

钢渣对水溶液中铬的吸附及其动力学研究

王 帅, 谢 丽, 周 琪

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 以钢渣为吸附剂去除溶液中的铬, 考察了 pH、钢渣投量及粒径、转速等因素对钢渣吸附效果的影响, 并结合吸附动力学和扩散模型及钢渣的矿物组成变化探讨了钢渣对 Cr(III) 的吸附去除机理。结果表明, 钢渣对 Cr(III) 具有明显的吸附去除效果, 且不受溶液 pH 值的影响; 当体系中存在还原剂 Fe(II) 时, Cr(VI) 可被还原为 Cr(III) 而被钢渣吸附去除; 在转速为 180 r/min 的条件下, 钢渣对 Cr(III) 的吸附过程遵循 Lagergren 一级吸附速率方程及 Weber-Morris 颗粒内扩散模型, 此时钢渣内扩散是吸附过程的主要控制步骤, 且 Cr(III) 的初始浓度越高则吸附速率越低; X 射线荧光 (XRF) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析结果表明, 铬在钢渣上的吸附去除主要是通过生成铬氧化物以及钢渣中的 Ca、Fe 等元素生成难溶化合物来实现的。

关键词: 钢渣; 铬; 吸附; 动力学模型

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602 (2009) 03 - 0054 - 04

Adsorption Properties and Kinetics of Chromium from Aqueous Solution by Steel Slag

WANG Shuai, XIE Li, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Steel slag was used as sorbent to remove chromium from aqueous solution. The influences of pH, dosage and diameter of steel slag, agitation speed on the adsorption effect of steel slag were investigated. The removal mechanisms of Cr(III) by steel slag were studied based on the adsorption kinetics, diffusion models and variation of mineral composition of steel slag. The results show that the effective Cr(III) removal by steel slag is not affected by pH. Cr(VI) is reduced to Cr(III) and then removed by steel slag when the reducer Fe(II) exists in the system. The removal efficiency of Cr(III) can be improved by increasing steel slag dosage, decreasing steel slag diameter and increasing agitation speed. At the agitation speed of 180 r/min, the adsorption of Cr(III) on the steel slag can be described by the Lagergren first-order kinetic model and the Weber-Morris intraparticle diffusion model, where steel slag internal diffusion is the rate-determining step of adsorption. Furthermore, the adsorption rate is decreased with the increase of initial Cr(III) concentration. The results of XRD and XRF analysis show that chromium is adsorbed and removed by the formation of chromium oxides and Cr/Ca/Fe oxides.

Key words: steel slag; chromium; adsorption; kinetic model

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50608056); 上海市科委项目 (062307038)

近年来,随着冶金、电镀、制革、油漆、印染、制药等生产废水的大量排放,使水环境中铬等重金属的污染急剧加重,对人类健康和生态环境造成严重危害。废水中的铬主要以 Cr(VI) 和 Cr(III) 两种形式存在,目前对含铬废水的处理多采用物理化学方法,如化学沉淀、吸附、膜处理、离子交换等,其中吸附工艺因操作简单和各类廉价吸附剂的发展,在含铬废水处理中应用较为广泛。炼钢过程中产生的固体废弃物——钢渣,由于含有一定的金属成分和孔隙结构,并且生态风险性小,近几年被广泛用作废水处理中的吸附剂。Drizo 等研究发现钢渣是一种很好的化学除磷吸附材料,在超过 180 d 的连续运行条件下能将废水中的磷完全去除^[1]。Nehrenheim 等^[2]利用钢渣处理含 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Pb 、 Cr 离子的废水,发现钢渣对这些金属离子的吸附效果很好,且其吸附速率比松树皮的快。宁丰收等用钢渣对含铬废水进行处理,并对处理后的钢渣进行了固化安全研究,发现固化后的钢渣可以作为普通建材或填埋处置^[3]。目前大部分研究都集中在钢渣以及相关因素对含铬废水去除率的影响方面,而对于铬在钢渣中的赋存状态以及钢渣对铬的吸附去除机理还鲜有报道。因此,笔者选用钢渣为研究对象,考察了钢渣对不同价态铬的去除率,以及 pH 、钢渣投量、转速等对钢渣吸附性能的影响,同时结合吸附动力学方程和处理前后钢渣的矿物组成探讨了钢渣吸附去除铬的机理。

1 材料和方法

1.1 试验材料

钢渣取自上海宝山钢铁股份有限公司,经过简单筛分后研磨,过不同目数的标准筛得到不同粒径的钢渣。对钢渣进行 X 射线荧光 (XRF) 半定量分析,发现钢渣主要含有 Ca 、 Fe 、 Mg 、 Si 等元素;对其进行 X 射线衍射 (XRD) 物相分析表明,钢渣中主要含有 CaO 、 Ca(OH)_2 、 CaFe_2O_7 等物质。

