

改性活性炭对 2,4,6-三氯酚的吸附

刘振中^{1,2}, 邓慧萍¹, 詹健²

(1. 同济大学 教育部长江水环境重点实验室, 上海 200092; 2. 南昌大学 建筑工程学院, 南昌 330031)

摘要:比较研究了 5 种活性炭(GAC0、GACH、GACF、GACF1M1、GACF1M3)对 2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP)的去除效果,发现 GACF1M3 有最佳的 TCP 吸附能力;5 种活性炭对 TCP 的吸附容量分别为 160、178、207、194 和 238 mg/g。着重研究了 GACF1M3 对 TCP 的吸附过程。随着 TCP 初始浓度的增加,TCP 的吸附量也相应增加;温度的改变,会影响 TCP 的去除率,温度从 30 °C 增加到 45 °C 时,相同条件下的 TCP 的去除率稍有下降;活性炭的投加量对 TCP 的去除也有较明显的影响,投加量从 10 mg 到 500 mg,TCP 的去除效果明显增强。微酸性的 pH 值,有利于 GACF1M3 吸附 TCP。在反应动力学的研究中,拟二级反应动力学能较好的模拟反应过程。通过扫描电镜及 X 射线衍射实验,观察 GACF1M3 的表面形貌并确定表面负载金属化合物的主要成分为 Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 、 $FeO_xMnO_{(1-x)}$ 。

关键词:活性炭; 吸附; 2,4,6-三氯酚; 反应动力学

中图分类号: TU991.22 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2009)06-0122-06

Performance analysis of 2,4,6-Trichlorophenol Adsorption by Modified GAC

LIU Zhen-zhong^{1,2}, DENG Hui-ping¹, ZHAN Jian²

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education; Tongji University; Shanghai 200092, P. R. China; 2. School of Architecture Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China)

Abstract: The removal effect of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) by five kinds of activated carbon (GAC0, GACH, GACF, GACF1M1, GACF1M3) were investigated. And it was found that the adsorption capacity was 160, 178, 207, 194 and 238 mg/g, respectively. With the further study of GACF1M3's performance, it was shown that adsorption capacity increased with initial concentration increasing, and decreased with temperature increasing. When the temperature was changed from 30°C to 45°C, the removal rate would reduce slightly. The dosage increased from 10 mg to 500 mg, the removal effect improved significantly. Acidic condition was more favorable for the adsorption of TCP. Upon the analysis of the reaction kinetics, it was found that the reaction could be simulated with pseudo-second-order kinetic model. With XRD and SEM, the main metal oxide composites of GACF1M3 were Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , $FeO_x(MnO)_{1-x}$.

Key words: activated carbon; adsorption; 2,4,6-trichlorophenol; reaction kinetics

三氯酚是具有环境毒性的难降解的有机物,广泛应用于农药、化工、防腐灭菌剂等行业。同时,酚类化合物存在于地表水环境中,在自来水加氯消毒的过程中,氯代作用能将酚转变为三氯酚^[1]。

收稿日期:2009-07-14

基金项目:建设部水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07425-007)资助

作者简介:刘振中(1979-),女,博士生,主要从事水处理理论与技术研究,(Email)liuzz79@126.com。

邓慧萍(联系人),女,教授,博士,(Email)denghui ping@sina.com。

2,4,6-三氯酚可以增加人的神经系统、呼吸系统的发病几率,因此从水中去除 TCP 至关重要^[2-3]。美国、德国及中国等国家已将三氯酚列为优先控制污染物。

去除水中三氯酚的方法很多,有生物处理法^[4]、催化湿式氧化法^[5]、光化学处理法^[6]以及吸附法^[7-10]。活性炭吸附是去除稀溶液中有机化合物的经济有效的方法,活性炭吸附法已被美国国家环保局列为最可行的环境控制技术^[11]。对活性炭进行改性或复合能够高效去除特定污染物,用于提高活性炭吸附性能的改性/复合剂有很多,如酸、碱、氧化铁、铜等,这些方法能够提高吸附性能的原因,一方面是利用了改性剂本身所具有的特殊、专性的吸附或分解性能;另一方面是利用了活性炭的巨大的比表面积,除了活性炭自身具有吸附作用外,还能使改性/复合剂均匀分散,并减小改性复合剂的粒径,增加改性剂与污染物的接触位,起到协同效应。

