

水处理用活性炭改性研究

张庆民¹ 温海波² 王洪良³ 徐春杰⁴ 赵佳¹ 贾娟利¹

(1. 中国石油吉林石化公司研究院; 2. 中国石油吉林石化公司乙烯厂;
3. 中国石油吉林石化公司仓储中心; 4. 中国石油吉林石化公司炼油厂)

摘要 利用锆和氯化十六烷基三甲铵共同改性活性炭,制备一种新型去除污水中硝酸盐和磷酸盐的水处理吸附剂,并考察吸附剂加量、反应温度、pH值、共存阴离子等影响因素对吸附效果的影响。结果表明:锆-氯化十六烷基三甲铵改性活性炭(Zr-CTAC-AC)吸附剂适用于硝酸盐和磷酸盐浓度在100 mg/L以下的污水,随着Zr-CTAC-AC加量的增加,硝酸盐、磷酸盐去除率逐渐增加,单位吸附量逐渐下降,Zr-CTAC-AC加量为8 g/L时,硝酸盐去除率为79%,Zr-CTAC-AC加量为4.0 g/L时,磷酸盐去除率可达91%,但应在较低的pH值范围内使用;反应温度对Zr-CTAC-AC的吸附效果影响不大;共存 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 可使硝酸盐的吸附率降低,但对磷酸盐吸附率影响较小;1 mol/L NaCl溶液可使吸附到Zr-CTAC-AC表面的硝酸盐90.9%左右被解吸出来,1 mol/L NaOH溶液可使吸附到Zr-CTAC-AC表面的磷酸盐78.4%左右被解吸出来。Zr-CTAC-AC能够有效去除污水中硝酸盐和磷酸盐,制备方法简单,且可循环利用,处理成本低。

关键词 锆-氯化十六烷基三甲铵改性活性炭; 硝酸盐; 磷酸盐; 吸附

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.01.007

文章编号:1005-3158(2021)01-0032-05

Study on Modification of Activated Carbon for Water Treatment

Zhang Qingmin¹ Wen Haibo² Wang Hongliang³ Xu Chunjie⁴ Zhao Jia¹ Jia Juanli¹

(1. PetroChina Jilin Petrochemical Company Research Institute;
2. PetroChina Jilin Petrochemical Company Ethylene Plant;
3. PetroChina Jilin Petrochemical Company Storage Center;
4. PetroChina Jilin Petrochemical Company Refinery)

ABSTRACT This study introduced a new adsorbent for removing nitrate and phosphate from wastewater, which was prepared by using zirconium (Zr) and cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) co-activated carbon (Zr-CTAC-AC). The effects of adsorbent dosage, reaction temperature, pH value and coexisting anions on the adsorption effect were investigated. The results shown: The Zr-CTAC-AC adsorbent was suitable for the wastewater with a concentration of nitrate and phosphate below 100 mg/L. With the increase of Zr-CTAC-AC content, nitrate/phosphate removal rate increased gradually, and unit adsorption capacity gradually decreased. At a concentration of Zr-CTAC-AC at 8 g/L, the nitrate removal rate was 79%; at a concentration of Zr-CTAC-AC at 4.0 g/L, the phosphate removal rate can reach 91%; The reaction temperature has little effect on the adsorption effect of Zr-CTAC-AC; The coexistence of Cl^- , HCO_3^- and SO_4^{2-} can reduce the adsorption rate of nitrate, but has little effect on the adsorption rate of phosphate. 1 mol/L NaCl solution can desorb about 90.9% of nitrate adsorbed on the surface of Zr-CTAC-AC, and 1 mol/L NaOH solution can desorb about 78.4% of phosphate adsorbed on the surface of Zr-CTAC-AC. This study demonstrated that the Zr-CTAC-AC can effectively remove nitrate and phosphate in sewage, the preparation method of Zr-CTAC-AC was simple and can be recycled, and the treatment cost was low.

