

# 新型吸附剂的发展与应用

吴德礼, 朱申红

(青岛建筑工程学院环境工程系, 山东 青岛 266033)

摘要: 新型吸附剂的研制是吸附工艺研究的一个重要课题。本文介绍了几种新型吸附剂的发展和运用, 并对其吸附机理和应用上的优越性作了简单论述, 指出了吸附剂的发展方向。

关键词: 吸附; 吸附剂; 生物吸附; 活性炭纤维

中图分类号: TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2002)01-0036-05

## 1 概 述

吸附现象的研究是一个古老而又崭新的课题。由于吸附机理甚为复杂, 所以吸附原理的研究虽历史悠久, 但其广泛应用于生产还是近几十年的事。近年来由于科学技术的发展,

尽管吸附机理的研究还不完善, 但很多吸附过程在工业和科学试验中已获得广泛的应用, 不仅在化学工业中已发展成一种必不可少的单元操作过程, 而且在其他工程领域也有很强的实用性, 尤其在环境治理过程中已成为一门独特的技术, 在废水、废气的治理中

13 三村耕司. 氢等离子体熔炼法从钽电容器废料中回收钽[J]. 资源と素材, 1990, 106(4): 187~192.

14 福本禅洲, 等. 从废钽中生产高纯氢氧化钽和钽氧化物[P]. JP11255518A2, 1999-09-21.

15 DU Pont DE Nemours & Co EI. 钽铌回收[P]. WO9516635, 1995-06-22.

16 Чумарев В. М. 处理含铜铌的金属废料[J]. Цв. мет., 1998(7): 58~61.

17 Жуланов О. Н. 钽废料的氯化[J]. Цв. мет., 1998

(1): 54~55.

18 Палант А. А. 含钽的硬质合金碳化物废料与硝石共熔时的最佳炉料组成[J]. Цв. мет., 1997(1): 44~46.

19 Tao Z. 从 APT 结晶后的母液中回收钽、铌[J]. Int. J. Refract Met. Hard Mater, 1991, 10(93): 143~146.

20 Krupin, Aleksandr, Galaganov, Nikolai. 氟化铵溶液浸出废料或矿石回收铌和(或)钽[P]. WO2000024943A1, 2000-05-04.

## Recovery of Tantalum and Niobium from Secondary Material

DAI Yan-yang, ZHONG Hai-yun, LI Jian, Li Qing-kui  
(Central South University, Changsha, Hunan, China)

**Abstract:** The present state of tantalum-and niobium-containing raw materials and recovering methods of tantalum and niobium from secondary materials were introduced, and the urgency and importance of recovering tantalum and niobium from these materials were pointed out in this article.

**Key words:** Tantalum and niobium; Secondary material; Comprehensive utilization

已有广泛的应用。吸附工艺在应用上有很多优点,但其主要缺点是固体吸附剂的吸附容量小,因而需用大量的吸附剂,使设备体积庞大;此外吸附剂是固体,也使连续操作设备结构复杂化<sup>[1]</sup>;而且,一般吸附剂价格都较高,所以其使用费也较高。吸附剂的化学组成和表面性质又是吸附操作能否正常进行的决定性因素,所以吸附剂就成了吸附能否广泛应用的关键所在。多年来,人们对吸附剂一直进行着广泛深入的研究,以期获得性能更好、价格更低的优良吸附剂,以推动吸附工艺更广泛的应用。当前,研制新的有特殊选择性的吸附剂,以及从资源丰富的天然土或其他行业废物出发,用简单的工艺制造价格低廉的吸附剂<sup>[2]</sup>,是吸附工艺研究的重要方向。

## 2 新型吸附剂的发展和应用

目前工业上常用的吸附剂有活性炭、活性白土、分子筛、硅胶、硅藻土、氧化铝以及天然沸石和合成沸石等,而且正在不断研制新型吸附剂。新型吸附剂的研究方向一是研制性能良好、选择性强的优质吸附剂;二是研制价格低廉,或充分利用废物制作吸附剂,达到以“废”治“废”,降低生产成本的目的。本文介绍几种新型吸附剂的发展和应用。

