

活性炭纤维吸附水中酚及脱附条件实验研究

董茹

(西宁生产力促进中心,青海 西宁 810001)

摘要:化工、医药等行业排出的含酚废水对环境造成的污染十分严重,其废水的处理日益受到重视。活性炭纤维(Activated Carbon Fibers, ACF)作为一种新型吸附材料,其具有的大比表面积、丰富微孔结构等特点,使其吸附过程效率高。并且其吸附操作设备具有简单、方便、能耗低等优点,从而使该吸附法成为近年来一种快速发展的废水处理方法。本研究通过静态条件下的吸脱附性能研究,研究了 ACF 吸附水中酚的规律,确定了最佳的吸附时间为 4 h,水溶液 pH 为弱酸性及低温有利于吸附的结果,得到了准确的平衡吸附量;找到了合适的 ACF 脱附再生剂 NaOH,并测试出其多次再生的利用率。

关键词:活性炭纤维;酚类化合物;吸附;再生

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)03-0054-05

1 引言

苯酚及其硝基、氯代等衍生物均是重要的工业有机化合物,被广泛用作防腐剂、农药、杀虫剂和灭菌剂等,但酚类化合物作为一种原型质毒物,其如果与生物活体的蛋白质结合将使其变性,从而引发生物组织的损伤和坏死,最终导致生物中毒。在众多介质中,水体是最易受酚类污染物污染的环境介质。近几年来,这类化合物对环境的影响已引起了广泛的关注。因此含酚废水的处理方法一直是水处理研究中备受关注的课题^[1-2]。

目前常见的除去水中酚的方法有很多,如蒸汽脱酚法、萃取法、焚烧法、吸附法和膜处理法,生物降解法及光催化降解法等。其中吸附技术由于其设计简单、操作方便和较容易再生,且能从废水中富集分离有机污染物,实现废物资源化,因而得到较广泛应用。在众多吸附材料中,活性炭是一种具有多孔结构和大的内部比表面积的材料,被世界各国广泛地应用于污

水及废气的处理、空气净化、回收稀有金属及溶剂等环境保护和资源回收等领域^[3-4]。活性炭纤维(Activated Carbon Fibers, ACF)是随着炭纤维工业发展而开发的新一代多孔吸附材料。作为继粉末活性炭(PAC)、粒状活性炭(GAC)后出现的活性炭家族第三代产品,由于活性炭纤维具有比表面积大、微孔丰富、孔径小且分布集中,吸附量大,吸附速度快,吸附能力强,再生容易,工艺灵活性大等多重优点,近年来以其作为吸附材料的吸附法得到广泛研究。

本实验利用活性炭纤维做为吸附材料,研究了 ACF 静态吸附苯酚的过程,考查了吸附时间、水溶液 pH 及温度对吸附的影响,测定了平衡吸附量,研究了 ACF 脱附再生剂的影响。

2 实验部分

2.1 ACF 预处理

将 ACF(布状)剪成长宽约为 1 mm 的碎块,装入 500 mL 大烧杯中,置于电热炉上加去

收稿日期: 2012-07-16; 修回日期: 2012-07-20

作者简介: 董茹(1970-),女,助理研究员,主要从事科技项目研究与咨询工作。

离子水升温至沸,并不断用玻璃棒搅拌,持续30 min,蒸煮完成后静置冷却至室温,滤出ACF。重复操作5次,以充分除去ACF表面的灰尘与杂质。清洗完毕后,将ACF装入大烧杯中置于烘箱中于120℃下烘24 h至其质量不再发生变化。

2.2 酚的配制、标定和测定

称取苯酚2.15 g配成500 mL溶液以上酚溶液储存在棕色瓶中,置于冰箱内稳定一个月后进行浓度标定,并将标定好的酚储备液用蒸馏水稀释成所需要的浓度后进行吸附实验。

利用碘量法标定储备液浓度,利用紫外吸收标准曲线法测定苯酚含量。具体是在50 mL容量瓶中稀释出一系列浓度的酚溶液,调节pH值为11.00,分别于287 nm,293 nm,305.5 nm波长处,用光程为10 mm的石英比色皿,以pH为11.00的碱液为参比,测其吸光度。

2.3 静态吸附实验

取15.00 mL浓度为2.00 g/L已调pH的苯酚溶液于50 mL锥形瓶中,加入0.1000 g ACF,置于气浴恒温振荡器中,调节温度为20℃,转速为170 r/min,振荡吸附8 h,取上层清液用紫外可见分光光度计测定残余酚的浓度。