KEY WORDS activated carbon; modification; nitrate; phosphate

0 引言

富含硝酸盐、磷酸盐的工业污水、农业废水、畜牧业污水和生活污水若处理不当排入水体,会导致水体氮磷污染,造成水体富营养化,破坏水体生态系统平衡,影响水产养殖行业发展。

生物反硝化法处理含氮污水由于运行成本低,在污水处理的初期阶段广泛使用,但生物脱氮需要长时间运行才能达到良好的处理效果,且反硝化过程中需要添加基质,基质的加入量控制不好可能会引入新的污染物;催化还原法工艺简单,不改变水质成分,但催化还原反应操作严格,运行费用高;反渗透法和电渗析法选择性较差。与上述处理方法相比较,吸附法具有处理设备简单、工艺操作方便、运行成本低、不产生二次污染等优点,是处理富含氮磷污水常用的方法。

锆氧化物是一种被广泛使用的无机吸附剂,对水中的硝酸盐和磷酸盐具有非常好的吸附能力,且化学性质稳定、无毒、不溶于水。利用锆氧化物及氯化十六烷基三甲铵对活性炭共同改性,能有效提高活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附能力^[1-2]。锆-氯化十六烷基三甲铵改性活性炭(Zr-CTAC-AC)能有效去除水中硝酸盐和磷酸盐,可循环利用,处理成本低,可用作去除污硝酸盐和磷酸盐的吸附剂^[3]。

1 实验

1.1 活性炭制备

量取适量活性炭,经研磨粉碎、筛分处理后,获得粒径 ≤ 0.15 mm的活性炭颗粒,清洗、烘干后备用^[4]。

1.2 Zr-CTAC-AC制备

准备1 000 mL三角瓶一支,将20 g提纯后的活性炭颗粒、4 g $\text{ZrOC}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、400 mL去离子水放入三角瓶中,摇动三角瓶数下后将其置于恒温振荡器中,振荡器温度为 30°C ,振荡速度为150 r/min,振荡反应2 h。调节溶液pH值为10,再次振荡24 h后进行离心分离。用去离子水反复淋洗离心后的活性炭颗粒,至淋洗液的pH值为8左右为止。将改性活性炭颗粒(Zr-AC)重新放回三角瓶中,加入浓度为50 mmol/L的CTAC溶液160 mL,将三角瓶密封后放在 40°C 的恒温振荡器中,以200 r/min的振荡速度重新振荡。24 h后将三角瓶中的活性炭颗粒进行离心分离,离心后的活性炭颗粒多次淋洗后,用 AgNO_3 溶液检测淋洗液,不再产生沉淀时停止清洗,再用 50°C 烘箱将清洗后的活性炭颗粒烘干,烘干后的活性炭颗粒即为Zr-CTAC-AC^[5]。

1.3 吸附实验

通过改变Zr-CTAC-AC加量、溶液pH值、反应时间、硝酸盐和磷酸盐浓度、共存阴离子浓度,考察其对Zr-CTAC-AC吸附水中硝酸盐和磷酸盐能力的干扰程度^[6]。

1) 溶液配制

①储备液配制。称取烘干后的优级纯硝酸钾和磷酸二氢钾各1 g,分别放入两支1 L容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,即得到硝酸盐和磷酸盐的储备液,浓度为1 000 mg/L。

②使用液配制。取适量的储备液进行稀释,得到使用液,再用0.1 mol/L NaOH溶液和0.1 mol/L HCl溶液调节使用液的pH值。

2) 吸附过程

在100 mL三角瓶中加入25 mL使用液,再加入一定量制备的Zr-CTAC-AC,密封三角瓶,恒温振荡器调至 30°C ,振荡速度为150 r/min,反应24 h后,对三角瓶中的溶液进行过滤,测定滤液中剩余的硝酸盐和磷酸盐浓度,进而计算吸附量。

