

# 碱熔-水热油基钻屑灰渣的制备及其对水中Cr(VI)的吸附性能研究

唐艳

(湖北轻工职业技术学院, 湖北武汉430070)

**摘要:** 将固体废弃物油基钻屑灰渣通过碱熔-水热改性处理, 制备成一种Cr(VI)吸附材料AM-OBDCa。通过吸附实验探究了AM-OBDCa对水体中Cr(VI)的吸附性能。结果表明: AM-OBDCa对Cr(VI)的吸附量随着初始浓度的提高逐渐增加并趋于平衡, 在初始浓度为180 mg/L, 318 K条件下, 实际平衡吸附量为87.23 mg/g。在pH为5时, 吸附去除率和单位吸附量分别为70.79%和70.94 mg/g。干扰离子Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>对于Cr(VI)的吸附稍有促进, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的存在不利于Cr(VI)的吸附。准二级动力学模型和Langmuir等温线模型与吸附数据拟合较好, 理论最大吸附量是88.6 mg/g。吸附过程主要由化学反应为主导, 属于均匀表面的单分子层吸附。通过材料表征分析得出氢键吸附作用及表面沉淀作用是吸附Cr(VI)的主要机理。

**关键词:** 油基钻屑灰渣; 吸附; Cr(VI); 资源化利用

铬是环境中重要的污染物, 主要以Cr(III)和Cr(VI)的形式存在。其中, Cr(VI)具有很高的生物毒性和可迁移性。Cr(VI)通过生物链的富集, 最终会影响到人类的健康。油基钻屑灰渣(OBDCa, oil based drill cuttings ash)是页岩气开采过程中产生的油基钻屑, 经过热解后的固体废弃物, 必须经过有效处理才能排放。研究OBDCa的资源化利用, 采用“以废治废”可持续发展的处理方式, 符合当今绿色发展的要求。

本实验将油基钻屑灰渣经碱熔-水热改性制备成Cr(VI)吸附材料, 通过SEM、FTIR、XRD表征分析手段探究碱熔-水热油基钻屑灰渣(AM-OBDCa)的物化性质, 通过吸附试验考察其对水中Cr(VI)的吸附效果, 包括吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学及pH和干扰离子的影响, 结合吸附前后的表征分析阐释吸附机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

初次热解后的油基钻屑灰渣(OBDCa), 重铬酸钾、二苯碳酰二肼、硫酸、磷酸、盐酸和氢氧化钠, 均为分析纯。

### 1.2 碱熔-水热油基钻屑灰渣吸附剂的制备

将OBDCa在900℃高温下煅烧3 h, 冷却, 研磨过200目筛, 然后按液固比为10的比例加入5%的盐酸, 85℃条件下搅拌2 h, 过滤, 滤渣于105℃烘干。

**碱熔-水热改性步骤:** (1) 碱熔: 将5 g经预处理的OBDCa与NaOH粉末按1:1.2混合, 充分研磨后置于坩埚于750℃下煅烧2 h, 升温速率设定为10℃/min。(2) 水热: 将碱熔产物放入100 mL烧杯中, 加入80 mL去离子水, 在25℃条件下搅拌24 h, 然后移入反应釜中于75℃条件下进行水热合成反应6 h, 取出过滤, 洗涤至pH为10左右, 在105℃下烘干, 研磨过200目筛, 制得碱熔-水热油基钻屑灰渣(AM-OBDCa)。

### 1.3 AM-OBDCa的表征

采用SEM-EDS、FTIR、XRD等表征手段分析AM-OBDCa的微观形态、表面官能团, 进一步探讨Cr(VI)去除机理。

### 1.4 吸附实验

#### 1.4.1 吸附动力学

称取0.2 g AM-OBDCa加入到200 mL初始浓度为200 mg/L的Cr(VI)溶液中, 在298 K下恒温振荡, 分别在反应0.5、1、3、5、10、30、60、120、180、360、720、1440 min时取出溶液, 测定其中Cr(VI)的浓度并绘制吸附动力学曲线。

#### 1.4.2 吸附等温线

采用重铬酸钾配制初始浓度为20~180 mg/L的Cr(VI)溶液, 称取0.1 g AM-OBDCa加入到100 mL上述溶液中, 分别在298、208、318 K下恒温振荡24 h, 测定吸附平衡后溶液上层清液中

