



全国中文核心期刊

中国科技核心期刊

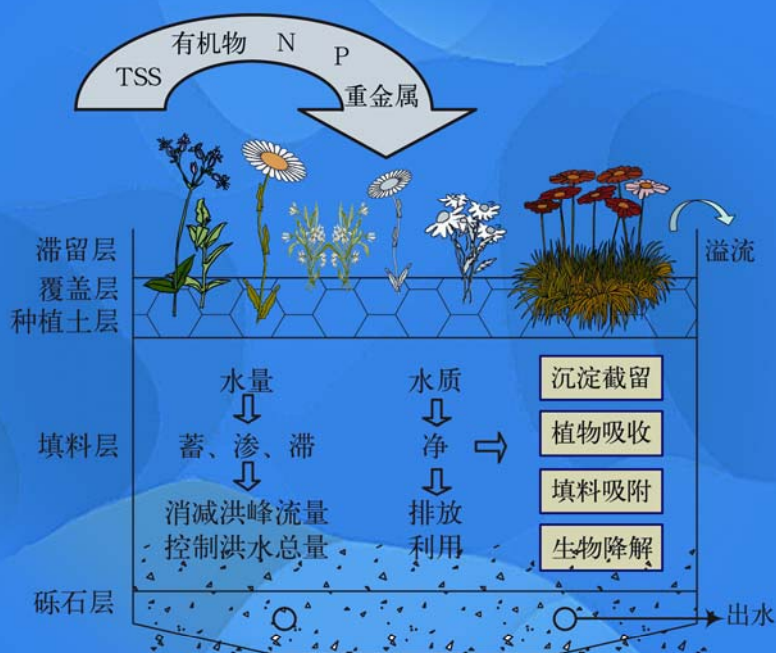
环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

封面文章

雨水生物滞留系统控制径流污染物研究进展

仇付国, 陈丽霞. 2016, 10(4): 1593-1602



中国科学院
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 4

2016.4

目 次

综 合 评 述

新型材料碳纤维在水处理应用中的研究进展	张小玲	王靖楠	施雪漪	林 燕	王欣泽	孔海南(1577)
燃煤烟气中多种污染物干法同时脱除研究进展			马丽萍	王倩倩	唐剑骁	马贵鹏(1584)
雨水生物滞留系统控制径流污染物研究进展					仇付国	陈丽霞(1593)

水 污 染 防 治

悬浮和附着活性污泥反应器处理低温废水的特性比较	周 律	彭 标	邢秀娟(1603)
一种基于脱氮和除磷分开的强化污染物去除组合工艺中试研究			
..... 杨世东 刘锦伟 刘志国 王培京 郭雪松 肖本益 刘俊新(1609)			
纳米 TiO ₂ 光催化-超滤法处理模拟二级出水	王旭东	唐 婧	王 磊 黄丹曦 夏四清(1615)
异养硝化-好氧反硝化粪产碱杆菌处理高氨氮污泥厌氧消化液	李建华	刘文静	高桥润一 正田诚 李 宁(1621)
细微泥沙粒径对活性污泥产率的影响及其计算公式			吉芳英 来铭笙 何 莉 周卫威(1627)
臭氧催化氧化去除水中聚乙烯醇	谭万春	谢 鹏	孙士权 王云波 聂小保 万俊力 禹丽娥(1633)
铜改性活性炭纤维高效吸附去除对苯醌	李国亭	冯艳敏	柴晓琪 刘二明 王庆同 张 昊(1638)
饱和膨润土复合颗粒吸附剂吸附的重金属离子的固定及其再生			肖丽萍 耿莘惠 裴 格(1645)
基于铝盐混凝污泥的新型 LCFM 吸附性能评价	王文东	张银婷	周礼川 蒋云龙 王洪平 丁真真(1651)
高性能二氧化铅电极制备及降解邻甲酚			王 炼 张钱丽 王东田 魏 杰(1657)
组合工艺处理猪场废水中试实验研究			赵雅光 蔡利芳 万俊锋 彭 凯 王 岩(1665)
铁表面改性石英砂去除混凝出水中的 Cr(VI)	穆丹琳	徐 慧	耿 欣 肖 峰 王东升 段晋明(1674)
天津市某污水处理厂脱氮效率的评价			张 羽 孙力平 钟 远(1681)
生活污水 PVA 生物处理工艺			王丽娜 刘永红 闫爱军 刘 磊 李佳凤(1688)
硅质壳及硅藻土对亚甲基蓝吸附性能比较			王丰喜 倪佩军 刘张敏 邓湘云(1693)
陶瓷膜处理含镍电镀废水	张金斌	曾坚贤	张学俊 申少华 喻 谢 钱朝辉 张 鹏 田 俊(1699)
季节气温变化对潜流人工湿地处理效果的影响			张彩莹 杜瑞卿 王 岩(1706)
pH 对混凝超滤组合工艺性能的影响			童少磊 孙 昕 陈益清 尹 娟(1713)
焙烧镁铝水滑石的制备及其对水中 Cl ⁻ 和 SO ₄ ²⁻ 的吸附特性			
..... 李春艳 蒋云福 赵 俊 方 超 沈跃跃 赵仕林(1719)			
模拟太阳光协同三维电极/电 Fenton 降解甲基橙			
..... 刘钰鑫 喻泽斌 彭振波 项国梁 孙玲芳 龚祝清 朱 洁 苏丹丹 刘 源(1727)			
多孔载体中微型动物与原位剩余污泥减量的相关性			隋海然 李宏君 巢云龙 董 慧 林山杉(1735)
赋碱活性炭对 Cr(VI) 的吸附机理			杨宝滋 毛 磊 朱小涛 李振昌(1740)
Box-Behnken 响应面分析法对双阳极电 Fenton 法处理垃圾渗滤液工艺的优化			
..... 祝 方 李璐玮 程 畅 万 鹏 任腾飞(1749)			
微纳曝气技术对城市景观水体修复的影响	陆 晖	胡湛波	蒋 哲 刘恺华 杨珣蒙 谢欣好(1755)
复合混凝剂(PFC-PDMDAAC)混凝性能与应用研究			任宏洋 何 敏 王 兵 张 聪(1761)
悬浮填料缺氧成膜过程及其强化 TN 去除效能	徐 巧	张光生	谭 阳 王 硕 李 激(1769)
蒸发法处理不同填埋龄垃圾渗滤液中的有机物			李济源 程振杰 张 明 曹文平(1777)
CMC/NI 复合材料净化水中的 As(Ⅲ)	张晓华	周 华	张水丽 卢泽湘 海热提 范立维(1783)
稀土冶炼过程草酸沉淀废水资源化处理技术			杨 帆 晏 波 权胜祥 李 宁 张 乐(1789)
SBBR 工艺硝化过程中 DO 对 N ₂ O 产生量的影响			葛光环 赵剑强 高 坤 陈爱侠 黄 楠(1794)
基于三角随机模拟和 ArcGIS 的河流水环境健康风险评估模型			
..... 陈耀宁 智国铮 袁兴中 梁作显 曾光明 江洪炜(1799)			
香蕉皮改性吸附剂对氨氮吸附特性			董建丰 平 巍 张六一 倪 斌 付 川(1807)
Ag-石墨烯的制备及修饰电极对对苯二酚的电催化氧化			齐亚娥 徐 斌 任雪峰(1813)
热解柚子皮吸油材料的制备及性能	刘 钊	文 明	刘 洋 黄爱萍 李 厚 万 富 柳阿芳(1818)
改性木屑吸附除亚甲基蓝性能			
..... 赵月兰 鄢 琳 吴城锋 杨 宏(1829)			
沉淀回流对石灰软化法去除地下水硬度的影响			董 蛟 董文艺 张先炳 杨 浩 王宏杰(1835)
臭氧/微电解工艺对 8 种染料单独及混合配水的处理效能			廖玉华 程群鹏 邓 芳 肖 波(1842)
半焦吸附养殖废水中的重金属			郭 玥 杜 磊 李 庆 徐 慧(1847)
不同铝系混凝剂处理印染废水			
..... 尹述伟 高 博 陈向明(1853)			