1.4 脱附实验

1) 硝酸盐脱附

首先开展吸附实验,Zr-CTAC-AC加量为4 g/L,初始硝酸盐浓度为30 mg/L,pH值为7,反应温度为 30°C ,反应24 h。反应后,使用离心机分离,得到吸附剂和上清液。检测上清液中的硝酸盐浓度,再将吸附剂放入100 mL三角瓶中,加入1 mol/L NaCl溶液25 mL,继续反应24 h后,再次离心分离,重新检测上清液中的硝酸盐浓度^[7]。

2) 磷酸盐脱附

首先开展吸附实验,Zr-CTAC-AC加量为2 g/L,初始磷酸盐浓度为10 mg/L,pH值为7,反应温度为 30°C ,反应24 h。反应后,使用离心机分离,分离出吸附剂和上清液。检测上清液中的磷酸盐浓度,再将吸附剂放入100 mL三角瓶中,加入1 mol/L NaOH溶液25 mL,继续反应24 h后,再次离心分离,重新检测上清液中的磷酸盐浓度^[7]。

2 结果与讨论

2.1 Zr-CTAC-AC加量对吸附效果的影响

Zr-CTAC-AC加量^[8-10]对去除污水中硝酸盐和磷酸盐有很大影响。Zr-CTAC-AC加量过多会造成吸附剂的浪费,加量不足会导致硝酸盐和磷酸盐的去除率偏低。

1) Zr-CTAC-AC加量对硝酸盐吸附效果的影响

量取硝酸盐初始浓度为 30 mg/L 的水溶液 25 mL, 调节溶液 pH 值为 7, 加入 Zr-CTAC-AC 的体积浓度为 0.8~8 g/L, 反应温度为 30℃, 连续反应 18 h。Zr-CTAC-AC 加量对硝酸盐吸附效果的影响如图 1 所示, 随着 Zr-CTAC-AC 加量的增加, 硝酸盐去除率逐渐增加, 但硝酸盐的单位吸附量却逐渐降低。

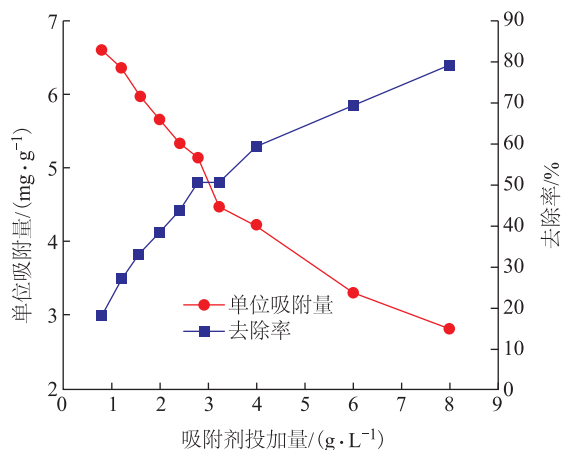


图 1 Zr-CTAC-AC 加量对硝酸盐吸附效果的影响

2) Zr-CTAC-AC 加量对磷酸盐吸附效果的影响

量取磷酸盐初始浓度为 10 mg/L 的水溶液 25 mL, 调节溶液 pH 值为 7, 加入 Zr-CTAC-AC 的体积浓度为 0.4~4 g/L, 反应温度为 30℃, 连续反应 18 h。Zr-CTAC-AC 加量对磷酸盐吸附效果的影响如图 2 所示, 随着 Zr-CTAC-AC 加量的增加, 磷酸盐去除率逐渐增加, 但磷酸盐的单位吸附量却逐渐降低。

