

活性炭纤维处理腐植酸废水

石鹏举,夏妍,徐志娟,沈国义

(淮安市淮阴区环境监测站,江苏 淮安 223300)

摘要:采用活性炭纤维处理腐植酸模拟废水,通过静态吸附和动态吸附的研究,测定吸附等温线和动态吸附曲线;研究不同温度、不同活性炭纤维、不同 pH 值和流速对处理效果的影响。

关键词:活性炭纤维;腐植酸;温度;pH值;去除率;吸附等温线;动态吸附

中图分类号:X 703.1

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2010)-06-0046-04

Discussion on Treatment of Humic Acid Wastewater by Activated Carbon Fiber

SHI Peng-ju, XIA Yan, XU Zhi-juan, SHEN Guo-yi

(Huaiyin Environmental Monitoring stations, Huaian, Jiangsu 223300, China)

ABSTRACT: Activated carbon fiber was used to treat the simulation of humic acid wastewater. Adsorption isotherm and dynamic adsorption curve were determined. The effects of factors such as different temperatures, different humic acids, different pH values and different velocity of flows on adsorption efficiency had been studied.

KEY WORDS: activated carbon fiber; humic acid; temperature; pH value; removing rate; adsorption isotherms; dynamic adsorption

腐植酸是一种高分子非均一的芳香族羧基酸,外观为黑褐色粉状固体,微溶于水,弱酸性,含有羧基,酚羟基等活性基团。是动植物主要是植物的遗骸经过微生物的分解和转化,以及地球化学的一系列过程积累起来的一类有机物质。是由芳香族及其多种官能团构成的高分子有机酸,具有良好的生理活性和吸收、络合、交换等功能。广泛存在于土壤、湖泊、河流、海洋以及泥炭(又称草炭)、褐煤、风化煤中。按自然界分类,可以分为土壤腐植酸、水体腐植酸和煤炭腐植酸三大类。20世纪90年代初,用发酵法,通过接种,可提取生化腐植酸或生化黄腐植酸等有机酸物质。在未受污染的水体中,腐殖质一般占天然有机物的50%以上,它使天然水体着色并产生不良气味,还是工业水处理树脂等污染的主要原因,也是饮用水氯化消毒致突变物生成的主要前驱体物质之一。

越来越严重的水污染问题,已经引起了各国的重视,中国也已经研究出多种水源微污染问题的处理技术。而对水源腐植酸微污染的处理方法的研究现在不是很多,主要有PASS混凝去除腐植酸^[1],声化学降解去除腐植酸溶液^[2],硫酸铝去除给水中腐植酸的机理研究^[3],氯化钙对聚合氯化铝去除腐植酸的影响作用研究^[4],强化混凝技术

在去除给水原水中的腐植酸的应用^[5]等等,尚具有较大的研究空间。

近年来,随着经济的迅速发展,有机废水对水体环境已造成越来越多的危害,但以前对这类废水的处理往往不能达到治理的要求。我们尝试立足于微污染水的治理,采用活性炭纤维处理腐植酸模拟废水,从活性炭纤维的选择、吸附机理的探讨、影响因素的讨论、以及废水处理工艺参数的确定等各方面进行研究,从而为实际微污染水源治理的工业化推广确定提供科学依据。

1 以腐植酸水溶液为模拟废水,进行静态吸附和动态吸附

1.1 实验前准备

吸附剂材料在实验前需预处理,将吸附剂材料活性炭纤维剪碎成1cm左右的小片,蒸馏水中煮沸2h,再用大量蒸馏水冲洗,以除去其中的水溶性和挥发性杂质,120℃烘干24h,装入干燥器中待用。

1.2 实验的标准曲线

根据有机化合物具有较强的紫外吸收特点,配

收稿日期:2009-06-12; 修订日期:2009-07-07

作者简介:石鹏举(1981—),男,助理工程师,本科,从事环境监测工作。

制腐植酸水溶液系列,用紫外/可见光光度计测量吸光度(表 1)。按照最小二乘法进行线性回归。得到标准曲线:

$$g = 19.314x - 0.191, r = 0.9996$$

表 1 标准曲线试验数据

$\rho(\text{腐植酸})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	吸光度 A/cm^{-1}
10	0.518
20	1.034
30	1.598
40	2.088
50	2.578