大 气 污 染 防 治

Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ 催化剂同时脱硫脱硝性能	任晓光	刘怡宁	张倩楠	田晓良(1857)
基于 PSO-LSSVM 算法的工业废气净化装置电源参数预测模型		荀 倩	王培良	蔡志端(1863)

用数值模拟方法研究含硫颗粒物生成过程	郭兴明	邢亚平 (1869)
贵阳市白云区大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 污染特征	魏华炜 罗绪强 廖晶晶	罗光杰 彭庆康 (1874)
基于集成神经网络的汽车尾气检测系统设计	刘 萍	简家文 陈志芸 (1883)
双鸭山电厂 SCR 脱硝反应器结构优化的数值仿真分析	王汉青 李福强 李端茹 叶明强 刘畅荣 易 辉 李铖骏	易检长 (1888)
稀土元素对生物塔烟气同时脱硫脱氮的强化作用	魏中华 孙珮石 邹 平 毕晓伊 姜 阅 任洪强	王艳茹 (1893)
2013 年北京市臭氧时空分布及预报	贾海鹰 孟 凡 柴发合 李红霞 李 红	张永锋 (1900)
常温常压下采空区遗煤对电厂烟气的吸附	高 飞 邓存宝 王雪峰	戴凤威 武司苑 (1907)
不同后整理工艺方法对袋式除尘器滤料过滤性能的影响	刘兴成	沈恒根 (1913)
修饰金电极对甲烷的电催化氧化	张利琴 张 彦	董 川 (1919)
北京市交通干道空气中 CO ₂ 和 δ ¹³ C 变化及来源分析	孙守家 舒健骅 丛日晨 郑 宁	何春霞 (1924)
不同过滤介质对 PM _{2.5} 过滤性能与效果	吴夏雯	陆 茵 (1933)
预处理对 CNTs 低温催化氧化 NH ₃ 性能的影响	唐晓龙 李 东 王文勤 易红宏 马 玓 张波文	高风雨 (1939)
SNCR 的喷雾与混合过程及其对脱硝效率的影响	袁淑霞 樊玉光	胡宇波 (1945)
超高温烟尘过滤陶瓷滤料的制备	徐泽丰 崔 荣	金 江 (1951)
静电除尘器气流分布数值模拟		纪世昌 (1956)
入口速度对静电 monolith 过滤器通道过滤性能的影响	李洪根	吴国江 (1961)

固体废物处理与处置

用电石渣、钢渣和煤矸石制备可控性低强度材料	张 骏	兰思杰	李 阳	罗安然	赵由才 (1967)	
温度和水蒸气流量对烟秆高温气化的影响	田 甜	李清海	李文妮	何 榕	张衍国 (1973)	
纤维素酶添加时间对碱性双氧水预处理玉米秸秆高温厌氧消化的影响	吴 丹	张盼月	金曙光	樊世漾	李 藩	李东一 (1979)
玉米秸秆滤料对猪粪发酵沼液过滤效果	张智烨	李国学	袁 京	孙巧萍	罗 洲	张地方 (1985)
盐酸林可霉素菌渣的厌氧处理可行性静态实验研究	董焕成	买文宁	李海松	刘伟鹏 (1993)		
沼气增温与控制系统的设计与仿真	常 婧	任绳凤	李宪莉 (1997)			
高温微生物菌剂加速垃圾填埋场好氧稳定化进程的研究	夏向利	唐和清	杨子陆	王继勇	林 卓 (2003)	
土霉素对剩余污泥中温厌氧消化的短期和长期影响	余 博	田 哲	池勇志	张 昱	杨 敏 (2009)	
共固定化酶对反胶束体系油酸酯化的催化条件优化	包 姗	袁兴中	彭 馨	刘 欢	马玉洁	曾光明 (2016)
枯草芽孢杆菌液态发酵降解茶皂素	刘以清	肖 瑜	覃 妍	唐 沈	黄 浦	张丽丽 (2023)
稻壳对多孔氮化硅陶瓷制备的影响				荆 涛	许晓敏	郭 伟 (2031)
初始含水率及固结特性对湿法磷石膏堆场渗滤液产量的影响				蒙明富	刘 蔚	姜 平 (2035)
印染污泥连续过滤压榨过程			刘丽艳	仲 宽	谭 蔚	冯国红 (2041)
垃圾焚烧飞灰的石材化固化处理	姜正平	宋旭艳	周展钊	何耀晖	明 维 (2046)	
金属离子强化餐厨垃圾高温厌氧发酵产酸		王艳琴	张 洁	赵晨曦	刘月娥 (2051)	

