

# Method of Removing $Sb^{2+}$ from Mine Water by Acid Modified Activated Carbon Adsorption

Guozhong Huang, Jianqing Zhou\*

Department of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing  
Email: [zhouwen826@163.com](mailto:zhouwen826@163.com)

Received: Oct. 17<sup>th</sup>, 2014; revised: Nov. 12<sup>th</sup>, 2014; accepted: Nov. 25<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

---

## Abstract

To meet “The Environmental Quality Standard for Surface Water” III kind of water standard requirement, according to the characteristic of low concentration  $Sb^{2+}$  is difficult to remove, we mainly adopt acid modified activated carbon two-stage adsorption process to deal with  $Sb^{2+}$ . Adsorbent optimization experiment, single factor and orthogonal test determine that acid modified activated carbon works well for  $Sb^{2+}$  remove, with the optimal processing parameters as pH is 5, adsorption time is 2.0 h, coagulant dosage is 5 g/L. BET, SEM analysis showed the specific surface area increased, reducing impurity, channel unblocked. In addition, Boehm concluded that acidic surface functional groups increased obviously. Finally, the fit of the adsorption isotherm for modified activated carbon and  $Sb^{2+}$  follows Langmuir adsorption isotherm which belongs to monolayer coverage. It obeys a pseudo-second order kinetic model and the correlation coefficient is 0.994.

## Keywords

Mine Wastewater, Modified Activated Carbon, Isothermal Adsorption Curve, Dynamic Model

---

# 酸改性活性炭对含锑矿坑废水的吸附研究

黄国忠, 周建情\*

北京科技大学土木与环境工程学院, 北京

\*通讯作者。

Email: \*[zhouwen826@163.com](mailto:zhouwen826@163.com)

收稿日期: 2014年10月17日; 修回日期: 2014年11月12日; 录用日期: 2014年11月25日

## 摘要

为使矿井废水达到地表三类水的排放要求, 针对低浓度 $\text{Sb}^{2+}$ 难以去除的特点, 我们主要采用酸改性活性炭两级吸附工艺对 $\text{Sb}^{2+}$ 进行吸附处理。通过吸附剂优选实验, 单因素和正交试验确定了, 酸改性活性炭在pH值为5, 吸附时间为2.0 h, 投药量为5 g/L时能使 $\text{Sb}^{2+}$ 降到0.02 mg/L以下, 达到地表水III类水体标准。BET、SEM机理分析表明, 酸改性活性炭比表面积得到增大, 杂质减少, 孔道被疏通; Boehm滴定法得出酸性表面官能团的含量明显增加。酸改性活性炭对 $\text{Sb}^{2+}$ 的吸附情况符合Langmuir方程, 吸附属于多单层覆盖; 其吸附过程遵循准二级动力学模型, 相s关系数达到0.994。

## 关键词

矿井废水, 改性活性炭, 等温吸附曲线, 动力模型

## 1. 引言

矿坑废水的治理是地下矿山开采所必需解决的问题, 其中重金属离子的去除对于生态环境的修复以及水资源的回收和利用具有非常重要的意义。矿坑水的特点是废水量大、水流时间长; 排水点分散、水质水量随季节和气候变化较大; 富含多种金属离子[1]。锑及锑化合物对人体及生物具有慢性毒性和致癌性[2] [3]。所以对锑的废水必须进行有效处理以使其中锑的含量降低到符合相关排放标准。国内外学者对包括 $\text{Sb}^{2+}$ 在内的重金属治理问题进行了大量的研究, 开发出了多种重金属废水处理方法, 但都存在诸多问题。本文研究针对含锑的废水, 通过不同吸附的必选和改性来选择合适的吸附剂和改性方法[4]-[7], 并对改性吸附剂的吸附过程进行吸附参数的优化, 确定最优的吸附条件, 使最终出水 $\text{Sb}^{2+}$ 能达到地表三类水的标准, 消除废水外排对生态环境带来的危害, 使水资源得到充分的回收和利用, 最终达到节能减排的目的。通过扫描电镜考察经改性前后吸附剂的结构变化, 观察在其表面结构的改变[8]对吸附锑重金属离子的影响, 并对改性吸附剂的吸附平衡曲线和动力方程进行了分析。

