

磁性 Fe_3O_4 /活性炭对电镀废水中 Cr(VI) 吸附性能的研究

范文娟

(攀枝花学院 生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: **目的** 获得吸附性能、磁分离性能和再生性能较佳的磁性 Fe_3O_4 /活性炭吸附剂 (MAC)。**方法** 通过化学共沉淀法制备出磁性 Fe_3O_4 /活性炭吸附剂。采用 X-射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对活性炭进行表征。使用磁性 Fe_3O_4 /活性炭吸附电镀废水中的 Cr(VI) , 考察吸附剂用量、吸附 pH 值和吸附时间对吸附性能的影响, 并研究了吸附动力学模型。利用磁铁对磁性 Fe_3O_4 /活性炭进行了回收。**结果** 制备的磁性 Fe_3O_4 /活性炭中含有纯度较高的立方相磁性 Fe_3O_4 粒子。在温度为 25 °C、pH=3、吸附时间为 120 min、吸附剂用量为 0.15 g 时, 对 Cr(VI) 的去除率最高, 达到了 97.44%, 吸附动力学符合拟二级动力学模型。电镀废水中共存阳离子会使吸附性能增强, 共存阴离子会使吸附性能降低。磁性 Fe_3O_4 /活性炭的回收率达 93.58%, 6 次解吸-再生后, 吸附量仍较高, 为 27.17 mg/g。**结论** 磁性 Fe_3O_4 /活性炭吸附剂对电镀废水中的 Cr(VI) 具有较高的去除率, 吸附剂回收方法简单, 回收率高, 具有较好的应用前景。

关键词: 磁性 Fe_3O_4 /活性炭; 电镀废水; 吸附; 磁分离

中图分类号: TQ150.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)02-0048-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.009

The Adsorption Property of Magnetic Fe_3O_4 /Active Carbon for Cr(VI) in Electroplating Waste Water

FAN Wen-juan

(College of Biology & Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain magnetic Fe_3O_4 /active carbon with better adsorption capacity, magnetic separation property and regeneration performance. The magnetic Fe_3O_4 /active carbon was prepared by chemical co-precipitation method, and were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The magnetic Fe_3O_4 /active carbon was used to adsorb Cr(VI) in electroplating waste water, and the effects of adsorbent dosage, pH and adsorption time on adsorption property were investigated, and the corresponding adsorption kinetics was researched. Then magnet was used to reclaim the magnetic Fe_3O_4 /active carbon. The magnetic Fe_3O_4 active carbon contained high purity cubic phase magnetic Fe_3O_4 particles. The adsorption rate could reach 97.44% under the optimal conditions of dosage 0.15 g, pH=3 and adsorption time 120 min at 25 °C. The adsorption kinetics could be described by pseu-

收稿日期: 2017-07-30; 修订日期: 2017-10-20

Received: 2017-07-30; Revised: 2017-10-20

基金项目: 攀枝花市应用基础研究项目(2016CY-G-7); 结构化学国家重点实验室开放项目(20150012)

Fund: Supported by the Basic Applied Research Project of Panzhihua (2016CY-G-7), the Open Project of Structural Chemistry of State Key Laboratory (20150012)

作者简介: 范文娟 (1983—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为新能源和水处理。

Biography: FAN Wen-juan(1983—), Female, Master, Lecturer, Research focus: new energy and water treatment.

do-second-order kinetics model. The co-existing cations could enhance the adsorption capacity, but the co-existing anion might reduce adsorption capacity. The recovery rate of magnetic Fe₃O₄/active carbon was 93.58% using magnet. Adsorption amount of Cr(VI) was 27.17 mg/L after six successive adsorption-regeneration cycles. the removal rate of Cr(VI) in electroplating waste water is better using magnetic Fe₃O₄/active carbon as adsorbent. The recovery method is simple and the recovery rate is high, so the adsorbent has a good application prospect.

