

董丽华, 宋晨, 杨晓红, 等. 生物活性炭工艺中失效的颗粒活性炭循环再利用试验[J]. 净水技术, 2022, 41(12):26-36.  
DONG L H, SONG C, YANG X H, et al. Experiment of recycling and reuse for spent granular activated carbon in BAC process[J].  
Water Purification Technology, 2022, 41(12):26-36.



扫我试试?

## 生物活性炭工艺中失效的颗粒活性炭循环再利用试验

董丽华<sup>1</sup>, 宋晨<sup>1</sup>, 杨晓红<sup>1</sup>, 陈志颖<sup>1</sup>, 张光辉<sup>1</sup>, 侯立安<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 火箭军工程大学, 陕西西安 710025)

**摘要** 文章对生物活性炭(BAC)工艺中失效的颗粒活性炭(SGAC)的循环再利用进行了研究,用于吸附去除重金属和放射性核素。试验以重金属Pb(II)和放射性核素Sr(II)为例,共收集了8个BAC工艺水厂使用0.75~10.00年的10个SGAC样品,代表了BAC工艺生命周期的不同阶段。重金属吸附试验表明,SGAC对高质量浓度(5.0 mg/L)和低质量浓度( $\leq 0.2$  mg/L)的Pb(II)均具有较好的吸附能力(>95.00%);对高质量浓度(5.0 mg/L)和低质量浓度( $\leq 0.5$  mg/L)Sr(II)的去除率分别达89.00%和80.00%。运行0.75~10.00年的SGAC对Pb(II)的吸附性能整体上随运行时间的延长而增加,运行10.00年的HY水厂的SGAC对Pb(II)的吸附量高达420.00 mg/g。实际水体应用试验表明,SGAC上的有机物、金属离子在真实的河水中几乎无溶出,且仍保持了80.00%以上的Pb(II)去除能力。上述结论为SGAC的循环再利用提供了理论和实践基础。

**关键词** 生物活性炭(BAC) 失效的颗粒活性炭(SGAC) 重金属去除 原位再利用 循环再利用

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)12-0026-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.12.004

### Experiment of Recycling and Reuse for Spent Granular Activated Carbon in BAC Process

DONG Lihua<sup>1</sup>, SONG Chen<sup>1</sup>, YANG Xiaohong<sup>1</sup>, CHEN Zhiying<sup>1</sup>, ZHANG Guanghui<sup>1</sup>, HOU Li'an<sup>1,2</sup>

(1. School of Environment and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**Abstract** This paper focused on the recycling and reuse of the spent granular activated carbon (SGAC) during the biological activated carbon (BAC) process, aiming to remove heavy metals and radionuclides. Taking Pb(II) and Sr(II) as examples, the experiment collected 10 SGAC samples from 8 BAC water treatment plants (WTPs), and these samples were used for 0.75~10.00 years, representing different stages of the full life cycle of the BAC process. The heavy metal adsorption test showed that SGAC had good adsorption capacity (>95.00%) for both high mass concentration (5.0 mg/L) and low mass concentration ( $\leq 0.2$  mg/L) of Pb(II), and the removal rate of Sr(II) at high mass concentration (5.0 mg/L) and low mass concentration ( $\leq 0.5$  mg/L) were 89.00% and 80.00%, respectively. The adsorption performance of SGACs used for 0.75~10.00 years for Pb(II) generally increased with the extension of operating time. The adsorption capacity of SGAC from HY WTP used for 10.00 years was as high as 420.00 mg/g. The actual water application experiment showed that the organic matter and metal ions on the SGAC hardly dissolved in the real river water, and still maintained more than 80.00% of the Pb(II) removal capacity. The above conclusions provide a theoretical and practical basis for the recycling and reuse of SGAC.

**Keywords** biological activated carbon (BAC) spent granular activated carbon(SGAC) heavy metal removal in-situ reuse recycling and reuse

为应对城市供水行业饮用水水源污染问题及广

大人民群众对高品质生活饮用水不断增长的需求,具备“多级屏障”理念的“全流程工艺”已引领了我  
国城市供水系统的建设发展方向。即水厂净水工艺需包含预处理、常规处理和深度处理工艺,而深度处

[收稿日期] 2022-10-02

[作者简介] 董丽华(1980—),女,博士后,博士生导师,研究方向为活性炭材料研发,E-mail:lihua.dong@tju.edu.cn。

理工艺应包含生物活性炭 (biological activated carbon, BAC) 工艺和膜处理。其中 BAC 工艺应用最为普遍, 目前全国已有超过 134 个水厂采用该工艺, 其处理能力已达 3 580 万 m<sup>3</sup>/d, 占日供水能力的 35% 以上<sup>[1]</sup>。该工艺通过吸附和生物降解的协同作用, 不仅能有效去除有机污染物, 而且延长了活性炭的使用寿命<sup>[2-3]</sup>。随着“十四五”期间上海、江苏等地全面推行 BAC 给水深度处理工艺, 其规模将呈继续增加趋势。然而, BAC 工艺运行到一定时间时, 其出水水质将不达标, 此时 BAC 工艺中使用过的颗粒活性炭 (spent granular activated carbon, SGAC) 将成为失效炭。2017 年 11 月, 为修订《生活饮用水净水厂用煤质活性炭》(CJ/T 345—2010) 标准而进行的调研表明, 目前只有极少数的水厂进行了 SGAC 的再生回用, 其他水厂的 SGAC 均未得到合理的再利用。无疑, SGAC 的随意处置和使用必将引起严重的环境问题和二次污染风险, 同时也是资源的巨大浪费。针对这一迫切需要解决的问题, 本课题对不

同使用年限的 SGAC 进行采样、表征和再应用研究, 该成果将为 SGAC 继续回用于水厂或合理的再应用提供新的思路, 并将为 BAC 工艺的进一步发展提供理论和技术支撑<sup>[4-9]</sup>。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 试验试剂

硝酸铅 [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、六水合氯化锶 (SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 等均为分析纯, 购自于天津市光复精细化工研究所。

#### 1.1.2 BAC 工艺水厂采样

本文收集了 8 个 BAC 工艺水厂的 10 种 SGAC 样品, 其中包括 ZZ 地区水厂 (BM、SY、HZ 水厂), JX 地区水厂 (SJY、HY、TX 水厂)、PH 水厂及 SH 水厂使用了 5.00、6.00、7.00 年的 BAC 工艺用炭 (分别标记为 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7)。各水厂所使用的新活性炭的技术指标如表 1 所示。

