



移动扫码阅读

陈盛,许士洪,李登新. 活性焦理化特性对印染废水中有机物吸附特性的影响研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(1): 60-65.

CHEN Sheng, XU Shihong, LI Dengxin. Effect of the physical and chemical properties of activated coke on the adsorption characteristics of organic matter in printing and dyeing wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(1): 60-65.

活性焦理化特性对印染废水中有机物吸附特性的影响研究

陈 盛^{1,2}, 许士洪², 李登新²

(1. 深圳市楠柏环境科技有限公司, 广东 深圳 518000; 2. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 为去除印染废水中的复杂有机物, 采用活性焦作为吸附剂, 考察了吸附作用对有机物种类和含量的影响, 分析了活性焦的理化特性及其对吸附特性的影响。结果表明, 活性焦吸附可将原水中的有机物(芳香烃及烷烃衍生物)含量由 89.1% 降至 30.5%, 活性炭吸附仅可将有机物含量降至 87.7%。活性焦表面官能团对吸附特性影响较小, 其种类、含量均与活性炭相近。发达的中孔结构对活性焦的吸附特性有重要影响, 中孔比表面积达到 114.111 m²/g, 占总比表面积的 28.6%, 是活性炭的 2.7 倍。

关键词: 活性焦; 印染废水; 孔隙结构; 吸附

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)01-0060-06

Effect of the physical and chemical properties of activated coke on the adsorption characteristics of organic matter in printing and dyeing wastewater

CHEN Sheng^{1,2}, XU Shihong², LI Dengxin²

(1. Nanbo Environmental Technology (Shenzhen) Co., Ltd., Shenzhen 518000, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The activated coke (ACoke) was used as the adsorbent to remove the complex organic matter from the printing and dyeing wastewater. The change of organic matter species and concentrations before and after absorption was studied. Physicochemical properties of ACoke and its influence on adsorption characteristics were investigated. The results showed that the content of organics (aromatic hydrocarbons and alkane derivatives) decreased from 89.1% to 30.5% after absorption by ACoke. The content of organic matter only decreased from 89.1% to 87.7% after absorption by activated carbon (AC). Types and contents of surface functional groups of ACoke were similar to those of AC, and contributed indistinctively to the adsorption characteristics. The abundant mesoporous structure had a significant influence on the adsorption characteristics of ACoke. The specific surface area of mesoporous structure of ACoke was 114.111 m²/g, which accounted for 28.6% of its total specific surface area and was 2.7 times that of AC.

Key Words: Activated coke; Printing and dyeing wastewater; Pore structure; Adsorption

0 引言

印染废水的主要特点是水质复杂、有机物含量高、pH 值高、可生化性低,最新的《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)中 COD 直接排放限值要求不大于 80 mg/L,在江苏太湖地区更是要求印染废水 COD 排放限值在 60 mg/L 以下^[1]。因此,印染废水经过二级处理后,普遍需要进行深度处理才能满足排放标准。吸附法是一种有效的处理技术,而其中吸附剂的成本和吸附性能是主要限制因素。活性焦(ACoke)是一种孔隙结构发达、表面官能团丰富的类活性炭材料。ACoke 相比于活性炭(AC),其具有成本更低、综合强度更大的优势,目前主要应用于各种工业烟气脱硫脱硝,在印染废水处理工程上应用较少,关于 ACoke 的理化特性及其对吸附性能影响的研究也较少^[2-3]。

笔者选用 ACoke 作吸附剂,以实际经过二级处理后的印染废水为处理对象^[4],并在完全相同条件下,以水处理专用 AC 为背景材料,分析吸附前后废水中有机物种类和含量的变化,研究 ACoke 理化特性对其吸附特性的影响。

1 实验部分

1.1 吸附材料和水样

ACoke 和 AC 选用自宁夏某公司,材料的规格参数见表 1。此种 AC 为该公司成熟的水处理专用吸附剂,此种 AC 被证明对印染废水中有机物具有良好的吸附性能^[5]。

表 1 材料基本参数

Table1 Basic parameters of materials

吸附剂	活性焦	活性炭
原材	复配煤	无烟煤
平均粒径/mm	4	3
碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	400	1 000

