

摘 要

本论文采用不同微波改性技术对活性炭进行改性研究,研究了影响活性炭改性的条件和影响吸附的因素。针对去除苯胺和 Cr(VI)的效果,选出合适、简单、经济的最佳微波改性工艺。

以苯胺和 Cr(VI)的吸附去除为目标,通过试验考察了五种活性炭的改性方法,对比筛选出两种改性方法:硝酸-微波法改性活性炭(简称 GAC_{H-M})和直接微波法改性活性炭。硝酸-微波法改性活性炭重点考察了不同硝酸浓度、微波功率、辐照时间、氮气通气量等条件下 GAC_{H-M} 处理苯胺和 Cr(VI)废水的除污效果,以及 GAC_{H-M} 吸附试验影响因素(废水的 pH、废水的初始浓度、活性炭的投加量)的探讨。确定了最佳改性条件和吸附影响因素。GAC_M 吸附 Cr(VI) 宜采用准二级动力学模型拟合。以微波改性活性炭是否通入气体为研究对象,研究了载氮气微波改性活性炭(简称为 GAC_{N2-M})和无载气微波改性活性炭(简称为 GAC_M)的效果差别。考察了微波功率、辐照时间、氮气通气量等因素对改性炭的影响及吸附去除苯胺和 Cr(VI)的效果。结果表明,微波功率越高、辐照时间越长, GAC_M 对苯胺的去除效果越好;但是两种微波改性活性炭对 Cr(VI)吸附效果较差,低于原炭。GAC_M 吸附苯胺宜采用用准二级动力学模型拟合。通过 SEM、表面分析仪、Boehm 滴定和零点电荷滴定试验对 GAC_{H-M}、GAC_{N2-M} 和 GAC_M 进行表征,表征结果表明:三种改性炭表面变粗糙,有明显的裂纹,许多闭塞的孔被打开,并向里延伸;改性炭中孔比例增加,孔隙率增大,大孔比例降幅高达 50%以上;改性炭表面酚羟基和羧基减少,碱性官能团增加,零点电荷 pH_{pzc} 显示为碱性且高于原炭。

微波辐照作为活性炭的一种改性方法得到的改性炭对废水中苯胺的去除有潜在的应用前景。GAC_{H-M} 则对废水中 Cr(VI)有着很高的吸附去除效果。

关键词: 微波辐照; 活性炭改性; 苯胺; 六价铬; 吸附; 官能团

Abstract

In this paper, different ways of microwave modified activated carbon were studied, and also had studied the effects conditions about modified activated carbon and the absorption influence factor. According to the effect of elimination aniline and the Cr(VI) selected the more appropriate, more simple and more economical microwave modified craft.

Take the aniline and Cr(VI) adsorption effect as a goal, studied and compared five of the activated carbon modified methods, screened two kinds of activated carbon modified methods: nitric acid-microwave modified activated carbon (called GAC_{H-M}) and microwave modified activated carbon.

For nitric acid-microwave modified activated carbon the paper focused on the study of different nitric acid concentration, microwave power, irradiation time, nitrogen ventilation quantity about GAC_{H-M} modified activated carbon processed aniline and the Cr(VI) waste water effect. And then the paper investigated the adsorption of pollutants impact factors (just as wastewater pH, initial concentration of wastewater, activated carbon dosage). Found out the best modified factors and adsorption impact factors. GAC_{H-M} adsorption of Cr(VI) like to use the dynamic model of the secondary fitting false.

Whether the microwave modified activated carbon did pass over the gas was the object for study, had studied carried the nitrogen microwave modified activated carbon (GAC_{N2-M}) and the non-carried gas microwave modified activated carbon (GAC_M) the effect difference. Investigated microwave power, irradiation time and nitrogen ventilation quantity on modified carbon and the adsorption elimination aniline and the Cr(VI) effect. The results showed that the higher the microwave power, irradiation time longer, GAC_M adsorbed aniline the better; but two kinds of microwave modified activated carbon were bad for the Cr(VI) adsorption effect, which were lower than the original carbon. The GAC_M adsorption of aniline fit suitably with the dynamic model of the secondary.

GAC_{H-M} , GAC_{N2-M} and GAC_M were characterized through SEM, the surface analyzer, Boehm titration and pH_{pzc} titration test, characterization results show that: the three modified carbon surface changed roughly, had the obvious crack, many blocking holes were opened, and extended; the proportion of modified carbon

mesoporous increased, porosity increased, the proportion of large holes up to 50% decline; the modified carbon acidic functional groups reduced, basic functional groups increased, the pH_{pzc} show for alkaline and were higher than the original carbon.

- Microwave radiation as a modified method for activated carbon modified made the carbon adsorbed aniline from wastewater have the potential applications GAC_{H-M} for Cr(VI) wastewater had a high removal efficiency of adsorption.

Key Words: Microwave radiation; Modified activated carbon; Aniline; Hexavalent chromium; Adsorb; Functional group

湖南大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：马燕娜

日期：2009年5月27日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密口，在_____年解密后适用本授权书。

2、不保密☒。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：马燕娜

日期：2009年5月27日

导师签名：彭周
吴慧英

日期：2009年5月27日

第 1 章 绪 论

1.1 我国水污染概况

随着工农业生产的发展和城镇人民生活水平的提高,工业废水、城市污水排放量越来越大,水污染问题日益严重。根据 2007 年中国环境状况公报^[1],2007 年全国化学需氧量排放量 1 381.8 万吨,二氧化硫排放量 2 468.1 万吨。我国七大水系的 407 个水质监测断面中, I~III类、IV~V 类和劣 V 类水质的断面比例分别为 49.9%、26.5%、23.6%,如图 1.1。水中所含污染物的种类和数量不断增多,污染成分也越来越复杂。近年来,由于人们生活水平的不断提高及环保意识的不断增强,使得人们对水质的要求愈来愈严格。一些作用单一的材料和方法已不适用于现代复杂的水质处理。所以,来源广泛且容易再生,能反复利用的活性炭倍受关注。

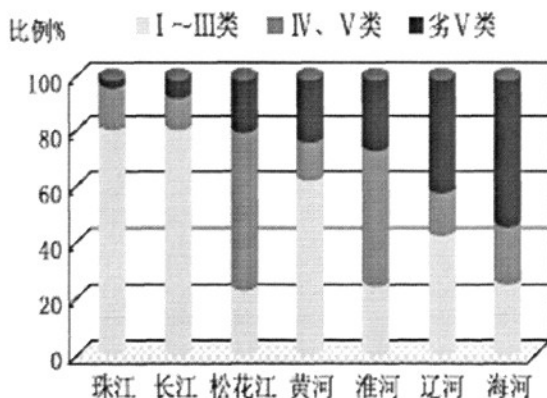


图 1.1 2007 年七大水系水质类别比例比较^[1]

1.1.1 苯胺废水的危害及其治理方法

1.1.1.1 苯胺的基本性质

苯胺俗称阿尼林油,外观为无色或浅黄色透明油状液体。具有强烈的刺激性气味,分子式为 $C_6H_5NH_2$,熔点为 $-6.3^{\circ}C$,沸点为 $184^{\circ}C$,相对密度为 $1.0217(20/4^{\circ}C)$,折光率为 1.5863 ,闪点为 $70^{\circ}C$,暴露在空气中或日光下易变成棕色。苯胺微溶于水,能与乙醇、乙醚、丙酮、四氯化碳及苯混溶,也可溶于溶剂汽油。苯胺是一种重要的有机化工原料和化工产品,由其制得的化工产品和中间体有300多种。主

要应用于医药、农药、染料等行业，并广泛存在于这些行业的废水中^[2]。随着化工工业的发展，苯胺的需求呈明显上升趋势，由此进入环境的量也会越来越多，对环境的毒害也会越来越大，由于对人类及其他生物具有很强的毒性，所以许多国家都严格制定苯胺的排放标准^[3]。

1.1.1.2 苯胺的危害性

1. 燃烧爆炸危险性

苯胺是一种可燃物，在空气中的爆炸极限为13%~11.0%(V)，遇高热、明火或与氧化剂接触，有引起燃烧的危险。如果着火，灭火时要用雾状水、泡沫、二氧化碳、干粉、砂土。苯胺燃烧后分解为一氧化碳、二氧化碳、氧化氮。

2. 对人体健康的危害

苯胺是严重污染环境和危害人体健康的有害物质，是一种“三致”物质。苯胺有高度脂溶性，其蒸气可迅速通过呼吸道吸入，使血中血红蛋白成为高铁血红蛋白而失去携氧能力，引起人体缺氧并抑制中枢神经系统。最初表现为急性神经细胞肿胀，接着染色体溶解，空泡形成及细胞破裂，严重病例可死亡。侵入途径主要有三：吸入、食入、皮肤吸收。由于苯胺对生态生物的毒性，已经被列入“中国环境优先污染物黑名单”中，在工业排水中要求严格控制^[4]。

1.1.1.3 苯胺废水的治理方法

目前处理苯胺工业废水的方法主要有物理吸附法、化学氧化法、生化处理法、络合萃取法等。

冯旭东等人^[5]考察有机溶剂和络合剂 P204 生物降解性的基础上，对苯胺和间氯苯胺稀溶液进行了溶剂萃取和络合萃取的研究。萃残液的 BOD₅/COD_{Cr} 值表明，选择合适的萃取剂进行萃取，其萃残液无需进一步稀释就可进行生物处理，论证了萃取置换法治理难降解有机废水的潜力。但是萃取法工艺操作比较复杂，且只是一种预处理方法，通过单一萃取操作，很难达到排放标准，还需要与其它方法相配合使用。

Giti Emtiazi 等人^[6]首次报道了用快速增长的真菌镰刀霉(*Fusarium*)和根霉(*Rhizopus*)降解苯胺及其衍生物的研究，这两种菌可以苯胺作为唯一的氮源和碳源。在 30d 内镰刀霉(*Fusarium*)可以将 10mmol 的苯胺降解 70%，根霉(*Rhizopus*)可将 10mmol 的苯胺降解 65%。由于苯胺废水的毒性强，生物降解性差，现有的生化处理系统难以有效去除污染。

龚跃鹏等人^[7]采用微电解-Fenton 氧化组合工艺预处理高浓度苯胺废水。实验结果表明微电解的最佳条件为 pH=3.0，反应时间 3h；Fenton 氧化的最佳条件是 H₂O₂ 投加质量浓度 15g/L，pH=3.0，反应时间 2h，苯胺的总去除率达到 96.1%，COD 的总去除率达到 75%。苯胺经过微电解-Fenton 组合处理，在紫外区 230、

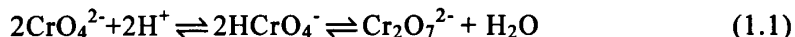
280nm 处的两个吸收峰都明显减小, 助色基团-NH-被破坏, 胺基变成铵根离子进入溶液, 苯环类物质发生了开环反应, 生成中间产物戊烯酸, 最终氧化成 H_2O 和 CO_2 。但是化学法的运行费较高。

吸附是采用吸附材料处理苯胺废水的方法, 具有可回收利用苯胺、吸附剂可重复利用等特点。陶红等人^[8]以天然岩石矿物为原料, 经过较简单的工艺过程合成 13X 沸石分子筛用于吸附水中苯胺的实验研究。结果表明: 分子筛对苯胺的吸附速率非常快, 吸附时间为 10min 时, 吸附基本达饱和; 当分子筛用量为 10g/L 时, 水中苯胺的去除率达 95%; 随温度增加, 吸附率增加, 但常温下, 吸附率也能达 93%。13X 分子筛对苯胺最大吸附量可达 10mg/g, 吸附规律符 Freundlich 吸附等温线。用质量浓度为 20%、温度为 60℃的氯化钠溶液洗脱, 解吸率近 100%。实验说明 13X 分子筛处理含苯胺废水, 不仅吸附效果好, 而且再生能力强, 为实际处理含苯胺废水提供了可行性依据。通过一定条件改性后的吸附材料对苯胺的吸附效果会有明显的提高。刘怡等人^[9]利用高温焙烧和超声波的物理方式改性膨润土, 对水溶液中苯胺的吸附进行系统地研究, 考察了改性条件(焙烧温度与超声波功率)和吸附条件(pH 与温度)对吸附效果的影响。结果表明: 超声波和焙烧改性的膨润土对水溶液中苯胺的吸附率分别为 40.61%和 38.74%, 明显优于未改性的膨润土。

1.1.2 铬废水的危害及其治理方法

1.1.2.1 Cr(VI)的毒理学性质

铬是银白色的金属, 化学式 Cr, 原子序数 24, 原子量 51.9961, 第四周期 VIB 族金属元素, 熔点 1 857℃, 沸点 2 672℃, 20℃时的密度, 单晶为 7.22g/cm³, 多晶为 7.14g/cm³。有延展性, 但含氧、氢、碳和氮等杂质时变得硬而脆。铬的化学性质不活泼, 常温下对氧和水汽都是稳定的, 铬在高于 600℃时开始和氧发生反应, 但当表面生成氧化膜以后, 反应便缓慢, 当加热到 1 200℃时, 氧化膜被破坏, 反应重新变快。铬的化合物中, 氧化数为+3 和+6 的化合物最为重要。在水体中, 六价铬一般以 CrO_4^{2-} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $HCrO_4^-$ 三种阴离子形式存在, 受水中 pH 值、有机物、氧化还原物质、温度及硬度等条件影响, 三价铬和六价铬的化合物可以互相转化。在铬酸钾和重铬酸钾溶液中存在着下列平衡^[10]:



1.1.2.2 Cr(VI)废水的危害

铬的毒性与其存在的价态有关, 通常认为六价铬的毒性比三价铬的毒性高 100 倍, 六价铬更易被人体吸收而且在体内蓄积。六价铬是很容易被人体吸收,

它可通过消化、呼吸道、皮肤及粘膜侵入人体。经消化道侵入时可引起呕吐、腹痛。经皮肤侵入时会产生皮炎和湿疹。危害最大的是长期或短期接触或吸入时有致癌危险,对环境有持久危险性。对于一般人群而言,食物是主要的接触源,吸烟也是接触源之一。六价铬与其它重金属的不同点在于:尽管六价铬在一定浓度时对人及若干水生物有毒,但它可快速转变为三价铬,并且不会在环境中出现生物累积。

1.1.2.3 Cr(VI)废水的治理方法

鉴于铬污染的严重危害性,六价铬在大多数国家及国际的高毒性物质列表中,具有严厉的控制程序。在美国,六价铬被《美国净水法》作为危险物质、危险空气污染物、危险废物、有毒化学品和主要污染物管制。美国环保局(USEPA)规定饮用水中总铬浓度应低于 0.1mg/L ^[11]。我国《污水综合排放标准》规定总铬与Cr(VI)的最高允许排放浓度分别为 1.5mg/L 和 0.5mg/L ;《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定Cr(VI)的最高限值为 0.05mg/L 。在控制排放浓度与总量的同时,发展高效、经济的水处理工艺已成为研究的热点。

含Cr(VI)废水的常见治理方法为化学法^[12-14],吸附法^[15],电解法^[16],生物法^[17]等工艺。

化学还原法的基本原理是在 $\text{pH}=2\sim4$ 时向废水中加入还原剂,将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ,然后再加入石灰或氢氧化钠,使其在 $\text{pH}=8\sim9$ 时生成氢氧化铬沉淀,从而去除铬离子;沉淀物须进行脱水和进一步处理。其方法有硫酸亚铁-石灰法、亚硫酸盐法、二氧化硫法、亚铁盐法、硫化碱法等。生物法主要是依靠人工培养的功能菌,利用微生物的静电吸附作用、酶的催化转化作用、络合作用、絮凝作用、共沉淀作用来除去废水中的六价铬。生物除铬工艺存在菌种扩培难度大的问题;同时,含Cr(VI)废水毒性大,微生物对其耐受力有限,易使微生物的生长繁殖受到抑制,从而使得废水处理系统的效果不稳定。

吸附工艺因操作简单、工艺成熟、适用范围广等优点而成为治理重金属污染领域最常用的技术之一。吸附法是在废水中加入吸附剂,利用吸附剂较大的比表面积与废水中的Cr(VI)发生吸附而除去废水中的Cr(VI)的方法。该法的关键技术是吸附剂的选择,目前最常用的吸附剂有活性炭。普通的活性炭在吸附Cr(VI)时吸附容量小、吸附速率慢。刘守新等人^[15]研究了将活性炭第一步采取稀 HNO_3 氧化,第二步 NaOH 和 NaCl 混合处理的方法改性,解决了活性炭在吸附行为上的缺点。结果表明:活性炭经两步改性后,其Cr(VI)的吸附容量和吸附速度均显著改变。吸附容量和吸附速度大小依次为 $\text{AC}_2>\text{AC}_1>\text{AC}_0$ 。改性活性炭表面积下降,表面含氧酸性官能团数量增加。 HNO_3 液相氧化处理可使活性炭表面生成带正电含氧酸性官能团,第二步改性后活性炭表面酸性官能团 H^+ 部分被 Na^+ 取代,使活性炭表面

酸性降低。表面较多的含氧酸性官能团（与AC₀相比）、适宜的表面pH（与AC₁相比）是AC₂所表现出较高Cr(VI)吸附容量的主要原因。

1.2 活性炭概述

活性炭是一种具有丰富孔隙结构和巨大比表面积 of 碳质吸附材料。它具有吸附能力强、化学稳定性好、力学强度高，且可再生等特点，被广泛应用于工业、农业、国防、交通、医药卫生、环境保护等领域^[18]。

1.2.1 活性炭的分类

活性炭随着其外观形状、制造方法及用途等不同，可分成很多类别。从外观形状上分类有粉末活性炭、颗粒活性炭、纤维状活性炭、炭纳米管；按其原料分类有煤基活性炭、木质活性炭、果壳活性炭和合成活性炭等。

1.2.2 活性炭性质

活性炭具有很强的吸附性能主要是由其孔隙结构和表面化学性质两方面决定的。

1.2.2.1 活性炭的物理结构

活性炭是以碳为主要成分的吸附材料，结构比较复杂，不像石墨、金刚石那样具有碳原子按一定规律排列的分子结构。一般认为活性炭是由类似石墨的碳微晶按“螺旋形结构”排列，由于微晶间的强烈交联形成了发达的孔结构^[18]。图 1.2 中表示的是活性炭微晶的乱层结构^[19]。活性炭的孔隙结构是指孔隙容积、孔径分布、表面积和孔的形状。

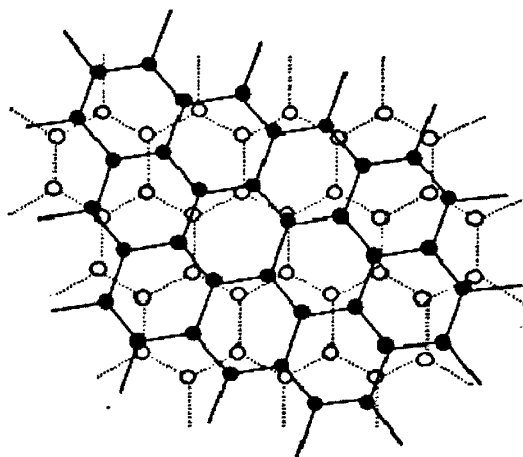


图1.2 活性炭微晶中的乱层结构^[19]

一般活性炭的孔径分为大孔(50~2 000nm)、中孔(2~50nm)和微孔(0.5~2nm)，如图 1.3 所示。微孔拥有很大的比表面积，呈现出很强的吸附作用，对活性炭吸

附量起着支配作用。中孔既是吸附质分子的通道，支配着吸附过渡，又在一定相对压力下发生毛细管凝结，它对大分子的吸附有着重要的作用。大孔在活性炭中常常成为吸附质分子的通道。

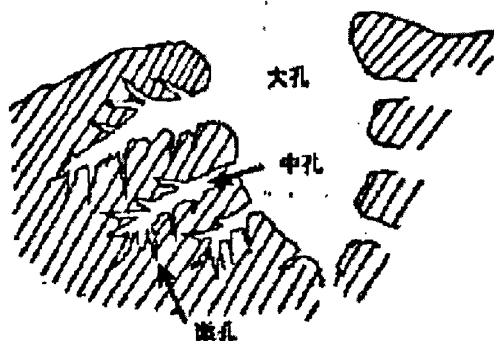


图 1.3 活性炭的孔隙结构^[19]

1.2.2.2 活性炭表面化学性质

活性炭的吸附特性不但取决于它的孔隙结构，而且还取决于其表面的化学性质，表面化学性质决定了活性炭的化学吸附^[20]。化学性质主要由表面的化学官能团、表面杂原子和化合物确定，不同的表面官能团、杂原子和化合物对不同的吸附质有明显的吸附差别。化学性质的不同对活性炭的酸碱性、润湿性、吸附选择性、催化特性、电性质等产生影响^[21,22]。因此对活性炭表面进行化学改性，改变其表面化学结构使其吸附变得更具选择性，具有深刻的实践意义，同时化学改性也成为人们提高活性炭吸附特性的有效手段。

活性炭表面含有多种官能团：酸性官能团、中性官能团和碱性官能团。对活性炭性质产生主要影响的化学基团是含氧官能团和含氮官能团^[23]。

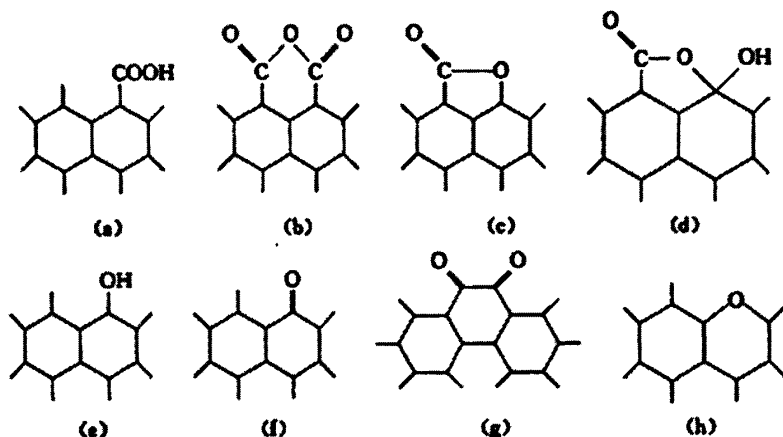
1. 含氧官能团

活性炭表面所含的氧，大多以氧官能团的形式存在，这也是活性炭最主要的活性基团。Boehm 滴定能够给出活性炭表面含氧官能团数量及分布情况^[23]。含氧官能团在活性炭表面主要以羟基、羧基、酚基、内酯以及醌等形式存在，如图 1.4 所示。并排的羧基(a)有可能脱水形成酸酐(b)；如与羧基或羰基相邻，羰基有可能形成内酯基(c)或乳醇基(d)；单独位于“芳香”层边缘的单个羟基(e)具有酚的特性；羰基(f)有可能单独存在或形成醌基(g)；氧原子有可能简单地替换边缘的碳原子而形成醚基(h)。其中官能团(a)-(e)：它使活性炭表现出不同的酸性，一般含氧量越高酸性越强，它具有阳离子交换特性。

2. 含氮官能团

含氮官能团一般来源于利用含氮原料的制备工艺过程和活性炭与人为引入的

含氮试剂的化学反应。活性炭表面存在的含氮官能团主要有^[24]：酰胺基(a1)、酰亚胺基(a2)、乳胺基(a3)、吡咯基(b1)、吡啶基(b2)等，它使活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特性，结构如图 1.5 所示。Kienle 等^[25]利用同重氮甲烷反应，同甲醇的酯化反应以及其它反应，已成功地测定了这些官能团的化学结构。需要指出的是活性炭表面的含氮官能团并非不变的，杨金红等人^[26]利用 XPS 考察了活性炭纤维经 FeSO_4 改性后，含氮官能团的演变过程。



(a) 羧基 (b) 酸酐基 (c) 内酯基 (d) 乳醇基
(e) 羟基 (f) 羰基 (g) 酮基 (h) 醚基

图1.4 活性炭表面含氧官能团^[23]

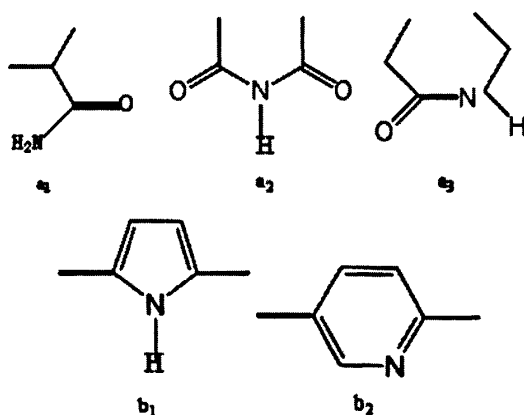


图1.5 活性炭表面含氮官能团^[24]

1.2.3 活性炭在水处理中研究与应用

水体污染已经成为当今世界各国普遍关注的问题。人们将各种不同材料应用于水处理研究领域，以寻求更有效的方法提高用水和排水质量，减少污染。活性

炭来源广泛, 较为经济且容易再生, 在当今社会得以广泛应用。

1.2.3.1 活性炭改性

活性炭改性就是指用一定的方法处理活性炭使其孔隙结构、表面官能团性质及数量发生变化。目前, 活性炭孔隙结构的变化主要是通过高温处理得到的。活性炭表面化学性质的改性可以从氧化改性、还原改性、酸碱处理改性、负载金属改性等方面进行。不同的处理方法可以得到不同性质的改性活性炭。

