

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

DOI: 10.61369/SDME.2025110024

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 180mg/L, 318K 条件下，实际平衡吸附量为 87.23mg/g。在 pH 为 5 时，吸附去除率和单位吸附量分别为 70.79% 和 70.94mg/g。干扰离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 对于 Cr(VI) 的吸附稍有促进， SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 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 88.6mg/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

Study on Preparation of Alkali Fusion-Hydrothermal Oil-Based Drill Cuttings Ash and Its Adsorption Performance for Cr(VI) in Water

Tang Yan

Hubei Light Industry Technology Institute, Wuhan, Hubei 430070

Abstract : A Cr(VI) adsorbent material AM-OBDCA was prepared by modifying solid waste oil-based drill cuttings ash through alkali fusion-hydrothermal treatment. The adsorption performance of AM-OBDCA for Cr(VI) in water was investigated through adsorption experiments. The results showed that the adsorption capacity of AM-OBDCA for Cr(VI) gradually increased with the increase of initial concentration and tended to balance. Under the conditions of initial concentration of 180mg/L and 318K, the actual equilibrium adsorption capacity was 87.23mg/g. When the pH was 5, the adsorption removal rate and unit adsorption capacity were 70.79% and 70.94mg/g, respectively. The interfering ions Mg^{2+} and Ca^{2+} slightly promoted the adsorption of Cr(VI), while the presence of SO_4^{2-} and PO_4^{3-} was unfavorable to the adsorption of Cr(VI). The pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model fitted well with the adsorption data, and the theoretical maximum adsorption capacity was 88.6mg/g. The adsorption process was mainly dominated by chemical reactions, belonging to the monolayer adsorption on a uniform surface. Through material characterization analysis, it was concluded that hydrogen bond adsorption and surface precipitation were the main mechanisms for adsorbing Cr(VI).

Keywords : oil-based drill cuttings ash; adsorption; Cr(VI); resource utilization

引言

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^[1-2]。

一、实验部分

酰二肼、硫酸、磷酸、盐酸和氢氧化钠，均为分析纯。

(二) 碱熔 - 水热油基钻屑灰渣吸附剂的制备

(一) 实验材料

初次热解后的油基钻屑灰渣 (OBDCA)，重铬酸钾、二苯碳 然后按液固比为 10 的比例加入 5% 的盐酸，85°C 条件下搅拌 2h，
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：油基钻屑灰渣基环境功能材料制备及铬吸附性能研究 (B2023543)。

过滤，滤渣于105℃烘干^[3]。

碱熔-水热改性步骤：(1) 碱熔：将5g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2h，升温速率设定为10℃/min。(2) 水热：将碱熔产物放入100mL烧杯中，加入80mL去离子水，在25℃条件下搅拌24h，然后移入反应釜中于75℃条件下进行水热合成反应6h，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-水热油基钴屑灰渣(AM-OBDCA)^[4]。

(三) 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。

(四) 吸附实验

1. 吸附动力学

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

2. 吸附等温线

采用重铬酸钾配制初始浓度为20~180mg/L的Cr(VI)溶液，称取0.1gAM-OBDCA加入到100mL上述溶液中，分别在298、208、318K下恒温振荡24h，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。

3. 吸附热力学

通过吸附等温线实验的结果，用Arrhenius模型和吸附热力学模型计算吸附过程中需要的自由能和活化能^[6]。

4. pH对吸附的影响

取100mL初始浓度为100mg/L的Cr(VI)溶液，采用0.1mol/LNaOH和H₂SO₄调节pH分别为3、5、7、9、11，称取0.1gAM-OBDCA加入到上述溶液中，在298K下恒温振荡24h，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。

5. 干扰离子的影响

取100mL初始浓度为100mg/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1000mg/L。称取0.1gAM-OBDCA加入到上述溶液中，在298K下恒温振荡24h，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。

二、结果与讨论

(一) 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^[7]。

AM-OBDCA的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图，其中461cm⁻¹处的峰是Si-O-Si的弯曲振动峰，1066cm⁻¹处是含氧官能团的C-O拉伸振动，1009cm⁻¹是Si-O的伸缩振动，610cm⁻¹

为四面体结构的伸缩振动吸收峰，2852cm⁻¹和2927cm⁻¹对应-CH₃与-CH₂的伸缩振动吸收峰。1444cm⁻¹为羧基的C=O、C-O伸缩振动峰，640、693cm⁻¹是S-O键的振动，3440cm⁻¹、1637cm⁻¹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SiO₂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。

(二) 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2h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R²=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R²=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^[8]。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R²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，R²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。

