

粉末活性炭基复合材料制备及净化含油污水的性能和机制

宋亚瑞^{a,b} 王凯升^b 安广宇^c 赵法军^{*,a}

门彬^c 杜昭兮^b 王东升^d

(^a 东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室 黑龙江大庆 163318)

(^b 东北石油大学防灾减灾及防护工程重点实验室 黑龙江大庆 163318)

(^c 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室 北京 100085)

(^d 浙江大学环境与资源学院 浙江杭州 310058)

摘要 针对粉末活性炭对亲水小分子有机物吸附效率低和固液分离速度慢的问题,本研究以粉末活性炭(PAC)、腐植酸盐(HS)、聚合氯化铝(PACl)为原料,通过融合法成功制备了粉末活性炭基复合材料 PACMC (powdered activated carbon matrix composites),将其作为含油污水的净化吸附剂。扫描电子显微镜-X 射线能量色散谱仪(SEM-EDS)和傅里叶红外光谱(FT-IR)等表征分析确认了 PACMC 的微观形貌和化学组成,证实了 PAC、HS 和 PACl 是通过化学反应生成了 PACMC。PACMC 具有层状多孔结构和活性官能团,有利于含油污水分子的传输扩散和化学吸附。通过静态吸附实验研究了 PACl、PAC 和 PACMC 对含油污水中有机物的吸附性能,结果表明: PACMC 对含油污水中有机污染物的吸附能力是 PAC 和 PACl 的 2~3 倍($q_e=23.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_0=300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);当吸附时间达到 120 min 时, PACMC 上的活性位点与含油污水中有机污染物的结合已基本达到饱和($q_e=23.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_0=300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。溶液 pH 值对 PACMC 吸附去除含油污水中有机物的影响显著, pH=3 时,吸附效果最好($q_e=27.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_0=300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);伪二级动力学方程能很好地描述含油污水中有机物在 PACMC 上的吸附行为,动力学拟合结果表明其吸附过程分多步进行,化学吸附和内扩散均具有重要作用。等温吸附数据符合 Dubinin-Radushkevich 模型,证明其吸附机理为化学吸附。因此, PACMC 吸附含油污水的机理包括化学结合/螯合作用、疏水力作用和静电吸附作用。

关键词 粉末活性炭; 吸附; 含油污水; 粉末活性炭基复合材料

Preparation of Powdered Activated Carbon Matrix Composites and Their Decontamination Performance and Mechanisms for Oily Sewage

Song, Yaru^{a,b} Wang, Kaisheng^b An, Guangyu^c Zhao, Fajun^{*,a}
Men, Bin^c Du, Zhaoxi^b Wang, Dongsheng^d

(^a Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery of Education Ministry, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China)

(^b Key Laboratory of Disaster Prevention, Mitigation and Protection Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China)

(^c State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

(^d College of Environmental & Resource Sciences of Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China)

Abstract In order to solve the problems of low adsorption efficiency and slow precipitation rate for powdered activated carbon (PAC) in the process of removing hydrophilic organics with low molecular weight, this study successfully prepare a kind of powdered activated carbon matrix composites (PACMC) by reaction of mixed powdered activated carbon (PAC), potassium humate (HS), and polyaluminium chloride (PACl) raw materials in oily sewage as the purification adsorbent. We confirmed the micro-morphology and chemical composition of PACMC by scanning electron microscopy-X-ray energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), certifying that PACMC was synthesized by chemical reaction of PAC, HS and PACl. PACMC has layered porous structure and functional groups, which is beneficial to the transport, diffusion and chemical adsorption of oily sewage molecules. The static adsorption experiments were carried out to investigate the adsorption properties of organic pollutants in oily sewage by PACl, PAC and PACMC respectively. The results showed that the adsorption capacity of PACMC for organic pollutants in oily sewage was 2~3 times as high as that of PAC and PACl ($q_e=23.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_0=300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). When the adsorption time reached 120 min, the binding of the active site on PACMC and organic pollutants in oily sewage had basically reached saturation ($q_e=23.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_0=$

* E-mail: fajzhao@126.com

Received August 27, 2022; published November 8, 2022.

300 mg·L⁻¹). The pH value of the solution has a significant effect on the adsorption of organic pollutants in oily sewage by PACMC, and the best adsorption effect was observed at pH=3 ($q_e=27.6$ mg·g⁻¹, $C_0=300$ mg·L⁻¹). The adsorption of organic pollutants in oily sewage by PACMC can be well described by the pseudo-second-order kinetics. The kinetic fitting results revealed that the adsorption process involved several steps, where the chemical adsorption and intra-particle diffusion both played the important roles. The isothermal adsorption data were in accordance with the Dubinin-Radushkevich model, which indicated that the adsorption mechanism was chemical adsorption. Therefore, the mechanism of PACMC adsorption of oily sewage included chemical binding/chelation effect, hydrophobic effect and electrostatic adsorption effect.

