

研究论文

活性炭表面含氧官能团对水中 卤乙酸吸附去除的影响

汪昆平^{1,2}, 张 昱¹, 齐 嵘¹, 杨 敏¹, 邓荣森²

(¹ 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085;

² 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要: 为了改善极性、亲水性卤乙酸 (HAAs) 分子在非极性、疏水性活性炭上的吸附性能, 利用 N₂ 等温吸附实验、X 射线光电子能谱实验 (XPS)、HAAs 等温吸附实验等方法, 对几种不同产地的活性炭孔隙结构、表面元素形态结构组成, 以及 HAAs 吸附性能进行了研究, 考察了活性炭孔结构及含氧官能团对 HAAs 吸附性能的影响。活性炭表面含氧官能团对 HAAs 的吸附性能影响显著, 当活性炭表面含氧官能团组成较小时, 其 HAAs 吸附能力较强。

关键词: 活性炭; 孔结构; 表面化学性质; 吸附; 卤乙酸; X 射线光电子能谱

中图分类号: X 506

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2006) 07 - 1659 - 05

Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on adsorption of HAAs from water

WANG Kunping^{1,2}, ZHANG Yu¹, QI Rong¹, YANG Min¹, DENG Rongsen²

(¹ Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; ² School of Urban Construction & Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: To improve the adsorption performance of polar, hydrophilic haloacetic acids (HAAs) on non-polar, hydrophobic activated carbon, the surface properties and HAAs adsorption ability of several activated carbons of different origins were characterized with N₂ adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy and HAAs isothermal adsorption experiments, and the relationship between the surface chemistry characteristics and the adsorption ability of HAAs onto activated carbon was investigated. It was found that the adsorption capacity was influenced by the properties and contents of the surface chemical group. The adsorption capacity was higher with a lower oxo-group content.

Key words: activated carbon; pore structure properties; surface chemistry characteristic; adsorption; HAAs; XPS

引 言

活性炭作为一种高效吸附剂, 在饮用水处理上

得到越来越广泛的应用。对于活性炭吸附研究, 以前针对非极性物质的吸附总结的规律较多, 典型的理论是微孔填充机理, 即微孔孔壁势能场的迭加,

2005 - 05 - 17 收到初稿, 2005 - 11 - 17 收到修改稿。

联系人: 杨敏。第一作者: 汪昆平 (1969—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2002AA601120); 国家自然科学基金项目 (20207013)。

Received date: 2005 - 05 - 17.

Corresponding author: Prof. YANG Min. E-mail: yangmin@mail.rcees.ac.cn

Foundation item: supported by the National High-tech Research and Development Program of China (2002AA601120) and the National Natural Science Foundation of China (20207013)。

引起物理吸附量的显著增加^[1]。在此基础上建立的有关比表面积、孔径、孔容与吸附量的关系,对指导非极性疏水性物质的吸附应用发挥了重要的作用。

近年来,消毒副产物卤乙酸(HAAs)等的健康危害性受到关注,去除饮用水中生成的 HAAs 是保障饮用水安全的一项重要措施。然而,对于极性、亲水性 HAAs 分子的吸附,活性炭的吸附行为与对非极性物质的吸附存在很大差异。目前关于活性炭对极性、亲水性物质的吸附研究总结的规律比较少。近些年来,为强化活性炭对某些污染物的吸附去除,针对活性炭表面化学方面改性的研究已成为一个热点^[2-5]。活性炭表面官能团对活性炭的吸附行为有着重要影响。基于活化条件和后处理过程的不同,活性炭表面的化学官能团的种类和数量将会有所不同。一些学者研究发现化学官能团作为活性中心支配了活性炭表面化学性质。

本文以构成水中致癌风险的主要物质^[6-7]——二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)为研究对象,利用 N₂ 吸附、XPS 等方法,通过对活性炭孔隙结构、表面元素形态结构与活性炭吸附 DCAA、TCAA 性能关系的考察,对 HAAs 在活性炭上的吸附机理进行研究,为实现活性炭对水中卤乙酸吸附性能的强化和使用范围的拓展提供依据。

