

试验研究

# 碳纳米管溶胶对水中微量污染物的吸附 去除性能研究

王金民<sup>1</sup>, 宋淑贞<sup>2</sup>, 张 群<sup>3</sup>

(1.浙江省工业环保设计研究院有限公司, 杭州 310005; 2.煤科集团杭州环保研究院, 杭州 311201; 3.杭州市余杭区环境保护局, 余杭 311100)

**摘要:** 吸附法是目前最经济有效去除水中微量污染物的方法之一。经强酸表面氧化法制备的碳纳米管溶胶具有稳定的高效吸附性能。采用静态吸附法, 对水中微量有机物和重金属进行同步吸附去除实验研究。结果表明, 碳纳米管溶胶对水中的微量有机物和重金属具有很好的去除效能。这对微污染水的深度处理具有良好的应用前景。

**关键词:** 碳纳米管; 吸附; 微量污染物; 有机物; 重金属

中图分类号: TQ424

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2015)03-0033-03

## ADSORPTION PERFORMANCE TOWARDS TRACE CONTAMINANTS REMOVAL IN WATER ON CARBON NANOTUBES SOL

WANG Jin-ming<sup>1</sup>, SONG Shu zhen<sup>2</sup>, ZHANG Qun

(1. Zhejiang Industrial Environmental Protection Design & Research Institute Co., Ltd, Hangzhou, 310005, China; 2. CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou, 311201, China)

**Abstract:** The adsorption method is an effective method for trace contaminants removal in water. The carbon nanotubes sol prepared by the concentrated acid oxidation had stable and efficient adsorption performance. The simultaneous removal of trace organic pollutants and heavy metal of water were studied through static adsorption method. The results showed that the removal efficiencies of the carbon nanotubes sol on trace organic pollutants and heavy metal of water were good. And this process has potential applications for the advanced treatment of micro-polluted water.

**Key words:** Carbon nanotube; Adsorption; Trace contaminants; Organic pollutants; Heavy metal

水环境污染必然导致水源水水质的下降, 增加饮用水中痕量或微量的化学污染物质, 即微污染物质(包括天然有机物、合成有机物、重金属、硫化物以及水处理过程中产生的消毒副产物、可溶性微生物等), 这类水中所含的污染物种类较多、性质复杂, 但浓度较低, 尤其是那些难于降解、易

于生物富集和具有三致作用的优先控制有毒有机污染物以及对动物机体产生毒理作用的重金属离子<sup>[1-3]</sup>。水环境微污染已引起各国高度重视, 为了保障城市供水安全, 提高饮用水质量, 建设部已颁布了新的饮用水水质标准。新标准对水质提出了更高的要求, 增加了对有机污染物、农药、重金属、消毒副产物和原虫类病毒体的检测项目。新的饮用水水质标准的颁布对目前城市供水净化处理提出

了新的挑战 and 更高要求<sup>[4]</sup>。

到本世纪初,微污染水净化技术已基本上形成了现在被人们普遍称之为常规处理工艺的处理方法,即:混凝、沉淀或澄清、过滤和消毒。吸附法是目前最经济有效去除水中微污染物的方法之一<sup>[6-8]</sup>。碳材料,尤其是活性炭,因为其较大的比表面积,独特的微孔结构,高度的表面活性和一定的吸附量等优点,被广泛的作为吸附材料应用于污水处理中,尤其对有机物有较好的吸附性能。但是由于活性炭的吸附作用具有一定的针对性,而且它对污水中重金属的吸附量较低,因而人们一直在探求开发即对有机物又对重金属都具有较高吸附性能的新型吸附材料。

碳纳米管是近年来普遍受关注的新型高效吸附材料。碳纳米管具有大的比表面积、丰富的孔隙结构、高的热稳定性和化学稳定性、中空的内腔和层状结构以及表面很容易被修饰等优点,是一种非常理想的吸附材料。利用碳纳米管这些优异的结构和形态特征对水环境中痕量污染物进行吸附行为探讨,拓展其在环境中的应用,具有具体的科学意义和应用前景<sup>[9-12]</sup>。本研究则采用强酸氧化法对碳纳米管表面进行处理,在碳纳米管表面生成含氧官能团。形成电负性,从而增强碳纳米管间静电斥力,促进碳纳米管在水中的分散,制备碳纳米管溶胶,用于去除水中低浓度有机物和重金属的混合溶液,吸附去除后,用真空抽滤法将碳纳米管与清液分离。

## 1 实验材料及设备

### 1.1 实验材料及试剂

实验采用的主要材料及试剂:碳纳米管溶胶(自制)、异狄氏剂(endrin)、正己烷,均为农残级,腐殖酸(购自美国Aldrich公司)、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 为分析纯,实验所用溶剂均为超纯水。

