

活性炭纤维对废水中对硝基苯酚的吸附特性研究

孙秋红 孙晓敏

(西北农林科技大学水土保持研究所, 陕西杨凌 712100)

摘要:对硝基苯酚(*p*-nitrophenol, PNP)毒性大、难于生物降解,是化工、农药、染料等行业废水中常见的有机污染物。利用静态吸附研究了活性炭纤维(Activated Carbon Fiber, ACF)对PNP的吸附特性。结果表明,伪二级动力学模型可以更好地对吸附过程进行拟合,吸附过程中可能发生外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散;吸附热力学模型Freundlich和Dubinin-Radushkevich能够更好地描述ACF对PNP的吸附过程,说明ACF上的吸附位是不均匀的,可能会发生多层吸附,ACF对PNP的吸附以化学吸附起主导作用。

关键词:活性炭纤维;对硝基苯酚;吸附动力学;吸附热力学

中图分类号 X703

文献标识码 A

文章编号 1007-7731(2018)21-0123-04

DOI:10.16377/j.cnki.issn1007-7731.2018.21.049

Adsorption Characteristics of *p*-nitrophenol in Wastewater by Activated Carbon Fiber

SunQiuHong et al.

(Institute of Soil and Water Conservation, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The toxic and biorefractory pollutant *p*-nitrophenol (PNP) widely exists in wastewater, such as chemical, pesticides and dyes wastewater. The adsorption characteristics of PNP by activated carbon fiber (ACF) in wastewater were investigated. Based on the static state adsorption technique, the adsorption thermodynamics and adsorption kinetics characteristics of PNP on ACF were also studied. The results showed that pseudo-second order kinetic model was more suitable to describe the adsorption process of PNP, and external liquid film diffusion, surface adsorption, and internal diffusion of particles might also occur in the adsorption process. Isotherm adsorption of PNP was best described by Freundlich and Dubinin-Radushkevich models, suggesting that the adsorption sites on ACF surface were heterogeneous; and thus multilayer adsorption would occur. Chemisorption was the main pathway for PNP adsorption onto ACF.

Key words: Activated Carbon Fiber; *p*-Nitrophenol; Adsorption kinetics; Adsorption thermodynamics

随着工业废水排放中污染物的增多及环境法律法规的日益严格,废水中的难生物降解物质的高效处理技术日益受到人们的重视。对硝基苯酚(*p*-nitrophenol, PNP)是制药、化工合成、染料合成等行业常见的有机污染物,其在环境中停留时间长、毒性大、难生物降解,对人体危害很大,被美国环保局列入优先控制的129种有毒污染物“黑名单”^[1]。如何经济有效地处理PNP已成为日益紧迫的问题。

吸附法是利用吸附剂的多孔性分离污染物的水处理方法,其具有处理效率高,速度快的特点,广泛应用于工业废水^[2]、废气以及恶臭的去除^[3]和水中有机物、无机物、

重金属离子^[4,5]以及一些低浓度物质的回收^[6]。活性炭纤维(Activated Carbon Fiber, ACF)是继活性炭之后的新型炭产品,已成为环保领域的纤维状吸附分离功能材料之一。本实验采用ACF作为吸附剂,以PNP模拟废水为处理对象,利用静态吸附研究了ACF对PNP的吸附动力学和吸附热力学性能。

1 材料与方法

1.1 主要试剂 本实验所用的吸附材料为粘胶基活性炭纤维毡(鞍山森鑫活性炭环保材料厂),其物性参数见表1。

表1 ACF物性参数(由厂家提供)

样品	比表面积(m ² /g)	厚度(mm)	苯吸附值(%)	碘值(mg/g)	亚甲基蓝吸附值(mL/g)
粘胶基ACF	1100	0.6	35	1100	160

1.2 实验方法

1.2.1 ACF预处理 将ACF用去离子水洗涤3次,并用去离子水煮沸,持续0.5h以去除残存在ACF中的杂质。洗净的ACF放入电热恒温鼓风干燥箱,于378K干燥24h后置于干燥器中备用。

1.2.2 ACF对PNP的吸附 称65mg的ACF,在250mL锥形瓶中与体积为150mL浓度为0.719mmol/L的PNP溶液混合,在振荡器中(150r, 25℃)振荡,经过不同时间用分光光度计测量残留溶液内PNP的浓度,并绘制成吸附速率曲线。选用伪一级动力学和伪二级动力学对数据进行拟合,通过线性相关系数 R^2 的值来判断这2种动力学模型的适宜性。绘制吸附等温线并通过Langmuir、Freundlich和Dubinin-Radushkevich吸附热力学模型对实验数据进行拟合预测ACF对PNP的吸附特性。

