

改性褐煤对酸性矿山废水中 Cr(VI) 的吸附性能研究

狄军贞, 杨瑞琪, 董艳荣, 鲍斯航, 王显军
(辽宁工程技术大学土木工程学院, 辽宁阜新 123000)

[摘要] 为解决褐煤对酸性矿山废水中 Cr(VI) 吸附饱和量有限的问题, 采用超声波辅助 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及高温焙烧改性褐煤。通过吸附等温线、吸附动力学原理等方法研究铝盐改性褐煤吸附 Cr(VI) 的特性和机理, 并且利用 SEM、BET、XRD 以及 FTIR 表征褐煤改性前后的微观结构变化。结果表明: 超声波辅助 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性并经过 500 °C 高温焙烧后的褐煤对 Cr(VI) 的吸附效果好。改性褐煤对 Cr(VI) 的吸附率比原褐煤提升了 62.24%, 对 Cr(VI) 的饱和吸附容量为 1.04 mg/g。通过 SEM、BET 和 XRD 测试可知, 褐煤在经过 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 超声震荡和高温焙烧后, 原有的微晶结构并未被破坏, 但改性褐煤表面变得十分粗糙, 出现一些分布不均匀的细小孔状结构, 平均孔径有所增加。通过 FTIR 测试可知, 褐煤分子结构中的 $-\text{CH}$ 、环烷烃、脂肪烃中的 $-\text{CH}_3$ 与附着在褐煤表面的氧原子结合, 生成含羧基化合物和酚羟基。褐煤结构中的烷烃和烯烃支链、 $\text{C}=\text{O}$ 、芳环中 $\text{C}=\text{C}$ 骨架以及醇类 $-\text{OH}$ 均有所减少, 生成较小的羟基类、羧基类的小分子有机物。褐煤结构中的自由水和结合水蒸发使表面出现细小孔隙。改性褐煤表面的羟基、羧基等含氧官能团的增加为吸附过程提供了更多的吸附位点, 从而提高褐煤的吸附能力。

[关键词] 褐煤; 改性褐煤; 酸性矿山废水; Cr(VI); 吸附

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0103-07

Adsorption characteristics of modified lignite for Cr(VI) in acid mine drainage

DI Junzhen, YANG Ruiqi, DONG Yanrong, BAO Sihang, WANG Xianjun

(College of Civil Engineering, Liaoning University of Engineering and Technology, Fuxin 123000, China)

Abstract: In order to solve the problem of limited adsorption saturation of Cr(VI) in acid mine drainage by lignite, it was modified by high temperature roasting and ultrasonic assisted $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. The characteristics and mechanism of Cr(VI) adsorption on aluminum salt modified lignite were studied by means of adsorption isotherm and adsorption kinetic principle, and the microstructure changes of lignite before and after modification were characterized by SEM, BET, XRD and FTIR. The results showed that the lignite modified by aluminum salt and calcined at 500 °C had good adsorption effect on Cr(VI). The adsorption rate of Cr(VI) on modified lignite was 62.24% higher than that of original lignite, and the saturated adsorption capacity of Cr(VI) was 1.04 mg/g. Through the results of SEM, BET and XRD, after $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ultrasonic vibration and high-temperature roasting, the original microcrystalline structure of lignite had not been damaged. However, the surface of the modified lignite had become very rough, some small pore structures with uneven distribution appeared, and the adsorption active sites increased. The FTIR results showed that the $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3$ of cyclane and aliphatic hydrocarbon combined with the oxygen atoms adsorbed on the surface of lignite to form phenolic hydroxyl group and carboxyl groups. The alkane and olefin branches in the lignite structure, the $\text{C}=\text{C}$ skeleton in the aromatic ring and the $-\text{OH}$ of alcohols and phenols were reduced to form small molecular organics of hydroxyl and carboxyl groups. The evaporation of free water and bound water in lignite structure made fine pores appear on the surface. The increase of hydroxyl, carboxyl and other oxygen-containing functional groups on the surface of modified lignite provided more adsorption sites for the adsorption process, so as to improve the adsorption capacity of lignite.

