

改性活性炭对水溶液中双酚-A 的吸附研究

刘桂芳, 马军*, 关春雨, 李旭春, 秦庆东, 李圭白

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:采用 HNO_3 、 NaOH 及高温 N_2 对商用炭 WV A1100 进行表面改性处理, 并利用 BET、XPS、 pH_{pzc} 及 Boehm 方法对活性炭进行物化表征. 结果表明, HNO_3 改性明显降低了 W20 的比表面积, 增加了其表面酸性含氧官能团数量, 使等电点 (pH_{pzc}) 由 4.95 降至 1.50; 高温 N_2 和 NaOH 改性处理后炭表面化学性质变化与 HNO_3 氧化基本相反, pH_{pzc} 升至近中性, 其中高温 N_2 处理降低了 43.81% 的表面积. 另外, 活性炭对双酚-A(BPA) 的吸附实验结果表明, 吸附体系中溶解氧的存在不会促使 BPA 在 W20 表面发生酚氧自由基氧化耦合, 并且原炭 W20、高温 N_2 和 NaOH 改性处理后炭对 BPA 的吸附等温线结果满足 Langmuir 模型, 而 HNO_3 改性炭的吸附行为更符合 Freundlich 模型, 其中高温 N_2 改性炭表现出最好的吸附 BPA 能力, 饱和吸附量值达到了 526.32 mg/g, 是能力最差炭(HNO_3 改性) 的 3 倍, 结合表征结果分析得出, 在吸附体系中炭表面的憎水性和静电荷密度, 是控制分子态 BPA 吸附过程的主要因素, 即吸附主要遵循 π - π 理论.

关键词: 活性炭; 表面改性; 双酚-A(BPA); 吸附; 物化表征; 机理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0349-07

Study on Adsorption of Bisphenol A from Aqueous Solution on Modified Activated Carbons

LIU Gui-fang, MA Jun, GUAN Chun-yu, LI Xu-chun, QIN Qing-dong, LI Gui-bai

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: A commercial activated carbon (WV A1100) was modified with nitric acid, sodium hydroxide and thermal treatment in an atmosphere of N_2 . Several techniques were used to characterize the physicochemical properties of these materials including BET, XPS, pH_{pzc} and Boehm titration. The results indicated that the specific surface area of the W20 remarkably decreased after oxidized by nitric acid. But the amount of surface acidic oxygen-containing functional groups of the oxidized sample increased compared to the W20 and resulting in the points of zero charge (pH_{pzc}) changed from 4.95 to 1.50. The changes of surface chemical properties of thermal treatment and sodium hydroxide treatment were opposite to the oxidized sample, as a result, the pH_{pzc} of them was changed to near pH 7.0. However, a 43.81% surface area of W20 was also diminished by thermal treatment. Furthermore, the results of BPA adsorption indicated that the oligomerization of BPA on the surface of activated carbon could not be formed through oxidative coupling reactions in the presence of dissolved oxygen. And the data of BPA adsorption on original sample, thermal and sodium hydroxide treatment sample were fitted to the Langmuir isotherm model well. Whereas the Freundlich isotherm model described the adsorptive behavior of the oxidized sample better. In addition, the adsorption capacity of thermal treatment sample was the highest and its saturated adsorption capacity reached 526.32 mg/g. The value was three times higher than that of the oxidized sample. Combined with the results of characterization, it was found that the hydrophobic nature and zero of net charge density of carbon surface were the main factors to affect the BPA adsorption on activated carbons and the adsorption is based on π - π theory.

Key words: activated carbon; surface modification; bisphenol A (BPA); adsorption; physicochemical characterization; mechanism

近年来,水环境中内分泌干扰物的出现引起了人们的广泛关注^[1,2].双酚-A(BPA)在工业上作为一种增塑剂和抗氧化剂,被广泛用于环氧树脂、聚碳酸盐塑料及食品饮料包装中,由于其难于生物降解且对普通化学氧化具有一定的抵抗作用,常规水处理工艺很难将其从环境中去除,常以极高的浓度存在于环境水体中^[3,4],威胁着人与生物体的健康.

