

硝酸改性活性炭对渗滤液中小分子有机物的吸附性能^{*}

宋建刚 岳东北^{**} 聂永丰

(清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084)

摘 要 以硝酸为改性剂, 分别采用浸渍和浸渍-高温热处理方法对活性炭进行了改性. 低温氮吸附结果表明, 活性炭表面积和微孔体积在浸渍后都变小, 再经过高温热处理后则都变大. 酸碱滴定显示, 改性后活性炭表面酸性都增大, 其中浸渍的酸性最大. 对填埋场渗滤液中小分子有机物进行了等温线和动力学吸附实验, 结果发现改性后活性炭对有机物的吸附量增加; 硝酸浸渍活性炭吸附速率降低, 而浸渍-高温热处理则使吸附速率明显加快. 针对渗滤液中小分子有机物, 硝酸浸渍-高温热处理的活性炭吸附效果最好, 吸附量最大, 吸附速率最快.

关键词 活性炭, 硝酸改性, 吸附, 小分子有机物, 渗滤液.

填埋场渗滤液中长期大量存在的腐殖酸类物质 (humic substances) 是导致渗滤液难以处理、出水不易达标的重要原因. 根据分子量大小, 采用超滤技术, 可以分离浓缩渗滤液中的腐殖酸类物质, 大大降低有机物含量^[1-2]. 由于有机物浓度和分子量的降低, 可以对渗滤液采用吸附的方法进行深度处理, 实现达标排放.

活性炭具有丰富的孔隙结构和巨大的比表面积, 是一种应用最广泛的吸附材料. 为了使活性炭具有特殊性能和用途, 通常需要对其表面官能团和微孔结构进行改性^[3]. 一般说来, 氧化反应可以使活性炭产生弱酸官能团, 有利于金属的吸附^[4-5], 导入含氮官能团可以增加炭在氧化反应中的催化活性^[6-7], 而热处理可以提高有机物的处理效率^[8]. 然而, 改性活性炭微孔结构和表面官能团对渗滤液有机物吸附量和吸附速率的影响鲜见报道.

本文以硝酸为改性剂, 分别采用浸渍和浸渍-高温热处理的方法制成改性活性炭, 利用低温氮吸附和酸碱滴定来表征其微孔结构和表面酸碱性, 并考察它们对填埋场渗滤液中小分子有机物的吸附性能.

1 实验部分

1.1 实验材料

活性炭采用市售商品椰壳颗粒活性炭, 粒度为 20—40 目. 渗滤液样品取自北京市某卫生填埋场生物处理后再经 1000Da 滤膜超滤的渗滤液, 其 COD_{Cr} 为 160—550 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中有机物约 20% 小于 300Da, 约 80% 在 300Da 和 1000Da 之间.

1.2 活性炭的改性

将活性炭用去离子水洗涤, 于 105℃ 干燥 24h, 记为 GAC-0. 将 20g GAC-0 放入 100mL 2mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液中振荡 1h, 再抽真空至真空度 0.098MPa 以上并保持 30min, 然后用去离子水充分洗涤, 并于 105℃ 干燥 24h, 记为 GAC-1. 取 10g GAC-1 置于马弗炉中, 600℃ 隔绝空气恒温 3h, 记为 GAC-2.

1.3 吸附等温线的测定

于 6 个 25mL 磨口锥形瓶中分别加入 0.025、0.050、0.100、0.150、0.200 和 0.400g 活性炭, 再分别加入 20mL 渗滤液样品, 置于回旋振荡器上中速振荡 24h, 然后取上清液以 4000r·min⁻¹ 离心 10min, 测定样品 COD_{Cr} . 平衡时活性炭的吸附量用式 (1) 计算:

2009 年 2 月 24 日收稿.

* “十一五” 国家科技支撑计划重点项目 (2006BAC06B05、2006BAC06B01); 北京市科技计划项目 (D08040600350804) 资助.