刘桂芳等人^[27]利用 HNO_3 、 NaOH 及高温 N_2 对活性炭进行表面改性处理。对活性炭进行物化表征发现, HNO_3 改性明显降低了活性炭的比表面积, 增加了其表面酸性含氧官能团数量, 等电点明显降低至 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。活性炭对双酚 A 的吸附实验表明炭表面的酸碱官能团含量和比表面积均影响着活性炭对双酚 A 的吸附能力, 其中高温 N_2 改性炭表现出最好的吸附能力, 饱和吸附量达到 526.32mg/g, 而硝酸改性炭吸附能力最差, 饱和吸附量只有 175.44mg/g。Soo-Jin Park 等人^[28]用臭氧改性活性炭去除氨的实验结果表面, 随着臭氧处理时间的增加, 活性炭比表面积和微孔体积降低, 但是炭表面的酸性官能团增加, 显碱性的氨的去除效率增加。

最近几十年来, 活性炭市场需求不断扩大, 表现出了其优越的性能, 但随着人民生活水平的不断提高, 人们对产品的质量要求也不断提高。因此, 必须通过对活性炭进行改性以赋予一些新的性能, 从而使其质量得到提高来满足新的使用要求。具体的改性方法和实例将在第二章 2.1 和 2.2 节做详细介绍。

1.2.3.2 活性炭与微波联用

微波与活性炭联合作用处理有机污染物废水效果良好。乔俊莲等^[29]人以粉末活性炭为催化剂, 运用微波协同氧化工艺, 对模拟甲基橙废水进行处理。在甲基橙浓度 305mg/L、微波功率 580 W、辐射时间 10 min 的条件下, 甲基橙色度去除率为 99.63%。实验还发现不管是从脱色率还是从 COD 去除率来看, 微波协同活性炭联合作用的处理效果明显优于活性炭吸附的处理效果, 这一结果从侧面证明了微波协同活性炭诱导氧化工艺中, 催化剂表面上存在“热点”, 在这些“热点”上, 能使化学反应更容易发生; 验证了微波协同活性炭氧化工艺的优越性。微波协同活性炭氧化工艺能够将甲基橙彻底矿化, 不会对环境造成二次污染。

活性炭吸附去除水中的污染物是一种成熟有效的水处理技术, 但是吸附饱和后的活性炭不能被再利用, 而且价格相对较高, 限制了活性炭在水处理中的应用。已有研究表明吸附饱和后的活性炭经微波辐射后可有效的解吸, 不仅可以有效的去除污染物, 而且可以使活性炭重复再利用。张威等人^[30]研究了化工废水中有机污染物在颗粒活性炭(GAC)上的吸附行为, 以及用微波辐照再生活性炭使污染物被诱导氧化的过程。结果表明采用功率为 400W 的微波辐照 2min, 再生后活性炭

的碘值可以达到 900mg/g 左右。对于吸附量为 0-140mgCOD/g 的 GAC, 利用微波辐照再生可以得到较好的效果。吴慧英^[31]等人在无载气、无预处理条件下, 将载苯酚的饱和活性炭放入微波炉中再生。结果表明, 10g 饱和活性炭在 700W 微波辐照功率下再生 5min, 再生率为 74%, 而在 300W 微波辐照功率下再生 45min, 再生率可达 96%; 此外, 活性炭再生量越大, 能量利用率也越高。研究还表明, 微波辐照能实现活性炭的反复多次再生, 再生炭的吸附性能可部分或完全恢复。微波再生载苯酚活性炭过程中, 部分苯酚随水分蒸发, 大部分苯酚经高温裂解为 CO_2 , 少部分裂解为链状有机物或缩合为环状有机物。

近年来, 应用微波加热速度快、穿透能力强和可选择性加热的特点, 许多学者开展了微波辅助干法再生活性炭的研究, 但用酸、碱溶液或有机溶剂作为脱附剂, 进行微波辅助湿法再生活性炭的研究, 目前尚未见相关报道。因此, 韩永忠等人^[32]采用微波辅助溶剂再生的方法, 对吸附邻硝基苯酚的粒状活性炭的再生过程进行了研究。拟采用微波辅助溶剂再生的方法, 对吸附了邻硝基苯酚的 ZX-100 活性炭进行再生研究, 并通过对活性炭的表面分析测定, 研究微波辐照对其吸附性能和孔隙结构可能产生的影响。微波湿法辅助再生过程是一个快速、完全的再生过程。结果表明: 当以乙醇为再生剂时, 微波辐照 3min, 达吸附平衡的活性炭再生率可达 96% 以上的; 再生炭重复使用, 吸附能力不受影响。再生时, 活性炭局部表面形成的“电弧”, 使活性炭再生损失增加, 但远低于传统热再生; 比表面积、微孔容积和平均孔径增大, 提高了再生炭的吸附和传质能力。

1.2.3.3 活性炭与膜连用

活性炭与膜联用能有效解决单独使用膜过滤而引起的膜阻塞和膜污染问题。利用活性炭对进水进行必要的前处理, 以减少水中的有机物、无机物、微生物等在膜表面和膜内孔积累, 从而极大地延长了膜的使用寿命。膜的存在还可以克服单独使用活性炭的弱点, 解决活性炭出水中细菌数偏高的问题。董秉直^[33]等人对超滤膜与混凝粉末活性炭联用所做的研究表明, 活性炭与膜的组合不仅可以有效去除溶解性有机物, 还能降低膜过滤的阻力, 提高透水量和防止膜污染。活性炭与纳滤膜联用能有效地去除进水中大部分 TOC 和 Ames 致突变物, 使 Ames 试验结果均呈阴性^[34]。

1.2.3.4 活性炭与微生物连用

在利用微生物进行水处理的体系内, 无论厌氧型微生物还是好氧型微生物都可以使用活性炭作为载体与之联用。现在比较成熟的技术主要有两种: 活性炭厌氧流化床和生物活性炭^[35]。厌氧流化床反应器适用于高浓度有机废水的处理。生物活性炭是指具有巨大比表面积及发达孔隙结构的活性炭, 对水中有机物及溶解氧有很强的吸附特性, 将其作为载体, 使其成为微生物聚集、繁殖生长的良好场

所, 在适当的温度及营养条件下, 同时发挥活性炭的吸附作用和微生物的生物降解作用的水处理技术, 称为 BAC 法^[36]。

1.2.3.5 活性炭作为催化剂和催化剂载体

活性炭在水处理中不仅表现出良好的吸附作用, 同时还可以起到催化剂和催化剂载体的作用。作为催化剂主要与各种氧化剂联用, 如 ClO_2 、 NaClO 、 H_2O_2 、 O_3 、Fenton 试剂等。利用活性炭的催化分解能力, 氧化性物质在其表面分解产生具有很强氧化能力的原子态氧或 —OH 自由基, 这些强氧化剂进一步发生氧化分解反应强化分解水中的有机污染物, 最终将有机污染物氧化成无害的 H_2O 和 CO_2 ^[37,38]。

丁春生等人^[39]的研究结果表明, 二氧化氯/活性炭催化氧化工艺处理高浓度对硝基苯甲酸废水, 其处理效率比单独使用二氧化氯最高能达到 38% 左右。采用 ClO_2 与活性炭组成催化氧化体系的最优条件下处理高浓度硝基苯甲酸废水, 废水可生化性有明显提高, 在二氧化氯/活性炭氧化进行 30min 时, 废水中 COD 降至 7 100 mg/L, 去除率达到 35%; BOD_5 浓度提高到 1 810mg/L, 废水 BOD_5/COD 值却由原来的 0.10 提高到 0.25, 当延长反应时间至 60min 时, BOD_5/COD 值有所上升, 最高为 0.28, 明显提高了废水的可生化性。活性炭的催化作用要比吸附作用大得多, 经过 8 次连续使用, 其对 COD 的去除率没有明显的影响, 显示了较好的催化活性。

1.2.3.6 活性炭与电化学连用

活性炭与电化学过程联用, 多数是把活性炭作为阳极的外延, 先利用活性炭进行吸附, 再通过电解作用进行氧化降解, 去除污染物质。其氧化机理包括直接氧化和间接氧化两个过程^[40]。在直接氧化过程中, 污染物首先被吸附在阳极表面, 然后通过阳极电子迁移作用被直接氧化降解; 在间接氧化过程中, 电解过程中产生了某些强氧化性物质, 可以将有机污染物彻底氧化。

电解槽技术常被应用于水处理中, 如果在其内装有导电性能良好的活性炭作阳极, 即成为活性炭固定床电解槽^[41]。活性炭比表面积巨大, 吸附能力很强, 大量污染物先被吸附于活性炭内表面, 然后再被阳极产生的氧化性产物氧化为无害物质。活性炭强大的吸附能力大大提高了氧化性产物的利用效率, 在相同的条件下, 与普通电解槽相比可节省电耗 30%~40%。

1.3 微波特性及其在环境工程中的研究进展

微波是一种电磁波, 它具有电磁波的诸如反射、透射、干涉、衍射、偏振以及伴随着电磁波进行能量传输等波动性。微波在电磁波谱中位于远红外和无线电

波之间，频率大约在 300MHz~300GHz，波长从 1mm 到 1m 左右^[42]。

1.3.1 微波的加热作用

微波有物理、化学、生物学等效应，可应用于各种目的，但应用最广泛的是微波加热。当微波在传输过程中遇到不同材料时，会产生反射、吸收和穿透现象^[42]。在微波加热系统中，常用的材料有导体、绝缘体、介质、极性和磁性化合物几类。在微波系统中，常利用导体反射微波来传播微波能量。绝缘体可透过微波，它吸收的微波功率很小，大部分微波透过，只有很少部分被吸收。所以根据不同情况使用玻璃、陶瓷、聚四氟乙烯、聚丙烯之类的绝缘体作为反应器的材料。介质通常就是被加工的物料，他们能不同程度的吸收微波能量。

微波进入物料后，物料吸收微波能并将其转变为热能^[42]。微波加热具有自己独特的优点。传统加热方法穿透能力差，对物料只能进行表层加热，然后热量从表面传到内部，获得热平衡的条件，这就需要很长的时间。从整个物料的加热情况来看，传统加热属热传导的范畴。微波加热不依赖于从表面到中心区的热传导，加热速率不受表面层的传导的限制，依靠其穿透能力较强的特点，以光速深入物料内部加热，使物料表里几乎同时吸热升温形成热状加热，节省了加热时间和减少了热散失。另外，传统加热主要利用的是传导和对流方式，这种方式下只有在热源附近的少部分液体的温度可达到容器外部的加热温度。相反，微波同时加热所有的介质和物料而不十分加热容器，所以应用微波加热时，溶液温度能很快达到沸点，固体可很快升温。由于“热点效应”，在加热介质中出现多个热源，由此产生的快速加热效果是传导和对流方式所达不到的。

1.3.2 现代微波加热在环境污染物处理中的应用

1.3.2.1 微波技术应用于固体中污染物的消除

随着我国工农业生产和乡镇企业及农村城镇化的迅速发展，土壤环境质量日益恶化。土壤污染已带来一系列严重问题，如地下水的污染、生态系统的破坏等，污染土壤迫切需要修复与治理。目前多采用化学法或是生物法进行土壤修复，但存在耗时太长，处理对象单一，修复过程不易控制，治理过程中存在二次污染等问题^[43]。与其他修复方法相比，微波修复具有快速、高效和环境友好等优点，已引起越来越多学者的关注。

微波辐照技术是通过加热土壤，使其中的污染物得以收集、破坏或固定，从而达到治理的目的。微波主要是通过以下 3 种机制来去除土壤中的污染物：对非挥发性（如重金属）或某些难挥发性有机污染物的包裹固定作用；对某些半挥发性、难挥发性污染物的高温分解作用；对挥发性污染物的受热挥发作用。这 3 种机制有时单独作用（如对重金属而言只是单纯的固定作用），大多数情况下是共

同作用^[44]。CHIH-J U^[45]对质量浓度为 350.0mg/L 的 Pb^{2+} 污染土壤进行了研究,发现经微波辐照 30min 后,有 93% 以上的 Pb^{2+} 污染土壤被玻璃化,而在长达 6 年的后续研究中,玻璃化土壤中的 Pb^{2+} 浸出质量浓度始终低于 1.0mg/L。

1.3.2.2 微波技术应用于气体中污染物的消除

废气中的主要污染物如 NO_x 、 SO_2 、 H_2S 、重金属、炭微粒等对人类和整个生态环境危害极大。微波辐射可以将 NO_x 、 SO_2 、 H_2S 转化成无害气体或单质从而消除污染。马文等人^[46]利用微波辐射进行了 FeS 催化 H_2S 分解为 H_2 和 S 的实验研究。实验表明, H_2S 的分解转化率与 H_2S 的浓度、催化剂 FeS 的用量及微波辐射时间有关,在最佳条件下 H_2S 分解转化率可达 87.95%。FeS 在反应中起着双重作用,一是催化 H_2S 分解;二是吸收微波能,使其表面达到很高的温度,加快 H_2S 分解反应速度。

1.3.2.3 微波技术应用于废水处理

目前微波技术应用于废水处理的方式大致有三种方式:一种方式是活性炭吸附污染物饱和后,再经微波辐照使污染物降解;另一种是微波诱导氧化去除污染物,即在微波场中加入某种强烈吸收微波的“敏化剂”,利用这种“敏化剂”将水中的污染物矿化分解;还有一种是与其他技术结合使用。

G. Chih 等人^[47]采用低能度的微波辐射对污水中吸附在粒状活性炭表面的有机毒物三氯乙烯、二甲苯、萘以及碳氢化合物等进行解吸和消解,其最终分解率达到 100%, 处理后的水质长期保持稳定。Hua-Shan Tai 等人^[48]采用活性炭吸附苯酚和用微波辐射降解吸附在活性炭上的苯酚的方法降解苯酚。在 400mg/L 苯酚溶液中, GAC 吸附苯酚的最大吸附量达到 220mg/g。采用上述微波方法处理 5.0mg/L 和 50.0mg/L 的苯酚液,降解后检测不到苯酚的存在,全部降解为最终产物 H_2O 和 CO_2 。实验还证明,双反应体系(活性炭吸附和微波加热活性炭两个体系分开)的降解效率要比单反应体系的效率高,特别是苯酚浓度比较高的时候(50.0mg/L)。张耀斌等^[49]将酸性蒽醌绿染料放入特制微波反应器,在静态微波催化剂的作用下,固液比为 1:2,反应时间为 12min, 200mg/L 的酸性蒽醌绿染料脱色率为 82%。在连续流固液比 1:1, 进样浓度为 200mg/L, HRT (为反应柱中水力停留时间) 为 10min, 微波功率为 250W 时, 酸性蒽醌绿染料脱色率保持在 87.5% 左右。

微波诱导催化反应就是利用某种强烈吸收微波的“敏化剂”把微波能传给要处理的污染物而诱发化学反应。在此反应过程中,催化剂的作用不仅仅在于把热能聚焦,而且还可借它与反应物和产物相互作用的选择性而影响反应的进程。张国宇等人^[50]研究了微波诱导 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化处理水中苯酚。结果表明,在氧化铁催化剂存在的条件下,微波诱导 H_2O_2 产生氧化性极强的羟基自由基,整个反应过程可分为微波诱导阶段和催化氧化阶段,在 H_2O_2 浓度 600mg/L 的条件

下, 其对 100mg/L 的含酚废水最高去除率达 97.98%。催化剂连续使用 20 次后苯酚去除率仍达 96.34%, 大大延长了催化剂的使用寿命。严莲荷等人^[51]在活性炭与 Fenton 试剂存在下用微波辐射处理多次铁碳微电解处理后的樟脑废水。对微波功率、反应时间、 H_2O_2 、活性炭、pH 值几个影响因素进行研究, 试验结果表明: 随着反应时间、 H_2O_2 和活性炭用量的增大, COD 去除率也不断增大; 但微波功率和 pH 值增大时, COD 去除率先增大后下降。得出了微波处理废水的最佳条件: 活性炭 0.6g, H_2O_2 为 1.4mL, pH 为 4, 微波加热时间为 15min, 辐射功率为 350W, 可以使樟脑废水的 COD 值从 321.4mg/L 降到 145.2mg/L, 达到国家二级排放标准。

当微波辐射与其它水处理技术联合应用时可以产生“协同效应”, 提高废水中污染物质的去除率。王金成等人^[52]在微波辐射处理活性艳蓝KN-R染料溶液的研究中发现, 微波辐射条件下活性炭对活性艳蓝KN-R的处理量明显高于活性炭常温下对活性艳蓝KN-R的饱和吸附量, 指出在活性炭存在下, 微波照射能使活性艳蓝KN-R脱色的作用机理是活性炭吸附和高温氧化共同作用的结果。Ai Zhihui^[53]等人比较全面的研究了微波与几种高级氧化技术联合处理废水的研究, 并且对微波辐射和无微波辐射的情况下高级氧化技术对废水的处理效果进行了对比, 发现微波辐射几乎可使高级氧化技术的处理效率提高一倍。

油水乳液的分离处理是化学工程、环境科学与工程学科领域重要的研究课题。采用微波加热破乳技术进行油水分离, 是1983年Klaika等人提出的。从理论上讲, 微波加热可加速油水分离过程, 这主要是由于微波辐射可显著加快水中油滴的上升速度(或油中水滴的下降速度)和凝聚速率。傅大放等人^[54]进行了微波辐射破乳的试验研究。试验对含水60%的乳液在微波炉中做辐射处理, 结果表明微波辐射破乳率高、时间短, 是一种有效的破乳方法。他对破乳机理做了阐述: 一方面乳液温度升高, 粘度降低, 分散相与分散介质的分离过程加快; 另一方面极性分子的高频率旋转可导致电中和作用, 破坏油-水界面的双电层, 降低Zeta电位。

1.4 课题研究内容与意义

1.4.1 课题研究的背景与意义

目前, 随着现代工业及其它产业的迅猛发展, 人们面临着严重的污染问题, 特别是水体污染已经引起了当今世界各国的普遍关注。微波加热用于化学反应始于80年代初。虽然时间短, 但在化学以及相关各领域发展很快, 目前在有机合成、无机化学反应、材料制备、分析样品制备、活性炭制取等方面得到广泛应用。活性炭是一种优良的吸附材料, 它能去除一定的有机物、臭味和重金属离子, 但效果并不十分理想, 许多学者对活性炭的改性方法进行了研究, 以期得到更优良的

吸附剂。相对而言,在炭材料这个特殊领域,有关微波在活性炭改性和再生中的应用研究还很少,对微波改性活性炭机理的探讨更是少有研究报道。本课题拟采用不同的微波改性方式对活性炭进行改性,对比改性炭和原炭对有机废水和金属离子的去除效果,最终确定最佳的活性炭改性方案。探讨微波对活性炭吸附性能的改善作用规律,对微波改性活性炭的机理进行深入的研究。

由于活性炭的化学组成和表面的活性官能团的种类、数量对其吸附和催化带来了重大影响,根据活性炭的表面特性对不同物质的吸附性能,调整活性炭的孔隙结构,改变表面基团,对提高活性炭的特殊性能和特定吸附催化作用具有十分重要的作用和意义。与传统的加热技术相比,微波加热能深入内部,使物质表里同时升温,形成体热状态加热,其加热方式显然有别于传统的热传导加热模式,后者穿透能力差,对物质只能进行表层加热。经微波改性后的活性炭对有机物及金属离子的去除效果有着明显差别,本课题针对典型有毒有机物苯胺和重金属离子 Cr(VI),通过试验研究筛选出合式的、简单的、经济的活性炭微波改性方法,以提高对特定污染物的去除效果。其研究结果也将对同类有机污染物和金属离子的去除具有参考价值。

1.4.2 课题研究的内容与技术路线

本课题主要从以下几方面开展研究:

(1) 微波改性活性炭的可行性研究。本课题微波改性活性炭的方法有:活性炭经 HNO_3 氧化烘干后,在氮气环境下直接进行微波辐照;活性炭在氮气环境下直接进行微波辐射;活性炭在不通任何气体的条件下直接进行微波辐照。将上述方法得到的改性炭用来处理有机废水和吸附重金属离子,对比这几种微波改性炭对苯胺废水及金属离子的吸附效果,确定本课题活性炭的改性工艺。

(2) 微波改性活性炭工艺条件的探索。考察微波功率,微波时间,通气量,确定最佳改性条件;考察废水溶液 pH 值、溶液浓度、吸附剂投加量等条件对吸附效果的影响。

(3) 改性后的活性炭吸附各种污染物性能的研究。对比苯胺废水的处理效果和 Cr(VI) 的吸附效果。

(4) 微波对活性炭改性的机理研究。主要通过 BET、SEM、EDAX、Beohm 滴定、零点电荷法等方法,探讨改性炭的特性与除污机理。

本课题研究的技术路线如下图(图 1.6)所示:

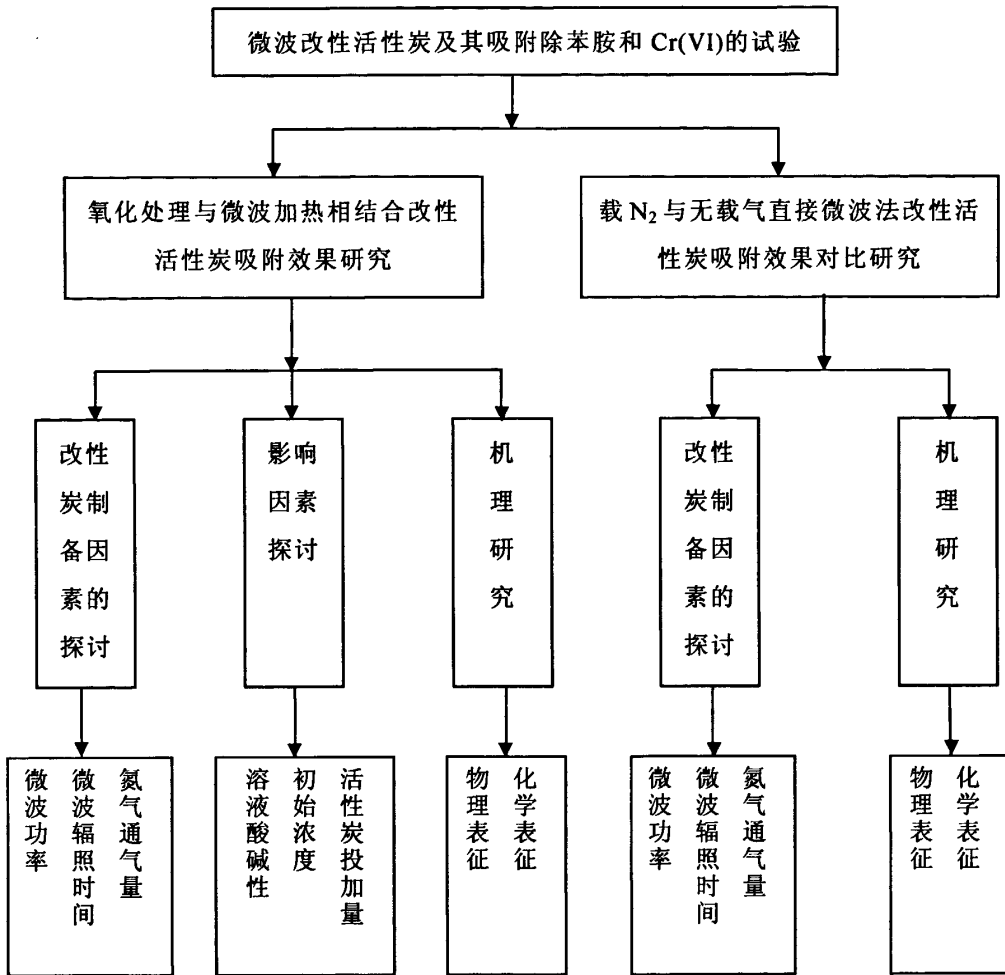


图1.6 研究的技术路线图

1.4.3 创新点

本课题的创新点主要体现在以下几个方面：

(1) 微波改性活性炭的除污效果与改性特性之间关系的研究。其研究结果对于活性炭改性新方法的探讨及针对不同污染物去除，筛选出特定的改性活性炭具有重要的指导意义。

(2) 微波改性活性炭去除有机污染物及重金属离子的除污机理研究，该方面前人少有研究报道。通过本研究对于深入了解活性炭去除不同污染物的除污特性及规律有理论价值。

第 2 章 表面改性活性炭的研究现状及吸附理论

活性炭的吸附性能决定于炭的孔径结构、炭表面的化学性质和与活性炭接触的气相或液相的化学性质^[55]。碳材料的主要成分是碳，其本身没有极性。但是，已经知道随着生产过程及使用期间周围环境的不同，碳材料表面的性质会发生变化^[3]。根据活性炭的表面特性对不同物质的吸附性能，通过工艺控制及后处理方法，调整活性炭的孔隙结构，增加炭表面的非碳元素基团，或添加进不同化学成分，使活性炭表面改性，与相应的化学成分起化学反应或催化作用，对提高活性炭的特殊性能和特定吸附催化作用具有十分重要的作用和意义。活性炭的表面改性研究主要有孔隙调整和表面化学改性。

2.1 孔隙的调整

由于活性炭有丰富的孔隙结构，形成了活性炭巨大的比表面积，使活性炭具有吸附气体和液体分子的能力，因此活性炭的孔隙结构和孔形状对活性炭的吸附性能有非常重要的影响。孔隙调整的目的就是使活性炭的细孔与吸附质分子尺寸相当，提高其对不同吸附质的吸附能力。孔隙调整的方法决定于活性炭的孔结构，如孔径的大小、孔容的大小等，有的需要开孔、扩孔，有的则需要缩孔。开孔和扩孔常用的方法是控制轻度活化程度，缩孔的方法很多，有热收缩法、浸渍覆盖法、气相热解堵孔法等。