活性炭吸附去除水环境中存在的有机/无机污染物,已被认为是一种最为有效和常用的处理方法,采用活性炭吸附去除水中的 BPA 成为当前吸附领域研究的热点^[5,6].然而目前关于活性炭去除水中 BPA 的报道十分有限,已有研究多集中在天然有机

物(NOM)^[7]、金属离子^[8]以及单元/取代酚类^[9]等的活性炭吸附上.考虑到活性炭的物理结构和表面化学性质直接决定着其对目标物的吸附能力,尤其是后者使得吸附过程更具选择性^[10],因此,有必要通过改变活性炭的表面性质来研究其对 BPA 的吸附能力,并且通过考察炭表面物化性质对 BPA 吸附过程的影响来得出控制吸附的主导因素,进而确定 BPA 在活性炭上的吸附机理.

收稿日期: 2007-02-05; 修订日期: 2007-03-26

基金项目: 教育部知识创新工程重大项目培育基金(705013)

作者简介: 刘桂芳(1980~),女,博士研究生,主要研究方向为给水深度处理技术, E-mail: liuguifang@126.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

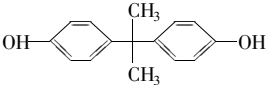
本研究采用 HNO_3 、 NaOH 及高温 N_2 对商用活性炭 WV A1100 进行改性处理,以改变活性炭的物理结构和表面化学性质,通过对比改性炭与原炭对水中 BPA 的吸附能力,并结合 BET、XPS、 pH_{pzc} 及 Boehm 等表征结果,分析确定活性炭吸附 BPA 的作用机理。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

双酚-A 为 Sigma-Aldrich 公司产品,纯度高于 99%,配制缓冲溶液试剂为分析纯.实验用储备液(1 g/L)采用甲醇:水 = 1:4(体积比)配制,并用超纯水($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,采用 Millipore 装置制备)进一步稀释得到工作溶液.研究表明,水溶液中的甲醇在活性炭上的吸附量很小,平衡浓度为 964 mg/L 时,最大吸附量仅为 7 mg/g^[11],因此认为,目标物溶液配制过程中引入的甲醇不会对其在活性炭上的吸附产生影响.BPA 的性质参数见表 1.

表 1 BPA 的性质参数
Table 1 Characteristic parameters of BPA

分子结构	
MW/g·mol ⁻¹	228.29
lgK _{ow}	3.3
λ/nm	280
沸点/℃	250
pK _a	9.6/10.2
分子内最大间距/nm	0.94 ^[6]

实验用活性炭 WV A1100 由美国 Westvaco 公司提供,材质为木质,颗粒尺寸为 0.4 ~ 0.8 mm.将原炭用去离子水洗至溶液 pH 值保持不变,在 105℃ 恒温干燥箱中烘干 24 h,取出用 N_2 保护装于棕色瓶内,放于干燥器中备用(记为 W20).

1.2 活性炭改性

HNO_3 氧化:将 W20 和 15 mol/L 的 HNO_3 溶液按 1 g/10 mL 的比率加入到 250 mL 的磨口锥形瓶中,在 90℃ 水浴中沸腾回流 6 h,取出活性炭,后续处理同原炭(记为 W20A).

NaOH 处理:将 W20 和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液按 1 g/10 mL 的比率加入到 500 mL 烧杯中,磁力搅拌 24 h,取出活性炭,后续处理同原炭(记为 W20B).

高温 N_2 处理:在室温下先将 W20 置于马福炉内通氮气 1 h(100 mL/min),之后在同样 N_2 流保护下,将马福炉以 10 ℃/min 的速度升温至 600℃,保持 3 h,待温度降至室温后,停止通 N_2 ,取出活性炭,在

氮气保护下密封于棕色瓶内,放于干燥器中备用(记为 W20N).

1.3 活性炭表征

活性炭样品的比表面积(S_{BET})采用 ASAP-2020V3.0H 型自动吸附仪(美国),在温度 77 K 下进行氮气吸附测定;采用 XPS(PHI5700 ESCA 美国)做元素分析,主要分析活性炭中的 C、N、O 元素;活性炭的 pH_{pzc} 测定参考文献^[12]中提供的相应方法,初始 pH 值为 3、6、11,炭/水质量比为 0.5% ~ 15%;同时用 Boehm 滴定法确定活性炭表面的酸碱官能团含量^[13].

1.4 BPA 的吸附与平衡

① 在 3 个 250 mL 细口瓶中分别加入 100 mL 浓度为 60 mg/L 的 BPA 溶液,其中含有 1 mmol/L pH 7.0 的磷酸盐缓冲溶液,之后向瓶内分别通 30 min 的 N_2 或 O_2 (空白通 N_2 且不加炭,确定 BPA 初始浓度是否因通气体而变化),通气结束立即投加 10 mg 活性炭 W20 并加塞密封,将瓶放于 25℃ 恒温水浴振荡器中(SHZ-88 江苏),振荡吸附(150 r/min),24 h 后取样分析,考察不同溶解气体存在下 BPA 在活性炭上的吸附情况,试验重复 3 次.

