



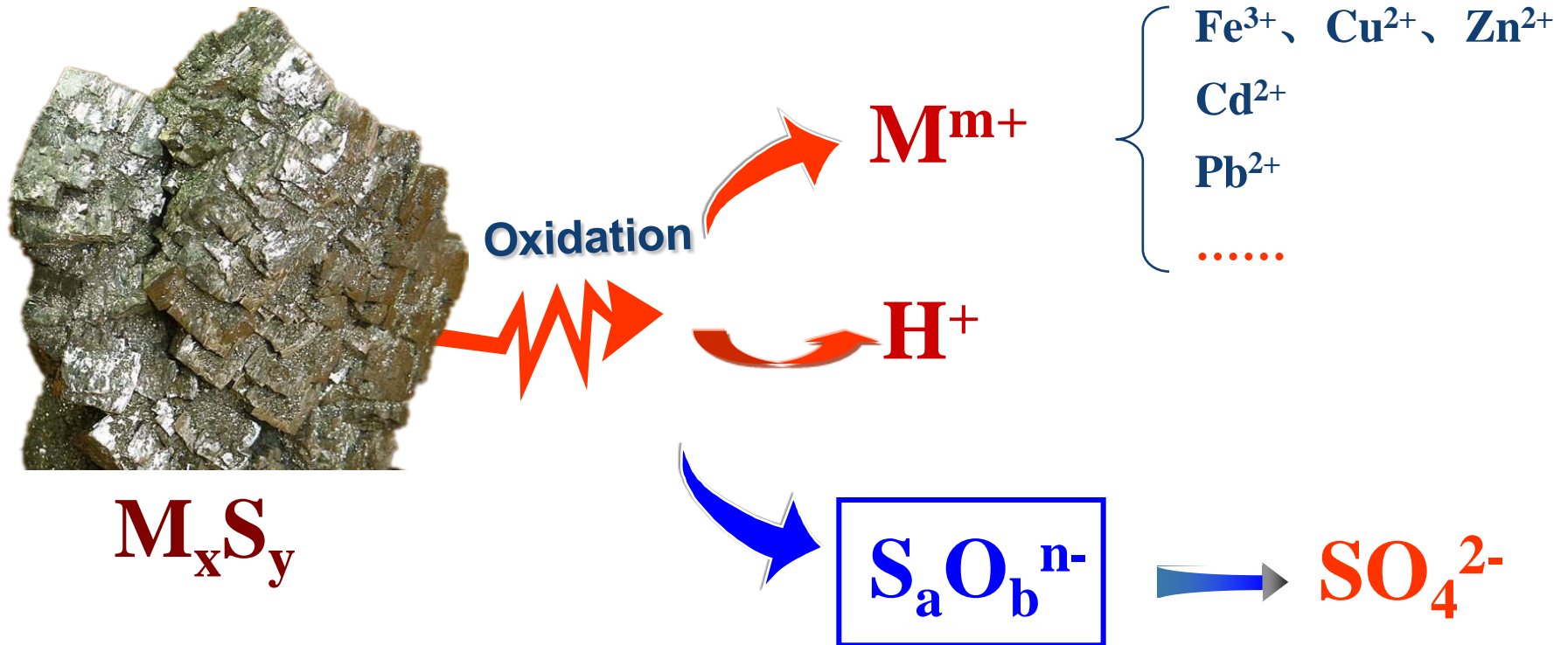
华南理工大学
South China University of Technology

酸性矿山废水中 重金属和 SO_4^{2-} 的同时去除

党志 曹威

华南理工大学 环境与能源学院

土壤环境问题源于硫化物矿物的氧化



Metabolites of
sulfur oxidation

SO₄²⁻和CrO₄²⁻去除方法

沉淀法

化学加药沉淀等；快速有效，成本高，沉淀可能需要二次处理

生物法

SO₄²⁻可利用微生物降解去除；成本低，周期长，需要营养（COD）和严格的环境条件

吸附技术

快速有效；成本主要取决于吸附剂，二次污染少（活性炭，离子交换树脂，水滑石等）

吸附法去除水中的SO₄²⁻和CrO₄²⁻等阴离子污染物具有优势，且有可能成为对多种阴离子均有效的去除技术。

吸附法的关键——吸附材料



原料为生物质材料。价格便宜、微孔结构发达、但吸附阴离子能力有限。



含有大量氨基或季铵基，吸附效果好，但作为石化产品、价格昂贵。

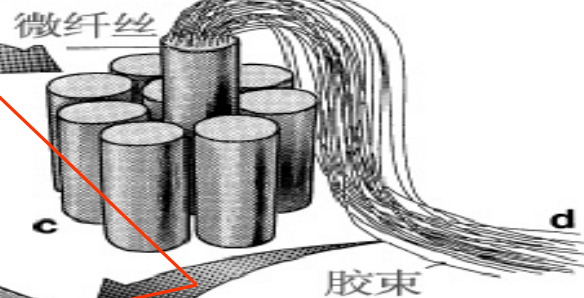
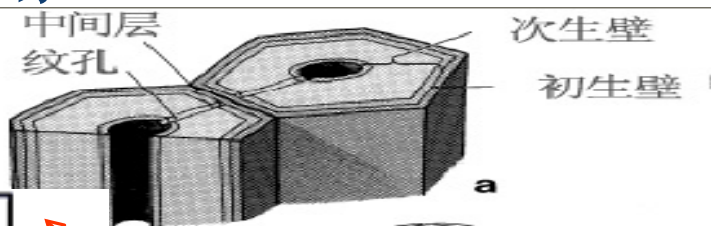
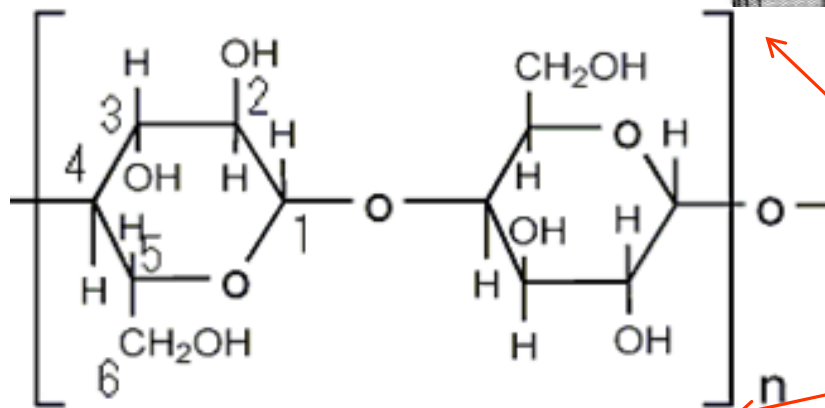
结合两者特点，从廉价生物质材料出发，制备富含季铵基结构的阴离子吸附剂。

农业秸秆材料

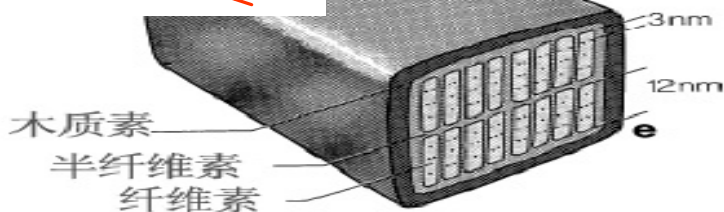
❖ 农业秸秆资源丰富

❖ 秸秆材料化学改性利用

秸秆细胞壁
超分子结构

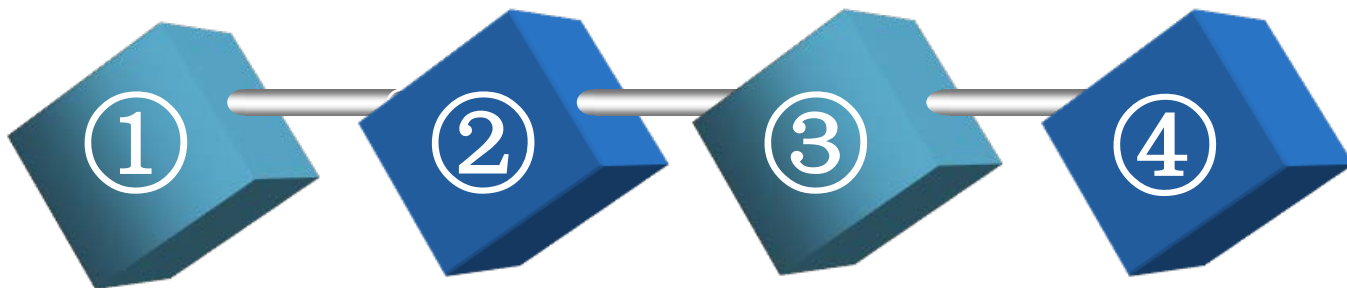


纤维素可进行醚化



以廉价易得的**稻草秸秆**为原料，通过化学改性将**季铵基**引入到稻草特别是其中纤维素结构中，制备**阴离子吸附剂**，用于去除水中 SO_4^{2-} 等阴离子污染物，并弄清楚 SO_4^{2-} 和Cr(VI)的**吸附去除机理**。

主要研究内容



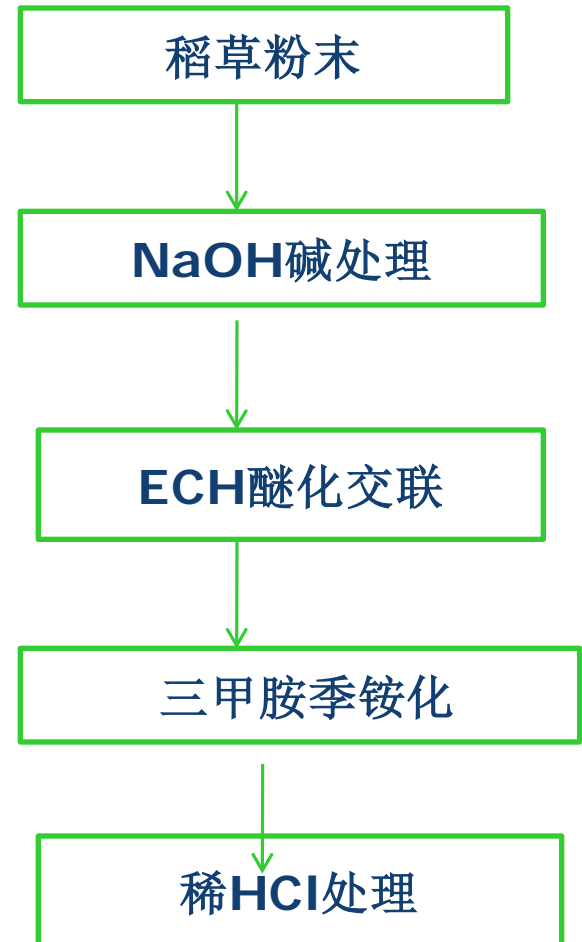
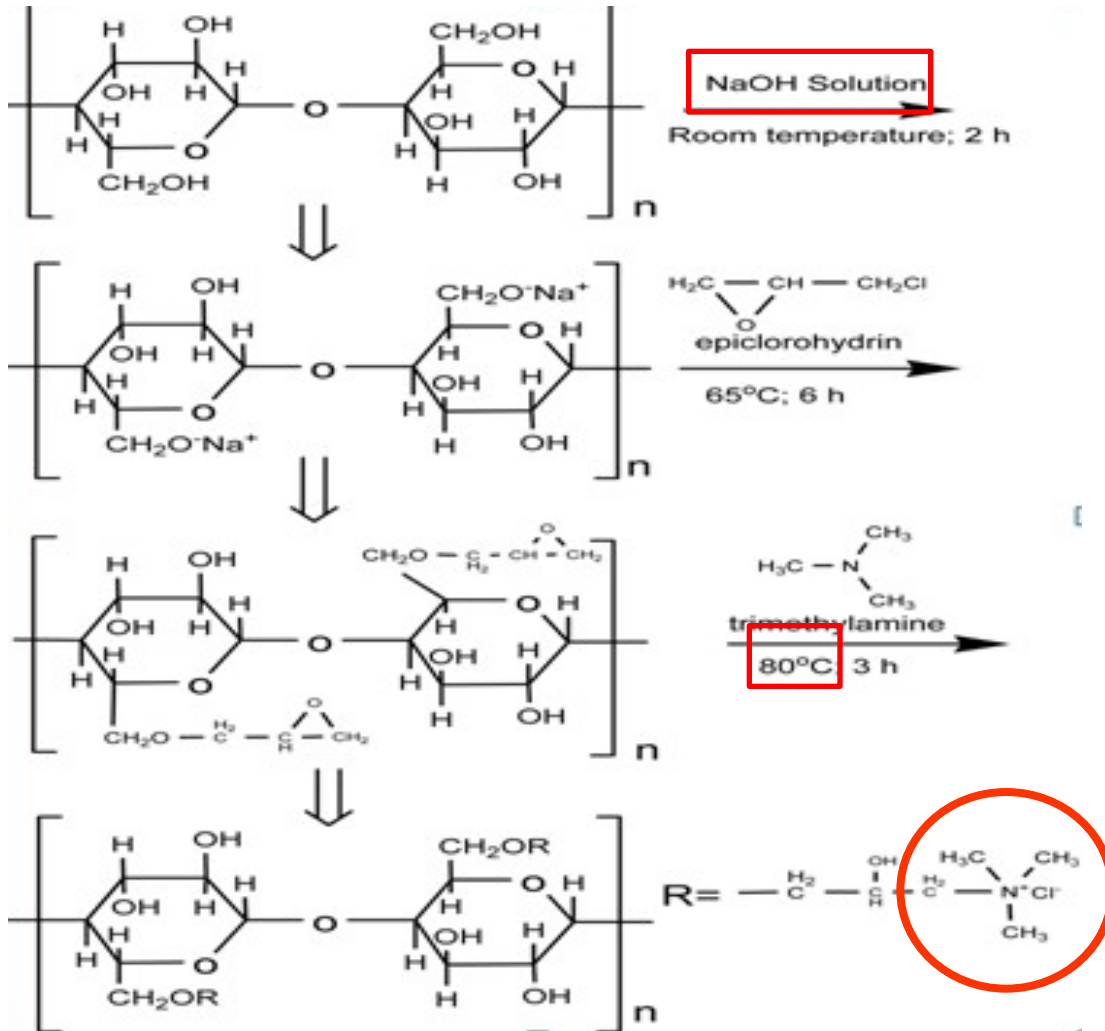
稻草化学
改性制备
阴离子吸
附剂及其
结构表征
研究