### 2.1 生物吸附剂

生物吸附剂<sup>[3]</sup>是一种特殊的离子交换剂,其中微生物是被利用对象,生物细胞起主要作用。研究发现细菌、真菌、藻类等微生物能够吸附或富集重金属,而且不仅能在活的微生物细胞表面,还能在死的微生物细胞表面进行。微生物吸附重金属离子的机理是水中重金属离子同微生物细胞表面的活性基团进行离子交换和相互结合,这些活性基团主要有羧基、巯基、氨基、磷酸根等。由于微生物细胞的特殊结构,对重金属离子有很大的亲合性,而且,细菌细胞和真菌的菌丝都具有巨大的比表面积,因而对重金属的吸附容量很大。水溶液中重金属离子浓度低时,使用生物

吸附剂去除水中重金属离子的效果明显地高于普通的离子交换剂,结果如图 1 所示<sup>[3]</sup>。电子显微镜分析表明吸附后的重金属或者在细胞壁表面或在细胞内形成针状纤维,或者在细胞间形成团聚颗粒。所以,人们一般把微生物对重金属的吸附分为三种类型:细胞表面的结合、细胞内部的积累和细胞外部的积累<sup>[4]</sup>。

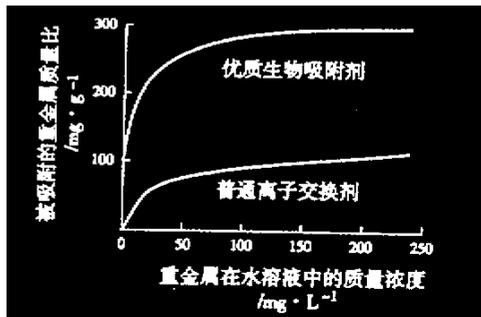


图 1 生物吸附剂与普通离子交换剂的吸附效果对比

生物吸附剂的制备就是将微生物通过一定的方式固定在载体上,固定微生物细胞的方式有多种,一般说来可分为四大类:吸附法、共价结合法、交联法和包埋法<sup>[3]</sup>。理想的制备吸附剂的载体应该是:传质性能好、性质稳定、强度高、价格低廉、无污染等,常用的载体有很多,如多孔玻璃、氧化铝、纤维素、聚氯乙烯、环氧树脂等。

国外在利用生物吸附法去除废水中的重金属早有研究。Greene<sup>[14]</sup>使用藻类去除水中的金, Tsezou, Maranon<sup>[15]</sup>使用真菌吸附水中的铀, Mark Spinti<sup>[16]</sup>等把泥炭藓固定在水中的聚合砷基质中成功地应用于去除酸性矿井水中的  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等金属离子。目前,国外已经有使用微生物制成生物吸附剂去除水中重金属的专利<sup>[3]</sup>,例如, AMT-BIO-CLAIM 工艺就是利用死的芽孢杆菌制成球状生物吸附剂吸附水中的重金属离子。在美国已有两个科研机构研究提供商业用途的生物吸附剂,一个是以废弃的微生物为对象,另

一个是以藻类为对象。近几年我国在生物吸附方面也有很多研究。季学礼<sup>[12]</sup>采用筛选的纤维附着活性炭(ACOF)为载体材料,用以甲苯为唯一碳源驯化而得的微生物菌种进行动态研究,所得甲苯最大清除能力为 280g/(m<sup>3</sup>·h),总体实验结果表明,采用 ACOF 的生物滴滤器具有净化效率高、缓冲能力较好等特点。尹平河<sup>[13]</sup>用几种大型海藻作为吸附剂,对废水中 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>等重金属离子吸附容量和吸附速度进行研究,得出它们对 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>平衡吸附的等温线,实验表明,海藻的最大吸附容量在 0.8~1.6mmol/g(干重)之间,吸附容量比其他种类的生物体高得多,吸附速度较快,10min 内重金属从溶液中的去除率可达到 90%。可见,大型海藻适合于发展成为高效的生物吸附材料,用于去除和回收废水中的重金属。微生物细胞吸附重金属之后,有多种方法可以将重金属从微生物细胞解吸下来,化学药剂洗涤是常用的方法之一<sup>[4]</sup>。要保证生物结构不改变,常用稀酸对失效的吸附剂再生,但再生液量大,因而目前仍继续研究怎样选用适当的更有效的方法再生失效的生物吸附剂。

