

氯对活性炭吸附性能及孔隙结构的影响

安娜, 张金松, 刘丽君, 赵建树
(深圳市水务<集团>有限公司, 广东 深圳 518031)

摘要: 通过中试研究了氯对活性炭滤料吸附性能和结构的影响。中试采用两根活性炭滤柱,其中1[#]活性炭滤柱进水不含氯,2[#]活性炭滤柱进水氯浓度为3 mg/L,连续运行21个月。试验末期,2[#]滤柱的碘值、亚甲基蓝值比1[#]滤柱的分别低40.7%、38.1%,比表面积和孔容分别低34%和26%;2[#]滤柱对COD_{Mn}的平均去除率比1[#]滤柱低11%。可知,水中的氯会影响活性炭的吸附性能和结构,进而降低其对有机物的去除效率。

关键词: 氯; 活性炭; 吸附性能; 孔隙结构

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2014)15-0073-04

Effect of Chlorine on Adsorption Performance and Pore Structure of Activated Carbon

AN Na, ZHANG Jin-song, LIU Li-jun, ZHAO Jian-shu
(Shenzhen Water <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518031, China)

Abstract: The effect of chlorine on adsorption performance and structure of activated carbon was studied in two pilot-scale activated carbon filters. Chlorine concentration for 1[#] and 2[#] filters was 0 mg/L and 3 mg/L respectively during the continuous operation for 21 months. Compared with 1[#] filter at the end of operation, iodine value and methylene blue adsorption value of 2[#] filter were reduced by 40.7% and 38.1% respectively, specific surface area and pore volume were reduced by 34% and 26% respectively, and COD_{Mn} removal rate was reduced by 11%. The results indicated that the chlorine exerted adverse influence on the adsorption performance and structure of activated carbon, which reduced the removal efficiency of organic substance.

Key words: chlorine; activated carbon; adsorption performance; pore structure

臭氧/生物活性炭是典型的饮用水深度处理技术,活性炭吸附和生物降解可实现对有机物的协同去除。我国“十五”期间的众多研究成果表明,该工艺能解决水源的微污染问题^[1],因此在我国得到迅速发展。据统计,目前我国有30多座臭氧/生物活性炭工艺的水厂在运行,总设计能力达到1 000 × 10⁴ m³/d,并且还有更多城市的水厂在筹建或设计中^[2]。

臭氧/生物活性炭工艺的应用在改善水质的同时也带来了新的问题。Schreiber等^[3]研究发现,活性炭滤池中微型动物可能呈指数增长,最高密度可达5 488个/m³。在我国南方湿热地区,生物活性炭滤池内微型动物的过度孳生会引发出水的生物安全风险^[4]。S市的A、B两座臭氧/生物活性炭工艺水厂,在运行1年后,不同程度地出现了微型动物二次繁殖并穿透的事件^[5]。氯作为技术最成熟和使用

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07423)

最广泛的饮用水消毒剂和氧化剂^[8],可以被选择用于微型动物的灭活和控制。在原水中预加 3 mg/L 的氯、接触时间达 70 min 时可确保 80% 以上的灭活率^[9];采用含氯水反冲活性炭滤池对微型动物的去除率可比普通反冲洗高 25% ~ 30%^[10]。氯对活性炭的性能是否造成影响以及影响的程度目前还没有针对性的研究。基于此,笔者通过中试分析了氯对活性炭性能的影响。

1 试验设计

1.1 试验方法

南方某水厂为控制微型动物在活性炭滤池中的二次繁殖,采用了原水中预投加氯和含氯水反冲的方式。炭滤池进水中氯浓度为 0.2 ~ 0.5 mg/L,反冲洗水中氯浓度为 3 ~ 5 mg/L。本研究以单位体积的活性炭承受相同量的有效氯为相似条件,采用中试模拟上述工艺措施对活性炭性能的影响,间接评估滤料在生产过程中可能发生的变化。当中试进水氯浓度为 3 mg/L 时,运行 21 个月,模拟水厂炭滤池运行 49 个月后滤料的性能变化,中试和水厂炭滤池的参数如下:流量分别为 0.4、25 000 m³/h,活性炭体积分别为 0.012 36、182.4 m³,有效氯浓度(反应器内)分别为 3、0.3 mg/L。试验同时对比了进水不含氯时活性炭性能的变化情况。