刘军利等人^[56]初步研究了高温处理前后活性炭孔隙结构、基本微晶的变化。利用 Milestone 200 氮气吸附仪及 X-ray 分析仪对淀粉质活性炭经高温处理后孔隙结构的变化做了评价。热处理使孔容变化主要发生在中孔，微孔容积基本不变；平均孔半径由 215 nm 降至 115 nm；比表面积基本不变。结果表明：高温处理使活性炭中孔塌缩，中孔容积减小，微孔容积略有变化，堆积比重增大，基本微晶增大。高温处理可以作为孔隙结构调整的一种方法，在制造吸附能力好、堆积比重大的活性炭方面具有重要的参考价值。

2.2 活性炭表面化学改性

活性炭材料的吸附表面化学性质改性就是通过一定的方法改善活性炭材料吸附表面的官能团及周边氛围的构造，使其成为特定吸附过程中的活性点，从而可以控制其亲水或疏水性能及与金属或金属氧化物的结合能力^[57]。所以根据吸附质的不同对活性炭进行相应的改性有着重要意义。活性炭材料吸附表面化学性质的

改性可以通过表面氧化改性、表面还原改性及负载金属改性等进行。

2.2.1 表面氧化改性

一般活性炭属于非极性物质,由于它的疏水性,使它可以在水溶液中有效吸附各种非极性有机物,但吸附溶液中具有一定极性的亲水性的溶质就有困难。活性炭氧化改性是指利用合适的氧化剂在适当的温度下对活性炭材料表面的官能团进行氧化处理,从而提高材料含氧官能团的含量,增强材料的极性。表面极性较强的活性炭易吸附极性物质,从而可以达到吸附回收或废水治理的目的。不同的氧化剂处理后,含氧官能团的数量和种类不同,氧化程度越高,含氧官能团越多^[58]。氧化处理还可以改变活性炭的孔隙结构,比表面积、容积降低,孔隙变宽。而氧化处理在活性炭表面增加的羧基等酸性基团也可通过高温处理去除且不影响由氧化引起的微孔变化。常用的氧化剂主要有 HNO_3 、 HClO_3 和 H_2O_2 等^[59]。

黄伟等人^[60]研究了硝酸对活性炭改性处理后,活性炭灰分、pH值、表面元素含量以及表面结构的性能。结果表明硝酸对活性炭进行改性处理,在恒温水浴锅中 30°C 、 60°C 、 100°C 搅拌处理2h,随着温度的升高,活性炭中的灰分越来越低,特别是 100°C 处理,活性炭的灰分可降到0.2%以下。对活性炭进行预处理,随着温度的升高,活性炭表面氧含量逐渐增加。硝酸处理使活性炭的pH值降低,活性炭比表面积明显降低,活性炭微孔烧结成中孔、大孔,微孔比例逐渐降低。通过对改性处理后的活性炭进行电镜扫描分析,发现采用水处理和盐酸处理对活性炭的表面结构影响不大,而采用硝酸处理,使活性炭的表面结构发生了很大变化。

2.2.2 表面还原改性

表面还原改性主要是指在适当的温度下对活性炭表面的官能团进行还原改性,从而提高碱性基团的比含量,增强表面的非极性。常用的还原剂有 H_2 、 N_2 等惰性气体和 NaOH 、氨水等浸渍处理。经过还原改性活性炭表面碱性含氧基团大量增加;经还原改性的活性炭其表面 pH_{pzc} 升高。这种活性炭对非极性物质具有更强的吸附性能。

Manuel等人^[61]将活性炭进行有选择的改性,通过检测改性活性炭试样表面化学性质、结构特性以及对不同染料的吸附效果可以看出,活性炭表面化学性质在染料吸附过程中起了关键的作用。经 H_2 在 700°C 吹扫处理的活性炭对多种染料有着很好的吸附效果。

2.2.3 负载金属改性

负载金属改性是使金属离子在活性炭的表面上优先吸附,再利用活性炭的还原性,将金属离子还原成单质或低价态的离子,通过金属离子或金属对被吸附物较强的结合力,从而增加活性炭对被吸附物的吸附性能^[59]。目前常用负载的金属

离子包括铜离子、铁离子等。活性炭表面存在金属还可以降低再生温度和提高再生效率,而且活性炭材料作为催化剂载体可以燃烧完全,使金属的回收成本很低,同时也不会造成二次污染。

2.2.4 微波改性活性炭

微波加热作为一种全新的热能技术,在材料工程中得到了广泛的应用,在活性炭制备和改性中也产生了较好的效果。活性炭在微波辐照下,吸收了微波能量,体系的温度迅速上升,使得活性炭表面的官能团(酸性和碱性)与改性剂(还原性气体 N_2 、 H_2 等,金属化合物 $CuNO_3$ 等,低浓度的氧气或低氧化性气体)发生化学反应,结果使孔表面的官能团的结构发生变化;体系的温度升高会进一步炭化,使孔结构也会发生一定的改变。

活性炭经微波辐照,同时通入改性气体(还原性气体 N_2 、 H_2 等,低浓度的氧气或低氧化性气体)。若通入的改性气体是还原性的,改性后的活性炭表面酸性基团受到破坏,碱性基团受到保护,活性炭表现为碱性增强;若通入的气体是氧化性的,活性炭表面碱性基团被破坏,改性后的活性炭表现为酸性增强。氧化性气体对活性炭的孔结构参数的改变比还原性气体的大。

四川大学的蒋文举等人^[62]初步研究了微波处理前后活性炭孔隙结构、基本微晶的变化。在高纯氮气的保护下对活性炭在4种不同功率和作用时间下进行了微波改性处理,利用ASAP2010氮气吸附仪和X-射线分析仪测定了活性炭经微波处理后孔隙结构和基本微晶的变化,通过对比分析探讨了微波加热对活性炭孔隙结构的影响。结果表明:微波处理使活性炭比表面积变化不大,孔容稍有缩小,主要变化发生在中孔范围,孔径分布变化不大,只是向小孔方向发生稍微的移动。微波功率越大,作用时间越长,晶体化程度提高,基本微晶增大,石墨化程度提高,这些因素导致微波热处理后活性炭的缺陷减少,总孔容积减少,主要发生在2~10nm的孔直径范围内,占总孔容积减少的60%左右,微孔容积减少只占总孔容积减少的20%左右。

Boudou J.P等^[63]用微波辐照处理颗粒活性炭,同时通入低压 O_2 ,实验对比了处理前后活性炭的表面酸性基团的含量、孔参数,发现活性炭在微波辐射作用下, O_2 只与活性炭表面官能团发生反应,而活性炭内部受到了保护不起反应,反应的结果使活性炭表面带上大量的显酸性的羧基。还发现在较高的功率下,活性炭的孔径明显变大。

Menendez J A等^[64]用微波辐照 N_2 法处理两类不同的木质活性炭,前者是用水蒸气活化法制得活性炭样品,后者是在前者的基础上浸渍硝酸,使其带酸性基团的样品。发现微波辐照去除了活性炭表面的大多数含氧基团,使得活性炭的碱性增强;当把两者放在空气中氧化时,发现浸渍硝酸的活性炭改性样品的抗氧化能

力比没有浸渍硝酸的要强得多。

由此可见，活性炭经特定改性技术进行表面改性后，其物理、化学性质及微观结构都发生了变化，其吸附性能也得以改善。

2.3 吸附的基本理论

2.3.1 吸附的基本概念

吸附(adsorption)是指在固相-气相、固相-液相、固相-固相、液相-气相、液相-液相等体系中，某个相的物质密度或溶于该相中的溶质浓度在界面上发生改变（与本体相不同）的现象。被吸附的物质称为吸附质(adsorbate)，具有吸附作用的物质称为吸附剂(adsorbent)^[65]。在现代生活和工业中都直接或间接利用了吸附现象。吸附已渗透到人们生活的各个角落，为现代繁荣做出了许多贡献。吸附剂是具有多孔结构和较大比表面积的固体颗粒，是吸附分离技术的核心。从最初使用的木炭发展到现在，已经出现了很多类的吸附剂，目前应用较多的吸附剂有活性炭、沸石、硅胶、合成高分子树脂、活性氧化铝等。

2.3.2 吸附的分类

根据分子在固体表面上的吸附性质不同，可将吸附分为物理吸附和化学吸附两种类型。吸附力性质上的不同，导致物理吸附和化学吸附特征上的一系列差异。

2.3.2.1 物理吸附

吸附剂和吸附质之间通过分子间力产生的吸附称为物理吸附。物理吸附的吸附热较小，低温就能进行。它是靠分子之间的永久偶极、诱导偶极和四极矩引力而聚集的，又称为范德华吸附。用这种方法吸附的分子很容易离开吸附剂表面，即脱附(解吸)，只要改变平衡条件，如降低溶液的平衡浓度，脱附即可发生，所以物理吸附是可逆的。物理吸附可形成单分子吸附层或多分子吸附层。

2.3.2.2 化学吸附

化学吸附是改变了吸附分子的键合状态，吸附中心和吸附质之间发生电子的重新调整和再分配的化学作用，是由化学键力引起的。由于这种力作用强，所以对吸附分子的结构影响较大，使化学吸附类似于化学反应。化学吸附具有选择性，一种吸附剂只能对某种或几种吸附质发生化学吸附，一般只能形成单分子吸附层。当化学键力大时，化学吸附为不可逆吸附。

物理吸附和化学吸附是很难截然分开的，在一定条件下，二者往往可同时发生。经上述讨论可知，使物理吸附与化学吸附出现种种差别的主要原因是吸附作用力的不同，对于某些吸附系统，在不同的温度下，占主导地位的吸附作用可以

是不相同的。在适当条件下，物理吸附与化学吸附也可以同时发生，使被吸附的物质粒子有的呈分子态，有的则分解为自由原子、自由基等分子的碎片粘附在固体表面上，而且上述吸附质在吸附剂表面上还具有一定的流动性。

2.3.3 吸附平衡与吸附等温线

2.3.3.1 吸附平衡

如果吸附过程是可逆的，当吸附质与吸附剂充分接触后，吸附速度和解吸速度相等时，即单位时间内解吸的数量等于吸附的数量时，则吸附质在溶液中的浓度和吸附剂表面上的浓度都不再改变而达到平衡。此时吸附质在溶液中的浓度称为平衡浓度，常用 C_e 表示。此时单位吸附质所吸附的物质的数量称为平衡吸附量，常用 q_e 表示。取一定容积 V (L)，含吸附质浓度为 C_0 (mg/L) 的水样，向其中投加吸附剂的质量为 W (g)。当达到吸附平衡时，水体中剩余的吸附质浓度为 C_e (mg/L)，则吸附容量 q_e 可用下式计算：

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (2.1)$$

式中 q_e ——吸附容量，mg/g；

V ——废水容积，L；

W ——活性炭投加量，g；

C_0 ——原水吸附质浓度，g/L；

C_e ——吸附平衡时水中剩余的吸附质浓度。

2.3.3.2 吸附等温线

在温度一定的条件下，吸附量随吸附质平衡浓度的提高而增加。把吸附量随平衡浓度而变化的曲线称为吸附等温线。常见的吸附等温线有三种类型：Langmiur型、BET型和Freundlich型三种，如图2.1。测出吸附等温线，即可以了解吸附剂的静态吸附机理，是设计吸附过程的重要条件。

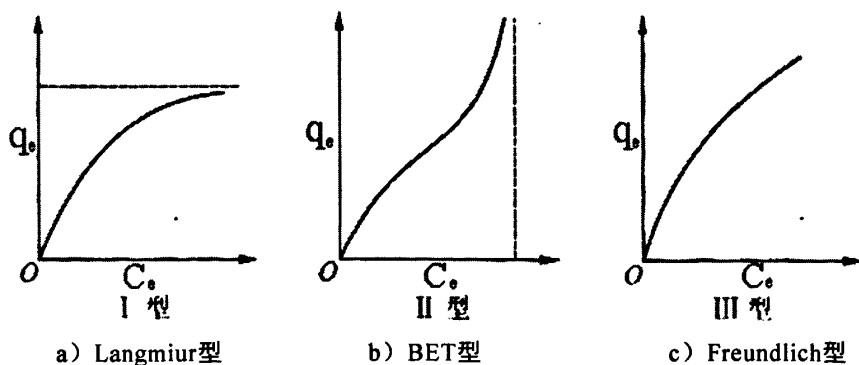


图2.1 吸附等温线^[65]

不同的固体表面与吸附质组合得到各种不同的吸附等温线。这些等温线的形状反映了固体表面结构、孔结构和固体-吸附质的相互作用，通过解析这些等温线就能知道吸附相互作用和表征固体表面。描述等温线的数学表达式称为吸附等温式。常用的吸附等温式有Langmuir等温式、BET等温式和Freundlich等温式三种，分别描述图2.1中的三种类型的等温吸附线。

1. Langmuir型

Langmuir型吸附等温式是Langmuir在1918年从动力学理论，通过一些假设条件而推导出的单分子层吸附公式，表达式如下：

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.2)$$

式中： q_e —— 单位质量吸附剂吸附的吸附质的量，mg/g；

q_{\max} —— 单位质量吸附剂所能吸附的最大吸附质的量，即饱和吸附量，mg/g；

C_e —— 吸附平衡时溶液中吸附质的浓度，mg/L；

b —— 吸附平衡常数，也叫吸附系数（代表吸附剂吸附气体能力的强弱程度）。

将式2.2线性化后可得：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b \cdot q_{\max}} \quad (2.3)$$

从式2.3可以看出 C_e 和 $\frac{C_e}{q_e}$ 成线性关系，别以 C_e 和 $\frac{C_e}{q_e}$ 为横、纵坐标作图，由直线的斜率及截距即可求出 q_{\max} 和 b 。

2. BET型

BET 型吸附等温式是由 Brunauer、Emmett 和 Teller 三人联合提出的，是表示吸附剂上有多层吸附质分子被吸附的吸附模式，表示如下：

$$q_e = \frac{BC_e q_{\max}}{(C_s - C_e)[1 + (B - 1)\frac{C_e}{C_s}]} \quad (2.4)$$

式中： q_e ——单位质量吸附剂吸附的吸附质的量，mg/g；

q_{\max} ——单位质量吸附剂吸附的最大吸附质的量，mg/g，即单分子层吸附达到饱和时对应的吸附容量；

C_e ——吸附平衡时溶液中的吸附质浓度，mg/L；

C_s ——吸附质的饱和浓度，mg/L；

B ——常数。

将式2.4线性化后可得：

$$\frac{C_e}{q_e \cdot (C_s - C_e)} = \frac{B-1}{q_{\max} \cdot B} \cdot \frac{C_e}{C_s} + \frac{1}{q_{\max} \cdot B} \quad (2.5)$$

以 $C_e / [(C_s - C_e)q_e]$ 及 C_e / C_s 分别为纵坐标和横坐标作图。由直线的斜率及截距即可求出 q_{\max} 和 B 。

3. Freunlich 型

Freunlich 公式也是一个经常采用的吸附等温线经验公式，表示如下：

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (2.6)$$

式中： q_e ——单位质量吸附剂吸附的吸附质的量，mg/g；

C_e ——吸附平衡时溶液中的吸附质浓度，mg/L；

K, n ——常数。

将上式改写为对数式：

$$\lg q_e = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2.7)$$

在双对数坐标体系中， $\lg q_e$ 和 $\lg C_e$ 为线性关系，由直线的截距和斜率可直接得出常数 K 和 n 的值。 $1/n$ 越小，吸附性能越好。一般认为 $1/n = 0.1 \sim 0.5$ 时，容易吸附， $1/n$ 大于 2 时，则难于吸附。由于 Freunlich 公式形式简单，便于与吸附过程的数学模型结合，其应用是相当广泛的。

2.3.4 吸附动力学

吸附剂对吸附质的吸附效果，一般用吸附容量和吸附速度来衡量，即用吸附动力学来描述。所谓吸附速度是指单位重量的吸附剂在单位时间内吸附的物质质量。水中多孔的吸附剂对吸附质的吸附过程可分为 3 个阶段：第一阶段称为颗粒外部扩散（又称膜扩散）阶段；第二阶段称为颗粒内部扩散阶段；第三阶段为吸附反应阶段，吸附质被吸在细孔内表面上^[66]。

2.3.5 影响吸附的因素

影响吸附的因素很多，一般吸附剂的性质、吸附质的性质和吸附过程的操作条件都会影响到吸附效果。

2.3.5.1 吸附剂的性质

一般来说吸附剂的比表面积越大，吸附能力就越强。吸附剂内孔的大小和分布对吸附性影响很大大部分吸附表面积由微孔提供，因此次吸附量主要受微孔支配。吸附剂的种类不同，吸附效果也就不同。一般是极性分子（或离子）型的吸附剂易吸附极性分子（或离子）型的吸附质，非极性分子型的吸附剂易于吸附非极性的吸附质。

2.3.5.2 吸附质的性质

吸附质在废水中的溶解度对吸附有较大的影响。一般吸附质的溶解度越低，越容易被吸附。能够使液体表面自由能降低的越多的吸附质，也越容易被吸附。极性的吸附剂易吸附极性的吸附质，非极性的吸附剂则易于吸附非极性的吸附质。吸附质分子的大小和不饱和度对吸附也有影响。吸附质的浓度对吸附也有影响。

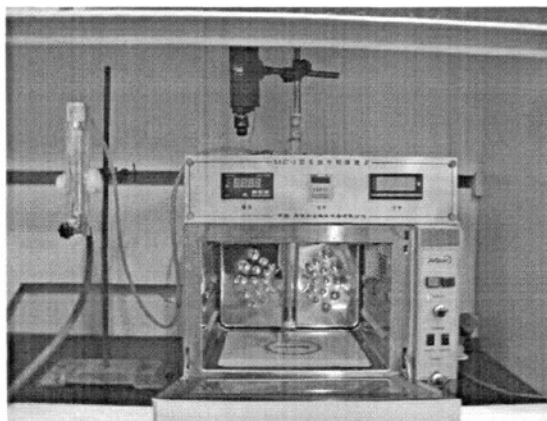
2.3.5.3 操作条件

溶液的pH值会影响溶质在溶液中的存在状态（分子、离子、络合物等），也影响到吸附质的表面化学性质。温度对气相吸附影响较大，但对液相吸附影响相对较小。对于放热反应，温度降低吸附量增加；对于吸热反应，温度升高反而有利于吸附的进行。在进行吸附时，应保证吸附质与吸附剂有一定的接触时间，使吸附接近平衡，充分利用吸附能力。

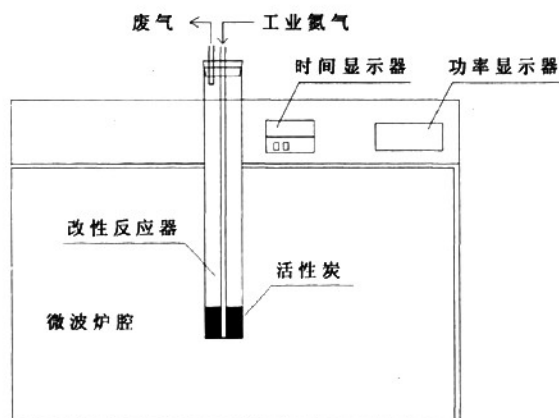
第 3 章 硝酸微波法改性活性炭

3.1 试验试剂与仪器

试验用活性炭为椰壳炭，上海正海活性炭有限公司生产；苯胺，重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)，硝酸 (HNO_3) 等相关试剂均为分析纯；氮气，工业级，纯度 $\geq 98.5\%$ 。试验用微波装置为 NJL07-3 型试验专用微波炉，中国·南京杰全微波设备有限公司（允许最大微波输出功率 700W）；耐高温石英玻璃装置（定制）。试验装置如图 3.1 所示。



a) 试验装置图



b) 试验装置工艺示意图

图3.1 微波改性装置图

苯胺和 Cr(VI) 浓度测定采用 TU-1901/1900 型紫外分光光度计，北京普析通用仪器有限公司；pH 值测定采用 Model 818 型 pH 计，美国奥立龙；吸附试验采用 BS-2F

型振荡培养箱，江苏省金伟试验仪器厂。BP211D型高精密度电子分析天平；ES-200A型电子天平，湘仪天平仪器设备有限公司；101A-3B型电热鼓风干燥箱，上海试验仪器厂有限公司。

3.2 改性炭的制备

3.2.1 未经处理的原炭(GAC)

将过10-16目筛的颗粒活性炭200g在400mL双蒸水中振荡48小时后反复冲洗至水无色透明后，在烘箱中于105℃下烘干，储藏于聚乙烯瓶中置于干燥器中保存备用（称之为原炭GAC），标示为0#。以下所有改性活性炭均装在聚乙烯瓶中于干燥器中保存。

3.2.2 微波改性活性炭

称取5g0#活性炭3份，分别加入100mL浓度为1.56mol/L的HNO₃溶液中，在25℃下在恒温振荡培养箱中振荡反应4小时。取出用双蒸水洗去炭表面剩余的HNO₃。再加入约150mL的双蒸水在振荡箱中振荡12小时以上，用双蒸水洗至pH值不再变化。取出一份放入图3.1所示微波反应装置中，在微波功率300W，氮气通量0.08m³/h条件下反应30min，氮气环境下冷却至室温，置于干燥器中，标示为1#。其他两份炭在烘箱中105℃下烘干，置于干燥器中做为备用炭。

取备用炭一份放入图3.1所示微波炉中，在微波功率500W，通氮气流0.1m³/h条件下改性3min，在氮气环境下冷却至室温，置于干燥器中。标示为2#。

取5g0#活性炭放入图3.1所示微波炉中，在微波功率500W，通氮气流0.1m³/h条件下改性3min，在氮气环境下冷却至室温，置于干燥器中。标示为3#。

3.2.3 氨水浸泡活性炭

为了与微波改性活性炭进行对比，取另一份备用炭，用浓氨水浸泡4小时以上，用双蒸水反复冲洗至pH值不再变化，在烘箱中于105℃下烘干，置于干燥器中。标示为4#。

3.2.4 微波辅助纳米 SiO₂ 处理活性炭

称取0#活性炭5g，加入150mL，5g/L的纳米SiO₂溶液，放入微波炉，在微波功率200W的条件下搅拌15min后取出。用双蒸水清洗后，加入约100mL的双蒸水在振荡箱中振荡12小时以上，再用双蒸水洗至pH值不再变化，在烘箱中105℃下烘干，置于干燥器中。标示为5#。

3.3 试验方法与检测方法

3.3.1 吸附试验方法

振荡摇瓶试验：含苯胺水样由苯胺和双蒸水配置，含Cr(VI)水样由 $K_2Cr_2O_7$ 和双蒸水配置，分别移取以上40mL水样于50mL具塞锥形瓶中，将0.1g、0.5g的活性炭分别加入到苯胺溶液和Cr(VI)溶液中，混合均匀，然后置入振荡培养箱中于120r/min、 $(30 \pm 0.5)^\circ C$ 的条件下回旋振荡吸附24h后取出，静置取上清液。并测定上清液和原水中苯胺和Cr(VI)的浓度，按3.1式计算活性炭吸附苯胺和Cr(VI)的去除率。污染物去除率R按下式计算：

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (3.1)$$

式中 C_0 —— 处理前溶液中污染物的浓度，mg/L；

C —— 处理后溶液中污染物的浓度，mg/L。

3.3.2 检测方法

3.3.2.1 苯胺的测定

苯胺的分析测定采用N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法于545nm处测得^[66]。本方法的检出浓度为0.03mg/L。测定上限为50mg/L。具体步骤如下所述：

1. 苯胺标准贮备液的配置

于25mL容量瓶中加入0.05mol/L硫酸溶液10mL，称量，然后加入3~5滴苯胺（再次称量）。用0.05mol/L硫酸溶液稀释至刻度，摇匀。计算出每毫升溶液中所含苯胺的量，作为贮备液于冰箱内保存。

2. 苯胺标准液的配置

取一定量的苯胺标准贮备液，用0.05mol/L硫酸溶液将其稀释成每毫升含10 μ g苯胺的标准使用溶液（用时现配）。

3. 显色剂的配置的配置

2.5%氨基磺酸铵水溶液：称取2.5g氨基磺酸铵，溶于少量水中，稀释至100mL，应配少量，贮存于棕色瓶中，置于冰箱内保存。

2%N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐（简称NEDA）水溶液：称取2gNEDA，溶于少量水中，在水浴上温热至溶液清亮并全部溶解，过滤后稀释100mL，贮存于棕色玻璃瓶中，冰箱保存。当溶液浑浊时应重新配置。

4. 标准曲线的绘制

于七个25mL具塞比色管中，分别加入0、0.25、0.5、1.00、2.00、3.00、4.00mL苯胺标准使用溶液，各加水至10mL，摇匀。加入0.6mL 10%硫酸氢钾溶液调节pH

至1.5~2.0, 加1滴5%亚硝酸钠溶液, 摇匀, 放置3min。

加入2.5%氨基磺酸铵溶液0.5mL, 充分振荡后, 放置3min。待气泡除尽, 加入2%NEDA溶液1.0mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置30min。用10mm比色皿于545波长处测定吸光度。

根据苯胺浓度与吸光度的关系作出标准曲线, 如图3.2所示:

苯胺浓度与吸光度的数学关系式为:

$$C=(2.1198A+0.0284)*25 \quad (R^2=0.9995) \quad (3.2)$$

式中: C —— 溶液中苯胺的浓度, mg/L;

