

Research on Mechanism of Cr Recovery with Activated Carbon from Stainless Steel Pickling Waste Water

Yuan Zeng, Junxue Zhao, Hongzhou Ma, Fei Li, Xiaoming Li

School of Metallurgical Engineering, XAUAT, Xi'an, China

Email: yuanjenny1313@yahoo.com.cn

Abstract: HNO₃, HF and some heavy metal ions such as Fe³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ are present in stainless steel pickling waste water, which have been an important issue to many stainless steel producers. Granular activated carbon is used to adsorb Cr³⁺ from stainless steel pickling waste water, while the mechanism of adsorption and desorption have been studied. The results show that pH, contact time and initial Cr³⁺ content are the main factors affecting the adsorption of Cr³⁺. It is found that adsorption capacity 4.546mg/g is achieved when Cr³⁺ content is 200mg/L, volume of aqueous solution is 100mL, pH=4 and adsorption equilibrium is reached within 90min. The adsorption process fits to the pseudo-second-order equation, and it is correlated reasonably well to Langmuir and Freundlich isotherm curves. Using 1% NaOH as desorption reagent, the desorption rate is 70%.

Keywords: stainless steel pickling waste water; activated carbon; metal recovery

活性炭吸附不锈钢酸洗废水中铬的机理研究

曾 媛, 赵俊学, 马红周, 李 菲, 李小明

西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安, 中国, 710055

Email: yuanjenny1313@yahoo.com.cn

摘 要: 不锈钢酸洗废水中含有 HNO₃ 和 HF, 以及重金属离子如 Fe³⁺、Cr³⁺、Ni²⁺等, 如何处理是企业面临的重要研究课题。本研究采用颗粒活性炭对不锈钢酸洗废水中的 Cr³⁺进行了吸附实验, 对吸附和解吸机理进行了研究。结果表明, 影响 Cr³⁺吸附主要因素是溶液 pH、接触时间及 Cr³⁺的初始浓度。用 5g 颗粒活性炭处理 100mL Cr³⁺浓度为 200mg/L 的模拟废水, 在 pH=4 时吸附 90min, 活性炭饱和吸附量为 4.546mg/g。其吸附过程符合准二级动力学方程, 吸附等温线可由 Langmuir 和 Freundlich 方程很好的拟合。吸附 Cr³⁺后的活性炭用 1% 的 NaOH 解吸后, 解吸率可达 70%。

关键词: 不锈钢酸洗废水; 活性炭; 金属回收

1 前言

不锈钢在经过中性盐电解、酸洗等一系列工序之后, 表面需由大量清水进行反复漂洗, 以去除钢表面的残余酸及其他物质, 因而会连续的产生漂洗废水, 也称为酸洗废水。通常不锈钢酸洗废水中含有 HNO₃ 和 HF, 以及重金属离子如 Fe³⁺、Cr³⁺、Ni²⁺ (微量) 等。这些废水排入水体后, 大量酸和重金属离子被排放, 不仅会造成严重的环境污染, 而且还会造成资源的浪费。因此, 开展酸洗漂洗废水资源化处理技术、提取废水中有价金属的研究对缓解当前日益突出的环境问题和资源短缺矛盾具有十分重要的意义^[1,2]。

本研究得到陕西省自然科学基金 (2010JM7010) 和冶金物理化学重点学科建设经费支持。

活性炭吸附法一直被誉为是回收效率高且不会产生二次污染的绿色工艺。活性炭具有巨大的比表面积和化学稳定性, 利用活性炭吸附去除工业废水中重金属离子具有设备简单、能耗较少、可重复利用等优点。本研究是利用颗粒活性炭吸附及解吸酸洗废水中的 Cr³⁺离子, 从而达到回收 Cr 和净化废水的目的, 同时还进行了机理分析, 为后续对活性炭吸附酸洗废水重金属离子的系统研究提供理论指导。

