

活性炭协同去除水中亚甲基蓝与六价铬的研究

师东阳^{1,2}, 张冰洁¹, 马玉欣¹, 陈爽¹, 韩熙¹, 赵文倩¹, 周冉¹, 常雪¹, 李航通¹

(1. 河南工学院 材料科学与工程学院, 河南 新乡 453003; 2. 新乡市水处理节能减排工程技术研究中心, 河南 新乡 453003)

摘要: 通过调节活性炭投加量和吸附反应时间, 得出在常温条件下活性炭吸附亚甲基蓝和六价铬的最佳反应条件, 模拟出活性炭吸附亚甲基蓝和六价铬的吸附动力学模型。进一步探索了活性炭对亚甲基蓝和六价铬的协同去除效果。结果表明, 在水溶液中活性炭对亚甲基蓝和六价铬具有协同去除的效果, 在亚甲基蓝存在的条件下对活性炭去除六价铬有一定的促进作用, 而在六价铬存在的条件下对活性炭去除亚甲基蓝的效果影响不大。

关键词: 活性炭; 亚甲基蓝; 六价铬; 协同吸附

中图分类号: TQ424.1; X703

文献标志码: A

文章编号: 2096-7772-(2024)03-0029-05

亚甲基蓝作为一种广泛应用的阳离子大分子染料, 是染料废水中常见的污染物之一, 易与带负电荷的细胞膜表面相互作用进入细胞, 从而导致健康问题^[1]; 六价铬对生物和人体的毒害作用较大, 属于我国优先污染物之一, 过量的铬甚至有致癌作用^[2]。印染、皮革等行业逐渐发展兴起, 排放的工业废水和废渣中往往同时含有重金属离子和芳香环的有机盐染料^[3], 存在着较为严重的重金属和芳香环类化合物复合污染, 其中就有大量的亚甲基蓝和六价铬, 这些废水和废渣一旦进入水体, 对环境和人体健康将构成巨大威胁。

目前, 去除废水中的亚甲基蓝和六价铬常采用吸附法^[4-5]、沉淀法^[6]和电化学法^[7]。吸附技术处理工艺简单、去除效率高、材料价廉易得且不造成二次污染, 在去除重金属和难降解污染物等方面都有着独特的优势。活性炭表面含有特别的含氧官能团、内部有无数个大小不一的毛细管, 具有高孔隙率和大比表面积 (500—1500 m²/g), 被广泛应用于污染物的吸附处理中^[8]。活性炭对于废水中的亚甲基蓝、六价铬具有良好的吸附效果。目前研究活性炭单独吸附亚甲基蓝或六价铬的成果较为丰富, 研究两者同时存在时竞争或协同吸附规律的成果还较少, 而印染、皮革等行业的废水中往往存在重金属和有机染料的复合污染。基于此, 本文对活性炭协同去除水中亚甲

基蓝与六价铬进行了探究, 为印染、皮革等行业的废水处理提供理论参考。

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料

材料包括磷酸 (天津市富宇精细化工有限公司)、硫酸 (重庆鹏森化工有限公司)、活性炭粉 (福晨化学试剂有限公司)、亚甲基蓝 (天津市光复科技发展有限公司)、重铬酸钾 (河南焦作市化工三厂)、无水乙醇 (天津市鼎盛鑫化工有限公司)、二苯碳酰二肼 (天津市光复科技发展有限公司) 等。

1.2 实验仪器

仪器包括 722 型分光光度计 (上海美普达有限公司)、超纯水仪 (南京双雪分析仪器有限公司)、AE224C 电子天平 (上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、85-2A 双数星恒温磁力搅拌器、5 mL 移液枪 (赛默飞世尔仪器有限公司)、1 mL 移液枪 (赛默飞世尔仪器有限公司)、一次性无菌注射器、0.45 μm 滤膜等。

2 实验部分

2.1 溶剂配置

亚甲基蓝溶液 (50 mg/L): 称取 0.05 g 亚甲基蓝, 溶于 1 L 蒸馏水中, 得 50 mg/L 亚甲基蓝使用液;

收稿日期: 2024-03-10

基金项目: 河南省自然科学基金面上项目 (232300420143)

