

铬镀废水的活性炭吸附机理探讨

何争光 季 吉

(郑州工业大学水环系) (厦门朝良工业有限公司 361001)

摘要: 研究活性炭对电镀废水中六价铬的吸附机理有助于找到提高活性炭吸附量和再生效率的有效途径。本文在光电子能谱 (ESCA) 等实验基础上, 提出了新的吸附机理, 圆满解释了活性炭的吸附及再生过程, 提出了提高活性炭吸附量的有效途径。

关键词: 活性炭 六价铬 吸附机理,

中图分类号: X783

活性炭对电镀含铬废水有比较好的处理效果。目前, 在国内外已有广泛应用, 如何提高其吸附量及再生效率成为深入探讨的问题, 除了优化操作条件外; 还可以从探讨吸附机理出发, 研究活性炭对六价铬的吸附及再生过程, 把握其关键因素, 建立吸附模式, 以期找到提高活性炭吸附量及再生效率的有效途径。

Frumkin^[1]以及 (Chin - Pao Huang^[2]) 曾认为活性炭表面的 C_xO 和 C_xO_2 官能团同水接触后离解为 OH^- 和 C_x^{2+} 、 C_xO^{2+} , C_x^{2+} 和 C_xO^{2+} 吸附水中六价铬, 而 OH^- 使溶液 PH 值升高。事实上, 活性炭使用前均用稀酸活化, 该机理无法解释活性炭用酸预处理后吸附过程中溶液 PH 值仍然会升高的现象。也就是说, PH 值升高的原因应该是在活性炭吸附六价铬的同时, 溶液中的 H^+ 浓度发生了变化, 而不是在活性炭同水接触后, 吸附六价铬前就已经发生变化。本文对此进行了探索研究。

1 材料与设备

1. 1 主要试剂和材料

K_2CrO_4 (AR), H_2SO_4 (AR), 活性炭 (煤制型)。

1. 2 主要仪器

光电子能谱仪 (ESCALAB MK II) 英国 VG 公司

721 分光光度计 上海第三分析仪器厂

2 实验方法

2. 1 活性炭表面官能团的 ESCA 分析

该分析由长春应用化学研究所光电子能谱室完成。

2. 2 活性炭表面官能团的化学分析

称一定重量的经氢氟酸、硫酸、双氧水预处理过的活性炭样品置于 250ml 的锥形瓶中，用一定浓度的 NaOC_2H_5 、 NaOH 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 等溶液分别进行滴定，并计算出 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等官能团的含量以及总酸量。

3 结果与讨论

3.1 六价铬的水化学

经理论计算，当六价铬浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{mal/L}$ 时，六价铬的存在形态与 PH 值的关系如图 1 所示。当 $\text{PH} = 3.5 - 5.0$ 时，六价铬主要以 HCrO_4^- 存在；当 $\text{PH} > 5.0$ 时， CrO_4^{2-} 逐渐成为主要形式；当 $\text{PH} < 3.5$ 时， H_2CrO_4 为主要存在形式。由于不同形式有不同的吸光度，所以吸光度的变化也可反映出其形态的变化情况，见图 2。

3.2 H^+ 在吸附过程中的作用

活性炭对六价铬的吸附要求有一个适宜的 PH 值范围，一般为 $3.5 - 5.0$ 。超过 5.0 时，吸附量下降，超过 8 时几乎不再吸附。低于 3.45 时，六价铬便被还原为三价铬，如图 3 所示。另外，随着六价铬被活性炭吸附，溶液的 PH 值会升高。吸附达到平衡时溶液的 PH 值往往会超过 5.0 。这说明 H^+ 参与了六价铬的吸附过程， H^+ 浓度的减少，是导致 PH 值上升的原因。如图 4 所示。

3.3 预处理方式对吸附量的影响

运用正交实验得出氢氟酸、双氧水、硫酸对活性炭进行预处理的适宜浓度分别为 5% 、 2% 、和 10% ，在此条件下预处理过的活性炭对六价铬的吸附效果见图 5。由图 5 可以看出，氢氟酸处理过的活性炭对六价铬的去除率大幅度提高；氧化预处理后的活性炭对六价铬的去除率也有明显提高，但不如氢氟酸处理效果好。

3.4 活性炭表面官能团的化学分析和光电子能谱分析

表 1 和表 2 是用化学滴定法和光电子能谱法 (ESCA) 对不同活性炭样品表面官能团的测定结果。结果表明：(1) 化学滴定法和光电子能谱法测定结果基本一致，即同硫酸预处理

