

吸附卤乙酸饱和的活性炭纤维再生研究

方火明, 桑松表, 张 明, 邓慧萍

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要 论文研究了微波法和碱法对吸附饱和卤乙酸的活性炭纤维(ACF)的再生。试验以二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)作为吸附质, 比较了两种方法对在不同条件下吸附于 ACF 上的 DCAA 和 TCAA 的脱附效率和再生效率的影响。结果表明: 在微波功率 450 W 的条件下, 吸附饱和的 ACF 具有较高的再生效率, 对 DCAA 和 TCAA 的再生率分别为 54.28 % 和 51.05 %。碱法再生显示高浓度的碱再生剂有利于卤乙酸的脱附, 而低浓度的碱再生剂有利于再生效率的提高。当再生液浓度为 1 % 时, ACF 对 DCAA 和 TCAA 的再生率最佳, 分别为 75.75 % 和 56.29 %。

关键词 活性炭纤维 卤乙酸 脱附效率 再生效率

中图分类号: TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2009)01-0024-05

Study on the Regeneration of Activated Carbon Fibers Adsorbed with Haloacetic Acids

FANG Huo-ming, SANG Song-biao, ZHANG Ming, DENG Hui-ping

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The regeneration of activated carbon fibers (ACF) adsorbed with haloacetic acids (HAAs) by alkali and microwave method were studied in this paper. DCAA and TCAA were used as adsorbates in the experiment, the effect of alkali and microwave method on the desorption and regeneration efficiency of ACF at different conditions was compared. The results showed that the effectiveness by microwave regeneration was very high at the condition of 450 W power. The regeneration efficiency of ACF to DACC and TACC could reach 54.28 % and 51.05 %, respectively. The results of regeneration by alkali method showed that higher desorption efficiency could be obtained in the strong alkali environment, and higher regeneration efficiency could exist in the weak alkali environment. The regeneration efficiency of ACF to DACC and TACC could reach 75.75 % and 56.29 %, respectively, when the concentration of regeneration liquid was 1 %.

Key words activated carbon fibers haloacetic acids desorption rate regeneration rate

饮用水中的卤乙酸除少量由工业废水带入水源外, 绝大部分是由加氯消毒过程中的氯与有机物反应生成的消毒副产物, 王丽花等^[1]研究表明, 在成都市卤乙酸的致癌风险占消毒副产物总致癌风险的 98.9 %。因此, 在当前国内以加氯消毒为主要消毒方法的情况下, 寻求一种经济有效的处理方法来去除饮用水中的消毒副产物卤乙酸对饮水安全非常重要。活性炭纤维(ACF)是一种新型高效的吸附材料, 吸附容量大, 吸附和脱附速度快^[2], 对各种无机物和水溶液中的有机物具有良好的吸附性能^[3], 是一种理想的水处理材料。笔者所在课题组的试验研究表明, ACF 对卤乙酸具有良好的去除效果, 鉴于产品

价格过高, 一定程度上影响了 ACF 在工程中的应用, 但是通过改进 ACF 的再生方法, 可提高再生效果, 延长其使用寿命, 因此通过改进 ACF 的再生方法提高再生效率使其在工程中得以推广是一条行之有效的途径^[4]。本文以卤乙酸为吸附质, 对吸附饱和的 ACF 进行微波再生和碱法再生试验研究。

1 试验部分

1.1 试验原理

1.1.1 微波再生原理

微波是指波长在 1 mm~1 m、频率在 300 MHz~300 GHz 的电磁波。微波辐射再生是用微波产生高温使 ACF 上的有机污染物炭化、活化, 恢复其吸附能力^[5]。微波作用使有机污染物克服范德华力吸引开始脱附, 随着微波能量的聚集, 在致热和非致热效

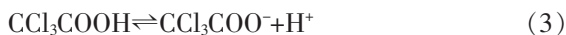
[收稿日期] 2008-04-17

[作者简介] 方火明(1983-), 男, 同济大学在读硕士研究生, 研究方向为给水处理技术。电话: 15921409713; E-mail: fanghuoming123@163.com。