Keywords powdered activated carbon; adsorption; oily sewage; powdered activated carbon matrix composites

1 引言

石油和天然气开采过程中, 产生了大量的驱油废水, 驱油废水产生量已远远大于回注量, 含油废水的总有机碳(TOC)严重超标^[1]. 含油废水排进水体之后, 会对生态环境造成极大的危害. 含油废水主要成分是油类、挥发酚、悬浮物、氨氮、氰化物、无机盐等, 油类物质具有成分复杂、来源广、难生物降解、危害大等特点, 其化学组成成分主要是多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs). 含油废水不仅会降低水质, 还会对人类和海洋生物及环境产生毒性^[2]. 因此, 高效处理含油废水就显得尤为重要.

吸附^[3]、混凝^[4]、膜过滤^[5]、电凝聚^[6]和生物处理^[7]等技术都可用于去除水中的油类物质. 但由于成本高、工艺复杂和产生固体废物等问题的影响, 很多技术在实际应用中会受到不同程度的限制. 例如, 尽管油类物质通常具有可生物降解性, 但生物法控制因素复杂, 处理周期长, 出水难以达到日益严格的环境标准. 吸附法能使油类物质较为彻底地去除, 同时具有廉价、高效、操作方便、易于工业化、便于实现污染物资源化利用的特点, 因此成为具有前景且可持续发展的处理技术^[8]. 可实用的吸附材料需具有高孔隙率、大比表面积、高选择性和良好的可回收性^[9]. 活性炭具有比表面积大, 稳定性高和适用 pH 范围宽等优点, 被广泛应用于水处理行业. 粉末活性炭^[10] (PAC)因其高效、低成本、环保等优点受到重视, 有关 PAC 的应用研究一直是水处理领域关注的热点. 研究表明, 当 PAC 颗粒粒径从几十微米减小到几微米时, 其吸附容量会显著增加^[11]. 由于 PAC 中官能团的数量不随其粒径减小而改变, 使小分子有机物(如: 酚)的吸附容量不随颗粒尺寸的减小而改变^[12]. 改性粘土/生物炭复合材料吸附能力强、成本低, 可用于去除阴离子染料和酚类化合物^[13]. 以芒果皮为原料的活性炭通过浸渍纳米镍可有效提高活性炭的回收率; 以聚氨酯为原料制备的活性炭通过与氧化铁纳米颗粒结合, 有效提高了吸附剂的回收率^[14-15]. 但 PAC 可能会对下游工艺产生负面影响. 在水处理中使用 PAC 需要考虑去除目标污染物外, 如何最有效地去除水中的细吸附剂材料. 同时, 石油工业污水量极大, 要求使用的吸附剂需具有经济吸引力, 而且原材料应该在自然界中大量广泛地提供或作为副产品(生物残留物).

因此, 在保证廉价的基础上, 需要在污染物去除和澄清性能之间取得平衡. 本工作以 PAC 为基体, 通过引入廉价易得的腐殖酸盐和聚合氯化铝制备了活性炭基吸附材料(PACMC). 通过三维荧光光谱(EEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和激光粒度仪(Mastersizer 2000, Malvern, UK)等分析手段对 PACMC 的物理化学性质进行了量化表征, 研究了其在不同条件下对含油污水的吸附性能并分析了其吸附机理. 而这也为揭示活性炭基复合材料的吸附效率与官能团之间的关系提供了科学依据, 还为吸附化学的发展提供了一个方向, 对研究吸附材料的吸附过程和机理有一定的指导意义.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

聚合氯化铝(PACl)、PAC、腐殖酸盐(HS)和 PACMC 的 FT-IR 光谱如图 1 所示. 在 PACMC 的 FT-IR 谱图^[16]中, 2990 和 1255 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应于羧酸类的 O—H 伸缩振动和 C—O—C 的伸缩振动; 1065、1389 和 3669 cm⁻¹ 分别对应于酚类或醇类中 C—O 的伸缩振动、O—H 的弯曲振动和 O—H 的伸缩振动; 2898 和 878 cm⁻¹ 分别对应于酚类或醇类中的饱和碳和取代苯类 C—H 的弯曲振动. HS 的 FT-IR 谱图中, 3120 和 1570 cm⁻¹ 对应于羧酸中 O—H 的伸缩振动和 C=O 的伸缩振动; 1090 和 1372 cm⁻¹ 分别对应于酚类或醇类 C—O 的伸缩和 O—H 的弯曲振动; 847 cm⁻¹ 的吸收峰对应于取代苯类 C—H

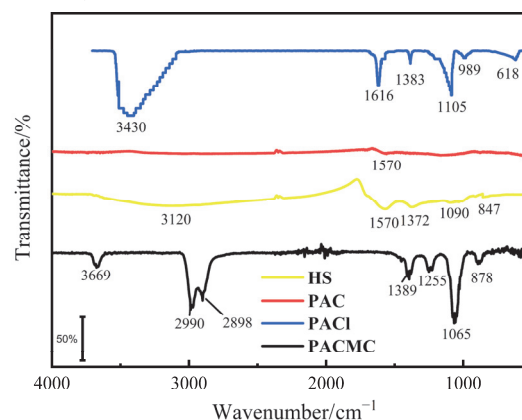


图1 复合材料与各单一组分的 FT-IR 谱图

Figure 1 Infrared spectra of composite material and ingredient

的弯曲振动. PAC 的 FT-IR 谱图中, 1570 cm^{-1} 与脂族 $\text{C}=\text{O}$ ($-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$) 有关. PACI 的 FT-IR 谱图中, 3430 、 1616 、 1383 cm^{-1} 对应于 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动. 1105 和 989 cm^{-1} 的谱带分别对应于 $\text{Al}-\text{OH}_2$ 的弯曲振动, 而 618 cm^{-1} 的谱带归属于 AlO_4 的 $\text{Al}-\text{O}$ 键的对称伸缩模式.