改性稻草
RS-AE吸
附 SO_4^{2-} 特
性和机理
研究

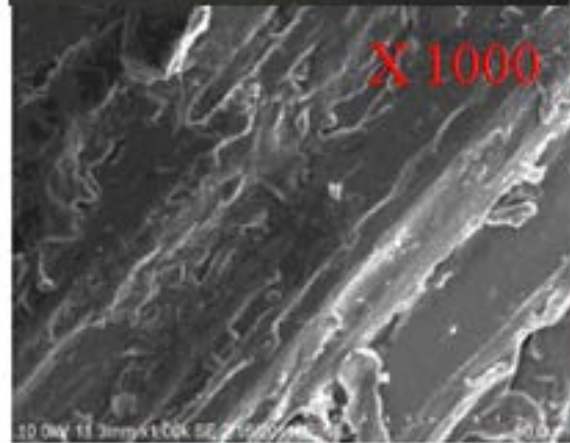
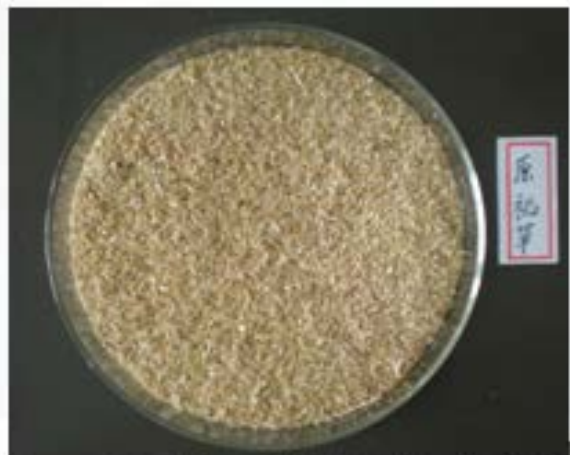
改性稻草
RS-AE吸
附六价铬
特性和机
理研究

RS-AE吸附
柱去除 SO_4^{2-}
性能；及与
厌氧微生物
联合吸附降
解 SO_4^{2-}

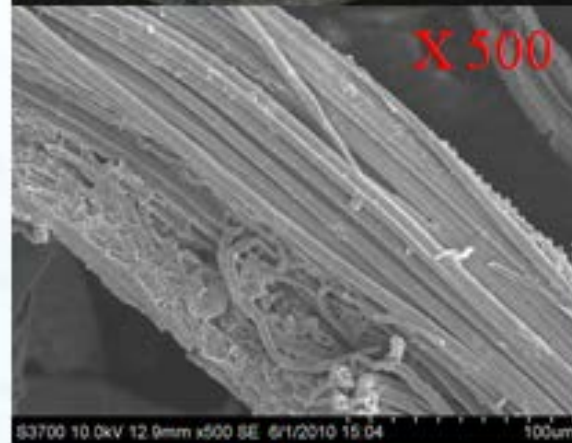
第一部分：改性稻草制备和表征



改性稻草表面形貌、基团和结构表征



改性前

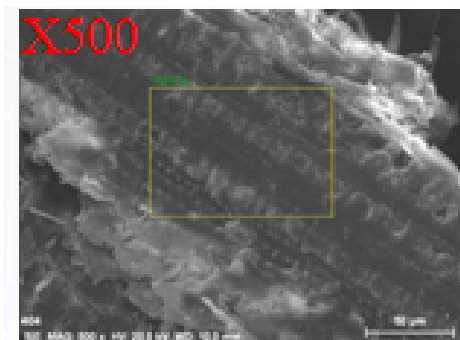


改性后

外观色泽变化

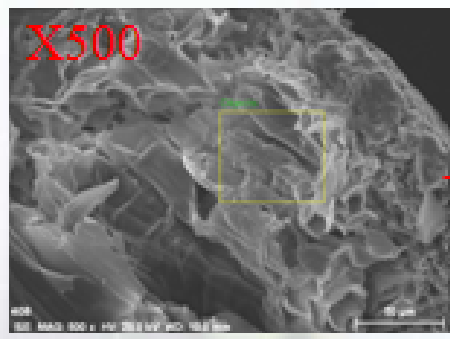
表面纤维结构的
暴露和破坏

SEM/EDX表面元素分析



改性前

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	25.78	25.78	32.72	8.1
O	8	K-series	66.21	66.21	63.10	20.2
Mg	12	K-series	0.15	0.15	0.09	0.0
Si	14	K-series	6.49	6.49	3.52	0.3
Cl	17	K-series	0.44	0.44	0.19	0.0
K	19	K-series	0.94	0.94	0.37	0.1



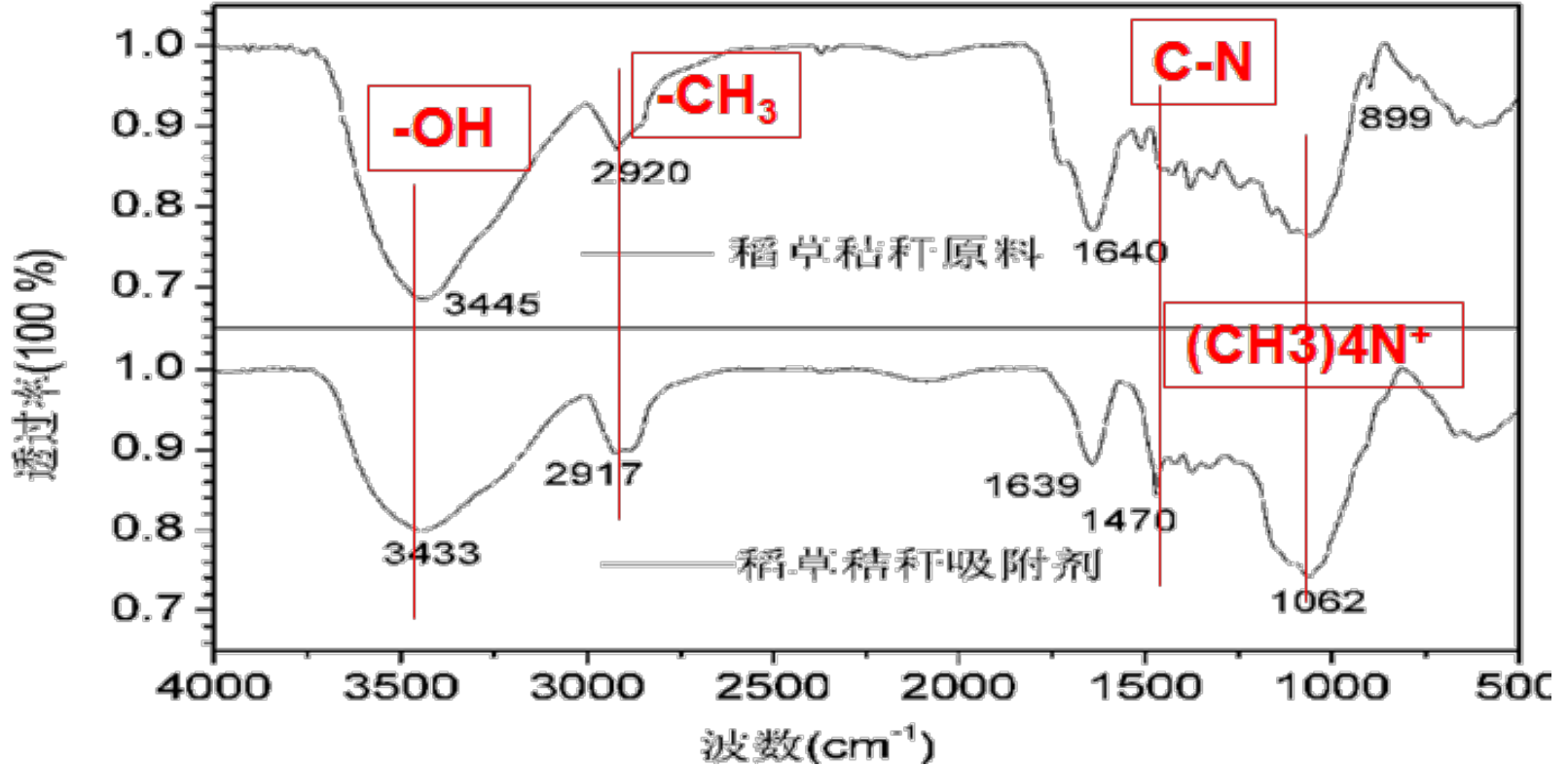
改性后

C	6	K-series	31.28	31.29	38.35	9.6
N	7	K-series	3.67	3.67	3.86	1.3
O	8	K-series	60.61	60.61	55.77	18.4
Si	14	K-series	1.64	1.64	0.86	0.1
Cl	17	K-series	2.78	2.78	1.16	0.1