土壤污染防治

改良剂对土壤 Cu 形态转化及其生物可给性的影响	李 季 黄益宗 胡 莹 金姝兰 保琼莉 王 斐 向 猛 李晓敏 (2057)
冶炼厂周边表层土壤重金属关联特征及污染评价	王成军 冯 涛 赵舒婷 任洋明 刘 勇 (2064)
含水层介质对 Cr(VI) 的吸附特征	李 银 刘 瑜 李昌乐 (2071)

环境生物技术

嗜盐杆菌 HSQAY1 对中肋骨条藻的溶藻物质特性	黄 珺 黄洪辉 吴风霞 戴 明 齐占会 (2077)
不同培养模式对钝顶螺旋藻生长和固碳速率的影响	李 安 徐 倩 任洪艳 阮文权 (2083)

生态修复工程

基于熵权-集对分析的多级生态塘功效综合评价	王高骏 王晓昌 刘言正 宋 佳 (2093)
人工湿地宽叶香蒲对重金属的累积与机理	李 冰 舒 艳 李科林 宋金凤 聂文博 汤春芳 (2099)
构筑根孔湿地夏季浮游植物群落结构特征	王宝玲 王丽卿 张 玮 王为东 (2109)

环境监测技术

基于紫外吸收原理的硝酸盐在线监测传感器研制及应用	孙 浩 郭 慧 赵 辉 王 勤 戚海燕 金庆辉 (2122)
三维荧光光谱评价污水处理厂 COD 去除效率	帅 磊 李卫华 申慧彦 杨 琳 (2127)
地下水中潜在危害有机物识别与筛选方法	曾 颖 何江涛 马文洁 (2132)
碰撞池-电感耦合等离子体质谱测定海水重金属	王 静 王 鑫 耿 哲 赵 一 王 斌 (2139)

工程应用实例

CLR + 立式 A/O-MBR 组合工艺处理垃圾渗滤液的工程实例	沈 鹏 黄振兴 肖小兰 缪恒锋 赵明星 任红艳 阮文权 (2144)
城市生活垃圾焚烧飞灰与矿山废水共处置技术研究与工程应用	孙福成 丁慧敏 柯 伟 张佳萍 张玉环 孙 璐 (2151)

含水层介质对 Cr(VI) 的吸附特征

李 银¹ 刘 瑜¹ 李昌乐²

(1. 天津市水利科学研究院, 天津 300061; 2. 辽宁省本溪市征地服务处, 本溪 117000)

摘 要 结合天津典型地质和 Cr(VI) 污染情况, 选择细砂、中砂、粗砂这 3 种含水层介质作为研究对象, 研究其对 Cr(VI) 的吸附动力学实验和等温吸附实验。研究结果表明: 3 种含水层介质对 Cr(VI) 的吸附均包括 2 个阶段——快速吸附阶段和缓慢吸附阶段, 并在 2 h 时达到吸附平衡, 符合 Elovich 型吸附动力学。含水层介质对 Cr(VI) 的等温吸附模型符合 Freundlich 模型, 表明吸附过程以不均匀吸附为主。含水层介质对 Cr(VI) 的吸附能力由大到小的顺序依次为细砂、中砂、粗砂; 且当 Cr(VI) 溶液的初始浓度为 0.1 mg/L, 含水层介质为 10 g 细砂时, 达到最大吸附率 22.67%, 吸附率很低, 表明这 3 种含水层介质不易吸附 Cr(VI), 也就说明 Cr(VI) 进入地下水后不易被含水层介质吸附截留, 而是在地下水中随之流动, 造成远距离污染。

关键词 含水层介质 Cr(VI) 吸附动力学 等温吸附 地下水

中图分类号 X523 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2016)04-2071-06

Adsorption characteristics of Cr(VI) in aquifer media

Li Yin¹ Liu Yu¹ Li Changle²

(1. Tianjin Hydraulic Science Research Institute, Tianjin 300061, China; 2. Benxi Land Service of Liaoning Province, Benxi 117000, China)

Abstract Based on the typical geology and the pollution of Cr(VI) in Tianjin, three aquifer mediums of fine sand, medium sand, and coarse sand were chosen as research materials to study their adsorption kinetics and isothermal adsorption of Cr(VI). The results showed that the adsorptions of the three aquifer mediums to Cr(VI) included fast and slow adsorption stages. Adsorption equilibrium was achieved after 2 h and conformed to Elovich adsorption kinetics. The adsorption isothermal model of the aquifer mediums to Cr(VI) obeyed the Freundlich model, which indicated that the adsorption process was mainly uneven. The adsorption capacity of fine sand to Cr(VI) was the highest. However, when the initial concentration of Cr(VI) solution was 0.1 mg/L and the aquifer medium was 10 g of fine sand, the maximum adsorption rate was only 22.67%, which showed that it was difficult for the three aquifer mediums to adsorb Cr(VI). This means that Cr(VI) can be intercepted by an aquifer medium after it has entered the groundwater, but flows in the groundwater can cause long distance pollution.

