

改性活性炭对有机物的吸附性能¹⁾

范延臻 王宝贞 王 琳 余 敏

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨, 150001)

摘 要

研究了表面改性对活性炭吸附各种有机物性能的影响。研究发现, 硝酸氧化可显著增加活性炭表面酸性基团的含量, 提高了活性炭的表面亲水性, 降低 pH_{PZC} 值, 并造成活性炭的结构塌陷和比面积的减少, 因而对活性炭吸附水中的苯酚、苯胺、腐殖酸、氯仿、四氯化碳等有机物的性能产生明显影响。以去除水中有机污染物为目的的活性炭表面改性的方向应为: 减少表面内酯基及羧基等含氧官能团的含量, 增加活性炭表面的疏水性。

关键词: 活性炭, 改性, 硝酸, 吸附, 有机物。

活性炭特别是粒状活性炭 (GAC) 为去除水中有机物、嗅、特别是合成有机物 (SOC) 的有效手段^[1]。美国环保署 (USEPA) 饮用水标准的 64 项有机污染物指标中, 有 51 项将 GAC 列为最可行的技术 (BAT)^[2]。因此, 进一步的研究应着眼于如何更有效地利用 GAC。

有机物分子与炭表面间的化学相互作用有可能相当显著, 甚至超过物理相互作用^[3,4]。这种相互作用是三个因子的函数^[5]: (1) 目标分子的分子结构; (2) 活性炭的表面化学; (3) 溶液化学。本文主要是通过活性炭的表面改性^[6], 研究影响活性炭吸附的化学因素, 为活性炭的活化和表面改性提出方向, 为活性炭的选型提供依据, 从而有效地利用活性炭。

1 实验部分

1.1 活性炭对苯酚的吸附性能

在 $\text{pH} = 7$ ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的中性磷酸缓冲液) 比较不同活性炭对苯酚的吸附量, 将 0.100 g 活性炭加入到 100 ml $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液中, 在摇床中 25°C 下振荡 24 h 后, 用紫外 270 nm 比色的方法测定苯酚的含量。

1.2 活性炭对苯胺的吸附性能

在不同 pH (为 $2.1, 3.5, 7, 12$) 比较不同活性炭对苯胺的吸附量, 将 0.100 g 活性炭加入到 100 ml $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺溶液中, 在摇床中 25°C 下振荡 24 h 后, 用紫外

1) 国家九五攻关课题: 96-909-03-03-02, 活性炭的表面改性 II。

287nm 比色的方法测定苯胺的含量。pH 小于 7 的在测定前，先用 $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaOH 调 pH 大于 7。

1.3 活性炭对三氯甲烷和四氯化碳的吸附性能

在 $\text{pH} = 7$ ($0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的中性磷酸缓冲液) 比较不同活性炭对三氯甲烷和四氯化碳的吸附量，将 0.100g 活性炭加入到 100ml $100\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的三氯甲烷和 $5\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 四氯化碳溶液中，在摇床中 25°C 下振荡 24h 后，用气相色谱仪顶空法测定三氯甲烷和四氯化碳的含量。

1.4 活性炭对腐殖酸的吸附性能

在 $\text{pH} = 7$ ($0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的中性磷酸缓冲液) 以 UV_{254} 为指标比较不同活性炭对腐殖酸的吸附量，将 0.100g 活性炭加入到 100ml 高锰酸钾指数约为 $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的腐殖酸溶液中，在摇床中 25°C 下振荡 24h 后，测定紫外 254nm 处吸光度。

1.5 活性炭对 NOM 的吸附性能

在 $\text{pH} = 7$ ($0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的中性磷酸缓冲液) 以 UV_{254} 为指标比较不同活性炭对有机物的吸附量，将 0.100g 活性炭加入到 100ml 高锰酸钾指数约为 $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的松花江水中，在摇床中 25°C 下振荡 24h 后，测定紫外 254nm 处吸光度。

2 结果和讨论

2.1 对苯酚的吸附

图 1 为相同条件下不同活性炭对苯酚的吸附性能对比。由图 1 可见，尽管活性炭的比表面积相差并不是很大，但吸附性能存在很大的差异。特别是通过浓硝酸氧化改性后，ICTm-5 基本丧失了对苯酚的吸附性能，经 NH_3 改性以后，对酚的吸附性能有所恢复。由于苯酚为弱酸，在中性条件下表现为带少量负电荷，而活性炭经硝酸氧化以后，表面的羧基等酸性基团的含量增加，炭表面在中性条件下亦呈负电性 (pH_{PZC} 小于 7)，由于负电荷间的排斥作用，使得活性炭对苯酚的吸附能力显著降低。从另一角度来看，活性炭表面酸性的提高，使得炭表面的亲水性增加，这也不利于活性炭对以疏水性为主的苯酚的吸附。由此可见，活性炭的表面化学特性严重地影响了活性炭的吸附性能。

