

改性活性炭毡电吸附污水中的 Zn^{2+}

梁宏旭¹,赵新坤¹,宋彬¹,孙倩倩¹,焦高杰²,郑纪勇^{2,3},余雕^{2,3*} (1.西北农林科技大学资源环境学院,陕西杨凌 712100; 2.西北农林科技大学水土保持研究所,陕西杨凌 712100; 3.中国科学院教育部水土保持与生态环境研究中心,陕西杨凌 712100)

摘要: 用 20%硝酸改性活性炭毡,利用扫描电镜和傅里叶红外光谱等技术对其改性后的结构进行了表征;利用改性活性炭毡作为吸附电极,进一步研究了其应用于电吸附的除盐效果和影响因素.结果表明,改性后的活性炭毡上的羰基和羧基增多,比表面积增大了 32.2%,平均孔径提高了 2.5%,微孔体积增大了 23.1%.在电压为 1.2V,pH 值为 6~8,极板间距为 5mm 时电吸附装置对水中 Zn^{2+} 的吸附效果最优,动力学分析表明改性活性炭毡吸附 Zn^{2+} 更符合准二级动力学方程,吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附模型,除此以外,电吸附循环实验表明用 20%硝酸为再生液,通过电极反接,改性活性炭毡的再生率>74%,说明在电吸附 Zn^{2+} 过程中改性活性炭毡具有良好的再生性.

关键词: 改性; 活性炭毡; 锌离子; 电吸附; 再生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)04-1336-10

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2018.0159

Electrochemical adsorption of Zn^{2+} in wastewater by modified activated carbon felt. LIANG Hong-xu¹, ZHAO Xin-kun¹, SONG Bin¹, SUN Qian-qian¹, JIAO Gao-jie², ZHENG Ji-yong^{2,3}, SHE Diao^{2,3*} (1.College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2.Institute of Soil and Water Conservation, Agricultural and Forestry University of Science and Technology, Yangling 712100, China; 3.Research Center of Soil and Water Conservation and Ecological Environment, Ministry of Education, Chinese Academy of Sciences, Yangling 712100, China). *China Environmental Science*, 2018,38(4): 1336~1345

Abstract: In this paper, the activated carbon felt was modified by 20% HNO_3 and its structure was characterized by SEM and FTIR. The modified active carbon felt was used as the adsorption electrode to study desalination effect and influencing factors further. The results showed that the carbonyl and carboxyl groups on active carbon felt increased, the specific surface area, the average pore size and the micropore volume enhanced by 32.2%, 2.5%, and 23.1%, respectively. The adsorption effect of Zn^{2+} was optimal in water when the voltage was 1.2V, pH was 6~8, and the electrode spacing was 5mm. The kinetic analysis showed that Zn^{2+} was adsorbed by modified activated carbon felt more closed to the quasi-two-stage kinetic equation, and the adsorption isotherms followed the Langmuir model. Moreover, the results of recycling experiment indicated that regeneration rate of modified activated carbon felt was more than 74% by using 20% HNO_3 as the regeneration solution. This explained that modified activated carbon felt had a good reproducibility in the adsorption process of Zn^{2+} .

Key words: modification; activated carbon felt; zinc ion; electric adsorption; regeneration

许多行业所排放的废水中均含有锌离子,研究表明,如果一个人体内锌含量过高,将会抑制体内吞噬细胞的工作,引起多种疾病与并发症,严重时甚至会引发死亡^[1-2].一般含锌污水处理的方法包括:共沉淀法、反渗透法、萃取法、离子交换法、生物处理法、催化法及吸附法等^[3-11].其中应用最广泛的是吸附法,但由于该方法受到吸附剂的吸附量和有限的吸附速率,再生费用较高等

因素的限制^[12-16],致使其在工业应用中具有一定的局限性.

电吸附技术通过施加直流电压,改变活性炭的表面电性,污水中待处理的离子会在装置中

收稿日期: 2017-09-14

基金项目: 国家科技支撑计划子课题(2015BAC01B01);国家重点研发计划项目第二课题(2016YFC0501702)

* 责任作者, 副研究员, diaoshe888@163.com

阴、阳极之间受到电场力的作用,离子向相反电荷的电极移动,从而被电极吸附,储存在电极表面的双电层中,实现了水的除盐及净化^[17-20].电吸附装置的电极必须具有较大的表面积和良好的导电性能,一般材料有:活性炭、活性炭纤维、炭气凝胶、炭纳米管等.活性炭类材料均具有良好的性能^[21],其中炭纳米管和炭气凝胶的除盐性能较好^[22-29],已经被用于气体吸附,但价格昂贵^[30].而活性炭纤维加工成的活性炭毡具有比活性炭更强的吸附能力,而且质轻,微孔极丰富,并有一定的形状,是用于水质净化器的理想吸附剂^[31-32].国内外大多将活性炭毡用于气体吸附,本研究将活性炭毡用于水体中污染离子的吸附,为以后的相关研究提供参考.研究表明将活性炭毡用 20% 硝酸改性处理后作为电极可以改善其导电性能^[33].本文以 20% 硝酸改性后的活性炭毡作为电吸附装置的电极,对其结构进行表征,探究改性后的活性炭毡对目标污染物的吸附性能.以 Zn^{2+} 为目标污染物,探究了 pH 值等因素对活性炭毡电吸附 Zn^{2+} 性能的影响,并建立电吸附动力学模型及电吸附等温模型,研究了电极对实际含锌离子废水的电吸附除锌效果.

1 材料与方 法

1.1 试验材料与试剂

碳毡(A.R,南通森友炭纤维有限公司)、光谱纯金属锌、重铬酸钾、硝酸(优级纯)、20%(w/v)硝酸、磷酸、氢氧化钠等.