本研究中的印染废水取自苏州某纺织企业印染废水处理系统二沉池的出水,其 COD_{Cr} 范围为 110~145 mg/L。

1.2 仪器

S-4800 型场发射扫描电镜(SEM)、Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、NOVA1000 型比表面积和孔隙度分析仪(BET)、GCMS-QP-2010 型气相色谱质谱联用仪(GC-MS)。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附印染废水试验

分别取 2 组 200 mL 水样于 500 mL 锥形瓶中,每组 3 个平行样,2 组分别加入经充分清洗、干燥后的 ACoke、AC 3.0 g,置于水浴恒温振荡器中 25 ℃ 振荡吸附 4 h 以上。选择微波消解法测定吸附前、后水样的 COD_{Cr} 值,吸附后 COD_{Cr} 取平均值,初步比较 ACoke、AC 对印染废水中有机物的吸附性能。

以此试验后的吸附剂、水样作为研究对象,进行后续水样 GC-MS 分析、表面官能团分析、比表面积和孔径结构分析。

1.3.2 表面官能团分析

取少量吸附材料于玛瑙研钵中,加入适量 KBr 后充分研磨,取出压片后进行 FT-IR 测试,定性分析 ACoke 和 AC 表面官能团的种类和含量。

吸附材料的表面官能团含量采用 Boehm 滴定法定量测定,具体可参考《废旧纺织品制备活性炭及其应用研究》^[6-7]。

2 结果与讨论

2.1 吸附特性分析

吸附印染废水试验结果显示,原水经 ACoke、AC 吸附后 COD 从 141.6 mg/L 降至 79.2、84.0 mg/L,去除率分别达到 44.1%、40.7%,表明 ACoke 与 AC 对于印染废水具有相近的吸附性能。

图 1(a)-(c) 分别是原水、水样 1(ACoke 吸附后)和水样 2(AC 吸附后)的 GC-MS 图。利用 GC-MS 联机自动检索得到原水、水样 1、水样 2 中的部分有机物,分别有 12、20、13 种。其中,水样 2 中有机物组分与原水基本中一致,主要为烷烃衍生物和苯的同系物等。而水样 1 中这类物质的类别和百分含量减少明显,但出现一些其他的长链烷烃。结果表明原水样经 ACoke 和 AC 吸附后,有机物类别变多可能是由于材料本体的有机物溶出,也可能是原水中的有机物与吸附剂本体上的物质或者官能团之间的化学反应生成了新产物。

测试结果中的主要污染物含量如表 2 所示。从中可得,原水中这 7 种有机物含量达到 89.1%,ACoke 吸附后其含量降至 30.5%,而 AC 处理后其含量仍占 87.7%,且 ACoke 吸附后水样 COD 更低一些,由此说明 ACoke 对复杂有机物的吸附性能更加优异。

