

水处理活性炭吸附性能指标的表征与应用

张巍¹,应维琪^{1*},常启刚¹,蒋文新¹,戴伟娣²,蒋剑春² (1.华东理工大学资源与环境工程学院,上海 200237; 2.中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏 南京 210042)

摘要: 使用碘值、苯酚值、甲基蓝值和丹宁酸值 4 种吸附容量性能指标组成水处理活性炭选型技术.经 BET 测试验证,碘值可以体现活性炭中孔径略大于 1.0nm 微孔的发达程度,表征比表面积大小;甲基蓝值则代表孔径大于 1.5nm 的微孔和中孔发达程度;而丹宁酸值代表直径大于 2.8nm 左右的中孔数量;苯酚值体现活性炭表面化学信息,可表征活性炭对于小分子芳环类和极性有机物的吸附能力.硝基苯、甲基叔丁基醚(MTBE)、双酚 A(BPA)、腐殖酸以及焦化厂二级生化出水的吸附实验结果均验证了该技术作为水处理活性炭实用选型方法的有效性.

关键词: 活性炭选型; 吸附容量; 碘值; 甲基蓝值; 苯酚值; 丹宁酸值

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2007)03-0289-06

Adsorptive capacity indicator based method of carbon selection for treatability. ZHANG Wei¹, YING Wei-chi^{1*}, CHANG Qi-gang¹, JIANG Wen-xin¹, DAI Wei-di², JIANG Jian-chun² (1.College of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China). *China Environmental Science*, 2007,27(3): 289~294

Abstract: The carbon selection method employing a set of four adsorptive capacity indicators was presented. The results of BET measurements of specific surface area and pore volume for many activated carbon samples suggested that those indicators were excellent indicators of the carbon's pore structure. The activated carbon samples with a high iodine number had a large specific surface area and plenty of small micropores (pore diameter >1.0nm). The methylene blue number was well correlated with larger micropores of >1.5nm in diameter and that the tannic acid number with mesopores of >2.8nm. The phenol number of a carbon was a good indicator of its surface acidity due to oxygen containing organic functional groups. The activated carbon samples with a high phenol number exhibited a high capacity for small size aromatic and/or oxygenated polar organic compounds. This simple and effective method of carbon selection was successfully employed in the bench adsorption treatment for removing nitrobenzene, MTBE, BPA, humic acid from the feed streams as well as the organic constituents of a biotreated coking plant effluent.

Key words: carbon selection; adsorptive capacity; iodine number; methylene blue number; phenol number; tannic acid number

活性炭作为吸附剂在水处理领域广泛应用.但由于各类活性炭在孔径分布和表面化学性质上的不同,常用的 BET 比表面积、碘值、甲基蓝值等指标均无法单独表征活性炭对于水中各类污染物的吸附性能^[1-3],导致在实际应用中无法选择最适宜的炭型.针对国内缺少简易、有效的活性炭选型技术的情况^[2-4],作者曾提出由 4 种分子大小不同的水处理指标化合物(苯酚、碘、甲基蓝和丹宁酸)构成一套活性炭吸附性能指标选炭技术^[4-6].本研究在此基础上,对这 4 种指标化合物代表的孔径大小进行表征;并考察苯酚值所

包含的活性炭表面化学性质信息,探讨该选型技术的适用范围和应用方法,并以硝基苯、甲基叔丁基醚(MTBE)、双酚 A(BPA)、腐殖酸以及焦化厂二级生化出水的吸附实验验证其实际功效.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

活性炭由中国林业科学研究院林产化学工

收稿日期: 2006-09-21
基金项目: 华东理工大学科学基金资助项目(XD20B01403)
* 责任作者, 教授, wcying@ecust.edu.cn

业研究所(简称南京林化所)及上海、太西等大型活性炭厂提供(表 1).碘(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司);苯酚(分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司);甲基蓝(生物染色剂,上海化学试剂公司);丹宁酸(分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司);硝基苯(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司);MTBE(工业级,上海炼油厂);BPA(化学级,上海试剂一厂);腐殖酸(生化试剂,上海巨枫化学科技有限公司).