该研究将铁锰复合金属氧化物负载到活性炭表面,并研究其对2,4,6-三氯酚的去除性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

2,4,6-TCP(98%)购自 Sigma-Aldrich 公司,硝酸铁、醋酸锰、NaOH、HCl,浓氨水等试剂均为分析纯,购自天津市大茂化学试剂有限公司。活性炭采用上海活性炭厂生产的煤质颗粒活性炭,规格为12~40目。2,4,6-TCP的浓度采用美国 Waters 公司的高效液相色谱仪测定。

1.2 活性炭处理方法

由于市售的 GAC 在制作和运输过程中,表面上往往会附有很多杂质,为保证实验结果的准确性,需要对 GAC 进行预处理。

1.2.1 水煮预处理 将一定量的 GAC 浸泡在加入纯水的烧杯中加热,煮沸 1 h,之后用纯水冲洗 3 次。然后放入烘箱中烘干待用,记为 GAC0。

1.2.2 硝酸预处理 称取一定量的活性炭放入烧杯,加入 2 mol/L HNO₃,将其放在磁力搅拌器上搅拌 2 h,取出用纯水冲洗至中性,将其放入烘箱内烘干待用。记为 GACH。

1.2.3 改性活性炭的制备 1) 取 1.2.2 中的活性炭 2 g 浸入 100 mL 的 0.20 mol/L Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 溶液中,并逐滴加入浓氨水调节 pH 值大约为 4~5 之间,采用磁力搅拌器搅拌,放入水浴锅中陈化。采

用去离子水冲洗直至溶液为中性,放入烘箱中烘干备用,记为 GACF。

2) 分别称取定量的 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 和 Mn(CH₃COOH)₂ · 4H₂O 溶液,按照浓度值计算,将 1.2.2 中活性炭 2 g 浸入 100 mL 的 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 溶液中,采用磁力搅拌器搅拌。然后加入称量好的 Mn(CH₃COOH)₂ · 4H₂O,并逐滴加入浓氨水调节 pH 值大约为 4~5 之间,采用磁力搅拌器搅拌,放入水浴锅中陈化。采用去离子水冲洗直至溶液为中性,放入烘箱中烘干备用。

其中,Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 和 Mn(CH₃COOH)₂ · 4H₂O 溶液物质量的总浓度为 0.20 mol/L。

物质量的比 1:1 记为:GACF1M1

物质量的比 1:3 记为:GACF1M3

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附能力的比较 在 250 mL 具塞锥形瓶中配置浓度 0.10 mg/L 的 2,4,6-TCP 100 mL,分别加入 10 mg GAC0、GACH、GACF、GACF1M1、GACF1M3。在 30 °C 恒温震荡 24 h,采用高效液相法测定其残存 TCP 的浓度。比较 5 种活性炭对 2,4,6-TCP 的去除率。

1.3.2 吸附等温线 研究活性炭 GAC0、GACH、GACF、GACF1M1、GACF1M3 的吸附等温线。分别称取上述活性炭 10 mg,加入到含有 100 mL 初始浓度 0.1、0.5、1、5、10、25 mg/L 的 2,4,6-TCP 的 250 mL 具塞锥形瓶中,在 30 °C 恒温震荡 24 h,测定其残存 TCP 的浓度。

根据吸附前后 2,4,6-TCP 的浓度变化计算出吸附量。

$$q = (c_0 - c)V/W \quad (1)$$

式中, q 为吸附量,mg/g; c_0 和 c 分别为 2,4,6-TCP 的初始浓度和吸附平衡时的浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; W 为活性炭重量,mg。