重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、三氯化铬 (CrCl_3)、硫酸亚铁 (FeSO_4) 均为分析纯。试验中的溶液均用去离子水配制,母液放置在冰箱中于 4°C 下冷藏保存,使用时按比例稀释。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验

量取 100 mL 的含铬溶液于 250 mL 的聚丙烯锥形瓶中,投加一定质量的钢渣,密封后置于水浴恒温振荡器中回旋振荡一段时间 (如无特别说明,转速

为 180 r/min,温度为 28°C),然后在 3 500 r/min 下离心 10 min,过 $0.45\ \mu\text{m}$ 纤维素膜后测定滤液中铬的浓度。空白试验不投加钢渣,方法同上。样品均做平行试验,试验数据为平均值。离心分离后的钢渣真空冻干后进行 XRF 半定量分析与 XRD 分析。

1.2.2 解吸附试验

取上述试验条件下吸附饱和后的钢渣溶于蒸馏水中,定容至 100 mL,用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值分别为 5、7、9,在 28°C 、180 r/min 条件下振荡 2 h 后测定溶液中铬的溶出量。

1.3 测定方法

铬浓度用原子吸收分光光度法测定,波长为 357.87 nm,空气流量为 10.00 L/min,乙炔流量为 3.30 L/min,测试前加入 NH_4Cl ,以增加火焰中的氯离子,使铬生成易于挥发和原子化的氯化物,并抑制 Fe 、 Al 、 Mg 等的干扰。 pH 值使用 pH 计测定。使用 XRF 分析仪对钢渣组成进行半定量分析,钢渣粉末在 900°C 下焙烧 2 h 去碳后压片测定。钢渣矿物组成采用 XRD 分析仪分析,铜靶连续扫描,扫描角度为 $3^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 钢渣对不同价态铬的吸附去除效果

向不同初始浓度的铬溶液中投加 5 g/L 的钢渣 (30 目),考察钢渣对 Cr(VI) 和 Cr(III) 的去除效果,结果见图 1。

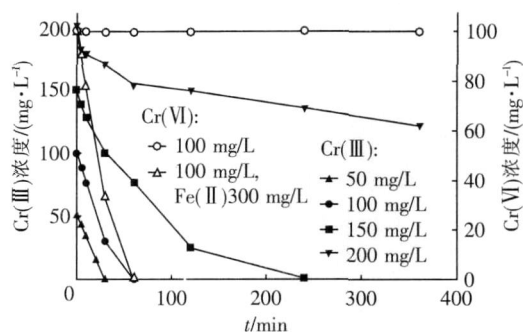


图 1 钢渣对不同初始浓度的 Cr(III) 和 Cr(VI) 的去除效果

Fig 1 Removal effects of Cr(III) and Cr(VI) with different initial concentration by steel slag

由图 1 可知,钢渣对 Cr(III) 有明显的吸附去除效果,随着反应时间的增加, Cr(III) 的浓度不断降低,低浓度 (50、100 mg/L) 的 Cr(III) 在 90 min 内均被完全去除,而高浓度 (150、200 mg/L) 的 Cr(III) 则需要更长的时间才能得以完全去除,钢渣对 Cr(VI) 无明显的去除效果,但当溶液中存在 Fe(II) 时,可

将 Cr(VI)还原为 Cr(III)进而被钢渣吸附去除,这与宁丰收等^[3]的研究结果一致。

2.2 pH对Cr(III)去除效果的影响

在 Cr(III)初始浓度为 100 mg/L、钢渣 (30 目) 投量为 5 g/L、反应时间为 2 h 的条件下,用 HCl 和 NaOH 调节反应溶液初始 pH 值为 2~12,并以不投加钢渣的 Cr(III)溶液作为空白,考察了 pH 对钢渣去除 Cr(III)的影响,结果如图 2 所示。