表 1 商业活性炭吸附性能

Table 1 Adsorptive capacity indicators for commercial activated carbons

炭 型	苯酚值	碘值	甲基蓝值	丹宁酸值
太西柱形炭 ZJ-15	76.3	933	256	14.9
太西破碎炭 8×30	74.6	902	204	8.10
华辉破碎炭	74.8	887	272	95.8
新华破碎炭 PJ8×30	77.6	1017	254	50.9
华理柱形设备科炭	61.9	543	<150	33.3
上海破碎果壳炭	113	1012	292	113
上海破碎椰壳炭	109	1202	327	16.4
上海柱形炭 18#	81.9	910	225	7.73
上海柱形炭 18#II	77.1	1068	243	9.23
上海破碎原煤炭	81.0	1114	313	42.3
上海破碎果壳炭专用	111	1033	307	105
上海破碎椰壳 YK-2	131	999	164	13.2
上海柱形炭 Φ 1.5mm	81.6	981	290	10.3
上海粉状木质炭 A	101	989	293	39.3
上海粉状木质炭 B (氯化锌活化)	38.2	1096	343	126
上海粉状木质炭 C (磷酸活化)	43.6	879	241	151
南京林化所粉状木质炭 A	42.6	1059	304	38.8
南京林化所粉状木质炭 B (磷酸活化)	24.4	805	334	205

注: 未注明材质的炭型均为煤质炭,未注明活化方式的均是水蒸气活化, II 表示同炭型第二批样品

Unico UV200型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司);7900型气相色谱仪(天美科技有限公司);ASAP 2020M物理吸附测定仪(Micromeritics);ES-810 型 计 量 泵 (易 威 奇 泵 业);BSZ-160改进型自动采样器(上海沪西分析仪器厂).

1.2 分析方法

水样中碘、苯酚、甲基蓝、丹宁酸、硝基苯、BPA、腐殖酸浓度利用分光光度法分别在波长 600,268,613,275,268.5,276,254nm 处检测.水样中 MTBE 采用气相色谱法分析,采取直接进样方式,MTBE 保留时间约为 0.5min,检测下限为 0.5mg/L^[7-8].

pH_{pzc} 表示颗粒表面零电荷时的 pH 值,采用质量滴定法测定^[9].

1.3 指标测定方法

炭样预处理:采用咖啡研磨机将活性炭样品快速打碎成粉末状,筛分取得 180 目以下炭颗粒.用去离子水清洗至洗炭水 pH 值没有明显变化,最后在 105℃干燥 12h,存放在干燥器内备用^[6].

根据前期实验结果,为使溶液和活性炭充分接触,除吸附速度较快的碘(手工摇动 2min^[10])外,振荡方式采用滚动旋转方法,苯酚、甲基蓝、丹宁酸 5r/min 分别摇动 2,8,12h.

1.4 吸附容量与穿透实验方法

硝基苯、BPA、MTBE 和腐殖酸的吸附容量测试方法参考苯酚、丹宁酸值测试,所用的转动时间分别为 12,21,4,65h.所采用穿透实验方法为微型快速穿透技术(MCRB)^[4,7].

2 结果与讨论

2.1 对于指标孔径大小的表征

依照 IUPAC 活性炭孔径分类标准:大孔直径 >50nm;中孔直径为 2~50nm;微孔直径<2nm^[1].活性炭中的小微孔对于一些水中常见的大分子有机污染物来说过于细小,无法到达,所以相比 BET 比表面积等参数,碘值、苯酚值、甲基蓝值、丹宁酸值 4 个指标更能反映活性炭对于水中污染物的实际吸附能力.

碘、甲基蓝表征的孔径大小分别为 1.0^[1,11], 1.5^[11]nm 左右.按照立体效应,分子直径应和表征的孔径之间呈现一定倍数关系(1.3~1.8^[12]或 1.7~6^[13]).碘和甲基蓝的分子直径大致分别为 0.53nm^[14], 0.8~0.9nm^[1],符合 1.7~1.8 的倍数关系.由于苯酚

和丹宁酸的分子直径在 0.6~0.8nm,1.6nm 左右,其表征的孔径范围应在 1.0,2.8nm 左右^[15-17].

由 BET 测试数据中得知,上海破碎椰壳炭、上海破碎果壳炭、上海柱形炭 18# 和华理柱形设备科炭的比表面积分别为 1117,1039,960,612m²/g,这和表 1 中碘值的顺序相符.由图 1a 也可以看出相同的顺序,说明碘可达到活性炭中部分微孔,能够表征孔径略大于 1.0nm 的微孔发达程度及活性炭比表面积.