第一作者简介: 师东阳 (1979—), 男, 河南许昌人, 副教授, 博士, 主要从事环境污染治理、环境功能材料的制备及应用等研究。

六价铬溶液(5 mg/L):称取0.0141 g重铬酸钾,溶于1 L蒸馏水中,得5 mg/L六价铬使用液;(1+1)盐酸溶液:先取浓盐酸20 mL于100 mL烧杯中,再取20 mL的蒸馏水缓慢加入浓盐酸中,即可得到(1+1)盐酸溶液;(1+1)磷酸溶液:先取磷酸20 mL于100 mL烧杯中,再取20 mL的蒸馏水缓慢加入磷酸中,即可得到(1+1)磷酸溶液;0.2%二苯碳酰二肼溶液:称取0.20 g二苯碳酰二肼,完全溶于50 mL无水乙醇后,用蒸馏水稀释至100 mL,摇匀,贮于棕色瓶中。

2.2 绘制亚甲基蓝标准曲线

在5个50 mL烧杯中,将50 mg/L亚甲基蓝溶液分别稀释40、50、60、80、100倍(1.250 mg/L、1.000 mg/L、0.830 mg/L、0.625 mg/L、0.500 mg/L),以蒸馏水为参比,在664 nm波长下测定吸光度,以亚甲基蓝浓度为横坐标,以相应吸光度为纵坐标,绘制亚甲基蓝浓度-吸光度的标准曲线,如图1。

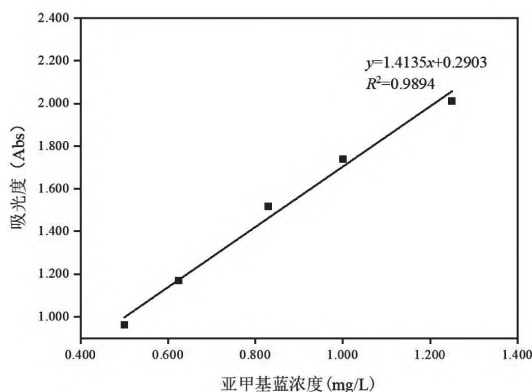


图1 亚甲基蓝的标准曲线

2.3 绘制六价铬标准曲线

在8个50 mL比色管中,用移液枪吸取0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL的1.00 μ g/mL铬标准使用溶液,采用二苯碳酰二肼紫外分光光度法测量六价铬的吸光度。以六价铬浓度为横坐标,以相应吸光度为纵坐标,绘制六价铬浓度-吸光度的标准曲线,如图2。

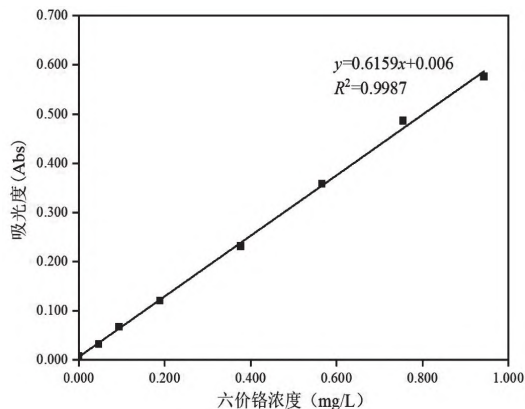


图2 六价铬标准曲线

2.4 活性炭投加量对去除效果的影响

2.4.1 活性炭投加量对于吸附亚甲基蓝的影响

在6个100 mL烧杯中均加入100 mL初始浓度为50 mg/L亚甲基蓝溶液,控制其他条件不变,依次在烧杯中投加0.10 g、0.14 g、0.18 g、0.22 g、0.24 g、0.26 g活性炭,在900 r/min、25℃下搅拌20 min,在664 nm波长下测量溶液吸光度。

2.4.2 活性炭投加量对于吸附六价铬的影响

在6个100 mL烧杯中均加入100 mL初始浓度为5 mg/L六价铬溶液,控制其他条件不变,依次在烧杯中分别加入0.2 g、0.4 g、0.8 g、1.0 g、1.2 g活性炭,在900 r/min,25℃下搅拌20 min。采用二苯碳酰二肼紫外分光光度法,在540 nm波长下测量溶液吸光度。

2.5 吸附时间对去除效果的影响

2.5.1 亚甲基蓝最佳吸附时间

分别量取100 mL的50 mg/L亚甲基蓝溶液置于5个烧杯中,每个烧杯中均加入0.24 g活性炭,室温下分别搅拌10 min、20 min、30 min、40 min、50 min,在664 nm波长下测量溶液吸光度,吸附前后的亚甲基蓝浓度将实验中测得的溶液吸光度代入亚甲基蓝标准曲线中确定,计算亚甲基蓝的去除率。

