

活性炭/过一硫酸盐降解水中金橙 II : 活性炭的循环利用^{*}

杨世迎^{1, 2 **} 邵雪婷² 韩 强² 王 平³ 王 静²

(1. 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛, 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛, 266100;
3. 青岛农业大学外国语学院, 青岛, 266109)

摘 要 研究了常温常压下颗粒状活性炭(GAC)与过一硫酸盐(PMS)联合体系降解水中金橙 II 时 GAC 可循环利用的问题. 实验发现, 本体系中 GAC 可以重复使用, 循环 4 次后 GAC 的催化活性只降低了 4.6%. 说明该体系具有较好的 GAC 再生能力, 氧化剂的用量越大再生能力越强. 在 GAC 催化 PMS 降解金橙 II 的过程中, PMS 可能会氧化 GAC 的表面, 使得 GAC 的催化能力得以加强. 同时发现该体系中仅是 GAC 的催化能力得到很好的再生, 而吸附能力并没有得到再生. 当 GAC 几乎失去吸附能力时, 催化能力仍几乎能保持不变. 当 PMS 与金橙 II 的物质的量之比为 20:1 时, 连续流实验进行 10 d, GAC 的催化活性仍未减弱, GAC 的使用寿命较长. 该体系具有很好的实际应用潜力.

关键词 活性炭, 过一硫酸盐, 循环利用, 金橙 II.

活性炭(AC)由于其庞大的比表面积, 多孔结构以及特有的化学适应性而被用于吸附污染物. 但是为实现资源的再利用, 减少二次污染问题, AC 的再生成为研究的热点^[1]. 相对于传统的热再生法和萃取再生法, 高级氧化技术再生 AC 具有低能耗, 高效率, 条件温和, 无二次污染等优点^[2-3], 其中常用的氧化剂包括 Fenton 试剂^[2]、 H_2O_2 ^[4]、过硫酸盐^[3]、臭氧^[5]. 同时 AC 还能很好地催化这些氧化剂产生具有较高氧化还原点位的自由基, 从而降解有机污染物^[6-9].

本文立足于活性炭的再生问题, 在颗粒状活性炭(GAC)与过一硫酸盐(PMS)结合降解偶氮染料金橙 II 的前期研究基础上, 着重研究了该体系中 GAC 的催化再生情况. 主要是从 PMS 对 GAC 的作用以及 GAC 自身吸附催化能力的变化两方面来研究 GAC 再生的机理以及降解反应发生的位点问题. 另外, 通过连续流实验验证了 GAC 再生能力的持续性.

1 实验部分

1.1 实验试剂

单过硫酸氢钾制剂($\text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_5$, 含 42% PMS)和金橙 II (99.0%, 酸性橙 7)购自上海化学试剂有限公司. 颗粒状煤质活性炭购自山西新华化工厂, 其平均直径为 1.5 mm, 平均长度为 4 mm, 比表面积为 $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 使用前活性炭先用 10% 的盐酸浸泡 3 d, 然后用蒸馏水洗干净, $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h. PMS 处理 GAC(记为 GAC_{PMS})的过程为: 采用 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PMS 溶液浸泡 GAC 10 h, 然后用大量的蒸馏水洗干净, 最后干燥 12 h.

1.2 仪器与反应过程

批式的联合降解和吸附反应是取 250 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金橙 II 溶液放入 500 mL 的锥形瓶中, 然后将锥形瓶放入恒温振荡器中, 加入 PMS 或 GAC($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 反应正式开始. PMS: 金橙 II (物质的量之比) = 100:1 (较低用量时为 50:1). 恒温振荡器的转速保持在 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应器内温度为 $(20 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$. 反应时长为 5 h, 反应过程中每间隔 1 h 从锥形瓶中取 4 mL 的上清液, 过滤后, 采用日本岛津公司的 UV1206 分光光度计测试样品的吸光度.

连续装置反应是将 PMS 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 金橙 II 溶液连续注入装有 30 g GAC 的玻璃柱子中, 玻璃柱子

2011 年 9 月 21 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金(21107101)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 0532-66781020; E-mail: ysy@ouc.edu.cn

直径为 2 cm,高度为 20 cm. 控制金橙 II 溶液的流量为 500 mL·h⁻¹,PMS 与金橙 II 的物质的量之比保持在20:1. 反应时长为 10 d,反应温度为室温.

所有实验均进行了 3 次而且所得实验数据能保持在 5% 的误差范围之内,本文中数据均是 3 次实验结果的平均值.

