

水源与饮用水保障

孙凯伦, 陈亚丽, 傅骏杰, 等. 过热蒸汽再生活性炭对全氟辛酸的吸附性能[J]. 净水技术, 2025, 44(3): 44-51, 95.

SUN K L, CHEN Y L, FU J J, et al. Adsorption performance of perfluorooctanoic acid by superheated steam regenerated activated carbon [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(3): 44-51, 95.

过热蒸汽再生活性炭对全氟辛酸的吸附性能

孙凯伦¹, 陈亚丽², 傅骏杰¹, 林涛^{1,*}, 陶辉¹

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 2. 赢特环保科技<无锡>有限公司, 江苏无锡 214000)

摘要 【目的】全氟辛酸(PFOA)是生产和分布最广泛的一种全氟化合物,具有持久性、难降解性和生物富集性等特点。PFOA作为一种典型的新型污染物,对水源保障与饮用水健康有巨大威胁,传统去除方法主要依靠活性炭在饮用水处理工艺中的吸附作用。然而,当活性炭使用年限过长时,其对污染物的去除效果下降,因此亟须研究活性炭经过热蒸汽再生后的性质结构变化以及过热蒸汽再生活性炭对PFOA的去除特性。【方法】通过对活性炭进行过热蒸汽再生,使用扫描电子显微镜(SEM)、比表面积测试法(BET)、Boehm滴定法以及傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)对过热蒸汽再生前后活性炭发生的变化进行表征,并研究了活性炭在不同条件下对PFOA的吸附能力和动力学,评估过热蒸汽再生活性炭对PFOA的去除效果。【结果】结果表明,不同再生温度条件下的活性炭平均孔径均增大,总孔容和比表面积均增加;再生活性炭表面碱性基团数量增加,而含氧酸性官能团数量减少。在PFOA质量浓度为10.0 mg/L,再生活性炭炭投量为4.0 g/L,温度为30℃条件下,反应24 h吸附率可以达到96.9%,剩余PFOA质量浓度为0.31 mg/L。相同条件下,原炭对PFOA的去除率仅为29.7%。再生活性炭对PFOA的等温吸附过程更加符合Langmuir模型,而吸附动力学数据则更符合准二级动力学模型。【结论】活性炭经过热蒸汽再生能改善其吸附性能,并且可有效提高对PFOA的去除能力。

关键词 活性炭 全氟辛酸(PFOA) 过热蒸汽 再生 吸附

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)03-0044-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.03.006

Adsorption Performance of Perfluorooctanoic Acid by Superheated Steam Regenerated Activated Carbon

SUN Kailun¹, CHEN Yali², FU Junjie¹, LIN Tao^{1,*}, TAO Hui¹

(1. Environmental Science College of Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Yingtec Environment & Technology <Wuxi> Co., Ltd., Wuxi 214000, China)

Abstract [Objective] Perfluorooctanoic acid (PFOA) is the most widely produced and distributed perfluorinated compound with the characteristics of persistence, difficulty in degradation and bioaccumulation. As a typical emerging pollutant, PFOA poses a huge threat to water security and drinking water health. Traditional removal method mainly rely on the adsorption of activated carbon in drinking water treatment processes. However, when activated carbon is used for a long time, its removal effect on pollutants decreases. Therefore, it is urgent to study the changes in the properties and structure of activated carbon after hot steam regeneration and the removal characteristics of superheated steam regenerated activated carbon on PFOA. [Methods] The activated carbon was regenerated by superheated steam. The changes of activated carbon before and after superheated steam regeneration were characterized

[收稿日期] 2024-07-17

[基金项目] 国家重点研发计划:定向去除抗生素等的氧化-生物协同技术研发与示范(2022YFC3203702)

[作者简介] 孙凯伦(1999—),男,硕士研究生,研究方向为给水处理研究,E-mail:221305010007@hhu.edu.cn。

[通信作者] 林涛(1978—),男,教授,研究方向为饮用水安全保障、水厂节水与排泥水安全回用、突发水污染应急等,E-mail:hit_lintao@163.com。

by scanning electron microscopy (SEM), specific surface area test method (BET), Boehm titration method and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The adsorption capacity and kinetics of activated carbon on PFOA under different conditions were studied, and the removal effect of superheated steam regenerated activated carbon on PFOA was evaluated. [**Results**] The result showed that the average pore size of activated carbon increased under different regeneration temperature conditions, and the total pore volume and specific surface area increased; the number of basic groups on the surface of regenerated activated carbon increased, while the number of oxygen-containing acidic functional groups decreased. When the PFOA mass concentration was 10.0 mg/L, the amount of regenerated activated carbon was 4.0 g/L, and the temperature was 30 °C, the adsorption rate could reach 96.9% after 24 hours of reaction, and the residual PFOA mass concentration was 0.31 mg/L. Under the same conditions, the removal rate of PFOA by the original carbon was only 29.7%. The isothermal adsorption process of PFOA by regenerated activated carbon was more consistent with the Langmuir model, while the adsorption kinetics data was more consistent with the pseudo-second-order kinetic model. [**Conclusion**] The adsorption performance of activated carbon can be improved after hot steam regeneration, and the removal capacity of PFOA can be effectively improved.