2 结果与分析

2.1 吸附动力学 研究绘制吸附速率曲线如图1所示。由图1可知,在该条件下,ACF对PNP的240min内PNP即可达到吸附平衡。

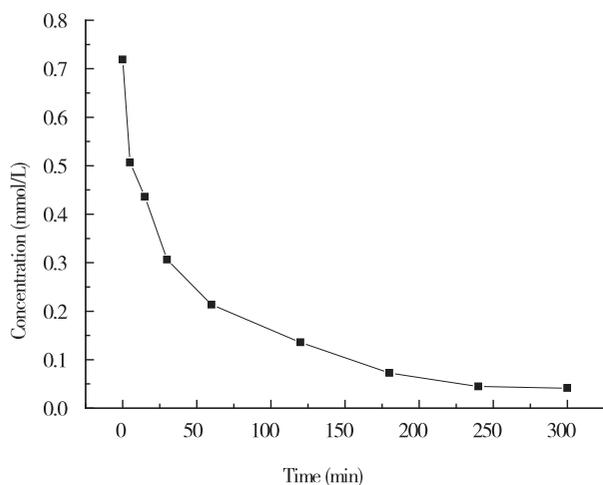


图1 PNP在ACF上的吸附速率曲线

在PNP初始浓度 C_0 为0.719mmol/L的条件下,吸附时间 t 对吸附量 q_t 的影响如图2所示。由图2可知,ACF吸附PNP时,吸附初始PNP吸附量增加最快,随着吸附量的增加和PNP浓度的降低,吸附速率开始变缓,吸附逐渐趋于平衡。用伪一级、伪二级动力学模型进行拟合,所得相关拟合参数列于表2中。

伪一级动力学模型认为吸附过程的限制因素主要为颗粒内传质阻力,伪二级动力学模型认为吸附的主要限制因素不是传质,而是吸附机制^[7]。从表2可以看出,伪二级动力学模型拟合的相关系数 $R^2=0.9834$,说明该模型可以更好的对吸附过程进行拟合,吸附过程中可能发生外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散^[8],能够更真实的表现PNP在ACF上的吸附机理。

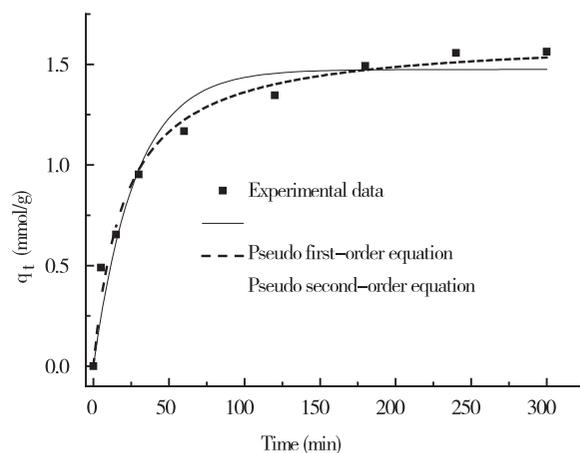


图2 吸附动力学拟合

表2 吸附动力学模型拟合

吸附动力学模型	拟合参数及相关系数	数值
伪一级 $q_t = q_e - q_e \cdot e^{-k_1 t}$	q_e (mmol/g)	1.4745
	k_1 (min^{-1})	0.0361
	R^2	0.9545
伪二级 $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$	q_e (mmol/g)	1.6380
	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.0300
	$k_2 q_e$ (min^{-1})	0.0490
	R^2	0.9834