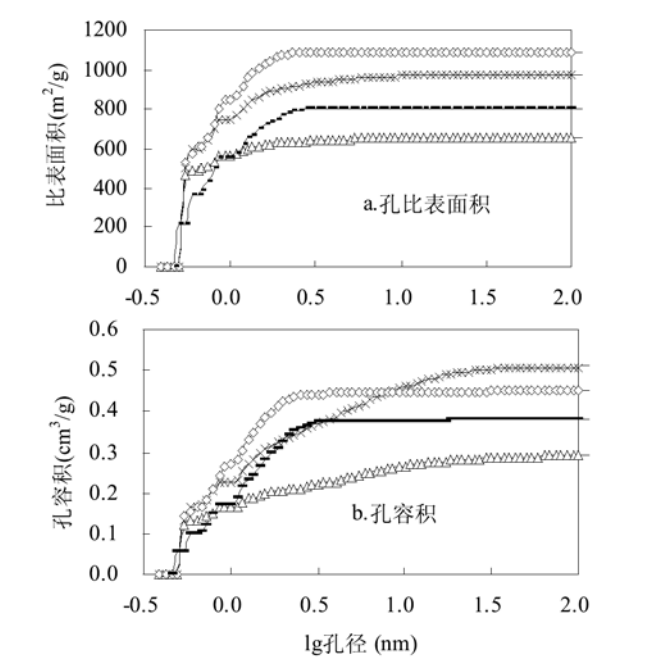


图 1 孔比表面积与孔容积分布
Fig.1 Distribution of cumulative surface area and cumulative pore volume
—×— 上海破碎果壳炭 —△— 华理柱形设备科炭
—◇— 上海破碎椰壳炭 ——— 上海柱形炭 18#

由图 1 可见,上海破碎椰壳炭中>2.0nm 的微孔十分匮乏,但其甲基蓝值却很高,表明甲基蓝分子可以顺利到达<2.0nm 的微孔,甲基蓝可以代表>1.5nm 的微孔和小、中孔发达程度,表征活性炭对于中型分子的吸附性能.对于>2.8nm 的中孔,上海破碎果壳炭仍具备有较大的孔容积.其次是华理柱形设备科炭,而上海破碎椰壳炭和上海柱形炭 18# 则缺少这类中孔.此顺序和 4 种炭的丹宁酸值一致,说明丹宁酸值可以表征活性炭中>2.8nm 左右的中孔数量,可以表征活性炭对于大

型分子的吸附能力.
2.2 对于表面化学性质的表征

苯酚能到达直径 1.0nm 以内的微孔,与碘一样可以代表水中小分子吸附质.许多活性炭的苯酚值与碘值大小顺序并不一致,这是由于活性炭的吸附容量还取决于其表面化学性质^[1].活性炭表面氧化程度的增加会引起 pH_{pzc} 的降低^[18].实验测得上海破碎果壳炭专用、上海破碎椰壳、上海破碎原煤、华理柱形设备科炭和上海粉状木质炭 C 的 pH_{pzc} 分别为 10.2,9.9,9.6,8.5 和 4.0,与其苯酚值顺序一致.表明苯酚值可以表征活性炭表面化学性质,随着表面酸性氧化基团数量的增加,活性炭对于苯酚的吸附性能下降.

苯酚在活性炭表面化学吸附的机理仍未有定论,可能的解释是活性炭表面 π 键与苯酚苯环之间的色散力^[19]或是活性炭表面非酸性氧化基团与苯环之间的电子供给作用^[1].但可以肯定的是,此过程和化合物苯环上的 π 键有着密切关系,且苯环上不同的取代基可能影响活性炭对化合物的吸附能力,如硝基具有吸电子性,可以降低苯环上 π 键电子云密度,从而增强活性炭对其吸附能力,而羟基则具有推电子性,起到相反的作用.

由图 2 可见,各类活性炭对于硝基苯的吸附性能顺序均和苯酚值大小顺序相一致,而与碘值没有相关性.且硝基苯的吸附容量均高于苯酚,这证明了活性炭对于该类物质的吸附确与其苯环上的 π 键有关.对于硝基苯的 MCRB 结果(图 3)也显示,各活性炭发生穿透(5%*C*₀ 计)顺序均与苯酚值顺序一致,证实了苯酚值的预测价值.