Keywords activated carbon perfluorooctanoic acid(PFOA) superheated steam regeneration adsorption

随着大量的人工合成化学品(ASCPs)在工业和生活中有着越来越广泛的应用,多种全氟化合物(PFCs)等新型污染物在水环境中被频繁检出^[1]。利用活性炭处理水中全氟类污染物以及其他新型污染物的相关研究成为焦点^[2]。活性炭由于具备巨大的比表面积及丰富的孔隙结构,被广泛应用于水处理过程中污染物的吸附与去除^[3]。然而,当活性炭使用年限过长时,其对有机污染物的吸附速度、吸附容量均有所下降,导致对污染物群体包括特定类型目标污染物的去除效果下降^[4]。频繁换炭成本较高,而先前的活性炭再生技术效果差。因此,开发新型高效的活性炭再生技术对实现改善饮用水质量,保障公众健康,促进水资源的可持续利用和环境保护具有重要意义。

全氟辛酸(PFOA)是应用较为广泛的PFCs之一,通过动物致癌性研究发现其试验结果呈阳性,且被世界卫生组织划分为2B类致癌物^[5]。由于PFOA的大量生产和使用,造成了严重的环境污染。目前,在一些地区的水环境^[6]、大气环境^[7]以及固体环境^[8-9]中均监测出PFOA分布。我国的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)对PFOA也有格的限量标准。尽管活性炭对PFOA有相对较好的吸附效果,但在实际生产应用中仍存在诸多问题亟待解决。Takagi等^[10]对多家水厂不同处理阶段进行分析发现,使用一年以上的活性炭大多已达到吸附饱和状态,对水中PFOA的去除效果较差。由于频繁更换新活性炭的成本较高,因此,考虑对活性炭进行再生利用^[11]。目前,活性炭再生方法主要有热再生、化学药剂再生、微波辐射再生、生物再生、光催

化再生等^[12]。与常用的再生方法相比,过热蒸汽再生活性炭具有能源使用效率高、生产工艺技术简单、炭损失量少且环境效益好等优点,具有良好的发展前景^[13]。而且,多次过热蒸汽对活性炭的再生效果未必会减少,反而会增加^[14]。此研究利用过热蒸汽再生技术改善活性炭的孔结构和理化性能,以增加旧炭的比表面积、改变表面官能团数量,从而提高活性炭对PFOA的吸附作用。使用扫描电子显微镜(SEM)、比表面积测试法(BET)、Boehm滴定法^[15]以及傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)对再生前后活性炭的表面特性进行表征,同时对比考察再生前后和不同再生条件下活性炭对PFOA的吸附能力,为生活饮用水中PFOA的去除提供理论依据。

1 试验材料和方法

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试验试剂

PFOA购置于Wellington公司(加拿大),质量指标为分析纯;盐酸、氢氧化钠、甲醇等药剂均购置于国药集团化学试剂公司(上海),质量指标均为分析纯;煤质颗粒活性炭(20~60目)取自苏州某水厂,活性炭初始参数如表1所示;试验用水均为去离子水。

表1 活性炭物理特征初始参数
Tab. 1 Initial Parameters of Activated Carbon Physical Characteristics

颗粒大小/ mm	碘吸附值/ (mg·g ⁻¹)	亚甲基蓝吸附值/ (mg·g ⁻¹)	灰分	强度
0.8~2.5	334.6	67.2	15.2%	95.5%

1.1.2 试验仪器

电子天平 (FA1004, 中国上海); 磁力搅拌机; 超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪 (Waters ACQUITY UPLC Xevo TQ, 美国 Waters 公司); 水浴摇床 (SHZ-82A, 中国江苏); 电热恒温干燥箱 (DHG9041A, 中国上海); pH 计 (FE28, 梅克托, 瑞士); 扫描电子显微镜 (SU3500, 日本日立公司); 傅里叶红外光谱仪 (VERTEX70, 德国 Bruker 公司)。

1.2 活性炭再生

活性炭再生处理: 活性炭过热蒸汽再生试验装置系统如图 1 所示。装置主要包括水蒸气发生器、水蒸气过热器、活性炭再生炉以及冷凝装置, 再生炉中装入烘干后的活性炭。当再生开始时, 首先打开蒸汽发生器。当产生的水蒸气升至 100 ℃ 时, 开启水蒸气过热器, 将水蒸气加热并进入过热炭床, 活性炭温度升至设定温度后开始保温并计时。本次试验将再生温度分别设置为 450、550、650 ℃, 再生时间设定为 1 h。

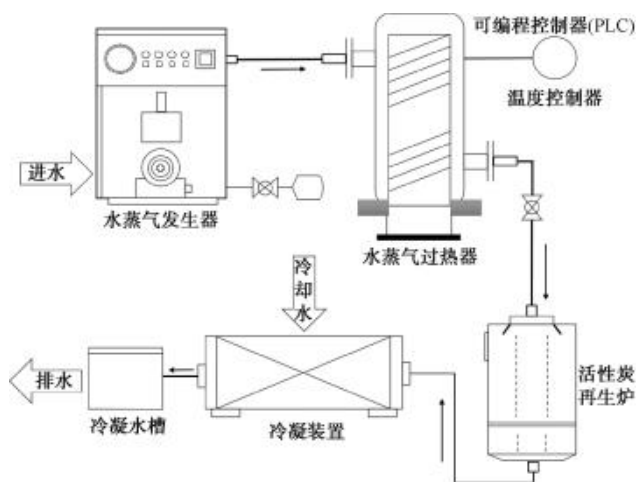


图 1 活性炭过热蒸汽再生系统装置

Fig. 1 Device of Activated Carbon Superheated Steam Regeneration System

1.3 试验方法

1.3.1 吸附影响因素试验

将含有 100 mL PFOA 溶液的 250 mL 锥形瓶, 在 30 ℃、120 r/min 的条件下, 置于水浴摇床中恒温振荡。分别研究活性炭投加量、溶液初始 pH 以及 PFOA 溶液初始浓度对吸附作用的影响。

