

文章编号: 1674-7054(2017)03-0353-06

# 还原法和活性炭吸附法去除水体中 Cr(VI)的改进

胡珊瑚 陈林倩 王征 黄欢 罗盛旭

(海南大学 热带生物资源教育部重点实验室/热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室/材料与化工学院,海口 570228;)

**摘要:** 在优化还原法和改性活性炭吸附法应用于水体中 Cr(VI) 的去除效果的基础上, 探讨还原法-改性活性炭吸附法的联用及效果。结果表明: 采用正交试验及 2 次验证试验优化了还原法对水体中 Cr(VI) 的去除, 得到了焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、连二亚硫酸钠和硫代硫酸钠分别作为还原剂的还原法的优化条件, 在该条件下, 各还原剂对水体中 Cr(VI) 的去除率可达到 96.59%~99.48%。以不同浓度硝酸锰分别对活性炭进行改性, 其效果差别较大, 但都优于未改性活性炭, 其中, 当硝酸锰浓度为  $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 所得的改性活性炭对水体中 Cr(VI) 的去除率最高, 且去除率受 pH、初始 Cr(VI) 浓度和处理时间的影响较大, pH 为 3 时, 去除率最高 (94.6%), 对水中初始浓度较低的 Cr(VI) 的去除效果较好。在吸附的初、中期, Cr(VI) 的去除率增长较快。还原法-改性活性炭吸附法联用优于单独应用还原法或改性活性炭吸附法, 以该联用法对海甸溪水模拟 Cr(VI) 污染样品的处理结果表明, 联用法对实际基体样品的处理取得了令人满意的效果。

**关键词:** 还原法-改性活性炭吸附法; 水体; Cr(VI); 去除率; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: X 703

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2017.03.017

天然水体环境是自然界受重金属污染的主要生态系统之一<sup>[1-3]</sup>。水体中的铬主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 存在, 其中 Cr(III) 是维持生物体内葡萄糖、蛋白质、脂肪正常代谢必需的微量元素, 而 Cr(VI) 却是被公认的剧毒物质, 在生物体中富集性强, 可致生物体畸形、突变、癌变<sup>[4]</sup>。污染水体中 Cr(VI) 因具有持久性、富集性和强烈的毒性使得其污染治理成为生态环境领域的热点问题之一<sup>[5]</sup>。目前, 针对 Cr(VI) 污染水体, 国内外已积累并发展出较多的有效治理的方法, 如: 吸附法<sup>[6-8]</sup>、还原法<sup>[9-10]</sup>、电解法、离子交换和生物法<sup>[11-12]</sup>等。其中, 还原法操作简单、成本较低和处理量大, 应用较广泛, 但在处理过程中如果对酸碱处理方式不当的话, 有可能引入二次污染。活性炭是 1 种环境友好型吸附剂, 具有原料易得且安全性高, 耐酸碱、耐热、易再生等优点, 但普通活性炭存在微孔分布过宽、比表面积小和吸附选择性能差等缺点。因此, 本研究对活性炭进行了改性, 并对活性炭吸附法和还原法的应用条件分别进行了优化, 据此对这 2 种方法去除水体中 Cr(VI) 的效果进行了比较。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器及试剂** 火焰原子吸收分光光度计(TAS-990 AFG 型, 北京普析通用仪器有限责任公司)。工作参数: 波长: 359.8 nm; 灯电流: 3 mA; 狭缝宽度: 0.4 nm; 燃烧头高度: 6 mm; 乙炔流量: 1.7 L·min; 燃烧头位置: -5 mm。雷磁精密酸度计(PHS-3E 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司); 马弗炉(1280 型, 郑州宏朗仪器设备有限公司); 恒温振荡器(THZ-82 型, 国华企业)。所用容器使用前均用稀酸浸泡处理 24 h

收稿日期: 2017-06-15

修回日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21767008); 海南省高等学校科学研究专项项目(Hnkyzx2014-01); 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室开放基金项目(AM2017-11)