1.3.3 TCP 初始浓度对活性炭吸附的影响 在 250 mL 具塞锥形瓶中配置 100 mL 不同浓度的 2,4,6-TCP,浓度值分别为 5 mg/L、20 mg/L、50 mg/L,各加入 100 mg GACF1M3,未调节溶液中的 pH 值。在 30 °C 恒温震荡,不同时间取样,测定其残存 TCP 的浓度。

1.3.4 温度对活性炭吸附 TCP 的影响 在 250 mL 具塞锥形瓶中配置一系列 100 mL 浓度值为 20 mg/L 的 2,4,6-TCP,各加入 100 mg GACF1M3。在 30 °C、45 °C 恒温震荡,不同时间取样,测定其残

存 TCP 的浓度。

1.3.5 活性炭投加量对其吸附 TCP 的影响 在 250 mL 的锥形瓶中配置 100 mL 的初始浓度为 20 mg/L 的 2,4,6-TCP, 研究不同 GACF1M3 投加量对 2,4,6-TCP 的吸附影响。

1.3.6 pH 值对活性炭吸附 TCP 的影响 100 mg 的 GACF1M3 置于含 100 mL 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TCP 溶液的锥形瓶中, 用稀 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 2~9 范围内的指定值, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温震荡 24 h, 测定溶液 TCP 的浓度。

1.4 材料性能表征

1.4.1 X 射线衍射 活性炭表面负载成分的确定由 X 射线衍射 (XRD) 法来完成。X 射线衍射法得到的是与固体表面粒子或结晶中原子的排列和结构有关的信息, 用此方法可以测定吸附层的表面结构和成分。采用 Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪测定吸附材料的表面结构, 测试条件为: 辐射源为 Cu $K\alpha$, 衍射角 2θ 为 $15^\circ \sim 75^\circ$, 步长 0.020, 温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 电压 40 kV。

1.4.2 活性炭表面形貌分析 采用环境扫描电子显微镜 (FEI Quanta 200) 观察改性活性炭的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 吸附能力比较

5 种活性炭对 2,4,6-TCP 吸附能力比较结果见图 1。

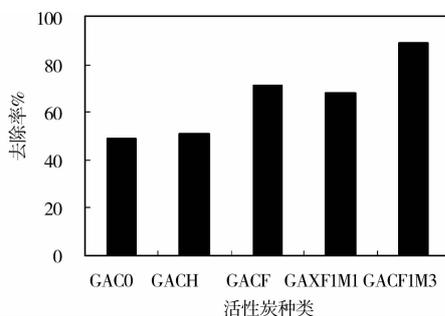


图 1 5 种活性炭对 2,4,6-TCP 的去除率比较

由图 1 可见, 在实验设定的条件下, 水煮活性炭 GAC0 对 2,4,6-TCP 的去除率约为 49%, 与水煮活性炭相比, 经硝酸预处理的活性炭 GACH 对 2,4,6-TCP 的去除率稍有提高, 为 51%, 原因可能是因为采用硝酸预处理能够更好的清除活性炭内部的杂质, 提高了活性炭对三氯酚的吸附能力。而经硝酸预处理后, 负载金属氧化物的活性炭 GACF、

GACF1M1、GACF1M3 对 2,4,6-TCP 的去除效果要好于只经过硝酸预处理的活性炭 GACH, 其去除率为 68%~89%。其中, 以 GACF1M3 去除效果最好, 约为 89%, GACF 效果次之, 约为 71%。