Key words aquifer media; chromium(VI); adsorption kinetics; adsorption isothermal; groundwater

地下水及土壤受重金属的污染已成为严重的环境问题^[1], 而重金属污染可分为积累性污染和迁移性污染, 积累性重金属污染物大多只积累在土壤中, 较难向下迁移, 如镉、铅等; 迁移性重金属污染物只有小部分积累到土壤, 大部分向地下水中运移, 如铬、砷(类金属)等^[2]。目前, 铬已成为主要的环境污染物质之一, 受到研究者的高度重视^[3]。铬是工业污染的主要元素之一, 主要来源于冶炼、电镀、制革、印染等工业的含铬废物和废水^[4]。铬主要以 Cr(VI) 和 Cr(Ⅲ) 2 种形式存在, 其中六价铬毒性大, 可使人体致癌致畸, 并在土壤及地下水中广泛存在^[5-7], 且土壤对 Cr(VI) 的吸附能力很低, 因此 Cr(VI) 在环境中有很强的移动性; 相反 Cr(Ⅲ) 很容

易以 Cr(OH)₃ 或 Fe_xCr_{1-x}(OH)₃ 沉淀, Cr(Ⅲ) 也能被有机分子螯合后吸附在矿物表面, 因此, 很难迁移^[8-9], 研究 Cr(VI) 在土壤及地下水中的迁移转化情况具有十分重要的意义。李喜林^[2] 对沈阳铬渣堆表层土样及地下水进行采样测定, 发现土壤中铬含量高达 2 362.93 mg/kg, 地下水中 Cr(VI) 浓度达 522.6 mg/L; 王友平^[10] 对某铬盐企业周围地下水取样检测表明, 平均 Cr(VI) 浓度在 50 ~ 75 mg/L; 王翠玲^[11] 对铬渣填埋场附近地下水取样测得 Cr(VI) 浓

基金项目 天津市水务局科技计划项目(KY2014-03)

收稿日期 2014-11-28; **修订日期** 2015-02-02

作者简介 李银(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤及地下水污染迁移转化研究。E-mail: 465481101@qq.com

度为 0.43 mg/L;曹泉等^[12]对某铬渣污染场地下水取样测定发现,Cr(VI)浓度高达 150 mg/L,下游区域地下水 Cr(VI)浓度也达 6 mg/L;据调查,天津铬渣堆放场地不同深度的土壤中总铬含量在 9 950 ~ 19 321 mg/kg 之间,Cr(VI)含量在 1 627 ~ 6 527 mg/kg 之间,均远超我国地下水环境质量标准中 V 类水质标准(0.1 mg/L)以及土壤环境质量标准,可见铬污染问题非常严峻,必须引起重视。

目前关于重金属铬(VI)的吸附研究多集中在土壤中^[13-16],而较少研究其在含水层介质中的吸附特征,而含水层介质对铬(VI)的吸附作用是决定其在地下水环境中迁移转化的重要因素之一,据此,本文研究地下含水层介质对 Cr(VI)的吸附特性。根据天津市地下水水文地质情况,含水层结构有粉细砂、细砂、中细砂、中砂、中粗砂和粗砂^[17],因此,本研究选择细砂、中砂、粗砂 3 种典型含水层介质作为对象,研究其对铬的吸附特征。结果为分析铬在地下含水层中的迁移转化规律提供理论参数,为铬的污染晕在地下含水层中扩散的预测与评价提供数据支持,进而为地下水中铬污染的控制与防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要实验仪器

紫外可见分光光度计(TU-1810),水浴恒温振荡器(SHZ-88),pH 计(MP523),电热鼓风干燥器(DGG-101-1),台式低速离心机(LD5-2B),电子天平,比表面积测定仪(3H-2000)。

1.2 实验材料

本实验采用 3 种不同的含水层介质,分别为细砂、中砂和粗砂。依据《土的工程分类标准》(GB/T 50145-2007)选取 3 种含水层介质的粒径范围,由比表面积测定仪测定含水层介质的比表面积,并采用常规土工方法分析含水层介质密度、阳离子交换量。具体的物理化学性质见表 1。

1.3 实验方法

根据天津市地下水环境特点以及实际测定结

果,本次实验在温度 15 ℃、溶液 pH 值 7 ~ 8 的模拟环境下进行 Cr(VI)的吸附实验。

1.3.1 吸附动力学实验

分别称取 10 g 的细砂、中砂、粗砂若干份置于 150 mL 具塞磨口锥形瓶中,向每份样品中加入浓度为 1 mg/L 的 Cr(VI)溶液 100 mL,于恒温振荡器上分别振荡 10、20 和 40 min,1、1.5、2、3、4 和 6 h,振荡频率为 200 r/min,振荡结束后取平衡溶液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,收集滤液,用二苯碳酰二肼分光光度法(GB/T 7467-1987)测定滤液中 Cr(VI)浓度。

1.3.2 等温吸附实验

称取 10 g 的细砂、中砂、粗砂若干份,分别置于 150 mL 具塞磨口锥形瓶中,再分别加入不同浓度 Cr(VI)溶液(0.1、0.5、1、2、5、10、20 和 50 mg/L) 100 mL,于恒温振荡器上以 200 r/min 振荡 24 h,取出平衡溶液过滤,测定滤液中 Cr(VI)浓度。

2 结果与讨论

2.1 Cr(VI)的吸附动力学特征

2.1.1 含水层介质对 Cr(VI)的吸附及其动力学特征

吸附动力学实验的主要目的是为了解 Cr(VI)在含水层介质中的吸附特征,从而为进一步的吸附实验确定吸附平衡时间,并计算吸附量,分析吸附速率特点^[11],计算方法如下^[18]:

吸附量 = $\frac{(C_0 - C) \times V}{W}$ (1)

吸附率 = $\frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%$ (2)