整体N元素分析

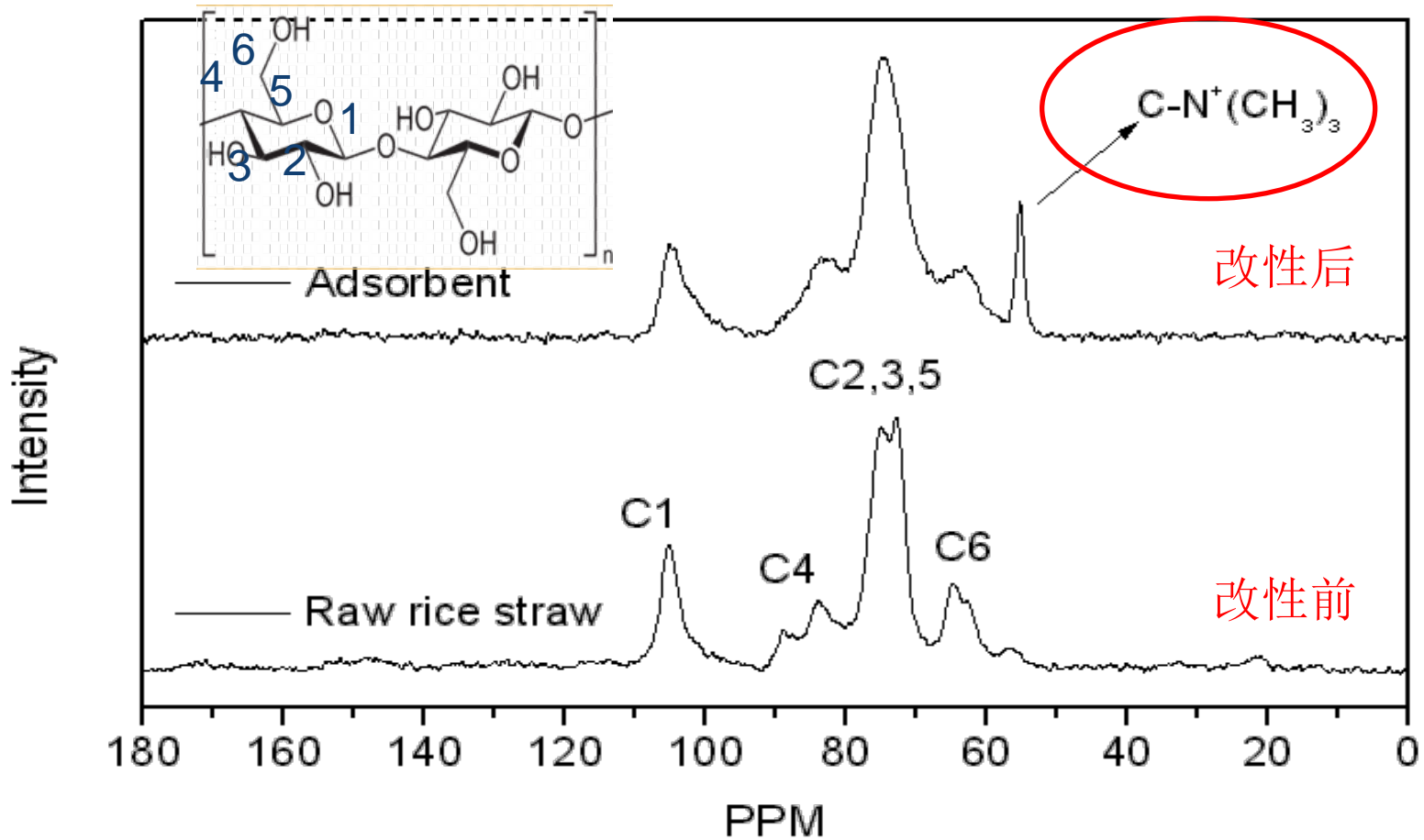
改性稻草整体N%=2.75%

表面基团分析——FT-IR



初步判断改性稻草的主要官能团为羟基和季铵基

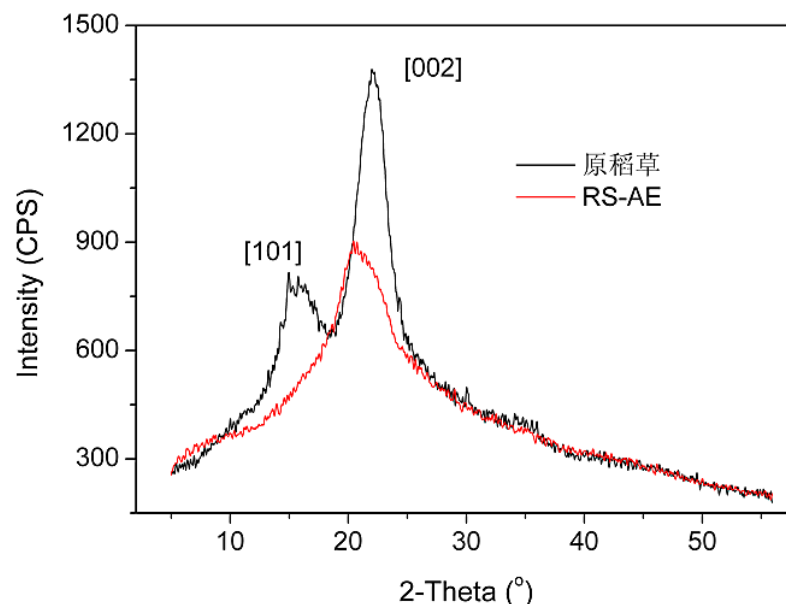
表面基团分析—— ^{13}C -NMR



改性后依然是纤维骨架，结构上增加了大量季铵基团。

纤维结晶结构分析——XRD

改性后结晶度和结晶度指数均显著降低，而且改性后101晶面衍射峰消失，002晶面间距增大。

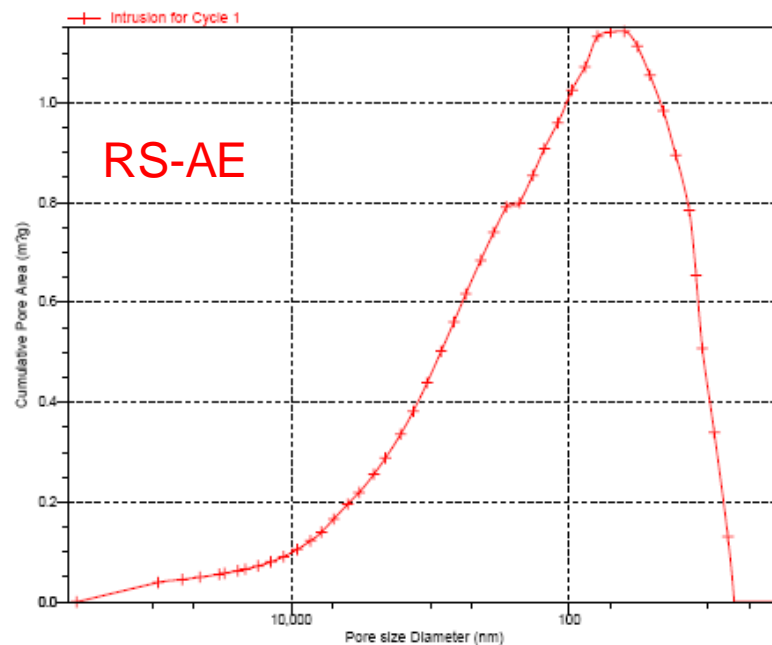
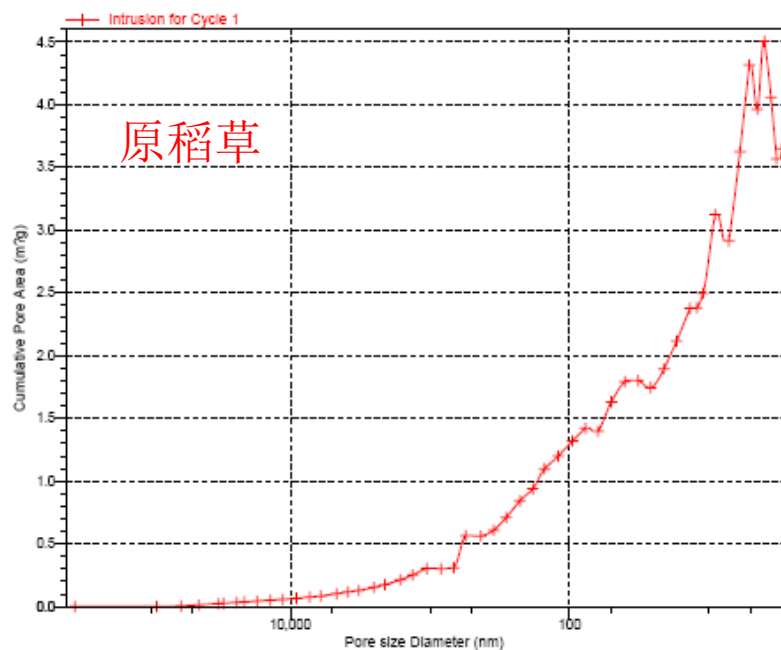


材料	Xc (%)	Cr _{IR} (%)	Cr _{NMR} (%)	Cr _{XRD} (%)	Crystal plane 002		Crystal plane 101	
					2 θ (°)	d (nm)	2 θ (°)	d (nm)
稻草	38.4	42.8	39.6	56.01	22.02	0.40	15.27	0.58
RS-AE	31.5	33.3	27.4	42.2	20.87	0.43	- ^a	- ^a

Xc: 纤维素相对结晶度;

Cr_{IR}、Cr_{NMR}、Cr_{XRD}: 分别由 FT-IR、¹³C-NMR、XRD 谱图计算得到纤维素结晶指数。

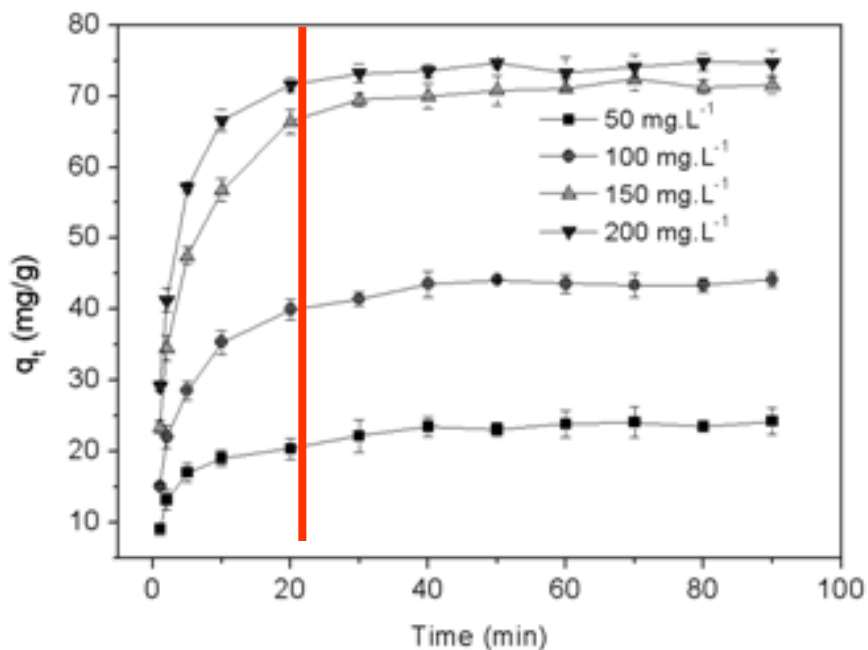
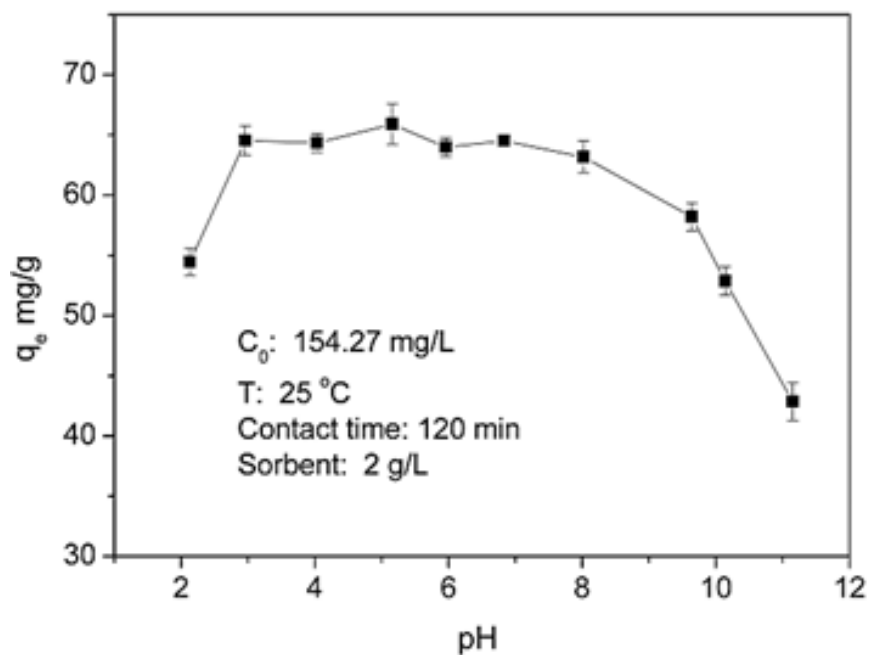
孔结构分析——自动压汞法



材料	Apparent Density (g·mL ⁻¹)	Porosity (%)	Pore Area (m ² ·g ⁻¹)	Pore Diameter Distribution (%)		
				< 2 nm	2-50 nm	>50 nm
稻草	1.42	81.1	4.51	-	60.1	39.9
RS-AE	1.34	79.4	1.19	-	6.3	93.7

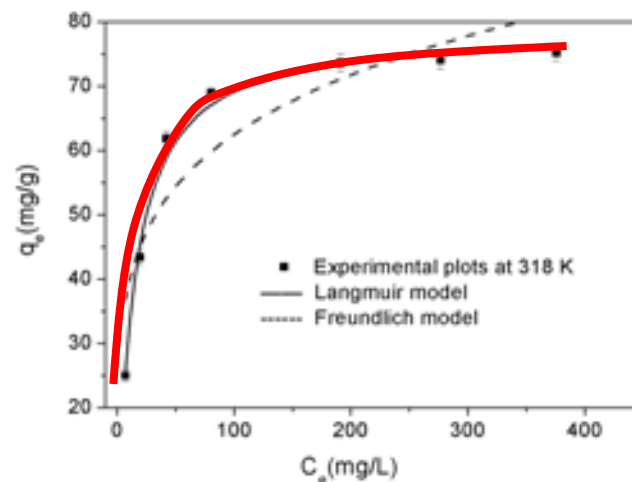
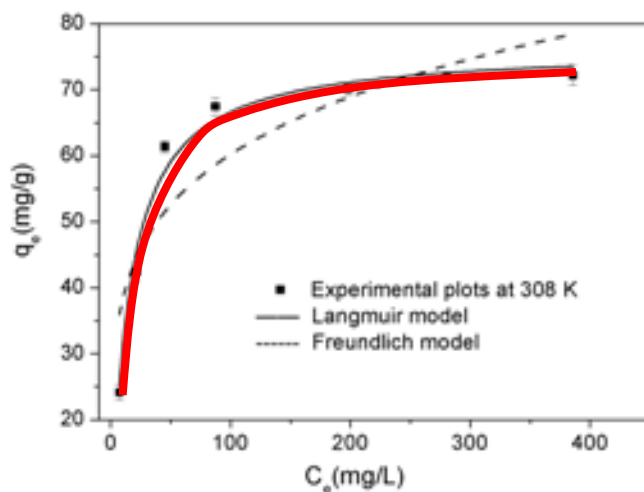
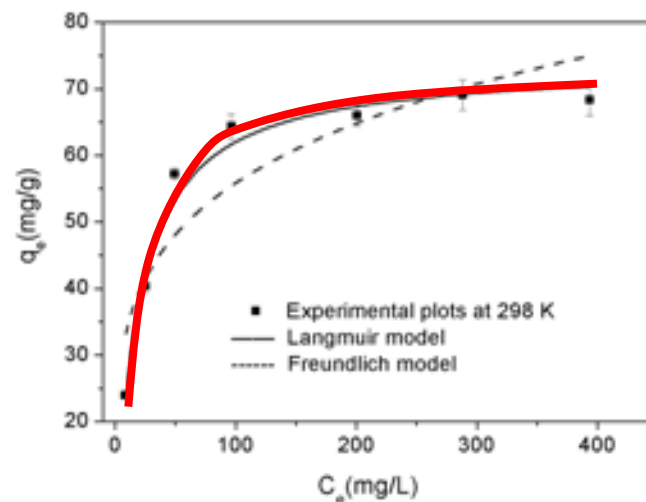
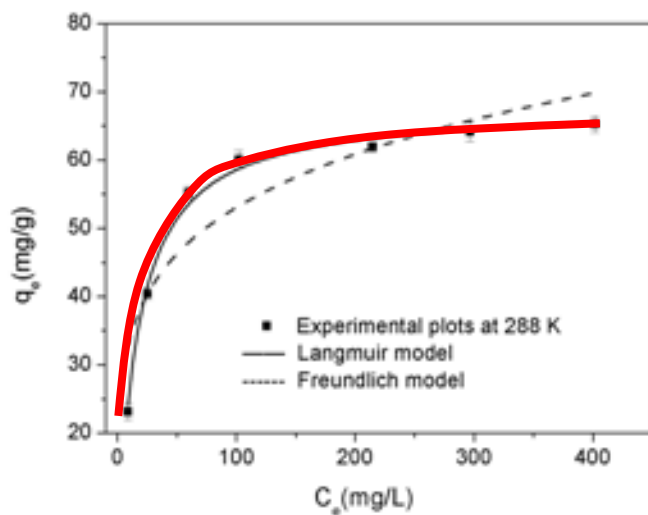
SO₄²⁻和Cr(VI)吸附去除