### 1.2 实验仪器与设备

实验采用的主要仪器设备:分液漏斗、浓缩瓶、漏斗、锥形瓶、马福炉、超声波清洗器、LDJ 9600 振动样品磁强计、钕-铁-硼永久磁铁、710A型pH/ISE测定仪、JJ-1型精密电磁搅拌器、MILLIPORE真空抽滤器、HZQ-C空气浴振荡器、100ml聚四氟乙烯离心管、0.1  $\mu\text{m}$ 孔径聚四氟乙烯(PTFE)滤膜、吹氮仪、气相色谱仪(Hitachi GC-14C)、电子捕获检测器、HP-5毛细管色谱柱、色

柱规格 25 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.52  $\mu\text{m}$ )、AA-6300 原子吸收分光光度计、FH-8000 总有机碳测定仪。

## 2 试验方法

吸附试验:所用器皿使用前均用 1:1 的浓硝酸浸泡 24 h,玻璃容器均在 350  $^{\circ}\text{C}$ 马福炉煅烧 2 h。吸附实验采用 100 ml PTFE 离心管,混合液经  $\text{NaOH}$  与  $\text{HNO}_3$  调节 pH 值,于 25  $^{\circ}\text{C}$ 空气浴条件下以 150 r/min 振荡速度振荡 24 h,样品用 0.1  $\mu\text{m}$ PTFE 滤膜真空抽滤,滤液用原子吸收石墨炉法测定金属离子  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度。再取滤液 10 ml 加入 10 ml 的正己烷萃取,浓缩至 1 ml,气相色谱法测定异狄氏剂浓度,无分流进样 1  $\mu\text{L}$ ,测定条件:进样口温度 240  $^{\circ}\text{C}$ ;检测器温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ;毛细管柱升温程序:柱温 160  $^{\circ}\text{C}$ ,以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到 215  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到 225  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到 230  $^{\circ}\text{C}$ ,恒温 1 min。高纯氮气作为载气流,柱头压 200 KPa。

pH 值影响吸附试验:配制碳纳米管溶胶浓度为 0.14 g/L、异狄氏剂浓度为 15  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度为 1 mg/L 的混合溶液,精调 pH=2~10,进行吸附试验。

腐殖质影响吸附试验:配制碳纳米管溶胶浓度为 0.1 g/L、异狄氏剂浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度为 0.75 mg/L、腐殖质浓度从 0~0.6 mg/L 的混合溶液,精调 pH 值分别为 4 和 9,进行吸附试验。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 pH 值对同步吸附试验的影响

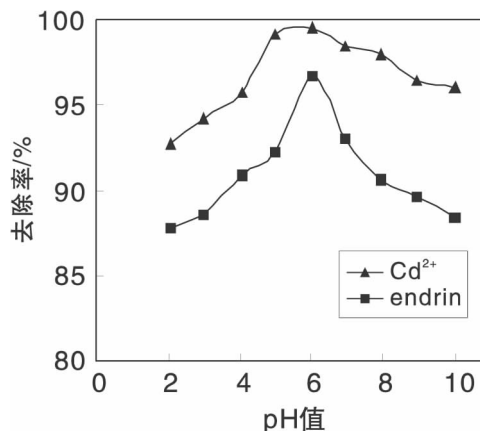


图 1 pH 值对同步去除试验的影响

试验采用异狄氏剂初始浓度为 18  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,碳纳米管溶胶浓度为 0.16 g/L,采用  $\text{Cd}^{2+}$ 初始浓度为 1 mg/L,碳纳米管溶胶浓度为 0.2 g/L。pH 值对同

步去除试验的影响如图 1 所示, 碳纳米管溶胶对异狄氏剂和  $\text{Cd}^{2+}$  离子都有很好的去除率。在  $\text{pH}=2\sim 10$  的范围内, 碳纳米管溶胶对异狄氏剂的去除率均达 88% 以上, 其在  $\text{pH}$  值为 6 时达到最佳吸附去除率。碳纳米管溶胶对  $\text{Cd}^{2+}$  离子的去除均高达 92% 以上, 且在  $\text{pH}=4\sim 6$  时, 去除率最高。

可见, 碳纳米管溶胶对异狄氏剂与  $\text{Cd}^{2+}$  离子溶液的同时吸附时, 异狄氏剂与  $\text{Cd}^{2+}$  离子之间并无明显影响, 均能达到很好的吸附去除效果。这主要是因为碳纳米管溶胶对异狄氏剂和  $\text{Cd}^{2+}$  离子的吸附机理不同, 其吸附点位也不尽相同。