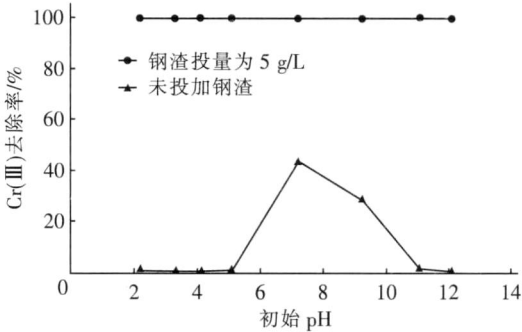


图 2 pH对钢渣去除 Cr(III)的影响

Fig 2 Effect of pH on removal of Cr(III) by steel slag

由图 2 可知,溶液初始 pH 值的变化对钢渣去除 Cr(III)的影响不大,对 Cr(III)的去除率 >99%,且反应后溶液的 pH 值均能缓冲至 6~12 范围内,这主要与钢渣的强碱性有关,CaO 是钢渣含有的典型碱性物质,可以在酸性条件下调节废水的 pH 值。对比空白试验发现,未投加钢渣的体系仅在 pH 值为 5.5~10.5 时对 Cr(III)有去除效果,pH 值为 7 时对 Cr(III)的去除率最高 (43.0%)。根据 Cr(III)的水解常数^[4],pH 值 <4 时,Cr(III)主要以离子态存在;pH 值为 6.5~10 时,Cr(III)主要以 Cr(OH)₃ 沉淀形式存在;继续提高溶液的 pH 值,则 Cr(OH)₃ 水解为可溶性的 Cr(OH)₄⁻,因此,在未投加钢渣且 pH 值为 5.5~10.5 时,Cr(III)主要通过形成 Cr(OH)₃ 沉淀而被去除。

2.3 钢渣的投量、粒径对吸附 Cr(III)的影响

向 100 mg/L 的 Cr(III)溶液中投加不同质量的 30 目钢渣,反应 2 h 后测定溶液中 Cr(III)的浓度。结果表明,当钢渣投加量 <20 g/L 时,对 Cr(III)的去除率随着钢渣投量的增加而逐渐增大,尤其是当钢渣投加量 <4 g/L 时,对 Cr(III)的去除率增幅较大。为进一步考察钢渣粒径对 Cr(III)去除效果的影响,向 100 mg/L 的 Cr(III)溶液中分别投加 10、30、100 目的钢渣 (投量均为 5 g/L),结果发现,随着

钢渣粒径的减小,对 Cr(III)的去除率明显提高,反应 2 h 后 30 目钢渣对 Cr(III)的去除率 >99%。由此可见,增加钢渣投量或减小钢渣的粒径,均可提高对 Cr(III)的去除率。

2.4 转速对Cr(III)去除效果的影响

在 Cr(III)初始浓度为 100 mg/L、钢渣 (30 目) 投量为 5 g/L、反应时间为 2 h 的条件下,考察不同转速对 Cr(III)去除效果的影响,结果如图 3 所示。

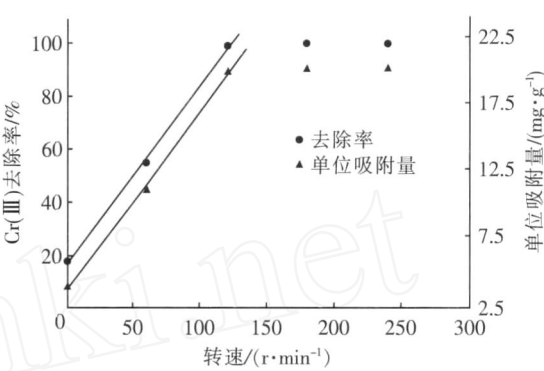


图 3 转速对钢渣去除 Cr(III)的影响

Fig 3 Effect of agitation speed on removal of Cr(III) by steel slag

由图 3 可知,当转速从零增加到 120 r/min 时,钢渣对 Cr(III)的去除率和单位吸附量均呈线性增加,当转速为 120 r/min 时,对 Cr(III)的去除率可达 99.0% 以上,单位吸附量达到 19.8 mg/g。继续加大转速,对 Cr(III)的去除率稳定在 99% 以上,从恒定的单位吸附量可知钢渣对 Cr(III)的吸附已达到平衡。

2.5 钢渣对Cr(III)的吸附机理

吸附速率是评价吸附剂性能的一个重要因子,主要受液膜扩散和颗粒内扩散的影响。为了探讨 Cr(III)在钢渣表面的吸附动力学和扩散传质过程,对钢渣 (30 目) 投量为 5 g/L、转速为 180 r/min 时不同初始浓度的 Cr(III)在钢渣上的吸附试验数据分别采用 Lagergren 一级和二级吸附速率方程及 Weber - Morris 颗粒内扩散模型进行拟合。结果表明,Lagergren 二级吸附速率方程无法对数据进行拟合,而 Lagergren 一级吸附速率方程和 Weber - Morris 模型对数据的拟合效果较好,吸附参数见表 1。

由表 1 可以看出,Lagergren 一级吸附速率方程对数据的拟合相关性较好,相关系数 >0.95;比较理论平衡吸附量 (q_e) 与实测的平衡吸附量,发现两者相差不大,误差 <15%,进一步证明 Cr(III)在钢渣

