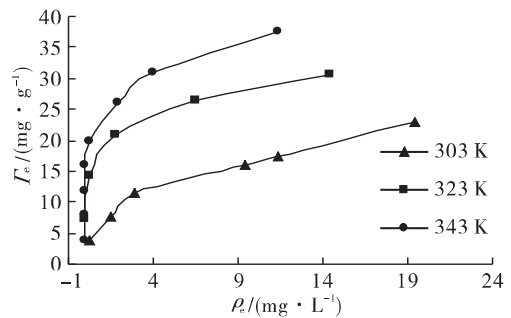


图4 不同温度下的吸附等温线

表1 花生壳活性炭对 Cr(VI) 等温吸附方程拟合参数

T/K	Langmuir 等温吸附			Freundlich 等温吸附		
	K_L	$\Gamma_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
303	0.940 0	18.761 7	0.931 3	6.726 7	2.461 8	0.997 3
323	3.911 4	32.362 5	0.807 6	18.323 1	4.957 9	0.993 4
343	5.446 4	32.786 9	0.867 5	23.757 5	5.096 8	0.994 9

由图4可知,随吸附平衡浓度的增加,平衡吸附量也逐渐增大。温度升高,平衡吸附量增大,说明花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附为吸热过程,升高温度有利于吸附。同时由表1可见,在实验温度下, Freundlich 等温吸附方程的相关系数 R^2 均高达0.99以上,相对 Langmuir 等温吸附方程而言, Freundlich

等温吸附方程更适合描述花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附过程。当 Freundlich 等温吸附方程特征常数 $1/n$ 介于 0.1 ~ 0.5 之间时,认为是优惠吸附^[11],即在较小浓度下也能有较大的吸附量,本实验各温度下的 $1/n$ 都介于 0.1 ~ 0.5 之间,说明花生壳活性炭对 Cr(VI) 吸附性能良好。

吸附过程的自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS) ,分别由 Van't Hoff 方程式 $\ln \rho_e = -\ln K_0 + \frac{\Delta H}{RT}$ 、Gibbs 推导方程 $\Delta G = -nRT$,Gibbs-Helmholts 方程 $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ 计算^[11-12] 结果见表2。

表2 吸附热力学参数

T/K	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ [J·(mol·K) ⁻¹]
303	52.350 8	-6.232 4	193.343 9
323	52.350 8	-13.314 1	203.296 9
343	52.350 8	-14.534 6	195.001 2

由表2可知: 吸附过程 $\Delta G < 0$,表明该吸附过程可自发进行; $\Delta H > 42$ kJ/mol ,说明该吸附过程是吸热过程,且主要是化学吸附^[13]; $\Delta S > 0$,说明吸附过程的固液界面无序性增加,也就是花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附为自发的吸热化学过程。

2.5 吸附动力学

采用一级动力学方程和二级动力学方程对表2中所得数据进行处理,结果如图5和图6所示,求得一级动力学和二级动力学方程参数如表3。

一级动力学方程表示为:

$$\ln(\Gamma_e - \Gamma_t) = \ln\Gamma_e - k_1 t$$

式中: k_1 为一级吸附速率常数, min⁻¹; Γ_e 为平

衡吸附量, mg/g; Γ_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g。

二级动力学方程表示为:

$$\frac{1}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2 \Gamma_e^2} \times \frac{1}{t} + \frac{1}{\Gamma_e}$$

式中: k_2 为二级吸附速率常数, g/(mg·min); Γ_e 为平衡吸附量, mg/g; Γ_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g。

