

活性炭纤维去除水中有机微污染物的效果*

孙治荣¹, 范延臻, 李军², 王宝贞 (哈尔滨建筑大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 采用4种活性炭纤维(ACF)作为吸附剂,对水中 CHCl_3 、 CCl_4 、高锰酸钾指数 COD_{Mn} 、紫外吸光值 $E_{\text{UV}254}$ 等有机微污染物的去除进行了初步研究,并与ZJ-15型颗粒活性炭(GAC)进行了对比。吸附等温线的结果表明,ACF3对 CHCl_3 的去除效果最好,当 CHCl_3 的平衡浓度为 $60\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,ACF3对 CHCl_3 的吸附容量为 $212\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;GAC对 CCl_4 的去除效果最好,当 CCl_4 的平衡浓度为 $3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,GAC对 CCl_4 的吸附容量为 $0.83\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;GAC及ACF1对 COD_{Mn} 、 $E_{\text{UV}254}$ 有较好的去除效果,当 COD_{Mn} 的平衡浓度为 $2.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,GAC及ACF1对 COD_{Mn} 的吸附容量分别为 $2.16\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.98\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,当 $E_{\text{UV}254}$ 的平衡浓度为0.05时,GAC及ACF1对 $E_{\text{UV}254}$ 的吸附容量分别为 0.32g^{-1} 和 0.15g^{-1} 。

关键词: 活性炭纤维; 颗粒活性炭; 饮用水; 吸附等温线

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0101-03

The Removal of Micropollutants in Water by Activated Carbon Fiber

Sun Zhirong, Fan Yanzhen, Li Jun, Wang Baozhen (School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin University of Architecture & Engineering, Harbin 150090, China)

Abstract: The removal of micropollutants in water such as CHCl_3 , CCl_4 , COD_{Mn} and $E_{\text{UV}254}$ by four type of activated carbon fiber (ACF) was studied in the paper and also compared with ZJ-15 type GAC. Absorption isotherm results show that good removal efficiency of CHCl_3 can be obtained by ACF3 and its absorption capacity is $212\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ when the equilibrium concentration of CHCl_3 is $60\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Good removal efficiency of CCl_4 can be obtained by GAC and its absorption capacity is $0.83\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ when the equilibrium concentration of CCl_4 is $3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Good removal efficiency of COD_{Mn} and $E_{\text{UV}254}$ can be obtained by GAC and ACF1. The absorption capacity of GAC and ACF1 for COD_{Mn} is $2.16\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.98\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively when the equilibrium concentration of COD_{Mn} is $2.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and for $E_{\text{UV}254}$ is 0.32g^{-1} and 0.15g^{-1} respectively when the equilibrium concentration of $E_{\text{UV}254}$ is 0.05.

Keywords: activated carbon fiber; granular activated carbon; drinking water; absorption isotherm

活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)是一种新型、高效吸附材料,为有机炭纤维经活化处理后制成。它具有发达的微孔结构,巨大的比表面积,众多的官能团,其微孔直径主要介于 $10\sim 25\text{\AA}$ 之间,使其有效吸附表面积和微孔容积均大大超出颗粒活性炭(granular activated carbon, GAC),吸附容量大增。吸附质可直接在暴露于纤维表面的微孔上进行吸附和脱附,因此吸附速率较GAC快得多,且再生时也易脱附。同样的原因,对于低浓度以至痕量吸附质的吸附效果较GAC更好。因此,在处理低浓度污染物质时,ACF能发挥更大的作用^[1]。随着经济的发展,以有机污染为代表的水源水污染日趋严重^[2]。传统的水处理工艺去除溶解性有机物的效率极低;另一方面,加氯消毒虽然杀灭了水中的细菌,但氯与水中的有机物结合会产生大量的有机氯化物,不仅原水中的有机致突变物不能去除,反而成倍增加^[3-6]。本文以4种ACF作为吸附剂,对水中 CHCl_3 、 CCl_4 、 COD_{Mn} 和 $E_{\text{UV}254}$ 等有机微污染物指标的去除进行了研究。

1 实验

1.1 实验材料及仪器设备

吸附剂材料 选用4种活性炭纤维材料ACF1(鞍山产粘胶基)、ACF2(沈阳产粘胶基)、ACF3(太原产粘胶基)、ACF4(沈阳产丙烯腈基)及一种颗粒活性炭(ZJ-15型GAC)。

