

焦化废水原水中有机污染物的活性炭吸附过程解析

胡记杰, 肖俊霞, 任源, 谭展机, 吴超飞, 韦朝海*

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要:以焦化废水原水作为研究对象, 采用粉末活性炭作为吸附剂, 考察活性炭投加量、温度、pH 及反应时间对废水中主要有机污染物去除的影响规律, 结合 UV-Vis 吸收光谱及 GC/MS 对吸附过程中有机物组分的变化进行定性和半定量分析. 结果表明, 在最佳反应条件即活性炭投加量 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH = 9, 反应时间 20 min 的情况下处理废水有机物去除率大于 70%, 原水中检测出的 56 种有机物中的 45 种被去除, 如长链烷烃、多环芳香族及氮杂环化合物等的浓度降至检测限以下, 剩余的 11 种有机物中苯胺、苯酚、吡啶、乙酸-2-甲基苯酯的去除率分别达到 63.5%、42.6%、88.1%、28.1%, 甲苯酚(邻、间)和二甲苯酚(5 种)去除率在 70% 和 85% 以上. 结果分析表明, 多组分有机污染物共存体系的焦化废水活性炭吸附过程中, 多环芳香族和氮杂环等弱极性且 $-\Delta G^0$ 较大的大分子有机物优先被吸附且吸附容量大, 构成了快速吸附过程; 而苯胺、苯酚等强极性且 $-\Delta G^0$ 较小的小分子单苯环有机物则表现为弱吸附过程.

关键词: 焦化废水; 有机物; 活性炭; 吸附过程

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1567-05

Adsorption Process of Organic Contaminant in Untreated Coking Wastewater by Powdered Activated Carbon

HU Ji-jie, XIAO Jun-xia, REN Yuan, TAN Zhan-ji, WU Chao-fei, WEI Chao-hai

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The article investigated the removal of organic contaminant from coking wastewater in adsorption process using powdered activated carbon as adsorbent. The dose of activated carbon, temperature, pH and reaction time were studied, and UV-Vis and GC/MS were used to carry out the qualitative and semiquantitative analysis of organic compositions in wastewater. The results showed that the optimum conditions for pretreatment of coking wastewater were 6 g activated carbon per liter, $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH = 9 and reaction for 20 min, under which the removal efficiency of organic pollutants are more than 70%. Among the 56 kinds of organic compounds, 45 kinds such as dolichoalkanes, polynucleation aromatic series, azacyclo compounds could be removed, and the removal ratios of amidobenzene, hydroxybenzene, indoleacetic, acid-2-methyl-phenyl-ester are 63.5%, 42.6%, 88.1%, 28.1% respectively, while cresol and xlenol are more than 70% and 85%. In the adsorption process of multi-composition system in wastewater, macromolecules with low-pole and major $-\Delta G^0$ as polynuclear aromatic hydrocarbons and azacyclo compounds could be adsorbed preferentially and completely in tacho-absorption period, while micromolecule with hadro-pole and inferior $-\Delta G^0$ as amidobenzene and hydroxybenzene were adsorbed ambly.

Key words: coking wastewater; organic compounds; activated carbon; adsorption process

活性炭具有二维有序微晶区和不规则的交联碳六角形空间晶格的无定形结构, 表面上有很多含氧官能团, 可从水中吸附非极性有机物及极性有机物^[1], 因此在生物挂膜^[2, 3]和突发性污染事件中得到极为广泛的应用, 2005 年 11 月的松花江流域重大水污染给流域沿岸的居民生活、工业和农业生产带来了严重的威胁, 而活性炭在这次突发污染事件中发挥了重要的作用. 当活性炭对较高浓度多组分有机物体系进行吸附时存在各组分之间的竞争, 这种状况下吸附平衡比较复杂^[4], 目前的研究报道以单组分为主, 尚缺乏复杂工业废水中多组分有机物体系吸附特性的深入研究. 焦化废水中主要含有酚类、苯系物、多环芳烃、氮杂环有机物等有机污染物和氨、氰、硫氰根等无机污染物, 属于典型高浓度难降

解复杂有毒工业有机废水^[5]. 针对中小规模的焦化厂排放的废水可考虑直接采用活性炭吸附去除有机污染物或生物炭的方法实现高效的预处理. 基于上述构想, 本研究通过正交试验及单因素试验法确定活性炭吸附焦化废水的最佳反应条件, 运用 UV-Vis 吸收光谱和 GC/MS 对吸附过程中有机物组分及其浓度进行定性和半定量分析, 从有机物分子结构、活性炭结构和吸附热力学等方面探讨了焦化废水活性炭吸附处理工艺的可行性.

