

酸碱连续改性木质活性炭及其吸附水中苯酚的动力学研究

商晓甫¹, 刘亚纳², 蒋家超¹, 程玉婷²

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221000; 2. 河南科技大学 化工与制药学院, 河南 洛阳 471000)

摘 要: 为了了解木质活性炭酸碱连续改性前后其表征变化及对水中苯酚的吸附机理, 对市售木质活性炭进行先酸(12 mol/L HCl)后碱(1 mol/L NaOH)改性处理, 测定了改性前后其表面灰分变化并进行了红外光谱(FT-IR)分析, 并对改性前后活性炭吸附水中苯酚的动力学进行了研究. 结果表明, 经酸碱改性后, 活性炭表面灰分含量降低了 37.5%; 增加了活性炭表面官能团累积双键($=C=C=C=$)和三键($-C\equiv C-$)的数量; 常温下, 二级动力学模型能更好地模拟木质活性炭对水中苯酚的吸附过程.

关键词: 活性炭; 苯酚; 酸碱改性; 吸附动力学

中图分类号: X78

文献标志码: A

众所周知, 含酚废水是危害十分严重的工业废水之一. 主要来自焦化厂、石化厂、树脂厂、绝缘材料厂、化工厂、香料厂、塑料厂等, 由于生产的产品种类不同, 废水的组成及含酚浓度也不尽相同. 对于废水中酚的去除, 活性炭吸附是常用的方法. 为了提高活性炭对酚的吸附能力, 国内外有关研究人员在活性炭的改性方面做了大量的研究^[1-6], 结果表明, 采用酸性物质对活性炭进行处理后可以有效提高其表面含氧酸性官能团数量, 强化对极性物质的吸附. 而采用碱性物质处理活性炭可以适当增加活性炭表面的非极性, 使得活性炭对非极性物质的吸附能力有所增强. 酚类物质虽然是极性物质, 但不同的酚极性不同, 对活性炭材料进行单一的酸改或碱改只能使活性炭极化或非极化显著, 采用强酸强碱在一定条件下连续对木质活性炭进行改性, 探索其表面官能团变化及对水中苯酚的吸附研究鲜有报道.

1 材料与方 法

1.1 木质活性炭的制备

原材料是市购木质活性炭, 实验要求将其用研钵磨碎, 然后将 180 μm (80 目) 和 150 μm (100 目) 的标准筛叠放, 使磨碎的活性炭颗粒依次过筛, 只取留在 150 μm (100 目) 标准筛上的活性炭备用, 即本实验所用活性炭粒径在 150~18 μm 之间. 将符合粒径要求的活性炭放在一定体积的烧杯中, 注入适量蒸馏水, 然后放在有石棉网的万用电炉上加热煮沸 30 min, 静置至常温. 用去离子水反复冲洗煮沸过的活性炭, 直到上清液用 AgNO_3 溶液检测不出 Cl^- 为止(以不出现白色絮状物为准), 然后将该活性炭放在恒温(105 $^\circ\text{C}$)干燥箱内干燥至恒重, 装在封口塑料袋内并置于干燥器中作为活性炭空白样备用.

1.2 活性炭酸碱改性

常温下, 取一定质量 1.1 制备的木质空白样活性炭于洁净锥形瓶中, 按 1 g : 10 mL 的比例加入相对应体积的 12 mol/L 的盐酸后迅速封口, 放在磁力搅拌器上搅拌改性 3 h, 然后用蒸馏水洗至中性, 烘干称重. 再将上述用盐酸改性过的活性炭按 1 g : 10 mL 的比例加入相对应体积的 1 mol/L 的 NaOH 于洁净锥形瓶中封口, 放在磁力搅拌器上搅拌改性 3 h, 然后用蒸馏水洗至中性, 烘干称重备用.

收稿日期: 2014-11-04; 修回日期: 2015-05-11.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2013QNA18)

作者简介(通信作者): 商晓甫(1989-), 男, 河南宝丰人, 在读硕士研究生, 主要从事废水治理和固废处理研究; E-mail: yixiyuanzhe@163.com.

