

试验研究

## 改性活性炭吸附三氯丙酮的试验研究

王卫文<sup>1</sup>, 邹邦文<sup>2</sup>, 丁春生<sup>2</sup>

((1.煤科集团杭州环保研究院, 浙江 杭州 311201; 2.浙江工业大学建筑工程学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**采用 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液对颗粒活性炭(GAC)进行浸渍改性,提高 GAC 对 TC<sub>Ace</sub> 的吸附去除效果和吸附量提高。分别对 GAC 和氢氧化钠改性 GAC (NaOH-GAC)进行表面物理化学性质的表征,结果表明:NaOH-GAC 的酸性基团比 GAC 减少了 29.6%,表面非极性增强,提高了对消毒副产物 TC<sub>Ace</sub> 的吸附性能;此外,NaOH-GAC 的比表面积为 1013.12 m<sup>2</sup>/g,比 GAC 增加了 9.47%,从而提高了其吸附 TC<sub>Ace</sub> 的容量。吸附试验结果表明:对于浓度为 20μg/L 的 TC<sub>Ace</sub> 溶液,NaOH-GAC 和 GAC 的最佳投加量分别为 0.6 g/L 和 0.8 g/L,当吸附剂投加量为 0.6 g/L 时,NaOH-GAC 对 TC<sub>Ace</sub> 的吸附去除率为 91.39%,是 GAC 的 1.17 倍。吸附剂吸附 TC<sub>Ace</sub> 的过程主要包括三个阶段:快速、慢速和动态平衡阶段,NaOH-GAC 比 GAC 提早 60 min 达到吸附平衡,其吸附平衡时间分别为 180 min、120 min。NaOH-GAC 和 GAC 对 TC<sub>Ace</sub> 的吸附效果随着其投加量和温度的增大而逐渐增大;TC<sub>Ace</sub> 的吸附去除速率和效果影响随 TC<sub>Ace</sub> 初始浓度的改变变化不大。GAC 和 NaOH-GAC 对于 TC<sub>Ace</sub> 的吸附行为用 Freundlich 模型拟合效果较好,该过程符合准二级动力学方程。

**关键词:**消毒副产物;三氯丙酮;GAC;NaOH-GAC;动力学

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2016)05-0024-07

### PERFORMANCE OF TRICHLOROACETONE DEGRADATION BY MODIFIED THE GRANULE ACTIVATED CARBON

WANG Wei-wen<sup>1</sup>, ZOU Bang-wen<sup>2</sup>, DING Chun-sheng<sup>2</sup>

(1.CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou Zhejiang 311201 China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Impregnated modified method using 0.1 mol/L sodium hydroxide was used to modified the granule activated carbon(GAC) to enhance the removal efficiency and adsorption capacity of TC<sub>Ace</sub>. The surface physical and chemical properties of GAC and NaOH-GAC were investigated, the results indicated that the specific surface area of NaOH-GAC increased by 9.47% compared to that of GAC, while the acidic groups (mainly carboxyl group, lactone group and phenolic hydroxyl group) on the surface of NaOH-GAC reduced by 29.6%, which revealed that the adsorption capacity of TC<sub>Ace</sub> by NaOH-GAC was enhanced. The results of adsorption tests indicated that when the initial concentration of TC<sub>Ace</sub> solution was 20 μg/L,

the optimum dosage of GAC and NaOH-GAC was 0.6 g/L and 0.8 g/L, respectively. When the dosage of adsorbent was 0.6 g/L, TCace removal rate by NaOH-GAC was 91.39 %, which was 1.17 times higher than that by GAC. The adsorption process of TCace by the modified GAC could be divided into three phases, which were rapid phase, slow phase and dynamic equilibrium phase. The time of equilibrium adsorption of TCace by NaOH-GAC was 60 min earlier than GAC. It was found that the TCace adsorption by GAC and NaOH-GAC increased with the increase of their dosage and temperature. Original concentration of TCace had less effect on the TCace adsorption by GAC and NaOH-GAC. The TCace adsorption by GAC and NaOH-GAC accorded with the Freundlich adsorption isotherm model and followed the pseudo second-order kinetics model.