[基金项目] 辽宁省“兴辽英才”青年拔尖人才计划支持(XLYC1807159); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-21)

Key words: lignite; modified lignite; acid mine drainage; Cr(VI); adsorption

在采矿过程中产生的废水和场地排水对于整体的自然环境,尤其是对水资源会造成影响^[1]。正常的水体被金属矿山酸性废水(acid mine drainage, AMD)污染后,首先造成水体中pH降低,对水生物生长环境造成危害,影响其生长和繁殖;其次会影响当地地下水环境,并污染居民用水^[2]。AMD中Cr(VI)含量较高,从废水中去除Cr(VI)是一项必要的任务^[3]。水体中的铬大多都是阴离子,例如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} ^[4],且Cr(VI)易溶于水,难去除。而Cr(III)以阳离子的形式存在,性质相对稳定并且在水里的溶解度较低,易于去除,因此Cr(VI)对环境的危害更大^[5]。目前,吸附法去除废水中铬是应用最为广泛与灵活的一项技术^[6]。为了可以有效地去除Cr(VI),研究者利用藻类、农林废弃物、微生物等作为生物吸附剂进行吸附,但是这种生物吸附剂吸附水中铬时受pH影响大,而AMD中pH较低^[7],所以在吸附工艺中,吸附剂的选择是核心^[8]。褐煤的表面官能团多,阳离子交换性强^[9],且表面孔隙丰富,具有较大比表面积,在吸附过程中可以提供更多作用位点,所以在重金属修复方面,将褐煤作为制作吸附剂的材料不但可以废物利用,以废治废,还可以创造一定的社会效益与经济效益^[10]。笔者拟采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸泡联合高温焙烧的改性方法对褐煤进行改性,通过无惰性气体保护的高温焙烧方法脱去褐煤结构中的自由水和结合水,使得褐煤表面的孔隙增大,并改变了褐煤原有的结构,提高褐煤的活性。基于这种化学-物理改性方法,来对比改性和未改性的2种褐煤对Cr(VI)的吸附效果,结合吸附等温线、吸附动力学原理等方法研究改性褐煤吸附Cr(VI)的特性和稳定性。利用SEM、BET、XRD和FTIR进行表征,分析改性和未改性2种褐煤对Cr(VI)的吸附机理。

1 实验部分

(1)改性褐煤:选用山西大同褐煤为原材料。选取60目(0.25 mm)褐煤,用去离子水清洗3~4遍,105℃烘干备用。样品记为PAC。取5 g预处理褐煤置于100 mL 0.1 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中,放置在频率为44 Hz的超声清洗机中震荡60 min,用超纯水反复清洗后置于马弗炉中。将温度分别设置为200、300、400、500、600℃,在无惰性气体保护下焙烧2.5 h。样品分别记为200℃-PAC、300℃-PAC、400℃-PAC、

500℃-PAC、600℃-PAC。

(2)吸附实验:取0.5 g改性褐煤置于50 mL 10 mg/L、pH=3的Cr(VI)溶液中。在室温条件下用磁力搅拌器搅拌,转速设置为150 r/min,吸附时间为4 h。过滤后采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467—1987)测定滤液中的Cr(VI),通过下式计算出改性褐煤对Cr(VI)的吸附率 $E(\%)$ 和吸附量 $q_e(\text{mg/g})$ 。

$$E = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

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

式中: C_0 ——溶液初始Cr(VI)的质量浓度,mg/L;

C_e ——吸附后溶液中Cr(VI)的质量浓度,mg/L;

V ——溶液的体积,L;

m ——褐煤的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性褐煤的选择

取100 mL 0.1 mol/L的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,加入褐煤后利用超声清洗机震荡60 min,用超纯水多次清洗后置于马弗炉中,焙烧温度分别设置为200、300、400、500、600℃,在无惰性气体保护的条件下焙烧2.5 h。不同焙烧温度下的改性褐煤对Cr(VI)的吸附率与吸附量见表1。

表1 不同焙烧温度的改性褐煤对Cr(VI)的吸附率与吸附量

Table 1 Adsorption rate and capacity of Cr(VI) on modified lignite calcined at different temperatures

成分	原褐煤	200℃-PAC	300℃-PAC	400℃-PAC	500℃-PAC	600℃-PAC
Cr(VI) 吸附率/%	36.80	80.00	71.42	74.28	99.04	86.66
Cr(VI) 吸附量/(mg·g ⁻¹)	0.42	0.84	0.75	0.78	1.04	0.91

由表1可知,经过改性后的褐煤对Cr(VI)的吸附能力有显著提升,且随着焙烧温度的增加,改性褐煤对Cr(VI)的吸附量先增后减,说明高温会使褐煤发生热解反应,改变褐煤的结构并增强其活性^[11],但是过高的温度会导致褐煤结构崩塌^[12],当焙烧温度在500℃时吸附效果最好。吸附率可达99.04%,较原褐煤提高了62.24%。