1.3 处理试验方法

腐植酸模拟废水的配制:准确量取 0.05 g 的腐植酸粉末,置入烧杯,加入蒸馏水适量并滴加少量 NaOH,玻璃棒搅拌,待腐植酸全部溶解后,定容 1 000 mL 备用。腐植酸溶液 pH 值控制在 8 左右。

1.3.1 静态吸附等温线

准确称取 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 g 活性炭纤维 A,分别置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入质量浓度为 50 mg/L 的腐植酸模拟水溶液 100 mL,放入恒温振荡器中,35℃ 振荡 24 h,取过滤液用紫外可见光光度计测其平衡浓度。

1.3.2 静态条件试验

(1) 按 1.3.1 方法分别配制加入活性炭纤维 B、活性炭纤维 C 的腐植酸模拟水溶液系列 2 组,用紫外可见光光度计测其平衡浓度。

(2) 按 1.3.1 方法配制加入活性炭纤维 A 的腐植酸模拟水溶液系列,振荡温度调整为 25℃ 和 45℃,用紫外可见光光度计测其平衡浓度。

1.3.3 动态吸附试验

(1) 吸附柱中装入 5 mL 左右高度的活性炭纤维,与超级恒温器相连,调节到某一固定的温度,加入腐植酸溶液至吸附柱中,调节蠕动泵至一固定流速,固定一 pH 值,每装入 10 mL 溶液测量一次平衡浓度,改变 pH 值共做 3 次。

(2) 同上述方法测量平衡浓度,改变温度值再做 2 次。

(3) 同(1)方法固定温度腐植酸溶液的 pH 值,控制到某一流速下测量平衡浓度。改变流速再做 2 次。

1.4 分析方法

采用重铬酸钾法^[6]测量模拟废水中化学需氧量。

2 实验结果与讨论

2.1 吸附质特性的影响

吸附过程是非均相过程,一般经历膜扩散、孔扩散及吸附反应 3 个阶段。吸附速率主要受膜、孔扩散速率控制。影响吸附的主要因素有吸附剂的特性、吸附质的特性和操作条件等,其中吸附剂的特性可以从吸附等温线得到评价,并根据吸附容量确定吸附剂的用量,操作条件主要为废水的温度。

在腐植酸的原始质量浓度 50 mg/L、废水量为 100 mL、25℃ 吸附 24 h 条件下,腐植酸的吸附等温线数据如图 1、表 2。

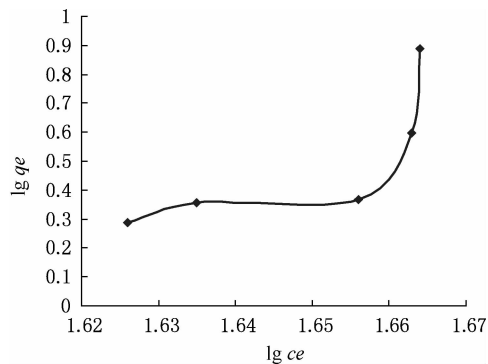


图 1 25℃ 吸附等温线

表 2 吸附等温线平衡参数

ACF 添加量/g	平衡质量浓度 $C_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平衡吸附量 $q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
0.05	46.143	7.714
0.1	46.047	3.953
0.2	45.332	2.334
0.3	43.188	2.271
0.4	42.261	1.935

通过最小二乘法回归呈直线。

ACF 吸附腐植酸废水符合弗雷德雷希吸附等温式:

$$q_e = KfC_e^{1/n}$$

结果表明,ACF 对腐植酸吸附性能很好,腐植酸的平衡质量浓度在 42.261 ~ 46.143 mg/L 范围内,吸附容量不是很大,为 1.935 ~ 7.714 mg/g,原因是腐植酸系大分子有机物,不容易通过微孔,因此比较适合低浓度废水的处理。

