

文章编号:1000-582X(2011)07-120-05

表面改性活性炭去除水中 2,4,6-三氯酚的实验

詹 健,朱冬梅,刘振中

(南昌大学 建筑工程学院,江西 南昌 330031)

摘 要:采用铁锰表面改性活性炭,进行对水中的 2,4,6-三氯酚的动态吸附实验研究,实验表明铁锰改性活性炭动态吸附 2,4,6-三氯酚受到水样初始浓度、初始 pH 值和流速等因素的影响。另外,采用质量分数为 4% 的 NaOH 在 10 ℃ 的振荡器内振荡 24 h,再生铁锰改性活性炭,发现经过 3 次再生后,仍能保持较好的吸附性能。

关键词:2,4,6-三氯酚;铁锰改性颗粒活性炭;动态吸附;再生

中图分类号:TU 991.2

文献标志码:A

The experiments on surface modification activated carbon for the removal of 2,4,6-trichlorophenol from water

ZHAN Jian, ZHU Dong-mei, LIU Zhen-zhong

(Architecture and Civil Engineering College, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031, P. R. China)

Abstract: Surface of granular activated carbon modified by Fe and Mn is used in the experimental study of dynamic adsorption of 2,4,6-trichlorophenol(TCP) in water. It is showed that the adsorption effect of 2,4,6-trichlorophenol with granular activated carbon modified by Fe and Mn is affected by initial water concentration, initial pH value and flow rate, etc. In addition, to recycle granular activated carbon modified by Fe and Mn, it is oscillated with NaOH solution (mass fraction is 4%) in oscillator at 10 ℃ for 24 h. It is found that the adsorption capability is still good after three times of regeneration.

Key words: 2, 4, 6-trichlorophenol; granular activated carbon modified by Fe and Mn; dynamic adsorption; regeneration

氯酚类物质是指苯酚被氯原子取代了其苯环上的一个或多个氢原子而形成的化学物质,沸点均在 200 ℃ 以上,化学稳定性强^[1]。该类物质均为原生质毒,属高毒物质,能与生物活体的蛋白质结合使其变性,最终引起组织损伤、坏死,引起生物中毒^[2],且其毒性随着氯原子数的增多而加强。长久以来,由于工业废水的排放、意外事故泄漏、天然或合成化合物的转变以及农药的使用等,已使这类物质广泛存在于各种环境中。我国 2007 年 7 月 1 日起正式实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中将

2,4,6-三氯酚等列为非常规检验项目,要求检出浓度分别小于 0.2 mg/L^[2]。

在给水处理中,用常规工艺和生物处理难以将氯酚降解,因此采用经济有效的新方法去除水中的氯酚已经变成一项具有应用意义的新的课题。吸附法主要是利用固体表面吸附水中溶解及胶体物质的能力,吸附去除水中的氯酚;吸附工艺是目前去除水中有机物的首选实用技术,活性炭作为吸附材料在水处理中有广泛的应用^[3]。而铁锰(氢)氧化物作为

收稿日期:2011-03-05

基金项目:江西省自然科学基金(2007GQC2467)

作者简介:詹健(1966-),男,南昌大学教授,主要从事水处理技术与城市供水可持续发展的研究和教学工作,

(E-mail)zhanjian@ncu.edu.cn。

吸附材料去除水中的有机污染物质也有大量的报道。有研究认为,通过活性炭的还原性和吸附性负载金属使其改性,即先使金属离子在活性炭的表面上优先吸附,再利用活性炭的还原性,将金属离子还原成单质或低价态的离子,通过金属离子或金属对被吸附物较强的结合力,可增加活性炭对被吸附物的吸附性能^[4]。改性活性炭对三氯酚的去除主要是吸附作用。改性活性炭对三氯酚有较好的去除效果主要是因为负载铁锰氧化物后,活性炭表面的零点电荷升高。而 TCP 本身是弱酸化合物,其自身的 pH 值为 6.1,当 pH 值大于 6.1 时,随着 pH 的增加,TCP 主要以带负电荷的离子形式存在。由于改性后的活性炭表面的零点电荷较原活性炭有所升高,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。而在较低 pH 值时,改性活性炭对三氯酚有较好的吸附性能^[1,4,5]。