式中:C₀为初始溶液 Cr(VI)浓度(mg/L);C为吸附平衡时溶液 Cr(VI)浓度(mg/L);W为所加入含水层介质的质量(g);V为溶液体积(mL)。

依据实验方法得出的不同含水层介质对 Cr(VI)的吸附动力学实验结果,绘制含水层介质吸附 Cr(VI)的动力学曲线,见图 1。

从图1中可以看出,细砂、中砂和粗砂3种含水

表 1 含水层介质的物理化学性质
Table 1 Physical chemistry indexes of aquifer media

含水层介质	粒径(mm)	比表面积(m ² /g)	密度(g/cm ³)	CEC(cmol/kg)	pH 值
细 砂	0.075 ~ 0.25	6.04	2.67	6.80	7.757
中 砂	0.25 ~ 0.5	3.90	2.62	5.13	8.042
粗 砂	0.5 ~ 2	2.54	2.64	4.73	7.875

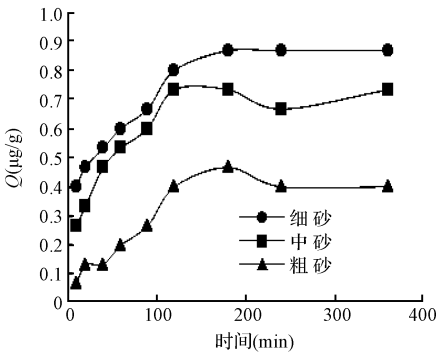


图 1 不同含水层介质吸附 Cr(VI) 的动力学曲线
Fig.1 Adsorption kinetic curves of Cr(VI) in different aquifer media

层介质对 Cr(VI) 的吸附随着时间的变化趋势基本保持一致,即随着时间的增长,含水层介质对 Cr(VI) 的吸附逐渐增大,最后达到吸附平衡状态。整个吸附过程分为 2 个阶段:快速吸附阶段和缓慢吸附阶段^[19]。在实验 2 h 内,含水层介质对 Cr(VI) 的吸附作用很快,随着时间的延长呈快速增长趋势;2 h 时基本达到吸附平衡;2 h 之后,吸附速度放缓,随着反应时间的进行溶液中 Cr(VI) 的浓度变化不明显。

细砂、中砂和粗砂对 Cr(VI) 的平衡吸附量分别为 0.87、0.73 和 0.47 μg/g,表现为细砂>中砂>粗砂。

2.1.2 吸附动力学模型

常采用的动力学方程主要有一级动力学方程、二级动力学方程、Elovich 型方程、双常数速率方程、抛物线扩散方程等^[3]。

(1) Elovich 型方程:

$$Q_t = a + blnt \tag{3}$$

(2) 双常数速率方程:

$$\ln Q_t = a + blnt \tag{4}$$

(3) 抛物线扩散方程:

$$Q_t = a + kt^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

(4) 一级动力学方程:

$$\ln(C_0/C_t) = K_1t \tag{6}$$

(5) 二级动力学方程:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2t \tag{7}$$

式中: Q_t 为 t 时含水层介质对 Cr(VI) 的吸附量(μg/g); C_t 为 t 时刻 Cr(VI) 浓度(mg/L); a 和 b 为模型参数; k 为吸附扩散速率(g/(g·h^{1/2})); K_1 和 K_2 为一级、二级吸附速率常数(h⁻¹)。

各个动力学方程的拟合参数见表 2。从表 2 中可以看出,Elovich 型方程和双常数速率方程对 3 种含水层介质吸附 Cr(VI) 的拟合效果比较好。Elovich 方程和双常数速率方程均适合于非均相的扩散过程。相对 Elovich 型方程拟合结果更好,可见含水层介质对 Cr(VI) 的吸附过程不是简单的一级反应,而是由反应速率和扩散因子综合控制的过程^[20]。这与文献[21]中作者描述的粉质粘土和粉质砂土对 Cr(VI) 的吸附动力学结果一致,而与文献[15]中水稻土、砖红壤等土壤可以采用抛物线方程描述,褐土、黑土等土壤很难用动力学方程描述这一结果不同。这说明不同类型含水层介质的组分、比表面积、pH 值等不同,其吸附动力学方程也不同。因此,对于不同地区铬污染的治理,需要根据当地实际情况,建立相应含水层介质对 Cr(VI) 的吸附动力学方程,揭示其对 Cr(VI) 的吸附特征,从而找到控制以及治理铬污染的对策^[21]。

含水层介质吸附 Cr(VI) 的 Elovich 型方程拟合曲线如图 2 所示。从 Elovich 拟合曲线中可以发现,3 种含水层介质的吸附速率由大到小的顺序依次为细砂、中砂和粗砂,这是由于细砂相对于中砂粗砂粒径较小,比表面积较大,而比表面积越大,与污染物接触面积相对越大,就越容易吸附污染物^[22]。

2.2 Cr(VI) 的等温吸附特性

2.2.1 含水层介质对 Cr(VI) 的等温吸附特征

由实验数据绘制不同含水层介质对 Cr(VI) 的吸附量与其初始浓度变化关系曲线,得到含水层介质对 Cr(VI) 的等温吸附曲线,如图 3 所示。

表 2 含水层介质对 Cr(VI) 的吸附动力学方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption kinetic equation of Cr(VI) in aquifer media

含水 介质	Elovich 型方程			双常数速率方程			抛物线扩散方程			一级动力学方程		二级动力学方程	
	a	b	R^2	a	b	R^2	a	k	R^2	K_1	R^2	K_2	R^2
细 砂	0.026 2	0.146 3	0.907 1	-1.48	0.237 5	0.930 9	0.337 5	0.032 2	0.867 2	0.002 1	0.698 5	0.000 2	0.731 6
中 砂	-0.005 8	0.143 6	0.914 4	-1.920 5	0.298 7	0.909 6	0.264 8	0.029 8	0.780 1	0.002 3	0.541 8	0.000 1	0.604 6
粗 砂	-0.225 1	0.115 4	0.897 0	-3.808 6	0.541 9	0.882 3	0.024 1	0.025	0.785 9	0.004 4	0.522 6	0.000 1	0.614 3

