

活性炭吸附水中六价铬机理及影响因素

公绪金¹ 李伟光^{1,2} 张妍妍³ 李刚¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 枣庄市供水总公司, 山东 枣庄 277100)

摘要: 重金属因其潜在的生物毒性和高污染风险给水源水质安全与城市饮用水安全保障带来严重威胁。活性炭吸附法去除水中重金属离子较其他方法具有高效性、化学污泥减量化、低温适应能力强、可实现重金属回收等优点而得到广泛应用。本文以六价铬为典型污染物, 分析其化学特性及毒理学性质, 阐述活性炭吸附水中 Cr(VI) 的表面接触还原作用、表面结合作用和表面沉积作用等主要吸附机理, 并对 pH 值、离子强度、活性炭表面积及孔径分布、表面官能团特性、腐植酸类物质对活性炭吸附水中 Cr(VI) 效能的影响进行探讨。

关键词: 六价铬; 活性炭; 吸附机理; 表面还原; 表面结合作用; 离子强度

中图分类号: TU991.24

文献标识码: A

Adsorption mechanism and influence factors of activated carbons for the removal of chromium(VI) from water

GONG Xu-jin¹, LI Wei-guang^{1,2}, ZHANG Yan-yan³ *et al.*

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin 150090, China; 3. Zaozhuang Water-Supply General Corporation, Zaozhuang 277100, China)

Abstract: The environmental safeties of drinking water source area and drinking water supply have been threatened by heavy metal because of its potential biological toxicity and high pollution risk. Adsorption has been widely used in water treatment process for its advantages over other methods, such as high efficiency, minimization of chemical sludge, strong ability to low temperature, and possibility of metal recovery. In this paper, hexavalent chromium is chosen as typical pollutant and its chemical and toxicology properties are analyzed. Then it is expounded that the adsorption mechanism of hexavalent chromium on activated carbon (AC) is a comprehensive process, such as surface reduction, surface binding and surface deposition. The main influence factors on the adsorption property are also discussed in terms of pH value, ionic strength, surface area and pore size distribution of AC, characteristic of surface functional group and humic substances.

Key words: hexavalent chromium; activated carbon; adsorption mechanism; surface reduction; surface binding; ionic strength

收稿日期: 2011-08-06

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-005); 国家“863”重大专项研究计划(2008AA06A414)

作者简介: 公绪金(1985-), 男, 山东临沂人, 在读博士, 主要从事饮用水深度处理技术研究. E-mail: kimkung@126.com

0 引言

随着世界经济的快速发展,重金属废水的排放量不断增加。具有高毒性、持久性、难降解性的重金属对水源地环境安全与城市饮用水安全保障带来严重的威胁,正逐步成为全球性关注的问题^[1]。《2010年全国环境质量状况报告》^[2]显示,我国各大江河湖库均受到不同程度的重金属污染,辽河、黄河、西南诸河、和长江等水系共有40个断面出现重金属超标现象。这其中比较突出是高毒性重金属六价铬(Cr(VI))^[3]。Cr(VI)被大量应用于金属冶炼、印染纺织、皮革鞣制、木材加工和电镀电解等工业生产过程中,含有大量高毒性Cr(VI)的工业废水排入自然水体,导致了一系列的环境问题。^[4]

用于去除水中六价铬离子的方法主要包括混凝沉淀/化学沉淀^[5]、离子交换^[6]、膜分离技术^[7]和吸附法^[8-10]等。但混凝沉淀/化学沉淀法会产生大量的污泥,带来固体废物处理难题,尤其是针对难以处理的寒冷地区低温低浊水,混凝剂和沉淀剂对重金属的去除能力有限。离子交换和膜分离技术是一种效果较好的替代工艺,但因其高昂的运行费用而得不到广泛应用。与此相比,吸附法则具有较高的去除效率、化学污泥减量化、操作简便、低温适应能力强、可实现重金属回收等优点,而被广泛应用于应对低温地表水水源水突发重金属和有机物污染事件的应急处理中。

文献中关于活性炭吸附重金属的机理及影响因素的综述较少,本文将针对六价铬的环境行为及其毒理学进行分析,阐述活性炭吸附水中Cr(VI)的机理并对主要影响因素进行了探讨。