**Key words:** disinfection byproducts (DBPs); trichloroacetone (TCace); GAC; NaOH-GAC; kinetics

自来水厂中,以地表水为水源水多采用混凝、沉淀、过滤、消毒等传统工艺。加氯消毒是自来水生产的最后一道工序,它既控制出水中的病原微生物,又通过余氯来保证自来水使用安全<sup>[1]</sup>。但自上世纪以来,学者们陆续在饮用水中发现消毒副产物(DBPs)<sup>[2]</sup>。到目前为止,人类已经发现了数百种DBPs,包括三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤代乙腈(HANs)、卤代酚(Halophenols)、致诱变化合物(MX)、卤代酮(HKs)、卤乙醛、卤化硝基甲烷等物质<sup>[3-5]</sup>。这些消毒副产物具有致癌、致畸和致突变的危害,严重威胁人类的身体健康<sup>[6-8]</sup>。随着人们对饮用水安全的持续关注,消毒副产物的研究已成为当今的研究热点。

氯代丙酮(CAces)是THMs形成过程中的重要中间产物<sup>[9]</sup>,TCace发生碱催化水解生成THMs( $\text{CHCl}_3$ )。有研究表明,DCace和TCace不仅具有较强的细胞毒性还具有基因遗传毒性,通过破坏DNA和染色体致癌、致畸和致突变作用<sup>[10]</sup>。

活性炭在饮用水处理中已得到广泛应用。但随着水源污染越来越严重,消毒副产物层出不穷。活性炭本身已经不能满足要求。而改性活性炭的研究也日益被人们关注<sup>[11]</sup>。丁春生等采用NaOH溶液对活性炭进行改性,可使活性炭表面理化性质发生变化。一方面能清洗附着在其表面及堵塞在孔隙中的杂质,同时能够减少活性炭表面的酸性基团,增强活性炭表面的疏水性,有利于活性炭对疏水性物质三氯硝基甲烷(TCNM)的吸附<sup>[12]</sup>。

本研究通过对改性活性炭表面官能团及相关影响因素的考察,进一步探讨其去除饮用水中DBPs的性能与机理。

## 1 材料与分析方法

### 1.1 试验试剂和配水

试剂与材料:混标(内含TCace)标准品(2.0 mg/mL, 1 mL,上海安谱);颗粒活性炭,氢氧化钠,碘酸钾(国药集团,AR);硫代硫酸钠(萧山化学试剂厂,AR);铁氰化钾(温州化学用料厂,AR);4-氨基安替比林(华东师范大学,AR);氨水,溴化钾(杭州长征,AR);淀粉(国药,AR)。

为保证TCace浓度的稳定,本试验采用自配水作为试验原水。将一定量的TCace混标溶于去离子水中,配制成不同浓度的试验原水(10  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$ 、40  $\mu\text{g/L}$ 、70  $\mu\text{g/L}$ 和100  $\mu\text{g/L}$ )。

### 1.2 改性活性炭的制备方法

取适量的颗粒活性炭,先用去离子水清洗6-8次以除去表面的无机杂质;然后再用2%的硝酸清洗,除去其表面的有机杂质;清洗完成后,用去离子水冲洗,去除残留的硝酸,等到表面的去离子水pH在7左右为止;最后,将洗好的颗粒活性炭放入110  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘6小时。取出冷却至室温后装袋保存备用,记为GAC。

NaOH改性:将预处理过的颗粒活性炭在0.1 mol/L的NaOH溶液中浸渍3 h后取出,放入400  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干。取出冷却至室温后装袋保存备用,记为NaOH-GAC。

### 1.3 分析方法

试验采用气相色谱/质谱(GCMS-QP2010 plus,岛津)和液液萃取(LLE)进行检测。取25 ml待测水样加入40 ml样品瓶中,然后加入8 g无水硫酸钠并立即摇动使完全溶解,再加入2 ml甲基

叔丁基醚(含内标 1,2-二溴丙烷 150  $\mu\text{g/L}$ ), 震荡 5 min, 静止 2 min, 取上层萃取液注入 GC-MS 中检测。GC-MS 采用色谱柱为 Rtx-5 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ , USA Agilent Technologies) 毛细管色谱柱, 载气为高纯 He。进样口和检测器的温度分别为 150  $^{\circ}\text{C}$  和 250  $^{\circ}\text{C}$ , 柱头压为 109.2 kPa, 离子源采用 EI 电子源, 电子能量 70 eV; 溶剂延迟时间 5 min, 不分流进样 1  $\mu\text{L}$ 。升温程序: 柱箱初始温度为 35  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min; 然后以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升高至 120  $^{\circ}\text{C}$ ; 再以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升高至 160  $^{\circ}\text{C}$ ; 最后以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升高至 180  $^{\circ}\text{C}$ , 并保持 5 min。测试采用内标法, 以抵消操作过程中产生的系统误差, 提高分析精确度, 标准曲线的相关系数大于 0.99。