## 2. 试验材料和方法

### 2.1. 工艺流程

本实验选择使用酸改性活性炭吸附柱的两级吸附进行动态试验的研究, 具体的工艺流程图见图1。

### 2.2. 实验材料

实验所用废水来自广西高峰矿业股份有限公司的矿坑水, 见表1。

### 2.3. 实验方法

#### 2.3.1. 吸附剂比选试验及改性实验

活性炭、硅藻土、沸石、活性氧化铝等都是实验室常用吸附剂, 酸改性方法: 将四种吸附剂分别浸渍于酸溶液中(1 mol/L HCl)和碱溶液中(1 mol/L NaOH), 水浴加热搅拌5 h, 每15分钟搅拌一次, 待样品冷却后, 加纯水反复洗至pH值稳定在7左右。洗涤后的样品放入120℃的烘箱干燥, 冷却, 干燥保存待用。

### 2.3.2. 运行参数优化实验

用 HCl 调节 pH 值为 3、4、5、6、7，设定反应温度为室温，振荡频率为 160 r/min，活性炭投放量为 5 g/L，吸附时间为 2 h。吸附完成后静置过滤取上清液测定剩余离子浓度，并计算去除率与吸附容量。用 HCl 调整 pH 值为 5，设定反应温度为室温，振荡频率为 160 r/min，活性炭投放量为 5 g/L，吸附时间分别为 0.25 h、0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h。吸附完成后静置过滤取上清液测定剩余离子浓度，并计算去除率与吸附容量。活性炭投药量分别为 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L、6 g/L、7 g/L；分别吸附完成后静置过滤取上清液测定剩余离子浓度，并计算去除率与吸附容量，以确定最优 PH、吸附时间、吸附剂投加量等参数。

### 2.3.3. 机理分析实验

为了研究沸石和活性炭改性前后各项性能的变化，本试验主要从表面结构、表面官能团数量等参数进行分析。静态吸附容量是描述和预测吸附剂的吸附性能的重要指标选用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来进一步分析其吸附性能[9]。用 Lagrange 准一级和准二级动力学方程[10]进行拟合，求取吸附速率常数，从而探讨其吸附机制。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 改性比选实验结果分析

图 2 分析得出，吸附剂经酸改性比碱改性后对  $\text{Sb}^{2+}$  的离子去除效果好，四种吸附剂中，活性炭经酸改性后对  $\text{Sb}^{2+}$  去除效果最好，剩余  $\text{Sb}^{2+}$  离子浓度为 0.04 mg/L，去除率为 98.26%，吸附容量为 0.45 mg/g，主要选择酸改性作为活性炭后续改性方法，改变参数条件，研究其对  $\text{Sb}^{2+}$  去除效果。

### 3.2. 酸改性活性炭运行参数优化

#### 3.2.1. 单因素轮换优选试验结果分析

由图 3 分析可知：随着 pH 值升高，活性炭吸附效果先升高后有所降低。当 pH 为 5 时，吸附效果最好，剩余  $\text{Sb}^{2+}$  离子浓度降到 0.02 mg/L 以下，去除率为 99.13%，吸附容量为 0.46 mg/g。这是因为在 pH