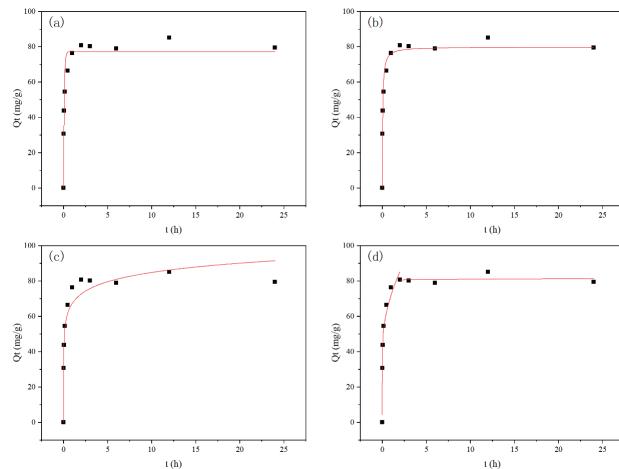


图1AM-OBDCA对Cr(VI)的吸附动力学模型曲线

Fig.1 AdsorptionkineticmodelcurvesofCr(VI)byAM-OBDCA

(三) 吸附等温线

OAM-OBDCA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-OBDCA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87.23mg/g(初始浓度为180mg/L, 318K)。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-OBDCA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^[9]。

(四) 吸附热力学

吸附热力学拟合结果 ΔG 负值表明 AM-OBDCA 对 Cr(VI)的吸附是自发的吸附行为。在298K 和308K, ΔS 和 ΔH 正值表明该温度下的吸附偏向于物理吸附, 是吸热过程, 从308K 到318K, ΔS 和 ΔH 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。

(五) pH 的影响

pH 条件对 AM-OBDCA 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-OBDCA 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 (pH7~11) 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 70.94mg/g^[10]。

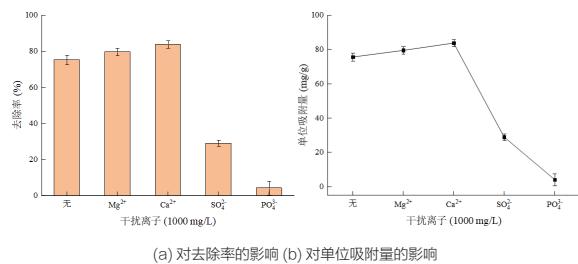


图4 干扰离子对 AM-OBDCA 吸附 Cr(VI)的影响

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

三、结论

(1) AM-OBDCA 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 180mg/L, 318K 条件下, 实际平衡吸附量在 87.23mg/g。

(2) AM-OBDCA 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-OBDCA 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 70.94mg/g。干扰离子 Mg²⁺、Ca²⁺ 对于 Cr(VI)的吸附稍有促进, 但 SO₄²⁻、PO₄³⁻ 的存在不利于 Cr(VI)的吸附, 其中 PO₄³⁻ 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 88.6mg/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-OBDCA 吸附 Cr(VI)的主要机理, 氢键吸附作用及表面沉淀作用是 AM-OBDCA 吸附 Cr(VI)的主要机理。

参考文献

- [1] 崔庆帅, 李伟, 公立军. 工业固体危废处置技术的具体应用研究 [J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(09): 10–12.
- [2] 杨宏生. 我国危险固体废弃物处理处置现状分析 [J]. 山西化工, 2022, 42(02): 366–368.
- [3] 2021年固体废物处理利用行业综述与2022年发展展望 [J]. 中国轮胎资源综合利用, 2022, (04): 10–18.
- [4] 国家危险废物名录 (2021年版) [J]. 中华人民共和国国务院公报, 2021, (04): 18–46.
- [5] 新固废法对企业环保管理提出了哪些新的要求? [J]. 中国轮胎资源综合利用, 2020, (05): 22–25.
- [6] 周文强, 贾冰. 江苏省某地区固体废弃物收集处理体系建设优化研究 [J]. 江西化工, 2020, (02): 67–69.
- [7] 李金惠, 刘丽丽, 许晓芳. 2019年固体废物处理利用行业发展评述及展望 [J]. 中国环保产业, 2020, (03): 15–18.
- [8] 李金惠, 余嘉栋, 缪友萍. 我国固体废物处理处置演变情况分析 [J]. 环境保护, 2019, 47(17): 32–37.
- [9] 撒臻. 浅谈石油化工固体废物的处理与处置 [J]. 云南化工, 2018, 45(10): 183–184.
- [10] 何凡. 危险固体废弃物的处理处置现状分析 [J]. 化工管理, 2018, (28): 130.