吸附剂材料在实验前需预处理 将吸附剂材料在蒸馏水中煮沸2h,然后用大量蒸馏水冲洗,以除去其中的水溶性和挥发性杂质,再在 120°C 下烘干24h,取出研碎,再烘干24h,装入干燥器中待用。

试剂 三氯甲烷,四氯化碳,高锰酸钾,草酸(均为分析纯试剂)。

仪器 SQ-203微计算机化气相色谱仪;752紫外光栅分光光度计;HJ-4型多头磁力搅拌器;TDW系列2002型控温仪;电热恒温水浴锅。

1.2 实验装置

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目

作者简介: 孙治荣(1969-),女,博士后,副教授,主要从事水污染控制、少污染工艺及废物资源化的理论与应用研究。

收稿日期: 1999-12-30

* 现在北京工业大学环境与能源工程学院工作(100022)

实验装置如图 1 所示。

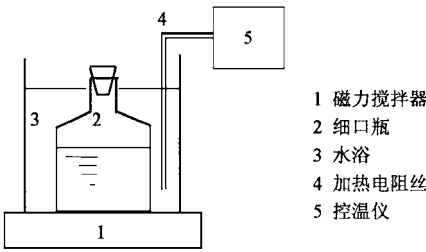


图 1 吸附速率及吸附等温线测试实验装置

1.3 实验方法

(1) 去除 CHCl_3 、 CCl_4 配制一定量的含 CHCl_3 $200\mu\text{g/L}$ 左右、 CCl_4 $20\mu\text{g/L}$ 的溶液作为原水。称取 10mg 吸附剂，放入细口瓶中，加入 50mL 原水，盖上内衬铝箔的医用胶塞，将细口瓶放入 35°C 的恒温水浴中，并用磁力搅拌器搅拌，每隔一定时间，取样测其浓度，一直至吸附达到平衡，测其吸附平衡时间。

称取某种 ACF 或 GAC 10mg 、 20mg 、 30mg 、 40mg 、 50mg 、 60mg 、 70mg ，依次放入细口瓶中，加入原水 50mL ，盖上衬有铝箔的医用胶塞，放入 35°C 的恒温水浴中，并用磁力搅拌器搅拌，为使吸附达平衡，每个样品均在 2h 后取样测试，以获得其吸附等温线。

(2) 去除 COD_{Mn} 、 $E_{\text{UV}254}$ 以自来水为原水，准确称取某种炭 5mg 、 10mg 、 20mg 、 30mg 、 30mg 、 50mg ，依次放入细口瓶中，加入 100mL 原水，放入 20°C 恒温水浴中，并用磁力搅拌器搅拌。为使吸附达平衡，每个样品均在 2h 后取样测试，以获得吸附等温线。

1.4 分析方法

CHCl_3 、 CCl_4 采用 GB 5749-85 中的顶空气相色谱法测定；

COD_{Mn} 采用国家环保局编《水和废水分析监测方法》(第三版, 1997) 的分析方法

2 结果与讨论

2.1 对 CHCl_3 的吸附

5 种吸附剂对 CHCl_3 的吸附见图 2，各自对 CHCl_3 吸附的平衡时间分别为 ACF1 50min 、ACF2 20min 、ACF3 20min 、ACF4 30min 、GAC 110min ，说明 4 种 ACF 对 CHCl_3 的吸附速率远远大于 GAC。

Freundlich ($q = kc^{1/n}$) 对 CHCl_3 吸附等温线实验数据的拟合结果见表 1。

实验结果表明，当平衡浓度为 $60\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\lg c = 1.7781$) 时，5 种吸附剂对 CHCl_3 的去除效果顺序为 $\text{ACF3} > \text{ACF2} > \text{GAC} > \text{ACF1} > \text{ACF4}$ ，此时 ACF3 对 CHCl_3 的吸附容量为 $212\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。ACF4 适用于对平