Cr(VI)的浓度并绘制吸附等温线。

#### 1.4.3 吸附热力学

通过吸附等温线实验的结果, 用Arrhenius模型和吸附热动力学模型计算吸附过程中需要的自由能和活化能。

#### 1.4.4 pH对吸附的影响

取100 mL初始浓度为100 mg/L的Cr(VI)溶液, 采用0.1 mol/L NaOH和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节pH分别为3、5、7、9、11, 称取0.1 g AM-OBDCa加入到上述溶液中, 在298 K下恒温振荡24 h, 测定吸附平衡后溶液上层清液中Cr(VI)的浓度, 探究pH对吸附效果的影响。

#### 1.4.5 干扰离子的影响

取100 mL初始浓度为100 mg/L的Cr(VI)溶液, 向其中添加不同的干扰离子, 干扰离子浓度为1000 mg/L。称取0.1 g AM-OBDCa加入到上述溶液中, 在298 K下恒温振荡24 h, 测定吸附平衡后溶液上层清液中Cr(VI)的浓度, 探究干扰离子对吸附效果的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

通过扫描电镜(SEM)照片可看到AM-OBDCa主要是大小不一的颗粒物质, 具有一定的孔隙结构, 能提供较大的比表面积, 可以为Cr(VI)的吸附提供较多的活性位点, 有利于吸附。

AM-OBDCa的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图, 其中461 cm<sup>-1</sup>处的峰是Si-O-Si的弯曲振动峰, 1066 cm<sup>-1</sup>处是含氧官能团的C-O拉伸振动, 1009 cm<sup>-1</sup>是Si-O的伸缩振动, 610 cm<sup>-1</sup>为四面体结构的伸缩振动吸收峰, 2852 cm<sup>-1</sup>和2927 cm<sup>-1</sup>对应-CH<sub>3</sub>与-CH<sub>2</sub>的伸缩振动吸收峰。1444 cm<sup>-1</sup>为羧基的C=O、C-O伸缩振动峰, 640、693 cm<sup>-1</sup>是S-O键的振动, 3440 cm<sup>-1</sup>、1637 cm<sup>-1</sup>为材料中的结合水羟基-OH的振动吸收峰。

AM-OBDCa的XRD谱图在2θ角为20°~30°之间, 出现较宽的弥散性峰, 其中SiO<sub>2</sub>含量较高, 推测可能是在碱熔水热过程中里面的石英等物质被转化为不定形二氧化硅物质。

### 2.2 吸附动力学

图1是AM-OBDCa对Cr(VI)的吸附动力学模型曲线。图(a)是准一级动力学模型; 图(b)是准二级动力学模型; 图(c)是Elovich模型; 图(d)是颗粒内扩散动力学模型。可见, 在吸附反应2 h后, 吸附达到平衡。准二级动力学模型的计算结果与实验检测结果较为吻合, 表明AM-OBDCa的吸附更符合准二级动力学模型, 且准二级动力学具有更高的相关系数R<sup>2</sup>=0.9640, 说明化学吸附行为是其吸附过程中主要的速率控制步骤。

Elovich模型的相关拟合系数R<sup>2</sup>=0.9482, 拟合曲线较为契合, 也能较好的拟合AM-OBDCa的吸附过程, 表明吸附过程中存在非

均相的表面化学吸附行为, 吸附质从吸附剂表面转移到吸附剂内部的过程为主要的速率控制步骤。图 1 (d) 为颗粒内扩散动力学模型, 整个吸附过程可以分为三个阶段, 第一阶段是拟合采用锁定初始点为原点, 拟合  $R^2$  为 0.8954, 拟合效果较好, 说明该阶段颗粒内扩散是该阶段吸附速率的控制因素。二三阶段的拟合效果较一阶段差,  $R^2$  分别为 0.8572 和 0.0141, 说明在此阶段颗粒内扩散不是其主要的控制因素, 颗粒外扩散、液膜扩散是该阶段吸附速率的控制因素。

