

改性活性炭纤维吸附饮用水中卤乙酸的研究

龚增荣¹, 桑松表¹, 邓慧萍²

(1 浙江大学建筑设计研究院, 浙江 杭州 310027; 2 同济大学 长江水环境教育部
重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 采用化学法、微波法、负载铁离子法等对活性炭纤维 (ACF) 进行改性, 考察了改性后的 ACF 对饮用水中卤乙酸的吸附效果及影响因素。结果表明, 经负载—微波改性后的 ACF 对 DCAA、TCAA 的吸附效果最好; 负载—微波改性 ACF 的最佳条件: 微波功率为 250 W、溶液配比为 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=3:2$, 在此条件下, 改性 ACF 对 DCAA、TCAA 的吸附量比改性前的分别提高了 22.0%、6.2%; 在竞争吸附条件下, 负载—微波改性 ACF 对卤乙酸的吸附量明显小于单底质条件下的。

关键词: 活性炭纤维; 卤乙酸; 微波改性; 负载铁离子改性; 化学法改性

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2009)17-0070-04

Adsorption of Haloacetic Acids in Drinking Water by Modified Activated Carbon Fiber

GONG Zeng-rong¹, SANG Song-biao¹, DENG Hui-ping²

(1. Architectural Design and Research Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment <Ministry of Education>, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The activated carbon fiber (ACF) was modified by chemical method, microwave method and loading iron method. The adsorption effect and influence factors of haloacetic acids (HAA s) in drinking water by modified ACF were investigated. The results show that the adsorption effect of DCAA and TCAA by ACF modified by loading iron and microwave is best. The optimal reaction conditions for modifying ACF by loading iron and microwave are that the microwave power is 250 W and the ratio of Fe^{3+} and Fe^{2+} is 3:2. Under these conditions, the adsorption quantities of DCAA and TCAA by modified ACF are increased by 22.0% and 6.2% respectively. The adsorption quantity of HAA s by ACF modified by loading iron and microwave under competitive adsorption conditions is less than that under single component conditions.

Key words: activated carbon fiber; haloacetic acids; microwave modification; loading iron modification; chemical modification

自 20 世纪 60 年代, 国外就已展开了对活性炭纤维 (ACF) 的研究和开发, 我国在 70 年代也开始了这方面的研究, 但成本高、工程化过程复杂等因素一直困扰着其发展。近年来, ACF 生产技术的不断成

熟和成本的大幅度降低, 使其在环境保护中的广泛应用成为了可能。目前, 国内外对饮用水中卤乙酸 (HAA s) 处理技术的报道屡见不鲜, 其中吸附工艺是去除这类溶解性有机污染物的有效方法之一。相

比颗粒活性炭(GAC),ACF对饮用水中的DCAA、TCAA有较好的吸附效果,但ACF的吸附能力仍有较大的提升空间。因此,笔者采用化学法、微波法、负载铁离子法等对ACF进行改性,以寻找更好的方法来提高ACF对卤乙酸的吸附效率。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用水由DCAA、TCAA与超纯水配制而成。

试验采用某公司生产的粘胶基活性炭纤维,其比表面积为 $(1\,400\pm100)\text{ m}^2/\text{g}$,碘吸附值为 $1\,300\sim1\,400\text{ mg/g}$,苯吸附值为 $55\%\sim60\%$,厚度为 $0.5\sim5\text{ mm}$ 。试验前对ACF进行了预处理以去除表面的杂质,预处理过程:将ACF浸泡在高纯水中加热煮沸 $5\sim6\text{ h}$,每隔 0.5 h 换水一次,然后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,装进密封瓶中保存^[1]。

试剂:二氯乙酸(色谱纯),三氯乙酸(色谱纯),甲基叔丁基醚(HPLC级),甲醇(国产优质纯),浓硫酸(国产优质纯),无水硫酸钠(国产分析纯)。

仪器:GC-2010型气相色谱仪;MI-2270EGC型微波炉;BS210S型光电分析天平;HYG-A型全温摇瓶柜。

1.2 试验方法

1.2.1 ACF的改性方法

化学法改性:将 100 mL 、 65% 的浓硝酸加入 500 mL 的三角烧瓶,并加入 0.4 g 的ACF,在 170 r/min 下振荡 3 h ,取出后用反渗透水煮沸 1 h ,然后用反渗透水冲洗,直至 pH 呈中性,再在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 24 h ,装入干燥器中备用,改性后的ACF记为ACF-1;采用类似的方法,将ACF分别用 8.5 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 48 h ,煮沸、冲洗、干燥后,分别记为ACF-2、ACF-3。

