

多种活性炭对目标有机物吸附特性影响因素的研究

王春芳 刘文君 张屹

(清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要 研究了天然水体条件以及高纯水配水条件下,阿特拉津(Atrazine)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)在7种粉末活性炭(PAC)上的吸附特性,在对7种活性炭的物理化学特性进行全面表征的基础上,采用相关手段分析了活性炭的物理性质和化学性质对目标有机污染物吸附特性的影响。结果表明,在高纯水配水条件下,7种PAC对3种目标污染物的吸附均能用 Freundlich 和修正的 Freundlich 模型很好地进行拟合。活性炭对有机物吸附优劣顺序为:高纯水配水条件下负载目标有机物>天然水体条件下同时负载天然有机物和目标有机物>天然水体条件下先负载天然有机物再负载目标有机物,这表明目标有机物同天然有机物之间存在竞争吸附。将活性炭理化参数与吸附质吸附特性参数做线性回归分析,结果表明活性炭的物理特性是影响吸附特性的主导因素,其中微孔比表面积影响最大,化学特性对吸附特性影响不大。

关键词 粉末活性炭 吸附 阿特拉津 二氯乙酸 三氯乙酸 天然有机物 线性回归

DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2016.0038

随着现代经济的飞速发展,我国的水污染事件也频频发生。近年来,比较有代表性的两类污染物是内分泌干扰物 EDCs 和消毒副产物 DBPs。由于现代农业对于农药的过分依赖,使得以农药为典型代表的内分泌干扰物大量排放,对人类健康乃至整个自然界的生态平衡产生了严重危害^[1]。消毒副产物是经由饮用水常规处理工艺的消毒阶段产生,具有代表性的是卤乙酸,它是一种有强烈致癌作用的非挥发性消毒副产物^[2]。水体中以腐殖酸为主的天然有机物(NOM)通常会显著影响这些污染物的去除,并协同形成复杂的污染体系影响我们的环境,其风险不容忽视。我国《生活饮用水卫生标准》(GB

5749—2006)对这两类污染物所包含的大部分有机物有明确的限值规定。

目前对内分泌干扰物和消毒副产物的去除方法有很多种,如活性炭吸附法、臭氧生物活性炭法、高级氧化法、膜分离技术等深度处理方法^[3]。其中活性炭吸附法历史悠久且效果极佳,粉末活性炭依靠发达的孔隙结构和表面活性官能团使其能够吸附更为广谱的有机污染物,操作简单且无二次污染,所以应用普遍,在美国也将其列为去除有机物最可行的技术。目前活性炭的吸附机制虽然被大量研究,但对其了解仍十分有限。尤其是活性炭对有机物吸附特性的影响因子尚不明确,活性炭本身的理化结构、

为主、主动干预为辅的工作模式。

6 结语

本次矾剂投加系统技术改造项目采用了 HDPE 材质储罐,整合了原有的两个加矾间,对原有的设施进行了更新改造,同时提升了矾剂自动化控制水平,从而在保证矾剂投加系统安全可靠运行的基础上实现了矾剂精准投加、灵活控制,而且矾耗也得到了一定程度的降低,为其他类似项目的技术改造积累了一定的经验。

参考文献

- 1 张炯,贺明霞,贾瑞君. 水厂加药系统改造与应用. 河南科技学院学报,2006,34(3):63~64
- 2 李梅. 水厂、泵站加氯加氨技术改进实践. 城镇供水,2015,(4):35~41

○ 电话:(021)58371298

E-mail:lizhu992@126.com

收稿日期:2015-10-26

修回日期:2015-11-25

吸附质的性质、吸附条件、水体天然有机物的性质等都会对吸附产生重要影响。所以应研究其中的主导因素,而不是只注重活性炭的常规指标(如碘吸附值、亚甲基蓝值),这样才能在实际应用选择中找到最高效的炭种^[4]。

本文采用阿特拉津作为干扰物的代表,二氯乙酸和三氯乙酸作为消毒副产物的代表,以北京怀柔水库水作为试验的天然水体,选取7种粉末活性炭,研究在高纯水配水条件下对这3种目标有机物的吸附特性以及天然水配水条件下 NOM 同目标有机物的竞争吸附。最后,采用相关手段研究多种活性炭的理化结构,找到影响其吸附特性的主要因素。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

试验中所用到的主要仪器见表1。

表1 试验中所用的主要仪器设备

仪器名称	规格
气相色谱仪	Agilent, 6890N
固相萃取仪	DIONEX, AutoTrace 280 SPE
高压液相色谱仪	PerkinElmer, Series 200
恒温水浴摇床	HZS-HA 水浴振荡器
电子天平	ML104/02 Max120g d=0.1 mg
真空抽滤装置	1 000 mL 真空抽滤瓶

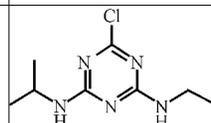
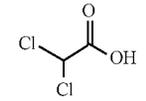
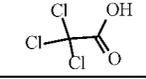
试验中共采用7种活性炭;2种是以毛竹下脚料为原材料,采用水蒸气活化法自制的竹质活性炭,根据其制作工艺的不同分别称为竹片破碎炭和竹基柱状炭;压块柱状炭是选取不同的煤按相应比例磨粉压片制成;另外4种活性炭均为普通的煤质商品活性炭,依次为北京市第九自来水厂正在使用的活性炭(以下简称JC炭)、从山西华青集团购得的原煤破碎炭、新疆神华能源有限责任公司研制的神华1[#]炭和神华2[#]炭。试验时将7种颗粒活性炭研磨、过200目的筛子成为粉末活性炭(PAC)后置于105℃的烘箱保存以备后续使用。7种活性炭的基本指标如表2所示。