通过对比图 1 中的四种 FTIR 图, 可得合成 PACMC 后, 其红外光谱出现了新的峰. 主要变化发生在 $3669\sim 878\text{ cm}^{-1}$. HS、PAC 中的 1570 cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动、PACI 中的 1105 和 989 cm^{-1} 的 $\text{Al}-\text{OH}_2$ 的弯曲振动、 618 cm^{-1} 的 AlO_4 的 $\text{Al}-\text{O}$ 键的对称伸缩模式消失了, 而对应出现的是 PACMC 中的 1389 、 1255 cm^{-1} 处的 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动、 2898 和 878 cm^{-1} 的酚类或醇类中的饱和碳和取代苯类 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动. 所以, PACMC 完全不同于 PAC、HS 和 PACI 三者简单的混合, 三种组分之间很可能发生了化学反应, 反应方程式如图 2(a) 所示. 根据混凝学理论, PAC 和 HS 是合成过程中反应的主体, PACI 通过混凝作用起到粘合剂的效果, 推测 PACMC 的微观结构如图 2(b) 所示.

通过 SEM 和 X 射线能量色散谱仪(EDS)图可知, PACMC 颗粒尺寸分布不均匀, 形态不规则, 表面断裂、粗糙, 呈层状结构; 其表面存在大量微小的孔洞、裂纹和附着的细小颗粒, 形成了复杂的孔隙网络体系(图 3(a)); PAC 呈层状结构(图 3(b)). PACMC 中出现了硅元素、铝元素和氯元素的峰, 与 PAC 相比, PACMC 中碳元素含量降低, 氧元素含量增高, 说明 PACMC 上引入了一 OH 、 $-\text{COOH}$ (图 3(c) 和 3(d)); PAC 由碳元素和氧元素构成(图 3(d)). 通过图 3(c) 和图 9(c) 对比可知, 铝元素并没有出现在所有表面上, 说明 PACMC 在制备过程中 PAC 和 PACI 呈不均匀分布.

良好的稳定性是一种吸附剂能够进行实际应用的重要前提. pH 值是影响 PACMC 稳定性最可能的因素, 因此实验测试了 PACMC 在不同 pH 下($\text{pH}=2$ 、 7 、 9) 的反应物溶出效果. 如图 4 所示, 不同 pH 下 PACMC 上清液的三维荧光光谱图中激发发射波长对(EEWP)没有明显的位移, 说明没有 HS 的溶出; 对上清液进行化学需氧量(COD)、TOC 测试, 所有样品的 TOC、COD 均为零, 说明 PACMC 中三种组分已经稳固地结合到一起, 合成的复合吸附材料具有良好的稳定性.

实验测定了 PACMC 的比表面积($10.098\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、平均粒径($142.9\text{ }\mu\text{m}$)和 PAC 的比表面积($710.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、平均粒径($11.9\text{ }\mu\text{m}$), 通过对比可知, PACMC 比表面积较小、平均粒径较大, PACMC 表面活性官能团较多, 使其对亲水小分子有机物会有较好的吸附效果, 利于固液分离. 如图 5(a) 所示, PACMC 的粒径分布显示材料的粒径在几十微米到几百微米的范围内, 相对于单独的 PAC, 可以达到更好的固液分离和回收利用效果. 研究表明, PACI 絮凝去除 PAC 的效果并不稳定^[17], 说明 HS 的引入促进了 PAC 颗粒的结合, 反应过程中 PACI 与 PAC、