② 在一系列 250 mL 细口瓶中分别加入 100 mL 不同浓度的 BPA 溶液(5 ~ 90 mg/L),之后向瓶内各投加 10 mg 活性炭 W20,其余条件同①,不同时间取样分析剩余 BPA 浓度,考察初始 BPA 浓度对吸附的影响.

③ 固定初始 BPA 浓度为 60 mg/L,分别向 4 个瓶内投加 10 mg 活性炭 W20、W20A、W20N 及 W20B,其余条件同①,不同时间取样分析剩余 BPA 浓度,考察 BPA 在不同活性炭上的吸附平衡情况.

1.5 BPA 吸附等温线

在一系列 250 mL 细口瓶中分别加入 100 mL 不同浓度的 BPA 溶液(20 ~ 90 mg/L),其中含有 1 mmol/L pH 7.0 的磷酸盐缓冲溶液,之后向瓶内投加 10 mg 上述处理好的活性炭,吸附条件同 1.4,取样分析剩余 BPA 浓度,实验重复 2 次,偏差均在 5% 以内,结果以平均值给出.

1.6 分析方法

实验中 BPA 浓度采用高效液相色谱(HPLC, Waters)测定,仪器配有 Waters 2487 双波长检测器, Waters 717 Plus 自动进样器和 Waters 1525 HPLC 泵装置,采用 Symmetry[®] C₁₈ 柱(4.6 μm × 15 cm, 5 μm-Waters)分离目标物.具体检测条件为:流动相为甲

醇:水 = 7:3,流速 1 mL/min,检测波长为 280 nm.

2 结果与讨论

2.1 活性炭改性

活性炭改性处理受很多因素影响, Santiago 等^[14]和 Acedo-Ramos 等^[15]认为,炭本身的性质结构、氧化/还原剂浓度、pH、改性温度及时间等均会影响到活性炭最终的改性效果.表 2 给出了改性前后活性炭表面的含氧官能团及其酸碱性发生的变化,可以看出经 HNO₃ 处理后, W20 表面的羟基与羧基官能团含量增加了 0.47 mmol/g;相反, NaOH 处理则降低了这 2 种官能团的含量,降低值为 0.23 mmol/g;高温可导致炭表面羧基、内酯基和酚羟基等酸性官能团的分解及电子密度的上升,从而使炭的碱性增加^[16],本实验中高温 N₂ 处理后内酯基与羧基官能团含量减少了 0.44 mmol/g.这些作用的综合结果使得 HNO₃ 氧化后 W20 表面的酸性增加,而碱性降低,表现为 pH_{pzc} 由 4.95 降至 1.50, NaOH 与高温 N₂ 处理后效果则相反, pH_{pzc} 分别升至 6.44 和 7.42.

表 2 活性炭表面的化学性质

Table 2 Chemical characteristics of the various activated carbons						
活性炭	—OH /mmol•g ⁻¹	—COOR /mmol•g ⁻¹	—COOH /mmol•g ⁻¹	酸位 /mmol•g ⁻¹	碱位 /mmol•g ⁻¹	pH _{pzc}
W20	0.07	0.27	0.28	0.62	0.32	4.95
W20A	0.08	0.03	0.74	0.85	0.10	1.50
W20N	0.08	0.11	0.00	0.19	0.21	6.44
W20B	0.02	0.30	0.10	0.42	0.67	7.42

元素分析结果能充分解释改性处理后 AC 上表面含氧官能团数量的改变,从表 3 中可以看出, W20 经 HNO₃ 氧化后氧元素含量大大增加,由 9.61% 增加至 22.27%;而经高温 N₂ 处理后则有所降低,降为 4.86%,原因是热处理过程选择性地去除了炭表面的一些含氧成份; NaOH 处理没有明显改变炭上的氧元素含量.此外,经 HNO₃ 氧化处理后, AC 表面引入了一定量的氮元素,可能是处理过程中有含氮官能团生成^[17].

