

新型净水材料的吸附特性研究

李天昕 林海 宋存义

(北京科技大学环境工程系, 北京 100083)

摘要 采用高效液相色谱分析微污染水原水、新型材料吸附后出水及活性炭吸附后出水的特征, 对比新型材料及活性炭对微污染水中不同分子量的有机物的吸附效果, 以此间接反映两种材料的孔径分布特点, 分析两种材料的不同吸附特性, 并讨论新型净水材料的吸附机理。

关键词 活性炭 介孔复合净水材料 吸附 高效液相色谱

中图分类号 X703; TB383 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)12-0072-03

Analysis on sorption characteristic of a new kind of water purification material

Li Tianxin Lin Hai Song Cunyi

(Environmental Engineering Department, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The different sorption effects of the new kind of mesoporous purification material and active carbon to the organic contaminants with different molecular weight in low-concentration polluted water are analyzed by the high-performance liquid chromatography, and the different aperture distribution characteristics of the two kinds of materials are reflected indirectly. Accordingly, the different sorption characteristics of the two materials are analyzed for providing references to the study on sorption mechanism of them.

Key words active carbon; mesoporous composite water purification material; sorption; high-performance liquid chromatography

高效液相色谱法是一种高压、高速、高效、高灵敏度的分离技术。可准确地判断出水样中含多少种有不同分子量的物质, 从而可给出准确的定性判断结果。活性炭和本研究中应用的新型介孔材料具有不同的孔径分布范围和不同的表面性质, 因此二者的吸附特性有所不同, 通过研究和对比两材料吸附微污染水中污染物的规律, 可以论证该新型介孔复合净水材料的优良吸附性能, 得二者不同的吸附特性, 并分析其机理。

效容积 60 cm^3) 如图 1 所示。

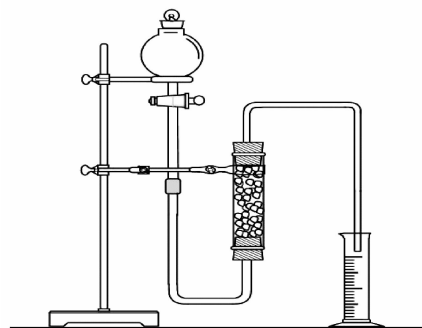


图1 动态吸附试验装置图

Fig. 1 Dynamic adsorption tester

1 试验部分

1.1 试验水样

原水取自团成湖, 水样取自水面以下 0.5 m、湖底以上 0.5 m 的水层。实验时加入 5 g/L 腐殖质(取自团成湖附近), 待溶解后先离心分离, 再用细纱布过滤去除其中悬浮物。TOC = 28.50 mg/L, 总 P = 3.60 mg/L。

1.2 试验仪器

动态试验装置(吸附柱内径 2 cm; 高 22 cm; 有

机理分析采用高效液相色谱, 测试时采用日立 W520 型色谱柱(能较准确地测定分子量 < 600 的有机物), 配 UV 检测器(检测波长为 254 nm); 水样采

基金项目: 北京科技大学校基金(NBIC)重点资助课题

收稿日期: 2006-10-09; 修订日期: 2007-08-23

作者简介: 李天昕(1975~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向: 环境科学、环境材料。E-mail: terdili@tom.com

用疏水富集的方法,富集剂采用 SS401。本研究对高效液相色谱的测定在中日友好二十一世纪环境中心进行。

1.3 试验材料

1)活性炭:市售一级煤质颗粒细孔型活性炭。粒径:0.5~2 mm,堆积比重:400~550 g/L,碘吸附值:850~1 050 mg/g。

2)新型净水材料的制备工艺:天然斜发沸石→酸洗刻蚀→添加剂升温烧蚀→有机离子载入→复焙烧失→造粒→应用^[1~4]。

制备工艺特点:以天然微孔材料为基体,通过破坏式拓孔将材料主体孔径扩至介孔级(2~50 nm),后通过离子基团修饰的手段将少量有机基团稳定地载入材料孔结构中,形成功能化介孔复合体,作为广谱的净水材料,同时具有吸附污染水体中无机小分子和有机大分子的优良特性。即破坏式造孔与有机复合相结合。

1.4 试验方法

先将净水材料样品放入烘箱中于 50℃ 烘干 0.5 h,然后称取不同重量的净水材料样品分别放入 250 mL 容量瓶中,各加 100 mL 微污染水试验水样,再将容量瓶放入控温空气浴振荡器中,在一定的温度、搅动频率下振荡反应一定时间,将出水置于离心机中,在 3 500 r/min 的条件下进行固液分离 15 min,最后取上清液进行测试分析。

2 结果与讨论

2.1 试验结果与讨论

新型净水材料与活性炭静态吸附后出水水质如表 1 所示。

试验结果可见,试验所用的新型净水材料对 TOC 的去除率效果略差于活性炭,而对总 P 的去除效果则优于活性炭。总体而言,两材料的吸附效果

相差不多,但却各有特点。也说明两材料具有不同的吸附特性。

表 1 新型净水材料与活性炭吸附出水测试结果

Table 1 Test results of the adsorption experiments of new water purification material and active carbon

水质指标	样品形状	
	粉状	活性炭
出水 TOC (mg/L)	6.61	5.45
TOC 去除率 (%)	76.8	80.9
出水总 P (mg/L)	1.12	1.37
总 P 去除率 (%)	68.9	61.9