作者简介: 胡珊瑚(1991-), 女, 海南大学材料与化工学院 2014 级硕士研究生. E-mail: hu\_shanhu@163.com

通信作者: 罗盛旭(1964-), 男, 博士、教授, 研究方向: 环境化学、重金属污染与控制. E-mail: 1611596029@qq.com

后,用去离子水冲洗,干燥备用。硫酸( GR,广州化学试剂厂);氢氧化钠( AR,西陇化工有限公司);重铬酸钾( AR,广州化学试剂厂);焦亚硫酸钠( AR,Aladdin Industrial Corporation);亚硫酸氢钠( AR,Aladdin Industrial Corporation);亚硫酸钠( AR,Aladdin Industrial Corporation);连二亚硫酸钠( AR,Aladdin Industrial Corporation);硫代硫酸钠( AR,Aladdin Industrial Corporation);硝酸锰溶液( AR,麦克林);活性炭粉( AR,20~50目,国家有色金属及电子材料)。所用试剂均为优级纯或分析纯,实验用水为重蒸馏水。

1.2 水体中 Cr(VI) 含量的测定 系列标准 Cr(VI) 溶液的配制: 称取经 110 °C 下干燥 2 h 的重铬酸钾 (0.282 9 ± 0.000 5) g,用超纯水溶解后,转移至 1 L 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,得到 100 mg · L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI) 标准储备液。取 7 个 50 mL 容量瓶,用 Cr(VI) 标准储备液依次稀释配制浓度(c) 分别为: 0, 3.0, 6.0, 9.0, 20.0, 50.0 mg · L<sup>-1</sup> 的系列标准 Cr(VI) 溶液。

Cr(VI) 含量的测定: 采用火焰原子吸收分光光度计,在优化的操作条件下,测定系列标准 Cr(VI) 溶液的吸光度 A,绘制 A - c 标准工作曲线 ( $R^2 \geq 0.9998$ ) 据此测定水体中 Cr(VI) 的含量。

1.3 还原法 在还原沉淀法中,合适的还原剂及反应条件是影响水体中 Cr(VI) 去除效果的两个重要因素。选取了 5 种较经济常用的还原剂: 焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、连二亚硫酸钠和硫代硫酸钠,对 Cr(VI) 溶液 (100 mg · L<sup>-1</sup>) 进行还原沉淀实验,并采取了如表 1 所示的 5 因素 4 水平正交试验优化还原条件。

表 1 正交试验的因素 - 水平表  
Tab. 1 Factors-level of the orthogonal experiment

	pH	加药倍数 Volume of reagent added	振荡时间/min Shaking duration	pH	静置时间/min Settlement
1	2	1	10	7	20
2	3	1.3	20	8	40
3	4	1.6	30	9	60
4	5	2	40	10	80

分别取 100 mL 浓度为 100 mg · L<sup>-1</sup> Cr(VI) 的工作液于锥形瓶中,按表 1 分别控制溶液 pH(由 0.01 mol · L<sup>-1</sup> 的硫酸和氢氧化钠溶液调整)、加药倍数(加药量 = 理论加药量 × 加药倍数,其中,理论加药量为焦亚硫酸钠 35.3 mg,亚硫酸氢钠 41.1 mg,亚硫酸钠 54.9 mg,连二亚硫酸钠 41.1 mg,硫代硫酸钠 82.2 mg)<sup>[13]</sup>、碱性沉淀 pH 和静置时间等还原条件,反应完毕取上清液测定 Cr(VI) 含量,计算其去除率。

#### 1.4 活性炭吸附法

1.4.1 活性炭的改性 将市购的活性炭用超纯水洗净,称取 100 g 置于 1 L 烧杯中,加入适量纯水加热沸腾 1 h(防止水蒸干)。冷却至室温后于 110 °C 下恒温干燥 12 h,备用。称取经预处理的活性炭 10 g 于三颈瓶中,加入 100 mL 的 0.01 mol · L<sup>-1</sup> 硝酸锰溶液,冷凝回流 0.5 h(≤40 °C),冷却至室温后取出活性炭转移至马弗炉中,调节温度在 110 °C 下干燥 6 h,然后升温至 300 °C,并保持 2 h 以完成对其的活化过程。再分别用浓度为 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 mol · L<sup>-1</sup> 的硝酸锰溶液对活性炭进行上述改性实验。

1.4.2 改性活性炭的吸附 准确取 100 mL 浓度为 100 mg · L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI) 标准工作液,分别置于一系列锥形瓶中,用稀硫酸或稀氢氧化钠(均为 0.01 mol · L<sup>-1</sup>) 调节 pH = 3.0,加入改性活性炭 0.5 g,置于恒温振荡器中,在 25 °C 下振荡一定时间,最后用 0.45 μm 滤膜过滤上清液,测定。注意在吸附过程中随时检查并及时调节 pH 值,使溶液体系 pH 值相对稳定。以未改性活性炭进行比较实验。