目前,采用活性炭吸附以及改性活性炭吸附有机物和金属等污染物的报道较多,但多为静态吸附研究;而采用动态吸附则多用于中高浓度废水的研究,对于低浓度有害饮用水的动态吸附处理鲜有报道,另外,采用铁锰改性活性炭吸附去除水中的 2,4,6-三氯酚的目前仅有静态吸附的研究报道,而动态吸附的研究目前还未见报道。笔者主要通过实验,考察了室温下铁锰改性活性炭动态实验去除水中 2,4,6-三氯酚的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验试剂纯度 98% 的 2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP);天津恒兴化学试剂制造有限公司生产的硝酸铁,AR;上海陆都化学试剂厂生产的色谱纯甲醇。

1.2 吸附材料的制备

王晓珙等^[4,5]研究表明,铁锰改性活性炭比原活性炭的吸附效率明显提高。本实验采用王晓珙等研究的改性方案,即将活性炭先经硝酸预处理后用硝酸铁和醋酸锰改性。活性炭采用上海活性炭厂生产的煤质颗粒活性炭,粒径 20~40 目。

1.3 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示,反应流程主要是恒流泵抽取 2,4,6-三氯酚水样,经过由 10 mm 有机玻璃管,长 20 cm 制成的活性炭柱吸附后流出,采用棕色取样瓶取样。

1.4 分析方法

2,4,6-三氯酚的分析采用高效液相色谱法进

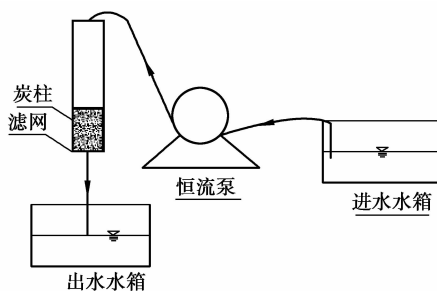


图 1 实验装置示意图

行分析,高效液相色谱仪为美国 water 公司研制,以 80% 甲醇+20% 水为流动相,流速 1 mL/min,选定波长 210 nm,色谱柱温度为 25.8 °C,进样体积 10 μ L,进样时间 6 min,等度淋洗,所有进入液相色谱仪的样品需先经孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤;水样的 pH 值采用上海精密科学仪器有限公司生产的 PHS-25 测定;粉末状物质用电子天平称量^[6]。

2 实验结果与讨论

2.1 活性炭吸附穿透性能

本研究的实验设计主要考虑到颗粒活性炭吸附的实际应用大多是动态连续吸附的,因而采用动态吸附来研究铁锰改性活性炭在动态吸附过程中 2,4,6-三氯酚的去除效果。其吸附过程采用吸附穿透曲线描述,吸附穿透曲线是吸附动态操作过程的重要特性曲线,它反映了流动相与固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学和传质机理,是吸附过程设计和操作的主要依据^[7]。根据穿透曲线所反映的物理意义,考察铁锰改性活性炭的吸附性能,可避免公式 $Z_a = u/Kfav \int [1/(C-C^*)]/dC$ 仅采用水流速度 u 这个唯一与动态过程有关联的参数反映动态吸附情况^[7] 的弊端,为实际应用提供参考数据。

实验方案:室温下,用纯水配置 2,4,6-三氯酚水样浓度为 5.0 mg/L,pH 值为 7,活性炭吸附柱高度为 50 mm,流量为 6.11 mL/min,进行改性活性炭吸附 2,4,6-三氯酚的动态试验。一定时间间隔内取样。

根据实验数据,按活性炭出水浓度 C 对运行时间 t (或者累积出水体积 V) 的关系作图,可得图 2 所示的穿透曲线,以出水浓度允许达到最大值 0.2 mg/L (《生活饮用水卫生标准 (GB 5749—2006)》允许的 2,4,6-三氯酚最大检出浓度) 时所在的点 C 作为吸附穿透点(泄漏点),以出水浓度等于 96% 进水浓度的点 D 作为吸附衰竭点。