2 结果与讨论

2.1 活性炭的循环使用

将每次催化反应后的 GAC 收集起来,干燥后称取相同重量的 GAC 用于再次催化 PMS 降解金橙 II 溶液. PMS 与金橙 II 的物质的量之比均保持在 100:1,从图 1 中可知,循环使用 4 次后,GAC 的催化活性只降低了 4.6%,仍具有很高的催化 PMS 降解金橙 II 的能力. 由此可得 GAC 在催化降解金橙 II 的过程中,自身催化位点可能没有受到很大的损害或者堵塞,GAC 的催化活性能够得到很好的原位再生. Lin 和 Lai^[10]在采用活性炭催化过氧化氢降解染料废水时,也曾提及活性炭能循环利用,他们认为催化降解反应发生在 GAC 的表面,反应过后残余的染料分子能很快地离开活性炭的表面. Shukla 等^[11]在采用负载钴的活性炭催化 PMS 降解污染物时发现,循环使用 4 次后,催化剂的催化活性有很小的降低,他提出的原因是活性炭上所负载的钴离子的沥出会使得催化剂整体的催化活性降低. 在该体系中活性炭只是催化剂载体,只有很小的催化贡献. 但我们认为催化活性的持续性与活性炭本身的催化特点有很大的关系. Georgi 和 Kopinke^[12]指出,在活性炭催化的过程中,污染物的残余碎片会粘附在活性炭的表面,这些碎片很难被降解掉,会抑制活性炭的催化活性.

2.2 较低氧化剂用量下 GAC 的循环利用

图 2 所示的是当 4 次循环采用的 PMS 与金橙 II 的物质的量之比均降低为 50:1 时活性炭的重复使用情况. 由图 2 可知,当 PMS: 金橙 II 为 50:1 时,4 次催化反应后,GAC 的催化活性降低了 24.6%. 所以可得出活性炭催化活性的再生能力与氧化剂的用量有很大的关系,氧化剂用量越高,GAC 的再生能力越好. 因此推断在 GAC 催化 PMS 降解金橙 II 的过程中,联合体系中可能进行着两个反应:GAC 催化 PMS 产生氧化还原电位比较高的物质来降解金橙 II ;同时 PMS 还可以同时氧化 GAC 的表面,使 GAC 表面的催化位点得到很好的再生. PMS 的用量越高,PMS 作用于 GAC 表面的强度越大,也就更好地提高了 GAC 的催化能力,使得 GAC 的催化活性得以延续.

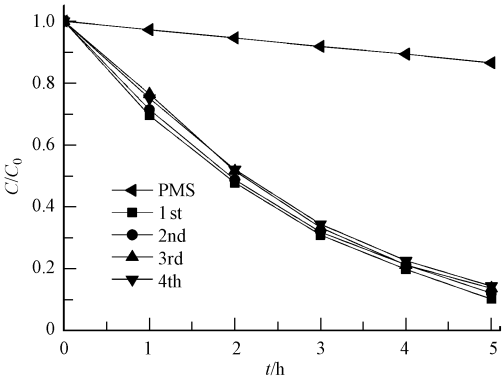


图 1 GAC 循环利用实验
Fig. 1 GAC recycle experiment

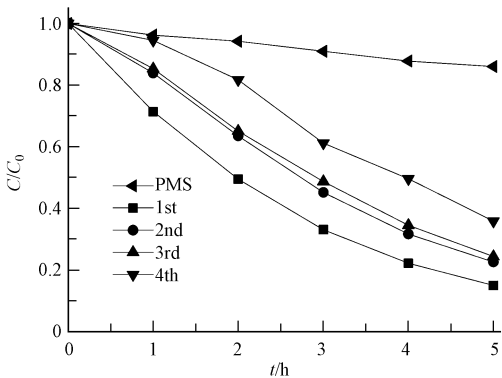


图 2 低氧化剂用量下的 GAC 循环利用
Fig. 2 GAC recycle under low PMS dosage

2.3 PMS 预处理对 GAC 吸附催化能力的影响

为验证 PMS 对 GAC 的作用,采用 PMS 对 GAC 进行了氧化预处理,然后对处理前后 GAC 的吸附催化效果做了对比. 如图 3 所示,经 PMS 氧化处理后,GAC 的吸附能力减弱了 58.6%,而催化能力却增加了 6.26%. 根据前人研究,GAC 经氧化剂处理后表面含氧官能团的种类和数量都发生了改变,同时表面的孔径结构以及比表面积也发生改变^[13-15]. 本体系中的这些改变都不利于金橙 II 的吸附,故 GAC 对金

橙Ⅱ的吸附能力大幅度降低.但是对于催化反应,认为相对于吸附反应发生位点是活性炭表面上的微孔,而催化反应则是发生在 GAC 的表面或者临近的边界层上. PMS 的预先处理使得 GAC 表面有了更多的催化反应空间.另外,GAC 表面可能残余微量的 PMS 也可能是提高反应效率的原因.