1.5 还原法 - 改性活性炭吸附法联用 尝试将还原沉淀法和改性活性炭吸附法结合去除水体中 Cr(VI),操作步骤为:

- (1) 取 Cr(VI) 标液 100 mL 于锥形瓶中,调节溶液 pH 至预定值。
- (2) 加入一定量的还原剂,再加入 0.5 g 经改性后的活性炭,置于恒温摇床上振荡一定时间。
- (3) 震荡后取出,调节溶液 pH 至碱性沉淀条件,静置一定时间。

(4) 用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜抽滤得上清液, 取 25 mL 测定其中 Cr(VI) 浓度, 计算其去除率。

实验表明, 还原沉淀法-吸附法的联用效果较优, 因此采用该法对海甸溪水模拟 Cr(VI) 污染样品进行去除效果分析。由于海甸溪水样中 Cr(VI) 含量为  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  并没有超标, 实验中以溪水添加了 Cr(VI) 标液制备得污染水平为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI) 的样品。

## 2 结果与分析

2.1 还原法的条件优化及去除水体中 Cr(VI) 的效果 酸性溶液中 Cr(VI) 以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的形式存在, 具有较强的氧化性, 可被还原成 3 价铬, 之后再加氢氧化钠调整 pH 值到碱性, 可使 3 价铬以氢氧化铬的沉淀形式被除去。由各还原剂优化还原条件的正交试验可得到各自的最佳条件, 详见表 2。

由正交试验数据的极差分析, 选定出了如表 3 所示的各还原剂最优还原条件方案。以表 3 最优方案进行验证试验, 其 Cr(VI) 的去除率, 与表 2 的正交试验的最佳去除率进行比较(见表 4)。

表 2 正交试验的最佳条件

Tab. 2 The optimum conditions of the orthogonal experiment

	pH	加药倍数 Volume of reagent added	振荡时间/min Shaking duration	碱性 pH	静置时间/min Settlement
焦亚硫酸钠 Sodium metabisulfite	2	2	40	10	80
亚硫酸氢钠 Sodium bisulfite	2	2	40	10	80
亚硫酸钠 Sodium sulfite	2	2	40	10	80
连二亚硫酸钠 Sodium hydrosulfite	3	1	20	9	80
硫代硫酸钠 Sodium thiosulfate	2	2	40	10	80

表 3 极差分析的最优方案

Tab. 3 The optimal scheme based on range analysis

	pH	加药倍数 Volume of agent added	振荡时间/min Shaking duration	pH	静置时间/min Settlement
焦亚硫酸钠 Sodium metabisulfite	3	2	40	10	40
亚硫酸氢钠 Sodium bisulfite	3	2	40	10	60
亚硫酸钠 Sodium sulfite	5	1	20	10	80
连二亚硫酸钠 Sodium hydrosulfite	2	1.6	30	9	40
硫代硫酸钠 Sodium thiosulfate	2	1.6	60	9	60

表 4 对比试验的结果

Tab. 4 The results of comparative experiments

	正交试验去除率/% Removal rate based on orthogonal experiment	验证试验去除率/% Removal rate based on validation experiment
焦亚硫酸钠 Sodium metabisulfite	97.53	99.13
亚硫酸氢钠 Sodium bisulfite	98.64	99.48
亚硫酸钠 Sodium sulfite	97.39	73.34
连二亚硫酸钠 Sodium hydrosulfite	96.93	89.64
硫代硫酸钠 Sodium thiosulfate	94.37	96.59

由表 4 可知,焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠的验证试验去除率较优,表明其极差分析的最优方案获得了证实。但亚硫酸钠、连二亚硫酸钠的验证试验结果差于正交试验最佳结果,需要调整。由正交试验得到各还原剂的还原实验条件中 pH 及加药倍数是较重要条件,因此将亚硫酸钠、连二亚硫酸钠作为还原剂的试验条件方案调整为 pH 及加药倍数按表 2 条件,其他条件保持表 3 条件,进行再次验证试验,结果得到了亚硫酸钠和连二亚硫酸钠的最优去除率分别为 98.93 % 和 97.40 %。