1 铬化学及其毒理学性质

1.1 化学特性

在自然水体环境中,铬元素的氧化态形式主要有+2价,+3价和+6价,但是Cr(II)极其不稳定,对于其水解作用目前知之甚少,水中最稳定的氧化态是Cr(VI)和Cr(III)^[11-13]。在还原性条件下,Cr(III)氧化态的热力学稳定性是最好的。

水溶液中Cr(VI)主要以盐类形式存在,主要为 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,各种形态的分布受到pH

值的影响^[11-12,14]。在pH远小于1.0、1.0~6.0和大于6.0时,占据优势地位的分别是铬酸(H_2CrO_4)、铬酸氢根(HCrO_4^-)和铬酸根(CrO_4^{2-})。在低pH值和较高总铬浓度下(>1g/L),重铬酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)占据优势地位。

Cr(VI)在还原性条件下会快速的被还原成Cr(III)。Cr(III)易于与氧和配位体络合,溶解性较差,在碱性或弱酸性范围内Cr(III)可以形成无定形沉淀,因而在环境条件下保持相对稳定的状态,迁移性能较差。当pH>3.5时,Cr(III)的水解反应比较复杂,会产生多种形态的水解产物:单核产物(CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+);中性状态的 Cr(OH)_3^0 和多核形态产物($\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$)^[11]。Cr(OH)₃⁰是唯一的固体形态的Cr(III),以无定形的沉淀形式出现。

1.2 毒理学性质

铬对环境及其人类健康的影响有着其双面性^[15]。Cr(III)是维持生命体正常机能非常重要的微量元素,除胰岛素外Cr(III)也可以降低血糖水平,因此Cr(III)常被用来控制某些血糖代谢障碍的疾病。相反,Cr(VI)的化合物由于其高溶解性和流动性,表现出比Cr(III)强烈的毒性。溶解性、流动性和毒性最大的Cr(VI)形态为铬酸盐和重铬酸盐,Cr(VI)以其较大的毒害作用引发了一系列负面效应,影响了动植物和人类的健康^[10]。长期接触Cr(VI)会导致皮炎、痢疾、消化道出血、胃癌、肝癌等重大疾病。因此,解决地表水中Cr(VI)的污染问题,特别是低温地表水中低浓度Cr(VI)污染问题成为了关注的焦点。

2 活性炭吸附去除水中Cr(VI)的机理

活性炭对水中重金属的吸附效果已得到大量文献验证,是广泛使用的吸附剂之一。活性炭可以同时吸附多种金属离子,吸附容量大且机械性能良好。目前,人们普遍认为活性炭吸附法去除水中重金属离子的机理主要包括:由于静电引力作用而产生的物理吸附;金属离子与活性炭表面含氧官能团之间的离子交换吸附;金属离子同活性炭表面的含氧官能团之间的化学吸附;金属离子在活性炭表面发生沉积作用^[16]。Covelo^[17]和Sud^[18]等人的研究中也指出活性炭对重金属的吸附是一种综合性的作用结

果 如静电吸附、表面/内部络合反应、表面还原、离子交换以及表面沉积作用等。

由于 Cr(VI) 在环境中的特殊存在形式, 使得其在活性炭上的吸附机理还存在一些特有之处, 活性炭吸附水中 Cr(VI) 的机理可以概括为: (I) 表面接触还原作用: Cr(VI) 在活性炭表面发生表面还原作用转化成 Cr(III) , Cr(III) 通过与活性炭表面含氧酸性官能团之间的离子交换作用而被吸附; (II) 表面结合作用: Cr(VI) 的各种形态通过静电引力、阴离子交换作用或表面络合作用被吸附到吸附剂的内表面上; (III) 表面沉积作用: Cr(VI) 与还原作用产生的 Cr(III) 在适当 pH 值下以化学沉淀的形式沉积在活性炭表面上。但到底是哪种机理占主导受到诸多因素的影响, 如制备过程、pH 值、离子强度、温度、孔径分布、表面物理化学性质和水中天然有机物等。

