



提取腐殖酸后的褐煤残渣对水中 Cr(VI) 的吸附研究

王茁伊¹, 付 鹏¹, 王润琪¹, 刘 鹏², 于 妍¹

(1. 中国矿业大学(北京), 北京 100083;

2. 神华国能宝清煤电化有限公司, 黑龙江双鸭山 155600)

[摘要] 褐煤提取腐殖酸后会产生大量的残渣, 以褐煤残渣对含 Cr(VI) 废水进行处理可以实现褐煤残渣的利用并处理含 Cr(VI) 废水的目的。采用单因素试验和响应面法对试验条件进行优化; 在不同温度下, 向 50 mL 质量浓度为 50 mg/L 的含 Cr(VI) 废水中投加 0.1 g 褐煤残渣进行试验, 对试验结果进行等温吸附模型的拟合, 探究提取腐殖酸后的褐煤残渣对 Cr(VI) 的吸附类型。结果表明, 褐煤残渣在低浓度、低 pH 的情况下吸附效果较好, 投加 0.1 g 褐煤残渣反应 244.5 min 可以达到理想的吸附效果; 3 个温度下的吸附等温线更符合 Langmuir 吸附等温模型, 说明提取腐殖酸后的褐煤残渣吸附属于单分子层吸附, 吸附位点分布均匀; 吸附动力学拟合结果表明, 吸附受化学吸附机理控制, 对试验结果及表征结果的分析认为, 提取腐殖酸后的褐煤残渣对水中 Cr(VI) 的吸附主要依靠氢键作用力和化学键力。

[关键词] 褐煤残渣; 吸附; 含 Cr(VI) 废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0137-08

Study on the adsorption of Cr(VI) in water by lignite residue after humic acid extraction

WANG Zhuoyi¹, FU Peng¹, WANG Runqi¹, LIU Peng², YU Yan¹

(1. China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;

2. Shenhua Guoneng Baoqing Coal Power & Chemical Co., Ltd., Shuangyashan 155600, China)

Abstract: After extracting humic acid from lignite, a large amount of residue are generated. Treating Cr(VI)-containing wastewater with lignite residue can realize the purpose of utilizing it and treating wastewater containing Cr(VI). Single factor test and response surface method were used to optimize the test conditions. At different temperatures, 0.1 g residue was added to 50 mL the Cr(VI)-containing wastewater with a mass concentration of 50 mg/L for the test, and the isothermal adsorption model was fitted to the test results to explore the adsorption type of Cr(VI) by lignite residue after humic acid extraction. The results showed that the adsorption effect of lignite residue was better under the condition of low concentration and pH, and the ideal adsorption effect could be achieved by adding 0.1 g lignite residue and reacting for 244.5 min. The adsorption isotherms at three temperatures were more consistent with Langmuir adsorption isotherm model, indicating that the adsorption of residue after extracting humic acid from lignite belongs to monolayer adsorption, and the adsorption sites were evenly distributed. The fitting results of adsorption kinetics showed that the adsorption was controlled by chemical adsorption mechanism. The analysis of experimental results and characterization results showed that the adsorption mechanism of Cr(VI) from water by residue after extracting humic acid from lignite included electrostatic force, hydrogen bond force and $\pi-\pi$ bond interaction force.

Key words: lignite residue; adsorption; Cr(VI)-containing wastewater

在中国的煤炭资源中, 低阶煤所占的比例较高, 其中褐煤占总煤炭储量的 16%^[1], 从褐煤中提取腐

殖酸是高效利用褐煤的一条重要途径^[2-3], 但是在提取腐殖酸的过程中会产生一部分无法被利用的残

渣,仅霍煤集团的霍林河大型现代化褐煤腐殖酸综合产业化项目提取褐煤腐殖酸的年产量就高达10万t左右,由于褐煤中腐殖酸含量以及腐殖酸的转化与抽提率的限制,使得该过程中产生大量的残渣废弃物^[4],堆占大量土地,造成资源的浪费。

目前,已有学者对褐煤提取腐殖酸后的残渣进行了研究,S. K. SRIRAMOJU等^[5]将提取腐殖酸后的褐煤残渣作为原料制备活性炭,结果表明其对焦化废水有很好的处理效果;Xianbin XIAO等^[6]以提取腐殖酸后的不溶性褐煤残渣为载体制备负载镍的催化剂,实现在较低温度下的甲苯转化;王平艳等^[7]对提取腐殖酸后的褐煤残渣进行了分析,研究表明,提取腐殖酸后的褐煤残渣仍然含有较高的挥发分和固定碳,有机质的质量分数可以达到52%左右,因此,提取腐殖酸后的褐煤残渣具有一定的利用空间。

