

活性炭吸附法脱除地热水中微量苯酚的试验研究

徐泽^{1a}, 王启山^{1a}, 鲁金凤¹, 肖辉玉²

(1. 南开大学 a. 环境科学与工程学院; b. 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071; 2. 中国市政工程华北设计研究总院, 天津 300074)

摘要: 研究了精制椰壳活性炭吸附地热水中微量苯酚的各项参数, 通过静态试验系统考察了活性炭用量, 水样 pH, 反应时间, 苯酚初始浓度等重要因素, 确定了处理地热水中苯酚的最佳条件: 活性炭用量 6 g/L, pH 值 6.5, 反应时间 6 h, 苯酚的初始浓度 0.5 mg/L, 处理效果最佳; 并据此进行了动态小试试验, 从动力学角度分析吸附原理, 其动力学更好的符合伪二级反应动力学模型。将动态试验数据在 origin 软件中处理, 得到适用于活性炭固定床吸附苯酚的穿透曲线模型, 旨在为苯酚吸附过程的设计提供参考。

关键词: 活性炭; 吸附; 地热水; 微量苯酚

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)04-0024-04

Study on activated carbon adsorption to remove trace phenol from geothermal water

XU Ze^{1a}, WANG Qishan^{1a}, LU Jinfeng¹, XIAO Huiyu²

(1. a. College of Environmental Science and Engineering; b. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China;
2. North China Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin 300074, China)

Abstract: The treatment of geothermal water containing trace phenol with refined coconut shell activated carbon was studied in this paper. The important factors such as dosage of activated carbon, pH value, adsorption time and initial concentration of phenol have been systematically examined through the static experiment, and the optimum condition of adsorption was determined as follows: dosage of activated carbon was 6g/L, optimum pH was 6.5, adsorption time was 6 h, initial concentration of phenol was 0.5 mg/L; according to these factors, the dynamic experiment was done. Study on the adsorption fundamentals from the aspects of kinetics, the adsorption kinetics showed better agreement with pseudo-second-order kinetic model. In order to get the adsorption breakthrough curve model of phenol on activated carbon fixed bed, the experimental data of dynamic experiment was dealt with origin software, and this model is useful for the process design of phenol adsorption.

Key words: activated carbon; adsorption; geothermal water; trace phenol

在当前水资源和能源日渐短缺的背景下, 地热水作为一种廉价清洁的新型能源和宝贵的水资源得到人们的重视和利用, 在洗浴、医疗、城市供水及取暖等多个方面, 地热水已经得到广泛应用。与此同时, 地热水在开发利用中也已受到不同程度的污染^[1], 苯酚就是其中重要的有机污染物之一。苯酚水体中常见的有机污染物, 因其毒性大、难降解的特点, 已被列入水体优先控制污染物的黑名单中。目

前治理水中苯酚污染的技术方法很多, 基本上可以分为物理处理法, 化学氧化法和生物处理法 3 类。在去除水中苯酚的物理方法中, 活性炭吸附法应用最为广泛^[2-3], 尤其适用于水质成份单一、水中含酚浓度低的场合, 是一种简单易行的处理方法。

本试验采用精制椰壳活性炭作为吸附剂处理受到苯酚污染的模拟地热水, 考察了不同因素对苯酚去除效果的影响, 并从吸附动力学角度研究了其吸

收稿日期: 2014-03-14; 修回日期: 2014-04-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51008162); 天津市应用基础及前沿技术研究计划资助项目(10JCYBJC03500)

作者简介: 徐泽(1979-), 男, 河北满城人, 博士研究生, 讲师, 研究方向为水污染控制与水处理技术。

通讯作者: 鲁金凤(1980-), 女, 山西朔州人, 博士, 副教授, 研究方向为水的深度处理技术。

附的原理;同时对吸附过程做了活性炭填充固定床动态吸附小实验,以期为进一步的中试和生产性试验提供参考依据。

1 试验材料

1.1 吸附剂

试验所用吸附剂为精制椰壳活性炭,碘值 $\geq 950 \sim 1\,000\text{ mg/g}$,强度 $\geq 95\%$,粒度 $0.4 \sim 3\text{ mm}$,比表面积 $590 \sim 1\,500\text{ m}^2/\text{g}$,真比重 $2 \sim 2.2\text{ g/cm}^3$,堆比重 $0.35 \sim 0.55\text{ g/cm}^3$,总孔容积 $0.7 \sim 1\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

