

文章编号: 1006-6780(2000)04-0046-04

改性 GAC 及 ACF 去除水中有机污染物的静态研究

孙治荣, 范延臻, 王宝贞

(哈尔滨建筑大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 为提高吸附剂对水中有机污染物的吸附性能, 本文对 ZJ-15 型 GAC 及粘胶基 ACF 进行了改性研究。结果表明, 碱性活化的吸附剂与未活化的吸附剂对污染物的去除效果稍好或相当, 而酸性活化的吸附剂的处理效果大大降低。
关键词: 颗粒活性炭(GAC); 活性炭纤维(ACF); 改性; 污染物的去除; 饮用水; 硝酸; 有机物; 氯仿; 四氯化碳
中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A

Static study on the removal of organic pollutants in
water by modified GAC and ACF

SUN Zhi-rong, FAN Yan-zhen, WANG Bao-zhen

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Univ. of Civil Eng. & Arch., Harbin 150090, China)

Abstract: In order to improve the adsorption efficiencies for the organic pollutants, the modifications of ZJ-15 type GAC and viscose ACF are studied in the paper. Experimental results show that the adsorption efficiencies of the absorbents modified by alkali are better than or equal to that of the original absorbents, while the adsorption efficiencies of the absorbents modified by acid drop greatly.
Key words: Granular Activated Carbon(GAC); Activated Carbon Fiber(ACF); modification; removal of pollutants; drinking water; Nitrate Acid; O. M. (organic matter); Chloroform; Tetrachloromethane

颗粒活性炭是饮用水中控制有机污染物常用的吸附剂, 近年来又出现了新的吸附剂 ACF^[1~3]。与 GAC 相比, ACF 具有发达的微孔结构, 巨大的比表面积, 吸附容量大, 且易于再生。
为使 GAC 及 ACF 对水中有机污染物能有更大的吸附容量及更好的去除效果, 曾有对 GAC 的表面进行改性研究的报道^[4, 5]。
本文选用 ZJ-15 型 GAC 及粘胶基 ACF 为吸附剂, 对其表面进行了改性, 并对其对饮用水中有机污染物的去除效果进行了静态研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

ZJ-15 型 GAC, 粘胶基 ACF, 其它化学试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

GAC 及 ACF 表面都有一些含氧官能团, 如羧基、内酯基、羟基、羰基等, 各含氧官能团的比例不同, 将导致其对特定的某一有机物质的吸附能力不同。本文拟采取两种改性方法, 一是硝酸活化, 硝酸氧化可以使 GAC 表面增加大量的羧基及内酯基; 二是碱性活化, 这一思想来自于狄野圭三^[5]的

研究结果。狄野圭三的研究表明，对 GAC 表面用 HCl、HF 处理，再在 1000℃ 及 H₂ 存在下处理 1h，其对正丁醇的吸附容量将大大提高。分析狄野圭三的研究可知，GAC 表面经 HCl、HF 处理后，可将其表面的内酯基水解转化为羧基，羧基经 H₂ 还原，则为羟基，即 GAC 表面内酯基和羧基减少，羟基增加。因此，采用一定浓度的氢氧化钠溶液处理 GAC 及 ACF 表面，使内酯基水解为羧基，并考察碱液对 GAC 结构的影响。

酸性活化：将 GAC 及 ACF 放在一定浓度的硝酸溶液中，回流数小时。

碱性活化：将 GAC 及 ACF 放在一定浓度的氢氧化钠溶液中，回流数小时。

分别取 20.0g 未改性的 GAC、酸活化的 GAC 和碱活化的 GAC，放入溶解氧瓶中，加入 200mL 自来水作原水，盖好盖子，放置 24h，以保证达到吸附平衡，每天测一次。再分别取 2.0g 未改性的 ACF、酸活化的 ACF、碱活化的 ACF，放入溶解氧瓶中，加入 200mL 自来水作原水，盖好盖子，放置 24h，以保证达到吸附平衡，每天测一次。

另取 200mL 自来水放入溶解氧瓶中，同样放置 24h，作为相同条件下的原水。

1.3 分析方法

水样的分析测试均按照文献[6]进行。

2 结果与讨论

2.1 对 COD_{Mn} 的去除

由图 1、图 2 可知，静态时 GAC 及 ACF 对 COD_{Mn} 均有一定的去除作用，但由于 GAC 及 ACF 所用的量不同，因而无法将它们进行比较，这里只是分别讨论 GAC 及 ACF 的改性效果。