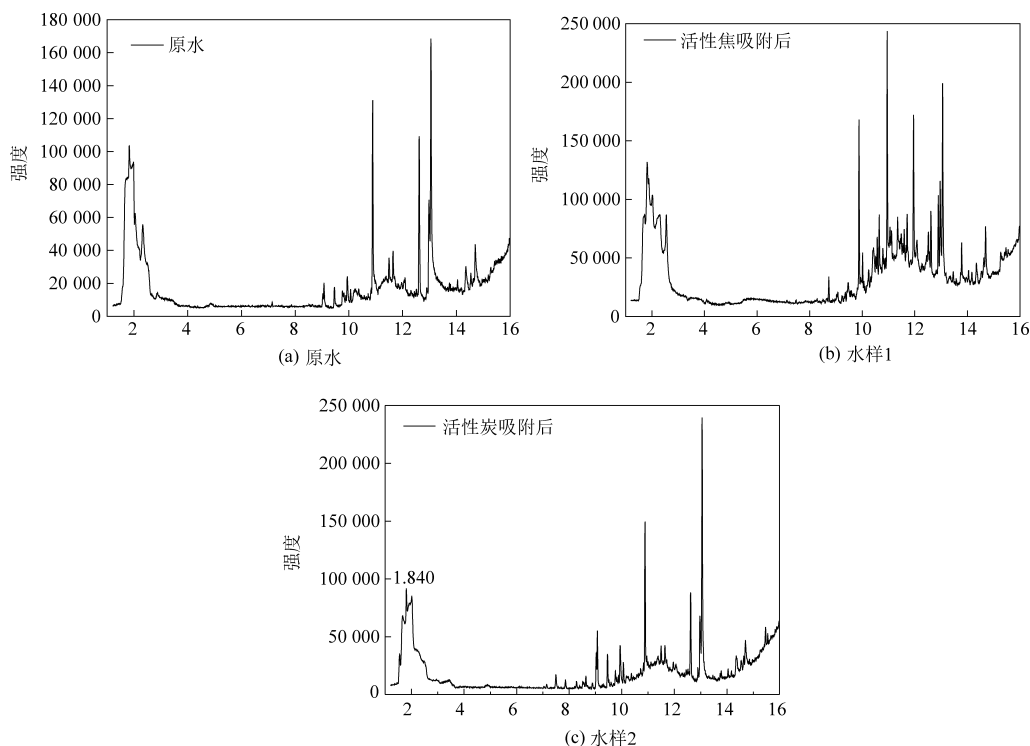


图 1 吸附前后水样 GC-MS 结果

Fig.1 Results of GC-MS of wastewater before and after adsorption

表 2 水样中含量较高物质

Table 2 Substances with high percentage in water samples

编号	有机物名称	原水/%	ACoke 吸附后/%	AC 吸附后/%
1	丙酮	7.15	7.89	3.26
2	1,2,3,5-四甲基甲苯	4.26	/	12.01
3	五甲基苯	15.07	/	15.63
4	六甲基苯	14.32	/	9.61
5	十二烷基二甲基叔胺	11.27	7.83	9.11
6	2,4-二叔丁基苯酚	32.34	14.75	34.43
7	十三烷基二甲基叔胺	4.66	/	3.64

2.2 理化特性分析

2.2.1 表面形貌

图 2 和图 3 分别为 ACoke 和 AC 吸附印染废水前后放大不同倍数的 SEM 图。

图 2(a) 中可看到,放大 2 000 倍时观察到 ACoke 表面有一些塌陷状不规则缝坑和片层结构,从右上角的断面图可观察到 ACoke 内部为片层状结构。如图 2(b) 所示,放大 8 万倍后,可以观察到其表面存在十分丰富的孔隙结构,这保证了 ACoke 的比表面积较大,可提供大量的吸附位点。如图 2(c) 所示,吸附废水后,ACoke 表面被吸附质几乎全覆盖,还有大量颗粒态物质呈堆积状,这说明 ACoke 与印染废水中的部分污染物间

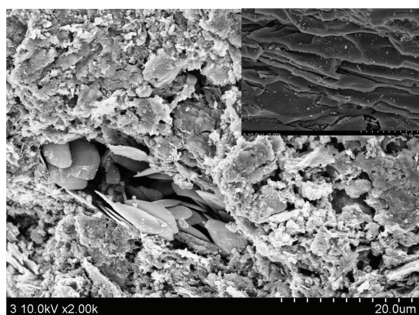
有着强烈的吸附作用力。

从图 3(a) 中可以看到 AC 表面存在丰富的孔隙,表现了 AC 孔隙发达的特性,右上角的 AC 内部剖面图也体现了它这一特性。从图 3(b) 中可以看到吸附废水后 AC 表面变得非常平滑,孔隙结构显著减少,只露出少量巨大的外孔,说明其表面被大量吸附质层所覆盖。而与 ACoke 不同的是,吸附后 AC 表面并没有发现相同的颗粒态吸附质堆积现象。