2.2 吸附等温线

吸附等温线的斜率较小或线形较平缓, 则单位重量的吸附剂所能吸附的吸附质在吸附等温线所指示的所有平衡浓度下都基本相等。也就是说, 不管平衡浓度如何, 吸附剂与吸附质间都有较高的亲和力。而斜率较高的吸附等温线, 指出了吸附剂的吸附容量对吸附平衡浓度的高度依赖性, 即吸附平衡浓度的稍微变化也将导致吸附容量的变化^[12]。从图 2 可以看出几种不同的 GAC 对 TCP 的吸附量随平衡浓度的变化而变化, 即平衡浓度越高, 吸附容量越大。在相同 GAC 的投加量下, GACF1M3 活性炭的吸附容量最大, 如表 1 所示。5 种颗粒炭对 TCP 的最大吸附容量分别为 160、178、207、194 和 238 mg/g, 5 种颗粒炭对水中 TCP 的吸附等温线中, Freundlich 模型的相关系数可达 0.95 以上, 说明采用 Freundlich 模型能够较精确的模拟 2,4,6-TCP 的等温吸附过程。

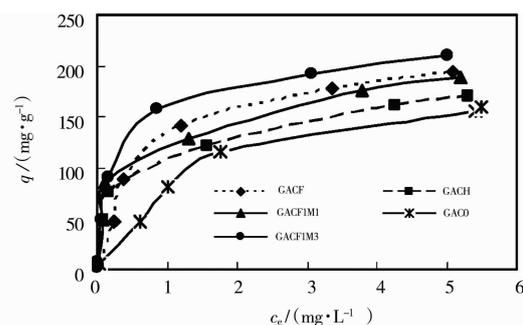


图 2 几种活性炭对 TCP 的吸附等温线

表 1 Freundlich 模型和 Langmuir 模型常数

活性炭	Freundlich			Langmuir		
	$1/n$	$k/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$q_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
GAC0	0.82	92	0.97	160	0.44	0.93
GACH	0.83	94	0.96	178	0.49	0.95
GACF	0.92	126	0.97	207	0.57	0.94
GACF1M1	0.88	102	0.95	194	0.51	0.92
GACF1M3	0.85	186	0.98	238	1.20	0.95

通常, 一种 GAC 对不同物质吸附的 Freundlich 吸附等温式中, k 值是表征活性炭吸附容量的一个

参数, k 值越大, 吸附容量越大。 $1/n$ 是吸附容量指数, 反应随着浓度的增加, 活性炭吸附容量增加的速度, $1/n$ 越高则在高浓度时吸附容量越大, 而在低浓度时吸附容量显著降低, 如果 $1/n$ 越小则从低浓度到高浓度都比较容易吸附^[12]。这里, $1/n$ 的数值均较高, 由此可推测, 2,4,6-TCP 浓度值越高越有利于活性炭对它的吸附。

2.3 TCP 初始浓度对活性炭吸附的影响

图3示意了不同初始浓度的TCP在活性炭表面随时间变化的吸附曲线。由图3可知, TCP的吸附量随着时间的增加而增多, 并且在一定时间后达到一个平衡值。在平衡点附近, TCP从活性炭表面解析的量和TCP吸附在活性炭表面的量保持动态平衡。结果也表明, 在接触初期, TCP的吸附较快, 在近平衡点附近吸附明显减慢。该现象是由于在吸附初始阶段, 活性炭表面有大量的表面空位, 随着时间的推移, 表面吸附位逐渐被TCP所占据, 同时增加了TCP与活性炭表面所吸附的TCP之间的排斥力, 相类似的现象同TCP吸附在活性粘土及椰壳质活性炭上^[11,13-14]。活性炭对TCP的快速吸附一方面是由于活性炭本身巨大的比表面积, 另外一方面是由于活性炭表面负载带有正电荷的金属氧化物。