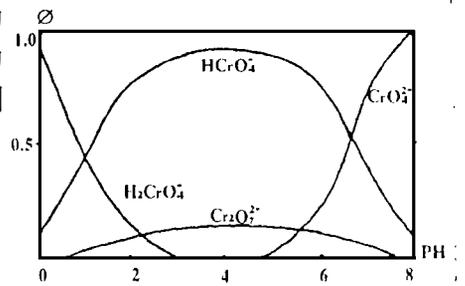


图 1 六价铬的形态分布 ($C = 1 \times 10^{-3} \text{mal/L}$) Fig. 1 Distribution Curve of Chromium(VI)

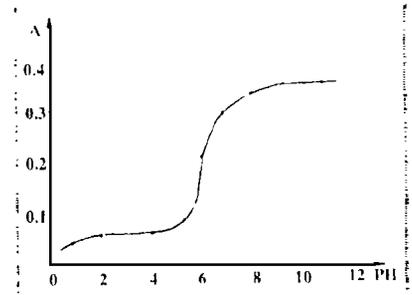


图 2 不同 PH 值时六价铬的吸光度 Fig. 2 Effect of PH on A of Chromium (VI)

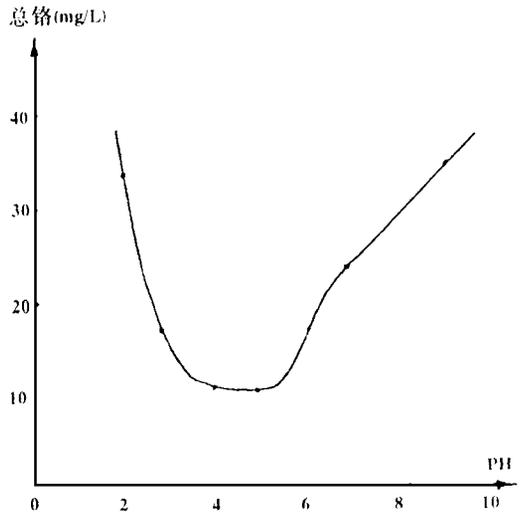


图 3 吸附与溶液 PH 值的关系 Fig. Effect of PH in Solution on Adsorption

理过的样品相比较，无论是氢氟酸处理过的还是 H₂O₂ 处理过的样品中，-COOH 所占比例增加，C=O 占比例减少，其它官能团含量基本不变。

(2) 化学分析结果进一步表明，-COOH 官能团中主要是弱酸性 -COOH 含量增加。

(3) 氢氟酸处理过的活性炭对六价铬吸附量的提高幅度远大于表面含氧官能团的增加幅度。这说明 F 元素的参与是提高吸附量的关键因素。

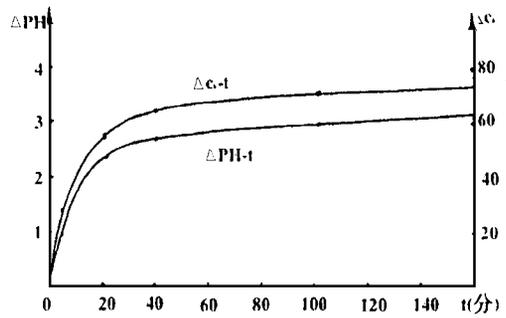


图 4 吸附过程中 PH 的变化 Fig. 4 The Change of PH in the Course of Adsorption

表 1 表面官能团的化学分析

Table 1 Chemical Analysis of Functional Group

样品	表面官能团含量 (mmol/g)				
	总酸量	-COOH (弱)	-COOH (强)	-OH	C=O
5% HF 处理	0.79	0.46	0.06	0.10	0.17
2% H ₂ O ₂ 处理	0.74	0.35	0.00	0.19	0.20
10% H ₂ SO ₄ 处理	0.745	0.30	0.06	0.08	0.305

表 2 表面官能团的 ESCA 分析

Table 2 ESCA Analysis of Functional Group

占碳面积 (%)	分峰峰位 (ev)	285.0	286.0	287.8	289.0
	对应结构	CH ₂ , C=C	C-O	C=O	COOH
1. 10% 硫酸预处理		57.6	16.6	14.9	10.9
2. 5% 氢氟酸预处理		57.4	16.8	11.5	16.1
3. 2% 双氧水预处理		56.8	13.2	13.9	14.3
同 1. 且吸附 14mgCr/g		51.3	22.4	12.1	14.2

3. 5 氟、铬二元素在活性炭表面存在形态分析

运用光电子能谱能够对活性炭表面元素的存在情况进行分析。光电子能谱提供的信息表明：铬在活性炭表面存在的形态为六价；氟元素在活性炭表面没有形成配位键或共价键；经氢氟酸处理过的活性炭样品中，氧原子同氟原子个数比为 1:1.4，即氟原子数比氧原子数多出 40%。