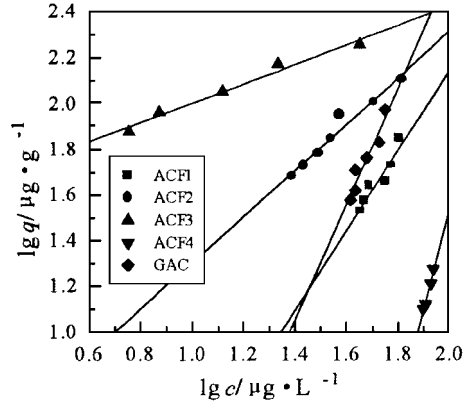


图 2 5 种吸附剂对三氯甲烷的吸附等温线
平衡浓度要求高的水中 CHCl_3 的去除。

表 1 拟合结果

吸附剂	k	$1/n$	r
ACF1	0.04512	1.7422	0.9402
ACF2	1.9787	1.0058	0.9790
ACF3	38.4769	0.4163	0.9889
ACF4	6.2647×10^{-8}	4.3677	0.9862
GAC	3.4166×10^{-3}	2.5132	0.9567

2.2 对 CCl_4 的吸附

4 种吸附剂对 CCl_4 的吸附见图 3，各自对 CCl_4 吸附的平衡时间分别为 ACF1 50min 、ACF2 40min 、ACF3 20min 、GAC 110min ，说明 ACF 对 CCl_4 的吸附速率远远大于 GAC。

在进行 ACF4 的实验中，出水中的 CCl_4 浓度高出原水，说明这种炭纤维中有 CCl_4 溶出，因此未测得其数据，也说明 ACF4 不适宜用作水处理用的吸附剂。

实验结果表明，当平衡浓度为 $3\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\lg c = 0.4771$) 时，4 种吸附剂对 CCl_4 的去除效果顺序为 $\text{GAC} > \text{ACF1} > \text{ACF3} > \text{ACF2}$ ，此时 GAC 对 CCl_4 的吸附容量为 $0.83\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。ACF2、ACF3 适用于对平衡浓

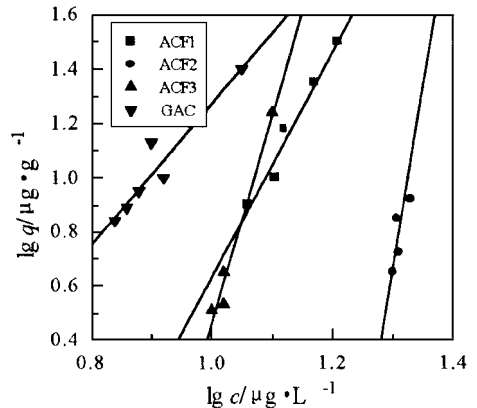


图 3 4 种吸附剂对 CCl_4 的吸附等温线

度要求高的水中 CCl₄ 的去除。

Freundlich ($q = kc^{1/n}$) 对 CCl₄ 吸附等温线实验数据的拟合结果见表 2。

表 2 拟合结果

吸附剂	<i>k</i>	1/ <i>n</i>	<i>r</i>
ACF1	3.1528 × 10 ⁻⁴	4.1226	0.9930
ACF2	1.4907 × 10 ⁻¹⁶	12.6750	0.9202
ACF3	1.7803 × 10 ⁻⁷	7.2051	0.9915
GAC	0.04674	2.6206	0.9685

2.3 对 COD_{Mn} 的去除

5 种吸附剂对 COD_{Mn} 的去除见图 4。

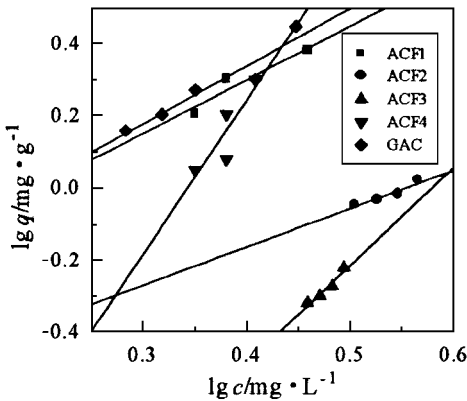


图 4 5 种吸附剂对 COD_{Mn} 的吸附等温线

实验结果表明, 当平衡浓度为 2.5 mg · L⁻¹ (lg c = 0.3979) 时, 5 种吸附剂对 COD_{Mn} 的去除效果顺序为 GAC > ACF1 > ACF4 > ACF2 > ACF3, 此时 GAC 及 ACF1 对 COD_{Mn} 的吸附容量分别为 2.16 mg · g⁻¹ 及 1.98 mg · g⁻¹. ACF3 及 ACF4 适用于对平衡浓度要求高的水中 COD_{Mn} 的去除。