Cr(VI)是典型的重金属离子污染物,其广泛存在于皮革制剂、金属部件镀铬、采矿、航空航天、化肥以及部分工业颜料等生产废水中^[8-9],作为一种吸入性毒物,其具有致癌性,并有造成遗传性基因缺陷的可能。在目前的Cr(VI)废水处理方式中,吸附法具有环境友好、效率高、成本低的特点,因此许多学者对此进行了研究^[9-10]。宝清褐煤经提取腐殖酸钾和黄腐酸钾后剩余的残渣含有有机质,具有一定的吸附、络合交换能力,因此,可以利用其处理含铬废水,实现褐煤残渣的有效利用,达到“以废治废”的目的。

本研究以提取腐殖酸后的褐煤残渣作为吸附水中Cr(VI)的材料,分析吸附效果的影响因素,优化吸附条件,并采用吸附动力学和吸附热力学对吸附机理进行探讨,以期对提取腐殖酸后的褐煤残渣再利用提供技术支撑。

1 试验部分

1.1 试验材料、试剂及仪器

试验材料:宝清褐煤经“连续催化氧化—抽提—分离—快速干燥”工艺提取腐殖酸钾和黄腐酸钾后剩余的残渣(简称为褐煤残渣)主要组成成分为矿物质和腐黑物,此外还含有部分有机质,总有机碳质量分数为52%,矿物质主要包括二氧化硅、八面沸石、高岭石以及部分方解石,对褐煤残渣进行EDS分析,结果见图1。

由图1可知,褐煤残渣所含主要金属元素为Na和Al,且Si的含量较高,说明褐煤残渣中存在较多

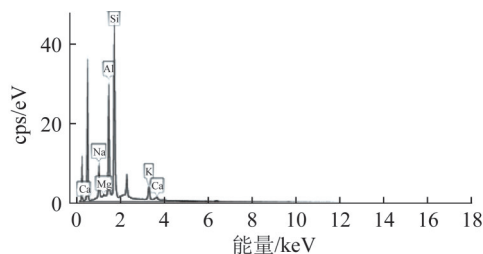


图1 褐煤残渣的EDS能谱

Fig. 1 EDS energy spectrum of lignite residue

的氧化铝和二氧化硅,此外Ca、K、Mg等元素亦有零星分布,因此可能存在一定的离子交换能力^[11],此外,对其进行BET比表面面积测试可知,褐煤残渣比表面积为1.0846 m²/g,平均孔径为6.6770 nm。

主要试剂及仪器:硫酸,天津大茂化学试剂厂;丙酮、磷酸、二苯碳酰二肼、氢氧化钠、重铬酸钾标准溶液(0.0125 mol/L),上海麦克林生化科技有限公司;NICOLET iS10型傅立叶红外光谱(FTIR),美国赛默飞。

1.2 试验方法

1.2.1 褐煤残渣投加量对Cr(VI)去除效果的影响

取5个100 mL三角瓶加入50 mL 50 mg/L的Cr(VI)溶液,依次加入褐煤残渣0.03、0.05、0.07、0.1、0.12、0.2、0.3 g,在室温下于振荡器上振荡4 h后测定溶液吸光度。

1.2.2 Cr(VI)浓度对Cr(VI)去除效果的影响

在100 mL三角瓶中加入0.1 g褐煤残渣,再加入50 mL一定质量浓度的Cr(VI)溶液(25、50、100、150、200、250 mg/L),于振荡器上振荡4 h后测定溶液吸光度。

1.2.3 溶液pH对Cr(VI)去除效果的影响

取5个100 mL的三角瓶分别加入50 mL 50 mg/L的重铬酸钾溶液,用0.1 mol/L的H₂SO₄溶液和NaOH溶液依次调节溶液的pH分别为1、3、5、8、11,取0.1 g褐煤残渣置于上述各溶液中,于振荡器上振荡4 h后测定溶液吸光度。

1.2.4 吸附时间对Cr(VI)去除效果的影响

配制质量浓度为50 mg/L的重铬酸钾溶液,加入0.1 g褐煤残渣,于电磁搅拌器上搅拌,分别于60、90、120、180、240、300、500 min时取样。

1.2.5 吸附等温曲线

分别于298.15、303.15、308.15 K条件下取不同初始质量浓度的Cr(VI)溶液50 mL于100 mL容量瓶中,加入0.1 g褐煤残渣,使反应达到吸附平衡后

测量Cr(VI)的平衡浓度,并以此浓度计算出平衡吸附量。分别用Langmuir和Freundlich方程对试验结果进行拟合。

1.2.6 吸附条件试验

由单因素试验结果,采用Box-Behnken中心组合设计原理,以吸附时间、褐煤残渣投加量、废水pH为影响因素,以Cr(VI)去除率为响应值,设计响应面实验。通过Design-Expert软件对试验数据进行分析,比较各因素的显著性水平。