SO₄²⁻静态吸附特性



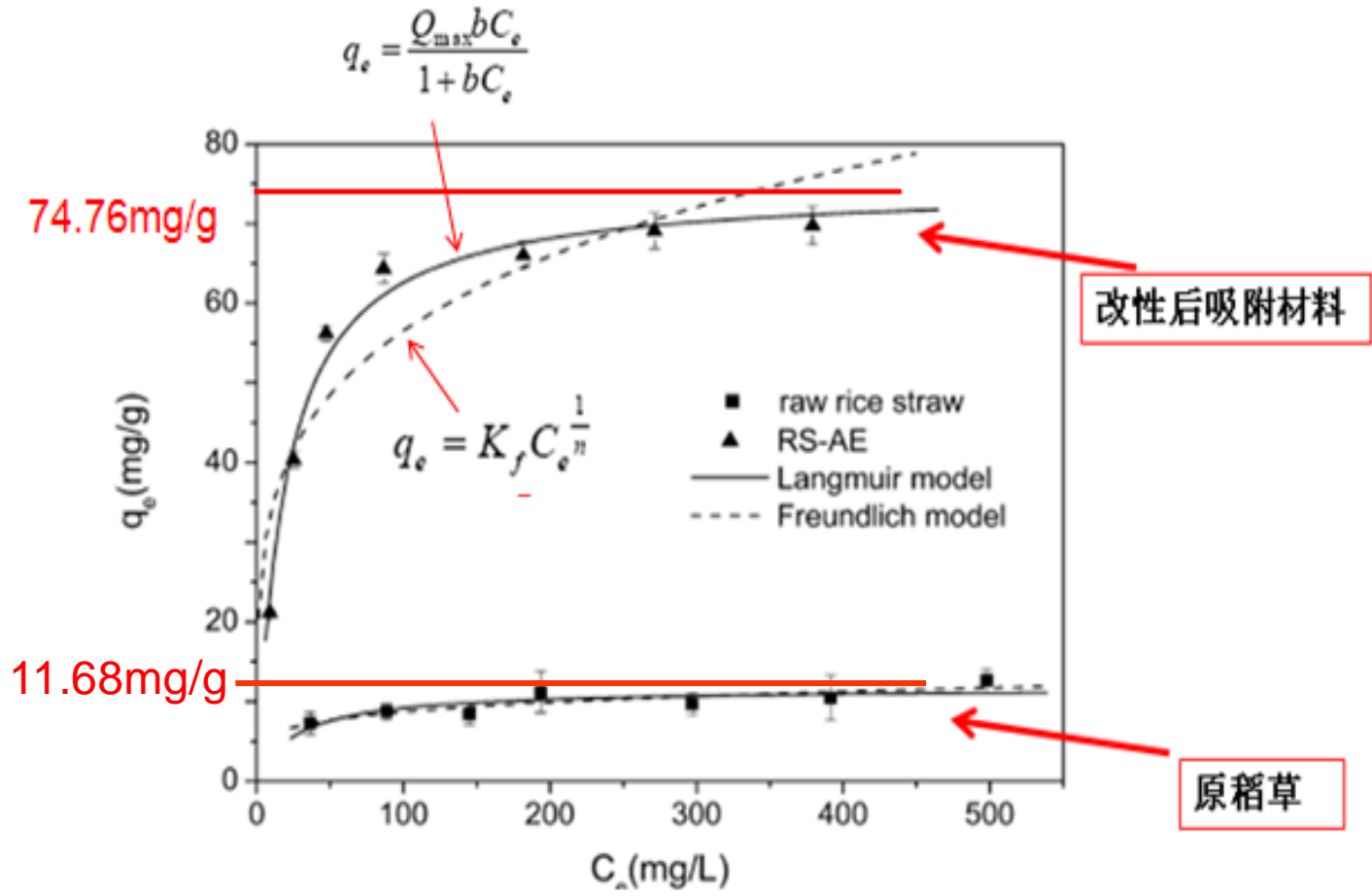
硫酸根的吸附去除受到pH、初始浓度、接触时间的影响

SO₄²⁻吸附等温线

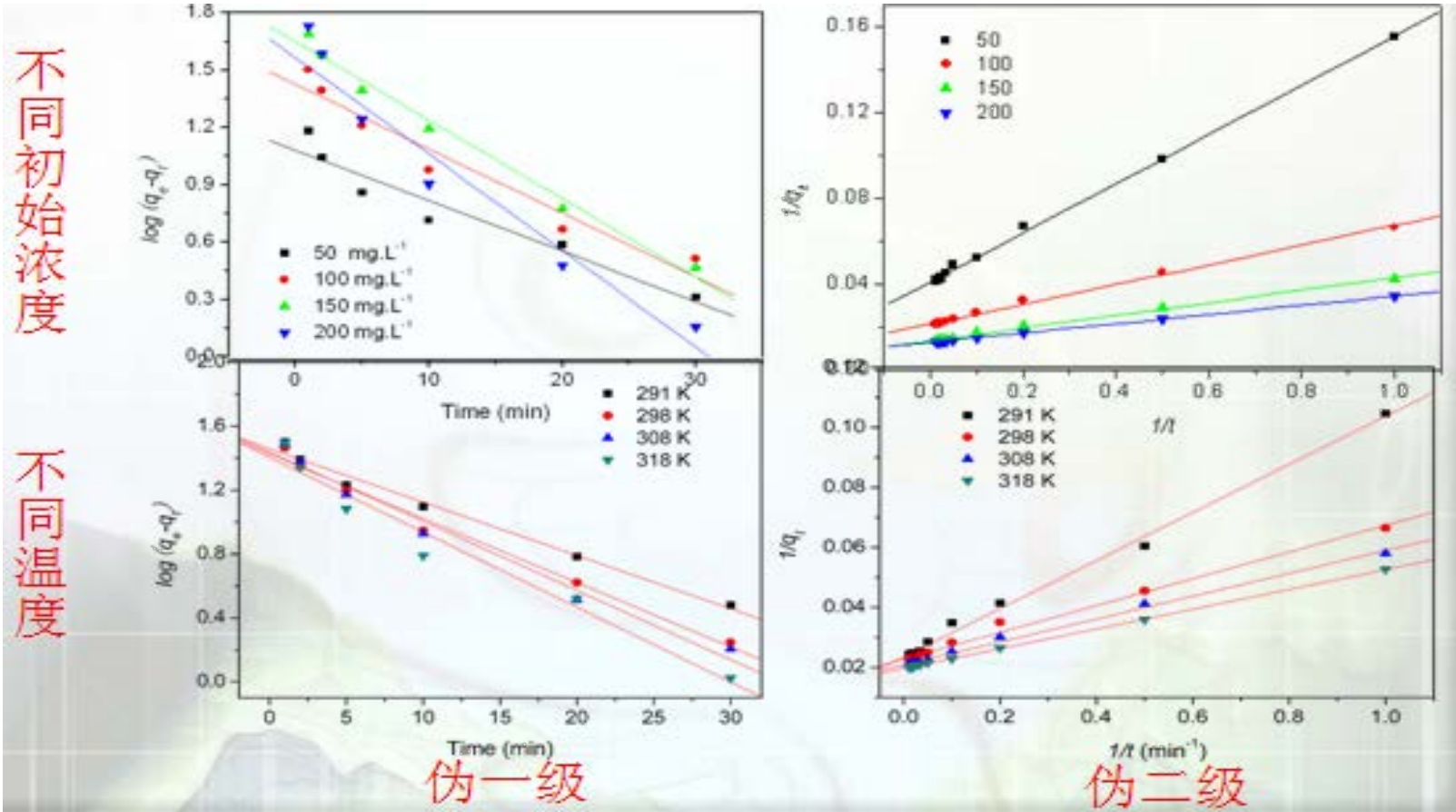


符合朗氏方程，很可能是单分子层吸附。

原稻草与RS-AE对SO₄²⁻吸附容量对比



SO₄²⁻吸附动力学研究



符合伪二级吸附动力学方程，由此说明吸附速率与吸附驱动力 ($q_e - q_t$) 平方成正比。

SO₄²⁻吸附动力学研究

不同初始浓度

C_0 (mg/L)	$q_{s,Exp}$ (mg/g)	Psuedo first-order equation			Psuedo second-order equation		
		$q_{s,Cal}$ (mg/g)	k_{p1} (1/min)	R^2	$q_{s,Cal}$ (mg/g)	k_{p2} (g/(mg.min))	R^2
50	24.2	12.1	0.0610	0.927	26.9	0.0111	0.998
100	46.8	26.6	0.0829	0.943	44.4	0.0113	0.996
150	72.4	44.8	0.0949	0.986	73.6	0.0106	0.995
200	74.8	46.9	0.117	0.960	74.6	0.0124	0.996

不同吸附温度

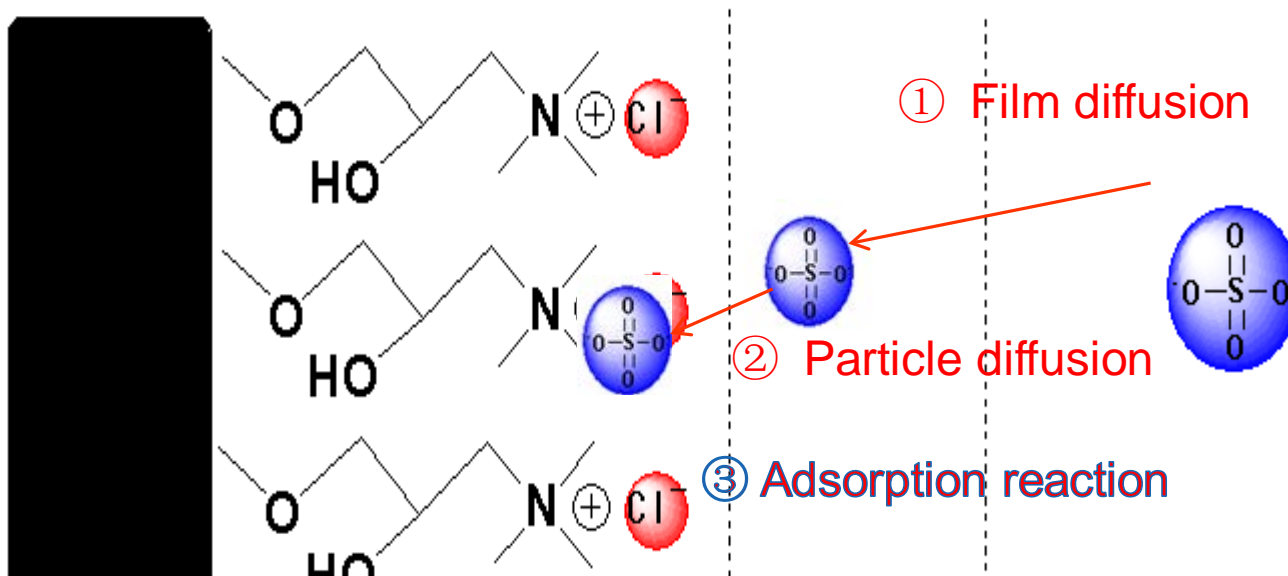
T (K)	$q_{s,Exp}$ (mg/g)	Psuedo first-order equation			Psuedo second-order equation		
		$q_{s,Cal}$ (mg/g)	k_{p1} (1/min)	R^2	$q_{s,Cal}$ (mg/g)	k_2 (g/(mg.min))	R^2
291	41.2	28.8	0.0759	0.986	42.4	0.00856	0.979
298	46.8	26.6	0.0829	0.943	44.4	0.0113	0.996
308	48.1	27.4	0.0997	0.978	47.8	0.0142	0.999
318	48.8	25.4	0.108	0.959	48.5	0.0169	0.995

SO₄²⁻-吸附动力学——扩散过程分析

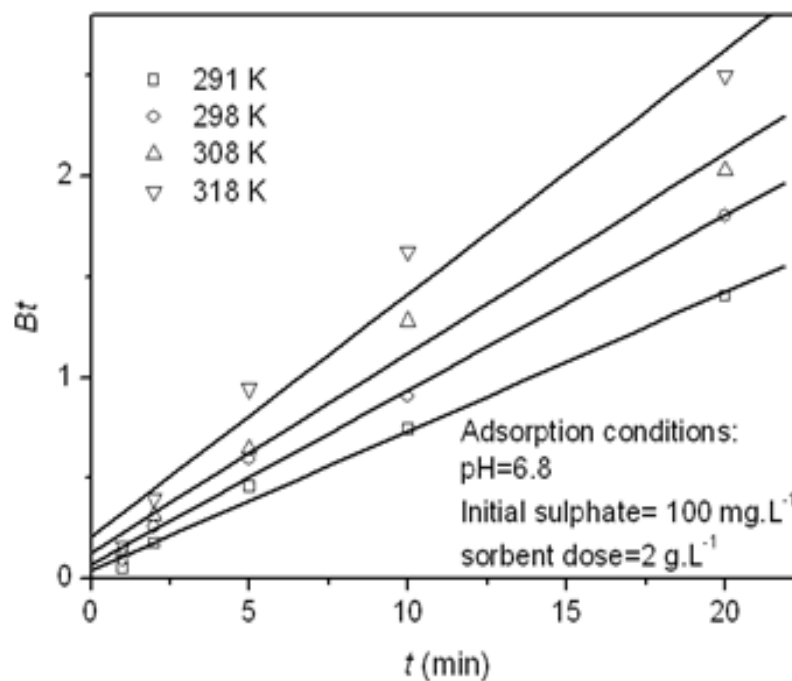
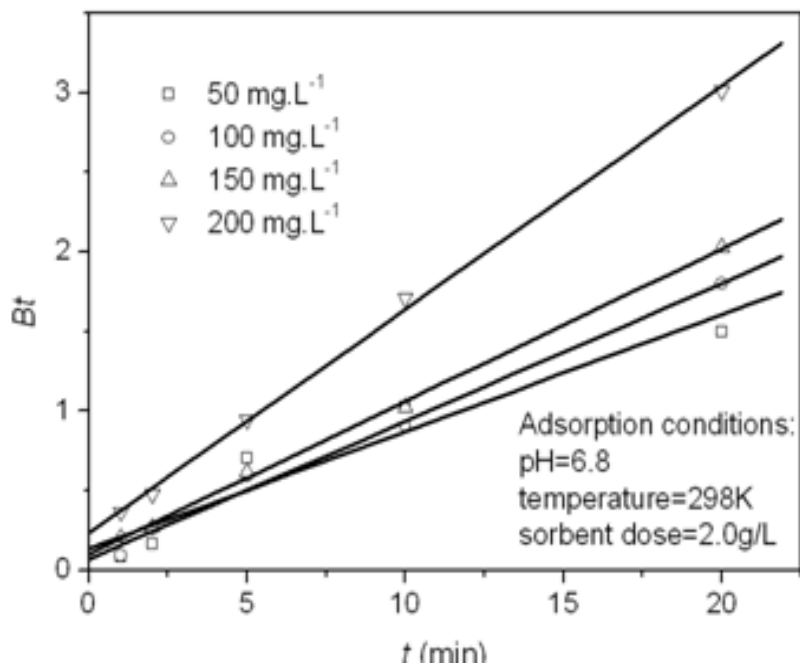
Sorbent surface