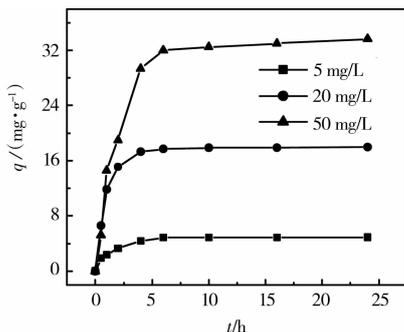


图3 不同初始浓度的TCP在GACF1M3上面的吸附量

在该研究中, 初始浓度从5 mg/L增加到50 mg/L时, 不同时间的吸附量也随之增加。这主要是因为溶液的最初的浓度的增加, 质量转移驱动力也变大, 因此会导致更高的TCP的吸附。

2.4 活性炭投加量对TCP的去除影响

从图4看出, 随着活性炭投加量的增多, 残余的TCP的量明显减少。当活性炭投加量为10 mg时, TCP的最大去除率约为60%, 而当活性炭投加量增加到500 mg时, 在不到30 min的时间里, TCP的去除就达到90%以上。

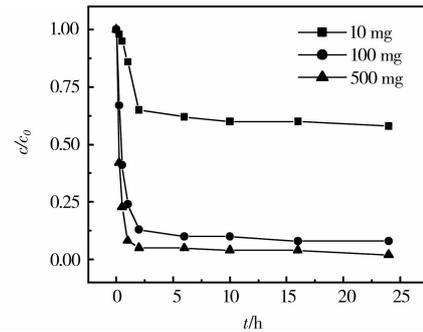


图4 活性炭投加量对TCP吸附的影响

2.5 温度对活性炭吸附TCP的影响

图5示意了在温度为30 °C和45 °C时活性炭对TCP的吸附影响。结果发现, 随着温度的升高, 溶液中残存的TCP的量有些许增加, 即温度越高, TCP的去除率越低。

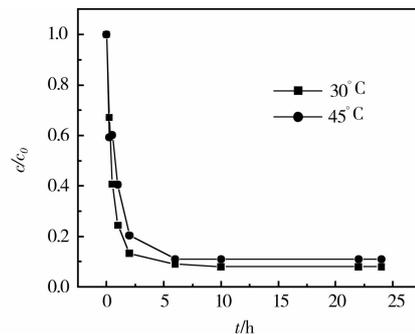


图5 温度对TCP吸附的影响

2.6 pH值对活性炭吸附TCP的影响研究

pH值对GACF1M3去除TCP的影响如图6所示。由图6得出, 当初始pH值在2~6之间, TCP的去除率变化不大, 均在80%以上。当pH值大于6时, 随着pH值的增加, TCP的去除率明显下降。这主要是因为TCP本身是弱酸化合物, 其自身的pKa值为6.1^[15], 当pH值在2~6之间, TCP主要以不带电荷的中性分子形式存在。随着pH的增加, TCP主要以带负电荷的离子形式存在。由于GACF1M3的零点电荷为6.0, 当pH值增加时, 由于同种电荷相排斥的原理, 使得TCP不容易吸附在活性炭表面。

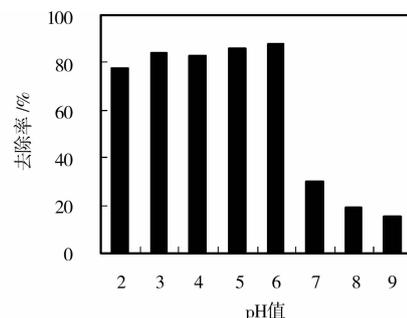


图6 PH值对GACF1M3吸附TCP的影响

2.7 吸附动力学

吸附动力学是描述吸附质吸附在吸附剂上的速率,它控制着吸附达到平衡的时间。拟一级反应动力学、拟二级反应动力学是应用较为广泛的动力学模型。

2.7.1 拟一级反应动力学模型 拟一级反应动力学模型表达式为^[16]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

式中, q_e 表示平衡时吸附量, mg/g; q_t 表示 t 时刻吸附量, mg/g; k_1 为拟一级方程的吸附速率常数, h^{-1} 。

图 7 给出了 $\ln(q_e - q_t)$ 与 t 之间的线性关系, 而 k_1 与相关系数 R^2 的数值在表 2 中列出。在 TCP 的初始浓度为 5~50 mg/L 之间, R^2 的值的变化范围为 0.982~0.995。