1.3 分析方法

采用二苯碳酰二肼分光光度法测定溶液中Cr(VI)的含量。用NICOLET iS10型傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析吸附前后以及脱附后的褐煤残渣,研究其表面官能团的变化,并对其吸附机制进行探讨。

2 结果与讨论

2.1 褐煤残渣投加量对Cr(VI)去除效果的影响

考察不同褐煤残渣投加量对Cr(VI)去除效果的影响,结果见图2。

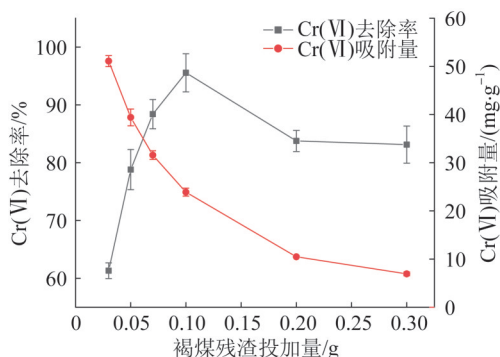


图2 褐煤残渣投加量对Cr(VI)去除效果的影响

Fig. 2 Effect of the amount of lignite residue on Cr(VI) adsorption rate

由图2可知,在褐煤残渣投加量较低的情况下,Cr(VI)吸附量处于较高水平,这是由于Cr(VI)浓度与褐煤残渣投加量相比,Cr(VI)浓度足够大,能够充分占据褐煤残渣的吸附位点,使得吸附达到饱和。在本研究的研究范围内,褐煤残渣投加量的增加在一定范围内可以增加Cr(VI)去除率,当褐煤残渣投加量为0.03 g时,Cr(VI)去除率仅为61%,当褐煤残渣投加量达到0.1 g时,Cr(VI)去除率可以达到95%,但当褐煤残渣投加量继续增加时,Cr(VI)去除率降低,原因可能是随着水中褐煤残渣投加量的增加,褐煤残渣之间的碰撞概率加大,其互相黏附导致

吸附位点减少。方俊华等^[12]利用水热炭进行吸附Cr(VI)的试验,得出类似的试验结果。在本实验条件下,0.1 g的褐煤残渣就可以有效去除水中的Cr(VI)。

2.2 Cr(VI)初始质量浓度对Cr(VI)去除效果的影响

考察不同Cr(VI)初始质量浓度对Cr(VI)去除效果的影响,结果见图3。

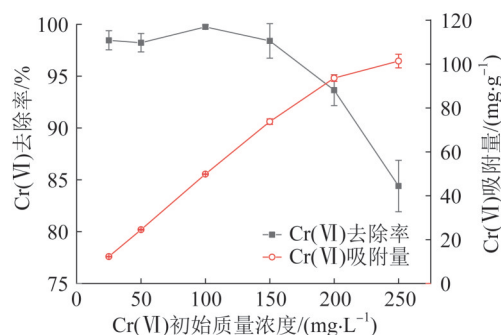


图3 Cr(VI)初始质量浓度对去除效果的影响

Fig. 3 Effect of Cr(VI) initial concentration on adsorption rate

由图3可知,Cr(VI)初始质量浓度在100 mg/L以内,Cr(VI)初始质量浓度对Cr(VI)去除率没有明显影响。原因可能是这一浓度范围内,褐煤残渣的吸附位点足够多,能够充分发挥其吸附性能,在此范围中,Cr(VI)去除率均在95%以上,当Cr(VI)初始质量浓度大于100 mg/L时,Cr(VI)去除率与Cr(VI)初始质量浓度呈反比,这是由于在该试验中,褐煤残渣的投加量是一定的,即褐煤残渣的吸附位点是一定的,而Cr(VI)初始质量浓度的增加会增加Cr(VI)之间对吸附位点的竞争,导致一部分Cr(VI)不能吸附到褐煤残渣上,褐煤残渣的吸附位点被逐渐占据,当初始质量浓度为250 mg/L时,Cr(VI)去除率下降到84.4%。

2.3 吸附时间对Cr(VI)去除效果的影响

考察不同吸附时间对Cr(VI)去除效果的影响,结果见图4。

由图4可知,褐煤残渣对水中Cr(VI)的去除分为3个阶段,首先在前60 min,水中Cr(VI)的浓度迅速下降,这一阶段褐煤残渣的吸附位点多,Cr(VI)迅速占据吸附位点,反应至60 min,褐煤残渣吸附了61.95%的Cr(VI)。第二阶段为60 min到240 min,此阶段褐煤残渣的吸附位点较第一阶段减少,吸附位点继续被不断占据,逐渐向吸附平衡发展,此阶段