** 通讯作者: yuedb@tsinghua.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

$$q_e = (C_0 - C_e) V / W$$

(1)

式中， q_e 表示平衡时活性炭吸附的 COD_{Cr} 量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； C_0 和 C_e 分别表示初始和平衡时溶液中 COD_{Cr} 的浓度， $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ； V 表示渗滤液体积， l ； W 表示活性炭的量， g

1.4 吸附动力学的测定

于 250ml磨口锥形瓶中加入 0.500g活性炭和 100ml渗滤液，置于回旋振荡器上中速振荡，定期取上清液测定其 COD_{Cr} ， t 时刻活性炭的吸附量用式 (2)计算：

$$q_t = (C_0 - C_t) V / W$$

(2)

式中， q_t 表示 t 时刻活性炭吸附的 COD_{Cr} 量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； C_t 表示 t 时刻溶液中 COD_{Cr} 的浓度， $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

1.5 分析方法

活性炭的比表面积和孔径结构：采用 ASAP2010比表面积分析仪 (美国 Micromeritics 公司)的低温液氮 ($\text{N}_2/77\text{K}$)吸附法来表征。

活性炭表面的酸碱性：称取 0.20g活性炭，加入 40ml去离子水，置于磁力搅拌器上中速搅拌，用定量移液器每次加入 $50 \mu\text{l} 0.500 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，稳定后测量溶液 pH 值。同样，用 $0.50 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HCl}$ 溶液进行滴定，记录溶液 pH 值的变化。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的结构性质

活性炭改性前后的低温氮吸附等温线如图 1所示，其孔隙结构特征见表 1。活性炭经过 HNO_3 浸渍后，表面积和孔体积都减少，再经过热处理后又都增大。这可能是 HNO_3 的强氧化性破坏了活性炭本身的微孔结构，使部分微孔孔壁塌陷形成过渡孔^[9-10]，因此表面积和孔体积都减少。通过高温热处理对活性炭进行二次活化，一方面表面官能团分解过程中形成更多的微孔，另一方面部分微孔烧蚀为中孔，从而使活性炭的孔隙结构更趋于发达，表面积和孔体积都增大。

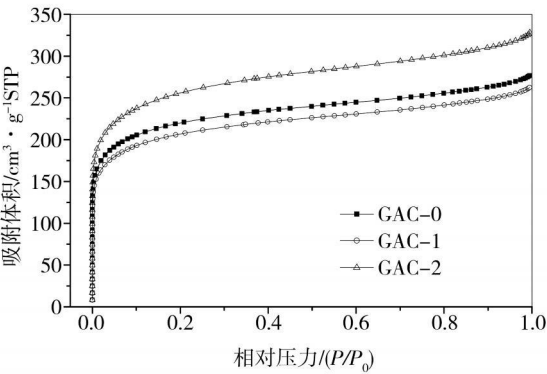


图 1 活性炭氮吸附等温线

Fig 1 N₂ adsorption isotherms of GACs

表 1 活性炭孔隙结构特征

Table 1 Pore structure characteristics of GACs

种类	BET 表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Langmuir 表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔体积 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔体积 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
GAC-0	753.7	1018.4	434.9	0.4282	0.2005
GAC-1	708.1	959.0	402.8	0.4062	0.1860
GAC-2	878.5	1193.5	473.9	0.5078	0.2185

2.2 活性炭的表面酸碱性

活性炭的酸碱滴定曲线如图 2所示。活性炭经过 HNO_3 改性后，表面酸性都增加了，其中 GAC-1最大，GAC-2次之，表面碱性刚好相反。这说明 HNO_3 氧化改变了活性炭表面化学性质，增加活性炭