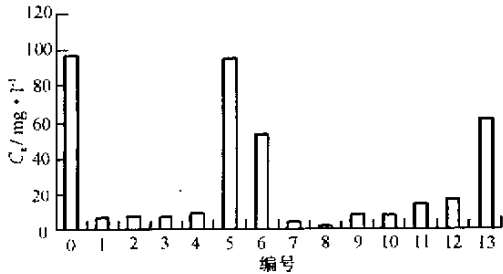


图 1 不同活性炭对苯酚的吸附
0. 原水, 1. ICTm-1, 2. ICTm-2, 3. ICTm-3,
4. ICTm-4, 5. ICTm-5, 6. ICTm-6,
7. GH-16, 8. GH-11, 9. GAC3, 10. ICT14 × 40,
11. GAC5, 12. ZJ15, 13. GAC7

Fig. 1 Adsorption of phenol on activated carbon

同时，活性炭的物理特性（比表面积等）也对活性炭的吸附性能产生影响，氧化使得炭的比表面积减少，也使得活性炭对酚的吸附性能下降，但物理特性的影响似乎没有

化学特性的影响显著。比如 ICTm-4 与 ICTm-5 相比，比表面积相差并不十分大，孔径分布也没有太大的差别（数据未给出），但它们对苯酚的吸附性能却存在着天壤之别，可以说此时化学因素起到了主导作用。如果说，物理因素从量上影响了活性炭的吸附性能，化学因素则从质上改变了活性炭的吸附性能。

2.2 对腐殖酸和 NOM 的吸附

活性炭对腐殖酸的吸附与对苯酚的吸附特性相似，经硝酸氧化后，活性炭对腐殖酸的吸附性能有所下降，特别是经浓硝酸氧化的 ICTm-5，基本丧失了对腐殖酸的吸附能力。ICTm-5 与氨反应后，所得到的 ICTm-6 对腐殖酸的吸附性能有所恢复。活性炭对 NOM 的吸附与对腐殖酸的吸附相似，结果见图 2。

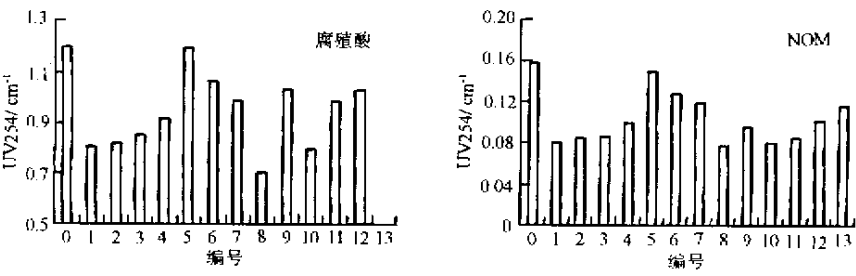


图 2 不同活性炭对腐殖酸和 NOM 的吸附
(* 编号同图 1)

Fig. 2 Adsorption of humic acid and NOM on activated carbons

2.3 对三氯甲烷和四氯化碳的吸附

各种活性炭对三氯甲烷和四氯化碳的吸附性能规律与苯酚、腐殖酸等相似。经硝酸氧化后，活性炭对三氯甲烷和四氯化碳的吸附性能有所下降，进一步与氨反应后，所得到的 ICTm-6 对三氯甲烷和四氯化碳的吸附性能有所恢复，结果见图 3。

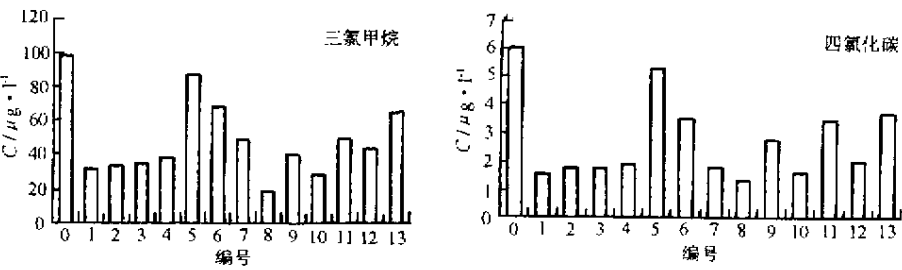


图 3 不同活性炭对三氯甲烷和四氯化碳的吸附
(* 编号同图 1)

Fig. 3 Adsorption of chloroform and tetrachloromethane on activated carbons

2.4 不同 pH 值对苯胺的吸附

苯胺在酸性和中性条件下表现出弱阳离子的性质 ($K_b = 4.2 \times 10^{-10}$)，并且随着 pH

的不同其阳离子强度也不同；同时，pH 值也对活性炭的表面电荷产生影响。因此，pH 值有可能对活性炭吸附苯胺产生严重影响。

由图 4 可见，酸性条件下不利于大部分活性炭对苯胺的吸附。这有可能是由于酸性条件下苯胺的阳离子性增强，同时，大部分活性炭在酸性条件下也带有正的表面电荷（ pH_{PZC} 大于 7），这就导致了因同性相斥而不利于吸附。由阳离子性增强而导致的亲水性增强也不利于活性炭对苯胺的吸附。比较同一种活性炭在不同 pH 值下的吸附量可以发现，最佳吸附基本上发生在 pH_{PZC} 附近，这可能是由于活性炭在该 pH 值下的表面电荷密度最小，疏水性最强，有利于对以疏水性为主的苯胺的吸附。