综上所述,针对水体中 Cr(VI) 去除的还原沉淀法,经正交试验及两次验证试验,可得到如表 5 所示的推荐实验方案及其 Cr(VI) 的去除效果数据。

表 5 还原药剂的推荐实验方案及 Cr(VI) 去除效果

Tab. 5 The recommended experimental scheme for reducing agents and Cr(VI) removal effect

	pH	加药倍数	振荡时间/min Shaking duration	碱性 pH	静置时间/min Settlement	去除率/% Removal rate
		Volume of reagent added				
焦亚硫酸钠 Sodium metabisulfite	3	2	40	10	40	99.13
亚硫酸氢钠 Sodium bisulfite	3	2	40	10	60	99.48
亚硫酸钠 Sodium sulfite	2	2	20	10	80	98.93
连二亚硫酸钠 Sodium hydrosulfite	2	2	30	9	40	97.40
硫代硫酸钠 Sodium thiosulfate	2	1.6	60	9	60	96.59

2.2 改性活性炭吸附法的优化及去除水体中 Cr(VI) 效果 以不同浓度硝酸锰对活性炭进行改性,比较其对水体中 Cr(VI) 的去除效果,并与未改性(图 1 中硝酸锰浓度为 0 mol · L<sup>-1</sup>处)活性炭的效果进行对比,绘制出对比图 1。可见,不同浓度硝酸锰对活性炭改性效果差别较大,但其去除水体中 Cr(VI) 的效果均明显优于未改性活性炭。当硝酸锰浓度为 0.03 mol · L<sup>-1</sup>时所得的改性活性炭对水中 Cr(VI) 具有最高的去除率,因此选择 0.03 mol · L<sup>-1</sup>硝酸锰浓度对活性炭进行改性可获得最优化的改性活性炭的效果。

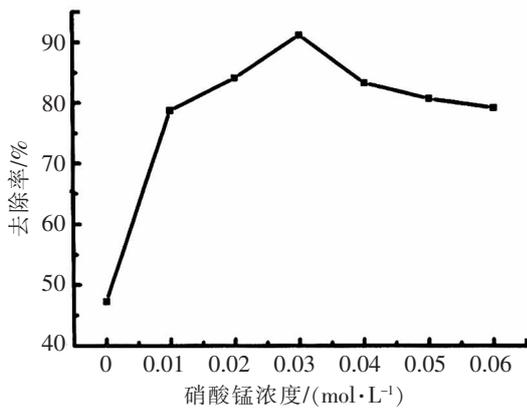


图 1 经不同浓度硝酸锰改性的活性炭对水中 Cr(VI) 的去除率  
Fig.1 Adsorption rate of activated carbon modified with different concentrations of manganese nitrate

