

# 活性炭吸附 $\text{Cr}^{6+}$ 最佳工艺条件 及装置的研究\*

何争光

(郑州工学院)

**摘 要:** 本文确定出活性炭吸附  $\text{Cr}^{6+}$  的最佳  $\text{PH}$  值范围为 3.5—5.0; 并发现随着吸附过程的进行, 溶液的  $\text{PH}$  值会上升并超过 5.0, 从而导致活性炭工作吸附量降低。为此研制了新型吸附装置, 使吸附过程始终在最佳  $\text{PH}$  值范围内进行, 在单柱对比实验中, 工作吸附容量比固定床提高了一倍左右。

**关键词:** 活性炭, 六价铬, 吸附工艺, 装置

**中图分类号:** X780.3

$\text{Cr}^{6+}$  是国家严格控制的第一类污染物<sup>[1]</sup>。它对人体及环境有巨大的危害性, 在车间排放口应将其浓度控制在  $0.5\text{mg/L}$  以下。因此,  $\text{Cr}^{6+}$  废水的处理十分必要。

六十年代末, 美国 Battle 纪念研究所发现<sup>[2]</sup> 活性炭对  $\text{Cr}^{6+}$  有较好的吸附效果。70 年代初, Huang<sup>[3]</sup> 发现活性炭可用来处理低浓度含铬废水, 并认为铬是以  $\text{HCrO}_4^-$  形式被吸附。Seto 和 Tsuda<sup>[4]</sup> 也报导了类似的研究成果。Roersman<sup>[5]</sup> 研究了六价铬被活性炭还原为三价铬的条件和可能性。

活性炭用于电镀废水的除铬有许多优点: ①同化学还原法相比, 活性炭吸附法可以以铬酸盐形式回收六价铬, 因而使废水处理有较高的经济效益, 出水水质也比化学法好; ②同电解法、铁氧体法相比, 它具有投资小, 运行费用低; ③相对离子交换法而言, 它处理成本低, 尤其是比离子交换树脂抗氧化。因此, 国内把活性炭用于电镀含铬废水处理已比较普遍。

但是, 在活性炭应用于电镀废水处理的实践中仍然存在一些需要解决的问题, 主要表现在吸附工艺不完全处于最佳工艺条件下, 活性炭的工作吸附容量还远低于它所能达到的水平, 因而缩短了工作周期, 增加了再生次数, 提高了处理成本。

本文中, 我们揭示了导致吸附量降低的主要因素, 并研制了新型吸附装置。

---

\* 收稿日期: 1994-09-09

# 1 实验

## 1.1 实验条件的确定

### ①活性炭预处理

将活性炭用 10% 的稀硫酸溶液浸泡 24h, 然后水洗至中性, 在 110℃ 下烘干, 放于干燥器中备用。

### ② $C_r^{6+}$ 溶液浓度的确定

电镀漂洗水中  $C_r^{6+}$  浓度一般在 50~120ppm 之间, 本实验中采用 50~100ppm。

## 1.2 实验

①称取 0.500g 活性炭若干份于对应的 250ml 锥形瓶中, 分别加入 100ml 50ppm 不同 PH 值的  $C_r^{6+}$  溶液, 在振荡吸附 30 分钟后, 分别测定溶液中剩余六价铬和总铬的浓度。

### ②吸附速率及吸附过程中 PH 值的测定

称取 0.500g 活性炭若干份于对应的 250ml 锥形瓶中, 各加入 100ml 70ppm 的  $C_r^{6+}$  溶液, 在 PH=3.5 时于室温下在振荡机上振荡吸附, 在不同时间依次取出锥形瓶并测定剩余  $C_r^{6+}$  的浓度和吸附终止时溶液的 PH 值。

1.3 实验结果: 见图 1、图 2、图 3。

# 2 结果讨论

## 2.1 最佳 PH 范围

图 1 和图 2 显示了不同 PH 值条件下吸附后溶液中六价铬和总铬的剩余浓度。结果表明, 对于各种型号的活性炭均有一个基本一致的最佳 PH 范围, 即在 PH=3.5~5.0 范围内活性炭对六价铬有最好的吸附效果, 且还原作用不显著; 而当 PH 值小于 3.5 时, 随着 PH 值减小, 活性炭对六价铬的还原程度急剧增加, 当 PH=2 时, 还原作用已占主导因素; 当 PH 值大于 5.0 时, 随着 PH 值上升, 活性炭对  $C_r^{6+}$  的吸附能力逐渐下降, 在 PH 值大于 11 时, 活性炭对  $C_r^{6+}$  基本上不吸附。因此, 活性炭对  $C_r^{6+}$  的吸附过程应把 PH 值控制在 3.5~5.0 范围内。