生物吸附是近年发展起来的一种新的吸附方法,因其价廉易得的特点而十分值得推广应用,除了可以用来去除废水中的重金属离子外,还可以处理有机污染物及放射性废水,甚至可以用来从海水中回收金属<sup>[5]</sup>,应用前景十分广阔。

### 2.2 活性炭纤维

活性炭纤维是一种新型的吸附材料,在处理有毒有害气体中有着很好的应用。活性炭纤维具有巨大的比表面积,丰富的微孔,孔径小且分布均匀,微孔直接暴露在纤维表面<sup>[7]</sup>。对吸附有机物而言,活性炭纤维的最佳孔径为 1~1000 Å;对分子量为 400 以下的溶解性有机物,分子量越大,吸附性能越好<sup>[6]</sup>。同时活性炭纤维还有含氧官能团,从而对有机蒸气具有很大的吸附容量,而且具有

其他吸附材料难以比拟的吸附速度和脱附速度。其对有毒有害污染物的吸附性能优于其他吸附材料。活性炭纤维的吸附方式有物理吸附和化学吸附两种,其吸附过程可看作是单层吸附,可用 Langmuir 等温线来描述,见图 2 所示。当活性炭纤维被气体包围时,在界面上的固体分子强烈吸引着气体分子,发生吸附时还有能量释放,在吸附过程中,吸附质分子不是停留在活性炭纤维表面上,而是近乎均匀地渗进固体结构的内部,有时甚至进入固体晶格的原子之间<sup>[6]</sup>。

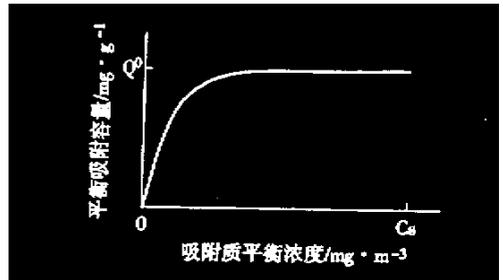


图 2 Langmuir 等温线

用活性炭纤维吸附处理含苯的有机废气是当今世界上最为先进的处理技术之一。自从日本东洋纺织公司开发活性炭纤维用于有机废气处理技术以来,已引起世界各国的高度重视,这种新的处理技术目前正在东欧、美国等国家迅速推广。我国汪明光<sup>[7]</sup>等在开发活性炭纤维吸附处理含甲苯废气的技术时,采用热风解吸工艺进行了试验。近年来,新研究开发了一种活性炭纤维布袋除尘器,已经开始在处理有毒有害气体方面获得较大成功。在国外,这种新型过滤材料除了在有毒有害气体处理中应用外,还正逐步被应用到处理有毒有害污水中,如含汞废水的净化等。活性炭纤维滤布的微孔总表面积通常占活性炭纤维总表面积的 90%以上,这对吸附一些有毒有害溶解性有机物质较为有利。目前,国产活性炭纤维滤布种类中,可用于气体净化的主要有粘胶基 ACF、EACF 型活性炭纤维滤布<sup>[6]</sup>。