Boundary layer

Bulk solution

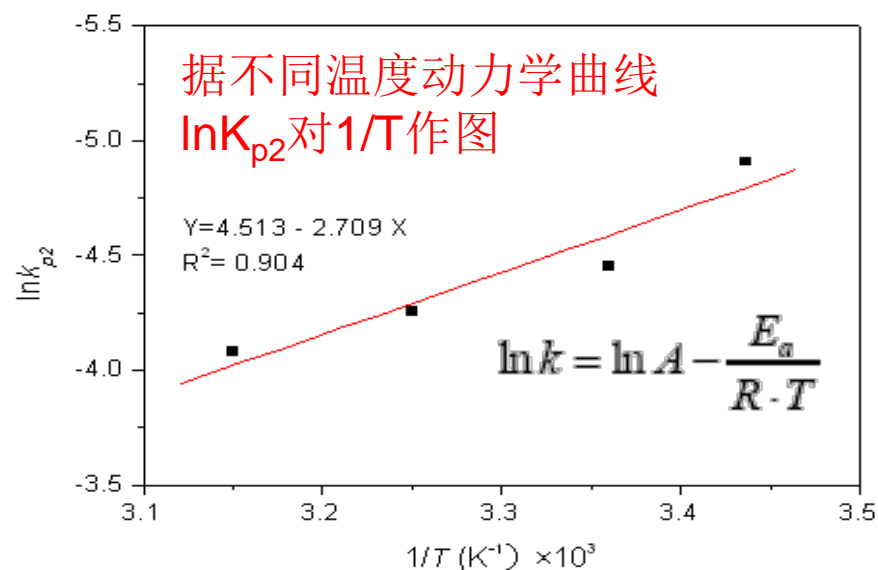
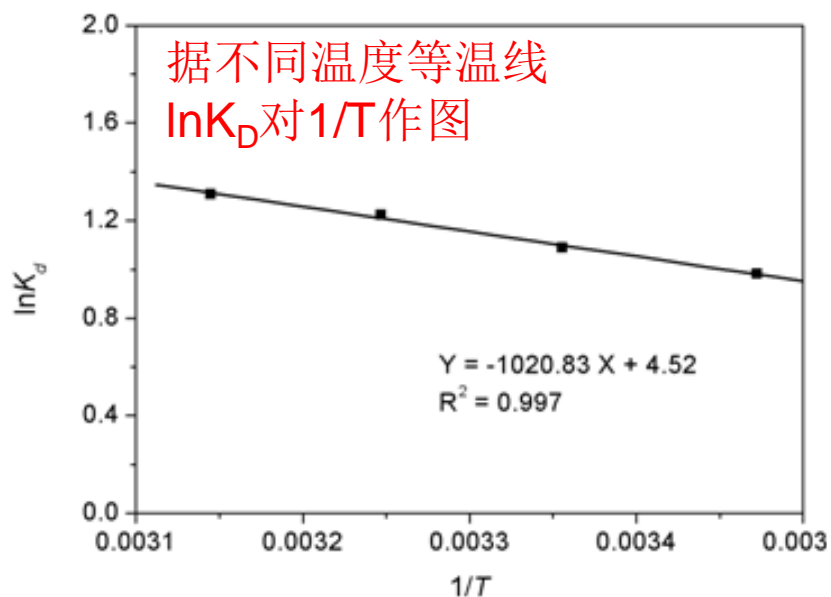


SO₄²⁻吸附动力学扩散模型分析



实验条件下，吸附动力学过程由液膜扩散过程控制，随着温度和浓度降低，颗粒内扩散也有可能成为决定步骤。

SO₄²⁻吸附热力学参数

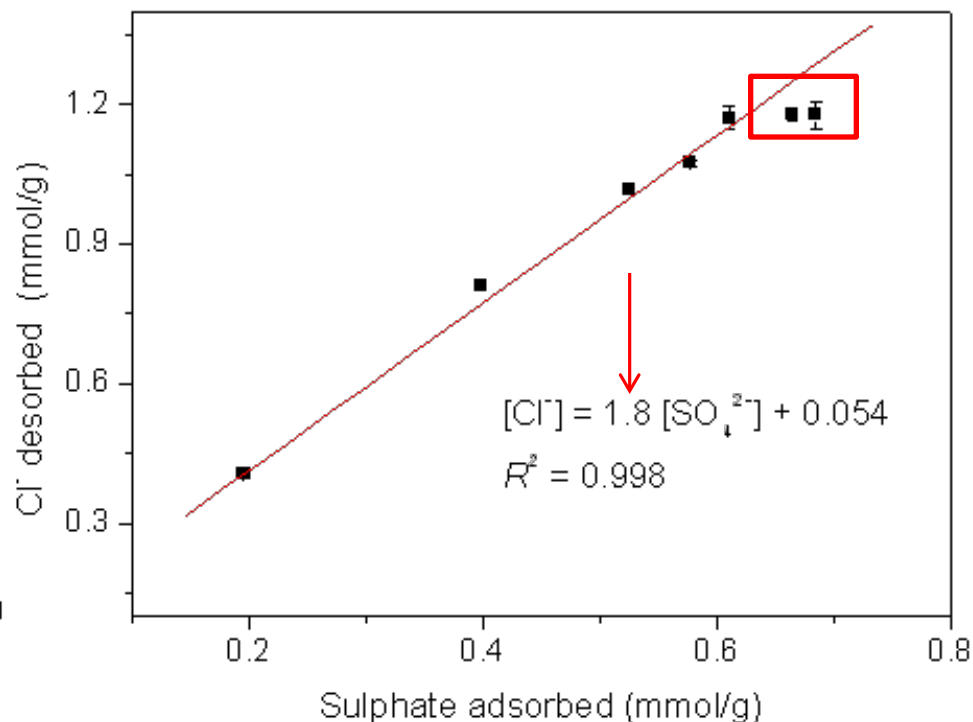
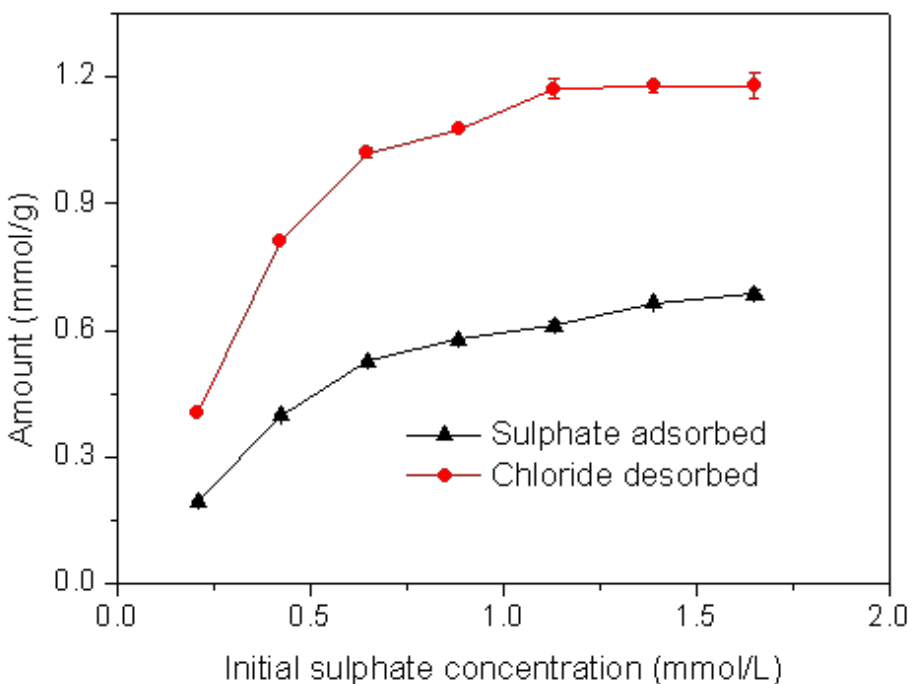


T (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
288	-2.35		
298	-2.70		
308	-3.13	8.49	0.0376
318	-3.46		