2.2 温度对吸附的影响

吸附是一种界面现象,吸附材料表面发生吸附作用后,可使吸附材料界面上的溶质浓度高于溶剂内的溶质浓度,其结果引起体系内放热和自由能的

下降,即 $\Delta G < 0$, 因此吸附是热力学上的自发过程。同时,当溶质分子被吸附于固体表面后,从原来的三维空间自由运动限制为固体表面层的二维运动,运动的自由度减少,因而吸附过程有熵减少的趋势, $\Delta S < 0$ 。根据热力学公式 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, 可推知吸附焓变 $\Delta H < 0$, 即等温吸附是放热过程。吸附剂对吸附质的吸附过程中产生的热效应(放热)是吸附过程的重要特征之一。然而,就整个吸附体系而言,吸附过程的熵变、焓变不仅取决于吸附剂与吸附质之间作用的大小,还应考虑吸附剂与溶剂及溶质与溶剂之间的相互作用。由此可见,吸附熵变 ΔS 和吸附焓变 ΔH 都是整个吸附过程能量变化的综合体现, ΔS 及 ΔH 的值取决于整个吸附体系能量的变化,可以是正值也可以是负值,因而可以发生放热或吸热的吸附过程。

事实上,由于溶剂的存在,使固体吸附剂对溶液中溶质的吸附过程变得较为复杂。对于特定的吸附系统,其吸附过程究竟是放热还是吸热、是熵增加还是熵减少,都与吸附剂和吸附质的性质以及吸附剂、吸附质及溶剂三者之间的作用力有着密切的关系。由图2可以看出,ACF对腐植酸吸附属于放热过程,温度越低,吸附的效率越高。图3又表明活性炭纤维A对废水处理效率最好。因为从活性炭纤维A、B和C结构来看,活性炭纤维A比较细小,其比表面积比较大,所以吸附量就比较大。

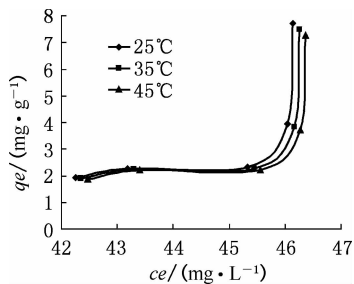


图2 不同温度吸附等温线

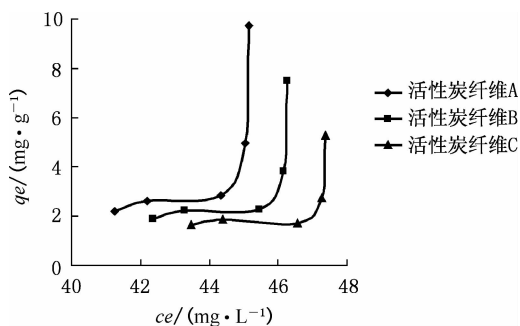


图3 不同活性炭纤维吸附等温线

2.3 动态吸附

不同 pH 值条件下,50 mg/L 的腐植酸废水以 0.2 r/min 流速和 30℃ 通过吸附柱。每隔 10 mL 测定流出的废水的浓度,结果如图4。可见,pH 值较低的情况下,去除率比较高,反之则去除率较低。原因是在低 pH 值的条件下,腐植酸的溶解度比较低,容易产生固液分离,更容易被 ACF 吸附。

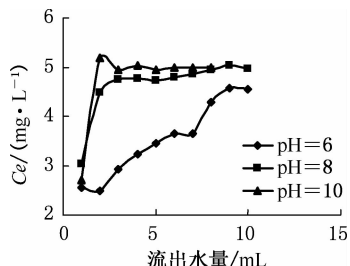


图4 不同 pH 值条件下动态吸附

50 mg/L 的腐植酸废水,在 pH = 8, 流速 = 0.2 r/min, 不同温度条件下的试验结果如图5。温度低时的去除率比较高。因为吸附的过程是放热反应。

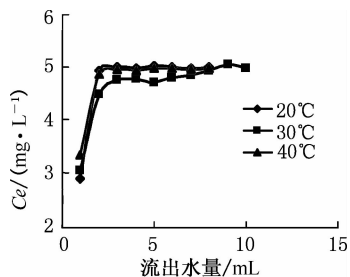


图5 不同温度条件下动态吸附

50 mg/L 的腐植酸废水在 pH 值为 8 和温度为 20℃,在不同流速条件下试验结果如图6。流速较低的情况下,废水的去除率比较高,显然,流速越慢,腐植酸的跟 ACF 接触的时间就越长,去除率则比较高。