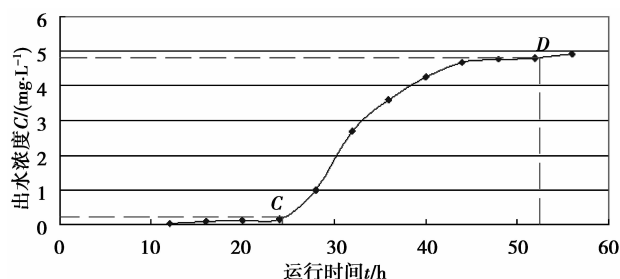


图 2 改性活性炭动态吸附穿透曲线

氯酚化合物在活性炭上的吸附大致可分为 3 步:大量的吸附质分子在吸附剂粒子表层保护膜内的分子迁移;吸附质分子在吸附剂粒子内部的扩散;吸附质分子被吸附着位^[8,9]。从图 2 可以看出,实验开始时,吸附初期水样中几乎检测不到 2,4,6-三氯酚的存在,这是因为水样中的 2,4,6-三氯酚在吸附柱上部吸附区内被去除,出水浓度很低,随着实验的进行,上层活性炭区渐趋饱和,吸附区下移。当吸附区到达炭柱底部时,2,4,6-三氯酚的出水浓度则会渐渐增大,吸附 24.5 h 左右时,出水 2,4,6-三氯酚浓度达到 0.2 mg/L,到达穿透点;吸附 52 h 左右时,出水 2,4,6-三氯酚浓度等于进水 2,4,6-三氯酚浓度的 96%,即 4.8 mg/L,此时,炭柱吸附衰竭。在该图不同横坐标值处,反映了出水中 2,4,6-三氯酚浓度的变化情况,根据坐标轴与吸附穿透曲线所围成的面积,定义为铁锰改性活性炭吸附 2,4,6-三氯酚的动态吸附当量面积,很多计算机数据处理软件能够求出该面积,根据动态吸附当量面积,可估算出铁锰改性活性炭的吸附容量^[10-12]。

2.2 纯水配置水样与自来水配置水样对吸附的影响

当水中存在别的离子时,会对改性活性炭吸附 2,4,6-三氯酚产生影响^[13,14]。实验采用自来水配置水样为 5.0 mg/L, pH 值为 7, 活性炭吸附柱高度为 50 mm, 流速为 6.11 mL/min, 进行改性活性炭吸附 2,4,6-三氯酚的动态试验, 一定时间间隔内取样, 与纯水配置水样进行对比, 探究自来水中存在离子对改性活性炭吸附 2,4,6-三氯酚的影响。图 3 为纯水配置水样与自来水配置水样的吸附穿透曲线。

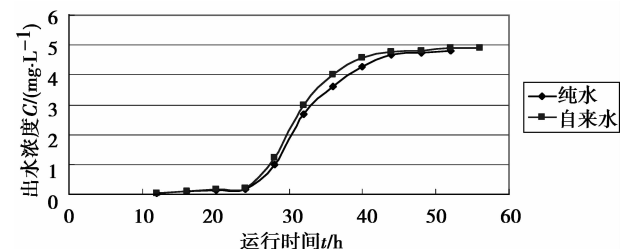


图 3 纯水与自来水水样的 TCP 穿透曲线

从图 3 可以看出,在铁锰改性活性炭吸附纯水中的 2,4,6-三氯酚与在自来水中吸附 2,4,6-三氯酚的吸附穿透曲线相比差距并不十分明显。且自来水配置水样仅先于纯水配置水样半小时到达穿透点,这主要是因为自来水中存在一些痕量的无机离子,如氯离子等,在动态吸附过程中,这部分离子会被吸附在负载了铁锰的活性炭上,从而降低了活性炭的吸附量,使得铁锰改性活性炭提前穿透。图示表明,水中微量的离子对铁锰改性活性炭吸附影响不是十分明显。而动态吸附过程中受许多因素影响,并不稳定,在误差允许存在范围内,自来水中存在的离子的影响可忽略不计。因此,在后续实验中,均采用自来水配置水样。

2.3 流量对吸附的影响

动态吸附实验的关键在于控制进水的流速,在吸附柱截面积一定的条件下,也可控制进水的流量,若流量过大,则不利于固液两相充分接触;流量过小,则会影响设备的生产能力,增加基建和运行成本。实验设计在室温下, pH 值为 7, 改性活性炭炭柱高度 50 mm, 2,4,6-三氯酚水样进水浓度为 5.0 mg/L, 流量分别为 6.11, 7.94, 10.87, 14.50 mL/min, 一定时间间隔内取样, 探究流量对铁锰改性活性炭对动态吸附的影响。

