

张小璇,任源,韦朝海,等. 2007. 焦化废水生物处理尾水中残余有机污染物的活性炭吸附及其机理[J]. 环境科学学报, 27(7): 1113 - 1120
Zhang X X, Ren Y, Wei C H, et al. 2007. Adsorption mechanism of organic pollutants from biologically treated coking wastewater by powdered activated carbon[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(7): 1113 - 1120

焦化废水生物处理尾水中残余有机污染物的活性炭吸附及其机理

张小璇¹, 任源², 韦朝海^{1,2,*}, 陈金贵³

1. 华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640
 2. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640
 3. 广东省韶关钢铁集团有限公司焦化厂, 韶关 512123
- 收稿日期: 2006-11-02 录用日期: 2007-05-17

摘要: 采用粉末活性炭静态吸附焦化废水生物处理尾水中的 TOC 成分, 考察 pH 值、活性炭用量等因素对吸附效果的影响. 从分子结构、动力学和热力学数据等方面来判断其吸附类型和吸附速率的控制步骤, 并从理论上解析活性炭对尾水中残余有机污染物的吸附过程. 对选定的活性炭, pH 值升高对吸附有负效应; 在 TOC 浓度为 40.0 ~ 60.0 mg·L⁻¹ 的水样中投加 1.000 mg·L⁻¹ 活性炭, 吸附容量可达 (37.2 ± 7.8) mg·g⁻¹; 长链烃、苯系物、卤代物等非极性有机物和酚类等酸性有机物在 pH < 8.0 时吸附效果较好, 胺类等碱性有机物在碱性条件下易于被吸附; TOC 的吸附动力学符合拟二级动力学模型, 液膜扩散和颗粒内扩散分别是吸附初期和吸附后期的主要速率控制步骤, 吸附活化能 $E_a = 38.75$ kJ·mol⁻¹; 吸附等温线符合 Linear 方程, 说明吸附过程主要是有机污染物在活性炭与水溶液中的分配过程; 热力学参数 ΔG^0 、 ΔH^0 为负值, 表明该吸附是一个自发的放热过程. 焦化废水生物处理尾水中残留的长链烃、卤代物、多环芳烃等难降解有机物可以通过吸附法分离去除, 酚羟基、羧基等极性基团含量少的活性炭或其它非极性有机吸附剂适合于处理该类废水.

关键词: 焦化废水; 有机污染物; 粉末活性炭; 动力学; 热力学

文章编号: 0253-2468(2007)07-1113-08 中图分类号: X703 文献标识码: A

Adsorption mechanism of organic pollutants from biologically treated coking wastewater by powdered activated carbon

ZHANG Xiaoxuan¹, REN Yuan², WEI Chaohai^{1,2,*}, CHEN Jingui³

1. College of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640
2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640
3. Coke Plant of Shaoguan Iron & Steel Co., LTD, Shaoguan 512123

Received 2 November 2006; accepted 17 May 2007

Abstract: The adsorption of the organic pollutants from biologically treated coking wastewater on powdered activated carbon (PAC) was studied. The kinetics, thermodynamics, and the main factors affecting adsorption, such as pH, PAC dose and molecular structure of the pollutants were investigated. The results show that the pH value and the PAC dose play important roles in the adsorption process. Raising the pH has a negative effect on TOC removal efficiency. The TOC adsorption capacity on PAC was (37.2 ± 7.8) mg·g⁻¹ under the initial TOC concentration of 40.0 ~ 60.0 mg·L⁻¹ and a PAC dose of 1.000 mg·L⁻¹, the pH value of 6.2 ~ 7.2. Long chain alkanes, benzoid compounds, halogenated organic compounds and phenolic compounds are adsorbed well at pH < 8.00, while amines are adsorbed well under basic conditions. The kinetics data were regressed using Lagergren kinetic model and pseudo-second-order kinetic model. The activation energy was 38.75 kJ·mol⁻¹. The adsorption process fits a pseudo-second-order model and is controlled by external film diffusion at earlier stages and by intraparticle diffusion at later stages. The equilibrium data fit the linear model well, which shows that the process conformed to the mechanism of the linear model. ΔG^0 and ΔH^0 were both negative, so the adsorption is spontaneous and

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50278036)

Supported by the National Science Foundation of China (No. 50278036)

作者简介: 张小璇 (1976—), 女, 博士研究生, E-mail: zhxx1976@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: cechwei@scut.edu.cn, Tel (Fax): 020 - 87112874

Biography: ZHANG Xiaoxuan (1976—), female, E-mail: zhxx1976@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: cechwei@scut.edu.cn, Tel (Fax): 020 - 87112874

exothermic. Thus, activated carbon without carboxyl and phenolic hydroxyl or other nonpolar organic adsorbents is suitable for the treatment of wastewater containing refractory organic compounds such as long chain alkanes, halogenated organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons.