1.2 试验装置及水质

中试装置见图 1。采用内径为 150 mm 的有机玻璃滤柱 2 根,柱内均装填柱状活性炭,炭层厚度为 700 mm,鹅卵石承托层厚为 150 mm。其中,1[#]柱进水无氯,2[#]柱内有效氯浓度控制在 3 mg/L。装置流量为 0.4 m³/h,过滤周期为 7 d。

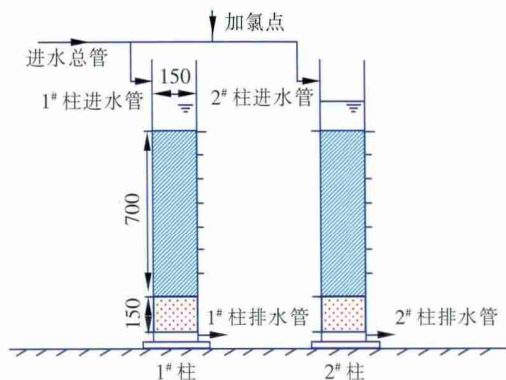


图1 中试装置示意

Fig.1 Schematic diagram of pilot experimental setup
装置采用气水联合反冲洗方式,水冲控制膨胀

率为 20%,以反冲洗出水浊度 < 1 NTU 视为冲洗完毕。试验期间进水水质如下:水温为 16.5 ~ 30.2 °C (平均为 25.5 °C)、pH 值为 7.2 ~ 7.6 (平均为 7.5)、色度为 4 ~ 7 倍(平均为 5 倍)、COD_{Mn} 为 0.48 ~ 1.46 mg/L (平均为 1.12 mg/L)、TOC 浓度为 1.11 ~ 1.24 mg/L (平均为 1.18 mg/L)。

1.3 检测指标及频率

中试活性炭滤柱连续运行 21 个月,约每 15 d 检测 1 次 COD_{Mn}。平均 2 个月取活性炭样进行检测,各柱的上、中、下层均匀取样并混合。检测指标包括碘值、亚甲基蓝值、单宁酸值、孔容积、比表面积、孔径分布。活性炭指标检测依据《煤质颗粒活性炭试验方法》(GB/T 7702.1—7702.22—1997)。此外,还进行了电镜扫描及元素分析检测。

2 结果及讨论

2.1 吸附性能

2.1.1 碘值和亚甲基蓝值

图 2 为试验滤料的碘值和亚甲基蓝值的变化。

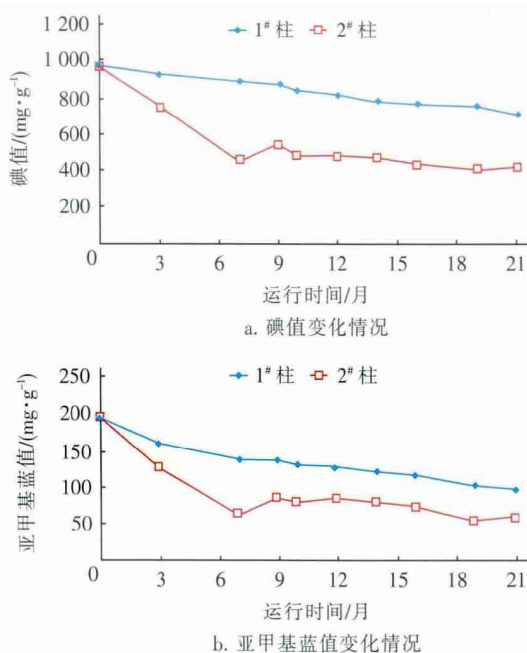


图2 碘值和亚甲基蓝值的变化

Fig.2 Variation of iodine value and methylene blue value

由图 2 可以看出,1[#]滤柱的滤料因吸附作用,其碘值和亚甲基蓝值随着运行时间的增长平稳而缓慢地降低,运行至第 21 个月时,碘值相比新炭时降低了 26.4%,亚甲基蓝值降低了 50.2%;2[#]滤柱中的活性炭在氯的作用下,其碘值和亚甲基蓝值在运行的前 7 个月内下降速度较快,之后转入平稳,当运行

至第21个月时,碘值降至411 mg/g,亚甲基蓝值降至21 mg/g,相比进水无氯的情况降低了40.7%和38.1%。

碘值可以体现活性炭孔隙结构中孔径略大于1.0 nm微孔的发达程度,亚甲基蓝值则对应的是1.5 nm的微孔和中孔^[8]。以上数据表明,氯对活性炭1.5 nm以下的微孔及中孔在前7个月有较大的影响,之后影响相对减弱。