实验表明,铁锰改性活性炭对三氯酚的吸附速率越低,水力停留时间越长,越有利于吸附。由图 4 可以看出,当流量为 14.50 mL/min 时,其吸附穿透时间比 6.11 mL/min 要提前 14 h 左右,并且提前 27.5 h 左右衰竭。

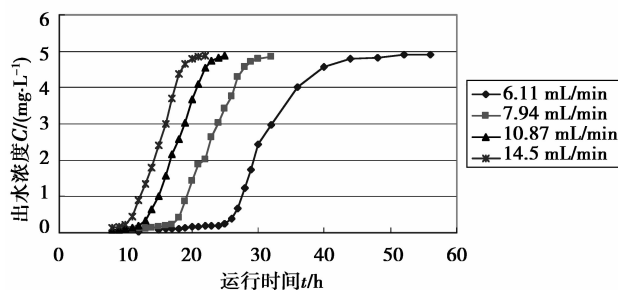


图 4 不同流量的 TCP 吸附穿透曲线

这是由于在流速较慢的情况下,三氯酚分子能够在铁锰改性活性炭填充层中扩散,并与铁锰改性活性炭充分接触。因此,实验采用 6.11 mL/min 作为动态吸附的最佳流量。

2.4 初始浓度对吸附的影响

室温下,在流量 6.11 mL/min, pH 值等于 7, 改性活性炭炭柱高度 50 mm 的条件下,配置 TCP 水样初始浓度分别为 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mg/L, 一

定时间间隔内取样,考察初始浓度对铁锰改性活性炭吸附 2,4,6-三氯酚的影响。

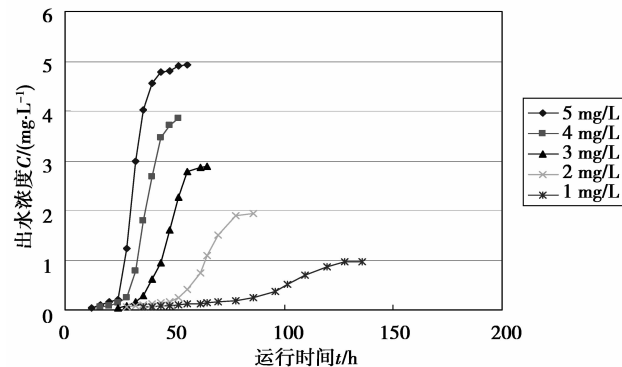


图 5 不同初始浓度吸附穿透曲线图

在不同 2,4,6-三氯酚进水浓度的穿透实验中,随着初始水样浓度的增加,2,4,6-三氯酚吸附穿透点和吸附衰竭点相对提前,穿透曲线的斜率明显增加,穿透历时也越短,当 2,4,6-三氯酚进水浓度为 5.0 mg/L 时,吸附 24 h 左右即到达穿透点 0.2 mg/L,47.5 h 左右即达到吸附衰竭点(出水浓度为进水浓度的 92.5%)。由图 5 可以看出,当浓度为 1 mg/L 时,吸附穿透时间为 80 h 左右,而吸附衰竭时间则可以达到 126 h 左右,这说明铁锰改性活性炭吸附低浓度 2,4,6-三氯酚废水,可以延长使用时间。

2.5 初始 pH 值对吸附的影响

在实验中,pH 也是影响吸附行为的一个重要因素,因为改变三氯酚水样的 pH,可能会铁锰改性活性炭的表面特性,进而对 2,4,6-三氯酚的吸附产生影响。因此,实验设计在室温下,2,4,6-三氯酚水样浓度为 5.0 mg/L,改性活性炭炭柱高度 50 mm,流速为 6.11 mL/min,采用 HCl 和 NaOH 调节水样 pH 值分别为 5、6、7、11,并在一定时间间隔内取样,探讨初始 pH 值对铁锰改性活性炭吸附三氯酚的影响。

由图 6 可以看出,pH 值的存在对 2,4,6-三氯酚的动态吸附有着显著的影响。当在 pH 值等于 5 时,到达吸附穿透点所需的时间最长,大约为 74 h,吸附穿透曲线最为平缓,到达吸附衰竭点的时间最久;而在碱性环境下,铁锰改性活性炭动态吸附 2,4,6-三氯酚的穿透曲线则较为陡峭,吸附穿透时间较短,到达衰竭点的时间也较迅速,这说明碱性条件不利于铁锰改性活性炭对 2,4,6-三氯酚的吸附。综观图 6 可以得出,铁锰改性活性炭在酸性条件下,对 2,4,6-三氯酚的吸附效果更好;这可能是因为 2,4,6-三氯酚溶液在 pH 值小于等于 6 的情况下大多以分子形式存在,水溶性较差,溶解度降低,而经过硝酸预处理的铁锰改性活性炭表面的酸性含氧官

