

邻苯二甲酸二甲酯在颗粒活性炭中的穿透特性

孙晓峰¹, 高乃云^{1*}, 徐斌¹, 刘遂庆¹, 赵建夫¹, 宁冉²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海市闵行自来水有限公司, 上海 201100)

摘要:在 25℃ 条件下, 研究了颗粒活性炭(GAC)对水中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的动态吸附特性及其影响因素. 在不同进水流量(0.65 ~ 4 mL·min⁻¹)、GAC 粒径(550 ~ 1 250 μm)、DMP 初始浓度(50 ~ 400 mg·L⁻¹)和 GAC 炭量(0.75 ~ 1.4 g)条件下, 考察了 DMP 在 GAC 柱中的穿透特性. 研究表明, GAC 对 DMP 的吸附容量较大, Yoon-Nelson 模型能够很好地拟合各种工况下的动态穿透曲线; 动态吸附容量随着进水流量和 GAC 粒径的增大而减小, 相反, 随着 DMP 初始浓度和 GAC 炭量的增大而增大. 根据试验数据和 Yoon-Nelson 模型计算出穿透参数 K' 、 T 和穿透点 t_1 以及平衡点 t_2 . 在建立了各影响因素与 Yoon-Nelson 穿透模型参数之间的关系基础上, 得到了活性炭柱出水浓度与穿透时间和各影响因素之间的动态关系模型.

关键词:邻苯二甲酸二甲酯; 颗粒活性炭; 吸附; 穿透; 影响因素

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1738-08

Breakthrough Characteristics of Dimethyl Phthalate in Granular Activated Carbon

SUN Xiao-feng¹, GAO Nai-yun¹, XU Bin¹, LIU Sui-qing¹, ZHAO Jian-fu¹, NING Ran²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Waterworks Minhang Company Limited, Shanghai 201100, China)

Abstract: The dynamic adsorption characteristics of dimethyl phthalate (DMP) in water by granular activated carbon (GAC) were investigated. A series of column tests were conducted to determine the breakthrough characteristics, with effects of various water flow rate (0.65 ~ 4 mL·min⁻¹), particle diameter of GAC (550 ~ 1 250 μm), influent concentration of DMP (50 ~ 400 mg·L⁻¹), and quantity of GAC (0.75 ~ 1.4 g) taken into consideration. As a matter of fact, the high DMP adsorption capacity could be achieved by GAC, and the Yoon-Nelson model was found to fit the breakthrough curves well under all the conditions; the dynamic adsorption capacity decreased with increasing water flow rates or particle diameter of GAC, but increased with growing influent concentrations of DMP or quantity of GAC on the contrary. The values of breakthrough parameters of Yoon-Nelson model, such as K' , T , breakthrough time (t_1) and balance time (t_2) were obtained by experimental data through calculation. On the basis of the relations between every influencing factors and above parameters of Yoon-Nelson model, taking influence factors and breakthrough time into account, the dynamic model were set up, which can be used to indicate the relationship between the effluent concentration of DMP from GAC column and breakthrough time under different initial parameters.

Key words: dimethyl phthalate; granular activated carbon; adsorption; breakthrough; influence factors

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)属酯类化合物, 主要用作塑料的改性添加剂. 在塑料中 PAEs 与聚烯烃类塑料分子之间由氢键或范德华力连接, 彼此保留各自相对独立的化学性质, 因此随着时间的推移, 可由塑料中迁移到外环境, 造成对空气、水和土壤的污染. 环境中微量 PAEs 可产生多种扰乱动物内分泌的生化 and 整体效应, 并且该类物质易于生物富集, 不易生物降解, 因此已被确认为内分泌干扰物(endocrine disruptors, EDs)中的一大类物质. 其中邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)是目前最常用的 5 种邻苯二甲酸酯类增塑剂之一, 已被美国环境保护局列入 129 种重点控制的污染物名单中.

2001 年 USEPA 发布了水处理去除内分泌干扰物的报告, 发现颗粒活性炭(GAC)是最有效地去除 EDCs 的方法, 众多的 EDCs 可以用 GAC 有效地去

除^[1]. 但是, 目前国内外还没有对 DMP 在 GAC 柱上的穿透特性进行研究. 鉴于此, 本实验着重围绕 GAC 对 DMP 的动态吸附特性以及影响因素进行了研究, 以期利用 GAC 对水中 DMP 的去除和控制提供一些参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

试验所用 GAC(天津卡尔刚公司产品), 碘值 1 092 mg/g, 亚甲蓝值 225 mg·g⁻¹, 强度 92.9%. DMP

收稿日期: 2006-09-25; 修订日期: 2006-12-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130, 2004AA649410); 上海市科学技术委员会基础研究重点项目(05JC14059)

作者简介: 孙晓峰(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水处理技术, E-mail: housxf376@126.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com.cn

为色谱纯(购自 ALDRICH, 上海安普公司), 纯度 > 99%, 水溶解度为 5.0 mg/mL (25℃), 辛醇/水分配系数 $\lg K_{ow} = 1.6$. 以去离子水配制 DMP 溶液, DMP 浓度采用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT, shim-pack VP-ODS 色谱柱, 150 mm × 4.6 mm i. d) 和分光光度计测定. 其中色谱条件为: 流量 0.8 mL·min⁻¹; 流动相体积配比: 甲醇/水 = 75/25; 检测波长 240 nm; 分析时间为 5 min.

动态穿透实验采用自制设备. 蠕动泵型号为兰格 BT00-100M, 流量 0.2 ~ 30 mL·min⁻¹, 吸附柱材质为有机玻璃, 两端装有材质为聚四氟乙烯的垫片来固定 GAC.

1.2 实验方法

1.2.1 流量影响

称取干燥到恒重的颗粒活性炭(粒径规格为 20 ~ 35 目) 1.2 g, 装入吸附柱, 并用去离子水排除活性炭微孔中的空气, 上部塞入垫片, 压实, 分别将流量调节为 0.65、1、2、3 和 4 mL·min⁻¹, 启动蠕动泵, 同时开始计时. 间隔一定时间取样分析. DMP 初始浓度为 400 mg·L⁻¹, 溶液温度为 25℃ ± 0.5℃.

1.2.2 GAC 粒径影响

流量为 2 mL·min⁻¹, 炭量为 1.2 g, DMP 初始浓度为 200 mg·L⁻¹ 的条件下, 筛取 GAC 粒径规格为 20 ~ 30 目、16 ~ 20 目、14 ~ 20 目和 > 14 目(平均粒径分别为 550、1 000、1 150 和 1 250 μm, 装填高度分别为 4.1、4.0、4.0 和 4.0 cm) 的 GAC 进行穿透试验.

1.2.3 DMP 进水浓度影响

在流量为 2 mL·min⁻¹, GAC 粒径规格为 20 ~ 35 目, 炭量为 1.2 g 的条件下, 将 DMP 初始浓度调节为 50、100、200、300 和 400 mg·L⁻¹, 进行穿透试验.