KEY WORDS: magnetic Fe₃O₄/active carbon; electroplating waste water; adsorption; magnetic separation

电镀是指利用电化学的方法在金属表面镀上一层合金,以提高其耐磨性、反光性、防腐性和表面美观性的技术^[1,2]。电镀行业涉及面广、通用性强,但是电镀废水中的重金属铬对水体和人类危害很大,使得电镀行业成为当今世界主要的三大污染工业之一^[3]。电镀废水中的铬主要以 Cr(VI)的形式存在,其毒性是 Cr(III)的 300 倍,具有明显的致癌作用。含 Cr(VI)的电镀废水如不加以治理,将对生态环境和人类健康造成严重危害^[4-6]。

传统的处理方法有化学沉淀法、化学絮凝法、膜处理法、离子交换法、电解法和吸附法等^[7,8],但这些方法都不同程度地存在生产和运行成本较高、重金属离子去除率低和易产生二次污染等问题。其中,吸附法是处理电镀废水中 Cr(VI)的重要方法,也是目前的一个研究热点。活性炭具有孔隙结构发达、比表面积较大、化学性质相对稳定和吸附能力较强等特点,其在对含 Cr(VI)电镀废水吸附处理方面的应用备受关注^[9-11]。但是,活性炭在处理废水后的回收比较困难。传统的过滤分离回收法存在颗粒活性炭易流失、过滤筛网易堵塞和分离成本高等不足^[12]。将磁性介质引至活性炭表面,赋予活性炭以磁性,利用磁分离技术可以有效地对活性炭进行回收^[13]。

本文采用简单、高效的化学沉淀法,将 Fe₃O₄ 负载到活性炭上,制备出磁性较好的 Fe₃O₄/活性炭吸附剂。并研究该材料的磁分离性能及其对电镀废水中 Cr(VI)的吸附性能,为磁性 Fe₃O₄/活性炭处理含 Cr(VI)电镀废水的实际应用提供理论依据。

1 实验

1.1 磁性 Fe₃O₄/活性炭的制备

首先,采用 5% HCl 溶液浸泡活性炭 24 h,再用去离子水反复冲洗至中性后烘干。将预处理后的活性炭加入到 $n_{\text{Fe}^{3+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}=2:1$ 的 FeCl₃·6H₂O 和 FeSO₄·7H₂O 的混合液中,然后将其置于磁力搅拌器上,在 70 °C 下边搅拌边滴加沉淀剂 NaOH,反应一段时间后,使用磁铁将产物从悬浮液中分离出来,再使用去离子水洗至上层清液呈中性,最后在 80 °C 下烘干,制得磁性 Fe₃O₄/活性炭 (MAC)。

1.2 吸附实验

取 50 mL Cr(VI)质量浓度为 100 mg/L 的废水,在其中加入一定量的 MAC 吸附剂,然后置于恒温振荡器上,用 HCl 或 NaOH 溶液调节其 pH 值。以 200 r/min 的转速震荡吸附一段时间后过滤,取上层清液,采用原子吸收分光光度计测定吸附后溶液中剩余 Cr(VI)的浓度,按照式 (1) 和式 (2) 计算吸附量 q 和去除率 η 。

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q 为吸附量, mg/g; η 为去除率, %; C_0 为溶液中 Cr(VI)的初始质量浓度, mg/L; C_t 为吸附后某时刻剩余 Cr(VI)的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为所用吸附剂的质量, g。

1.3 样品表征

利用 X-射线衍射仪 (Rigaku D/mex-r B, 日本理光公司) 分析 Fe₃O₄/活性炭的晶体结构,衍射仪采用 Cu/K α 辐射源,加速电压为 40 kV,电流为 30 mA。通过傅里叶变换红外光谱仪 (Spectrum100, 美国 PE 公司) 分析 Fe₃O₄/活性炭的官能团,波长为 4000 ~ 500 cm⁻¹。利用原子吸收分光光度计 (SavantAA Z 型美国热电) 测定 Cr(VI)的质量浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为活性炭 (AC) 和磁性活性炭 (MAC) 的 XRD 图。由图可见,活性炭在 2θ 为 26.63°、43.07° 处分别出现一个较宽的弥散峰,说明该活性炭主要由无定形炭组成。此外,在活性炭中未发现其他杂峰。而磁性 Fe₃O₄/活性炭则在 2θ 为 26.78°、43.21° 处分别出现了明显的活性炭峰,且在 2θ 为 30.16°、35.34°、43.42°、53.99°、57.67°、62.65° 处出现了明显的衍射峰,分别对应立方相磁性 Fe₃O₄ PDF 卡片为 19-0629) 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面。其