Keywords: coking wastewater; organic pollutants; powdered activated carbon; kinetics; thermodynamics

1 引言 (Introduction)

据国家冶金行业权威机构的统计,我国 90% 以上的焦化企业对焦化废水的处理效果不理想,不能达标排放. 焦化废水生化处理出水中的 COD_{Cr} 为 200 ~ 380 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Chao *et al.*, 2006), 残留了长链烃、苯系物、间甲苯酚、杂环化合物、胺类等难降解有机物 (任源等, 2006; Wang *et al.*, 2002), 这些废水回用于生产会使焦炭产品质量下降, 直接排放则对环境造成潜在危害, 因此, 焦化废水处理尾水的深度净化是一个亟待解决的课题. 针对上述问题, 目前采用的深度处理方法主要包括絮凝 (Shen, 2002)、Fenton 氧化 (Trujillo *et al.*, 2006)、活性炭吸附 (Ghose, 2002) 等; 但絮凝法会产生大量污泥, Fenton 氧化法需要调节 pH 值至 3 左右, 而活性炭吸附法操作简单、可同时吸附多种物质, 适合处理污染物种类复杂的废水. 很多学者对吸附过程进行了研究, 如 Wei (1993) 等研究了一些离子在活性炭上的多种吸附机理; Moreno - Castilla (2004) 认为, 有机分子在炭吸附剂上的吸附与静电和非静电相互作用有关, 静电作用力由吸附质和吸附剂的特性及溶液的化学性质决定, 非静电作用力由色散力和疏水性决定; Ho (1999) 等总结了 1984 ~ 1999 年间文献中描述的吸附机制, 认为很多染料/有机物和金属离子符合拟二级动力学模型. 还有研究发现, 间苯

二酚和儿茶酚在活性炭上的吸附符合 Freundlich 方程, 扩散过程是主要的速率控制步骤 (Kumar *et al.*, 2003); 苯酚在活性炭上的吸附符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程, 可以用拟二级动力学描述其吸附过程 (Mohanty *et al.*, 2005). 综合上述, 目前文献中以讨论个别化合物吸附行为的报道偏多, 而由于实际废水的吸附过程很复杂, 涉及实际废水中复杂组分有机物吸附模型的探索较少. 本文以 2 000 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 处理规模的 A/O² 实际工程生物处理尾水为研究对象, 采用静态吸附法研究粉末活性炭对其中残余有机污染物的吸附特性, 从分子结构、动力学和热力学等方面来探讨吸附过程的机理, 为实现焦化废水水回用技术提供实验与理论基础.

2 实验部分 (Materials and methods)

2.1 实验材料

选用 5 种粉末活性炭作为吸附剂, 编号 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]. 1[#]、2[#]、3[#] 活性炭分别是产自广东鸿生活性炭厂的 300、220、F-180 活性炭, 4[#] 活性炭产自天津市福晨化学试剂厂, 5[#] 活性炭产自山西新华活性炭有限公司. 使用前, 粉末活性炭用去离子水浸泡 2 h, 去除溶解性杂质, 在 105℃ 下烘 24 h, 冷却后密封于试剂瓶中备用. 常规化学试剂均为市售分析纯. 水样取自广东韶钢集团焦化厂酚氰废水处理工程二级好氧出水, 表 1 是某月水质检测结果的统计值.

表 1 水样的水质指标

Table 1 Quality of biologically treated coking wastewater

pH	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	BOD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+ - \text{N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{S}^{2-}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{CN}^- /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	挥发酚/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	色度/ 倍	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
6.20 ~ 7.20	100 ~ 380	6.0 ~ 9.0	17 ~ 30	< 0.02	< 0.50	0.20 ~ 0.50	30 ~ 60	30 ~ 50

2.2 实验仪器

1020A 型 TOC 仪 (美国 OI Analytical 公司); GC/MS-QP2010 (日本岛津); PHS-3C 精密 pH 计 (上海雷磁仪器厂); RE-52 型旋转蒸发器 (上海安亭电子仪器厂); JA1003N 电子天平 (上海天平厂); THZ-C-1 台式冷冻恒温振荡器 (江苏太仓市实验仪器厂).