1.2.4 GAC 炭量(柱高)影响

在流量为 2 mL·min⁻¹, GAC 粒径规格为 20 ~ 35 目, DMP 初始浓度为 400 mg·L⁻¹ 的条件下, 将炭量调节为 0.75、0.9、1.10、1.2 和 1.4 g(其装填高度分别为 2.65、3.1、3.6、4.1 和 4.6 cm), 进行穿透试验.

2 结果与讨论

2.1 穿透模型和动态吸附容量

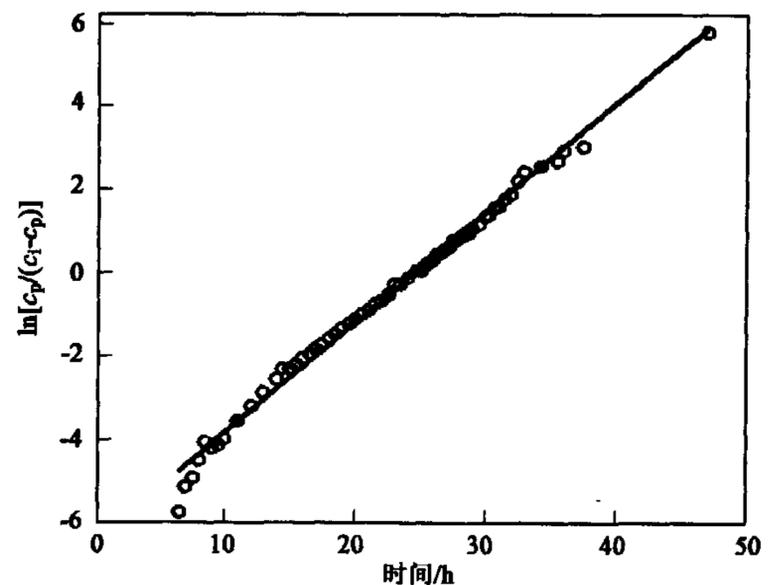
Yoon 和 Nelson 提出了关于 GAC 吸附的穿透模型, 不需使用吸附剂、吸附质以及固定床等性质参数, 简化了计算过程^[2].

$$t = T + \frac{1}{K'} \ln \left(\frac{c_p}{c_i - c_p} \right) \quad (1)$$

$$K = K'T \quad (2)$$

式中, t (h) 为穿透时间; T (h) 为穿透一半所需的时间; K' (h⁻¹) 为流量常数; c_i 和 c_p 分别为进水和出水浓度; K 为比例常数. 如果理论模型和实验数据能准确地拟合, 那么 $\ln [c_p / (c_i - c_p)]$ 与穿透时间 t 之间的曲线图应该是一条直线. 根据直线与坐标轴的交点和直线斜率便可以得到实验 T 和 K' .

DMP ($c_i = 200$ mg·L⁻¹, 流量 $v = 2$ mL·min⁻¹) 在活性炭 ($d_p = 550$ μm) 上的穿透试验中, $\ln [c_p / (c_i - c_p)]$ 与 t 保持着良好的线性关系, 见图 1. 采用式(1)对数据进行拟合, 以出水浓度达到进水浓度 1/2 时的时间 T (即 1/2 穿透时间) 和速度常数 K' 为未知变量, 得出的穿透预测曲线与试验数据的相关性很好(图 2), 其相关系数 $R^2 = 0.958 5$, 并且由拟合得出的 1/2 穿透时间 $T = 24.370 1$ h, $K' = 0.304 8$ h⁻¹, 与试验得出 1/2 穿透时间 $T' = 24.47$ h 基本上相同, 说明了 Yoon-Nelson 模型能够很好地预测活性炭的穿透. 当出水浓度达到进水浓度的 5% 时即开始穿透(记为穿透点 t_1), 而当出水浓度达到进水浓度的 95% 时活性炭达到吸附平衡(记为平衡点 t_2)^[3]. 根据式(1)可以得到预测 t_1 和 t_2 分别为 14.44 h 和 34.65 h, 这与从试验数据得出的 $t_1' = 12.67$ h 和 $t_2' = 36.00$ h 相差不大.



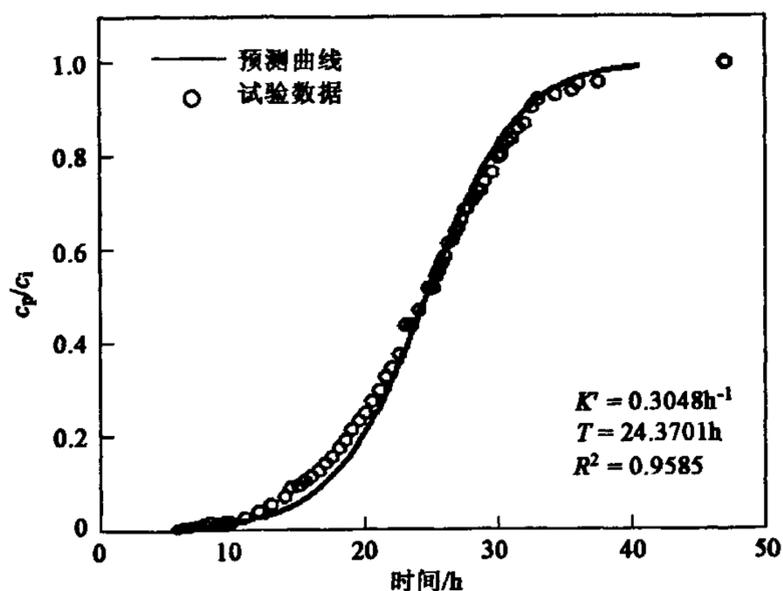
$$c_i = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, v = 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$$

图 1 $\ln [c_p / (c_p - c_i)]$ 和 t 之间的关系曲线

Fig. 1 Plots of $\ln [c_p / (c_p - c_i)]$ vs. t

将 K' 和 T 的值代入式(1), 变化后得:

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{c_i}{1 + \exp[-K'(t - T)]} \\ &= \frac{200}{1 + \exp[-0.304 8(t - 24.370 1)]} \\ &= \frac{200}{1 + \exp(-0.304 8t + 7.428)} \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$



$c_i = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, v = 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

图 2 试验和预测穿透曲线

Fig.2 Experimental and predicted breakthrough curves

所以当吸附达到平衡点时,从活性炭柱流出的 DMP 总质量为:

$$m_1 = \int_0^{t_2} 0.12 \times c_p dt$$

$$= \int_0^{34.65} \frac{2 \times 60}{1000} \times \frac{200/1000}{1 + \exp(-0.3048t + 7.428)} dt$$

$$= 0.2500 \text{ (g)}$$

则活性炭吸附 DMP 的总质量为:

$$m_2 = 0.2 \times 0.12 \times t_2 - m_1 = 0.5816 \text{ (g)}$$

那么便可得出在此条件下活性炭对 DMP 的动态吸附容量:

$$q = m_2/1.2 = 0.4846 \text{ (g} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

上式说明 GAC 对 DMP 的吸附容量较大,可以有效地去除水中的 DMP.