1.3.2 吸附等温模型

吸附等温线可以较好地反映和表示吸附平衡过

程。本次试验采用 Langmuir 等温线方程和 Freundlich 等温线方程来拟合 PFOA 的吸附过程。

Langmuir 等温线方程如式 (1)。

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

其中: q_e ——吸附剂在吸附平衡时的吸附量, mg/g;

c_e ——吸附平衡时溶液的质量浓度, mg/L;

q_m ——吸附剂在一定条件下的饱和吸附量, mg/g;

K_T ——Langmuir 常数。

Freundlich 等温线方程如式 (2)。

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

其中: K_F 和 n ——Freundlich 常数和 Freundlich 指数。

1.3.3 吸附动力学试验

分别取 0.4 g 再生前后的活性炭置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 质量浓度为 10.0 mg/L 的 PFOA 溶液, 在 30 ℃、120 r/min 的条件下反应。取样时间为反应开始后的 0.5、1、2、4、8、12、24 h 和 48 h。 t 时刻的吸附量按式 (3) 计算。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)}{m} \quad (3)$$

其中: q_t —— t 时刻的吸附量, mg/g;

c_0 ——初始时刻溶液中 PFOA 的质量浓度, mg/L;

c_t —— t 时刻溶液中 PFOA 的浓度, mg/L;

m ——活性炭投加量, mg。

准一级动力学模型表达式如式 (4)。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \quad (4)$$

其中: k_1 ——准一级吸附速率常数。

准二级动力学模型表达式如式 (5)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

其中: k_2 ——准二级吸附速率常数。

2 结果和讨论

2.1 再生前后活性炭的性质对比

原炭及3种不同再生条件下活性炭的比表面积等孔结构参数的测试结果如表2所示。3种再生后的活性炭比表面积、孔容以及平均孔径均较原炭有一定增加。再生温度为650℃的活性炭比原炭的比表面积增加了221.711 1 m²/g,总孔容增加了0.130 9 cm³/g,平均孔径增大了0.157 1 nm,说明过热蒸汽对活性炭孔结构的改善有较好的效果。同时,对活性炭进行再生的过程中,过热蒸汽能够打

通活性炭内部封闭的微孔,将造成孔内堵塞的有机物质分解并分离为液体或气体,从而增加其比表面积和孔容^[14]。另一方面,再生后的活性炭平均孔径有一定增加,造成这种现象的原因是过热蒸汽再生过程中,活性炭内部的一些堵塞或堵塞的孔隙被清除或打开,使得原本无法计入平均孔径的孔隙重新被计算在内,从而导致平均孔径增大。同时,再生过程可能导致活性炭颗粒表面的一些杂质或残留物质被清除,使得孔道得以扩张,从而增大平均孔径。

表2 不同再生条件下活性炭孔结构参数

Tab. 2 Pore Structure Parameters of Activated Carbon under Different Regeneration Conditions

活性炭性质参数	原炭	450℃再生	550℃再生	650℃再生
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	380.266 3	489.891 3	546.193 8	601.977 4
总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.229 7	0.324 0	0.347 8	0.360 6
微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.140 2	0.163 2	0.185 3	0.192 7
中孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.070 8	0.142 0	0.144 6	0.162 7
平均孔径/nm	2.239 5	2.284 4	2.369 5	2.396 6

2.2 SEM扫描结果分析

利用SEM观察活性炭在650℃条件下过热蒸汽再生前后表面形貌特征的变化,结果如图2所示。

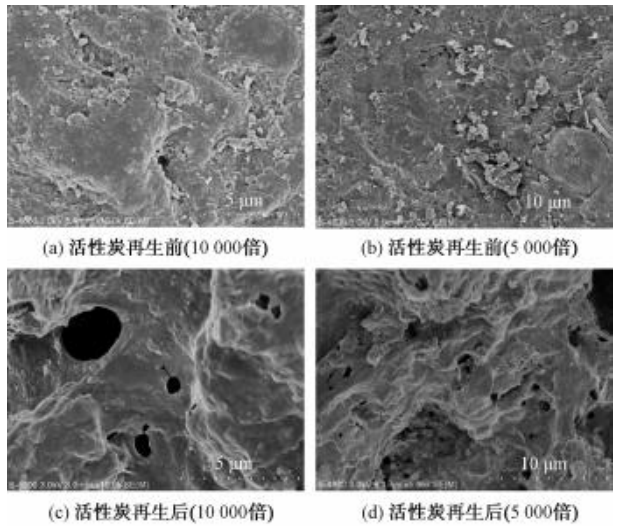


图2 再生前后的活性炭SEM图

Fig. 2 SEM Image of Original and Regenerated Activated Carbon

图2为再生前后的活性炭的SEM图片。由图2(a)和图2(b)可知,活性炭再生前由于孔道被杂质堵塞,导致孔隙结构并不明显,仅能观察到表面分布一些小孔,说明原炭吸附了大量的有机物质,基