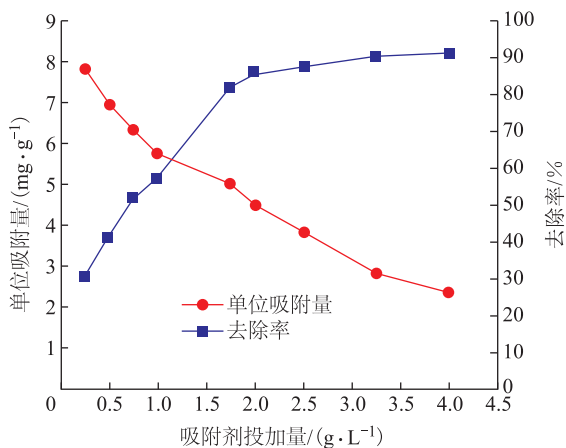


图 2 Zr-CTAC-AC 加量对磷酸盐吸附效果的影响

由于增加了 Zr-CTAC-AC 加量, 吸附剂的表面积增大, 能够吸附的有效面积增加, 因此, Zr-CTAC-AC 吸附能力逐渐增加。当 Zr-CTAC-AC 加量为 8 g/L 时, 硝酸盐去除率达到 79%, Zr-CTAC-AC 加量为 4.0 g/L 时, 磷酸盐去除率达到 91%。

2.2 反应温度对吸附效果的影响

分别量取硝酸盐浓度为 100 mg/L 的水溶液和磷酸盐浓度为 100 mg/L 的水溶液, pH 值调为 7、Zr-CTAC-AC 加量为 4 g/L, 分别在 20, 30, 40℃ 进行 24 h 吸附实验, 结果见图 3。

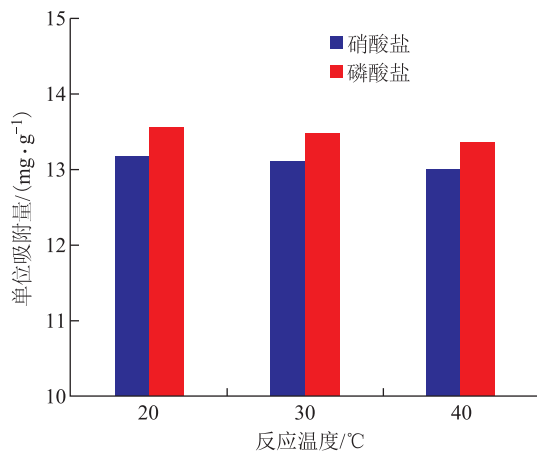


图 3 反应温度对硝酸盐、磷酸盐吸附效果的影响

由图 3 可知, 随着反应温度的升高, Zr-CTAC-AC 对硝酸盐和磷酸盐的吸附能力呈现略微下降的趋势, 但变化非常小。可见, 反应温度对 Zr-CTAC-AC 吸附硝酸盐和磷酸盐的能力影响不大。

2.3 pH 值对吸附效果的影响

在 Zr-CTAC-AC 加量为 2 g/L, 反应温度为 30℃ 的条件下, 调节溶液 pH 值, 对硝酸盐浓度为 30 mg/L、磷酸盐浓度为 20 mg/L 的水溶液进行 24 h 吸附实验, 结果见图 4。

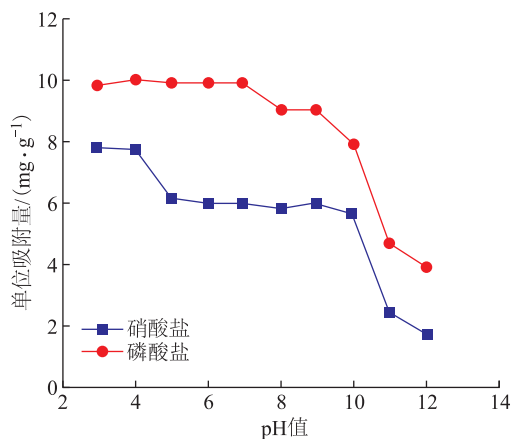


图 4 pH 值对硝酸盐、磷酸盐吸附效果的影响

由图 4 可知, pH 值由 3 增至 5 时, Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的吸附能力明显下降, pH 值由 5 增至 10 时, Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的吸附能力变化甚微, pH 值由 10 增至 12 时, Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的吸附能力下降迅猛。因此, pH 值范围较低时, 对 Zr-CTAC-AC