表 1 8 个水厂用新炭的技术指标

Tab. 1 Technological Indices of Virgin Activated Carbon in 8 WTPs

水厂	使用时间/年	用炭种类	粒度/目	碘吸附值/(mg·g <sup>-1</sup> )	亚甲基蓝值/(mg·g <sup>-1</sup> )	强度	
ZZ 地区	BM	6.90	压块破碎炭	8×30	848	171	97%
	SY	7.25	压块破碎炭	20×50	923	179	97%
	HZ	0.75	压块破碎炭	8×30	983	188	96%
JX 地区	SJY	2.00	压块破碎炭	8×30	≥950	≥180	≥90%
	HY	10.00	大同云光原煤破碎炭	8×30	≥950	≥180	≥90%
	TX	7.50	柱状炭	-	950	180	≥90%
PH 地区	PH	8.00	煤质柱状破碎炭	8×20	≥850	≥170	96%
SH 地区	SH	5.00、6.00、7.00	压块破碎炭	8×30	≥950	≥180	≥90%

8 个采用 BAC 工艺的水厂分布在 ZZ、JX、PH、SH 地区, 各个水厂的工艺参数及水源情况等如表 2

所示。8 个水厂取炭期间的进出水指标均符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 的要求。

表 2 8 个水厂的 BAC 工艺参数

Tab. 2 BAC Process Parameters of 8 WTPs

水厂	水源情况	处理水量/(m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	工艺类型	臭氧投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	臭氧接触时间/min	EBCT/min	炭层厚度/m	滤速/(m·h <sup>-1</sup> )
BM	南水北调水	30 万	下向流	0.8	15	12.9	-	9.8
SY	南水北调水	30 万	上向流	0.5~1.0	15	12.5	-	12
HZ	黄河水	10 万	下向流	1.2	20	12.2	-	8.86
SJY	当地平原、	17 万	下向流	2	-	11.3	2.2	-
HY	内河河网	15 万	下向流	2~3	10~12	-	2	-
TX	水源	8 万	下向流	2	15	14.4	1.8	7.5
PH	太浦河水	2.5 万	下向流	-	12	12	2	10
SH	黄浦江水	20 万	上向流	2.0~2.5	24	14	2	8.6

注: EBCT 为空床接触时间

综上,本文收集到 8 个 BAC 工艺水厂的 10 种 SGAC 样品,涵盖了 BAC 工艺生命周期的不同阶段,涉及了不同地区、不同运行时间(0.75~10.00 年)、不同水源水质、不同工艺类型的 SGAC。因此,本文收集的 SGAC 样品能够代表 BAC 工艺中 SGAC 的总体情况。

## 1.2 SGAC 去除重金属试验及分析方法

### 1.2.1 续批式吸附试验方法

采用 ASTM 标准方法进行吸附试验<sup>[10]</sup>。将一定质量的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在一定体积的纯水中(Elix Advantage 10,电阻率为  $15.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )制备  $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$  溶液。将精确称量的 SGAC 吸附剂置于一定初始浓度的金属离子水溶液中,然后将装有混合物的离心管置于恒温振荡器(HT-2102C, Herrytech)中在特定温度下振荡。为了探究 SGAC 分别应用于废水和饮用水处理的可能性,本文分别进行了高质量浓度( $5.0 \text{ mg/L}$ )和低质量浓度( $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ )下的应用试验。

当达到吸附平衡时,将混合液通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜(Ultra-strong 型, Mili)过滤。将滤后液用体积分数为 1% 的浓  $\text{HNO}_3$  酸化保存,然后采用 ICP-OES(Thermo iCAP 7000)测定金属离子浓度。其中,低浓度的重金属待测液采用超纯水稀释相应的重金属标准溶液( $1000 \mu\text{g/mL}$ )进行配置,并采用 ICP-MS(X Series II, Thermo Electron Corporation)测定溶液中金属离子的平衡浓度。所有吸附试验在相同条件下重复 2 次,结果用 2 次测量的平均值表示。

吸附容量的计算如式(1)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

其中: $q_e$ ——平衡吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;

$C_0$ ——溶液初始质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;

$C_e$ ——吸附平衡质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;

$V$ ——溶液体积,  $\text{L}$ ;

$W$ ——吸附剂质量,  $\text{g}$ 。

### 1.2.2 吸附等温线及吸附动力学分析

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式的表达式<sup>[11-12]</sup>分别如式(2)和式(3)。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{或} \quad \ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_F \quad (3)$$

其中: $q_m$ ——最大饱和吸附量,  $\text{mg/g}$ ;

$K_L$ ——与吸附能有关的常数,  $\text{L/mg}$ ;

$K_F$ ——吸附常数,  $\text{mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$ ;

$1/n$ ——吸附常数。

准一级、准二级和粒子内扩散动力学模型<sup>[13]</sup>分别如式(4)、式(5)和式(6)。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (6)$$

其中: $q_t$ —— $t$  时刻的吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;

$t$ ——反应时间,  $\text{min}$ ;

$k_1$ ——准一级速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;

$k_2$ ——准二级速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ;

$k_p$ ——粒子内扩散速率常数,  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ 。

## 1.3 活性炭的预处理及表征方法

### 1.3.1 SGAC 样品的采集及预处理方法

本文所采样的 BAC 工艺水厂均处于生物稳定状态(运行时间在 9 个月以上),因此,所采集的 SGAC 样品能充分反映 BAC 工艺(臭氧氧化、吸附和生物降解作用)对活性炭特性的影响。所有采集的 SGAC 样品仅需自然风干,未进行其他预处理。在吸附试验之前,首先将样品置于滚筒研磨机中进行研磨,直至 95% 的样品通过 325 目筛<sup>[10]</sup>,然后将研磨后的样品置于真空干燥箱中,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温干燥 3 h,烘干完毕置于干燥器中保存备用。

### 1.3.2 活性炭的表征方法

根据 ASTM 标准测试方法《Standard Test Method for pH of Activated Carbon》[D 3838—2005(2017)]测定 SGAC 的 pH;使用 Delsa Nano C(Beckman Coulter Co., Ltd.)、FT-IR 光谱仪(Fourier-870 FT-IR, America)、X 射线光电子能谱(XPS)(Thermo Scientific ESCALAB 250 光谱仪)分别测量 SGAC 的等电点、表面官能团、SGAC 样品的表面元素组成和化学键合状态<sup>[14-16]</sup>。