2.2 不同流量对穿透特性的影响

由 Yoon-Nelson 模型拟合出不同流量下的穿透曲线,实验数据与拟合曲线的重合性很好(见图 3),其相关系数 R^2 均达到 0.9 以上.计算出各种工况下的 Yoon-Nelson 模型的参数 K' 、 T 、 t_1 和 t_2 (见表 1),并且根据直线与坐标轴的截距和直线斜率便可以得到实验 T 、 K 和 K' [K 值也可用式(2)计算出],见表 1.由表 1 可见, T 值随着进水流量的增加而降低,相反地 K' 则值升高.理论上 K 值是独立于流量大小而恒定不变的,然而从本试验得出的数据来看, K 值虽然保持了一定的稳定性,但是随着流量的增大出现逐渐降低的趋势.这可能是因为在高流量条件下,活性炭对 DMP 的吸附没有在低流量下的吸附充分,水力停留时间的长短可能会对 K 值产生一定的影

响.同时,从不同流速下穿透曲线的比较来看(图 3),流量越大,穿透的过程曲线就越陡,穿透历时也就越短.这是因为:随着静水流量的增大,表面传质速率和轴向扩散阻力随之降低,但是内部扩散阻力却保持不变,所以在高流量下 DMP 在 GAC 柱上的传质速率变小^[4].而从穿透曲线与 Yoon-Nelson 模型拟合的相关系数来看,低流量下的相关系数比高浓度下的高,这可能是由于水力停留时间的长短不一造成的,这同时也从侧面说明了 K 值相对不稳定的原因.

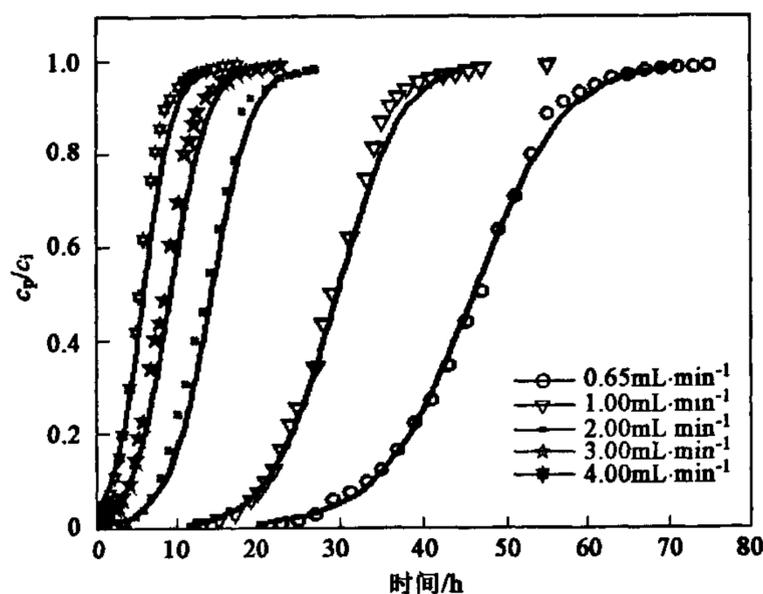


图 3 不同流量下的实验和预测穿透曲线

Fig.3 Experimental and predicted breakthrough curves with different flow rate

对表 1 中 Yoon-Nelson 模型参数 K' 、 T 、 t_1 和 t_2 与流量 v 进行关系拟合(见图 4、5),发现 K' 随着流量的增大而呈线性增大,而 T 、 t_1 和 t_2 与穿透时间 t 之间呈现幂函数关系,关系式分别为:

$$K' = 0.1024v + 0.1437 \quad (R^2 = 0.9735)$$

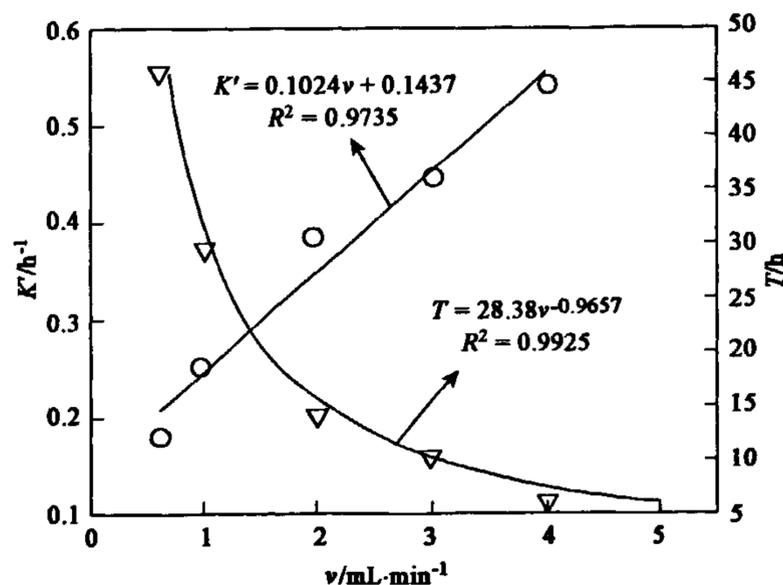


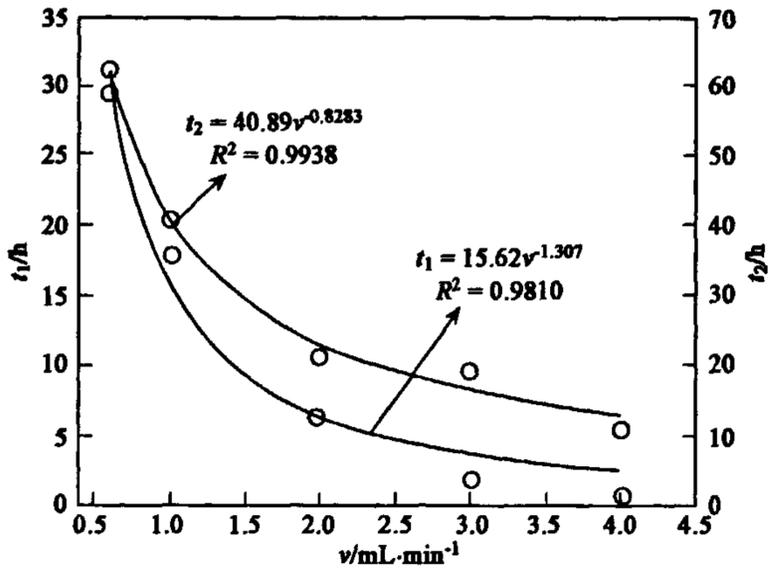
图 4 不同流量对 K' 和 T 的影响

Fig.4 Influence on K' and T by different flow rate

表 1 不同流速下 Yoon-Nelson 模型参数理论值与试验值比较

Table 1 Comparison between the parameters of Yoon-Nelson model and experimental data with different flow rates

v /mL·min ⁻¹	K'/h^{-1}	理论计算值/h			试验所得值/h			K	R^2
		T	t_1	t_2	T'	t'_1	t'_2		
0.65	0.179 5	45.98	29.58	62.38	46.78	28.18	61.79	8.25	0.990 8
1.00	0.254 8	29.58	18.03	41.13	28.97	18.28	39.12	7.54	0.984 5
2.00	0.383 8	14.10	6.43	21.77	13.48	6.47	21.93	5.41	0.957 2
3.00	0.444 9	9.21	2.59	15.83	8.76	3.01	15.28	4.10	0.915 6
4.00	0.544 1	6.02	0.61	11.43	5.52	1.43	10.79	3.28	0.937 0