1.2 试验方法与仪器

1.2.1 试验仪器 Quanta 200 型场发射扫描电镜(FEI 公司)、ASAP2020 型吸附分析仪(Mieromeritics 公司)、IRPrestige-21 型傅立叶红外光谱仪(日本岛津公司)、WFX-120B 型火焰原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司)、Rigaku Ultima IV 型 X-射线粉末衍射仪(日本理学公司)、BT224S 电子分析天平(Sartorius 公司)、F-Sorb 2400(CE)型比表面积分析仪(北京金埃谱科技有限公司)等.

1.2.2 活性炭毡的改性 将活性炭毡裁剪成 10cm×20cm 的长方形,水洗.量取 1000mL 去离子

水浸渍 2h,然后用去离子水不断冲洗 40min,将冲洗过的碳毡放入盛有 20%(w/v)硝酸的烧杯内,采用恒温振荡器震荡 2h 后用去离子水洗涤,待洗涤液的电导率小于 $10\mu S/cm$ 为止,然后置于恒温干燥箱 $130^{\circ}C$ 烘干 10h,取出后放入干燥器中备用.

1.2.3 电吸附装置的制备 电吸附装置由直流电源、乳胶管、蠕动泵、储液槽、吸附电极(采用改性后的活性炭毡、不锈钢管)共同组成.其中当处理带负电的污染物时不锈钢接负极,脱附再生时,不锈钢接正极.在对 Zn^{2+} 进行处理过程中,锌元素主要以离子形式存在,污染物带正电,活性炭毡电极接负极.实验装置见图 1 和图 2.

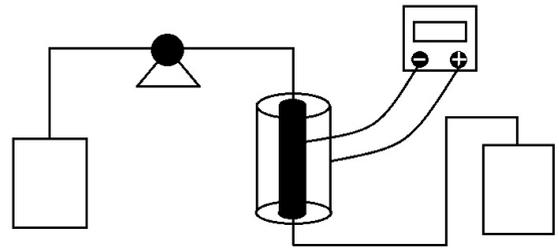


图 1 电吸附装置简图

Fig.1 Diagram of electrosorption device

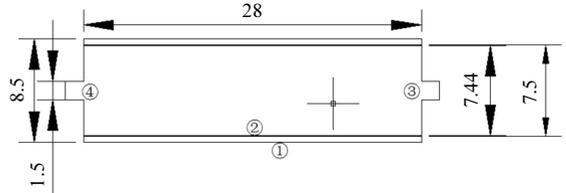


图 2 吸附装置平面图

Fig.2 Plan of electrosorption device

①不锈钢电极②活性炭毡电极③入水口④出水口,单位:mm

1.2.4 试验方法 电吸附试验采用单因素实验的方法.研究 pH(2~10)、 Zn^{2+} 的初始浓度(10~200mg/L)、电压(0.6~1.2V)、极板间距(5~15mm)等因素对除 Zn^{2+} 效果的影响.该部分实验电吸附装置中的电极对数均为一对.

污水中 Zn^{2+} 的测定:实验中采用火焰原子分光光度法测定水中 Zn^{2+} ,利用 1+499 的硝酸溶液配置浓度为 0,0.05,0.10,0.30,0.50,1.00mg/L 的锌

标准溶液.于波长 213.8nm 处进行分光光度测定,扣除空白试剂的吸光度,以锌离子的含量绘制标准曲线图.

活性炭毡的表征:

(1)扫描电镜分析

采用 FEI 公司的 Quanta 200 型场发射扫描电镜,观察改性后活性炭毡的微观形貌.其分析条件为:加速电压 3000V,工作电流 10 μ A,工作距离 2.0~2.5mm.

(2)比表面积和孔结构的测定

将活性炭毡样品在 0.133Pa 下经 105 $^{\circ}$ C 脱气 24h 后,77K 条件下,采用比表面及孔径分布分析仪测定对氮气的吸附、脱附等温线.分别采用 BET、t-plot 和 SF 法计算活性炭毡的比表面积、孔容和孔径的分布.

(3)傅立叶红外光谱分析

采用日本岛津公司生产的 IRPrestige-21 型傅立叶红外光谱仪,测定了改性前后活性炭毡的红外透射谱图,以辨别碳纳米管表面含氧官能团的种类,测试时用光谱纯溴化钾和碳纳米管样品以 1:100 的比例混合,研磨均匀后放入样品池中扫描得到样品红外透射谱图.测定时调节分辨率为 6 cm^{-1} ,每个样品扫描 100 次.

吸附动力学试验:电吸附实验中用浓度为 20mg/L,pH 值为 6 的 Zn^{2+} 溶液在电压为 1.2V,在极板间距为 5,10,15mm,水流速度为 0mL/h 条件下进行,分别在 1,2,3,4,5,6h 时取上清液,过滤(0.45 μm 微孔过滤器)后测定溶液中 Zn^{2+} 的浓度.

吸附热力学试验:配制浓度为 10,50,100,200mg/L,pH 值为 6 的 Zn^{2+} 溶液,分别在 298K,1.2V 电压,水流速度 0mL/h,极板间距为 5mm 条件下电吸附 24h 后,取上清液,过滤(0.45 μm 微孔过滤器)后测定溶液中 Zn^{2+} 的浓度.对实验数据利用 Origin 软件分别进行 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型拟合.

Langmuir 模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b}$$

式中: q_{\max} 为最大理论吸附量,mg/g; b 为 Langmuir 平衡常数; q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_e 为平衡时溶

液浓度,mg/L.

Freundlich 模型:

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; K 为 Freundlich 平衡常数; $1/n$ 为常数; C_e 为平衡时溶液浓度,mg/L.

2 结果与讨论

2.1 对活性炭毡的表征及分析

2.1.1 SEM 分析 由图 3 中的(a)、(b)和(c)可看出,碳毡是由大量形状规整,尺寸相近的不规则纤维杂乱排列起来,其上拥有少量深浅不一的纹理沟槽与不连续不规则的空隙,其断面较为平整、光滑.从图 3 中的(d)、(e)和(f)可以看出改性后碳毡表面更加平整,纵向沟槽更加明显且规则,这种结构的变化有利于增大活性炭毡比表面积,为吸附过程提供更多的吸附位点^[34].