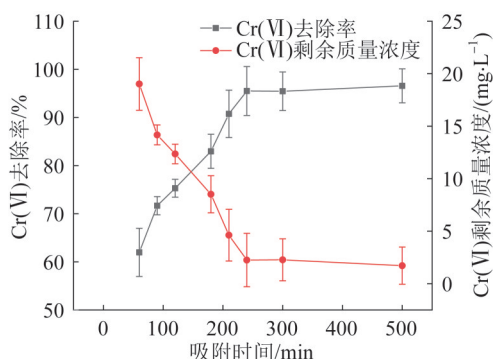


图4 吸附时间对Cr(VI)去除效果的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on removal effect

吸附速率较之前降低但仍然维持在较高水平,在240 min时,水中的Cr(VI)浓度仅剩余5 mg/L左右,此后褐煤残渣对Cr(VI)的吸附基本趋于平衡并进入第三阶段,褐煤残渣的吸附位点已经基本处于饱和状态,所以此后水中的Cr(VI)浓度变化缓慢,反应500 min后,水中的Cr(VI)质量浓度大约剩余2 mg/L,与240 min时相比差距较小,因此可以将反应时间设置为240 min,该试验结果与郑李纯等^[13]的试验结果相同。

2.4 溶液pH对Cr(VI)去除效果的影响

考察溶液pH对Cr(VI)去除效果的影响,结果见图5。

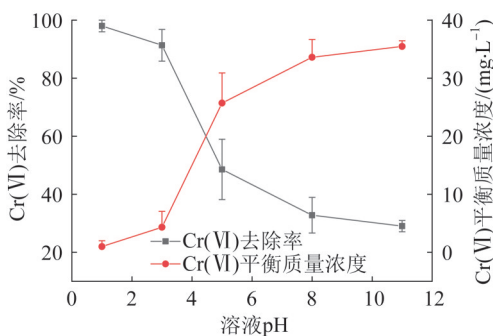
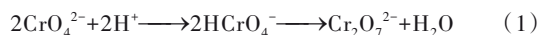


图5 溶液pH对Cr(VI)去除效果的影响

Fig. 5 Effect of solution pH on removal of Cr(VI)

由图5可知,在酸性条件下褐煤残渣对溶液中的Cr(VI)去除效果较好,且在pH为1时,Cr(VI)去除率最高,可以达到98%,随着溶液pH的提高,Cr(VI)去除率迅速下降,在强碱性环境中,对Cr(VI)的去除率只有30%左右,出现这种现象的原因可能是褐煤残渣中的有效成分腐殖酸在碱性环境下生成了腐殖酸钠,降低了对Cr(VI)的螯合能力^[14],此外,pH还会影响Cr(VI)在水中的存在形式,

本试验中向去离子水中投加重铬酸钾模拟含铬废水,在酸性条件下,Cr(VI)主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在,其氧化性强^[15],在碱性条件下则以 $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ 的形式存在,即在溶液中存在下列平衡:



在实际处理过程中,废水的pH过低同样会对水体造成污染,因此应该调节废水的pH在一个适当的范围内。

2.5 吸附等温线

吸附等温试验是对吸附过程描述的一种重要手段,对描述吸附剂和吸附质之间相互作用的关系以及吸附质在吸附剂界面的状态具有重要意义^[16]。采用Langmuir和Freundlich吸附等温模型对褐煤残渣的吸附进行分析,见式(2)~式(3)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中: q_e ——平衡吸附量,mg/g;

C_e ——平衡质量浓度,mg/L;

q_{\max} ——饱和吸附量,mg/g;

K_L ——Langmuir吸附常数,L/mg;

K_F ——Freundlich吸附常数;

n ——吸附指数。

不同温度下的Langmuir及Freundlich等温吸附模型拟合参数见表1。

表1 等温吸附模型的拟合参数

T/K	Langmuir		Freundlich		
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
298.15	0.375	0.991	36.343	0.294	0.610
303.15	0.344	0.995	33.981	0.275	0.692
308.15	0.289	0.998	74.664	0.238	0.871

由表1可知,在298.15、303.15、308.15 K下,Langmuir等温吸附模型的拟合效果要优于Freundlich等温吸附模型,表明用Langmuir等温吸附模型描述褐煤残渣对Cr(VI)的吸附更为合适,Langmuir等温吸附理论假设吸附是单分子层吸附^[17];吸附剂表面均匀,即各处的吸附能力是相同的,吸附质粒子之间没有相互作用力,即吸附解吸过程与吸附剂是否吸附了其他粒子无关;吸附是动态吸附,吸附平衡时吸附速率等于解吸速率,基于以上假设,可以认为