表 3 活性炭的结构特征及元素分析

Table 3 Textural characteristics and elemental analysis of the various activated carbons				
活性炭	S _{BET} /m ² •g ⁻¹	C/%	O/%	N/%
W20	1 753.05	90.39	9.61	0
W20A	1.27	75.21	22.27	2.52
W20N	985.00	95.14	4.86	0
W20B	— ¹⁾	88.35	10.86	0

1)未测定

此外,表 3 也给出了改性前后活性炭比表面积发生的变化,可以看出未改性前 W20 的比表面积很大,达到了 1 753 m²/g,考虑到污染物可进入孔的比表面积是影响活性炭吸附的一个主要因素^[18],故所用活性炭材料本身对 BPA 即具有很好的吸附能力. HNO₃ 能够破坏活性炭的孔壁结构而使微孔扩展为中孔和大孔,并且生成的含氧官能团会阻碍 N₂ 进入微孔^[19],故本实验中 W20 经 HNO₃ 处理后比表面积显著降低;高温 N₂ 处理使得 W20 降低了 43.81% 的表面积,这意味着即使在 N₂ 的保护下,温度达到 600℃ 也会造成 W20 孔结构的严重破坏.

2.2 BPA 的吸附与平衡

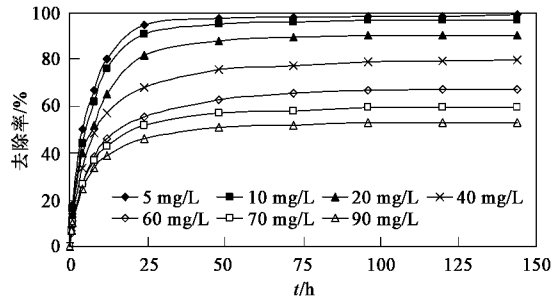
在溶解氧存在下,酚类化合物在活性炭表面通常会发生酚氧自由基的氧化耦合反应,生成一定量的低聚体,使吸附过程呈现不可逆状态,进而影响整个吸附过程及吸附机理^[20,21].表 4 给出了在 O₂ 和 N₂ 2 种气体分别存在下, BPA 在 W20 上的吸附情况.从表 4 中可以看出,吸附进行 30 h 后,空白中 BPA 的浓度基本不变,故认为向吸附体系通入气体不会引起目标物初始浓度的变化.此外,对比 N₂ 与 O₂ 存在体系 BPA 去除情况发现,二者平均去除率仅相差 0.06%,说明在溶解氧存在条件下, BPA 不会在炭表面发生氧化聚合反应,这可能与 BPA 本身的分子结构有关(二元酚结构),因此,后续实验分析中可排除由于氧化聚合而对吸附造成的影响.

表 4 不同溶解气体对 W20 吸附 BPA 的影响

Table 4 Effect of various dissolved gases on BPA adsorption on W20			
吸附体系	BPA 浓度平均值/mg•L ⁻¹		去除率/%
	t = 0 h	t = 30 h	
空白	60.54	60.27	0.43
W20 + N ₂	60.92	24.88	59.16
W20 + O ₂	61.40	25.11	59.10

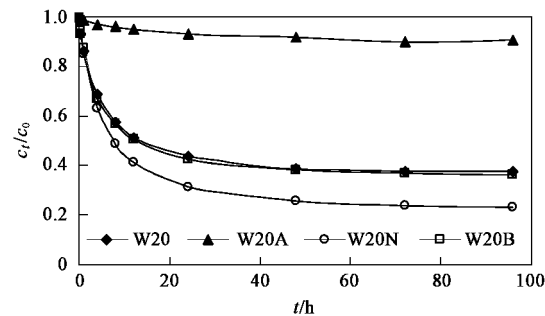
目标物的初始浓度为其克服由水相到固相表面传质阻力提供了动力,同时也影响着活性炭对其吸附的能力和效率,通过考察不同 BPA 初始浓度下活性炭对其去除情况,可以大致了解活性炭的去除能力及确定吸附等温线实验 BPA 浓度范围.图 1 给出了不同 BPA 初始浓度(5 ~ 90 mg/L)下活性炭 W20 对其吸附去除的情况,可见其对 BPA 具有较好的去除能力,去除率达到了 52.96% ~ 99.01%.在吸附开始的 24 h 内, W20 对 BPA 的吸附速率很快,之后速率逐渐降低并达到吸附平衡, BPA 的去除率趋于稳定.然而随着 BPA 初始浓度由 5 mg/L 增加至 90 mg/L,其去除率呈下降趋势,由 99.01% 降为 52.96%,相反

活性炭的吸附能力则由 47.03 mg/g 提高到 452.80 mg/g,原因是活性炭表面的吸附位随着 BPA 浓度增加很快达到饱和,从而造成目标物去除率的明显降低,同时 BPA 浓度的提高也会加大吸附过程的传质动力,进而强化其向活性炭内部扩散,使活性炭吸附能力得以大大提高.因此,过低或过高的 BPA 浓度都会影响到活性炭的吸附平衡,故等温线实验中 BPA 浓度定为 20~90 mg/L.