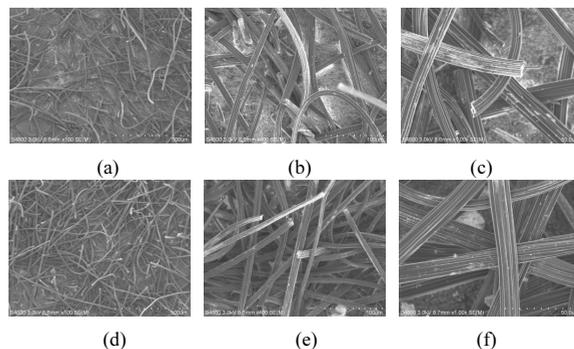


图3 改性前后活性炭毡扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of the carbon felt before modified

(a)(b)(c)为改性前,(d)(e)(f)为改性后

2.1.2 比表面积和孔结构分析 改性前后活性炭毡的氮气吸附/脱附等温曲线见图 4.

由图可知低压区发生的是微孔吸附,曲线迅速上升,且单点密集,并且随着相对压强(P/P_0)的增加,吸附/脱附等温曲线出现了滞留回环.只有在极小相对压力范围内吸附量快速增加,当达到一定压力后吸附量趋于稳定.图 4 表明改性后活性炭毡在 $P/P_0 < 1.0$ 范围内都能保持较好的吸附脱附能力,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出的吸附等温线的分类,等温线接近

IV 型,表现出 H4 型滞留回环,这种类型的吸附等温线说明改性后的活性炭毡中具有大量的微孔结构.并且曲线均有不太明显的拖尾效应,说明活性炭毡中有介孔^[35].

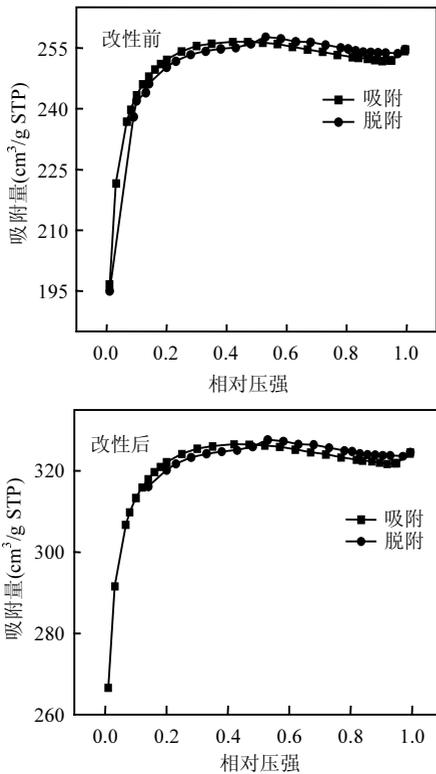


图 4 改性前后活性炭毡吸附脱附曲线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms before and after modified ACF

表 1 改性前后碳毡比表面积孔径分布

Table 1 BET image of carbon felt before and after modified

类型	比表面积 (m ² /g)	平均孔径 (nm)	微孔体积 (cm ³ /g)
未处理的活性炭毡	835.26	2.02	0.26
处理后的活性炭毡	1104.52	2.07	0.32

从表 1 中可知,改性后活性炭毡的比表面积提高了 32.2%,平均孔径提高了 2.5%,微孔体积提高了 23.1%,电镜照片图 3 也体现了这一点.这可能是由于酸处理后打通了一些细小的孔隙,并去除了一些孔隙的灰渣及杂质.同时,高温的活化作

用也增加一些新孔隙并增加了部分空隙的孔容,故提高了活性炭毡的比表面积.

2.1.3 傅里叶红外分析 改性前后活性炭毡的傅立叶红外光谱结果如图 5 所示,未改性活性炭毡的谱图只在 1760, 2360 和 3425cm⁻¹ 处出现吸收峰.在 1700~ 1800cm⁻¹ 出现的羰基吸收峰为 C=O、COOH 或酯基中 C=O 红外特征吸收峰^[36],在 2300cm⁻¹ 处出现的峰为 CO₂^[37];改性后的活性炭毡在 669, 1760,2360cm⁻¹ 处的峰强度发生了变化.表明改性处理过程中碳毡表面 sp³ 杂化的炭增多,缺陷增多^[38].另外,碳毡改性后,含氧官能团震动峰(1760,3425cm⁻¹)明显增强,说明其表面引入了含氧酸性官能团,包括羧基、羟基和羰基,这些基团均是有效的吸附活性位点,能大大提升吸附剂对 Zn²⁺的吸附能力^[39].相较于未改性活性炭毡,改性后的活性炭毡在羰基吸收峰(1760cm⁻¹)处的透光率由 60%变为 46%,也即羰基含量相对提高了 23.3%;在 CO₂吸收峰(2360cm⁻¹)处的透光率由 57%变为 36%,二氧化碳含量相对提高 36.8%;羟基吸收峰(3425cm⁻¹)处透光率由 48%变为 29%,羟基含量相对提高 39.6%.

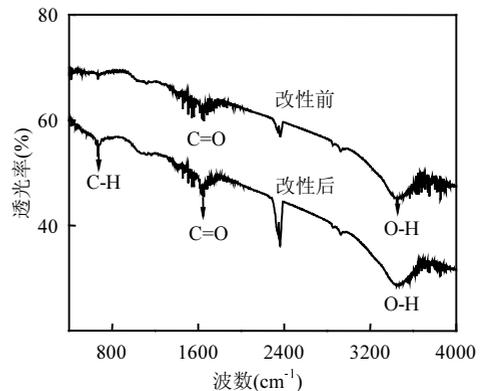


图 5 活性炭毡的 FTIR

Fig.5 FTIR spectra of the active carbon felt

2.2 吸附平衡过程

不同时间下活性炭毡对水中 Zn²⁺电吸附效果见图 6.