表面酸性含氧官能团的含量^[10]，而热处理使其表面部分酸性官能团分解，从而造成表面酸性降低^[11]。

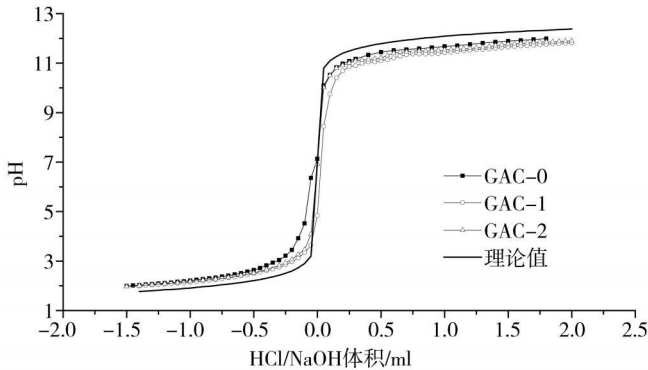


图 2 酸碱滴定曲线
Fig 2 pH titration curves of GACs

2.3 吸附等温线

由于填埋场渗滤液中有机物种类繁多，官能团也不同，故不能采用传统的吸附等温模式来描述。王毅力等^[12, 13]建立了如下的朗格缪尔分形吸附等温式：

$$q_e = q_m C_e^{1/m} / b + C_e^{1/m} \tag{3}$$

式中 q_e 和 q_m 分别表示活性炭平衡和最大吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； b 、 m 均为吸附平衡参数。

3种活性炭对渗滤液有机物的吸附等温线如图 3所示，采用式 (3)进行拟合，结果见表 2。HNO₃ 改性后活性炭的吸附能力得到大幅度提高，其中 GAC-2的最大吸附量达到 $92.48\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，为 GAC-0 的两倍。在实验范围内，虽然 GAC-1 的吸附量都小于 GAC-0，但从拟合的趋势来看，GAC-1 更有利于高浓度有机物的吸附，因此最大吸附量计算结果与实验现象出现了不一致。

有机物在活性炭表面的吸附包括物理吸附和化学吸附。一般说来，小分子有机物主要吸附在活性炭的微孔中，微孔面积越大，越有利于物理吸附。同时，渗滤液中的小分子有机物一般以亲水性为主，而活性炭表面酸性的提高，使得炭表面的亲水性增强，有利于化学吸附^[10]。因此，活性炭的微孔面积越大，表面酸性越强，则吸附量越大。

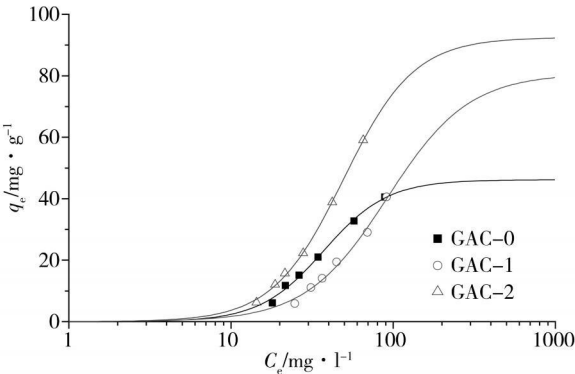


图 3 吸附等温线
Fig 3 Adsorption isotherms of three GACs

表 2 分形吸附拟合结果

	$q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	b	m	R^2
GAC-0	46.16	4.871×10^7	0.4522	0.9948
GAC-1	80.69	7.431×10^5	0.5784	0.9902
GAC-2	92.48	5.371×10^6	0.5015	0.9990

2.4 吸附动力学

针对复杂系统, F igaro和 G aspard等^[14 15]引入了一个通用的分形吸附动力学等式, 微分形式为:

$$- \mathrm{d}q / \mathrm{d}t = K_{\alpha} q^{\alpha} \tag{4}$$

其中 α 为分形时间指数, n 为分形反应级数. 当 α 和 n 均不为 1 时, 积分得:

$$q(t) = q_e [1 - (1 + (n - 1) (t/\tau_{q\alpha})^{\alpha})^{-1/(n-1)}] \tag{5}$$