## 2 结果和讨论

### 2.1 SGAC 的表征

#### 2.1.1 SGAC 的 pH、等电点变化

BAC 工艺中不同水厂、不同运行时间 SGAC 的 pH 及等电点测试结果如表 3 所示。

表3 8个水厂中SGAC的pH值、等电点  
Tab.3 pH Value and Isoelectric Point of SGACs from 8 WTPs

项目	HZ 水厂	SJY 水厂	SH 水厂			BM 水厂	SY 水厂	TX 水厂	PH 水厂	HY 水厂
			SGAC-5	SGAC-6	SGAC-7					
运行时间/年	0.75	2.00	5.00	6.00	7.00	6.90	7.25	7.50	8.00	10.00
pH 值	6.03	5.86	6.00	6.50	5.70	5.81	5.66	5.81	6.69	5.98
等电点	4.92	1.64	2.86	1.69	1.61	<0.51	1.61	<0.76	<0.89	<0.92

由表3可知,不同运行时间的SGAC的pH值均在6.0左右,即为表面酸性。各个水厂SGAC样品的pH差异可能是水源水质情况、水厂运行工况、进水水质波动等因素所致。对于等电点而言,随着BAC工艺运行时间的延长,不同运行时间的SGAC的等电点总体呈现下降的趋势,对于BM、TX、PH、HY水厂,其等电点甚至低于1.00,试验范围内已无法检测到。等电点越低,意味着活性炭在溶液中带负电的pH范围越广,越有利于金属离子的吸附<sup>[17]</sup>。

综上,BAC工艺活性炭的pH、等电点均呈现出规律性变化:前者稳定在6.0附近;后者随运行时间延长,逐渐降低直至检测限以下。

### 2.1.2 SGAC的红外光谱特性

不同水厂中不同运行时间的SGAC的FT-IR结果如图1所示。

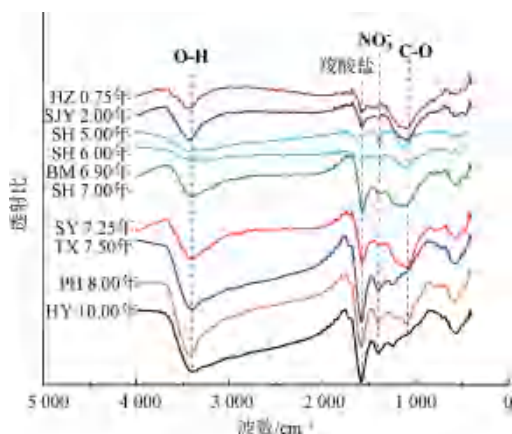


图1 8个水厂中SGAC的FT-IR光谱图

Fig.1 FT-IR Spectrum of SGACs from 8 WTPs

由图1可知,不同运行时间的SGAC上均出现了几个特征峰,包括在 $1565\sim 1665\text{ cm}^{-1}$ 产生的羧酸盐的可见吸收峰<sup>[18]</sup>、在 $1020\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 出现的C-O伸缩振动吸收峰、 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 的O-H基团导致的吸收峰<sup>[19]</sup>及 $1385\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{NO}_3^-$ 吸附

峰<sup>[20]</sup>。课题组前期研究<sup>[4-6]</sup>表明,SGAC表面的酸性官能团——羟基和羧酸盐的存在,在理论上有利于活性炭对金属离子的吸附。

### 2.1.3 SGAC的表面元素组成分析

以两个不同指标的新活性炭(AC-1、AC-2)为参照,对不同水厂中不同运行时间的SGAC的元素组成进行了测试,结果如表4所示。AC-1、AC-2均达到了《生活饮用水净水厂用煤质活性炭》(CJ/T 345—2010)的要求,AC-2的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值略高于AC-1。

由表4可知,随着水厂运行时间的延长,SGAC中的O 1s的含量逐渐增多、C 1s含量逐渐降低。新活性炭的O 1s、C 1s含量分别占7%、92%左右;而运行0.75~10.00年的SGAC,其表面O 1s含量占比增加至9.24%~25.22%,增长至新活性炭的1.36~3.73倍;相对应地,C 1s含量从92%左右降低至75%以下。

结合FT-IR的结果,对活性炭的O 1s进行解卷积积分峰,结果表明SGAC上的O 1s分峰主要包含3种含氧官能团:C-OH/C-O-C、HO-C=O和C=O。即,随着BAC工艺运行时间的延长,SGAC表面的含氧官能团呈现整体增加的趋势,而且主要是由于酸性官能团HO-C=O和C-OH/C-O-C的增加,C=O的变化很小。

由表4还可以看出,对于表面金属元素含量而言,与新活性炭比,所有SGAC样品中,Ca的含量均有增加,新活性炭仅占0.19%~0.21%,而运行8.00~10.00年的SGAC其Ca含量增长至2.20%左右,比新活性炭增长约10倍;Mg在所有的SGAC样品中均被检测到;K在活性炭表面消失,这可能是由于K的位点被其他金属离子占据。SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7除了以上特点外,其表面还出现了新的N元素,这可能是其运行期间的水源水质条件导致。课题组前期研究<sup>[4-5]</sup>表明,活性炭上吸附的

表 4 8 个水厂中 SGAC 的元素百分比

Tab. 4 Elemental Percentage of SGACs from 8 WTPs

活性炭	运行时间/ 年	元素百分比							
		O 1s	C 1s	K 2p	Ca 2p	Na 1s	Mg 1s	Al 2p	N 1s
AC-1	0	6.79%	92.78%	0.24%	0.19%	-	-	-	-
AC-2	0	7.30%	92.05%	0.31%	0.21%	0.13%	-	-	-
HZ 水厂	0.75	9.24%	89.73%	-	0.62%	0.16%	0.25%	-	-
SJY 水厂	2.00	13.82%	84.94%	-	0.71%	0.23%	0.30%	-	-
SH 水厂 SGAC-5	5.00	17.08%	76.36%	-	0.62%	-	0.15%	2.63%	3.16%
SH 水厂 SGAC-6	6.00	14.59%	80.06%	-	0.70%	-	0.21%	2.50%	1.94%
BM 水厂	6.90	18.26%	79.65%	-	1.39%	0.23%	0.47%	-	-
SH 水厂 SGAC-7	7.00	17.88%	76.21%	-	0.79%	-	0.24%	2.21%	2.67%
SY 水厂	7.25	16.91%	80.89%	-	1.54%	0.21%	0.45%	-	-
TX 水厂	7.50	20.30%	76.92%	-	2.22%	0.28%	0.28%	-	-
PH 水厂	8.00	25.22%	71.96%	-	2.27%	0.16%	0.39%	-	-
HY 水厂	10.00	23.31%	74.05%	-	2.17%	0.15%	0.32%	-	-