2.3 吸附热力学研究 测定不同平衡浓度时PNP在ACF上的吸附量,得到ACF吸附PNP的吸附等温线,如图3所示。

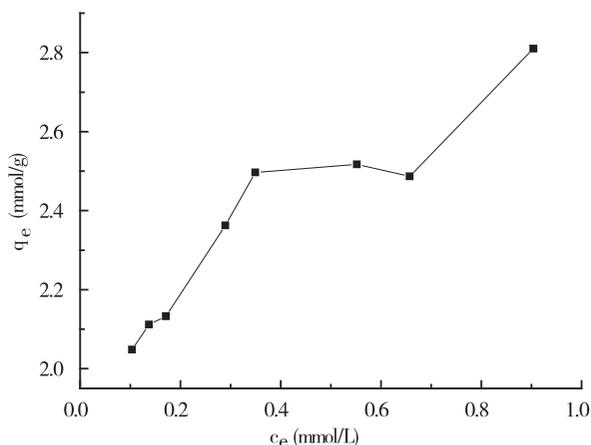
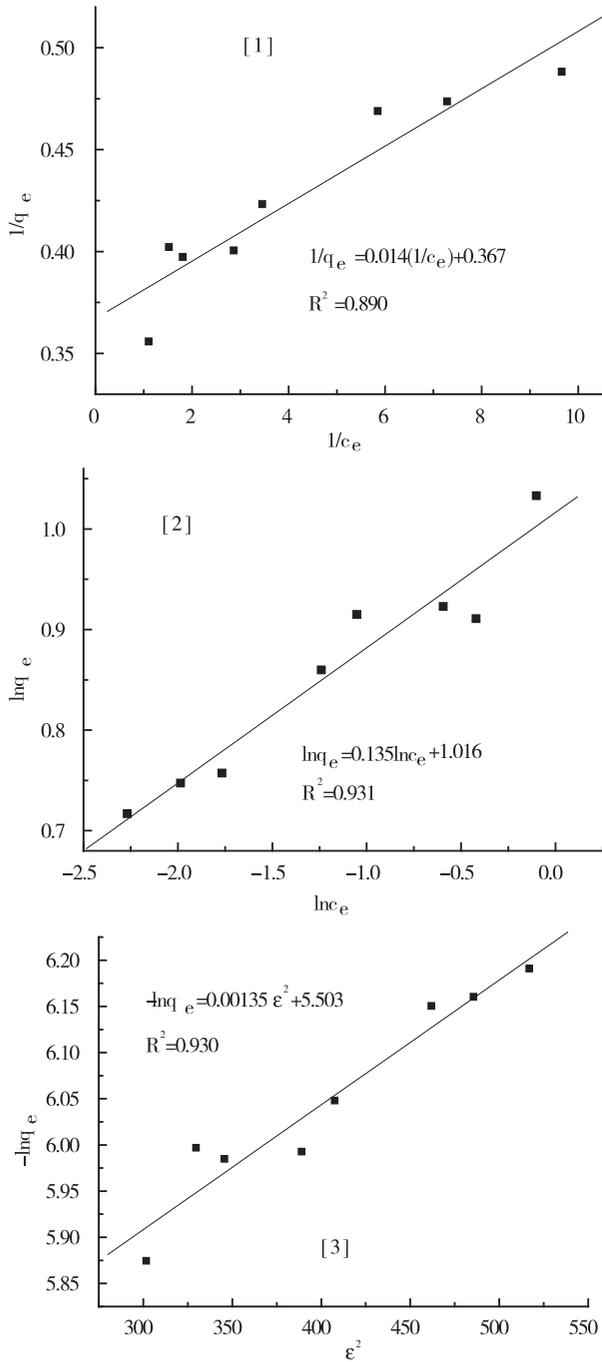


图3 ACF对PNP的吸附等温线

吸附等温线可以估计吸附质的吸附容量,所以其在吸附法处理废水中起到非常重要的作用。通常吸附等温线可以描述吸附质与吸附剂之间的相互作用。分别用Langmuir、Freundlich和Dubinin-Radushkevich吸附模型对ACF吸附PNP的实验数据进行拟合。

2.3.1 Langmuir模型 Langmuir认为吸附剂和吸附质之间通过弱化学键结合,吸附分子均匀分散在吸附剂表面,为单分子吸附,所以Langmuir吸附模型也称为单分子层吸附模型^[9]。 $1/q_m$ 为纵坐标, $1/c_e$ 为横坐标,用Langmuir吸附模型对PNP的吸附等温线进行拟合,见图4(1)。



[1].Langmuir模型;[2].Freundlich模型;[3].Dubinin-Radushkevich模型)