吸附硝酸盐有利,而 pH 值较高时,对 Zr-CTAC-AC 吸附硝酸盐不利。同时,pH 值由 3 增至 6 时,有利于 Zr-CTAC-AC 对磷酸盐的吸附,pH 值由 6 增至 9 时,Zr-CTAC-AC 吸附磷酸盐的能力稍有下降,pH 值由 9 增至 12 时,Zr-CTAC-AC 对磷酸盐的吸附能力下降明显。因此,Zr-CTAC-AC 对水中硝酸盐、磷酸盐的吸附应在较低的 pH 值范围内进行。

2.4 共存阴离子对吸附效果的影响

废水中 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子的存在会影响 Zr-CTAC-AC 对硝酸盐和磷酸盐的吸附效果。因此,有必要验证 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子对 Zr-CTAC-AC 吸附硝酸盐和磷酸盐的干扰范围。在硝酸盐浓度为 30 mg/L、磷酸盐浓度为 20 mg/L、pH 值为 7、反应温度为 30℃、Zr-CTAC-AC 加量为 2 g/L,溶液中有 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子共存的情况下,进行 24 h 吸附实验,结果见图 5、图 6。

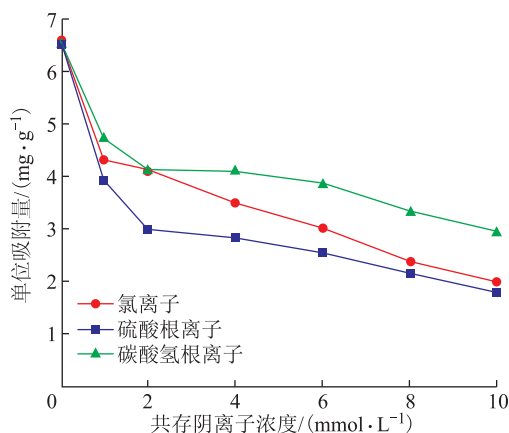


图 5 共存阴离子对硝酸盐吸附效果的影响

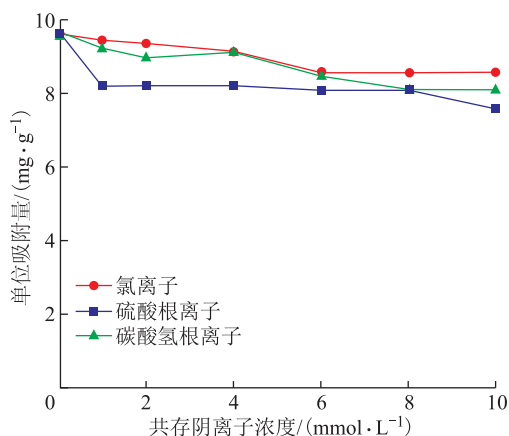


图 6 共存阴离子对磷酸盐吸附效果的影响

由图 5 可知,溶液中有 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 共存时,随着共存离子浓度的增加,Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的吸附能力呈现下降趋势。由于溶液中共存阴离

子被 Zr-CTAC-AC 吸附,使得 Zr-CTAC-AC 有效吸附表面积减小,导致 Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的吸附率降低。充分表明 Zr-CTAC-AC 吸附水中硝酸盐的主要机理是阴离子交换和静电吸引作用。

由图 6 可知,溶液中共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 Zr-CTAC-AC 吸附磷酸盐影响较小,证明 Zr-CTAC-AC 对磷酸盐的吸附具有较强的选择性。

2.5 吸附动力学实验

吸附动力学实验是评估 Zr-CTAC-AC 吸附效率和吸附系统设计的重要指标。

分别采用浓度为 20,30,40 mg/L 的硝酸盐开展吸附动力学实验,Zr-CTAC-AC 吸附硝酸盐的初始速度分别是 2.27,1.37,1.60 mg/(g·min);分别采用浓度为 5,10,20 mg/L 的磷酸盐开展吸附动力学实验,Zr-CTAC-AC 吸附磷酸盐的初始速度分别是 1.71,1.19,0.91 mg/(g·min)。吸附动力学曲线见图 7、图 8。