应共同作用下, 有机污染物一部分燃烧分解放出二氧化碳, 另一部分则被炭化。

1.1.2 碱法再生原理

活性炭纤维表面含有羧基、酚羟基、 γ -内脂基、 δ -内脂基、羰基及酮基基团, 其表面呈弱酸性, 所以在碱性溶液中, 带部分正电荷的碳原子更易与 OH^- 发生吸附作用, 而 OH^- 可通过置换的方式将活性炭纤维表面上以物理吸附为主的卤乙酸脱附下来。随着 pH 的增大, 脱附下来的卤乙酸在溶液中形成新的电离平衡, 本试验选取饮用水中最常见的二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)作为研究对象, 平衡反应见式(1)~式(4)。



碱的加入, 使平衡向右移动, 促进 DCAA、TCAA 从活性炭纤维表面上脱附。

1.2 试验材料与设备

ACF 为南通苏通炭纤维有限公司生产的粘胶基活性炭纤维(STF-1500), 比表面积 1400 g/m^2 , 苯饱和吸附量 $55\% \sim 60\%$, 碘饱和吸附量 $1300 \sim 1400 \text{ mg/g}$; 卤乙酸: 采用微量液-液萃取衍生化毛细管气相色谱法测定; 日本岛津气相色谱仪 GC-2010; 微波炉: MI-2270EGC, 海尔集团。

1.3 试验方法

1.3.1 试验步骤

(1) 活性炭纤维的预饱和: 将一定浓度含 DCAA、TCAA 的溶液 100 mL 同 10 mg ACF 建立吸附平衡关系; (2) 测定平衡溶液中 DCAA、TCAA 的浓度; (3) ACF 的再生: 将吸附饱和的 ACF 放入装有 100 mL 去离子水的烧杯中, 放入一定功率的微波中脱附 2 min ; 或将吸附饱和的 ACF 放入一定浓度的再生碱液中, 经 20°C 恒温摇床振荡 12 h , 进行置换再生; (4) 将再生后的 ACF 滤出, 测定滤液中 DCAA、TCAA 浓度; (5) 将滤出的 ACF 于 70°C 下烘干后, 放入一定浓度的 DCAA、TCAA 溶液中, 直至吸附平衡, 测定平衡溶液中 DCAA、TCAA 的浓度。

1.3.2 计算方法

(1) ACF 的脱附效率的计算方法见式(5)。

$$E_d = \frac{V \times (C_0 - C_1)}{q_0 \times M} \times 100\% \quad (5)$$

式中, E_d 为 ACF 的脱附效率, %; V 为再生液的体积, mL ; C 为再生液中含 DCAA、TCAA 的浓度, $\mu\text{g/L}$; q_0

为活性炭纤维的饱和吸附量, $\mu\text{g/g}$; M 为所用活性炭纤维量, mg 。

(2) ACF 的再生效率的计算方法见式(6)。

$$E_r = \frac{V \times (C_0 - C_1)}{q_0 \times M} \times 100\% \quad (6)$$

式中, E_r 为 ACF 的再生效率, %; V 为处理液的体积, mL ; C_0 为原始浓度, $\mu\text{g/L}$; C_1 为经 ACF 处理后, 水中 DCAA、TCAA 的浓度, $\mu\text{g/L}$; q_0 为活性炭纤维的饱和吸附量, $\mu\text{g/g}$; M 为所用活性炭纤维量, mg 。

2 结果与讨论

2.1 微波再生

2.1.1 微波功率对 ACF 脱附效率的影响

将吸附饱和的 ACF 分别置于 450 W 和 600 W 两个不同的微波功率中按步骤(3)进行再生实验, 测定脱附效率, 试验结果如表 1 所示。

表 1 ACF 微波再生的脱附效率

Tab.1 The desorption efficiency of ACF by microwave method

吸附质	吸附过程		脱附过程			
	初始浓度 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	饱和吸附量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	600 W		450 W	
			滤液 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	脱附 效率/%	滤液 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	脱附 效率/%
DCAA	189.95	1176.7	71.83	61.04	52.41	44.56
TCAA	200.29	1905.5	0		14.71	7.72

由表 1 可见, 微波功率愈高 ACF 的脱附效果愈好, 600 W 时的脱附效率比 400 W 时提高了 16.48% 。在相同功率条件下, DCAA 的脱附效率要明显高于 TCAA, 这跟它们在 ACF 上吸附的强度有关, ACF 与 DCAA 吸附强度较弱, 因而在再生过程中更易脱附。同时, 在再生过程中, DCAA、TCAA 这两种物质有明显的炭化现象, 且 TCAA 的炭化现象明显大于 DCAA。这是由于微波能透入物料内部进行加热, TCAA 与 ACF 的结合力比 DCAA 强, 因而更容易受到微波在 ACF 表面的致热和非致热效应作用, 使其优先炭化。