上的吸附行为可以用 Lagergren 一级吸附动力学描述;一级吸附速率常数随着初始浓度的增加而减小,说明初始浓度越高则吸附速率越低。

表 1 钢渣对 Cr(Ⅲ)的吸附速率参数

Tab 1 Parameters for adsorption of Cr(Ⅲ) by steel slag

Cr(Ⅲ) 初始浓 度 / (mg · L ⁻¹)	实测平 衡吸附 量 / (mg · g ⁻¹)	Lagergren 一级 吸附速率方程			Weber - Morris模型	
		K_1 / min ⁻¹	q_e / (mg · g ⁻¹)	R^2	K_{ad} / (mg · g ⁻¹ · min ^{-1/2})	R^2
50	10	0.059 4	10.9	0.965 9	2.613 7	0.990 6
100	20	0.041 0	21.3	0.988 8	3.283 7	0.992 6
150	30	0.018 4	34.4	0.977 8	2.158 6	0.976 9
200	40	0.001 6	36.8	0.957 3	0.930 5	0.953 1

由表 1 还可以看出,Weber - Morris模型对数据的线性拟合效果较好,相关系数均大于 0.95,说明钢渣内部扩散是吸附过程的控制步骤;拟合直线几乎都经过原点,表明液膜扩散过程进行得相当迅速,其对吸附速率的影响基本可以忽略;颗粒内扩散常数 (K_{ad})随着 Cr(Ⅲ)初始浓度的增加而减小,说明初始浓度越高则内扩散速率越低,进而导致吸附速率的降低,这与采用 Lagergren 一级吸附速率方程拟合时得出的结果一致。

2.6 Cr(Ⅲ)在钢渣中的赋存形态

取粒径 <50 μm 的钢渣吸附 Cr(Ⅲ),将吸附饱和后的钢渣真空冻干后进行 XRF 半定量分析,结果发现钢渣中 Cr 元素的含量大大增加 (从 0.14% 增加到 13.5%),成为含量最多的三种元素之一。对钢渣进一步进行 XRD 物相分析发现,Cr 元素主要以 Cr₂O₃、CrO₃ 以及 Ca₃(CrO₄)₂、Ca₂FeCrO₅ 的形式存在。由此表明,Cr(Ⅲ)在钢渣上的吸附去除是通过生成铬氧化物以及和钢渣中的 Ca、Fe 等元素生成难溶化合物而实现的,这种结合相当紧密,在 pH 值分别为 5、7、9 的条件下对已达到吸附饱和的钢渣进行解吸附试验,均未能检测到 Cr(Ⅲ)的溶出。

3 结论

① 钢渣对 Cr(Ⅲ)的吸附去除效果明显,在钢渣 (30 目)投量为 5 g/L、转速为 180 r/min 的条件下,初始浓度分别为 50、100 mg/L 的 Cr(Ⅲ)均可在 90 min 内被完全吸附去除。当体系中存在还原剂 Fe(Ⅱ)时,Cr(VI)可以先被还原为 Cr(Ⅲ)而被钢渣吸附去除。

② pH 值对钢渣吸附去除 Cr(Ⅲ)的影响不大,增加钢渣的投量、减小钢渣的粒径、增大转速可提高钢渣对 Cr(Ⅲ)的吸附去除率。

③ 当转速为 180 r/min 时,钢渣对 Cr(Ⅲ)的吸附过程遵循 Lagergren 一级吸附速率方程及 Weber - Morris 颗粒内扩散模型,此时钢渣内扩散是吸附过程的控制步骤,且 Cr(Ⅲ)的初始浓度越高则吸附速率越低。

④ XRF、XRD 分析结果表明,钢渣对铬的吸附去除主要是通过生成铬氧化物以及和钢渣中的 Ca、Fe 等元素生成难溶化合物来实现的。

参考文献:

[1] Drizo A, Forget C, Chapuis R P, et al Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite[J]. Water Res, 2006, 40 (8): 1547 - 1554.

[2] Nehrenheim E, Gustafsson J P. Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments [J]. Bioresour Technol, 2008, 99 (6): 1571 - 1577.

[3] 宁丰收,游霞,杨海林,等. 钢渣预处理含铬废水及其废渣与铬渣的固化 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7 (4): 120 - 123, 131.

[4] Fahim N F, Barsoum B N, Eid A E, et al Removal of chromium (Ⅲ) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste [J]. J Hazard Mater, 2006, 136 (2): 303 - 309.

E - mail: sally_xieli@gmail. com

收稿日期: 2008 - 09 - 28

保护自然 保护水源 行胜于言