微波改性:将 0.4 g 的ACF置于 100 mL 去离子水中,然后放入微波炉在 450 W 下辐射 2 min ,取出烘干 24 h ,装入干燥器中备用。微波改性后的ACF记为ACF-4。

负载铁离子改性:用氯化铁与氯化亚铁配制 100 mL 溶液,其中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 浓度分别为 0.015 、 0.010 mol/L 。将 0.4 g 的ACF放入溶液中浸泡 24 h ,用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调至碱性,在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 4 h 后用 5% 的 HCl 洗,然后用去离子水洗后干燥 24 h 待用。改性后的ACF记为ACF-5。

负载铁离子和微波联用改性:将 0.4 g 的ACF

放入配制好的铁离子溶液中浸泡 24 h ,再用 450 W 微波辐射 2 min ,然后用去离子水洗后干燥 24 h 待用,处理后的ACF记为ACF-6;将ACF先用微波改性,再用负载铁离子方法处理,处理后的ACF记为ACF-7。

未经改性的ACF记为ACF-0。

分别称取 10 mg 改性前、后的ACF加入盛有卤乙酸溶液的三角烧瓶中,将其放入 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 150 r/min 的恒温摇床中振荡 4 h ,测定各ACF对DCAA和TCAA的吸附量,以筛选出最佳改性方法。其中,卤乙酸浓度采用微量液-液萃取衍生化毛细管气相色谱法测定。

1.2.2 改性ACF静态吸附试验

分别取 100 mL 配制好的TCAA和DCAA溶液加入三角烧瓶中,然后分别加入 2 、 5 、 10 、 15 、 20 、 30 mg 改性ACF,放入恒温摇床中在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 150 r/min 下振荡 24 h ,然后用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,弃去前 30 mL ,测定DCAA和TCAA浓度。

2 结果与讨论

2.1 改性ACF的吸附性能

在DCAA的初始浓度为 $210\text{ }\mu\text{g/L}$ 、TCAA的初始浓度为 $223\text{ }\mu\text{g/L}$ 、各ACF的投量均为 100 mg/L 的条件下,不同改性ACF对DCAA、TCAA的吸附量如图1所示。

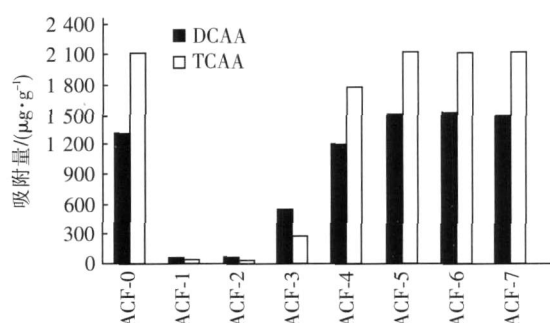


图1 不同改性ACF对DCAA、TCAA的吸附量

Fig 1 Adsorption quantity of DCAA and TCAA by different modified ACF

由图1可知,ACF-5、ACF-6和ACF-7对DCAA、TCAA的吸附效果均较好,与ACF-0相比,这三种改性ACF对DCAA的吸附量提高了 15.4% 左右,对TCAA的吸附量略有提高;但ACF-1、ACF-2、ACF-3和ACF-4对DCAA、TCAA的吸附量却比ACF-0有较大的下降。这可能是因为:①负载铁离子后,铁离子的高价正电子(即磁性)可吸附水中的负价离子,

从而使 ACF-5、ACF-6 和 ACF-7 对 DCAA、TCAA 的吸附量均有一定的提高;②微波辐射可使 ACF 形成更多的微孔,增强其吸附能力,但试验中的微波功率过高,破坏了 ACF 本身的内部结构和表面官能团,从而导致经微波改性后的 ACF 的吸附能力下降;③虽然浓 HNO_3 氧化能增加 ACF 的某些表面含氧官能团含量,但由于浓 HNO_3 的强氧化性,造成了 ACF 孔壁的塌陷,使其表面积和微孔容积下降很多^[2],微孔隙的数量大为减少,因而导致 ACF-1 对卤乙酸的吸附性能不甚理想;④虽然碱液能增强 ACF 表面的碱性基团,有利于 ACF 吸附酸性有机物,但采用 NaOH 溶液浸渍这种简单的处理方式很可能堵塞 ACF 内部的微孔,进而导致吸附性能下降。