2.1.2 微波功率对 ACF 再生效率的影响

选取经过不同功率微波再生过的 ACF 进行卤乙酸的吸附试验, 吸附结果如表 2 所示。

表 2 ACF 微波再生的吸附效率

Tab.2 The adsorption efficiency of ACF by microwave method

吸附质	初始浓度 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	600 W		450 W	
		平衡浓度 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	再生效率 /%	平衡浓度 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	再生效率 /%
DCAA	189.95	142.54	40.29	126.08	54.28
TCAA	200.29	127.73	38.08	103.01	51.05

从表 2 可以看出,低功率(450 W)微波再生 ACF 的效果要优于高功率(600 W)微波对 ACF 的再生效果,450 W 的再生效率为 54.28 %,而 600 W 时仅为 40.29 %,主要是因为高功率致使 ACF 部分微孔和表面官能团被破坏。在相同功率条件下,DCAA 的再生效率略高于 TCAA,在 600 W 和 450 W 时分别高 2.21 %和 3.23 %。450 W 是比较适宜的再生功率,其对 DCAA 和 TCAA 的再生效率可分别达到 54.28 %和 51.05 %。

2.1.3 脱附速率和再生效率比较

微波对二氯乙酸和三氯乙酸脱附及再生效率如图 1、图 2 所示。

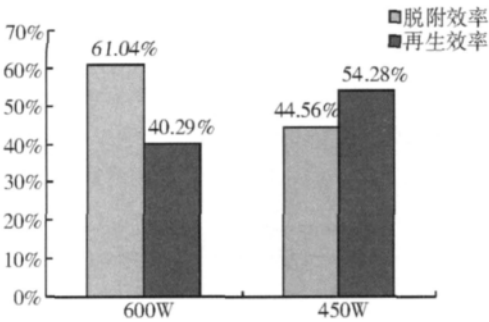


图 1 不同微波功率下 ACF 对二氯乙酸脱附和再生效率
Fig.1 The desorption and regeneration efficiency of ACF to DCAA at different microwave power

图 1 表明,高功率有利于 DCAA 的脱附,而低功率有利于 DCAA 的再生。在 450 W 时 DCAA 的脱

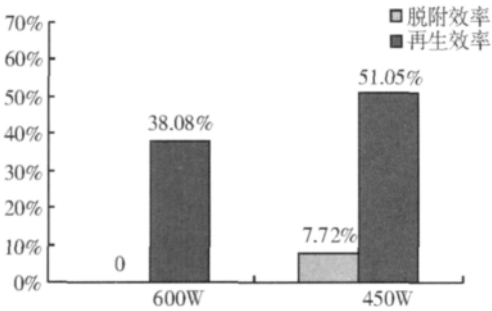


图 2 不同微波功率下 ACF 对三氯乙酸脱附和再生效率
Fig.2 The desorption and regeneration efficiency of ACF to TCAA at different microwave power

附效率反而低于再生效率,是由于在微波再生过程中 DCAA 存在炭化现象,脱附的 DCAA 未能完全溶入脱附液中造成的。图 2 表明,ACF 上的 TCAA 的脱附效率极低,这主要与 TCAA 的炭化有关,功率越高,炭化现象越严重,在 600 W 时甚至完全被炭化。

高功率有利于 ACF 上卤乙酸的脱附,但是高功率也会破坏 ACF 的微孔结构和表面官能团,致使 ACF 的吸附容量大幅下降。综合比较,450 W 是较好的脱附和再生功率。

2.2 碱法再生

2.2.1 碱浓度对 ACF 脱附效率的影响

本试验分别选取浓度为 1 %、2 %和 4 %的 NaOH 溶液作为再生剂进行对比试验。试验中再生剂为 100 mL,吸附饱和的 ACF 为 10 mg,试验结果如表 3 所示。