在大多数的研究中, Cr(VI) 的首要去除机理被概括为: Cr(VI) 在活性炭表面被还原成 Cr(III) 并伴随着活性炭对 Cr(III) 的吸附^[19], 即表面还原作用和金属离子与活性炭表面含氧官能团之间的离子交换吸附。Fernando R 等^[19-20] 基于同步辐射 X 射线发射光谱技术测定铬元素价态信息, 以此考察了六价铬在活性炭表面的吸附特性, 通过比对吸附反应后活性炭表面铬元素的价态信息, 研究表明反应后活性炭表面三价铬含量较高, 说明活性炭吸附水中六价铬过程中伴随着表面还原作用的发生, 即六价铬被还原成三价铬。Dobrowolski 等^[21] 的研究表明 Cr(VI) 在活性炭表面的吸附是自发进行的反应, Cr(VI) 化学反应自由能 ΔG 为 $-5.57 RT$ (Gouy—Chapman—Stern—Grahame 模型), HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 是 Cr(VI) 参与表面作用的主要形态。相关研究表明含氧酸性官能团在活性炭吸附水中重金属时起着至关重要的作用, 含氧官能团起到了重金属络合剂的作用, 这主要是因为碱土金属阳离子可以和含氧官能团进行表面络合作用。

3 活性炭对 Cr(VI) 的影响因素

活性炭吸附水中重金属离子机理要比吸附有机化合物更加复杂, 主要是因为金属离子的电荷影响了活性炭在水溶液中的吸附速率。同时活性炭的吸附性能受到多种因素的影响, 如 pH 值、离子强度、活性炭的物理性质、吸附质的化学性质、温度等。

3.1 pH 值的影响

pH 值对活性炭吸附水中有机污染物和重金属离子起着至关重要的作用, pH 值不仅影响了污染物在水中的存在形态及其分布特征, 还对吸附剂表面的物理化学性质(如活性炭表面的离子化程度、等电点等) 有着十分重要的影响。

3.1.1 pH 值对吸附质氧化还原性质的影响

Cr(VI) /Cr(III) 电子对的氧化还原电位受到 pH 值的强烈影响: 当 $\text{pH} \approx 1.0$, $E_0 = 1.3\text{V}$; $\text{pH} \approx 5.0$, $E_0 = 0.68\text{V}$, 因此 Cr(VI) 在活性炭表面的还原作用程度受到 H^+ 浓度的制约。较低 pH 值和还原性条件下 Cr(VI) 可以被还原剂还原成低毒性的 Cr(III), pH 值越低, Cr(VI) 的还原反应进行的越充分, 在 $\text{pH} = 2.0$ 时, 几乎所用的 Cr(III) 都以 Cr^{3+} 阳离子形态存在。

3.1.2 pH 值对活性炭表面电荷的影响

活性炭吸附金属离子要比有机化合物更加复杂, 主要是因为离子电荷影响了活性炭在水溶液中的吸附速率^[22]。活性炭表面杂原子基团的离子化程度受到水溶液 pH 值的强烈影响, 在活性炭和水溶液之间形成一层带电的分界面, 活性炭表面络合作用的形成就是通过与离子化表面交换质子或羟基离子产生的^[23]。研究表明, 活性炭表面官能团的质子化作用在酸性环境中强于碱性环境, 表面官能团的质子化作用使得吸附剂表面对水中阴离子状态存在的 Cr(VI) 表现出更强的静电引力吸附作用^[24-25]。当初始 pH 值低于活性炭的等电点时炭表面表面表现出正电性, 随着初始 pH 的升高, 表面正电性逐渐转化为负电性, 这种转变使得活性炭对水中阴离子的静电引力吸附作用减弱, 表面静电斥力作用增强。^[26] 表面还原过程中产生的 Cr(III) 和活性炭表面的静电吸引作用也受到表面电荷的影响, 表面具有正电荷密度的活性炭对 Cr(III) 阳离子形态的吸附可以解释为 π 键—阳离子相互作用。在这种作用过程中, $\text{C}\pi-\text{H}_3\text{O}^+-$ 金属阳离子相互作用进行离子交换起着决定性的作用。