图 5 进水流量对 K' 和 T 值的影响Fig. 5 Influence on the value of K' and T by different flow rate

$$T = 28.38v^{-0.9657} \quad (R^2 = 0.9925)$$

$$t_1 = 15.62v^{-1.307} \quad (R^2 = 0.9810)$$

$$t_2 = 40.89v^{-0.8283} \quad (R^2 = 0.9938)$$

根据 t_1 、 t_2 和进水流量 v 的关系式可以预测在本实验条件下 DMP 在 GAC 柱上的穿透时间和平衡时间。

将等式 $K' = 0.1024v + 0.1437$ 和 $T = 28.38v^{-0.9657}$ 代入式(1), 变换得:

$$c_p = \frac{400 \times \exp[t(2.91v + 4.08)v^{-0.9657}]}{e^{t(2.91v+4.08)v^{-0.9657}} + e^{28.38v^{-0.9657}} - e^t} \quad (\text{mg/L}) \quad (3)$$

计算得到 5 种不同流速下 GAC 对 DMP 的动态吸附容量分别为: 0.594 3、0.587 6、0.559 1、0.547 9 和 0.479 5 ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。随着流量的增大, 活性炭的吸附容量随之减小, 并且大致呈线性关系: $q = -0.0314v + 0.6205$ ($R^2 = 0.9113$), 见图 6。这也是因为在高流量下 DMP 在 GAC 柱上的传质速率变小的缘故^[4]。

2.3 不同 GAC 粒径对穿透特性的影响

采用 Yoon-Nelson 模型拟合出不同 GAC 粒径下的穿透曲线, 其结果如图 7 所示, 相关系数分别为 0.963 0、0.990 1、0.997 7 和 0.998 6。

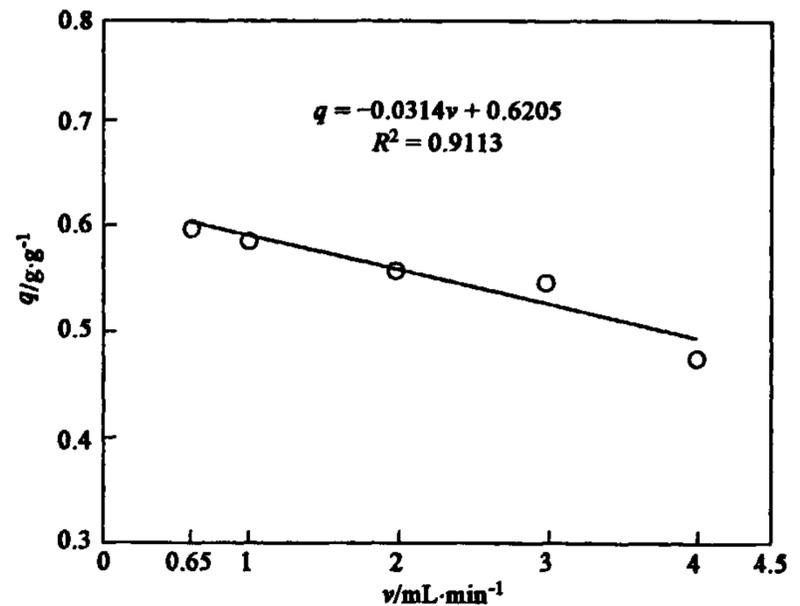
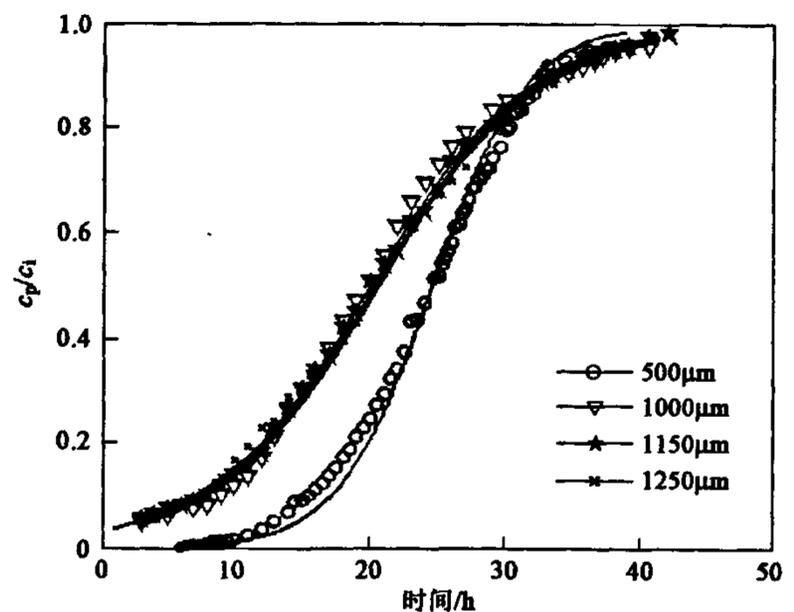
图 6 进水流量对 t_1 和 t_2 的影响Fig. 6 Influence on the value of t_1 and t_2 by different flow rate

图 7 不同 GAC 粒径下的试验和预测穿透曲线

Fig. 7 Experimental and predicted breakthrough curves with different flow particle diameter of GAC

计算出 Yoon-Nelson 模型的参数 K' 、 T 、 t_1 和 t_2 (见表 2) 和试验所得的参数值基本吻合。从图 7 中可以看出在 1 000、1 150 和 1 250 μm 粒径下的穿透曲线几乎重合, 但在 500 μm 下的穿透曲线的走向不同, 即 DMP 在大粒径 (d_p 为 1 000、1 150 和 1 250 μm) 的 GAC 上比在小粒径 ($d_p = 550 \mu\text{m}$) 的 GAC 上较早

地开始穿透而又较晚地结束穿透,这主要是因为大颗粒 GAC 内部的微孔不易接触到 DMP 分子,暴露效率较低,所以吸附的效率较低而达到饱和的时间又较长^[5].计算 Yoon-Nelson 模型的参数 K' 和 T 的乘积得出 K 值(见表 2).从模型等式可知, K 值理论上是独立于流量大小而恒定不变的,从计算的结果可以看出大粒径 GAC 条件下的 K 值(分别为 3.49、

3.41 和 3.42,平均 3.44 ± 0.05)保持了很好的稳定性,然而 $d_p = 550 \mu\text{m}$ 时 $K = 7.15$,与其他 3 种粒径的 K 值相差较大,这也可能是由于溶液在小粒径的 GAC 柱中的水力停留时间相对较长而又暴露效率相对较高的缘故,这同时也与试验穿透曲线结果(图 7)相一致.由表 2 可以看出, K' 、 T 和 t_1 的值随着粒径的增大而降低,相反地 t_2 则不断增大.