A —— 吸光度。

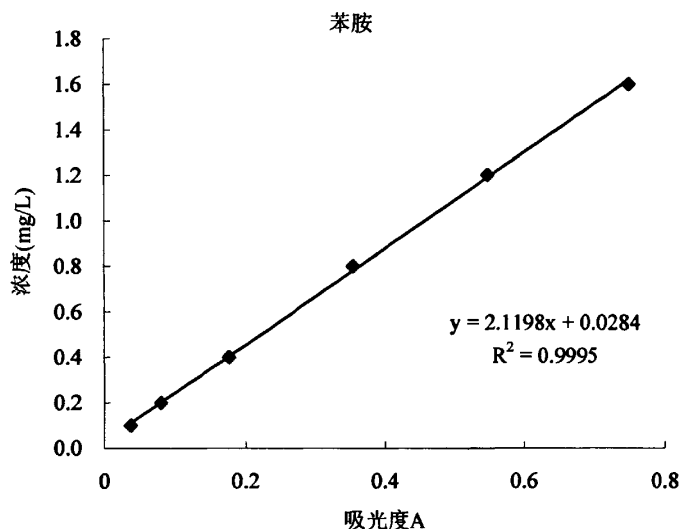


图3.2 苯胺的标准曲线

3.3.3.2 Cr(VI)的测定

Cr(VI)的分析测定采用二苯碳酰二肼分光光度法于540nm处测定^[67]。本方法适用于地表水和工业废水中六价铬的测定。使用1mm比色皿, 测定上限浓度为1mg/L。

1. Cr(VI)标准贮备液的配制

取一定量的铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 于120℃下干燥2h, 在干燥皿中自然冷却至室温后, 用高精度电子分析天平称取0.2829g, 用双蒸水溶解后, 移入1000mL容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此时每毫升溶液含0.1mg Cr(VI)。

2. Cr(VI)标准溶液的配制

准确移取5.0mL Cr(VI)标准贮备液至500mL容量瓶中, 加水至标线, 摇匀, 配制浓度为1.0mg/L的标准溶液。

3. 显色剂的配制

称取二苯碳酰二肼(C₁₃H₁₄N₄O)0.2g, 溶于50mL丙酮中, 移入100mL容量瓶中, 加水稀释至标线, 摇匀。贮藏于棕色瓶, 置于冰箱中4℃下保存, 色变深后不能使用。

4. Cr(VI)标准曲线的测定

(1) 向一系列50mL比色管中分别加入0mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0mL, 浓度为1.0 mg/L的铬标准溶液, 用双蒸水稀释至标线, 加入(1+1)硫酸0.5mL和(1+1)磷酸溶液0.5 mL, 摇匀。

(2) 分别加入2.0 mL显色剂, 摇匀。显色5~10min后, 用1mm的玻璃比色皿于540nm下测定吸光度。

根据Cr(VI)浓度与吸光度的关系作出标准曲线, 如图3.3所示:

Cr(VI)浓度与吸光度的数学关系式为:

$$C=(1.4817A+0.0017)*53 \ (R^2=1) \tag{3.3}$$

式中: C—— 溶液中Cr(VI)的浓度, mg/L;

A—— 吸光度。

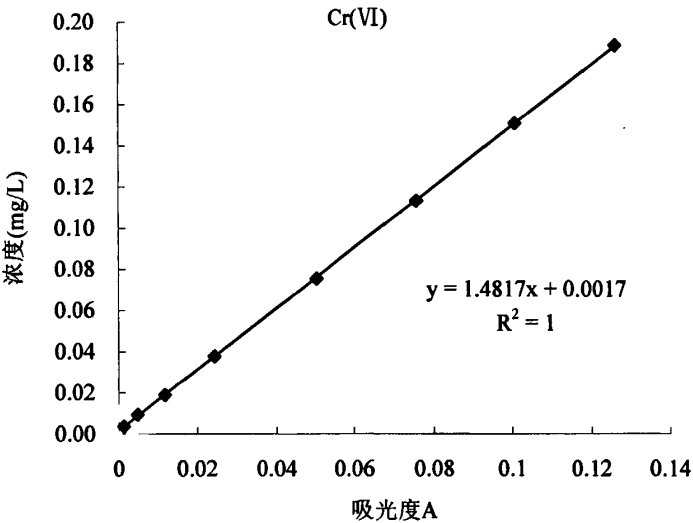


图3.3 Cr(VI)标准曲线

3.4 制备改性活性炭影响因素

3.4.1 五种改性活性炭吸附去除苯胺和 Cr(VI)的效果比较

本试验考察了3.2中五种不同改性方法得到的改性炭的吸附效果的差别。将上述0#炭和五种改性活性炭做吸附试验, 苯胺初始浓度78mg/L, Cr(VI)初始浓度33.94mg/L, 吸附除污结果如图3.4所示。

从图3.4中可以看出, 不同的改性方法对于不同性质的污染物吸附去除效果有

明显不同。对于疏水性有机物苯胺，所有6种炭的吸附去除率都达到70%以上，这说明椰壳炭本身对有机物就有很好的吸附效果，而对于Cr(VI)的吸附去除就有明显的差别。5#炭的除污效果最差，与0#炭相比苯胺去除率下降，对Cr(VI)几乎没有吸附效果。这可能是以下三种原因造成的：(1) 纳米SiO₂本身不是微波敏化剂，不能吸收微波能，微波的热效应不能充分发挥；(2) 纳米SiO₂为纳米级别，很可能堵塞活性炭的中小于纳米SiO₂尺寸的一部分原有孔隙，导致活性炭比表面积减小，吸附性能受影响；(3) 纳米SiO₂为碱性溶液，活性炭表面的一些酸性官能团被还原，这也不利于活性炭对金属离子的吸附。1#、2#和3#对苯胺的去除率较高，分别达到87.83%、85.98%和84.40%，较0#炭分别提高了13.19%、11.34%和9.76%；但是3#炭吸附去除Cr(VI)的效果低于0#炭（降低了5.26%）。1#、2#炭对Cr(VI)的去除率分别达到84.07%、81.03%，较0#炭分别提高了47.32%、44.28%。1#炭对苯胺和Cr(VI)的去除效果都较好，但是1#炭改性方法中由于微波辐照活性炭时间过长，微波热效应的温度过高，活性炭有一定的损耗，所以这种改性方法不可取。

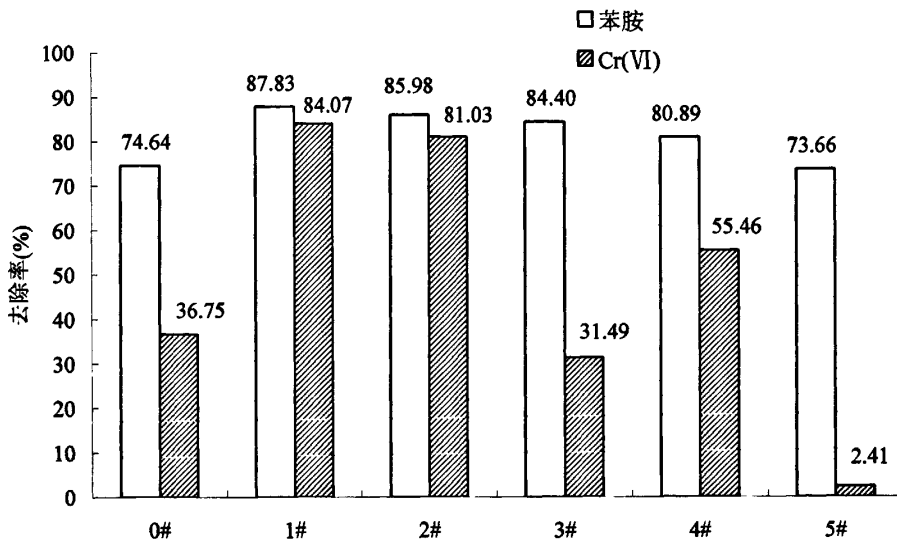


图3.4 不同种类活性炭处理苯胺和Cr(VI)的去除效果

综合考察图3.4的结果，可以认为2#炭的改性方法使水溶液中苯胺和Cr(VI)去除率都能得到提高。3#炭的改性方法能使苯胺等有机物的吸附除污效果提高。本章试验中活性炭的改性方法均参考2#炭。

3.4.2 硝酸浓度的影响

由图3.4可以看出硝酸的加入对于活性炭吸附去除苯胺和Cr(VI)有一定影响，所以本试验在2#改性方法的基础上改变硝酸的浓度，考察与原炭相比，改性活性炭去除苯胺和Cr(VI)的效果。试验条件为：硝酸浓度分别为0.78 mol/L、1.56 mol/L、

4.68 mol/L、9.33 mol/L，其他条件同改性炭2#。苯胺初始浓度为84.07mg/L，重铬酸钾溶液初始浓度为32.89mg/L在改性过程中，活性炭在微波场中能短时间内迅速升温直至达到炙热透红程度，并伴有大量火花产生，如图3.5所示。吸附除污效果如图3.6所示。



图3.5 微波改性活性炭试验现象

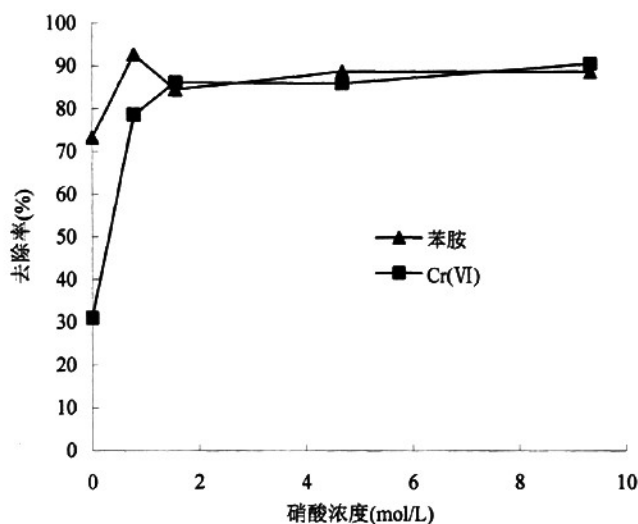


图3.6 不同HNO₃浓度改性炭去除苯胺和Cr(VI)效果

注：原点处的数据为原炭对苯胺和Cr(VI)的去除率。本章以下各节均同此。

从图3.6可以看出，硝酸浓度增加不利于苯胺的去除，在硝酸浓度最低点(0.78mol/L)苯胺的去除率最大，较原炭（去除率73.27%）提高了19.44%。而硝酸浓度对Cr(VI)的去除效果的影响与苯胺正好相反。活性炭在硝酸浸渍下，其吸附除Cr(VI)的效率大大提高，且随着硝酸浓度的增加，Cr(VI)的去除率逐渐增加，但是并非硝酸浓度越大Cr(VI)的吸附去除率增加越快。从图3.6中可以看出硝酸浓度

大于1.56 mol/L时, Cr(VI)的吸附去除率趋于平衡。硝酸浸渍活性炭对活性炭的孔隙结构和表面基团都有影响。硝酸浸渍活性炭增加了活性炭表面的含氧酸性官能团, 引起活性炭比表面积下降^[15]。硝酸浓度越高, 活性炭表面含氧官能越多, 改性炭对苯胺的吸附效果越差; 对Cr(VI)就会表现出较高的吸附容量。该试验也说明硝酸对活性炭的浸渍是提高Cr(VI)去除率的主要作用因素。

3.4.3 微波辐照功率对处理效果的影响

本试验是改变微波辐照功率考察改性活性炭去除苯胺和Cr(VI)的效果。试验条件为: 微波功率分别为200W、300W、400W、500W、600W、700W, HNO₃浓度0.78mol/L, 氮气通气量0.05m³/h, 改性时间3min, 其他条件同2#炭。苯胺初始浓度为80.37mg/L, Cr(VI)初始浓度为33.15mg/L。试验结果如图3.7所示。

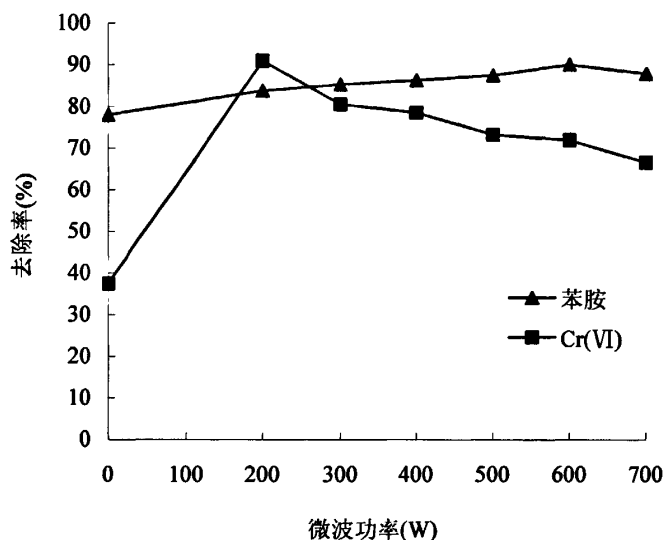


图3.7 不同微波功率改性炭去除苯胺和Cr(VI)效果

从图3.7可以看出, 随着微波功率增加, 得到的改性炭对苯胺的吸附去除率呈线性递增, 而Cr(VI)呈相反趋势。在改性的过程中, 微波功率不同, 活性炭在微波场中的试验现象也不同。在辐照时间一定的条件下, 微波功率在200W时, 火花现象不明显, 改性结束后石英装置的器壁上还有水蒸汽, 这说明微波功率低, 微波热效应产生的热能低, 装置内部的温度低, 活性炭没有吸收充分的热能, 孔隙结构变化较小, 所以对苯胺的吸附效果提高不多。随着微波功率的增加, 装置内部的温度越来越高, 产生持续大片的火花, 活性炭床达到炙热透红程度。这时候活性炭的孔隙结构发生变化, 微孔烧蚀为中孔, 表面酸性含氧官能团分解, 这都有利于有机物的吸附^[68]。在微波功率600W时苯胺去除率最高, 达到90.13%, 较原炭(去除率78.01%)提高了12.12%, 微波功率继续增加, 苯胺去除率开始下降。

Cr(VI)的吸附结果与苯胺正好相反。随着微波功率的增加, Cr(VI)的去除率呈下降趋势。该试验也说明微波对活性炭的热效应能提高苯胺去除率的, 阻碍活性炭对金属离子的吸附作用。

3.4.4 微波辐照时间的影响

本试验是改变微波辐照时间考察改性活性炭去除苯胺和Cr(VI)的效果。试验条件为: 微波辐照时间1min、3min、5min、7min、10min, 微波功率600W、 HNO_3 浓度0.78mol/L、氮气通气量 $0.05\text{m}^3/\text{h}$, 其他条件同2#炭。苯胺初始浓度为84.12mg/L, 重铬酸钾溶液初始浓度为32.58mg/L。试验结果如图3.8所示。

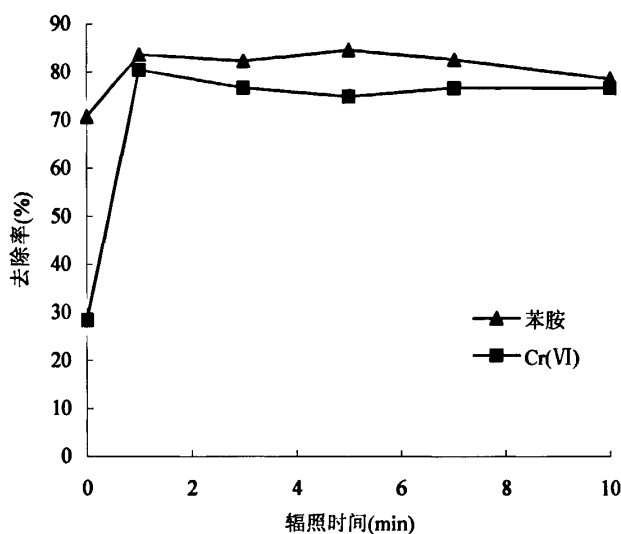


图3.8 不同微波辐照时间改性炭去除苯胺和Cr(VI)效果

从图3.8可以看出, 随着微波辐照时间的增加苯胺去除率先增加后减小, 在5min时去除率最高达84.60%, 较原炭提高了13.87%。随着微波辐照时间大于5min, 苯胺去除率降低。这是由于微波辐照时间越长, 微波的热效应作用越大, 温度越高, 过高的温度不利于对孔隙结构的调整; 表面含氧官能团先分解, 但是随着温度升高可能会再次氧化, 不利于对苯胺的吸附。而Cr(VI)去除率与苯胺呈现相反趋势, 在5min时去除率最低, 为74.91%, 但是也比原炭高出46.49%。从试验结果来看, 微波辐照时间的改变对苯胺和Cr(VI)的吸附去除效果的影响都不大, 微波辐照时间不是影响改性炭性能的主要因素。

3.4.5 氮气通气量的影响

本试验是改变氮气通气量考察改性活性炭去除苯胺和Cr(VI)的效果。试验条件: 微波功率600W、 HNO_3 浓度0.78mol/L、微波辐照时间5min、氮气通气量分别为 $0.025\text{m}^3/\text{h}$ 、 $0.05\text{m}^3/\text{h}$ 、 $0.1\text{m}^3/\text{h}$ 、 $0.15\text{m}^3/\text{h}$ 、 $0.2\text{m}^3/\text{h}$, 其他条件同2#炭。苯胺

初始浓度为77.81mg/L，重铬酸钾溶液初始浓度为32.25 mg/L。试验结果如图3.9所示。

从图3.9可以看出，在一定氮气作用下，改性炭吸附除苯胺的效果得到提高，但过高的氮气通气量又会降低苯胺的去除效果。这主要是因为氮气在反应时即是还原性气体，也是保护性气体。活性炭在载 N_2 环境中经微波改性后炭表面的含氧官能团减少， pH_{pzc} 升高，中孔体积增加^[64]。所以在微波改性活性炭时，炭表面的含氧酸性官能被还原为碱性官能团，活性炭疏水性能提高，有利于对苯胺的吸附。但是在试验过程中发现，通气量超过 $0.15m^3/h$ 时，由于通气量过高，活性炭会被吹起，这就导致活性炭改性时反应体系温度降低，反而影响活性炭的改性效果。而改性炭吸附去除Cr(VI)的规律与苯胺有所不同。随着氮气通气量的增加，Cr(VI)去除率变化不大，当氮气通气量超过 $0.1m^3/h$ 时，Cr(VI)的去除效果略有降低。该试验也说明了氮气通气量的变化对苯胺的吸附有明显的影 响，而对Cr(VI)的吸附效果没有明显变化。

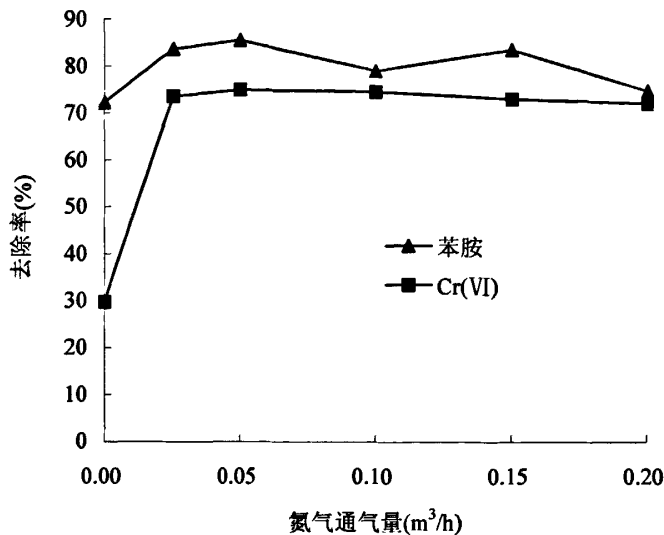


图3.9 不同氮气通气量的改性炭处理苯胺和Cr(VI)效果

综合分析以上各个条件的试验结果，最终确定硝酸浸渍-微波改性活性炭的最佳条件为：将5g原炭加入100mL浓度为 $0.78mol/L$ 的 HNO_3 溶液中，在 $25^\circ C$ 下振荡反应4小时，取出后用双蒸水洗去炭表面剩余的 HNO_3 。再加入约150mL的双蒸水在振荡箱中振荡12小时以上，用双蒸水洗至pH值不再变化，在烘箱中 $105^\circ C$ 下烘干，置于图3.1所示微波反应装置中，微波功率600W，氮气通气量为 $0.05m^3/h$ ，辐照时间5min后在氮气环境下冷却至室温置于干燥器中备用。以下吸附试验均采用这种改性炭，标记为GAC_{H-M}。

3.5 吸附试验影响因素探讨

3.5.1 pH 值的影响

本试验考察初始pH值对GAC和GAC_{H-M}两种吸附剂吸附苯胺和Cr(VI)效果的影响,结果见图3.10, 3.11。苯胺初始浓度为77.68mg/L, Cr(VI)初始浓度31.97mg/L。从图3.10, 3.11可以看出:两种吸附剂对苯胺和Cr(VI)的吸附受溶液pH值的影响很大。

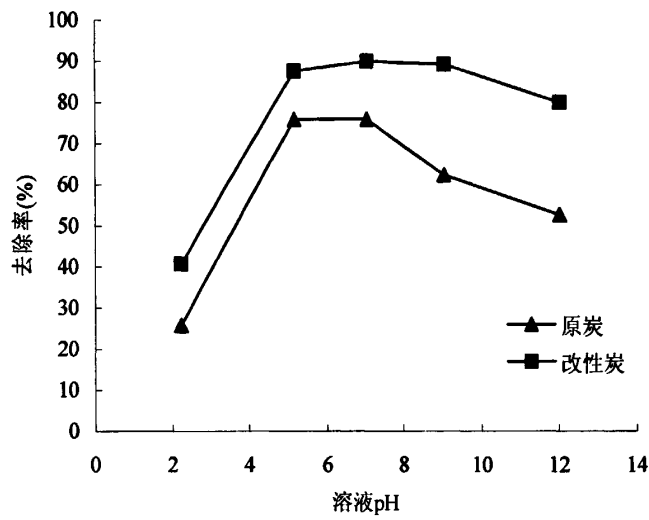


图3.10 pH值对苯胺去除率的影响

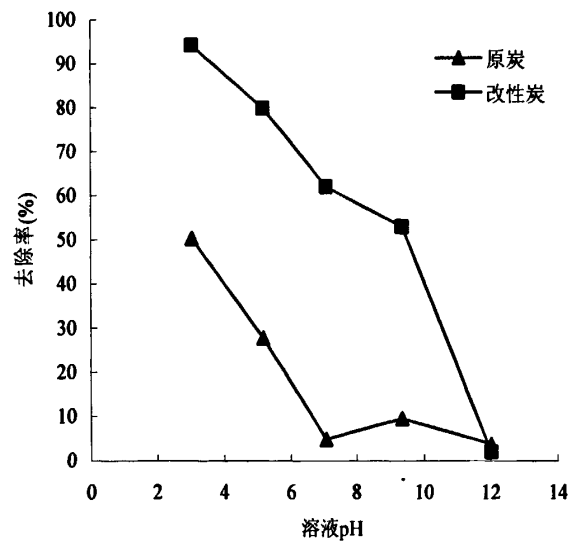


图3.11 pH值对Cr(VI)去除率的影响

GAC和GAC_{H-M}吸附去除苯胺时,随pH值的变化有相似的去 除变化趋势,即两种活性炭对苯胺的去除率随pH值增加先增加后减小, GAC_{H-M}在相对较宽的pH

值范围内(pH=5~12)保持很高的去除率(87.61%~79.93%)，在酸性条件下去除率很低。根据计算得出苯胺在不同pH值下的分布系数，绘成分布曲线，如图3.12所示^[69]。由于酸性条件下苯胺的阳离子性增强，同时活性炭在酸性条件下也带有正的表面电荷，这就导致了苯胺与活性炭表面的排斥作用力增强，而不利于吸附。由阳离子性增强而导致的亲水性增强也不利于活性炭对苯胺的吸附。随着pH值的增加，静电排斥作用力减弱， π - π 相互作用力增强，在pH=7左右，苯胺的吸附去除率最大。当苯胺溶液pH>7时，溶液中的苯胺均以 $C_6H_5NH_2$ 形式存在，苯胺不发生离解，苯胺和活性炭表面之间不存在电荷排斥作用力， π - π 相互作用力是主要吸附机理。由于活性炭表面的酸性含氧官能团离解对 π 电子分散效应的削弱作用，导致苯胺的等温平衡吸附量有所下降。后续试验苯胺溶液的初始pH值均取pH=7.0±0.05。

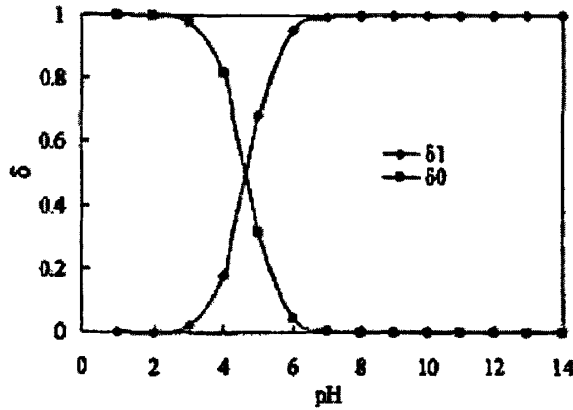
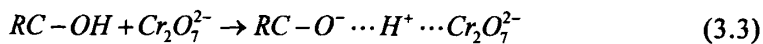