去除率计算公式如下:

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

式中, p (%)为去除率, C_0 (mg/L或g/L)和 C (mg/L或g/L)分别为被去除污染物被吸附前后的浓度。

2.5.2 六价铬最佳吸附时间

分别量取100 mL的5 mg/L六价铬溶液置于5个100 mL烧杯中,每个烧杯均加入1.0 g活性炭,室温下分别搅拌10 min、20 min、30 min、40 min、50 min。吸附完成后,采用二苯碳酰二肼紫外分光光度法,在540 nm波长下测试溶液吸光度,吸附前后的六价铬浓度将实验中测得的溶液吸光度代入六价铬标准曲线中确定,计算六价铬去除率。

2.6 活性炭协同吸附亚甲基蓝和六价铬

2.6.1 不同浓度亚甲基蓝存在条件下对活性炭吸附六价铬的影响

分别量取100 mL的5 mg/L六价铬溶液置于5个烧杯中,加入1 g活性炭,依次向5个烧杯中加入浓度为1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L的亚甲基蓝溶液1 mL。同时设置空白组,分别量取100 mL蒸馏水置于5个烧杯中,加入1.0 g活性炭,依次向每个烧杯中加入1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L浓度的亚甲基蓝溶液。两组溶液均在900 r/min、25℃下搅拌20 min。吸附前后的亚甲基蓝和六价铬浓度由紫外分

光光度计法测定, 计算亚甲基蓝和六价铬的去除率。

2.6.2 不同浓度六价铬存在条件下对活性炭吸附亚甲基蓝的影响

分别量取 100 mL 的 50mg/L 亚甲基蓝溶液置于 5 个烧杯中, 分别加入 0.24 g 活性炭, 依次向每个烧杯中加入 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L 浓度的六价铬溶液。同时设置空白组, 分别量取 100 mL 蒸馏水置于 5 个烧杯中, 加入 1.0 g 活性炭, 依次向每个烧杯中加入 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L 浓度的六价铬溶液。两组溶液均在 900 r/min, 25℃ 下搅拌 20 min。吸附前后的亚甲基蓝和六价铬浓度由紫外分光光度计法测定, 计算亚甲基蓝和六价铬的去除率。

3 结果与讨论

3.1 活性炭投加量对亚甲基蓝吸附效果的影响

从图 3 可知, 活性炭对亚甲基蓝有很好的吸附效果, 随着活性炭投加量的增加, 吸附效果明显增强。这是由于随着活性炭投加量的增加, 提供了更多吸附位点, 吸附面积增大, 吸附量增加^[9]。当活性炭投加量为 0.24 g 时, 对亚甲基蓝的去除效率稳定到 99.8%。因此, 活性炭吸附亚甲基蓝的最佳投加量为 0.24 g。

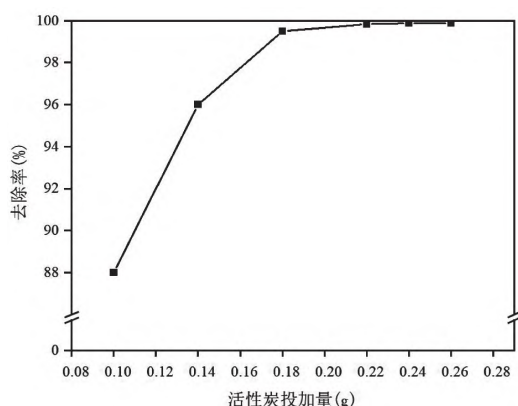


图 3 不同活性炭投加量对应的亚甲基蓝的去除率

3.2 活性炭投加量对六价铬吸附效果的影响

由图 4 可知, 随着活性炭投加量的增加, 活性炭对六价铬的吸附效果明显增强。当活性炭投加量达到 1.0 g 以后, 六价铬的去除效率稳定在 80%。这可能因为溶液中的六价铬浓度较低使得活性炭上的活性位点和六价铬的接触机会降低, 从而使活性炭对六价铬的去除率不再提高^[10]。因此, 活性炭吸附六价铬的最佳投加量为 1.0 g。