褐煤残渣对Cr(VI)的吸附属于单分子层吸附,且吸附位点分布均匀。

2.6 吸附动力学研究

吸附动力学用以研究吸附速率及其影响因素,以准一级动力学模型、准二级动力学模型以及Weber-Morris模型对试验结果进行拟合,分别见式(4)~式(6)。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_{ec} - K_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{ec}^2} + \frac{t}{Q_{ec}} \tag{5}$$

$$Q_t = K_{ip} t^{1/2} + c \tag{6}$$

式中: Q_t ——为 t 时刻的吸附量,mg/g;
 Q_e ——为平衡吸附量,mg/g;
 Q_{ec} ——为拟合平衡吸附量,mg/g;
 K_1 ——准一级吸附动力学模型, min^{-1} ;
 K_2 ——准二级吸附动力学模型, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$;
 K_{ip} ——Weber-Morris模型速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$;
 c ——涉及到厚度、边界层的常数^[18],mg/g。
吸附动力学拟合参数见表2。

表2 吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption kinetics model

$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学			Weber-Morris		
	$Q_{ec}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_{ec}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$K_{ip}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	$c/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
25.008	9.758	0.005 7	0.781 4	26.247	0.001 024	0.996 2	0.695 6	11.118	0.869 9

由表2可知,准二级动力学模型拟合效果较好, R^2 大于0.99,说明褐煤残渣与六价铬之间的吸附属于化学吸附,化学吸附是固体表面与吸附质之间化学键力引起的结果,因此Langmuir等温吸附模型可以更好地解释两者之间的等温吸附过程,其吸附速率与物理吸附相比较低。此外,与其他吸附材料相比,本研究所采用褐煤残渣的比表面积比其他吸附材料小,吸附速率较低^[19-21]。

准二级动力学模型可用于描述吸附过程中所涉及到的所有过程,即外扩散过程、内扩散过程以及在吸附剂微孔内部的吸附过程。Weber-Morris模型以拟合直线是否通过原点来判断颗粒内扩散是否为吸附速率的限速控制步骤,由表2可知,Weber-Morris模型拟合效果较好, c 较大,拟合曲线不通过原点,说明颗粒内扩散并非吸附速率的限制步骤,吸附速率受多种过程的共同影响^[22]。

2.7 响应曲面分析

2.7.1 设计及数据

根据单因素试验结果,以50 mL 50 mg/L的Cr(VI)溶液的吸附时间、褐煤残渣投加量、pH为主要影响因素,以Cr(VI)去除率作为响应值,利用Box-Behnken中心组合设计原理,设计三因素三水平的试验方案,各因素水平和编码见表3。

2.7.2 回归方程及方差分析

利用Box-Behnken中心组合设计原理进行试验方案设计,结果见表4。

表3 响应面因素水平及编码

Table 3 Response surface factor level and coding

影响因素	编码	水平		
		-1	0	1
吸附时间/min	A	210	240	270
pH	B	2.5	3	3.5
褐煤残渣投加量/g	C	0.08	0.1	0.12

表4 试验设计方案和结果

Table 4 Experimental design scheme and results

序号	吸附时间/min	pH	褐煤残渣投加量/g	Cr(VI)去除率/%
1	240	2.5	0.12	94.912
2	270	2.5	0.1	99.499
3	210	2.5	0.1	97.259
4	270	3.5	0.1	95.712
5	240	3	0.1	99.552
6	240	3.5	0.08	90.165
7	210	3	0.08	92.939
8	240	3	0.1	98.912
9	210	3.5	0.1	91.712
10	270	3	0.08	92.939
11	240	3.5	0.12	94.432
12	240	2.5	0.08	96.032
13	210	3	0.12	91.338
14	270	3	0.12	94.325
15	240	3	0.1	98.112

对试验结果用Design-Expert软件进行分析,得到的回归方程见式(7)。

$$Y=98.8+1.15A-1.96B+0.37C+0.44AB+0.75AC+1.35BC-1.91A^2-0.91B^2-4.07C^2 \quad (7)$$

该模型预测的最优吸附条件:吸附时间为244.45 min, 废水 pH 为 2.51, 褐煤残渣投加量为 0.1 g。

以方差检验二次多项式模型的显著性和可靠性,结果见表5。

表5 方差分析结果

Table 5 Analysis of variance

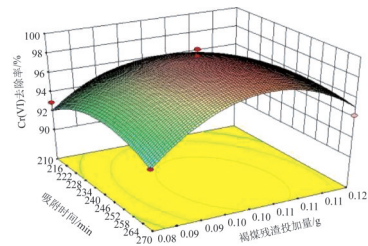
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	124.07	9	13.79	14.09	0.004 7
A	10.64	1	10.64	10.88	0.021 5
B	30.73	1	30.73	31.42	0.002 5
C	1.08	1	1.08	1.1	0.342 3
AB	0.77	1	0.77	0.79	0.414 3
AC	2.23	1	2.23	2.28	0.191 4
BC	7.25	1	7.25	7.42	0.041 6
A ²	13.42	1	13.42	13.72	0.013 9
B ²	3.04	1	3.04	3.1	0.138 4
C ²	61.06	1	61.06	62.43	0.000 5
残差	4.89	5	0.98		
失拟	3.85	3	1.28	2.46	0.301 7
纯误差	1.04	2	0.52		
总和	128.96	14			