2.3 实验方法

活性炭筛选采用静态实验法: 分别将 0.100 g

不同种类的活性炭加入装有 100 mL 废水的 250 mL 锥形瓶中, 在 25℃ 条件下以 120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率恒温振荡 30 min; 过滤后测定滤液中的 TOC 值, 并根据吸附前后 TOC 的变化求出活性炭的吸附量 q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

动力学实验采用定时取样法: 将一定量活性炭加入一定浓度的废水中, 在 25℃ 条件下以 120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率恒温振荡. 定时取样过滤, 测定滤液中的 TOC 值, 求出活性炭吸附量 q 随时间 t 的变化

规律.

平衡实验采用瓶点法 (the bottle - point method): 在 25℃ 条件下, 分别将不同质量的活性炭和 100 mL 废水加入 250 mL 的锥形瓶中, 恒温振荡至吸附平衡, 测定活性炭平衡吸附量 q_e 和水样中 TOC 平衡浓度 c_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 之间的关系.

2.4 分析方法

TOC 由 TOC 仪测定. GC/MS 分析条件: 色谱柱为 DB-5 (15 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 毛细管柱, 进样量为 1 μL , 分流比为 1:10. 升温程序: 40℃ 保持 5 min, 以 10℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 150℃, 保持 2 min, 再以 5℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 280℃, 保持 3 min.

3 实验结果 (Results)

3.1 活性炭的筛选

吸附剂的选择必须遵循“相似相容原理”和“孔径匹配原则”, 前者是指当吸附剂和吸附质的化学组成和结构最相似或接近时, 两者的亲和力最大, 吸附能力最强; 后者指当吸附剂内部孔道直径达到 3 ~ 6 倍吸附质分子尺寸时, 具有最佳的吸附能力 (黄文强等, 2005). 活性炭的吸附能力受活性炭种类、活化方法和吸附质性质的影响, 为此, 选择 5 种粉末活性炭按照 2.3 节中的方法进行实验研究. 由于废水中含有一些 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不能氧化的有机物 (任源等, 2006), 故选用 TOC 作为有机物的定量指标, 吸附 30 min 时 TOC 的吸附量如图 1 所示. 从图中可以看出, 1# 粉末活性炭对废水中 TOC 的吸附容量最大, 之后的实验均选用该活性炭作为吸附剂.

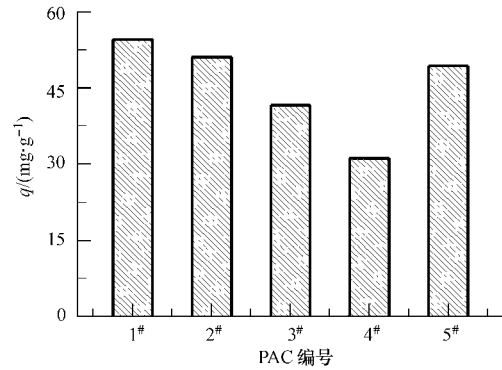


图 1 不同种类活性炭对水样中 TOC 的吸附量

Fig. 1 Adsorption capacity of TOC on different powdered activated carbon (PAC) (Initial concentration of TOC = 86.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dose of PAC = 1.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

3.2 TOC 去除率的影响因素

pH 值和活性炭用量对废水中 TOC 去除率的影响如图 2 所示. 在实验范围内, TOC 去除率随 pH 值的减小而增大, 当 $\text{pH} \leq 3.0$ 时, TOC 去除率超过 80%. 焦化废水生物处理尾水的 pH 值为 6.2 ~ 7.2, 在此 pH 值范围内, TOC 去除率为 75% 左右, 略低于 TOC 去除率的最大值; 从经济和效率的角度看, 该 pH 值范围可以满足实际工程应用的要求. 由图 2b 可知, 随着活性炭用量的增加, TOC 去除率最初迅速增大, 当活性炭量增加到 1.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TOC 去除率达到 73.7%, 此后再增加活性炭用量, TOC 去除率增加很少. 在 TOC 浓度为 40.0 ~ 60.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样中投加 1.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 活性炭, 吸附容量可达到 $(37.2 \pm 7.8) \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 因此, 在后续实验中, 不需调节 pH 值, 采用的活性炭用量为 1.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