活性炭毡对水中 Zn²⁺电吸附的最初过程是比较快速的,6h 后基本达到吸附平衡,吸附量稳定在 7.14mg/g 左右.在吸附的最初阶段,由于溶液

中的 Zn^{2+} 浓度大,碳毡表面的吸附位点较多,因此最初的阶段碳毡对 Zn^{2+} 的吸附速率较快,随着吸附的进行,溶液中的 Zn^{2+} 浓度逐渐降低,同时碳毡表面的吸附点位逐渐减少,吸附速率开始逐渐延缓,当达到 6h 的吸附后,碳毡表面的吸附点位被逐渐占据,碳毡表面对于 Zn^{2+} 的吸附与解吸逐渐达到平衡,因此吸附量不再变化.而在电吸附作用下,溶液中的部分 Zn^{2+} 会强制性的被吸附到碳毡表面,虽然电吸附速率缓慢,但电压的施加拓展了材料的吸附容量,使得活性炭毡对水中 Zn^{2+} 的电吸附效果得到加强.

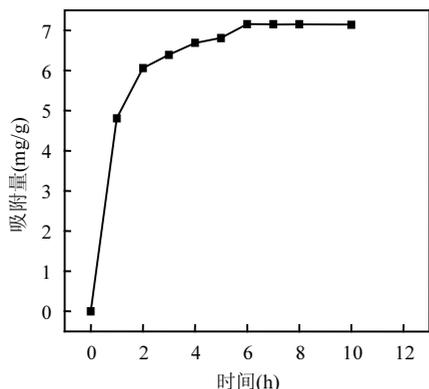


图6 活性炭毡对 Zn^{2+} 的吸附平衡过程

Fig.6 Time image of the ACF absorption equilibrium of Zn^{2+}

2.3 改性活性炭毡吸附水中 Zn^{2+} 的影响因素

试验研究了不同 pH 值、电压、极板间距、水流流速与锌离子初始浓度对活性炭毡吸附水中 Zn^{2+} 的影响.

图 7a 是 pH 值对活性炭毡电吸附水中 Zn^{2+} (10mg/L) 的影响,由图可知,pH 值对活性炭毡电吸附水中 Zn^{2+} 有着明显的影响,在中性环境下其吸附效果最好,pH 值为 6 和 8 时吸附量分别为 7.16 和 7.12mg/g,并且随着 pH 值增加或者减小吸附效果均减弱.这可能是因为酸性条件下溶液中的 H^+ 与 Zn^{2+} 竞争吸附,消耗了大量电荷,导致吸附 Zn^{2+} 数量减少.而在碱性条件下, Zn^{2+} 又开始发生沉淀,胶体带负电^[40],其所受电场力的方向与活性炭毡相反,因此吸附受到抑制,削弱了活性炭毡电极对其的吸附能力.综合上述观点,电吸附

处理含 Zn^{2+} 水时在 pH 值 6~8 条件下较为适宜.

图 7b 是极板间距对活性炭毡电吸附水中 Zn^{2+} (10mg/L) 的影响,由电吸附理论可知,电极上形成的双电层厚度与电极间距有较大关系^[41],由图可知,极板间距为 5mm 时电吸附效果最佳,吸附量达 6.6mg/g,随着极板间距增大,电吸附性能减弱,极板间距 15mm 时的吸附量仅为 4.1mg/g.这可能是由于极板间距越小,电场强度越大,电场力就越大,电吸附装置的吸附力越强,吸附效果越好,并且电极之间离子扩散距离短,传质阻力小,但是极板间距过小容易导致装置短路.而随着极板间距增大,离子的传质阻力增加,而且电场力也会减小,使得 Zn^{2+} 的吸附效果变差.实际应用中在保证不短路的同时尽量选用 5mm 的极板间距.

图 7c 是初始浓度对活性炭毡电吸附水中 Zn^{2+} 的影响,由图可知,随着初始浓度的增大,活性炭毡的吸附量也随之增大,初始浓度为 10,50,100,200mg/L 时的活性炭毡吸附量分别为 7.2,28.0,46.4,87.2mg/g,这是因为一定量的吸附剂,浓度梯度随吸附质的增大而增大,其传质动力也会增大,水溶液中的 Zn^{2+} 与活性炭毡的接触机会也会增加,在与电场力的共同作用下 Zn^{2+} 被活性炭毡捕获.但是,随着初始浓度的增大, Zn^{2+} 的最高去除率会有所降低.因此当处理 200mg/L 的 Zn^{2+} 溶液时在吸附 4h 后就会基本饱和,此时应进行一次脱附实验.

图 7d 为流速对活性炭毡电吸附水中 Zn^{2+} (10mg/L) 的影响.由图可知水流速度的大小对吸附反应时间有着决定性影响,随着流速的增加水中未被吸附的 Zn^{2+} 增加,流速 100mL/h 时处理后的污水中 Zn^{2+} 浓度为 1.57mg/L,流速增加到 600mL/h 后处理后的污水中 Zn^{2+} 浓度为 3.3mg/L,说明流速增大使得 Zn^{2+} 的吸附量减少.这可能是因为流速较大时,装置的内部液体呈湍流状态,离子之间的碰撞削弱了电牵引力,使 Zn^{2+} 不易被活性炭毡电吸附,而在低流速情况下,离子间碰撞几率小,且在电吸附装置内部停留时间延长,增加了 Zn^{2+} 被活性炭毡电吸附的机会,因此在处理较少含量的 Zn^{2+} 溶液时尽量选取 100mL/h 的流速,也即尽量降低污水的流速.