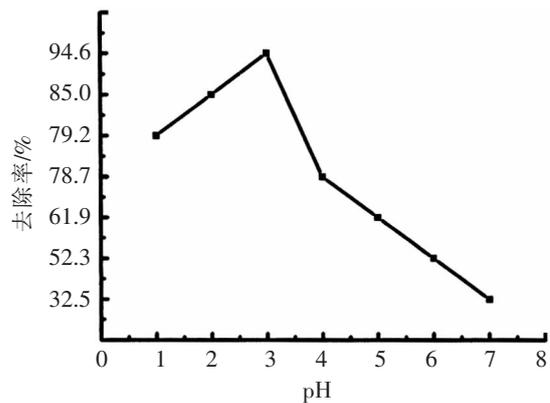


图 2 pH 对 Cr(VI) 去除效果的影响  
Fig.2 Influence of pH on the Cr(VI) removal

以最优化的改性活性炭(0.03 mol · L<sup>-1</sup>硝酸锰改性),考察 pH, Cr(VI) 初始浓度和振荡时间对改性活性炭去除水中 Cr(VI) 的效果的影响,分别绘制出图 2 和图 3。由图 2 单因素改变 pH 实验表明,不同 pH 下改性活性炭对水中 Cr(VI) 的去除率有明显影响,当 pH 为 3 时,改性活性炭的去除率最高(94.6%),而随着溶液 pH 趋于中性,去除率明显降低。图 3 是在 Cr(VI) 不同的初始浓度下,分别改变振荡时间这一单因素的去实验结果,由图可见, Cr(VI) 的初始浓度不同,改性活性炭的去除效果不同,表现出 Cr(VI) 初始浓度低改性活性炭的去除率高的特征,且在吸附的前期(振荡 100 min)、中期(振荡 200 min)去除率差别较大,在吸附的后期(振荡 300 min 以上)差别渐小,如 100 min 时对 Cr(VI) 初始浓度分别为 25、50 和 100 mg · L<sup>-1</sup> 的去除率为 80.9 %、70.2 % 和 59.3 %,而 300 ~ 360 min 对 Cr(VI) 初始浓度分别为 25、50 和 100 mg · L<sup>-1</sup> 的去除率为 96.5 % ~ 98.1 %、93.2 % ~ 94.9 % 和 92.2 % ~ 94.8 %,差别明显缩小,这跟吸

附逐渐接近饱和的规律相符。说明改性活性炭对水中初始浓度较低的 Cr( VI) 的去除效果较好, 且改性活性炭在吸附的初、中期 Cr( VI) 的去除率增长较快, 去除效率较高。

2.3 还原法 - 改性活性炭吸附法的联用及去除水体中 Cr( VI) 效果 对水体中 Cr( VI) 还原法处理量大, 但有一定程度的二次污染风险, 而改性活性炭吸附法适于处理低浓度 Cr( VI) 且效率较高、环境友好, 因此两种方法具有一定的互补性和联用优势。按表 8 实验条件以还原法 - 改性活性炭吸附法联用对  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr( VI) 水溶液进行去除实验, 表 9 结果表明 2 种方法联用优于单独应用还原法的效果, 且还原剂的投加量明显减少, 可在一定程度上减少二次污染的风险。同时, 单独应用改性活性炭吸附法时, 以 Cr( VI) 初始浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、振荡时间为 40 min 为例, 在图 3 中可见其去除率仅为 45.4%, 而表 9 显示与之相应的 2 种方法联用的去除率在 98.4% ~ 99.6% 之间, 因此可见 2 种方法联用在相同的处理时间下比单独应用改性活性炭吸附法好很多, 去除率高出 1 倍以上。

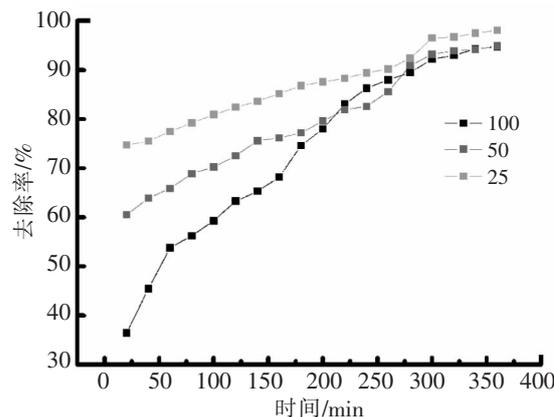


图 3 不同 Cr(VI)初始浓度下振荡时间对改性活性炭去除 Cr(VI)的影响

Fig.3 Effect of initial concentration on absorption of Cr( VI) by modified activated carbon

表 8 还原法与改性活性炭法结合使用时的实验条件

Tab. 8 Test conditions for combination of reducing agents and modified activated carbon

还原剂 Reducing agent	pH	加药倍数 Volume of reagent added	振荡时间/min Shaking duration	碱性 pH	静置时间/min Settlement
焦亚硫酸钠 Sodium metabisulfite	3	1	40	10	80
亚硫酸氢钠 Sodium bisulfite	3	1	40	10	80
亚硫酸钠 Sodium sulfite	2	1	40	10	80
连二亚硫酸钠 Sodium hydrosulfite	2	1	40	9	80
硫代硫酸钠 Sodium thiosulfate	2	1	40	9	80

表 9 还原法 - 改性活性炭法去除六价铬

Tab. 9 The method of combining the reducing agents and the modified activated carbon for removing hexavalent chromium

	去除率/% Removal rate	
	还原法 + 改性活性炭法 Combined method	还原法 Reduction method
焦亚硫酸钠 Sodium metabisulfite	99.1	98.4
亚硫酸氢钠 Sodium bisulfite	98.4	97.5
亚硫酸钠 Sodium sulfite	99.7	95.0
连二亚硫酸钠 Sodium hydrosulfite	99.5	98.2
硫代硫酸钠 Sodium thiosulfate	99.6	97.6