$c_0 = 5 \sim 90 \text{ mg/L}$; AC = 10 mg; pH = 7.0; $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$
图 1 BPA 初始浓度对 W20 吸附 BPA 的影响
Fig.1 Effect of initial BPA concentration on BPA adsorption on W20

图 2 是 W20 炭在改性前后对 BPA 的吸附情况,可见吸附过程进行到第 4 d 时,溶液中 BPA 的剩余浓度基本保持不变,故等温线实验的平衡时间定为 4 d.此外,经 HNO_3 处理后的 W20 对 BPA 的吸附能力明显降低,只有 9.50% 的 BPA 去除率,而高温 N_2 处理使得炭对 BPA 的去除率达到了 78.33%,具体原因在等温线结果分析中给出.

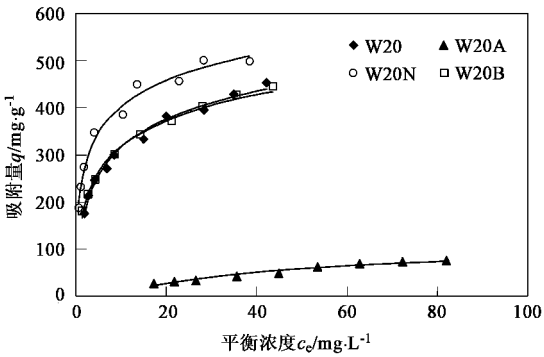


$c_0 = 60 \text{ mg/L}$; AC = 10 mg; pH = 7.0; $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$
图 2 BPA 在不同活性炭上的吸附平衡
Fig.2 Adsorption equilibrium of BPA on the various activated carbons

2.3 BPA 吸附等温线

W20、W20A、W20N 和 W20B 的 BPA 吸附等温线如图 3 所示,可以看出 4 种活性炭对 BPA 的吸附等温线为 L 型.

为更好地评价活性炭的吸附行为,研究中采用



$c_0 = 20 \sim 90 \text{ mg/L}$; AC = 10 mg; pH = 7.0; $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$
图 3 BPA 吸附等温线
Fig.3 Adsorption isotherms of BPA on the various activated carbons

了 Langmuir 和 Freundlich 2 种等温线模型对实验数据进行拟合分析,通常前者主要体现的是活性炭以表面有限的吸附位对目标物进行单分子层吸附,而后者则是目标物在异质表面上的吸附,具体模型方程见公式(1)和(2).

Langmuir 方程:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} c_e + \frac{1}{q_m K_L}$$
 (1)

式中, c_e , q_e 为平衡吸附浓度(mg/L)与平衡吸附量(mg/g); q_m 为活性炭饱和和吸附量(mg/g),反映活性炭对目标物的吸附能力; K_L 为吸附常数(L/mg),反映目标物与活性炭上吸附位的结合能力.

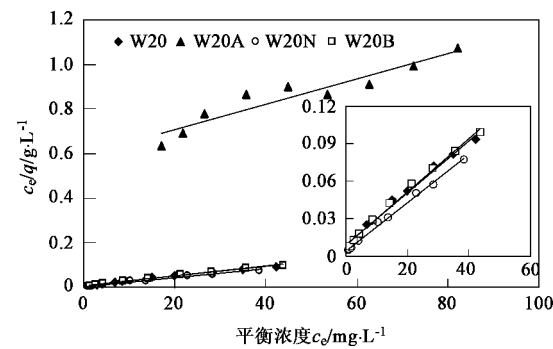
Freundlich 方程:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_F$$
 (2)

式中, c_e , q_e 为平衡吸附浓度(mg/L)与平衡吸附量(mg/g); K_F 为吸附常数,反映活性炭对目标物的吸附能力; $1/n$ 为吸附常数,反映活性炭表面异质程度及目标物与其结合强度.

图 4 和图 5 分别是用 2 种等温线模型对实验数据的处理情况,可见 2 种模型的拟合结果均呈较好的线性,具体模型常数见表 5.