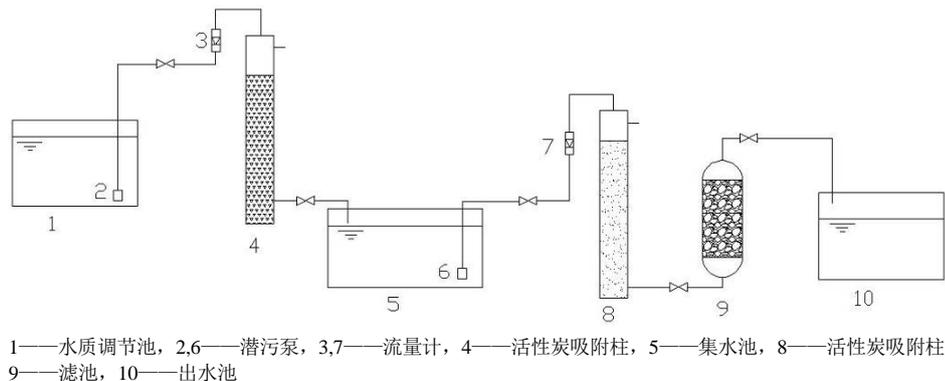


Figure 1. Process flow diagram

图 1. 工艺流程图

Table 1. Pit water characteristics of Gaofeng

表 1. 高峰矿坑水特性

检测指标	六价铬	$\text{Sb}^{2+}$	氨氮	pH
mg/L	<0.004	2.3	<0.02	7.5

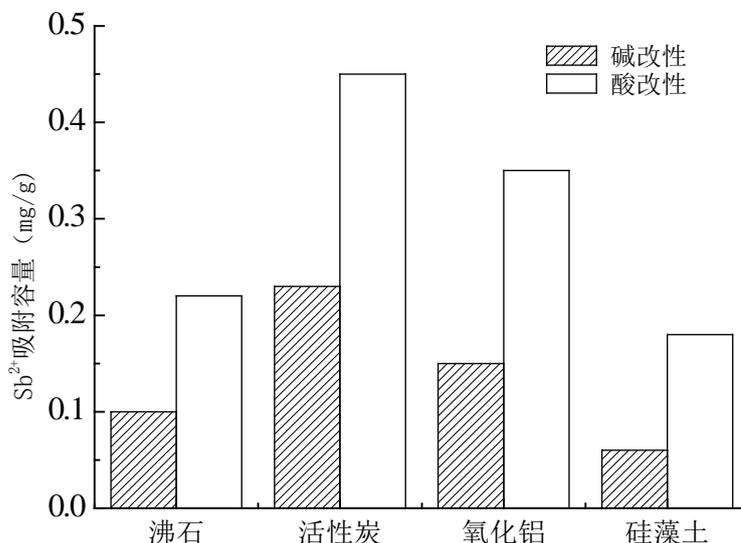


Figure 2. The Sb<sup>2+</sup> adsorption capacity of four kinds adsorbent

图 2. 四种吸附剂的 Sb<sup>2+</sup> 吸附容量

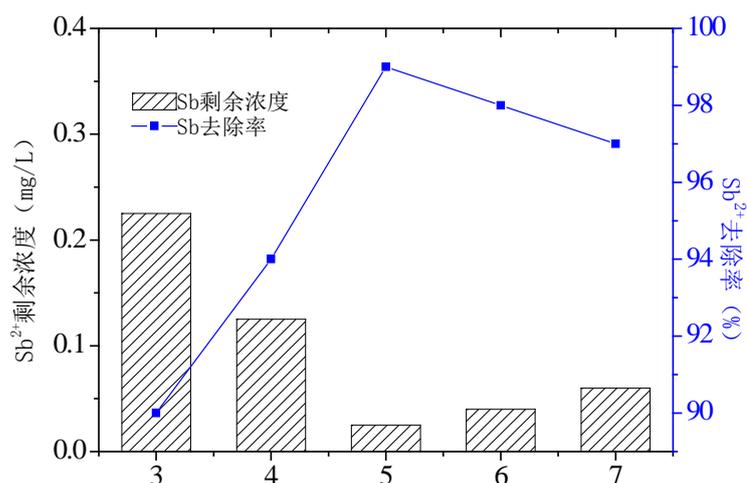


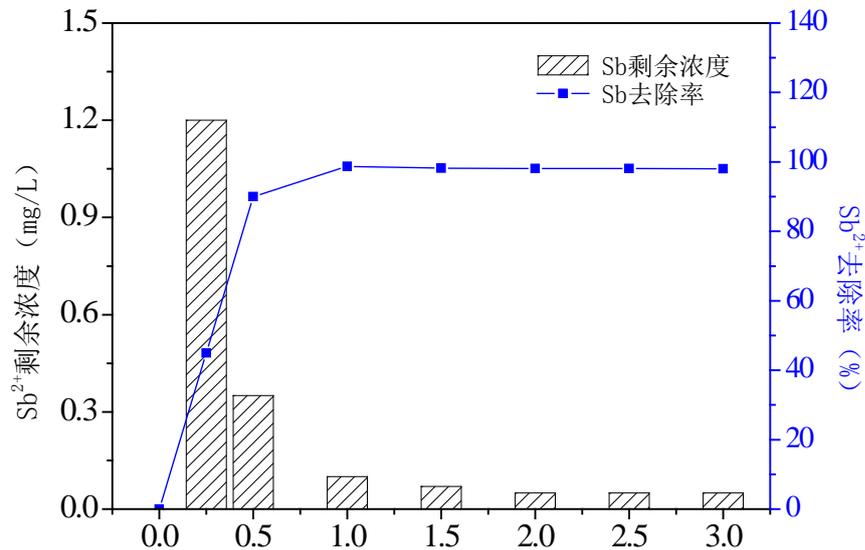
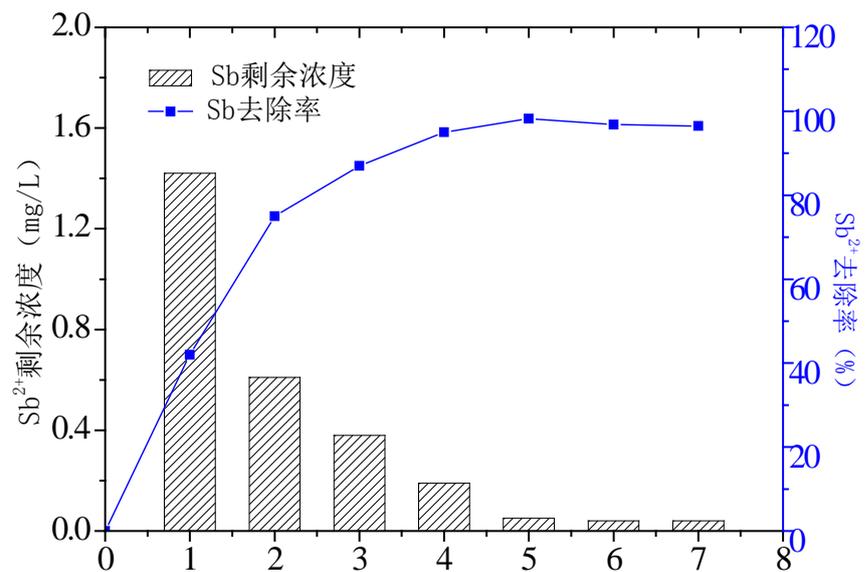
Figure 3. Sb<sup>2+</sup> removal effect along with PH value change