1.3 活性炭表面灰分的测定

取两个干燥洁净的小坩埚并称重;分别取约 1 g 木质空白样活性炭(以下称空白样)和酸碱改性过的木质活性炭(以下称酸碱改)于小坩埚中,放入恒温干燥箱中(105 °C)干燥至恒重并冷却至室温后称重;然后放入箱式电阻炉(马弗炉)中加热煅烧(300 °C 2 h+500 °C 3 h+800 °C 2 h),待关掉马弗炉且温度降至 100 °C 左右时放入干燥器中冷却至室温后称重.3 次称重结果可计算出活性炭表面灰分质量及其百分含量.结果见表 1.

表 1 木质活性炭改性前后的表面灰分

样 本	灰分含量/%
空白样	13.11
酸碱改	8.20

1.4 FTIR 表征

采用德国生产的 Nicolet Magna-380 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行红外扫描.

1.5 吸附实验

在室温下,取两个 250 mL 洁净干燥的锥形瓶(同时另取两个锥形瓶做平行实验),分别加入 0.4 g 空白样和酸碱改,再分别加入 150 ml 200 mg/L 苯酚溶液,维持原溶液 pH,封口后放入 CHA-S 气浴恒温振荡器中振荡吸附.在 0 min、15 min、40 min、70 min、100 min、130 min、160 min、190 min、220 min、280 min、6 h、8 h、11 h 和 15 h 时,每个时间点取一次样,将样品过滤后(用 0.45 μm 滤膜)取滤液以蒸馏水做空白对照,测其吸光度(UV-2000 型紫外分光光度计),用标准曲线法计算苯酚质量浓度、吸附量等.

2 结果与分析

2.1 灰分含量

活性炭表面灰分通常由钠、镁、钾、钙、铝、铁、硅、锰、钡和硫的氧化物组成,部分属于酸溶物和碱溶物,相关研究^[7-9]表明,表面灰分的存在对活性炭的吸附性能非常不利,通过酸洗和碱洗分别将活性炭表面酸溶氧化物和碱溶氧化物溶解,可以有效去除活性炭表面灰分含量,增加活性炭中孔和微孔数量,增大活性炭比表面积,从而增强活性炭的吸附能力.

数据显示,木质活性炭酸碱改性后其表面灰分含量降低了 37.5%,实验表明酸碱改性能有效降低活性炭表面灰分含量,特别是高浓度盐酸能有效减少活性炭表面除了金属之外的其他碱性灰分成分,这对于提高活性炭吸附性能具有重要实践意义.另外需要指出的是,活性炭表面灰分中的残留的某些金属离子,如钾,锰等往往具有活化活性炭与有机物结合位点的功能,但需要量很少,因此改善活性炭吸附性能没有必要彻底去除活性炭表面灰分.