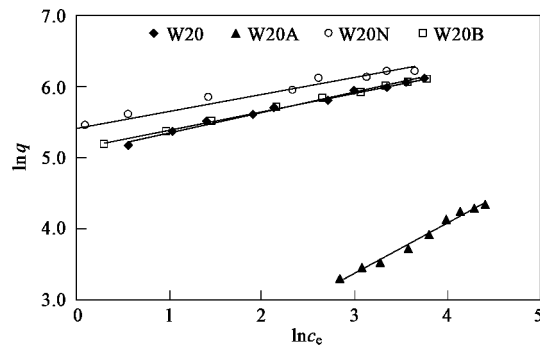
相关系数(R^2)直接反映着处理结果的线性程度,从表 5 可以看出,BPA 等温线实验数据(除 W20A 外)用 Langmuir 模型拟合相对更好些, R^2 均在 0.99 以上,并且 W20、W20N 及 W20B 的 $1/n$ 值相差不多,在 0.239~0.284 之间,小于 W20A 的 0.708,意味着前者表面的异质程度接近,均优于 W20A,进一步说明氧化处理过程,造成了活性炭表面及孔结构的严重破坏(与 BET 结论一致),因此,BPA 在 W20、W20N 及 W20B 表面主要发生的是均质吸附,而在 W20A



$c_0 = 20 \sim 90 \text{ mg/L}$; $\text{AC} = 10 \text{ mg}$; $\text{pH} = 7.0$; $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$

图4 Langmuir 方程处理 BPA 在活性炭上的吸附结果

Fig.4 Adsorption of BPA on the various activated carbons treated by Langmuir equation



$c_0 = 20 \sim 90 \text{ mg/L}$; $\text{AC} = 10 \text{ mg}$; $\text{pH} = 7.0$; $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$

图5 Freundlich 方程处理 BPA 在活性炭上的吸附结果

Fig.5 Adsorption of BPA on the various activated carbons treated by Freundlich equation

表 5 BPA 吸附平衡等温线常数

活性炭	Langmuir 模型常数			Freundlich 模型常数		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
W20	476.19	0.219	0.991 6	157.67	0.284	0.981 1
W20A	175.44	0.010	0.900 5	3.48	0.708	0.987 4
W20N	526.32	0.500	0.996 1	223.77	0.239	0.959 5
W20B	476.19	0.247	0.993 6	167.27	0.262	0.998 4

表面则可能存在异质吸附,故其数据采用 Freundlich 模型拟合相对更好些,此外,氧化处理后炭表面产生的大量含氧官能团,也可能是 W20A 表现出不同吸附行为的原因之一.

此外,Langmuir 拟合常数结果表明 W20N 具有最高的吸附 BPA 能力,饱和吸附量达到了 526.32 mg/g,而 W20 与 W20B 表现出的吸附能力相同, W20A 能力最差,最大吸附量只有 175.44 mg/g,远低于前 3 种活性炭,并且 BPA 占据活性炭表面吸附位的能力也表现出了相似的趋势.

3 BPA 吸附机理分析

通常 BPA 在水溶液中存在两级电离[见公式 (3)和(4)],Bautista-Toledo 等^[6]研究发现,在 pH 8.0 时,BPA 发生如式(3)所示的一级电离,而在 pH 9.0 时,BPA 开始出现如式(4)所示的二级电离,由于本实验吸附体系的 pH 为 7.0,因此 BPA 在溶液中以分子态形式存在.同时,由于 BPA 分子结构内最远的 2 个酚羟基之间的距离为 0.94 nm,小于活性炭的微孔直径 2 nm,因此炭的比表面积(主要由微孔构成)将会是影响其吸附 BPA 能力的一个主要因素.此外,微孔表面与目标物分子之间除存在很强的物理作用外,其也会为目标物提供一定的化学键和吸附

位^[22].



目前研究认为活性炭表面吸附位对于吸附取代酚类物质发挥着重要的作用,主要存在 2 种理论:一种是 π - π 理论,即化合物本身芳环 π 电子与活性炭局部石墨层 π 电子之间存在的 π - π 色散作用^[23];另一种是电子供体-受体(donor-acceptor)理论,即 AC 表面的一些碱性羰基官能团与芳环上的酚羟基成键^[24].此外,也有研究认为表面羧基官能团能与苯酚上的羟基官能团形成氢键,故羧基官能团也是一种可能的吸附位^[25].