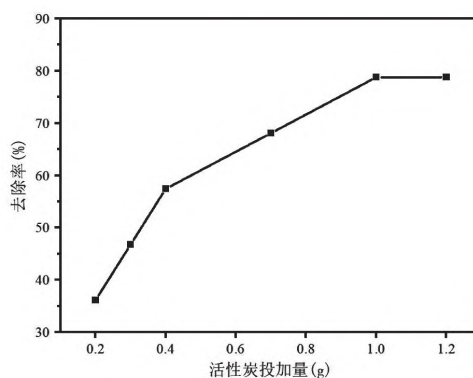


图 4 不同活性炭投加量对应的六价铬的去除率

3.3 吸附时间对亚甲基蓝吸附效果的影响

由图 5 可知, 在活性炭投加量一定的条件下, 随着吸附反应时间的延长, 活性炭对亚甲基蓝的去除率不断提高, 当反应时间达到 20 min 后, 活性炭对亚甲基蓝的去除率达到并稳定在 99.8%。因此, 当活性炭投加量为 0.24 g 时, 吸附的最佳反应时间为 20 min。

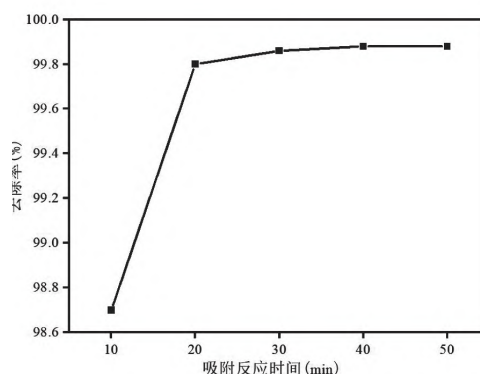


图 5 不同吸附时间对应的亚甲基蓝的去除率

3.4 吸附时间对六价铬吸附效果的影响

由图 6 可知, 当活性炭投加量一定的条件下, 随着吸附反应时间的延长, 活性炭对于六价铬的去除率不断提高, 当反应时间达到 20 min 后, 活性炭对于六价铬的去除率稳定在 80% 左右, 这与图 4 的研究结果相一致。因此, 当活性炭投加量为 1.0 g 时, 吸附的最佳反应时间为 20 min。

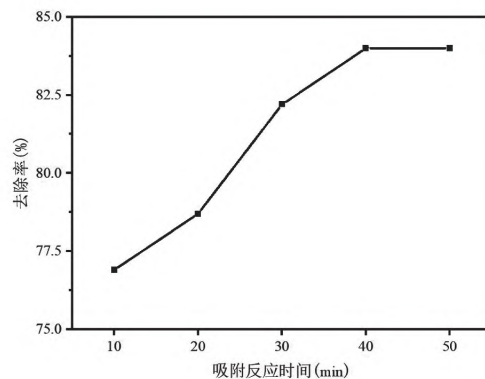


图 6 不同吸附时间对应的六价铬的去除率

3.5 活性炭吸附亚甲基蓝和六价铬的动力学研究

为了研究活性炭吸附六价铬、亚甲基蓝的过程,采用动力学模型对实验数据进行了拟合。众所周知,准一级动力学模型和准二级动力学模型通常用方程式(2)和(3)来表示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2} \times \frac{1}{q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

在公式(2)中, q_t 和 $q_e(\text{mg/g})$ 分别是在任意时刻(t)和平衡状态下吸附亚甲基蓝、六价铬的量, K_1 是一级吸附速率常数(min^{-1})。在公式(3)中, K_2 为二阶速率常数($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)。

本实验采用准一级动力学模型和准二级动力学模型来模拟吸附过程,图7和图8分别为活性炭吸附亚甲基蓝和六价铬的动力学模拟图,表1列出了模拟图的相关吸附动力学参数。根据相关系数 R^2 的大小可以得出,活性炭对亚甲基蓝的吸附过程符合准一级动力学模型,活性炭对六价铬的吸附符合准二级动力学模型。

