

活性炭吸附脱除水中重金属离子的应用研究

蒋倩雯¹, 朱晴晴¹, 吴欣妍², 葛瑞¹, 李婷¹, 蔡文婷¹, 吴飞跃¹, 朱凤霞¹

¹淮阴师范学院, 江苏省环境功能材料工程实验室, 江苏 淮安

²江苏省淮阴中学教育集团新淮高级中学, 江苏 淮安

收稿日期: 2023年3月20日; 录用日期: 2023年4月21日; 发布日期: 2023年4月28日

摘要

本文首先介绍了水中重金属离子对环境和人体的危害, 然后分析讨论了活性炭对污水中重金属离子的吸附作用。活性炭对重金属离子的吸附多为化学吸附和单分子层吸附, 文中重点阐述了活性炭对铬离子、铜离子、镉离子的吸附机理, 不同的吸附条件对重金属离子的吸附效果影响显著, 因而还讨论了活性炭对重金属离子吸附脱除的优化条件。此外, 还综合分析了活性炭的研究现状并对其未来的研究和发展提出了展望。

关键词

活性炭, 重金属, 污水

Study on the Application of Activated Carbon Adsorption to Remove Heavy Metal Ions from Water

Qianwen Jiang¹, Qingqing Zhu¹, Xinyan Wu², Rui Ge¹, Tin Li¹, Wentin Cai¹, Feiyue Wu¹, Fengxia Zhu¹

¹Jiangsu Engineering Laboratory for Environment Functional Materials, Huaiyin Normal University, Huai'an Jiangsu

²Huaiyin Middle School Education Group Xinhuai High School, Huai'an Jiangsu

Received: Mar. 20th, 2023; accepted: Apr. 21st, 2023; published: Apr. 28th, 2023

Abstract

This paper introduces the harm of heavy metal ions to the environment and human body, and analyzes the adsorption effect of activated carbon on heavy metal ions in sewage. The adsorption

文章引用: 蒋倩雯, 朱晴晴, 吴欣妍, 葛瑞, 李婷, 蔡文婷, 吴飞跃, 朱凤霞. 活性炭吸附脱除水中重金属离子的应用研究[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(2): 455-460. DOI: 10.12677/aep.2023.132057

mechanism of activated carbon on chromium, copper and cadmium ions was expounded, and the optimal adsorption conditions were discussed. For modified activated carbon, the adsorption methods are mostly chemical adsorption and monolayer adsorption. Different adsorption conditions have a significant effect on the adsorption of heavy metal ions by activated carbon. In addition, the research status of activated carbon is objectively analyzed and the future research and development are prospected.

Keywords

Activated Carbon, Heavy Metal Ions, Sewage

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

近年来,随着全球工业化的加速发展,生态环境日渐恶化,生活污水、工业废水中有害物质对人类健康的威胁愈发严重,水环境治理技术的研究也逐渐成为科研工作者关注的一个焦点问题[1]。重金属离子是水体中常见且危害较大的污染源,从水体中去除重金属离子常用的方法有化学沉淀法、膜分离法、离子交换法、电解法、活性炭吸附法等,化学沉淀法操作简单,但安全、有效的螯合沉淀剂的选择还需要深入探索。通常情况下,单纯使用化学沉淀法的出水仍无法满足相关水质标准,因此凝聚-絮凝常作为辅助工艺以提高出水水质;电化学法耗电量大,对于高浓度重金属离子不经济;离子交换法脱除效果好,可回收重金属,但是工艺能耗大,工艺成本较高。相比较而言,吸附是一种高效的传统去除法,有容易制备、操作方便、能多次循环使用等优点,在设计 and 运行方面有很大优势。