图3.12 $C_6H_5NH_2$ 、 $C_6H_5NH_3^+$ 分布系数与溶液pH值的关系曲线

注： δ_0 表示 $C_6H_5NH_3^+$ 所占的分布系数； δ_1 表示 $C_6H_5NH_2$ 所占的分布系数。

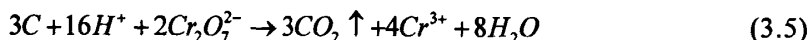
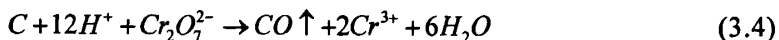
pH值是影响金属离子吸附效果的重要因素^[70]。金属离子在活性炭表面的吸附位为活性炭的表面酸性含氧官能团，金属离子通过取代酸性官能团上 H^+ 而发生吸附，因此活性炭在吸附金属离子过程中使溶液pH降低^[15]。由图3.11可知，GAC和GAC_{H-M}对Cr(VI)的去除效果都随着pH值增加而显著降低。GAC_{H-M}的变化趋势更为明显：在pH=3.04时，GAC_{H-M}吸附去除Cr(VI)的去除率最高可以达到94.29%，比GAC高出44%；而在碱性范围内是呈直线下降趋势，在pH=12.0时去除率仅为2.05%。在相同的初始pH下，GAC_{H-M}的吸附除Cr(VI)的去除率明显优于GAC。

· 活性炭够吸附废水中重金属离子Cr(VI)，或将Cr(VI)还原为Cr(III)，从而达到回用或使废水净化的目的^[71]。GAC表面的羧基(—COOH)、羟基(—OH)、羰基(=C—O)、内酯基等含氧基团，在酸性条件下能与水中的Cr(VI)产生化学吸附。反应如式3.3所示。



由式3.3可以看出, 表面官能团的数量是Cr(VI)吸附的先决条件, 在以HNO₃对活性炭的液相氧化处理过程中, 改性炭表面生成含氧酸性官能团—COOH、—OH、—COOR, 这些官能团可与溶液中的H⁺作用而转变为—COOH²⁺, —OH²⁺, =C=OH⁺等多种正离子, 这种正离子数量越多, Cr(VI)的吸附就越强烈。

另外, 在酸性条件下由于GAC的还原性作用, 吸附过程中有一部分Cr(VI)被还原为Cr(III)。反应如式3.4、3.5所示。



由式3.4、3.5可见, 在氧化还原过程中, 会消耗H⁺, 因此随着吸附进行, pH值将升高。随着pH值的升高, 溶液中的OH⁻浓度越来越高, 与吸附质产生竞争吸附, 导致Cr(VI)的吸附效果变差。因此改性炭表现出较高Cr(VI)吸附容量的主要原因可归纳为: 表面较多的含氧酸性官能团(与原炭相比)和适宜的表面pH(与原炭相比)。鉴于此, 后续试验Cr(VI)溶液的初始pH值均取pH=3.0±0.05, 该pH值与实际电镀含Cr(VI)废水的pH值(一般介于2.5~3.5之间)相吻合。

3.5.2 溶液初始浓度的影响

本试验考察初始浓度对吸附效果的影响, 取40mL不同的浓度的苯胺和Cr(VI)溶液, 吸附剂投加量分别为0.1g和0.5g, 温度为(30±0.5)℃, 回旋振荡24h, 转速为120r/min。试验结果如图3.13、3.14所示。

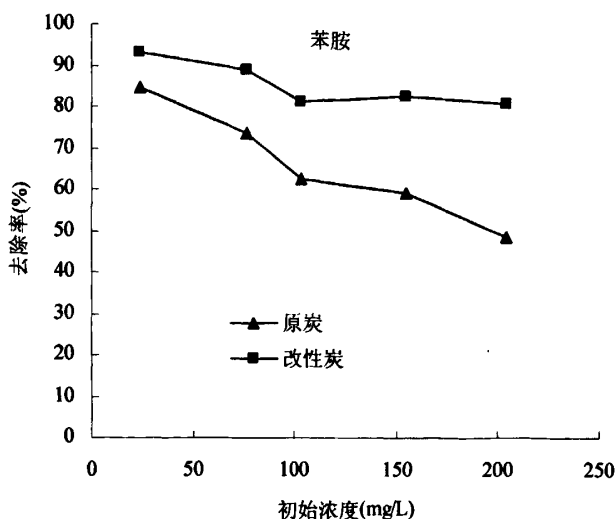


图3.13 苯胺初始浓度对去除率的影响

由图3.13可知苯胺初始浓度由23mg/L增加到200mg/L时, GAC_{H-M}的去除率由93.12%降至80.65, GAC的去除率则由84.52%降至48.35%。在较低浓度(23.64mg/L)情况下, GAC和GAC_{H-M}对苯胺去除率相差不大, 随着苯胺初始浓度的增加, 当苯

胺初始浓度大于103.19mg/L时, GAC_{H-M} 的吸附效果基本保持在80%以上, 明显优于GAC, 相同条件下去除率可提高32%左右。由图3.14可知: 初始Cr(VI)浓度由9.8mg/L增加到210mg/L时, 随着Cr(VI) 初始的提高浓度, Cr(VI)去除率逐渐下降, GAC_{H-M} 的去除率由98.27%降至56.58%, GAC的去除率则由51.41%降至27.66%。Cr(VI)浓度大于94mg/L时, GAC和 GAC_{H-M} 对Cr(VI)的去除率下降幅度缓慢。当Cr(VI)处于较低浓度水平时, GAC_{H-M} 的吸附效果明显优于GAC, 相同条件下去除率可提高48.33%以上。

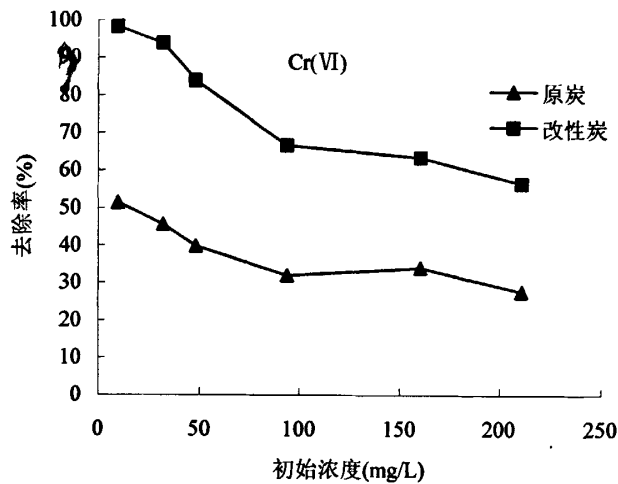


图3.14 Cr(VI)初始浓度对去除率的影响

综合分析试验结果后续试验的初始浓度, 苯胺初始浓度在205mg/L左右, Cr(VI)的初始浓度在33mg/L。

3.5.3 活性炭投加量的影响

本试验考察了 GAC_{H-M} 和GAC投加量对吸附效果的影响, 苯胺初始浓度为206.18mg/L, Cr(VI)初始浓度33.71mg/L。吸附剂投加量: 苯胺为0.05g、0.1g、0.3g、0.5g、1g、2g; Cr(VI)为0.1g、0.3g、0.5g、1g、2g、3g。温度为 $(30 \pm 0.5)^{\circ}\text{C}$, 回旋振荡24h, 转速为120r/min。图3.15和图3.16中实线表示为吸附剂投加量对污染物去除率的影响, 虚线表示单位质量吸附剂吸附苯胺和Cr(VI)的量随吸附剂投加量的变化情况。

从图3.15中可以看出, 随着吸附剂投加量的增加, 处理效果越来越好。对于苯胺溶液, 活性炭投加量 $\geq 0.5\text{g}$ 时, GAC_{H-M} 和GAC的去除率都已经达到97%以上; 虚线表明单位质量活性炭吸附的苯胺的量随投加量升高而降低。这是因为此时吸附没有达到饱和, 仍有大量的空白吸附位处于待饱和状态, 且吸附的苯胺的量并未随投加量的增加而线性增加, 故导致高投加量对应低吸附容量的现象出现。

图3.16中的GAC_{H-M}和GAC对Cr(VI)的吸附去除率还是有明显差别。GAC_{H-M}的投加量在0.5g时，去除率已达到95.77%，继续增大投加量对去除率没有明显提高；而GAC的投加量增加至3g，去除率也只能达到78%。相同试验条件下GAC_{H-M}的去除效果远远优于GAC。虚线表明单位质量吸附剂吸附的Cr(VI)的量随投加量升高而降低，这与苯胺的试验结果是相似的。

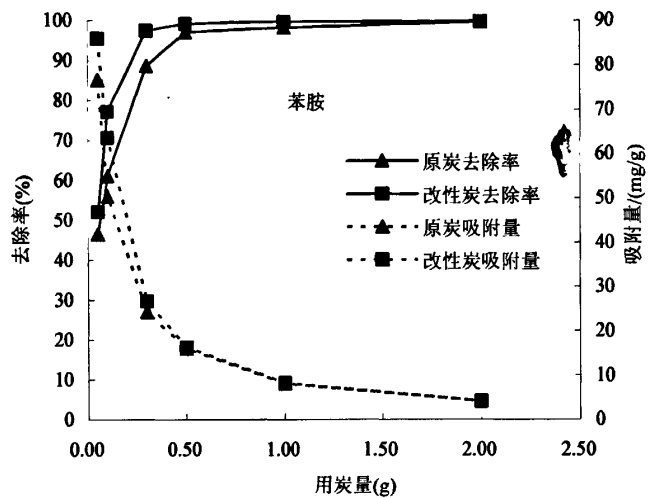


图3.15 活性炭投加量对苯胺去除率的影响

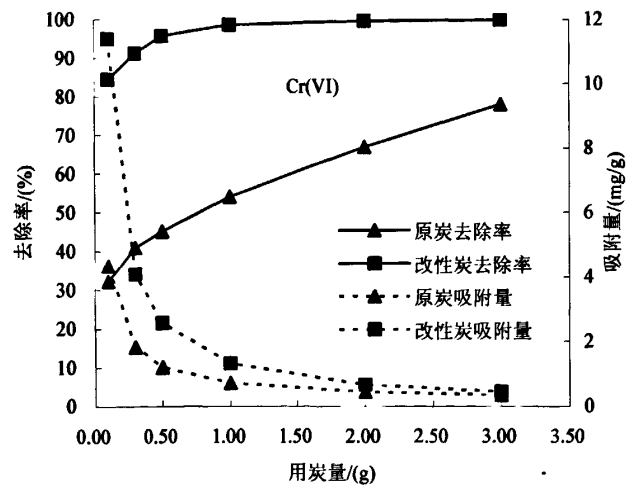


图3.16 活性炭投加量对Cr(VI)去除率的影响

由于增加活性炭用量会增加水处理成本，所以不宜采用通过增加活性炭投加量的方法来提高废水的处理效果。鉴于试验用到的水样的初始浓度，选定苯胺水

样的活性炭投加量为0.1g, Cr(VI)水样的活性炭投加量为0.3g。

3.5.4 吸附时间的影响

本试验考察了吸附时间对GAC_{H-M}和GAC去除Cr(VI)效果的影响。Cr(VI)浓度为34mg/L, 活性炭投加量为0.3g, 温度为 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 回旋振荡5min~7200min, 转速为120r/min, 不调节溶液的pH值。图3.17显示了吸附时间对Cr(VI)去除率的影响。

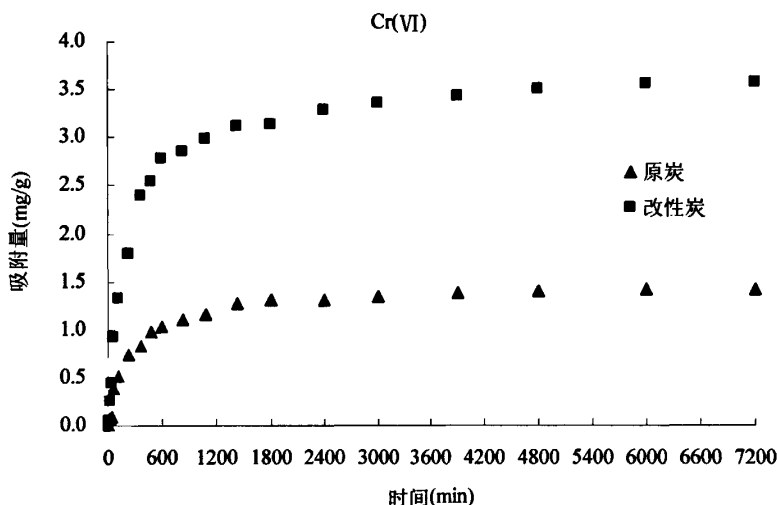


图3.17 吸附时间对Cr(VI)去除率的影响

从图3.17可以看出, 随着吸附时间的增加, 单位质量的活性炭上的Cr(VI)吸附量不断增加, 但其增长幅度不断变缓, 直至吸附平衡吸附量不再变化。同一时刻GAC_{H-M}的去除率显著高于GAC, 吸附过程在80h后达到平衡。整个吸附过程可分成两个阶段: 吸附初期(即吸附的前10个小时)为快速吸附阶段, 去除率随吸附时间呈直线递增关系; 10h至120h属于吸附中后期, 随着吸附时间的增加, 吸附速率明显减缓, 吸附达到平衡时, GAC系统中剩余Cr(VI)浓度为23.07mg/L, 而GAC_{H-M}系统中的剩余Cr(VI)浓度仅为7.30mg/L。上述结果说明, 相比于GAC吸附Cr(VI), GAC_{H-M}具有更快的吸附速率和更大的吸附容量。

3.6 本章小结

本章通过小试摇床试验考察了制备改性炭的各种影响因素以及影响改性炭吸附去除苯胺和Cr(VI)效果的影响因素。主要结论如下:

(1) 通过五种改性方法的筛选, 确定了最佳改性方法, 其改性条件为: HNO_3 浓度0.78mol/L, 微波功率600W, 微波辐照时间5min, 氮气通气量 $0.05\text{m}^3/\text{h}$ 。采用此改性方法得到的活性炭对苯胺和Cr(VI)都有高效的除污效果。而且对于Cr(VI)的除污效果提高最明显。进一步说明了 HNO_3 浸渍对Cr(VI)的去除方面起主要作

用，微波辐照对苯胺的去除起主要作用。

(2) pH值对活性炭吸附去除苯胺和Cr(VI)的去除率影响较大，在碱性条件下苯胺的去除率明显提高，在酸性条件下Cr(VI)的去除率明显提高。在相同的初始pH下，GAC_{H-M}的吸附除Cr(VI)和苯胺的去除率明显优于GAC。苯胺和Cr(VI)初始浓度增加，GAC_{H-M}和GAC的的去除率都有所下降，但是相同浓度下GAC_{H-M}的去除率还是高于原炭。增加吸附剂投加量，由于总的活性吸附点位数量增多导致去除率显著提高，相同试验条件下GAC_{H-M}的去除效果优于GAC，在试验采用浓度条件下确定GAC_{H-M}投加量为：苯胺溶液0.1g，Cr(VI)溶液0.3g。随着吸附时间的增加，相比于GAC，GAC_{H-M}吸附Cr(VI)的速率更快，吸附量更大。确定Cr(VI)的吸附试验时间为24h。

(3) 通过吸附试验影响因素的探讨，确定GAC_{H-M}或GAC吸附去除苯胺的试验条件为：pH=7.0±0.05，吸附时间24h，溶液初始浓度215mg/L，活性炭投加量0.1g。GAC_{H-M}或GAC吸附去除Cr(VI)的试验条件为：pH=3.0±0.05，吸附时间24h，溶液初始浓度33mg/L，活性炭投加量0.3g。

第 4 章 直接微波法改性活性炭

微波加热改性活性炭可以使活性炭在微波场中受热均匀，大幅度降低处理时间，惰性气体消耗量减小。我们通常所用的保护气体有氮气、CO₂、氦气等。在这些气体保护下得到的改性炭对有机物和气体都有很好的处理效果，但是在无载气环境下对活性炭进行改性还很少见报道。本试验就是通过对载 N₂ 和无载气两种条件下改变微波功率和微波辐照时间，观察其对苯胺和 Cr(VI) 的不同的吸附去除效果。

4.1 微波改性活性炭制备

4.1.1 未经处理的原炭

将过 10-16 目筛的颗粒活性炭 200g 在 400mL 双蒸水中振荡 48 小时后反复冲洗至水无色透明后，在烘箱中 105℃ 下烘干，置于干燥器中备用，标示为 GAC。

4.1.2 载 N₂-微波改性活性炭

取 9g 原炭放入图 3.1 所示微波炉中，在一定的微波功率和微波辐照时间下，通入氮气（工业级）进行改性，最后在 N₂ 环境下冷却至室温，置于干燥器中备用，标示为 GAC_{N2-M}。

4.1.3 无载气-微波改性活性炭

取 9g 原炭放入图 3.1 所示微波炉中，敞口，在一定的微波功率和微波辐照时间下进行改性，最后冷却至室温，置于干燥器中备用，标示为 GAC_M。

4.2 试验方法和检测方法

本章试验所用的仪器、试剂、检测方法和吸附试验方法均同第三章的 3.1 和 3.3 节。参照第 3 章的吸附试验影响因素的结果，吸附剂投加量，苯胺溶液活性炭投加量为 0.1g，Cr(VI) 溶液活性炭投加量为 0.3g。苯胺的 pH=7.02±0.05，Cr(VI) 的 pH=5.16±0.05。

4.3 直接微波法改性活性炭的影响因素

4.3.1 氮气通气量的影响

本试验是改变氮气通气量考察通气量对改性活性炭吸附去除苯胺和 Cr(VI) 效

果的影响。试验条件如下：载 N_2 改性炭，微波功率为600W，微波辐照时间7min，氮气通气量 $0m^3/h$ 、 $0.025m^3/h$ 、 $0.05m^3/h$ 、 $0.1m^3/h$ 、 $0.15m^3/h$ 、 $0.2m^3/h$ ，活性炭用量9g；温度 $(30 \pm 0.5)^\circ C$ ，回旋振荡24h，转速为120r/min。苯胺初始浓度236.25mg/L，Cr(VI)溶液初始浓度为33.01 mg/L。试验结果如图4.1所示。

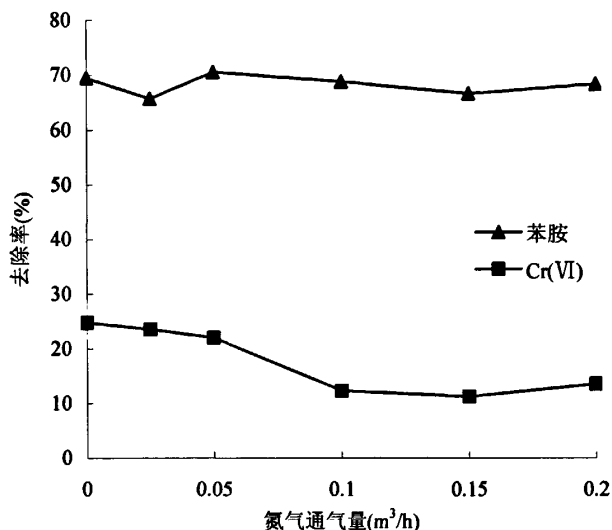


图4.1 氮气通气量的变化对改性炭吸附去除苯胺和Cr(VI)的影响

由图 4.1 可以看出， N_2 通气量为 $0.05m^3/h$ 时苯胺的去除率最高，为 70.58%，较无载气改性炭（去除率 69.46%）提高了 1.12%。但过高的 N_2 通气量又会降低苯胺的去除效果。这主要是因为在一定氮气通气量下，活性炭表面碱性官能团增加，活性炭性能会得到改善，因而除污效果好。但通气量过高可能导致活性炭改性反应时温度降低，从试验现象来看通气量增大，活性炭内部火花不剧烈，当反应停止后活性炭冷却过快，这些都可能影响活性炭的改性效果。而改性炭吸附去除 Cr(VI) 的规律与苯胺有所不同。随着 N_2 通气量的增加，Cr(VI) 去除率整体呈下降趋势，去除率都低于无载气-微波改性炭。这说明 N_2 通气量的变化对改善 Cr(VI) 的吸附没有影响。从图形的总体走势来看 N_2 通气量的变化对活性炭性能变化影响不是很大，苯胺和 Cr(VI) 去除效果普遍略低于无载气-微波改性炭。 N_2 通气量不是主要影响因素。综合考虑最佳氮气通气量为 $0.05m^3/h$ 。

4.3.2 微波功率的影响

本试验是改变微波辐照功率考察不同改性活性炭去除苯胺和 Cr(VI) 的效果。试验条件：(1) 载氮气改性炭，微波功率为 0W、200W、300W、400W、500W、600W、700W，微波辐照时间 5min，氮气通气量 $0.05m^3/h$ ，活性炭用量 9g；(2) 无载气改性炭，微波功率为 0W、200W、300W、400W、500W、600W、700W，微波辐照时间 5min，活性炭用量 9g。苯胺初始浓度为 217.91mg/L，Cr(VI) 初始浓度

为 33.86mg/L。试验结果如图 4.2 和 4.3 所示。

由图 4.2 可以看出, 直接微波法改性活性炭载 N_2 和无载气条件下, 对苯胺的去除率相对于 GAC 都是有所提高的。对于载 N_2 -微波改性炭随着微波功率的增加, 苯胺的吸附量逐渐增加, 微波功率 600W, 苯胺最大去除率为 75.44%, 较原炭(去除率 50.80%) 提高了 24.64%, 微波功率继续增加去除率开始下降。无载气-微波改性炭也是呈现相同的规律, 只是它的最佳功率提前为 500W, 最大去除率为 72.69%, 较原炭提高了 21.89%。从整体上看在微波功率 ≤ 500 W 时无载气-微波改性炭去除苯胺的效果要高于载 N_2 -微波改性炭; 微波功率 >500 W 时, 无载气-微波改性炭效果略差于载 N_2 -微波改性活性炭。这是由于活性炭改性时, 将 N_2 引入反应器中, 使得反应体系温度下降, 活性炭内部“火花”不剧烈、甚至没有火花。不使用载气时, 活性炭内部炙热透红、“火花”剧烈, 因此, 得到的改性炭吸附效果更好。但无惰性载气保护时, 在高功率、长时间微波作用下, 表层活性炭会炭化烧坏。

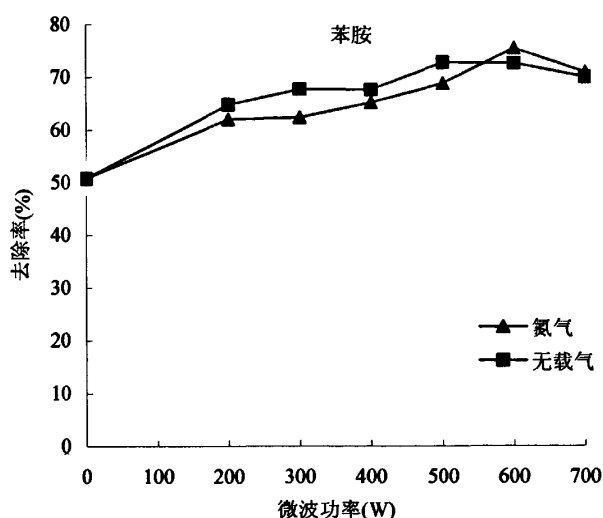


图 4.2 微波功率的变化对改性炭吸附去除苯胺的影响

由图 4.3 可以看出, 直接微波法改性活性炭在载氮气和无载气条件下, 对 $Cr(VI)$ 的吸附去除效果都不理想。对于载 N_2 -微波改性炭, $Cr(VI)$ 的吸附量随微波功率的增加大致呈减少趋势, 都比原炭(去除率 30.36%) 低。无载气-微波改性炭, $Cr(VI)$ 的去除效果和 GAC 相似, 微波功率 >300 W, 去除率比原炭略高一些, 微波功率 600W 时去除率为 33.52%。这是由于载 N_2 -微波法改性炭一般是碱性炭, 酸性官能团大量减少, 不利于对金属离子的吸附; 无载气-微波改性炭酸性官能团比载 N_2 的改性炭略多一些, 所以对 $Cr(VI)$ 的去除率相对要高一些。

在微波辐照下载氮气和无载气活性炭对苯胺吸附量都有所提高; 而对于 $Cr(VI)$ 的吸附效果, 无载气时要好一些。但是总体来说微波改性活性炭不利于对

Cr(VI)的吸附去除。这是因为一方面活性炭经微波热处理后，其表面微观形貌发生了变化，许多闭塞的孔被打开，促进了其吸附作用的提高^[72]；但另一方面无载气改性炭表面化学基团与载 N₂ 不同，所以对苯胺和 Cr(VI)的吸附也有所差别。综上考虑最佳的微波功率为载 N₂ 和无载气均取 600W。