2.2 SEM分析

褐煤改性前后的SEM(×1 000倍)见图1。

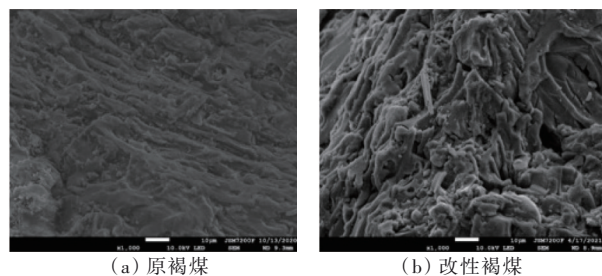


图1 褐煤改性前后的SEM

Fig. 1 SEM images of lignite before and after modification

由图1可知,褐煤的表面呈沟壑状,且表面的孔隙发达,在吸附实验中可提供较多的吸附位点。在经过 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 超声震荡和高温焙烧后,褐煤原有的表面变得更加粗糙,出现了许多的细小的孔状结构,使得褐煤拥有更多吸附位点,从而提升了改性褐煤的吸附能力^[13],为接下来改性褐煤吸附金属离子提供更好的反应条件。

2.3 BET分析

褐煤及改性褐煤的孔容、孔径及比表面积见表2。

表2 褐煤及改性褐煤的孔容、孔径及比表面积

Table 2 Pore volume, pore size and specific surface area of lignite and modified lignite

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均 孔径/nm
原褐煤	27.536 6	0.049 9	6.856 1
改性褐煤	20.317 1	0.040 9	8.069 0

由表2可知,原褐煤与改性褐煤的结构均有比较发达的孔隙结构,改性后的褐煤比表面积和总孔容积都有所减少,平均孔径增加,这可能是由于原褐煤经过无惰性气体保护高温焙烧改性时发生初步热解,结构疏松坍塌堵塞部分孔道。同时 $\text{Al}(\text{III})$ 附着在褐煤表面的孔隙中也可能会发生堵塞现象,导致比表面积减少。

2.4 XRD分析

褐煤改性前后的XRD见图2。

由图2可知, 2θ 分别为 20.792° 、 26.679° 、 36.099° 、 39.248° 、 50.118° 、 59.911° 、 67.720° 时均存在 SiO_2 衍射峰,表明了不同晶型的 SiO_2 。通过原褐煤与改性褐煤对比可知,改性前后的晶体结构并没有太大的变化,且没有在改性褐煤中发现有铝单质以及铝氧化物的衍射峰,说明利用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 超声震荡并结合高温焙烧改性的方法不会改变褐煤本身的微晶结构,铝元素可能是以 $\text{Al}(\text{III})$ 的形式负载在煤样

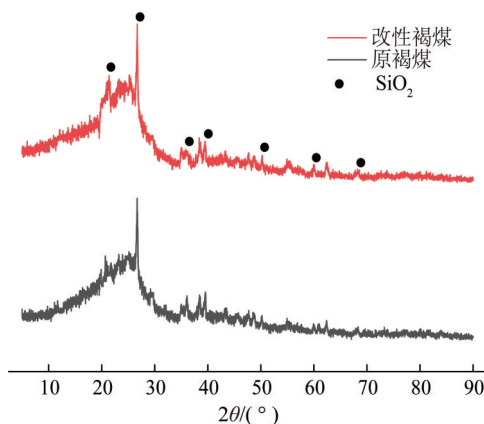


图2 褐煤改性前后的XRD

Fig. 2 XRD spectrum of lignite before and after modification

上,并没有形成晶型^[14]。原褐煤与改性褐煤均在 $2\theta=20.792^\circ$ 和 $2\theta=26.679^\circ$ 左右存在炭的002面的衍射峰,可以推测原褐煤与改性褐煤均为无定型炭结构^[15]。