Ca、Mg 等可与溶液中的 Pb(II)、Cd(II) 等发生离子交换,同时酸性官能团中的羧基和羟基也参与活性炭对水中金属的去除。

综上,BAC 工艺中活性炭的表面酸性官能团,以及 Ca 等金属含量的总体增长趋势,均在理论上使活性炭具有更好地去除 Pb(II) 的能力。

## 2.2 SGAC 对 Pb(II) 的吸附性能

### 2.2.1 同一水厂 (SH) 不同运行年限 SGAC 对 Pb(II) 的吸附特性

#### (1) 吸附性能

图 2 为 SH 水厂不同使用年限的 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 对 Pb(II) 的去除性能(初始质量

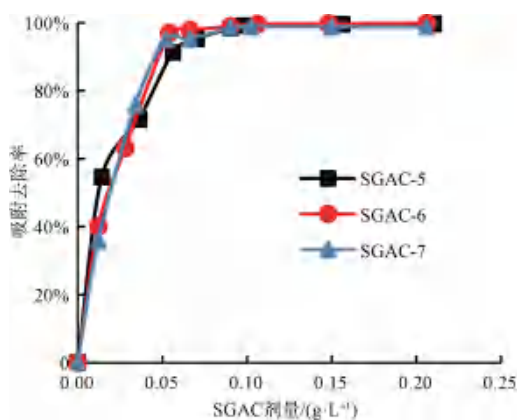


图 2 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 对 Pb(II) 的吸附性能

Fig. 2 Adsorption Performance of SGAC-5, SGAC-6, SGAC-7 for Pb(II)

浓度约为 5 mg/L)。由图 2 可知,随着 SGAC 用量从 0 增加到 0.05 g/L,不同使用年限的 SGAC 对 Pb(II) 的去除率急剧上升至 90.00% 以上;随着吸附剂用量进一步增加到 0.10 g/L,Pb(II) 的去除率逐渐增加到 99.00% 左右,并基本达到吸附平衡状态。即在初始 Pb(II) 质量浓度约为 5.0 mg/L 的条件下,99.00% 的去除率只需要 0.10 g/L 的投加量,体现了 SGAC 的低吸附剂用量优势。在后续的试验中,为了充分探究 SGAC 吸附 Pb(II) 的其他因素影响,SGAC 投加量确定为 0.20 g/L,此时 3 种不同使用年限的 SGAC 吸附去除率均能达到 98.60%,其中 SGAC-6 去除率能达到 99.80%。

#### (2) 吸附等温线拟合

基于平衡时的 Pb(II) 浓度和 Pb(II) 平衡吸附量数据,分别采用 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型对 SGAC 的吸附等温线进行拟合。SGAC-5、SGAC-6 和 SGAC-7 对 Pb(II) 的吸附等温线结果如图 3 所示,其相应的吸附等温线拟合参数如表 5 所示。

从表 5 中  $R^2$  的数据可以看出,SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 对 Pb(II) 的吸附等温线特性随 SGAC 使用年限的增加而发生明显变化。对于 SGAC-5 和 SGAC-6,其吸附等温线更符合 Freundlich 方程,但对于使用时间最长的 SGAC-7 而言,Langmuir 模型优于 Freundlich 模型。众所周知,Langmuir 模型描述

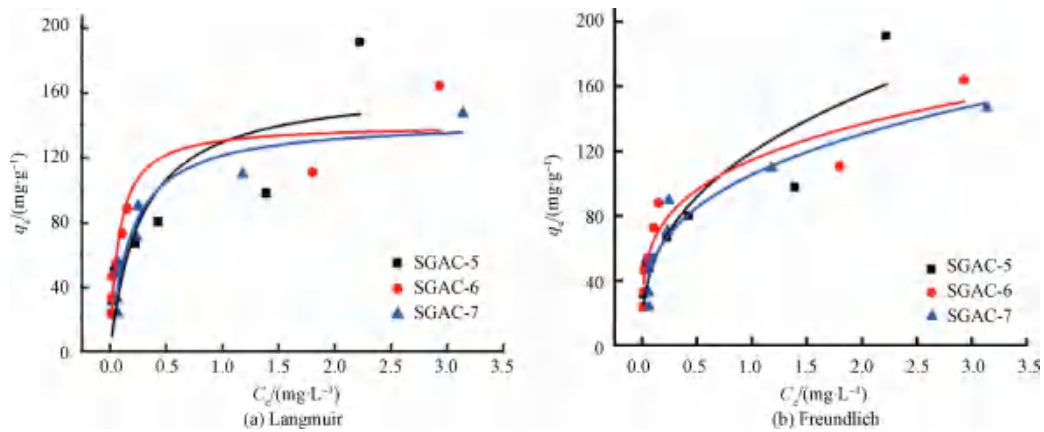


图3 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7对Pb(II)的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption Isotherms of SGAC-5, SGAC-6, SGAC-7 for Pb(II)

表5 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7的吸附等温线拟合参数

Tab. 5 Fitting Parameters of Adsorption Isotherms for SGAC-5, SGAC-6, SGAC-7

活性炭	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$	$K_F/[mg^{(n-1)/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}]$	$n$	$R^2$
SGAC-5	3.635	164.43	0.6573	119.20	2.6473	0.8439
SGAC-6	12.953	139.83	0.8624	114.46	3.9200	0.8982
SGAC-7	5.511	142.60	0.9038	105.28	3.2402	0.8906

了均匀表面上的单分子层吸附,因此,可推测随着BAC工艺运行时间的增加,吸附位点逐渐均匀地分散在SGAC的表面上,Pb(II)在SGAC表面上发生单分子层吸附。就吸附能力而言,SGAC-5的最大饱和吸附量最大,为164.43 mg/g,SGAC-6和SGAC-7的最大饱和吸附量略有下降,这可能是在BAC工艺运行过程中,SGAC的表面吸附位点已经被占据,因此,呈现出随使用时间的延长而减少的趋势。

(3)SGAC对低质量浓度重金属( $\leq 0.2$  mg/L)的去除表现

Pb(II)作为地表水和地下水中最重要污染物,因其对新陈代谢和智力的毒性而受到全世界

的广泛关注<sup>[21-23]</sup>。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中Pb(II)的最大可接受质量浓度为10  $\mu$ g/L。如果BAC工艺中的SGAC可有效去除低浓度重金属离子,无疑将为已经广泛应用的BAC工艺增光添彩。综合考虑到饮用水水质标准以及水源水质,本试验将Pb(II)的初始质量浓度设定为 $\leq 0.2$  mg/L,以SGAC-5为例进行了SGAC对低浓度重金属的吸附试验研究,结果如表6所示。