2.1.2 单宁酸值

单宁酸值代表了活性炭直径>2.8 nm的中孔数量^[8,9],数值越小,代表活性炭对单宁酸的吸附能力越强。单宁酸的分子大小更接近水体中的天然有机物,因此,相比碘值和亚甲基蓝值,单宁酸值可更好地反映活性炭滤池的实际处理能力。

试验采取的检测方法中,单宁酸的最高检测限为7 300 mg/L,高于此值表示样品对单宁酸几乎无吸附。试验开始时,2[#]滤柱滤料的单宁酸值迅速上升,在运行9个月后达到最高检测限;而1[#]滤柱中活性炭的单宁酸值缓慢上升,运行21个月后增长52.1%,仍具有一定的吸附去除能力(见图3)。经对比可知,进水含氯的情况下,活性炭中孔受到的影响要大于微孔,当炭滤池进水中含有3 mg/L氯时,历经8~9个月的运行时间,滤料就会失去对单宁酸的吸附能力。

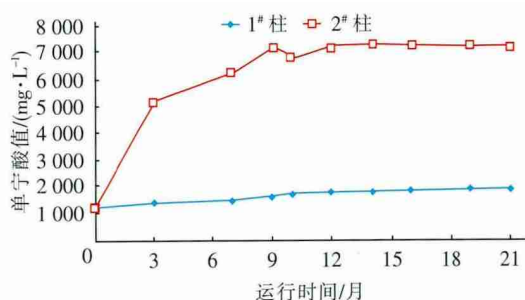


图3 单宁酸值变化情况

Fig. 3 Variation of tannic acid

2.2 结构指标

试验滤料的比表面积和孔容积检测结果见图4。可以看出,2[#]滤柱内滤料的比表面积和孔容积均明显低于1[#]滤柱,相差分别为34%和26%。前者在运行的9~10个月两参数降低速度较快,之后相对平稳;后者则一直保持缓慢降低,这也与吸附性能指标的变化趋势相吻合。活性炭的吸附性能源于其发达的孔隙结构,如果氯对活性炭的孔隙形成了结构

性的破坏,导致孔容积和比表面积降低,则活性炭的吸附性能也会相应下降。

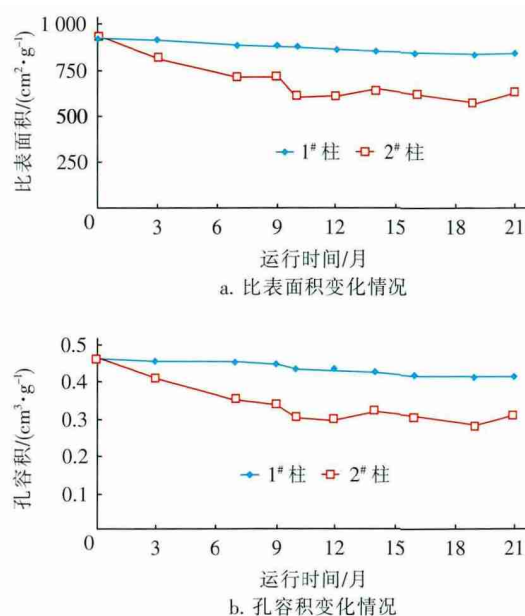


图4 比表面积和孔容积的变化情况

Fig. 4 Variation of specific surface area and pore volume

2.3 电镜扫描及元素分析

为了更直观地观察氯对活性炭的影响,对滤料进行了电镜扫描和元素分析。

2.3.1 电镜扫描

电镜扫描结果见图5。可以看出,在3 mg/L的氯作用下,2[#]滤柱中的炭表面呈现结块,孔隙有明显破坏,孔径较大,结构松散,并且有炭粒破碎脱落的现象;而1[#]滤料结构紧凑密实,孔分布均匀,除粘附了细小碎炭外,表面基本无其他杂质。

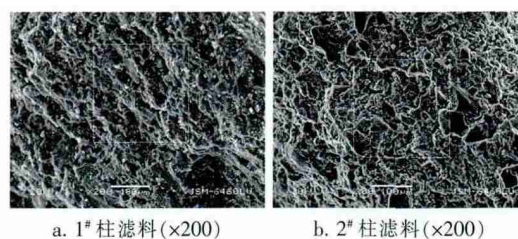


图5 电镜扫描分析结果

Fig. 5 Scanning electron microscope (SEM) analysis results

2.3.2 元素分析

活性炭滤料元素分析结果见表1。可以看出,2[#]滤柱中活性炭的含碳量下降,氧、钙和铝的含量提升,并检测出了氯元素的存在。氯可能氧化了活性炭表面的化学官能团,从而改变了其表面的化学结构。