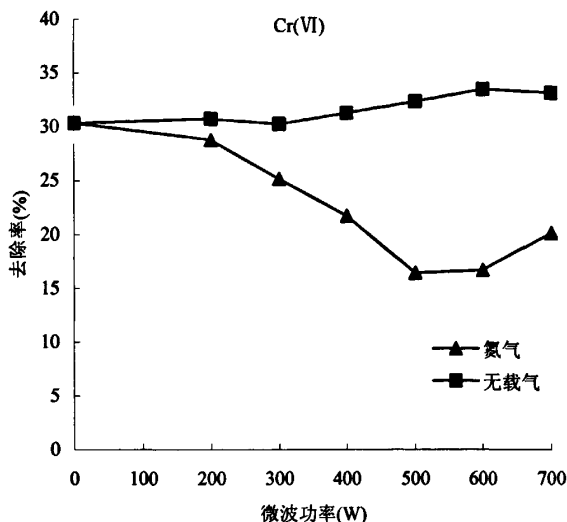


图4.3 微波功率的变化对改性炭吸附去除Cr(VI)的影响

4.3.3 微波辐照时间的影响

本试验是改变微波辐照时间考察不同改性活性炭去除苯胺和Cr(VI)的效果。试验条件：(1) 载氮气改性炭，微波功率为600W，微波辐照时间0min、1min、3min、5min、7min、10min，氮气通气量0.05m³/h，活性炭用量9g；(2) 无载气改性炭，微波功率为600W，微波辐照时间0min、1min、3min、5min、7min、10min，活性炭用量9g。温度为(30±0.5)℃，回旋振荡24h，转速为120r/min。苯胺初始浓度为231.45mg/L，Cr(VI)初始浓度为31.47 mg/L。试验结果如图4.4、图4.5所示。

由图4.4可以看出，载N₂-微波改性炭随着微波辐照时间的增加，苯胺的吸附量先增加后减小，微波辐照7min，苯胺最大去除率为69.60%，较GAC（去除率50.47%）提高了19.13%。无载气-微波改性炭随着微波辐照时间的增加苯胺的吸附量逐渐增加，微波辐照10min，苯胺的最大去除率为70.57%，较GAC提高了20.10%。由图4.5可以看出，载N₂和无载气两种改性炭对Cr(VI)的吸附效果都比原炭差，都不利于活性炭对Cr(VI)的吸附。

该试验说明了：载氮气微波改性活性炭和无载气微波改性活性炭对苯胺的去除效果相差不大。无载气的活性炭，炭床内部炙热通红，火花剧烈，对苯胺的去除率呈线性增长，活性炭很好的吸收了微波产生热效应；将氮气引入反应体系，降低了反应体系温度，通入氮气的时间越长，对活性炭的处理效果越差，这样也

就浪费了微波能。综上考虑最佳的载 N_2 改性活性炭的微波辐照时间为 7min, 无载气微波改性活性炭的微波辐照时间为 10min。

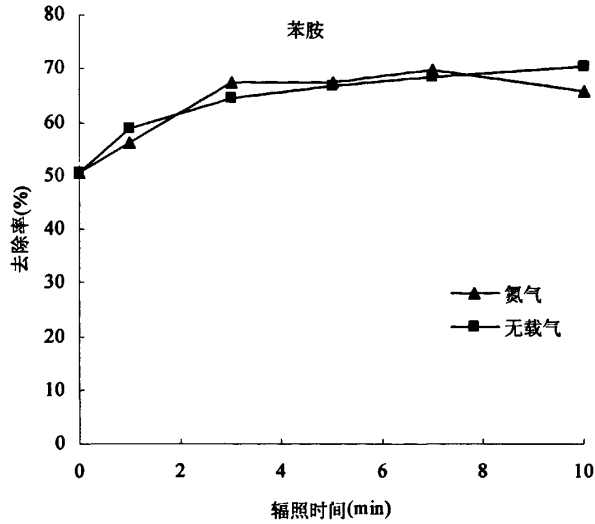


图4.4 微波辐照时间的变化对改性炭吸附去除苯胺的影响

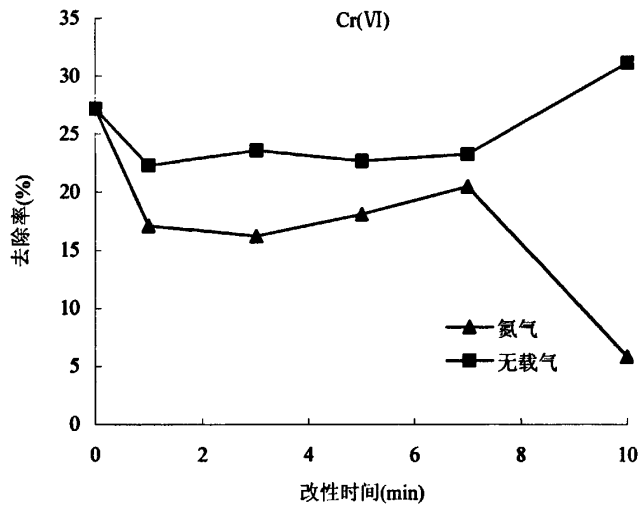


图4.5 微波辐照时间的变化对改性炭吸附去除Cr(VI)的影响

由 4.3.1、4.3.2、4.3.3 节的结论得出直接微波法改性炭的最佳条件。对于载氮气微波辐照改性炭最佳条件：微波功率 600W、微波辐照时间 7min、 N_2 通气量 $0.05m^3/h$ ，活性炭改性量 9g。无载气微波改性炭最佳条件：微波功率 600W、微波辐照时间 10min、活性炭改性量 9g。他们对苯胺和 Cr(VI) 的去除率和原炭对比如表 4.1。从表 4.1 可以看出载 N_2 -微波改性炭的吸附除污性能与无载气-改性炭的吸附除污性能大致相同，对苯胺都有较高的去除率。从经济学角度来看无载气-改性炭不需要另行通入保护气体，不需要铺设送气管道，节约成本，简化施工，

这更有利于生产实践的应用。

表 4.1 微波改性炭去除效果与原炭的对比

去除率	原炭	载 N ₂ -微波改性炭	无载气-微波改性炭
苯胺	46.94%	70.58%	70.57%
Cr(VI)	28.48%	22.01%	31.18%

4.3.4 吸附时间的影响

本试验考察了无载气-微波改性活性炭吸附时间对苯胺的去除效果的影响。试验条件：无载气，微波功率为 600W，微波辐照时间 10min，活性炭用量 9g，温度为 30±0.5℃。苯胺浓度 233mg/L，固液比 1:400。试验结果如图 4.6 所示。

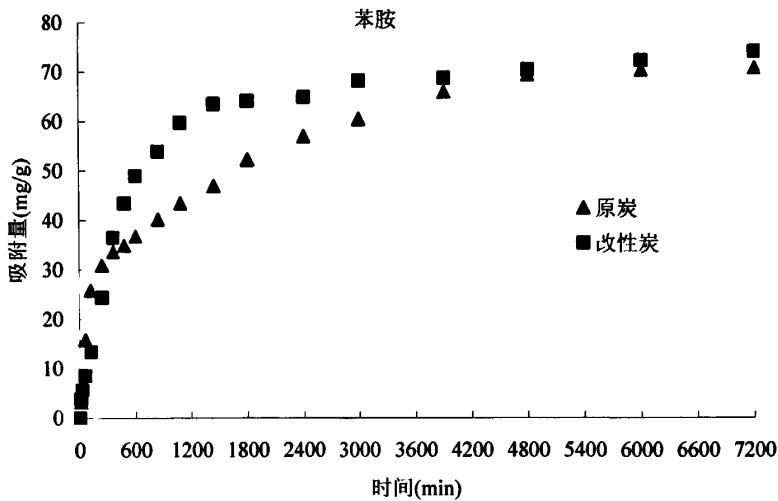


图4.6 吸附时间对苯胺去除率的影响

从图4.6可以看出，随着吸附时间的增加，单位质量的活性炭上的苯胺吸附量不断增加，但其增长幅度不断变缓，直至吸附平衡吸附量不再变化。结果表明同一时刻改性炭的吸附量高于GAC，改性炭在50h基本达到吸附平衡，而GAC要80h才能达到吸附平衡。吸附平衡达到时GAC系统中苯胺的剩余浓度为55.83mg/L，改性炭系统中剩余苯胺的浓度为47.64mg/L，与GAC吸附苯胺效果相比，改性炭的吸附速率更快，吸附容量更大。

4.4 本章小结

本章通过小试摇床考察了微波直接改性活性炭的各种影响因素及其去除苯胺和Cr(VI)的效果。 主要结论如下：

(1) N_2 通气量的变化对活性炭性能改变影响不是很大，有无载气不是改变活性炭性质的主要影响因素。

(2) 微波功率是影响活性炭改性的主要因素。相同功率下无载气的改性炭去除效果略好于载 N_2 改性炭，微波直接改性活性炭对 $Cr(VI)$ 的吸附效果明显差于 GAC。

(3) 微波辐照时间也是影响活性炭改性效果的主要因素。载 N_2 改性炭和无载气改性炭的在同一改性时间下的吸附效果相差不大。

综上所述，微波直接改性活性炭有利于对疏水性有机物的吸附，而不利于对水中金属离子的吸附去除。无载气-微波改性炭比载 N_2 -微波改性炭更经济。随着吸附时间的增加，单位质量的活性炭上的苯胺吸附量不断增加，相比于GAC，改性炭吸附 $Cr(VI)$ 的速率更快，吸附量更大。

第 5 章 改性活性炭吸附特性及其去除苯胺和 Cr(VI) 的机理研究

活性炭在液相中不仅吸附溶质，同时也吸附溶剂，不仅发生非极性分子间作用力，氢键力和范德华力吸附，还发生静电引力（库仑力）吸附。活性炭的吸附性能不仅和其孔结构有关，而且和活性炭的化学组成和化学结构有关。因此活性炭的液相吸附机理很复杂，目前还没有一个统一的吸附理论。作者在实验的基础上，结合相关知识，从动力学和表面化学和活性炭的物理结构等方面探讨了活性炭吸附溶液中有毒污染物吸附机理。

5.1 微波改性活性炭对苯胺和 Cr(VI) 的吸附行为

吸附动力学主要研究的是吸附剂对吸附质的吸附速率快慢。具体而言，对固体吸附剂在溶液当中的吸附动力学行为就是指溶液当中吸附质浓度降低的速率（单位时间内浓度减少的量， $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ）。通过吸附动力学的研究，可以知道欲达到最后的结果需要的反应速率，影响因素。从而可以控制吸附条件，提高吸附反应的速度。要使一反应按预期的方向进行，就要用动力学的方法研究其反应进行的条件，这在生产上有十分重要的意义。

5.1.1 吸附速率的表达形式

化学反应速率通常是用单位时间内物质（反应物或生成物）浓度的变化来表明。由于反应速率是连续的改变，所以往往采用瞬时的浓度变化来确定反应速率。

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \quad (5.1)$$

式中反应速率 v 总是正的，如果 c 是表示一种反应物浓度，它在反应过程中是减少的，即 $\frac{dC}{dt} < 0$ ，所以上式右端应该取负号。如果 C 表示一种生物的浓度，它在反

应过程中是增加的。即 $\frac{dC}{dt} > 0$ ，所以上式右端应该取正号。

5.1.1.1 零级反应

反应速率受其它因素影响而与反应物浓度的零次方成正比时，这类反应称为零级反应，其反应速率与浓度无关。零级反应的速率方程式为

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \quad (5.2)$$

将上式积分得

$$C = C_0 - kt \quad (5.3)$$

式中： v —— 吸附质浓度降低的速率， $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ；

C —— 时间 t 时吸附质的浓度， mg/L ；

C_0 —— 吸附质在溶液当中的初始浓度， mg/L ；

t —— 吸附反应时间， s ；

k —— 反应速率常数(某一反应的特征参数,与温度有关), $(\text{mg}/\text{L}^{-1})^{1-n}(\text{s})^{-1}$ 。

以 C 对 t 作图,得一直线,这是零级反应的特征。从直线斜率可求得 k 。

5.1.1.2 一级反应

反应速率与反应物浓度 C 成正比,叫做一级反应

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (5.4)$$

将上式积分得到反应时间与反应物浓度的关系,即

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (5.5)$$

由 $\ln C$ 与 t 作图可得一直线,直线的斜率是 $-k$ 。

5.1.1.3 二级反应

某反应的速度与浓度的二次方成正比,就叫做二级反应。即:

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (5.6)$$

将上式积分得到反应时间与反应浓度的关系,即

$$\frac{1}{C} = k \cdot t + \frac{1}{C_0} \quad (5.7)$$

由 $1/C$ 与 t 作图可得一直线,通过直线的斜率可求得反应速率常数 k 。从而求得反应速率方程。

5.1.1.4. n 级反应

某反应的速度与浓度的 n 次方成正比,就叫做 n 级反应。即:

$$v_A = -\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (5.8)$$

将公式 5.8 积分可得:

$$t = \frac{1}{(n-1)k} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \quad (5.9)$$

n 级反应具有如下三个特征: (1) $\frac{1}{C^{n-1}}-t$ 作图为一 直线; (2) k 的量纲是 $[k] = (\text{浓度})^{1-n} \cdot (\text{时间})^{-1}$; (3) 半衰期 $t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kC_0^{n-1}}$, 所以半衰期与 C_0^{n-1} 成反比^[73]。

5.1.2 改性活性炭吸附除苯胺的动力学研究

本试验用到的改性炭改性条件为: 无载气, 微波功率 600W, 微波辐照时间 10min, 活性炭用炭量 9g。试验考察了三种温度 (283K、303K 和 313K) 下无载气改性炭对除苯胺吸附动力学的影响。吸附动力学试验条件: 苯胺初始浓度 $C_0 = 233\text{mg/L}$; 无载气改性活性炭投加量为 0.1g; 摇床摇速为 120r/min; 不改变溶液的 pH 值, 每间隔一定时间 (15min、30min、1h、2h、4h、6h、8h、10h、13h、18h、24h、30h、40h、50h、65h、80h、100h 和 120h) 取样测试溶液中剩余苯胺的浓度。试验结果如图 5.1 所示。由于一级和二级动力学模型效果不好, 所以分别引入准一级和准二级动力学模型对试验数据进行拟合^[74], 并比较各种模型的优劣。

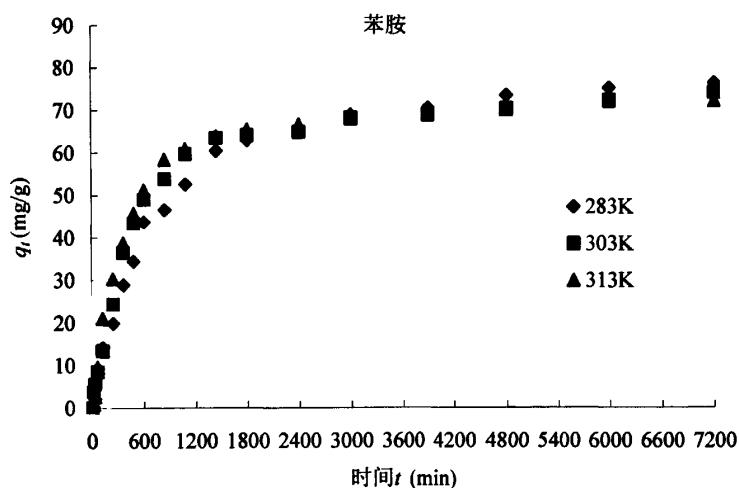
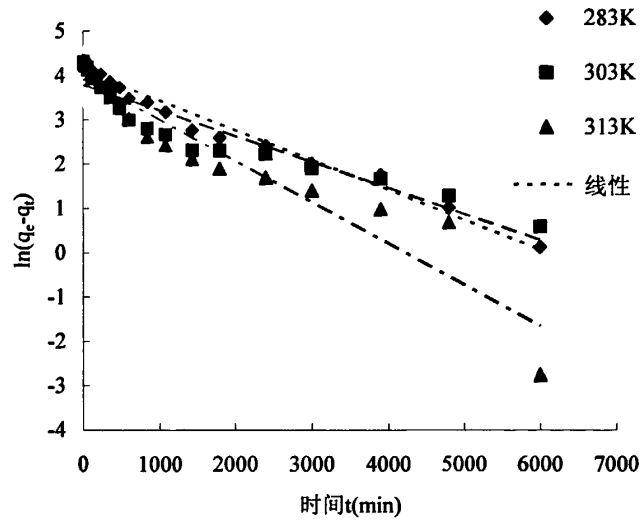


图5.1 不同温度下苯胺的吸附动力学曲线

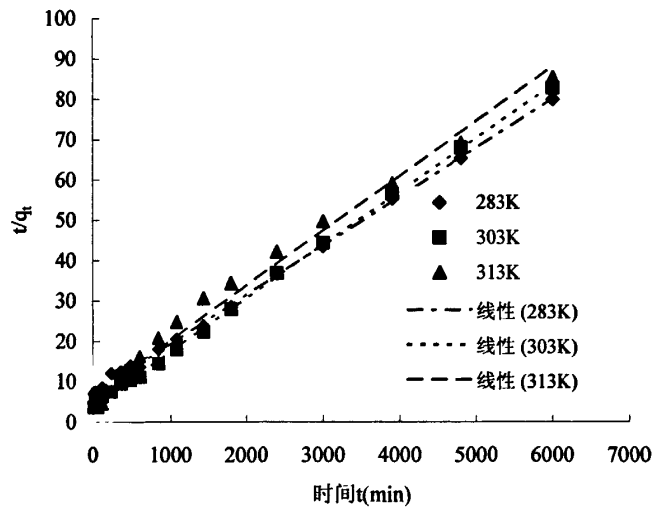
从图 5.1 可以看出, 随着吸附时间的增加, 单位质量的活性炭上的苯胺吸附量不断增加, 但其增长幅度不断变缓, 直至吸附量不再变化。从图中还可以看出, 三个温度下的吸附曲线相似, 30℃ 和 40℃ 的吸附动力学曲线几乎重合; 温度越低, 吸附达到平衡所需要的时间越长, 10℃ 时, 需要 120h; 苯胺在改性炭上的吸附速度在初期较快, q_t 随吸附时间呈直线递增关系, 但是 1440min 以后反应速度逐渐变慢, 6000min 后吸附达到平衡状态。

准一级动力学模型 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$, 拟合效果很差 (相关参数见图 5.2 a) 和表 5.1), 体现在如下两个方面: (1) 拟合度系数 R^2 偏低, 说明试验数据与模型

并不完全一致，偏离程度较大；(2) 经拟合所得的 q_e 比试验实测 q_e^* 小很多。



a) 苯胺准一级动力学模型



b) 苯胺准二级动力学模型

图 5.2 不同温度下苯胺的动力学模型

表 5.1 不同温度下的准一级动力学模型相关参数

温度 (K)	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	q_e^* (mg/g)	R^2
283	0.0007	60.12	76.21	0.9751
303	0.0006	44.19	74.26	0.8808
313	0.0009	50.61	72.06	0.9104

注： q_e 为动力学拟合所得数据； q_e^* 为试验所测数据

准二级动力学模型 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$, $v_0 = k q_e^2$ (mg/(g·min)), v_0 和 q_e 可通过将 t/q_t

对 t 作图求得。拟合结果见图 5.2 b) 和表 5.2。拟合度系数 R^2 很高 ($R^2 > 0.99$)，说明试验数据与模型一致，偏离程度很小；经拟合所得的 q_e 比试验实测 q_e^* 偏大，但相差甚少，除了 10℃ 的相差较大外，其它的都小于 2.1%。温度由 283K 升至 313K，初始吸附速度 v_0 和假二级反应速度常数 k_2 先升高后降低，表明吸附速度与温度没有明显的关系。

表 5.2 不同温度下准二级吸附动力学相关参数

温度(K)	v_0 mg/(g·min)	k_2 g/(mg·min)	q_e (mg/g)	q_e^* (mg/g)	R^2
283	0.1379	0.00002	82.64	76.21	0.9986
303	0.2331	0.00004	75.76	74.26	0.9990
313	0.1496	0.00002	73.52	72.06	0.9874

注： q_e 为动力学拟合所得数据； q_e^* 为试验所测数据

5.1.3 硝酸改性活性炭对 Cr(VI) 的吸附动力学研究

本试验用到的改性炭改性条件为： $\text{CHNO}_3=0.78\text{mol/L}$ ，微波功率 600W，微波辐照时间 5min，活性炭用炭量 5g。试验考察了三种温度 (283K、303K 和 313K) 下改性炭对除 Cr(VI) 吸附动力学的影响。吸附动力学试验条件：Cr(VI) 初始浓度 $C_0=34\text{mg/L}$ ；无载气改性活性炭投加量为 0.3g；摇床摇速为 120r/min；不改变溶液的 pH 值，每间隔一定时间 (5min、15min、30min、1h、2h、4h、6h、8h、10h、13h、18h、24h、30h、40h、50h、65h、80h、100h 和 120h) 取样测试溶液中剩余 Cr(VI) 的浓度。试验结果如图 5.3 所示。

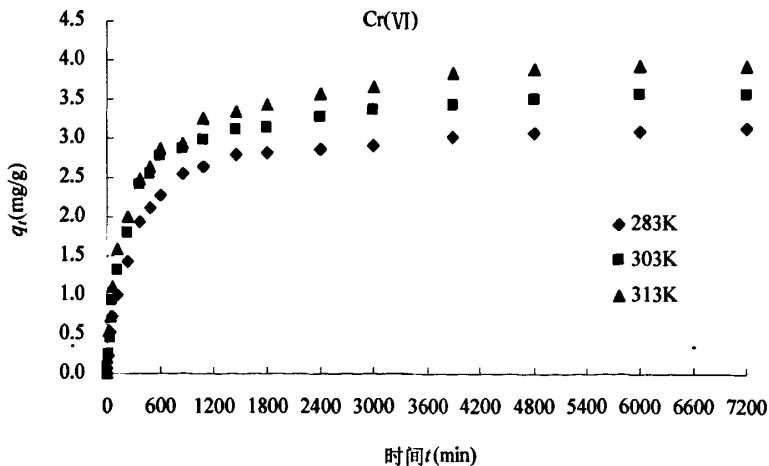
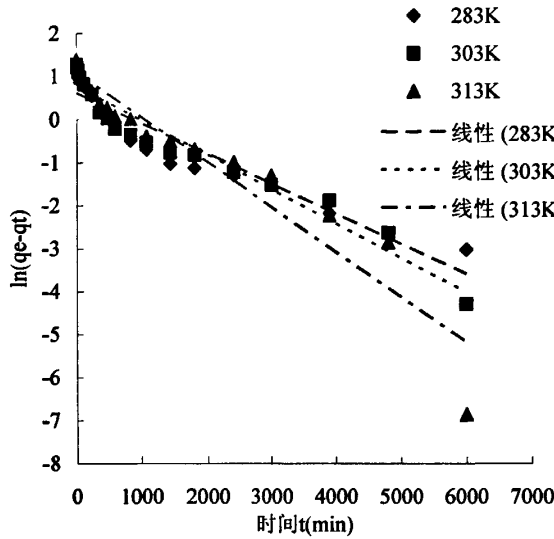
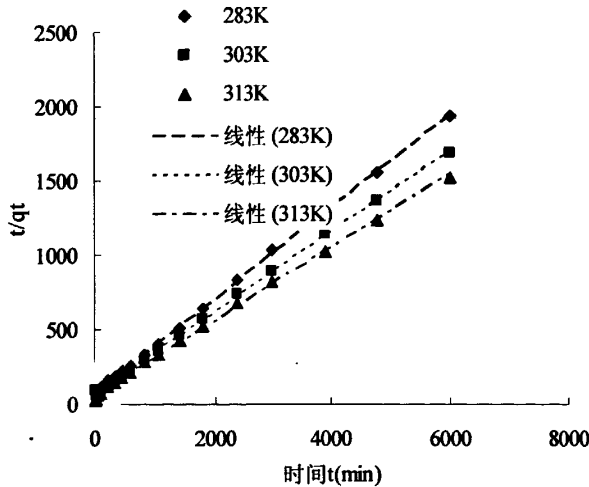


图 5.3 不同温度下 Cr(VI) 吸附动力学曲线

分别引入准一级和准二级动力学模型对试验数据进行拟合，并比较各种模型的优劣。结果见图5.4和表5.3。由图5.4和表5.3的数据可以看出，在三种温度下，动力学试验数据与准二级动力学模型有较好的拟合($R^2>0.99$)。经拟合所得的 q_e 比试验实测 q_e^* 偏大，但相差甚少，小于2.5%。温度由283K升至313K，初始吸附速度 v_0 升高，表明吸附速度随温度升高而加快；同时饱和吸附容量 q_e 亦明显提高，从3.21mg/g增加至4.02mg/g。上述现象可定性说明该吸附反应属吸热反应。



a) Cr(VI)准一级动力学模型



b) Cr(VI)准二级动力学模型

图5.4 不同温度下Cr(VI)的动力学模型

表 5.3 不同温度下的动力学模型相关参数

a) 不同温度下的假一级吸附动力学模型相关参数

温度 (K)	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	q_e^* (mg/g)	R^2
283	0.0007	1.84	3.14	0.9095
303	0.0008	2.20	3.57	0.9377
313	0.0010	3.02	3.93	0.9135

b) 不同温度下假二级吸附动力学模型相关参数

温度 (K)	v_0 mg/(g·min)	k_2 g/(mg·min)	q_e (mg/g)	q_e^* (mg/g)	R^2
283	0.0136	0.0013	3.21	3.14	0.9996
303	0.0155	0.0012	3.66	3.57	0.9993
313	0.0188	0.0012	4.02	3.93	0.9983