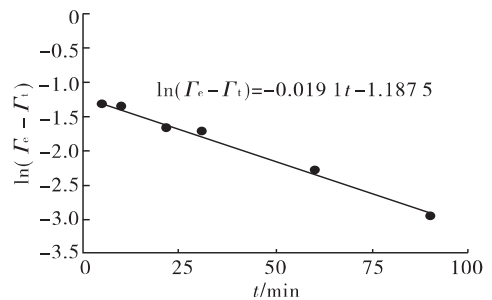


图5 一级动力学方程

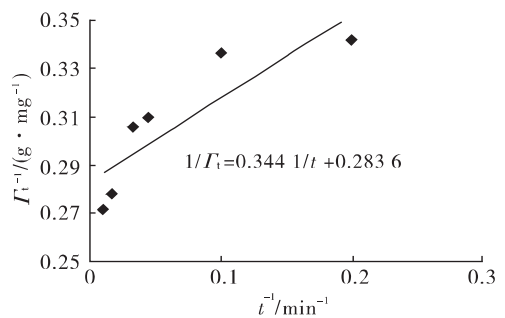


图6 二级动力学方程

表3 花生壳活性炭对 Cr(VI) 的动力学吸附方程参数

一级动力学方程			二级动力学方程		
k_1 / min^{-1}	$\Gamma_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$\Gamma_e / (\text{mg} \cdot \text{g})^{-1}$	R^2
0.019 1	0.305 0	0.995 3	0.233 8	3.526 1	0.744 2

由表3可见,一级动力学吸附方程的 R^2 高达 0.995 3,二级动力学吸附方程的 R^2 仅为 0.774 2,因而一级动力学吸附方程更适合描述花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附过程。

2.6 较佳条件下组合实验

因温度对吸附的影响不大,并从实际应用考虑,实验选择在常温下,以 0.1 g 花生壳活性炭对 20 mL pH 为 1.5 ρ [Cr(VI)] 为 20.0 mg/L 溶液,振荡吸附 120 min 5 次平行实验的结果表明,对 Cr(VI) 的平均去除率可达 98.68%。

3 结论

1) 花生壳活性炭对水溶液中 Cr(VI) 具有较强

的吸附去除作用,常温下 0.1 g 的花生壳活性炭对 20 mL pH 为 1.5 ρ [Cr(VI)] 为 20.0 mg/L 溶液,振荡吸附 120 min ,Cr(VI) 的去除率可达 98.68%。

2) pH 对花生壳活性炭的吸附 Cr(VI) 能力影响显著, $\text{pH} \leq 1.5$,有利于对 Cr(VI) 的吸附;花生壳活性炭对水溶液中 Cr(VI) 的吸附平衡 t 在 120 min 左右;温度对花生壳活性炭的吸附能力影响不大,有利于实际应用。

3) 花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附服从 Freundl-ish 吸附等温方程和一级动力学方程。吸附过程的 $\Delta G < 0$, $\Delta H > 42$ kJ/mol , $\Delta S > 0$,表明花生壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附为自发的吸热化学过程。

参考文献

[1] 李琛. 改性膨润土在含 Cr(VI) 废水处理中的应用[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(3): 36-40.

[2] 王帅, 谢丽, 周琪. 钢渣对水溶液中铬的吸附及其动力学研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(3): 54-57.

[3] 石压中, 吴亚华. 花生壳综合利用研究现状[J]. 花生学报, 2008, 37(2): 41-44.

[4] 吴春华, 赵黔榕, 张加研, 等. 微波辐照核桃壳氯化锌法制备活性炭的研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(1): 25-27.

[5] 余力家, 孙保帅, 申艳敏, 等. 花生壳活性炭脱除溶液中 Cr(III) 的研究[J]. 化学工程师, 2009, (2): 16-19.

[6] 任广军, 张春丽, 赵军霞, 等. 糠醛渣对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(6): 9-11.

[7] 张庆芳, 辛佳, 孔秀琴, 等. 改性花生壳处理废水中 Cr⁶⁺ 的实验研究[J]. 花生学报, 2008, 37(3): 16-19.

[8] 何家红, 高志强, 蒋欢, 等. 分光光度法测定 Cr(VI) 的研究进展[J]. 冶金分析, 2008, 28(8): 52-59.