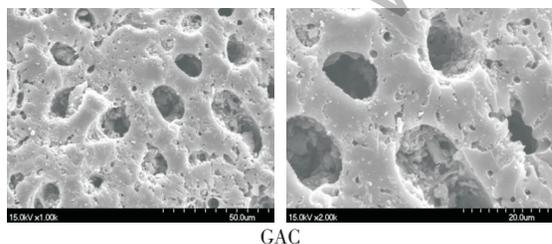
## 2 结果

### 2.1 表面理化性质表征结果分析

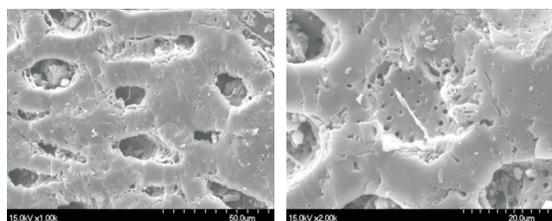
#### 2.1.1 SEM 扫描结果分析

对 GAC、NaOH-GAC 进行 SEM 扫描, 得到的结果如图 1。

从图 1 可知, 活性炭表面具有各种不同的孔径、不同构造的孔隙。GAC 表面有不少杂质, 不光滑, 微孔含量比较低, 且各孔隙多被杂质堵塞; NaOH-GAC 表面明显变光滑, 各孔隙通透, 表面和孔隙内杂质明显减少, 大量的微孔结构暴露出来, 这可能是因为在改性过程中, 氢氧化钠溶液能够清除活性炭表面和孔隙内的杂质, 使各孔隙通透, 其中的微孔暴露出来。



GAC



NaOH-GAC

图 1 改性前后活性炭 SEM

#### 2.1.2 比表面积及孔径分布测试

活性炭改性前后比表面积的测定结果如表 1 所示。

表 1 改性前后活性炭比表面积测定结果

吸附剂	GAC	NaOH-GAC
孔径 nm	2.4640	2.4353
比表面积 $\text{m}^2/\text{g}$	930.50	1046.10

从表 1 可以看出: 经过改性的活性炭比表面积均有所增大, 孔径有所减小。NaOH-GAC 的比表面积有所上升, 这可能是因为在 NaOH 溶液碱性的作用下, 活性炭的孔壁不断地被腐蚀, 从而不断地形成新孔隙, 增大了活性炭的比表面积。NaOH-GAC 的平均孔径有所减小, 这是因为改性后, 活性炭微孔比例增加, 中大孔的比例减少<sup>[13]</sup>。

#### 2.1.3 FT-IR 表面官能团表征

FT-IR 红外光谱法是一种重要的吸附剂表面官能团的分析方法。本试验采用 FT-IR 红外光谱法对 NaOH-GAC 和 GAC 进行表面官能团测定, 结果见图 2。

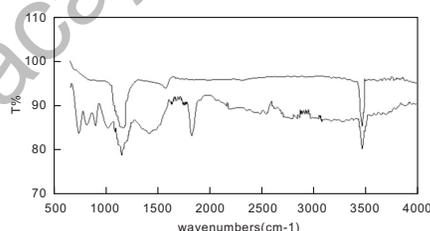


图 2 改性前后活性炭 FT-IR 谱图

从图 2 可知, 1 100~1 200  $\text{cm}^{-1}$  出现了明显的峰, 据报道, 此处属于 C-OH 的伸缩振动吸收峰。由于 GAC 比 NaOH-GAC 的吸收峰更为明显, 表明 NaOH-GAC 表面酚羟基的含量比 GAC 有所降低。1 450~1 500  $\text{cm}^{-1}$  出现的峰可能为醚中的 C=O 振动吸收峰, 且 NaOH-GAC 比 GAC 的吸收峰更为明显, 表明 NaOH-GAC 表面被引入羰基, 表面极性有所减弱。1 800~1 900  $\text{cm}^{-1}$  出现的峰是酯基、羧基或非共轭酮中 C=O 的特征吸收峰。3 400~3 600  $\text{cm}^{-1}$  处出现了较强的吸收峰, 是活性炭吸附水分子造成的伸缩振动<sup>[14]</sup>。

#### 2.1.4 Boehm 滴定法表征

NaOH-GAC 和 GAC 表面官能团含量测定的结果如表 2 所示。

表 2 Boehm 法滴定的表面官能团的结果 (mmol/g)

活性炭种类	官能团			
	羧基	酚羟基	内酯基	酸性官能团总量
NaOH-GAC	0.101	0.047	0.337	0.485
GAC	0.237	0.123	0.329	0.689

从表 2 可知:NaOH-GAC 的表面酸性基团(羧基、酚羟基、内酯基)比 GAC 明显降低。一方面可能是 GAC 的表面酸性基团在改性过程中与 NaOH 溶液发生化学反应而导致其含量减少;另一方面,可能是 GAC 表面酚羟基和羧基等酸性基团被高温分解,导致电子密度升高,活性炭的碱性得到增强<sup>[15]</sup>。