4 吸附机理的建立

根据以上实验结果，我们建立了以下吸附机理：

- (1) 六价铬先以物理吸附形式富集在活性炭内表面附近；
- (2) 活性炭以含氧官能团尤其是酸性-COOH 为主要活性点，其它高电负性的元素存在时，也是主要活性点；
- (3) 高电负性元素及其官能团以氢键形式吸附 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 。

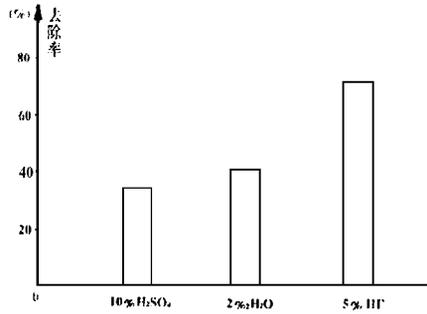
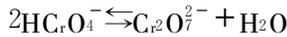


图5 预处理方式对去除率的影响 Fig. 5 Effect of retreatment on Removal Efficiency

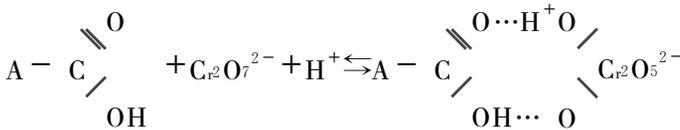
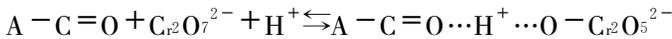
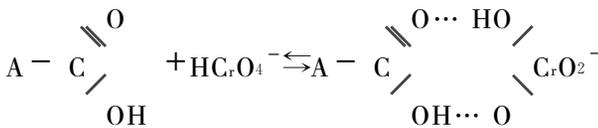
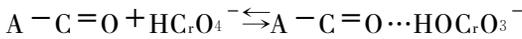
5 对吸附及再生过程的解释

5.1 对吸附过程的解释

低浓度六价铬在 PH = 3.5 - 5.0 时，主要以 $HCrO_4^-$ 形式存在，当 $HCrO_4^-$ 通过物理吸附在活性炭表面富集时，会出现下列平衡：



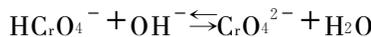
$HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 同活性炭表面含氧官能团形成如下形式的氢键：



这样，由于吸附过程消耗 H^+ ，溶液的 PH 值才会升高；由于只有 $Cr-O$ 才会消耗溶液中的 H^+ ，所以 H^+ 的消耗低于六价铬的吸附量。PH < 3.5 时，由于还原作用明显增强，六价铬被还原为三价铬，不能形成氢键，故吸附量下降；PH > 5 时，溶液中 H^+ 浓度降低，且六价铬主要以 CrO_4^{2-} 形式存在，因此，吸附量也下降。

5.2 对再生过程的解释

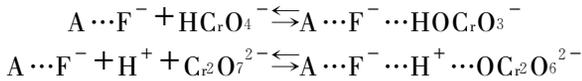
用碱液再生时，溶液中以 OH^- 为主， $HCrO_4^-$ 转变为 CrO_4^{2-} ：



由于氢键被破坏，导致六价铬以 CrO_4^{2-} 形式解吸下来，活性炭得到再生。

5.3 对氢氟酸处理后吸附量大幅度提高的解释氢氟酸低浓度时也是一种强酸，具有酸预

处理的效果；同时，F 又是强电负性的元素，同氧一样很容易形成氢键，因而大幅度提高了对铬的吸附量。



6 结论

- (1) 活性炭是通过氢键吸附六价铬的。
- (2) 通过对活性炭进行预处理，在其表面增加高电负性的元素，将有利于提高活性炭对六价铬的吸附量。

参考文献

- 1 Frumkin¹⁸A¹⁸On the Absorption of Electrolyte on Activatad Coal Kolloid Z ²Ger. ¹⁴. 5118.123 21930.14.
- 2 Huang C. P. and M. H. Wu¹⁸Chromium Removal by Carbon Absorption J. WPCF ¹⁸10 24714.2437 21975.14.

Study on the Adsorption Mechanism of Activated Carbon in Electroplating Effluent

He Zhengguang JiZhe

Zhengzhou Uniuersity of technology Dept. of hydraulic and environmental engineering⁽⁶⁾ *Chao Liang Limited Company of industiy in Xiamen*⁽⁶⁾

Adstract In this paper¹⁸a new adsorption mechanism of chromium on activated carbon is advanced on the basis of ESCA and other experiments. It could explain satisfactorily how the chromium are adsorbed on and regeneration efficiency would be improved¹⁸too.

Keywords Activated carbon Chromium ²V1¹⁴. Adsorption Mechanism.