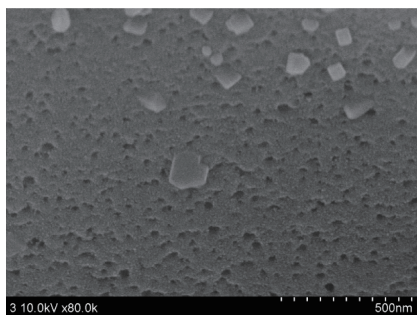
2.2.2 表面官能团

(1) FT-IR 定性分析

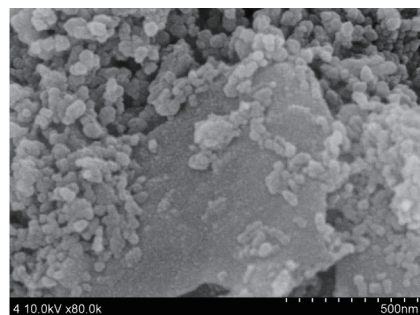
图 4 是吸附废水之前的 ACoke 和 AC 的 FT-IR 图。



(a) 吸附前ACoke(放大2 000倍)



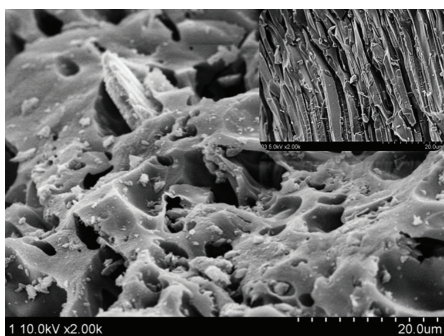
(b) 吸附前ACoke(放大2万倍)



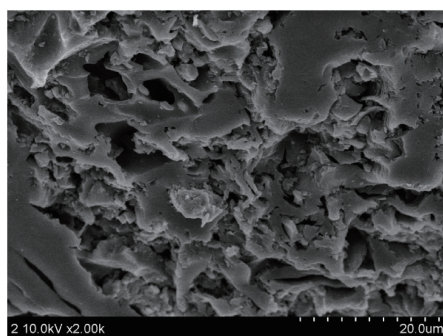
(c) 吸附后ACoke(放大2万倍)

图 2 ACoke 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of ACoke



(a) 吸附前AC(放大2 000倍)



(b) 吸附后AC(放大2 000倍)

图 3 AC 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of AC

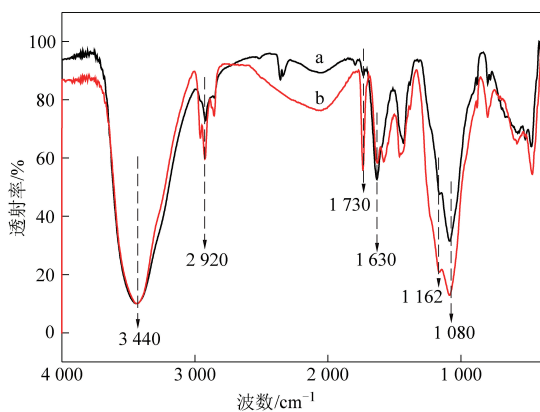


图 4 ACoke 和 AC 的红外光谱图 (a-ACoke;b-AC)

Fig.4 FT-IR spectra of ACoke and AC (a-ACoke;b-AC)

由图 4 可得,ACoke 和 AC 有着相近的特征吸收峰波数,两者在 $3\ 600\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 之间存在 5 个一致的特征吸收峰,但强度有所差异,定性判断,ACoke 表面化学基团含量略小于 AC。二者在 $3\ 440\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个很强的吸收峰,其属于羧基化合物、醇类和酚类中 O—H 的不对称伸缩振动^[8]。 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 附近是脂肪族烃类 C—H 的伸缩振动^[9]。 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 处可能是脂羟基、酮羟基和羧基中羰基的表现,也可能是 C=C 的伸缩振动。 $1\ 162\text{ cm}^{-1}$

处属于羧基的 C—O 或磷酸酯中的 O—C 不对称振动^[10]。 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰通常由 P—O—P 键的伸缩振动导致^[11]。值得注意的是,在 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处代表羧基结构的吸收峰强度^[12],ACoke 明显低于 AC。