为了检验还原法 - 改性活性炭吸附法联用应用于实际基体样品的效果, 以该联用法对海甸溪水模拟 Cr( VI) 污染样品( 污染水平为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 进行处理, 其去除率分别为: 焦亚硫酸钠 - 改性活性炭 99.5%; 亚硫酸氢钠 - 改性活性炭 99.3%; 亚硫酸钠 - 改性活性炭 99.7%; 连二亚硫酸钠 - 改性活性炭 98.6%; 硫代硫酸钠 - 改性活性炭 99.2%, 处理效果令人满意。

### 3 讨论

(1) 采用正交试验及 2 次验证试验优化了还原法对水体中 Cr(VI) 的去除效果,得到了焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、连二亚硫酸钠和硫代硫酸钠分别作为还原剂的还原法的优化条件,在优化条件下各还原剂对水体中 Cr(VI) 的去除率可达到 96.59% ~ 99.48%,其中亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠的去除率超过 99%,达到了同类方法对水体中 Cr(VI) 的去除效果的先进水平<sup>[15-16]</sup>。

(2) 以不同浓度硝酸锰对活性炭改性的效果差别较大,但都优于未改性活性炭,其中当硝酸锰浓度为 0.03 mol · L<sup>-1</sup>时,所得的改性活性炭对水体中 Cr(VI) 具有最高的去除率。改性活性炭对水体中 Cr(VI) 的去除率受 pH 的影响较大,当 pH 为 3 时,改性活性炭的去除率最高(94.6%)。Cr(VI) 的初始浓度不同,改性活性炭的去除效果不同,表现出 Cr(VI) 初始浓度低改性活性炭的去除率高的特征,且在吸附的初、中期 Cr(VI) 的初始浓度影响较大,此时随 Cr(VI) 的初始浓度降低其去除率有较快增长,而在后期 Cr(VI) 的初始浓度影响变小。在优化的条件下,本改性活性炭去除 Cr(VI) 的效果达到了同类吸附剂以高锰酸钾改性活性炭去除 Cu(II) 的水平<sup>[17]</sup>,且本实验所使用的硝酸锰改性剂发生副反应的概率低,反应产物易于控制。

(3) 还原法和改性活性炭吸附法具有一定的互补性和联用优势,对于 Cr(VI) 初始浓度为 100 mg · L<sup>-1</sup>的实验室样品,还原法-改性活性炭吸附法联用的去除率为 98.4% ~ 99.7%,优于单独应用还原法(去除率 95.0% ~ 98.4%)或改性活性炭吸附法(同样条件下的去除率为 45.4%)的效果,且联用法与还原法相比其应用效率和环境友好程度更高。以该联用法对实际基体样品进行验证表明,在海甸溪的基体下联用法的去除率可达到 98.6% ~ 99.7%,处理效果令人满意,其中亚硫酸钠-改性活性炭法的去除率达到 99.7%,优于单独 1 种方法应用于实际水样的去除效果<sup>[15-16]</sup>,值得关注。