中, (311)晶面的峰强较大, 峰型尖锐、对称, 并且未观察到其余明显的杂峰, 说明制备的 Fe_3O_4 粒子纯度大, 结晶性能较好。 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有磁性^[14]。通过上述 XRD 分析得出, 具有磁性的 Fe_3O_4 已经成功负载于活性炭表面。

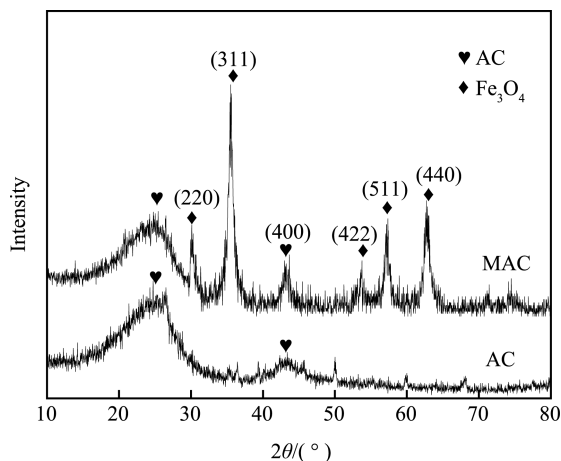


图 1 MAC 和 AC 的 XRD 图
Fig.1 XRD spectra of AC and MAC

2.2 FT-IR 分析

图 2 为活性炭 (AC) 和磁性活性炭 (MAC) 的 FTIR 光谱图。由图 2 可得, 活性炭在 3450 cm^{-1} 处的宽峰对应于 —OH 的伸缩振动吸收峰; 在 1631 、 1392 、 1038 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于活性炭中 C=O 的伸缩振动吸收峰、 —OH 的弯曲振动吸收峰和 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰。此外, 磁性 Fe_3O_4 /活性炭在 3455 cm^{-1} 处也出现了一宽峰, 对应于 —OH 的伸缩振动峰; 在 1637 、 1397 、 1057 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 C=O 的伸缩振动吸收峰、 —OH 的弯曲振动吸收峰和 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰。相对于纯活性炭而言, 磁性 Fe_3O_4 /活性炭的峰强增加, 说明其含有更丰富的羟基、羧基和酯基等吸附活性点, 对 Cr(VI) 应具有有良好的吸附性能。

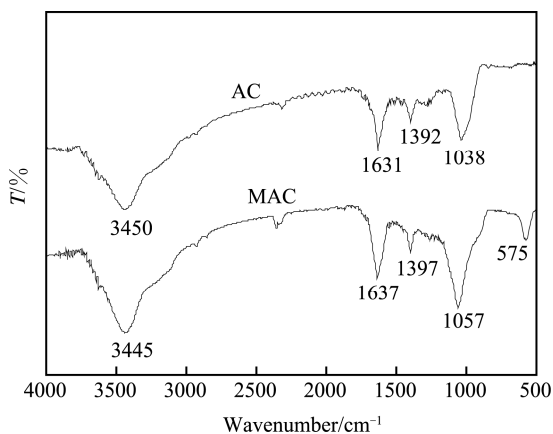


图 2 AC 和 MAC 的 FTIR 图谱
Fig.2 FTIR spectra of AC and MAC

从图 2 中还可以观察到磁性 Fe_3O_4 /活性炭在 750 cm^{-1} 处有一吸收峰, 该峰为 Fe—O 的特征吸收峰。此外, 在 700 cm^{-1} 附近无亚铁氧键的特征吸收峰, 说明活性炭表面负载了纯度较高的 Fe_3O_4 , 无 Fe_2O_3 等其他杂质^[15]。通过 FT-IR 分析得出负载有纯相磁性 Fe_3O_4 粒子的磁性 Fe_3O_4 /活性炭制备成功。

2.3 吸附性能分析

2.3.1 吸附剂用量对吸附性能的影响

取 50 mL Cr(VI) 质量浓度为 100 mg/L 的废水, 在其中分别加入 0.05 、 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 g 的磁性 Fe_3O_4 /活性炭, 控制 pH 值为 6 , 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下震荡吸附 60 min , 考察不同吸附剂用量对吸附性能的影响, 结果如图 3 所示。