收稿日期: 2007-06-06; 修订日期: 2007-09-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z378); 国家自然科学基金项目(50278036)

作者简介: 胡记杰(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: jijiehu@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cechwei@scut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 废水来源与水质

实验用废水取自广东韶钢集团焦化厂,原始废水由硫胺工艺和浓氨水工艺产生的 2 股废水混合而成,其水质随生产运行情况不同发生周期性变化,实验时废水需过滤预处理,污染物浓度取半年内的统计数据,主要指标如表 1 所示.

表 1 焦化废水水质指标/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

污染指标	焦化废水	实验废水
COD	$3\,500\pm 600$	3 277
TOC	$1\,050\pm 150$	1 008
NH_4^+-N	281 ± 100	195
S^{2-}	47 ± 25	37.6
SS	65 ± 40	70
氰化物	26 ± 10	31
挥发酚	810 ± 140	901
油	270 ± 100	196
色度/倍	120 ± 40	128
pH 值	9 ± 2	9.1

1.2 仪器及试剂

仪器:QP2010 型气相色谱-质谱联用仪(日本 SHIMADZU,检测限为 $10^{-9}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);U-3010 紫外可见分光光度计(日本日立公司);1020A 型 TOC 仪(美国 OI Analytical 公司);JA1003N 电子天平(上海天平厂);HYD 恒温摇床(中国科学院武汉科学仪器厂);MS-3 型微波消解 COD 测定仪(华南环科所);RE-52 旋转蒸发仪(上海安亭电子仪器厂);PHS-3CpH 计(上海雷磁仪器厂).

试剂:200 目粉末活性炭(太原新华活性炭厂);氢氧化钠、盐酸、98% 浓硫酸、硫酸亚铁氨、硫酸银,均为分析纯;重铬酸钾、三氯甲烷、丙酮,均为优级纯.

1.3 实验方法

为考察活性炭投加量、温度、反应时间、pH 等因素对焦化废水中有机组分在活性炭上吸附的影响变化,设计了 4 因素 5 水平的 $\text{L}_{25}(5^4)$ 正交试验,如表 2 所示.在正交试验的基础上进行单因素实验,实验时取 100 mL 原水样于 250 mL 锥形瓶中,用 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 调节 pH 值,在恒温摇床中设置所需温度,然后加入定量的粉末活性炭,振荡至混合均匀.取过滤后的水样进行分析,以 COD 的最大去除率确定最佳反应条件,并对该条件下吸附过

程中的废水水样进行 UV-Vis 光谱和 GC/MS 分析.

表 2 正交试验因素水平

Table 2 Factors of orthogonal test

活性炭投加量 $/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	反应温度 $/^\circ\text{C}$	反应时间 $/\text{min}$	溶液 pH 值
1.0	20	10	6.0
2.0	30	20	7.0
4.0	40	30	8.0
6.0	50	40	9.0
8.0	60	60	10.0

1.4 分析项目及其方法

COD、 NH_4^+-N 、 S^{2-} 、悬浮物、氰化物、挥发酚、油、色度等指标的测定参照文献[6];UV-Vis 光谱分析:将废水稀释 10 倍,使用 U-3010 紫外可见分光光度计进行分析;GC/MS 分析:样品制备过程、色谱分析条件和升温程序见文献[5].

2 结果与讨论

2.1 最佳反应条件的确定

正交试验结果如表 3 所示.在选定的水平下,各因素对焦化废水的 COD 去除率的影响程度由大到小依次为:活性炭投加量、反应温度、溶液 pH 及反应时间.根据试验结果进行单因素实验,确定最佳反应条件为:活性炭投加量 $6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度 30°C ,溶液 pH 值为 9,反应时间 20 min.在该条件下处理焦化废水原水,处理后的水样其 COD、TOC 及色度分别为 $945\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $251\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 16 倍,相应的去除率分别达到 71.16%、74.90%、85.71%.