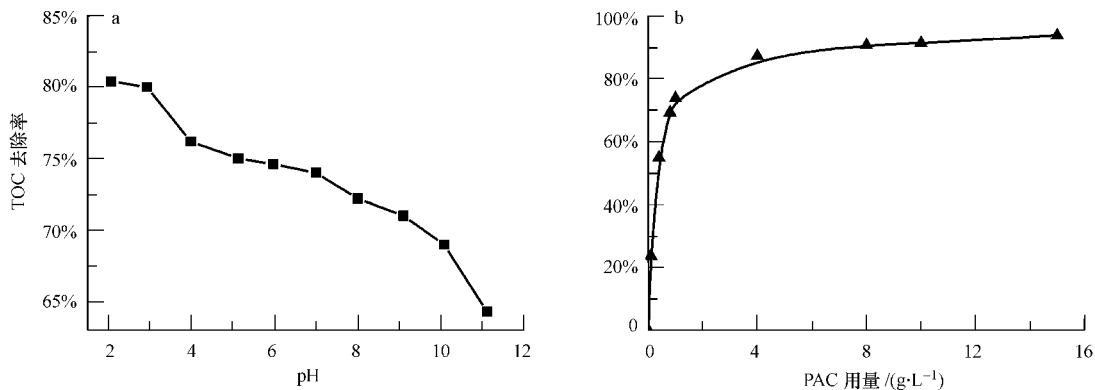


图 2 pH 值和活性炭用量对 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Effects of pH and dose of PAC on TOC removal efficiency (Experimental conditions: initial concentration = 43.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, contact time = 4.0 h; a. dose of PAC = 1.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, b. pH = 6.98)

3.3 活性炭吸附前后水样中有机物组成的变化分析

图 3 是经过活性炭吸附前后的水样的 GC/MS 分析结果. 保留时间为 9.01 ~ 9.66 min 时分离出的主要物质为酚类, 9.82 ~ 10.40 min 为长链烃, 12.51 ~ 12.88 min 为喹啉, 15.01 ~ 15.19 min 为卤化物, 23.51 ~ 23.72 min 为胺类, 22.26 ~ 23.41

min 和 23.88 ~ 25.01 min 为苯系物. 从图中可以看出, 尾水中的有机物在酸性条件下的去除效果最好, 中性条件下次之, 碱性条件下最差; 长链烃、苯系物、卤化物等非极性有机物和酚类等酸性有机物在酸性条件下的吸附效果较好, 胺类等碱性有机物在碱性条件下易于被吸附, 在中性条件下活性炭对这几类污染物均有一定的吸附.

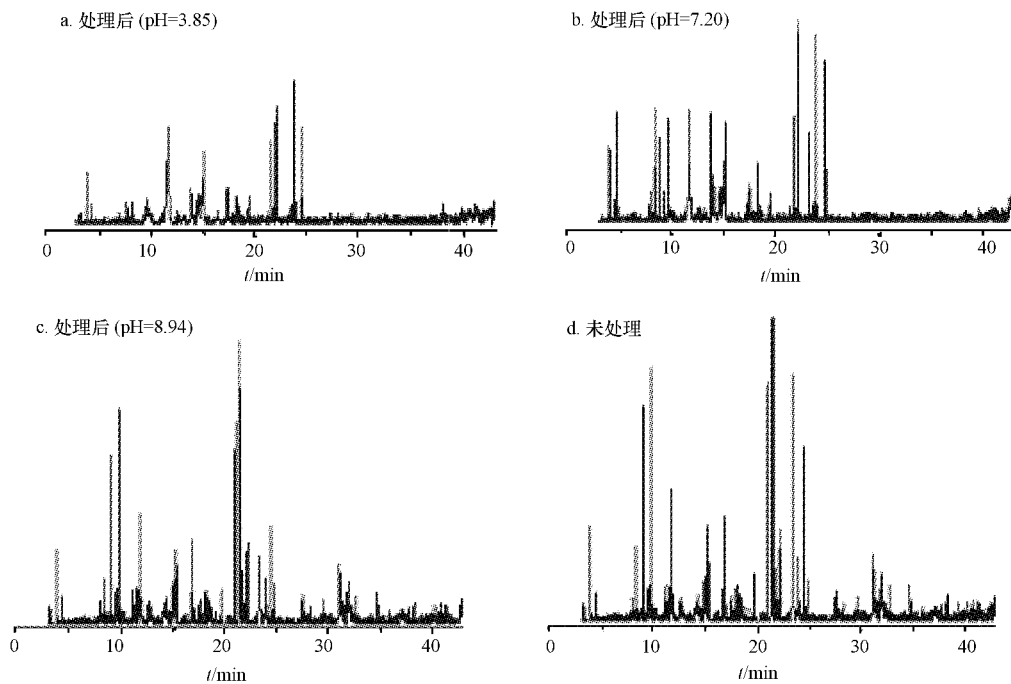


图 3 经活性炭吸附前后的水样的 GC/MS 图 (a. 在 pH = 3.85 条件下经活性炭吸附, b. 在 pH = 7.20 条件下经活性炭吸附, c. 在 pH = 8.94 条件下经活性炭吸附, d. 未经活性炭吸附的焦化废水生物处理尾水)

Fig. 3 GC/MS of coking wastewater (a. adsorbed by PAC at pH = 3.85, b. adsorbed by PAC at pH = 7.20, c. adsorbed by PAC at pH = 8.94, d. effluent of biologically treated coking wastewater)

3.4 吸附动力学

按 2.3 节中的实验方法进行吸附动力学实验, 结果如图 4 所示. 由图可以看出, 在不同的温度条件

下, 活性炭对水样中 TOC 的吸附量随吸附时间的变化规律一致, 在最初的 25 min 内, 活性炭对 TOC 的吸附量上升很快, 在 60 min 时基本达到平衡, 为使吸附过程充分平衡, 取平衡时间为 4 h. 将 4 h 的平衡吸附量数据列入表 2 中.