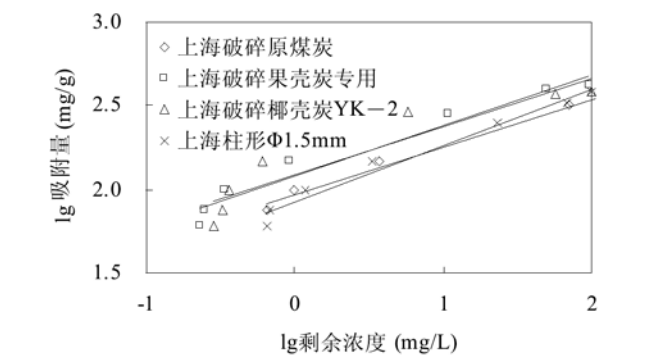


图 2 硝基苯吸附等温线
Fig.2 Adsorption isotherms for nitrobenzene

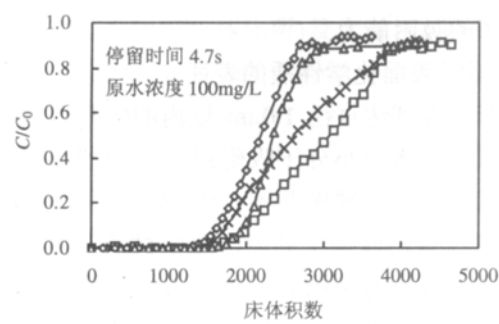


图3 硝基苯 MCRB 穿透曲线

Fig.3 MCRB breakthrough curves for nitrobenzene

—□— 上海破碎椰壳炭 YK-2 —×— 上海柱形Φ1.5mm
—◇— 上海破碎原煤炭 —△— 上海破碎果壳炭专用

活性炭对于苯酚的吸附性能还可能与水中极性有机小分子物质存在一定相关性,说明活性炭表面酸性氧化基团数量对于极性小分子的吸附也有重要影响,氧化基团的增加会降低活性炭对该类物质的吸附性能^[1].MTBE(分子量 88)水中的溶解度高达 51000mg/L,图 4 显示在 2 种初始浓度(10,25mg/L)下,各活性炭样本对于 MTBE 的吸附性能与苯酚值顺序一致.MTBE 的 MCRB 穿透曲线(图 5)也进一步显示,苯酚值高的活性炭在处理过程中表现出对 MTBE 更好的吸附性能.苯酚值所包含的活性炭表面化学信息对预测此类小分子在活性炭上的吸附有参考价值.

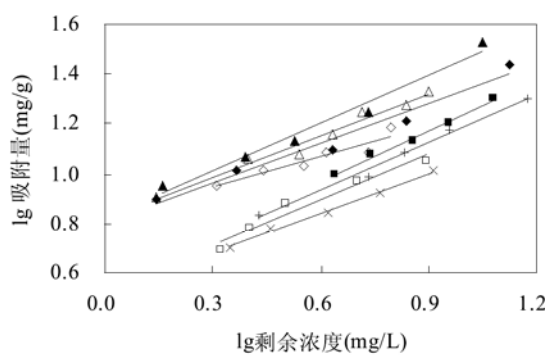


图4 MTBE 吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms for MTBE

□ 上海破碎原煤炭(10mg/L) △ 上海破碎椰壳炭 YK-2(10mg/L)
◇ 上海破碎果壳炭专用(10mg/L) × 上海柱形炭 18#11(10mg/L)
■ 上海破碎原煤炭(25mg/L) + 上海柱形炭 18#11(25mg/L)
▲ 上海破碎椰壳炭 YK-2(25mg/L)
◆ 上海破碎果壳炭专用(25mg/L)

利用苯酚值所蕴涵的这一表面化学信息,还可分析活化过程对活性炭性能的影响.表 1 显示以木材为原料的活性炭可以比煤炭形成更多的大型中孔(丹宁酸值较高);使用水蒸气活化相比化学法,可以形成更多的小微孔,而中孔较少.同时炭表面的氧化程度也较低,这表现为上海粉状木质炭 A 和南京林化所粉状木质炭 A 相比同系列的化学法活性炭,苯酚值相对较高.磷酸活化和氯化锌活化的活性炭苯酚值差别不大,均可以形成较多的大型中孔(丹宁酸值),说明磷酸活化可以替代氯化锌活化成为一种低污染活化方法.