2.5 FTIR分析

褐煤改性前后的FTIR见图3。

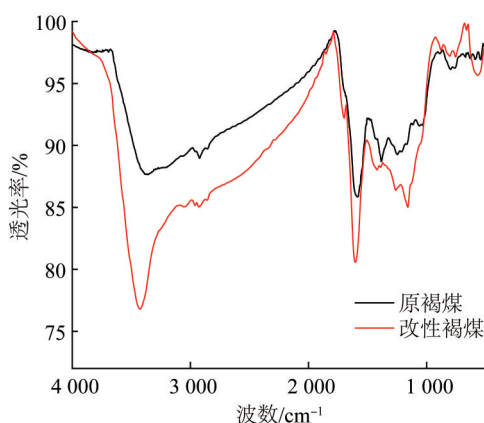


图3 褐煤改性前后的FTIR

Fig. 3 FTIR spectra of lignite before and after modification

由图3可知,谱带在 3420 cm^{-1} 的区域对应酚羟基伸缩振动吸收峰,说明原褐煤与改性褐煤表面都有羟基化合物存在,且褐煤经过改性后在该位置的峰强度增大,说明改性褐煤中羟基的含量有所增加,谱带在 $3300\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 的区域为C—H伸缩振动区,其中在 3045 cm^{-1} 芳环结构中的—CH、 2920 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处亚甲基(—CH₂)和甲基(—CH₃)的吸收峰宽度与高度都有所减弱^[16]。说明在无惰性气体保护的高温焙烧改性条件下,褐煤发生了初步的热解反应,—CH₃和—CH₂缓慢地与吸附在煤表面的氧原子发生反应,生成了固体碳氧中

间产物(如含羟基化合物或过氧化氢),最终生成稳定的酚羟基、含羧基化合物等。其中在 1605 cm^{-1} 处的芳烃 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动特征峰有所减弱; 1380 cm^{-1} 处醇类与酚类的 $-\text{OH}$ 吸收峰减弱; 在 1250 cm^{-1} 处羟基化合物中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰增强。说明改性过程中, 由于褐煤的初步热解导致芳烃中 $\text{C}=\text{C}$ 、醇类与酚类的 $-\text{OH}$ 减少, 生成较小的羟基类、羧基类的小分子有机物。谱带在 $900\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的区域为长碳链饱和烃的 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰以及苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 面外变形振动吸收峰, 其中在 775 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰有所减弱, 说明褐煤在改性过程中烯烃、烷烃结构已经被破坏。

2.6 褐煤投加量对吸附效果的影响

$\text{Cr}(\text{VI})$ 的初始质量浓度为 10 mg/L , $\text{pH}=3$, 设置 $500\text{ }^{\circ}\text{C}-\text{PAC}$ 的投加量分别为 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 1 、 1.5 、 2 g 。将磁力搅拌器转速设为 150 r/min 持续吸附 4 h 后过滤, 测定滤液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度。分析吸附率和吸附量随 $500\text{ }^{\circ}\text{C}-\text{PAC}$ 投加量的变化情况, 改性褐煤投加量对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附效果的影响见图 4。

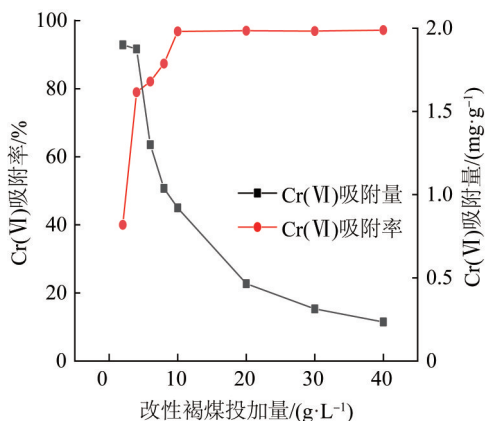


图4 改性褐煤投加量对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附效果的影响

Fig. 4 Influence of dosage of modified lignite on $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorption

由图4可知, 改性褐煤投加量从 2 g/L 增至 10 g/L 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附率由 40% 提升到了 96.84% , 增加了 56.84% , 增长速度快。吸附量由 1.9 mg/g 减少到 0.92 mg/g , 减少了 51.58% 。当改性褐煤投加量超过 10 g/L 时, 吸附率的提升并不是十分显著, 当改性褐煤投加量达到 2 g 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附率仅提高了 1.05% 。说明当 $500\text{ }^{\circ}\text{C}-\text{PAC}$ 投加量为 10 g/L 时吸附达到平衡, 为最佳投加量。在达到平衡点之前, 增加改性褐煤的投加量可以为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 提供更多吸附点, 从而迅速增加吸附率, 在达到平衡点之后, 由于

水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度已确定, 即使增加改性褐煤的投加量也难以提升去除率^[17], 且继续增加投加量可能会引起改性褐煤颗粒团聚导致总比表面积减少并增加扩散路径的长度^[18]。

2.7 反应时间对吸附的影响

$\text{Cr}(\text{VI})$ 的初始质量浓度为 10 mg/L , $\text{pH}=3$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}-\text{PAC}$ 的投加量为 10 g/L 。吸附时间分别为 30 、 60 、 90 、 120 、 150 、 180 、 240 min 。吸附结束后用滤纸过滤, 测定溶液中剩余 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的浓度, 确定其吸附饱和的时间, 吸附时间对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附效果的影响见图 5。