能团增多,增强了表面的极性,一方面活性炭与水的亲和力增大了,另一方面活性炭对极性有机物的亲和力也增大了,从而使其在酸性条件下,更有利于 2,4,6-三氯酚的动态吸附,所以吸附量增大。由上述可知,酸性相对于碱性条件更有利于氯酚化合物在活性炭上的吸附。

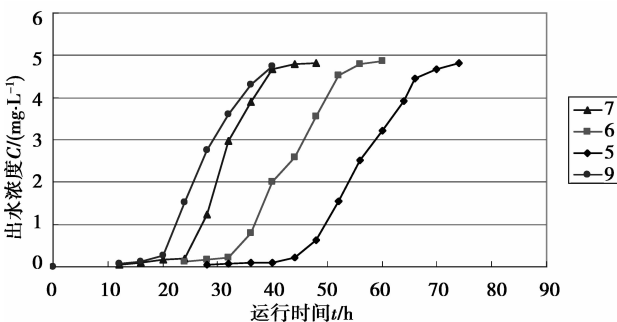


图 6 初始 pH 值的 2,4,6-三氯酚吸附穿透曲线

因此,在实际工程应用中,应尽量调节 pH 在 5 左右,使得铁锰改性活性炭的吸附容量增加。

2.6 再生次数的影响

活性炭再生,是指用物理或化学方法在不破坏活性炭原有结构的前提下,将吸附于活性炭微孔的吸附质予以去除,恢复其吸附性能,达到重复使用的目的。碱作为一种小分子无机置换剂,可以调节溶液的 pH 值的变化,同时还可以改变活性炭表面特性,从而影响吸附质的溶解平衡,加速吸附质从活性炭的表面脱除。由于改性活性炭的表面主要由羧基、酚羟基、羰基和醌基以及铁锰氧化物基团构成,在碱性溶液中,带部分正电荷的 C 原子、铁锰氧化物更易于与 OH⁻ 发生吸附作用,从理论上说,OH⁻ 以置换的方式在活性炭表面上将吸附的三氯酚脱附下来。

将已达吸附衰竭的铁锰改性活性炭采用 4% 氢氧化钠溶液在 10 °C 下振荡 24 h 再生,使三氯酚解吸去除。图 7 比较了几乎相同实验条件下的初次使用的活性炭和经过 1 次、2 次、3 次再生后对三氯酚的吸附能力。可以看出,经 3 次再生,吸附穿透曲线几乎不变,3 次再生后铁锰改性活性炭损失很小,再生效率较高。具体见图 7。

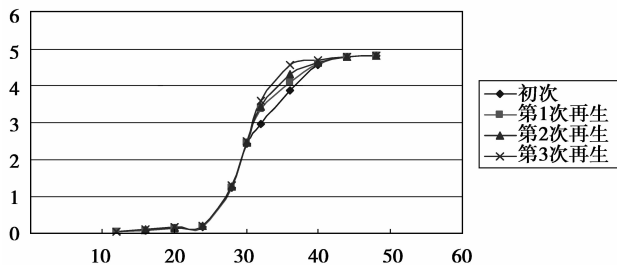


图 7 不同再生次数的吸附穿透曲线

由图7可以看出,3次再生后的动态吸附实验中,其吸附穿透时间以及衰竭时间与初次炭相比,并无明显差异;它们的吸附穿透时间都在23 h左右,而衰竭时间则都在45 h附近,说明再生炭的吸附性能较好。

3 结 语

1) 纯水配置的三氯酚比自来水配置的三氯酚水样的吸附效果要稍微好一些,大概晚半小时到达吸附穿透点,但考虑动态试验过程中的不稳定性,其影响可以忽略不计。

2) 当水中流量过大,会使得吸附穿透点提前,且吸附衰竭时间也提前,因此建议采用6.11 mL/min的流量,以保证三氯酚与铁锰改性活性炭充分接触。

3) 浓度越高,吸附穿透时间越短,吸附容量会增大,但对于水中微量的三氯酚,浓度越低,则铁锰改性活性炭使用一次的时间越久,更换越少,从而减少费用;因而,采用铁锰改性活性炭吸附水中的微量三氯酚,是可行的。