其中,活性炭治理技术因其具有的优异吸附性能和发达的孔隙结构,应用活性炭在吸附脱除水体中的悬浮颗粒物、重金属等物质的同时,在在污水除臭、除味等净化领域也具有重要的意义和广阔的应用前景[2] [3] [4]。由于活性炭本身所具备的特性已不能满足其在多个特定领域的大规模应用的现代工艺要求[5],对于活性炭在不同水体中的选择性吸附成为了活性炭应用研究的一个重点问题,而研究者通过改变活性炭制备过程中形成的孔隙结构并设计其表面官能团,或优化其原有的功能特性,可较好实现活性炭定向吸附。其中,表面官能团在活性炭的定向选择吸附过程中发挥了重要作用。一般认为,影响活性炭吸附性能的表面官能团主要分为含氧官能团和含氮官能团。而活性炭的表面含氧官能团又可分成三个组别:碱性、酸性和中性含氧官能团。碱性官能团主要包括-CH₂⁻、-NH₂或-CHR-基;酸性官能团包括羟基(-OH)、羧基(-COOH)和羰基(-C=O);中性官能团主要为醌型羰基。如果活性炭含氧量高,则其酸性越强,这也使得其具有较好的阳离子交换能力。活性炭表面存在的含氮官能团主要为酰胺基、乳胺基、亚胺基等结构,这些官能团的存在使活性炭具有阴离子交换能力以及碱性特征[6] [7]。基于以上的活性炭表面官能团的设计机理,诸多研究人员对活性炭进行功能化改性,本文基于此对活性炭的应用研究加以分析讨论。

2. 污水中重金属离子的吸附脱除

随着工业生产的快速发展和规模扩大,其产生的工业污水治理所面临的压力也越来越大,稍有不慎,工业污水中的重金属离子和其它有害物质将通过所污染的水体,经饮水、食物、生产生活活动接触和摄入进入人体,而极大地危害人们的身体健康。吸附法是一种高效的重金属离子去除方法,其设计和运

行方面具有较大优势。在吸附法中, 活性炭的使用历史最久、种类最多、应用最广泛。活性炭对重金属离子的吸附机理目前尚无明确统一的说法, 但通常用以下四种机理进行表述[8] [9]: 一是活性炭表面官能团与重金属离子发生质子或离子交换; 二是活性炭表面官能团与重金属离子之间发生络合反应, 在活性炭表面形成复杂、稳定的络合物; 三是自发的氧化还原反应或活性炭与重金属离子之间发生电荷转移; 四是金属离子与活性炭微晶 π 电子之间的静电相互作用。对于不同金属离子, 活性炭对其吸附机理也有所不同, 例如, 活性炭表面含氧官能团对于铬离子的吸附显得尤为重要, pH 不同铬离子存在的形态也有所不同, 这也会导致活性炭表面基团对不同形态下的铬离子吸附效果不同。对于铜离子而言, 接枝了可与铜离子发生络合反应基团的活性炭吸附效果远远大于仅靠物理吸附的活性炭的吸附效果。因此, 对于不同重金属离子, 其吸附机理的研究意义重大。

2.1. 对 Cr(VI)的吸附

水体中铬离子是化工废水中常见重金属离子之一, 其主要来源于金属加工、电镀、制革等行业, 工业污水中其化合价多呈现正三价和正六价[10] [11] [12], 六价铬在水体中较稳定, 三价铬可吸附在固体物质上而存在于沉积物(底泥)中。两者均具有毒性, 六价铬的毒性比三价铬约高 100 倍, 属于强致癌突变物质, 可诱发肺癌和鼻咽癌[13] [14]。目前, 在国内外处理含铬废水主要有化学沉淀[15]、离子交换[16]、电解还原[17]、萃取[18]和吸附[2]等常用方法中, 吸附法因其设备费用和处理费用较低而被广泛应用。

为寻求更低廉、易获取的活性炭原料, 相关学者对化工污泥研究后发现, 化工污泥中的有机质含量丰富, 可作为活性炭的制备原料, 将化工污泥制备活性炭还可同时实现其固体废弃物的资源化利用。赵芝清等[19]分别以生活污水污泥和工业废水污泥为原料, 通过高温拓孔制得的两种活性炭对污水中 Cr(VI) 的去除率均可达 99%; 柯玉娟等[20]通过热解剩余污泥制备得到的活性炭对污水中 Cr(VI)的最大去除率达 99.9%。更有学者对活性炭进行功能化改性, 对其吸附机理进行了更加深入的研究。马叶等[21]利用 10%的硝酸对活性炭改性并考察其对废水中铬离子(VI)的吸附效果。结果表明随着 pH 增大, 溶液中 Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 形式存在, 同等量下的 Cr(VI), CrO_4^{2-} 结合的含氧官能团比 HCrO_4^- 多, 降低了吸附量, 同时溶液中 OH^- 易与活性炭表面酸性官能团结合, 减少了对 CrO_4^{2-} 的吸收, 因此, 在进行 Cr(VI)吸附操作时, 应将处理溶液维持在弱酸性, 以强化活性炭对 Cr(VI)的吸附能力。此外, 作者对改性后活性炭进行热力学参数研究, 其 Cr(VI)的吸附为化学吸附, 改性后活性炭吸附反应的自发程度提高, 这也表明了改性手段对活性炭吸附能力的影响。李依丽等[22]用硫酸改性活性炭, 并考察了活性炭吸附 Cr(VI)的影响因素。其研究表明, 改性后活性炭吸附方式为单分子层吸附, 当所用硫酸浓度较低、氧化时间较短时可有效去除活性炭孔道内的灰分和杂质, 同时还可提高活性炭表面含氧官能团含量, 从而增加 Cr(VI)的吸附效果; 当硫酸浓度过高或氧化时间过长, 则可能会引起活性炭的孔隙结构坍塌。左卫元等[23]利用氯化铁溶液作为改性剂, 通过浸渍 - 焙烧的方法负载铁氧化物, 其研究表明, 在 25°C 下、pH 为 3, 吸附时间 300 min 时, 所制备的活性炭对 Cr(VI)的去除率为 91.4%, 其吸附机理服从准二级动力学方程, 且溶液的 pH 越低, 铁改性活性炭对 Cr(VI)的去除率越高。