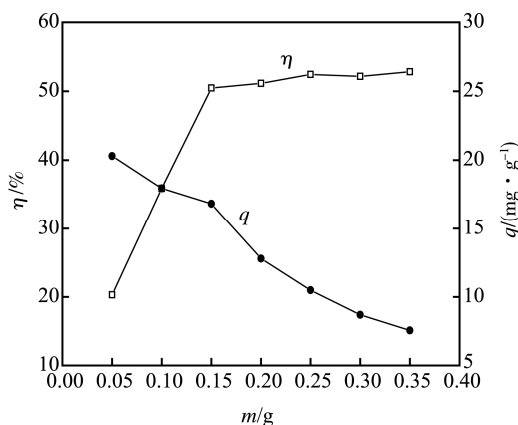


图 3 吸附剂用量对 Cr(VI) 去除率和吸附量的影响
Fig.3 Effect of different adsorbent dosage on removal rate and adsorption capacity of Cr(VI)

由图可以得出, 随着吸附剂用量的增加, 去除率呈增大趋势, 吸附量则呈减小趋势。当吸附剂量从 0.05 g 增大至 0.15 g 时, 去除率从 20.3% 增大至 50.47% , 吸附量从 20.3 mg/g 减少至 16.82 mg/g ; 当吸附剂用量大于 0.15 g 时, 去除率缓慢增加并逐渐达到平衡, 而吸附量却呈现大幅度减小的趋势, 当吸附剂用量从 0.15 g 增加至 0.35 g 时, 去除率从 50.47% 增加至 52.84% , 吸附量却由 16.82 mg/g 大幅度减少至 7.55 mg/g 。综合考虑去除率和吸附量, 确定吸附剂的最佳用量为 0.15 g 。

2.3.2 pH 值对吸附性能的影响

取 50 mL Cr(VI) 质量浓度为 100 mg/L 的废水, 在其中加入 0.15 g 的磁性 Fe_3O_4 /活性炭, 控制 pH 值为 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 , 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下震荡吸附 60 min , 考察 pH 值对吸附性能的影响, 结果如图 4 所示。

由图可以得出, pH 值对 Cr(VI) 的吸附性能有较大影响。当 $\text{pH} < 3$ 时, 磁性 Fe_3O_4 /活性炭对 C(VI) 的吸附效果逐渐增加。当 pH 为 $3\sim 6$ 时, 吸附效果呈

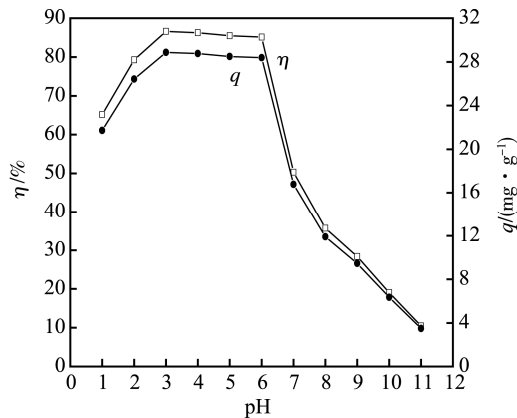


图 4 溶液 pH 对 Cr(VI)去除率和吸附量的影响

Fig.4 Effect of pH value of aqueous solution on removal rate and adsorption capacity of Cr(VI)

平衡趋势。这是因为一方面磁性 Fe₃O₄/活性炭表面含有大量的 Fe—OH 基团,在上述酸性条件下,Fe—OH 基团可以从介质中缔合 1 个质子,使粒子表面带正电荷而发生质子化,同时,由于静电吸引作用,Fe—OH 基团对 HCrO₄⁻ 产生吸附^[15];另一方面当 pH 为 3~6 时,Cr(VI)主要以 HCrO₄⁻ 形态存在,磁性 Fe₃O₄/活性炭吸附剂中存在大量的羟基、酯基和羧基等含氧基团,能与溶液中的 HCrO₄⁻ 形成氢键^[16],增大了吸附效果。但是,当溶液的酸性强度过大 (pH<3) 时,磁性 Fe₃O₄/活性炭中负载的部分 Fe₃O₄ 开始溶出,使晶体结构发生塌陷,孔隙率及比表面积减小^[17],导致吸附性能降低。当 pH>6 时,磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附效果大幅度降低。这是因为此时 Cr(VI)主要以 CrO₄²⁻ 形式存在,且磁性 Fe₃O₄/活性炭颗粒表面吸附位点去质子化形式增强,吸附位点的负电荷增加,对带负电的 CrO₄²⁻ 产生排斥作用,吸附性能降低。此外,随着溶液 pH 的增大,溶液中的 OH⁻ 浓度增大,OH⁻ 与 CrO₄²⁻ 竞争吸附^[18],使 Cr(VI)吸附效果降低。故 pH 控制在 3.0 较好。