1 实验部分

1.1 活性炭及其样品准备

4 种活性炭中 A、B 两种分别为进口破碎炭, C 为国产破碎活性炭, D 为国产柱状炭,其常规物理化学性能参数见表 1。

Table 1 Physical and chemical properties of GACs					
GACs	Apparent density / kg · m ⁻³	Particle size / mm	Hardness / %	Iodine No. / mg · g ⁻¹	Methylene blue / mg · g ⁻¹
A	480	0.425—1.700	93	1110	200
B	470—620	0.425—1.700	90	850	200
C	470	0.425—1.700	95	960	185
D	450—530	0.850—2.000	90	800	180

活性炭在实验前用纯水洗净,并浸泡 12 h,然后在 150 ℃ 下烘 3 h。

1.2 HAAs 的等温吸附

在一系列 150 ml 磨口锥形瓶中,加入一定量的实验活性炭和 100 ml 不同浓度的 HAAs 溶液,

加塞后,在 25 ℃ 下恒温振荡 24 h (转速 190 r · min⁻¹) 至吸附平衡,溶液用 0.45 μm 滤膜过滤,最后将滤后水溶液进行 HAAs 浓度分析。

HAAs 浓度分析采用液-液微萃取、酸化甲醇衍生化毛细管柱气相色谱法。仪器采用气相色谱-质谱联用仪 HP6890GC/5973MSD;毛细管柱:HP-5 MS (60 m ×0.25 mm,膜厚 0.25 μm);程序升温:35 ℃ 保持 10 min,2 ℃ · min⁻¹ 到 65 ℃,保持 5 min。进样口温度:200 ℃;检测器温度:280 ℃。数据采集、分析使用 HP MSD ChemStation。

1.3 活性炭比表面积、孔容及孔径测试

仪器:ASAP 2000 V3.01;Micromeritics, Norcross, USA。

操作条件:样品脱水,相对压力控制在 0.05 ~ 0.35 之间,氮吸附温度在液化点 77.2 K 附近。

1.4 活性炭表面 X 射线光电子能谱分析

采用 VG Scientific ESCALab220i-XL 光电子能谱仪,用 Al K_α (1486.6 eV) 射线源。在 14 kV、16 mA 下操作,Ar⁺ 刻蚀电流为 22 μA,分析时的基础真空为 3 × 10⁻⁷ Pa。电子结合能采用污染炭的 C1s 峰 (284.6 eV) 校正。分峰拟合采用计算机软件 XPS PEAK 4.0。

2 结果与讨论

2.1 活性炭吸附性能及其孔结构参数的比较

对于二氯乙酸和三氯乙酸等温吸附实验结果,当按 Langmuir 模型方程

$$q = q_0 b C_e / (1 + b C_e) \tag{1}$$

进行拟合时,得模型参数见表 2。其中 q₀ 为饱和吸附容量, b 为 1/2 饱和吸附量处平衡浓度倒数, R² 为拟合系数。可以看出, A 炭对二氯乙酸和三氯乙酸的吸附能力远高于国产炭,也比另一进口炭高出许多。虽然两种国产炭炭型不一样,但吸附性能差别不大。

Table 2 Langmuir parameters for single-solute DCAA and TCAA isotherms						
Activated carbon	DCAA			TCAA		
	q ₀	b	R ²	q ₀	b	R ²
A	7.26	0.0132	0.963	24.81	0.0297	0.988
B	1.89	0.0221	0.990	9.53	0.0095	0.986
C	1.54	0.0096	0.970	7.16	0.0049	0.966
D	1.37	0.0051	0.970	6.30	0.0047	0.970

几种活性炭吸附容量大小次序为： $A > B > C > D$ 。对于 DCAA，A 炭的饱和吸附容量是 B 炭的 3.8 倍，C、D 炭的 4.4~5.7 倍；对于 TCAA，A 炭的饱和吸附容量是 B 炭的 2.6 倍，C、D 炭的 4.0~5.4 倍。