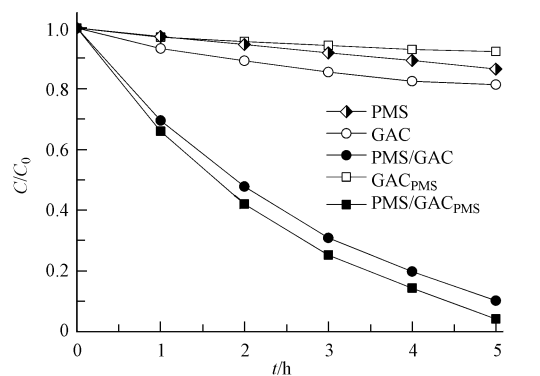


图3 PMS 预处理对 GAC 吸附催化能力的影响

Fig.3 The effect of PMS pre-oxidation on the adsorption and catalysis ability of GAC

2.4 循环催化过程中 GAC 吸附能力的变化

由图 1 的实验结果可知,当 PMS 与金橙Ⅱ的物质的量之比为 100:1 时,活性炭的催化活性几乎没有减弱,GAC 的催化能力得到较好的再生. 将每次催化反应后的 GAC 收集起来,干燥后用于单独吸附金橙Ⅱ溶液. 由图 4 可知,每次催化循环后,GAC 的吸附能力都有降低. 相对于初始的 GAC,1 到 4 次循环催化后 GAC 的吸附能力分别降低了 54.2%、59.7%、66.4%、75.6%. 第 4 次循环催化后的 GAC 几乎丧失了吸附能力,但是此时 GAC 的催化能力依旧保持很高的水平. 此结果更进一步的证实了前面推断的正确性,在 PMS 降解金橙Ⅱ的过程中,GAC 的表面发生了很大的改变,这种改变使得 GAC 的吸附能力有了很大的减弱,但是却能增强 GAC 的催化能力. GAC 催化 PMS 的反应是发生在 GAC 的表面或者临近的边界层上,而不是微孔内部,即使 GAC 失去了吸附能力,仍可以很好地催化 PMS.

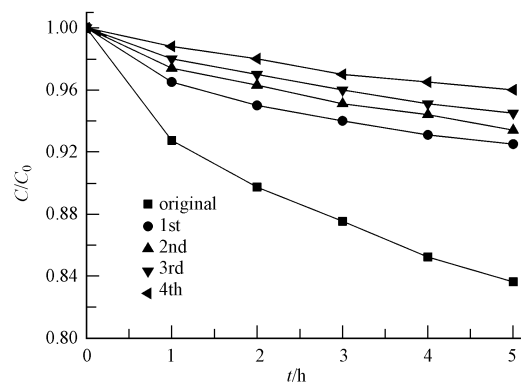


图4 循环催化后的 GAC 的吸附能力变化

Fig.4 The change of adsorption ability of GAC after repeated catalysis

2.5 GAC 催化能力的持续性

为测试 GAC 催化反应的持续性以及本系统实际应用的可行性,将 30 g GAC 放在玻璃柱子中,连续注入金橙Ⅱ溶液以及 PMS. PMS: 金橙Ⅱ物质的量之比为 20:1. 由图 5 可知,反应进行 10 d 后,GAC 仍具有特别高的催化活性. 同时实验发现,该系统还提高了 PMS 的利用效率.

该系统操作简单,反应温和,对环境无特殊要求,无需外加能量,更重要的是在保证很好的污染物降解效率的前提下,能提高活性炭的使用周期,因此,本系统具有很好的应用潜力.