表2 7种活性炭基本指标

炭种类	粒度	碘吸附值/mg/g	亚甲基蓝值/mg/g
竹片破碎炭	8×30	1 100	220
竹基柱状炭	8×30	1 200	240
神华1 [#] 炭	8×30	957	109
神华2 [#] 炭	8×30	1 008	132
原煤破碎炭	8×30	960	180
压块柱状炭	8×30	1 200	230
JC炭	8×30	1 000	180

3种目标污染物:阿特拉津(Atrazine)、二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)。3种物质均为色谱纯,基本性质如表3所示。二氯乙酸、三氯乙酸属于强极性物质,极易溶于水;阿特拉津在水中的溶解度为33 mg/L。

表3 3种目标污染物的基本理化性质

名称	分子式	相对分子质量	分子结构式	沸点/℃	熔点/℃	密度/g/mL
阿特拉津	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.68		200	173~175	1.2
二氯乙酸	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂	128.94		194	9~11	1.56
三氯乙酸	C ₂ HCl ₃ O ₂	163.39		197.5	57.5	1.63

采用的天然水体取自怀柔水库,基本水质指标如表4所示。

表4 怀柔水基本水质指标

水温/℃	pH	DOC/mg/L	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	浊度/NTU
22.4	7.29	2.948	0.035	0.29

1.2 活性炭的表征方法

PAC的物理特性表征包括总比表面积、总孔隙容积、微孔比表面积、中孔(含大孔)比表面积、微孔孔隙容积、中孔(含大孔)孔隙容积、平均孔隙直径。PAC孔径分布及相关结构参数采用比表面积测定仪测定,原理是低温氮气吸附、脱附法,即在77 K条件下氮气在活性炭上的吸附脱附等温线^[5,6]。采用BET法计算PAC比表面积,t法和HK法计算微孔比表面积和孔容积,BJH法计算中孔(含大孔)比表面积和孔容积。

PAC的化学特性包括元素分析、零电荷点和炭表面官能团。元素分析采用元素分析仪(Vario MICRO, Elementar,德国)测定。表面官能团利用傅里叶红外光谱法(FTIR)在红外光谱仪上测定。零电荷点采用质量滴定法^[7]测定,将0.05 g活性炭置于15 mL NaNO₃溶液中,将水样pH调至3~12,在25℃条件下的水浴振荡24 h,再测定最终pH。以初始pH为横坐标,最终pH为纵坐标画图,曲线与y=x直线的交点则为活性炭零电荷点pH_{pzc}^[8,9]。

1.3 阿特拉津、二氯乙酸和三氯乙酸的测定方法

阿特拉津采用固相萃取-高效液相色谱(SPE-

HPLC)法测定。利用甲醇萃取水中的阿特拉津,浓缩挥发后用甲醇定容,进入高压液相色谱仪测定^[10]。固相萃取仪用 Agilent SAMPLIQ C18 SPE 小柱富集水中的阿特拉津,萃取前用依次用 6 mL 甲醇、6 mL 高纯水对 SPE 柱进行活化,将 500 mL 水样以 4 mL/min 的流速通过 SPE 柱进行富集,用高纯氮吹干小柱后以 5 mL 甲醇作为洗脱剂淋洗 SPE 柱,收集淋洗液;再用高纯氮气将淋洗液中的甲醇吹干,最终用 1 mL 甲醇定容,进行液相色谱分析。色谱柱采用 C₁₈(250 mm×4.6 mm×5 μm),柱温 40 °C;流动相由甲醇和水组成,配比为甲醇:水=75:25,流动相流量为 0.9 mL/min,检测波长为 254 nm,出峰时间为 5.31 min。

二氯乙酸和三氯乙酸均属于卤乙酸,故检测方法一致,均采用微量萃取衍生化毛细管气相色谱法。这是美国环保局(USEPA)公布的 522 方法的改进方法。主要原理^[11]是采用甲基叔丁基醚(MTBE)作为萃取剂,将溶液调节至酸性条件,通过加盐的方式使卤乙酸从水相中萃取分离出来,然后取有机层。由于卤乙酸的沸点较高,所以不能直接进样,必须对样品先进行预处理,再用气相色谱仪测定。二氯乙酸出峰时间为 9.62 min,三氯乙酸出峰时间为 11.1 min。

气相色谱条件为:色谱柱采用 SPB-1701 毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样量为 1 μL,分流进样,分流口吹扫流量:30 mL/min,0.75 min;采用高纯氮气载气,柱头压 65.0 kPa,流量为 16.8 cm/s;程序升温条件:35 °C $\xrightarrow{4 \text{ min}}$ 35 °C $\xrightarrow{6 \text{ °C/min}}$ 155 °C $\xrightarrow{30 \text{ °C/min}}$ 245 °C $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 245 °C。

1.4 PAC 对 3 种目标有机物的吸附等温线试验方法

吸附平衡试验分别采用高纯水和怀柔水库水配水,试验方法采用序批式。

高纯水配水的阿特拉津吸附平衡试验步骤为:准确配置 1 g/L 的阿特拉津溶液,在样品瓶中分别加入不同质量的活性炭配成炭浓度为 10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、35 mg/L 的水样,加炭后迅速密封,置于恒温水浴摇床中振荡 24 h,温度 25 °C,转速 150 r/min。24 h 后取出样