## 2.2 吸附剂投加量对吸附效果的影响

当 TCace 的初始浓度为 20  $\mu\text{g/L}$ , 温度为 20  $^{\circ}\text{C}$  时, 转速为 130 r/min, pH 值为 7.0 的条件下, 180min 后取样测定剩余 TCace 的浓度, 考察不同吸附剂投加量对 NaOH-GAC 和 GAC 吸附 TCace 效果的影响, 试验结果见图 3。

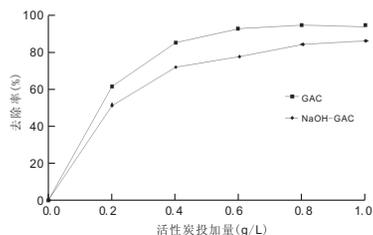


图 3 吸附剂投加量对吸附效果的影响

由图 3 可以看出, 吸附剂投加量越大, TCace 的去除率也越高, 当 NaOH-GAC 的投加量为 0.6 g/L 时, TCace 的去除率为 92.11%, 此后, NaOH-GAC 的投加量增大, TCace 的去除率增加不明显, 由此可以确定 NaOH-GAC 的最佳投加量为 0.6 g/L。

当 GAC 投加量为 0.6 g/L 时, TCace 的去除率为 77.21%, 当 GAC 的投加量由 0.6 g/L 增加到 0.8 g/L 时, TCace 的去除率随之增加到 83.82%, 此后, GAC 的投加量增大, TCace 的去除率增加不明显, 由此可以确定 GAC 的最佳投加量为 0.8 g/L。

当投加量为 0.6 g/L 时, NaOH-GAC 对 TCace 的去除率是 GAC 的 1.17 倍。

## 2.3 吸附时间对吸附效果的影响

当 TCace 的初始浓度为 20  $\mu\text{g/L}$ , 吸附剂投加量 0.6 g/L, 温度为 20  $^{\circ}\text{C}$ , 转速为 130 r/min, pH 为 7.0 时, 在不同时间取样测定剩余 TCace 的浓度, 考察吸附时间对 NaOH-GAC 和 GAC 吸附 TCace 效果的影响, 结果如图 4。

从图 4 可知, NaOH-GAC 对于 TCace 的去除率和吸附量比 GAC 有明显的提高。这主要是因

为, 活性炭表面及孔隙中的杂质在 NaOH 浸渍改性过程中被清洗和反应, 从而使 NaOH-GAC 暴露出更多孔隙, 同时高温使活性炭表面的杂质和灰分烧失, 增加了微孔数量, 使其表面积增加, 从而提高了活性炭对 TCace 吸附性能和吸附容量<sup>[16-17]</sup>。

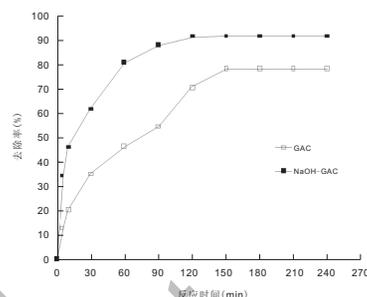


图 4 时间对 TCace 的吸附效果影响

从图 4 进一步得出, TCace 被活性炭吸附的过程大体上可以分为 3 个阶段: 当吸附剂为 GAC 时, 0~120 min 是快速阶段、120 min~180 min 是慢速阶段, 180 min 后是动态平衡阶段; 当吸附剂为 NaOH-GAC 时, 0~60 min 是快速阶段、60 min~120 min 是慢速阶段, 120 min 后是动态平衡阶段。在快速阶段, TCace 的浓度较高, 并且活性炭表面的活性点位都还没有被占领, 所以吸附传质动力大<sup>[18]</sup>, 活性炭吸附 TCace 的速率较快, TCace 的去除率从 0 快速地升高至 70.53% 和 80.76%; 在慢速阶段, TCace 已被活性炭大量吸附, 浓度变低, 并且活性炭表面的活性点位基本上被占领, 但是还没有完全饱和, 所以在此阶段, TCace 被缓慢的吸附直至饱和, TCace 的去除率也缓慢地升高到 78.20% 和 92.10%; 在动态平衡阶段, GAC 对 TCace 的吸附量不再增加, TCace 的去除率基本保持在 78.20% 和 92.10% 左右。

因此, 在 0.6 g/L 的吸附剂投加量下, NaOH-GAC 和 GAC 吸附 10  $\mu\text{g/L}$  的 TCace 溶液, NaOH-GAC 和 GAC 的吸附平衡时间分别为 120 min 和 180 min, NaOH-GAC 比 GAC 提早 60 min 达到吸附平衡。