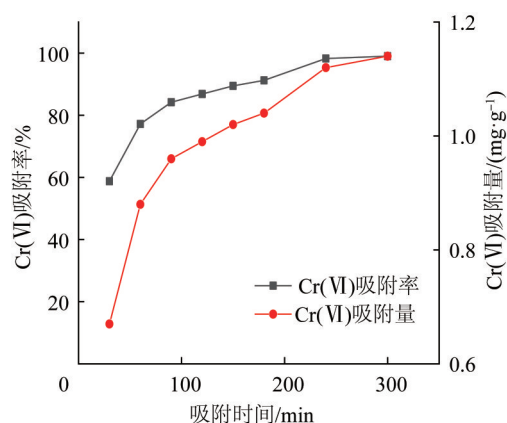


图5 吸附时间对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附效果的影响

Fig. 5 Influence of adsorption time on $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorption

由图5可知, 改性褐煤对废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附率和吸附量都随时间的增加而增加, 增加速率都会逐渐减小。反应进行到 $180\sim 240\text{ min}$ 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附率和吸附量的变化都比较微弱, 仅增加 1.12% , 说明反应已达到平衡状态。经过改性的褐煤可以为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 提供更多的吸附位点, 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 有较强的亲和能力。同时在酸性条件下, 改性褐煤表面的正电荷与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 阴离子有相互作用, 会促进 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的快速吸附。吸附时间在 $0\sim 4\text{ h}$ 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 会优先进入改性褐煤的表面微孔; 此时溶液中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度较高, 吸附反应动力势能较高, 因而吸附率和吸附量的增长速度快。吸附时间持续增加后, 改性褐煤的活性位点相对含量逐渐减少, $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要扩散到改性褐煤内表面, 传质速度下降, 因此最佳吸附时间为 4 h 。

2.8 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度对吸附的影响

$500\text{ }^{\circ}\text{C}-\text{PAC}$ 的投加量为 10 g/L , $\text{pH}=3$, 吸附时间为 4 h , 废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的初始质量浓度分别为 10 、 30 、 50 、 70 、 90 mg/L 。吸附结束后测定 $\text{Cr}(\text{VI})$, 分析

改性褐煤对Cr(VI)吸附率和吸附量随Cr(VI)初始质量浓度的变化情况,结果见图6。

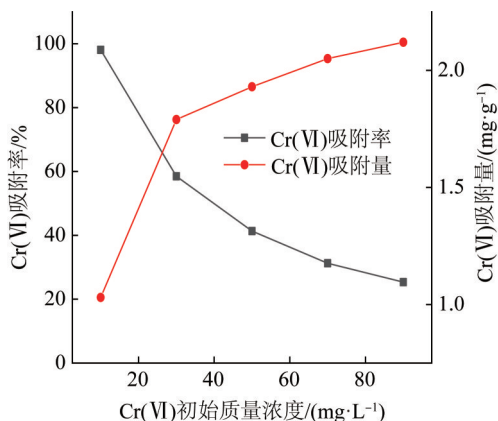


图6 Cr(VI)初始浓度对吸附效果的影响

Fig. 6 Influence of initial concentration of Cr(VI) on adsorption

由图6可知,当Cr(VI)质量浓度由10 mg/L增至90 mg/L时,吸附率由98.09%降至25.35%吸附率下降了72.74%,改性褐煤的吸附率在Cr(VI)质量浓度达到50 mg/L后的下降速率减小;而改性褐煤对Cr(VI)的吸附量由1.03 mg/g增至2.12 mg/g,吸附量增加了105.83%。改性褐煤的吸附量在Cr(VI)质量浓度达到30 mg/L后增长速度减缓。由于改性褐煤吸附酸性废水中的离子是利用表面微孔进行吸附,当酸性废水中投加定量的改性褐煤,Cr(VI)浓度越小,就可以获得越多的活性位点;当溶液中Cr(VI)浓度较高时,Cr(VI)被吸附到改性褐煤的表面微孔中并逐渐累积,使得改性褐煤表面的Cr(VI)迅速饱和,吸附能力降低。想要吸附其余的Cr(VI),要使其缓慢地扩散到改性褐煤的内部,吸附过程将很难继续进行,因此选择Cr(VI)的初始质量浓度为10 mg/L。

2.9 吸附等温线分析

Langmuir等温吸附模型:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/k_1 q_m \quad (3)$$

Freundlich等温吸附模型:

$$q_e = k_2 C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: q_m ——饱和吸附量,mg/g;

q_e ——平衡吸附量,mg/g;