2.2 ACF 的最佳改性条件

通过重复性试验发现,负载改性、负载—微波改性、微波—负载改性后的 ACF 对 DCAA、TCAA 的吸附量排序为:ACF-6 > ACF-7 > ACF-5,但三者相差不大。微波改性后的 ACF 对铁离子的负载结合力不强;而负载改性后的 ACF 再经微波处理,可增强铁离子与 ACF 间的结合力,这有利于其对 DCAA、TCAA 的吸附。

影响负载—微波改性 ACF 的因素很多,试验主要考察了负载物浓度配比、微波功率这两个主要因素对 ACF 改性效果的影响,采用全概率法进行分析,试验结果见表 1。

表 1 不同改性条件下负载—微波改性 ACF 对卤乙酸的吸附量

Tab 1 Adsorption quantity of HAA s by loading/microwave modified ACF under different modified conditions

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$	250 W		450 W		600 W	
	DCAA	TCAA	DCAA	TCAA	DCAA	TCAA
1:3	1 191.2	2 148.2	1 092.0	2 162.0	977.3	2 312.4
3:2	1 612.7	2 268.2	1 542.1	2 261.5	1 275.6	2 219.1
3:1	1 501.9	2 247.1	1 418.3	2 237.6	1 501.9	2 247.1

由表 1 可知,负载—微波改性 ACF 的最佳条件:微波功率为 250 W,溶液配比为 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=3:2$,在此条件下,与改性前的 ACF 相比,负载—微波改性 ACF 对 DCAA、TCAA 的吸附量分别提高了 22.0%、6.2%。另外,采用修正 Freundlich 方程对负载—微波改性 ACF 吸附卤乙酸的试验数据进行拟合,表明改性 ACF 对不同浓度下的 DCAA 和 TCAA

均具有较高的亲和力。

2.3 改性 ACF 静态吸附的影响因素

温度、初始浓度、干扰物质等对改性 ACF 吸附卤乙酸的效果都会有一定的影响。试验重点考察了在最佳改性条件下,卤乙酸初始浓度和干扰物质对负载—微波改性 ACF 吸附卤乙酸的影响。

2.3.1 卤乙酸初始浓度的影响

在负载—微波改性 ACF 的投量为 100 mg/L 的条件下,当 DCAA、TCAA 的初始浓度均为 320 $\mu\text{g/L}$ 时,改性 ACF 对两者的吸附量分别为 1 538、3 086 $\mu\text{g/g}$;当 DCAA、TCAA 的初始浓度均为 185 $\mu\text{g/L}$ 时,改性 ACF 对两者的吸附量分别为 1 447、1 830 $\mu\text{g/g}$;当 DCAA、TCAA 的初始浓度均为 92 $\mu\text{g/L}$ 时,改性 ACF 对两者的吸附量分别为 726、911 $\mu\text{g/g}$ 。这表明,随着 HAA s 初始浓度的升高,改性 ACF 对其吸附量会明显提高。这是由于在吸附过程中,HAA s 在改性 ACF 表面存在着浓度差,HAA s 浓度增大则改性 ACF 表面的浓度差也随之增大,这有利于改性 ACF 对 HAA s 的吸附。

2.3.2 干扰物质的影响

由于自来水中含有多种物质,试验采用自来水配制卤乙酸水样,模拟实际水处理过程中 HAA s 和其他物质的共存状态,以考察干扰物质对负载—微波改性 ACF 吸附 HAA s 的影响。分别用自来水(多底质)和超纯水(单底质)配制 200 $\mu\text{g/L}$ 的 DCAA 和 TCAA 溶液,并投加不同量的负载—微波改性 ACF。