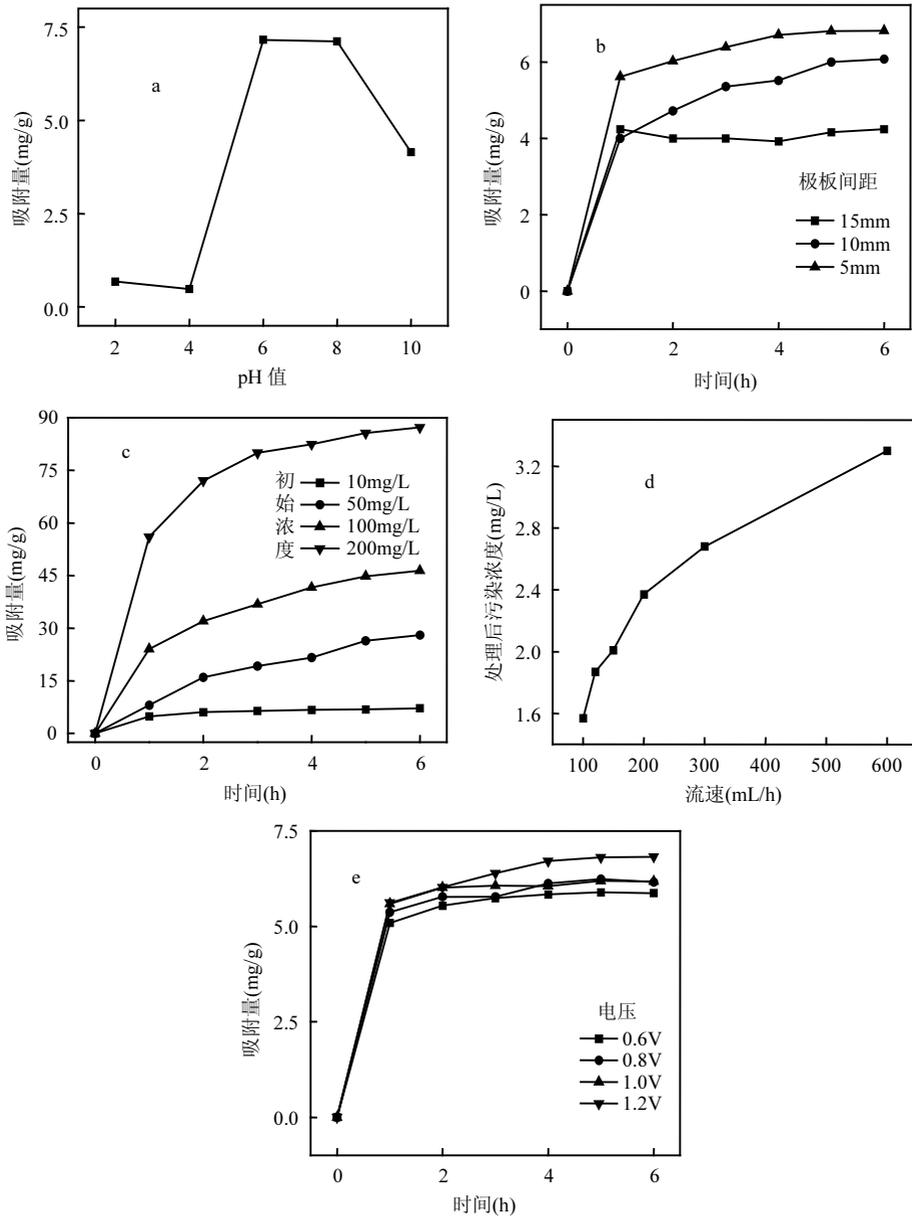


图 7 运行参数对电吸附处理效果的影响

Fig.7 Effect of operating parameters on electro-adsorption treatment

图 7e 是电压对活性炭毡静吸附 Zn²⁺ (10mg/L)的影响,由图 7e 可知,活性炭毡对 Zn²⁺ 的吸附量随着电压的增大而增大,在电压为 0.6V 时,吸附量为 5.87mg/g,而电压 1.2V 时的吸附量为 6.82mg/g,这个现象说明电压增强了活性炭毡对 Zn²⁺的吸附能力,提高了活性炭毡吸附量,延长了活性炭毡的穿透时间^[42],提高了单位活性炭毡的吸附能力.这可能是因为电压增大,其内电场强

度增大,污水中 Zn²⁺所受电场力增大,从而电吸附作用得到加强,导致对目标离子的吸附量增多.

2.4 模型拟合

2.4.1 动力学模型拟合 由影响因素分析可知,电压和极板间距是影响活性炭毡电吸附 Zn²⁺的主要因素.所以,改变电压与极板间距对于提高电吸附效果起着非常重要的作用,但是相较于改变电压大小,改变极板间距则更为经济,因此对不同

极板间距条件做准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合,拟合结果见图8.

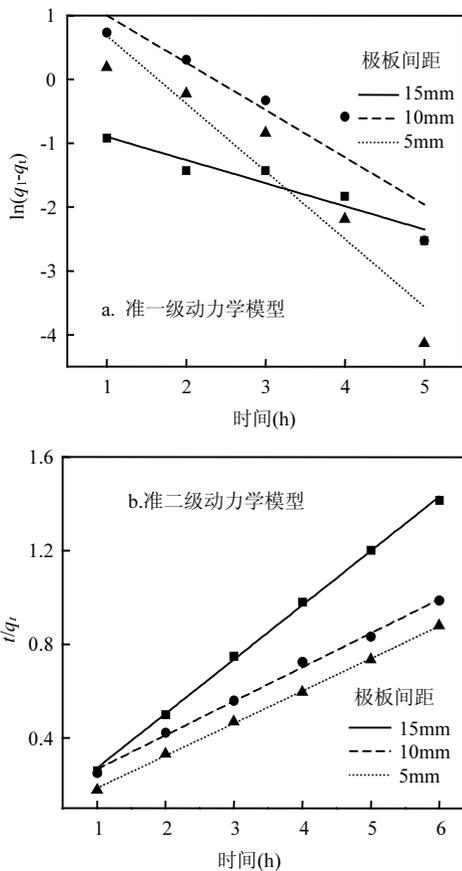


图8 不同极板间距,活性碳毡对 Zn²⁺电吸附的动力学方程拟合结果

Fig.8 Different plate spacing, dynamics equation fitting of ACF electrosorption Zn²⁺ results

q_1 为平衡时吸附容量, q_t 为 t 时刻的吸附容量

表2 活性碳毡电吸附 Zn²⁺的准一级动力学方程拟合参数
Table 2 First order kinetics equation of electrosorption Zn²⁺