## 2.4 温度对吸附效果的影响

在 TCace 的初始浓度为 20  $\mu\text{g/L}$ , 吸附剂投加量 0.6 g/L, 转速为 130 r/min, pH 值为 7.0 的条件下, 不同时间点取样测定剩余 TCace 的浓度, 考察温度对 NaOH-GAC 和 GAC 吸附 TCace 效果的影响, 试验结果见图 5 和图 6。

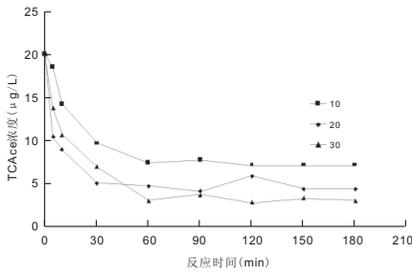


图5 温度对 GAC 吸附效果的影响

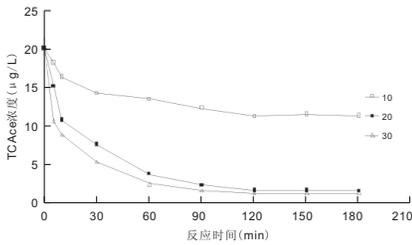


图6 温度对 NaOH-GAC 吸附效果的影响

从图5和6中可以看出,反应的温度不同,GAC和NaOH-GAC吸附TCace的效果有明显的区别。随着温度的逐渐升高,GAC对TCace的吸附率逐渐升高。在pH=7.0,GAC和NaOH-GAC投加量为0.6g/L,TCace的初始浓度为20μg/L的条件下,反应180min后,当温度为10℃时,GAC和NaOH-GAC对TCace的去除率分别为64.36%和43.32%;当温度为20℃时,GAC和NaOH-GAC对TCace的去除率分别为78.19%和91.39%;当温度为30℃时,GAC和NaOH-GAC对TCace的去除率分别为84.53%和92.90%。这主要是因为,温度越高,分子动能越大,运动越快,被活性炭吸附的机率也越大,因此,温度越高,活性炭对TCace的吸附去除率越大。

### 2.5 初始浓度对吸附效果的影响

在吸附剂投加量0.6g/L,温度为20℃,pH为7.0,转速为130r/min,不同TCace的初始浓度(10μg/L、20μg/L、40μg/L、70μg/L和100μg/L)的条件下,180min后取样测定剩余TCace的浓度,考察初始浓度对NaOH-GAC和GAC吸附TCace效果的影响,试验结果见图7和图8。

从图7中可知,GAC吸附TCace的效果受初始浓度影响不大。在pH=7.0,GAC的投加量为0.6g/L,温度为20℃的条件下,反应180min后,当TCace初始浓度为10μg/L、20μg/L、40μg/L、70μg/L和100μg/L时,GAC对TCace的吸附率分别为76.94%、78.19%、77.59%、80.56%和78.19%。

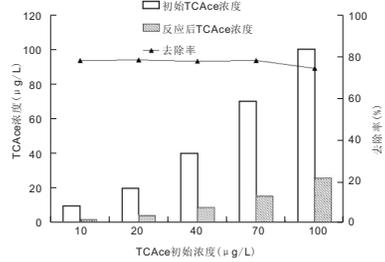


图7 初始浓度对 GAC 吸附效果的影响

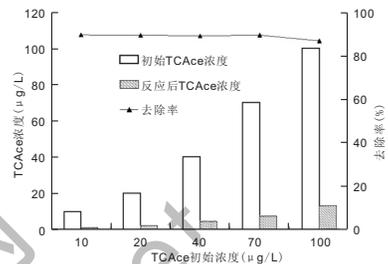


图8 初始浓度对 NaOH-GAC 吸附效果的影响

从图8中可以看出,NaOH-GAC吸附TCace的效果受初始浓度影响不大。在pH=7.0,NaOH-GAC的投加量为0.6g/L,温度为20℃的条件下,反应180min后,当TCace初始浓度为10μg/L、20μg/L、40μg/L、70μg/L和100μg/L时,NaOH-GAC对TCace的吸附率分别为89.5%、91.4%、89.0%、89.4%和86.7%。

### 2.6 吸附等温线

吸附等温线(adsorption isotherm)是指在温度一定时,吸附量与浓度(液相)或者压力(气相)的关系,是最常用的表示吸附性能方法,其形状能很好地反映吸附剂和吸附质的化学、物理相互作用<sup>[19]</sup>。

目前,Langmuir(兰茂尔)和Freundlich(弗罗因德利希)吸附等温线常用来描述水溶液中的吸附过程。

#### 2.6.1 Langmuir 吸附模式

Langmuir吸附模式是以单分子吸附理论为基础吸附模型<sup>[20]</sup>。该模型有4个假定条件:第一,吸附时一个分子占据一个吸附位置;第二,吸附剂表面能均匀;第三,被吸附的分子不能移动;第四,被吸附分子之间的横向相互作用可以忽略。