品,采用真空抽滤装置将水样经过 0.45 μm 的滤膜过滤,将滤后水样采用固相萃取—高效液相色谱法测定。天然水体条件下的阿特拉津吸附平衡试验分为两种情况:活性炭同时负载 NOM 和阿特拉津振荡 24 h 及先在天然水中加入活性炭负载 NOM 振荡 12 h 后再负载阿特拉津振荡 12 h 两种情况。第一种情况操作方法同高纯水,第二种情况操作方法为:准确移取 1 L 天然水于样品瓶中,分别加入不同质量的活性炭配成炭浓度为 10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、35 mg/L 的水样,置于恒温水浴摇床中振荡 12 h(转速、温度同高纯水方法),取出水样加入阿特拉津使其初始浓度为 1 g/L,再放入摇床中振荡 12 h,取出水样后的操作同高纯水操作方法。

二氯乙酸和三氯乙酸试验方法一致,以二氯乙酸为例。高纯水配水的吸附平衡试验步骤为:准确配置 200 μg/L 的二氯乙酸溶液,在样品瓶中分别加入不同质量的活性炭配成不同炭浓度的水样,加炭后迅速密封,置于恒温水浴摇床中振荡 24 h,温度 25 °C,转速 150 r/min。24 h 后取出样品,采用真空抽滤装置将水样经过 0.45 μm 的滤膜过滤,滤后水样采用微量萃取衍生化毛细管气相色谱法测定。天然水体条件下的吸附平衡试验分为两种情况:活性炭同时负载 NOM 和二氯乙酸振荡 24 h 及先在天然水中加入活性炭负载 NOM 振荡 12 h 后再负载二氯乙酸振荡 12 h 两种情况。第一种情况操作方法同高纯水,第二种情况操作方法为:准确移取 200 mL 天然水于样品瓶中,分别加入不同质量的活性炭配成不同炭浓度的水样,置于恒温水浴摇床中振荡 12 h(转速、温度同高纯水方法),取出水样加入二氯乙酸使其初始浓度为 200 μg/L,再放入摇床中振荡 12 h,取出水样后的操作同高纯水操作方法。

2 试验结果

2.1 活性炭的物理化学性质

活性炭的物理化学性质对目标有机物的吸附特性有着十分重要的影响。通过对活性炭孔径分布进行分析与计算得出其孔隙结构参数,如表 5 所示。活性炭元素分析和零电荷点情况如表 6 所示。表面官能团分布情况如图 1 所示。

表5 7种活性炭的孔隙结构参数

炭种类	平均孔径 /nm	BET 比表面积 /m ² /g	微孔比表面积 /m ² /g	BJH 法中孔比表面积/m ² /g	总孔隙容积 /cm ³ /g	微孔孔隙容积 /cm ³ /g	BJH 法中孔孔隙容积/cm ³ /g
竹基柱状炭	2.238	1085.0	1008.0	601.18	0.6072	0.5194	0.3019
压块柱状炭	2.265	1035.0	951.1	887.40	0.5860	0.4784	0.4480
竹片破碎炭	2.325	1015.0	908.1	478.09	0.5897	0.4686	0.2670
原煤破碎炭	2.557	943.2	821.0	605.05	0.6029	0.4231	0.3847
神华2#炭	2.356	805.6	727.9	319.67	0.4744	0.3772	0.1936
神华1#炭	2.449	775.6	679.8	379.00	0.4749	0.3524	0.2364
JC炭	2.398	765.7	700.1	354.55	0.4590	0.3620	0.2161

表6 7种活性炭元素分析和零电荷点参数

炭种类	元素分析				零电荷点 pH _{pzc}
	C	H	O	N	
竹基柱状炭	77.89	1.71	7.96	0.30	9.86
压块柱状炭	75.15	1.29	7.93	0.30	9.83
竹片破碎炭	73.16	2.77	17.44	0.25	8.52
原煤破碎炭	77.37	0.96	1.64	0.37	11.23
神华2#炭	83.80	1.41	6.82	0.44	10.29
神华1#炭	81.96	1.65	7.39	0.48	10.27
JC炭	85.73	1.24	3.58	0.34	10.48

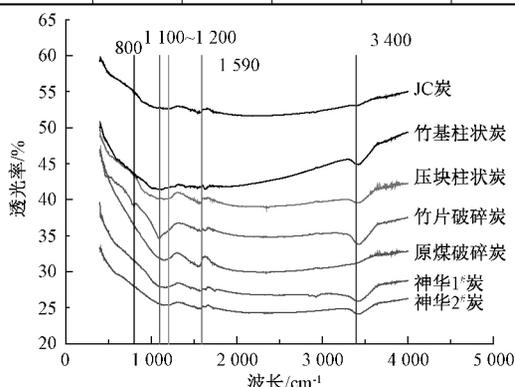


图1 7种PAC的傅里叶红外光谱

根据表5可以看出,7种活性炭的平均孔径为2.2~2.6 nm,其中自制的竹基柱状活性炭具有最大的总比表面积、微孔比表面积、总孔隙体积、微孔孔隙体积,但是平均孔径最小,表明其微孔分布比较发达;压块柱状活性炭具有最大的中孔比表面积和中孔孔隙容积。

根据表6元素分析结果可以看出,JC炭的含碳量是最高的,因为制备JC炭的原料含碳量较高,自制的竹片破碎炭的氢、氧含量均是最高的,尤其是氧含量远远高出其他炭种,这与其制备过程有关,说明竹片炭在制作中脱水不够充分,进而导致了氢、氧残余含量较高。零电荷点结果表明,7种活性炭pH_{pzc}均在碱性区域,表明活性炭均具有碱性特质,其中原煤破碎炭pH_{pzc}最大,这与其氢、氧含量最低吻合;同