图4 PNP在ACF的上的吸附等温线拟合

2.3.2 Freundlich模型 Freundlich吸附等温方程是通过实验所得的经验方程,方程中1/n为吸附指数,吸附指数越小,吸附性能越好。描述物质在能量分布不均一表面的吸附现象,吸附热随吸附量成对数形式降低,用Freundlich方程对PNP的吸附实验数据进行拟合,通过线性回归得到回归方程,见图4(2)。

2.3.3 Dubinin-Radushkevich模型 Dubinin-Radushkevich吸附等温方程是建立在微孔填充理论的吸附等温方程。以lnq为纵坐标,ε²为横坐标,将实验数据绘制在坐标图中,用Dubinin-Radushkevich方程对PNP的吸附等温线进行

拟合,线性回归所得直线,见图4(3)。

以上3种方程拟合参数和相关系数列于表3中。由拟合结果可知,Langmuir、Freundlich和Dubinin-Radushkevich3种吸附模型都具有较低的平均绝对百分偏差。但是Freundlich和Dubinin-Radushkevich具有较高的相关系数,能够更好的描述ACF对PNP的吸附过程。

Freundlich模型与Langmuir模型相比,其能够更好的拟合实验数据,尤其是对于高浓度范围。这是由于Langmuir模型是在假定吸附式类似可逆的化学反应,吸附质是单层覆盖在吸附剂表面上的,且吸附剂表面是均匀的,但是实际吸附过程比较复杂,且ACF上的吸附位是不均匀的,可能会发生多层吸附。

ACF是一种具有发达微孔结构的吸附剂,因此以微孔吸附容积填充理论为基础建立的D-R方程也可以很好地描述PNP在ACF上的吸附过程[7]。微孔吸附填充理论认为[10],微孔内部吸附势由于其内部孔壁之间吸附力场的重叠而显著增强,所以吸附在微孔中的污染物不再像在中空或非孔性表面上发生单分子吸附,而是按吸附势大小依次实现空容积的逐步充填。

计算出平均吸附能量E为19.25kJ/mol。SACE M M[11]指出平均吸附能量在1~8kJ/mol属于物理吸附,大于8kJ/mol的属于化学吸附。由此可知,ACF对PNP的吸附以化学吸附占主导作用。

表3 吸附等温线的拟合参数和相关系数

吸附热力学模型	拟合参数及相关系数	数值
Langmuir	q_m (mmol·g ⁻¹)	2.72
	K_s (L·mol ⁻¹)	26.2
	R^2	0.890
	D (%)	2.353
	k_f	2.760
Freundlich	n	7.410
	R^2	0.931
	D (%)	1.721
Dubinin-Radushkevich	q_m (mol·g ⁻¹)	4.07×10^{-3}
	β (mol ² ·kJ ⁻²)	1.35×10^{-3}
	R^2	0.930
	E (kJ·mol ⁻¹)	19.25
	D (%)	2.349

3 结论

以PNP为目标物,ACF为吸附剂,采用静态吸附法用ACF处理PNP模拟废水,考察了ACF对PNP的吸附特性。结果表明,伪二级动力学模型可以更好地对ACF对PNP的吸附过程进行拟合,吸附过程中可能发生外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等,能够更真实的表现PNP在ACF上的吸附机理。

从吸附热力学实验中可以看出, Freundlich和Dubinin-Radushkevich能够更好地描述ACF对(下转164页)

- [24]郑翠玲,曹子龙.围栏封育在呼伦贝尔沙化草原植被恢复中的作用[J].中国水土保持科学,2005,3(33):78-81
- [25]Hu YF, Peng JJ, Yuan S, et al. Influence of ecological restoration on vegetation and soil microbiological properties in alpine-cold semi-humid desertified land [J]. Ecological Engineering, 2016, 94: 88-94.
- [26]彭佳佳,胡玉福,肖海华,等.生态修复对川西北沙化草地土壤有机质和氮素的影响[J].干旱区资源与环境,2015,29(5):149-153.
- [27]蒲琴,胡玉福,蒋双龙,等.不同生态治理措施下高寒沙化草地土壤氮素变化特征[J].草业学报,2016,25(7):24-33.
- [28]Yang Y, Liu BR, An SS. Ecological stoichiometry in leaves, roots, litters and soil among different plant communities in a desertified region of Northern China [J]. Catena, 2018, 166: 328-338.
- [29]何佳,胡玉福,舒向阳,等.川西北高寒沙地不同年限高山柳土壤生态化学计量及储量变化特征[J].草业学报,2018,27(4):27-33.
- [30]Hu YF, Jiang SL, Yuan S, et al. Changes in soil organic carbon and its active fractions in different desertification stages of alpine-cold grassland in the eastern Qinghai-Tibet Plateau [J]. Environmental Earth Science, 2017, 76: 1-15.
- [31]Qi YB, Chen T, Pu J, et al. Response of soil physical, chemical and microbial biomass properties to land use changes in fixed desertified land [J]. Catena, 2018, 160: 339-344.
- [32]Hu YF, Shu XY, He J, et al. Storage of C, N and P affected by afforestation with salix cupularis in an alpine semi-arid desert ecosystem [J]. Land Degradation & Development, 2018, 2: 188-198.