C_e ——吸附平衡质量浓度,mg/L;

k_1 ——Langmuir吸附平衡常数;

k_2 和 n ——Freundlich吸附平衡常数。

等温吸附拟合曲线见图7。

Langmuir、Freundlich模型拟合特征参数见表3。

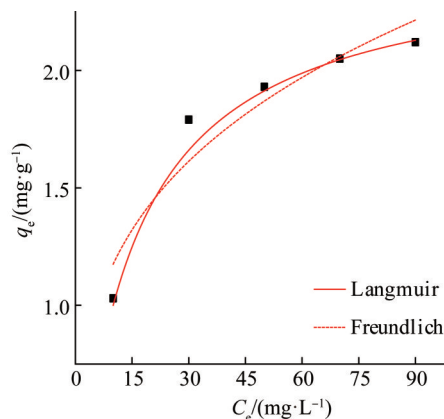


图7 等温吸附拟合曲线

Fig. 7 Isotherm adsorption curve

表3 Langmuir、Freundlich模型拟合特征参数

Table 3 Fitting characteristic parameters of Langmuir and Freundlich models

Langmuir模型			Freundlich模型		
$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	k_1	R^2	$1/n$	k_2	R^2
2.430 3	0.080 1	0.989 9	0.299 6	0.576 4	0.969 4

由图7和表3可知,改性褐煤吸附Cr(VI)的Langmuir和Freundlich方程的 R^2 分别为0.989 9和0.969 4。2种等温线模型均可以较好地拟合改性褐煤对Cr(VI)的吸附过程。但Langmuir方程的 R^2 较大,说明对改性褐煤吸附Cr(VI)的过程更符合Langmuir模型,对Cr(VI)的吸附属于均匀的表面单分子层吸附,即一个吸附位置都只存在一个铬离子^[19]。 $1/n$ 值代表了整个体系吸附作用力的强弱,且 $0 < 1/n = 0.299 6 < 1$,说明了改性褐煤对Cr(VI)的吸附性能好^[20]。

2.10 吸附动力学分析

研究了改性褐煤对Cr(VI)的吸附动力学。采用准一级、准二级动力学方程进行拟合,探究吸附过程中改性褐煤对Cr(VI)的吸附^[21]。针对描述和预测整个吸附过程并找到合适的吸附动力学模型,分析研究吸附量与吸附时间之间的关系^[22]。

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_3 t \quad (5)$$

准二级动力学模型:

$$t/q_t = 1/k_4 q_e^2 + t/q_e \quad (6)$$

式中: q_t ——吸附时间为 t 时的吸附量,mg/g;

q_e ——吸附平衡时的吸附量,mg/g;

t ——吸附时间,min;

k_3 、 k_4 ——准一、二级动力学反应常数。

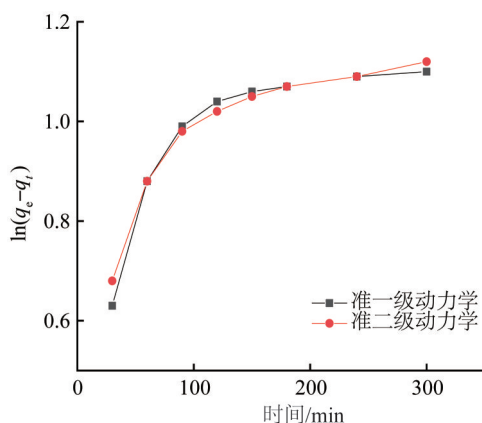


图8 改性褐煤吸附Cr(VI)的准一、二级动力学拟合

Fig. 8 Quasi first and second order kinetics fitting of Cr(VI) adsorption by modified lignite

表4 改性褐煤对Cr(VI)吸附动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of Cr(VI) adsorption by modified lignite

参数	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k	R^2
准一级动力学	1.083 4	0.028 2	0.996 3
准二级动力学	1.204 0	0.036 7	0.998 3

准一级动力学模型和准二级动力学模型的 R^2 分别为0.996 3和0.998 3,对比两者之间虽然相差不大,但是准二级动力学模型的 R^2 更接近1。且准一级动力学的 q_e 为1.083 4 mg/g,准二级动力学的 q_e 为1.204 0 mg/g,实验结果的吸附量为1.18 mg/g,对比可知准二级动力学的 q_e 更接近实验所得的吸附量。说明改性褐煤对Cr(VI)的吸附反应级数为二级,吸附过程利用准二级动力学方程可以更好描述。改性褐煤对Cr(VI)的吸附动力学方程为: $t/q_t = t/1.204 + 18.799 9$, $R^2 = 0.998 3$,说明改性褐煤吸附Cr(VI)主要是化学吸附。