Rivera Utrilla 等^[27] 的研究表明, 随着表面电荷密度由 $+(\text{pH} < \text{pH}_{\text{Zpc}})$ 变为 $-(\text{pH} > \text{pH}_{\text{Zpc}})$, 活性炭对 Cr(VI) 和 Cr(III) 的吸附容量变化不同。 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{Zpc}}$ 时, 阴离子态的 Cr(VI) 与活性炭表面正电荷之间的静电引力作用增强, 促进了活性炭对 Cr(VI) 的吸附; 相反 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{Zpc}}$ 时, 促进了活性炭对 Cr(III)

的吸附, Cr(VI) 的吸附受到静电斥力的抑制。但是在较低的 pH 条件下, 会有更高含量的氢离子与 Cr^{3+} 竞争吸附位, 使得活性炭对 Cr^{3+} 的吸附量下降; 在过高 pH 条件下, 吸附量同样也会下降, 这主要是因为高 pH 条件下金属离子形成可溶性的羟基化合物。

表面电荷对吸附性能的影响程度还取决于哪种吸附机理占据主导, 当还原作用进行的比较充分时, 活性炭对 Cr(III) 的吸附性能和总铬去除率受到表面电荷的影响。

3.1.3 pH 值对活性炭吸附效能的影响

相关研究表明, 大多数活性炭在 $\text{pH} = 1 \sim 4$ 范围对 Cr(VI) 的吸附容量达到峰值, 这主要是因为 pH 值在此范围内, Cr(VI) 的阴离子主要以 HCrO_4^- 存在; HCrO_4^- 是参与表面还原和吸附作用的主要形态, 在活性炭表面的可吸附性最强。由于 HCrO_4^- 的负电性, pH 值减小使得活性炭表面表面 H^+ 浓度增加, 引起活性炭表面和 HCrO_4^- 之间的静电引力变大, 吸附效果提高。另外, HCrO_4^- 可以和活性炭表面的碱性官能团发生阴离子交换, 从而以化学吸附的方式被吸附在活性炭表面。Huang^[25] 等人的研究表明, 在酸性范围内 ($\text{pH} = 3.0 \sim 6.0$) 活性炭对水中六价铬及总铬的去除能力大于碱性范围 ($\text{pH} = 7.0 \sim 10.0$)。Khezami 和 Capart 等^[28] 使用了经 KOH 和磷酸改性的木质活性炭 (KOH-AC 和 H_3PO_4 -AC) 吸附去除水中的 Cr(VI) , 研究结果表明去除 Cr(VI) 的最佳 pH 为 3.0。KOH-AC 比 H_3PO_4 -AC 对 Cr(VI) 具有更高的吸附容量。KOH-AC 在低 pH 下具有较好的吸附性能, 这主要是因为 pH 在 $1 \sim 4$ 范围内, Cr(VI) 的阴离子主要以铬酸氢根形态存在, 铬酸氢根比较容易吸附在活性炭的表面, 由于铬酸氢根的负电性, 可以和活性炭表面的碱性官能团发生阴离子交换, 从而以化学吸附的方式被吸附在活性炭表面。

3.2 离子强度对活性炭吸附效能的影响

活性炭对水溶液中的金属离子 ($\text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)}$) 的吸附作用受到金属离子和活性炭表面之间的静电力和非静电力的制约, 经水溶液浸润的活性炭表面将产生电荷富集作用对金属离子引起静电吸引力或静电排斥力; 非静电力主要是范德华力^[22]。研究表明离子强度是影响静电和非静电力作用最为重要的因素, 影响了活性炭对水溶液中金

属离子的吸附容量和吸附速率。

当金属离子 ($\text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)}$) 与活性炭表面存在相互排斥的静电作用或表面浓度 ($\text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)}$) 过高时, 适当范围内增加水溶液的离子强度能够促进活性炭对金属离子的吸附, 这主要是因为加入的盐类离子对活性炭的表面电荷起到了屏蔽作用; 相反, 当表面作用为相互吸引的静电作用或表面浓度 ($\text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)}$) 较低时, 离子强度的增加会阻碍吸附作用的进行, 甚至会导致吸附作用的消失^[16]。

