

CTMAB-Bt 吸附地下水中硝酸盐和六价铬 影响因素

郜玉楠,袁 哲,王信之

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要 目的 探究影响有机改性膨润土同步吸附地下水中硝酸盐和六价铬的因素。方法 利用有机改性膨润土吸附目标水样,通过单因素试验,分析膨润土的改性量、温度、pH 值、原水质量浓度的变化对吸附效果的影响。结果 试验得出最佳同步吸附条件:膨润土有机改性量为 80%,温度为 5℃,pH 值为 6.5,对硝酸盐和六价铬的去除率最高可分别达到 73.86% 和 60.95%。随着水样初始质量浓度的增大,去除效果下降。结论 有机改性膨润土吸附剂制备成本低廉,操作简单,可去除由于电镀、金属冶炼和农业生产等造成的同时含硝酸盐和六价铬的地下水污染。

关键词 地下水;膨润土;硝酸盐;六价铬;吸附效果

中图分类号 X523

文献标志码 A

Influence Factors on the the Synchronous Adsorption of Nitrate and Hexavalent Chromium in Groundwater by CTMAB-Bt

GAO Yu'nan, YUAN Zhe, WANG Xinzhi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: Influence factors on the simultaneous adsorption of nitrate and hexavalent chromium in groundwater were investigated by organically modified bentonite. The effects of various single factors on the adsorption effect were investigated according to the amount of bentonite modified, reaction temperature, initial pH value of water sample and initial concentration of water sample. When the amount of bentonite modified is 80%, the temperature is 5℃, and the pH value is 6.5, the removal effect of nitrate and hexavalent chromium is the best, and the removal rates are respectively 73.86% and 60.95%. As the initial concentration of the water sample increases, the removal effect decreases. The modified bentonite adsorbent has low preparation cost and simple operation. It can remove groundwater polluted by nitrate and hexavalent chromium caused by

收稿日期:2019-01-11

基金项目:国家科技重大专项(2018YFC1801203-05);沈阳建筑大学科研创新培育计划项目(CXPY2017008)

作者简介:郜玉楠(1981—),女,副教授,博士,主要从事饮用水安全与保障技术方面研究。

electroplating, metal smelting and agricultural production.

Key words: groundwater; bentonite; nitrate nitrogen; hexavalent chromium; adsorption effect

硝酸盐和铬铁矿与铬盐产生的未经妥善处理的含有六价铬的废渣是两种严重污染地下水的物质^[1]. 现代集约化农业的发展伴随着大量含氮肥料的使用, 当农作物无法充分吸收其中的硝酸盐时, 部分残留的氮素便随灌溉、降雨等方式, 通过地表径流或垂直渗透流入地下水中, 造成地下水污染^[2-5]. 铬铁矿与铬盐是重要的工业原料. 然而含有六价铬的废渣未经妥善处理, 随降雨和各种人为活动渗入地下, 严重污染地下水^[6-7]. 六价铬离子具有剧毒, 在水体中主要以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 两种形式存在^[8-10]. 针对地下水中硝酸盐和六价铬的常见处理方法有生物法、化学法和吸附法等. 生物法易受水中阴阳离子、菌种活性的影响而表现不稳定; 化学法则会产生较多的副产物, 不仅造成水体的二次污染, 同时对饮用者的身体健康造成一定程度的危害; 而吸附法由于其具有吸附条件温和、节能环保、适应性好、操作容易、处理效率高、吸附剂可循环再利用等优点而被广泛应用于净水处理^[11-14]. 采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 作为改性剂, 对纳基膨润土进行有机改性, 合成有机改性膨润土 (CTMAB-Bt). 采用吸附法对水中硝酸盐和六价铬进行处理, 针对膨润土的改性量、温度、pH 值、原水质量浓度等影响因素进行研究, 分析有机改性膨润土对硝酸盐 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 和六价铬 (Cr^{6+}) 去除效果, 可为硝酸盐和六价铬同时超标的地下水污染治理提供技术参考.

1 试 验

1.1 原水水质

针对地下水中硝酸盐和六价铬同时污染问题, 分别采用硝酸钠 (NaNO_3) 和重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 配制水样模拟原水, NaNO_3 和

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 质量浓度平均值分别为 30 mg/L 和 1 mg/L, 将 pH 值调配至 6.5.