2.2. 对 Cu(II)的吸附

在电子工业的印刷电路板生产、有色金属冶炼、金属矿山开采、印染、化工、电镀、机械加工生产水、废旧电池垃圾处理等过程都会产生含有大量铜离子的废水, 高浓度含铜离子废水若未经处理直接排入水体, 不仅影响水体自净、污染环境, 而且被人体过量摄入时还会导致癌症的发生[24] [25]。含铜离子废水的处理方法笼统地来讲有化学法、物理化学法和生物法[26]。当处理重金属离子浓度含量较高时, 通常会用化学法; 而废水中重金属离子浓度含量较低时, 通常用物理化学法。在物理化学法中, 吸附是最

重要也是应用最广泛的一种方法。

吕游[27]利用乙二胺四乙酸二钠(EDTA- Na_2)和 O_3 对活性炭分别进行改性, 其研究表明, 改性后的活性炭比表面积和孔容均有所减小, 物理吸附作用虽然有所降低, 但显著提升了表面化学吸附作用此外, 其活性炭的再生处理研究表明, 活性炭经单一的硝酸再生达不到理想的结构, 而经氢氧化钠-硝酸的联合再生活性炭对 Cu(II) 的去除率反而上升到 87.2%。这可能是由于 NaOH 与 Cu(II) 的化学作用力强于 Cu(II) 与羟基的作用力, 使得 Cu(II) 被洗脱下来, 同时的硝酸存在使活性炭的对 Cu(II) 吸附能力得到进一步增强。其对氢氧化钠-硝酸再生后活性炭的红外光谱分析中发现的其表面羧基含量增多, 这也从侧面证实了再生后活性炭对 Cu(II) 的吸附性能得到提升。贡飞[28]通过硝酸铁溶液浸渍-加热法对颗粒活性炭进行改性, 其研究结果也表明, 经硝酸铁溶液改性后的活性炭其比表面略有减小, 平均孔径略有增加, 但其酸性含氧官能团总量有所增加, 极性增强, 吸附重金属离子能力得到提升。

2.3. 对 Cd(II) 的吸附

水体中镉主要来源为: 金属镉矿的采选、冶炼、电镀、陶瓷、医药、染料及电镀等工业废水的非法超标排放[29]等。镉类化合物是脂溶性物质, 具有毒性和生物富集性, 进入生物体内后不会随生命体的新陈代谢排出, 其特性为在生物体内富集, 最终对生物体造成不良影响[30]。目前, 含镉废水的处理方法有多种, 主要有物理化学处理法、植物修复方法以及生物修复方法。活性炭吸附净化污水是目前有效处理含镉废水一种物理化学吸附方法。