3.3 活性炭表面积和孔径分布的影响

活性炭良好的吸附性能与其自身的诸多特性相关, 如高比表面积、高度发达的内部空隙结构等^[29]。根据国际理论和应用化学联合会 (IUPAC) 的分类, 活性炭的孔径 (半径 D_p) 可以分为三类: ①微孔: $D_p < 20 \text{ nm}$; ②中孔: $20 \text{ nm} < D_p < 500 \text{ nm}$; ③大孔: $500 \text{ nm} < D_p$ 。活性炭的孔径分布、微孔容积等物理特性与活性炭的制备材料、活化方法以及再生频率有关。

一般在水处理中使用的活性炭, 其比表面积要求不一定很大, 但是应具有较多的过度孔径以及较大的平均孔径。总体上活性炭的吸附性能随着比表面积增加而增大, 这主要是因为比表面积增大使得可供吸附的吸附点位的量变大。但是, 比表面积可能并不是活性炭吸附性能首要的决定因素, 高比表面积并不意味着就具有较高的吸附能力, 这主要受到以下因素的影响:

(1) 只有浸润的表面能够吸附离子, 而活性炭并不是所有的表面积都能够被浸润;

(2) 有时由于被吸附物质的分子量较大, 难以通过微孔进入活性炭的内部, 致使一部分表面难以发挥作用;

(3) 比表面积、空隙容积和表面化学性质并不一定对吸附质具有选择相关性。Hu^[30] 等人的研究表明, 具有高比表面积的活性炭比普通商品炭对 Cr(VI) 具有更高的吸附能力, 微孔和中孔对活性炭吸附 Cr(VI) 起着主要作用, 但是解附作用受到中孔分布状况的影响。因此, 活性炭再生时容易产生大量的中孔。

3.4 表面官能团对吸附效能的影响

活性炭的表面具有丰富的化学官能团, 主要为含氧官能团。其中含氧官能团又分为碱性含氧官能团和酸性含氧官能团。碱性官能团易于吸附非极性

或者极性较弱的物质。酸性官能团的存在使得活性炭表面具有极性,有利于活性炭吸附强极性的化合物。活性炭吸附去除水中的化学污染物主要是基于表面官能团与化学物质不同形态之间的络合作用。这种络合作用在活性炭吸附水中金属离子和无机物时更加明显^[31]。

使用活性炭吸附水中 Cr(VI) / Cr(III),不仅要要求活性炭具有较快的吸附速率、较高的吸附容量,还要有较强的选择性和抗干扰性,尤其是在多种离子共存的体系中。活化方式不同的活性炭所具有的表面官能团性质有明显的差别。L 型活性炭(200 ~ 400℃ 下活化)比 H 型活性炭(800 ~ 1000℃ 下活化)具有更丰富的含氧酸性官能团,离子化程度相应的得到了提高,从而增加了金属阳离子(Cr(III))和活性炭表面的静电吸引作用。

为提高活性炭对水中重金属离子的吸附性能,常需要对活性炭进行改性处理以提高表面酸性含氧官能的数量。各种改性方法所制备的活性炭对 Cr(VI) 的吸附性能是有差别的,常用的改性方法为酸碱氧化改性。酸改性活性炭有利于提高其对重金属离子的吸附能力,但是酸改性会造成活性炭物理性质的变化,如比表面积和总孔容量的减小。Maroto-Valer 等^[32]的研究表明,使用硝酸氧化改性后的活性炭 BET 表面积和总孔容积分别降低了 9.2% 和 8.8%,并认为这是由于负载在活性炭上的含氧络合物堵塞了部分孔隙容积。Liu 等^[33]利用热硝酸对活性炭进行氧化改性,活性炭表面含氧酸性官能团的种类和含量会明显增加,如—COOH, —OH, —COOR 等;这些含氧酸性官能团与水中的 H⁺ 进一步发生反应形成带正电的水合离子(—COOH₂⁺, —OH₂⁺, =C=OH⁺),研究表明这些水合正离子有利于活性炭对水中呈阴离子态的六价铬离子的吸附。经强碱改性的活性炭可以提高活性炭表面阴离子交换基团数量,增加微孔的数量,微孔对活性炭吸附 Cr(VI) 起着主要作用。Santiago 等^[34]的研究表明,虽然酸改性活性炭对水中重金属表现了较好的吸附能力,但是这种吸附能力的提高是以牺牲其对有机物的吸附容量为代价的。这可能是因为酸改性破坏了活性炭表面对有机物吸附起到关键作用的碱性官能团。