分别考查酚溶液pH值为2.50、5.50、7.00、9.00、12.50、13.00下ACF对苯酚的吸附效果。

取15.00 mL浓度为2.00 g/L的苯酚溶液于50 mL锥形瓶中,加入0.1000 g的ACF,置于气浴恒温振荡器中,调节温度为20℃,转速为170 r/min,振荡不同时间后,取上层清液用紫外可见分光光度计测定残余酚的浓度。分别考查吸附时间为10 min、20 min、30 min、40 min、60 min、90 min、120 min、240 min下ACF对苯酚的吸附效果。

配制15.00 mL浓度分别为187.00 mg/L、280.57 mg/L、406.40 mg/L、1122.30 mg/L、2244.52 mg/L、3179.74 mg/L、3740.87 mg/L、4108.37 mg/L的酚溶液于50 mL锥形瓶中,分别加入0.1000 g ACF,置于气浴恒温振荡器中,调节转速为170 r/min,在不同温度下振荡吸附4 h后,取上层清液测定残余酚的浓度,计算吸附量并作出不同温度下的吸附等温线。分

别考查温度在20℃、30℃、40℃下ACF吸附苯酚的等温吸附情况。

2.4 脱附实验

1) 饱和ACF的制备 取15.00 mL浓度为2.00 g/L的苯酚溶液于50 mL锥形瓶中,加入0.1000 g的ACF,置于气浴恒温振荡器中,于20℃,转速为170 r/min条件下,振荡吸附4 h后测定残余酚的浓度,计算出单位质量ACF的吸附量 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),滤出ACF并保存于100 mL小烧杯中,平行制备5份作备用。

2) 脱附再生 以一定浓度NaOH为脱附剂,取15.00 mL于50 mL锥形瓶中,加入0.1000 g吸附饱和的ACF,置于气浴恒温振荡器中,于20℃,转速为170 r/min条件下,振荡4 h,滤出ACF,以去离子水冲洗至洗脱液pH值达7.00,于120℃烘干4 h至其质量不再变化。分别考查质量分数为2%、3%、4%、8%、10%的NaOH作脱附剂ACF的再生效果。

3 结果与讨论

吸附是发生在两相存在的情况下,在该相中所溶解的溶质,在相与相的界面附近出现浓度与相内部不一样的现象。被吸附的物质称为吸附质,吸附的物质称为吸附剂。

3.1 静态吸附

1) pH的影响 在20℃条件下,分别考查pH值为2.50、5.50、7.00、9.00、12.50、13.00下ACF对苯酚的吸附效果,结果见图1。

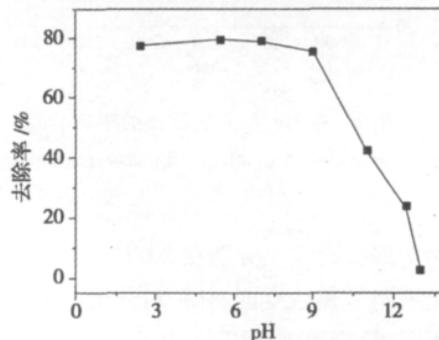


图1 pH值对去除率的影响

Fig.1 Removal ratio affected by pH

由实验结果可知,溶液的 pH 对 ACF 吸附水中酚有显著影响。当 pH 值在 2 到 7 范围内即酸性及中性条件下,苯酚主要以分子形式存在于水溶液中,ACF 对苯酚的吸附量基本保持不变,pH 的影响可忽略。pH 在 9 到 13 范围内即碱性条件下,随着碱性的不断增强,ACF 对苯酚的吸附量不断减少,当 pH 值为 13.00 时,去除率为 2.81%,ACF 对苯酚的吸附量极少。分析认为,当溶液随着 pH 值的增大,ACF 表面的负电性增强,而苯酚在 pH 大于 7 的碱性条件下几乎完全电离,水解为带负电的阴离子,带负电的 ACF 表面与带负电的阴离子间产生静电斥力。因此,ACF 对以分子形式存在的苯酚的吸附能力远大于以阴离子形式存在的苯酚,所以当溶液变为碱性时,ACF 对苯酚的去除率急剧下降。

2) 吸附时间的影响 在 20 °C 条件下,分别考查吸附时间为 10 min、20 min、30 min、40 min、60 min、90 min、120 min、240 min 下 ACF 对苯酚的吸附效果,结果见图 2。

由实验结果可知,ACF 对苯酚的吸附速率极快,吸附 30 min 后,就基本达到平衡。这是由于 ACF 表面有大量的微孔且孔隙直接开口于表面,使 ACF 具有对小分子物质吸附容量大、吸附速率快的优点。