2 实验程序

2.1 实验原料

本实验模拟的不锈钢酸洗含铬废水是由 Cr(NO₃)₃·9H₂O、HNO₃、HF 配制成 pH=1、含 Cr³⁺浓

度 200mg/L 的溶液。活性炭选用杏壳颗粒活性炭（粒度 6-12 目；碘值≥1000mg/g；强度≥97%；干燥减量≤10%；填充密度 0.45-0.5g/cm³）。

2.2 吸附及解吸实验

吸附实验：分取 100mL Cr³⁺浓度为 200mg/L 的含铬废水，调节其 pH，投加一定量经过预处理的活性炭，常温振荡一定时间后进行分离，用硫酸亚铁铵滴定法测定溶液中总铬浓度^[3]，分别计算铬的吸附率 η（%）和活性炭的平衡吸附量 q_e（mg/g）。

解吸实验：将负载活性炭用蒸馏水洗涤至洗液呈中性，然后分别加入不同的溶液进行静态解吸实验，解吸后的活性炭用蒸馏水洗涤至中性后再次吸附含铬废水，求得再生率。计算方法：

$$\text{解吸率} = \frac{C_2V}{C_0V - C_1V} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{再生率} = \frac{C_0V - C_3V}{C_0V - C_1V} \times 100\% \quad (2)$$

式中，C₀、C₁ 分别是活性炭初次吸附前后总 Cr 浓度（mg/L），C₂ 是活性炭经解吸后解吸液中总 Cr 浓度（mg/L），C₃ 是解吸后的活性炭再次吸附含 Cr 废水后溶液中的总 Cr 浓度（mg/L），V 为溶液体积（L）^[4]。

3 结果及讨论

3.1 pH 值对吸附效果的影响

分别将含铬溶液用 NaOH 调至不同 pH 值，而后进行吸附，结果见图 1。从图 1 可以看出，当溶液 pH 在 3.0~4.0 时吸附率较高。

溶液中 pH 值的变化对吸附率的影响主要表现为两方面，一是对活性炭本身性质的影响，二是对 Cr 在水溶液中存在形态的改变。对于前者来说，活性炭表面存在如羧基、内酯基、酚羟基和羰基等含氧官能团^[5]。水样 pH 较低时，溶液中 H₃O⁺浓度较高，络合基团与 H₃O⁺有更大的亲和性，吸附位点被大量占据；随 pH 升高，活性炭表面逐渐暴露出大量含氧官能团，且羧基和内酯基在该过程中占主导作用，在适宜 pH 下，它们在水溶液中的氢键易丢失，表面表现出电负性^[6,7]，这样能增强官能团与 Cr³⁺之间的结合能力和反应机率，故吸附容量增大。

Table 1. Cr(III) species present at different solution pH values
表 1 溶液不同 pH 值下 Cr³⁺的存在形式^[8]

| 离子种类 | pH | | | | | |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| | 2.0 (%) | 4.0 (%) | 6.0 (%) | 8.0 (%) | 10.0 (%) | 12.0 (%) |
| Cr ³⁺ | 99.37 | 61.16 | 0.96 | 0 | 0 | 0 |
| Cr(OH) ²⁺ | 0.63 | 38.60 | 60.61 | 1.02 | 0 | 0 |
| Cr(OH) ₂ ⁺ | 0 | 0.24 | 38.24 | 64.23 | 0.22 | 0 |
| Cr(OH) ₃ | 0 | 0 | 0.19 | 32.19 | 11.16 | 0.13 |
| Cr(OH) ₄ ⁻ | 0 | 0 | 0 | 2.56 | 88.62 | 99.87 |

对于后者来说，Cr³⁺在不同 pH 的水溶液中其存在形式不同。由上表可知，Cr³⁺在 pH=4.0~6.0 时大部分带正电荷，带负电的官能团吸引了带正电的 Cr³⁺基团，故此时吸附效率较高；随着 pH 的降低，溶液中质子浓度过高，阻止了 Cr³⁺和活性炭表面质子进行离子交换，且少量的 Cr⁶⁺因活性炭的还原作用被还原成 [Cr(H₂O)₆]³⁺，其分子半径为 0.922nm，只能进入孔径大于 1nm 的微孔^[7]；pH>6.0 时，呈中性的 Cr(OH)₃ 和带负电的 Cr(OH)₄⁻开始出现，离子交换受阻，吸附质与吸附剂之间产生排斥作用，使吸附能力下降^[8]。当活性炭表面带有与 Cr³⁺在特定 pH 下所带电荷相反的电荷时，吸附率达到最大，由此可见静电吸附作用主导了吸附过程；而由于羧基官能团的存在，吸附同时还伴有离子交换作用。