3.5 腐植酸的影响

腐植酸(Humic Acids, HAs)是地表水水源中天然有机物的主要成分,含有丰富的羧基、酚羟基和芳

香基。天然水体中金属离子的存在形态、生物利用率、理化性质和环境行为等均受到 HAs 的影响。研究表明,吸附/解吸是 HAs 与金属离子交互作用的主要形式,其作用机理是离子交换和螯合作用。因此 HAs 对 Cr(VI) 的吸附作用可能存在以下几种机理:

(1) 以 CrO₄²⁻ 形式存在的 Cr(VI) 通过与羟基的作用被直接吸附在 HAs 上;

(2) Cr₂O₇²⁻ 处于较强的氧化态, HAs 作为电子供体与 Cr(VI) 发生氧化还原反应将 Cr(VI) 还原成低毒性、流动性差的 Cr(III);

(3) Cr³⁺ 与 HAs 表面的羧基官能团发生离子交换作用而被吸附。HAs 与金属离子之间的交互作用受到 HAs 结构和 pH 值的影响,在较低 pH 值条件下, HAs 对水中溶解性铬的吸附性能最佳。

相关研究表明,水中以颗粒状态存在的不溶性腐植酸(Insoluble Humic Acid, IHA)与活性炭组成复合的吸附剂体系(IHA-AC)。IHA-AC 对水中 Cr(VI) 的吸附效果受到原水初始 pH 值的强烈影响,但最佳 pH 值范围较单独使用 TA-HNC 时变宽。IHA 的存在促进了水中六价铬的还原和三价铬的吸附作用,有助于提高活性炭的吸附效果。IHA 和 Cr(VI) 离子的相互作用主要是通过 IHA 中的羟基基团和羧酸基团发生的。荧光光谱分析表明,水中溶解态腐植酸(Dissolved Humic Acid, DHA)与 Cr(VI) 反应后,荧光基团发生了转移和荧光淬灭现象,这种变化主要是由于氧化还原作用产生的。在吸附过程中腐植酸并没有优先被吸附在活性炭上, DHA 优先参与了 Cr(VI) 的还原作用。

4 结论

(1) 活性炭吸附水中 Cr(VI) 的首要吸附机理为 Cr(VI) 在活性炭表面的接触还原作用,并伴随着 Cr(III) 在活性炭表面的离子交换吸附。

(2) pH 值影响着 Cr(VI) 的接触还原作用、活性炭表面官能团质子化作用和活性炭的吸附性能。pH 值越低, Cr(VI) 的还原反应进行的越充分,活性炭表面官能团的质子化作用越强,大多数活性炭在 pH = 1 ~ 4 范围对 Cr(VI) 的吸附容量达到峰值,且 HCrO₄⁻ 是参与表面还原和吸附作用的主要形态。

(3) 离子强度影响了活性炭对水溶液中金属离

子的吸附容量和吸附速率,调节适宜的离子强度会对活性炭吸附水中 Cr(VI) 作用产生“屏蔽加强”和“屏蔽减弱”效应。

(4) 活性炭良好的吸附性能主要是由其特殊的表面结构特征及表面化学特性共同决定的,吸附水中 Cr(VI) 离子时,要求活性炭具有较高吸附容量、较快的吸附速率和较强吸附选择性。

(5) 天然水体中大量存在的可溶性及不可溶性腐植酸促进了六价铬的还原作用,降低了六价铬的毒性。地表水长距离输送至水厂的过程中,水中存在的天然有机物能够减小水厂应对水中超标 Cr(VI) 的压力。