表 3 正交试验结果

Table 3 Orthogonal test results

因素	$k_1/\%$	$k_2/\%$	$k_3/\%$	$k_4/\%$	$k_5/\%$	极差 R
活性炭投加量	25.36	37.92	47.63	55.20	61.22	35.86
反应温度	48.89	46.39	46.97	46.59	38.50	10.39
反应时间	45.32	45.98	44.93	46.54	44.56	1.98
溶液 pH 值	44.80	45.08	47.01	47.71	42.73	4.98

2.2 废水吸附过程中主要有机污染物组分的变化

2.2.1 吸附过程中的 UV-Vis 吸收光谱分析

在活性炭投加量 $6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度 30°C 及溶液 pH 值为 9 的条件下控制活性炭对水样的吸附时间分别为 10、20、30 min,取样进行 UV-Vis 光谱扫描,结果如图 1 所示.从中可见,原水的 UV-Vis 吸收光谱在 200~450 nm 存在强的吸收带,并在 200~250 nm 之间和 250~300 nm 之间出现 2 个较大的吸收峰.

由于在紫外可见光区,有机物的不饱和结构存在 B 吸收和 E 吸收,单环的芳香族化合物如苯酚和苯胺等的 E 吸收带最大波长在 200 ~ 250 nm 之间,B 吸收带最大波长在 275 nm 左右,多环芳烃和氮杂环类化合物如萘、吡啶、喹啉、咪唑等的 E₂ 吸收带最大波长在 275 nm 左右,B 吸收最大波长在 300 ~ 370 nm 之间^[7].由此可知,200 ~ 250 nm 的吸收峰由焦化废水中存在的单环芳香族化合物的 E 吸收带形成,250 ~ 300 nm 之间的吸收峰由单环芳香族化合物的 B 吸收和多环芳烃及氮杂环类有机物的 E₂ 吸收带形成,300 nm 到 370 nm 的吸收带则是由多环芳烃和氮杂环类有机物的 B 吸收造成.吸附过程中,随着时间延长,出峰数量减少,吸收峰明显减弱,表明废水中有机物数量减少且浓度降低.10 min 时,200 ~ 250 nm 之间和 250 ~ 300 nm 之间的吸收峰都大幅度下降,但 250 ~ 300 nm 之间的吸收峰的下降速度明显快于 200 ~ 250 nm 的吸收峰,20 min 时,250 ~ 300 nm 之间的吸收峰很低,并且下降平缓,而 200 ~ 250 nm 之间的吸收峰有较大幅度的下降.

活性炭对焦化废水中多组分有机物的吸附分为快速吸附过程和慢速吸附过程.在快速吸附过程,多环芳烃和含氮杂环有机物等强吸附组分优先占据活性炭上的吸附位.慢速吸附过程时,焦化废水中的多环芳烃和含氮杂环有机物浓度相对于单苯环芳香族化合物的浓度较低,此时单苯环芳香族化合物会占据活性炭上剩下的吸附位,但由于大部分的吸附位被占据后,活性炭对有机物的吸附效率会大幅度下降,因此废水的紫外可见吸收曲线变化平缓,说明活性炭的吸附位被有机物分子占据以后,剩余的吸附质就很难找到吸附位^[8, 9].20 ~ 30 min 吸收曲线基本重合,说明反应 20 min 即达到吸附平衡.经活性炭处理 20 min 后,废水的吸收曲线上 300 ~ 370 nm 处

的吸光度接近于零,表明大部分多环芳烃和氮杂环有机物在废水中的含量趋于 0,200 ~ 250 nm 和 250 ~ 300 nm 之间吸收峰的存在则说明有部分单环芳香族化合物继续残留在废水中.