如表6所示,SGAC-5对低浓度的Pb(II)表现出良好的吸附能力。当保持初始质量浓度 $\leq 0.2$  mg/L时,SGAC-5可有效吸附Pb(II),其最大去除

表6 SGAC-5对低浓度Pb(II)的吸附能力

Tab. 6 Adsorption Capacity of SGAC-5 for Low Concentration Pb(II)

试验编号	$C_0/(\mu g \cdot L^{-1})$	$C_e/(\mu g \cdot L^{-1})$	SGAC 剂量/ $(mg \cdot g^{-1})$	$q_e/(\mu g \cdot mg^{-1})$	去除率
No. 1	51.02±0.09	6.35±0.05	50.00	0.89	87.55%
No. 2	52.46±0.12	2.26±0.12	62.90	0.80	95.69%
No. 3	183.10±0.05	42.43±0.15	56.50	2.49	76.83%
No. 4	194.24±0.08	25.54±0.11	99.50	1.70	86.85%
No. 5	194.24±0.11	9.46±0.09	152.50	1.21	95.13%

率为 95.13%。

上述结果表明, SGAC 亦具有去除低浓度重金属的优越性能, 这将为 BAC 工艺中 SGAC (固体废物) 的处置或其与新活性炭的组合再利用提供理论和实践依据。即, 在活性炭池内保留一些 SGAC, 将使得 BAC 工艺除了具有传统的吸附和生物降解功能外, 还具有去除重金属的能力。很显然, 与人为改性的活性炭相比, 该过程没有引入化学试剂, 也不会造成二次污染<sup>[24-25]</sup>。更重要的是, 该过程不会增加系统的成本, 也不会损害水溶液中有机的吸收。此外, 如果 SGAC 可以直接重复使用而无需再生或处理, 不仅可以延长活性炭的使用寿命, 还可以节省资源, 符合国家“双碳”战略目标。

### 2.2.2 不同水厂中不同运行年限 SGAC 对 Pb(II) 的吸附性能

对不同水厂中不同运行时间的 SGAC (0.75 ~ 10.00 年) 进行了 Pb(II) 吸附等温线试验, 其 Freundlich 模型拟合的吸附量  $q_e$  如图 4 所示。

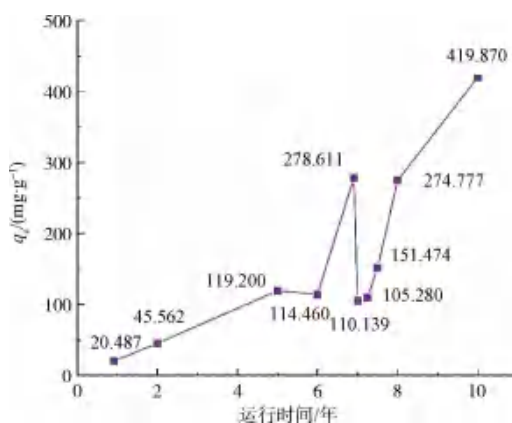


图 4 不同运行时间 SGAC 对 Pb(II) 的吸附性能

Fig. 4 Adsorption Performance of Pb(II) by SGACs from Different Operation Times

由图 4 可知, 在相同的投炭量条件下, 除 BM 水厂外, 随着运行时间的增加, SGAC 对 Pb(II) 的吸附量整体上呈现增加的趋势, 其中, 运行 10.00 年的 HY 水厂的 SGAC 对 Pb(II) 的吸附量高达约 420.00 mg/g。上述结果代表了 BAC 工艺生命周期中不同运行阶段的 SGAC 对 Pb(II) 的吸附性能。

### 2.2.3 SGAC 对重金属 Pb(II) 吸附性能总结

(1) 同一水厂不同使用年限的 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 对 Pb(II) (5.0 mg/L) 均表现出稳定的吸附能力 (>99.00%), 最大吸收量为 164.43 mg/g; 低

浓度重金属和低 SGAC 剂量下, SGAC 对 Pb(II) 最大去除率亦达到 95.00% 以上。

(2) 不同运行时间 (0.75 ~ 10.00 年) 的 SGAC, 对 Pb(II) 的吸附量整体上呈现随着运行时间的增加而增加的趋势, 运行 10.00 年的 HY 水厂的 SGAC 对 Pb(II) 的吸附量高达约 420.00 mg/g。

上述结论将为 BAC 工艺中的 SGAC (固体废物) 的合理再利用或 SGAC 与新活性炭的组合再利用提供理论和实践依据。即可以原位再利用处理饮用水, 或再用于废水处理。

### 2.3 SGAC 对 Sr(II) 的吸附潜能分析

鉴于放射性核素锶 [Sr(II)] 对人体的潜在危害<sup>[26-30]</sup>, 在同样条件下, 探究了 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 对 Sr(II) 的吸附潜能。基于载带机制和安全性考虑, 用非放射性锶元素 (<sup>88</sup>Sr) 代替放射性锶元素 (<sup>90</sup>Sr) 进行了试验研究<sup>[9]</sup>。分别在低质量浓度 (0.5 mg/L) 和高质量浓度下 (5.0 mg/L) 下进行了 Sr(II) 吸附试验, 试验结果如图 5 所示。

由图 5(a) 可知, Sr(II) 溶液初始质量浓度为 0.5 mg/L 时, 当 SGAC 用量从 0 增加到 0.2 mg/L, SGAC-5、SGAC-6 和 SGAC-7 对 Sr(II) 的去除率均达到 75.00% 左右, 投炭量继续增加至 0.5 mg/L, Sr(II) 吸附反应逐渐达到平衡, 其去除率可达 80.00% 左右。而当 Sr(II) 溶液初始质量浓度为 5.0 mg/L 时, 随着 SGAC 剂量从 0 增加到 2.0 mg/L, SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 对 Sr(II) 的去除率均达到 85.00% 左右; SGAC 剂量继续增加至 8.0 mg/L 时, SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 对 Sr(II) 的去除率缓慢增加到 89.00% 左右, 并达到平衡。相比于当前用于除 Sr(II) 的其他活性炭吸附剂<sup>[31-34]</sup>, SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 对 Sr(II) 均展现了较强的吸附能力。这不仅为其再利用提供了新的应用场景, 也为可能的 Sr(II) 放射性污染提供了新思路。