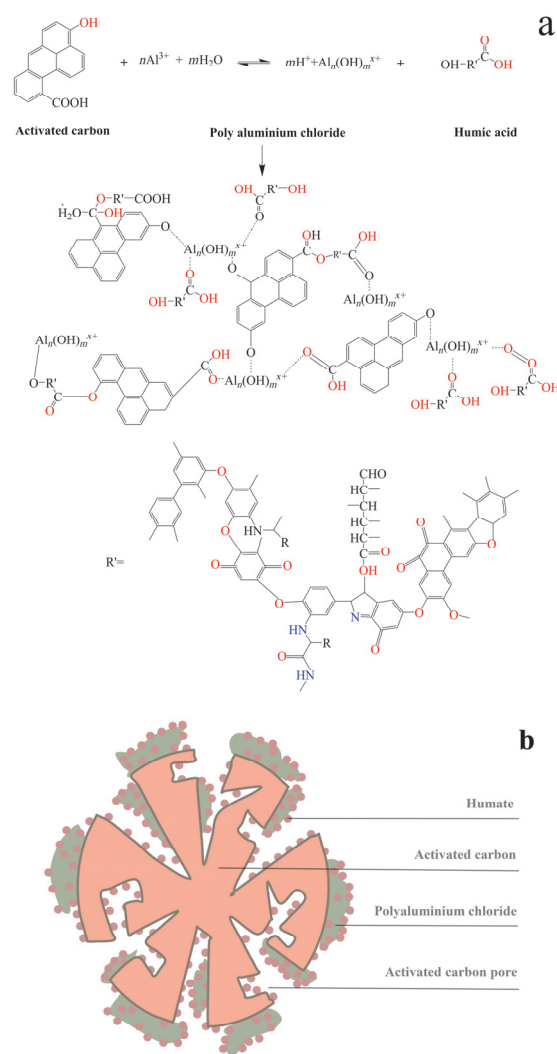


图 2 (a) PACMC 的制备路线简图; (b) PACMC 的微观结构示意图
Figure 2 (a) Preparation route of PACMC; (b) schematic microstructure for PACMC

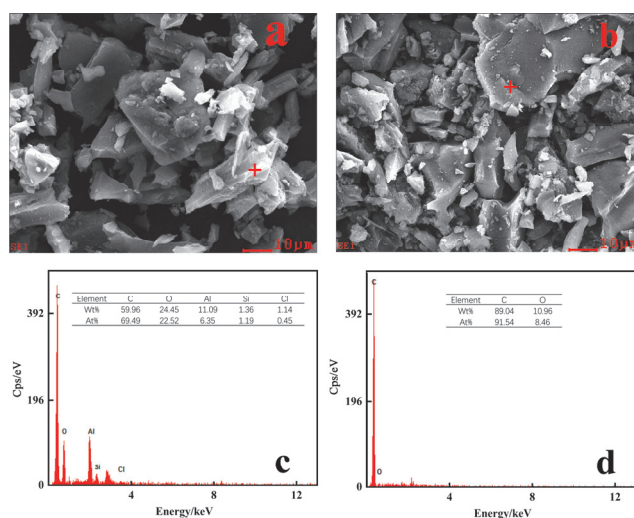


图 3 PACMC 和 PAC 的 SEM 图片及其元素分析. (a) PACMC-SEM; (b) PAC-SEM; (c) PACMC-EDS; (d) PAC-EDS
Figure 3 SEM and EDS maps of PACMC and PAC. (a) PACMC-SEM; (b) PAC-SEM; (c) PACMC-EDS; (d) PAC-EDS

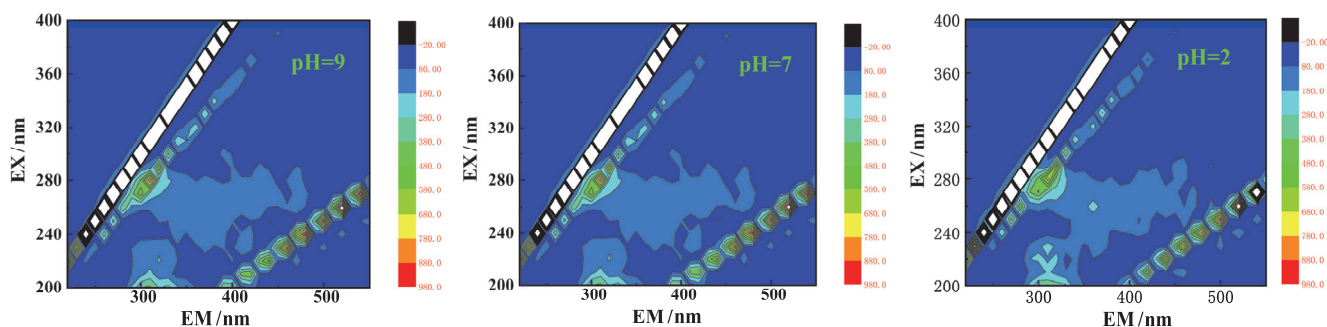


图4 不同 pH 值下 PACMC 空白吸附实验上清液的 EEMs 图谱

Figure 4 EEMs maps of supernatant of PACMC blank adsorption experiment at different pH conditions

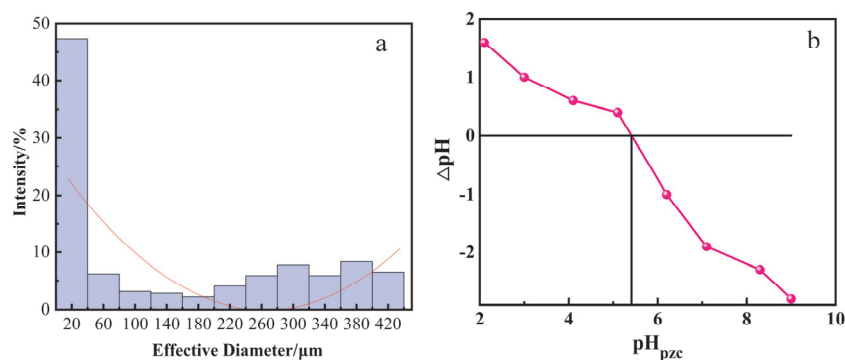


图5 (a) PACMC 的粒径分布图; (b) PACMC 的零电位随 pH 值的变化曲线

Figure 5 (a) Particle size distribution of PACMC; (b) zero potential of PACMC at different pH