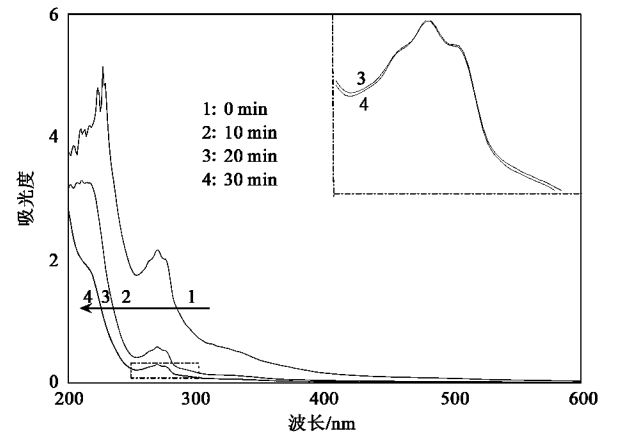


图 1 吸附过程中的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of the adsorption process

2.2.2 吸附过程中的 GC/MS 分析

对原水和吸附后的水样进行 GC/MS 分析,如图 2 所示.比较原水和处理后水中的可分析有机物总数和总积分面积的变化,可粗略衡量出的原水和出水中有机物总量的去除率在 70% 以上.结合水样的实际情况,对相似度大于 50% 的峰进行有机物定性分析.原水中可检测出的有机物共 56 种,处理后出水中检测出的有机物共 11 种.按照出峰强度的大小,对有机物的含量进行分级,由于不同的有机物对检测器的响应不同,此种分级只对同种有机物处理前后的含量有对比意义^[10].同种有机物的浓度与仪器对该有机物的响应值及出峰积分面积成正比,因此有机物的去除率即为出水和原水中该有机物中出峰面积的比值.相应的有机物定性和半定量分析见表 4.

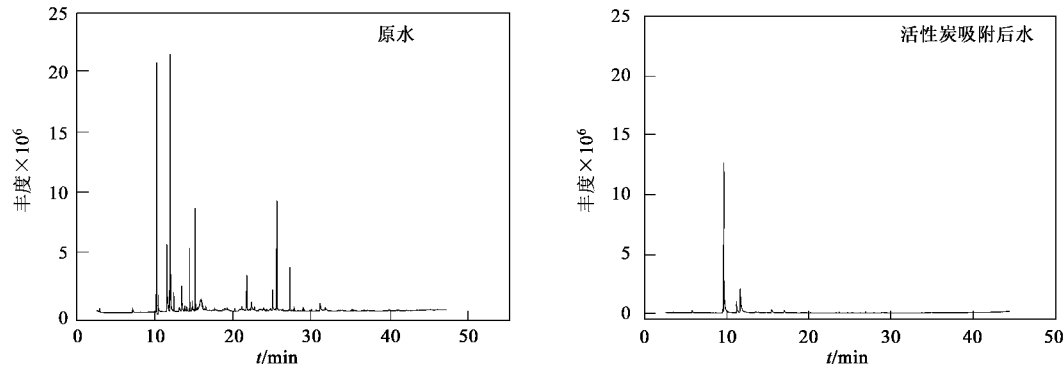


图 2 原水水样和吸附处理后水样的 GC/MS 图谱

Fig.2 GC/MS of the samples of untreated coking wastewater and outflow adsorbed by AC