$\tau_{q\alpha}$ 为吸附速率常数, 通常采用 $\tau_{1/2}$ 来表示达到吸附量一半时所需要的时间, 即:

$$\left[1 + (n - 1) \left[\frac{t}{\tau_{1/2}} \right]^{\alpha} \right]^{-1/(n-1)} = \frac{1}{2} \tag{6}$$

改性前后活性炭对渗滤液中小分子有机物的吸附动力学曲线如图 4 所示, 采用式 (5) 进行拟合, 结果见表 3. 计算结果显示, GAC-1 的吸附速率最慢, GAC-2 吸附速率最快, 比 GAC-0 快 1 倍多. 吸附速率与微孔结构一致, 而与表面酸碱性不一致. 这是由于渗滤液超滤后, 有机物以 300—1000Da 分子为主, 而吸附以分子扩散为控制步骤, 微孔体积越大, 孔径越大, 则吸附速率越大. 对渗滤液处理工艺来说, 吸附速率越大, 所需要的接触时间就越少, 固定床的传质区长度越短, 越有利于吸附.

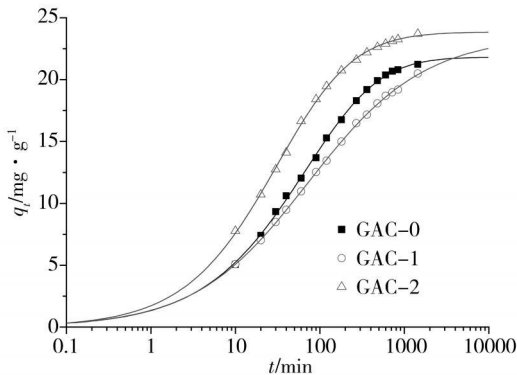


图 4 吸附动力学曲线
Fig 4 Adsorption kinetics curves of GACs

表 3 分形吸附动力学拟合结果
Table 3 Fractal adsorption kinetics fitting results of GACs

	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	n	$\tau_{1/2} / \text{min}$	α	R^2
GAC-0	21.82	1.313	67.88	0.6526	0.9995
GAC-1	23.61	2.092	71.09	0.6558	0.9998
GAC-2	23.86	1.536	31.57	0.7445	0.9996

3 结论

- (1) 硝酸改性对活性炭的微孔结构和表面酸碱性都有影响. 浸渍后微孔表面积和体积都变小, 而再经过高温热处理后则变大. 改性后表面酸性都增大, 其中浸渍的酸性最强.
- (2) 硝酸改性对活性炭吸附有机物的影响表明: 吸附速率主要受微孔结构限制, 而最大吸附量与表面酸性官能团和微孔结构都相关. 浸渍后由于微孔尺寸变小, 吸附速率降低, 而再经过热处理则微孔尺寸变大, 吸附速率明显增大. 改性后活性炭的最大吸附量都增加, 其中浸渍-热处理的吸附量最大.
- (3) 对于渗滤液中的小分子有机物, 硝酸浸渍-高温热处理的活性炭吸附效果最好, 其吸附量最大, 吸附速率也最快.