Lagergren 动力学方程 (拟一级动力学方程) 和拟二级动力学方程适用于表达固体吸附剂在溶液中的吸附机制 (Ho *et al.*, 1999), 它们分别可表达为:

Lagergren 动力学方程 (Lagergren, 1898):

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

拟二级动力学方程 (Ho *et al.*, 1999):

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中, k_1 (min^{-1}) 是拟一级吸附速率常数, k_2

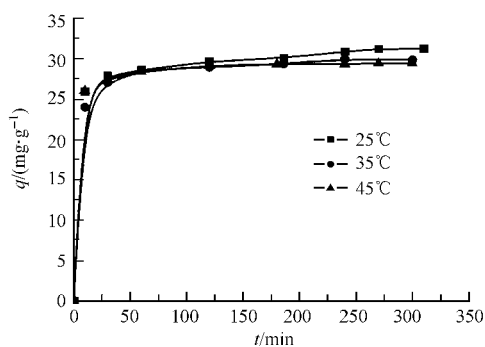


图 4 吸附时间对活性炭吸附 TOC 的影响

Fig. 4 Adsorption capacity of TOC on PAC over time

($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)是拟二级吸附速率常数.分别用方程(1)和方程(2)对图4中的实验数据进行模拟,得到图5a和图5b,拟合数据列入表2中;以 q 对 $t^{0.5}$ 、 $-\ln(1-F)$ ($F=q/q_e$)对 t 作图,得到图5c和图5d.从图5a、图5b和表2可以看出,吸附过程符合

拟二级动力学方程,根据 Arrhenius 公式 $\ln k = \ln A - E_a/RT$,以 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 作回归计算,求得该吸附过程的活化能 $E_a = 38.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

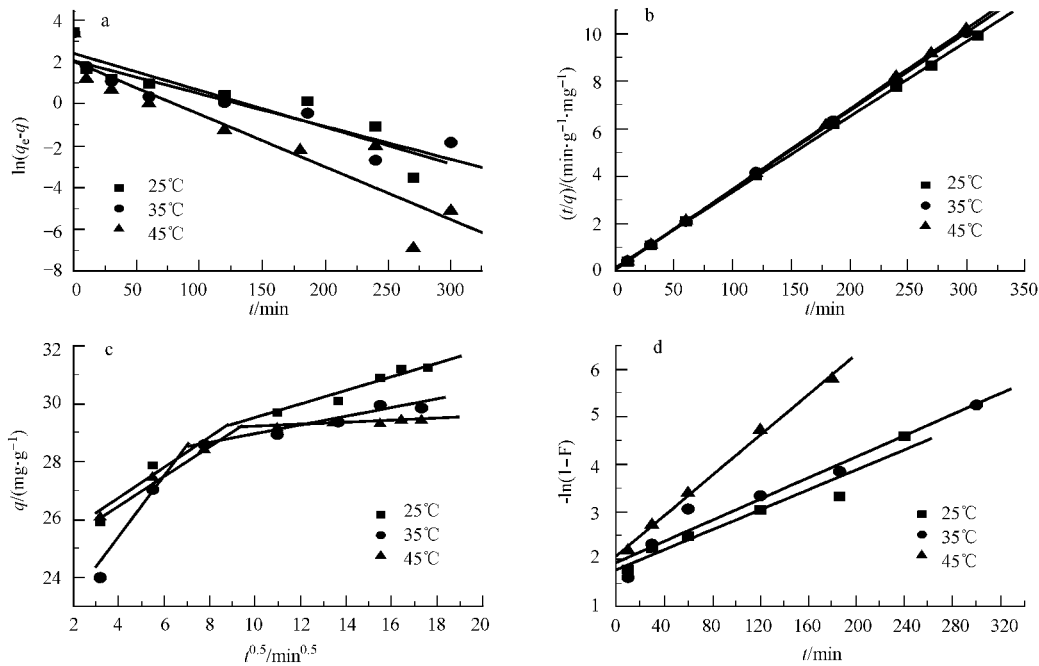


图5 活性炭吸附 TOC 的动力学(a. Lagergren 动力学模型,b. 拟二级动力学模型,c. 颗粒内扩散模型,d. 液膜扩散模型)