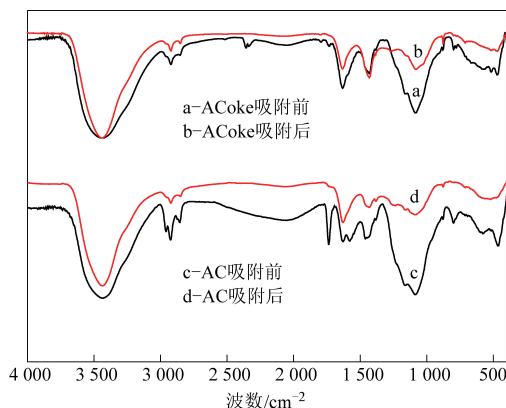


图 5 吸附前后 ACoke 和 AC 的 FT-IR 图

Fig.5 FT-IR spectra of ACoke and AC before and after adsorption

由图 5 可以发现,ACoke 和 AC 吸附印染废水之后其各个特征吸收峰没有出现显著变化,只是峰强度均有降低。其中, $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰几乎

完全消失是由于羧基与废水中的氨基或羟基基团发生了脱水反应,这说明两种材料吸附废水 COD 的过程存在化学吸附作用。另外,两种材料吸附前后的特征吸收峰出现了一些偏移,证明吸附过程也存在范德华力和氢键等物理吸附作用^[13]。

(2) Boehm 滴定法定量测定

如表 3 所示,ACoke 羧基含量为 0.248 mmol/

表 3 ACoke 和 AC 的表面官能团含量

Table 3 Concentrations of functional groups on the surface of ACoke and AC mmol/g

吸附材料	羧基	内酯基	酚羟基	总酸性官能团
ACoke	0.248	0.225	0.271	0.744
AC	0.306	0.192	0.255	0.753

2.2.3 比表面积和孔径结构

两种材料的中孔和大孔孔径分布结果如图 6 所示,受限于仪器的性能材料的微孔结构无法测

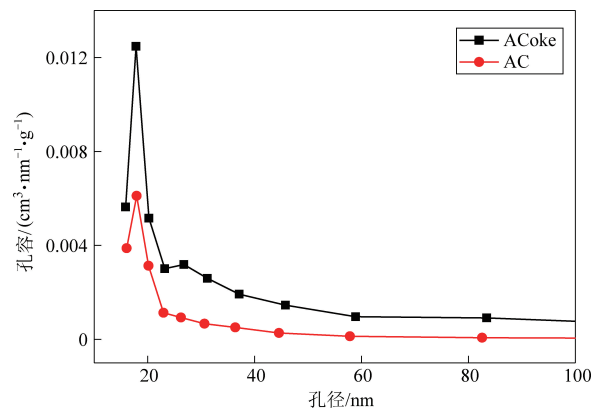


图 6 ACoke 和 AC 的孔径分布图

Fig.6 Pore size distribution curves of ACoke and AC

表 4 ACoke 和 AC 的 BET 比表面积和孔容参数

Table 4 BET specific surface area and pore volume of ACoke and AC

材料	$S_{BET}^*/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{mes}^*/(m^2 \cdot g^{-1})$	比例/%	$V_{mes}^*/(cm^3 \cdot g^{-1})$
ACoke	399.023	114.111	28.6	0.206
AC	631.978	42.291	6.7	0.055

注; S_{BET} 为 BET 总比表面积; S_{mes} 为中孔表面积; V_{mes} 为中孔孔容

3 结 论

(1)相较于 AC,ACoke 对印染废水中复杂有机物的吸附性能更为优异。吸附试验和 GC-MS 分析结果表明,相同试验条件下,印染废水水样被 ACoke 吸附后, COD_{Cr} 去除率为 44.1%,其中芳香烃和烷烃衍生物等复杂有机物含量降低至 30.5%,被 AC 吸附后, COD_{Cr} 去除率为 40.7%,但复杂有机物含量仍然高达 87.7%。

(2)表面官能团对 ACoke 的吸附特性影响不

g,低于 AC 的 0.306 mmol/g,但 ACoke 表面内酯基和酚羟基较多,总酸性官能团含量比 AC 略高。更多的表面酸性含氧官能团,代表了亲水性更强,对极性物质有更好的吸附性能^[14],与 AC 相似的表面官能团种类和含量,说明其对 ACoke 的吸附特性没有显著影响。