2.2 FT-IR 分析

图 1,2 红外光谱分析图谱中横坐标为波数 $1/\lambda(\text{cm}^{-1})$,纵坐标为透光率 $T(\%)$,图中显示,经酸碱改性后木质活性炭表面官能团有了一定变化.第一,我们知道,在 IR 光谱中,一般情况下波数在 2 400~2 100 cm^{-1} 区域内的谱带较少,图 1 显示改性前的空白样在此区域没有吸收峰,但图 2 显示改性后在此区域的 2 361.57 cm^{-1} 处出现了吸收峰,而在此区域的吸收峰是由累积双键($=C=C=C=$)和三键($-C\equiv C-$)引起的,由此可知经酸碱改性处理增加了木质活性炭表面官能团的累积双键或三键的数量.第二,改性前后在相同的波数范围内吸收峰发生了变化,在 3 000~3 750 cm^{-1} 范围内吸收峰由改性前的 3 433.54 cm^{-1} 变为改性后的 3 429.29 cm^{-1} ,稍有前移,但都表示由 H-O 振动引起的吸收峰,吸收峰迁移可能是由振动方式发生变化引起的;在 3 000~2 700 cm^{-1} 区域内,吸收峰由改性前的 2 923.05 cm^{-1} 和 2 853.82 cm^{-1} 变为改性后的 2 921.42 cm^{-1} ,而且吸收峰都比较微弱,主要由于烷基($-CH_3$)的 C-H 键振动引起;还在 1 690~1 500 cm^{-1} 区域内,吸收峰由改性前的 1 703.72 cm^{-1} ,1 626.63 cm^{-1} 和 1 564.68 cm^{-1} 变为改性后的 1 560.36 cm^{-1} ,此区域主要受由双键振动引起的,包括 $C=C(1\ 680\sim 1\ 620\ \text{cm}^{-1})$, $C=N(1\ 690\sim 1\ 640\ \text{cm}^{-1})$, $N=N(1\ 630\sim 1\ 575\ \text{cm}^{-1})$, $N=O(1\ 615\sim 1\ 510\ \text{cm}^{-1})$ 等,显然酸碱改性使木质活性炭表面官能团中的 $C=N$ 、 $C=C$ 、 $N=N$ 大量减少,对 $N=O$ 则影响很小.

通常认为,活性炭表面灰分与活性炭属于依附和被依附关系,而表面官能团则属于活性炭内在结构活性成分,本实验通过酸碱改性造成木质活性炭表面灰分减少以及活性炭表面官能团发生显著变化,特别是累积

双键(=C=C=C=)和三键(-C≡C-)的出现和 C=N、C=C、N=N 大量减少,说明木质活性炭通过强酸强碱连续处理极有可能改变了活性炭表面灰分中残留金属离子的存在状态,比如游离于这些不饱和键之间,增强了作为活性离子的活化作用等。

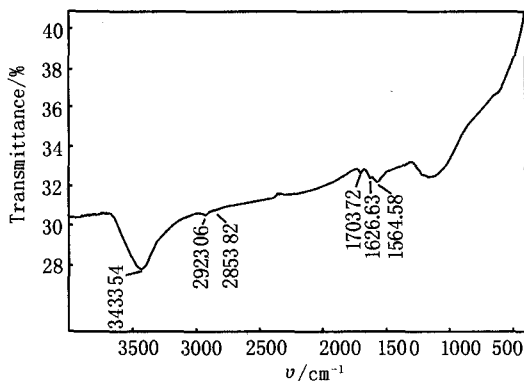


图1 木质活性炭红外光谱图

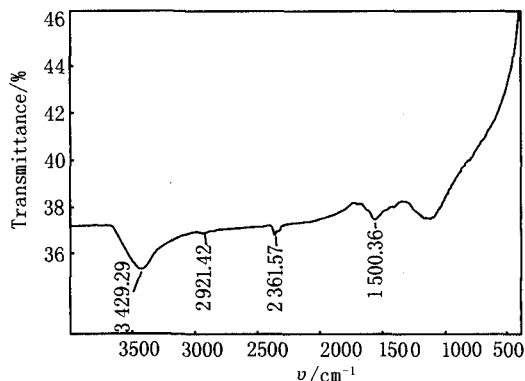


图2 酸碱改木质活性炭红外光谱图

2.3 吸附动力学

吸附动力学主要是研究一些拥有较大比表面能的材料(例如活性炭等)对某些物质吸附速率的影响因素。比如:浓度、pH、离子强度、温度、时间、反应条件等的作用。一般认为零级反应速率与反应物浓度无关,一级反应速率与反应物浓度的一次方成正比,反应速率与两种反应物浓度的乘积或两种因素综合效果成正比的反应,称为二级反应。若其中一种反应物的浓度大大超过另一种反应物,或其中一种因素的作用远远大于另一种因素,则此反应表现出一级反应的特征,故称为拟一级反应,当该吸附过程受到两种因素显著影响致使其他因素可以被忽略时,称此反应过程为拟二级反应。

拟一级动力学方程(Pseudo first-order equation)和拟二级动力学方程(Pseudo second-order equation)均假设吸附是一个伪化学反应过程。