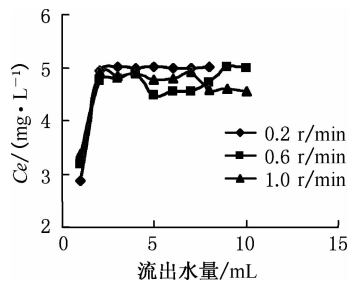


图6 不同流速条件下动态吸附

试验表明,ACF 吸附过程存在突跃阶段,当穿透后迅速达到饱和。静态与动态吸附相比,吸附速度后者快于前者,原因在于腐植酸在流动中能更好地接触微孔,同时充分利用浓度梯度,增加吸附的推动力。

3 结论

(1) ACF 对腐植酸吸附性能很好,腐植酸的平衡质量浓度在 42.261 ~ 46.143 mg/L 范围,因腐植酸为大分子的有机物,不容易通过微孔,所以吸附容量不是很大,约 1.935 ~ 7.714 mg/g,比较适合低浓度废水的处理。

(2) pH 对吸附有显著影响,酸性、中性条件下吸附较好,pH > 8 时吸附率下降。

(3) 温度对吸附效率有一定影响。温度比较低的情况下,去除率比较高,温度高时吸附率下降。

(4) 流速对吸附也有一定的影响。低流速下去除率高于高流速下的去除率。

在实际运行中,要具体情况具体分析,主要考虑实用性的原则。

[参考文献]

[1] 周勤,肖锦. PASS 混凝去除给水腐植酸的研究[J]. 环境科学与技术,2002,25(6):8-11.

[2] 刘岩,王雪梅. 腐植酸溶液的声化学降解研究[J]. 应用声学,2001,20(5):26-29.

[3] 周勤,肖锦. 硫酸铝去除给水中腐植酸机理研究[J]. 工业水处理,2000,20(5):18-20.

[4] 周勤,肖锦. 氯化钙对聚合氯化铝混凝去除腐植酸的影响作用研究[J]. 重庆环境科学,2000,22(4):50-52.

[5] 叶立群. 强化混凝技术在去除给水原水中腐植酸中的应用[J]. 武汉理工大学学报,2001,25(2):180-183.

[6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版,北京:中国环境科学出版社,2002:211-213.

[7] 汪多仁. 活性炭纤维的开发与应用[J]. 高科技纤维与应用,2001,26(3):21-24.

(上接第40页)

酚类(11种):2-氯苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,3-二甲基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、2-甲基-5-异丙基苯酚、3-乙基-5-甲基苯酚、对-甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚。

砷类(3种):四亚甲基砷、甲基苯基亚砷、甲基苯基砷。

硫化物(2种):S₆(含6个硫原子的硫化物)、S₈(含8个硫原子的硫化物)。

醚类(3种):二氯苯甲醚、环己基醚、五亚乙基乙二醇二甲醚。

酮类(1种):环己酮。

烷基苯类(6种):正-十一烷基苯、4-苯基十一烷、6-苯基十二烷、5-苯基十二烷、4-苯基十二烷、2-苯基十二烷。

烷烃类(3种):1,2,4-三甲氧基丁烷、正十二烷、正十三烷。

烯烃类(2种):五甲基环戊烯、1,5-二苯基-3-(2-苯乙基)-2-戊烯。

酰胺类(1种):N,N-二正丁基酰胺。

异氰酸酯类(1种):异氰酸苯酯。

杂环类(20种):氨基尿嘧啶、2-氯甲基-1,

3-二氧戊烷、吡啶、2,5-二甲基-二氧六环、2-甲基吡啶、2,3-二氢-4-甲基吡啶、3-甲基吡啶、2,3-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、1,4,5,6-四氢吡嗪、5,6,7,8-四氢喹啉、喹啉、5,6,7,8-四氢-3-甲基喹啉、4-甲基喹啉、1-甲基异喹啉、2,3,4,5,6-五甲基吡啶、1-甲基吡啶、苯并咪唑、β-咪唑、3-甲基-2,4,6-三苯基吡啶。

3 结语

南京市沿江重点污染源入江排口废水中共定性检出18类82种有机物,其中13种属中国优先控制污染物,10种属EPA优先控制污染物。因此,须加强排污企业的监督监测,定期对污染源检出有机污染进行跟踪监测,以便了解其变化规律,从而为政府发展政策的制定提供指导。

[参考文献]

[1] U. S. EPA Method 8270D (Revision 4), Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)[S]. 1998.

[2] 周文敏,寇洪如,王湘君. 环境优先污染物[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989:59,114.

[3] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境监测管理和技术,1991,3(4):18-20.