HS 发生了化学反应, 使其形成了比普通絮体更加紧实的颗粒. 除了表面官能团的影响, 颗粒的电荷特性也是决定材料吸附效果的重要因素. 实验测定了 PACMC 在不同 pH 条件下的零电荷点(pH 与 ΔpH 的交点), 如图 5(b)所示, 随着 pH 的增加, PACMC 电位值逐渐下降, 颗粒表面的电荷从正电性转变为负电性(转变点 pH_{pzc} 在 $\text{pH} = 5.4$). 在吸附实验中, 当 pH 值小于 pH_{pzc} 时, PACMC 表面带正电荷; 当 pH 值大于 pH_{pzc} 时, PACMC 表面带负电荷. 因此, 在不同 pH 条件下, PACMC 与油分子的作用要同时考虑表面官能团的变化和电性以及电荷密度的变化, 吸附效果是化学与物理作用的综合体现.

2.2 吸附性能

2.2.1 PACMC、PAC 和 PACI 对含油污水中有机污染物吸附性能的对比

如图 6(a)所示, 在相同吸附条件下, 相对于 PAC 和 PACI, PACMC 对含油污水表现出更强的吸附能力. PACMC、PAC 和 PACI 对含油污水中有机污染物的吸附去除率均随着吸附剂用量的增加而增加, 这与吸附的规律相符, 恒定的吸附容量和吸附动态平衡过程决定了最终的吸附比例. 当吸附剂用量为 2.0 g 和 2.5 g 时, PACMC 的 TOC 去除率为 94%和 96%, 且趋于平缓, 比 PAC 的 TOC 去除率高 56%和 55%, 比 PACI 的 TOC 去除率高 58%和 62%. 这表明 PACMC 较 PAC 和 PACI 更

适用于含油污水的吸附处理. PAC 的引入使得 PACMC 的孔隙结构更丰富, 有助于提升 PACMC 的吸附能力.

PACMC 对含油污水的吸附能力与其表面有效吸附位点^[18]呈正相关, 但含油污水初始浓度越高, PACMC 的有效吸附位点相对就越少, 因此含油污水的去除率与含油污水溶液的初始浓度有关. 随着含油污水初始浓度的增加, 吸附容量不断提高, 直至吸附过程达到饱和状态, 因为含油污水浓度的增加使 PACMC 与含油污水的相互作用频率得到加强. 值得注意的是, 随着含油污水初始浓度的增加, 其吸附去除率呈非线性变化, 说明含油污水中有机污染物的去除不仅包括材料外层活性位点的吸附, 还包括内部的扩散过程^[19], 而且含油污水与材料内部小孔径的作用力更强.

2.2.2 吸附时间的影响

如图 6(b)所示, PACMC 对含油污水中有机污染物的吸附速率在初始阶段迅速上升, 表明有大量活性位点, 随后趋于平稳, 这可能是由于污染物在吸附剂表面的单层覆盖. 可见, PACMC 可以达到快速吸附去除含油污水中有机污染物的目的, 其在 60 min 时的 TOC 的去除率已达 50%, 随着吸附时间的延长, 含油污水中有机污染物的吸附量继续提升, TOC 的去除率也逐渐升高. 当吸附时间达到 120 min 时, PACMC 上的活性位点与含油污水中有机污染物的结合已基本达到饱和.

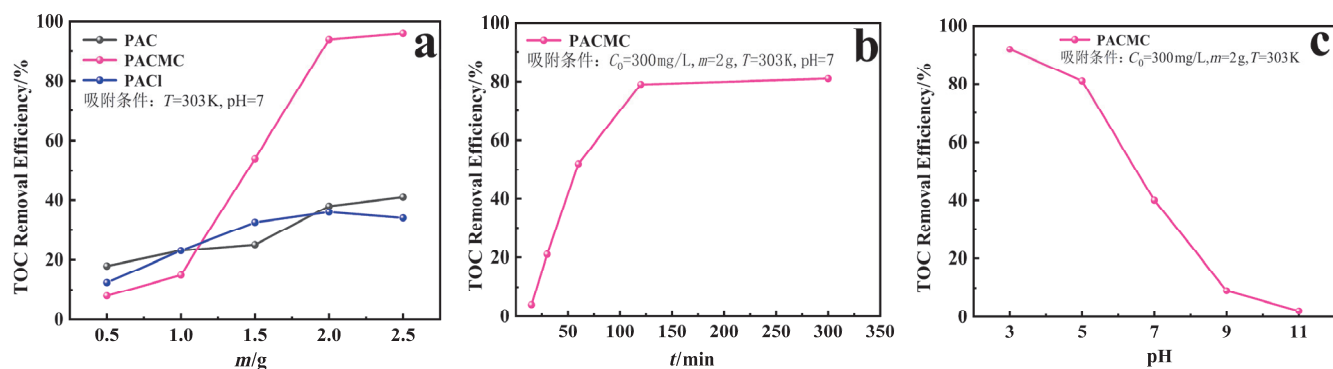


图6 (a) PACMC、PAC、PACI对含油污水的TOC去除率随吸附剂投加量的变化曲线; (b) PACMC对含油污水的TOC去除率随时间变化曲线; (c)不同pH值条件下PACMC对含油污水TOC去除率的变化