活性炭对尺寸较大的亚甲蓝分子 ($M_w = 372$) 的吸附值主要反映活性炭中孔的发达程度；碘值则反映其微孔的发达程度。从表 1 中表征活性炭的参数来看，A 炭具有最高的碘值，但也只是比其他炭的值高出 20 % 左右，这并不能说明为什么 A 炭在 HAA s 的吸附能力上高于其他炭 2.6~5.7 倍。A 炭、B 炭亚甲蓝值相同，但对 HAA s 的吸附能力却存在很大差异。而且，吸附容量大于国产炭的 B 炭虽然在亚甲蓝值上 ($200\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 高于国产炭，其碘值 ($850\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 反而低于国产炭 C ($960\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

4 种活性炭的比表面积、孔容及孔径等物性参数测定结果见表 3。

Table 3 Physical property of activated carbon

Activated carbon	BET surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume / $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	Mean pore size / nm
A	1096.57	0.639	1.721
B	742.45	0.375	1.515
C	931.64	0.529	1.688
D	683.59	0.338	1.488

从表 3 的比表面积、孔容及孔径等数值来看，虽然 A 炭具有最高的比表面积、孔容及孔径值，但 C 炭相应的值较 B 炭大许多，而其对 HAA s 的吸附能力却比 B 炭差许多。

由此可见，对卤乙酸的吸附，活性炭孔结构方面影响的规律性不是很明显。常规物化参数、孔结

构参数不能很好地表征活性炭对 HAA s 的吸附特性，因此，从活性炭表面化学性质方面研究 HAA s 吸附特点具有十分重要的意义。

2.2 活性炭表面 XPS 研究

随着科学技术的发展，人们已逐渐认识到不同物态之间的界面，即所谓的“第四态”的重要性。XPS 的信息可来自固体表面零点几 nm 至几 nm，能提供相应元素化学环境差异引起的化学位移等特征，从而使对活性炭表面官能团的深入认识成为可能。

不同元素的原子，以及同一元素不同化学环境原子的内层电子结合能有着明显的差异。X 射线光电子能谱利用这一原理，不仅能提供元素组成、含量，而且还能给出其价态、状态，以及化学键、电荷分布等方面的信息。

实验过程中，通过单能光束照射样品，原子中电子受激而发射出来，以所测得的电子结合能为横坐标，以电子计数率（通过信号转换）为纵坐标作图，即得 XPS 谱图。

2.2.1 活性炭表面化学元素分析 对几种活性炭表面全扫描光电子能谱分析，其表面元素分析见表 4，其中 B. E. (eV) 为原子电子结合能，C (%)、O (%)、N (%)、S (%)、Cl (%) 分别为碳、氧、氮、硫、氯元素百分组成。

此外，D 炭表面元素还有 Si (Si2p, 103.25 eV, 3.538 %)、Al (Al2p, 75.20 eV, 2.115 %)。

2.2.2 活性炭表面化学官能团 由 C1s 窄扫描谱峰，根据元素结合能位移进行分峰拟合。图 1 是几种活性炭的 C1s XPS 分峰拟合谱图。其相应表面官能团的 XPS 数据结果如表 5 所示，其中 B. E. (eV) 为原子电子结合能，C' (%) 为不同化学环境下碳元素百分组成。

Table 4 Surface element analysis of activated carbon

Activated carbon	C(C1s)		O(O1s)		N(N1s)		S(S2p)		Cl(Cl2p)	
	B. E. /eV	C/ %	B. E. /eV	O/ %	B. E. /eV	N/ %	B. E. /eV	S/ %	B. E. /eV	Cl/ %
A	284.50	94.914	532.15	4.765	398.65	0.126	163.85	0.195	—	—
B	284.05	92.469	532.55	6.987	401.30	0.390	164.20	0.154	—	—
C	284.05	92.774	532.20	7.106	—	—	163.30	0.119	—	—
D	284.60	82.013	533.15	11.914	401.50	0.313	164.30	0.106	—	—
A+DCAA	284.60	87.477	532.60	8.286	400.10	0.320	163.95	1.680	200.70	3.774