### 2.4 BAC 工艺中的 SGAC 在实际水体中的应用

以 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 为例进行实际水体的应用试验。SGAC 用于实际水体中去除金属离子时, 还要考虑本身作为待处理废弃物是否会有其他物质溶出, 给水体造成二次污染。因此, 实际应用前, 先对 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7 中有机物的溶出、金属离子的释放, 以及吸附金属离子后的解吸情

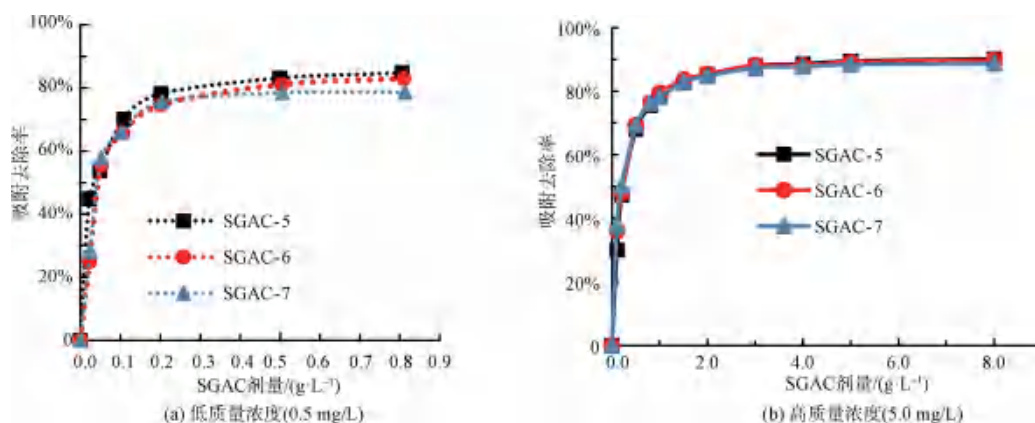


图5 SGAC 对不同浓度 Sr( II ) 的吸附性能

Fig. 5 Adsorption Performance of SGACs for Sr( II ) of Different Concentrations

况进行研究。

#### 2.4.1 SGAC 表面吸附物在水体中的溶出

试验用炭(SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7)未经任何预处理,因此,其所吸附的有机污染物可能成为其直

接再利用的不利因素。分别在去离子水、自来水和实际河水(取自天津大学北洋园校区内河水)中进行了有机物的溶出试验。不同水体的主要水质指标如表 7 所示。

表 7 不同水体的主要水质指标

Tab. 7 Main Water Quality Indices of Different Water Bodies

水样	K <sup>+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Al <sup>3+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )
自来水	3.60	21.76	36.30	12.32	0.128
校园河水	14.73	211.80	82.45	44.85	0.160

基于前述吸附试验结果,溶出试验在 SGAC 质量浓度为 0.20 g/L 条件下,按与吸附等温线相同试验方法,通过 TOC-L CPN(Shimadzu, Co., Ltd.) 来测量 SGAC 吸附前后水体中不可吹扫有机碳(NPOC)的变化。试验共持续了 1 320 min,并分别在溶出 60、480、1 320 min 时进行取样测试,其结果如表 8 所示。

由表 8 可知,就不同水体而言,SGAC 中有机物的溶出有明显区别,其中在去离子水中溶出较明显(增加了 5 倍左右),自来水次之,在河水中的溶出最少。即当 SGAC 用于实际水体中金属的去除时,有机物溶出的影响可忽略。但应用之前需进行必要的预试验以排除可能的综合影响。

就 3 种不同使用年限的 SGAC 的溶出结果来看,溶出值变化范围不大,没有明显区别。就溶出时间而言,60、480、1 320 min 的结果也无明显区别,即 SGAC 所吸附有机物的溶出亦不会随着使用时间的延长而有明显变化。

表 8 NPOC 在 SGAC 上的溶出

Tab. 8 Dissolution of NPOC on SGACs

背景水体	活性炭样品 (0.2 g/L)	溶出 NPOC 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		
		60 min	480 min	1 320 min
去离子水	空白	1.109	1.109	1.109
	SGAC-5	4.793	6.830	6.630
	SGAC-6	4.459	7.887	4.876
	SGAC-7	5.500	8.725	6.863
自来水	空白	25.68	25.68	25.68
	SGAC-5	31.00	33.76	32.52
	SGAC-6	31.32	31.46	30.68
	SGAC-7	31.02	32.77	34.58
校园河水	空白	50.42	50.42	50.42
	SGAC-5	52.42	52.38	48.97
	SGAC-6	54.36	52.83	51.30
	SGAC-7	55.12	57.27	50.73

#### 2.4.2 SGAC 中金属离子的溶出

在 50 mL 去离子水中投加 0.20 g/L 的 SGAC,



振荡 12 h 后取上清液检测金属离子的浓度, 考察其溶出情况, 结果如表 9 所示。其中, 检测到的金属离子主要为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ , 未检测到有害金属的溶出。与表 7 中自来水 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  质量浓度分别为 36.30、12.32、0.128 mg/L)、河水 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  质量浓度分别为 82.45、44.85、0.160 mg/L) 的本底浓度相比, 溶出的金属浓度极小。当 SGAC 用于实际水体中时, 因其中含有丰富的阳离子会抑制金属离子的溶出, 溶出量将更少。综上, SGAC 中金属的溶出不会影响其在实际水体中的应用。

表 9 SGAC 上金属离子的溶出

Tab. 9 Dissolution of Metal Ions on SGACs

投加量/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	活性炭 样品	溶出质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
0.2	SGAC-5	0.588 8	0.098 3	0.018 4
	SGAC-6	0.867 7	0.064 7	0.016 9
	SGAC-7	0.765 0	0.115 0	0.033 9

#### 2.4.3 SGAC 吸附金属离子后的解吸

将吸附 Pb(II) 的 SGAC 样品 SGAC-Pb 溶解在去离子水中 (2.0 g/L), 振荡 12 h 进行相应的解吸试验, Pb(II) 的解吸率如表 10 所示。

表 10 SGAC 吸附 Pb(II) 后的解吸

Tab. 10 Desorption of Pb(II) from SGACs

样品	吸附量/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	解吸量/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	解吸率
SGAC-5-Pb	21.91	0.047	0.21%
SGAC-6-Pb	21.87	0.053	0.24%
SGAC-7-Pb	21.74	0.069	0.32%