M.R. Mostafa [31] 以稻壳分别制备了水蒸气活化和氯化锌活化的两种活性炭, 并用不同浓度的硫酸处理吸附溶液中的镉, 其吸附等温线为 Langmuir 型, 镉离子吸附最适宜 pH 为 7。Xinling Xie [32] 等用线性聚乙烯亚胺对活性炭进行改性, 负载量为 10wt%, 活性炭的 XPS 分析表明其吸附主要发生在 PEI/AC 表面的 $-\text{NH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 基团上。线性聚乙烯亚胺改性后的活性炭对镉离子吸附能力提高了四倍, 吸附过程表现出单分子层吸附特征。此外, 当溶液中存在铜离子和铅离子时, 活性炭对镉离子的吸附能力减弱, 这可能与金属离子半径的大小有关。离子半径越小, 越容易吸附。Chukwunonso O. Aniagorl [33] 等人探究了活性炭吸收 Cd(II) 的多种影响因素。作者指出吸附剂表面存在一些含氧官能团有利于镉离子的吸附, 如羧基、羟基和醚基, 这些含氧官能团有利于金属离子的螯合。随着 pH 值的增加(从 pH 值 2.0 到 pH 值 5.0), 吸附的吸附质量显著增加, 这归因于 pH 值 $>$ pHPZC (即更基本的 pH 值)时炭表面的脱质子化。

3. 结论和展望

综上所述, 对活性炭表面进行化学改性可极大提高活性炭对重金属离子的吸附效果, 含氧官能团有助于重金属离子的吸附, 此时, 主要呈现出单分子层吸附特征。活性炭对 Cr(VI) 的吸附效果与水体中 pH 密切相关, pH 在较低的情况下 Cr(VI) 处于 HCrO_4^- , 其结合的含氧官能团比 CrO_4^{2-} 少, 同时, OH^- 易与活性炭表面酸性官能团结合, 减少了对 CrO_4^{2-} 的吸收, 因此, 维持水体弱酸性有助于活性炭对 Cr(VI) 的吸附。酸性及碱性官能团对于 Cu(II) 和 Cd(II) 的吸附均有所提高, 当多种重金属离子共存时, 离子半径越小, 越容易吸附。

目前, 处理重金属离子普遍使用沉淀法, 然而其成本较高、流程复杂且容易产生二次污染。相比之下, 简单易得的活性炭吸附法具有良好的应用前景。然而活性炭来源较多, 需要找到一种性能上、经济上最适宜的原料制备活性炭。此外, 活性炭的改性及吸附机理复杂多样, 且工业废水成分复杂, 可能产生不同金属离子的竞争吸附, 这也需要更深入地研究其吸附机制。在工业化应用时, 粉末活性炭容易造成管道堵塞, 因此考虑将活性炭成型, 再进行动态吸附实验研究, 可控因素也会更加全面。在活性炭制备及再生时需要使用化学试剂, 且容易产生废气, 因此, 如何避免二次污染也成为活性炭吸附法应用中