极板间距 (mm)	q_e (mg/g)	q_1 (mg/g)	K_1	R^2
15	4.24	0.58	-0.3622	0.8873
10	5.61	5.70	-0.7041	0.8251
5	6.82	5.72	-1.063	0.8809

由图 8a、8b 及表 2、表 3 可知,准二级动力学模型拟合结果的相关系数(R^2)值较高,电吸附准二级动力学模型对实验数据的拟合要高于准

一级动力学模型,且 q_2 也远远比 q_1 更接近于实测的 q_e 值,由表 2 和表 3 可见,平衡吸附量 q_e 随着温度增加而增加,随着极板间距的减少而增加; k_2 随着温度的增加而减小,随着极板间距的增加而减小,即达到吸附所需的时间越长.这个现象说明活性炭毡吸附 Zn²⁺是一个复杂的化学吸附过程,而因为二级模型包含了吸附的所有过程,所以准二级动力学更能全面反映活性炭毡电极吸附离子的动力学机制.

表3 活性碳毡电吸附 Zn²⁺的准二级动力学方程拟合参数
Table 3 Secondary order kinetics equation of ACF electrosorption Zn²⁺

极板间距 (mm)	q_e (mg/g)	q_2 (mg/g)	K_2	R^2
15	4.24	4.30	1.3906	0.9983
10	5.61	6.89	0.2599	0.9961
5	6.82	7.24	0.4474	0.9995

2.4.2 吸附等温模型拟合 在 298K 条件下,研究活性炭毡对 Zn²⁺的电吸附等温线并用 Langmuir 和 Freundlich 等温静吸附等温模型线性拟合,由于水中的 Zn²⁺浓度一般低于 300mg/L,因此实验 Zn²⁺浓度最大为 300mg/L.吸附等温模型拟合结果见图 9,图 10 和表 4.

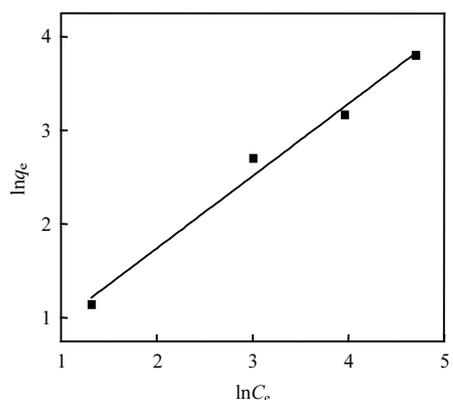


图9 活性碳毡对 Zn²⁺的吸附等温模型拟合
Fig.9 Model image of ACF adsorption isothermal for Zn²⁺

由图 10 和表 4 可知,Freundlich 等温吸附模

型对活性炭毡去除 Zn²⁺电吸附平衡实验数据进行拟合优于 Langumir 模型,因此 Freundlich 模型可以较好地描述活性炭毡对 Zn²⁺的吸附行为.这说明在活性炭毡表面发生的是多分子层吸附.在 Freundlich 等温吸附模型中, $n=1.8$ 为优惠型吸附,也说明在活性炭毡表面发生的是多分子层吸附.本研究的溶液 pH 值为 6,此时活性炭毡表面带负电荷,目标污染物本身为阳离子,存在静电引力,如果对活性炭毡上施加一个负电压,增强了活性炭毡表面的电荷量,在电场力作用下,吸附容量将会显著提高.该现象说明通过施加外部电压可以提高活性炭毡电极的吸附容量,增强活性炭毡对 Zn²⁺的吸附效果.

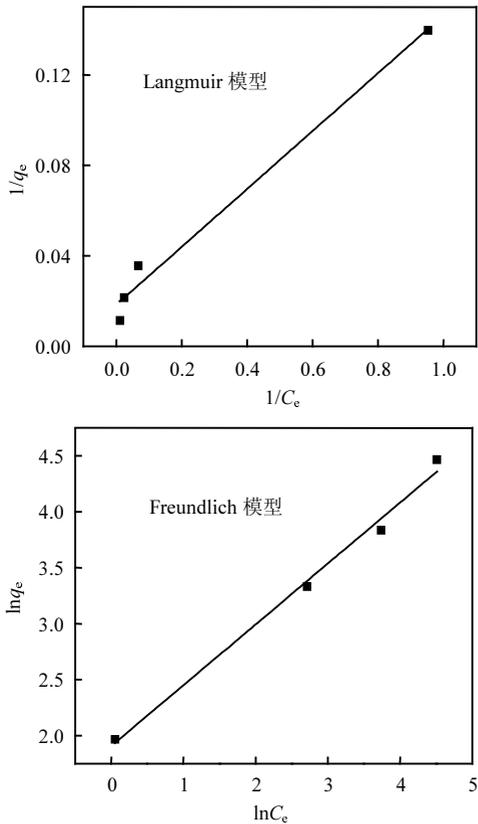


图 10 电吸附 Zn²⁺等温模型线性拟合

Fig.10 Linear fitting of the ACF electrosorption model Zn²⁺

2.4.3 颗粒内扩散模型拟合 在前360min内采用颗粒内扩散模型对不同初始浓度的吸附曲线进行分段拟合,拟合结果见表 5 和图 11.