图 3. Sb<sup>2+</sup> 去除效果随 PH 值变化图

值很小的时候, 溶液中存在大量的  $H^+$  离子, 活性炭表面的  $-CHO$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-C=O$  会跟溶液中的  $H^+$  结合, 改变了活性炭表面的亲和性, 此时, 活性炭的有效活性中心被  $H^+$  占据, 重金属离子没有充分被吸附, 所以吸附量相对较低。随着溶液的 pH 值的升高, 跟活性炭表面官能团结合了的  $H^+$  会发生离解, 使得大量的活性中心暴露在外面, 重金属离子将占据这些活性中心而有效地被吸附, 所以吸附量是随着 pH 值的增大而增大的。但是随着 pH 值继续增大, 溶液中的  $OH^-$  与金属离子的化学作用力增大, 导致吸附量的相对下降。

由图 4 分析可知: 随吸附时间的延长, 水中重金属离子的去除率得到提高, 分为快速吸附和缓慢吸附两个过程, 吸附时间 0~1.0 h 内, 吸附效率升高最快, 1.0~1.5 h 时, 吸附效率减慢, 去除效率的提高不再明显, 2 h 后, 吸附达到平衡状态。当吸附时间达 1.5 h 后,  $Sb^{2+}$  降到 0.03 mg/L, 去除率为 98.70%, 此时的活性炭吸附容量为 0.45 mg/g, 达到了地表水 III 类水体标准。

由图 5 分析可知: 随着活性炭投加量的增加, 改性活性炭对  $Sb^{2+}$  去除率有较大的提高, 这主要是因

Figure 4. Sb<sup>2+</sup> removal efficiency with the adsorption time variation图 4. Sb<sup>2+</sup>去除效果随吸附时间变化图Figure 5. Sb<sup>2+</sup> removal effect with adsorbent change图 5. Sb<sup>2+</sup>去除效果随投药量变化图

为吸附是通过  $\text{Sb}^{2+}$  与各种活性炭的表面活性官能团结合而达到去除的效果, 投加的活性炭越多, 表面活性官能团就越多, 能吸附更多的  $\text{Sb}^{2+}$ , 从而去除率一直升高。当投药量达 5 g/L 以后, 去除效果提高不明显, 由于单位表面活性官能团结合趋于饱和, 所以再增加活性炭的投加量对于去除  $\text{Sb}^{2+}$  提高不明显。本试验中, 当投药量达 5 g/L 时,  $\text{Sb}^{2+}$  降到 0.04 mg/L, 去除率为 98.26%, 此时的吸附容量为 0.45 mg/g, 达到了地表水 III 类水体标准。所以, 选取 5 g/L 为改性活性炭最佳投药量。

### 3.2.2. 正交优选试验结果分析

从表 2 中极差可以看出, 由于  $R_A > R_B > R_C$ , 所以影响吸附效果的主次是: 活性炭投放量 > 吸附时间 > pH 值。由 A 因素列:  $k_3 > k_2 > k_1$ , B 因素列:  $k_2 > k_3 > k_1$ , C 因素列:  $k_1 > k_2 > k_3$ , 所以当活性炭投放量为 6 g/L, 吸附时间为 2 h, pH 为 5 时  $\text{Sb}^{2+}$  去除效果最好, 即优方案为  $A_3B_2C_1$ 。