E _a (kJ·mol ⁻¹)
19.3

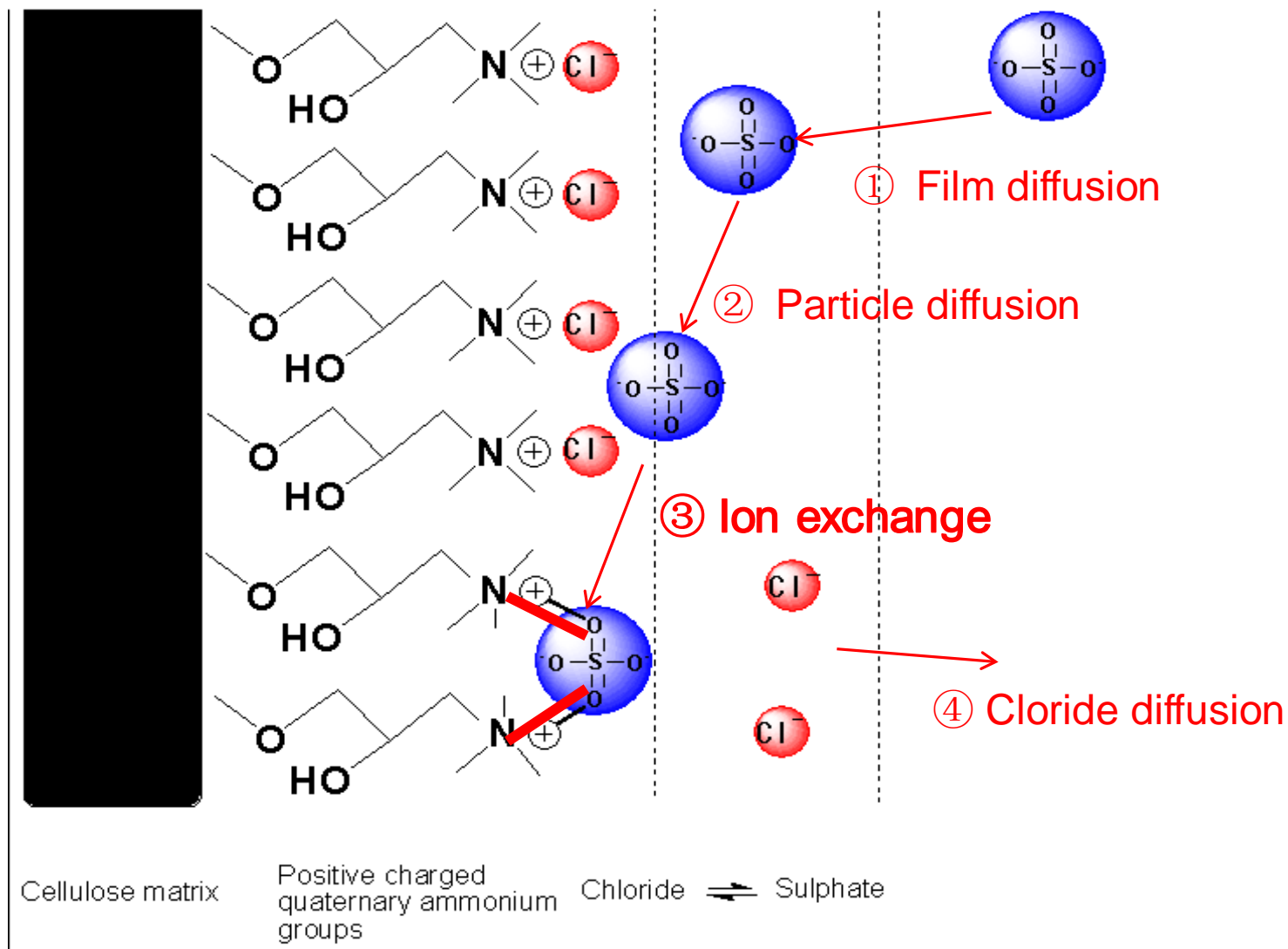
RS-AE对SO₄²⁻的吸附为自发的、吸热的、化学吸附过程。

SO₄²⁻去除机理——离子交换作用



SO₄²⁻去除方式主要是与Cl⁻离子交换作用，交换过程基本符合离子电荷平衡，系数接近2。

SO₄²⁻去除机理——离子交换示意模型



Cr(VI)静态吸附特性

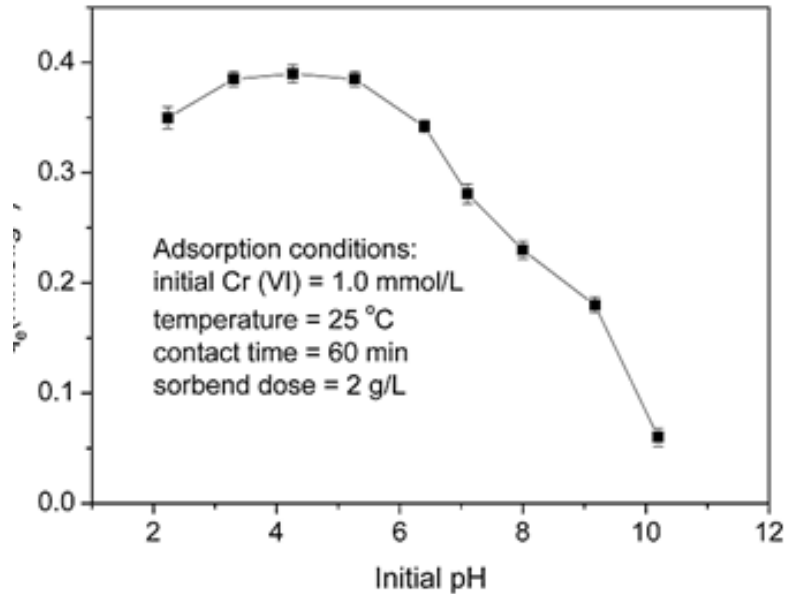


图 5-1 溶液 pH 对 RS-AE 吸附 Cr (VI) 的影响

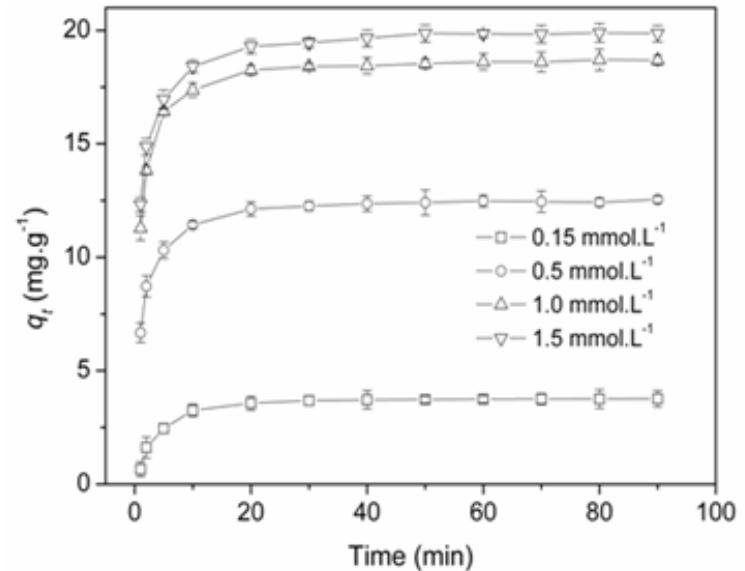


图 5-2 接触时间和初始浓度对 RS-AE 吸附 Cr (VI) 的影响

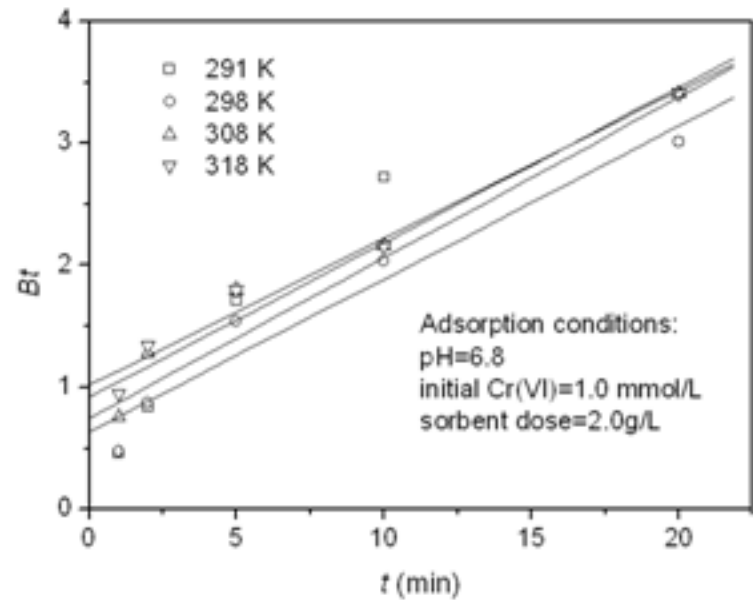
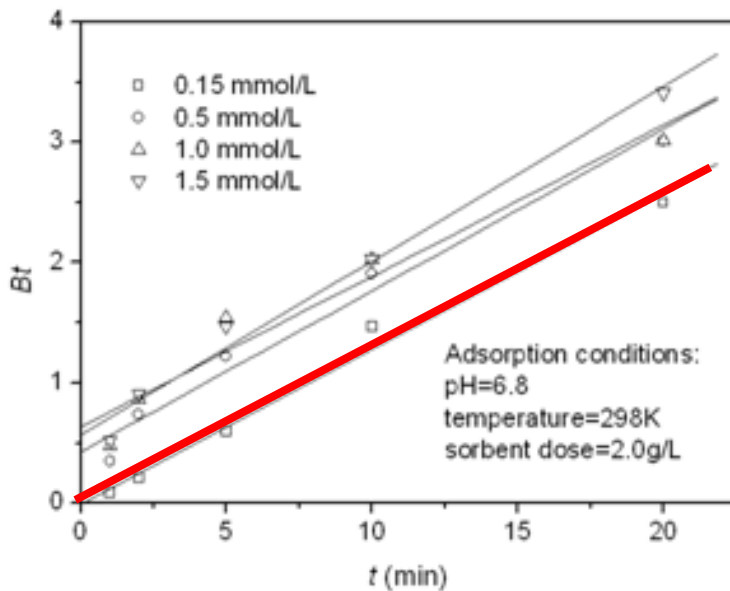
RS-AE吸附Cr (VI) 受pH影响显著，吸附速度快，平衡时间短，提高初始浓度一定程度上能增加平衡吸附量。

Cr(VI)吸附等温线和吸附容量

Materials	Q_{max} (mg/g)	pH	T (°C)	Model	Mechanism proposed	Reference
Rice bran	285.71	2.0	20	L	Electrostatic attraction	[136]
Wheat bran	35.0	2.1	Room	L	Reduction to Cr(III)	[131]
Bark	45.0	2.0	32	L	Electrostatic attraction	[127]
Sunflower stem	5.47-4.8 1	2.0	26	L	Chemical complexation	[137]
Coir coconut	6.3	2.0	25	L	Reduction to Cr(III)	[195]
Saw dust	1.482	3.0	Room	F	Electrostatic attraction	[196]
red pine	15.2	3.0	25	L	Chelation ion exchange	[197]
Saw dust	9.55	3.5	30	L	Electrostatic attraction	[130]
Larch bark	31.25	3.0	30	L	Physico-chemical adsorption	[126]
Rice straw	18.7	6.8	25	L	Ion exchange coupled with reduction	This study

Cr(VI)吸附等温线符合L方程，最大吸附容量随温度增加略有增加，常温298K时，Cr(VI)吸附量为18.7 mg/g。

Cr(VI)吸附动力学研究——扩散模型分析



RS-AE吸附Cr(VI)通常是膜扩散是吸附动力学过程控制步骤，而仅在Cr(VI)稀溶液中，颗粒内扩散才可能是吸附速率决定步骤。

Cr(VI)吸附热力学研究



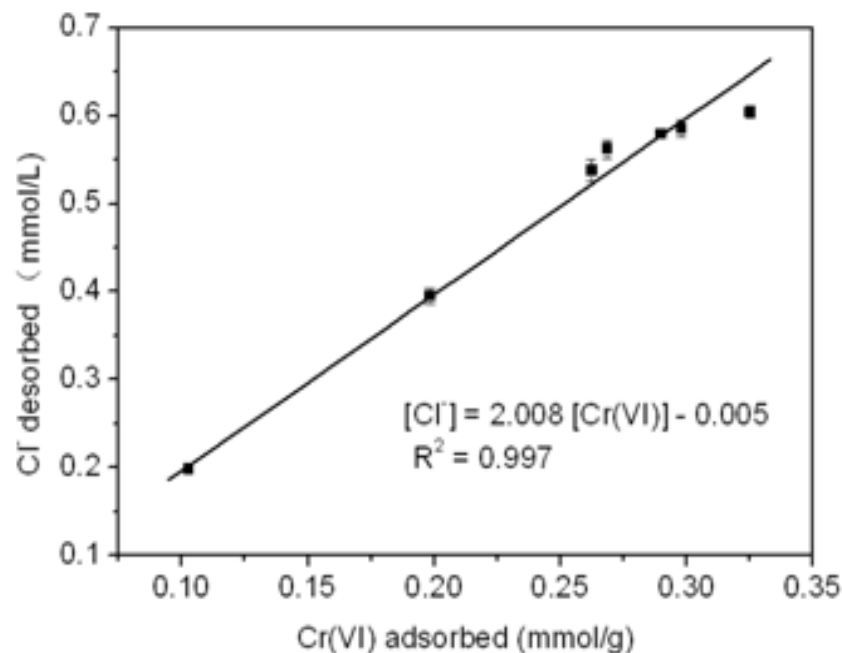
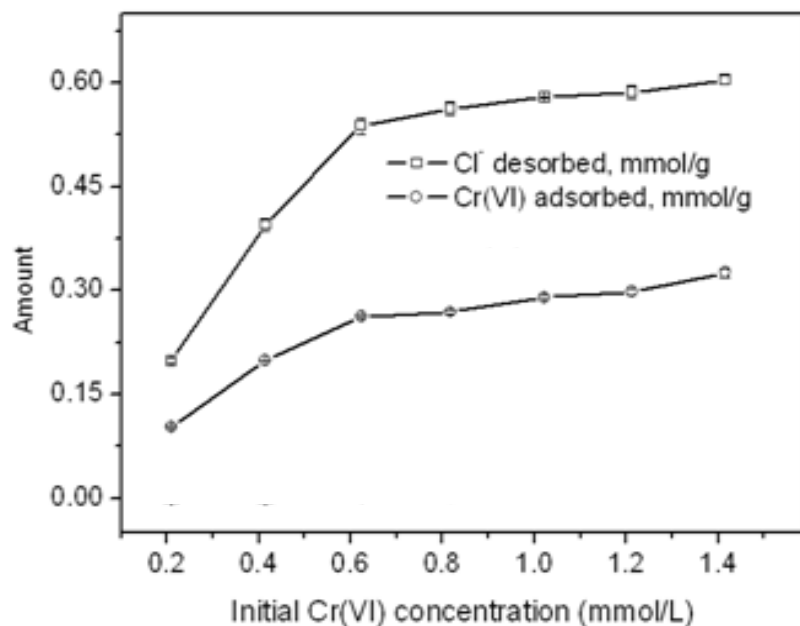
表 5-3 RS-AE 吸附 Cr (VI)热力学参数计算结果

Table 5-3 Thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption on RS-AE

T (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	E_a (kJ·mol ⁻¹)
288	-7.54			
298	-8.29			
308	-9.03	11.5	0.0664	24.5
318	-9.50			

RS-AE吸附六价铬过程也是自发、吸热、化学吸附过程，且吸附活化能较硫酸根高。

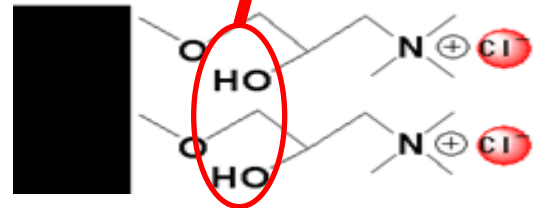
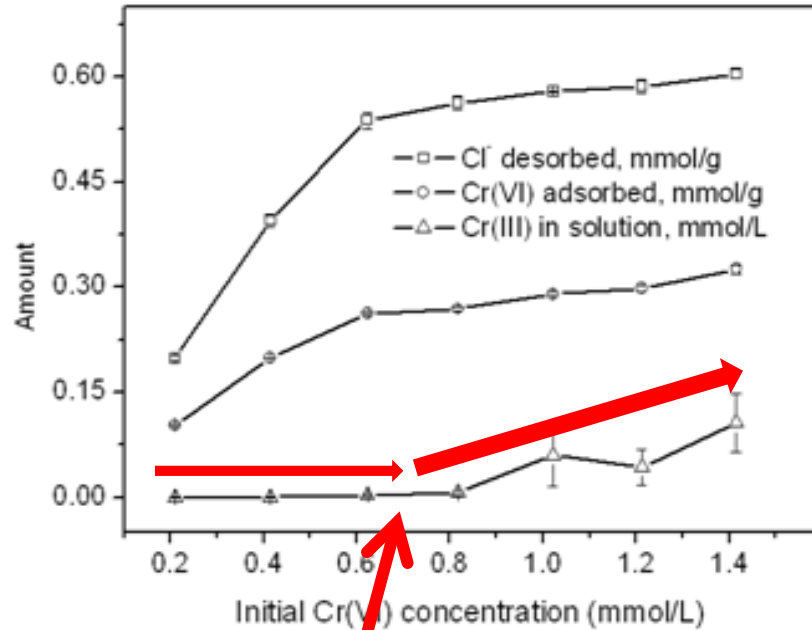
Cr(VI)去除机理——离子交换作用