理,竹片破碎炭pH_{pzc}最小,这也与其氢氧含量最高是吻合的。

根据图1红外光谱显示,7种炭在3400 cm⁻¹、1590 cm⁻¹、1100~1200 cm⁻¹处均有较明显的吸收峰,而竹片破碎炭在800 cm⁻¹处也有明显的吸收峰,其他炭不明显。3400 cm⁻¹和1100 cm⁻¹处吸收峰主要是由酚羟基C—OH伸缩振动引起的,1200 cm⁻¹处吸收峰可能是由C—O—C键伸缩振动引起的,1590 cm⁻¹处收缩峰主要是由C=O或共轭双键C=C伸缩振动引起的,竹片破碎炭800 cm⁻¹处应该是芳环C—H键面外弯曲振动吸收峰。

以上分析表明活性炭表面含有酚羟基、羧基、羰基等含氧官能团。

2.2 高纯水配水条件下活性炭对目标有机物吸附平衡试验

在高纯水配水条件下,分别做7种活性炭对阿特拉津、二氯乙酸、三氯乙酸的吸附平衡试验,并用Freundlich、修正的Freundlich吸附模型对曲线进行拟合。7种活性炭对3种有机物的去除率如图2所示,模型拟合结果如图3和表7所示。

Freundlich模型是经典的吸附模型,吸附等温式及其对数形式如式(1)和式(2)所示:

$$q = K(C_e)^{1/n} \quad (1)$$

$$\lg q = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

式中 q——活性炭吸附容量,mg/g;

K,1/n——吸附系数,反映了活性炭的吸附能力;

C_e——吸附质平衡浓度,mg/L。

修正的Freundlich模型考虑了炭投加量对吸附的影响,是不均匀表面能的特殊例子^[12],吸附反应能随着表面饱和度的增大而减小^[8]。本试验中,考虑到由于不均匀表面能会造成平衡浓度受到炭投加

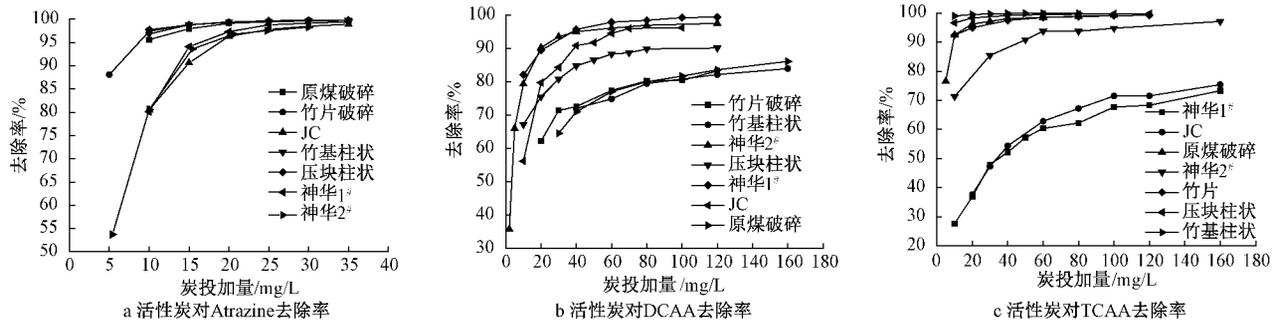


图2 7种活性炭对3种有机物的去除率

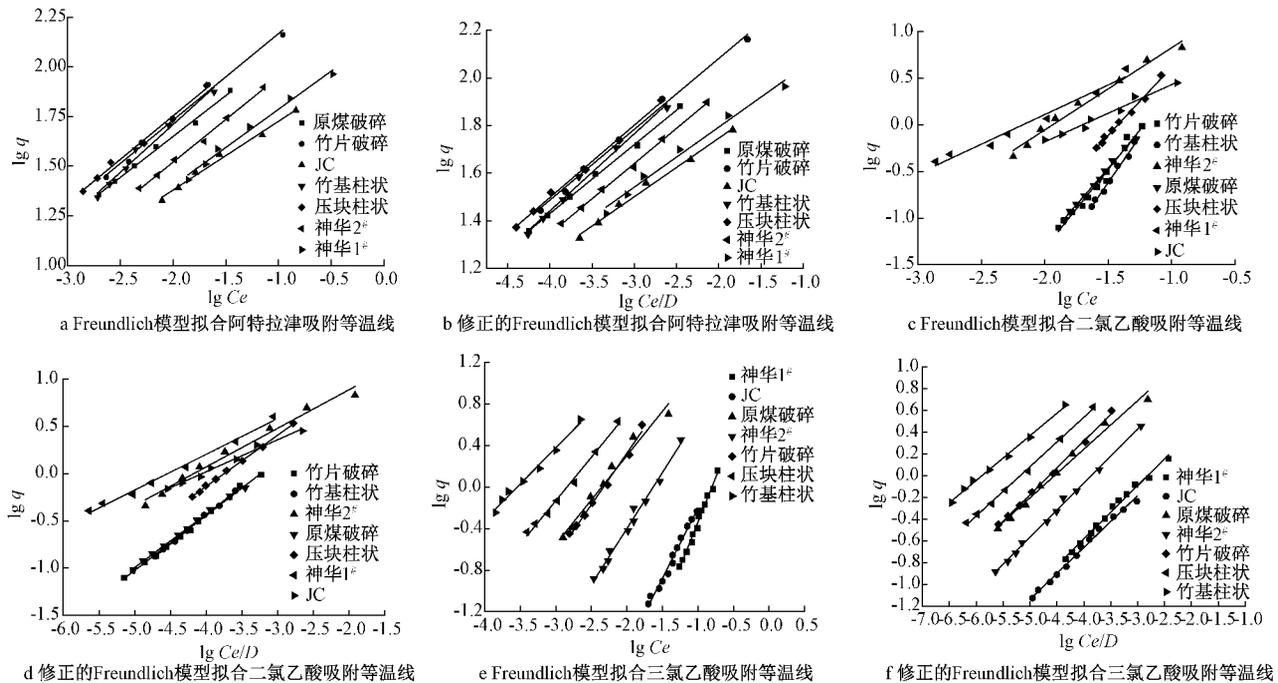


图3 Freundlich、修正的 Freundlich 模型拟合3种有机物的吸附等温线

量的影响,所以引入修正的 Freundlich 模型^[13]。修正的吸附等温式及其对数形式如式(3)和式(4)所示。

$$q = K \left(\frac{C_e}{D} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$\lg q = \lg K + \frac{1}{n} \lg \frac{C_e}{D} \quad (4)$$