由表5可知,模型的F值为14.09,说明所建立的模型显著,P值<0.05,表明选取的因素有显著的作用效果,此外,通过对吸附时间、pH、褐煤残渣投加量的F值大小的比较可知三者对试验结果的影响程度为pH>时间>褐煤残渣投加量,pH在褐煤残渣对Cr(VI)的吸附过程中起到关键作用,因此在应用中应确保pH在合理范围内,以保证褐煤残渣对Cr(VI)的去除效果。

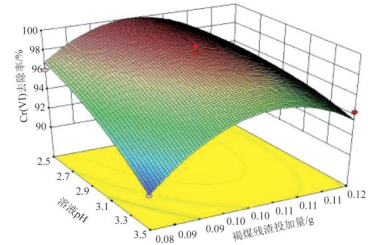
2.7.3 因素效应分析

为进一步明确各因素之间的交互作用,采用软件绘制响应曲面图,结果见图6。

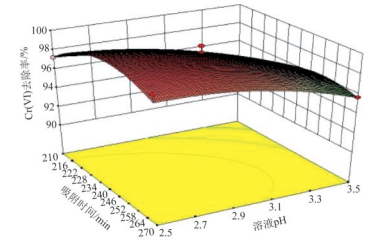
由图6可知,在pH一定的情况下,响应值随时间的增大呈现先上升后缓慢降低的状态,褐煤残渣投加量的增加同样导致响应值呈现上述状态;在吸附时间一定的情况下,pH越低响应值越高,而褐煤残渣投加量的增加会使响应值呈现先增加后降低的状态;在褐煤残渣投加量一定的情况下,响应曲面图呈现类似的形状,pH的降低会导致响应值的增加,吸附时间的作用效果与褐煤残渣投加量类似。通过图6与方差分析结果可知,pH与褐煤残渣投加量交



(a) 时间与褐煤残渣投加量(pH=2.5)



(b) pH与褐煤残渣投加量吸附(吸附时间240 min)



(c) 时间与pH(褐煤残渣投加量0.1 g)

图6 不同因素间交互作用对吸附效果的影响

Fig. 6 Influence of interaction between different factors on adsorption effect

互作用显著,时间与pH及褐煤残渣投加量交互作用不显著^[23]。

2.8 褐煤残渣的红外分析

褐煤残渣的红外光谱分析见图7。

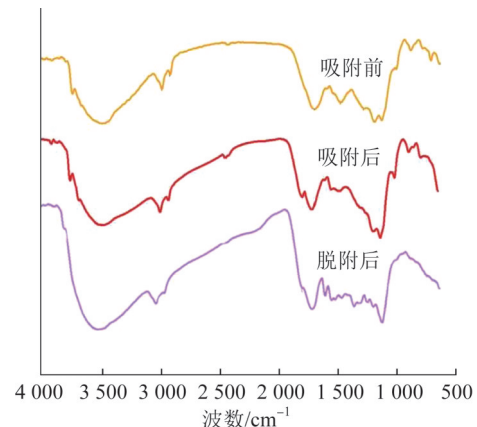


图7 吸附前后褐煤残渣的红外光谱

Fig. 7 Fourier infrared spectra of lignite residue before and after adsorption

由图7可知,波数分别为3 424.5、3 693.9 cm^{-1} 处对应的是一OH伸缩振动峰,吸附后的峰强减弱。根据P. C. PAINTER等^[24]对褐煤中羟基形成氢键的分类可知该谱图主要包括两类羟基氢键,即3 693.9 cm^{-1} 处的自由羟基氢键以及3 424.5 cm^{-1} 处的自缔合羟基氢键,氢键对于褐煤残渣的吸附有一定的作用,有研究指出,在较低pH的情况下,氢键作用与阳离子交换作用会增强,而pH的升高会导致羟基化官能团的电离,这与pH对Cr(VI)的吸附试验结果相同^[25]。1 628.6 cm^{-1} 的吸收峰是不饱和烃中的C=C振动(C=O)的结果,在反应后该峰移动了8.2 cm^{-1} ,表明不饱和烃中的C=O在吸附过程中发生了反应。吸附前后褐煤残渣—OH、C=O、C—O等含氧官能团的峰强均发生了一定程度的减弱,说明这些含氧官能团参与了Cr(VI)的吸附过程。结合褐煤残渣吸附条件的讨论及吸附动力学研究可知,褐煤残渣对Cr(VI)的吸附主要依靠氢键作用力以及化学键力^[25]。对比吸附前与脱附后的红外谱图可知,再生后的褐煤残渣的主要官能团并未发生改变,然而,波数为3 424.5 cm^{-1} 对应的—OH吸收峰以及波数为1 628.6 cm^{-1} 对应的不饱和烃中的C=C振动(C=O)均移动了20 cm^{-1} ,且在2 826.5、2 857.1 cm^{-1} 处对应的C—H振动吸收峰以及1 395.9 cm^{-1} 处对应的C—H弯曲振动(面内)有明显减弱,此外在1 395.9 cm^{-1} 附近增加了一系列较弱的烷烃C—H吸收峰,表明在吸附解吸过程中,褐煤残渣的结构发生了一定的变化。