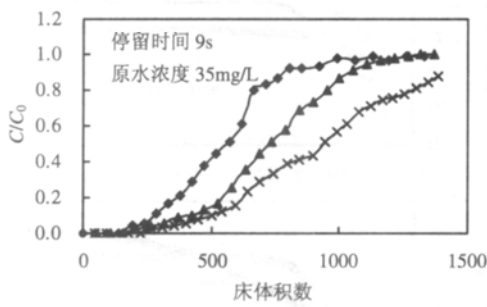


图5 MTBE 的 MCRB 穿透曲线

Fig.5 MCRB curves for MTBE

—×— 上海破碎椰壳炭 YK-2 —▲— 上海破碎果壳炭专用
—◆— 上海破碎原煤炭

2.3 适用范围与应用方法

在应用性能指标时,当在水中含有中、大型有机物分子,孔径分布对吸附影响最大,应首先考虑炭孔径分布对于分子的屏蔽作用,即优先考察丹宁酸和甲基蓝值.当水中仅含有一些小分子有机物时,活性炭的表面化学性质对吸附的影响更大.若水中主要含芳环类或极性小分子,苯酚值可能比碘值更能反映活性炭的实际吸附性能(图 2~图 5).此时可按水中分子极性和结构的不同,参考苯酚值或碘值进行选炭.

现有研究^[4-5,8]已用多个小型和中型污染物分子对上述使用方法的有效性进行了验证.为进一步验证指标数据的适用范围,对于典型的环境激素 BPA(分子量 228)及表征水中三卤甲烷 (THM)等前驱物的腐殖酸(分子量 10³~10⁵)进行

吸附容量测试.BPA 为中、小型分子有机物,水中溶解度低(120mg/L, 25℃),易吸附.故相比活性炭表面化学基团数量,孔径分布对其吸附影响更大,且其分子较甲基蓝小,所以碘值比苯酚值、甲基蓝值更适合预测该类化合物的吸附性能.由图 6 可见,各炭样对于 BPA 的吸附性能确与碘值顺序一致.吸附腐殖酸这类大型分子时,孔径分布对吸附占主导影响.图 7 结果表明,各活性炭对于腐殖酸这类大型分子的吸附能力与丹宁酸值一致,证明了指标数据的适用性和可信性.说明其相比使用其他个别指标更能准确反映活性炭对于水中各类不同大小有机分子的吸附性能,全面体现活性炭在水处理领域的吸附能力.