本没有再次吸附的能力,并且活性炭表面形貌较为复杂。由图2(c)和图2(d)可知,经过再生后,活性炭的孔结构得到明显改善,活性炭孔道内附着的有机物明显减少,堵塞的孔隙打开,孔数量明显增加,炭骨架结构更层次分明,并且孔道大小不一,孔隙分布并无规律。

2.3 Boehm 滴定结果分析

对于原炭和不同再生温度活性炭的表面官能团,采用Boehm滴定法对其进行测试与分析,测试结果如表3所示。可以看出,经过过热蒸汽再生后,活性炭表面酸性基团数量较再生前均有一定程度减少,而表面碱性基团数量则有一定增加,羧基(—COOH)和酚羟基(—OH)等也因分解而有所减少,再生后活性炭表面的pH升高,表面呈弱碱性。

表3 不同再生条件下活性炭的Boehm滴定结果
(单位:mmol/g)

Tab. 3 Results of Boehm Titration of Activated Carbon under Different Regeneration Conditions (Unit: mmol/g)

再生类型	—COOH	—OH	酸性基团	碱性基团
原炭	0.87	0.96	1.83	0.73
450℃再生	0.39	0.51	0.77	0.79
550℃再生	0.44	0.51	0.76	0.90
650℃再生	0.33	0.46	0.64	0.89

据报道^[16],碱性基团可以对极性弱或非极性的物质产生较好的吸附效果。由表 3 可知,经过热蒸汽再生,活性炭部分表面含氧基团被去除而碱性基团得到增加。活性炭表面含氧基团会与 PFOA 中的氟原子发生相互作用,减弱活性炭对 PFOA 的吸附能力;而碱性基团具有亲和性,可以与 PFOA 中的负电荷部分发生静电作用,增强活性炭对 PFOA 的吸附能力。因此,活性炭表面官能团的变化有利于活性炭对 PFOA 的吸附^[17]。

2.4 FT-IR 分析

原炭与 650 °C 再生条件下活性炭的 FT-IR 如图 3 所示。

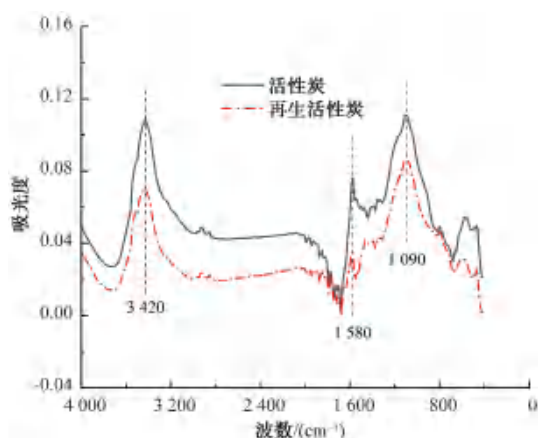


图 3 再生前后的活性炭 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR Spectra of Original and Regenerated Activated Carbon

由图 3 可知,原炭和过热蒸汽再生活性炭在 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 左右都有一个较高的吸收峰,这是由于样品中含有 O—H 或 N—H 键造成伸缩振动。这些键通常在 $3\ 200\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处产生较强的吸收峰,推测是水分子的伸缩振动峰。 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个的吸收峰,应为非共轭酮、—COOH 或酯基中 C=O 的振动峰。经过再生后该处的吸光度降低,表明再生高温使得酸性官能团数量减少。除此之外,活性炭上的 $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值是由于烷氧基中 C—O 的伸缩振动引起。活性炭再生前后在 $1\ 700\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度并没有出现显著差异,一般来说,吡喃酮和色烯中的含氧基团的红外光谱吸收峰波数在这个范围内,说明过热蒸汽再生过程对部分碱性官能团的影响作用较小,这之前 Boehm 滴定结果一致。以上结果表明,—COOH、—OH 和烷氧基等含氧酸性官能团均存在于原炭和

再生活性炭的表面,且含氧酸性基团在过热蒸汽再生过程中数量减少,这种变化对提高其吸附 PFOA 的效果是有利的^[16]。

2.5 活性炭投加量对 PFOA 吸附的影响

为了研究再生前后活性炭投加量对溶液中 PFOA 吸附效果的影响,设置 PFOA 溶液初始质量浓度为 10.0 mg/L (pH 值=7.0),温度为 25 °C ,吸附时间为 24 h,原炭和再生活性炭投加量为 $0.5\sim 5.0\text{ g/L}$ 时,对 PFOA 的去除率如图 4 所示。