3 结论

(1)提取腐殖酸后的褐煤残渣对Cr(VI)具有一定的吸附能力,根据响应曲面研究结果,最佳工艺吸附条件:吸附时间为244.45 min, pH为2.51,褐煤残渣投加量为2 g/L。

(2)提取腐殖酸后的褐煤残渣对Cr(VI)的吸附更符合Langmuir等温吸附模型,说明吸附过程主要是单分子层吸附,动力学研究表明,吸附过程符合准二级吸附动力学模型($R^2 > 0.992$),说明吸附过程存在化学吸附。

(3)由FTIR表征结果可以得出,在吸附过程中提取腐殖酸后的褐煤残渣起作用的官能团分别为—OH、C=O、C—O,吸附过程的机制包括氢键作用力以及化学键力,吸附解吸过程会在一定程度上改变褐煤残渣

的结构。

参考文献

- [1] 冯宇,许立军,吴佳丽,等.褐煤溶剂萃取残渣处理含铅废水的研究[J].煤炭转化,2019,42(3):90-96.
FENG Yu, XU Lijun, WU Jiali, et al. Treatment of lead-containing wastewater by solvent extraction residue of lignite[J]. Coal Conversion, 2019, 42(3): 90-96.
- [2] 赵奇.中国褐煤资源清洁高效利用现状[J].洁净煤技术,2018,24(2):9-14.
ZHAO Qi. Clean and efficient utilization of lignite resources in China[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 9-14.
- [3] LIU Jing, WEI Xianrong, WANG Yugao, et al. Mild oxidation of xiaolongtan lignite in aqueous hydrogen peroxide-acetic anhydride[J]. Fuel, 2015, 142: 268-273.
- [4] 徐程,郭超.褐煤腐植酸的提取技术和应用研究[J].广州化工,2015,43(15):41-42.
XU Cheng, GUO Chao. Study on extraction technology and application of humic acid from lignite[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(15): 41-42.
- [5] SRIRAMOJU S K, DASH P S, MAJUMDAR S. Meso-porous activated carbon from lignite waste and its application in methylene blue adsorption and coke plant effluent treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104784.
- [6] XIAO Xianbin, LIU Ji, GAO Anni, et al. The performance of nickel-loaded lignite residue for steam reforming of toluene as the model compound of biomass gasification tar[J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 91(6): 867-876.
- [7] 王平艳,路旭阳,田吉宏,等.昭通褐煤“腐植酸的提取:腐黑物的低温热解”的梯级利用特性[J].化工进展,2017,36(7):2443-2450.
WANG Pingyan, LU Xuyang, TIAN Jihong, et al. Cascade utilization characteristics of Zhaotong lignite “extraction of humic acid from it—Low temperature pyrolysis of humin”[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(7): 2443-2450.
- [8] QIAN Jin, ZHOU Junmei, WANG Lianlian, et al. Direct Cr(VI) bio-reduction with organics as electron donor by anaerobic sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 330-338.
- [9] 于婉婷,侯亮.聚间苯二胺修饰壳聚糖对Cr(VI)的吸附性能研究[J].工业水处理,2021,41(12):77-82.
YU Wanting, HOU Liang. Research on adsorption characteristics of Cr(VI) in water by poly(*m*-phenylenediamine) modified chitosan[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(12): 77-82.
- [10] 马啸,王湖坤,李露,等.复合煤矸石颗粒材料对Cr(VI)的吸附特性及机制[J].环境科学与技术,2021,44(5):68-75.
MA Xiao, WANG Hukun, LI Lu, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of Cr(VI) on coal gangue-chitosan particulate composite material [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(5): 68-75.