表 4 活性炭毡电吸附 Zn²⁺的 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合

Table 4 Model images of Freundlich and Langmuir, ACF electrosorption Zn²⁺

吸附等温模型	拟合方程		相关系数	
Freundlich	$y=0.5435x^{1.9114}$	$n=1.8$	$K_f=6.80$	$R^2=0.9988$
Langmuir	$y=0.1288x^{0.0124}$	$q_m=80$	$K_l=0.13$	$R^2=0.9799$

表 5 活性炭毡电吸附 Zn²⁺的颗粒内扩散模型拟合

Table 5 Model of internal diffusion of Zn²⁺ electrostatic sorption in ACF

初始浓度 (mg/L)	K_{i1}	R^2	K_{i2}	R^2
10	0.2847	0.8807	0.1344	0.8181
50	2.0006	0.9438	1.8533	0.8765
100	2.2692	0.9905	1.3860	0.9491
200	4.2698	0.9732	1.3860	0.9491

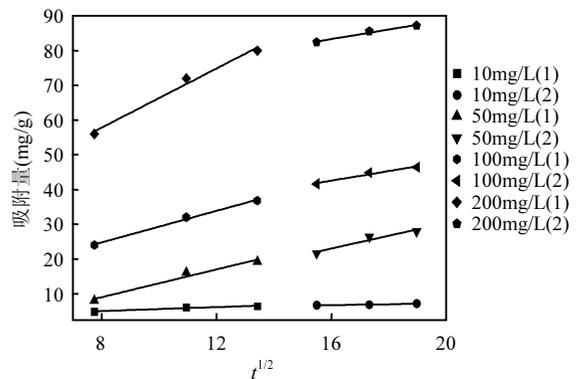


图 11 活性炭毡电吸附 Zn²⁺的颗粒内扩散模型拟合

Fig.11 Model of internal diffusion of Zn²⁺ electrostatic sorption in ACF

(1)为扩散第一阶段,(2)为扩散第二阶段

由图 11 与表 5 可知,线性拟合图像未通过原点,说明吸附过程是由内扩散与膜扩散共同控制的.在前 180min,吸附速率较高,此时为表面扩散阶段,主要是由颗粒内扩散步骤控制.此时溶液浓度高,传质推动力也高,因此吸附速率较快,而且随着污染物初始浓度的增加,其传质推动力也增加,吸附越快,其 K 值越大.在 180min 后,活性炭毡吸附位点逐渐饱和,溶液浓度也逐步降低,内扩散

阻力增大,此时是由膜扩散和内扩散共同控制的。最后阶段,吸附位点饱和,吸附质浓度也降低,吸附基本达到稳态^[43]。

2.5 电吸附脱附再生循环

为了研究活性碳毡电极电吸附 Zn^{2+} 的能耗,设定电压为 1.2V,pH 值为 6.0, Zn^{2+} 初始浓度 10mg/L 的条件下进行电吸附处理,达到平衡后,将电极电压反接,电压不做改变,进行电脱附再生实验,连续循环多次,实验结果如图 12 所示。

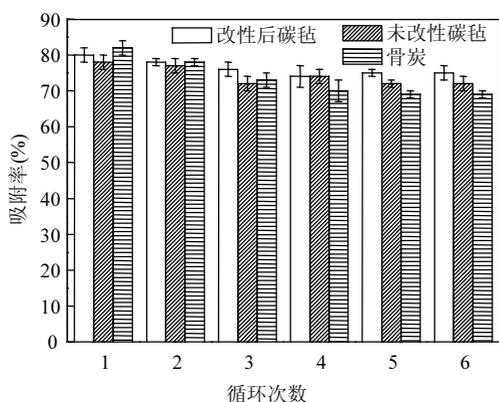


图 12 Zn^{2+} 的吸附性能随循环次数的变化

Fig.12 The change of Zn^{2+} adsorption with the number of recycling use

由图 12 可知,改性活性碳毡经过 6 次电吸附电脱附循环后,电吸附效果基本没有发生改变,吸附容量仍然是初次吸附容量的 74% 以上,说明活性碳毡有很好的再生性能。而未改性的活性碳毡吸附强度低于改性后的活性碳毡,稳定在 72% 左右。骨炭初次吸附强度大于改性活性碳毡,但是其随着吸附再生次数的增多,吸附强度下降很快,其再生效果较差,6 次再生后稳定在 69% 左右。所以,用改性活性碳毡作为电极对 Zn^{2+} 电脱附的方式进行脱附再生是可行的,在实际应用中可降低处理成本。

3 结论

3.1 用 20% HNO_3 处理过得活性碳毡,其比表面积、平均孔径和微孔体积均有一定程度的增加,并且改性后活性碳毡上羧基与羰基数目增多,为

吸附过程提供了更多的吸附位点。

3.2 以改性后的活性碳毡为电极吸附水中 Zn^{2+} ,其最佳工作条件 pH=6~8,极板间距 5mm,电压 1.2V。

3.3 研究发现以 20% HNO_3 为再生液,采用倒极的加电方式,经过多次吸附再生循环后,改性活性碳毡电极的再生率维持在 75% 左右,改性活性碳毡电极具有良好的再生性。

参考文献:

- [1] 孙长峰,郭娜.微量元素铁对人体健康的影响[J].微量元素与健康研究,2011,28(2):64-66.
- [2] 胡焰,韩光宇,王健.微量元素锌与人体健康初探[J].当代医学,2011,17(31):152.
- [3] Liu R, Guo J, Tang H. Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on a New Type of Ion Exchange Fiber[J]. J Colloid Interface Sci, 2002,248(2):268-274.
- [4] Xing Y, Chen X, Wang D. Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater.[J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(4):1439-43.
- [5] Tang B, Yuan L J, Shi T H, et al. Preparation of nano-sized magnetic particles from spent pickling liquors by ultrasonic-assisted chemical co-precipitation. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,163(2):1173-1178.
- [6] Ning R Y. Arsenic removal by reverse osmosis [J]. Desalination, 2002,143(3):237-241.
- [7] 王畅,杜虹,杨运云,等.重金属形态连续萃取法对沉积物矿物相态的影响[J].分析化学,2011,39(12):1887-1892.
- [8] Untea I, Tudorache E, Neagu V. Cr(VI) - containing wastewater treatment by means of ion exchange on weak- and strong-base anion exchangers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(8):2093-2098.
- [9] 王社宁,席启斐,常青,等.响应面法优化沸石协同 CSAX 混凝消除含锌废水中的 Zn^{2+} [J]. 中国环境科学,2016,36(11):3335-3340.
- [10] Wang Y, Wu C, Lin K, et al. Facile Fabrication of Nanorod-Assembled Fluorine-Substituted Hydroxyapatite (FHA) Microspheres [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2013,8(5):990-996.
- [11] Vigneswaran S, Shon H K, Kandasamy J, et al. Performance of granular activated carbon (GAC) adsorption and biofiltration in the treatment of biologically treated sewage effluent [J]. Separation Science and Technology, 2007,42(14):3101-3116.
- [12] 张帆,李菁,谭建华,等.吸附法处理重金属废水的研究进展[J].化工进展,2013,11:2749-2756.
- [13] Rio S, Le Coq L, Faur C, et al. Production of porous carbonaceous adsorbent from physical activation of sewage