1.2 试验材料

试验中的主要试剂有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NaNO_3 、氢氧化钠 (NaOH) 和盐酸 (HCl), 其纯度均为分析纯.

1.3 有机改性膨润土的制备方法

将化学纯的钠基膨润土通过水洗沉降法进行提纯预处理^[15], 称取一定量的提纯土, 按照改性量为 80% 的配比添加 CTMAB, 然后加入适量蒸馏水, 温度 20 ℃, 以 150 r/min 转速搅拌 24 h, 制成混合液. 利用台式离心机进行离心清洗, 转速 4 000 r/min 条件下离心, 取上清液用硝酸银溶液检验, 至无淡黄色沉淀产生, 即无溴离子存在, 停止离心. 清洗土样, 105 ℃ 烘 2 h, 取出研磨过 1.67 μm 筛, 即得到 CTMAB-Bt.

1.4 试验方法

分别以膨润土的改性量、反应温度、水样 pH 值、原水质量浓度为自变量, 通过单因素试验确定各影响因素的最佳值.

CTMAB-Bt 的改性量: 通过改变膨润土与 CTMAB 的配比, 以 20% 为梯度分别制备改性量为 0 ~ 100% 的 CTMAB-Bt. 量取 6 份 200 mL 的原水水样, 装入锥形瓶中, 分别投加 10 g/L 不同改性量的 CTMAB-Bt. 将锥形瓶置于台式恒温振荡器中, 温度 25 ℃, 转速 180 r/min, 振荡 12 h 后取出, 用 0.45 μm 的针头式滤膜过滤.

温度: 量取 6 份 200 mL 的原水水样, 装入锥形瓶中, 分别投加 10 g/L 改性量为 80% 的 CTMAB-Bt. 将锥形瓶置于台式恒温振荡器中, 分别在温度为 5、10、15、25、35、45 ℃, 转速 180 r/min, 振荡 12 h 后取出, 用 0.45 μm 的针头式滤膜过滤.

pH 值: 量取 6 份 200 mL 的原水水样, 装

入锥形瓶中,分别投加 10 g/L 改性量为 80% 的 CTMAB-Bt. 以 1 为梯度分别将 6 份水样的初始 pH 值依次调至 5~10. 将锥形瓶置于台式恒温振荡器中,温度 25 ℃,转速 180 r/min,振荡 12 h 后取出,用 0.45 μm 的针头式滤膜过滤. 原水水样中 NO₃⁻-N 和 Cr⁶⁺ 的质量浓度:试验分为两组,第 1 组固定 NO₃⁻-N 的质量浓度为 30 mg/L, Cr⁶⁺ 的质量浓度为 0.5、1、2、3、4、5 mg/L;第 2 组固定 Cr⁶⁺ 的质量浓度为 1 mg/L, NO₃⁻-N 的质量浓度为 5、10、20、30、45、60 mg/L. 将锥形瓶置于台式恒温振荡器中,温度 25 ℃,转速 180 r/min,振荡 12 h 后取出,用 0.45 μm 的针头式滤膜过滤.

2 结果与分析

2.1 有机改性膨润土改性量的影响

有机改性膨润土改性量对硝酸盐和六价铬去除效果的影响如图 1 所示. 膨润土由 CTMAB 改性之后,可以显著增加膨润土对 NO₃⁻-N 和 Cr⁶⁺ 的同步吸附效果. 膨润土原土对 NO₃⁻-N 和 Cr⁶⁺ 的去除率分别为 3.57% 和 9.86%. 改性量由 0 增至 40% 时,吸附去除率开始上升,但趋势较缓;改性量进一步增加,去除率提升明显,当改性量为 80% 时,NO₃⁻-N、Cr⁶⁺ 的去除率分别增至 63.96% 和 56.89%;改性量由 80% 增至 100% 时,去除率增长趋于平缓,NO₃⁻-N、Cr⁶⁺ 的去除率仅仅分别提高了 5.2% 和 2.43%,与改性量为 80% 对应的去除率相差不大. 去除率之所以增速先缓慢增加后快速上升最后趋于平缓,原因是阳离子表面活性剂对于黏土的修饰反应.