表 2 不同 GAC 粒径下 Yoon-Nelson 模型参数理论值和试验值比较

Table 2 Comparison between the parameters of Yoon-Nelson model and experimental data with different diameter of GAC

粒径 / μm	K'/h^{-1}	理论计算值/h			试验所得值/h			K	R^2
		T	t_1	t_2	T'	t'_1	t'_2		
550	0.291 3	24.54	14.44	34.65	24.47	13.71	36.0	7.15	0.963 0
1 000	0.170 4	20.50	3.22	37.77	19.96	2.95	38.9	3.49	0.990 1
1 150	0.163 7	20.38	2.40	38.37	20.27	2.67	38.92	3.41	0.997 7
1 250	0.170 4	20.04	2.26	39.32	19.98	2.41	39.45	3.42	0.998 6

计算在这 4 种不同粒径下 GAC 对 DMP 的动态吸附容量分别为:0.484 6、0.407 4、0.405 6 和 0.398 6 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.作出动态吸附容量关于 GAC 粒径的关系(见图 8).可以看出,随着粒径的增大,活性炭的吸附容量随之减小,并且大致呈线性关系: $q = -0.000 127 d_p + 0.549 4$.说明了粒径越小,活性炭微孔接触 DMP 的效率越高,活性炭对溶液中的 DMP 的吸附就越充分,从而动态吸附容量就越大,这与 Cheremisinoff 等^[5]的结论相一致.同时,3 种较大颗粒的 GAC 的对 DMP 的动态吸附容量大约在都在 0.4 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,相差不大,这与它们穿透曲线的形状相一致.

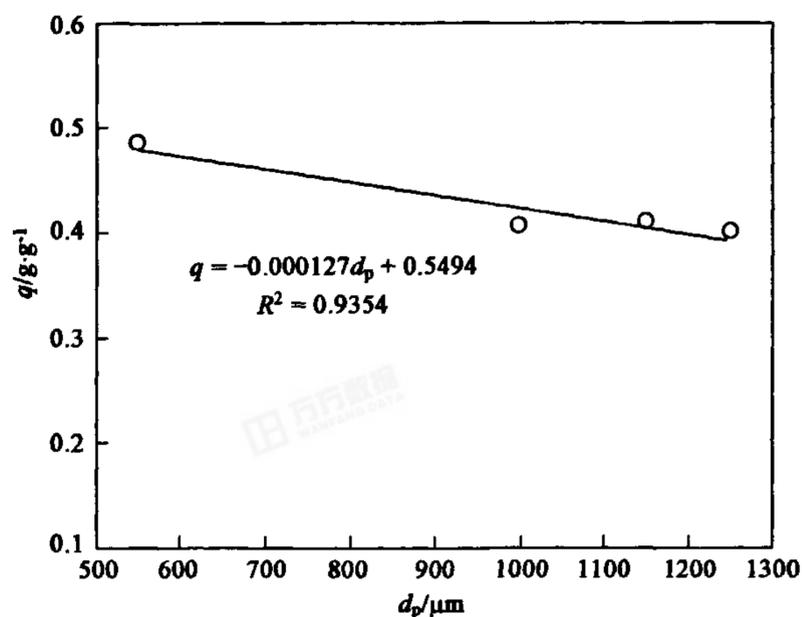


图 8 不同 GAC 粒径对吸附容量 q 的影响

Fig. 8 Influence on q with different particle diameter of GAC

2.4 DMP 进水浓度对穿透特性的影响

在不同 DMP 进水浓度的穿透试验中,由 Yoon-Nelson 模型拟合出各条件下的穿透曲线(见图 9).计算出各种工况下的 Yoon-Nelson 模型的参数 K' 、 T 、

t_1 和 t_2 (见表 3),与试验所得值基本吻合,浓度由 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 4.0 mg/L ,对应的相关系数 R^2 分别为 0.992 6、0.975 5、0.963 0、0.973 8 和 0.972 4.随着进水浓度的增加,DMP 在 GAC 上的穿透点 t_1 和平衡点 t_2 都不断降低,并且穿透曲线越陡,说明随着进水浓度的增加,穿透历时越短,这与 Lin 等^[6]研究的酸性染料在酸活性粘土上的穿透趋势相似,这可能是因为溶质在吸附质中的分配是由其在吸附质中的传质速率决定的,而传质速率取决于溶质的浓度梯度和吸附质的孔隙率,所以溶液多层之间的传质驱动力随着进水浓度的增加而不断得到加强^[7].随着 DMP 进水浓度 c_i 的增大, K' 值随之增大,相反地 T 、 t_1 和 t_2 则不断减小.

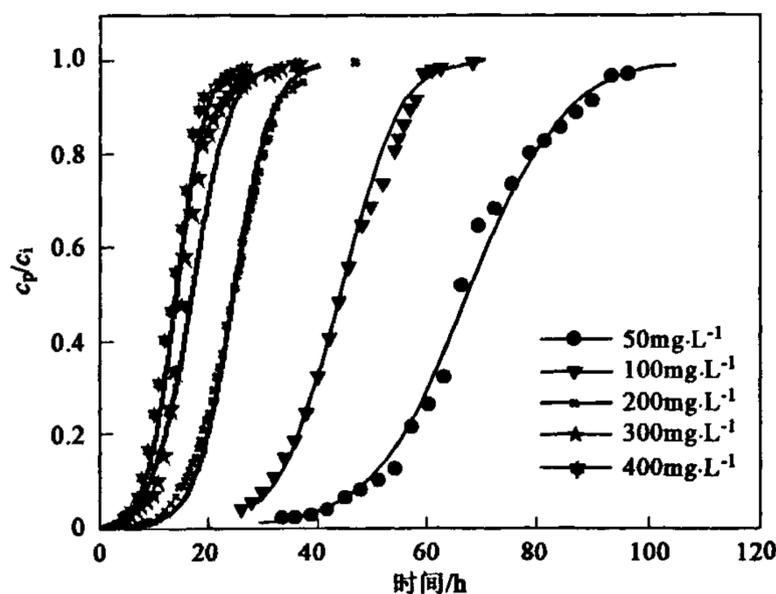


图 9 不同 DMP 进水浓度下的试验和预测穿透曲线

Fig. 9 Experimental and predicted breakthrough curves with different influent concentration of DMP

作出 DMP 进水浓度 c_i 与 Yoon-Nelson 模型参数 K' 、 T 、 t_1 和 t_2 之间的关系曲线(图 10、图 11).