- sludge: application to wastewater treatment [J]. *Water science and technology*, 2006,53(3):237-244.
- [14] Lesage N, Sperandio M, Cabassud C. Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater [J]. *Chemical Engineering & Processing*, 2008,47(3):303-307.
- [15] Ayoub G M, Hamzeh A, Semerjian L. Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption [J]. *Desalination*, 2011,273(2):359-365.
- [16] Kim T, Dykstra J E, Porada S, et al. Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014,446:317-326.
- [17] Johnson A M, Newman J. Chemical industry and engineering progress [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1978,125: 867-880.
- [18] Wang H, Gong Y, Wang Y. Cellulose-based Hydrophobic Carbon Aerogels as Versatile and Superior Adsorbents for Sewage Treatment [J]. *Rsc Advances*, 2014,4(86):45753-45759.
- [19] 易晶,熊鹰,程克梅,等.含能材料电子激发态降解时间分辨光谱技术与理论研究 [C]. 中国化学会全国量子化学会议, 2014.
- [20] 孙奇娜,盛义平.载钛活性炭对 $Cr(VI)$ 的电吸附行为 [J]. *中国环境科学*, 2006,(4):441-444.
- [21] 施周,杨文浩,杨灵芳,等.等离子改性 CNT/TiO_2 电极吸附去除水中苯酚的研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(9):2664-2669.
- [22] Alfara A, Frackowiak E, Béguin F. Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons [J]. *Electrochimica Acta*, 2002,47(10):1545-1553.
- [23] Afkhami A. Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples [J]. *Carbon*, 2003,41(6):1320-1322.
- [24] Jannakoudakis A D, Jannakoudakis P D, Pagalos N. Preparation and catalytic efficiency of mixed noble metal catalysts on electrochemically activated carbon fibre supports [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993,23(11):1162-1168.
- [25] Kim C. Electrochemical characterization of electrospun activated carbon nanofibres as an electrode in supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2005,142(1/2):382-388.
- [26] Ahn H J, Lee J H, Jeong Y, et al. Nanostructured carbon cloth electrode for desalination from aqueous solutions [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007,449:841-845.
- [27] Lee J B, Park K K, Yoon S W, et al. Desalination performance of a carbon-based composite electrode [J]. *Desalination*, 2009, 237(1):155-161.
- [28] Chang L M, Duan X Y, Liu W. Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania [J]. *Desalination*, 2011,270(1):285-290.
- [29] 梅建庭.活性炭纤维吸附性能和表面结构的研究 [J]. *炭素*, 2001,(2):9-12.
- [30] 吴利瑞,张蓝心,于飞,等.氨基化碳纳米管/石墨烯气凝胶对甲醛吸附研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(11):3251-3256.
- [31] 郭林中,韦瑞杰,王海潮,等.改性活性炭的制备及其对金吸附性能的研究 [J]. *岩矿测试*, 2014,(4):528-534.
- [32] 赵海洋,卢哈锋,姜波,等.挥发性有机物在活性炭纤维上的吸附和电致热脱附 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(7):1981-1987.
- [33] 王春芳.活性炭理化特性对饮用水中有机物吸附特性的影响研究 [D]. 北京:清华大学, 2015.
- [34] 陈理想.有机粘土矿物的制备与表征及其对重金属吸附性能的研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2015.
- [35] Gök Ö, Özcan A, Erdem B, et al. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008,317(1-3):174-185.
- [36] Zimmermann M, Leifeld J, Fuhrer J. Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007,39(1):224-231.
- [37] Daifullah A A M, Yakout S M, Elreefy S A. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using $KMnO_4$ -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,147(1/2):633-643.
- [38] 孙亮. sp³ 杂化的 C-H 键的活化 [D]. 赣南师范学院, 2009.
- [39] 王盼盼.不同尺度的多羧基金属-有机骨架材料的合成、表征及吸附性能研究 [D]. 新乡:河南师范大学, 2013.
- [40] 刘艳丽,李航.腐殖质胶体表面电场力作用下 Zn^{2+} 的吸附动力学研究 [J]. *西南大学学报自然科学版*, 2010,32(3):77-81.
- [41] 施周,靳兆祺,邓林,等. $CNT/PANI$ 电极吸附去除水中 $Cu(2+)$ 的研究 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(12):3650-3656.
- [42] 胡欣琪,宋永会,张旭,等.电增强载铝活性炭纤维吸附氟离子性能 [J]. *环境工程学报*, 2014,8(10):4147-4152.
- [43] 曾辉平,吕赛赛,杨航,等.铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 $As(V)$ 的吸附去除 [J]. *环境科学*, 2018,39(1):170-178.

致谢: 本论文研究过程受到西北农林科技大学水保所人员的大力支持与帮助,在此表示感谢!

作者简介: 梁宏旭(1996-),男,山东聊城人,硕士研究生,主要从事土壤环境改良与木质素基缓释肥研究.