阳离子表面活性剂 CTMAB 对膨润土的修饰改性可以根据改性途径的不同划分为 4 个区间^[16]. 第 1 区对应图 1 中 0~40% 的改性量区间. 此时改性途径为阳离子交换作用,主要是通过改良膨润土

层间结构,增加其吸附表面积来促进其对污染物的吸附作用,去除效果较差. 当 CTMAB 的平衡质量浓度小于临界半胶束质量浓度且大于 40% 阳离子交换量时为第 2 区,对应图 1 中 40%~60% 的改性量区间. 此时在疏水键的作用下 CTMAB 与膨润土外表面结合^[17],使得膨润土表面也带有正电荷,进而通过电荷吸引去除目标污染物,膨润土对 CTMAB 的吸附量也不断增大,表面电荷吸引与层间吸附作用都在持续增强,因此去除率显著提高. 第 3 区对应图 1 中 60%~80% 的改性量区间. 此时阳离子交换量饱和,而通过疏水作用负载到膨润土表面的 CTMAB 还在增加,即对于去除污染物质的效率提升远大于层间吸附的表面电荷吸引作用不断增强,故去除率依然有较大提升. 当 CTMAB 的平衡质量浓度达到临界胶束质量浓度时为第 4 区,对应图 1 中 80%~100% 的改性量区间. 此时膨润土对 CTMAB 的吸附几乎不再增加,吸附率也不再增长. 综合经济效益及处理效果,试验中采用 80% 改性量的膨润土作为吸附剂制备的最佳改性量吸附剂.

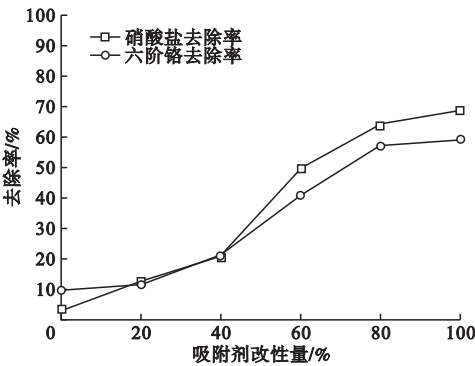


图 1 CTMAB-Bt 改性量对去除率的影响

Fig. 1 Effect of the amount of CTMAB-Bt modified on removal rate

2.2 温度的影响

反应温度对有机改性膨润土去除水中硝酸盐和六价铬效果的影响如图 2 所示.

CTMAB-Bt 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 Cr^{6+} 的去除率随着反应温度升高呈现出下降趋势. 在温度为 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 硝酸盐和六价铬的去除率最大, 分别为 73.86%、60.95%. 随温度逐渐升高, 去除率不断下降, 当温度达到 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 硝酸盐和六价铬的去除率最小, 硝酸盐为 36.78%, 六价铬为 33.85%.

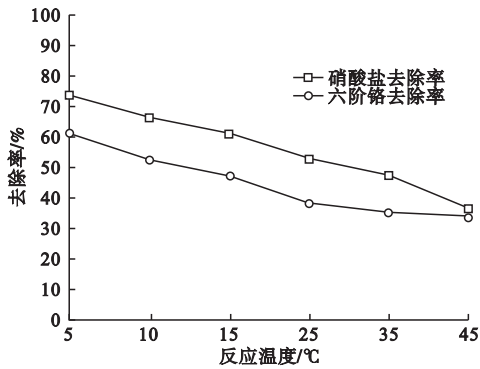


图 2 反应温度对去除率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on removal rate

从图 2 可以看出, 去除率随反应温度升高而降低. 根据吸附热力学方程以及吸附作用原理可知, CTMAB-Bt 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 Cr^{6+} 的吸附为放热反应, 温度升高, 吸附效能降低. 此外, 有机改性膨润土对污染物的吸附主要依靠库仑力. 根据万有引力、库仑力与温度的关系:

$$Q = |Q| \sqrt{1 - (3kT)/E}. \tag{1}$$

式中: Q 为电荷量, C ; T 为温度, K ; K 为比例系数; E 为电子总能量, J .

粒子的电荷量随温度升高而降低, 库仑力也随之减小, 导致 CTMAB-Bt 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 Cr^{6+} 的吸附能力降低.