由表 10 可知, Pb(II) 在 SGAC 上的解吸率很低, 几乎可以忽略不计, 这意味着 Pb(II) 牢固且不可逆地被吸附在 SGAC 上。

综上, SGAC 表面所吸附的有机物和金属离子的溶出, 以及吸附后解吸等情况表明 SGAC 用于实际水体中重金属的去除在安全性和二次污染方面均具有可行性。

#### 2.4.4 SGAC 吸附金属离子在实际水体中的应用

用河水模拟配制受 Pb(II) 污染的实际水体, 河水在使用前经 0.22  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤以除去悬浮固体和绿藻。采用与前述吸附等温线试验相同的方法, 考察 SGAC 对实际水体中 Pb(II) 的吸附能力, 并通过检测吸附前后 Pb(II) 的浓度, 计算去除率来

说明吸附效果, 结果如图 6 所示。

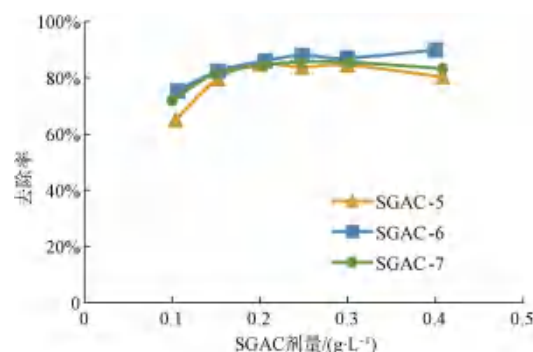


图 6 SGAC 对河水中 Pb(II) 吸附效果

Fig. 6 Adsorption of Pb(II) in River by SGAC

由图 6 可知, 与前述去离子水中的去除率相比, SGAC-5、SGAC-6 和 SGAC-7 对真实河水中 Pb(II) 去除率都有一定程度下降。对 Pb(II) 的最大去除率由去离子水中的 99.00% 左右下降到河水中的 80.00%~90.00%。这是由于河水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子的大量存在影响了 SGAC 的吸附, 此外河水中有有机物 (NPOC 质量浓度为 50.42 mg/L) 的大量存在也可能会影响 SGAC 吸附金属离子的能力。虽然 SGAC 在河水对目标物的吸附能力有所下降, 但对 Pb(II) 仍具有良好的吸附能力, 因此, SGAC 具备用于实际水体中金属离子去除的潜力。

#### 2.4.5 SGAC 吸附金属离子后的再生

为了探究 SGAC 吸附金属后的再利用潜力以及所吸附金属的可回收性, 以 SGAC-7 为例, 用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液对已经吸附 Pb(II) 的 SGAC 样品进行了再生试验。详细试验过程如下: 首先用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液将吸附 Pb(II) 的 SGAC 样品溶解再生; 之后, 将再生后的 SGAC 样品用去离子水冲洗, 直至 pH 无明显变化; 之后, 在 80  $^{\circ}\text{C}$  的真空干燥箱中将样品烘干, 继续用于吸附金属离子 Pb(II), 并检测其吸附性能。本试验循环 3 次, 检测结果如表 11 所示。

由表 11 可知, SGAC-7 对 Pb(II) 的吸附量为 26.317 mg/g, 第 1 次解吸释放出 22.540 mg/g, 解吸率为 85.65%, 第 1 次循环再生吸附量为 25.264 mg/g, 吸附能力约为原来的 96.00%; 第 2 次循环解吸率为 82.29%, 吸附能力与第 1 次循环相当; 第 3 次循环情况与第 2 次相似, SGAC 性能未见下降。即 SGAC 不仅可重复用于重金属的去除, 且可实现金属的回收。

表 11 SGAC 吸附 Pb( II ) 后的解吸再生  
Tab. 11 Regeneration of SGAC after Pb( II ) Adsorption by SGACs

物质	吸附量/ (mg·g <sup>-1</sup> )	第 1 次		第 2 次			第 3 次			
		解吸量/ (mg·g <sup>-1</sup> )	解吸率	吸附量/ (mg·g <sup>-1</sup> )	解吸量/ (mg·g <sup>-1</sup> )	解吸率	吸附量/ (mg·g <sup>-1</sup> )	解吸量/ (mg·g <sup>-1</sup> )	解吸率	吸附量/ (mg·g <sup>-1</sup> )
Pb( II )	26.317	22.540	85.65%	25.264	20.790	82.29%	25.636	20.250	78.99%	25.617

### 3 结论

(1) 随着 BAC 工艺的运行, SGAC 的 pH、等电点均呈现降低趋势: 前者稳定在 6.0 附近; 后者随运行时间延长, 逐渐降低直至检测限以下; SGAC 的表面酸性官能团, 以及 Ca 等金属含量则呈增长趋势。

(2) 同一水厂不同使用年限的 SGAC-5、SGAC-6、SGAC-7, 均对 Pb( II ) (5.0 mg/L) 表现出稳定的吸附能力 (> 99.00%), 最大吸收量为 164.43 mg/g; 低质量浓度 (≤ 0.2 mg/L) 和低 SGAC 剂量下, SGAC 对 Pb( II ) 最大去除率亦达到 95.00% 以上; 对低质量浓度 (0.5 mg/L) 和高质量浓度下 (5.0 mg/L) 放射性核素锶 Sr( II ) 的去除率分别达 80.00% 和 89.00% 左右。

(3) 不同运行时间 (0.75 ~ 10.00 年) 的 SGAC, 对 Pb( II ) 的吸附量整体上呈现随着运行时间的增加而增加的趋势, 运行 10.00 年的 HY 水厂其 SGAC 对 Pb( II ) 的吸附量高达约 420.00 mg/g。

(4) SGAC 应用于实际水体时, 其本身溶出的有机物和金属离子可忽略不计。对 Pb( II ) 的最大去除率由去离子水中的 99.00% 左右下降到河水中的 80.00% ~ 90.00%, 且 SGAC 对 Pb( II ) 的吸附几乎不可逆, 解吸率较低。再生试验表明, SGAC 经过 3 次循环后对 Pb( II ) 的吸附性能仍未见下降。

综上, SGAC 不仅可直接原位利用, 且可重复用于实际水体中重金属的去除, 即本研究实现了 BAC 工艺中 SGAC 的循环再利用。

### 致谢

感谢清华大学王占生教授在世时 9 年的谆谆教诲及对本研究的大力支持, 感谢恩师中国活性炭研发及产业化奠基人蒋仁甫教授传授毕生所学, 感谢天津大学活性炭研发团队齐心协力积极推进本研究, 感谢《净水技术》对本研究成果的关注和认可, 这是对我们持续深入推进本研究的最好鼓励和鞭策。

### 参考文献

[ 1 ] LU Z D, LI C, JING Z B, et al. Implication on selection and replacement of granular activated carbon used in biologically activated carbon filters through meta-omics analysis [ J ]. Water Research, 2021 ( 198 ): 117152. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117152.