从图 2 和表 5 均可看出, HNO_3 氧化处理大大降低了 W20 对 BPA 的吸附能力,结合活性炭表征结果分析可知,氧化处理后炭的比表面积只有 1.27 m^2/g ,使得活性炭上的 BPA 吸附位大幅下降,同时由化学性质变化知,酸性含氧官能团含量的增加($\text{pH}_{\text{pzc}} = 1.50$)会导致炭表面电荷密度的降低,不利于 π - π 吸附,从而降低 W20A 的吸附能力.然而,氧化处理使得炭表面的羧酸官能团含量增加为 0.74 mmol/g,按 Haydar 等^[18]提出的计算方法,理论上其会与等量的 BPA 形成氢键,产生 168.93 mg/g 的吸附量,同时 W20A 中碱位含量为 0.10 mmol/g,假设全部为碱性的

羧基官能团,则可产生 22.83 mg/g 的吸附量,故从电子供体-受体及形成氢键角度,可使活性炭最大产生 191.76 mg/g 的 BPA 吸附能力,与表 5 中 175.44 mg/g 饱和吸附量十分接近(相差的量可能是 π - π 色散作用或形成基团阻塞 BPA 进入孔内造成的^[19]),因此,在比表面积与表面 π 电子密度较小的情况下,活性炭表面的含氧官能团对吸附 BPA 起到了主要作用。

NaOH 改性处理没有改变 W20 的吸附能力(见表 5),由官能团结果知,碱性处理使炭表面的羧基含量降低,从形成氢键角度考虑会降低 W20B 的 BPA 吸附能力,但改性同时也提高了 1 倍的炭表面碱位含量,使得 pH_{pzc} 由 4.95 升高至 7.42,这意味着活性炭在 pH 7.0 的吸附体系中将提供一个自身静电荷密度近似为零的表面,这对 π - π 色散作用十分有利, Bautista-Toledo 等^[6]研究认为活性炭在这种状态下与分子态的 BPA 具有最好的吸附能力。然而,由于未对 W20B 进行比表面积测定,无法预知 S_{BET} 对吸附效果产生的影响,即使单位表面的 π - π 色散作用增强,但比表面积的改变(由炭材质推测 NaOH 处理可能会降低 S_{BET})也会影响炭的吸附能力,因此,NaOH 处理后吸附能力未改变可能主要是这 2 方面综合作用的结果。

高温 N_2 处理后活性炭(W20N)的吸附能力有所提高,饱和吸附量达到了 526.32 mg/g。从改性前后炭的结构变化知,W20N 的比表面积较 W20 降低了 43.81%(见表 3),这会大大降低炭表面的 BPA 吸附位。同时官能团滴定结果也表明,改性处理后 W20 的酸碱含氧官能团含量明显降低(表现为憎水性的增强),使得 BPA 与羧基或羰基间的作用概率降低。然而,改性处理也使 W20N 的 pH_{pzc} 升至 6.44,在吸附体系中(pH 7.0)处于自身净电荷接近为零的状态,从 π - π 理论考虑,可大大提高 W20N 的吸附能力,并且酸性含氧官能团量的降低,会减小炭表面离域 π 电子所受的影响,从而增强 BPA 与炭表面的色散作用。因此活性炭表面等电点的升高与憎水性的增强是提高 W20N 吸附能力的主要原因。

此外,假设活性炭吸附 BPA 过程主要遵循电子供体-受体和氢键理论,以 W20 为例,其表面碱位与羧基含量分别为 0.32 mmol/g 和 0.28 mmol/g(见表 2),则最大可产生 136.97 mg/g 的吸附能力,然而吸附结果表明,W20 对 BPA 的饱和吸附量为 476.19 mg/g,可见 2 种理论仅能提供 28% 的饱和吸附量,故吸附过程应主要遵循 π - π 理论。

综上可见,在吸附体系中,活性炭表面处于自身静电荷密度为零且为憎水性时,与分子态 BPA 表现出最好的吸附能力,即 BPA 在活性炭表面的吸附主要遵循 π - π 理论,这与 Bautista-Toledo 等^[6]和 Haydar 等^[18]的研究结论一致。

4 结论

(1)改性处理对活性炭表面的化学性质及结构影响很大, HNO_3 氧化大大降低了 W20 的比表面积,但同时明显增加了 W20 表面的酸性含氧官能团含量,使 pH_{pzc} 由 4.95 降至 1.50;高温 N_2 和 NaOH 处理后表面化学性质变化恰恰相反(对比 W20A),结果使 pH_{pzc} 升至近中性,其中 W20N 也降低了近 44% 的表面积。

(2)吸附体系中溶解氧的存在不会使 BPA 在 W20 表面发生酚氧自由基的氧化耦合而对吸附造成影响,但 BPA 的初始浓度直接影响着其去除率和活性炭的吸附能力。