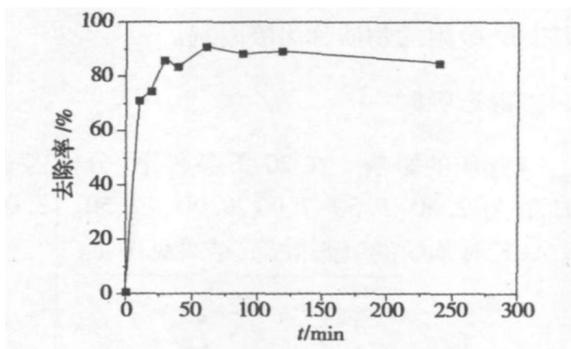


图 2 吸附时间对去除率的影响

Fig. 2 Removal ratio affected by absorption time

3) 等温吸附线 分别在 20 °C、30 °C、40 °C 下测定不同平衡浓度时 ACF 对苯酚的吸附量,得到不同温度下的吸附等温线,结果见图 3。

由实验结果可知,ACF 对酚类化合物的平衡吸附量随平衡浓度的增加而增大,在比较低

的平衡浓度范围内其增长较快,随着平衡浓度的不断增大,平衡吸附量的增长趋势逐渐平缓,当溶液平衡浓度达到某一程度时,一定质量 ACF 的平衡吸附量将达到饱和而不再增加。

由图可知,随着温度的升高,ACF 对酚类化合物的吸附量呈下降趋势,说明低温有利于 ACF 对酚类化合物的吸附,由此可推断吸附过程为放热过程。

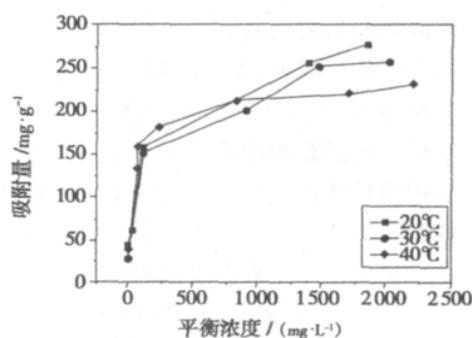


图 3 ACF 对苯酚的吸附等温线

Fig. 3 Absorption isotherms of ACF to phenol

吸附等温线可以描述吸附质与吸附剂之间的相互作用,因此在吸附剂使用条件的优化中起着重要作用。目前已有多种吸附模型,本研究分别用 Langmuir 与 Freundlich 吸附模型对实验数据进行拟合,其吸附等温式的表达式如下。

Langmuir 等温式:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_a \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$$

式中 q_m 为最大吸附量,单位为 mg/g; K_a 为平衡常数,它的值与吸附质和吸附剂之间的亲和力相关联。Langmuir 等温式在物理吸附和化学吸附中是最简单也是最有效的方程式,其模型主要假设吸附质在吸附剂固体表面为单分子层吸附,表面上各个吸附位置分布均匀,发生吸附时焓变相同,这个模型已经成功应用于很多单分子层吸附过程。

Freundlich 等温式:

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e$$

式中 n 、 K 为 Freundlich 常数。Freundlich 吸附等温式是根据实验规律总结得出的,适用于化学吸附和物理吸附,它在描述稀释水溶液

中的吸附过程等问题中得到了广泛应用。

对不同温度的吸附等温线分别进行 Langmuir 方程与 Freundlich 方程的拟合, 得到相关参数见表 1。由拟合结果来看, Langmuir 方程拟合的相关系数 R^2 大都在 0.92 以上, 而 Fre-

undlich 方程拟合的相关系数 R^2 大都在 0.90 以下。由此可推测, ACF 对苯酚的吸附过程较符合 Langmuir 单分子层吸附模型, 在其孔结构中, 吸附质分子表现为逐层吸附的特点。

表 1 ACF 吸附等温线方程拟合参数和相关系数

Table 1 Fitting parameters and correlation coefficients of the ACF absorption isotherms

吸附质	温度/ °C	Langmuir			Freundlich		
		$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_a / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	KF	R^2
苯酚	20	282.839 4	0.009 7	0.951 5	3.446 0	31.405 1	0.842 8
	30	247.618 0	0.015 4	0.936 0	3.990 0	38.898 2	0.968 1
	40	221.579 2	0.020 9	0.979 2	4.502 9	44.536 6	0.805 0