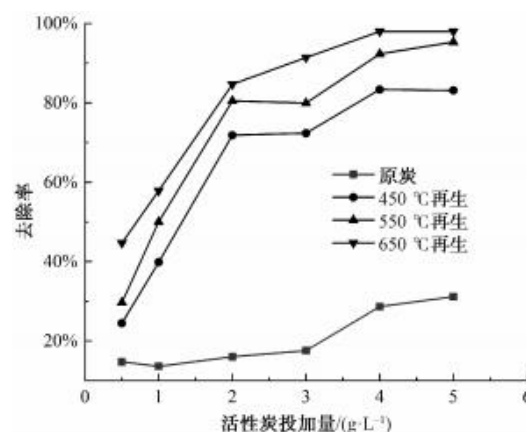


图 4 活性炭投加量对 PFOA 去除率的影响

Fig. 4 Effect of Activated Carbon Dosages on Removal Rate of PFOA

由图 4 可知,再生后活性炭对 PFOA 的吸附效果有显著提升,且以 650 °C 再生活性炭的提升幅度最大,在投加量为 $2.0\sim 5.0\text{ g/L}$ 时,不同再生温度下的活性炭对 PFOA 的去除率比原炭分别高出约 50% (450 °C)、60% (550 °C) 和 70% (650 °C)。这主要是由于活性炭经过过热蒸汽再生后,部分表面酸性含氧官能团 [如—COOH、内酯基 ($-\text{C}=\text{O}$) 和—OH] 减少,而表面碱性官能团有一定数量的增加。由于 PFOA 是非极性的有机物,因此,经过热蒸汽再生后,活性炭表面上酸性及碱性官能团数量的变化会增强其对 PFOA 的吸附效果。

2.6 吸附时间对 PFOA 吸附的影响

为了考察吸附时间对再生前后活性炭吸附目标污染物 PFOA 的影响,设置活性炭投加量为 4.0 g/L 。吸附开始后,通过测试 0.5、1、2、4、8、12、24、32 h 和 48 h 的剩余 PFOA 浓度,从而得到再生前后活性炭对 PFOA 的去除率曲线,如图 5 所示。

由图 5 可知,相较于原炭,3 种再生活性炭对 PFOA 有更好的吸附和去除效果。当吸附达到平衡

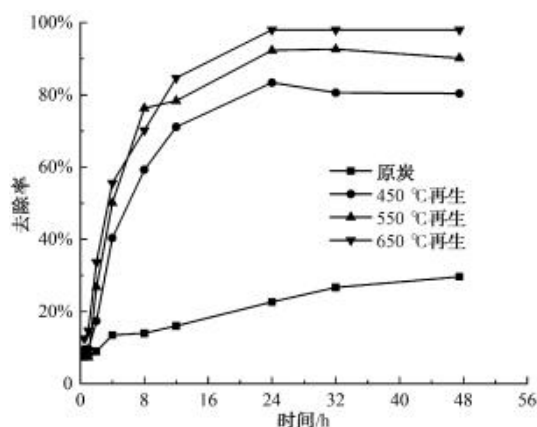


图5 吸附时间对 PFOA 去除率的影响

Fig. 5 Effect of Adsorption Time on Removal Rate of PFOA

状态时, 450 °C 再生活性炭对 PFOA 的去除率为 80% 左右, 而原炭对 PFOA 的去除率为 30% 左右。并且再生温度越高, 活性炭对 PFOA 的去除率越大, 650 °C 再生条件下的活性炭反应 24 h 后, 对 PFOA 的去除率为 96.9%, 比 450、550 °C 条件下分别高出 19%、8% 左右。相同条件下原炭对 PFOA 的去除率仅为 29.7%。同时可以发现 PFOA 的去除率随时间的增加而逐渐提高, 最终会趋于吸附平衡, 原炭达到对 PFOA 的吸附平衡需要接触反应 36 h, 而再生炭仅需要 24 h。说明过热蒸汽再生不仅能够提高活性炭对 PFOA 的去除率, 同时也能加快其反应速率。这是由于活性炭孔隙结构受到过热蒸汽的作用, 其附着的有机物质被热解, 从而产生大量的吸附位点, 能够对 PFOA 产生更强的亲和力, 因此, 在相同反应时间内能够结合更多的 PFOA。因此, 再生活性炭能够更快地达到吸附平衡, 并且对 PFOA 的去除率更高, 相同时间内, 再生炭能吸附更多的 PFOA。

2.7 溶液 pH 对 PFOA 吸附的影响

为研究不同 pH 条件对活性炭吸附 PFOA 性能的影响, 设置 PFOA 溶液质量浓度为 10.0 mg/L, 活性炭投加量为 4.0 g/L, 温度为 25 °C, 吸附时间为 24 h, 并分别测试 pH 值为 4~11 条件下对 PFOA 的去除率, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 活性炭对 PFOA 的吸附过程受 pH 影响较大。当 pH 较低时, 活性炭对 PFOA 的去除率会增加。当 pH 值由 11 降低至 6 的过程中, 原炭与再生活性炭对 PFOA 的去除率都是逐渐升高的, 这与肖静等^[18]的研究结果一致。这是由于当 pH 值降低至 3 时, 一定数量 PFOA 阴离子转化为中性

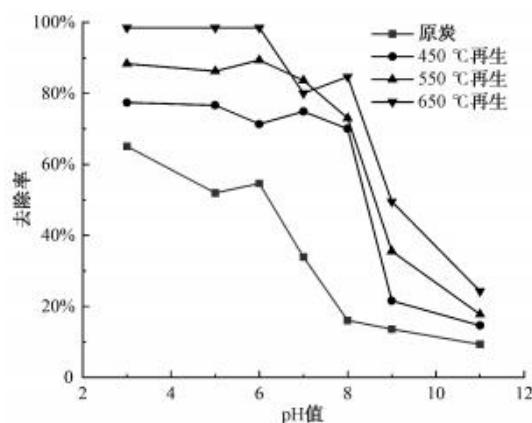


图6 pH 值对 PFOA 吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of pH Values on Removal Rate of PFOA