活性炭预处理:将精制椰壳活性炭浸泡在高纯水中,沸水煮沸 30 min ,然后用高纯水反复冲洗至上清液清澈为止,过滤去除水分;此系列操作重复三次之后,将活性炭在 105°C 恒温烘干至恒重,存放于干燥器内备用。

1.2 其他试验材料

主要试剂:苯酚、铁氰化钾、4-氨基安替比林、三氯甲烷、盐酸、氢氧化钠等均为分析纯试剂;主要设备:SHY-2A 型水浴恒温摇床(金坛市国旺实验仪器厂),TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司),BT300L 流量型智能蠕动泵(保定兰雷弗流体科技有限公司)。

1.3 试验水样

试验水样由地下水为水源的自来水和苯酚配制而成,采用自制的加热设备将模拟水样加热到 45°C ,以此来模拟被苯酚污染的地热水。同时配置 1 g/L 的苯酚标准储备液备用,试验时根据需要再稀释成不同的浓度。

2 试验结果及讨论

2.1 静态吸附试验

2.1.1 吸附时间对苯酚去除效果的影响 取苯酚浓度为 0.2 mg/L 的试验水样 250 mL ,分别置于13个 500 mL 碘量瓶中,称取 0.2 g 活性炭与试验水样混合,在 45°C 的恒温水浴摇床中震荡 $0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、6.0、8.0、10、12、14\text{ h}$ 之后,分别测定试验水样中残留苯酚的浓度。

图1为吸附反应时间对苯酚去除效果的影响曲线,由图1可知,苯酚的去除率在试验初期($0 \sim 2\text{ h}$ 内)随吸附时间的延长急剧上升, 2 h 之后去除率上升放缓,直到 6 h 之后,曲线趋于平缓,水样中苯酚残留浓度无大幅度变化^[4-5],可认为在吸附反应进行 6 h 之后,基本达到吸附平衡,在下述试验中均以 6 h 作为吸附反应时间。

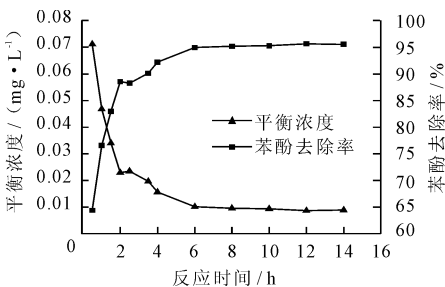


图1 吸附反应时间对苯酚去除效果的影响

2.1.2 试验水样的 pH 对苯酚去除效果的影响

分别量取 250 mL 苯酚浓度为 0.2 mg/L 的试验水样,置于9个 500 mL 碘量瓶中,设定恒温水浴摇床温度 45°C ,活性炭投加量 0.2 g ,反应时间 6 h ,调节试验水样的pH分别为 $3、4、5、6、7、8、9、10、11$ 。考察试验水样的pH对苯酚去除效果的影响,试验结果如图2所示。

由图2可以看出,在 $\text{pH} < 7$ 的条件下,试验水样的pH值对苯酚去除效果基本没有影响;在 $\text{pH} > 7$ 时,试验水样中苯酚的去除效果开始明显下降,形成这种试验现象主要由于苯酚在不同的水溶液的pH值条件下,苯酚有不同的存在状态:在中性或弱酸性的环境下,苯酚主要以分子状态存在,有利于活性炭对苯酚的吸附;而在碱性溶液当中,苯酚主要以离子状态存在,不利于活性炭对苯酚的吸附,反而有利于苯酚的脱附过程。本试验的现象和结论与其它文献的报导有高度的一致性^[6-9]。试验水样的pH值控制在 $6 \sim 7$ 之间为宜。

2.1.3 活性炭投加量对苯酚去除效果的影响

分别量取 250 mL 苯酚浓度为 0.2 mg/L 的试验水样,置于 500 mL 碘量瓶中,设定恒温水浴摇床温度为 45°C ,反应时间为 6 h , $\text{pH} = 6.5$,改变活性炭的投加量,考察活性炭的投加量对苯酚去除效果的影响,变化趋势如图3。