式中 D ——炭投加量,mg/L。

由图2可以看出,随着活性炭投加量的增大,对3种有机物的去除率也随之增加,最终达到稳定。7种活性炭对阿特拉津的稳定去除率均高达98%以上,对二氯乙酸和三氯乙酸的稳定去除率也均在70%以上。

通过图3和表7可知,活性炭对3种目标有机

物的吸附平衡曲线均能用 Freundlich 和修正的 Freundlich 方程进行很好的拟合。通过相关系数 R^2 可以看出,修正的 Freundlich 方程拟合得更好。常数 K 主要与吸附剂对吸附质的吸附容量成正比相关,即 K 越大,吸附容量越大,所以用 K 来比较分析活性炭对有机物的吸附性能。根据 K 的数据结果表明,7种活性炭对3种有机物的吸附容量大小为:阿特拉津>三氯乙酸>二氯乙酸,表明活性炭对阿特拉津吸附容量最大。而对于同一种有机物来说,活性炭吸附容量大小顺序为:竹基柱状炭>压块柱状炭>竹片破碎炭>原煤破碎炭>神华2[#]炭>神华1[#]炭>JC炭。这个顺序与活性炭总比表面积、微孔比表面积的排序是一样的,可以推断活性炭对

表 7 Freundlich、修正的 Freundlich 方程对曲线拟合结果

目标有机物	PAC	Freundlich			修正的 Freundlich		
		K	1/n	R ²	K	1/n	R ²
阿特拉津	竹基柱状	469.89	0.481	0.982	544.50	0.323	0.991
	压块柱状	426.58	0.438	0.988	515.23	0.303	0.996
	竹片破碎	401.79	0.436	0.994	473.15	0.297	0.994
	原煤破碎	297.85	0.412	0.996	378.44	0.289	0.998
	神华 2#	239.88	0.430	0.983	335.74	0.295	0.998
	神华 1#	148.59	0.385	0.972	198.15	0.215	0.986
	JC	118.30	0.346	0.989	172.98	0.245	0.992
二氯乙酸	竹基柱状	220.30	1.974	0.986	108.93	0.615	0.998
	压块柱状	119.12	1.457	0.991	107.15	0.541	0.998
	竹片破碎	114.29	1.689	0.979	75.68	0.580	0.997
	原煤破碎	77.09	1.567	0.995	65.31	0.561	0.998
	神华 2#	51.17	0.881	0.986	50.47	0.408	0.982
	神华 1#	24.04	0.635	0.974	52.60	0.379	0.992
	JC	11.12	0.613	0.977	23.50	0.337	0.987
三氯乙酸	竹基柱状	297.85	0.698	0.987	267.92	0.411	0.995
	压块柱状	239.88	0.837	0.984	225.94	0.454	0.998
	竹片破碎	206.54	0.994	0.989	194.98	0.492	0.997
	原煤破碎	102.57	0.853	0.972	107.40	0.446	0.988
	神华 2#	57.68	1.080	0.987	82.96	0.496	0.997
	神华 1#	24.21	1.720	0.987	24.15	0.490	0.991
	JC	14.09	1.351	0.983	17.82	0.477	0.993

有机物的吸附特性受到活性炭比表面积的影响较大。

2.3 天然水条件下 NOM 与有机物在活性炭上的竞争吸附试验

由于天然水中的 NOM 会与有机物在活性炭上产生竞争吸附,所以本试验分别采用怀柔水库水和高纯水配水对吸附质进行吸附平衡试验。怀柔水库水的试验又分为活性炭同时负载 NOM 与有机物和活性炭先负载 NOM 后负载有机物两种。由于进行

的是对比试验,所以对高纯水的 pH、酸碱度等进行调节,与怀柔水库水保持一致,这样可以将 NOM 作为唯一变量进行对比分析。由于二氯乙酸和三氯乙酸均属于卤乙酸,所以试验以二氯乙酸为例,即在高纯水和怀柔水库水条件下,做 7 种活性炭对阿特拉津和二氯乙酸的吸附平衡试验,并将吸附曲线用 Freundlich 等温方程式进行拟合。拟合结果见图 4、图 5 和表 8。

通过图 4、图 5 和表 8 的数据表明,7 种活性炭对阿特拉津和二氯乙酸吸附的优劣顺序为:高纯水配水条件下负载目标有机物 > 天然水体条件下同时负载 NOM 和目标有机物 > 天然水体条件下先负载 NOM 再负载目标有机物。说明活性炭对目标有机物的吸附会受到天然水体 NOM 的影响。主要原因是 NOM 会与目标有机物竞争活性炭上的吸附位点,尤其是当存在的 NOM 分子大小与目标有机物相近时,这种现象会更加明显^[14]。而对于水体中的大分子 NOM,则很有可能会堵住活性炭孔隙,导致目标污染物不能进入其中,所以怀柔水库水条件下活性炭对目标有机物的吸附容量小于高纯水配水条件。当加入活性炭先负载天然水体中 NOM 后在加入目标污染物时,NOM 会抢先充分的占据活性炭的吸附位点,导致目标有机物被吸附的孔隙更加少了,所以天然水体条件下同时负载时的吸附容量要大于先负载 NOM 后负载目标有机物的情况。