表 4 原水水样和活性炭吸附处理后水样的定性和半定量分析¹⁾

Table 4 Qualitative and semi-quantitative analysis of the samples of untreated coking wastewater and outflow adsorpted by AC						
种类	有机物名称	相对浓度		去除率 /%		
		原水	处理水			
单环芳香族化合物	苯胺	* * * *	* *	63.5		
	苯酚	* * * *	* * * *	42.6		
	氨基甲酸苯酯	* * * *	—			
	邻甲苯酚	* * * *	* * *	75.7		
	间甲苯酚	* * * *	* * * *	72.6		
	乙酸-2-甲基苯酯	*	*	28.1		
	甲氨基乙酰胺	* *	—			
	1,4-二甲酚	* *	*	94.7		
	2,3-二甲酚	* *	*	61.9		
	3,4-二甲酚	* * * *	*	98.9		
	1,5-二甲酚	* *	*	94.9		
	2,4-二甲酚	*	*	87.7		
	2-乙基-5-甲基苯酚	*	—			
	1-甲基-3-丁烯苯	*	—			
	2-烯丙基苯酚	*	—			
	1-(1-甲基丙基)-2 丙基苯	* *	—			
氮杂环有机物	苯并二氢呋喃	* *	—			
	异喹啉	* * *	—			
	吲哚	* * * *	* *	88.1		
	2(1H)-喹啉	* * *	—			
	8-羟基喹啉	* *	—			
	1-甲基-1,2,3,4-四氢异喹啉	* *	—			
	1-苯基吡咯	*	—			
	3-甲基吲哚	* *	—			
	1-甲基酞素	* *	—			
	1-甲基,2-羟基喹啉	* *	—			
氮杂环有机物	菲啶	* *	—			
	7-甲基-8-羟基喹啉	* *	—			
	异喹诺酮	* *	—			
	5H-茚并[1,2-b]茚吡啶	* * * *	—			
	5-异喹啉酚	* *	—			
	吡啶	* *	—			
	萘并[2,1,8-def]异喹啉	*	—			
	9-(3-丁烯基)蒽	* *	—			
	9-吡啶酮	*	—			
	6-碘代胸腺嘧啶	*	—			
多环芳香族化合物	萘酚	* *	—			
	5-氨基-2-萘酚	*	—			
	1,2,3,4-四氢-1,5,8-三甲基萘	*	—			
	6-氨基-1-萘酚	*	—			
	二苯并- <i>p</i> -二噁英	*	—			
	<i>p</i> -甲基联(二)苯	* * *	—			
	2-苯基萘	*	—			
	芘	* *	—			
	5,10-二氢-茚并[2,1-a]茚	*	—			
	9-(3-丁烯基)蒽	*	—			
	6-甲基-十八烷	* *	—			
	苯并菲	*	—			
	苯并蒽	*	—			
	二萘嵌苯	*	—			
苯并-4,5-二氢(a)吡	*	—				
其它化合物	环己烯	*	—			
	3-叠氨基,1-丙烯	*	—			
	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	* *	—			
	1,3,6-三氧杂环辛	*	—			

1)“—”表示未检出;“*”个数表示与积分面积的关系: * $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$; ** $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$; *** $5 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$; **** $> 1 \times 10^7$

从图 2 和表 4 可见,原水在 10 ~ 17 min 和 20 ~ 35 min 时出峰密集,其中出峰时间在 10 ~ 17 min 的

物质以苯酚、苯胺、甲苯酚、间甲苯酚等单环芳香族化合物和喹啉、吲哚等含氮杂环类有机物为主,而出峰时间在 20 ~ 35 min 的物质主要是蒽、苯并蒽、菲啶等多环芳烃.经活性炭吸附后水样在保留时间为 7 ~ 18 min 的出峰数量减少、峰高降低,而保留时间在 20 min 后的出峰基本消失.同时对比原水与处理水中各种有机物相对浓度的变化可以发现,废水中的长链烷烃、多环芳烃、氮杂环类等难降解有机物浓度降至仪器的检测限以下,而其中剩余的苯胺、苯酚、邻甲苯酚、间甲苯酚、二甲酚、吲哚等有机物浓度也有不同程度的降低,这些残余的有机物可以被好氧生物降解^[5].这和紫外可见吸收光谱分析得出的结果是一致的.

