

活性炭吸附重金属离子的影响因素分析

徐 啸¹, 刘伯羽², 邓正栋²

(1. 解放军理工大学工程兵工程学院, 江苏南京 210007;
2. 徐州工程兵指挥学院, 江苏徐州 221000)

摘要: 在参考众多资料的基础上, 从活性炭对重金属离子吸附机理的观点出发, 分析活性炭吸附对重金属离子的主要影响因素——活性炭颗粒粒径、孔隙的大小, 温度, pH 值, 以及水中其他粒子的相互作用等, 并在该分析的基础上探讨提高活性炭吸附能力的一些措施。

关键词: 活性炭; 吸附; 重金属离子

中图分类号: X703

文献标识码: B

文章编号: 1006-8759(2010)02-0048-03

ANALYSIS OF DECISIVE PARAMETERS IN ACTIVATED CARBON'S ADSORPTION OF HEAVY METALS

XU Xiao¹, LIU Bo-yu², DENG Zheng-dong²

(1. *Engineering Institute of Engineer Corps, PLA Univ. of Sci. & Tech., Nanjing 210007, China;* 2. *Xuzhou Engineer Command College, Xuzhou 221000, China*)

Abstract: On the conclusion of many researches and papers, this paper developed a theory of the activated carbon's adsorption on heavy metals, then discussed such decisive parameters as radius, temperatures, pH and other ions' effect in the adsorption, then try to find ways to increase the removal efficiency.

Keywords: activated carbon; adsorption; heavy metals

随着科技的发展,人们的生活日新月异。但人们在享受生活的同时,也面临着严峻的环境问题。据统计,我国每年排出的工业废水约为 $8 \times 10^8 \text{ m}^3$, 其中不仅含有氰化物等剧毒成分,而且含有铬、锌、镍、汞等重金属离子。由于其较高的稳定性以及极强的毒性,采用传统的水处理工艺处理这些工业废水不仅大量消耗能源,产生的二次废物也往往难以处理。而活性炭由于表面积巨大,以及很高的物理吸附和化学吸附功能,效率高,去除效果好等优点,被广泛应用在废水处理中。国内外有较多的文献研究活性炭对特定离子的吸附问题,但大多是通过实验来说明操作条件对活性炭吸附

重金属离子的影响,很少涉及吸附机理对活性炭吸附的影响分析,在查阅各种文献资料的基础上,试图从活性炭吸附重金属离子的机理出发,分析对吸附有较大影响的因素,并从中提出提高活性炭吸附能力的措施。

1 吸附机理分析

活性炭是含碳物质经过高温热解和活化而得到的多孔状碳化合物。其内部的多孔结构,使得每克活性炭的表面积可达 $1\ 000 \text{ m}^2$, 活性炭的极大吸附能力即在于它具有这样大的吸附面积。

溶质从水中移向固体颗粒表面,发生吸附,是水、溶质和固体颗粒三者相互作用的结果。引起吸附的主要原因在于溶质对水的疏水特性和溶质对固体颗粒的高度亲和力。活性炭对离子的吸附过

程主要有以下几个步骤:(1)液膜扩散,由流体主体扩散至吸附剂表面;(2)孔扩散,由吸附剂孔内液相扩散至吸附剂中心;(3)表面吸附反应。重金属离子在吸附剂如活性炭上的吸附往往不仅仅是单纯的物理吸附,而是常常与吸附剂的表面官能团进行反应形成沉淀和络合物或进行离子交换等,故其不可能象有机物分子一样在吸附剂表面以吸附态形式自由地迁移。因此,对于重金属离子而言,认为其吸附机理包括三个方面的过程:

(1) 重金属离子在活性炭表面沉积而发生的物理吸附;

(2) 重金属离子在活性炭表面可发生离子交换反应;