(责编:王慧晴)

(上接83页)例配置。涂抹时要均匀周到,切记不能涂成阴阳脸。涂白不仅可以防止蛀干害虫越冬,还可以防止冻害和日灼的发生。

2.5 刮治 流胶病发病初期及时刮除流胶及表皮层,给伤口涂抹5波美度石硫合剂和多菌灵500倍液后,再涂上白铅油或其他保护药剂保护,也可以在病部涂上泥巴,用塑料膜密封伤口。这样不仅可以防止菌落在光照条件下形成分生孢子,还便于检查是否复发。若流胶病严重,可以将病部与老皮用刀剝除,然后在病斑处纵向划几刀,刀口深入木质部,将胶液全部挤出,用四霉素100倍液或者甲基硫菌灵100倍液对病斑处进行涂抹。涂抹分2次进行,间隔5d,病情严重时需继续涂抹。

2.6 喷洒防治 生长季节适当喷药防治。早春发芽前后

是流胶病孢子弹出时期,可喷洒甲拖1000倍液进行防治。7月份发病高峰期可以喷代森锰锌1000倍液或者甲基托布津1000倍液进行防治。喷药次数根据病情而定,时间间隔7d以上。

2.7 浇灌防治 每年春天在杏树周边1m左右的位置挖坑浇灌硫酸铜,硫酸铜与水的配比为每株100g硫酸铜与20kg的水溶液,浇灌完成后立即填土覆盖,每月1次,浇灌4次左右即可。

参考文献

- [1]哈力旦·艾尔西.杏树流胶病综合防治措施[J].农业与技术,2015,35(22):138.
- [2]乔雪红,尹淑新,郝东升.果树流胶病综合防治新技术[J].现代农业科技,2017(24):92.

(责编:徐世红)

(上接125页)PNP的吸附过程。说明ACF上的吸附位是不均匀的,可能会发生多层吸附,且ACF对PNP的吸附过程中化学吸附起主导作用。

参考文献

- [1]金相灿.有机化合物污染化学[M].北京:清华大学出版社,1990.
- [2]李东,韩敏.活性炭吸附在废水处理中的应用[J].洛阳理工学院学报,2008,18(1):33-36.
- [3]王玉亭.活性炭吸附法治理恶臭污染[J].抚顺石油化工研究院院报,1996,9(2):41-51.
- [4]刘闯,李永峰,林永波.活性炭处理印染废水的研究[J].上海工程技术大学学报,2008,22(3):206-210.
- [5]金相灿,贺凯,卢少勇,等.4种填料对氨氮的吸附效果[J].湖泊科学,2008,20(6):755-760.
- [6]陈浩,赵杰.凹凸棒与酸化凹凸棒对Pb(II)和Zn(II)的选择吸

附性差异[J].材料工程,2008,10:154-157.

- [7]杨晶.活性炭纤维在水处理中的应用研究[D].济南:山东大学,2008.
- [8]CHANG M Y, JUANG R S. Adsorption of tannic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. J. Colloid and Interface Sci., 2004, 278: 18-25.
- [9]胡睿.活性炭纤维对酚类污染物的吸附特性与应用研究[D].武汉:华中科技大学,2004.
- [10]高德霖,孙小玉.活性炭纤维和微孔吸附的容积填充理论[J].精细化工原料及中间体,2003,10:2-6.
- [11]SAEED M M, BAJWA S Z, ANSARI M S, et al. Investigation of the Removal of Lead by Adsorption onto 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN) Imbedded Polyurethane Foam from Aqueous Solution [J]. Chinese Chemical Society, 2007, 54: 173-183.

(责编:张宏民)