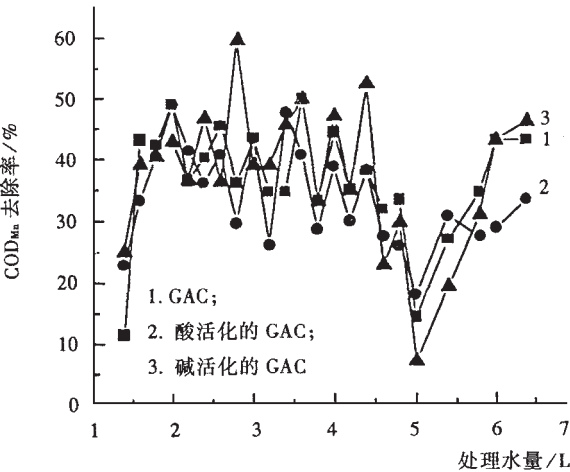


图 1 静态时 GAC 对 COD_{Mn} 的去除率

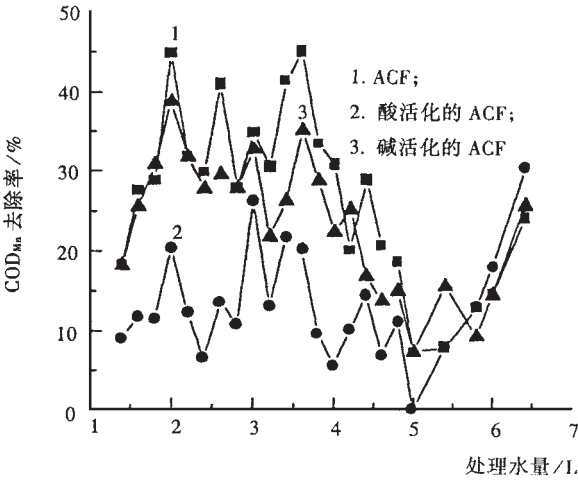


图 2 静态时 ACF 对 COD_{Mn} 的去除率

GAC 对 COD_{Mn} 的平均去除率为 30% ~ 50%，其中碱活化的 GAC 效果与未经处理的 GAC 的效果相当，酸活化的 GAC 效果稍差。

ACF 对 COD_{Mn} 的平均去除率相差较大，碱活化的 ACF 及未活化的 ACF 效果相当，基本为 25% ~ 45%，而酸活化的 ACF 效果很差，平均去除率仅为 10% 左右。

水处理量达 5L 时，对所有吸附剂进行再生，结果表明，再生对 COD_{Mn} 的去除率均有提高，基本恢复到了初始运行时的去除率，说明再生对于 GAC 及 ACF 都是有效的。

2.2 对 E_{UV254} 的去除

由图 3 和图 4 可知，三种 GAC 对 E_{UV254} 的去除率都较高，可达到 60% 以上，碱活化的 GAC 与未处理的 GAC 的效果相当，酸活化的 GAC 效果稍差些。水量达 5L 后对 GAC 的再生，使出水效果有所改善，去除率恢复到 40% ~ 60%。

ACF 对 E_{UV254} 的去除率随着处理水量的增加而迅速下降。初始时的去除率甚至超过 100% (去除率超过 100% 的原因是：测定 UV₂₅₄ 的吸光度时，是用蒸馏水作参比的，超过 100% 说明样品的这一指标好于蒸馏水)。当处理量达到 5L 时去除率降到 10% 以下。比较三种 ACF，碱活化 ACF 的效果稍