Table 5 Sub-curve-fit data for C1s XPS peaks of activated carbon surface

Activated carbon	C ⁺ —C(C ⁺ —H)		C ⁺ —OH(C ⁺ —OC)		C ⁺ =O(O—C ⁺ —O)		HO—C ⁺ =O		π excited C	
	B. E. /eV	C ⁺ / %	B. E. /eV	C ⁺ / %	B. E. /eV	C ⁺ / %	B. E. /eV	C ⁺ / %	B. E. /eV	C ⁺ / %
A	284.55	73.463	286.10	10.273	287.53	6.406	289.21	4.938	291.01	4.920
B	284.09	71.844	285.66	11.349	284.04	6.383	288.72	5.545	290.71	4.880
C	284.06	69.103	285.54	13.066	287.04	7.420	288.72	4.942	290.56	5.468
D	284.56	69.511	286.06	15.392	287.59	6.606	289.16	3.929	290.93	4.563
A-DCAA	284.61	65.918	286.03	13.640	287.54	8.694	289.09	6.412	291.10	5.335

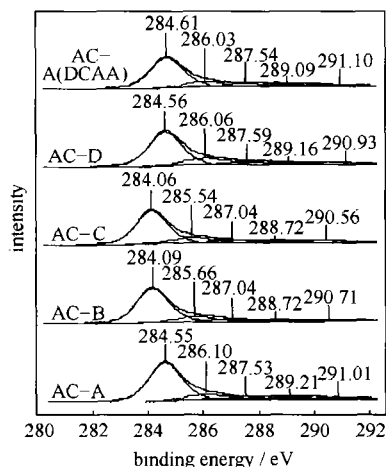


Fig. 1 C1s XPS of activated carbons

从 XPS 实验结果可看出, 几种活性炭表面官能团主要包括羟基、醚、羰基、羧基等, 碳原子主要以类石墨碳形式 ($C^+ - C$) 存在 (占 65.918% ~ 73.463%). A-DCAA 的 Cl2p XPS 谱图显示, 氯原子是以与碳共价结合的形式存在, 无其他价态存在, 故 HAA 中氯原子通过其他价态与吸附位结合不太可能. 含氧基团 (羟基、醚基、羰基、羧基) 所占比例大小次序为: A (21.617%) < B (23.277%) < C (25.428%) < D (25.927%), 与各种炭吸附 HAA 能力大小次序相反.

为了确定活性炭表面化学因素对 HAA 吸附性能方面的具体影响, 以 HAA 饱和吸附容量为纵坐标、以含氧官能团所占比例为横坐标作图, 如图 2 所示. 由图 2 可看出, 随着含氧官能团所占比例增加, HAA 饱和吸附容量降低. 因此, 降低活性炭表面含氧官能团所占比例, 可增加 HAA 吸附容量, 这一效果在含氧官能团比例低于 23% 时尤为明显.

通过回归分析, 得

$$q_{DCAA} = 8 \times 10^{11} r^{-8.377}$$

$$q_{TCAA} = 5 \times 10^{10} r^{-7.0144}$$

式中 q_{DCAA} 、 q_{TCAA} 为活性炭对 DCAA、TCAA 的

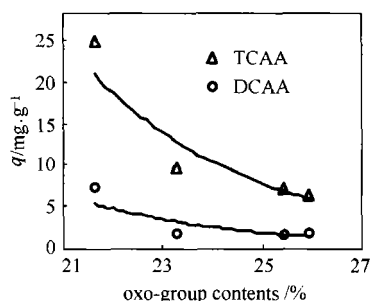
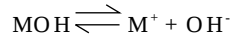


Fig. 2 Effect of oxo-group contents on HAA adsorption capacity

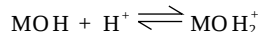
饱和吸附容量; r 为活性炭含氧官能团所占比例, % . 回归系数 R^2 分别为 0.9044、0.8307. 上述结果表明, 含氧官能团可能是决定活性炭对 HAA 吸附容量的关键因素.