分子, 中性的 PFOA 分子会明显增加活性炭骨架与 PFOA 碳氟长链之间的疏水作用^[19]; 除此之外, 静电作用也是一个重要影响因素^[19-20], OH⁻ 的浓度随 pH 的不断降低而减小, 因此 PFOA 获得更多的吸附点位, 从而导致原炭与再生炭对 PFOA 的吸附容量都显著增加。

2.8 吸附等温线

通过使用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模拟活性炭对 PFOA 的吸附能够较好的表现吸附平衡过程。原炭与 3 种不同再生活性炭对 PFOA 的吸附等温线如图 7 和图 8 所示, 吸附等温线数据分别使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型模拟。再生活性炭对 PFOA 的平衡吸附量随着初始浓度的上升而增大, 并且再生温度越高, 相同初始溶度条件下活性炭对 PFOA 的吸附量也越高, 同时可以发现, 当初始浓度达到一定程度的情况时, 吸附平衡等温线呈现平缓趋势。这是因为当活性炭投加量一定时, 吸附位点数基本也趋于相同, 因此, 当溶液中 PFOA 浓度达到一定数值时, 原炭及再生活性炭表面的吸附位点会逐渐达到吸附饱和状态, 从而导致其对 PFOA 的吸附量不再随着初始浓度的增大而继续上升。

由表 4 可知, 活性炭再生前后的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的相关系数均较高, 但相同条件下, 再生活性炭的 Langmuir 模型方程相关系数 (R^2) 略大于 Freundlich 方程的相关系数, 这与原炭结果相反, 表明过热蒸汽再生活性炭对目标污染物的吸附过程更符合 Langmuir 模型, 对 PFOA 的吸附主要为单分子层吸附。并且由 Langmuir 模型得出, 650 °C 再生活性炭对 PFOA 的最大吸附容量为 35.4 mg/g,

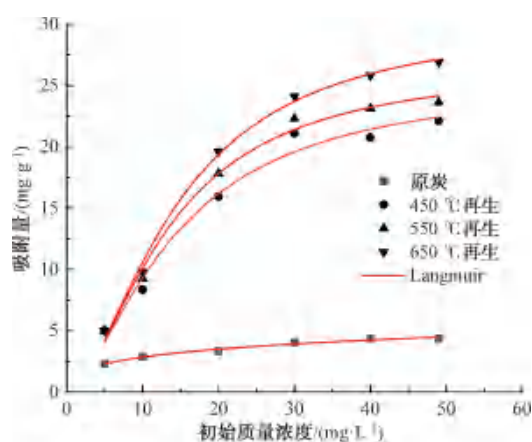


图7 活性炭对 PFOA 的 Langmuir 吸附等温线
Fig. 7 Langmuir Isotherm of Adsorption of PFOA by Activated Carbon

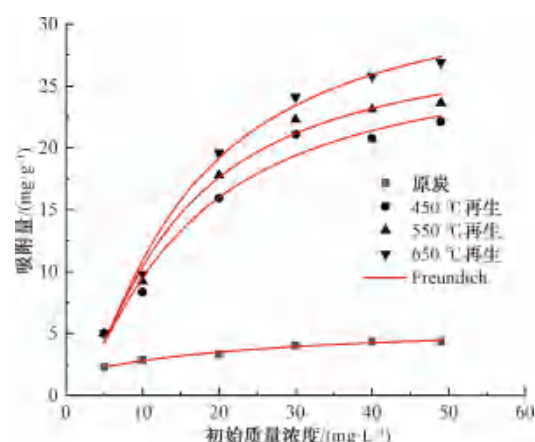


图8 活性炭对 PFOA 的 Freundlich 吸附等温线
Fig. 8 Freundlich Isotherm of Adsorption of PFOA by Activated Carbon

是原炭的 2.8 倍,表明过热蒸汽对活性炭吸附 PFOA 的能力得到较大提升。

表4 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型拟合结果
Tab. 4 Fitting Results of Langmuir and Freundlich Adsorption Models

再生类型	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
原炭	12.640	0.04	0.967	0.290	0.74	0.974
450 °C 再生	26.713	0.17	0.986	0.564	0.72	0.908
550 °C 再生	30.460	0.17	0.994	0.563	0.79	0.905
650 °C 再生	35.394	0.15	0.982	0.598	0.71	0.923

注: $q_{\max}$ 为最大吸附量。

2.9 吸附动力学

活性炭对 PFOA 的吸附过程可以通过研究活性炭对 PFOA 的吸附动力学进行更好的描述。本试验研究在 10.0 mg/L 初始质量浓度以及水温 30 °C 条件下,采用准一级动力学和准二级动力学模型,对原炭与 3 种不同再生温度的活性炭的吸附动力学进行拟合,结果如图 9、图 10 和表 5 所示。

由图 9、图 10 可知,在不同再生温度(450、550 °C 和 650 °C)条件下,活性炭对 PFOA 吸附反应变化趋势相似,当吸附时间增长时,单位吸附量随之增大,直至浓度达到平衡状态。在反应初期(0~8 h),再生活性炭内存在大量吸附位点,在静电作用与官能团的作用下,PFOA 分子快速地被吸附到活性炭表面,因此这一阶段活性炭对 PFOA 吸附反应速率较快。但随着反应过程的进行,吸附位点逐渐减少、静电吸附力作用逐渐减弱,反应速率逐渐减缓最终达到平衡。