表 2 ACF 再生情况

Table 2 Recycling of ACF

脱附剂	原样吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	一次再生 吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	再生率/ %	二次再生 吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	再生率/ %	三次再生 吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	再生率/ %
2% NaOH	223.33	204.10	91.39	175.72	78.68	170.10	76.16
无水乙醇	218.48	204.00	93.37	190.87	87.36	189.20	86.60
高温去离子水	215.83	169.26	78.42	130.37	60.40	130.82	60.60

3.2 脱附再生

分别考查 2% NaOH 溶液、无水乙醇、高温去离子水为脱附剂对吸附达饱和 ACF 的静态脱附再生效果, 再生情况见表 2。

由表可知, 无水乙醇脱附再生效果较好, NaOH 次之, 高温去离子水效果较差, 但考虑到无水乙醇应用于工业生产成本过高, 因而选择以 NaOH 作为脱附剂较为合适。

以一定浓度 NaOH 为脱附剂, 由不同脱附

时间及脱附温度的实验考察结果可知: 脱附时间越长, 脱附效果越好, 脱附 8 h 后, 脱附率趋稳; 高温有利于脱附, 说明脱附过程为吸热过程。但脱附时间及脱附温度对脱附效果的影响较小, 不是主要因素, 因而本研究重点考查了不同质量分数的 NaOH 对脱附效果的影响, 分别考查以质量分数分别为 2%、3%、4%、8%、10% 的 NaOH 溶液为脱附剂在 40 °C, 脱附时间为 8 h 条件下的脱附再生情况, 结果见表 3。

表 3 不同质量分数 NaOH 脱附再生效果

Table 3 Recycling effect of different mass fractions of NaOH after desorption

NaOH 质量分数	一次再生利用率	二次再生利用率	三次再生利用率	四次再生利用率
2	92.25	97.16	85.75	84.6
3	91.74	99.37	86.51	87.5
4	92.08	90.60	82.75	81.6
8	62.70	-	-	-
10	57.56	-	-	-

由表 3 可知, 3% NaOH 的脱附效果最好, 多次脱附再生后的 ACF 利用率依旧在 85% 以上。

结 论

1) 通过 ACF 对水中酚类化合物的静态吸附研究, 可知 ACF 吸附酚类物速率快, 在 30 min 后吸附即可达平衡, 吸附量大, 对苯酚的吸附量最高可达 $280 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; ACF 对于水中的酚类物在酸性及中性条件下以吸附为主, 在碱性条件下以脱附为主; 吸附过程为放热过程, 高温不利于吸附而有助于脱附。通过对吸附等温线的拟合, 发现其吸附过程较符合 Langmuir 吸附模型。

2) 通过对 ACF 的静态脱附研究, 发现乙醇及热碱溶液具有良好的脱附效果, 一次再生率

均在 90% 左右。考虑到工业应用价值, 进一步研究了热碱溶液的脱附效果, 发现 3% 的 NaOH 在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下脱附 8 h 后, 得到的再生 ACF 吸附效果较好, 且可多次再生。

参考文献:

- [1] 姜军清, 陆晓华. 活性炭纤维处理含酚废水的研究[J]. 江苏环境科技, 2001, 14(1): 1-3.
- [2] 蔡巧巧, 胡中华. 生物活性炭纤维处理苯酚模拟废水的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2006, 31(5): 15-18.
- [3] 张春山, 邵曼军. 活性炭材料改性及其在环境治理中的应用[J]. 过程工程学报, 2005, 5(2): 223-227.
- [4] 蒋剑春. 活性炭应用理论与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 10-11.
- [5] 孙斌斌. 活性炭纤维的制备及吸附有机污染物的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [6] 张会平, 钟辉, 叶李芝, 等. 苯酚在活性炭上的吸附与脱附研究[J]. 化工科技, 1999, 7(4): 35-38.

An Experimental Study on Phenols Compounds Adsorption-desorption by Activated Carbon Fibers

DONG Ru

(Productivity Promoting Center of Xining, Xining 810001, China)

Abstract: The phenols wastewater pollution from chemical and pharmaceutical industry on environment becomes serious. Activated carbon fibers(ACF) as a new kind of fibrous adsorbent has been on excellent candidate for waste water treatment due to its specific surface area, pore diameter, pore size distribution and cellular structure, and it's adsorption equipment is simple and low energy consumption. In this study, adsorption-desorption of ACF and regular pattern of phenols were explored under static condition. The results indicate that 4 h adsorption time, faintly acid and low temperature promote the adsorption, and obtaining the exact equilibrium adsorption capacity. NaOH was confirmed to be an efficient desorption regeneration agent.

Key words: ACF; Phenols; Adsorption; Recycling