表1 活性炭滤料元素分析结果

Tab.1 Analysis results of activated carbon filter material elements %

项 目	1 [#] 滤柱		2 [#] 滤柱	
	Wt	At	Wt	At
C	72.07	81.23	33.01	46.33
O	16.58	14.03	37.07	39.06
Mg	0.62	0.34	0.97	0.67
Al	2.65	1.33	5.53	3.45
Si	3.32	1.60	3.23	1.94
S	0.87	0.37	0.47	0.25
Ca	1.65	0.56	16.34	6.87
Fe	2.25	0.54	2.14	0.65
Na	—	—	0.70	0.51
Cl	—	—	0.54	0.26

2.4 出水水质变化

当进水含有氯时,活性炭对 COD_{Mn} 的去除效率略低,这一差距在运行超过1年后更为明显。试验运行期间,1[#]滤柱对 COD_{Mn} 的平均去除率为36.5%,2[#]滤柱则为25.5%。试验末期,1[#]滤柱对 COD_{Mn} 的去除率仍能保持在30%左右,而2[#]滤柱则只有10%。由此可见,在氯的作用下,活性炭吸附性能及孔隙结构发生的变化最终会体现在对有机物的去除效果上。

3 结论

① 氯会对活性炭的吸附性能造成负面影响,运行的前7个月造成的破坏较大,之后则趋于稳定。试验末期,2[#]滤柱滤料的碘值和亚甲基蓝值比1[#]滤柱低40.7%和38.1%。相比之下,氯对活性炭单宁酸值的影响更大,在运行9个月后,2[#]滤柱丧失了对单宁酸的去除能力,而1[#]滤柱在试验末期仍有去除效果。

② 氯破坏了活性炭的孔隙结构,导致滤料比表面积和孔容积降低,这是活性炭吸附能力迅速下降的根本原因。试验末期,2[#]滤柱的比表面积和孔容积比1[#]滤柱低34%和26%,电镜扫描和元素分析的结果亦证实了以上结论。

③ 氯对滤料吸附性能和孔隙结构的负面影响,体现在活性炭滤池的出水水质方面。试验期间,1[#]滤柱对 COD_{Mn} 的平均去除率为36.5%,2[#]滤柱为25.5%。

参考文献:

- [1] 韩德宏,张金松,尤作亮,等. 南方湿热地区深度处理工艺关键技术与系统化集成 [J]. 给水排水,2012,38(9):21-27.
- [2] 陆坤明. 微污染源和城市供水臭氧生物活性炭处理工艺的应用 [J]. 净水技术,2010,29(4):19-23.
- [3] Schreiber H, Schoenen D, Traunspurger W. Invertebrate colonization of granular activated carbon filters [J]. Water Res, 1997, 31(4): 743-748.
- [4] 刘丽君,张金松,李小伟,等. 生物活性炭吸附池无脊椎动物群落变化及对水质影响 [J]. 给水排水,2010,36(4):7-11.
- [5] 崔福义,吴雅琴,刘冬梅,等. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法灭活水中剑水蚤类浮游动物 [J]. 环境科学,2005,26(5):89-94.
- [6] 刘丽君,张金松,安娜,等. 生物活性炭滤池中无脊椎动物孳生问题与对策 [J]. 给水排水,2009,35(3):14-18.
- [7] 赵建树. 臭氧生物活性炭工艺中甲壳类生物控制与灭活技术研究 [D]. 深圳: 哈尔滨工业大学深圳研究生院,2010.
- [8] 张巍,应维琪,常后刚,等. 水处理活性炭吸附性能指标的表征与应用 [J]. 中国环境科学,2007,27(3):289-294.
- [9] 王广智,李伟光,何文杰,等. 活性炭性质对固定化生物活性炭净水效果的影响研究 [J]. 环境科学,2006,27(10):2040-2044.



作者简介: 安娜(1979-), 女, 朝鲜族, 黑龙江哈尔滨人, 硕士, 工程师, 《水务技术》杂志社副主编, 现从事给水深度处理工艺、活性炭滤料的研究工作。

E-mail: anna197911@163.com

收稿日期: 2014-02-13