**Table 2.** Results of orthogonal test of  $\text{Sb}^{2+}$  removal and data analysis  
**表 2.** 正交试验  $\text{Sb}^{2+}$  离子去除结果及数据分析表

试验号	活性炭投放量(g/L)	吸附时间(h)	pH	剩余 $\text{Sb}^{2+}$ 浓度(mg/L)	$\text{Sb}^{2+}$ 去除率(%)
1	4	1.5	5	0.16	93.04
2	4	2.0	6	0.12	94.78
3	4	2.5	7	0.15	93.48
4	5	1.5	6	0.08	96.52
5	5	2.0	5	0.02L	99.13
6	5	2.5	7	0.04	98.26
7	6	1.5	7	0.06	97.39
8	6	2.0	6	0.03	98.70
9	6	2.5	5	0.02L	99.13
$K_1$	281.31	286.95	291.30		
$K_2$	293.91	292.62	290.01		
$K_3$	294.36	290.88	289.14		
$k_1$	93.77	95.65	97.10		
$k_2$	97.97	97.54	96.67		
$k_3$	98.12	96.96	96.38		
极差 R	4.35	1.88	0.72		

## 4. 酸改性活性炭吸附机理分析

### 4.1. 酸改性活性炭的表观化学形貌分析

从图 6 看出, 酸改性活性炭 b 图与原活性炭 a 图相比有显著的变化, 原活性炭表面杂质较多, 孔隙过小, 表面较平滑, 虽然有凹凸不平, 但是结构整体差异性较小。活性炭经酸活化改性后, 出现了许多塌陷和大小不等的孔洞, 孔容积得到增大, 杂质减少, 并削弱了原来层间的键力, 层状晶格裂开, 层间距增大, 孔道被疏通, 吸附性能得到提高。

### 4.2. 改性活性炭表面含氧官能团的变化情况分析

通过化学官能团和形貌分析可以知道, 活性炭表面存在  $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{OH}$  等官能团, 改性后的表面官能团结构和比表面积有显著变化, 见表 3。酸改性后的活性炭酸性官能团数量从  $1.06 \text{ mmol/g}$  上升到  $1.27 \text{ mmol/g}$ , 从而可知改性使得酸性官能团数量增多, 比表面积由  $661$  增大到  $783 \text{ m}^2/\text{g}$ , 增加了约  $18.4\%$ , 理论上增加了活性炭对于金属离子的吸附能力。活性炭的吸附性依赖于其表面化学结构, 经改性后活性炭表面生成更多的含氧官能团, 如羧基( $-\text{COOH}$ )、内酯基( $-\text{COOR}$ )、酚羟基( $-\text{OH}$ )等, 增加了活性炭表面的酸性基团的含量, 含氧官能团能与  $\text{Sb}^{2+}$  发生化学吸附, 使活性炭对  $\text{Sb}^{2+}$  的吸附作用增强。

### 4.3. 吸附平衡曲线分析

用酒石酸锑钾配制  $\text{Sb}^{2+}$  离子浓度分别为  $0.5 \text{ mg/L}$ 、 $1.0 \text{ mg/L}$ 、 $1.5 \text{ mg/L}$ 、 $2.0 \text{ mg/L}$ 、 $2.5 \text{ mg/L}$ 、 $3.0 \text{ mg/L}$ 、 $3.5 \text{ mg/L}$ 、 $4.0 \text{ mg/L}$ 、 $4.5 \text{ mg/L}$ 、 $5.0 \text{ mg/L}$  的溶液各  $200 \text{ mL}$ , 酸改性活性炭的投放量为  $5 \text{ g/L}$ , 调节 pH 为 5, 设定反应温度为室温, 振荡频率为  $160 \text{ r/min}$ , 恒温振荡  $1.5 \text{ h}$ , 吸附完成后静置过滤取上清液测定剩

余  $Sb^{2+}$  离子浓度，并计算吸附容量，结果见图 7，分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对实验数据进行拟合，数据分析结果如图 8、图 9 各吸附等温线方程的参数如表 4 所示。

根据 Langmuir 吸附线性等温式和 Freundlich 吸附线性等温式对试验数据进行线性拟合，结果表明：酸改性活性炭对  $Sb^{2+}$  的吸附等温线与 Langmuir 方程拟合的较好，相关系数  $R^2$  可以达到 0.968，说明活