表 3 不同 DMP 进水浓度下 Yoon-Nelson 模型参数理论值和试验值比较

Table 3 Comparison between the parameters of Yoon-Nelson model and experimental data with different influent concentration of DMP

c_i /mg·L ⁻¹	K'/h^{-1}	理论计算值/h			试验所得值			K	R^2
		T	t_1	t_2	T'	t'_1	t'_2		
50	0.119 6	67.33	42.71	91.95	65.70	43.00	92.40	8.05	0.992 6
100	0.193 9	43.95	28.77	59.13	44.20	27.70	58.80	8.52	0.975 5
200	0.291 3	24.54	14.44	34.65	24.47	13.71	36.00	7.07	0.963 0
300	0.321 2	16.89	6.77	27.00	15.90	7.70	26.50	5.43	0.973 8
400	0.385 2	14.06	6.41	21.70	13.60	6.30	21.80	5.42	0.972 4

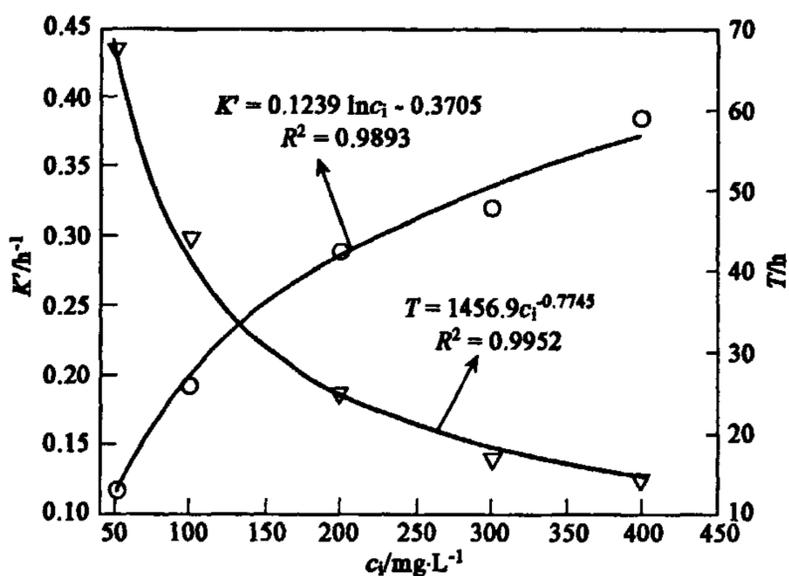


图 10 不同 DMP 进水浓度对 K' 和 T 的影响

Fig. 10 Influence on K' and T by different influent concentration of DMP

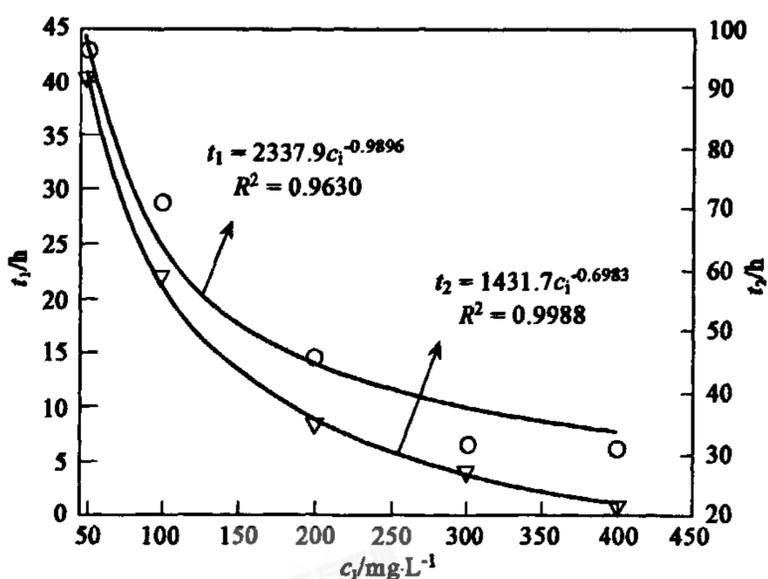


图 11 不同 DMP 进水浓度对 t_1 和 t_2 的影响

Fig. 11 Influence on t_1 and t_2 by different influent concentration of DMP

当 c_i 从 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, K' 值从 0.119 6 增大到 0.385 2, 并呈对数关系:

$$K' = 0.1239 \ln c_i - 0.3705 \quad (R^2 = 0.9893)$$

相反地, T 、 t_1 和 t_2 则随着进水浓度的增大而减小, 它们之间的呈幂函数关系:

$$T = 1456.9 c_i^{-0.7745} \quad (R^2 = 0.9952)$$

$$t_1 = -2337.9 c_i^{-0.9896} \quad (R^2 = 0.9630)$$

$$t_2 = 1431.7 c_i^{-0.6983} \quad (R^2 = 0.9988)$$

其中 K' 和 T 随进浓度的变化趋势与 Tsai 等研究^[8] 活性炭对 HCFC-141b 吸附一致. 根据 t_1 、 t_2 和 GAC 粒径的关系式可以预测在本试验条件下 DMP 在 GAC 柱上的穿透时间和平衡时间.

将等式 $K' = 0.1239 \ln c_i^{-0.3705}$ 和 $T = 1456.9 c_i^{-0.7745}$ 代入式(1), 变换得出 GAC 柱 DMP 出水浓度与 DMP 进水浓度的经验关系:

$$c_p = c_i / [e^{(1-1456.9 c_i^{-0.7745})(0.1239 \ln c_i - 0.3705)} + 1] \quad (4)$$

计算在这 5 种初始浓度下 GAC 对 DMP 的动态吸附容量分别为: 0.334 5、0.436 9、0.487 3、0.503 5 和 0.557 5 g/g. 作出动态吸附容量关于 DMP 进水浓度的关系(见图 12). 可以看出, 随着 DMP 进水浓度的增大, GAC 对其的动态吸附容量也逐渐增大并且大致呈线性关系: $q = 0.0978 \ln c_i - 0.0349$ ($R^2 = 0.9625$). 说明进水浓度越大, 吸附驱动力越强, 活性炭对 DMP 的吸附效率越高, 从而动态吸附容量就越大.