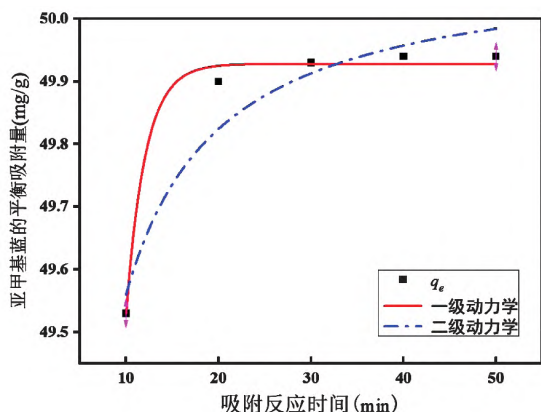


图7 亚甲基蓝的吸附动力学模拟图

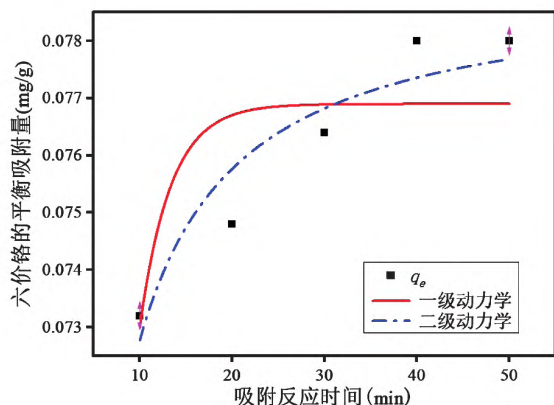


图8 六价铬的吸附动力学模拟图

表1 活性炭吸附亚甲基蓝和六价铬的动力学参数

项目	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
MB	49.900	0.480	0.991	50.090	0.186	0.903
Cr	0.298	0.077	0.515	14.760	0.077	0.862

3.6 活性炭对亚甲基蓝和六价铬的协同吸附影响分析

从图9中可以看出(反应条件见2.6.1),在活性炭投加量一定的条件下,对不同浓度亚甲基蓝的去除率稳定在100%;同时,六价铬的去除效率也可以达到90%以上。而六价铬单独存在的条件下(见图6),活性炭对六价铬的去除率仅为80%左右。因此,六价铬的存在对于活性炭吸附亚甲基蓝的效果影响不大,而亚甲基蓝的存在对活性炭吸附六价铬有促进作用。经分析,活性炭具有大量与亚甲基蓝分子大小接近的微孔结构,使得亚甲基蓝分子主要以物理吸附的形式被去除^[11];另外,亚甲基蓝有一定的还原性^[12],可将水溶液中的部分六价铬还原成三价铬,且亚甲基蓝水溶液呈碱性,六价铬被还原后以三价铬的沉淀形式存在。

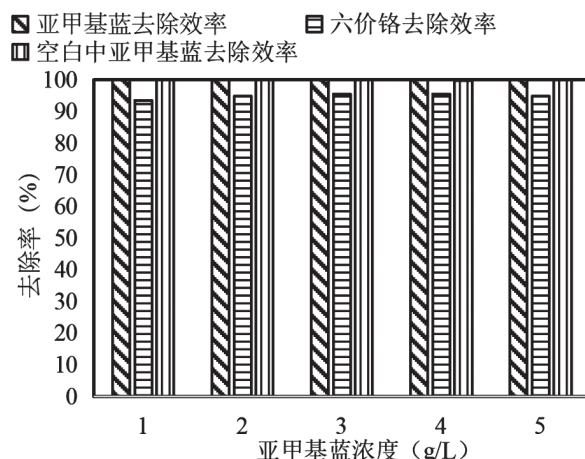


图9 不同浓度亚甲基蓝存在条件下对于活性炭吸附六价铬的影响

从图10中可以看出(反应条件见2.6.2),相同浓度的亚甲基蓝存在下,活性炭对不同浓度六价铬的去除率相较于对应空白组中活性炭对六价铬的去除率分别提高1%—8%;随着六价铬浓度的增加,亚甲基蓝对活性炭吸附六价铬的效果促进作用更强。然而,随着六价铬浓度的提高,六价铬对活性炭吸附亚甲基蓝的影响不大,去除效率仍然可以达到100%。这和图9的结果分析相一致。