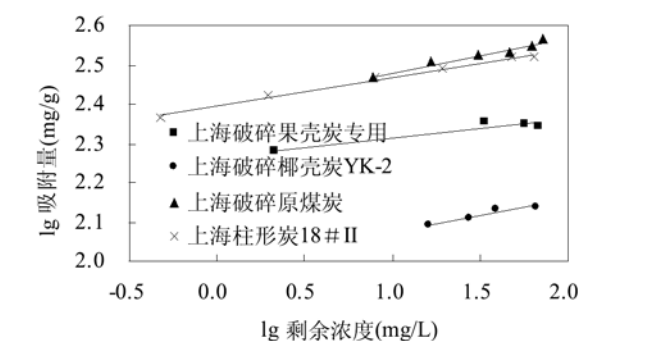


图 6 BPA 吸附等温线
Fig.6 Adsorption isotherms for BPA

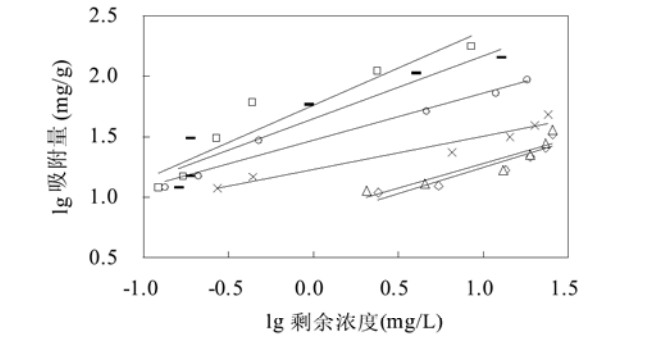


图 7 腐殖酸吸附等温线
Fig.7 Adsorption isotherms for humic acid

◇ 太西柱形炭 ZJ-15 □ 上海破碎果壳炭 △ 太西破碎炭 8×30
× 上海破碎椰壳炭 - 华辉破碎炭 ○ 新华破碎炭 PJ8×30

2.4 应用实例

为进一步验证四指标体系在实际选炭工作中的作用,针对上海焦化厂生化出水进行了选炭实验.焦化生化出水中含有难生物降解杂环化合

物及大分子的生化代谢产物,因此选取甲基蓝值和丹宁酸值较大的破碎原煤炭和果壳炭专用,并以此二值均较小的椰壳炭 YK-2 作为对照.

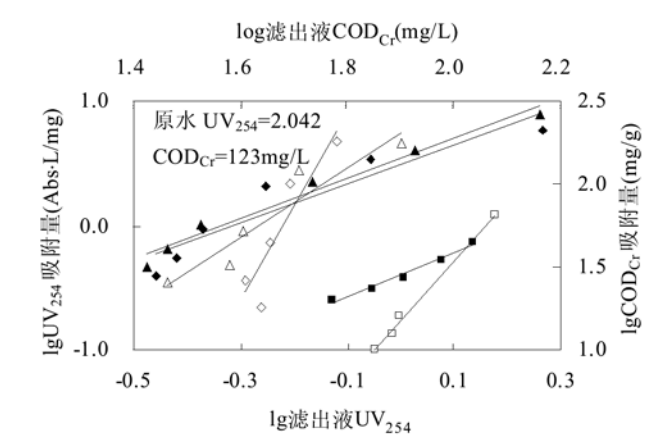


图 8 焦化生化出水吸附等温线
Fig.8 adsorption isotherms for the secondary effluent from a coking plant

◆ 上海破碎果壳炭专用(UV₂₅₄) ■ 上海破碎椰壳炭 YK-2(UV₂₅₄)
▲ 上海破碎原煤炭(UV₂₅₄) ◇ 上海破碎果壳炭专用(COD_{Cr})
□ 上海破碎椰壳炭 YK-2(COD_{Cr}) △ 上海破碎原煤炭(COD_{Cr})

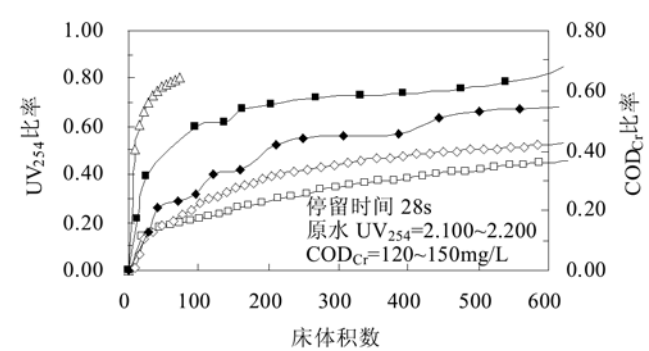


图 9 焦化生化出水 MCRB 穿透曲线
Fig.9 MCRB breakthrough curves for the secondary effluent from a coking plant

—□— 上海破碎果壳炭专用(UV₂₅₄) —◇— 上海破碎原煤炭 (UV₂₅₄) —△— 上海破碎椰壳炭 YK-2(UV₂₅₄) —■— 上海破碎果壳炭专用(COD_{Cr}) —◆— 上海破碎原煤炭(COD_{Cr})

由图 8 可见,不管是 UV₂₅₄ 还是 COD_{Cr},椰壳炭 YK-2 的吸附等温线明显低于其他 2 种炭,而原煤和果壳炭的吸附能力相差不大.MCRB 结果(图 9)也证实椰壳炭确不适合处理含大分子污染物的焦化废水,果壳炭对于 UV₂₅₄ 的实际处理能力优于原煤,与丹宁酸值顺序一致,说明该类生化

出水中确含有大分子的杂环物质;而此二炭对于 COD_{Cr} 的处理能力顺序则正好相反,符合甲基蓝值与碘值顺序.在实际处理过程中,可以结合实际情况添加预处理单元,根据处理目的和成本因素选出最佳炭型^[20].

