

# 活性炭吸附法处理重金属废水研究进展

万柳, 徐海林

(武汉科技大学化学工程与技术学院, 武汉, 430081)

**摘要:** 重金属废水成分复杂、毒性大且难降解, 随着国家相关法律政策要求日益严格, 使之成为废水治理的重点和难点。目前, 活性炭吸附法在重金属废水处理方面也逐步开始工业化应用, 取得较好的效果, 本文对现有活性炭处理重金属废水技术进行了综述, 详细讨论了该技术的各项参数, 包括: 活性炭的选择及预处理、废水的 pH 值、停留时间、活性炭用量和吸附柱的运行条件等, 并简要介绍了活性炭吸附处理重金属废水的吸附机理。

**关键词:** 活性炭; 吸附; 废水处理; 重金属

中图分类号: X75

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2011)05-20-03

## RESEARCH PROGRESS OF HEAVY METAL REMOVAL FROM WASTEWATER BY ADSORPTION ON ACTIVATED CARBONS

WAN Liu

(College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of science and technology, Wuhan Hu Bei 430081, China)

**Abstract:** Heavy metal ions in wastewater have complicated component, serious toxicity and difficult to be degraded. With increasingly rigid requirements of relevant laws and policies, heavy metal contaminated wastewater treatment became focus and difficulty. Recently, adsorption technology on activated carbons was applied to treat heavy metal contaminated wastewater and had received successful achievement. The factors that affect the technology were discussed, including the selection of activated and its pretreatment, the pH value of wastewater, residence time, the dose of activated carbon, operating conditions of adsorption column and adsorption mechanism was briefly described.

**Keywords:** activated carbon; adsorption; wastewater treatment; heavy metal

### 0 引言

重金属废水是一种具有强毒性、致癌性、致突变性、难降解及易富集等特性的废水, 一直以来都是废水治理的难点。加之近年来全国各地相继频繁发生重金属废水污染事件, 对人民群众的生命健康带来极大地威胁, 国务院也正式批复首个“十二五”专项计划——《重金属污染综合防治“十二

五”规划》并要求严格控制 5 种重金属的排放。面对严峻的重金属废水污染形势以及更为严格环境保护法规和政策的实施, 对于重金属废水的治理已经刻不容缓。

### 1 重金属废水的处理方法

目前, 用于治理重金属废水方法主要有混凝、化学沉淀、溶剂萃取、离子交换、电解、吸附、膜分离、电透析和基因工程等<sup>[1,2]</sup>物理、化学和生物方法。传统的处理方法如混凝、化学沉淀、溶剂萃取等尽管工艺较为成熟、简单, 但存在成本高、治理

不彻底、存在二次污染等问题,而离子交换、电渗膜分离、电透析和基因工程等新兴的重金属废水处理方法又存在能耗高、设备投资费用高、难以实现工业大规模、连续化操作、技术尚不成熟等问题。活性炭吸附法以其操作简单、成本低、处理效果好、可避免其它方法成本高、处理不彻底且不存在二次污染等特点,无疑被视为处理重金属废水的首选方法之一。

## 2 活性炭吸附法处理重金属废水

活性炭作为一种比表面积高、孔容大、孔径分布可控、表面化学性质可调、高吸附容量、稳定的物理化学性质和高机械强度的吸附剂,可针对重金属离子物理化学性质以及所处化学环境的不同,对活性炭的物理结构和表面化学性质进行有针对性的调控,以实现活性炭对废水中重金属的快速、高效吸附。活性炭作为一种优良的吸附剂,在处理中重金属废水方面表现出以下六个优点:(1)无需添加任何氧化剂、絮凝剂等化学试剂;(2)吸附容量大,处理效果好;(3)对重金属离子的吸附稳定性好、选择性高;(4)可与难被自然界微生物降解的重金属离子一起填埋,防治再次污染水体,不存在二次污染问题;(5)占地少,成本低,操作简单灵活;(6)活性炭可经再生后循环使用,同时实现对重金属的回收。