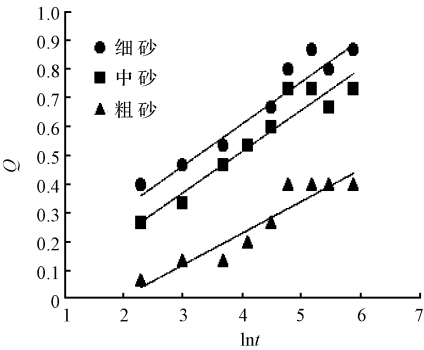


图 2 含水层介质吸附 Cr(VI) 的 Elovich 型方程拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of Elovich equation of Cr(VI) in aquifer media

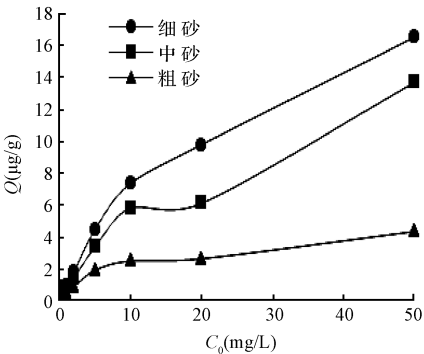


图 3 不同含水层介质对 Cr(VI) 的等温吸附曲线

Fig. 3 Adsorption isothermal curves of Cr(VI) in different aquifer media

从图 3 中可知,细砂、中砂、粗砂 3 种含水层介质对 Cr(VI) 的等温吸附曲线相似,对 Cr(VI) 的吸附量均随着 Cr(VI) 初始浓度的增加而增加,且吸附量表现为:细砂>中砂>粗砂。

为了进一步研究含水层介质对 Cr(VI) 的吸附情况,绘制了不同含水层介质对 Cr(VI) 的吸附率随溶液初始浓度的变化曲线,如图 4 所示。由图 4 可以看出,含水层介质对 Cr(VI) 的吸附率均随着 Cr(VI) 初始浓度的增加而降低,且初始浓度越小,吸附率降低越大;对 Cr(VI) 的吸附率与吸附量表现一致,均为:细砂>中砂>粗砂,且细砂、中砂明显高于粗砂,最大吸附率分别为 22.67%、20.03% 和 6.67%,均很低,表明这 3 种含水层介质都不易吸附 Cr(VI),也就说明 Cr(VI) 进入地下水后不易被含水层介质吸附截留,而是在地下水中随之流动,造成远距离污染。

2.2.2 等温吸附模型

研究吸附等温线可以确定吸附剂与吸附质之间

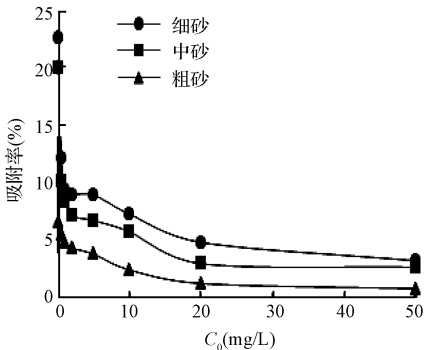


图 4 Cr(VI) 吸附率随溶液初始浓度的变化曲线

Fig. 4 Variation curves of adsorption rate of Cr(VI) with initial concentration

的相互作用和吸附机理。本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合^[18]。相应方程可表示为:

(1) Langmuir 模型。

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C}{q_m} \tag{8}$$

(2) Freundlich 模型。

$$\lg Q = \lg K_F + n \lg C \tag{9}$$

式中: Q 为含水层介质对 Cr(VI) 的平衡吸附量 ($\mu\text{g/g}$); C 为吸附平衡时溶液 Cr(VI) 浓度 (mg/L); K 为 Langmuir 吸附系数,与温度等因素有关; K_F 为 Freundlich 吸附系数; n 为 Freundlich 吸附指数,反映非线性吸附的程度; q_m 为最大吸附量 ($\mu\text{g/g}$)。

各个等温吸附模型的拟合参数见表 3。从表 3 中可以看出,2 种等温吸附模型都对 Cr(VI) 有较好的拟合度。由 Langmuir 模型可知,最大吸附量 q_m 大小顺序依次为细砂、中砂和粗砂; Freundlich 模型中 K_F 既能体现吸附强度,也能体现吸附容量,可以表示吸附能力的强弱, K_F 值越大表示含水层介质对 Cr(VI) 的吸附力越强,3 种含水层介质中细砂吸附能力大于中砂,中砂大于粗砂,这与吸附动力学实验结果也相吻合。

表 3 含水层介质对 Cr(VI) 的等温吸附模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption isothermal model of Cr(VI) in aquifer media

含水介质	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	K	q_m	R^2	K_F	n	R^2
细砂	0.061	21.19	0.928 8	1.24	0.705 8	0.988 3
中砂	0.058	16.61	0.817 1	1.00	0.677 1	0.987 8
粗砂	0.11	4.89	0.963 1	0.46	0.666	0.961

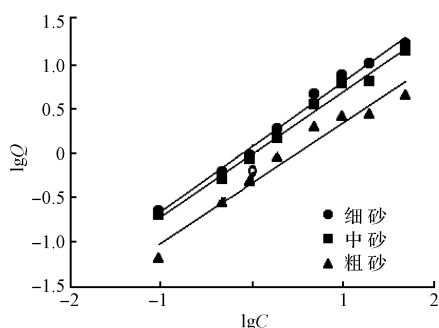


图5 含水层介质对 Cr(VI) 的 Freundlich 等温吸附拟合曲线

Fig.5 Freundlich adsorption isothermal curves of Cr(VI) in aquifer media

相比较而言, Freundlich 等温吸附模型对含水层介质吸附 Cr(VI) 有更好的拟合, 含水层介质对 Cr(VI) 的 Freundlich 等温吸附拟合曲线如图 5 所示。而 Freundlich 模型用于不均匀表面的吸附^[11], 由此可见, 含水层介质对 Cr(VI) 的吸附过程以不均匀吸附为主。