2.2 分析结果与讨论

由于吸附材料对有机物的去除受其孔径分布范围和表面性质的影响,因此为了分析两材料不同的净化特征,本研究利用高效液相色谱分析了微污染水的原水、活性炭处理后水样和介孔净水材料处理后水样中,各自所含有有机物分子量分布情况,对比分析两材料的净化特性。结果如图 2 所示。

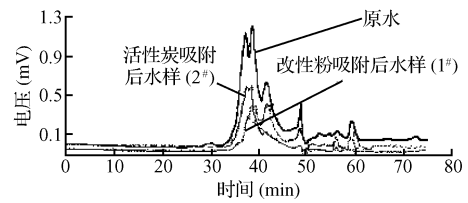


图 2 3 个水样的叠加色谱图

Fig. 2 Combination chromatogram chart of three water samples

由于色谱柱的流出时间与有机物分子之间存在一定的对应关系,因此可据谱图中不同时间段的吸收峰面积计算不同水样中不同分子质量范围有机物的去除率,其结果见表 2。

表 2 不同分子质量范围有机物的去除率计算结果

Table 2 Calculative results of removal rates of organic contaminants with different molecular weight

流出时间 (min)		< 32	32 ~ 40	40 ~ 45	< 45	Σ
分子质量分布		> 6 000	6 000 ~ 3 000	3 000 ~ 1 000	< 1 000	
原水	吸收峰面积 (mm ²)	812.3	352 564.9	121 245.2	70 213.4	544 835.8
	去除率 (%)	47.70	72.64	87.34	84.98	80.00
活性炭吸附	吸收峰面积 (mm ²)	424.8	96 472.6	15 353.7	10 534.5	108 967.2
	去除率 (%)	47.70	72.64	87.34	84.98	80.00
介孔材料吸附	吸收峰面积 (mm ²)	167.2	22 605.9	84 563.7	23 423.8	130 760.6
	去除率 (%)	79.42	93.59	30.25	66.64	76.00

由表2可见,活性炭主要对分子量在1 000~3 000的有机物去除效果很好,对分子量>6 000的有机物去除效果较差。这是由于活性炭微孔(半径<2 nm)约占总表面积的95%以上,而大孔(半径为100~10 000 nm)只占不到1%,因此直径<4 nm小分子吸附质分子能快速深入活性炭内部较小的孔隙中去,而大分子有机物则较难进入活性炭内孔道,因而去除效果较差。此外,活性炭的组成元素中除70%~95%的炭以外还有氢、氧和灰分等,在炭化及改性过程中氢和氧与碳以化学键相结合,使其表面存在各种有机官能团,从而使活性炭表面呈现很高活性的同时表面呈亲水性^[5],因而对非极性有机物吸附效果较差。

介孔净水材料则是对分子量在3 000~6 000的大分子有机物去除效果更佳,而对分子量在1 000~3 000的有机物去除效果较差。这是因为它是一种介孔级净水材料,因而对该孔隙范围大小的有机物吸附效果较好,而对于分子量较小、直径较小的有机物,则因易发生解吸而去除效果略差。而且该净水材料是一种复合材料,其复合成分决定了材料具有特定的表面络合作用及吸附加溶作用,而这两种作用均对大分子有机物作用更强。此外,由于该材料晶穴内部有强大的库仑场和极性,而且具有通道空间或纳米笼的周期性和拓扑学的结构,使其对有机物有很强的亲和力,加之具有的离子交换性^[6],使该材料对有机物去除效果优异。

结果还说明,一方面介孔净化材料的孔道直径确在制备过程中得到了拓宽、孔径分布范围变大,因而对不同分子量范围的物质均有良好的吸附效果;另一方面材料表面性质也发生了变化,由整体亲水

转变为部分亲水部分疏水,因而对大分子有机物尤其是水中致色有机物的去除率很高,可达90%以上,明显高于活性炭,同时对无机含磷污染物的去除率也要高于活性炭。当然,本研究所得最终产品的物化性能及机理还有待进一步的深入研究。

3 结 论

通过对介孔净化材料和活性炭净化后水质的高效液相色谱分析,发现介孔净化材料对大分子有机物尤其是水中致色有机物的去除率很高,达90%以上,明显高于活性炭,说明了两者的不同净化特性。同时说明,介孔净化材料的净化机理很有可能不仅包括物理吸附,而且包括化学吸附等其他化学作用,这有待于进一步研究和分析。

参 考 文 献

- [1] 何燧源. 环境污染分析监测. 北京:化学工业出版社, 2001
- [2] 李天昕,林海,宋存义,等. 一种破坏式造孔制备介孔复合吸附材料的新方法(Ⅰ)——原材料的优选. 中国非金属矿工业导刊, 2003, (5): 13~16
- [3] 李天昕,林海,宋存义,等. 制备介孔复合环境材料的酸洗刻蚀工艺. 北京科技大学学报, 2004, 26(3): 237~239
- [4] 李天昕,林海,宋存义,等. 添加剂升温烧蚀法在制备新型介孔水环境净化材料中的应用. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(2): 36~39
- [5] 李天昕,林海,宋存义,等. 有机离子载入-复焙烧失法制备新型水环境净化材料的工艺研究. 化工环保, 2005, 25(1): 54~58
- [6] 井山哲夫(日). 处理工学-理论与应用. 日本:技报堂出版社, 1978