需要重视和解决的一个问题。

参考文献

- [1] 蒋以元, 柯真山, 张昱, 等. 城市污水再生利用中的消毒问题研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(1): 16-18.
- [2] Gosh, P.K. (2009) Hexavalent Chromium [Cr(VI)] Removal by Acid Modified Waste Activated Carbons. *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.121>
- [3] Calace, N., Di Muro, A., Nardi, E., et al. (2002) Adsorption Isotherms for Describing Heavy-Metal Retention in Paper Mill Sludges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 5491-5497. <https://doi.org/10.1021/ie011029u>
- [4] Acharya, J., Sahu, J.N., Sahoo, B.K., et al. (2009) Removal of Chromium(VI) from Wastewater by Activated Carbon Developed from Tamarind Wood Activated with Zinc Chloride. *Chemical Engineering Journal*, **150**, 25-39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.035>
- [5] 沈哲琦, 张锐, 王磊, 等. 具有二氧化碳响应性的纳米球形聚电解质刷的制备及其乳化性能[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(2): 175-181.
- [6] 范延臻, 王宝贞. 活性炭表面化学阴[J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 2629.
- [7] Tamai, H., Yoshizawa, N. and Ymada, Y. (1997) Coal-Based Activated Carbons Prepared with Organometallics and Their Mesoporous Structure. *Energy & Fuels*, **11**, 327-330. <https://doi.org/10.1021/ef9601475>
- [8] Walczyk, M., Swiatkowski, A., Pakula, M., et al. (2005) Electrochemical Studies of the Interaction between a Modified Activated Carbon Surface and Heavy Metal Ions. *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, 123-130. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-2399-0>
- [9] Swiatkowski, A., Pakula, M., Binial, S., et al. (2004) Influence of the Surface Chemistry of Modified Activated Carbon on Its Electrochemical Behaviour in the Presence of Lead Ions. *Carbon*, **42**, 3057-3069. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.043>
- [10] 周加祥, 刘铮. 铬污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(4): 52-56.
- [11] 陆昌淼, 马世豪, 张忠祥. 污水综合排放标准详解[M]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [12] Pellerin, C. and Booker, S.M. (2000) Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavy Weight. *Environmental Health Perspectives*, **108**, A402. <https://doi.org/10.1289/ehp.108-a402>
- [13] Duranoglu, D., Trochimczuk, A.W. and Beker, U. (2010) A Comparison Study of Peach Stone and Acrylonitrile Divinylbenzene Copolymer Based Activated Carbons as Chromium(VI) Sorbents. *Chemical Engineering Journal*, **165**, 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.054>
- [14] Gupta, S. and Babu, B.V. (2009) Removal of Toxic Metal Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Equilibrium, Kinetics and Regeneration Studies. *Chemical Engineering Journal*, **150**, 352-365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.013>
- [15] Zhou, X.J., Korenaga, T., Takahashi, T., et al. (1993) A Process Monitoring/Controlling System for the Treatment of Wastewater Containing Chromium(VI). *Water Research*, **27**, 1049-1054. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90069-T](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90069-T)
- [16] Tiravanti, G., Petruzzelli, D. and Passino, R. (1997) Pretreatment of Tannery Wastewaters by an Ion Exchange Process for Cr(III) Removal and Recovery. *Water Science and Technology*, **36**, 197-207. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0518>
- [17] Seaman, J.C., Bertsch, P.M. and Schwallie, L. (1999) *In Situ* Cr(VI) Reduction within Coarse-Textured, Oxide-Coated Soil and Aquifer Systems Using Fe(II) Solutions. *Environmental Science & Technology*, **33**, 938-944. <https://doi.org/10.1021/es980546+>
- [18] Pagilla, K.R. and Canter, L.W. (1999) Laboratory Studies on Remediation of Chromium-Contaminated Soils. *Journal of Environmental and Engineering*, **125**, 243-248. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1999\)125:3\(243\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:3(243))
- [19] 赵芝清, 管济民, 余孝云. 不同类型污泥对 Cr(VI)的吸附及其影响因素[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(12): 76-78.
- [20] 柯玉娟, 陈泉源, 张立娜. 污泥活性炭的制备及其对溶液中 Cr⁶⁺的吸附[J]. 化工环保, 2009, 29(1): 75-79.
- [21] 马叶, 刘斌, 孙楠, 等. 改性活性炭对水中铬离子(VI)的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2672-2676.
- [22] 李依丽, 尹晶, 杨珊珊. 硫酸改性污泥活性炭对水中 Cr⁶⁺的吸附[J]. 北京工业大学学报, 2014, 40(6): 932-937.
- [23] 左卫元, 仝海娟, 史兵方. 改性活性炭对废水中铬离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 45-50.
- [24] 祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [25] 王绍文. 重金属废水治理技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 3140.

- [26] 刘有才, 钟宏, 刘洪. 重金属废水处理技术研究现状与发展趋势[J]. 广东化工, 2005(4): 3639.
- [27] 吕游. 改性活性炭对含铜废水吸附性能及其机理研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [28] 贡飞. 硝酸铁改性活性炭的制备及其对 Cu²⁺、Pb²⁺的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [29] 张微微, 万素琴, 梁斌, 谢国建. 含铅含镉废水处理技术[J]. 现代冶金, 2013, 41(5): 64-66.
- [30] 戴世明, 吕锡武. 镉污染的水处理技术研究进展[J]. 安全与环境工程, 2006, 13(3): 63-65+71.
- [31] Mostafa, M.R. (1997) Adsorption of Mercury, Lead and Cadmium Ions on Modified Activated Carbons. *Adsorption Science & Technology*, **15**, 551-557. <https://doi.org/10.1177/026361749701500801>
- [32] Xie, X., Gao, H., Luo, X., *et al.* (2019) Polyethyleneimine Modified Activated Carbon for Adsorption of Cd(II) in Aqueous Solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, Article ID: 103183. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103183>
- [33] Aniagor, C.O., Elshkankery, M., Fletcher, A.J., *et al.* (2021) Equilibrium and Kinetic Modelling of Aqueous Cadmium Ion and Activated Carbon Adsorption System. *Water Conservation Science and Engineering*, **6**, 95-104. <https://doi.org/10.1007/s41101-021-00107-y>