3 结论

(1)通过对比原褐煤与改性褐煤对AMD中Cr(VI)的吸附效果可知,在无惰性气体保护下进行高温焙烧的改性方法可以大大提升褐煤的吸附能力。通过实验可知,在焙烧温度为500℃时改性褐煤对Cr(VI)的吸附效果最好,吸附率达99.04%。原褐煤对Cr(VI)的吸附量为0.42 mg/g,而改性褐煤对Cr(VI)的吸附量为1.04 mg/g,说明500℃焙烧的超声波辅助 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性有利于提高褐煤对Cr(VI)的吸附效果。

(2)由SEM、BET、XRD测试结果可知,改性后的褐煤表面结构变得更加粗糙,出现不均匀分布的细小孔状结构,但褐煤原有的微晶结构并未被破坏。

由于使用无惰性气体保护下进行高温焙烧的改性方法,改性褐煤的结构疏松坍塌堵塞部分孔道,使改性褐煤的比表面积和总孔容积都有所减少。由FTIR测试可知,在高温焙烧的改性过程中,芳烃结构中的一CH,环烷烃、脂肪烃中的一 CH_3 与附着在褐煤表面的氧原子结合,生成含羧基化合物和酚羟基。改性过程破坏了褐煤中C—C、C=O、芳环中C=C骨架以及芳环侧链结构,产生羟基类、羧基类小分子有机物,表面的羟基、羧基等含氧官能团的增加为吸附过程提供吸附点位,有效提升褐煤吸附能力。

(3)实验通过静态烧杯实验,确定改性褐煤在pH=3的固定酸性条件下,探讨了改性褐煤投加量、吸附时间、Cr(VI)的初始浓度对改性褐煤吸附Cr(VI)的吸附率和吸附量的影响。确定了对于50 mL含铬酸性废水,当Cr(VI)的初始质量浓度为10 mg/L、改性褐煤投加量为10 g/L,吸附时间300 min时,吸附效果最好。

(4)吸附等温线和吸附动力学拟合结果表明,改性褐煤对Cr(VI)的吸附符合Langmuir模型,拟合方程为 $C_e/q_e = (C_e/2.430 3) + 5.136$,说明改性褐煤均质活性中心上有单层吸附。改性褐煤对Cr(VI)的吸附过程符合准二级动力学模型,拟合方程为 $t/q_t = t/1.204 + 18.799 9$,说明改性褐煤吸附Cr(VI)主要是化学吸附。

参考文献

- [1] 何佳乐.采矿工业废水处理研究方法研究[J].绿色科技,2018(16):74-76.
HE Jiale. Research on treatment technology for mining industry[J]. Journal of Green Science and Technology, 2018(16): 74-76.
- [2] 张涛.金属矿山酸性废水危害与控制技术现状分析[J].化工管理,2018(19):136.
ZHANG Tao. Analysis on harm and control technology of acid wastewater in metal mines[J]. Chemical Enterprise Management, 2018(19): 136.
- [3] CHAKRABORTY R, VERMA R, ASTHANA A, et al. Adsorption of hazardous chromium(VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: Kinetics, isotherm and thermodynamic modelling[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2021, 101(7): 911-928.
- [4] 任金秋,凌新,陆春海.二氧化钛光催化剂还原六价铬的影响因素研究[J].山东化工,2021,50(5):48-50.
REN Jinqiu, LING Xin, LU Chunhai. Affecting factors of the reduction of hexavalent chromium by titanium dioxide photocatalyst[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(5): 48-50.
- [5] 陈健.活性炭负载纳米零价铁去除矿山废水中 Cu^{2+} 和 Cr^{6+} 的研究[D].赣州:江西理工大学,2016.