表 8 Freundlich 方程拟合活性炭在两种水体下对 Atrazine 和 DCAA 吸附曲线结果

目标有机物	PAC	高纯水			天然水同时负载			天然水先负载 NOM		
		K	1/n	R ²	K	1/n	R ²	K	1/n	R ²
阿特拉津	竹基柱状	469.89	0.481	0.982	202.30	0.387	0.992	126.18	0.341	0.986
	压块柱状	426.58	0.438	0.988	249.46	0.399	0.991	190.11	0.387	0.982
	竹片破碎	401.79	0.436	0.994	293.77	0.426	0.989	200.9	0.375	0.985
	原煤破碎	297.85	0.412	0.996	160.69	0.336	0.987	153.11	0.395	0.986
	神华 2#	239.88	0.43	0.983	164.44	0.393	0.991	121.9	0.347	0.992
	神华 1#	148.59	0.385	0.972	108.64	0.357	0.989	74.13	0.293	0.983
	JC	118.30	0.346	0.989	82.22	0.312	0.991	60.95	0.269	0.988
二氯乙酸	竹基柱状	220.30	1.974	0.986	72.61	1.927	0.981	57.41	2.237	0.984
	压块柱状	119.12	1.457	0.991	54.83	1.327	0.980	46.45	1.328	0.981
	竹片破碎	114.29	1.689	0.979	160.32	2.163	0.984	105.68	2.248	0.984
	原煤破碎	77.09	1.567	0.995	63.53	1.752	0.984	48.08	1.814	0.989
	神华 2#	51.17	0.881	0.986	58.61	1.065	0.980	45.92	1.106	0.985
	神华 1#	24.04	0.635	0.974	17.70	0.693	0.978	14.45	0.701	0.978
	JC	11.12	0.613	0.977	9.06	0.685	0.986	7.66	0.690	0.987

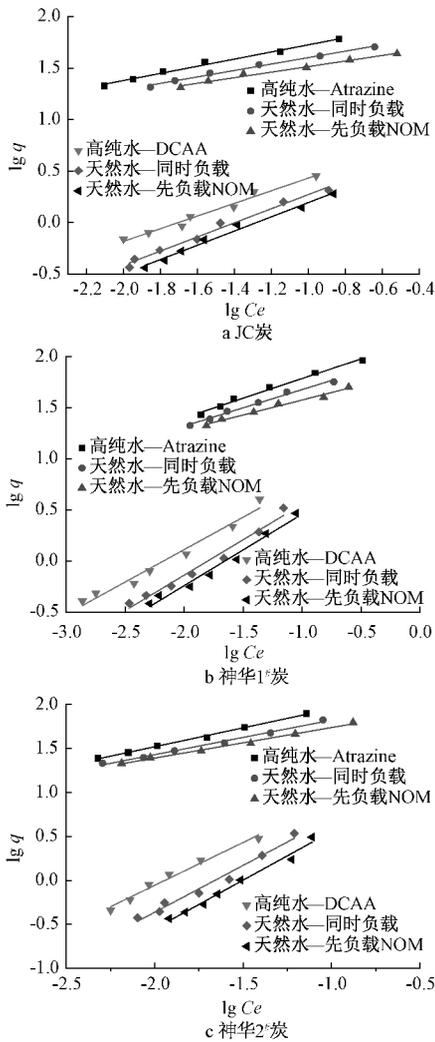


图4 Freundlich 方程拟合活性炭在两种水体下对 Atrazine 和 DCAA 的吸附曲线(1)

2.4 活性炭理化性质对目标有机物吸附特性的影响

活性炭的理化性质与其对有机物的吸附会产生重要的影响。对于物理性质方面,采用 BET 总比表面积、微孔比表面积、中孔(含大孔)比表面积、总孔隙体积、微孔孔隙体积、中孔(含大孔)孔隙体积、平均孔径作为活性炭物理结构表征参数,采用 Freundlich 吸附等温式中的吸附常数 K 代表目标有机物在活性炭上的吸附特性的表征参数(为排除其他影响,采用高纯水配水条件下有机物在活性炭上的吸附试验)。将两个表征参数分别为横坐标和纵坐标进行线性回归分析,如图 6、图 7 所示。线性拟合的相关系数 R^2 如表 9 所示。