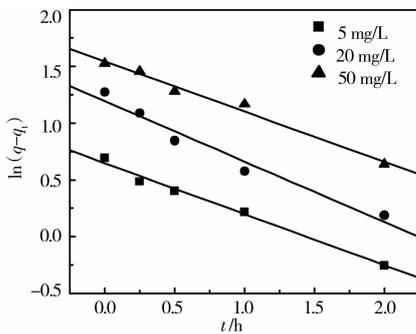


图 7 拟一级反应动力学

2.7.2 拟二级反应动力学模型 拟二级反应动力学模型形式如下^[17]:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

式中, q_e 、 q_t 同上; k_2 为拟二级方程的吸附速率常数, $g/(mg \cdot h)$ 。

t/q_t 相对于 t 的线性关系如图 8 所示。表 2 中二级反应动力学的 R^2 的变化范围为 0.992~0.997。采用该模型拟合的 q_e 值和实验测定的 q_e 值

相比误差较小。因此,用该模型拟合效果较好。

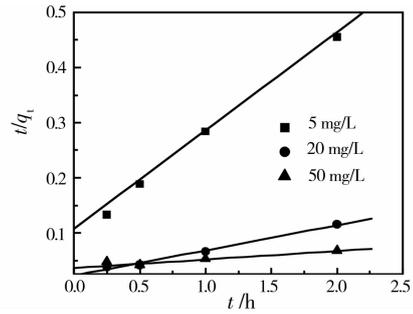


图 8 拟二级反应动力学

2.8 内部扩散模型

由于上述的动力学模型不能描述其扩散机理,采用 Weber 和 Morris 提出的颗粒内部扩散模型来模拟 TCP 在活性炭内部的扩散。

内部扩散模型^[18]

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \quad (4)$$

式中, q_t 表示吸附质在吸附剂表面的浓度, mg/L; t 表示吸附时间, h; k_{id} 表示内部扩散系数, $mg/(g \cdot h)$ 。

从图 9 和表 2 可看出,内部扩散模型拟合效果不如反应动力学模型。因此,内部扩散模型不是该吸附过程的控制步骤。

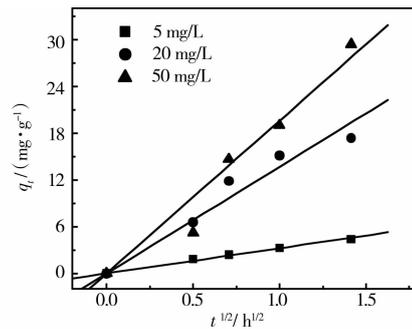


图 9 内部扩散模型

表 2 TCP 吸附在 GACF1M3 表面的拟一级反应、拟二级反应动力学模型和内部扩散模型

TCP 的初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	q _e / (mg·g ⁻¹)	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程			内部扩散方程	
		q _e /(mg·g ⁻¹)	k ₁ /h ⁻¹	R ²	q _e /(mg·g ⁻¹)	k ₂ /(g·(mg·h) ⁻¹)	R ²	k _{id}	R ²
5	4.9	4.45	0.450	0.995	5.60	0.294	0.992	3.23	0.996
20	18	15.66	0.533	0.982	21.87	0.092	0.995	13.67	0.974
50	34	31.99	0.442	0.983	35.39	0.006 7	0.997	19.59	0.982