- CHEN Jian. Removal of the Cu^{2+} and Cr^{6+} in the mine waste water by using the nanoscale zero-valent iron supported on activated carbon [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.
- [6] 张北, 刘斌, 岳敏, 等. 改性花生壳吸附去除水中Cr(VI)的性能研究[J]. 山东化工, 2013, 42(4): 20-24.
- ZHANG Bei, LIU Bin, YUE Min, et al. Characteristics of modified peanut shell adsorption properties of removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 42(4): 20-24.
- [7] 陈曦垚, 曹艳晓, 彭存昕, 等. Cr(VI)吸附-还原机制建模与蚕沙吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(11): 105-110.
- CHEN Xiyao, CAO Yanxiao, PENG Cunxin, et al. Study on modeling of Cr(VI) adsorption-reduction mechanism and adsorption performance of silkworm excrement[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(11): 105-110.
- [8] 杨戊戌, 张洁, 姚雅雪, 等. 褐煤对苯酚的吸附性能及机制研究[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(1): 215-219.
- YANG Wuxu, ZHANG Jie, YAO Yaxue, et al. Adsorptive inclination of lignite and its mechanism for phenol adsorption[J]. Journal of Safety and Environment, 2017, 17(1): 215-219.
- [9] 李瑞, 董宪妹, 李宏亮, 等. 焙烧改性的浮选尾煤对水中Cr(VI)吸附研究[J]. 矿产综合利用, 2021(2): 63-69.
- LI Rui, DONG Xianshu, LI Hongliang, et al. Effect of roasting modified flotation tail coal on Cr(VI) adsorption in water[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2): 63-69.
- [10] 暴秀丽. 改性褐煤对重金属的吸附及机理研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2018.
- BAO Xiuli. The investigation of isothermal adsorption and mechanism of heavy metals adsorbed onto modified lignites [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2018.
- [11] 李欣. 改性活性炭处理含酚废水的研究[J]. 电镀与环保, 2020, 40(1): 65-67.
- LI Xin. Study on treatment of phenolic wastewater by modified activated carbon[J]. Electroplating & Pollution Control, 2020, 40(1): 65-67.
- [12] 范延臻, 王宝贞, 王琳, 等. 改性活性炭对有机物的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 444-448.
- FAN Yanzhen, WANG Baozhen, WANG Lin, et al. Adsorption of organic micropollutants on modified activated carbons[J]. Environmental Chemistry, 2001, 20(5): 444-448.
- [13] 谢婉婷, 杨耀森, 唐谋程, 等. 改性活性炭对饮用水中Cr(VI)吸附性能的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 87-90.
- XIE Wanting, YANG Yaosen, TANG M C, et al. Study on adsorption performance of modified activated carbon for Cr(VI) in drinking water[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(7): 87-90.
- [14] 阮鹏飞. 褐煤负载铜离子及其对直接黄棕的吸附性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- RUAN Pengfei. Preparation of lignite modified by loaded copper ion and its adsorption performances for direct yellow brown dyes [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [15] 张崎. 煤基吸附剂的制备及其去除废水中重金属的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
- ZHANG Qi. Preparation of coal based sorbent and its application for the removal of heavy metal from wastewater [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [16] 张海芳. 煤中水分的存在形式及与煤结构的作用机理探究[J]. 山西化工, 2020, 40(4): 5-8.
- ZHANG Haifang. Study on the existing form of moisture in coal and its interaction mechanism with coal structure [J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(4): 5-8.
- [17] 宋明垚. 褐煤基吸附剂的制备及对水中 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附与溶出腐植酸的去除研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- SONG Mingyao. Preparation of lignite based adsorbent, adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} in water and removal of dissolved humic acid [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [18] 李国亭, 康恒嘉, 赵宝龙, 等. 玉米秸秆生物炭对水中对苯醌的吸附性能研究[J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版), 2020, 41(4): 74-79.
- LI Guoting, KANG Hengjia, ZHAO Baolong, et al. Study on the adsorption performance of P-benzoquinone from water by cornstalk biochar[J]. Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition), 2020, 41(4): 74-79.
- [19] 赵梦醒, 王燕燕, 程富江, 等. 废纸再生脱墨污泥活性炭对Fe(III)离子吸附的研究[J]. 中华纸业, 2020, 41(24): 23-27.
- ZHAO Mengxing, WANG Yanyan, CHENG Fujiang, et al. Adsorption of Fe(III) by deinked sludge-based activated carbon [J]. China Pulp & Paper Industry, 2020, 41(24): 23-27.
- [20] 张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 等. 不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 300-309.
- ZHANG Xiangling, DENG Lichu, FANG Chenjia, et al. Adsorption of Cr(VI) in water by maifanite modified with different LDHs coatings[J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 300-309.
- [21] MALIMA N M, OWONUBI S J, LUGWISHA E H, et al. Thermodynamic, isothermal and kinetic studies of heavy metals adsorption by chemically modified Tanzanian Malangali Kaolin clay [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2021, 18(10): 3153-3168.
- [22] 马叶. 改性活性炭吸附水中六价铬离子的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2015.
- MA Ye. Adsorption of Cr(VI) by modified activated carbon [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2015.

[作者简介] 狄军贞(1979—), 教授, 博士生导师, 博士。电话: 13941889524, E-mail: dijunzhen@126.com。杨瑞琪, 硕士研究生。电话: 15541805991, E-mail: 1095042562@qq.com。

[收稿日期] 2022-03-14(修改稿)