由图3可以看到,随着活性炭投加量的增加,苯酚的去除率也在不断提高,试验水样中苯酚的残留量在不断下降。在试验中,当活性炭的投加量为 1.5 g 时,试验水样中苯酚的去除率高达 95% 以上。从试验结果看,最佳活性炭的投加量控制在 $1.5\text{ g}/250\text{ mL}$ 或者 6 g/L 。

2.1.4 试验水样中苯酚的初始浓度对其去除效果的影响

设定恒温水浴摇床温度 45°C ,试验水样pH值 6.5 ,活性炭的投加量 1.5 g ,反应时间 6 h ,在9个 500 mL 的碘量瓶中分别加入浓度为 $0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0\text{ mg/L}$ 的苯酚试验

水样 250 mL,考察试验水样中苯酚的初始浓度对其去除效果的影响。试验结果如图 4 所示。

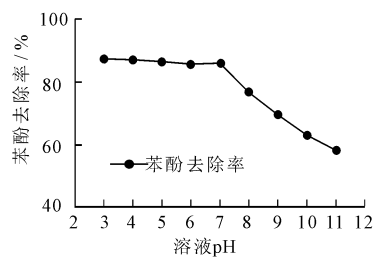


图 2 试验水样 pH 对苯酚去除率的影响

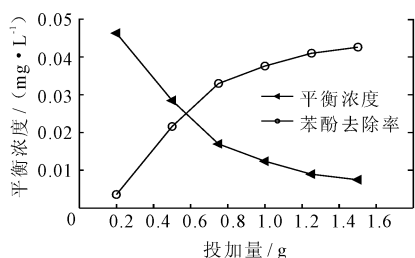


图 3 活性炭投加量对苯酚去除率的影响

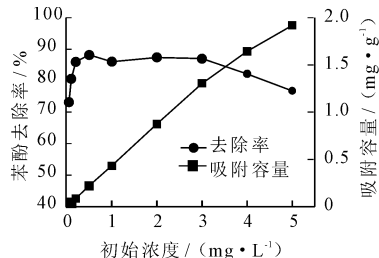


图 4 试验水样中苯酚的初始浓度对苯酚去除效果的影响

由图 4 可以看出,在试验水样中苯酚初始浓度一直增加到 5 mg/L 的过程中,苯酚的吸附容量在随着试验水样中苯酚初始浓度的增加而增加,此种试验现象的出现可以归结于苯酚初始浓度的增加,增加了吸附过程中质量转移的推动力,致使吸附容量不断增加;对于苯酚的去除效率,试验水样中苯酚初始浓度增加到 0.5 mg/L 的过程中,试验水样中苯酚的去除率是不断增加的,当试验水样中的苯酚初始浓度从 0.5 mg/L 之后再继续增加时,直至苯酚初始增加到 5 mg/L,在此浓度范围内,苯酚的去除率一直处在不断下降的过程中,说明活性炭吸附的方法用于处理低浓度的含苯酚废水是比较适用的^[10]。

2.1.5 活性炭吸附苯酚过程的动力学特性 取苯酚浓度为 0.2 mg/L 的试验水样 250 mL,分别置于 13 个 500 mL 碘量瓶中,称取 0.2 g 活性炭与试验水样混合,在 45℃ 的恒温水浴摇床中震荡 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、6.0、8.0、10、12、14 h 之后,分别测定试验水样中残留苯酚的浓度,并计算各个反应时间的吸附量,然后分别利用不同的吸附动力学模型即:颗粒内部扩散模型、伪一级动力学吸附模型和伪二级动力学吸附模型,对所得试验数据进行模型线性拟合处理,根据拟合结果确定最优的吸附模式。所用的三种吸附动力学模型的方程^[11]如下:

(1) 颗粒内扩散方程为:

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \tag{1}$$

式中: k_p 为颗粒内扩散速率常数,mg/(g·min^{1/2}); C 为颗粒内部扩散模型的截距,mg/g; t 为吸附反应时间,min。

(2) 伪一级动力学吸附方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \tag{2}$$

式中: q_e 为吸附平衡时苯酚的吸附量,mg/g; q_t 为任意时刻 t 苯酚的吸附量,mg/g; k_1 为伪一级动力学吸附速率常数,min⁻¹; t 为吸附反应时间,min。

(3) 伪二级动力学吸附方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

式中: k_2 为伪二级动力学吸附速率常数,g/(mg·min); q_e 为吸附平衡时苯酚的吸附量,mg/g; q_t 为任意时刻 t 苯酚的吸附量,mg/g; t 为吸附反应时间,min。

利用以上 3 个模型方程按照最小二乘法的原则,对所得试验数据进行拟合,通过拟合结果计算可得各个模型的动力学参数,见表 1。

表 1 不同模型的精制椰壳活性炭吸附动力学参数

模型	相关参数	
伪一级动力学吸附模型	$R^2 = 0.9399$	$k_1 = 0.0071$
伪二级动力学吸附模型	$R^2 = 0.9999$	$k_2 = 4.0991$
颗粒内扩散模型	$R^2 = 0.6440$	$k_p = 0.0025$

数据表明:与伪二级动力学吸附方程相比而言,伪一级动力学吸附方程和颗粒内部扩散方程的线性相关系数 R^2 相对较低,而伪二级动力学吸附方程的拟合相关系数 R^2 高达 0.9999,由此可见,在试验水样的苯酚浓度为 0.2 mg/L 的情况下,精制椰壳活性炭吸附苯酚的行为能够较好的符合伪二级动力学吸附模型的表述,可将伪二级动力学吸附模型应用到精制活性炭吸附苯酚的整个过程中。

2.2 动态吸附试验

控制试验水样温度为 45℃,苯酚浓度为 0.2 mg/L,分别控制试验水样流量为 1.2 L/h (即 20 mL/min) 和 2.1 L/h (即 35 mL/min)。从备用的精制椰壳活性炭中称取 10 g,装入直径为 30 mm,长度为 300 mm 的玻璃吸附柱中,进行吸附过程的动态穿透试验,间隔一定的时间便从玻璃柱出水口处取水样,并测定口水样中的苯酚浓度。利用所得到的试验数据可作出不同进水流量下苯酚的穿透曲线如图 5 所示。

图5为苯酚在不同流量下的吸附穿透曲线,可以看出苯酚的穿透曲线受到进水流量影响。在活性炭填充量、原水水质和试验条件都相同的条件下,试验水样通过活性炭固定床的流量较大(2.1 L/h)时,活性炭固定床的穿透时间较短;而进水流量小(1.2 L/h)时,其穿透时间较长。这说明流量大时,试验水样与活性炭的接触时间短,活性炭的吸附容量并没有被充分利用,而当流量小时,活性炭与试验水样的接触时间相对较长,活性炭的吸附容量可以被充分的利用,故此其穿透固定床需要比较长的时间。

利用 Origin 软件中的 Logistic 模型对不同流量下的固定床穿透试验数据分别进行拟合,拟合结果见图6(流量2.1 L/h)和图7(流量1.2 L/h),图中实线即为拟合所得到的穿透曲线。

拟合过程中所用到的模型的回归公式^[12]见式(4)和式(5):

$$C/C_0 = 0 \quad (t \leq t_b)$$

(4)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A_1 - A_2}{1 + (t/t_0)^p} + A_2 \quad (t > t_b)$$

(5)

式中: t_b 为透过时间,h,此时刻的透出液中苯酚浓度为试验水样中苯酚原始浓度的5%; t 为穿透试验中的任意一个透出时间,h,且 $t_b < t \leq t_0$; t_0 为苯酚的饱和透出时间,h,此时透出液中苯酚浓度与试验水样中苯酚的原始浓度相同; C 为苯酚任何一时刻的透出浓度,mg/L,且 $0 \leq C \leq C_0$; C_0 为试验水样中苯酚的原始浓度,mg/L; R 为所选用模型的回归公式拟合时的线性相关系数。