Fig. 5 Adsorption kinetics models of TOC on PAC (a. Lagergren model, b. pseudo-second-order model, c. intraparticle diffusion model, d. liquid film diffusion model)

表2 活性炭吸附 TOC 的动力学参数

Table 2 Kinetics parameters for the adsorption of TOC on PAC

温度 /°C	实验值 q_e /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Lagergren 动力学方程			拟二级动力学方程		
		$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$-k_1/$ min^{-1}	R^2	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
25	31.2	11.3	1.765×10^{-2}	0.832	31.6	6.226×10^{-3}	1.000
35	30.0	8.0	1.573×10^{-2}	0.833	30.2	9.257×10^{-3}	1.000
45	29.4	7.7	2.523×10^{-2}	0.856	29.6	16.692×10^{-3}	1.000

3.5 吸附平衡及吸附热力学

Langmuir 方程、Freundlich 方程和 linear 方程常用于描述吸附平衡过程,分别表达为:

Langmuir 方程:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_e a c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

Freundlich 方程:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

linear 方程:

$$q_e = K_d c_e + b \quad (5)$$

式中, a 、 q_m 、 n 、 k_F 、 b 、 K_d 均为常数; q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)是活性炭对 TOC 的单层最大吸附量; K_d 是分配系数.分别用方程(3)、(4)、(5)对吸附平衡数据进行线性回归处理,结果如图6所示,拟合参数列入表3中.

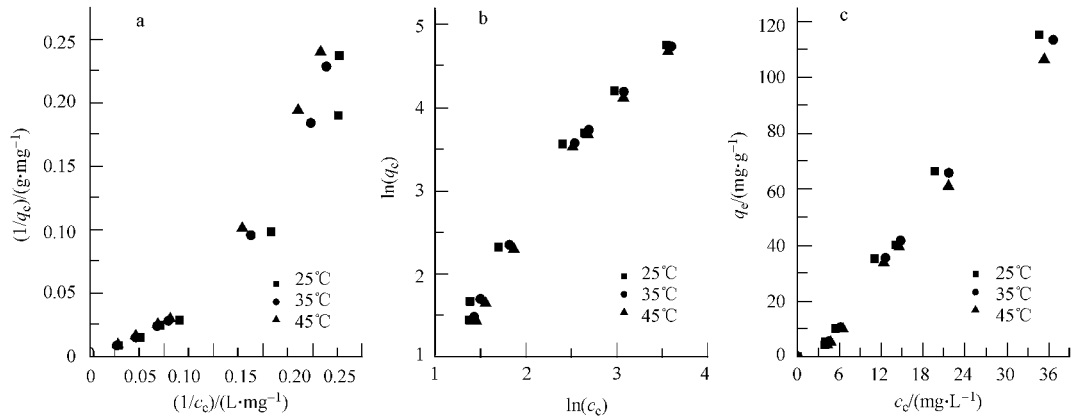


图 6 活性炭吸附焦化废水中 TOC 的等温线 (a. Langmuir 等温线, b. Freundlich 等温线, c. linear 等温线)

Fig. 6 The adsorption isotherms of TOC on PAC (a. Langmuir model, b. Freundlich model, c. linear model)

表 3 TOC 在活性炭上的吸附平衡参数

Table 3 Equilibrium parameters for the adsorption of TOC on PAC

温度 / °C	Langmuir			Freundlich			linear		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$a / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	k_F	$1/n$	R^2	K_d	$-b$	R^2
25	-25.419	-4.155×10^{-2}	0.931	0.678	1.518	0.975	3.516	6.266	0.991
35	-26.069	-3.799×10^{-2}	0.954	0.597	1.521	0.982	3.265	6.504	0.993
45	-22.614	-3.924×10^{-2}	0.959	0.493	1.572	0.98	3.169	6.983	0.991

根据公式(6) (ten Hulscher *et al.*, 1996) 和公式(7), 以 $\log K_d$ 对 $1/T$ 作回归计算, 求得该吸附过程的热力学参数, 列入表 4 中.

$$\log K_d = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303RT} \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

式中, ΔH^0 为标准吸附焓变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔS^0 为标准吸附熵变 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔG^0 为标准吸附吉布斯自由能变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为液相温度 (K).