参 考 文 献

- [1] 苗豪梅, 岳东北, 许玉东等, 渗沥液 MBR 出水分离浓缩腐殖酸的超滤实验研究 [J]. 环境卫生工程, 2007, **15** (3) : 37—40
- [2] Xu Y, Yue D, Zhu Y et al, Fractionation of Dissolved Organic Matter in Mature Landfill Leachate and Its Recycling by Ultrafiltration and Evaporation Combined Processes [J]. *Chemosphere*, 2006, **64** (6) : 903—911
- [3] Chingombe P, Saha S, Wakeman R J, Surface Modification and Characterization of a Coal Based Activated Carbon [J]. *Carbon*, 2005, **43** (15) : 3132—3143
- [4] Biniak S, Pakula V, Szymanski G Set al, Effect of Activated Carbon Surface Oxygen- and/or Nitrogen-Containing Groups on Adsorption of Copper(II) Ions from Aqueous Solution [J]. *Langmuir*, 1999, **15** (18) : 6117—6122
- [5] Shim J W, Park S J, Ryu S K, Effect of Modification with HNO_3 and NaOH on Metal Adsorption by Pitch-Based Activated Carbon Fibers [J]. *Carbon*, 2001, **39** (11) : 1635—1642
- [6] Biniak S, Szymanski G, Siedłowski J et al, The Characterization of Activated Carbons with Oxygen and Nitrogen Surface Groups [J]. *Carbon*, 1997, **35** (12) : 1799—1810
- [7] Abe M, Kavashima K, Kozawa K et al, Amination of Activated Carbon and Adsorption Characteristics of Its Aminated Surface [J]. *Langmuir*, 2000, **16** (11) : 5059—5063
- [8] Racovic L R, Ume I F, Menendez J A et al, An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Donating Functional Groups by Chemically Modified Activated Carbons [J]. *Carbon*, 1997, **35** (9) : 1339—1348
- [9] 刘守新, 陈孝云, 陈曦等, 表面酸碱 2 步改性对活性炭吸附 Cr(VI) 的影响 [J]. 环境科学, 2005, **26** (6) : 89—93
- [10] 范延臻, 王宝贞, 王琳等, 改性活性炭对有机物的吸附性能 [J]. 环境化学, 2001, **20** (9) : 444—448
- [11] 刘守新, 陈曦, 张显权, 活性炭孔结构和表面化学性质对吸附硝基苯的影响 [J]. 环境科学, 2008, **29** (5) : 1192—1196
- [12] Wang Y L, Zhou H W, Yu F L et al, Fractal Adsorption Characteristics of Complex Molecules on Particles—A Case Study of Dyes on to Granular Activated Carbon (GAC) [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299** (2007) : 224—231
- [13] 赵旭, 王毅力, 郭瑾琰等, 颗粒物微界面吸附模型的分形修正——朗格缪尔 (Langmuir)、弗伦德利希 (Freundlich) 和表面络合模型 [J]. 环境科学学报, 2005, **25** (1) : 52—57
- [14] Figaro S, Avril J P, Brouers F et al, Adsorption Studies of Molasse Wastewaters on Activated Carbon: Modelling with a New Fractal Kinetic Equation and Evaluation of Kinetic Models [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161** (2—3) : 649—656
- [15] Gaspard S, Altenor S, Passe-Coutin N et al, Parameters from a New Kinetic Equation to Evaluate Activated Carbons Efficiency for Water Treatment [J]. *Water Research*, 2006, **40** (18) : 3467—3477

ADSORPTION PROPERTIES OF HNO_3 -MODIFIED GRANULAR ACTIVATED CARBONS ON LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC MATTER IN LEACHATE

SONG Jian-gang YUE Dong-bei NIE Yong-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

ABSTRACT

Granular activated carbons (GAC) were treated with nitric acid as modifier by immersion and immersion-thermal method, respectively. The results of low temperature nitrogen adsorption indicated surface areas and micropore volumes of GAC decreased after immersion while increased after the subsequent thermal treatment. Acid/base titrations showed GAC surface acidities were raised after modification, and the acidity by immersion was stronger. The adsorption isotherm and kinetics studies were carried out with low molecular weight organic matter (LMWOM) in municipal solid waste landfill leachates. It was found the adsorption capacities were raised after modification, and the adsorption rate was decreased by immersion while obviously increased by immersion-thermal treatment. For adsorption of LMWOM in leachates, GAC modified by HNO_3 -immersion-thermal method behaved best, because its adsorption capacity was biggest and the adsorption rate was fastest.

Keywords granular activated carbon, HNO_3 modification, adsorption, low molecular weight organic matter, leachate