通过式(4)和式(5),可以计算出任一时刻下苯酚的透出浓度。

由图6和图7可以看出,在精制椰壳活性炭吸附地热水中苯酚的动态试验中,其不同流量下拟合的吸附穿透曲线均与 Logistic 模型曲线相似度比较高,而且所用的回归公式和式(4)、式(5)一致,只是不同流量下的回归参数的数值有所差别,具体各参数数值见表2。

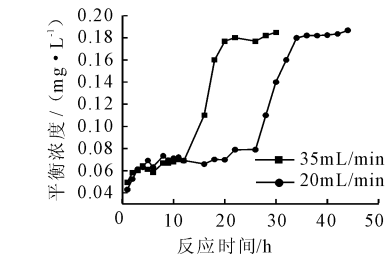


图5 苯酚在不同流量下的吸附穿透曲线

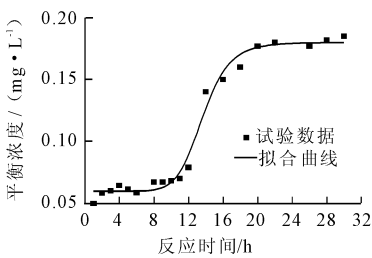


图6 流量为2.1 L/h时动态吸附穿透试验数据及拟合穿透曲线

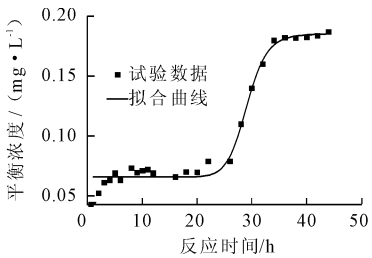


图7 流量为1.2 L/h时动态吸附穿透试验数据及拟合穿透曲线

表2 不同流速下拟合曲线各参数值						mL/min
进水流量	A_1	A_2	t_b	p	R^2	
20	0.0658	0.1851	29.09	15.72	0.9801	
35	0.0595	0.1797	13.68	8.864	0.9847	

表2中,不同流量下的苯酚在精制椰壳活性炭固定床上的动态穿透试验数据,所选择的吸附穿透公式的拟合曲线的 R^2 值均在0.98之上,说明在拟合过程中所选择的回归公式比较可靠,所得到的拟合曲线可信度也比较高,可以利用该公式计算在一定流量和一定进水苯酚浓度下苯酚在精制椰壳活性炭吸附剂固定床上的相关吸附数据,可以为处理工程的设计和运行提供依据。

3 结 语

(1)精制椰壳活性炭吸附地热水苯酚的静态吸附试验结果表明,苯酚吸附反应时间为6 h,投炭量

为6 g/L,pH为6.5;苯酚初始浓度在0.5 mg/L时,苯酚的去除效果最佳。精制椰壳活性炭对苯酚的吸附动力学过程可以用伪二级动力学吸附模型来表达,方程拟合的相关系数达到0.9999,能够较为真实地反映苯酚在精制椰壳活性炭上的吸附过程。

(2)动态小试试验结果表明,当精制椰壳活性炭填充量和其它试验条件不变时,穿透时间随进水流量的增加而减小;使用 Origin 软件进行穿透曲线拟合的结果表明,拟合时所选用的回归式可作为苯酚在精制椰壳活性炭固定床穿透曲线的通式,通过此式可为实际吸附工艺过程的设计和设备安装提供相关的吸附过程参数,有利于活性炭吸附工艺在实际工程中的应用。

参考文献:

[1] 阮宜纶,林荣忱,庄平,等.地热水对环境的影响及污染防治(一)[J].中国给水排水,1994,10(4):9-13.