Figure 6 (a) Influence of adsorbent dosage for TOC removal efficiency of oily sewage on PACMC, PAC and PACI; (b) influence of reaction time for TOC removal efficiency of oily sewage on PACMC; (c) influence of solution pH for TOC removal efficiency of oily sewage on PACMC

2.2.3 溶液pH值的影响

溶液pH值会影响PACMC的表面电荷和含油污水中有机污染物在溶液中的形态, 从而影响PACMC对含油污水中有机污染物的吸附去除能力和作用方式^[20]. 如图6(c)所示, 当pH=3时, TOC的去除率最高, 为92% ($C_0=300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), pH=5时次之, 为81%, pH=11时效果最差, 为1%. 可见, PACMC对含油污水中有机污染物的吸附量随着溶液pH值的增大而减少, 这是因为油类物质在碱性溶液中的溶解能力增强, 且存在电荷相斥作用, 向吸附剂表面运动的可能性变小, 从而使TOC的去除率变小.

2.2.4 吸附动力学模型和吸附等温模型

为了揭示吸附行为, 分别采用伪一级动力学模型(PFO)^[21]、伪二级动力学模型(PSO)^[21]、颗粒内膜扩散模型(IPD)^[22]对实验数据进行了拟合分析.

从图7(a)可知, 伪二级动力学模型拟合的吸附量 q_e 与实验结果更为接近($R^2=0.99393$), 说明PACMC对含油污水中有机物的吸附更符合伪二级动力学模型. 这表明含油污水中有机物与PACMC可能通过交换或者共享电子对形成价键, 是一种化学吸附.

此外, 将动力学数据拟合到颗粒内扩散模型, 以深入了解吸附速率控制的步骤和机理(图7(b)). 根据变化趋势可分为三个阶段. 第一阶段是有机物分子的瞬时吸附, 表现为 q_t 的急剧上升. 因为PACMC表面含有大量的有效吸附位点, 能够快速吸附溶液中的有机物分子, 此时化学吸附为速度控制步. 第二阶段比第一阶段慢, 表示由颗粒内扩散控制的渐进吸附过程, 有机物分子在PACMC材料的孔内进行扩散, 此时扩散为速度控制步. 第三阶段代表平衡阶段, 此时PACMC因其表面吸附位点达到饱和而到达吸附平衡. 在PACMC吸附有机物分子过程中, c_i 值不为零, K_{di} 值不断降低, 说明PACMC对有机物分子的吸附过程不仅受到粒子内部扩散的限制^[23], 还存在着其他综合因素会影响整个吸附过程.

在本研究中, Freundlich、Langmuir、Temkin和

Dubinin-Radushkevich 吸附等温线模型用于拟合PACMC的平衡吸附数据. 四种等温线模型的所有常数和相关系数 R^2 如图7(c), 7(d)所示. 与其他三种模型相比, Dubinin-Radushkevich模型拟合最佳($R^2=0.99383$), 表明PACMC对含油污水中有机物的吸附可能是物理吸附或存在离子交换. β 值可用于预测平均自由能($E(kJ)$)表达式如下:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (1)$$

吸附的平均自由能 $E=70.51 \text{ kJ}$, 表明含油污水中有机物在PACMC上的吸附是化学作用的结果^[24].

2.2.5 热力学研究

如图8所示, ΔH^θ 为负值表示PACMC吸附油类有机物质的吸附过程是放热的^[25]. 随着温度的升高, 吸附容量也随之升高, 这是因为PACMC上的活性位点和油类有机物质之间以及吸附相上相邻分子之间的吸附力增强.

ΔS^θ 的值为 $2.3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, 表明PACMC对油类有机物质的亲和力和吸附过程中固液体界面处混乱度的增加^[26]. 在20、30和40℃时的 ΔG^θ 值为 -3338.92 、 -3380.79 和 $-3384.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 均为负值, 表明了该过程的可行性和自发性^[27]. ΔG^θ 值随着温度的升高而升高, 表明驱动力变小, 因此导致吸附容量变小.

2.2.6 吸附机制

吸附含油污水中有机物后, PACMC颗粒尺寸形态更加不规则, 层状结构减少; 其表面附着的细小颗粒消失(图9(a)); 如图9(b)所示, PAC吸附含油污水中有机物后表面形态没有明显变化. 吸附含油污水中有机物后, PACMC碳元素含量增加, 氧元素含量相对降低, 说明含油污水中有机物以烃类为主, PAC碳元素含量降低, 氧元素含量增加, 说明含油污水中有机物含有含氧官能团存在(图9(c)和9(d)); 这与柴油中含有烯烃和羧基相吻合, 烯烃和羧基是富电子基团, 在酸性条件下与带正电