### 参考文献:

- [1] 金相灿. 中国湖泊富营养化[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [2] 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [3] 阿伦. 水和沉积物中有毒污染物评估[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
- [4] 齐文启, 陈树榆, 林淑钦. 用 DDTC-Mn<sup>2+</sup> 共沉淀分离无火焰原子吸收测定天然水中痕量 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> [J]. 光谱学与光谱分析, 1990(4): 48-51.
- [5] 卫新来, 鲍孝莹, 吴克, 等. 改性棉铃壳吸附含铬废水研究[J]. 水处理技术, 2016(8): 36-39.
- [6] 吴丽梅, 吕国诚, 廖立兵. 活性炭负载纳米零价铁去除污水中六价铬的研究[J]. 矿物学报, 2012(S1): 181-182.
- [7] Raji C, Anirudhan T S. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics [J]. Water Research, 1998, 32(12): 3772-3780.
- [8] 王娟怡, 于萍, 罗运柏. 突发性水体铬污染应急处理试验研究[J]. 污染防治技术, 2010(5): 8-13.
- [9] Owlad M, Aroua M K, Wan A W D, et al. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2009, 200(1): 59-77.
- [10] 范俊英. 回收电镀废水中六价铬的离子交换法应用分析[J]. 资源节约与环保, 2015(8): 56-56.
- [11] 龙腾发, 柴立元, 郑粟, 等. 生物法解毒六价铬技术的应用现状与进展[J]. 安全与环境工程, 2004, 11(3): 22-25.
- [12] 谢腊平, 杨玉杰, 连庆堂, 等. 硫的含氧酸盐处理混合电镀废水中六价铬的研究[J]. 电镀与环保, 2008, 28(1): 37-39.
- [13] 贺跃, 胡艳华, 王秋潇, 等. 大冶大港河水系沉积物中重金属来源分析[J]. 地球化学, 2011, 40(3): 258-265.
- [14] 范步高. 线性回归分析法在正交试验中的应用[J]. 中成药, 2013, 35(1): 178-182.
- [15] 谢腊平, 杨玉杰, 连庆堂, 等. 硫的含氧酸盐处理混合电镀废水中六价铬的研究[J]. 电镀与环保, 2008, 28(1): 37-39.
- [16] 张晓辉, 曹奇光, 谢国莉, 等. 不同还原剂处理实验室 Cr(VI) 废水研究[J]. 环境工程, 2014, 32(6): 61-64.
- [17] 赵梅青, 马子川, 张立艳, 等. 高锰酸钾改性对颗粒活性炭吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响[J]. 金属矿山, 2008, 38(11): 110-113.

(下转第 370 页)

ed , the total DNA of *M. usitatus* was extracted by using TIANamp Genmmic DNA Kit , and the mtDNA COI gene sequence was sequenced , based on which a phylogenetic tree was constructed. The enzyme activity was determined by using spectrophotometer. The results showed that the genetic distance between the different geographical populations was very small , and that there was no significant genetic differentiation with the change of geographical location. Determination of antioxidant enzyme activity showed significant difference in glutathione-S-Transferase ( GST) activity between different geographic populations. There was no significant difference in SOD activity between different geographic populations. There was significant difference in CAT activity between individual populations and other geographic populations.

**Keywords:** *Megalurothrips usitatus* ( Bagnall) ; molecular identification; enzyme activity; geographical population difference

( 上接第 358 页)

## Improvement of Reduction Method and Activated Carbon Adsorption Method for Removal of Cr ( VI) in Water

HU Shanhu , CHEN Linqian , WANG Zheng , HUANG Huan , LUO Shengxu

( Ministry of Education Key Laboratory of Tropical Biological Resources in Hainan University /

Ministry of Education Key Laboratory of Advanced Materials of Tropical Island Resources , Hainan University /

College of Materials and Chemical Engineering/ Haikou , Hainan 570228 , China)

**Abstract:** Experimental conditions for reduction method and activated carbon adsorption method were optimized to remove Cr ( VI) in water , and both methods were combined to observe their effect on removal of Cr( VI) . The orthogonal experiments and double-check test were used to optimize the reduction method for removal of Cr( VI) , resulting in optimum conditions for the reduction method with sodium metabisulfite , sodium bisulfite , sodium sulfite , sodium hydrosulfite and sodium thiosulfate as reducing agents. Under these optimal conditions , the reducing agents had a Cr( VI) removal rate of 96.59 % – 99.48% in the water body. Activated carbon modified with manganese nitrate at different concentrations produced different effects on Cr( VI) removal and had the highest removal rate when modified with manganese nitrate at the concentration of 0.03 mol/L. The modified activated carbon had better removal effect than the unmodified one. The removal rate was affected by pH , initial concentration of Cr ( VI) and treatment time. When the pH was 3 , the removal rate was the highest ( 94.6% ) . The modified activated carbon had better removal effect when the contaminated water contained lower initial concentration of Cr( VI) , and the Cr( VI) removal rates increased fast at the early and middle stage of absorption. The combined reduction and modified activated carbon adsorption method had better effect on removal of Cr( VI) than the reduction method or the modified activated carbon adsorption method alone. The simulated water samples collected from Haidian Stream , Haikou , Hainan , China were treated by using the combined reduction and modified activated carbon adsorption method , and the results showed a satisfactory treatment of the actual sample matrix by using the combined method.

**Keywords:** Reduction-modified activated carbon adsorption method; water body; Cr ( VI) ; removal rate; flame atomic absorption spectrometry