结果表明,当改性 ACF 的投量分别为 20、50、100、150、200、300 mg/L 时,在单底质条件下,对 DCAA 的吸附量分别为 2 070、1 373、1 254、1 101、878、611 $\mu\text{g/g}$,对 TCAA 的吸附量分别为 4 269、2 902、1 908、1 333、1 000、666 $\mu\text{g/g}$;在多底质条件下,对 DCAA 的吸附量分别为 1 349、1 099、844、740、730、568 $\mu\text{g/g}$,对 TCAA 的吸附量分别为 3 506、2 273、1 386、1 168、968、663 $\mu\text{g/g}$ 。

以上表明,在多底质条件下改性 ACF 对 HAA s 的吸附量明显小于单底质条件下的,这是因为改性 ACF 的有效吸附位被干扰物质显著影响,随着改性 ACF 投量的增加,干扰物质对改性 ACF 吸附性能的影响有所减小,这与改性 ACF 具有较高的吸附量有关。

(下转第 75 页)

g/L 的废水中驯化一段时间的污泥置于另一相同含盐量环境中,没有观察到磷酸根释放现象,说明污泥可以适应这一盐度环境,没有发生溶胞现象。

2.3 盐度变化对驯化污泥除磷特性的影响

为确定不同盐度冲击对驯化污泥除磷效果的影响,进行了如下试验:将在含盐量为 15 g/L 的废水中驯化一段时间的污泥分别置于含盐量为零和 30 g/L 的废水中,设厌氧段为 1.5 h,好氧段为 5 h,定时取样分析 PO_4^{3-} -P 浓度。

结果表明,当含盐量为零时,驯化污泥的好氧吸磷速率与含盐量为 15 g/L 时的相当;但当含盐量为 30 g/L 时,驯化污泥的好氧吸磷速率明显下降。这表明当耐盐聚磷菌受到盐度冲击时,盐度的突然增加会对聚磷菌产生明显的抑制作用,而盐度减小则对聚磷菌的影响较小。

3 结论

① 未驯化污泥在受到盐度冲击时,其厌氧释磷和好氧吸磷过程均会受到抑制;且在受到高盐度冲击时,甚至会出现除磷能力完全丧失的现象。

② 经过一段时间的驯化,污泥可以适应一定的盐度环境,驯化后的污泥对盐度较高的废水具有

较好的除磷效果。

③ 当受到盐度冲击时,盐度的突然增加会对耐盐聚磷菌产生明显的抑制作用。

参考文献:

- [1] Panswad T, Anan C. Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds[J]. Water Res, 1999, 33(5): 1165 - 1172
- [2] Uygur A, Kargi F. Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor[J]. Enzyme Microb Technol, 2004, 34(3 - 4): 313 - 318
- [3] 黄新文,石建敏,王丽芳,等. 无机盐对 SBR 生化处理法的影响[J]. 水处理技术, 2002, 28(4): 239 - 241
- [4] Dahl C, Sund C, Kristensen G H, et al. Combined biological nitrification and denitrification of high-salinity wastewater[J]. Water Sci Technol, 1997, 36(2 - 3): 345 - 352

电话: 13345016128

E-mail: realjade@163. com

收稿日期: 2009 - 03 - 18

(上接第 72 页)

3 结论

① 与改性前的 ACF 相比,经负载铁离子、负载—微波、微波—负载改性后的 ACF 对卤乙酸的吸附性能明显提高,其中负载—微波改性 ACF 的吸附性能最好;这三种改性 ACF 对 DCAA 的吸附量提高了 15.4% 左右,对 TCAA 的吸附量略有提高。

② 负载—微波改性 ACF 的最佳条件:微波功率为 250 W,溶液配比为 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=3:2$ 。在此条件下,改性 ACF 对 DCAA、TCAA 的吸附量分别提高了 22.0%、6.2%。

③ 随 HAA s 初始浓度的升高,负载—微波改性 ACF 对其吸附量明显提高;在竞争吸附条件下,负载—微波改性 ACF 对 HAA s 的吸附量明显小于

单底质条件下的。

参考文献:

- [1] 李秋瑜,胡中华,蔡巧巧. 活性碳纤维吸附水溶液中的二价铅离子[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(5): 6 - 10
- [2] Tamon H, Okazaki M. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics[J]. Carbon, 1996, 34(6): 741 - 746

电话: 13738081064

E-mail: efa8281@sina. com

收稿日期: 2009 - 03 - 12