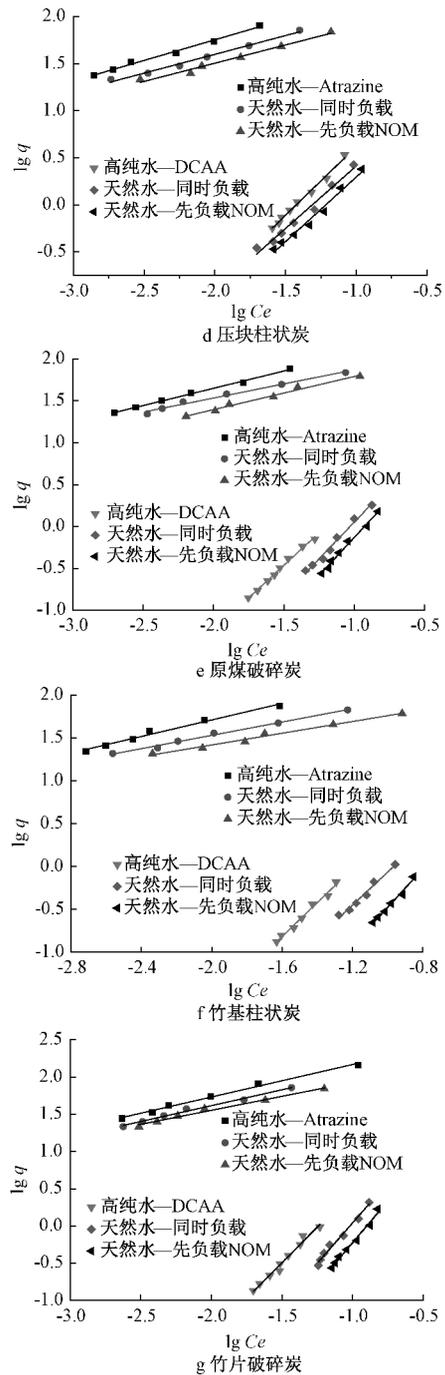


图5 Freundlich 方程拟合活性炭在两种水体下对 Atrazine 和 DCAA 的吸附曲线(2)

从图 6、图 7 可以看出,目标有机物的吸附特性参数 K 值与 BET 总比表面积、微孔比表面积、中孔比表面积、总孔隙体积、微孔孔隙体积、中孔孔隙体积成正相关,与活性炭平均孔径成负相关。说明活性炭对目标有机物吸附作用随着炭比表面积、孔隙

表 9 活性炭物理参数与其对 3 种目标污染吸附特性参数 K 值的线性相关系数 R^2

目标有机物	阿特拉津 R^2	二氯乙酸 R^2	三氯乙酸 R^2
BET 总比表面积 (m^2/g)	0.951	0.850	0.949
微孔比表面积 (m^2/g)	0.956	0.914	0.983
中孔比表面积 (m^2/g)	0.521	0.826	0.517
总孔隙容积 (cm^3/g)	0.795	0.654	0.719
微孔孔隙容积 (cm^3/g)	0.954	0.889	0.981
中孔孔隙容积 (cm^3/g)	0.365	0.645	0.326
平均孔径 (nm)	0.388	0.421	0.502

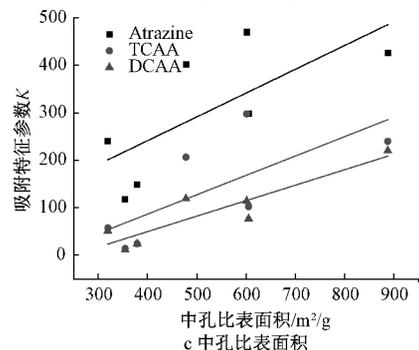
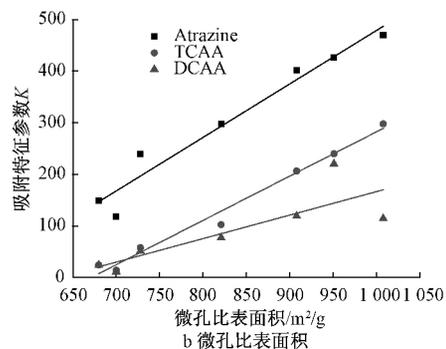
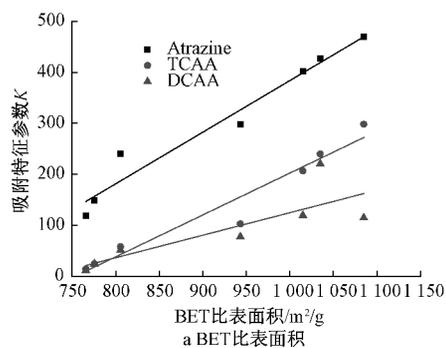


图 6 活性炭物理性质与其对 3 种目标有机物吸附特征参数 K 的线性关系(1)

容积的增大而增大,炭孔径越小越有利于吸附。

从表 9 可以看出,BET 总比表面积、微孔比表面积和微孔孔隙容积与吸附常数 K 的线性回归系数 R^2 很大,表明活性炭的吸附特性与这 3 个因素的相关性很好。对于这 3 种有机物来说,微孔比

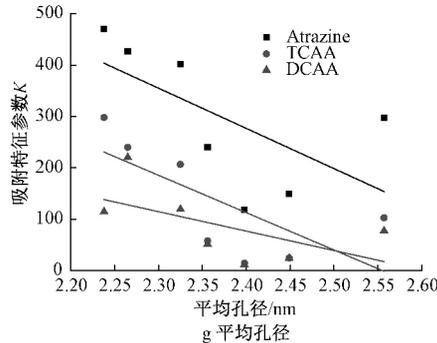
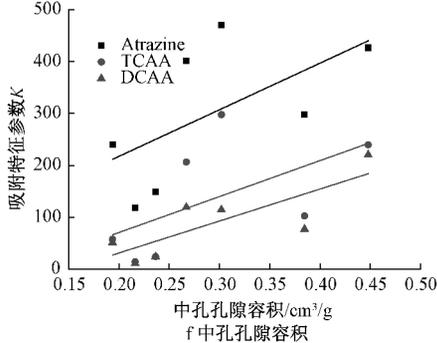
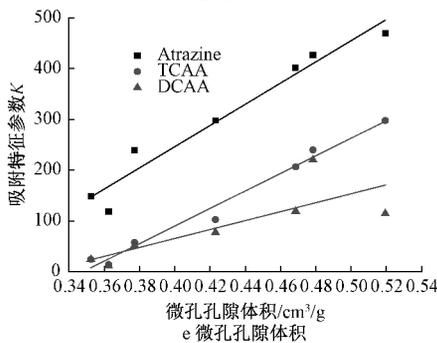
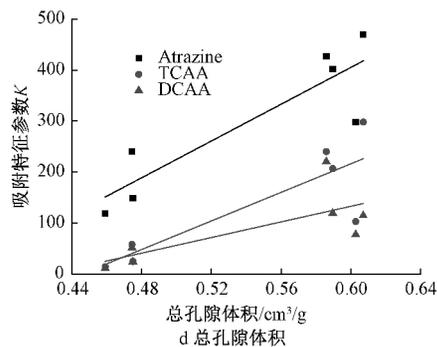