2.3 含水层介质对 Cr(VI) 的吸附机理分析

引起吸附的主要原因是溶质对水的疏水特性和溶质对固体颗粒的亲合力^[23]。由实验结果可知, 含水层介质对 Cr(VI) 的吸附不仅仅是单纯的物理吸附, 而是物理吸附和化学吸附并存的过程。含水层介质对 Cr(VI) 的吸附机理包括 3 方面: 第一, Cr(VI) 在含水层介质表面沉积而发生物理吸附^[24]; 第二, Cr(VI) 与含水层介质可发生离子交换反应; 第三, Cr(VI) 与含水层介质发生化学吸附。

含水层介质对 Cr(VI) 的吸附与其粒径大小、比表面积、阳离子交换量^[25]、pH 值等多种因素有关。固体颗粒粒径越小, 比表面积越大, 越易吸附水中离子^[22], 由表 1 及图 1 可看出, 细砂粒径最小, 比表面积最大, 对 Cr(VI) 的吸附量最大, 中砂次之, 粗砂吸附量最小。同时, 含水层介质中存在着一些阳离子如: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 H^+ 等, 可以与溶液中 Cr(VI) 发生阳离子交换, 朱丽珺^[25] 对 24 份土样研究中发现, 土样中 CEC 越高, 吸附的重金属也越多, 由表 1 及图 3 可知, 细砂阳离子交换量最高, 对 Cr(VI) 的吸附量也最大, 中砂居中, 而粗砂最少, 与相关文献结果一致。从表 1 中可以看出, 3 种含水层介质的 pH 值非常接近, 因此, 文中 pH 值对 Cr(VI) 的吸附不是主要影响因素。综上所述, 含水层介质粒径越小、比表面积越大、阳离子交换量越大越容易吸附 Cr(VI)。

3 结 论

(1) 细砂、中砂、粗砂 3 种含水层介质对 Cr(VI)

的吸附分为 2 个阶段: 快速吸附阶段和缓慢吸附阶段, 在 2 h 时达到吸附平衡。平衡吸附量表现为细砂 > 中砂 > 粗砂。

(2) 含水层介质对 Cr(VI) 的吸附率随着铬溶液初始浓度的增加反而降低。当 Cr(VI) 溶液的初始浓度为 0.1 mg/L 时, 含水层介质对 Cr(VI) 的吸附达到最大, 最大吸附率分别为 22.67%、20.03% 和 6.67%, 均很低, 表明这 3 种含水层介质都不易吸附 Cr(VI), 也就说明 Cr(VI) 进入地下水后不易被含水层介质吸附截留, 而是在地下水中随之流动, 造成远距离污染。

(3) 含水层介质对 Cr(VI) 的吸附动力学曲线用 Elovich 型方程拟合更好; 等温吸附模型更符合 Freundlich 模型, 吸附能力由大到小的顺序依次为细砂、中砂和粗砂。

(4) 含水层介质对 Cr(VI) 的吸附过程以不均匀吸附为主。对 Cr(VI) 吸附的影响与其粒径大小、比表面积、阳离子交换量、pH 值等多种因素有关, 表现为含水层介质粒径越小、比表面积越大、阳离子交换量越大越容易吸附 Cr(VI)。

参 考 文 献

- [1] 王亚军, 朱琨. 腐殖酸对六价铬在砂土中吸附行为的影响研究. 兰州交通大学学报(自然科学版), 2005, 24(4): 68-71
Wang Yajun, Zhu Kun. Study of adsorption of chromium by humic acid in sandy matrix. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2005, 24(4): 68-71 (in Chinese)
- [2] 李喜林. 铬渣堆场渗滤液对土壤-地下水系统污染规律研究. 阜新: 辽宁工程技术大学博士学位论文, 2012
Li Xilin. Study on pollution laws of leachate of chromium slag site for soil-groundwater system. Fuxin: Doctor Dissertation of Liaoning Engineering and Technology University, 2012 (in Chinese)
- [3] 闫峰, 刘合满, 梁东丽, 等. 不同土壤对 Cr 吸附的动力学特征. 农业工程学报, 2008, 24(6): 21-25
Yan Feng, Liu Heman, Liang Dongli, et al. Kinetic characteristics of hexavalent chromium apparent adsorption on different soils. Transactions of the CSAE, 2008, 24(6): 21-25 (in Chinese)
- [4] 李北罡, 贾丽. 粉煤灰微波改性及其对 Cr^{6+} 的吸附特性. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3275-3279
Li Beigang, Jia Li. Modification of microwaved coal fly ash and its adsorption properties for Cr^{6+} . Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9): 3275-3279 (in Chinese)
- [5] 陈子方, 赵勇胜, 孙家强, 等. 铅和铬污染包气带及再释放规律的实验研究. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2211-2216
Chen Zifang, Zhao Yongsheng, Sun Jiaqiang, et al. Study on the migration and release of lead and chromium and in the