## 3 影响活性炭吸附处理重金属废水的因素

### 3.1 活性炭的选择及预处理

根据处理的重金属废水成分及含量的不同,选择合适比表面积、孔径分布、孔容以及表面化学性质的活性炭,以确保该类型活性炭对重金属废水有较好的处理效果。此外,有时受重金属废水自身物化特性的限制以及为达到废水排放标准,活性炭往往需要经过预处理,如对活性炭进行氧化改性,增加活性炭表面含氧官能团数量,以增强活性炭的亲水性和对重金属离子的选择性吸附能力,同时还可进一步提供活性炭对重金属离子的化学吸附容量以及吸附的稳定性。

秦恒飞等<sup>[3]</sup>将活性炭先经  $\text{HNO}_3$  回流蒸煮、后经  $\text{Na}_2\text{S}$  微波焙烧改性后使其对  $\text{Pb}^{2+}$  离子的最大吸附量达到  $129.5 \text{ mg/g}$ ,去除率达到  $94.5\%$ ;赵梅青<sup>[4]</sup>、于化江<sup>[5]</sup>等采用高锰酸钾氧化改性活性炭,发现与改性前相比,改性后活性炭对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Au}^{3+}$  的吸

附容量均显著增大,并有较好的去除效果。

### 3.2 废水的 pH 值

由于废水的 pH 值对重金属离子的存在形态和价态影响较大,在不同的 pH 下,大多数重金属离子易与废水中阴离子以及水分子形成配位数不同的配合物,导致重金属离子的水化半径也存在较大差异,当离子的水化半径较大时,重金属配合物难以进入活性炭内的微孔,从而直接影响活性炭对重金属离子的吸附效果。此外,当废水 pH 过高时,大部分重金属离子会以沉淀的形式析出。因此采用活性炭吸附法吸附处理重金属废水时应在合适的 pH 范围内进行吸附。

吴云海<sup>[6]</sup>等研究了不同 pH 下活性炭对发生中  $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{As(III)}$  的吸附时发现,在溶液由酸性转变为碱性的过程中, $\text{Cr(VI)}$  由以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  为主要存在形态转变为以  $\text{CrO}_4^{2-}$  为主,而  $\text{As(III)}$  逐渐以  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  为主要存在形态,而两种离子价态和所带电荷的变化直接影响显著活性炭对两者的吸附效果。

### 3.3 停留时间

活性炭在吸附柱内对重金属废水的动态吸附过程往往与废水组成、流量等条件有关,且应保证重金属废水在吸附柱内有足够长的停留时间,以确保其较高的去除率。但停留时间有不宜过长,否则会影响活性炭吸附处理流程的连续化操作并大幅度减少其处理容量。重金属离子在活性炭上的吸附,无论是属于物理吸附、化学吸附或是离子交换吸附,尽管在吸附速率上有所不同,但在实际吸附过程中,都难以达到热力学上的吸附平衡,只能尽可能接近动力学意义上的动态平衡。因此,重金属离子与活性炭之间的接触时间,应在保证出口水质达到排放标准的前提下,尽可能缩短,以确保吸附柱在较大废水处理量下的连续化操作。

### 3.4 活性炭用量

活性炭用量应根据废水组成、流量等相匹配,找到最佳用量,以保证活性炭吸附柱在最佳工况下运行。若活性炭用量过大,则需增加吸附柱的操作压力,且浪费吸附剂,是不经济合理的;反之,若活性炭用量不够,则会使吸附效果下降,吸附柱出水浓度难以达到工业排放标准。此外,对活性炭进行恰当的预处理后可以在一定程度上减少活性炭的用量。

秦恒飞等<sup>[3]</sup>改性制备的活性炭在处理相同浓度和组成的  $\text{Pb}^{2+}$  离子废水时,在相同活性炭用量条件下,改性后活性炭去除率比未改性活性炭的去除率

高1.5倍,即在达到相同去除率的条件下,改性预处理活性炭可以大幅度降低活性炭用量。

### 3.5 吸附柱的运行条件

当吸附柱及活性炭选择设计好后,应反复多次运行调试吸附柱,以确定吸附柱的最佳运行条件,包括吸附柱进出口废水的流量、活性炭填装高度、吸附柱操作压力等。褚效中等<sup>[7]</sup>发现随着六价铬离子溶液进口流量的增大,其穿透时间变短,传质锋面变平缓且吸附效果明显变差,因此在实际操作中应综合考虑穿透时间和活性炭对重金属离子的去除效果来选择合适的进口流量。