由表 5 可知,再生温度为 450、550 °C 和 650 °C 条件下的活性炭对 PFOA 的二级动力学吸附容量分

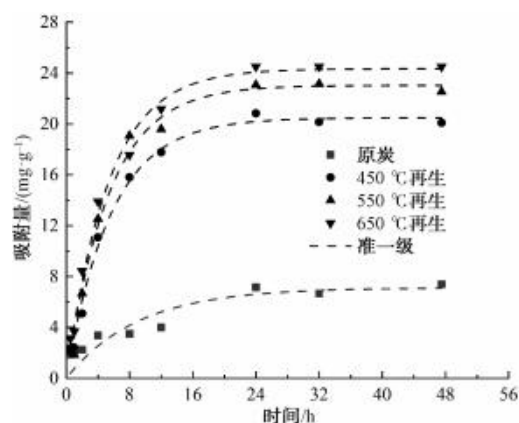


图9 活性炭对 PFOA 的一级动力学拟合曲线
Fig. 9 Fitting Curves of Pseudo-First-Order Kinetics for PFOA Adsorption by Activated Carbon

别为 23.788、25.973 mg/g 以及 26.836 mg/g,而未再生的原炭对 PFOA 吸附容量仅为 8.181 mg/g,故从吸附容量来看,再生后的活性炭对 PFOA 的吸附性能明显优于原炭。再生活性炭对 PFOA 的吸附过程更能与一级动力学方程很好地拟合,而原炭对 PFOA 的吸附则更符合二级动力学模型,这表明

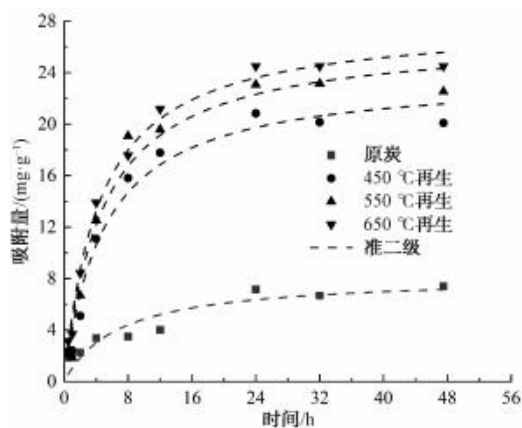


图 10 活性炭对 PFOA 的二级动力学拟合曲线
Fig. 10 Fitting Curves of Pseudo-Second-Order Kinetics for PFOA Adsorption by Activated Carbon

表 5 动力学模型拟合结果
Tab. 5 Fitting Results of Kinetic Models

再生类型	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{h}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}]$	R^2
原炭	7.119	0.110	0.794	8.181	0.018	0.846
450 °C 再生	20.606	0.157	0.991	23.788	0.008	0.970
550 °C 再生	23.032	0.185	0.986	25.973	0.008	0.980
650 °C 再生	24.336	0.188	0.990	26.836	0.008	0.976

过程符合 Langmuir 模型,450、550 °C 以及 650 °C 再生条件下,活性炭对 PFOA 的饱和吸附量分别为 26.713、30.460 mg/g 和 35.394 mg/g。吸附动力学更符合准二级动力学模型,对 PFOA 的吸附过程更符合均匀的单分子层吸附,并且以化学吸附为主。

参考文献

[1] PARK S, KIM D H, YOON J H, et al. Study on pollution characteristics of perfluoroalkyl substances (PFASs) in shallow groundwater [J]. Water, 2023, 15(8): 1480–1494.

[2] NAKAZAWA Y, KOSAKA K, YOSHIDA N, et al. Long-term removal of perfluoroalkyl substances via activated carbon process for general advanced treatment purposes [J]. Water Research, 2023, 245 (15): 120559. DOI: 10.1016/j.watres. 2023. 120559.

[3] 傅燕丽,章海英. 活性炭在水处理工艺中的应用 [J]. 石材, 2024, 24(2): 116–118.

FU Y L, ZHANG H Y. Application of activated carbon in water treatment process. Stone. 2024, 24(2): 116–118.

[4] 刘成,杨瑾涛,李聪聪,等. 生物活性炭在应用过程中的变化规律及其失效判定探讨 [J]. 给水排水, 2019, 55(2): 9–16.

LIU C, YANG J T, LI C C, et al. The variation of the biological activated carbon during the application and the judgement

该吸附过程主要为化学吸附^[21]。

3 结论

- (1)3 种不同再生温度下的活性炭,其 BET 比表面积、微孔孔容以及总孔容均有一定程度增加,平均孔径减小;活性炭表面酸性基团数量减少约 60%,碱性基团数量略微增加,电荷分布改善,对目标污染物 PFOA 的吸附能力提高。
- (2)经过热蒸汽再生后的活性炭在吸附 PFOA 时受溶液 pH 条件影响较大,在酸性条件下吸附效果更好。对于 10.0 mg/L 的 PFOA 溶液,当再生活性炭投加量为 4.0 g/L,24 h 后溶液中 PFOA 去除率可达 97%。
- (3)过热蒸汽再生活性炭对 PFOA 的等温吸附

criterion of its invalidation [J]. Water & Wastewater Engineering. 2019, 55(2): 9–16.

[5] 熊围,倪梦梅,包汇慧,等. 全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的致癌性证据及机制研究进展 [J]. 卫生研究, 2022, 51(2): 336–341.