5 展望

重金属因其高毒性和高污染风险对城市供水安全构成严重威胁,近年来我国突发性重金属水污染事件频发。在使用活性炭吸附水中重金属时,由于现有活性炭对重金属的选择性吸附性能较差,活性炭吸附容量大部分被水中有机物质所饱和,加大了粉末活性炭用量,造成资源浪费,尤其是针对低温微污染的地表水体。因此,研究活性炭表面改性技术,制备高效吸附低浓度重金属的改性粉末活性炭,以显著提高粉末活性炭对水中低浓度重金属离子的吸附容量、吸附速率、选择性和抗干扰性。这将成为活性炭吸附水中重金属离子研究的新方向。

参考文献:

- [1] 崔福义. 城市给水厂应对突发性水源水质污染技术措施的思考[J]. 给水排水, 2006, 32(7): 7-9.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 2010年全国环境质量报告[R]. 环境保护部, 2011.
- [3] KORTENKAMP A M, CASADEVALL FAUX S P *et al.* A role for molecular oxygen in the formation of DNA damage during the reduction of the carcinogen chromium(VI) by glutathione[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1996, 329(2): 199-207.
- [4] BASHA S, MURTHY Z V P. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*[J]. Process Biochemistry, 2007, 42(11): 1521-1529.
- [5] KARATEPE A, KORKMAZ E, SOYLAK M *et al.* Development of a coprecipitation system for the speciation/preconcentration of chromium in tap waters[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1-3): 433-437.
- [6] PEHLIVAN E, CETIN S. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 448-453.
- [7] TOR A, CENGELGLOU Y, ERSOZ M *et al.* Transport of chromium through cation-exchange membranes by Donnan dialysis in the presence of some metals of different valences[J]. Desalination, 2004, 170(2): 151-159.
- [8] LACH J, OKONIEWSKA E, NECZAJ E *et al.* Removal of Cr(III) cations and Cr(VI) anions on activated carbons oxidized by CO_2 [J]. Desalination, 2007, 206(1-3): 259-269.
- [9] MEENA A K, MISHRA G K, RAI P K *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(1-2): 161-170.
- [10] BABEL S, KURNIAWAN T A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan[J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 951-967.
- [11] MOHAN D, SINGH K P, SINGH V K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(4): 1027-1042.
- [12] BLOWES D. Environmental chemistry-Tracking hexavalent Cr in groundwater[J]. Science, 2002, 295(5562): 2024-2025.
- [13] RICHARD F C, BOURG A C M. Aqueous geochemistry of chromium-a review[J]. Water Research, 1991, 25(7): 807-816.
- [14] MOHAN D, SINGH K P, SINGH V K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1-3): 280-295.
- [15] DUBEY S P, GOPAL K. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(1): 506-506.
- [16] 曲荣君. 金属离子吸附材料: 制备·结构·性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [17] COVELO E F, ANDRADE M L, VEGA F A. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280(1): 1-8.
- [18] SUD D, MAHAJAN G, KAUR M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6017-6027.
- [19] ESPINOZA-QUINONES F R, MODENES A N, CAMERA A S *et al.* Application of high resolution X-ray emission spectroscopy on the study of Cr ion adsorption by activated carbon[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2010, 68(12): 2208-2213.
- [20] MODENES A N, ESPINOZA-QUINONES F R, PALACIO S M *et al.* Cr(VI) reduction by activated carbon and non-living macro-