Langmuir等温吸附式如下:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

以 $C_e/q_e$ 为纵轴, $C_e$ 为横轴,则上述等温吸附式可转变为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0}$$

式中:  $q_e$ —吸附容量( $\mu\text{g}$  吸附质/ $\text{g}$  吸附剂);  
 $Q_0$ —饱和吸附容量( $\mu\text{g}/\text{g}$ );  
 $C_e$ —平衡浓度( $\mu\text{g}/\text{L}$ );  
 $K_L$ —与吸附能有关的常数。

### 2.6.2 Freundlich 吸附模式

Freundlich 吸附模式是一个可用于不均匀表面的条件下, 高浓度吸附质吸附现象的描述的经验公式<sup>[134]</sup>, 其等温吸附式如下:

$$q_e = K_F C_e^n$$

以  $\ln q_e$  为纵轴,  $\ln C_e$  为横轴, 则上述等温吸附式转变为:

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg C_e$$

式中  $q_e$ :、 $C_e$  同上式,  $K_F$ 、 $n$  均为常数。

### 2.6.3 GAC 和 NaOH 吸附 TC Ace 的等温线拟合

取不同初始浓度的 TC Ace 溶液 (10  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、40  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、70  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 进行试验, 试验条件同 2.6。

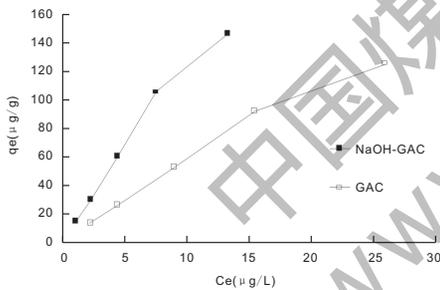


图9 吸附量与 TC Ace 平衡浓度之间的关系

根据 TC Ace 的平衡浓度 ( $C_e$ ) 和 GAC (NaOH-GAC) 对 TC Ace 的吸附容量 ( $q_e$ ) 作图, 如图 9 所示。吸附容量 ( $q_e$ ) 由吸附前后溶液体积、TC Ace 浓度差和 GAC (NaOH-GAC) 用量计算所得。

对图 9 的试验数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 线性吸附等温线拟合, 结果如图 10 和图 11 所示:

由图 10、图 11 和表 3 可以得出: GAC 和 NaOH-GAC 对 TC Ace 的吸附与 Freundlich 吸附等温线方程吻合较好, 相关系数分别为 0.9946 和 0.9929, 所以用 Freundlich 方程来描述 GAC 和 NaOH-GAC 的等温吸附行为较为合适, GAC 和 NaOH-GAC 的吸附等温方程式分别为:  $q_e = 6.45656C_e^{0.9352}$ 、 $q_e = 14.4877C_e^{0.9275}$ 。

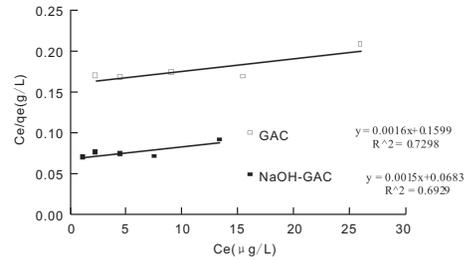


图 10 Langmuir 线性吸附等温线拟合结果

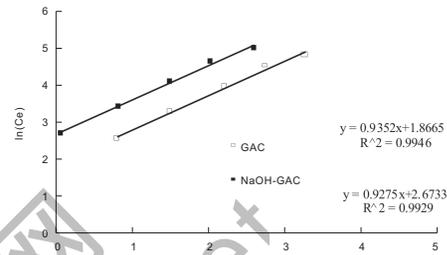


图 11 Freundlich 线性吸附等温线拟合结果

表 3 各吸附等温线的相关参数

	Langmuir			
	$R^2$	$K_L$	$Q_0$	
GAC	0.7298	0.0100	625.0000	
	0.9946	6.45656	1.0693	$n$
NaOH-GAC	0.6929	0.0220	666.6667	
	0.9929	14.4877	1.0782	$n$

### 3.7 动力学分析

时间与 TC Ace 吸附量之间的关系见图 12。

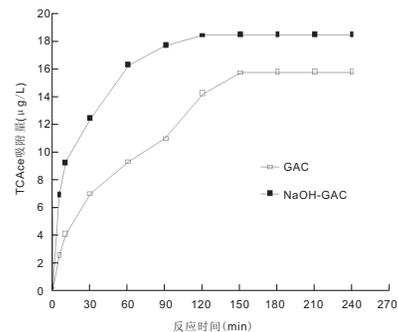


图 12 时间对 TC Ace 吸附量的影响

为了深入探讨活性炭吸附 TC Ace 的机理, 本研究分别采用准一级吸附和准二级吸附动力学方程对实验所得数据进行模拟, 模拟结果分别见图 13 和图 14。

准一级吸附动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

准二级吸附动力学方程:

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

以上两式中,  $q_e$  表示平衡吸附量 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ),  $q_t$  表示  $t$  时刻的吸附量 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ),  $k_1$  为准一级吸附平衡速

率常数 (min<sup>-1</sup>),  $k_2$  为准二级吸附平衡速率常数 (g/( $\mu$ g·min))。

从图 13、14 可以看出：用准一级吸附动力学方程拟合的试验数据所得的曲线线性明显没有用准二级吸附动力学方程拟合所得曲线的线性好。由此可见，GAC 和 NaOH-GAC 吸附 TCace 的过程更符合准二级吸附动力学方程，准二级吸附动力学方程更能反应其吸附机理。GAC 与 NaOH-GAC 的准二级吸附动力学方程分别为  $q_t = \frac{t}{0.0312t+1.4707}$  和  $q_t = \frac{t}{0.0308t+0.3587}$ 。

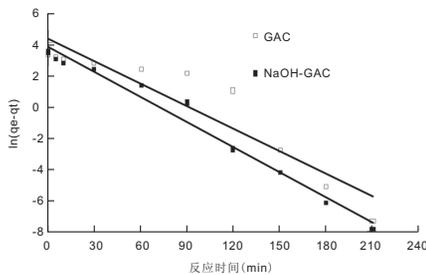


图 13 TCace 吸附的准一级动力学拟合结果

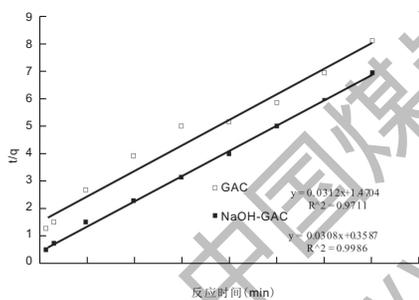


图 14 TCace 吸附的准二级动力学拟合结果

### 3 讨论

经过改性,活性炭表面的理化性质得到改变,从而导致其吸附形成发生变化。活性炭改性后表面的酸性基团(羧基、酚羟基、内酯基)含量明显降低,NaOH-GAC 的酸性基团比 GAC 减少了 29.6%,表面非极性增强,提高了对消毒副产物 TCace 的吸附性能;此外,NaOH-GAC 的比表面积为 1013.12 m<sup>2</sup>/g,比 GAC 增加了 9.47%,从而提高了其吸附 TCace 的容量。

对于浓度为 20  $\mu$ g/L 的 TCace 溶液,NaOH-GAC 的最佳投加量为 0.6 g/L,GAC 的最佳投加量为 0.8 g/L,比 NaOH-GAC 增加了 0.2 g/L。当投加量为 0.6 g/L,pH=7.0,温度为 20  $^{\circ}$ C 时,吸附 180 min 后,NaOH-GAC 吸附去除率为 91.39%,是 GAC 的 1.17 倍(GAC 为 78.19%)。

TCace 被活性炭吸附的过程大体上可以分为 3 个阶段:当吸附剂为 GAC 时,0~120 min 是快速阶段、120 min~180 min 是慢速阶段,180 min 后是动态平衡阶段;当吸附剂为 NaOH-GAC 时,0~60 min 是快速阶段、60 min~120 min 是慢速阶段,120 min 后是动态平衡阶段。NaOH-GAC 比 GAC 提早 60 min 达到吸附平衡。

GAC 和 NaOH-GAC 对 TCace 的吸附去除率随着其投加量和温度的增大而逐渐增大;TCace 初始浓度的变化对 GAC 和 NaOH-GAC 吸附去除 TCace 的反应速度和效果影响不大。

GAC 和 NaOH-GAC 对于 TCace 的吸附用 Freundlich 模型拟合效果较好,GAC 和 NaOH-GAC 吸附 TCace 的过程符合准二级吸附动力学方程。

### 参考文献

[1] 葛飞,杨天军.饮用水中消毒副产物的形成机理与控制技术研究 [J]. 湖北化工,2001,06:23-03

[2] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research [J]. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2007, 636(1-3): 178-242.

[3] 伍海辉,高乃云,贺道红,等. 臭氧活性炭工艺中卤乙酸生成潜能与相对分子质量分布关系的研究[J]. 环境科学, 2006,27(10):2035-2039.

[4]Rodriguez MJ, Serodes J, Danielle R. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant, Water Research, 2007, 41(18): 4222-4232.