### 2.3 废渣吸附剂

人们利用一些工业废渣如高炉渣、矿渣等作为吸附剂,主要是力图降低吸附成本,综合利用废物,达到以“废”治“废”的目的。粒化高炉渣、炉灰渣等都具有疏松的不规则网状结构,对金属离子有较强的吸附能力。郑礼胜等<sup>[9]</sup>的研究表明,炉渣是一种良好的吸附剂,对三价铬离子和铅离子的吸附基本符合 Freundlich 吸附等温线,对铅离子的吸附容量略大于三价铬离子。在试验条件下,对于  $\text{Cr}^{3+} < 10\text{mg/L}$ 、 $\text{Pb}^{2+} < 50\text{mg/L}$  的低浓度废水,其去除率均达 90% 以上。而且矿渣对酸度适应范围宽,有较强的耐冲击能力。此外张洪林等人研究表明,炉灰渣也是一种很好的吸附剂,可以用来吸附净化废气,在流化状态

下,吸附净化沥青烟气的实验室小试表明炉灰渣的吸附容量达 125mg/g,净化率可达 99%。炉渣也可作为吸附剂来进行废水的脱色处理。贾素云等<sup>[8]</sup>采用炉渣与活性炭联合脱色法处理果胶废水,效果非常理想,脱色试验见表 1。由表中结果可看出,炉渣用量为 175.0g 时(水渣比 0.57),脱色出水透光率为 99.2%,出水色泽与自来水相似。这样既充分利用了废弃物炉渣又提高了活性炭处理效果。也有人用高炉渣填充的生物过滤器处理废气中的甲苯,效果较好。炉渣作为吸附剂具有来源广泛、价格低廉等优点,但其工艺设计运行参数等尚不很稳定,还在进一步试验当中,而且用量大,劳动强度高,还需进一步改进工艺,扩大应用范围。

表 1 炉渣投放量试验

炉渣量/g	0.0	50.0	75.0	100.0	125.0	150.0	175.0	200.0
透光率/%	92.5	94.0	95.5	97.4	98.2	98.8	99.2	99.8
滤液光泽	黄色	亮黄	较浅黄	淡黄	浅黄	极淡黄	无色	无色

### 2.4 其他新型吸附剂

许多价廉易得的农副产品能以吸附、螯合和离子交换的方式结合重金属离子。因此,近年来国内外很多科研工作者已对其有了利用并进行了改性,研制出多种吸附剂。Sarumi 利用改性纤维素吸附处理染料废液。Fanta 等利用不同的引发剂和不同的单体对交联淀粉进行接枝聚合,研制出性能各异的吸附剂。汪玉庭等以  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  为引发剂,将丙烯腈接枝到交联淀粉骨架上,研制出的接枝羧基淀粉能有效除去水中的  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等<sup>[10]</sup>。刘明华等<sup>[10]</sup>以棉花为原料,经过碱化、老化和黄化等制得球形纤维素,以铈盐为引发剂,将丙烯腈接枝到交联后的球形纤维素骨架上,获得球形羧基纤维素(SCA-1)吸附剂,并使用 SCA-1 吸附剂对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附和解吸进行了研究,结果表明,SCA-1 吸附剂吸附  $\text{Cr}^{3+}$  的静态等温吸附符合 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温式,

并认为吸附过程是络合吸附与离子交换吸附共同作用的结果,且以络合吸附为主。在吸附温度为 25℃,pH 值为 5.0 的条件下,静态吸附和动态吸附的吸附率均达 90% 左右,吸附效果见表 2。采用浓度为 1.2mol/L 的 HCl 溶液作解吸液, $\text{Cr}^{3+}$  的解吸率达 85% 以上。SCA-1 吸附剂制备原料易得,吸附  $\text{Cr}^{3+}$  的性能稳定,可以再生利用和回收  $\text{Cr}^{3+}$ 。用它处理含  $\text{Cr}^{3+}$  废水,不但去除效果好,废水可达标排放,而且能获得一定的经济效益。