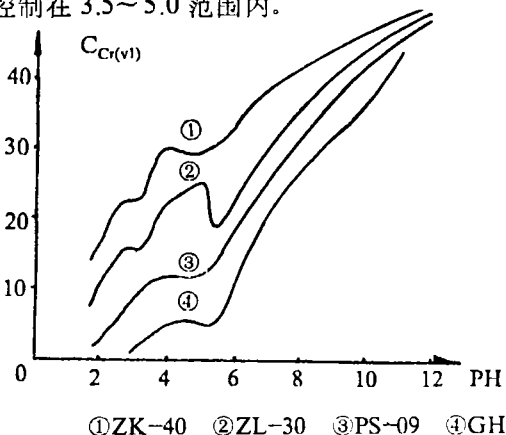


图 1 不同 PH 值时溶液中残余的六价铬

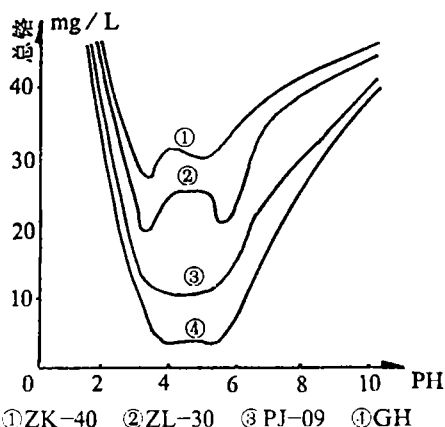
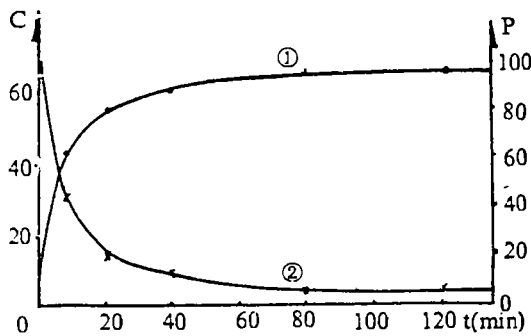


图 2 总铬的残余浓度同溶液 PH 值的关系曲线

## 2.2 吸附速率

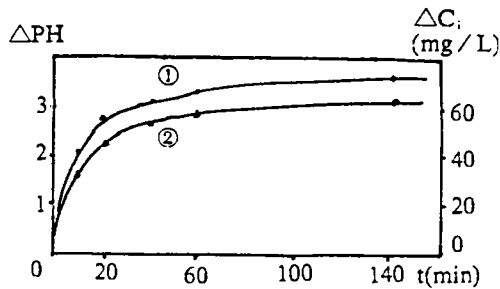
从图3可以看出, 活性炭对  $C_r^{6+}$  的吸附速率在不同时间是不同的, 在吸附初期, 吸附速率很高, 随着吸附的进行, 六价铬浓度的降低, 吸附速率也相应降低。在前5分钟吸附时, 去除率已达43%, 20分钟时累计达80%。在20分钟时有一拐点, 表明吸附时间超过20分钟时, 吸附效果明显下降。因此, 20~25分为经济吸附时间。



①去除率(p)与时间(t)的关系

②残余  $C_r^{6+}$  浓度(c)与时间(t)的关系

图3 去除率残余浓度同时间的关系



①  $\Delta C_r \sim t$

②  $\Delta PH \sim t$

图4  $\Delta PH$  与时间的关系

### 2.3 吸附过程中 PH 值的变化

实验中发现, 在吸附过程中, 开始 PH 值在 3.5~5.5 范围内, 但随着吸附的进行, 溶液的 PH 值会不断上升, 超过 5 时, 就超过了最佳 PH 范围, 导致吸附过程减缓, 甚至于不再进行, 处于平衡状态。实验还发现,  $C_r^{6+}$  浓度的减少与 PH 值上升有一定的一致性, 这与活性炭吸附  $C_r^{6+}$  的机理有关。见图4。