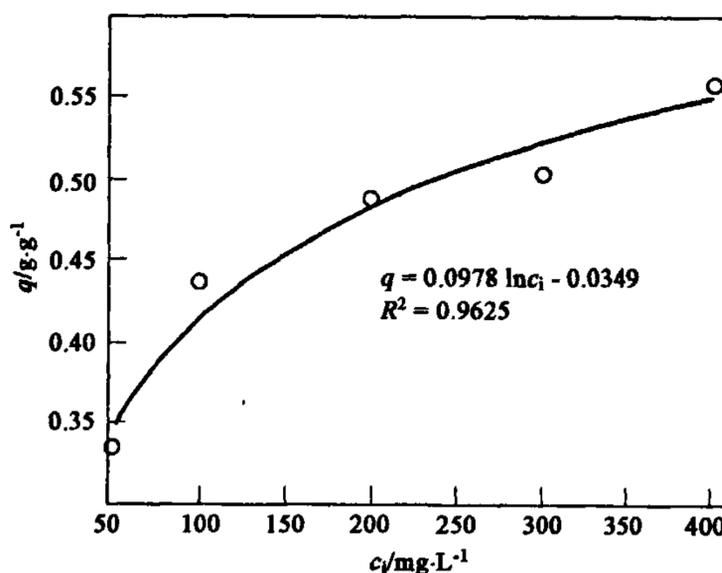


图 12 不同 DMP 进水浓度对吸附容量 q 的影响

Fig. 12 Influence on q by different influent concentration of DMP

2.5 GAC 炭量(柱高)对穿透特性的影响

在不同 GAC 炭量条件下的穿透试验中, 做出

$\ln[c_p/(c_i - c_p)]$ 与穿透时间 t 之间的曲线(见图 13).发现 t 和 $\ln[c_p/(c_i - c_p)]$ 之间呈线性关系,由 Yoon-Nelson 模型拟合出各条件下的穿透曲线(见图 14).由图 13、14 可见,在相同的进水浓度下($c_i = 400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),GAC 炭量由 0.75 g 增大到 1.4 g(其装填高度由 2.65 cm 增大到 4.6 cm),穿透曲线不断向后推移.虽然 $\ln[c_p/(c_i - c_p)]$ 与 t 之间斜率(0.399 0 ~ 0.374 5)总体上出现轻微降低趋势,但基本上保持稳定,同时穿透区(c_p/c_i 为 0.05 ~ 0.95)的穿透曲线也几乎平行,说明 GAC 柱对 DMP 的吸附速率不受炭量(柱高)的影响,这与 Pan 等^[7]对树脂吸附苯酚的研究结果一致,分析其原因为:在相同的 GAC 粒径和进水浓度条件下,GAC 对 DMP 的吸附驱动力不受活性炭炭量(柱高)的影响,传质速率基本保持恒定.计算出各种工况下的 Yoon-Nelson 模型的参数 K' 、 T 、 t_1 和 t_2 (见表 4),它们和试验所得值基本吻合.随着 GAC 炭量 m 的增大, K' 值随之减小,相反地 T 、 t_1 和 t_2 则不断增大,其中 K' 和 T 随进浓度的变化趋势与 Tsai 等^[8]的研究一致.

作出 GAC 炭量 m 与 Yoon-Nelson 模型参数 K' 、 T 和 t_1 、 t_2 之间的关系曲线(图 15、16),发现各参数与 m 之间都呈线形关系,它们的关系式分别为:

$$K' = -0.0779m + 0.4772 \quad (R^2 = 0.9617)$$

$$T = 15.871m - 4.3403 \quad (R^2 = 0.9839)$$

$$t_1 = 14.743m - 10.571 \quad (R^2 = 0.9730)$$

$$t_2 = 16.986m + 1.9009 \quad (R^2 = 0.9909)$$

其中 t_1 和 t_2 与 m 之间的关系直线几乎平行,这也与穿透曲线的形状趋势(图 14)相一致,并且根据其关系式可以预测在本试验条件下 DMP 在 GAC

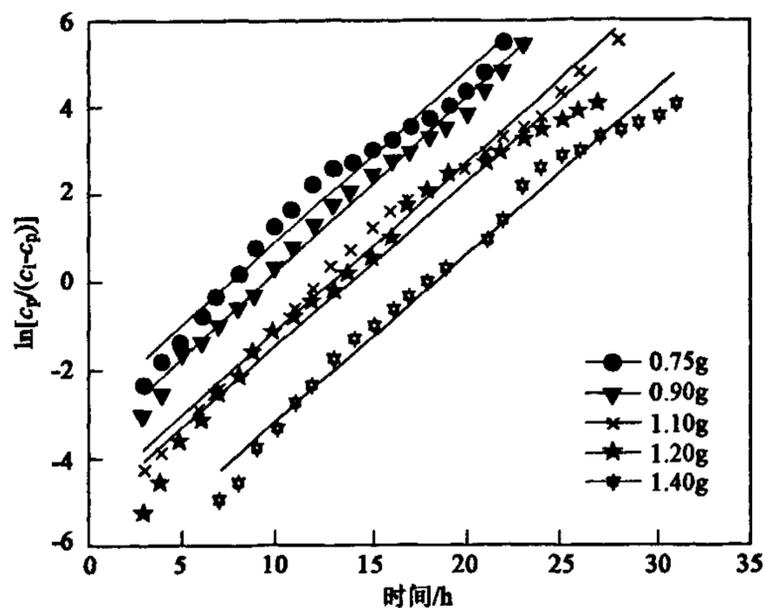


图 13 不同 GAC 炭量下 $\ln[c_p/(c_i - c_p)]$ 和 t 之间的关系
Fig. 13 Plots of $\ln[c_p/(c_i - c_p)]$ vs. t with different quantity of GAC

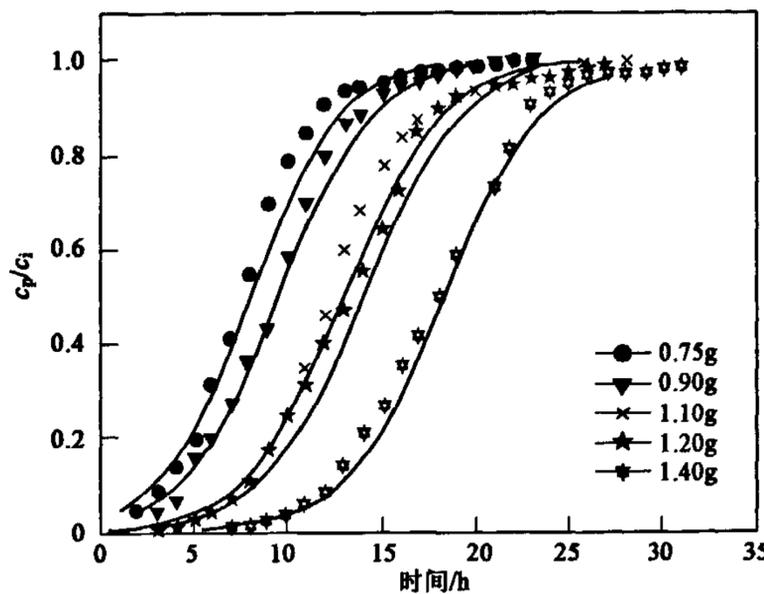


图 14 不同 GAC 炭量对吸附容量 q 的影响
Fig. 14 Influence on q by different quantity of GAC

柱上的穿透时间和平衡时间.