[5]Zhao YY, Boyd J, Hrudey SE, et al. Characterization of New Nitrosamines in Drinking Water Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. Environment Science and Technology, 2006, 40 (24): 7636-7641.

[6]Plewa MJ, Wagner ED, Richardson SD, et al. Environment Science and Technology, 2004, 38 (18): 4713-4722.

[7]Plewa MJ, Wagner ED, Jazwierska P, et al. Environment Science and Technology, 2004, 38 (1): 62-68.

[8]Hang X, Gao NY, Deng Y. Bromate ion formation in dark chlorination and ultraviolet/chlorination process for bromide-containing water. Journal of Environment Science, 2008, 20,246-251.

[9]Robinson M, Bull RJ. Carcinogenic activity associated with halogenated acetones and acroleins in the mouse skin assay [J]. Cancer Letters, 1989, 48(3): 197-203.

[10]Frank LC, Daniel M, Fran?oise E. Study of the genotoxic activity of five chlorinated propanones using the SOS chromotest, the Ames-fluctuation test and the newt micronucleus test [J]. Mutation Re-

(下转第 34 页)

- [1]刘红星, 谢在库, 张成芳等. 用氟化氢-三乙胺复合模板剂合成 SAPO-34 分子筛[J]. 催化学报. 2003, 24(4): 279-283.
- [2]林晓东, 钟江丽, 张刚等. 催化氧化/两级生物滤池在有机胺废水深度处理工程中的应用[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(3): 79-82.
- [3] 间濂淳, 宫本真二. 水中三乙胺的回收方法: 中国, CN 101058541 B[P]. 2007-10-24.
- [4]周颖, 倪莉芳, 刘丽梅. 废水中三乙胺监测方法的研究-次氯酸

钠法[J]. 中国环境监测. 1990, 6(3): 18-19.

- [5] 阎成华. 间歇精馏法从废液中提纯三乙胺的生产方法: 中国, CN 102442913 A[P]. 2010-10-07.
- [6]宣阅, 吴庆安, 周秋火. 一种从水溶液中回收三乙胺的方法: 中国, CN 104045567 A[P]. 2014-04-25.
- [7]于昆. 三乙胺降解菌筛选、降解特性及其颗粒化应用的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014

(上接第 8 页)

(14):10346-10351.

- [49] Moreno R, Escapa A, Cara J, et al. A two-stage process for hydrogen production from cheese whey: Integration of dark fermentation and biocatalyzed electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(1):168-175.
- [50] Chen Q, Liu J, Liu Y, et al. Hydrogen production on TiO<sub>2</sub> nanorod arrays cathode coupling with bio-anode with additional electricity generation [J]. Journal of Power Sources, 2013, 238:345-349.
- [51] Wu D, Pan Y, Huang L, et al. Complete separation of Cu (II), Co (II) and Li (I) using self-driven MFCs-MECs with stainless steel mesh cathodes under continuous flow conditions [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 147:114-124.

[52] Escapa A, San-Martin M I, Mateos R, et al. Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations [J]. Bioresource Technology, 2015, 180:72-78.

[53] Huang Y, Liu X, Sun X, et al. A new cathodic electrode deposit with palladium nanoparticles for cost-effective hydrogen production in a microbial electrolysis cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(4):2773-2776.

[54] Wu T, Zhu G, Jha A K, et al. Hydrogen production with effluent from an anaerobic baffled reactor (ABR) using a single-chamber microbial electrolysis cell (MEC)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25):11117-11123.

(上接第 30 页)

- search/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 1994, 341(1): 1-15.
- [11] 丁春生, 沈嘉辰, 缪佳, 傅洋平, 邹邦文. 改性活性炭吸附饮用水中三氯硝基甲烷的研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(5):821-826
- [12] 韩严和, 全 燮, 薛大明, 等. 活性炭改性研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1):33-37.
- [13] 范艳青, 陈雯, 蒋训雄, 等. 褐煤半焦水蒸气活化法制备活性炭的工艺研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2005, 3: 35-39.
- [14] 倪芳明. 改性活性炭的制备及其吸附苯酚性能的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- [15] Faria PC, Qrfao JJ, Pereira MF. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon [J]. Water Research, 2005, 39(8): 1461-1470.

[16] 张晶. 改性 ACF 的制备及性能和对空气中 SO<sub>2</sub> 吸附的研究 [D]. 大连: 大连交通大学, 2009, 18-19.

[17] 刘桂芳, 马军, 关春雨, 等. 改性活性炭对水溶液中双酚-A 的吸附研究[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 349-355.

[18] 周维芝, 李伟伟, 张玉忠, 等. 深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 胞外多糖对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附性能研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(1): 200-205.

[19] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[20] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38 (2): 2221-2295.