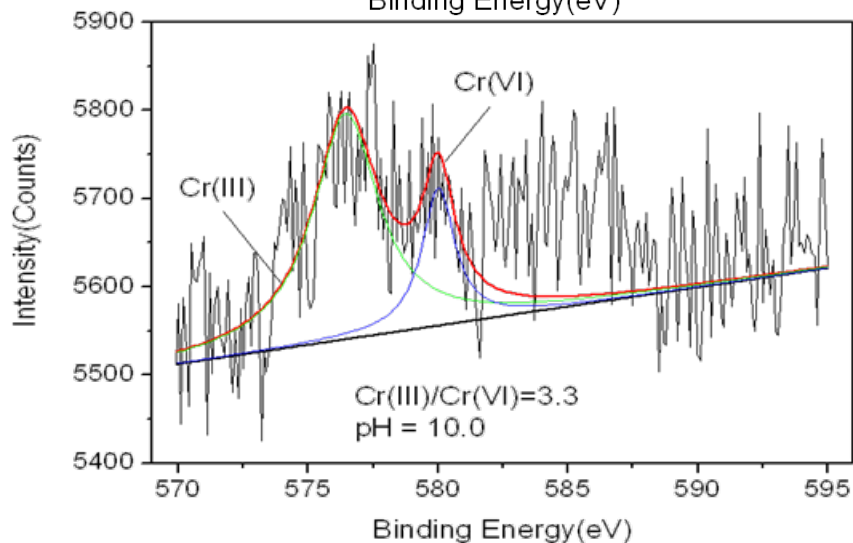
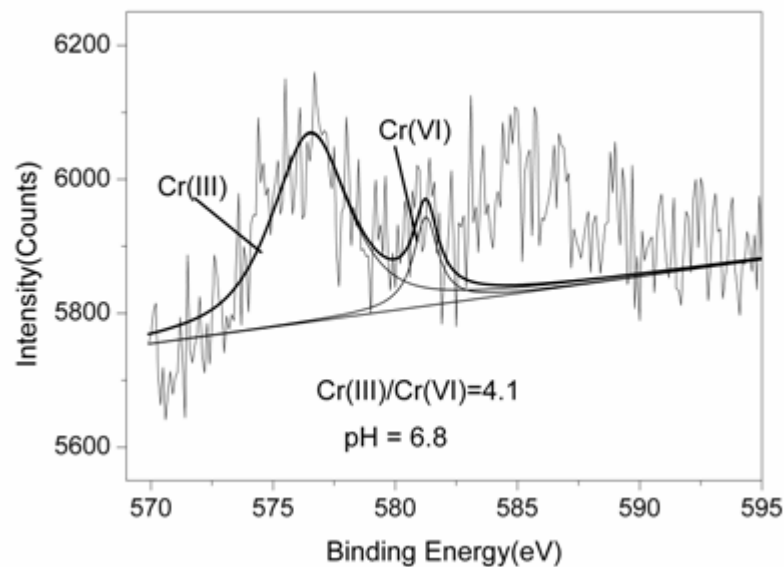
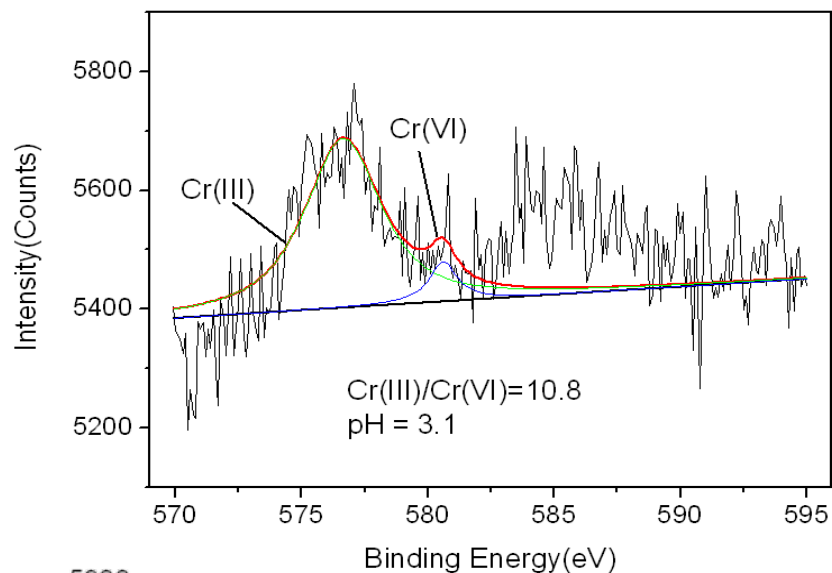
Cr(VI)去除机理——Cr(VI)还原作用



吸附Cr(VI)之后



Cr(VI)去除机理——Cr(VI)还原XPS表征



酸性条件有利于 CrO_4^{2-} 在改性稻草上还原为 Cr^{3+} 。

RS-AE竞争吸附

Anions	C_0 (mM/L)	C_e (mM/L)	Removal (%)
Cl ⁻	0.87	2.05±0.04	increased
NO ₃ ⁻	1.02	0.76±0.02	25.5±2.0
PO ₄ ³⁻	0.86	0.69±0.01	19.8±1.2
SO ₄ ²⁻	1.07	0.70±0.03	34.5±2.8
CrO ₄ ²⁻	1.08	0.77±0.02	28.7±1.9
SO ₄ ^{2-*}	1.10	0.31±0.04	71.8±3.6

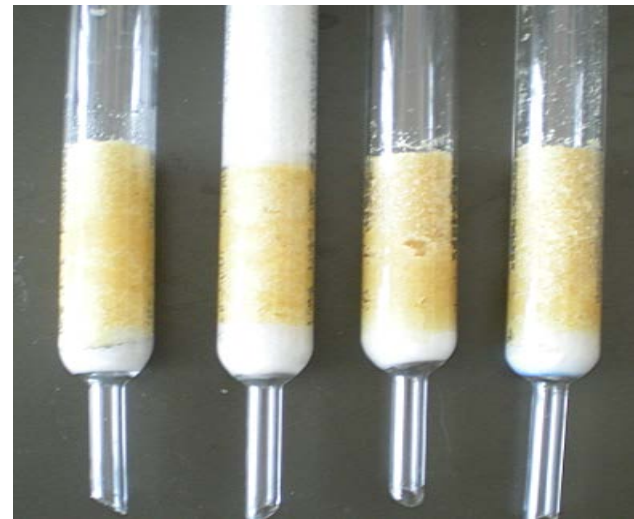
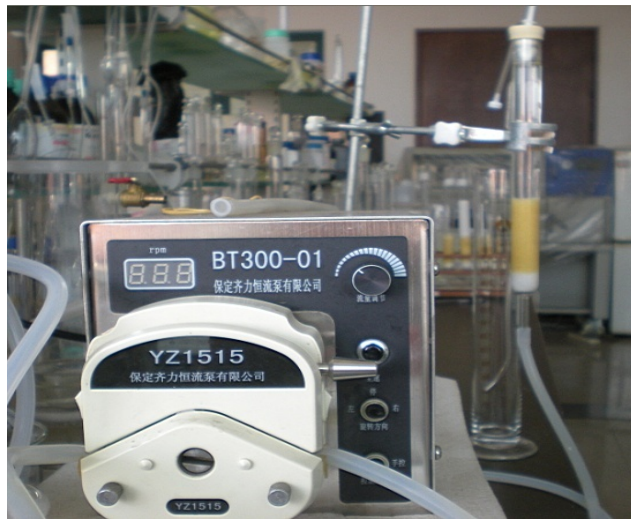
C_0 和 C_e : 初始和吸附后溶液阴离子浓度

*: RS-AE 单独吸附硫酸根

选择顺序: **SO₄²⁻ > CrO₄²⁻ > NO₃⁻ > PO₄³⁻**

SO₄²⁻-动态吸附及生物参与去除特性

SO₄²⁻-动态吸附性能



流出曲线采用Thomas模型拟合分析：

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_t \cdot q_0 \cdot m}{\theta} - C_0 \cdot t\right)}$$

RS-AE固定床吸附柱分离 SO_4^{2-}

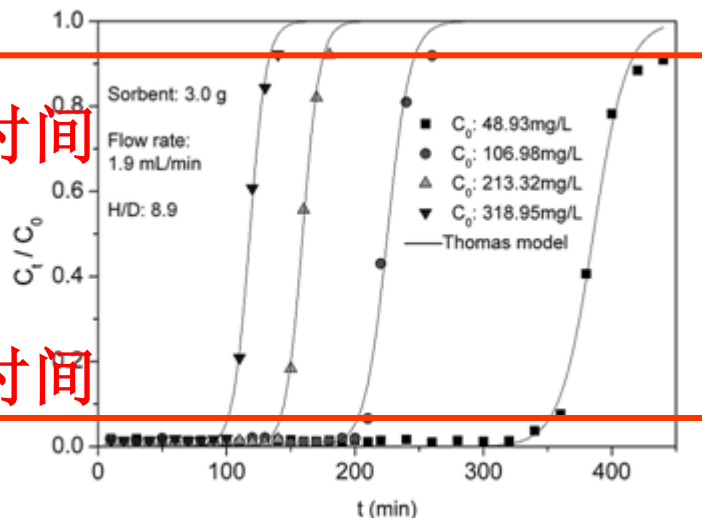
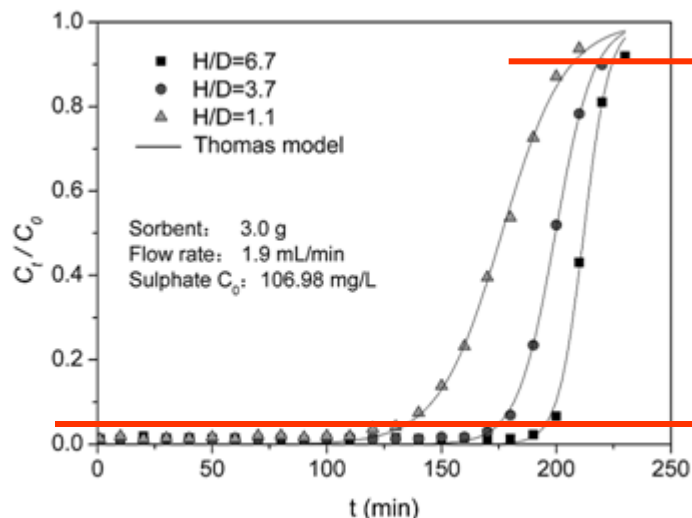
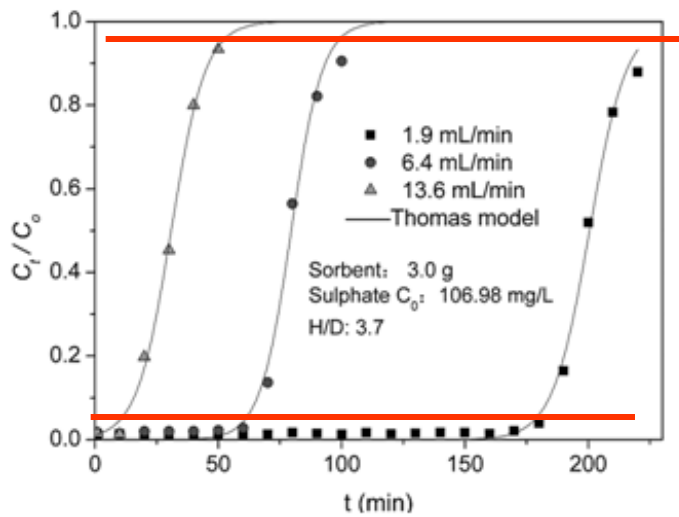


图 6-2 不同高径比的改性稻草固定床吸附 SO_4^{2-} 流出曲线

改性稻草固定床吸附不同初始浓度的 SO_4^{2-} 的流出曲线



固定床操作:

穿透时间随高径比增大，流量和初始浓度降低而延长；耗竭时间随流量和初始浓度降低也有所延长，而随高径比变化不大。

RS-AE膨胀床吸附柱分离 SO_4^{2-}

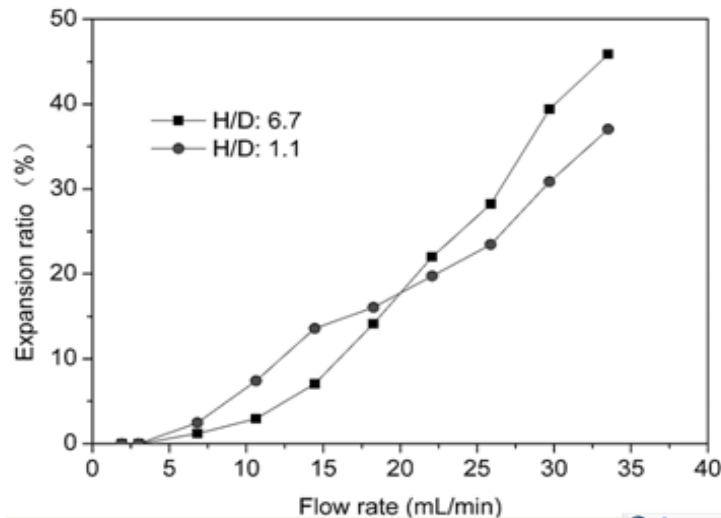
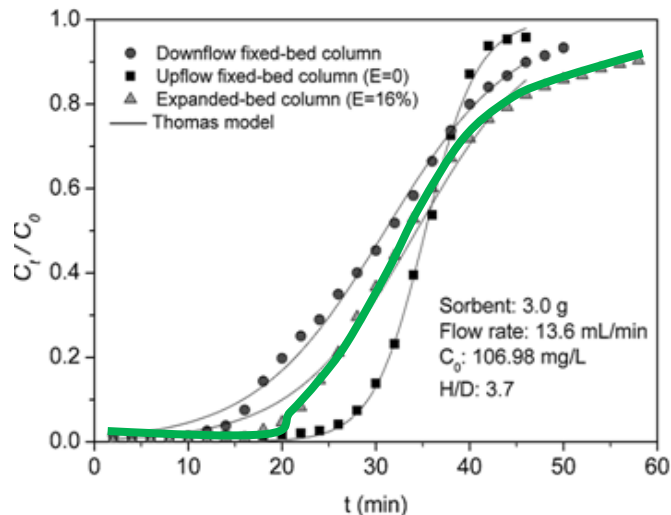
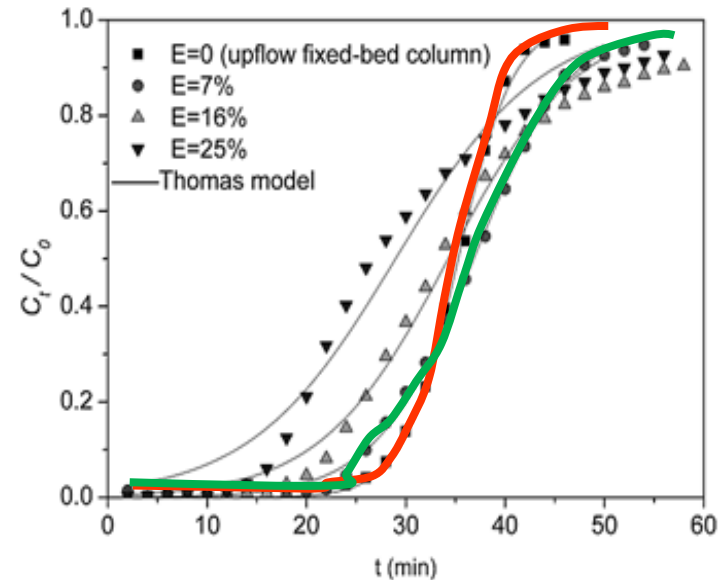
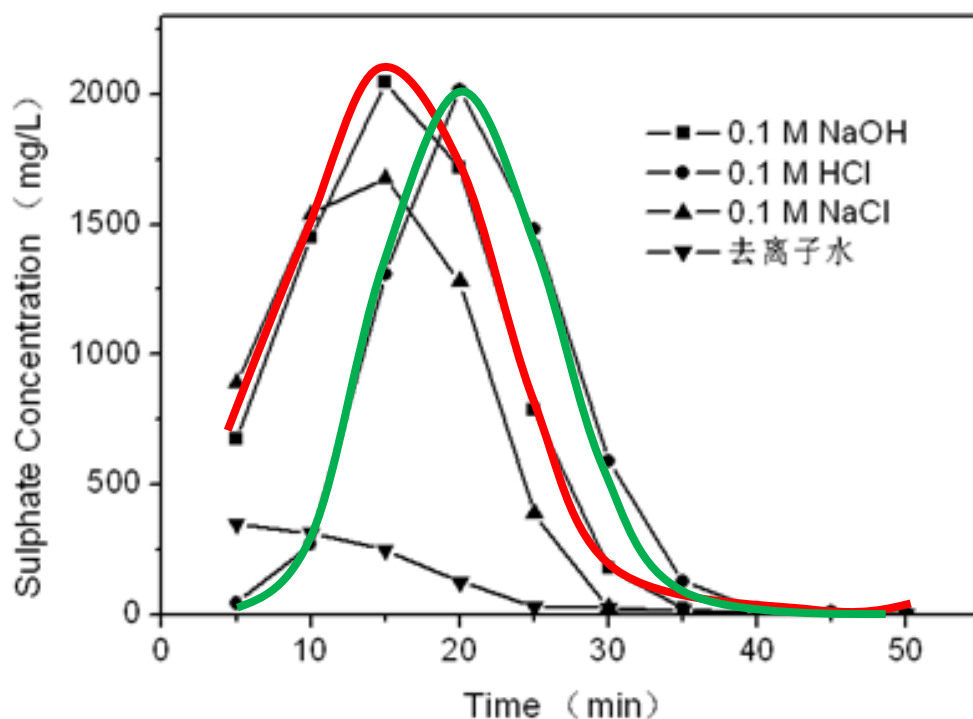