### 2.4 搅拌对吸附效果的影响

从传质理论来看,  $C_r^{6+}$  在活性炭上的吸附过程是一个扩散~吸附过程: ①从溶液中扩散至活性炭表面; ②在活性炭表面一层液膜中扩散; ③在孔内扩散到吸附活性点上; ④在活性点上吸附。通常过程(1)比过程(2)和(3)要快得多, 过程(2)和(3)是速率控制步骤。因此在吸附过程中进行搅拌可减薄活性炭表面液膜的厚度, 增加传质速率, 因而增加吸附效果。

在对比实验中, 在相同条件下, 一组样品静止吸附, 一组在振荡机上振荡吸附, 结果发现, 20分钟后振荡瓶中  $C_r^{6+}$  去除率达83%, 而完全静止的瓶中去除率仅有30.5%。

## 3 新型吸附装置的研制及效果

根据以上实验结果, 在固定床吸附过程中上部吸附后 PH 值逐渐增高, 由于 PH 值超出最佳 PH 值范围, 从而导致固定床下部活性炭吸附速率明显下降, 工作吸附容量也因此减小, 穿透点提前。另外, 固定床吸附时活性炭是固定不动的, 传质速率低, 在有限的吸附时间内, 工作吸附容量难以充分利用。为此, 我们研制了 H-JL 型新型吸附装置, 圆满解决了上述两个问题, 活性炭的工作吸附量大幅度提高。

### 3.1 装置及原理

图 5 是 H-JL 型吸附装置的原理示意图。装置由若干单元组合而成, 每个单元均可进行空气搅拌和自动调节 PH 值。废水先由上部进入第一单元, 经一定时间搅拌吸附后, 靠重力自动进入第二单元, 同时加入适量的酸将已经升高的 PH 值维持最佳范围内。在第二单元吸附一定时间后, 靠重力进入第三单元, 并自动加酸调整 PH 值。每重复一次上述过程, 废水便下降一个单元, 最后从塔底排出。

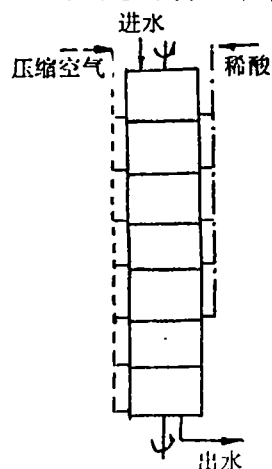
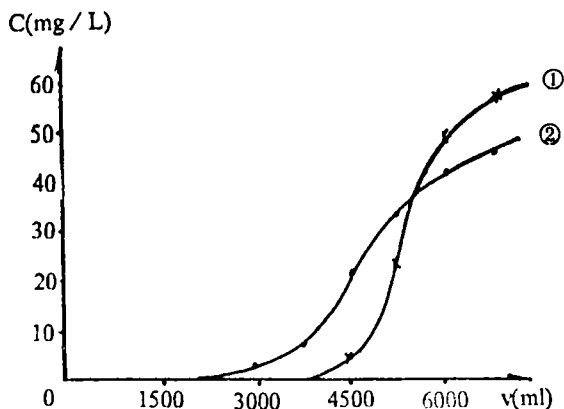


图 5 H-JL 装置原理示意图



① H-JL      ② 固定床

图 6 穿透曲线比较

在每一单元底部均有一转盘, 中间有一转轴, 每转一周, 转盘上的下流口便会同单元底部的下流口重合一次, 此时废水靠重力流至下一单元, 适量的酸液也自动加入。溶液在每个单元中的停留时间和加酸量均可通过转轴的转速而实现自动控制。

### 3.2 运行结果

#### 3.2.1 穿透曲线

图 6 是固定床和 H-JL 吸附装置在进水浓度和装炭量一定情况下穿透曲线的比较, 出水  $C_6^{6+}$  浓度为 0.5ppm 时视为穿透。结果表明, 在同样情况下, 固定床穿透曲线突变不明显, 穿透点出现过早, 穿透后出水浓度上升缓慢, 这样活性炭对  $C_6^{6+}$  的工作吸附容量就比较低; 而 H-JL 吸附装置穿透曲线突变明显, 穿透后出水浓度上升迅速, 说明活性炭的吸附容量得以充分利用, 活性炭的工作吸附量得到提高。

#### 3.2.2 运行结果及分析

表 1 是几次实验的实验结果, 结果表明:

(1) 同固定床相比, 实验条件下 H-JL 吸附装置具有吸附量大、处理流量大、吸附带短等优点。在流量、装炭量一致的情况下单柱工作吸附量比固定床大一倍以上, 这是由于固定床上部吸附后使溶液 PH 值升高, 并且 PH 值大于 5.0, 这样在下部时不再有明显吸附, 使吸附带变长, 穿透点提前, 工作吸附容量降低。而 H-JL 装置正好克服了这一缺点, 能够维持 PH 值至最佳范围, 从而使工作吸附量提高。

(2) 由于 H-JL 吸附装置内吸附带短, 提高了活性炭的工作吸附容量, 因而不需要固定床那样多柱串联。若提高装炭量则 H-JL 装置中活性炭工作吸附容量的增加值比固定床要大。

(3) H-JL 吸附装置操作简单, 弹性大, 易于优化操作。如在吸附初期可以缩短接触时间, 而在后期则可延长吸附时间, 这样可提高处理效果。

表 1 H-JL 吸附装置与固定床对比实验结果

编号	吸附器类型	装炭量(g)	流量(ml / min)	工作吸附量 mg $C_r^{6+}$ / gAC	备 注
1	H-JL	10	3.5	10.3	(1)进水 $C_r^{6+}$ 浓度为 100ppm (2)吸附量是穿透时 平均吸附量, 不是饱和工 作吸附量
	固定床	10	1.7	5.1	
2	H-JL	40	2.9	12.2	
	固定床	40	2.9	6.1	
3	H-JL	64	3.7	17.6	
	固定床	64	3.6	8.5	

4 结论

- 4.1 活性炭吸附  $C_r^{6+}$  的最佳 PH 范围为 3.5~5.0, 低于 3.5 时, 还原作用剧增, 超过 5.0 时, 吸附明显下降。
- 4.2 在吸附过程中, 随着吸附的进行, 一定浓度的  $C_r^{6+}$  溶液 PH 值会上升, 并超过 5.0, 这是导致活性炭吸附量下降的主要因素; 在传统固定床中, 活性炭处于静止状态, 传质效率低, 是影响吸附量的另一因素。
- 4.3 H-JL 新型吸附装置使活性炭吸附过程始终处于最佳状态, 在单柱小试条件下, 活性炭对六价铬的吸附量比固定床提高一倍以上。

参 考 文 献

1 化工部环保办.环境保护法规汇编.1991.3

2 EPA Report 12010. EIE. 11 / 68

3 Huang C.P. and Wu M.H. Chromium Removal by carbon Adsorption, J. WPCF, 10(47)Oct. 1975, 2437-46

4 Miyagava, T. S. Ikeda, and K. Koyama, Removal of Heavy Metals from Waste Water, Japan KoKai 760417(1976), (in Japanese CA085201486 21D)

5 Roersma, R. E., G. J. Alsema, and I. H. Anthonissen, Removal of Hexavelent chromium by Activated Carbon, Belg. Ned. Tijdschr. Oppervle Tech. Met. Series 19, No 2:53-6(1975).

## Study On the Best Process And Adsorber For The Removing of Chromium By Activited Carbon

He Zhengguang  
(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** It is a main factor which leads to the decrease of adsorbative capacity that the PH of solution could increase and exceed the best range (3.5–5.0) as the chromium (VI) is adsorbed by activated carbon. This problem could not be solved in fixed bed and moving bed, so, a new kind of adsorber in which the PH could maintain between 3.5–5.0 was developed, the adsorbative capacity of activated carbon in the adsorber could increase by about one time against that in fixed bed under the experimented circumstance.

**Keywords:** Activated Carbon, Chromium (VI), Adsorbative process, Adsorber.

(上接 71 页)

语的。所以在计算机价格日益降低、计算机应用日益普及、信息的综合利用日益重要的今天，我们在开发辅助管理系统时必须从这方面加以考虑。

### 参 考 文 献

- 1 龚世生. 软件工程导论. 成都电讯工程学院出版社.
- 2 劳诚信. 上海企业计算机辅助管理系统应用的现状与发展. 计算机世界报. 1993年12月

## On Design of Computer Aided Management System

Yang Guo Ying  
(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** The paper analyzed reasons of success and failings in computer aided management systems, indicated that success bases of system is changing concept regular management and people training, main object of systems is general available and maintenance easily nature and information analysis and comprehensive utilization. Development from single-computer and single-subject using to multiple-computer and network comprehensive utilization is trend.

**Keywords:** computer, auxiliary management system