表 4 活性炭吸附焦化废水水样中 TOC 的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of TOC on PAC

温度 / K	$-\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-\Delta H^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-\Delta S^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	3.100		
308	3.066	4.115	3.403
318	3.032		

4 讨论 (Discussion)

4.1 有机物种类及 pH 值对吸附过程的影响

分析图 3 中的实验结果可知, 焦化废水生物处理尾水中残留有长链烃、卤代物、酚类、多环芳烃等有毒难降解有机物, 在酸性条件下, 活性炭表面的少量羧基、酚羟基等酸性基团的电离受到抑制, 保

持电中性状态, 有利于长链烃、苯系物、卤化物等非极性有机物及酚类物质的吸附; 而胺类物质在酸性条件下会和酸反应生成盐 ($\text{RNH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{RNH}_3\text{Cl}$, R 为烃基), 使其溶解度增大, 吸附效果较差. 在中性条件下, 活性炭对长链烃、苯系物、卤化物、酚类和胺类等有机物均有一定量的吸附, 这是因为活性炭表面的酸性基团仅有少量电离, 大部分保持电中性状态, 有较好的疏水性, 比较有利于非极性有机物的吸附, 而酚类、胺类等弱极性有机物也仅有少量的电离, 溶解度较小, 吸附效果较好. 胺类物质在碱性环境中结构稳定, 不易电离, 易于被活性炭吸附, 碱性条件可促进活性炭和酚类物质的电离, 一方面使活性炭表面呈电负性, 不利于非极性有机物的吸附, 另一方面使酚类物质溶解度增大, 又因为带负电荷的酚类物质和活性炭表面的负电荷产生斥力, 所以酚类物质在碱性条件下的吸附效果较差. 根据上面的分析可以推断, 酚羟基、羧基等极性基团含量少的活性炭或其它非极性有机吸附剂适合处理主要污染物为非极性、弱酸性和弱碱性有机物的焦化废水生物处理尾水.

4.2 吸附过程机理分析

一般认为, 吸附过程包括液膜扩散、颗粒内扩散、吸附反应 3 个步骤, 其中吸附反应是快速步骤;

若 q 对 $t^{0.5}$ 作图成 2 条直线,则表示液膜扩散过程后存在颗粒内扩散;若 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图成直线,则液膜扩散是主要速率控制步骤(Kumar *et al.*, 2005).由图 5c 可以看出, q 和 $t^{0.5}$ 有 2 段直线关系,说明除颗粒内扩散外还有液膜扩散的影响;图 5d 显示 $-\ln(1-F)$ 和 t 呈较好的直线关系,但不通过原点,说明液膜扩散是吸附初期的主要速率控制步骤.吸附质必须穿过液膜到达活性炭表面才能被吸附,吸附初期穿过液膜的有机物分子较少,很快被吸附在活性炭表面上,因此,液膜扩散是速率控制步骤,通过增强搅拌强度、减小液膜的厚度,可以减少液膜扩散控制吸附过程的时间;当到达活性炭表面的有机物分子增多到一定程度,吸附质的颗粒内扩散就成为吸附速率的控制步骤.拟二级动力学方程的拟合度都为 1.000,说明拟二级动力学模型适合描述该过程(包含吸附的所有过程,即液膜扩散、颗粒内扩散和吸附反应),能真实的反映焦化废水生物处理尾水中的有机物在活性炭上的吸附机理.

图 6a 中的数据点明显成曲线分布,表 3 中 Langmuir 方程的拟合参数 q_m 为负,说明 Langmuir 方程不能描述该吸附过程,该吸附过程中无化学吸附;图 6b、图 6c 和表 3 中的数据显示,linear 方程比 Freundlich 方程更适合拟合实验数据,说明尾水中的有机物在活性炭上的吸附过程主要是有机物在两相间的分配过程,是多层物理吸附.随着温度升高,吸附质在溶液和活性炭孔内的扩散速率加快,从而使吸附速率增大,即拟二级吸附速率常数增大;温度升高, k_r 值减小,说明活性炭对有机物的吸附量减少,与实验数据及拟二级动力学方程计算的结果一致.25℃ 条件下,焦化废水生物处理尾水中的 TOC 在活性炭上的吸附平衡方程为 $q_e = 3.516 c_e - 6.266$,根据平衡方程、TOC 的初始浓度和吸附后预计得到的浓度可以计算活性炭投加量,满足经济成本和处理效果的要求,从方程中可以看出,平衡吸附量增大则平衡浓度也相应增大.

表 4 中的数据显示,热力学参数 ΔG^0 和 ΔH^0 为负值,说明活性炭从水溶液中吸附有机物是自发放热的过程,降低温度有利于吸附过程的进行; ΔS^0 为负值,表明吸附使整个体系的混乱度减小,有机物分子在活性炭表面比在水中受到更大的限制.物理吸附过程的能量一般小于 $63 \sim 84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,化学吸附过程的能量一般超过 $84 \sim 126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (黄文强等,2005),而焦化废水生物处理尾水中的有机物

在活性炭上吸附的活化能 $E_a = 38.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,属于物理吸附. ΔH^0 的绝对值较小,说明吸附作用力比较弱,从侧面进一步证明了该吸附过程为物理吸附.