焦化废水中含有的 56 种有机物在活性炭吸附的过程中形成多组分竞争吸附体系,其中多环芳烃和含氮杂环有机物为强吸附组分,而苯酚和间甲苯酚等单苯环有机物表现为弱吸附组分.从液相吸附热力学可知,吸附过程标准自由能变化 $-\Delta G^0$ 越大,有机物吸附趋势越大.张小璇等^[11]针对焦化废水中一些残余有机污染物吸附过程的 $-\Delta G^0$ 值变化进行了分析,指出以 TOC 表达的组分在活性炭上的吸附是一个自发的放热过程.分子的性质可以概括的分为 2 类:加和性质和结构性质,赵振国^[12]认为如假设化合物分子各基团互不干扰地被吸附,苯酚、苯胺等 12 种苯系物的 $-\Delta G^0 = 20.6 + 0.0542M$ (M 为化合物的分子量),且任意化合物的 $-\Delta G^0$ 可以表示为该化合物各基团 $-\Delta G_i^0$ 的和.因此可以认为有机物的结构越复杂,分子量越大,表现出吸附过程中标准自由能变化 $-\Delta G^0$ 就越大,从而在活性炭上的吸附趋势越大.另外,苯胺、苯酚、甲苯酚等含有极性较强的基团,在水中易于形成氢键,使其与水的亲和力增强而不易被吸附,而多环芳烃和氮杂环化合物大部分具有较弱的极性且不含氢键,表现出强疏水性而易于被活性炭吸附.芳香族化合物在碳质吸附剂上均采取苯环平坦方式吸附^[1],分子结构大的芳香族化合物在相同的表面积上会占据更大的空间,其吸附量也会随之增大,因此,活性炭对焦化废水中强吸附组分的吸附速度快的同时其吸附容量也大.实验数据证明了上述观点.

3 结论

(1)针对焦化废水原水,在活性炭投加量 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度 30°C 、pH 值为 9 及反应时间 20 min 的条件下进行吸附处理时其 COD、TOC 及色度的去

除率均在 70% 以上,与此同时,废水中可检测的 56 种有机物的总量去除率也在 70% 以上,其中包括长链烷烃、多环芳烃、氮杂环有机物等在内的 45 种生物难降解有机物浓度降至检测限以下,剩余的 11 种有机物中苯胺、苯酚、吡啶、乙酸-2-甲基苯酯的去除率分别达到 63.5%、42.6%、88.1%、28.1%, 甲苯酚(邻、间)和二甲苯酚(5 种)的去除率在 70% 和 85% 以上.

(2)活性炭对焦化废水中有机物多组分的吸附体系中,其吸附过程可分解为 0 ~ 10 min 为快速吸附与 10 min 后的慢速吸附.在快速吸附过程,多环芳香族和氮杂环等弱极性且 - G^0 较大的大分子有机物表现为强吸附组分,优先占据活性炭上的吸附位;在慢速吸附过程,由于大部分的吸附位被占据,活性炭对有机物的吸附效率表现为多层物理弱吸附.

参考文献:

[1] Chermisinoff P N, Ellerbush F. Carbon adsorption handbook [M]. Ann Arbor Michigan: Ann Arbor Science Publisher Inc, 1979. 36-37.

[2] Bonn   P A C, Hofman J A M H, van der Hoek J P. Long term capacity of biological activated carbon filtration for organics removal [J]. Water Supply, 2002, 2(1): 139-146.

[3] Wataru N, Woo K H, Eiji S, *et al.* The performance of an

ozonation-biological activated carbon process under long term operation[J]. Water Science & Technology, 1998, 38(6): 163-169.

[4] 李平,修国华,江雷. 活性炭纤维填充床内多组分竞争吸附[J]. 化工学报, 2001, 52(11): 987-992.

[5] 任源,韦朝海,吴超飞, 等. 生物流化床 A/O² 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1785-1791.

[6] 国家环保局. 水和废水检测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[7] 黄君礼,鲍治宇. 紫外吸收光谱法及其应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992. 22-34.

[8] Von O B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar compounds to soil: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECE-Guideline 106 [J]. Chemosphere, 1991, 22: 285-304.

[9] Giles C H, Macewan T H, Nakhwa S N, *et al.* Studies in Adsorption, Part A System of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Di-agnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids [J]. J Chem Soc, 1990, 3: 3973-3978.

[10] 李田,陈正夫. 城市自来水光催化氧化深度净化效果[J]. 环境科学学报, 1998, 18(2): 167-171.

[11] 张小璇,任源,韦朝海, 等. 焦化废水生物处理尾水中残余有机污染物的活性炭吸附及其机理[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1113-1120.

[12] 赵振国. 苯的衍生物在活性炭/水界面上的吸附标准自由能及与其分子结构的关系[J]. 环境科学学报, 2001, 21(1): 29-33.