2.3.3 吸附时间对吸附性能的影响

取 50 mL Cr(VI)质量浓度为 100 mg/L 的废水,在其中加入 0.15 g 磁性 Fe₃O₄/活性炭,控制 pH 值为 3,分别振荡吸附 10、20、30、50、70、90、120、150、180、210、240、270 min,考察吸附时间对吸附效果的影响,结果如图 5 所示。

由图可知,磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附效果随着吸附时间的延长,呈现不同程度增加的趋势。磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附分为快速吸附、慢速吸附和吸附动态平衡三个阶段。吸附 0~30 min 时,溶液中 Cr(VI)的浓度较大,磁性 Fe₃O₄/活性炭表面吸附活性位点较多,吸附传质动力大,吸附速率较快;吸附 30 min 时,去除率和吸附量分别达到 77.03%和 25.67 mg/g;吸附 30~120 min 时,磁性 Fe₃O₄/活性炭表面活性吸附位点逐渐达到饱和,吸附质 Cr(VI)

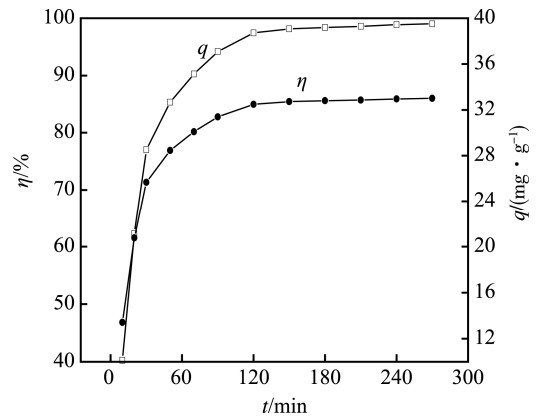


图 5 吸附时间对 Cr(VI)去除率和吸附量的影响

Fig.5 Effect of adsorption time on removal rate and adsorption capacity of Cr(VI)

进一步向吸附剂内部扩散,该过程存在较大的扩散阻力,吸附速度明显减慢;吸附 120 min 时,去除率和吸附量分别为 97.44%和 32.48 mg/g。吸附时间>120 min 时,磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附达到吸附-解吸动态平衡,去除率和吸附量的增加不明显。为了达到最优吸附,并缩短实验时间,吸附时间选择 120 min。

为了进一步研究磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附机理,采用拟一级动力学方程 (3)、拟二级动力学方程 (4) 和颗粒内部扩散方程 (5) 对吸附动力学实验数据进行拟合,结果见表 1。

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时刻对 Cr(VI)的吸附量, mg/g; k_1 为拟一级吸附速率常数, min; k_2 为拟二级吸附速率常数, g/(mg·min); k_p 为颗粒内扩散速率常数, mg/(g·min^{1/2}); C 为粒子内部扩散方程常数。

由表 1 可知,拟一级动力学、拟二级动力学和颗粒内部扩散动力学模型的相关系数 R^2 分别 0.9994、0.9862、0.7178,说明拟二级动力学模型的拟合相关系数最高。此外,拟二级动力学模型得到的理论平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 为 34.72 mg/g,和拟一级的动力学方程所得理论平衡值 36.79 mg/g 相比,其更接近实验所得平衡值 32.48 mg/g。因此,在上述实验条件下,磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附过程更符合拟二级吸附动力学模型,即磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附可以分为两个步骤:一是溶液中的 Cr(VI)向磁性 Fe₃O₄/活性炭表面扩散及吸附,此过程的速度很快;二是当表面吸附位点达到饱和后,Cr(VI)向磁性 Fe₃O₄/活性炭的内部孔隙扩散,与吸附剂内部的活性吸附点结

合, 该过程的速度较慢^[19]。该结果进一步证实磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附是快速加慢速的双速过程, 与磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的实际吸附动力学过程一致。