2.3 pH 值的影响

溶液 pH 值是控制固液吸附过程的重要因素. 有机改性膨润土对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 Cr^{6+} 的吸附去除率在 pH 值 5 ~ 10 内变化趋势如图 3 所示. 随着 pH 值逐渐增大, 有机改性膨润土对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 Cr^{6+} 的去除率均逐渐降低. 原因是随 pH 值升高, 溶液中游离的氢氧根离子增多, 与 NO_3^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、

CrO_4^{2-} 等目标污染物竞争^[18]. 膨润土以蒙脱石为主要成分, 蒙脱石是由铝氧八面体上下连接硅氧四面体而组成, 当 pH 偏碱性时, 二氧化硅和三氧化二铝分别与碱性溶液发生中和反应, 会对蒙脱石的分子结构造成一定程度的破坏, 致使吸附效果变差.

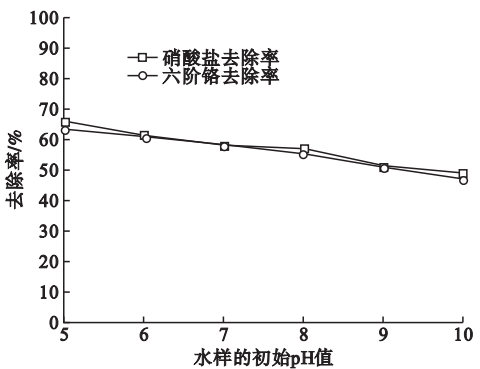


图 3 初始 pH 值对去除率的影响

Fig. 3 Effect of initial pH value on removal rate

根据《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中规定的 I 类、II 类、III 类地下水 pH 值为 6.5 ~ 8.5, 因此确定原水 pH 值为 6.5 时有机改性膨润土吸附效果达最佳.

2.4 原水质量浓度的影响

原水水样中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 Cr^{6+} 的质量浓度变化对 CTMAB-Bt 去除效能的影响如图 4 所示. 由图 4 可知, 当水样中六价铬质量浓度固定时, 硝酸盐的吸附去除率随着自身质量浓度的增大而降低; 水样中硝酸盐的质量浓度固定时, 六价铬的吸附去除率同样随着自身质量浓度的增大而降低. 这是因为硝酸盐和六价铬均为阴离子, 一方面通过静电引力被有机改性膨润土表面所带的正电荷吸引, 另一方面通过范德华力被膨润土层间的物理吸附位点所吸附. 两种吸附途径的吸附能力有限, CTMAB-Bt 的吸附增量不及硝酸盐和六价铬质量浓度的增量, 造成去除率分别下降^[19]. 而硝酸盐质量浓度增量要大于六价铬质量浓度增量, 吸附负荷较大, 因此下降速率较快.

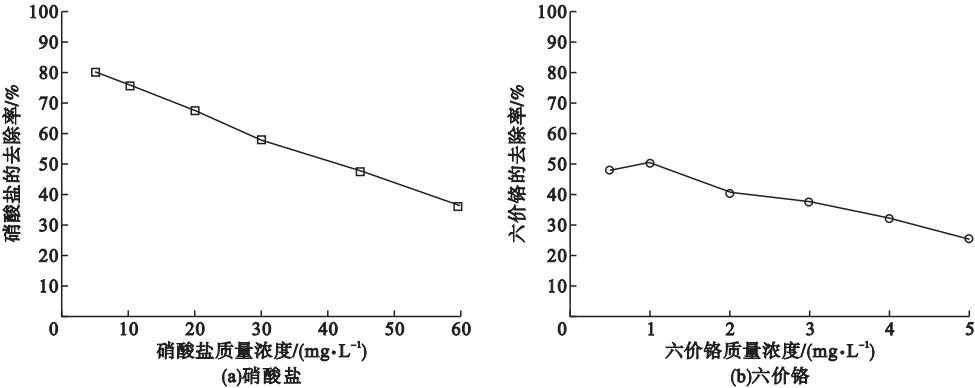


图 4 原水质量浓度对去除率的影响

Fig. 4 Effect of nitrate concentration on removal rate

2.5 扫描电镜结果及分析

分别对膨润土原土和有机改性膨润土进行扫描电镜分析. SEM 表征图如图 5 所示. 图 5(b)中有机改性膨润土相比于图 5(a)中

改性前的膨润土原土,粒径相近、更加均匀,表面也更加疏松.说明 CTMAB 空间结构已经改变^[20].