(3) 重金属离子与活性炭表面的含氧官能团发生化学吸附。

根据上述吸附机理,张淑琴等通过对重金属离子铅、镉、铜等的吸附研究^[1],得出的吸附曲线可以很好地与 Freundlich 型和 Langmuir 型曲线拟合,线性相关系数均在 0.95 以上,说明三种金属离子在活性炭上的吸附属单分子层吸附,该吸附过程属于物理吸附和化学吸附并存的物理运动过程,只要金属铅离子充分接触活性炭表面并进入空隙内部就能有效地被吸附,但当吸附到达一定的时间后,吸附运动基本达到一种动态平衡。

2 吸附影响因素分析

2.1 活性炭粒径、孔隙的大小

活性炭的吸附能力与活性炭的孔隙大小和结构有关。一般来说,颗粒越小,孔隙扩散速度越快,活性炭的吸附能力就越强。

Huang 和 Smith 等(1981)通过实验证明^[2],颗粒活性炭(GAC)的吸附速度远小于粉末活性炭(PAC)的吸附速度,孔隙的扩散速率被认为是制约吸附速度的主要因素。在随后 Huang 和 Wirth 等的实验中,通过一系列的粒径大小不一的粉末活性炭,证明了随着粒径的增加,孔隙内的扩散对吸附过程的影响越来越重要。Rubin 和 Mercer(1987)比较了可以通过 8~10 目筛和可以通过 50~200 目筛的颗粒活性炭的吸附速度,得出粒径为可通过 8~10 目筛的颗粒活性炭达到吸附平衡的时间为 95 h,而粒径可以通过 50~200 目筛的颗粒活性炭达到吸附平衡的时间平均为 6 h,两者差距明显。

此外,颗粒的粒径还影响到活性炭比表面积的大小。活性炭纤维(ACF)与颗粒活性炭和粉末活性炭相比,其孔径分布狭窄而均匀,微孔体积占总体积的 90%左右,微孔孔径大多在 1 nm 左右,实验表明,其对水中重金属离子的吸附较后两者相比,吸附容量有较大的提高,吸附速率也较快。

2.2 温度的影响

活性炭对重金属离子的吸附过程实质上是吸附与脱附相互交织的过程。由于吸附反应是吸热反应,因此,一般来说温度低一些好。黄鑫等通过不同温度下的吸附试验,发现一定温度下(<50℃)对吸附容量的影响并不大,活性炭对重金属的吸附依旧可以得到比较好的效果。只有当溶液温度较高(>50℃)时,液相吸附热虽然较小,但是由于分子热运动的加剧,导致对吸附平衡的破坏,吸附容量有所减小,表现为物理吸附性能的特性^[3]。

2.3 pH 值

活性炭表面各类含氧基团、官能团,主要以-CHO,-OH,-COOH,-C=O 四种形式存在,它们通常是活性炭吸附的活性中心。考虑到吸附机理,pH 值作为重要的介质因素,不仅仅影响吸附点解离,而且影响重金属离子的溶液化学水解,氧化还原反应和沉淀。

张淑琴等通过对铅镉离子不同 pH 值下的吸附试验发现,当溶液的 pH 在 3.0~6.5 之间时,随着 pH 值升高,活性炭吸附容量升高,但是随着 pH 的继续升高,吸附容量反而降低^[1]。这是因为在 pH 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。

2.4 水中其它粒子的影响

当水中含有其它重金属离子时,其受活性炭的吸附程度可能会受到彼此的影响,从而发生协同效应或者拮抗效应。Wey 等发现当水中含有一些不同的重金属离子时,活性炭的吸附效率会有

较大程度的下降,尤其是铅和镉两种重金属离子^[4]。这些重金属离子形成的化合物会占据在活性炭的表面而使其吸附面积大幅度下降,使活性炭丧失吸附其他物质的能力。

水中的其他化合物也可能会对吸附产生影响。Reed等在试验使用活性炭去除镍和镉的过程中,使用EDTA、丁二酸和磷酸盐作为添加剂,对于Nuchar和Darco两种类型的活性炭,由于自由配基体的作用,EDTA的添加使得其吸附能力下降;而对于Calgon类型的活性炭,在低pH值的情况下,EDTA的添加使其吸附能力得到提升。而丁二酸、磷酸盐的添加没有对吸附造成影响。