[9] 赵二芳, 邓苗, 白建华. 改性高粱秸秆对 Cr(VI) 吸附性能的研究[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(8): 5-8.

[10] 沈士德, 徐娟. 柚皮粉对水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1841-1845.

[11] 谢祖芳, 童张法, 朱万仁, 等. D201 树脂对水杨酸的吸附热力学与动力学[J]. 化学世界, 2010, (5): 278-281.

[12] 张东, 宋恩军, 张丽丽, 等. 经丁二酮肟修饰的改性皂土对废水中镍的吸附[J]. 中国环境科学, 2009, 29(7): 713-737.

[13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学(下册) [M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 368-372.

经验交流

镀镍光亮剂的选择

在光亮镀镍工艺中, 光亮剂的优劣是获得光亮、平整和低应力镀层的关键。镀镍光亮剂一般由初级光亮剂、次级光亮剂和辅助光亮剂组成。早期的镀镍光亮剂, 以邻磺酰苯酰亚胺(即糖精)作为初级光亮剂, 以 1,4-丁炔二醇作为次级光亮剂配合使用。20 世纪 60 年代开始, 把 1,4-丁炔二醇和环氧化合物(环氧丙烷或环氧氯丙烷)进行加成反应制成光亮剂, 使光亮剂的性能得到了提升, 一度成为市场上最多的光亮剂产品。近年来, 随着电镀技术的发展, 又出现了以炔胺类衍生物及吡啶衍生物为主要成分的光亮剂产品。其具有用量小、整平性好及分解产物少的特点, 是比较理想的光亮剂。生产中应用镀镍光亮剂, 可参考以下几个方面进行选择。

1) 光亮剂产品的外观应为淡黄色的透明液体, 无混浊和沉淀物。

2) 出光性能好, 用 267 mL 赫尔槽加入 250 mL 镀镍液和规定数量的光亮剂, 在 $I = 0.5 \sim 2.5 \text{ A}$, $\theta = 55^\circ \text{C}$, $t = 5 \text{ min}$ 条件下, 镀出的试片表面均应呈镜面般的全光亮镀层。

3) 低电流密度区的镀层均镀性能良好, 用形状较复杂的零件试镀, 镀件凹处镀镍层应全覆盖, 并且与镀件其他部位的光亮剂和色泽无明显差别。

4) 镀层内应力要小, 在工艺实验槽中, 取

200 mm × 20 mm × 0.5 mm 紫铜试片进行单面镀镍, $J_k = 2 \text{ A/dm}^2$, t 为 30 min (δ 约为 12 μm), 试片应无明显弯曲变形现象。好的光亮剂因组分合理配置, 可以得到低内应力, 甚至内应力接近零的延展性优良的镍镀层。

5) 使用寿命长。在同等工艺条件下, 选择千安培小时消耗量低的光亮剂产品。

6) 依照镀件的技术要求选择合适的光亮剂。如对外观要求光亮, 镀件应选择出光速度快, 对镀层要求较厚、耐腐蚀性能高的镀件应选择出光速度一般, 但内应力低、整平性能良好的光亮剂。

7) 根据镍镀层的种类不同选择光亮剂。镀镍工艺种类较多, 有半光亮、全光亮、亚光镍、珍珠镍及镍封等。市场上每一种镀镍工艺都有相应的光亮剂产品, 不能互相代替。目前尚无适应各种镀镍工艺的万能光亮剂。因此, 对不同的镀镍工艺应参照供应商的产品说明书作针对性的选择。

8) 光亮剂的使用范围要宽、稳定性好、分解产物少, 否则会给镀液维护带来麻烦, 增加处理镀液的次数, 造成原材料损失, 增加生产成本。

9) 好的光亮剂产品性能还应包括, 不受镀镍液中主盐质量浓度和操作温度波动的影响, 且抗镀液中杂质离子的干扰能力强等。