好于未改性的, 酸活化的 ACF 效果稍差。

之后的再生处理没有改善其对原水的处理效果, 对 E_{UV254} 的去除率仍很低, 这可能是由于在再生时从 ACF 表面微孔中脱附的污染物没有被洗净而造成的。

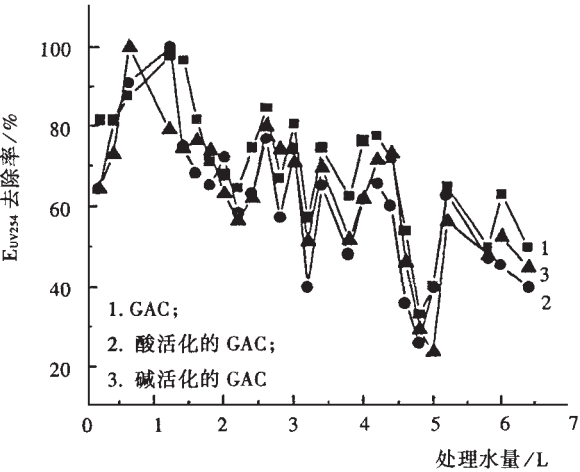


图 3 静态时 GAC 对 E_{UV254} 的去除率

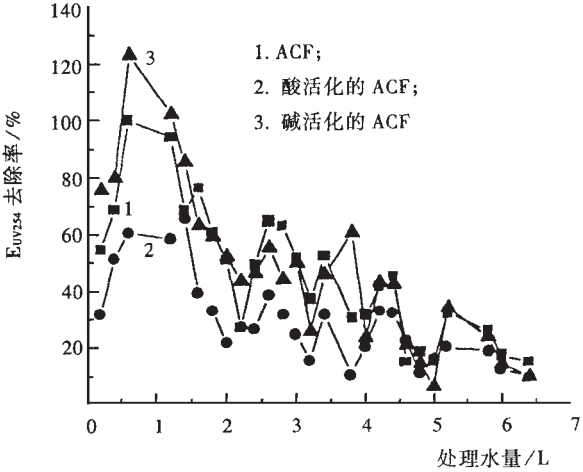


图 4 静态时 ACF 对 E_{UV254} 的去除率

2.3 对 $CHCl_3$ 的去除

图 5 及图 6 表明, 静态时三种 GAC 对 $CHCl_3$ 的去除效果相当, 都有相当高的去除率, 基本大于 80%, 进一步比较, 碱活化的 GAC 稍好, 未改性的其次, 酸活化的稍差。水处理量达 5L 后原水中 $CHCl_3$ 浓度很低, 因此看不出再生的效果。

三种 ACF 对 $CHCl_3$ 均有一定的去除, 但效果差别较大, 碱活化的 ACF 与未改性的 ACF 效果相当, 去除率约在 80% 以上, 而酸活化的 ACF 不仅初始时去除效果就不是很好, 去除率在 60% 左右, 且随着水处理量的加大, 出水 $CHCl_3$ 浓度逐渐升高, 水处理量至 3L 时, 去除率已降至 20% 以下, 当水处理量达 4.5 ~ 5L 时, 由于进水浓度低, 酸活化的 ACF 出水中的 $CHCl_3$ 浓度已超出原水。

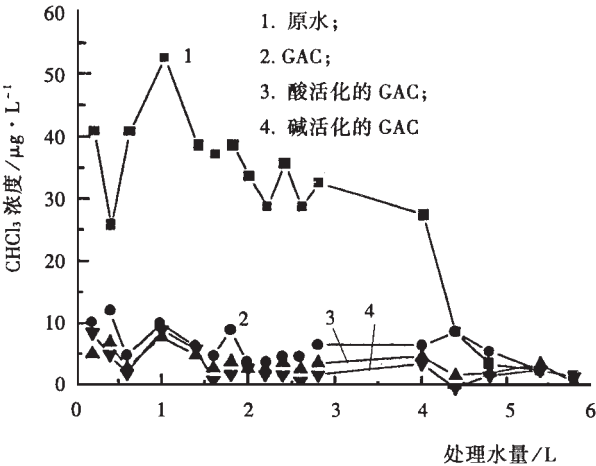


图 5 静态时 GAC 对三氯甲烷的去除

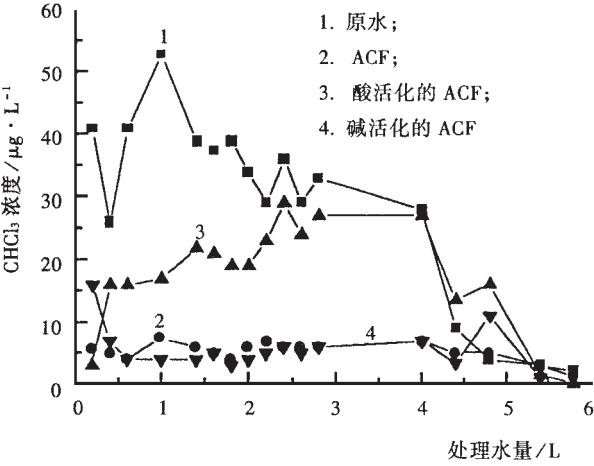


图 6 静态时 ACF 对三氯甲烷的去除

水处理量达 5L 以后对三种 ACF 进行再生, 由于碱活化的及未改性的 ACF 对 $CHCl_3$ 的去除效果一直很好, 因而看不出其再生效果。但对于酸活化的 ACF, 再生是有效的。图 6 中表明, 进水和出水的 $CHCl_3$ 浓度都很低, 这表明酸活化的 ACF 表面原先吸附的 $CHCl_3$ 已被去除, 否则在进水浓度低的情况下会发生解吸, 导致出水 $CHCl_3$ 浓度高于原水。