表 2 SCA-1 吸附剂吸附  $\text{Cr}^{3+}$  的效果

吸附方法	初始 $\text{Cr}^{3+}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	残余 $\text{Cr}^{3+}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	吸附率 /%	吸附容量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
静态法	156.0	15.4	90.1	28.1
动态法	156.0	15.9	89.8	28.0

尹维东<sup>[11]</sup>在大量实验基础上研制出性能好、气流阻力小的蜂窝状活性炭,并首次将其应用于大风量有机废气的治理设备中。通

过蜂窝状活性炭的吸附浓缩作用,将大风量、低浓度的有机废气转变成无害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,并保持稳定的自持燃烧状态,与传统工艺相比,采用该方法具有净化效率高,无二次污染,运行成本低等优点。

### 3 结 论

目前,对吸附机理的研究尚不很成熟,所以对吸附剂性能优劣的评价只能通过直接实验得出,还不能从理论上推断,但新型吸附剂的研制、应用及吸附工艺的优化将使吸附速度加快,吸附效率提高,并且可降低运行成本,促使吸附工艺得到更加广泛的应用。所以今后应努力探索、研制新型优良吸附剂,以满足不同工艺的需求,拓宽吸附工艺的应用范围。

### 参考文献:

- 1 杨昌竹主编. 环境工程原理[M]. 北京:冶金工业出版社,164~166.
- 2 朱步瑶等编. 界面化学基础[M]. 北京:化学工业出版社,255~257.
- 3 田建民. 生物吸附法在含重金属废水处理中的应用[J]. 太原理工大学学报,2000,31(1):74~77.
- 4 黄民生,等. 微生物对重金属的吸附与解吸[J]. 化工装备技术,2000,21(2):17~22.
- 5 潘进芬,等. 海洋海藻吸附重金属的机理研究

- [J]. 海洋科学,2000,24(2):31~34.
- 6 芮延年,等. 活性炭纤维滤布与吸附机理的研究[J]. 黄金,2000,21(4):43~45.
- 7 汪明光,等. 活性炭纤维吸附甲苯废气的中试研究[J]. 化工设计通讯,2000,26(1):36~39.
- 8 贾素云,等. 沉淀—吸附法处理果胶工艺废水[J]. 城市环境与城市生态,2001,14(1):52~55.
- 9 郑礼胜,等. 矿渣对废水中铅、铬的吸附去除实验[J]. 上海环境科学,1999,18(4):165~172.
- 10 刘明华,等. 球形纤维素吸附剂对 Cr<sup>3+</sup> 吸附和解吸的研究[J]. 化工环保,2001,21(1):1~5.
- 11 尹维东. 蜂窝状活性炭在大风量有机废气治理技术中的应用[J]. 环境科学研究,2000,13(5):27~30.
- 12 季学礼,等. 生物滴滤器净化甲苯废气研究[J]. 上海环境科学,2000,19(8):369~372.
- 13 尹平河. 海藻生物吸附废水中铅、铜和镉的研究[J]. 海洋环境科学,2000,19(3):11~15.
- 14 Geene B et al. Interaction of Gold(i) and gold(ii) Complexes with Algal Biomass[J] Environ. Sci. Technol. 1986,20:627~632.
- 15 Tsezos M et al. A batch reactor mass transfer kinetic model for immobilized biomass biosorption[J]. Biotechnol Bioeng. 1998,32:545~550.
- 16 Mark Spinti et al. Evaluation of immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters [J]. water environment research. 1995,67(6):943~952.

## Development and Application of New Adsorbents

WU De-li, ZHU Shen-hong

(Qingdao Institute of Architecture & Engineering, Qingdao, Shandong, China)

**Abstract:** Development of new adsorbents is an important subject in research of adsorption technology. The development and application of several new adsorbents was described in this paper. Here, the adsorption mechanism of new adsorbents and their superiority in usage was also discussed. The research direction of new adsorbents was proposed.

**Key words:** Adsorption; Adsorbent; Bioadsorption; Activated carbon fibre