拟一级动力学方程可用下式表示:

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t), \quad (1)$$

对上式进行积分,并利用边界条件: $t = 0, Q_t = 0; t = t, Q_t = Q_t$ 可得到:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \quad (2)$$

式中, Q_e, Q_t ,分别为平衡时和 t 时刻活性炭对苯酚的吸附量(mg/g),以下同; k_1 为拟一级吸附速率常数(min^{-1})。

如果吸附过程符合拟一级动力学方程, $\ln(Q_e - Q_t) - t$ 曲线应该是一条直线。此模型认为颗粒内传质阻力是吸附的限制因素。

拟二级动力学方程见下式:

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2. \quad (3)$$

对上式进行积分,并利用边界条件: $t = 0, Q_t = 0; t = t, Q_t = Q_t$ 可得到:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e, \quad (4)$$

式中, k_2 为拟二级吸附速率常数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。如果吸附过程符合拟二级动力学方程, $t/Q_t - t$ 曲线应该是一条直线。此模型可描述整个吸附过程,认为吸附的限制因素是吸附机制,而不是传质。

实验中改性前后活性炭吸附水中苯酚的过程受到 pH、苯酚浓度、温度、离子强度等因素影响。为了进一步确定水中苯酚浓度、pH 值等对活性炭吸附过程的影响大小,探究改性前后木质活性炭对苯酚的吸附动力学特性,找到最适合描述此吸附过程的动力学模型,研究选用拟一级动力学方程、拟二级动力学方程这两种动力学模型来对实验数据进行拟合,根据线性相关系数 R^2 的值来判断两种动力学模型的适宜性。

由木质活性炭酸碱改性前后分别吸附水中浓度为 200 mg/L 的苯酚实验数据分别进行一级动力学拟合和二级动力学拟合得图 3 和图 4(图中横坐标为吸附累积时间,纵坐标为一级或二级拟合结果)。

图3 改性前后活性炭吸附的一级反应,图4 改性前后活性炭吸附的二级反应整理图3和图4并根据拟合方程计算相关参数与实验数据对比结果分别得表2和表3如下:

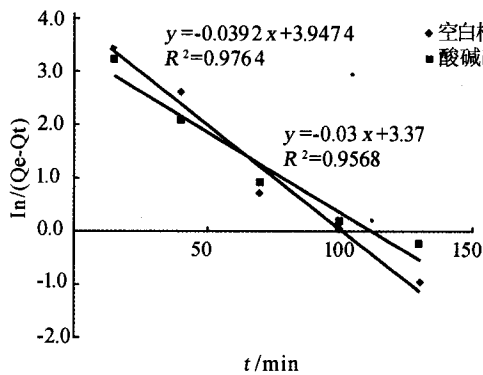


图3 改性前后活性炭吸附的一级反应

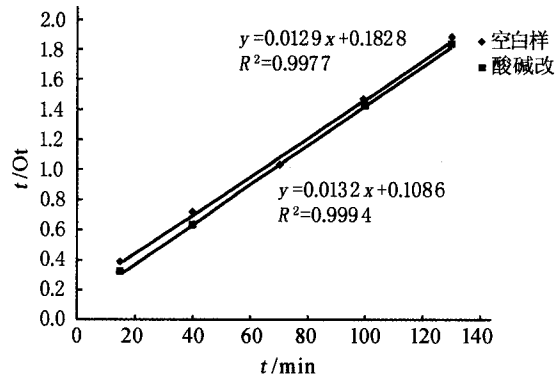


图4 改性前后活性炭吸附的二级反应整理图3和图4并根据拟合

表2 相关方程和参数表

样本	一级动力学模拟方程	R^2	二级动力学模拟方程	R^2
空白样	$y = -0.0392x + 3.9474$	0.9764	$y = 0.0129x + 0.1828$	0.9977
酸碱改	$y = -0.03x + 3.37$	0.9568	$y = 0.0132x + 0.1086$	0.9994