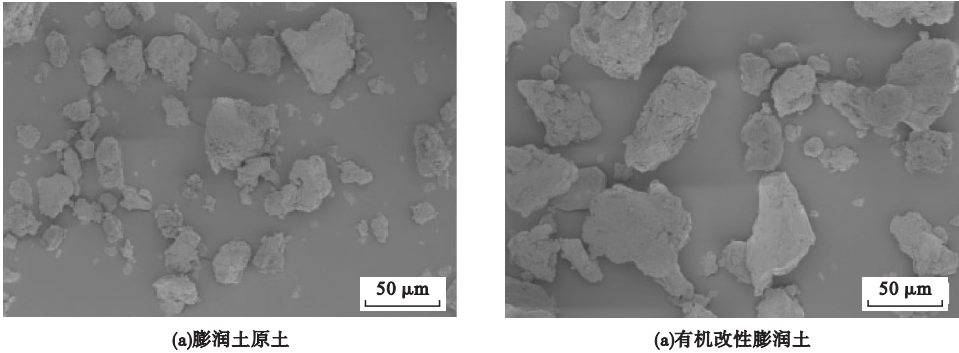


图 5 有机改性膨润土与膨润土原土的 SEM 表征图

Fig. 5 SEM characterization of bentonite modified and bentonite soil

3 结 论

(1)有机改性膨润土处理硝酸盐质量浓度为 30 mg/L,六价铬质量浓度为 1 mg/L 的原水时,膨润土的改性量为 80%、反应温度 5 ℃、pH 值 6.5,为对 NO₃ - N 和 Cr⁶⁺ 的最佳同步吸附条件,去除率最高,分别为 73.86% 和 60.95%. 随着水样初始质量浓度的增大,去除效果下降.

(2)经十六烷基三甲基溴化铵改性后的膨润土,其空间结构得到改良,粒径更加均匀,表面更加疏松,有利于吸附反应的进行.

(3)CTMAB-Bt 吸附颗粒制备简单,操

作方便,可以达到同步去除地下水中硝酸盐和六价铬的目的,可为硝酸盐和六价铬同时超标的地下水污染治理提供技术参考.

参考文献

[1] 胡启立. 金属负载壳聚糖颗粒去除水中硝酸盐及吸附动力学研究[D]. 北京:中国地质大学,2016.
(HU Qili. Intensification of groundwater nitrate removal with electrical stimulation from microbial fuel cells [D]. Beijing: China University of Geosciences,2016.)
[2] TILMAN D, FARGIONE J, WOLFF B, et al. Forecasting agriculturally driven global environmental change [J]. Science, 2001 (292):281 - 284.
[3] 马延庚. 地下水硝酸盐污染的成因分析及治理方法[J]. 科技视界,2014(17):258.