2.4 对 CCl_4 的去除

由于原水中的 CCl_4 浓度很低, 小于 $1.0\mu g/L$, 三种 GAC 的出水中 CCl_4 的浓度也很低, 因此三种 GAC 对 CCl_4 的去除看不出明显的规律(图 7)。

同样的原因，三种 ACF 对 CCl₄ 的去除也未得出明显的规律。

2.5 改性 GAC 及 ACF 对水中污染物去除效果的原因分析

从运行结果来看，酸性活化的 GAC 及 ACF 不好，而碱活化的 GAC 及 ACF 比未改性的 GAC 及 ACF 稍好或相当。为了分析其原因，对其表面进行了扫描电镜测试，结果表明，GAC 经硝酸回流后，活性炭的结构已有部分塌陷，这将导致 GAC 比表面积及孔体积显著减小，因而导致碘值下降，且处理效果不好。另外，GAC 用硝酸处理后表面的内酯基及羧基含氧官能团大大增加，这也会改变其对有机污染物的吸附性能。

从扫描电镜照片看，ACF 经硝酸处理后结构没有象 GAC 那样被破坏，说明 ACF 耐酸性强，但它的水处理效果却明显下降，由此可以推断，由于硝酸的处理使 ACF 表面增加的大量内酯基及羧基等含氧官能团的存在，是导致酸活化的 ACF 水处理效果下降的真正原因，因此得出，ACF 表面内酯基及羧基含量高，不利于水中有机污染物的去除。

因此说硝酸处理的 GAC 对水处理的效果不好是由于结构被破坏及内酯基、羧基等含量增高两方面原因造成的。

从扫描电镜照片看，碱活化的 GAC 及 ACF 表面结构无明显变化。它们的水处理效果与未改性的相近或稍好，说明内酯基对有机污染物去除的不利性比羧基稍大些或相当。

由以上分析推断，减少 GAC 及 ACF 表面的内酯基及羧基等含氧官能团的含量，增加羟基的含量，将会有利于其对水中有机污染物尤其是极性有机污染物的去除。

3 结论

1. 用硝酸对 GAC 及 ACF 进行的酸活化，不利于对水中有机污染物的去除。硝酸使 GAC 结构部分塌陷，降低了 GAC 的比表面积，增大了 GAC 的孔径；使 ACF 表面的羧基及内酯基等含氧官能团大大增加。由此说明上述官能团的存在不利于对水中有机污染物的去除。

2. 减少 GAC 及 ACF 表面内酯基及羧基等含氧官能团的含量，增加羟基的含量，是今后对 GAC 及 ACF 表面进行改性的方向，这将会有利于其对水中有机污染物尤其是极性有机污染物的去除。

参 考 文 献：

[1] C. Brasquet P. Le, Cloirec. Adsorption onto Activated Carbon Fibers: Application to Water and Air Treatments[J]. Carbon , 1997, 35(9): 1307 – 1313.

[2] Motoyuki Suzuki. Application of fiber adsorbents in water treatment. Wat. Sci. Tech., 1991, 23: 1649 – 1658.

[3] DELANGHE B, LECLOIREC P, DAGOIS G. Removal of organic micropollutants by adsorption onto fibrous activated carbon(FAC) – comparisons with GAC and PAC and application to UF – FAC process[J]. Water Supply, 1996 , (2): 177 – 186.

[4] 狄野圭三. 炭素系吸着剂の表面改質和吸着特性[J]. 表面, 1991, 29(6): 448 – 459.

[5] 楚文玲, 叶兴凯, 胡刚, 等. 杂多酸在活性炭上的固载化[J]. 离子交换与吸附, 1995 , 11(2): 128 – 136.

[6] 国家环保局. 水和废水分析检测方法 · 3 · [M]. 1997.

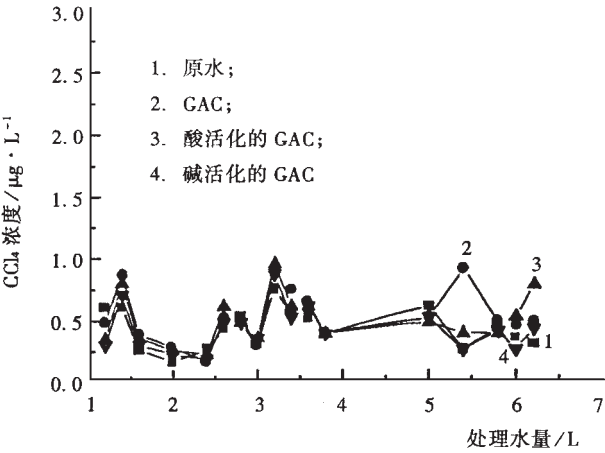


图 7 静态时 GAC 对四氯化炭的去除