异狄氏剂在溶胶态碳纳米管上的吸附作用力不仅包括其在碳纳米管表面的范德华力, 还包括异狄氏剂极性分子与碳纳米管表面带电含氧官能团之间的电荷-偶极作用。随着  $\text{pH}$  值的升高该化学平衡向右移动, 碳纳米管表面电负性增强, 在  $\text{pH}<6$  时, 随着电负性增强, 异狄氏剂分子与碳纳米管表面负电荷的电荷-偶极作用增强, 从而吸附去除率增加。当  $\text{pH}>6$  时, 随着  $\text{pH}$  值进一步升高, 碳纳米管表面电负性继续增强, 这时官能团能够强烈地吸附水分子, 在碳纳米管表面含氧官能团周围形成水化层, 阻碍了异狄氏剂在碳纳米管表面的吸附, 从而降低了吸附去除率。

$\text{Cd}^{2+}$  离子在溶胶态碳纳米管上的吸附作用力主要发生化学反应, 经强酸氧化后的碳纳米管颗粒表面携带大量含氧官能团, 形成电负性, 与正价态的  $\text{Cd}^{2+}$  形成牢固的吸附化学键和表面络合物。在较低  $\text{pH}$  值时, 水中的  $\text{H}^+$  与  $\text{Cd}^{2+}$  离子存在竞争吸附, 这样影响了碳纳米管溶胶对正价离子  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附效率。在  $\text{pH}>7$  时, 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率有所下降, 这主要是因为碳纳米管颗粒表面氧化所带的含氧官能团在较高  $\text{pH}$  值下发生电离, 电离后的含氧官能团能够与更多水分子结合, 从而使碳纳米管表面吸附更多的水分子, 阻碍了  $\text{Cd}^{2+}$  进入碳纳米管表面, 从而影响吸附效率。在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  条件下,  $\text{Cd}^{2+}$  的初始浓度为  $1\text{ mg/L}$  时,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  开始沉淀的  $\text{pH}$  值为 9.4。所以在实验条件  $\text{pH}<9.4$  值范围内, 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除时吸附作用是主要的原因, 溶液的  $\text{pH}$  值影响碳纳米管溶胶对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附去除率。

### 3.2 腐殖质对同步吸附试验的影响

试验采用异狄氏剂初始浓度为  $10\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度为  $0.75\text{ mg/L}$ , 碳纳米管溶胶浓度为  $0.1\text{ g/L}$ 。由图 2 与图 3 可以看出, 在  $\text{pH}$  值分别为 4 和

9 的条件下, 腐殖质的存在使得对异狄氏剂与  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附去除率都略有升高。在浓度为  $0\sim 0.57\text{ mg/L}$  的腐殖质存在条件下, 异狄氏剂的吸附去除率从 84.08% 增长到 95.35%,  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附去除率从 90.26% 增长到 97.92%。

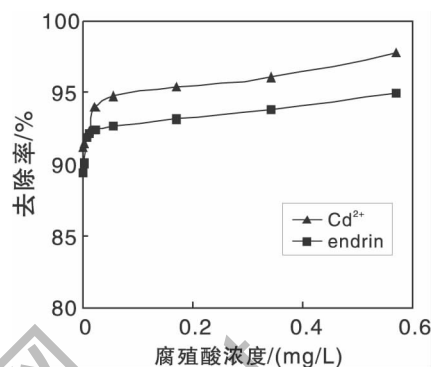


图 2 腐殖质对同步吸附的影响 ( $\text{pH}=4$ )

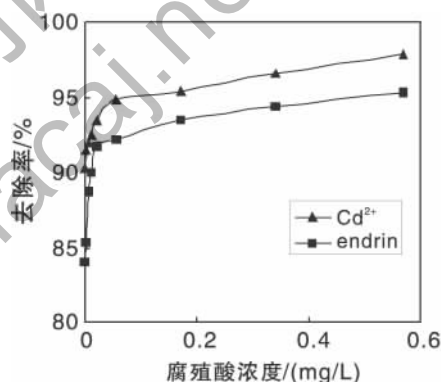


图 3 腐殖质对同步吸附的影响 ( $\text{pH}=9$ )

腐殖质增大吸附去除率主要是因为腐殖质分子在各个方向上带有很多活性基团, 如苯羧基、酚羟基等, 基团之间以氢键结合成网络, 使得分子表面有许多孔, 提供了良好的吸附表面, 因而是良好的吸附载体。腐殖质的这些特性使它们能与水中污染物发生广泛的反应, 如离子交换、表面吸附、配位和螯合、凝结和胶溶等, 因而在很大程度上控制了水体和土壤中微量元素和有毒物质的迁移、富集和沉积。腐殖质对异狄氏剂具有的强烈吸附作用由于腐殖质具有的强烈表面吸附作用, 所以水中存在腐殖质会有利于对异狄氏剂的吸附作用, 从而增大了去除率。研究还认为, 腐殖质作为环境中重要螯合剂, 在低质量重金属浓度时, 以螯合作用为主, 对重金属离子吸附去除影响很大。