当然,活性炭的吸附能力与污水浓度有关。在一定的温度下,活性炭的吸附量随被吸附物质平衡浓度的提高而提高。

3 提高活性炭吸附能力的措施

3.1 改良活性炭

3.1.1 采用表面改性剂

由以上分析知,活性炭表面的官能团对其吸附特性会产生重大影响,通过研究其表面特性对不同物质吸附性能的影响,并根据吸附质的不同对其进行相应的改性处理,可以显著地提高吸附的适应性和吸附效率^[5]。

周勳等采用浓HNO₃对活性炭纤维进行氧化改性,使得ACF表面含氧基团包括酸性基团明显增加,对低浓度铅离子的吸附效果很好,吸附速率也非常快,吸附平衡时间仅需5 min,而且在pH值4~6之间保持着对铅离子较高的吸附性能。

3.1.2 改良制作工艺

在活化过程中,活性炭表面形成了对吸附有重大影响的表面氧化物。一般在300℃~500℃以下用湿空气制造的活性炭中,酸性氧化物占优势;而在800℃~900℃下,用空气、蒸汽或CO₂为活化氧化剂制造的活性炭中,碱性氧化物占优势;在500℃~800℃之间则具有两性性质。因此,改良活性炭的制作工艺,优化活性炭的表面氧化物类型,提升活性炭的吸附能力,使活性炭具有极性的性质,易于吸附极性较强的重金属离子等^[8]。

3.2 调节溶液的pH值

活性炭对水中重金属离子的吸附,受pH值影响较大,合理的调节pH值可以显著地提高去除效率。杨骏等在对活性炭吸附水中铅离子进行

动态实验前,需先选择合适的实验pH值范围。在pH为2时,活性炭几乎不吸附Pb²⁺离子,随着pH值的升高,吸附效率逐渐提高,到pH=8时,Pb²⁺与溶液中的OH⁻起沉淀反应,溶液中Pb²⁺浓度变得很低。考虑到既要吸附效率高而又不发生沉淀反应,因此其选择动态吸附实验的pH=6^[6]。

3.3 对水样进行预处理

根据之前对活性炭吸附影响因素的分析,对水样进行适当的预处理可以降低水样中影响吸附的物质的浓度,降低水的浊度等,使得活性炭对吸附重金属离子的吸附更为有效,活性炭的工作周期变长,提高活性炭的吸附效率。

4 结论

(1)由于重金属离子的特殊性质,使得活性炭对重金属离子的吸附除普通的物理吸附外,在活性炭的表面还会有离子交换反应和含氧官能团的化学吸附。

(2)孔隙的扩散速率是制约吸附速度的主要因素,pH值对于活性炭表面的氧化物影响程度较大,从而使得溶液的吸附量受到影响。

(3)根据对活性炭吸附影响因素的分析,通过调节pH值、对活性炭表面进行改性、对水样进行预处理等措施,可以显著改善活性炭的环境适应性,提高活性炭的吸附能力。

参考文献:

- [1]张淑琴,童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. 环境科学与管理,2008,33(4):91~94.
- [2]B.E.Reed,S.Arunachalam. Use of granular activated carbon columns for lead removal [J]. Journal of Environmental Engineering, ASCE, 1994, 120(2):416~436.
- [3]黄鑫,高乃云,等. 改性活性炭对镉的吸附研究[J]. 同济大学学报,2008,36(4):508~513.
- [4]Ming-Yen Wey,Lih-Jyh Yu,等. Adsorption on carbon and zeolite of pollutants from flue gas during incineration [J]. Journal of Environmental Engineering, ASCE, 1999,125(10):925~932.
- [5]周勳,肖勤勤,等. 氧化改性ACF对铅离子吸附作用的研究[J]. 化工时刊,2006,20(7):13~15.
- [6]杨骏,秦张峰,等. 活性炭吸附水中铅离子的动态研究[J]. 环境化学,1997,16(5):423~428.
- [7]王桂芳,包明峰,等. 活性炭对水中重金属离子去除效果研究[J]. 环境保护科学,2004,122(30),26~29.
- [8]许保玖,龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 高等教育出版社,2000,122~149.