4) 当pH值在5左右时,铁锰改性活性炭吸附三氯酚的到达穿透点的时间最长,吸附最充分。

5) 经过3次再生反应的铁锰改性活性炭,对2,4,6-三氯酚的吸附穿透曲线的穿透点与衰竭点无显著变化,再生效率较高,至少适合3次及以上使用。

参考文献:

- [1] 王晓燕,尚伟. 水体有毒有机污染物的危害及优先控制污染物[J]. 首都师范大学学报:自然科学版,2002,23(3):73-78.
WANG XIAO-YAN, SHANG WEI. The harm of organic micro-pollutant on water body and priority pollutants[J]. Journal of Capital Normal University: Natural Sciences Edition,2002,23(3):73-78.
- [2] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1997:407-412.
- [3] 张春山,邵曼君. 活性炭材料改性及其在环境治理中的应用[J]. 过程工程学报,2005,5(2):223-226.
ZHANG CHUN-SHAN, SHAO MAN-JUN. Modification of activated carbon material and its applications in environmental protection [J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2005,5(2):223-226.
- [4] 王晓玘,詹健,刘振中. 氯酚表面改性及对三氯苯酚的去除研究[D]. 南昌:南昌大学,2008.
- [5] 刘成,高乃云,黄廷林. 活性炭的表面化学改性研究进展[J]. 净水技术,2005,24(4):50-52.
LIU CHENG, GAO NAI-YUN, HUANG TING-LIN. The research development of the chemical modification of the activated carbon [J]. Water Purification Technology,2005,24(4):50-52.
- [6] 蒋慧,王海燕,赵力,等. 固相微萃取——气相色谱法测定水中酚类化合物[J]. 河南化工,2007,24(6):43-44.
JIANG HUI, WANG HAI-YAN, ZHAO LI, et al. Determination of phenol by solid phase micro extraction-GC [J]. Henan Chemical Industry,2007,24(6):43-44.
- [7] 王旭刚,孙丽蓉. 五氯酚的污染现状及其转化研究进展[J]. 环境科学与技术,2009,32(8):93-100.
WANG XU-GANG, SUN LI-RONG. Pentachlorophenol pollution: status quo and studies on its degradation and fate[J]. Environmental Science and Technology,2009,32(8):93-100.
- [8] SHIH T C, WANGPAICHITR M, SUFFET M. Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether(MTBE) from drinking water [J]. Water Research,2003,37(2):375-385.
- [9] 李国希,胡乐晖. 活性炭纤维吸附酚类化合物的影响因素[J]. 湖南大学学报:自然科学版,2008,35(9):73-75.
LI GUO-XI, HU LE-HUI. Affecting factors of phenolic compounds adsorption on activated carbon fiber [J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences,2008,37(2):73-75.
- [10] 皮运正,王建龙. 臭氧氧化水中2,4,6-三氯酚的反应机理研究[J]. 环境科学学报,2005,25(12):1619-1623.
PI YUN-ZHENG, WANG JIAN-LONG. The pathway of the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution[J]. Acta Science Circumstantiae,2005,25(12):1619-1623.
- [11] 金璇,马鲁铭,王红武. 表面化学改性活性炭对有机物吸附的研究进展[J]. 江苏环境科技,2006,19(S2):43-45.
JIN XUAN, MA LU-MING, WANG HONG-WU. Progress in surface chemical modification of activated carbon for adsorption of organic substance [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology,2006,19(S2):43-45.
- [12] CHEN P J, WU S. Acid/base-treated activated carbon: characterization of functional groups and metal adsorptive properties [J]. Langmuir,2004,20:2033-2242.
- [13] 王琳玲,胡睿,陆晓华. 活性碳纤维对水中五氯酚的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(10):19-25.
WANG LIN-LING, HU RUI, LU XIAO-HUA. Adsorption efficiency of pentachlorophenol on activated carbon fibers [J]. Environmental Science and Technology,2008,31(10):19-25.
- [14] PEREIRA M F R, SOARES F S, ORFAO J J M, et al. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups [J]. Carbon,2003,41(4):811-821.
(编辑 郑洁)