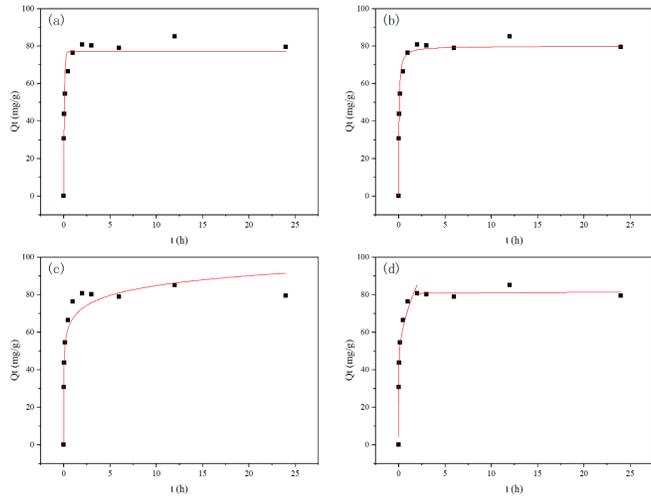


图 1 AM-OBDC 对 Cr(VI) 的吸附动力学模型曲线

Fig.1 Adsorption kinetic model curves of Cr(VI) by AM-OBDC

### 2.3 吸附等温线

0AM-OBDC 吸附 Cr(VI) 等温线, (a) 图是 Langmuir 模型, (b) 图是 Freundlich 模型。随着 Cr(VI) 初始浓度的提高, AM-OBDC 对 Cr(VI) 的吸附量也随之增加并趋于平衡, 实际最大吸附量为 87.23 mg/g (初始浓度为 180 mg/L, 318 K)。由拟合曲线的相关系数得知, Langmuir 等温线模型跟实验数据拟合更贴合。说明 AM-OBDC 对 Cr(VI) 的吸附属于吸附剂表面均质吸附的单分子层吸附行为。计算所得的  $R_L$  均在 0-1 之间, 可以判断对 Cr(VI) 的吸附行为属于优惠吸附。

### 2.4 吸附热力学

吸附热力学拟合结果  $\Delta G$  负值表明 AM-OBDC 对 Cr(VI) 的吸附是自发的吸附行为。在 298 K 和 308 K,  $\Delta S$  和  $\Delta H$  正值表明该温度下的吸附偏向于物理吸附, 是吸热过程, 从 308 K 到 318 K,  $\Delta S$  和  $\Delta H$  转为负值, 表明是放热过程, 吸附偏向于氢键结合的化学吸附。

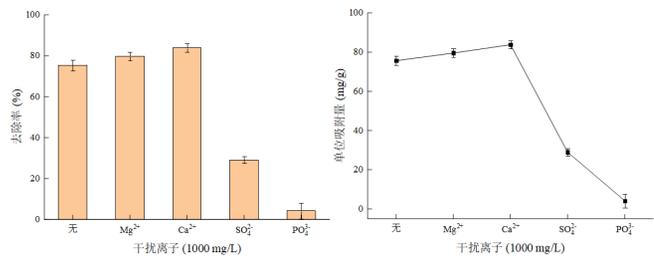
### 2.5 pH 的影响

pH 条件对 AM-OBDC 吸附 Cr(VI) 的影响。图 (a) 是反映对去除率的影响; 图 (b) 是反映对单位吸附量的影响。AM-OBDC 对 Cr(VI) 的吸附效果在 pH 为 3 到 5 的过程中略有上升, 在 pH 到达中性及碱性后 (pH 7~11) Cr(VI) 去除率明显降低, 其去除率下降幅度达到近 20%。从图 3 (a) (b) 可以看出, 在本次试验过程中, 偏酸性条件 (pH=5) 下, Cr(VI) 的去除率和单位吸附量都达到最大, 分别为 70.79% 和 70.94 mg/g。