- (MA Yangeng. Analysis of the causes of groundwater nitrate pollution and its treatment methods[J]. Science & technology vision, 2014 (17): 258.)
- [4] 曹仁林, 贾晓葵. 我国集约化农业中氮污染问题及防治对策[J]. 中国土壤与肥料, 2001 (3): 3-6.
- (CAO Renlin, JIA Xiaokui. The problems and control countermeasures of nitrogen pollution in agriculture of China[J]. Soil and fertilizer sciences in China, 2001(3): 3-6.)
- [5] 张新钰, 辛宝东, 刘文臣, 等. 典型区域地下水硝酸盐污染及来源分析[J]. 安全与环境工程, 2011, 18(6): 41-45.
- (ZHANG Xinyu, XIN Baodong, LIU Wenchen, et al. Groundwater nitrate contamination and nitrate source isotope identification of the groundwater in a typical area[J]. Safety and environmental engineering, 2011, 18(6): 41-45.)
- [6] BIELICKA A, BOJANOWSKA I, WISNIEWSKI A. Two faces of chromium-pollutant and bioelement[J]. Polish journal of environmental studies, 2005, 14(1): 34.
- [7] SAHA R, NANDI R, SAHA B. Sources and toxicity of hexavalent chromium[J]. Journal of coordination chemistry, 2011, 64(10): 25.
- [8] 高洪阁, 李白英, 陈丽惠, 等. 铬在土壤和地下水中的相互迁移规律及地下水中铬的去除方法[J]. 北方环境, 2002(1): 30-32.
- (GAO Hongge, LI Baiying, CHEN Lihui, et al. The mutual migration of chromium in soil and groundwater and the removal method of chromium in groundwater[J]. Northern environment, 2002(1): 30-32.)
- [9] 姚晶晶, 王明锐, 张惠贤. 自然水体中铬污染修复技术研究进展[J]. 现代农业科技, 2016, 23: 177-178.
- (YAO Jingjing, WANG Mingrui, ZHANG Huixian. Research advances on remediation technology of chromium pollution in nature water[J]. Modern agricultural science and technology, 2016, 23: 177-178.)
- [10] 丁翼. 铬化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- (DING Yi. Production and application of chromium compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.)
- [11] 柳琴. 季铵化改性木屑吸附材料制备及去除水中Cr(VI)的性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- (LIU Qin. Preparation of quaternary ammonium modified sawdust and its adsorption performance of Cr(VI) in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.)
- [12] 延利军. 水中硝酸盐污染现状、危害及脱除技术[J]. 能源环境保护, 2013, 27(3): 39-42.
- (YAN Lijun. Present status, hazard and removal technology of nitrate pollution in water[J]. Energy environmental protection, 2013, 27(3): 39-42.)
- [13] 闫素云, 匡颖, 张焕祯. 硝酸盐氮污染地下水修复技术[J]. 环境科技, 2011, 24(增刊2): 7-10.
- (YAN Suyun, KUANG Ying, ZHANG Huanyi. Remediation of groundwater polluted by nitrate nitrogen[J]. Environmental science and technology, 2011, 24(S2): 7-10.)
- [14] 邵玉楠, 王静, 茹雅芳, 等. 响应面法优化壳聚糖/沸石分子筛吸附工艺[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2018, 34(6): 1136-1144.
- (GAO Yunan, WANG Jing, RU Yafang, et al. Optimization of chitosan/zeolite molecular sieve adsorption process by response surface methodology[J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2018, 34(6): 1136-1144.)
- [15] 刘立山. 磁性壳聚糖/膨润土复合吸附剂的制备及其吸附Cu²⁺的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- (LIU Lishan. Study on synthesis of magnetic chitosan/bentonite composite adsorbent and its application for Cu²⁺ adsorption[D]. Changsha: Hunan University, 2015.)
- [16] 李文斌. 两性-阴(阳)离子复配修饰黏土的修饰机制及其对非、Cr(VI)的吸附[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2016.
- (LI Wenbin. Modification mechanism of amphoteric-cationic and amphoteric-anionic modified clays and its adsorption to phenanthrene and Cr(VI)[D]. Xianyang: Northwest A & F University, 2016.)
- [17] 孟昭福, 龚宁, 李荣华, 等. 有机修饰剂对壤土的离子交换修饰研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1412-1417.
- (MENG Zhaofu, GONG Ning, LI Ronghua, et al. Ionic exchange modification mechanism between organic modifier and loess soil[J]. Environmental science, 2008, 29(5): 1412-1417.)
- [18] YANG X Y, ZHANG J P, GUO L, et al. Solvent impregnated resin prepared using ionic liquid Cyphos IL 104 for Cr(VI) removal[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22(12): 3126-3130.
- [19] 彭秀达, 刘红, 秦雄, 等. 十六烷基三甲基溴化铵对膨润土负载纳米铁去除水中铬(VI)的增强作用[J]. 硅酸盐学报, 2014(4): 514-521.
- (PENG Xiuda, LIU Hong, QIN Xiong, et al. Removal of chromium(VI) using zero-valent nanoscale iron supported on bentonite enhanced by cetyl-trimethyl ammonium bromide[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2014(4): 514-521.)
- [20] 邵玉楠, 孙美乔, 周历涛, 等. 响应曲面优化改性壳聚糖强化混凝处理硝酸盐研究[J]. 环境工程, 2018, 36(3): 33-37.
- (GAO Yunan, SUN Meiqiao, ZHOU Litao, et al. Study on optimization of modified chitosan for removal of nitrate by response surface methodology[J]. Environmental engineering, 2018, 36(3): 33-37.)
- (责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)