表 4 不同 GAC 炭量下 Yoon-Nelson 模型参数理论值和试验值比较

Table 4 Comparison between the parameters of Yoon-Nelson model and experimental data with different quantity of GAC

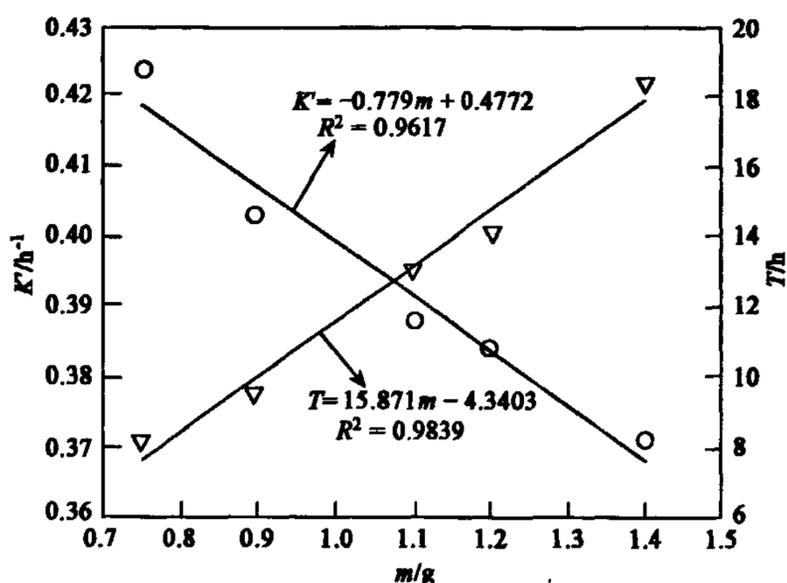
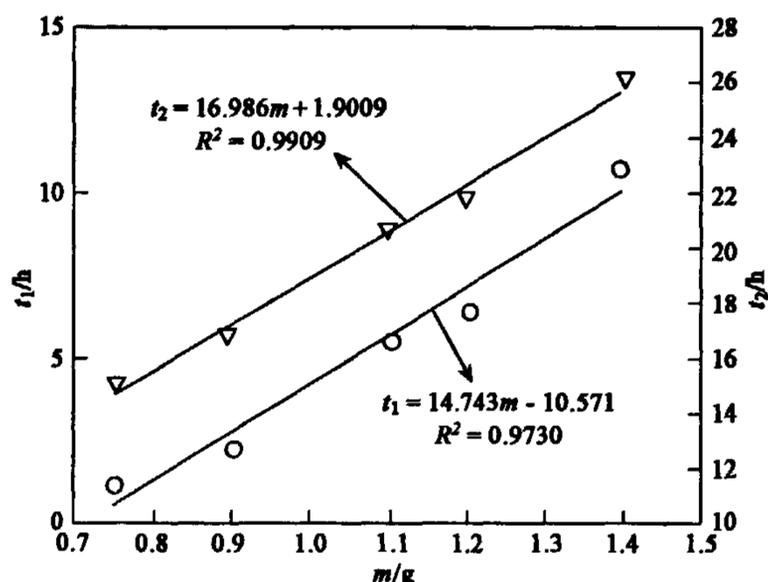
炭量/g	K'/h^{-1}	理论计算值/h			试验所得值/h			K	R^2
		T	t_1	t_2	T'	t'_1	t'_2		
0.75	0.423 6	8.07	1.12	15.02	7.70	0.90	14.90	3.42	0.973 1
0.90	0.403 3	9.55	2.25	16.85	9.50	3.30	16.70	3.85	0.989 4
1.10	0.387 6	13.08	5.48	20.67	12.40	5.90	20.90	5.07	0.989 0
1.20	0.383 8	14.10	6.43	21.77	13.48	6.47	21.93	5.41	0.957 2
1.40	0.371 2	18.41	10.74	26.07	18.10	10.70	25.70	6.83	0.984 4

将等式 $K' = -0.0779m + 0.4772$ 和 $T = 15.871m - 4.3403$ 代入式(1),变换得出 GAC 柱 DMP 出水浓度与 GAC 炭量的经验关系:

$$c_p = 400/[e^{(-0.0079m+0.4772)(t+15.871m-4.3403)} + 1] \quad (5)$$

计算出 5 种炭量条件下 GAC 对 DMP 的动态吸

附容量分别为:0.256 8、0.252 7、0.282 8、0.279 6和 0.295 0 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.可以看出,动态吸附容量随着炭量的增加从总体上呈现增大趋势.这可能是因为炭量(柱高)越大,穿透区饱和的 GAC 就越多,而造成轴向扩散阻力就越大^[8],从而 GAC 对 DMP 的吸附越充分.

图 15 不同 GAC 炭量对 K' 和 T 的影响Fig. 15 Influence on K' and T by different quantity of GAC图 16 不同 GAC 炭量对 t_1 和 t_2 的影响Fig. 16 Influence on t_1 and t_2 by different quantity of GAC

3 结论

(1) GAC 对 DMP 的动态吸附容量较大; Yoon-Nelson 模型能很好地拟合不同条件下 DMP 在 GAC 上的穿透曲线, t 和 $\ln[c_p/(c_i - c_p)]$ 都保持着良好的线性关系。

(2) GAC 对 DMP 的动态吸附特性的影响因素研究表明, 随着流量的增大, 动态吸附容量线性降低, K' 随着流量的增大而增大, 而 T 、 t_1 和 t_2 则逐渐降低; 随着 GAC 粒径增大, 动态吸附容量线性降低, 但

大粒径的 GAC 对 DMP 的吸附容量相差不大, K' 、 T 和 t_1 的值随着粒径的增大而降低, 相反地 t_2 则线性增大; 随着 DMP 进水浓度的增大, 动态吸附容量和 K' 不断增加, 相反地 T 、 t_1 和 t_2 则不断减小; 随着 GAC 炭量(柱高)的增加, 动态吸附容量出现增大趋势, K' 值随之减小, 相反地 T 、 t_1 和 t_2 则不断增大; 各工况下, 比例常数 K 值保持了一定的稳定性, 但稳定性较差。

(3) 建立了影响因素与动态吸附容量 q 以及 K' 、 T 、 t_1 和 t_2 之间的关系, 并在此基础上建立了在各实验条件下活性炭柱出水浓度与各影响因素和穿透时间之间的经验关系模型。

参考文献:

- [1] Pelekani C, Snoeyink V L. Competitive Adsorption in Natural Water: Role of activated carbon pore size[J]. *Water Research*, 1999, 33(5): 1209 ~ 1219.
- [2] Tsai W T, Chang C Y, Ho C Y, *et al.* Adsorption properties and breakthrough model of 1, 1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 69(1): 53 ~ 66.
- [3] Keun J Choi, Sang G Kim, Chang W Kim, *et al.* Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(11): 1535 ~ 1545.
- [4] Lucas S, Calvo M P, Palencia C, *et al.* Mathematical model of supercritical CO₂ adsorption on activated carbon: Effect of operating conditions and adsorption scale-up[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 32(1-3): 193 ~ 201.
- [5] Cheremisinoff P N, Ellerbusch F. *Carbon Adsorption Handbook* [M]. USA, Ann Arbor Science Publishers; 1978. 244 ~ 245.
- [6] Lin S H, Juang R S. Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds[J]. *Hazard Mater*, 2004, 113(1-3): 195 ~ 200.
- [7] Pan B C, Menga F W, Chena X Q, *et al.* Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124(1-3): 74 ~ 80.
- [8] Tsai W T, Chang C Y, Ho C Y, *et al.* Simplified Description of Adsorption Breakthrough Curves of 1, 1-Dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) on Activated Carbon with Temperature Effect [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 214(2): 455 ~ 45.