注： q_e 为动力学拟合所得数据； q_e^* 为试验所测数据

5.1.4 改性活性炭除苯胺的吸附平衡曲线

在不同初始苯胺浓度，固液比1:400，120r/min的条件下，吸附120小时后取上清液测定苯酚浓度，确定不同温度下的吸附等温线。实验结果如图5.5所示。

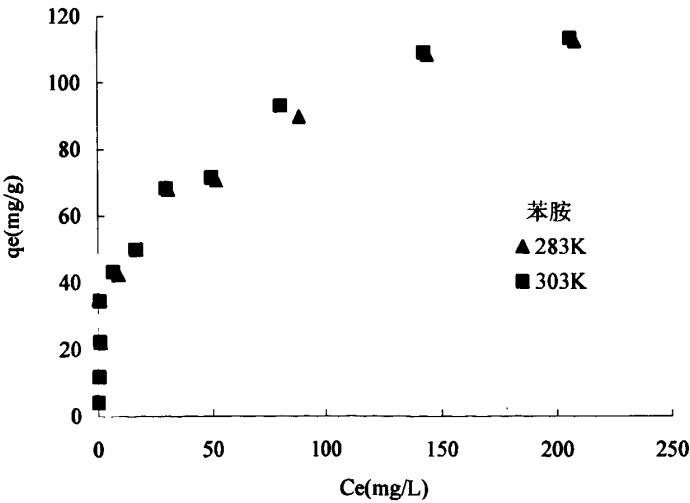


图5.5 不同温度苯胺的吸附等温线

由图5.5可知，随着平衡浓度的增加，苯酚的饱和吸附量越来越大，吸附量随温度的升高略有增加， q_{max} 从114.94mg/g增加到116.28mg/g。采用Langmuir模型对图中吸附等温线数据进行拟合，分析结果如图5.6和表5.5。两种温度下的试验数

据与Langmuir等温线有较好的拟合， $R^2>0.97$ 。根据Langmuir等温吸附模型假定，可以初步推测无载气-微波改性炭对苯胺呈单层吸附特点。

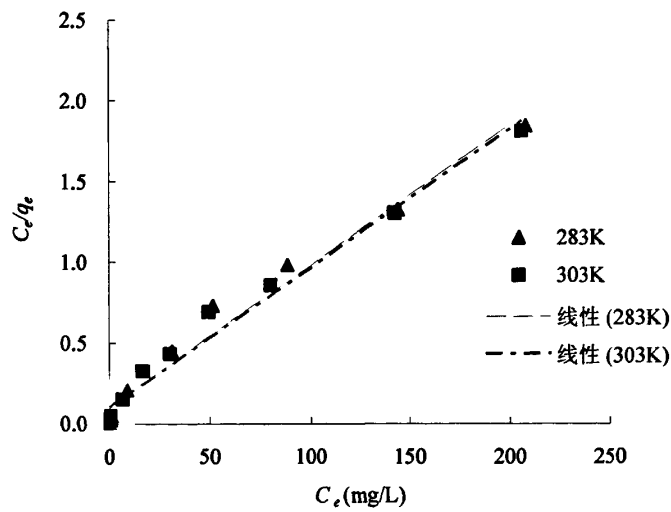


图5.6 不同温度Langmuir等温吸附线的线性图解

表5.5 Langmuir等温吸附模型参数随温度变化

温度 (K)	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
283	114.94	0.082	0.976
303	116.28	0.084	0.980

5.1.5 改性活性炭除 Cr(VI)的吸附平衡曲线

在不同初始Cr(VI)浓度，固液比3:400，120r/min的条件下，吸附120小时后取上清液测定Cr(VI)浓度，确定不同温度下的吸附等温线。实验结果如图5.7所示。由图5.7可知，随着平衡浓度的增加，Cr(VI)的饱和吸附量越来越大，吸附量随温度的升高略有增加。采用Freundlich模型对图中吸附等温线数据进行拟和，分析结果如图5.8和表5.6。两种温度下的试验数据与Freundlich等温线有较好的拟合， $R^2>0.96$ 。Freundlich常数 $1/n$ 可用于定性描述吸附剂的吸附性能^[66]： $1/n$ 越小，吸附性能越好，一般认为 $1/n=0.1\sim0.5$ 时，吸附过程容易进行， $1/n$ 大于2时，则难于吸附。根据表5.6所示，2种温度下的 $1/n$ 均在0.1~0.5的范围内，可判定GAC_{H-M}波改性炭吸附Cr(VI)的反应易于进行。

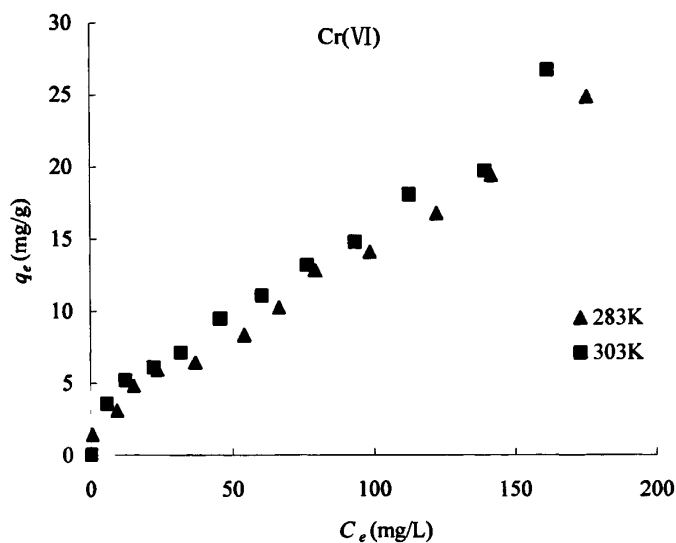


图5.7 不同温度Cr(VI)的吸附等温线

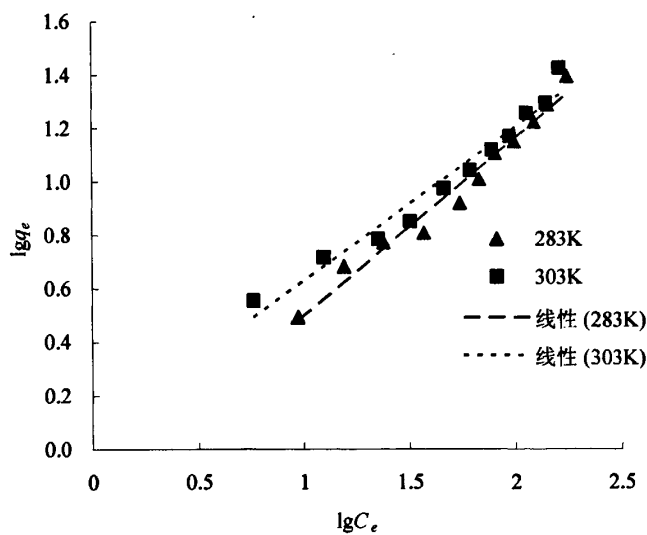


图 5.8 不同温度 Freundlich 等温吸附线的线性图解

表5.6 Freundlich等温吸附模型参数随温度变化

温度 (K)	K	$1/n$	R^2
283	0.68	0.31	0.974
303	1.13	0.38	0.967

综合 5.1 节中的试验数据和模型结果发现, 活性炭经微波改性后, 环境反应温度对活性炭吸附有机物和金属离子的影响不大, 尤其对于疏水性有机物的吸附, 环境温度的影响很小。所以可以得出结论: 微波改性活性炭的物理化学特性稳定, 在做吸附剂时, 可以不考虑外界温度的影响。

5.2 活性炭的物理结构与除污机理的关系

5.2.1 原炭与改性炭的表面形态

采用扫描电镜 (SEM, JSM-6700F 型, 分辨率 1nm) 观察活性炭微波辐照前后 (GAC、GAC_{H-M}、GAC_{N2-M} 和 GAC_M) 的微观形貌, 比较各样品的形貌。扫描电镜照片如图 5.9 和图 5.10 所示。

由图 5.9a) 和 b) 可知, 原炭表面比较平整, 其上分布着大小不等的孔, 没有明显的孔开放结构, 孔内及其周围有许多微小碎片的附着物。活性炭经微波辐照后 (图 5.10a)~f) 表面变粗糙, 有明显的裂纹, 许多闭塞的孔被打开, 并向里延伸, 这对吸附是非常有利的。由此也可以推测, 活性炭内部势必发生微孔孔壁的烧蚀塌陷而成为中孔。由图 5.10a), b) 可知, HNO₃ 氧化可以有效去除原炭表面小颗粒, 经微波辐照后可使炭进一步活化, 炭边缘烧蚀, 进而可以推测活性炭内部许多闭塞的孔被打开。不同的改性方法处理后, 活性炭的微观结构形貌发生了很大的变化, 呈现出不同的微观形貌特征。这些表面形态的变化促进了活性炭吸附性能的提高。

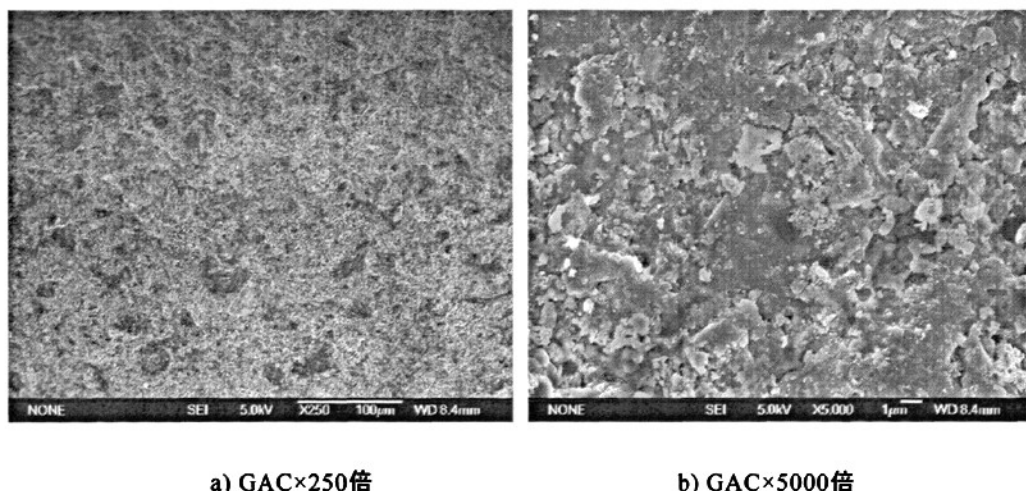
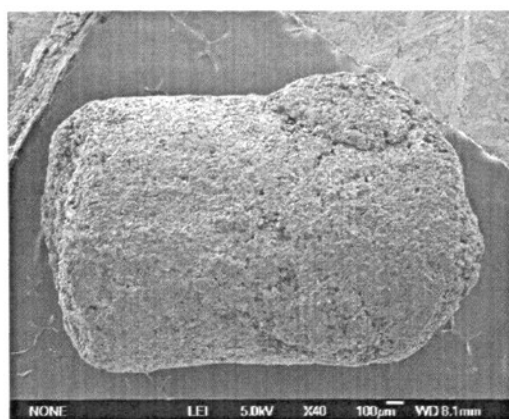
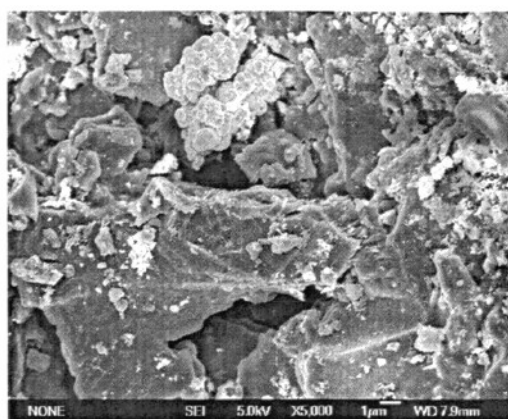


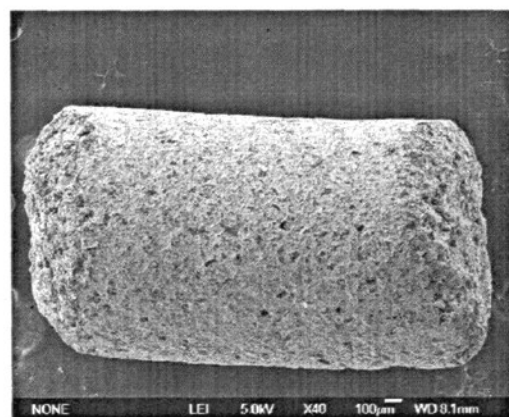
图5.9 原炭电镜照片



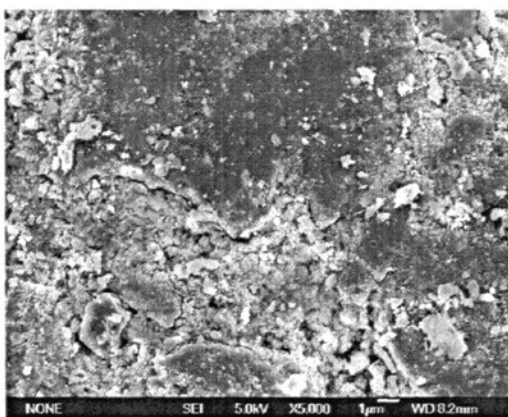
a) $GAC_{H-M} \times 40$ 倍



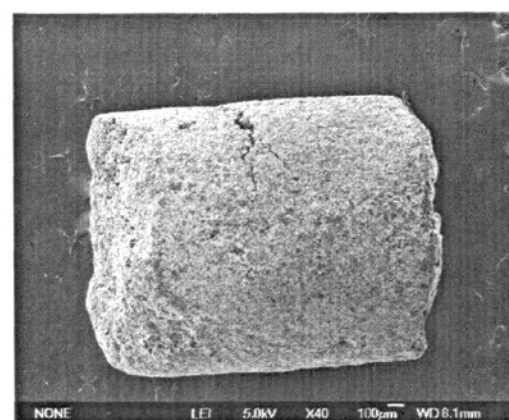
b) $GAC_{H-M} \times 5000$ 倍



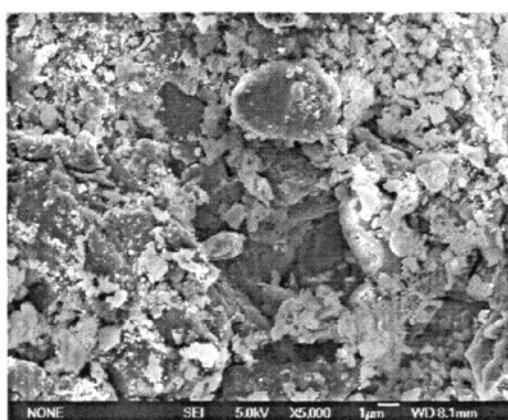
c) $GAC_{N2-M} \times 40$ 倍



d) $GAC_{N2-M} \times 5000$ 倍



e) $GAC_M \times 40$ 倍



f) $GAC_M \times 5000$ 倍

图5.10 改性炭电镜照片

注: GAC_{H-M} : 硝酸 0.78mol/L, 微波功率 600W, 辐照时间 5min, 氮气通气量 0.05m³/h, 活性炭改性量 5g

GAC_{N_2-M} : 微波功率 600W, 辐照时间 5min, 氮气通气量 0.05m³/h, 活性炭改性量 9g

GAC_M : 微波功率 600W, 辐照时间 5min, 活性炭改性量 9g

5.2.2 活性炭的孔隙结构

从图 5.9 和图 5.10 的扫描电镜照片可以看出改性炭表面存在大量孔隙。活性炭的孔隙结构对活性炭的吸附性能有非常重要的影响。本试验采用 Nova-1000 型表面分析仪 (Nova-1000 公司) 对原炭及改性炭的比表面积、表面孔径、孔隙体积分布以及孔隙率进行了测定。吸附剂表面特征参数如表 5.7 所示。原炭和改性炭的平均孔径相差不大; 相比于 GAC, GAC_{H-M} 的比表面积由 746.42m²/g, 升高至 862.20m²/g, GAC_{N_2-M} 降低至 699.86m²/g, GAC_M 升高至 797.18m²/g; 改性炭的孔隙度急剧提高, 中孔比例增加, 大孔体积急剧降低 (所占比例小于均 1%)。 GAC_{H-M} 的中孔比例提高的最多, 这是由于 HNO₃ 的强氧化性可破坏活性炭本身的微孔结构, 部分微孔孔壁塌陷形成过渡孔, 经微波加热后, 活性炭的微孔结构向中孔结构转变。根据尺寸排斥效应, 有机分子只能进入到孔径大于其分子直径的孔隙中^[75]。所以苯胺的吸附容量增加。但是 GAC_{H-M} 对 Cr(VI) 的去除率要低于不经微波辐照的硝酸改性炭。这就表明表面化学结构对 Cr(VI) 的吸附具有显著影响, 而较大的比表面积和适宜的中孔有利于苯胺分子扩散至吸附位。

表 5.7 吸附剂表面特征参数

吸附剂	比表面积	孔隙度	总孔体积	微孔体积	微孔比例	中孔体积	中孔比例	大孔体积	大孔比例	平均孔径
GAC	746.42	42.15	307.33	142.90	46.50	158.22	51.48	6.21	2.02	22.02
GAC_{H-M}	862.20	63.63	337.21	138.27	41.00	196.43	58.25	2.51	0.74	21.79
GAC_{N-M}	699.86	62.39	282.61	129.25	45.73	150.89	53.39	2.47	0.87	22.37
GAC_M	797.18	63.63	355.76	160.54	45.12	193.09	54.28	2.13	0.60	21.49

注 1: 比表面积单位: m²/g; 孔隙度单位: %; 孔隙度和微/中/大孔比例单位: 10⁻³cm³/g; 平均孔径单位: Å

2: 微孔孔径: 0.5~2.0nm; 中孔孔径: 2.0~50nm; 大孔孔径>50nm

3: 改性炭的条件同 5.2.1

5.3 活性炭的表面化学特性及吸附除污机理分析

活性炭上的主要杂原子为氧原子, 最常见的官能团为羧基、内酯基、羟基和酚羟基。这些基团使活性炭在水中呈两性。利用这种酸碱特性可以测定出表面的含氧基团。

5.3.1 Boehm 滴定

Boehm 滴定^[7]法根据不同强度的碱与酸性表面氧化物反应的可能性对含氧官能团进行定性与定量分析。一般认为 NaHCO_3 ($\text{pK}=6.37$) 仅中和炭表面的羧基, Na_2CO_3 ($\text{pK}=10.25$) 可中和炭表面的羧基和内酯基, 而 NaOH ($\text{pK}=15.74$) 可中和炭表面的羧基、内酯基和酚羟基。根据碱消耗量的不同, 可以计算出相应官能团的量^[2]。

5.3.2 零点电荷 PZC

水溶液中固体表面净电荷为零时的 pH 值, 称为零电荷点 PZC (Point of Zero Charge)。PZC 是表征活性炭表面酸碱性的一个重要参数^[2]。而 IEP 为水溶液中固体表面电势 ζ 为零时的 pH 值, 称为等电点 (Isoelectric Point)。如果溶液中不存在除 H^+ , OH^- 之外的吸附离子, 则 $\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{IEP}}$ 。如果发生非电势决定离子的特殊吸附, 则二者向相反的方向偏移。PZC 与活性炭酸性表面氧化物特别是羧基有着密切关系, 它与 Boehm 滴定存在着很好的相关关系。PZC 的实验方法主要为酸碱电位滴定法。IEP 一般通过电泳法测定。通过滴定法测得的 PZC 对应的是活性炭的全部表面或绝大部分表面特征。

此外, 通常还会用到付立叶变换红外色谱 (FTIR)^[2]、X 射线光电子能谱 (XPS) 等方法对活性炭表面化学特性进行研究。FTIR、XPS 已经是活性炭表面官能团定性分析的有力工具。但是这些方法需要复杂而昂贵的仪器设备和训练有素的试验人员。

5.4 Boehm 滴定结果

对原炭及微波改性后的活性炭进行 Boehm 滴定, 以确定活性炭表面含氧基团的数量。采用经加热煮沸去除 CO_2 的蒸馏水配制 0.1mol/L 的 HCl , NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 溶液。准确称取 1.0g 活性炭放入 250mL 磨口锥形瓶中, 分别加入 25mL 的上述溶液, 然后置于摇床中在 80转/min 、 25°C 条件下振荡反应 48h 。过滤, 精确提取滤液 10mL , 加入 $40\sim 50\text{mL}$ 无二氧化碳水 (双蒸水电炉煮沸 15min , 冷却即可), 用 0.1mol/L 的 HCl 滴定 NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , 0.1mol/L 的 NaOH 滴定 HCl 。HCl 可以中和炭表面的碱性基团, NaOH 可中和炭表面的羧基、内酯基和酚羟基, Na_2CO_3 可以中和炭表面的羧基和内酯基, NaHCO_3 仅中和炭表面的羧基。根据酸碱消耗量的不同, 可以计算出相应官能团的量。表 5.8 为 3.4.4 节中硝酸-微波改性活性炭的表面官能团的滴定数据; 表 5.9 和表 5.10 分别为 4.3.2 节中氮气-微波改性活性炭和无载气-微波改性活性炭的表面官能团的滴定结果。

表 5.8 硝酸-微波改性活性炭的 Boehm 滴定结果

条件	酸性基团 (mmol/g)	碱性基团 (mmol/g)	酚羟基 (mmol/g)	羧基 (mmol/g)
原炭	0.60	0.85	0.43	0.15
1min	0.58	0.46	0.45	0.12
3min	0.40	0.51	0.37	0.03
5min	0.33	0.58	0.29	0.03
7min	0.37	0.56	0.37	0.02
10min	0.35	0.54	0.32	0.00

表 5.9 N₂-微波改性活性炭的 Boehm 滴定结果

条件	酸性基团 (mmol/g)	碱性基团 (mmol/g)	酚羟基 (mmol/g)	羧基 (mmol/g)
原炭	0.60	0.85	0.43	0.15
1min	0.48	0.94	0.36	0.06
3min	0.34	0.96	0.32	0.02
5min	0.28	0.98	0.24	0.00
7min	0.27	1.07	0.20	0.00
10min	0.33	1.00	0.31	0.00

表 5.10 无载气-微波改性活性炭的 Boehm 滴定结果

条件	酸性基团 (mmol/g)	碱性基团 (mmol/g)	酚羟基 (mmol/g)	羧基 (mmol/g)
原炭	0.60	0.85	0.43	0.15
1min	0.48	0.91	0.38	0.09
3min	0.36	0.97	0.33	0.03
5min	0.35	1.01	0.32	0.07
7min	0.27	1.04	0.22	0.03
10min	0.29	1.05	0.26	0.04

虽然 Boehm 滴定法不能完全精确给出活性炭表面官能团的准确数量, 但其所得出的半定量值亦可以说明活性炭表面含氧官能团的变化趋势^[52,76]。由以上三组 Boehm 滴定结果表可以看出, 随着微波辐照时间的增加, 活性炭表面酸性官能团、酚羟基和羧基含量明显降低, 碱性官能团增加。但三种改性炭碱性基团变化规律不同, 表 5.8 中改性炭碱性基团含量较原炭有所减小, 而表 5.9、5.10 中两种改性炭的碱性基团含量都较原炭高。

结合表 5.8 的 Boehm 滴定结果和 3.4.4 节的吸附实验数据可以看出, 羧基和酚羟基的减少有利于提高活性炭对苯胺的吸附量; 碱性基团的减少致使活性炭表面亲水性增强^[77], 改性炭对 Cr(VI) 的吸附量大大提高。结合表 5.9 的 Boehm 滴定

结果和图 4.4 和 4.5 的吸附实验数据可以看出, 碱性基团的显著增加, 羧基和酚羟基的明显减少都有利于增加活性炭对苯胺的吸附量; 但是由于活性炭表面酸性含氧基团的明显减少, 活性炭的亲水性减弱, 对 Cr(VI) 的吸附性能也随之减弱。对比表 5.10 和表 5.4 的数据我们还可以发现, 氮气改性活性炭和无载气改性活性炭酸性官能团含量都明显降低, 但是在氮气环境下的改性炭的羧基和酚羟基减少更快更多, 所以对 Cr(VI) 的吸附效果比无载气改性炭要差一些; 而无载气改性炭的碱性官能团的含量要比载氮气的高一些, 所以其对苯胺的吸附量是随辐照时间的增加而增加的。

5.5 零点电荷结果

首先在 $\text{pH}=7$ 下测定 pH_{pzc0} , 将 2g 干燥的活性炭置于 250mL 的三角锥形瓶中, 并加入 $\text{pH}=7$ 的 0.05mol/L 的硝酸钠溶液 50mL, 并用高纯氮除二氧化碳, 用带有聚四氟乙烯的橡胶塞密封, 在摇床中于 25°C 下振荡 24h 后测其 pH 值, 该 pH 值即为 pH_{pzc0} , 以此值作为初始 pH 值, 再分别加入 0.1g、0.3g、0.5g、1.0g、2.5g、5.0g 活性炭, 按上述操作同样处理后测其 pH 即为 pH_{pzc} 。按以上步骤测得原炭的 $\text{pH}_{\text{pzc0}}=7.56$ 。

图 5.11 为按以上步骤质量滴定法测定 pH_{pzc} 的示例。图 5.11 中用到的活性炭为微波改性活性炭, 改性条件为: 微波功率 500W, 辐照时间 3min, 活性炭用量 20g, 无载气。从图 5.11 可以看出用炭量大于 0.5g 时 pH_{pzc} 值已经平衡在 8.38 不再变化。后续试验测定改性炭的 pH_{pzc} 值时, 用炭量均取 2.5g。