表 1 吸附动力学模型参数
Tab.1 Parameters of kinetics equation

Adsorption kinetic model	Parameter	Numerical value
The Pseudo first-order kinetic model	k_1/min	16.66
	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	36.79
	R^2	0.9863
The Pseudo second-order kinetic model	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.002 499
	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	34.72
	R^2	0.9994
The intra-particle diffusion model	$k_p/[\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}]$	1.169
	$C/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	17.09
	R^2	0.7178

2.3.4 共存离子对吸附性能的影响

实际的电镀废水除了含有 Cr(VI)外, 还含有 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)、Ni(II)等阳离子和 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻等阴离子。因此, 有必要研究这些共存离子对 Cr(VI)去除率的影响。

取 50 mL Cr(VI)质量浓度为 100 mg/L 的废水, 在其中分别加入 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)、Ni(II)等共存阳离子以及 SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻等共存阴离子, 使共存阳离子的质量浓度为 10 mg/L, 共存阴离子的浓度为 0.001 mol/L。再加入 0.15 g 磁性 Fe₃O₄/活性炭, 控制 pH 值为 3, 振荡吸附 120 min 后, 考察共存离子对 Cr(VI)吸附效果的影响。共存离子对 Cr(VI)吸附量影响的实验分别进行 3 次, 然后取平均值, 结果如图 6 所示。

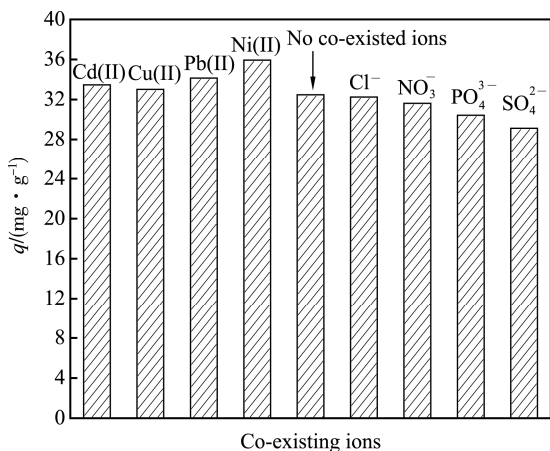


图 6 共存离子对吸附性能的影响

Fig.6 Effect of co-existing ions on adsorption capacity

由图可知, 电镀废水中共存 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)和 Ni(II)等阳离子时, 会使磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附量增大, 其中, 共存 Cd(II)、Cu(II)对 Cr(VI)

吸附量的增幅很小。共存 SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻和 PO₄³⁻等阴离子时, 会使磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附量减小, 其中, 共存 Cl⁻对 Cr(VI)的吸附量影响很小。这可能是因为 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)和 Ni(II)等阳离子可以和磁性 Fe₃O₄/活性炭中的羟基、羰基等基团进行配位络合, 生成带正电的络合物, 使吸附剂表面存在更多的正电荷, 有利于以 CrO₄²⁻和 HCrO₄⁻等形态存在的 Cr(VI)的吸附^[20]。然而, 当共存 SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻和 PO₄³⁻等阴离子时, 共存离子会与电镀废水中的 CrO₄²⁻和 HCrO₄⁻形成竞争吸附, 导致磁性 Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的吸附量降低。

2.3.5 磁性 Fe₃O₄/活性炭的磁力回收和再生利用

在实际水处理时, 吸附剂的回收和再生利用不但可避免二次污染, 实现固体废物的利用, 而且可以降低污水处理成本和加快工业化进程。将 0.15 g 吸附剂加入到 50 mL Cr(VI)初始浓度为 100 mg/L 的电镀废水中, 控制 pH 值为 3, 震荡吸附 120 min 后, 把烧杯放于磁铁上加速沉降, 去掉上层清液, 在 70 °C 下烘干。采用公式 $k=m_1/m_0\times 100\%$ 计算回收率, 其中: k 为回收率, %; m_0 为磁性 Fe₃O₄/活性炭的投加量, g; m_1 为回收磁性 Fe₃O₄/活性炭的量, g。经计算, 回收率为 93.58%, 说明通过简单的磁铁磁力分离, 磁性 Fe₃O₄/活性炭的回收率较高。