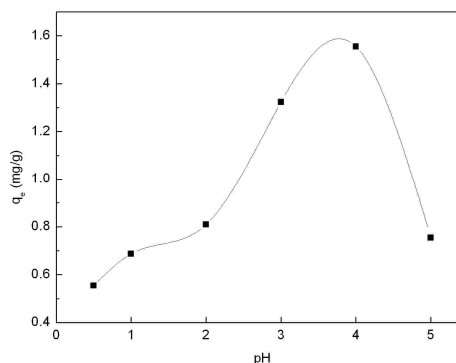


Figure 1. Effect of initial pH on Cr(III) adsorption
图 1. pH 值对吸附效果影响

3.2 饱和和吸附容量实验

活性炭重复吸附一定浓度的含铬废水，直至溶液中 Cr³⁺的浓度不变，结果见图 2，计算饱和和吸附容量。由图 2 可知，随着活性炭使用次数的增多，活性炭的吸附能力逐渐下降，直至最终达到饱和，计算出该活性炭的饱和吸附量为 4.546mg/g。由该结果可以看出，活性炭对 Cr³⁺的吸附量没有对 Cr⁶⁺的多，这是因为从

物理吸附角度来讲, Cr^{6+} 形成的阴离子体积比 Cr^{3+} 的水合物小, 使得活性炭从铬酸盐溶液中吸附铬要比从铬溶液中吸附铬容易^[7]。

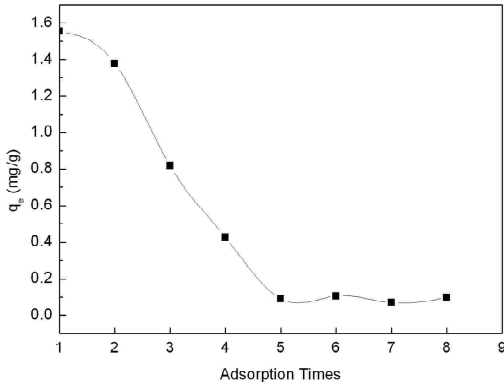


Figure 2. Curve: saturated extent of adsorption
图 2. 饱和吸附量曲线

3.3 吸附时间实验及动力学分析

将 50g 颗粒活性炭吸附 1000mL Cr^{3+} 浓度为 200mg/L 的废水, 每隔一定时间测一次浓度, 结果见图 3。

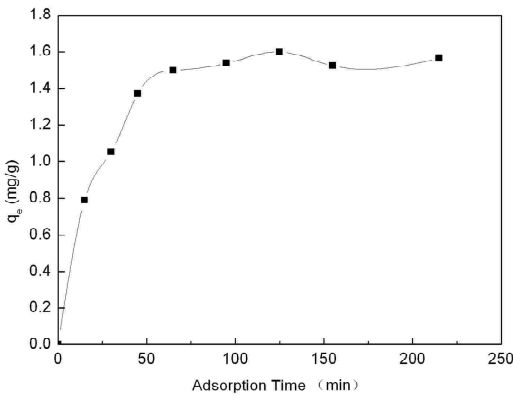


Figure 3. Curve: adsorption time
图 3. 吸附时间曲线

由图 3 可知, 活性炭吸附该废水约在 90 分钟达到吸附平衡, 其吸附量不再随时间的延长而增加。在本次研究工作中, 采用准二级动力学模型对活性炭吸附铬进行研究。基于固体吸附量的准二级吸附速率方程式为^[9]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