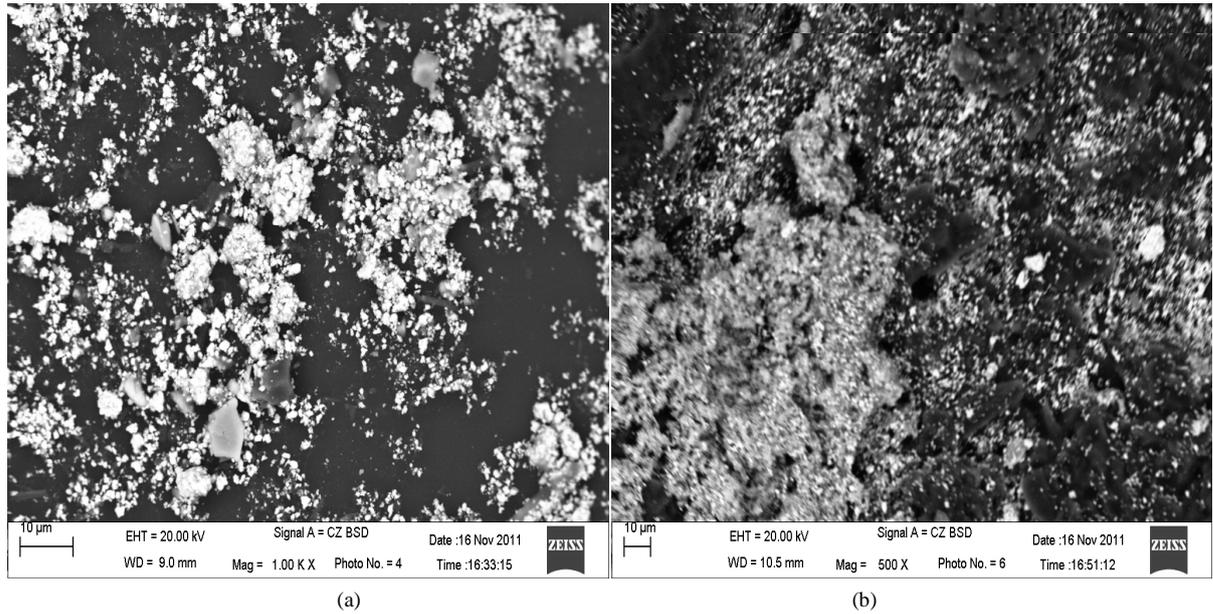


Figure 6. Activated carbon SEM before and after modification  
图 6. 活性炭改性前后的 SEM 图

Table 3. Boehm titration results table of before and after the modification activated carbon (mmol/g)  
表 3. 改性前后活性炭的 Boehm 滴定结果表(mmol/g)

活性炭	羧基	内酯基	酚羟基	酸性官能团总量	碱性官能团	比表面积
未改性	0.56	0.18	0.32	1.06	0.25	661
酸改性	0.68	0.20	0.39	1.27	0.21	783

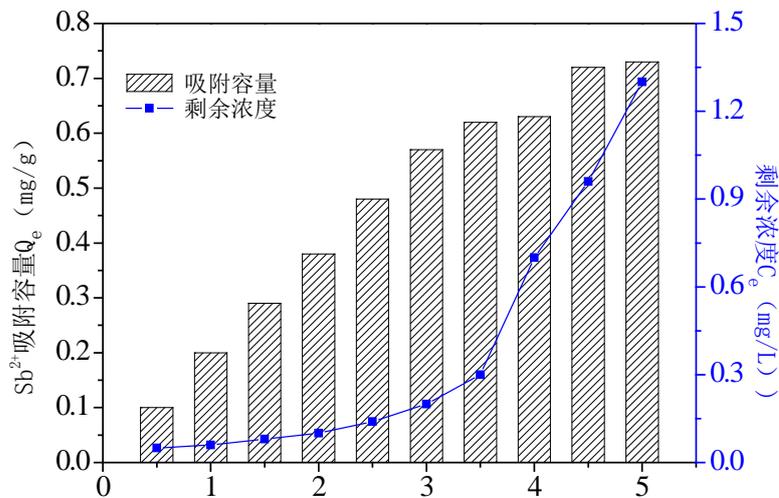
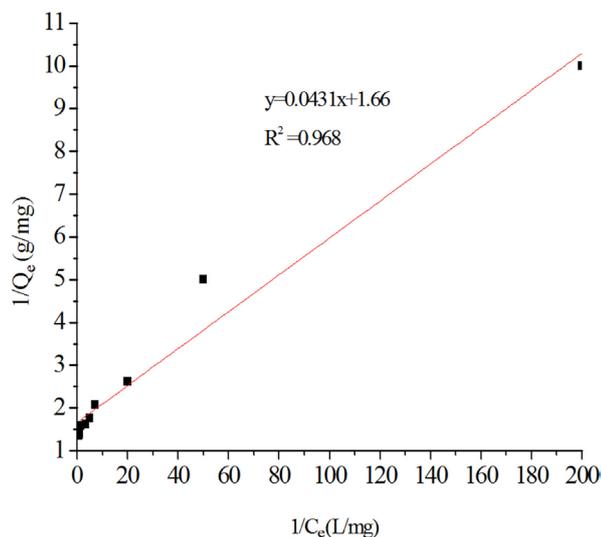
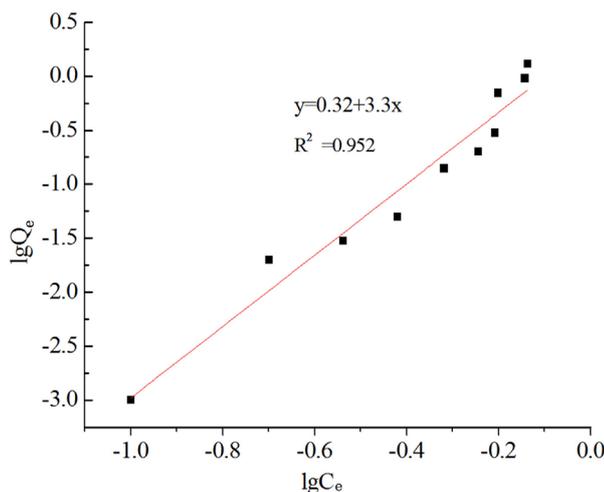