5 结论(Conclusions)

1) 活性炭对焦化废水生物处理尾水中有机污染物(TOC 表示)的吸附过程受活性炭种类和水样 pH 值的影响.对 TOC 浓度为 $40.0 \sim 60.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样,当选定广东鸿生 300 活性炭作为吸附剂时,在投加量为 $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,TOC 的吸附容量为 $(37.2 \pm 7.8) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.吸附过程中 pH 值升高表现为负效应;长链烃、苯系物、卤代物等非极性有机物和酚类等酸性有机物在 $\text{pH} < 8.0$ 时吸附效果较好,胺类等碱性有机物在碱性条件易于被吸附.

2) 焦化废水生物处理尾水中的 TOC 在活性炭上的吸附动力学符合拟二级动力学方程,拟合所得平衡吸附量和实验值吻合良好.吸附等温线符合 linear 方程,说明吸附过程主要是有机物在活性炭与水溶液中的分配过程,吸附过程的 $-\Delta G^0$ 和 $-\Delta H^0$ 分别为 $3.032 \sim 3.100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $4.115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明有机物在活性炭上的吸附是一个自发放热、以范德华力为主要作用力的多层物理吸附过程.液膜扩散和颗粒内扩散分别是吸附初期和吸附后期的主要速率控制步骤.

3) 焦化废水生物处理尾水中残留的长链烃、卤代物、多环芳烃等难降解有机物可以通过吸附法分离去除,可明显降低工程处理出水的生物毒性.酚羟基、羧基等极性基团含量少的活性炭或其它非极性有机吸附剂适合于处理该类废水.对吸附饱和的炭,建议采用 Fenton 催化氧化法再生或将其回流到厌氧流化床内进行生物处理去除,这方面的研究工作正在进行中.

责任作者简介: 韦朝海(1962—),男,博士,教授,博士生导师.研究方向为水污染控制理论与技术,主要兴趣为废水处理的流态化过程及有毒难降解有机污染物的高级氧化过程,曾主持国家、省部级科研项目 16 项以及焦化废水、印染废水、化工废水、制药废水等环境工程技术开发与应用项目 30 余项,发表论文 140 余篇,有 4 项通过省部级鉴定的科研成果并获奖.

References:

Chao Y M, Tseng I C, Chang J S. 2006. Mechanism for sludge acidification in aerobic treatment of coking wastewater [J]. Journal

- of Hazardous Materials, 137(3): 1781—1787
- Ghose M K. 2002. Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents [J]. Water Research, 36(5): 1127—1134
- Huang W Q, Li C X. 2005. Adsorption and Separation Material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1, 91 (in Chinese)
- Ho Y S, McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 34(5): 451—465
- Kumar A, Kumar S, Kumar S. 2003. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics [J]. Carbon, 41(15): 3015—3025
- Kumar K V, Ramamurthi V, Sivanesan S. 2005. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 284(1): 14—21
- Lagergren S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gel ster stoffe [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24(4): 1—39
- Mohanty K, Das D, Biswas M N. 2005. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by $ZnCl_2$ activation [J]. Chemical Engineering Journal, 115(1): 121—131
- Moreno-Castilla C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials [J]. Carbon, 42(1): 83—94
- Ren Y, Wei C H, Wu C F, *et al.* 2006. Organic compounds analysis by GC/MS during the biological fluidized bed A/O^2 process of coking wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(11): 1785—1791 (in Chinese)
- Shen Y H. 2002. Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite [J]. Water Research, 36(5): 1107—1114
- ten Hulscher Th E M, Cornelissen G. 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants—a review [J]. Chemosphere, 32(4): 609—626
- Trujillo D, Font X, S anchez A. 2006. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 138(1): 201—204
- Wang J L, Quan X C, Wu L B, *et al.* 2002. Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater [J]. Process Biochemistry, 38: 777—781
- Wei C H, Cao X L. 1993. Adsorption and catalytic processes of cyanide solutions and acid-washed activated carbon [J]. Carbon, 31(8): 1319—1324

中文参考文献:

- 黄文强,李晨曦. 2005. 吸附分离材料[M]. 北京:化学工业出版社, 1, 91
- 任源,韦朝海,吴超飞,等. 2006. 生物流化床 A/O^2 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析[J]. 环境科学学报, 26(11): 1785—1791