表 3 ACF 碱法再生的脱附效率

Tab.3 The desorption efficiency of ACF by alkali method

吸附质	初始浓度/(μg·L ⁻¹)	饱和吸附量/(μg·g ⁻¹)	1%NaOH 溶液		2%NaOH 溶液		4%NaOH 溶液	
			m/(μg·g ⁻¹)	E _d /%	m/(μg·g ⁻¹)	E _d /%	m/(μg·g ⁻¹)	E _d /%
DCAA	189.95	1 176.70	960.78	81.65	965.72	82.07	1 027.73	87.34
TCAA	200.29	1 905.50	1 140.25	59.84	1 162.36	61.00	1 444.37	75.80

(注:表中 m 指从单位 ACF 上脱附下来的卤乙酸的质量。)

从表 3 可以看出,随着碱浓度的升高,DCAA 和 TCAA 在 ACF 上的脱附效率均有显著的提高,高浓度的碱液有利于卤乙酸在活性炭纤维上的脱附,当再生剂浓度由 1 %提高至 4 %后,DCAA 和 TCAA 在 ACF 上的脱附效率也分别比原来提高了 5.65 %和 15.96 %。由于碱浓度的提高,卤乙酸电离出来的 H⁺被消耗,迫使平衡向着卤乙酸电离的方向移动,从而使吸附于 ACF 表面的卤乙酸得以不断地脱附下来,直至在溶液中达到新的卤乙酸电离平衡为止。但是在相同的碱再生液浓度下,TCAA 在 ACF 上的脱附要比 DCAA 困难得多,其主要原因可能是 TCAA 上连接羧基的碳原子上有 3 个氯原子,在吸附反应中与 ACF 的表面官能团结合更牢固。前期研究结果

表明:TCAA 在 ACF 上更容易被吸附,虽然高 pH 同样使其平衡吸附量大大减小,但还是明显高于 DCAA,说明在高 pH 条件下,TCAA 比 DCAA 吸附结合力更强,更难于脱附下来。

2.2.2 碱浓度对 ACF 再生效率的影响

试验分别选取经 1 %、2 %和 4 %的 NaOH 溶液再生的 ACF 作为吸附剂,进行 DCAA、TCAA 的吸附试验,试验结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出,随着再生碱浓度的增加,再生后的 ACF 对 DCAA 和 TCAA 的吸附效率都有所降低,在碱浓度由 1 %提高到 4 %后,DCAA 在 ACF 上的吸附效率由原来的 75.75 %减少到了 60.29 %,而 TCAA 在 ACF 上的脱附效率也由原来的 56.29 %

表 4 ACF 碱法再生的吸附效率

Tab.4 The adsorption efficiency of ACF by alkali method

吸附质	初始浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	饱和吸附量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1%NaOH 溶液		2%NaOH 溶液		4%NaOH 溶液	
			C/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$E_r/\%$	C/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$E_r/\%$	C/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$E_r/\%$
DCAA	189.95	1 176.70	100.82	75.75	101.00	75.64	118.71	60.29
TCAA	200.29	1 905.50	93.69	56.29	93.82	55.88	122.63	40.76

减少到了 40.76 %。可见,低浓度的碱再生剂有利于 ACF 的再生,可提高再生效率,然而过低的碱液浓度会使脱附效率急剧下降,从而影响再生后的 ACF 的吸附效果。因此,适当控制再生剂浓度可使再生后的 ACF 对 DCAA 和 TCAA 的吸附效率达到最佳。在相同浓度的再生剂条件下,再生后的 ACF 对 DCAA 的吸附效率明显比 TCAA 高,这主要是由于有部分 TCAA 未能成功地从 ACF 表面脱附下来,占用了一部分的微孔,减小了 ACF 的比表面积。