Figure 7. Different initial concentration activated carbon adsorption  $Sb^{2+}$   
图 7. 不同初始浓度的活性炭吸附  $Sb^{2+}$  结果图



**Figure 8.** Adsorption  $Sb^{2+}$  linear Langmuir isotherm  
**图 8.** 改性活性炭吸附  $Sb^{2+}$  的 Langmuir 线性等温线



**Figure 9.** Adsorption  $Sb^{2+}$  linear Freundlich isotherm  
**图 9.** 改性活性炭吸附  $Sb^{2+}$  的 Freundlich 线性等温线

**Table 4.** Modified activated carbon  $Sb^{2+}$  adsorption isotherm parameters

**表 4.** 改性活性炭对  $Sb^{2+}$  的吸附等温线参数

Langmuir 等温线	$R^2$	$Q_0$ (mg/g)	$K_L$
参数	0.968	0.602	38.6

性炭对  $Sb^{2+}$  的吸附属于多单层覆盖。Langmuir 吸附等温方程为： $C_e/Q_e = 1.66C_e + 0.043$ 。

#### 4.4. 吸附动力学分析

改性活性炭对  $Sb^{2+}$  离子吸附的单因素试验中不同吸附时间的试验数据进行研究，用 Lagrange 准一级和准二级动力学方程进行拟合，求取吸附速率常数，从而探讨其吸附机制，如图 10、图 11 所示。

根据 Lagrange 准一级和准二级动力学方程对试验数据进行线性拟合，如表 5 所示，结果表明：动力学数据与准二级吸附速率方程拟合的较好，而与准一级吸附速率方程拟合时的偏差很大，相关系数仅为

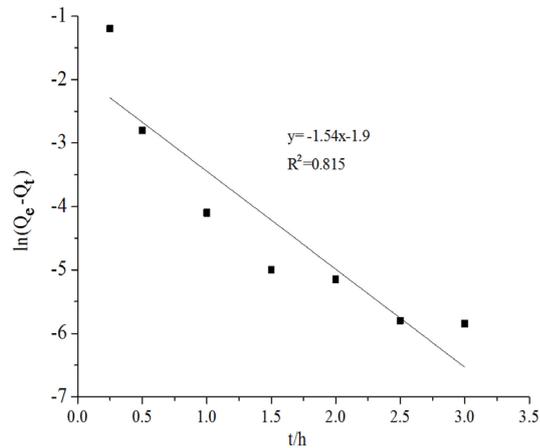


Figure 10.  $Sb^{2+}$  first order kinetics model of activated carbon

图 10. 活性炭吸附  $Sb^{2+}$  的一级动力学模型

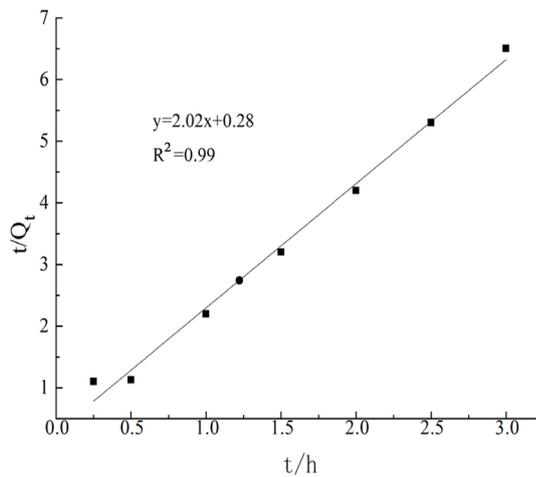


Figure 11. The second order kinetics model of  $Sb^{2+}$  adsorption

图 11. 活性炭吸附  $Sb^{2+}$  的准二级动力学模型

Table 5. The modified activated carbon  $Sb^{2+}$  adsorption kinetics model parameters