2.2.3 活性炭表面含氧官能团对吸附的影响 根据汤鸿霄等^[8]关于水体颗粒物表面羟基配位化学研究, 水体颗粒物无论什么形态普遍存在表面配位水, 经过离解形成 $-OH$ 官能团, 构成羟基化表面 MOH , 其中 M 表示颗粒表面.

当表面含氧官能团较少、电负性较弱时, 一方面, 表面与羟基结合键伸长并减弱, $M-OH$ 解离出 OH^- 倾向增加, 引起 M^+ 形成的倾向增加



另一方面, MOH 中 O 电子云密度增加, 结合 H^+ 倾向增加, 引起 MOH_2^+ 形成倾向增加

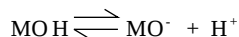


由于表面吸附位点 M^+ 、 MOH_2^+ 的作用, 存在如下 HAA 离解与吸附过程



使活性炭吸附去除 HAA 能力增加.

当表面含氧官能团较多、电负性较强时, 存在如下两方面情况, 使 MOH 解离出质子倾向增加



导致式(2)~式(4) HAA 离解与吸附过程受到抑制, 使活性炭吸附去除 HAAs 能力减弱:

(1) 由于表面含氧官能团较多、表面(M)电负性较强, 键MO—H伸长并减弱, MOH解离出质子(H⁺)倾向增加;

(2) 含氧官能团中醇、酚羟基及羧基本身都具有一定的酸性, 此外羰基具有较强的极性, 由于氧的电负性使其α碳原子上的氢原子也比其他碳原子上的氢原子具有较大的酸性, 其解离出质子(H⁺)倾向较强。

3 结 论

碘值、亚甲基值、比表面积、孔容及孔径等常规活性炭物化参数不能很好地表征活性炭对 HAAs 的吸附特性, 活性炭表面官能团的种类和数量对活性炭吸附 HAAs 行为起着关键性影响, HAAs 吸附容量与活性炭含氧官能团数量之间存在对应关系。对于吸附去除水中 HAAs 较理想的活性炭, 所含含氧官能团组成应该较小。本实验研究表明, 生产或改性活性炭时, 通过降低其表面含氧官能团所占比例, 可以改善活性炭对 HAAs 的吸附性能。

References

[1] Li Guoxi (李国希), Liu Xiaochun (刘晓春). Water adsorption and the micropore structures of activated carbon

fibers. *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), 2001, 17 (4): 355-359

- [2] Li Kaixi (李开喜), Ling Licheng (凌立成), Liu Lang (刘朗), Zhang Bijiang (张碧江), Liu Zhenyu (刘振宇). Desulfurization of active carbon fibers activated with ammonia water. *Acta Scientiae Circumstantial* (环境科学学报), 2001, 21 (1): 74-78
- [3] Przepiorski J, Oya A. K₂CO₃-loaded deodorizing activated carbon fiber against H₂S gas: factors of influencing the deodorizing efficiency and the regeneration method. *J. Mater. Sci. Lett*, 1998, 17: 679-682
- [4] Bimer J, Salbut P D, Bertozechi S, Boudou J-P, Broniek E, Siemienińska T. Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: sulfur removal capabilities. *Fuel*, 1998, 77 (6): 519-525
- [5] Morwski A W, Inagaki M. Application of modified synthetic carbon for adsorption of trihalomethanes from water. *Desatination*, 1997, 114: 23-27
- [6] Zhang Xiaojian (张晓健), Li Shuang (李爽). Halo-acetic acids as an indicator of total carcinogenic risk of disinfection by-products. *Water & Wastewater Engineering* (给水排水), 2000, 26 (8): 1-6
- [7] Bull R J, Kopfler S W, Daniel P A, Bull R D. Health Effects and Occurrence of Disinfectants and Disinfection By-products. Denver: AWWARF-AWWA, 1991
- [8] Tang Hongxiao (汤鸿霄), Qian Yi (钱易), Wen Xianghua (文湘华). The Characteristics and Control Principle of Aquatic Particulates and Refractory Biodegradation Organic Pollutants. Volume 1: Aquatic Particulates (水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理. 上卷: 水体颗粒物). Beijing: China Environmental Science Press, 2000: 18-19