在 pH7 时，ICTm-5 对苯胺的吸附量最少，而在 pH2.1 时，ICTm-5 对苯胺的吸附量均高于其它活性炭的吸附量。前者不难理解，带有大量表面负电荷、亲水性较强的 ICTm-5 不利于吸附疏水性为主的苯胺；对于后者，这是由于其它活性炭在 pH2.1 时带有大量的表面正电荷（ $pH_{PZC} \gg 2.1$ ），亲水性增强，不利于对苯胺的吸附，而 ICTm-5 的 pH_{PZC} 接近于 2.1，因而对苯胺的吸附性能较好。

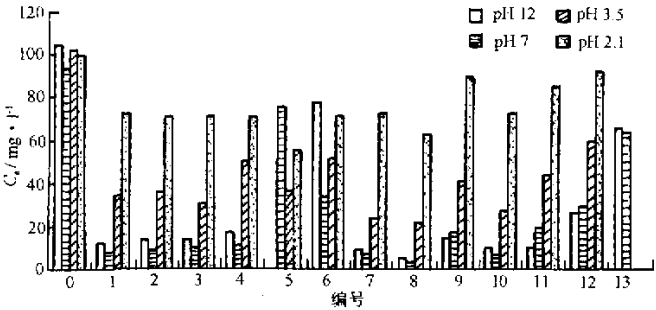


图 4 不同 pH 值下活性炭对苯胺的吸附
(* 编号同图 1)

Fig. 4 Adsorption of aniline on activated carbons under different pH

3 结论

- (1) 通过硝酸氧化可以增加活性炭表面酸性基团的含量，致使活性炭表面的亲水性增强， pH_{PZC} 值降低，同时浓硝酸氧化也可导致活性炭的结构塌陷，比表面积降低，从而对活性炭吸附水中的苯酚、苯胺、腐殖酸、氯仿、四氯化碳等有机物的性能产生不良影响。
- (2) 溶液的 pH 值也对活性炭的吸附容量产生影响，在溶液的 pH 值等于活性炭的 pH_{PZC} 时，活性炭对苯胺的吸附量最大。
- (3) 以去除水中的有机污染物为目的的活性炭表面改性的研究方向应为：减少表面内酯基及羧基等含氧官能团的含量，增加活性炭表面的疏水性。

参 考 文 献

- [1] Weingartner C , The KSAV Procedure —— A New Procedure for the Selective Removal of Organic Traces. *Water Supply* , 1996 , **14** (2) :145—158
- [2] Pontius F W , Complying with Future Regulations. *J. AWWA* , 1999 , **91** (3) :46—57
- [3] Karanfil T , Killduff J E , Role of GAC Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* , 1999 , **33** (18) :3217—3224
- [4] Karanfil T , Schlautman M A , Killduff J E et al. , Role of GAC Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 2. Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* , 1999 , **33** (18) :3225—3233
- [5] Radovic L R , Silva I F , Ume J I et al. , An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electron-Donating Functional Groups by Chemically Modified Activated Carbons. *Carbon* , 1997 , **35** (9) :1339—1348
- [6] 范延臻 , 王宝贞 , 王琳等 , 改性活性炭的表面特性及其对金属离子的吸附性能 , 环境化学 , 2001 , **20**(5) : 437—443

2000 年 8 月 4 日收到.

ADSORPTION OF ORGANIC MICROPOLLUTANTS ON MODIFIED ACTIVATED CARBONS

Fan Yanzhen Wang Baozhen Wang Lin Yu Min

(Harbin Institute of Technology , Harbin , 150001)

ABSTRACT

The surface chemistry properties of activated carbons have serious influence on its adsorption performance. The purpose of studies on the surface modification of activated carbon lies in making clear the effect of chemical factors in order to provide the basis for carbon choosing and the direction of carbon activation and modification. The influence of surface modification on the physical and chemistry properties of activated carbon and the adsorption performance was demonstrated in this paper. The results showed that the acid surface functional groups of activated carbon increased significantly by oxidation with nitric acid. The carbon surface was structurally destroyed and became more hydrophilic with low pH_{PZC} value and low surface area. Therefore , the adsorption capacities of phenol , aniline , humic acid , chloroform and tetrachloromethane on modified carbon were seriously affected. It is concluded that the acid surface groups such as carboxyls and lactones on activated carbon should be removed as completely as possible to increase the hydrophobicity of carbon surface in order to increase the adsorption capacity of organic compounds in natural water.

Keywords : activated carbon , modification , nitric acid , adsorption , organics.