图 6-5 改性稻草膨胀床吸附柱膨胀率随流量的变化



比较发现，低膨胀率下的膨胀床吸附柱动态吸附容量较大，耗竭时间长，适合分离去除 SO_4^{2-}

RS-AE固定床吸附柱再生



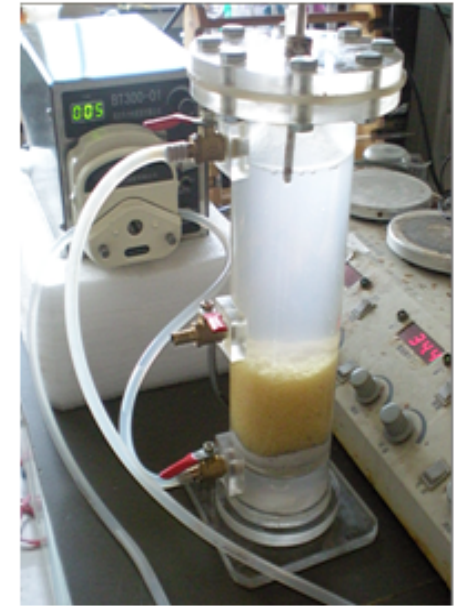
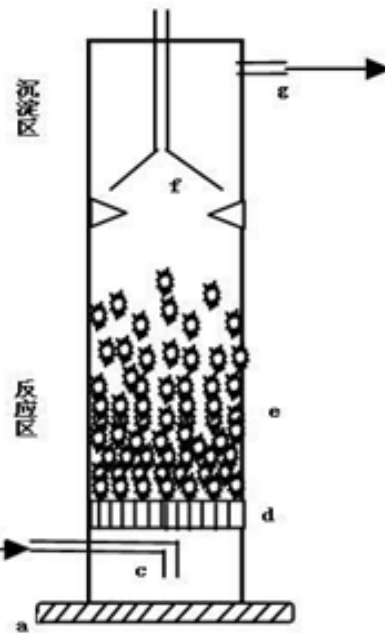
使用0.1M NaOH、0.1 M HCl对 SO_4^{2-} 解吸效果最好，
碱液解析所需时间更短。

微生物(SRB)参与SO₄²⁻-吸附—降解



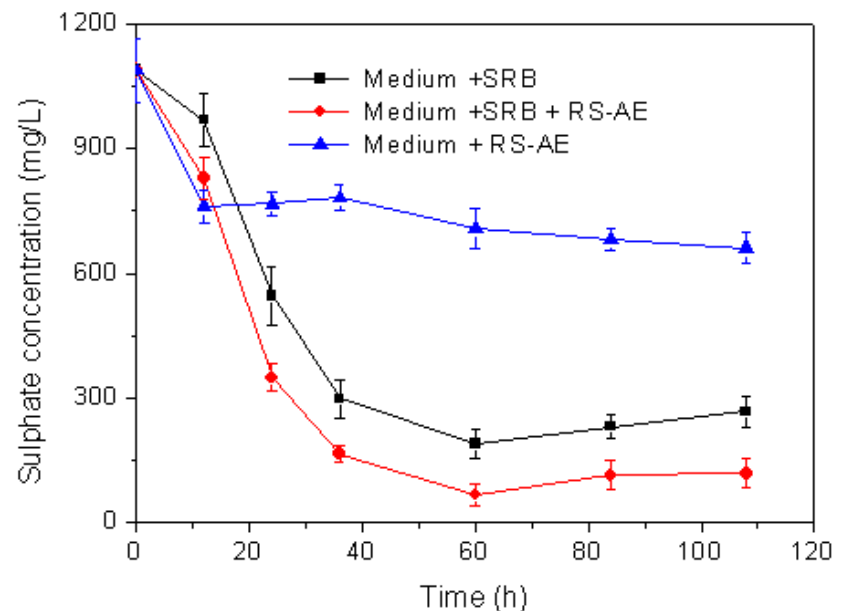
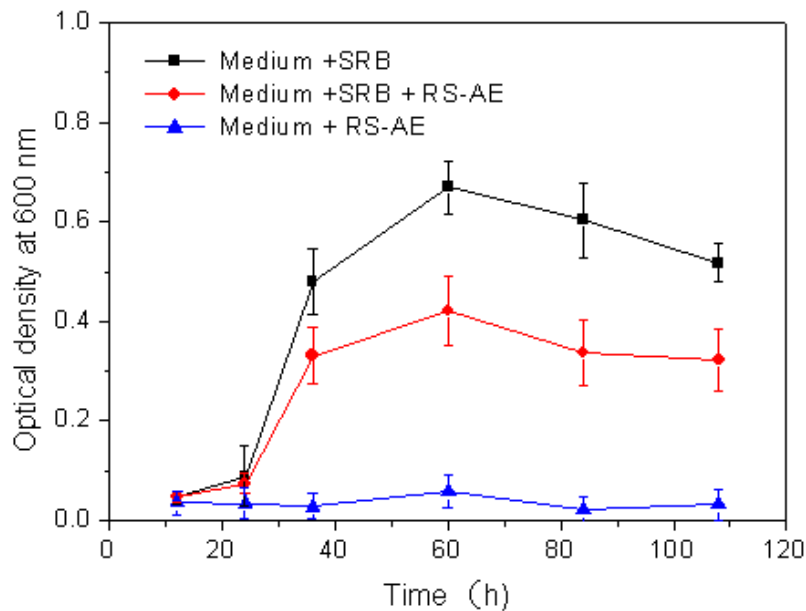
静态培养

连续运行



a 反应器底座; b 进水阀门; c 布水管; d 承托层 (穿孔板+石英砂); e RS-AE 填料层; f 三相分离器 (挡圈+集气喇叭); g 出水阀门

SRB生长与 SO_4^{2-} 去除



开始吸附起作用，后期SRB降解作用为主，RS-AE与SRB联合吸附-降解去除 SO_4^{2-} 时，具有协同作用。

负载微生物RS-AE材料SEM观察

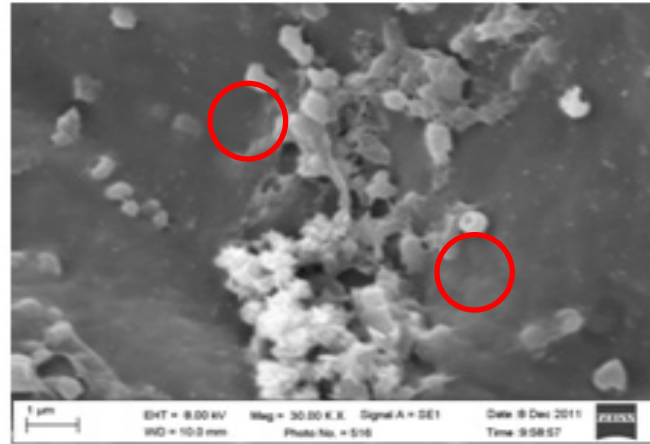
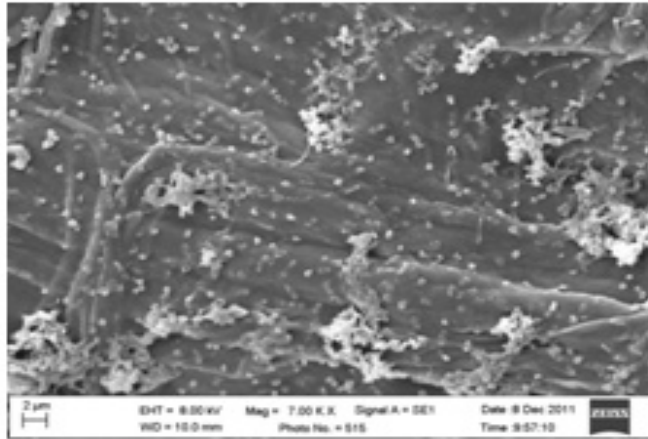


图 7-6 静态培养时附着有 SRB 的 RS-AE 扫描电子显微镜图

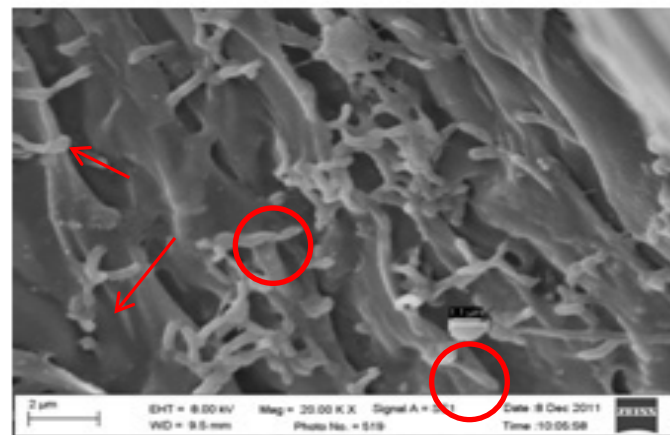
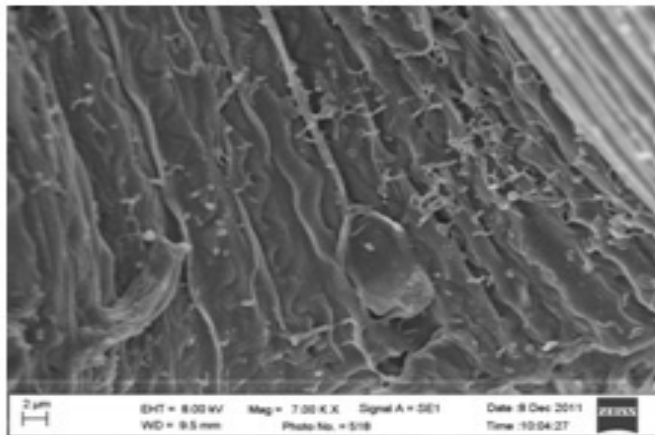


图 7-7 厌氧膨胀床生物反应器中 RS-AE 扫描电子显微镜图

大量微生物附着生长在改性稻草表面，形成硫酸根吸附-降解体系。

总结

- ❖ 以稻草为原料，通过碱化、脱水、ECH醚化交联、三甲胺季铵化改性制备出了改性稻草RS-AE。对改性条件优化发现增加NaOH浓度和季铵化温度及碱化产物脱水能提高RS-AE的吸附能力。
- ❖ 利用各种表征技术研究发现，稻草改性后表面暴露出大量纤维丝结构，元素组成中氮和氯含量增加，主要功能基团为季铵基和羟基，其纤维素结晶度降低，孔面积减小，孔径增大。
- ❖ RS-AE吸附 SO_4^{2-} 和Cr(VI)速度快，平衡时间约20min，受pH影响显著，是吸热，自发的化学吸附过程，符合伪二级动力学方程，通常膜扩散是吸附速率控制步骤。 SO_4^{2-} 和Cr(VI)的主要去除机理都是与Cl⁻进行离子交换，交换系数接近离子荷电数之比2。Cr(VI)的去除机理还包括还原作用，且XPS研究发现酸性条件下更有利于Cr(VI)还原为Cr(III)。

- ❖ 通过静态培养和反应器连续运行实验发现，RS-AE联合SRB作用可以更快、更彻底的去除 SO_4^{2-} ，两者具有协同作用。SRB等微生物可附着生长在RS-AE表面，形成 SO_4^{2-} 吸附-降解体系。
- ❖ RS-AE对水中常见阴离子吸附力大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$ ，且表现出良好的再生性能和重复利用的潜力。

感谢国家自然科学基金重点项目的资助(41330639)



感谢聆听