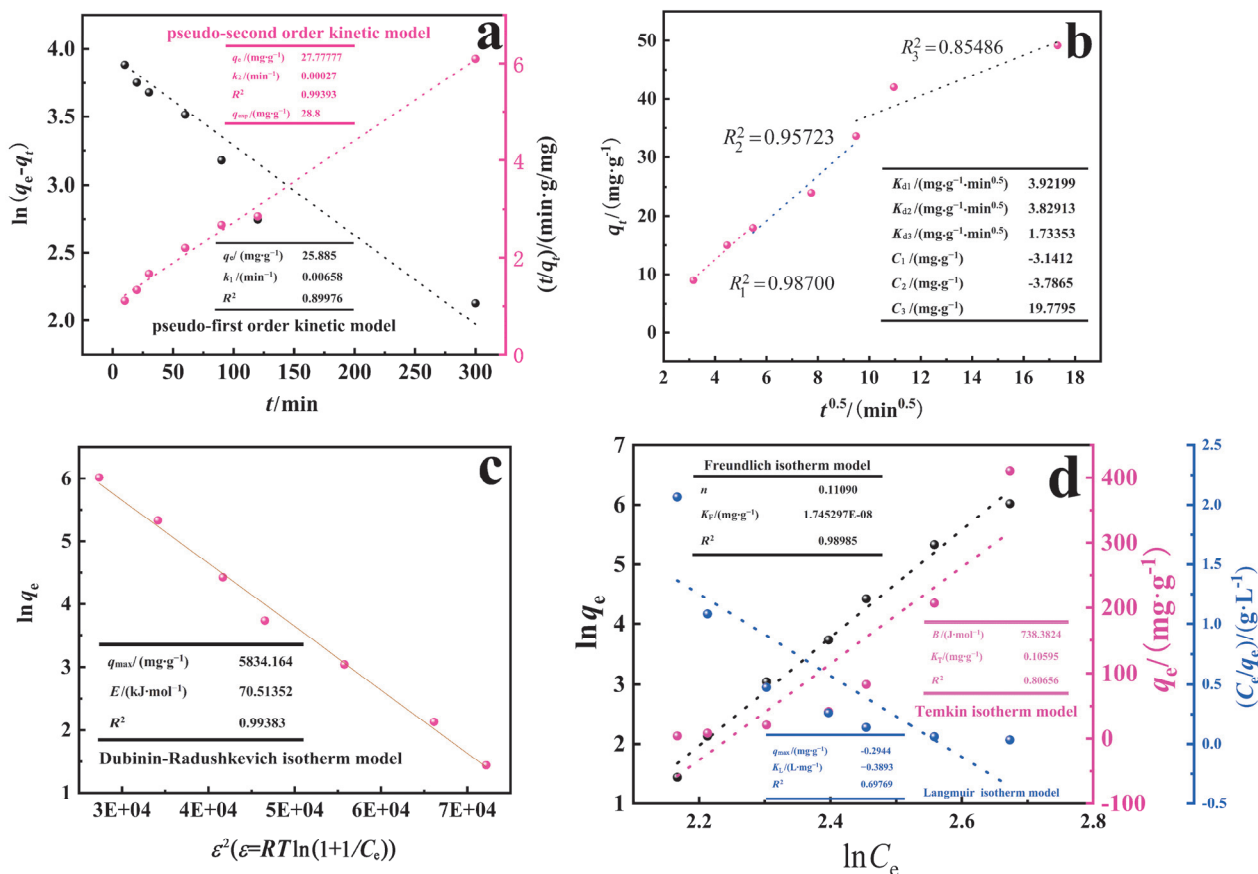


图7 (a) PACMC 对含油污水的吸附动力学模型拟合; (b) PACMC 吸附含油污水的颗粒内扩散模型拟合; (c, d) PACMC 吸附等温线模型拟合
Figure 7 (a) Kinetics of oily sewage adsorption on PACMC; (b) particle diffusion model for oily sewage adsorption on PACMC; (c, d) fitting of adsorption isotherms of PACMC

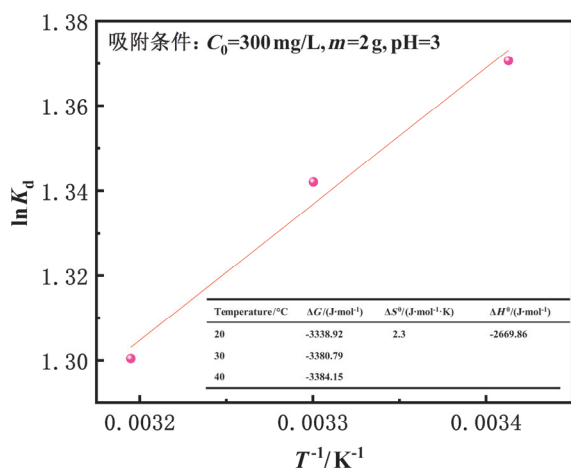


图8 确定热力学参数的 $\ln K_b$ 与温度倒数关系
Figure 8 The relationship between $\ln K_b$ and reciprocal temperature of determining thermodynamic parameters

荷的 PACMC 发生电荷吸引, 羧基和 PACMC 中的羟基发生反应, 为化学吸附; 碱性条件下, 带负电的 PACMC 与含油污水中有机物之间存在电荷相斥作用, 吸附效果差。