2.2.3 脱附速率和再生效率的比较

不同碱浓度下 ACF 再生的脱附效率如图 3 所示,不同再生条件下的吸附效率如图 4 所示。

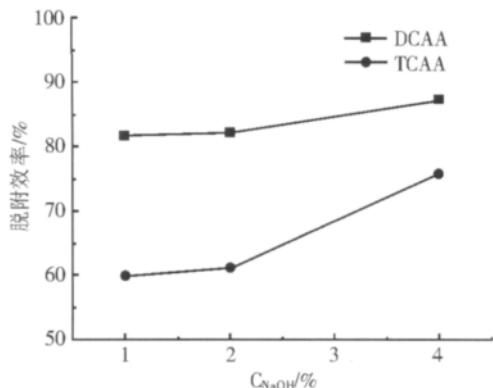


图 3 不同碱浓度下 ACF 再生的脱附效率

Fig.3 The desorption efficiency of ACF at different concentration of alkali

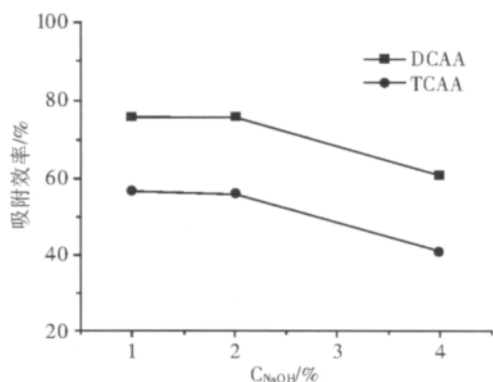


图 4 不同碱浓度下 ACF 再生的吸附效率

Fig.4 The adsorption efficiency of ACF at different concentration of alkali

由图 3 和图 4 比较可知,在碱浓度增加的情况下,ACF 上的 DCAA 和 TCAA 的脱附效率都有了显著的提高,但脱附后的 ACF 对 DCAA 和 TCAA 的吸

附效率却明显减小,其可能原因是碱浓度的增加会堵塞 ACF 的孔隙,减少其比表面积,从而会降低其对 DCAA、TCAA 的吸附效率。

2.3 活性炭纤维微波再生与碱法再生的比较

再生效率方面,选取两种方法在各自最优再生条件下的再生结果进行比较,结果如表 5 所示。

表 5 微波再生和碱液再生效率比较

Tab.5 The comparison of regeneration efficiency by microwave and alkali method

	碱再生效率/(1% NaOH)	微波再生效率/(450 W, 2 min)
DCAA	75.75	54.28
TCAA	56.29	51.05

从表 5 可以看出,与微波再生相比,碱法再生具有更高的再生效率,对 DCAA 和 TCAA 的再生效率分别可达 75.75 %和 56.29 %。所以,从再生效率的角度,碱法更适合吸附卤乙酸的 ACF 再生。

与碱法再生相比,微波再生具有设备简单,再生时间短,操作环境好等优点;但在 ACF 再生过程中微孔和表面官能团会受到一定程度的破坏,对 ACF 的使用寿命产生较大影响。

综合以上比较,碱法更适合吸附卤乙酸的 ACF 的再生,其再生效率高,操作简单,再生过程中对 ACF 的破坏小,最佳的碱再生剂为 1 %的 NaOH 溶液。

3 结论

(1)与微波再生相比,用碱做吸附卤乙酸的 ACF 的再生剂,可以起到更好的再生效果,且碱液作为再生剂来源广泛,成本低;

(2)微波功率愈高对卤乙酸在 ACF 上的脱附效率愈好,但功率过高可导致 ACF 内部微孔和表面官能团的改变,不利于 ACF 的再生;

(3)碱再生剂的浓度对吸附饱和卤乙酸的 ACF 的再生效率有很大的影响,低浓度的碱有利于提高 ACF 的再生效率,但是高浓度的碱有利于提高 ACF 的脱附效率,在相同的再生碱浓度下,ACF 对 DCAA 的脱附效率和再生效率都比 TCAA 高得多;

(4)本试验中碱法再生的最佳再生剂为:1 %的 NaOH 溶液,对 DCAA、TCAA 的再生效率分别达

(下转第 30 页)

硬度相同,对有机物的去除主要也是依靠反渗透膜。

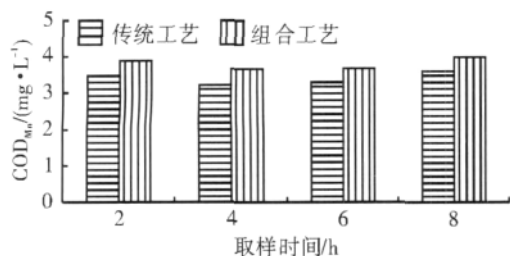


图5 组合工艺与传统工艺出水 COD_m 比较

Fig.5 Comparison of COD_m between combined and traditional process

2.6 污染指数 FI

FI 值是测定反渗透系统进水的重要指标,是检验预处理系统出水是否达到反渗透进水要求的主要指标,从经济和效率综合考虑,大多数反渗透装置推荐反渗透进水 FI 值不高于 5^[4]。无论是传统预处理工艺还是砂滤-陶瓷膜工艺出水 FI 值都明显小于 5,总体上都符合反渗透膜对进水水质的要求,但和传统预处理工艺相比,砂滤-陶瓷膜工艺出水的 FI 值更小且更加稳定,见图 6。