(3)W20、W20N 及 W20B 吸附 BPA 的等温线结果用 Langmuir 模型拟合相对更好些,而 W20A 的结果则更适于用 Freundlich 模型进行拟合,其中 W20N 表现出最好的吸附 BPA 能力,饱和吸附量值达到了 526.32 mg/g, W20A 的吸附能力最差, q_m 只有 175.44 mg/g。

(4)炭表面的酸碱官能团含量和比表面积均影响着活性炭对 BPA 的吸附能力,然而在吸附体系中提供一个憎水性且静电荷密度为零的炭吸附表面,是控制分子态 BPA 吸附过程的主要因素,即吸附主要遵循 π - π 理论。

参考文献:

- [1] Mira P, Alfredo D, Francesc V, *et al.* Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(19): 4442-4448.
- [2] Johnson A C, Sumpter J P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(24): 4697-4703.
- [3] Kuch H M, Ballschmiter K. Determination of endocrine disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCl)-MS in the pictogram per liter range [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(15): 3201-3206.
- [4] Staples C A, Dorn P B, Klecka G M, *et al.* Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities [J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(5): 521-525.
- [5] Nakanishi A, Tamai M, Kawasaki N, *et al.* Adsorption characteristics of bisphenol A onto carbonaceous materials produced from wood chips as organic waste [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **252**(2): 393-396.

- [6] Bautista-Toledo I, Ferro-García M A, Rivera-Utrilla J, *et al.* Bisphenol A removal from water by activated carbon. effects of carbon characteristics and solution chemistry [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(16): 6246-6250.
- [7] Kilduff J E, Karanfil T, Weber W J. Competitive interactions among components of humic acids in granular activated carbon adsorption systems: effects of solution chemistry [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(4): 1344-1351.
- [8] Kikuchi Y, Qian Q, Machida M, *et al.* Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution [J]. Carbon, 2006, **44**(2): 195-202.
- [9] Nevskaya D M, Castillejos-Lopez, Muñoz V, *et al.* Adsorption of aromatic compounds from water by treated carbon materials [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(21): 5786-5796.
- [10] Pereira M F R, Soares S F, Órfão J J M, *et al.* Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups [J]. Carbon, 2003, **41**(4): 811-821.
- [11] Giusti D M, Conway R A, Lawson C T. Activated carbon adsorption of petrochemicals [J]. Journal Water Pollution Control Federation, 1974, **46**(5): 947-965.
- [12] Noh J S, Schwarz J A. Estimation of the point zero charge of simple oxides by mass titration [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, **130**(1): 157-164.
- [13] Boehm H P. Chemical identification of surface groups[J]. Advances in Catalysis, 1966, **16**: 179-274.
- [14] Santiago M, Stüber F, Fortuny A, *et al.* Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol [J]. Carbon, 2005, **43**(10): 2134-2145.
- [15] Acedo-Ramos M, Gomez-Serrano V, Valenzuela-Calahorra C, *et al.* Oxidation of activated carbon in liquid phase. Study by FT-IR [J]. Spectroscopy letters, 1993, **26**(6): 1117-1137.
- [16] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon [J]. Water Research, 2005, **39**(8): 1461-1470.
- [17] Biniak S, Szymanski G, Siedlewski J, *et al.* The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups [J]. Carbon, 1997, **35**(12): 1799-1810.
- [18] Haydar S, Ferro-García M A, Rivera-Utrilla J, *et al.* Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations [J]. Carbon, 2003, **41**(3): 387-395.
- [19] López-Garzón M V, Domingo-García M, Pérez-Mendoza M, *et al.* Textural and chemical surface modifications produced by some oxidation treatments of a glassy carbon [J]. Langmuir, 2003, **19**(7): 2838-2844.
- [20] Vidic R D, Suldan M T, Brenner R C. Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium [J]. Environmental Science and Technology, 1993, **27**(10): 2079-2085.
- [21] Tessmer C H, Vidic R D, Uranowski L J. Impact of oxygen-containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(7): 1872-1878.
- [22] Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, López-Ramón M V, *et al.* Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal [J]. Carbon, 1995, **33**(6): 845-851.
- [23] Coughlin R W, Ezra F S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon [J]. Environmental Science and Technology, 1968, **2**(4): 291-297.
- [24] Mattson J S, Mark Jr. H B, Malbin M D, *et al.* Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1969, **31**(1): 116-130.
- [25] Franz M, Arafat H A, Pinto N G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon [J]. Carbon, 2000, **38**(13): 1807-1819.