Freundlich ($q = kc^{1/n}$) 对 COD_{Mn} 吸附等温线实验数据的拟合结果见表 3。

表 3 拟合结果

吸附剂	<i>k</i>	1/ <i>n</i>	<i>r</i>
ACF1	0.5071	1.4876	0.9516
ACF2	0.2569	1.0659	0.9543
ACF3	0.02591	2.7422	0.9702
ACF4	0.03301	4.3186	0.8791
GAC	0.4998	1.5982	0.9597

2.4 对 E_{UV254} 的去除

5 种吸附剂对 E_{UV254} 的去除见图 5。

Freundlich ($q = kc^{1/n}$) 对 E_{UV254} 吸附等温线实验数据的拟合结果见表 4。

实验结果表明, 当平衡浓度为 0.05 (lg c = -1.3010) 时, 5 种吸附剂对 E_{UV254} 的去除效果顺序为 GAC > ACF1 > ACF4 > ACF3 > ACF2, 此时 GAC 及 ACF1 对 E_{UV254} 的吸附容量分别为 0.32 g⁻¹ 及 0.15 g⁻¹。

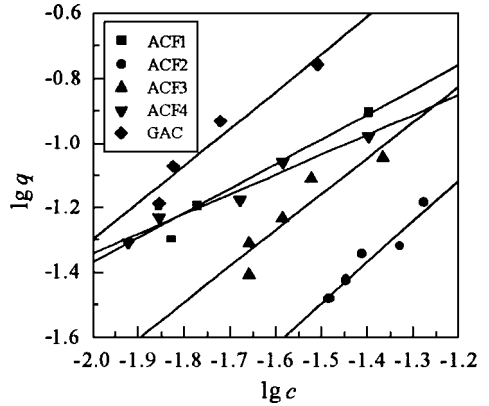


图 5 5 种吸附剂对 E_{UV254} 的吸附等温线

表 4 拟合结果

吸附剂	<i>k</i>	1/ <i>n</i>	<i>r</i>
ACF1	1.4741	0.7702	0.9517
ACF2	2.6086	1.2751	0.9606
ACF3	3.3442	1.1211	0.9212
ACF4	0.7863	0.6202	0.9812
GAC	10.0661	1.1516	0.9673

通过对 4 种 ACF 及 ZJ-15 型 GAC 的研究, 发现 ACF 对水中微污染物的去除与理论分析有异, 这可能有 2 点原因: ① 某种活性炭纤维可能只对某一污染物有特殊的吸附性能; ② 由于条件所限, 本试验选用的活性炭纤维类型较少, 应选用更多的类型进一步研究。

3 结论

ACF1 及 GAC 对 COD_{Mn}、E_{UV254}、CCl₄ 有较好的去除效果, 而 ACF3 对 CHCl₃ 的去除效果最好. 因而在饮用水的深度处理中, 可在颗粒活性炭柱之后再加一个填充有 ACF3 的纤维柱, 这样既可保证对 COD_{Mn}、E_{UV254} 等有较好的去除效果, 又可保证对 CHCl₃ 有较好的去除效果。

参考文献:

- 1 肖月竹, 赵光. 用活性炭纤维处理炼油厂废水的研究. 水处理技术, 1994, 20(3): 177~182.
- 2 Robert M Clark, Carol Ann Fronk, Benjamin W Lykins. Removing Organic Contaminants from Groundwater. Environmental Science & Technology, 1988, 22(10): 1126~1129.
- 3 黄君礼等. 饮用水中典型有机卤代物体外致突变性研究. 环境科学, 1998, 19(1): 54~57.
- 4 Richard J Miltner, Hiba M Shukairy, R Scott Summers. Disinfection By-product Formation and Control by Ozonation and Biotreatment. AWWA., 1992, 84(11): 53~62.
- 5 Luong T U, Peters C J, Perry R. Influence of Bromide and Ammonia upon the Formation of Trihalomethanes Under Water Treatment Conditions. Environmental Science & Technology, 1982, 16(8): 473~479.
- 6 Stevens A A, Moore L A, Miltner R J. Formation and Control of Non-trihalomethane Disinfection by Products. J. AWWA., 1989, 81(8): 54~60.