3 材料性能表征

3.1 XRD 分析

制备的负载铁锰氧化物的活性炭 GACF1M3

的 XRD 测试结果见图 10。由图 10 可以看出,复合吸附材料中金属氧化物主要有 Fe₃O₄、Mn₃O₄、FeO_xMnO_(1-x)。

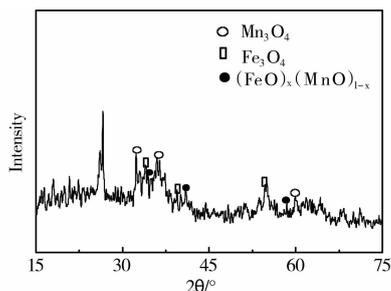
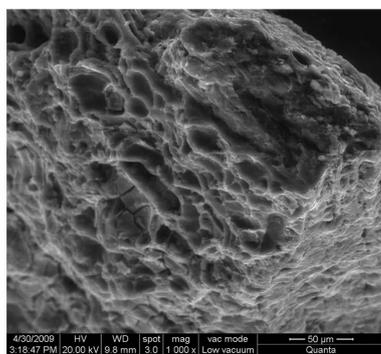


图 10 GACF1M3 的 XRD 图

3.2 SEM 分析

负载铁锰氧化物的活性炭表面形貌见图 11(a)。从图 11(a)中可以观察到,活性炭的表面不规则,铁锰氧化物的细小颗粒分散在活性炭的表面,形成结合牢固的复合吸附材料。图 11(b)是 GACF1M3 吸附 TCP 后的扫描电镜图。从图中看出,在活性炭表面近金属氧化物颗粒附近,聚集着较多的 TCP 分子。负载金属氧化物后的活性炭较原活性炭有更好的吸附 TCP 的性能。



(a) 吸附前



(b) 吸附后

图 11 GACF1M3 的 SEM 图

4 结 论

1) 采用硝酸铁及醋酸锰改性活性炭,在总浓度为 0.20 mol/L 且两者的摩尔比为 1:3 时,改性后的活性炭 GACF1M3 吸附 TCP 的能力较好。

2) 对 GACF1M3 吸附 TCP 的研究中发现,TCP 的初始浓度、活性炭的投加量、溶液的温度以及 pH

值对其吸附效果均有影响。拟二级反应动力学较好的模拟该反应过程。

3) 通过 X 射线衍射及 SEM 扫描电镜对 GACF1M3 的表面性能的研究发现,活性炭表面负载的金属氧化物主要有 Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 、 $\text{FeO}_x\text{MnO}_{(1-x)}$ 。铁锰氧化物的细小颗粒分散在活性炭的表面结合成牢固的新型吸附材料。

参考文献:

- [1] GRAHAM L J, ATWATER J E, JOVANOVI G N. Chlorophenol dehalogenation in a magnetically stabilized fluidized bed reactor[J]. AICHE J., 2006, 52(3): 1083-1093.
- [2] TZOU Y M, WANG S L, LIU J C, et al. Removal of 2,4,6-trichlorophenol from a solution by humic acids repeatedly extracted from a peat soil[J]. J. Hazard. Mater., 2008, 152(2): 812-819.
- [3] TAN IA W, AHMAD A L, HAMEED B H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon [J]. J. Hazard. Mater., 2009, 164 (2/3): 473-482.
- [4] GAO R, WANG J. Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge [J]. J. Hazard. Mater., 2007, 145(3): 398-403.
- [5] CHALIHA S, BHATTACHARYYA K G. Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41[J]. J. Chem. Eng., 2008, 139(2): 575-588.
- [6] POULOPOULOS S G, NIKOLAKI M, KARAMETSOS D, et al. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction [J]. J. Hazard. Mater., 2008, 153(1/2): 582-587.
- [7] ANDINI S, CIOFFI R, COLANGEL F, et al. Adsorption of chlorophenol, chloroaniline and methylene blue on fuel oil fly ash [J]. J. Hazard. Mater., 2008, 157(2/3): 599-604.
- [8] HAMEED B H, RAHMAN A A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material[J]. J. Hazard. Mater., 2008, 160(2/3): 576-581.
- [9] SINGH K P, MALIK A, SINHA S, et al. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material[J]. J. Hazard. Mater., 2008, 150(3): 626-641.

(下转第 141 页)