[ 2 ] CHU W H, GAO N Y, YIN D Q, et al. Ozone-biological activated carbon integrated treatment for removal of precursors of halogenated nitrogenous disinfection by-products [ J ]. Chemosphere, 2012, 86(11): 1087-1091. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.070.

[ 3 ] LU Z D, SUN W J, LI C, et al. Effect of granular activated carbon pore-size distribution on biological activated carbon filter performance [ J ]. Water Research, 2020, 177: 115768. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115768.

[ 4 ] DONG L H, PAN S J, LIU J, et al. Performance and mechanism of Pb( II ) removal from water by the spent biological activated carbon (SBAC) with different using-time [ J ]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 36: 101255. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101255.

[ 5 ] DONG L H, HOU L A, WANG Z, et al. A new function of spent activated carbon in BAC process: Removing heavy metals by ion exchange mechanism [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 359: 76-84. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.030.

[ 6 ] DONG L H, WU C L, HAN Y J, et al. Research on the application potential of spent biological activated carbon from BAC process to remove radionuclides Sr<sup>2+</sup> from water [ J ]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, 327 ( 3 ): 1179-1190. DOI: 10.1007/s10967-021-07596-0.

[ 7 ] 刘婧. BAC 工艺中废弃活性炭用于吸附水中铅和锶的研究 [ D ]. 天津: 天津大学, 2019.

[ 8 ] 潘淑杰. BAC 工艺中活性炭去除水中重金属 Pb( II ) 的机理研究 [ D ]. 天津: 天津大学, 2021.

[ 9 ] 刘阳. 水中去除放射性碘的沉淀-膜分离工艺研究及分离膜的制备 [ D ]. 天津: 天津大学, 2018.

[ 10 ] ASTM International. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique: D 3860—1998 (2020) [ S ]. United States: ASTM International, 2020.

[ 11 ] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [ J ]. Journal of the American Chemical

- Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [12] ROCHA M, IHA K, FALEIROS A, et al. Freundlich's isotherm extended by statistical mechanics [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 185(2): 493-496. DOI: 10.1006/jcis.1996.4588.
- [13] 刘桂芳. 表面改性活性炭吸附酚类内分泌干扰物的性能与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [14] ASTM International. Standard test method for pH of activated carbon; D 3838—2005 (2017) [S]. United States: ASTM International, 2017.
- [15] DONG L H, LIU W J, JIANG R F, et al. Physicochemical and porosity characteristics of thermally regenerated activated carbon polluted with biological activated carbon process[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 260-264. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.067.
- [16] LI H, YE X, GENG Z, et al. The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 40-48. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.048.
- [17] 孙媛媛. 芦竹活性炭的制备、表征及吸附性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [18] GANESH I, SEKHAR P, PADMANABHAM G, et al. Influence of Li-doping on structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO nano-powder formed in a novel solution pyrohydrolysis route[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 524-537. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.077.
- [19] ANDERSSON A, LAURENT P, KIHN A, et al. Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2001, 35(12): 2923-2934. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00579-0.
- [20] MOTTA F V, MARQUES A, ESCOTE M T, et al. Preparation and characterizations of  $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$  by complex polymerization method (CPM) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465(1/2): 452-457. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.10.107.
- [21] BAIRAGI H, KHAN M M R, RAY L, et al. Adsorption profile of lead on *Aspergillus versicolor*: A mechanistic probing [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 756-764. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.064.
- [22] CHAKRAVARTY S, MOHANTY A, SUDHA T N, et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/2/3): 502-509. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.113.
- [23] DONG L H, LIU W J, JIANG R F, et al. Study on the adsorption mechanism of activated carbon removing low concentrations of heavy metals [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(17): 7812-7822. DOI: 10.1080/19443994.2015.1100140.
- [24] TAO H C, ZHANG H R, LI J B, et al. Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 611-617. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.006.
- [25] CAMARGO F P, TONELLO P S, DOS-SANTOS A, et al. Removal of toxic metals from sewage sludge through chemical, physical, and biological treatments-A review [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2016, 227(12): 433-444. DOI: 10.1007/s11270-016-3141-3.
- [26] YAVARI R, HUANG Y D, MOSTOFIZADEH A. Sorption of strontium ions from aqueous solutions by oxidized multiwall carbon nanotubes [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, 285(3): 703-710. DOI: 10.1007/s10967-010-0600-y.
- [27] MA B, OH S, SHIN W S, et al. Removal of  $Co^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Cs^+$  from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM) [J]. *Desalination*, 2011, 276(1/2/3): 336-346. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.072.
- [28] SINGH S, EAPEN S, THORAT V, et al. Phytoremediation of  $^{137}$ cesium and  $^{90}$ strontium from solutions and low-level nuclear waste by *Vetiveria zizanioides* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 69(2): 306-311. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2006.12.004.
- [29] HONG H J, KIM B G, RYU J, et al. Preparation of highly stable zeolite-alginate foam composite for strontium ( $Sr^{90}$ ) removal from seawater and evaluation of Sr adsorption performance [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 205: 192-200. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.09.072.
- [30] GHANDHI S A, WEBER W, MELO D, et al. Effect of  $^{90}Sr$  internal emitter on gene expression in mouse blood [J]. *BMC Genomics*, 2015, 16(1): 586. DOI: 10.1186/s12864-015-1774-z.
- [31] SHAWABKEH R A, ROCKSTRAW D A, BHADA R K. Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells [J]. *Carbon*, 2002, 40(5): 781-786. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00198-1.
- [32] MOLOUKHIA H, HEGAZY W S, ABDEL-GALIL E A, et al. Removal of  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Cs^+$  ions from radioactive waste solutions by modified activated carbon prepared from coconut shells [J]. *Chemistry and Ecology*, 2016, 32(4): 324-345. DOI: 10.1080/02757540.2016.1139089.
- [33] CACCIN M, GIACOBBO F, DA-ROS M, et al. Adsorption of uranium, cesium and strontium onto coconut shell activated carbon [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 297(1): 9-18. DOI: 10.1007/s10967-012-2305-x.
- [34] KUBOTA T, FUKUTANI S, OHTA T, et al. Removal of radioactive cesium, strontium, and iodine from natural waters using bentonite, zeolite, and activated carbon [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 296(2): 981-984. DOI: 10.1007/s10967-012-2068-4.