- [11] 王雅辉. 胡敏素对土壤中Cu、Pb的钝化作用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
- WANG Yahui. Passivation of Cu and Pb in soils by humin[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017.
- [12] 方俊华, 李杨, 唐琦, 等. 污泥水热炭的制备及吸附废水中Cr(VI)特性[J]. 水处理技术, 2021, 47(9): 52-57.
- FANG Junhua, LI Yang, TANG Qi, et al. Preparation of sludge hydrochar and its adsorption property for Cr(VI) in wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(9): 52-57.
- [13] 郑李纯, 李超, 许力, 等. 提取腐植酸后的天祝褐煤残渣对污水中Cr(VI)的吸附性能[J]. 材料保护, 2010, 43(9): 63-65.
- ZHENG Lichun, LI Chao, XU Li, et al. Adsorption behavior of residue of lignitic coal after extracting humic acid for Cr(VI) in sewage[J]. Materials Protection, 2010, 43(9): 63-65.
- [14] 张发有. 腐殖酸吸附Cr(VI)的对比实验研究[J]. 工业安全与环保, 2011, 37(9): 45-46.
- ZHANG Fayou. Study on the adsorption of Cr(VI) by humic acid[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2011, 37(9): 45-46.
- [15] 黄坤明, 周洁琼, 刘威, 等. 废弃茶叶渣负载纳米铁去除水中六价铬的动力学及作用机制[J]. 生态环境学报, 2020, 29(10): 2081-2090.
- HUANG Kunming, ZHOU Jieqiong, LIU Wei, et al. Kinetics and mechanism investigations on the removal of hexavalent chromium by nano zero valent iron based nanoparticles supported by tea waste[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29(10): 2081-2090.
- [16] 陆中桂, 黄占斌, 李昂, 等. 腐殖酸对重金属铅镉的吸附特征[J]. 环境科学学报, 2018, 38(9): 3721-3729.
- LU Zhonggui, HUANG Zhanbin, LI Ang, et al. The adsorption behavior of lead and cadmium by humic acid[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(9): 3721-3729.
- [17] 陈广源, 孙诗书, 张小朋, 等. 偕胺肟吡啶树脂对含盐体系中Cu(II)的去除[J]. 工业水处理, 2021, 41(10): 78-82.
- CHEN Guangyuan, SUN Shishu, ZHANG Xiaopeng, et al. Removal of Cu(II) ions from salty systems by amidoxime pyridine resin[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(10): 78-82.
- [18] 李蕊宁. 改性马铃薯秸秆生物炭对水体中典型抗生素的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- LI Ruining. Study on the adsorptive performance of typical antibiotics from aqueous solution by modified biochars derived from potato straw[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [19] 李茜, 封温俐, 牛志睿, 等. 绿色合成磁性水热炭及对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(4): 1769-1776.
- LI Qian, FENG Wenli, NIU Zhirui, et al. Green synthesis of magnetic hydrothermal biochar for methylene blue removal[J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21(4): 1769-1776.
- [20] 袁永海, 尹昌慧, 施意华, 等. 石墨烯负载零价纳米铁材料的合成及去除水中Cr(VI)的研究[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 1-5.
- YUAN Yonghai, YIN Changhui, SHI Yihua, et al. Synthesis of graphene-supported nano Fe(0) and removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2): 1-5.
- [21] 邹意义, 袁怡, 沈涛, 等. FeCl₃改性污泥生物炭对水中吡虫啉的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(9): 3478-3486.
- ZOU Yiyi, YUAN Yi, SHEN Tao, et al. Study on the adsorptive performance of imidacloprid from aqueous solution by FeCl₃ modified biochar derived from sludge[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(9): 3478-3486.
- [22] MOHAN D, SINGH K P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—An agricultural waste[J]. Water Research, 2002, 36(9): 2304-2318.
- [23] 张鹏, 刘宏, 陈厚望, 等. 响应曲面法优化树脂吸附2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 196-201.
- ZHANG Peng, LIU Hong, CHEN Houwang, et al. Response surface methodology to optimize resin adsorption of 2-amino-4-acetamidobenzene[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 196-201.
- [24] PAINTER P C, SOBKOWIAK M, YOUTCHEFF J. FT-IR. study of hydrogen bonding in coal[J]. Fuel, 1987, 66(7): 973-978.
- [25] 张涵瑜, 王兆炜, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 689-696.
- ZHANG Hanyu, WANG Zhaowei, GAO Junhong, et al. Adsorption characteristics of norfloxacin by biochars derived from reed straw and municipal sludge[J]. Environmental Science, 2016, 37(2): 689-696.
-
- [作者简介] 王茜伊(1997—), 硕士。E-mail: 1649617548@qq.com. 通讯作者: 于妍, 博士, 副教授。E-mail: smallfisher75@126.com。
- [收稿日期] 2022-11-14(修改稿)