表 5. 改性活性炭对  $Sb^{2+}$  的吸附动力学模型参数

参数	$R^2$	$Q_e$ (mg/g)	$K_2$ g/(mg·min)
准二级吸附速率方程	0.994	0.492	14.9

0.838，而用准二级吸附速率方程拟合时的相关系数可以达到 0.994，平衡吸附量计算值 0.492 mg/g 与实际测量值 0.460 mg/g 相差较小，所以吸附体系的动力学更符合准二级吸附速率方程。说明准二级吸附模型更能真实全面地反映改性活性炭对  $Sb^{2+}$  离子的吸附机制。

## 5. 小结

沸石、活性炭、活性氧化铝、硅藻土四种吸附剂进行改性方法试验研究，得出经过酸改性的活性炭对  $Sb^{2+}$  去除效果较好，可以达到地表水 III 类水体标准。

酸改性活性炭进行单因素轮换优选试验，初步确定了各因素的大致适宜范围以及  $Sb^{2+}$  离子去除率的

影响变化趋势, 得出最佳试验条件为: pH 值为 5, 吸附时间为 1.5 h, 投药量为 5 g/L。通过对酸改性活性炭进行 3 因素 3 水平的正交试验, 确定了影响活性炭吸附去除效果的主次是: 活性炭投放量>吸附时间>pH 值。并且得出最佳试验条件为: pH 值为 5, 吸附时间为 2.0 h, 投药量为 5 g/L, 此时  $\text{Sb}^{2+}$  降到 0.02 mg/L 以下, 去除率超过 99%, 达到地表水 III 类水体标准

扫描电镜对比分析得出活性炭经酸活化改性后, 孔容积得到增大, 杂质减少, 孔道被疏通, 吸附性能得到提高; 采用 Boehm 滴定法分析得出酸改性后的活性炭酸性表面官能团的含量明显增加, 而碱性基团则有少量下降, 改变了活性炭的物理结构和表面化学特性, 进而改变了活性炭的吸附特性。酸改性活性炭对  $\text{Sb}^{2+}$  的吸附过程与 Langmuir 方程拟合的较好, 说明活性炭对  $\text{Sb}^{2+}$  的吸附属于多单层覆盖。改性活性炭吸附  $\text{Sb}^{2+}$  的动力学数据与准二级吸附速率方程拟合的较好, 相关系数达到 0.994, 说明准二级吸附模型更能真实全面地反映离子的吸附机制。

### 参考文献 (References)

- [1] 雷兆武, 孙颖, 杨高英 (2006) 有色金属矿山废水管理与资源化研究. *矿业安全与环保*, **33**, 40-43.
- [2] 客绍英, 石洪凌, 刘冬莲 (2005) 铈的污染及其毒性效应和生物有效性. *化学世界*, **46**, 382-383.
- [3] 宋书巧, 吴浩东, 蓝唯源 (2008) 土壤铈污染对桑树的影响初探. *资源开发与市场*, **24**, 1-4.
- [4] 张帆, 李菁, 谭建华 (2013) 吸附法处理重金属废水的研究进展. *化工进展*, **32**, 2749-2752.
- [5] 杨金辉, 王劲松, 周书葵 (2010) 活性炭改性方法的研究进展. *湖南科技学院学报*, **31**, 90-93.
- [6] 张小康, 蒋豫, 赵军 (2012) 活性炭的表面改性技术及其应用研究进展. *污染防治技术*, **25**, 1-4.
- [7] Moreno, C.C., Carrasco, M.F., Maldonado, H.F., *et al.* (1998) Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*, **32**, 145-151.
- [8] Boehm, H.P. (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbons. *Carbon*, **32**, 759-761.
- [9] 凯勋, 高怡 (2012) 活性炭吸附剂的制备及除铈(m)性能研究. *工业水处理*, **32**, 28-31.
- [10] 房平, 邵瑞华, 任娟 (2012) 活性炭对苯酚的吸附研究. *炭素技术*, **30**, 12-16.