## 4 结论

(下转第 20 页)

剂,同时由于塔内循环后氧化效果要优于塔外,因此产生的石膏渣可以被重复利用在建材市场中。改造前后运行成本对比见表 3。

### 4.3 除雾装置的效果

表 2 改造前后脱硫情况对比

序号	改造前		改造后	
	吸收塔进口	吸收塔出口	吸收塔进口	吸收塔出口
1	915	278	813	93
2	846	293	736	78
3	883	288	778	87
平均值	881.3	286.3	775.7	86.0
脱硫效率/%	67.5		88.9	

表 3 改造前后运行成本对比

吸收塔进口	改造前	改造后	药剂单价
NaOH 使用量	20t/天	/	950 元/t
Ca(OH) <sub>2</sub> 使用量	7.5t/天	20t/天	680 元/t
石膏回收量		6t/天	20 元/t
每天运行成本比较	24100 元	13480 元	
每天节省的成本	10520 元		

增大了循环泵流量,提高了液气比,提升了脱硫效率,若还是用原有的旋流板式除雾器,则烟囱出口会有大量水汽带出,改成折流式除雾器后,既

保证了除雾效果,又降低了维护难度,而且改造后吸收塔出口烟道的漏水渗水现象得到明显解决。

### 5 结论

为了在节约成本的同时达到预期的脱硫效果,抬升了吸收塔高度,将塔外循环氧化不彻底,渣水不易分离的弱势变成塔内循环,使亚硫酸根氧化充分形成可回收利用的石膏渣,得到良好的环保效益和经济效益。

根据监测结果,脱硫效率从原来的 60 % 提升到 85 % 以上,每年可减排 SO<sub>2</sub> 1 440 t;同时实际运行过程中统计出运行成本的降低,每年可节省运行成本约 300 万元。具有显著的经济效益、社会效益和环保效益。

### 参考文献

[1]GB13223-2011 火电厂大气污染物排放标准。  
 [2]任建新,熊亮,张利军.基于 CFD 的固体颗粒对流量计振动管的磨损分析[J].传感技术学报.2011,24(8):1208-1211  
 [3]刘丽艳,孔庆森,谭蔚.折流板式除雾器力学性能研究.高校化学工程学报.2014(3).

(上接第 35 页)

(1)在 pH=2~10 的范围内,碳纳米管溶胶对异狄氏剂和 Cd<sup>2+</sup>离子都有很好的去除率。碳纳米管溶胶对异狄氏剂的去除率均达 88 % 以上,其在 pH 值为 6 时达到最佳吸附去除率;碳纳米管溶胶对 Cd<sup>2+</sup>离子的去除均高达 92 % 以上,且在 pH=4~6 时,去除率最高。

(2)在 pH 值分别为 4 和 9 的条件下,腐殖质的存在使得对异狄氏剂与 Cd<sup>2+</sup>的吸附去除率都略有升高。在浓度为 0~0.57 mg/L 的腐殖质存在条件下,异狄氏剂的吸附去除率从 84.08 % 增长到 95.35 %,Cd<sup>2+</sup>的吸附去除率从 90.26 % 增长到 97.92 %。

### 参考文献

[1] 邵林广,范艳丽.微污染源水净化技术.工业安全与环保[J].2004,30(11):1~3.  
 [2]孙力平,王蕾,马瑞巧.微污染原水的危害及其处理研究现状[J].天津城市建设学院学报,2000,6(2):97~101.  
 [3]Louie P K K, Sin D W. A preliminary investigation of persistent

organic pollutant air in Hong Kong[J]. Chemosphere, 2003,52: 1397~1403.  
 [4]岳禹峰,黄仕元,庞朝晖,等.微污染源水处理技术发展探讨[J].工业水处理,2006,29(6):14~17.  
 [5]王占生,刘文君.微污染源饮用水处理[M].北京:中国建筑工程出版社,2001.62.  
 [6] 马军.高锰酸钾除污染生产性试验研究 [J]. 中国给水排水,1997,13(6):141.  
 [7]李田.固定膜光催化氧化反应器深度净化自来水研究[J].中国给水排水,1996,12(3):91.  
 [8]吕炳南,等.用臭氧-活性炭法深度处理饮用水[J].中国给水排水,1993,9(2):13~15.  
 [9]Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.  
 [10]Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. Nature, 1993, 363: 603-604.  
 [11]Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. Nature, 1996, 381: 678-680.  
 [12]Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. Science, 1997, 277: 1971-1974.