表3 拟合数据与实验数据对比

样本	一级动力学模拟方程			二级动力学模拟方程			实验
	Q_e	K_1	R^2	Q_e	K_1	R^2	
空白样	51.80	-0.0392	0.9764	77.52	0.0980	0.9977	69.43
酸碱改	29.08	-0.03	0.9568	75.76	0.0723	0.9994	71.41

由表3可以看出无论是空白样,还是酸碱改,二级动力学拟合度均高于相应一级动力学拟合度,分别高出0.0213和0.0426。活性炭对水中苯酚吸附能力的增强不再只是因水中苯酚浓度的增大而变得显著,而是可能与苯酚浓度增大后造成的溶液pH变化变得显著有关,因为苯酚作为酸性物质,在溶液中的含量越高,溶液的酸度就越大,溶液pH会相应发生变化,该变化可能会对活性炭表面官能团的特性产生影响,进而影响活性炭对溶液中苯酚的吸附。总之,常温下,当水中苯酚质量浓度与200 mg/L相差不大时,宜用拟二级动力学描述木质活性炭吸附水中苯酚的过程。

3 结论

- (1)木质活性炭酸碱改性后其表面灰分含量降低了7.5%,有利于提高活性炭吸附能力。
- (2)改性后活性炭表面累积双键($=C=C=C=$)和三键($-C\equiv C-$)官能团增多,双键中 $N=O$ 受改性影响较其它双键小得多。
- (3)常温下,二级动力学模型能更好地模拟木质活性炭对水中苯酚的吸附过程。

参 考 文 献

- [1] Kicharo Hall C. The preparation and properties of activated carbons modified by treatment with phosgene or chlorine[J]. Carbon, 1992, 30(2): 173-176.
- [2] Chingombep, Sahab, Wakeman R J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon[J]. Carbon, 2005, 43: 3132-3143.
- [3] Chun Y Y, Arouamk, Daudwma W. Review of modification of activated carbon for enhancing contaminant uptake from aqueous solutions [J]. Separa Purific Technol, 2007, 52: 403-415.
- [4] 刘宏燕. 椰壳基活性炭改性及其对 Pb^{2+} 的吸附性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.

- [5] 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[J]. 环境科学,2008,29(2):349-354.
- [6] 单晓梅,朱书全,张文辉,等. 氧化法改性煤基活性炭和椰壳活性炭的研究[J]. 中国矿业大学学报,2003,32(6):729-735.
- [7] 曹其华,冯安组. 煤中灰成分对活性炭吸附性能的影响[J]. 煤化工,1991,54(1):8-11.
- [8] 王大春,童仕唐,张海祿,等. 高质量煤基活性炭炭化料的制备研究进展[J]. 湖北科技大学学报,2003,26(3):251-253.
- [9] 王启宝,任瑜霞,解强. 超低灰煤制备优质活性炭的研究[J]. 黑龙江矿业学院学报,1999,9(1):1-3.

Study on Kinetics of Wooden Activated Carbon Modified by Acid and Alkali Continuously and Its Adsorption of Phenol in Water

SHANG Xiaofu¹, LIU Yana², JIANG Jiachao¹, CHENG Yuting²

(1. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221000, China; 2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China)

Abstract: In order to understand adsorption mechanism of phenol in water with wooden activated carbon pre and post modified by acid and alkali, here dealt the wooden activated carbon with Hydrochloric acid(12 mol/L) and sodium hydrate(1 mol/L) in turn. Then, mensurated the changes of activated carbon surface ash content and analysed by FR-IT, moreover, adsorption kinetics of phenol in water with wooden activated carbon pre and post modified was studied. The results showed that surface ash content of activated carbon reduced by 37.5% after modification; accumulated double bonds ($=C=C=C=$) and triple bonds($-C\equiv C-$) of surface functional groups increased; under normal temperature, the second order kinetic can better describe the adsorption process of phenol in water with wooden activated carbon.

Keywords: activated carbon; phenol; modified by acid and alkali; adsorption kinetics