## 4 活性炭吸附重金属离子的机理

活性炭对重金属离子的吸附机理目前尚无明确的说法,通常有以下四种机理<sup>[8,9]</sup>: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  $\pi$  电子之间的静电相互作用。除了活性炭高比表面积、发达的孔隙结构和大的孔容积外,活性炭表面稳定且可调控、改变的含氧和含氮官能团的存在,使得活性炭对重金属离子的化学吸附成为决定活性炭吸附重金属离子容量大小的关键因素。

## 5 结束语

随着新型活性炭材料的不断研发、吸附技术的日趋成熟,活性炭吸附法也将更加广泛的应用于重金属废水的处理。在采用活性炭处理重金属

废水之前,应先在了解重金属废水物化特性的基础上,综合考虑影响活性炭吸附重金属离子吸附效果的五大因素,对处理的重金属废水进行反复实验以确定最佳工艺条件,必要时可依据活性炭对重金属离子的吸附机理有目的性的对所使用的活性炭进行改性处理或是调整工艺参数,以求达到最佳处理效果。同时还应考虑活性炭的再生和重金属的回收问题,以降低处理成本并获得最大的经济效益。

## 参考文献

- [1] 邹照华,何素芳,韩彩芸等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术,2010,36(6):17~21.
- [2] 吴彦军,张林楠,李振山等. 重金属废水无害化处理技术最新进展[J]. 水处理技术,2009,29(3):1~3.
- [3] 秦恒飞,刘婷逢,周建斌.  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{HNO}_3$  改性活性炭对水中低浓度  $\text{Pb}^{2+}$  吸附性能的研究[J]. 环境工程学报,2011,5(2):306~310.
- [4] 赵梅青,马子川,张立艳等. 高锰酸钾改性对颗粒活性炭吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响[J]. 金属矿山,2008,11:110~113.
- [5] 于化江,张立艳,赵梅青等. 高锰酸钾改性活性炭对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附性能研究[J]. 河北师范大学学报自然科学版,2010,34(3):329~331.
- [6] 吴云海,李斌,冯仕训等. 活性炭对废水中  $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{As(III)}$  的吸附[J]. 化工环保,2010,30(2):108~112.
- [7] 褚效中,赵宜江,徐继明等. 高比表面积活性炭的制备及其对  $\text{Cr(VI)}$  吸附的研究[J]. 环境工程学报,2010,4(2):315~318.
- [8] M. Walczyk, A.Swiatkowski, M.Pakula, et al. Electrochemical studies of the interaction between a modified activated carbon surface and heavy metal ions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35: 123~130.
- [9] Andrzej Swiatkowski, MACIEJ Pakula, Stanislaw Binial, et al. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions[J]. Carbon, 2004, 42: 3057~3069.

(上接第19页)

3) 通过脱色方案对比,臭氧氧化、Fenton 试剂氧化脱色不能有效去除色度,活性炭吸附混凝沉淀法去除效果显著,出水色度小于5倍。

4) 较其他物化、膜法工艺,ABFT+吸附混凝沉淀工艺经济性良好,吨水运行成本0.9元。

该实验的成功,标志着制革废水深度处理回用技术的一次突破,目前该皮革治污有限公司4000  $\text{m}^3/\text{d}$  皮革废水深度处理回用工程图纸设计已经完成,土建基础工作已经展开。该项目的成功投运,将对制革废水深度处理、中水回用具有良好的示范作用,大大减少了自然水体的污染物排放

量,具有显著的环保、社会和经济效益。

## 参考文献

- [1] 张丽丽,买文宁,王晓慧. 制革废水处理技术的发展[J],工业用水与废水,vol.35 No.5 2004~10.
- [2] 崔鹏,刘永德,赵继红,周鹏. 制革废水深度处理技术的研究进展[J] 中国资源综合利用,2010.10 vol.28 No.10.
- [3] 季晓春. 制革废水回用可行性分析[J],能源与环境,2010 No.32.
- [4] 章春生. 曝气生物流化床反应器技术研究[J],能源环境保护,2010.10 vol.24 No.5.
- [5] 上海市市政工程设计研究总院 曝气生物流化池设计规程 CECS209:2006 中国计划出版社 2006.