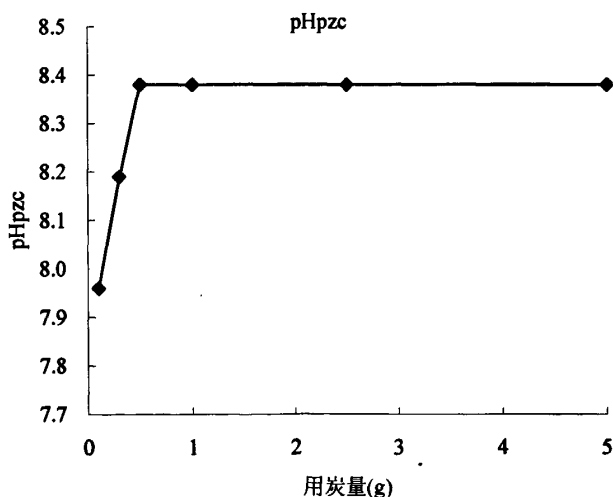


图 5.11 质量滴定法测定 pH_{pzc}

表 5.11 改性活性炭 pH_{pzc} 结果

条 件	原炭	1min	3min	5min	7min	10min
硝酸-微波改性炭 pH_{pzc}	7.56	7.14	8.61	8.69	9.07	9.10
氮气-微波改性炭 pH_{pzc}	7.56	8.49	10.03	10.14	10.46	10.51
无载气-微波改性炭 pH_{pzc}	7.56	8.36	9.55	9.76	10.00	10.11

表 5.11 为 3.4.4 和 4.3.3 节中改性炭的 pH_{pzc} 。从表 5.11 可以看出所有的微波改性活性炭都呈碱性，随着辐照时间的延长， pH_{pzc} 逐渐增加。相比较之下， pH_{pzc} 值硝酸-微波改性炭<无载气-微波改性炭<氮气-微波改性活性炭。 pH_{pzc} 试验证实了 Boehm 滴定结果。

5.6 本章小结

动力学研究表明微波改性活性炭吸附苯胺和 Cr(VI) 均宜用准二级动力学模型拟合。三种温度条件下(283K, 293K, 313K)，无载气-微波改性炭吸附苯胺等温吸附曲线宜用 Langmuir 型描述，硝酸-微波改性炭吸附 Cr(VI) 等温吸附线宜用 Freundlich 型描述。微波改性活性炭的物理化学特性稳定，在做吸附剂时，可以不考虑外界温度的影响。

由电镜照片观察，不同的改性方法处理后，活性炭的微观结构形貌发生了很大的变化，呈现出不同的微观形貌特征：表面变粗糙，有明显的裂纹，许多闭塞的孔被打开，并向里延伸。这些表面形态的变化促进了活性炭吸附性能的提高。

微波改性活性炭中孔比例和孔隙率高于原炭，大孔比例明显降低。

微波改性活性炭的表面含氧酸性官能团都明显小于原炭，而且零点电荷的测定也表明微波改性炭 pH_{pzc} 都大于原炭，呈碱性炭。这有利于增加活性炭对苯胺的吸附量。

硝酸-微波改性活性炭表面的羧基和酚羟基虽然略小于原炭，但都比微波直接改性活性炭高，而且零点电荷的测定也表明微波改性炭 pH_{pzc} 都小于微波直接改性炭。这都有利于其对 Cr(VI) 的吸附效果的提高。

结论与建议

结论

本课题主要进行了微波改性活性炭及其去除苯胺和 Cr(VI)的研究。讨论了不同的微波改性活性炭方法、活性炭在改性时的影响因素和吸附试验的影响因素。试验所得到的主要结论如下:

(1) 五种不同改性方法得到的改性炭的吸附效果的对比试验发现,不同的改性方法对于不同性质的污染物吸附去除效果有明显区别。有微波参与的改性活性炭无论前处理方法是否相同,对苯胺的去除效果都有不同程度的提高。而对于 Cr(VI)的去除,硝酸的前处理是必要的途径,而只有微波改性的情况下,去除率反而低于原炭。以苯胺和 Cr(VI)的吸附去除为目标,筛选出两种微波改性活性炭的方法:硝酸-微波改性活性炭和微波直接改性活性炭法。

(2) 通过对硝酸-微波改性活性炭(GAC_{H-M})研究表明:硝酸浓度对活性炭改性影响最大,高浓度的硝酸浸渍后的改性炭对苯胺吸附量降低,而对 Cr(VI)的吸附量显著增加。HNO₃ 浓度 0.78mol/L 时苯胺的去除率最高达 92.71%,较原炭提高了 19.44%; Cr(VI)的去除率达 78.62%,较原炭提高了 47.49%。

微波功率也是一个重要改性因素,随着微波功率的增加,苯胺的吸附量增加, Cr(VI)的吸附量明显降低。微波功率 600W 时 GAC_{H-M} 对苯胺的吸附去除率达到 85.63%,较原炭提高了 12.75%; GAC_{H-M} 对 Cr(VI)的去除率达 73.63%,较原炭提高了 43.90%。

微波辐照时间的试验结果表明,随着微波辐照时间的增加苯胺去除率先增加后减小, Cr(VI)呈现相反趋势。微波辐照 5min 苯胺去除率最高达 84.60%,较原炭提高了 13.87%;此时 Cr(VI)去除率为 74.91%,较原炭提高了 46.49%。

氮气通气量的试验结果表明,在一定氮气作用下,改性炭吸附除苯胺的效果得到提高,但过高的氮气通气量又会降低苯胺的去除效果。随着氮气通气量的增加, Cr(VI)去除率变化不大,基本趋于平衡。氮气通气量为 0.05 m³/h 时苯胺去除率最高达到 85.63%,较原炭提高了 13.38%; Cr(VI)的去除率为 74.99%,较原炭提高了 51.26%。

pH值影响试验表明, pH对苯胺和Cr(VI)的去除率影响较大。GAC和GAC_{H-M}对苯胺的去除效果:碱性条件下,苯胺去除率随着pH值的增加逐渐减小, GAC_{H-M}可在相对较宽的pH值范围内(5~12)保持很高的去除率(87.61%~79.93%);在酸性条件下去除率很低。GAC和GAC_{H-M}对Cr(VI)的去除效果随着pH值增加而明显降低,在相同的初始pH下, GAC_{H-M}的吸附除Cr(VI)的去除率明显优于GAC。初始浓度影

响试验表明：苯胺和Cr(VI)初始浓度增加，GAC和GAC_{H-M}的去除率都有所下降，但是相同浓度下GAC_{H-M}的去除率还是高于GAC。吸附剂投加量的影响试验表明：增加吸附剂投加量，由于总的活性吸附点位数量增多导致去除率显著提高，相同试验条件下改性炭的去除效果优于GAC。吸附时间影响试验表明：随着吸附时间的增加，单位质量的活性炭上Cr(VI)的吸附量不断增加，但其增长幅度不断变缓，直至吸附平衡吸附量不再变化。相比于GAC，GAC_{H-M}吸附Cr(VI)的速率更快，吸附量更大。

(3) 通过对微波直接改性活性炭的研究表明：氮气通气量的变化对活性炭性能变化影响不是很大，苯胺和Cr(VI)去除效果普遍略低于GAC_M。N₂通气量不是主要影响因素。综合考虑最佳氮气通气量为0.05m³/h，苯胺的去除率为70.58%，较无载气改性炭（去除率69.46%）提高了1.12%。Cr(VI)的去除率为22.01%，较无载气改性炭（去除率24.84%）减少了2.83%。

微波功率的影响试验表明，微波功率是影响活性炭改性的主要因素。改性炭对苯胺的吸附效果随微波功率的增加而增加，相同功率下GAC_M对苯胺去除效果略好于GAC_{N2-M}，但是微波直接改性活性炭对Cr(VI)的吸附效果明显差于原炭。GAC_{N2-M}和GAC_M的最佳微波功率都为600W，苯胺去除率分别为75.44%和72.62%。

微波辐照时间的影响试验表明微波辐照时间也是影响活性炭改性效果的主要因素。微波直接改性活性炭对苯胺的吸附都明显好于GAC，随着辐照时间的增加，苯胺的去除率逐渐增加，但是对Cr(VI)的吸附效果明显小于原炭。GAC_{N2-M}和GAC_M的最佳辐照时间分别为7min和10min。

吸附时间的影响试验表明，随着吸附时间的增加，单位质量的活性炭上的苯胺吸附量不断增加，但其增长幅度不断变缓，直至吸附平衡吸附量不再变化。相比于原炭，改性炭吸附Cr(VI)的速率更快，吸附量更大。

综上所述，微波直接改性活性炭有利于对疏水性有机物的吸附，而不利于对水中金属离子的吸附去除。GAC_M吸附去除苯胺的效果要优于GAC_{N2-M}，且GAC_M工艺简单、经济，更适于工厂废水处理工艺。

(4) 动力学研究表明微波改性活性炭吸附苯胺和Cr(VI)均宜用准二级动力学模型拟合。三种温度条件下(283K, 293K, 313K)，GAC_M吸附苯胺等温吸附曲线符合Langmuir型描述，GAC_{H-M}改性炭吸附Cr(VI)等温吸附线宜用Freundlich型描述。微波改性活性炭的物理化学特性稳定，在做吸附剂时，可以不考虑外界温度的影响。

(5) 由电镜照片观察，活性炭经微波辐照后，表面变粗糙，有明显的裂纹，许多闭塞的孔被打开，并向里延伸，这对吸附是非常有利的。不同的改性方法处理后，活性炭的微观结构形貌发生了很大的变化，呈现出不同的微观形貌特征。这些表面形态的变化促进了活性炭吸附性能的提高。

(6) 比表面积试验结果表明改性炭的大孔比例大幅减小, 中孔比例增大, 孔隙率增大且高于原炭, 大孔比例明显降低。较大的比表面积和适宜的中孔有利于苯胺分子扩散至吸附位, 提高活性炭的吸附量。

(7) 微波改性活性炭的表面含氧酸性官能团都明显小于原炭, 增加了炭的疏水性, 这有利于对疏水性有机物的吸附。而且零点电荷的测定也表明微波改性炭 pH_{pzc} 都大于原炭, 呈碱性炭。而碱性官能团也有所降低, 这就改善了活性炭对 Cr(VI) 的吸附性能。硝酸-微波改性活性炭表面的羧基和酚羟基虽然略小于原炭, 但都比微波直接改性活性炭高, 而且零点电荷的测定也表明微波改性炭 pH_{pzc} 都小于微波直接改性炭。这都有利于其对 Cr(VI) 的吸附效果的提高。

建议

本试验就微波改性炭的选择, 微波改性炭对苯胺和 Cr(VI) 的吸附及改性炭的吸附机理作了一定的探索, 但是限于时间和条件, 还有一些问题有待进一步研究。

(1) 研究活性炭在微波场中的温度变化, 活性炭的升温行为, 以及具体温度对改性的影响, 最好建立一个相应的数据库或是提供可以定量计算的公式。

(2) 有关活性炭的吸波机制及部位目前还不是很清楚, 尚有待进一步研究。

(3) X 射线光电子能谱(XPS)和 FTIR 对活性炭改性前后的化学元素变化进行进一步的分析, 以便更好的了解改性对其表面官能团的作用, 对改性机理做进一步研究。深入并准确判断吸附过程中是否氧化还原反应。

(4) 应该对比通氩气和氧气对活性炭表面元素和孔隙结构的影响。

(5) 微波改性活性炭的稳定性和吸附效果的持久性进行研究。

(6) 环境温度对改性炭吸附行为的影响需要进一步论证。

(7) 采用实际含 Cr(VI) 废水和其它金属有机物废水进一步论证硝酸-微波改性炭的除污性能。并进行中试柱状试验, 进一步优化吸附条件和吸附参数。

(8) 微波改性炭的再生试验的研究。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2007 年中国环境状况公报. <http://www.zhb.gov.cn/plan/zkgb/2007zkgb/>, 2008-11-17
- [2] 李晓平. 国内苯胺的生产消费情况及发展建议. 氯碱工业, 2006, 2 (2): 29-30
- [3] 乌锡康. 有机化工废水治理技术. 北京: 化学工业出版社, 1998, 120-150
- [4] 聂永平, 邓正栋, 袁进. 苯胺废水处理技术研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (3): 77-81
- [5] 冯旭东, 林屹, 瞿福平等. 处理苯胺类稀溶液的萃取置换技术. 环境科学, 2001, 22 (1): 71-74
- [6] Giti Emtiazi, Mohamad Satarii, Fatemeh Mazaherion. The utilization of aniline, chlorinated aniline, and aniline blue as the only source of nitrogen by fungi in water. Water Research. 2001,35(5):1219-1224
- [7] 龚跃鹏, 徐鑫煤, 王峰等. 微电解-Fenton 氧化组合预处理苯胺废水的研究. 工业水处理, 2008, 28 (9): 51-53
- [8] 陶红, 周仕林, 高廷耀. 13X 分子筛处理含苯胺废水的实验研究. 环境科学学报, 2002, 22 (3): 408-411
- [9] 刘怡, 唐燕, 郑骏鸣等. 物理改性膨润土吸附苯胺的比较研究. 华南农业大学学报, 2007, 28 (2): 116-118
- [10] 林辉祥, 李基永. 工科化学. 长沙: 湖南大学出版社, 1996, 249-251
- [11] Ayuso E A, Sanchez A G, Querol X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. Water Research, 2003, 37(20): 4855-4862
- [12] 王成雨, 李洋洋, 赵玉华. FeS 处理电镀含铬废水的研究. 工业安全与环保, 2008, 34 (2): 18-20
- [13] 谢腊平, 杨玉杰, 连庆堂等. 硫的含氧酸盐处理混合电镀废水中六价铬的研究. 电镀与环保, 2008, 28 (1): 37-39
- [14] 吕福荣, 裴婕, 刘艳. 硼泥处理电镀废水中铬(VI)的研究. 大连大学学报, 2000, 21 (6): 43-47
- [15] 刘守新, 陈孝云, 陈曦. 表面酸碱 2 步改性对活性炭吸附 Cr(VI)的影响. 环境化学, 2005, 26 (6): 91-93
- [16] Nafaa Adhoum, Lotfimonser, Nizar Bellakhal, et al. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. Journal of

Hazardous Materials,2004,B112:207-213

- [17] 叶锦韶,尹华,彭辉等. 高效生物吸附剂处理含铬废水. 中国环境科学, 2005, 25 (2): 245 - 248
- [18] 沈曾民, 张文辉, 张学军等. 活性炭材料的制备与应用. 北京: 化学工业出版社, 2006, 1-23
- [19] 立本英机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术—其维持管理及存在问题(日). 高尚愚. 江苏: 东南大学出版社, 2002, 7-16
- [20] 王鹏, 张海禄. 表面化学改性吸附用活性炭的研究进展. 碳素技术, 2003, 126 (3): 23-28
- [21] Grajek H, Swiatkowski A, Witkiewicz Z, et al. Changes in the surface chemistry and adsorptive properties of active carbon previously oxidized and heat-treated at various temperatures.I.physicochemical properties of the modified carbon surface. Adsorption Science and Technology,2001,19(7):565-576
- [22] Fabish T J, Schleifer D E. Surface chemistry and the carbon black work function. Carbon,1984,22(1):19-38
- [23] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon,1994,32(5):759-769
- [24] 张建策. 活性炭表面改性及对饮用水中三氯甲烷吸附性能研究. 湖南: 湖南大学化学化工学院, 2006, 6-10
- [25] Kienle H, Bader E. 活性炭材料及其工业应用. 魏同成. 北京: 中国环境科学出版社, 1990, 7-13
- [26] 杨金红, 郑经堂, 王茂章等. 由含氮官能团的演变考察 PAN-ACF 的改性. 炭素, 1998, 21 (1): 26-28
- [27] 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. 环境科学, 2008, 29 (2): 349-355
- [28] Soo-Jin Park, Sung-Yeol Jin. Effect of ozone treatment on ammonia removal of activated carbons.Journal of Colloid and Interface Science,2005,286(1):417-419
- [29] 乔俊莲, 郑广宏, 徐文倩. 微波协同活性炭法处理甲基橙废水的研究. 水处理技术, 2008, 34 (9): 23-25
- [30] 张威, 王鹏, 赵姗姗. 活性炭吸附—微波诱导氧化处理有机废水. 环境化学, 2007, 26 (1): 27-30
- [31] 吴慧英, 施周, 陈积义等. 微波辐照再生载苯酚活性炭的实验研究. 环境科学研究, 2008, 21 (6): 201-205
- [32] 韩永忠, 谌伟艳, 陈金龙等. 活性炭微波辅助溶剂再生研究. 环境科学与技术, 2006, 29 (8): 25-27

- [33] 董秉直,曹达文,范瑾初等. UF膜与混凝粉末活性炭联用处理微污染原水. 环境科学, 2001, 22 (1): 37-40
- [34] 龙小庆,王占生. 活性炭-纳滤膜工艺去除饮用水中总有机碳和 Ames 致突变物. 环境科学, 2001, 22 (1): 75-77
- [35] 于洪斌,丁蕴铮. 活性炭在水处理中的应用方法研究与进展. 工业水处理, 2003, 23 (8): 12-16
- [36] 兰淑澄. 过滤-生物活性炭技术处理洗浴废水. 环境保护, 2002, 28 (8): 16-17
- [37] Fernando J. Beltrán, Manuel González, Juan F. González. Industrial wastewater advanced oxidation:Part I.UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. Wat Res,1997,31(10):2405-2414
- [38] 李启灵,陈建林,杨凯. 活性炭-H₂O₂: 催化氧化处理氨基 C 酸工业废水的研究. 南京大学学报 (自然科学), 2003, 39 (3): 446-449
- [39] 丁春生,秦树林,缪佳等. 二氧化氯/活性炭催化氧化处理对硝基苯甲酸废水影响因素. 环境科学, 2008, 29(5): 6621-0721
- [40] 徐咏蓝,李春喜,吕荣湖等. 活性炭纤维电极法降解水中有机物的研究. 工业水处理, 2002, 22 (8): 7-9
- [41] 曹敬华,张希衡. 活性炭固定床电解槽处理苯酚废水. 中国给水排水. 2002, 18 (5): 45-47
- [42] 王鹏. 环境微波化学技术. 北京: 化学工业出版社, 2003, 1-7
- [43] 谌伟艳,韩永忠,丁太文等. 微波热修复污染土壤技术研究进展. 微波学报, 2006, 22 (4): 66-70
- [44] 马海云,韩永忠,李茂等. 污染土壤的微波辐照技术研究进展. 环境污染与防治, 2007, 29 (3): 221-225
- [45] Chih-Ju G.Jou. An efficient technology to treat heavy metal-lead-contaminated soil by microwave radiation. Journal of Environmental Management,2006, 78(1):1-4
- [46] 马文,王新强,倪炳华. 微波催化法分解硫化氢的研究. 石油与大天然气化工, 1997, 26 (1): 37-41
- [47] Chih-Ju G.Jou. Application of activated carbon in microwave radiation field to treat trichloroethylene. Carbon,1998,36(11):1643-1648
- [48] Hua-Shan Tai, Chih-Ju G.Jou. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat phenol. Chemosphere,1999,38(11):2667-2680
- [49] 张耀斌,薛大明,杨凤林等. 流动态微波催化反应器处理染料废水的工艺稳

- 定性. 中国环境科学, 2002, 22 (3): 235-238
- [50] 张国宇, 王鹏, 石岩等. 微波诱导 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化氧化处理水中苯酚. 催化学报, 2005, 26 (7): 597-601
- [51] 严莲荷, 蒋齐光, 王瑛等. 微波催化氧化樟脑废水. 环境科学与技术, 2006, 29 (1): 72-74
- [52] 王金成, 薛大明, 熊力等. 微波辐射处理活性艳蓝 KN-R 染料溶液的研究. 环境科学学报, 2001, 21 (5): 628 - 630
- [53] Ai Zhihui. Degradation of 4 - Chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation chemosphere processes. Chemosphere. 2005,60(6) 824-827
- [54] 傅大放, 吴海锁. 微波辐射破乳的试验研究. 中国给水排水, 1998, 14 (4): 4-6
- [55] 王九思, 陈学民, 肖举强等. 水处理化学. 北京: 化学工业出版社, 2002, 234-245
- [56] 刘军利, 古可隆. 高温处理对活性炭孔隙结构的影响. 林产化学与工业, 1999, 19 (3): 37-40
- [57] 孙伟, 孙宗贵. 表面化学改性活性炭在水处理中的应用. 水科学与工程, 2008, 31 (1): 35-37
- [58] Polovina M, Babic B, Kaluderovic B, et al. Surface characterization of oxidized activated carbon cloth. Carbon, 1997, 35(8):1047-1052
- [59] 刘成, 高乃云, 黄廷林. 活性炭的表面化学改性研究进展. 净水技术, 2005, 24 (5): 50-52
- [60] 黄伟, 孙盛凯, 李玉杰等. 硝酸改性处理对活性炭性能的影响. 生物质化学工程. 2006, 40 (6): 17-21
- [61] Manuel F R, Pereira, Samants F S, et al. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. Carbon, 2003, 41(4):811-821
- [62] 蒋文举, 江霞, 朱晓帆等. 微波处理对活性炭孔隙结构的影响. 林产化学与工业, 2004, 24 (1): 21-24
- [63] Boudou J P, Martinez-Alonzo A, Tascon J M D. Introduction of acidic groups at the surface of activated carbon by microwave-induced oxygen plasma at low pressure. Carbon, 2000, 38(7):1021-1029
- [64] Menéndez J. A, Menéndez E. M, Iglesias M. J, et al. Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments. Carbon, 1999, 37(7):1115-1121
- [65] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学. 李国希. 北京: 化学工业出版社, 2006, 6-7

- [66] 张自杰, 林荣忱, 金儒霖. 排水工程(下册). 北京: 中国建筑工业出版社, 2000, 538-555
- [67] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 465-467, 460-462, 364-349
- [68] 刘守新, 陈曦, 张显权, 活性炭孔结构和表面化学性质对吸附硝基苯的影响. 环境科学, 2008, 29(5): 1192-1196
- [69] 张婷婷. 活性炭吸附-生物再生处理高盐高浓度苯胺废水: [大连理工大学硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学环境与生命学院环境科学与工程系, 2006, 35-36
- [70] Dharani Dhar Das, Ranjit Mahapatra, Jyotsnamayee Pradhan, et al. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Activated Cow Dung Carbon. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 232(2): 235-240
- [71] 黄巍. 活性炭吸附法处理含铬电镀废水探讨. 江苏环境科, 2001, 14(3): 18-19
- [72] 江霞, 蒋文举, 朱晓帆等. 微波改性活性炭的吸附性能. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(1): 43-46
- [73] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(下册). 北京: 高等教育出版社, 1991, 183-200
- [74] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G.McKay. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. Sep. Purif. Method, 2000, 29(2): 189-232
- [75] Yin C Y, Aroua M K, Ashri WM, et al. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. Separation and Purification Technology, 2007, 52: 403-415
- [76] Salame I I, Bandosz T J. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 240: 252-258
- [77] 范延臻, 王宝贞, 王琳等. 改性活性炭的表面特性及其对金属离子的吸附性能. 环境化学, 2001, 20(5): 437-443

致 谢

不知道是激动喜悦，还是留恋不舍，心中感慨万千，我庆幸能够来到这样一个美丽的校园完成我的硕士生涯；我更庆幸，遇到了让自己铭记一生的恩师和益友。

本论文是在导师施周教授和吴慧英副教授的悉心指导下完成的，是在导师的引导下我才有机会接触微波化学这一对我来说全新的领域。论文从选题到完成，倾注了他们大量的心血。导师渊博的专业知识，严谨的治学态度，精益求精的工作作风，敏锐的科学洞察力和平易近人的人格魅力对我影响深远，受益终生。不仅使我树立了远大的学术目标、掌握了基本的研究方法，还使我明白了许多待人接物与为人处世的道理。他们不仅授我以文，而且教我做人，历时三载，给了我终生受益无穷之道。对施老师和吴老师的感激之情是无法用言语表达的。桃李不言，下自成蹊，在此，谨向他们表示崇高的敬意和衷心的感谢！

在课题进行的过程中，陈积义师兄、李炳师兄给予了我大力的指导和帮助，同时在实验过程中胡远来、谷达琳、黄为炜、齐琳、李芳容等同学给予了积极协助，谢谢你们！另外，要提到的还有我们实验室的张丽娟、陈世洋、王巧、杨柳、徐舜开、张骅以及06级全体市政工程的同学，三年来给予我在学习和生活上的各种帮助，使我在和大家的交流和讨论中，增长了见识，开阔了视野，丰富和充实了生活。

在实验的过程中，我还得到了湖南大学土木工程学院给排水教研室的许仕荣老师、柯水洲老师、余健老师、饶明老师、李海林老师等各位老师的帮助和指导，在此一并表示深深地感谢。

最后，要深深地感谢我的家人、亲人和朋友，一直支持我的父母和男友，是你们在背后一直默默的无怨无悔的付出，支持和鼓励我，给了努力向上的动力，使我顺利完成学业。

马燕娜

2009年3月于湖南大学

附录 A 攻读学位期间所发表的学术论文目录

- [1] 马燕娜, 吴慧英, 施周等. 微波改性活性炭及其吸附去除苯胺和Cr(VI)的试验研究. 安全与环境学报, 2009, 9 (1): 33-35
- [2] 吴慧英, 施周, 陈积义, 马燕娜. 微波辐照再生载苯酚活性炭的实验研究. 环境科学研究, 2008, 21 (6): 201-205
- [3] 吴慧英, 施周, 陈积义, 马燕娜等. 两种微波-活性炭法对苯酚的去除效果及其效能比较. 中国给水排水, 2008, 24 (23): 52-55, 60
- [4] 吴慧英, 施周, 陈积义, 马燕娜等. 活性炭-微波辐射法去除苯酚的机理研究. 环境工程学报, 2009, 3 (1): 67-71