- phytes roots as assessed by K beta spectroscopy[J]. Chemical Engineering Journal 2010 ,162(1) : 266 - 272.
- [21] DOBROWOLSKI R ,STEFANIAK E. Study of chromium(VI) adsorption from aqueous solution on to activated carbon[J]. Adsorption Science & Technology 2000 ,18(2) : 97 - 106.
- [22] MOHAN D ,PITTMAN C U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water[J]. Journal of Hazardous Materials 2006 ,137(2) : 762 - 811.
- [23] SEKE M D ,SANDENBERGH R F ,VEGTER N M. Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide[J]. Minerals Engineering 2000 ,13(5) : 527 - 540.
- [24] CHEN J P ,WU S N ,CHONG K H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption[J]. Carbon 2003 ,41(10) : 1979 - 1986.
- [25] HUANG G L ,SHI J X ,LANGRISH T A G. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid[J]. Chemical Engineering Journal 2009 ,152(2 - 3) : 434 - 439.
- [26] MONSER L ,ADHOUM N. Tartrazine modified activated carbon for the removal of Pb(II) ,Cd(II) and Cr(III) [J]. Journal of Hazardous Materials 2009 ,161(1) : 263 - 269.
- [27] RIVERA-UTRILLA J ,SANCHEZ-POLO M. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of C pi-cation interactions [J]. Water Research 2003 ,37(14) : 3335 - 3340.
- [28] KHEZAMI L ,CAPART R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies [J]. Journal of Hazardous Materials 2005 ,123(1 - 3) : 223 - 231.
- [29] PYRZYNSKA K ,BYSTRZEJEWSKI M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon ,carbon nanotubes , and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 2010 ,362(1 - 3) : 102 - 109.
- [30] HU Z H ,LEI L ,LI Y J *et al.* Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution [J]. Separation and Purification Technology 2003 ,31(1) : 13 - 18.
- [31] ADHOUM N ,MONSER L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon[J]. Chemical Engineering and Processing 2002 ,41(1) : 17 - 21.
- [32] MAROTO-VALER M M ,DRANCA I ,LUPASCU T *et al.* Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons [J]. Carbon 2004 ,42(12 - 13) : 2655 - 2659.
- [33] LIU S X ,CHEN X ,CHEN X Y *et al.* Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification[J]. Journal of Hazardous Materials 2007 ,141(1) : 315 - 319.
- [34] SANTIAGO M ,STUBER F ,FORTUNY A *et al.* Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol [J]. Carbon 2005 ,43(10) : 2134 - 2145.

(上接第 391 页)

型选择应将大中城市和县城区别对待; 汽车加气站的数量应根据各类型天然气汽车耗热定额和汽车保有量、气化率预测得出的天然气汽车用气需求量来确定, 保证天然气汽车预测用气量不大于各加气站设计规模总量的 90%。并要协调好加气站数量和规模之间的关系, 尽可能的采取“规模小, 数量多”的原则来保证汽车加气的方便。

(3) 天然气加气站根据选址原则和相关规范初步确定站址后, 应进行安全性和经济性评价, 安全贴近度要大于 0.6, 否则应在评价结果的基础上进行优化, 并逐步扩大统一考虑的范围, 由点到线由线成网, 最终实现加气站分布的网络化、规模化, 形成完善的城镇加气站网络。

参考文献:

- [1] 花景新, 田贯三, 张增刚, 等. 城镇燃气规划建设与管理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 何太碧, 黄海波, 林秀兰, 等. 中国 LNG 汽车及加气站技术应用

分析及推广建议[J]. 天然气工业 2010 ,30(9) : 82 - 86.

- [3] 彭红涛. 天然气汽车发展现状及对策[J]. 汽车工业研究 2006(1) : 47 - 48.
- [4] 陈叔平, 谢高峰, 李秋英, 等. LNG、L-CNG、CNG 加气站的比较[J]. 煤气与热力 2007 ,27(7) : 27 - 30.
- [5] 严铭卿, 廉乐明. 天然气输配工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005.
- [6] 任永平, 陈叔平, 殷劲松, 等. 天然气加气站技术经济比较[J]. 低温超导 2010 ,38(6) : 10 - 14.
- [7] 罗东晓, 林越玲. L-CNG 加气站的推广应用前景[J]. 天然气工业 2007 ,27(4) : 123 - 125.
- [8] 严铭卿. 城镇燃气规划与编制[J]. 煤气与热力 2009 ,29(1) : B54 - B57.
- [9] 童岱, 殷国富, 骆勇, 等. 天然气汽车加气站优化布点方法初探[J]. 四川工业学院学报 2002 ,21(4) : 17 - 20.
- [10] 张增刚, 朱向凤. 基于模糊故障树的城镇燃气输配系统安全评估[J]. 山东建筑工程学院学报 2006 ,21(3) : 240 - 247.
- [11] 童岱, 黄海波, 龙其云. 城市 CNG 汽车加气站选址安全性评价方法[J]. 天然气工业 2004 ,24(3) : 120 - 123.