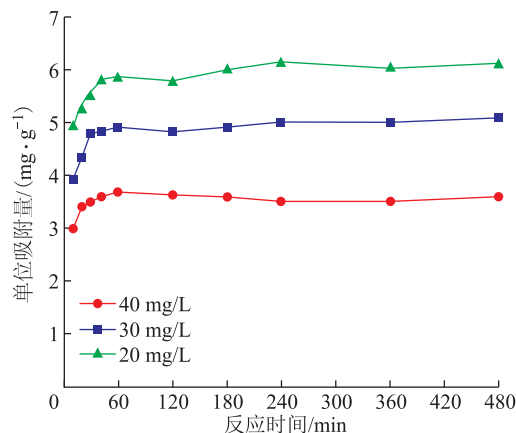


图 7 Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的吸附动力学曲线

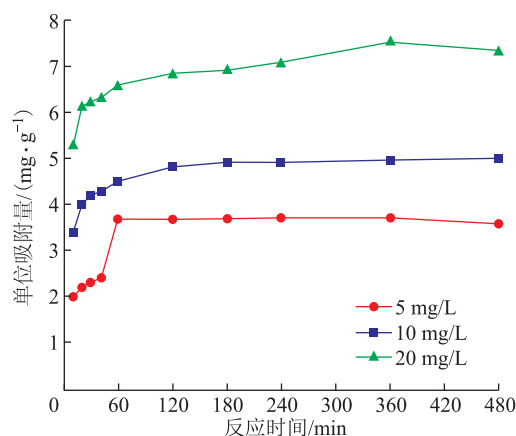


图 8 Zr-CTAC-AC 对磷酸盐的吸附动力学曲线

由图 7、图 8 可知,Zr-CTAC-AC 对硝酸盐和磷酸盐的吸附可分为两个阶段:第一阶段,随着反应时间的增加,Zr-CTAC-AC 对硝酸盐和磷酸盐的单位吸附

量急剧增加;第二阶段,随着反应时间的增加,单位吸附量缓慢增加,最后基本保持不变。同时,Zr-CTAC-AC对硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量随着溶液初始浓度的增加而增大。

结果表明:实验刚开始时 Zr-CTAC-AC 吸附硝酸盐和磷酸盐的速度最快。随着硝酸盐浓度由 20 mg/L 增加至 40 mg/L,水中硝酸盐浓度降到初始浓度一半的时间 $t_{1/2}$ 值为 1.58~3.93 min;磷酸盐浓度由 5 mg/L 增加至 20 mg/L,水中磷酸盐浓度降到初始浓度一半的时间 $t_{1/2}$ 值为 1.44~8.37 min。证实了 Zr-CTAC-AC 使硝酸盐和磷酸盐浓度降低到一半的时间很短暂,即 Zr-CTAC-AC 对硝酸盐和磷酸盐具有较快的吸附动力,Zr-CTAC-AC 可作为有效去除水中硝酸盐和磷酸盐的吸附剂。

2.6 等温吸附线

等温吸附线有助于深入了解 Zr-CTAC-AC 与硝酸盐、磷酸盐之间的吸附反应以及 Zr-CTAC-AC 吸附硝酸盐、磷酸盐的最大单位吸附容量。等温吸附线见图 9、图 10。