图 7 活性炭物理性质与其对 3 种目标有机物吸附特征参数 K 的线性关系(2)

表面积是影响炭吸附的最重要因素,其次是微孔孔隙容积和总比表面积,这说明有机物会优先吸附在活性炭的微孔表面位点上,根据表 5 可以看出 7 种活性炭的微孔比表面积均占总比表面积的 90% 以上,更加说明阿特拉津、二氯乙酸、三氯乙酸在

活性炭上的吸附取决于微孔比表面积。根据表 3 可知,3 种有机物的相对分子质量分别是 215、68、128、94、163、39,可以计算出 3 种有机物分子的平均直径为 1.303 nm、1.028 nm、1.147 nm,而 7 种活性炭的平均孔径为 2.2~2.6 nm,大于目标有机物的平均直径,所以很容易吸附。对于化学性质,将 7 种活性炭零电荷点 pH_{pzc} 与 3 种有机物吸附特性常数 K 做线性回归分析, R^2 分别为 0.251、0.158、0.279。零电荷点 pH_{pzc} 是表征活性炭表面酸碱性的重要参数,它与活性炭表面酸性氧化物特别是羧基关系密切,所以用零电荷点 pH_{pzc} 表征活性炭表面酸性含氧官能团。有文献表明,活性炭表面酸性含氧官能团越多,则对极性物质的吸附越强^[15],本试验中二氯乙酸和三氯乙酸均属于强极性物质,但是其吸附特性与零电荷点并没有明显的相关性,说明其中活性炭化学方面的差异性对吸附特性的影响不大,更加说明了活性炭吸附特性主要受物理性质的影响。

3 结论

(1)高纯水配水条件下,7 种活性炭对 3 种目标有机物的吸附平衡曲线均能用 Freundlich 和修正的 Freundlich 方程很好的拟合。活性炭对 3 种有机物的吸附容量大小为:阿特拉津>三氯乙酸>二氯乙酸,表明活性炭对阿特拉津吸附容量最大。而对于同一种有机物来说,活性炭吸附容量大小顺序为:竹基柱状炭>压块柱状炭>竹片破碎炭>原煤破碎炭>神华 2[#]炭>神华 1[#]炭>JC 炭。

(2)通过采用怀柔水库水配水与高纯水配水试验对比可知,7 种活性炭对阿特拉津和二氯乙酸吸附的优劣顺序为:高纯水配水条件下负载目标有机物>天然水体条件下同时负载 NOM 和目标有机物>天然水体条件下先负载 NOM 再负载目标有机物。表明天然水体 NOM 与目标有机物在活性炭上存在竞争吸附。

(3)活性炭物理性质是影响其吸附特性的主要因素,其中微孔比表面积的影响最大,其次是微孔容积和总比表面积,相比之下,活性炭化学性质对吸附特性影响不大。

参考文献

- 1 王鲁梅,刘维屏. 农药的内分泌干扰研究. 环境化学,2006,25(3):326~328
- 2 Nicholas J A. Risk analysis of drinking water microbialcontamination versus disinfection by 2 products (DBPs). Toxicology, 2004,198(123): 255~262
- 3 王占生,刘文君. 我国给水深度处理应用状况与发展趋势. 中国给水排水,2005,21(9):29~33
- 4 张婧怡,袁宏林,石宝友,等. 活性炭对天然水体中甲基对硫磷和三氯乙烯的吸附特性研究. 环境科学学报,2010,30(9):1778~1786
- 5 张超,高才,鲁雪生. 多孔活性炭孔径分布的表征. 环境技术,2006,22(1):187~192
- 6 Lu A H, Wolfgang S, Ferdi S. Simplified novel synthesis of ordered mesoporous carbon with a bimodal pore system. New Carbon Materials, 2003, 18(3): 181~185
- 7 Barton S S, Evans M J B, Halliop E, et al. Acidic and basic site on the surface of porous carbon. Carbon, 1997, 35(9): 1361~1366
- 8 Ferro-Garcia M A, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, et al. Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions. Langmuir,1998,14:1880~1886
- 9 Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-Garcia M A, et al. Activated carbon surface modifications byadsorption of bacteria and their effect onaqueous lead adsorption. J Chem Technol Biotechnol, 2001,76:1209~1215
- 10 任丽萍,田芹. 用固相萃取和气相色谱技术测定环境水体中痕量农药. 中国农业大学学报,2004, 9(2): 93~96
- 11 刘文君,贺北平,曹莉莉,等. 饮用水中消毒副产物卤乙酸(HAAs)测定方法研究, 给水排水, 2004, 30(8):38~41
- 12 万蓉芳,高乃云,伍海辉,等. 颗粒活性炭吸附饮用水卤乙酸特性研究, 给水排水,2005,31(12):5~10
- 13 安娜,谢茵茵,高乃云,等. 粉末活性炭对水中嗅味物质 IPMP 和 IBMP 的吸附特性. 中南大学学报,2012,(9):3718~3726
- 14 Li Q L, V L S, Benito J M, et al. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. Water Research,2003,37:773~784
- 15 陈孝云,林秀兰,魏起华,等. 活性炭表面化学改性及应用研究进展. 科学技术与工程,2008,8(19):5463~5467

○ E-mail: taiyang8941@hotmail.com

收稿日期:2014-12-30

修回日期:2015-10-08