将回收的磁性 Fe₃O₄/活性炭, 置于 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 浸泡 24 h 后磁力分离, 用去离子水洗至中性, 再次磁力回收, 烘干, 制得再生磁性 Fe₃O₄/活性炭吸附剂。取 0.15 g 再生磁性 Fe₃O₄/活性炭吸附剂, 在体积为 50 mL、Cr(VI)初始质量浓度为 100 mg/L、pH=3 的溶液中进行吸附实验, 每次吸附时间控制在 120 min。吸附-解吸实验共进行 6 次, 比较多次解吸后吸附剂的再生吸附性能, 结果如图 7 所示。

由图可知, 首次使用的吸附剂对 Cr(VI)的吸附量

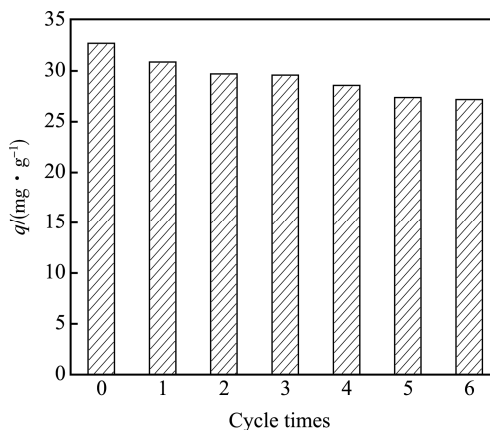


图 7 解吸次数与吸附量的关系

Fig.7 The relationship between the times of regeneration and the adsorption capacity

为 32.72 mg/g, 再生 6 次后的吸附剂对 Cr(VI)的吸附量为 27.17 mg/g, 吸附能力小幅度下降。这可能是在解吸过程中, 磁性 Fe₃O₄/活性炭上吸附的 Cr(VI)不可能达到完全解吸, 会占据一部分吸附活性点。并且使用 NaOH 解吸会对活性炭的表面电荷产生影响, 使活性炭表面的负电荷稍有增加, 对以 CrO₄²⁻和 HCrO₄⁻等形态存在的 Cr(VI)的吸附能力降低。总体来说, 再生后的吸附剂仍有较高的吸附能力, 说明磁性 Fe₃O₄/活性炭具有较稳定的重复使用能力。

3 结论

通过共沉淀法制备出磁性 Fe₃O₄/活性炭, 并将其用于去除电镀废水中的强毒性 Cr(VI)。当 Cr(VI)的初始质量浓度为 100 mg/L、pH 值为 3、温度为 25 °C、MAC 投加量为 0.15 g、吸附时间为 120 min 时, 对 Cr(VI)的去除率最高, 可以达到 97.44%。吸附动力学研究表明, Fe₃O₄/活性炭对 Cr(VI)的整个吸附过程符合拟二级动力学模型, 说明 MAC 对 Cr(VI)的吸附分为快速吸附和慢速吸附两个步骤。

使用磁铁对 Fe₃O₄/活性炭进行简单的磁力分离回收, 回收率可以达到 93.58%。Fe₃O₄/活性炭吸附 Cr(VI)后, 经 0.1 mol/L NaOH 溶液解吸再生, 再生的 Fe₃O₄/活性炭循环使用 6 次后, 吸附量仍为 27.17 mg/g, 去除率仅降低 16.96%, 说明磁性 Fe₃O₄/活性炭的回收和重复利用能力较强。

参考文献:

- [1] 侯铎, 施太和, 曾德智, 等. 电镀钨合金镀层组织及其耐腐蚀性能研究[J]. 材料导报, 2012, 26(5): 12-15. HOU Duo, SHI Tai-he, ZENG De-zhi, et al. Coating Microstructure Characteristics and Corrosion Resistance of Electroplating W Alloy[J]. Materials Review, 2012, 26(5): 12-15.
- [2] 刘海鹏, 张志桐, 王心悦, 等. 柠檬酸铵浓度对脉冲电镀 Ni-Cr-Mo 合金镀层的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 81-86. LIU Hai-peng, ZHANG Zhi-tong, WANG Xin-yue, et al. Effect of Ammonium Citrate Concentration on Ni-Cr-Mo Alloy Coating Prepared by Pulse Electroplating [J]. Surface Technology, 2016, 45(11): 81-86.
- [3] RAHMAN M L, SARKAR S M, YUSOFF M N. Efficient Removal of Heavy Metals from Electroplating Waste Water Using Polymer Brigands[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, 10(2): 352-361.
- [4] 方明建, 郑旭煦, 殷钟意, 等. 固定相络合萃取剂处理水中六价铬性能研究与应用[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 52-54. FANG Ming-Jian, ZHENG Xu-xu, YIN Zhong-yi, et al. Study on Character of Fixed Phase Complexing Extractant in the Treatment of Wastewater Containing Cr⁶⁺ and Application[J]. Surface Technology, 2004, 33(4): 52-54.
- [5] 马云, 刘存海. 高浓度含铬污水中铬的回收及其应用[J]. 表面技术, 2004, 33(3): 56-58. MA Yun, LIU Cun-hai. Recovery and Application of Chrome from the High Concentration Wastewater[J]. Surface Technology, 2004, 33(3): 56-58.
- [6] 常会. 壳聚糖-海藻酸钠吸附剂对电镀废水中 Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 84-88. CHANG Hui. Study on the Adsorption Property of Chitosan-Sodium Alginate Absorbent for Cr(VI) in Electroplating Waste Water[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 84-88.
- [7] SINGH D K, KUMAR V, MOHAN S, et al. Break-through Curve Modeling of Graphene Oxide Aerogel Packed Fixed Bed Column for the Removal of Cr(VI) from Water[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 18: 150-158.
- [8] SEN S, DUTTA S, GUHATHAKURATA S, et al. Removal of Cr(VI) Using a Cyanobacterial Consortium and Assessment of Biofuel Production[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 119: 211-224.
- [9] GUO Z Z, ZHANG J, LIU H, et al. Development of a Nitrogen-functionalized Carbon Adsorbent Derived from Biomass Waste by Diammonium Hydrogen Phosphate Activation for Cr(VI) Removal[J]. Powder Technology, 2017, 318: 459-464.
- [10] WANG X G, ZHANG Y L, LI J, et al. Enhance Cr(VI) Removal by Quaternary Amine-anchoring Active Carbons[J]. Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 58: 434-440.
- [11] KUMAR A, JENA H M. Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Phase by High Surface Area Activated Carbon Prepared by Chemical Activation with ZnCl₂[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 109: 63-71.
- [12] DANALIOGLU S T, BAYAZIT S S, KUYUMCU K Ö, et al. Efficient Removal of Antibiotics by a Novel Magnetic Adsorbent: Magnetic Activated Carbon/Chitosan (MACC) Nanocomposite[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 240: 589-596.
- [13] LOMPE K M, MENARD D, BARBEAU B. The Influence of Iron Oxide Nanoparticles upon the Adsorption of Organic Matter on Magnetic Powdered Activated Carbon[J]. Water Research, 2017, 123: 30-39.
- [14] LOMPE K M, MENARD D, BARBEAU B. Performance of Biological Magnetic Powdered Activated Carbon for Drinking Water Purification[J]. Water Research, 2016, 96: 42-51.
- [15] 马珊, 肖玲, 李伟. 良分散性磁性壳聚糖纳米粒子的制备及吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(3): 272-279.

- MA Shan, XIAO Ling, LI Wei. Preparation and Adsorption Property of Highly Dispersed Magnetic Chitosan Nanoparticle[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2010, 26(3): 272-279.
- [16] 马叶, 刘斌, 孙楠, 等. 改性活性炭对水中铬离子(VI)的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2672-2676.
- MA Ye, LIU Bin, SUN Nan, et al. Adsorption of Cr Ions (VI) by Modified Activated Carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(7): 2672-2676.
- [17] 贾明畅, 戴友芝, 杜婷, 等. 磁性海泡石吸附 Cr(VI) 特性及动力学[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3465-3469.
- JIA Ming-chang, DAI You-zhi, DU Ting, et al. Adsorption Kinetics and Features of Cr(VI) onto Magnetically Modified Sepiolite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(10): 3465-3469.
- [18] CHEN H X, DOU J F, XU H B. Removal of Cr(VI) Ions by Sewage Sludge Compost Biomass from Aqueous Solutions: Reduction to Cr(III) and Biosorption[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 728-735.
- [19] 姜玉娟. 吸附工艺深度处理有机络合电镀废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- JIANG Yu-juan. The Study of Advanced Treatment of Organic Complex Electroplating Waste Water by Adsorption Process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [20] LV X S, HU Y J, TANG J, et al. Effects of Co-existing Ions and Natural Organic Matter on Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Nanoscale Zero Valent Iron (nZVI)-Fe₃O₄ Nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 55-64.