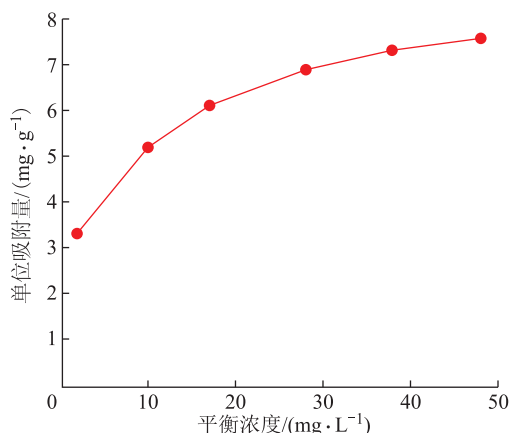


图 9 Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的等温吸附线

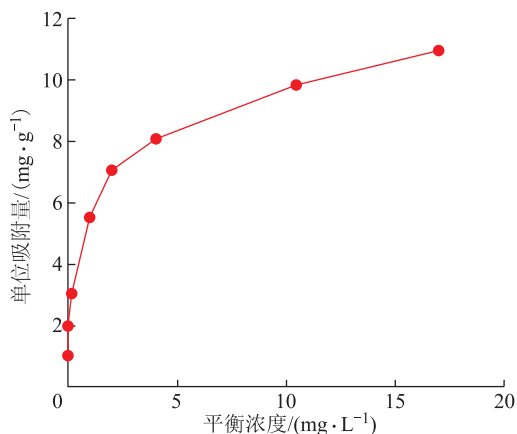


图 10 Zr-CTAC-AC 对磷酸盐的等温吸附线

由图 9、图 10 可知,随着溶液中磷酸盐和硝酸盐平衡浓度的增加,Zr-CTAC-AC 对硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量也逐渐增加,平衡浓度越高,单位吸附量越大。Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的最大单位吸附量为 7.58 mg/g,对磷酸盐的最大单位吸附量为 10.9 mg/g,两者的单位吸附量均较大。

2.7 脱附实验

按照 1.4 的内容进行脱附实验,结果见表 1。

表 1 脱附实验结果

溶质	吸附剂/ (g·L ⁻¹)	初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	$q_{ae}/$ (mg·g ⁻¹)	$q_{de}/$ (mg·g ⁻¹)
硝酸盐	4	30	6.6	6.0
磷酸盐	2	10	8.8	6.9

由表 1 可知,采用 1 mol/L NaCl 溶液可使吸附到 Zr-CTAC-AC 表面的硝酸盐 90.9% 左右被解吸出来;采用 1 mol/L NaOH 溶液可使吸附到 Zr-CTAC-AC 表面的磷酸盐 78.4% 左右被解吸出来。

3 结 论

1) Zr-CTAC-AC 可用作工业污水、生活污水等去除硝酸盐和磷酸盐的吸附剂,适用于硝酸盐和磷酸盐浓度在 100 mg/L 以下的污水。随着 Zr-CTAC-AC 加量的增加,其对硝酸盐、磷酸盐的去除率逐渐增加,单位吸附量逐渐下降。Zr-CTAC-AC 加量为 8 g/L 时,硝酸盐去除率为 79%,Zr-CTAC-AC 加量为 4.2 g/L 时,磷酸盐去除率可达到 91%。

2) 反应温度对 Zr-CTAC-AC 的吸附效果影响不大。

3) 应在较低的 pH 值范围内使用 Zr-CTAC-AC 吸附污水中硝酸盐、磷酸盐。

4) 由于溶液中 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 的共存,致使 Zr-CTAC-AC 对硝酸盐的吸附率降低,但对吸附磷酸盐影响较小。1 mol/L NaCl 溶液可使吸附到 Zr-CTAC-AC 表面的硝酸盐 90.9% 左右被解吸出来,1 mol/L NaOH 溶液可使吸附到 Zr-CTAC-AC 表面的磷酸盐 78.4% 左右被解吸出来。

5) Zr-CTAC-AC 制备方法简单可行,能有效去除污水中硝酸盐和磷酸盐,且 Zr-CTAC-AC 可以循环利用,处理成本低。

参 考 文 献

- [1] 郑雯婧. 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附作用研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015: 1-76.

(下转第 42 页)