定。表 4 为通过 BET 方程和 BJH 方程计算得到的材料比表面积和孔径结构参数。

由图 6 中可得,两种材料的孔径分布均主要在 50 nm 以内,孔径>50 nm 之后基本不存在峰值,这说明 ACoke 的孔隙结构与 AC 类似,主要是中孔和微孔。从表 4 中可以发现,ACoke、AC 的总比表面积分别为 399.023 m^2/g 、631.978 m^2/g ,ACoke 比表面积比 AC 大 36.9%,而 ACoke 的中孔比表面积却比 AC 大 169.8%,且 ACoke 的中孔孔容 0.206 cm^3/g 也远大于 AC 的 0.055 cm^3/g ,这表明与 AC 相比,ACoke 主要孔结构是中孔。Fusheng 等^[15]研究表明吸附材料在 3~10 nm 范围的孔隙结构对大分子有机物吸附更有效,这与上述 GC-MS 分析结果相符,说明中孔结构与 ACoke 对印染废水中复杂有机物的吸附性能有显著相关性。

显著。FT-IR 测试结果表明,ACoke 与 AC 存在相似的特征吸收峰,吸附过程,两者均存在化学吸附作用及范德华力和氢键等物理吸附作用。Boehm 滴定结果表明,ACoke 总酸性官能团含量为 0.744 mmol/g,与 AC 差异不大。

(3)中孔结构是 ACoke 对印染废水中有机物吸附特性的重要影响因素。SEM 测试结果表明,ACoke 与 AC 的都具有疏松多孔的结构特性,但形貌细节存在明显差异,ACoke 内部为片层结构,片层上存在大量的孔隙,保证了 ACoke 具有较大的

比表面积。吸附印染废水后,吸附质在 ACoke 表面呈堆积状,而 AC 表面没有,说明 ACoke 对其有更强的吸附力。BET 测试结果显示,ACoke 的总比表面积为 $399.023\text{ m}^2/\text{g}$,中孔比表面积为 $114.111\text{ m}^2/\text{g}$,中孔孔容为 $0.206\text{ cm}^3/\text{g}$,分别是 AC 的 2.7 倍、3.7 倍。

参考文献

- [1] 张如锋,吴玮,许芬,等. 印染废水高占比污水处理厂提标改造实例 [J]. 水处理技术, 2020, 46 (11): 137-140.
- [2] 杜延年,李朝恒,裴旭东,等. 活性焦干法烟气脱硫研究综述 [J]. 现代化工, 2020 (1): 63-67.
- [3] 李励,郭兴芳,孙永利,等. 活性焦技术在水处理中的应用与展望 [J]. 工业用水与废水, 2020, 51 (5): 1-14+18.
- [4] 张九磊,张孟辉,孟迪,等. 活性焦吸附染整废水 COD_{Cr} 的实验研究 [J]. 当代化工, 2021, 50 (1): 32-36.
- [5] 张荣梁,陈盛,刘二燕,等. 活性焦在染整废水深度处理中的初步研究 [J]. 环保科技, 2019, 25 (2): 17-21+40.
- [6] Boehm HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon, 1994, 32 (5): 759-769.
- [7] 孙利娜. 废旧纺织品制备活性炭及其应用研究 [D]. 上海: 东华大学, 2010: 27-28.
- [8] Sahu JN, Acharya J, Meikap BC. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology [J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (6): 1974-1982.
- [9] Baoliang Chen, EJJ Benny Chefetz, Lizhong Zhu A, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (16): 6138-6146.
- [10] Puziy AM, Poddubnaya OI, Martínez-Alonso A, et al. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin [J]. Carbon, 2005, 43 (14): 2857-2868.
- [11] Reffas A, Bernardet V, David B, et al. Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175 (1): 779-788.
- [12] Koch A, Krzton A, Finqueneisel G, et al. A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy [J]. Fuel, 1998, 77 (6): 563-569.
- [13] 王津南,李爱民,张龙,等. 吸附法去除水体中腐殖酸的研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2008, 30 (8): 73-77.
- [14] Ramos RL, Ovalle-Turrubiarres J, Sanchez-Castillo MA. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon [J]. Carbon, 1999, 37 (4): 609-617.
- [15] Li F, Yuasa A, Ebie K, et al. Microcolumn test and model analysis of activated carbon adsorption of dissolved organic matter after pre-coagulation: Effects of pH and pore size distribution [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 262 (2): 331-341.