- [8] 李艳红,楚新正,金海龙. 新疆艾比湖流域水文特征分析[J]. 水文,2006,26(5): 68-71.
- [9] 吴荣,张霞,黄海龙. 属性识别模型在艾比湖水质评价中的应用[J]. 干旱区地理,2009,32(4): 571-577.
- [10] 陈志军,张晶. 艾比湖水化学特征的因子分析研究[J]. 盐湖研究,2008,16(2): 19-21.
- [11] 周长海,雷加强. 艾比湖地区风沙危害趋势及对欧亚大陆桥的影响[J]. 干旱区地理,2005,28(1): 98-102.
- [12] 李加强,陈亚宁,李卫红,等. 天山北坡中小河川降水与径流变化特征——以精河为例[J]. 干旱区地理,2010,33(4): 615-622.
- [13] 伊玛木·塔依尔,亚尔买买提? 台外库力,等. 艾比湖的涸缩对湖周围生态环境的影响及其治理对策探讨[J]. 新疆大学学报:理工版,2001,18(2): 208-211.
- [14] 张立山,张庆. 近 50a 博尔塔拉河河源区气候变化对径流的影响[J]. 甘肃水利水电技术,2010,46(5): 8-10.
- [15] 张鹏,张钰,罗颖,等. 疏勒河出山口径流对上游气候变化的响应[J]. 水资源与水工程学报,2013,24(5): 165-172.
- [16] Chen Y, Takeuchi K, Xu C, et al. Regional climate change and its effects on river runoff in the Tarim Basin, China[J]. Hydrological Processes,2006,20(10): 2207-2216.
- [17] Xu J, Chen Y, Li W, et al. Wavelet analysis and non-parametric test for climate change in Tarim River Basin of Xinjiang during 1959-2006[J]. Chinese Geographical Science,2009,19(4): 306-313.
- [18] 刘贤赵,李嘉竹,宿庆,等. 基于集中度与集中期的径流年内分配研究[J]. 地理科学,2007,27(6): 791-795.
- [19] 刘慧荣,周维博,李云排,等. 清涧河流域近 50 年降水变化特征分析[J]. 水资源与水工程学报,2013,24(5): 124-127.
- [20] 柯琳,叶茂,凌红波,等. 近 48 年区域气候变化对精河地表径流的影响分析[J]. 水资源与水工程学报,24(1): 54-59.
- [21] Torrence C, Compo G P. A practical guide to wavelet analysis[J]. Bulletin of the American Meteorological society,1998,79(1): 61-78.
- [22] 宋连春,张存杰. 20 世纪西北地区降水量变化特征[J]. 冰川冻土,2003,25(2): 143-148.
- [23] 陈胜,辛渝. 博州近 45 年气温变化特征分析[J]. 新疆气象,2006,28(4): 19-20.
- [24] 韩添丁,丁永建,叶柏生,等. 北大西洋涛动和北极涛动与新疆河川径流变化[J]. 冰川冻土,2007,29(1): 107-113.

(上接第 27 页)

- [2] 包金梅,凌琪,李瑞. 活性炭的吸附机理及其在水处理方面的应用[J]. 四川环境,2011,30(1):97-100.
- [3] Lü G C, Hao J, Liu L, et al. The Adsorption of Phenol by Lignite Activated Carbon[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2011,19(3):380-385.
- [4] 朱金凤,王三反,卢炯元. 活性炭吸附苯酚及其超声波再生效果[J]. 环境工程学报,2013,7(2):613-616.
- [5] 杨蓉,赵芳,苏燕艳. 果壳活性炭对废水中苯酚的吸附特性[J]. 工业用水与废水,2010,41(5):74-76+83.
- [6] 甘五鹏,王红心,李平. 活性炭吸附法脱除废水中的苯酚及吸附剂再生的研究[J]. 辽宁化工,1999,28(6):337-339+355.
- [7] 梁晓,王凤娇,唐婧. 活性炭对水中苯酚的吸附[J]. 内蒙古环境科学,2009,21(6):141-143.
- [8] 张会平,钟辉,叶李艺. 苯酚在活性炭上的吸附与脱附研究[J]. 化工科技,1999,7(4):35-38.
- [9] 王香莲,阳岁红,鞠治杰,等. 改性活性炭对苯酚的吸附研究[J]. 南昌工程学院学报,2013,32(6):34-37.
- [10] 房平,邵瑞华,任娟. 活性炭对苯酚的吸附研究[J]. 炭素技术,2011,30(2):12-16.
- [11] 李芳,张万瑞,丁纯梅. 壳聚糖对酸性艳橙 GS 的吸附平衡与动力学研究[J]. 化学研究与应用,2011,23(4):496-501.
- [12] 徐效梅,黄维秋,赵书华,等. 活性炭吸附 VOC 穿透曲线的研究[J]. 能源环境保护,2008,22(2):7-10.