将上式变形并以 $t/q_t \sim t$ 作图, 可得图 4。

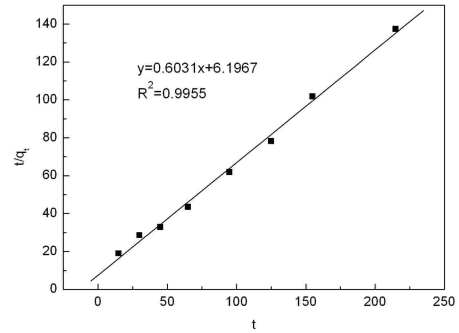


Figure 4. Analysis of pseudo-second-order model
图 4. 准二级动力学模型分析

由图 4 可以看出, $t/q_t \sim t$ 作图得到一条直线, 相关系数在 99% 以上, 很好的拟合了准二级吸附模型, 通过计算, 各参数的值为: $q_e = 1.658 \text{ mg/g}$, $k_2 = 0.0587$, 其准二级吸附速率方程式为:

$$\frac{dq_t}{dt} = 0.1614 - 0.1946t + 0.0587q_t^2 \quad (4)$$

3.4 吸附等温线实验及热力学分析

分别对初始浓度为 50、100、150、200、250mg/L 的含铬废水进行吸附测其浓度并计算平衡吸附量。本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式来对活性炭吸附 Cr^{3+} 进行讨论^[10]:

Langmuir 吸附等温式可表示为:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (5)$$

将上式变形并以 $C_e/q_e \sim C_e$ 作图见图 5。

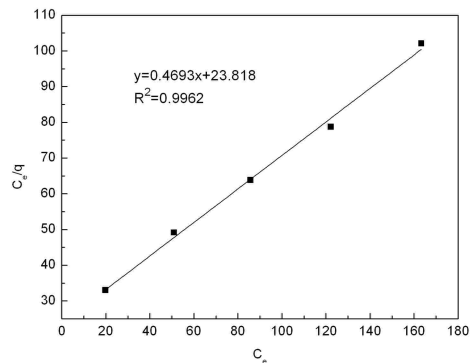


Figure 5. Langmuir isotherm curve
图 5. Langmuir 吸附等温线

由图 5 可知, 该实验条件下各点对于 Langmuir 公式进行了很好的吻合, 相关系数达 0.99 以上。由直线斜率及截距可求出参数 $q_m = 2.1308 \text{ mg/g}$, $b = 0.0197$ 。考察无量纲连续分离因子或平衡参数 $R_L = 1/(1 + bC_0)$,

当 $R_L > 1$ 时, 为不优惠吸附, $R_L = 1$ 时为线性, $0 < R_L < 1$ 时为优惠吸附, $R_L = 0$ 时为不可逆吸附^[11] (所谓优惠吸附, 是指等温线的斜率随流体中吸附质浓度的增加而减少, 吸附质分子和固体吸附剂的分子间亲和力随浓度增加而减小^[12])。通过计算活性炭吸附 Cr^{3+} 的 R_L 参数为 $0 < R_L < 1$, 表明为优惠吸附。

Freundlich 方程表达式为:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (6)$$

将上式变形并以 $\lg C_e \sim \lg q_e$ 作图见图 6。

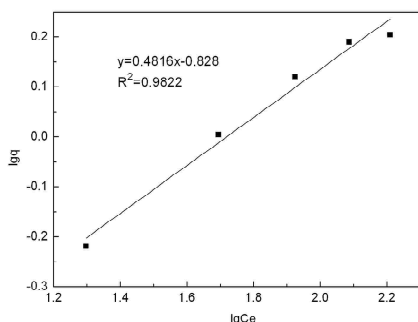


Figure 6. Freundlich isotherm curve

图 6. Freundlich 吸附等温线

由图 6 可知, 该实验条件下各点对于 Freundlich 公式的吻合虽不及 Langmuir 公式的好, 但其相关系数仍达到 0.98 以上。由直线斜率及截距可求出参数 $K=0.1486$, $1/n=0.4816$ 。

3.5 解吸实验

按照 2.2 节所述实验方法进行解吸实验, 实验结果如图 7:

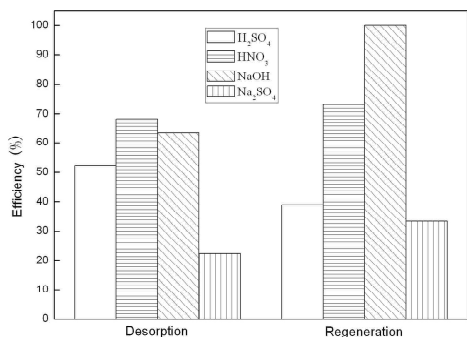


Figure 7. the effects of desorption and regeneration

图 7 活性炭解吸与再生效果图

从上图中可以看出, HNO_3 和 $NaOH$ 的解吸效果

比较好, 能达到 60% 以上, 而 $NaOH$ 的再生率可达 100%, 即用 $NaOH$ 解吸后的活性炭能达到新活性炭的吸附水平。

4 结论

(1) 含铬废水的初始 pH 取为 4 时吸附率约 40%。活性炭吸附 Cr^{3+} 的机理主要包括静电吸附作用和离子交换作用。

(2) 活性炭吸附 Cr^{3+} 的饱和和吸附量为 4.546mg/g, 在最佳吸附时间 90 分钟。该吸附过程符合准二级吸附方程。

(3) Langmuir 和 Freundlich 方程均能较好的拟合活性炭吸附酸洗废水中 Cr^{3+} 的吸附等温线, 相关系数分别为 0.9962 和 0.9822。

活性炭作为吸附剂回收酸洗废水重金属, 是一种新的探索。本研究通过机理分析入手探寻该吸附过程的吸附规律, 可为今后由单组份吸附到多组分吸附提供理论依据。

References (参考文献)

- [1] Li ZHU. Steel Pickling Technolgh[M].Beijin: CASEY,2007 朱立等. 钢材酸洗技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [2] Hui HE. Junxue ZHAO. Hongzhou MA. Xiaomin LI. Technology Analysis on Treatment of Stainless Steel Pickling Waste Liquors[J]. Gansu Metallurgy,2009,31(5):42-46 贺慧,赵俊学,马红周,李小明. 不锈钢酸洗废水处理技术分析[J]. 甘肃冶金,2009,31(5):42-46.
- [3] SEPA. Monitoring and analysis method of water and waster water[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:349.
- [4] Jiku ZHANG. Zengzhao LI. Yuanfan CUI. Yan LIU. Study on regeneration of activated carbon adsorbed Cr[J]. Water & Wastewater Engineering,35 (supplement) :323-326. 张吉库,李增朝,崔元范,刘艳. 吸附 Cr 活性炭再生试验研究[J]. 给水排水,35(增刊):323-326
- [5] Guanhua MENG. Aimin LI. Quanxin ZHANG. Research progress on surface oxygenic functional groups and its influence of activated carbon[J]. Ion exchange and adsorption, 2007,23(1):88~94. 孟冠华,李爱民,张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附,2007,23(1):88~94.
- [6] Marques P A, Pinheiro H M, Teixeira J A, et al. Removal Efficiency of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by Waste Brewery Biomass: pH and Cation Association Effects[J]. Desalination, 1990, 124: 137-144.
- [7] Diksha Aggarwal, Meenakshi Goyal, R. C. Bansal. Adsorption of chromium by actived carbon from aqueous solution[J]. Carbon,1999,37:1989-1997.
- [8] J Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon[J]. Water Research. 2003, 37: 3335-3340.
- [9] M. Otero, F. Rozada, L. F. Calvo, et al. Kinetic and equilibrium Modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges[J]. Biochemical Engineering Journal, 2003,15(1):59-68.

- [10] Stephen J. Allen, Quan Gan, Ronan Matthews, Pauline A. Johnson. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu[J]. *Bioresource Technology*, 2003,88:143-152
- [11] Zhuannian LIU. Preparation and properties of forming fly ash

based adsorbent[M].Beijing:Chemical Industry Publishing House, 2009

刘转年.粉煤灰成型吸附剂的制备及应用[M].北京:化学工业出版社,2009:30.