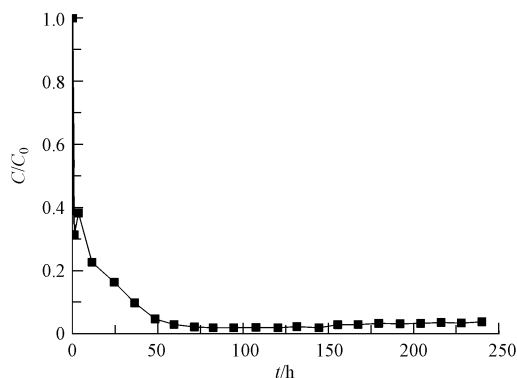


图5 活性炭连续使用实验

Fig.5 GAC consecutive using experiment

3 结论

(1)采用 GAC 常温常压下催化 PMS 能够很好地降解金橙 II,循环 4 次后 GAC 的催化活性几乎没有降低,GAC 能得到很好的原位再生. 体系中 PMS 的用量越大,GAC 的再生能力越强.

(2)催化反应过程中 PMS 能够很好地作用于 GAC 的表面,使 GAC 的催化能力增强,吸附能力减弱.

(3)当 GAC 几乎失去吸附能力时仍具有很好的催化活性. GAC 催化 PMS 降解金橙 II 的反应可能发生在 GAC 的表面或者边界层上.

(4)连续实验证明,该体系在连续注入 PMS 和金橙 II 的状态下,GAC 的催化活性也能保持很久. 该体系具备很好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] 陈玲,熊飞,张颖,等. 非均相催化湿式氧化法再生活性炭实验[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 150-153
- [2] Toledo L C, Silva A C B, Augusti R, et al. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds[J]. Chemosphere, 2003, 50(8): 1049-1054
- [3] Liang C J, Lin Y T, Shin W H. Persulfate regeneration of trichloroethylene spent activated carbon[J]. J Hazard Mater, 2009, 168(1): 187-192
- [4] Horng R S, Tseng I C. Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation[J]. J Hazard Mater, 2008, 154(1/3): 366-372
- [5] Álvarez P M, Beltrán F J, Masa F J. A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment[J]. Appl Catal B, 2009, 92(3/4): 393-400
- [6] Fontecha-Cámara M A, Álvarez-Merino M A, Carrasco-Marín F, et al. Heterogeneous and homogeneous Fenton processes using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water[J]. Appl Catal B, 2011, 101(3/4): 425-430
- [7] Yeddou A R, Nadjemi B, Halet F, et al. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones[J]. Miner Eng, 2011, 24(8): 788-793
- [8] Yang S Y, Yang X, Shao X T, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye Acid Orange 7 at ambient temperature[J]. J Hazard Mater, 2011, 186(1): 659-666
- [9] Oliveira T F, Chedeville O, Fauduet H, et al. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties[J]. Desalination, 2011, 276(1/3): 359-365
- [10] Lin S H, Lai C L. Catalytic oxidation of dye wastewater by metal oxide catalyst and granular activated carbon[J], Environ Int, 1999, 25(4): 497-504
- [11] Shukla P R, Wang S B, Sun H Q, et al. Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution[J]. Appl Catal B, 2010, 100(3/4): 529-534
- [12] Georgi A, Kopinke F D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon[J]. Appl Catal B, 2005, 58(1/2): 9-18
- [13] Pradhan B K, Sandle N K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons[J]. Carbon, 1999,

37(8): 1323-1332

- [14] Santiago M, Stüber F, Fortuny A. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol[J]. Carbon, 2005, 43(10): 2134-2145
- [15] Jaramillo J, Álvarez P M, Gómez-Serrano V. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods: Surface chemistry and textural modifications[J]. Fuel Process Technol, 2010, 91(11): 1768-1775

Granular activated carbon(GAC) reuse in the degradation of Acid Orange 7 by GAC catalyzed peroxymonosulfate oxidation

YANG Shiyang^{1, 2*} SHAO Xueting² HAN Qiang² WANG Ping³ WANG Jing²

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Qingdao, 266100, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China;

3. College of Foreign Language, Qingdao Agriculture University, Qingdao, 266109, China)

ABSTRACT

In this paper, the reuse of granular activated carbon (GAC) in the GAC and peroxymonosulfate (PMS) combined system to degrade azo dye Acid Orange 7 (AO7) was studied. It was discovered that GAC could be reused. After four cycles, the GAC catalytic capability was reduced by only 4.6%. The catalytic capability increased as the dosage of PMS increased. During the process of AO7 degradation, GAC surface was oxidized by PMS and the catalytic ability of GAC was enhanced. It was found that only the catalytic ability was regenerated, but the sorption capability was not. Even when GAC lost most of its sorption ability, its catalytic ability remained at the same level as before. After 10 days continuous operation, GAC had no obvious deactivation. This system would be significant for practical applications.

Keywords: granular activated carbon, peroxymonosulfate, reuse, Acid Orange 7.