### 2.6 干扰离子的影响

图 2 为不同干扰离子条件下 AM-OBDC 对 Cr(VI) 的吸附效果。图 (a) 是反映对去除率的影响; 图 (b) 是反映对单位吸附量的影响。结果表明, 水中共存  $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  会降低 Cr(VI) 的去除率和吸附量。 $SO_4^{2-}$  和  $PO_4^{3-}$  影响平衡吸附量主要是由于表面吸附位点的竞争, 在实验中  $PO_4^{3-}$  对 Cr(VI) 吸附的影响大于  $SO_4^{2-}$ , 在其离子浓度为 1000mg/L 的情况下, 材料对于 Cr(VI) 的处理效果几乎为 0, 这可能是  $PO_4^{3-}$  的水解释放  $OH^-$  的结果,  $OH^-$  和  $PO_4^{3-}$  都可以与水溶液中的 Cr(VI) 形成竞争吸附关系, 占据了大量的吸附位点。相反, 阳离子  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  对于 Cr(VI) 吸附稍有促

进效果, 可能是其在水体水解消耗  $OH^-$ , 从而促进 Cr(VI) 与吸附位点的反应, 但可能由于材料本身吸附位点的数量达到饱和, 因此较高浓度的  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  对于 Cr(VI) 的吸附效果提升不大。



(a) 对去除率的影响

(b) 对单位吸附量的影响

图 2 干扰离子对 AM-OBDC 吸附 Cr(VI) 的影响

Fig.4 Effect of interfering ions on AM-OBDC adsorption of Cr(VI)

### 2.8 吸附机理分析

由 pH 对 Cr(VI) 吸附的影响可知, AM-OBDC 表面带负电荷, Cr(VI) 在水体中的存在形式为负离子, 因此 AM-OBDC 和 Cr(VI) 之间在水体中的主要作用力为静电排斥力, 两者之间的吸附行为不是静电吸附。由表征分析可知, 氢键吸附作用存在于 AM-OBDC 吸附 Cr(VI) 过程。吸附后, 多数化学键和物质对应的特征峰都发生了偏移现象, 表明涉及了电子转移过程, 吸附过程主要是沉淀作用。SEM 及 EDS 表明, 生成的沉淀类物质附着在材料表面, 使得材料的孔隙减少。综上所述, 静电吸附作用不是 AM-OBDC 吸附 Cr(VI) 的主要机理, 氢键吸附作用及表面沉淀作用是 AM-OBDC 吸附 Cr(VI) 的主要机理。

### 3 结论

(1) AM-OBDC 对水中 Cr(VI) 的吸附随着 Cr(VI) 初始浓度的提高, 吸附量也随之增加并趋于平衡, 在 Cr(VI) 初始浓度为 180 mg/L, 318 K 条件下, 实际平衡吸附量为 87.23 mg/g。

(2) AM-OBDC 对水中 Cr(VI) 的吸附去除受到溶液 pH、干扰离子的影响较为明显。在 pH 在 5~6 之间, 去除率较高。本实验中最佳 pH 为 5 时, AM-OBDC 对 Cr(VI) 的吸附去除率和单位吸附量都达到最大, 分别为 70.79% 和 70.94 mg/g。干扰离子  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  对于 Cr(VI) 的吸附稍有促进, 但  $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  的存在不利于 Cr(VI) 的吸附, 其中  $PO_4^{3-}$  的影响最大。

(3) 准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型与吸附数据拟合较好, 理论最大吸附量是 88.6 mg/g, 与实际平衡吸附量接近, 说明吸附过程主要由化学反应为主导, 属于均匀表面的单分子层吸附。

(4) 在本实验 pH 范围内, 静电吸附作用不是 AM-OBDC 吸附 Cr(VI) 的主要机理, 氢键吸附作用及表面沉淀作用是 AM-OBDC 吸附 Cr(VI) 的主要机理。

### 参考文献:

- [1] 张恒, 李瑶, 赵聪, 等. 锌铁水滑石改性赤泥对水体磷去除性能及机理 [J]. 环境工程, 2024, 42(02): 57-65.
- [2] 马蕊, 高志阳, 李淑颖, 等. PEI-花生壳复合吸附剂的制备及其对水中 Cr(VI) 的去除性能 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 2023, 45(02): 164-170.
- [3] 胡芳, 张顺宝, 谭嘉琪, 等. 磁性茶渣的制备及其对 Cr(VI) 吸附性能的研究 [J]. 水处理技术, 2024, 50(07): 55-59.

课题信息: 2023 年湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目, 项目名称及编号: 油基钴屑灰渣基环境功能材料制备及铬吸附性能研究 (B2023543)