XIONG W, NI M M, BAO H H, et al. Research progress on carcinogenicity evidence and mechanisms of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid. Journal of Hygiene Research, 2022, 51(2): 336–341.

[6] JOVICIC V, KHAN M J, ZBOGAR-RASIC A, et al. Degradation of low concentrated perfluorinated compounds (PFCs) from water samples using non-thermal atmospheric plasma (NTAP) [J]. Energies, 2018, 11(5): 1290–1304.

[7] SHIMIZU M S, MOTT R, POTTER A, et al. Atmospheric deposition and annual flux of Legacy perfluoroalkyl substances and replacement perfluoroalkyl ether carboxylic acids in Wilmington, NC, USA [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2021, 8(5): 366–372.

[8] THOMPSON J T, ROBEY N M, TOLAYMAT T M, et al. Underestimation of per- and polyfluoroalkyl substances in biosolids: Precursor transformation during conventional treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(9): 3825–3832.

(下转第 95 页)

- black-smelly water using a new photocatalytic oxidation technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(6): 103–112.
- [21] 李媛莉. 生物滤墙技术在黑臭水体治理中的性能研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2019.
LI Y L. Bio-filter barrier technology in the treatment of black and smelly water[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2019.
- [22] 孟环. 圆明园西部水域“水下森林”系统水生态监测与健康评价[D]. 北京: 北京林业大学, 2022.
MENG H. Water ecological monitoring and health evaluation of the "Underwater Forest" system in the western waters of the Old Summer Palace[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2022.
- [23] 王莉君, 吴思麟. 南京黑臭河道底泥污染特征及评价[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(3): 117–122.
WANG L J, WU S L. Characteristics and evaluation of sediment pollution in black and odorous rivers in Nanjing[J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(3): 117–122.
- [24] 李艺, 吕玲钥, 徐毅, 等. 沂沭河底泥中污染物空间分布特征及评价[J]. 净水技术, 2021, 40(1): 101–106, 128.
LI Y, LÜ L Y, XU Y, et al. Spatial distribution characteristics and evaluation of pollutants in sediments of Yishu River[J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(1): 101–106, 128.
- [25] 张沐, 任增谊, 张曼, 等. 外秦淮河底泥污染及疏浚效果[J]. 环境科学, 2023, 44(7): 3945–3956.
ZHANG M, REN Z Y, ZHANG M, et al. Bottom mud pollution and dredging effect of the outer Qinhuai River[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(7): 3945–3956.
-
- (上接第 51 页)
- [9] TSOU K, DUAN Y, PARKS A, et al. Per- and polyfluoroalkyl substance release from aqueous film-forming foam impacted solids exposed to stormwater and saltwater[J]. *ACS ES&T Water*, 2024, 4(2): 661–668.
- [10] TAKAGI S, ADACHI F, MIYANO K, et al. Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes[J]. *Water Research*, 2011, 45(13): 3925–3932.
- [11] 黄小卫, 郎丽媚, 祝顺波. 活性炭再生技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(5): 108–110.
HUANG X W, LANG L M, ZHU S B. Study on activated carbon regeneration technology[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2023, 41(5): 108–110.
- [12] 董文龙. 几种活性炭再生方法的比较[J]. 湖北林业科技, 2012, 12(2): 63–65.
DONG W L. Comparaison on regeneration method of several activated carbon[J]. *Hubei Forestry Science and Technology*, 2012, 12(2): 63–65.
- [13] XINYI Y, GISUNG K, IHNSUP H, et al. High efficiency regeneration performance of exhausted activated carbon by superheated steam and comparison with conventional chemical regeneration method[J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2022, 26(5): 2058–2067.
- [14] 邹吕熙, 王燕, 陈亚丽, 等. 利用过热蒸汽再生不同吸附饱和度的活性炭[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2668–2676.
ZOU L X, WANG Y, CHEN Y L, et al. Regeneration of different adsorption saturated-activated carbon with superheated steam[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(10): 2668–2676.
- [15] BOEHM H P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment[J]. *Carbon*, 2002, 40(2): 145–149.
- [16] MONTES-MORÁN M A, SUÁREZ D, MENÉNDEZ J A, et al. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview[J]. *Carbon*, 2004, 42(7): 1219–1225.
- [17] ZHI Y, LIU J X. Adsorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous adsorbents: Effect of carbon surface chemistry[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 202: 168–176.
- [18] 肖静, 许秦坤, 许建红, 等. 磁性颗粒活性炭对 PFOA 的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2019, 35(4): 363–374.
XIAO J, XU Q K, XU J H, et al. Preparation of magnetic particles activated carbon and its adsorption properties for PFOA[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2019, 35(4): 363–374.
- [19] SINI K, BOURGEOIS D, IDOUHAR M, et al. Metal-organic framework sorbents for the removal of perfluorinated compounds in an aqueous environment[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(22): 17889–17894.
- [20] 孙博, 马军. 水中全氟化合物的活性炭吸附特性研究[J]. 给水排水, 2017, 53(2): 14–18.
SUN B, MA J. Study on adsorption characteristics of perfluorinated compounds on activated carbon[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(2): 14–18.
- [21] FAGBAYIGBO B O, OPEOLU B O, FATOKI O S, et al. Removal of PFOA and PFOS from aqueous solutions using activated carbon produced from Vitis vinifera leaf litter[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(13): 13107–13120.