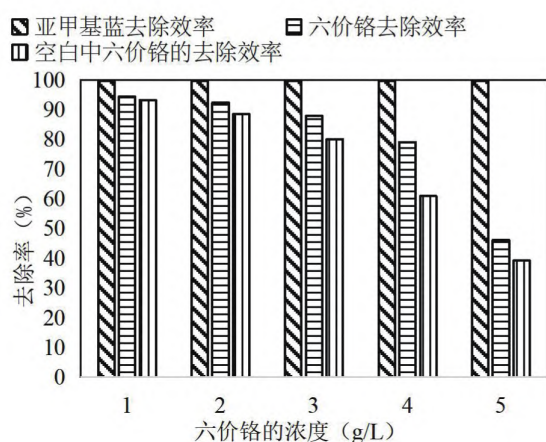


图 10 不同浓度六价铬存在条件下对于活性炭吸附亚甲基蓝的影响

4 结论

(1) 在亚甲基蓝和六价铬共同存在条件下, 不同浓度的亚甲基蓝对活性炭吸附六价铬有一定的促进作用。不同浓度的六价铬对活性炭吸附亚甲基蓝的效果影响较小, 活性炭吸附亚甲基蓝的去除效率仍然可以达到 100% 左右。

(2) 在亚甲基蓝和六价铬同时存在下的废水中, 活性炭可以实现对两种污染物的高效去除, 且亚甲基蓝的存在对活性炭吸附六价铬具有一定的协同促进作用。本研究为印染、皮革等行业的废水治理提供了一定的理论参考。

参考文献:

- [1] 郑怀礼, 余祉双, 赵瑞, 等. 阴离子嵌段磁性混凝剂去除低浓度亚甲基蓝 [J]. 中国环境科学, 2021, 41(8): 3567-3575.
- [2] 孟臻. 生物炭的设计及其对水中六价铬的去除研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2023.
- [3] 吕豪杰. 载银二氧化钛纳米管可见光催化去除六价铬和亚甲基蓝 [D]. 济南: 山东师范大学, 2021.
- [4] 吕东灿, 王志敏, 姜广策, 等. 改性花生壳吸附亚甲基蓝动力学与机理研究 [J]. 化学试剂, 2022, 44(2): 259-265.
- [5] 刘攀, 文永林, 汤琪. 生物吸附材料处理含六价铬废水的研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(4): 215-221.
- [6] 李航彬, 钱波, 黄聪聪, 等. 钼盐沉淀法处理六价铬电镀废水 [J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(9): 391-395.
- [7] 杨云泽. 基于非对称交流电化学介导的废水中六价铬的高效去除研究 [D]. 西安: 长安大学, 2023: 7-12.
- [8] 边振涛, 刘静静. 改性炭化活性炭对废水中六价铬的吸附研究 [J]. 甘肃冶金, 2021, 43(6): 92-94.
- [9] 吴婷, 姚晨飞, 郝仕油, 等. 纳米羟基铁改性活性炭对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. 环境污染与防治, 2023, 45(8): 1096-1100.
- [10] 钟福隆, 范国荣, 贺璐, 等. 活性炭吸附六价铬的研究进展 [J]. 广州化工, 2022, 50(5): 11-16.
- [11] 任丹丹. 改性木屑吸附去除亚甲基蓝性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [12] 王政, 闫丽, 王光辉, 等. 亚甲基蓝还原浸出低品位钴土矿 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2015(7): 27-29.

Study on Synergistic Removal of Methylene Blue and Hexavalent Chromium from Water by Activated Carbon

SHI Dongyang^{1,2}, ZHANG Bingjie¹, MA Yuxin¹, CHEN Shuang¹, HAN Xi¹, ZHAO Wenqian¹, ZHOU Ran¹, CHANG Xue¹, LI Hangtong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China;

2. Xinxiang Engineering Research Center for Wastewater Treatment Energy Saving and Emission Reduction, Xinxiang 453003, China)

Abstract: By adjusting the dosage of activated carbon and the adsorption reaction time, the optimal reaction conditions for the adsorption of methylene blue and hexavalent chromium on activated carbon at room temperature were obtained, and the adsorption kinetics model for the adsorption of methylene blue and hexavalent chromium on activated carbon was simulated. Further exploration was conducted on the synergistic removal effect of activated carbon on methylene blue and hexavalent chromium. The results indicate that activated carbon has a synergistic effect on the removal of methylene blue and hexavalent chromium in aqueous solution. Under the presence of methylene blue, activated carbon has a certain promoting effect on the removal of hexavalent chromium, while the presence of hexavalent chromium has little effect on the removal of methylene blue by activated carbon.

Key words: activated carbon; methylene blue; hexavalent chromium; synergistic adsorption

(责任编辑 吕春红)