- vadose zone. *China Environmental Science*, **2014**, 34 (9): 2211-2216 (in Chinese)
- [6] Leghouchi E., Laib E., Guerbet M. Evaluation of chromium contamination in water, sediment and vegetation caused by the tannery of Jijel (Algeria): A case study. *Environmental Monitoring and Assessment*, **2009**, 153 (1-4): 111-117
 - [7] 赵光辉. 六价铬污染场地生物清洁技术应用研究. 沈阳: 东北大学硕士学位论文, **2011**
Zhao Guanghui. Applied study on deoxidization of site contaminated chromium (VI) by biological. Shenyang: Master Dissertation of Northeastern University, **2011** (in Chinese)
 - [8] Kožuh N., Štupar J., Gorenc B. Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34 (1): 112-119
 - [9] 刘雪, 王兴润, 张增强. pH 和有机质对铬渣污染土壤中 Cr 赋存形态的影响. *环境工程学报*, **2010**, 4 (6): 1436-1440
Liu Xue, Wang Xingrun, Zhang Zengqiang. Potential influences of pH and organic matter on the occurrence forms of chromium in chromium-contaminated soils. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2010**, 4 (6): 1436-1440 (in Chinese)
 - [10] 王友平. 铬盐生产场地铬污染规律及含水层铬迁移转化研究. 北京: 中国地质大学硕士学位论文, **2013**
Wang Youping. Studies on chromium pollution law of chromate production site and chromium migration and transformation in aquifer. Beijing: Master Dissertation of China University of Geosciences, **2013** (in Chinese)
 - [11] 王翠玲. Cr(VI) 在包气带中垂向运移的实验研究. 北京: 中国地质大学硕士学位论文, **2012**
Wang Cuiling. Experimental studies about vertical transport of chromium(VI) in unsaturated zone. Beijing: Master Dissertation of China University of Geosciences, **2012** (in Chinese)
 - [12] 曹泉, 王兴润. 铬渣污染场地污染状况研究与修复技术分析. *环境工程学报*, **2009**, 3 (8): 1493-1497
Cao Quan, Wang Xingrun. Study on pollution characteristics of contaminated sites with chrome and discussion on common remediation technologies. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2009**, 3 (8): 1493-1497 (in Chinese)
 - [13] 于卫花, 张焕祯, 王智丽, 等. 土壤吸附铬的特性及影响因素研究进展. *环境保护科学*, **2013**, 39 (2): 38-41
Yu Weihua, Zhang Huanzhen, Wang Zhili, et al. Research progress on soil adsorption characteristics of chromium and impact factors. *Environmental Protection Science*, **2013**, 39 (2): 38-41 (in Chinese)
 - [14] 朱玉艳, 桑彦彦, 刘敏. 棕壤吸附-解吸铬影响因素研究. *环境监测与预警*, **2011**, 3 (4): 47-50
Zhu Yuyan, Sang Yanyan, Liu Min. Study on influence factors of adsorption-desorption of chromium by brown soil. *Environmental Monitoring and Forewarning*, **2011**, 3 (4): 47-50 (in Chinese)
 - [15] 陈俊, 张学洪, 方赤华, 等. 三种介质对水中 Cr^{6+} 的吸附与还原作用研究. *给水排水*, **2006**, 32 (增刊): 157-160
Chen Jun, Zhang Xuehong, Fang Chihua, et al. A study on effects of three media for Cr^{6+} adsorption and deoxidization. *Water & Wastewater Engineering*, **2006**, 32 (Suppl.): 157-160 (in Chinese)
 - [16] 刘洋. 土壤中吸附性溶质 Cr(VI) 的地表径流流失规律研究. 北京: 中国地质大学硕士学位论文, **2014**
Liu Yang. Study for the Migration of adsorptive solute Cr(VI) in soil into surface runoff. Beijing: Master Dissertation of China University of Geosciences, **2014** (in Chinese)
 - [17] 柴成繁. 天津市地下水质量评价及氟吸附研究. 天津: 天津大学硕士学位论文, **2006**
Chai Chengfan. Groundwater quality evaluation and adsorption of fluoride study in Tianjin. Tianjin: Master Dissertation of Tianjin University, **2006** (in Chinese)
 - [18] 王剑锋, 张金利, 杨庆. 粉煤灰对 Cr(VI) 的吸附特性. *环境工程学报*, **2014**, 8 (11): 4593-4599
Wang Jianfeng, Zhang Jinli, Yang Qing. Adsorption behaviors of heavy metal Cr(VI) on fly ash. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2014**, 8 (11): 4593-4599 (in Chinese)
 - [19] Strawn D. G., Sparks D. L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil. *Soil Science Society of America Journal*, **2000**, 64 (1): 144-156
 - [20] Aharoni C., Levinson S., Ravina I., et al. Kinetics of soil chemical reactions; Relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal*, **1991**, 55 (5): 1307-1312
 - [21] 李喜林, 王来贵, 郝喆, 等. 粉质粘土和粉质砂土对铬渣渗滤液中 Cr(VI) 吸附特征. *环境工程学报*, **2013**, 7 (12): 5020-5024
Li Xilin, Wang Laigui, Hao Zhe, et al. Absorption characteristics of Cr(VI) from leachate of chromium slag by silty clay and silty sand. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7 (12): 5020-5024 (in Chinese)
 - [22] 苏小四, 袁文真, 宋绵, 等. 含水层介质对石油类污染物的吸附特征研究. *科学导报*, **2012**, 30 (24): 28-32
Su Xiaosi, Yuan Wenzhen, Song Mian, et al. Adsorption characteristics of petroleum hydrocarbon pollution in aquifer media. *Science & Technology Review*, **2012**, 30 (24): 28-32 (in Chinese)
 - [23] 徐啸, 刘伯羽, 邓正栋. 活性炭吸附重金属离子的影响因素分析. *能源环境保护*, **2010**, 24 (2): 48-50
Xu Xiao, Liu Boyu, Deng Zhengdong. Analysis of decisive parameters in activated carbon's adsorption of heavy metals. *Energy and Environmental Protection*, **2010**, 24 (2): 48-50 (in Chinese)
 - [24] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学 (原著第2版). 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, **2006**: 115-118
 - [25] 朱丽娟. 不同林分类型土壤及主要组分对重金属吸附特征研究. 南京: 南京林业大学博士学位论文, **2007**
Zhu Lijun. Soil heavy metal adsorption characteristic under different types of forests or soil main component. Nanjing: Doctor Dissertation of Nanjing Forestry University, **2007** (in Chinese)