3 结论

3.1 在四指标组成的选炭技术中,碘值可以体现活性炭略 $>1.0\text{nm}$ 微孔的发达程度,甲基蓝值则代表孔径 $>1.5\text{nm}$ 的微孔和中孔发达程度,体现了活性炭对于中、小型分子的吸附性能,而丹宁酸值代表直径 $>2.8\text{nm}$ 左右的中孔数量,表示对一些大型染料分子和天然大分子的吸附性能.

3.2 苯酚能到达 1.0nm 以内的微孔,同时可体现活性炭表面化学信息,表征活性炭对于小分子芳环类和极性有机物的吸附能力.

3.3 不同的活化方式对于活性炭性能将产生巨大影响.使用水蒸气活化相比化学法,可以产成更多的微孔,同时炭表面的氧化程度也较低,但不容易形成中孔.

3.4 活性炭吸附技术应用于去除水中大、中型分子时,孔径分布起到关键的作用,此时应参考丹宁酸、甲基蓝乃至碘值;而对于可以直接达到微孔的小分子有机物,可视组成成分与极性不同,分别依苯酚值或碘值选炭.

3.5 通过硝基苯,BPA,MTBE,腐殖酸以及焦化厂二级生化出水的吸附实验,进一步验证了四指标的功用和使用方法,证明其可切实提高选炭效率,增加活性炭水处理工艺的效益.

参考文献:

- [1] Roop Chand Bansal, Meenakshi Goyal. Activated carbon adsorption [M]. Boca Raton: Taylor and Francis/CRC Press, 2005.
- [2] 丁桓如,闻人勤,吕世政,等.水处理活性炭的选择 [J]. 华东电力,1999,2:43-46.
- [3] 伍海辉,高乃云,朱 巍,等.颗粒活性炭的特性参数与吸附性能的关系试验 [J]. 工业用水与废水,2005,36(4):51-54.
- [4] 应维琪,常启刚,张 巍.简易水处理活性炭的选择和应用方法 [J]. 环境污染与防治,2005,27(6):430-439.
- [5] 张 巍,常启刚,应维琪,等.新型水处理活性炭选型技术 [J]. 环

境污染与防治,2006,28(7):499-503.

- [6] Ying Wei-chi, Zhang Wei, Chang Qi-gang, *et al.* Improved methods for carbon adsorption studies for water and wastewater treatment [J]. Environmental Progress, 2006,25(2):110-120.
- [7] 常启刚,应维琪,张 巍,等.活性炭应用测试新技术—微型快速穿透实验 [J]. 中国环境科学,2006,26(3):275-279.
- [8] Ying Wei-chi, Michael E Tucker. Selecting activated carbon for adsorption treatment [A]. 44th Purdue industrial waste conference proceedings [C]. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers Inc., 1990.313-324.
- [9] Joong S Noh, James A Schwarz. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1988,130(1):157-164.
- [10] D 4607-94, Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, Annual box of ASTM standards [S].
- [11] 高尚愚,左宋林,周建斌,等.几种活性炭的常规性质及孔隙性质的研究 [J]. 林产化学与工业,1999,19(1):18-22.
- [12] Li Lei, Patricia A Quinlivan, Detlef R U Knappe. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution [J]. Carbon, 2002,40:2085-2100.
- [13] 王占生,刘文君.微污染源饮用水处理 [M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [14] 芮 旻,伍海辉,朱 斌,等.饮用水深度处理中活性炭的筛选试验研究 [J]. 给水排水,2005,31(1):27-32.
- [15] Hsieh Chien-To, Teng Hsisheng. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions [J]. Carbon, 2000,38:863-869.
- [16] Martin R. Activated carbon product selection for water and wastewater treatment [J]. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1980,19:435-441.
- [17] David O Cooney. Adsorption design for wastewater treatment [M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1998.
- [18] Marcus Franz, Hassan A Arafat, Neville G Pinto. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon [J]. Carbon, 2000,38, 1801-1819.
- [19] Jung Min-Woo, Ahn Kyu-Hong, Lee Yonghun, *et al.* Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons(GAC) [J]. Microchemical Journal, 2001,70:123-131.
- [20] 蒋文新,张 巍,常启刚,等.焦化厂生化出水回用可行性研究 [A]. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集 [C]. 北京:中国环境科学出版社,2006.2276-2282.

作者简介: 张 巍(1981-),男,上海人,华东理工大学博士研究生,主要研究方向为水污染控制.发表论文 5 篇.