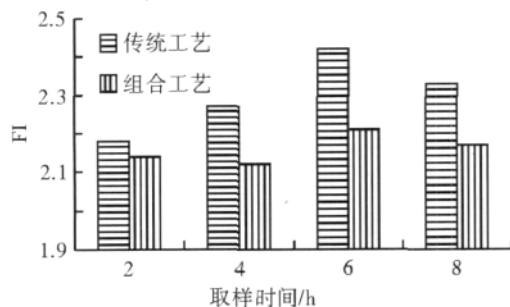


图6 组合工艺与传统工艺出水 FI 比较

Fig.6 Comparison of FI between combined and traditional process

2.7 膜通量的变化

试验采用自来水水压分别对砂滤-陶瓷膜和单独的陶瓷膜装置连续供水,考察它们的膜通量随时间变化情况,如图 7 所示。砂滤-陶瓷膜工艺可以长时间地将膜通量维持在 80 L/h 左右,试验过程中膜通量偶尔有增大和减小的现象,这主要是由于自来

水水压不稳定所致,经过 8 h 的连续运行膜通量只下降了 5 L/h 左右。而单独的陶瓷膜的膜通量在试验开始的 30 min 内即迅速下降,从初始时的 80 L/h 下降到 60 min 时的 56 L/h。试验结果反映了砂滤在砂滤-陶瓷膜工艺中的作用:砂滤能够去除水中大部分的悬浮固体,可有效减轻膜污染,保证陶瓷膜长时间在较高通量下连续运行。

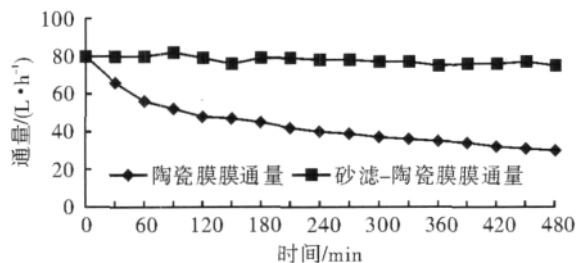


图7 砂滤-陶瓷膜工艺与单独陶瓷膜通量随时间变化比较

Fig.7 Change of membrane flux along with time between combined and separate process

3 结论

(1)与传统预处理工艺相比,砂滤-陶瓷膜工艺不仅占地面积小,出水水质稳定,而且在去除浊度、总铁、细菌等方面优势较明显:出水浊度<0.1 NTU,总铁去除率可达 90%,对细菌的去除率接近 100%,出水 FI<3,可满足反渗透膜对进水水质的要求。

(2)与单独的陶瓷膜工艺相比,砂滤-陶瓷膜工艺能长时间地在较高通量下运行,通量可维持在 80 L/h 左右。

参考文献

- [1] Hsieh H P. Inorganic membrane[J]. AICHE Symposium Series, 1998,84(261):1.
- [2] G.K. Pearce. The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications[J].Desalination, 2007, 203:286-295.
- [3] 徐南平,邢卫红,赵宜江.无机膜分离技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [4] 孙咏红,赵平亚,邹恩义,等.超滤在反渗透预处理工艺中的应用[J].水处理技术,1993,19(6):350-354.

(上接第 27 页)

75.75 %和 56.29 %。

参考文献

- [1] 王丽花,张晓健.成都市饮用水中消毒副产物的变化研究[J].中国给水排水,2003,19(11):8-11.
- [2] 汪多仁.活性碳纤维的开发与应用[J].高科技纤维与应用,

2001,26(3):21-24.

- [3] 李红霞.活性碳纤维及其在水处理中的应用[J].山西能源与节能,2002,24(1):44-45.
- [4] 李永贵,赵苗,梁继选.活性碳纤维国内研究应用开发进展[J].纺织学报,2006,27(6):100-103.
- [5] J.M. Valente Nabais, P.J.M.Carrott, M.M.L.Ribeiro Carrott, et al. Preparation and modification of activated carbon fibers by microwave heating[J]. Carbon, 2004, 42:1315-1320.