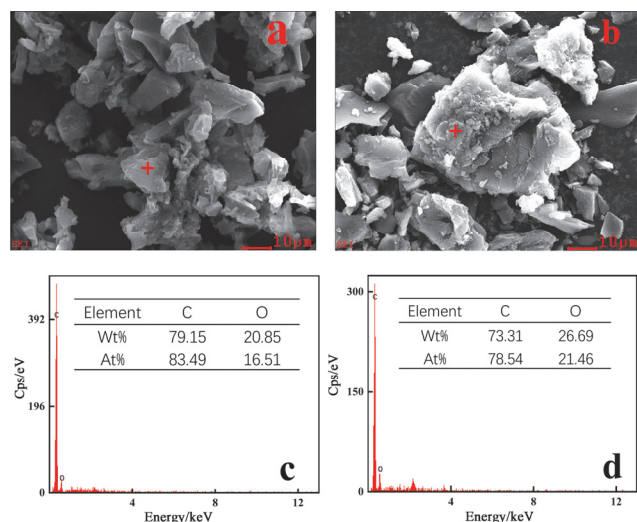


图9 PACMC 和 PAC 吸附后的 SEM 图片及其元素分析结果. (a) PACMC 吸附后的 SEM; (b) PAC 吸附后的 SEM; (c) PACMC 吸附后的 EDS; (d) PAC 吸附后的 EDS
Figure 9 SEM and EDS maps of PACMC and PAC after adsorption. (a) SEM of PACMC after adsorption; (b) SEM of PAC after adsorption; (c) EDS of PACMC after adsorption; (d) EDS of PAC after adsorption

3 结论

(1) 通过将 HS、PACl、PAC 在水中融合, 成功制备了粉末活性炭基复合材料 PACMC, 与 PAC、PACl 相比, PACMC 对含油污水中有机物的吸附效果更好($q_e = 23.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_0 = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). (2) 当吸附时间达到 120 min 时, PACMC 上的活性位点与含油污水中有机污染物的结合已基本达到饱和($q_e = 23.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_0 = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). (3) PACMC 对含油污水中有机物吸附效果在 pH 为 3 时最佳($q_e = 27.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_0 = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). (4) PACMC 对含油污水中有机物的吸附动力学过程符合伪二级动力学模型($R^2 = 0.99393$), 热力学过程符合 Dubinin-Radushkevich 吸附等温线模型($R^2 = 0.99383$), 表明其为化学吸附过程. (5) PACMC 对含油污水中有机物的吸附机制为 PACMC 表面引入的官能团(—OH、—COOH)与含油污水中有机物的官能团发生了化学价键结合: 酸性条件下, 由于疏水力作用增加了含油污水中有机物与 PACMC 接触的机会进而发生电荷吸引、化学价键结合.

4 实验部分

4.1 供试材料

腐植酸盐, 纯度为 98%, 购自北京博威神农科技有限公司; 聚合氯化铝, 碱度(OH/Al)为 1.35(物质的量比), Al_2O_3 含量为 30% (w), 购自南宁化工有限公司; 粉末活性炭, 分析纯, 购自西陇科学化工有限公司;

模拟含油污水: 称取 5.1 g 氯化钠、33.3 g 氯化钙溶于 1000 mL 蒸馏水中, 得到矿化度为 $38.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的矿化水. 在 500 mL 烧杯中加入 0.025 g 柴油、2.5 mL 表面活性剂 OP-10 溶液($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 400 mL 矿化水, 置于恒温水浴中加热至 50°C , 最后在 $10000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下高速搅拌 10 min, 制得模拟含油污水^[28]; 实验过程中所有溶液的配制均使用去离子水.

4.2 PACMC 复合材料的制备

分别称取 4.42 g 的 HS、PACl 和 PAC(质量比 1:1:1)置于震荡瓶中, 加入 500 mL 去离子水, 震荡 12 h, 沉淀静置, 过滤后用去离子水清洗, 干燥, 制得活性炭基复合材料 PACMC.

4.3 材料表征

扫描电子显微镜 X 射线能量色散谱仪(SEM-EDS, GEMINISEM 500)用于观察样品的形貌和元素分布. 傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet iS50, USA)用于研究样品的官能团组成, 采用 KBr 进行压片; 三维荧光光谱(EEM, FP-6500)用于测定溶液样品中腐植酸盐、COD 和 TOC 的含量. 激光粒度仪(Mastersizer 2000, Malvern, UK)用于测定 PACMC 的粒径分布. 岛津 TOC-5000 总有机碳分析仪用于 TOC 测定.

4.4 吸附实验

配制含油污水母液(TOC 为 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 吸附实验将其稀释至所需浓度后使用. 以下实验均设置 3 个平行试验以及空白对照.

4.4.1 吸附性能对比实验

称取 PACMC、PACl 和 PAC 三种吸附材料 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g 分别投加到 100 mL 含油污水(pH=7)中, 然后将各溶液置于离心管中充分混匀后加盖密封. 将离心管置于恒温震荡器上, 持续震荡 24 h ($140 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 30°C); 分别测定污水处理前后的 TOC 值, 求得 TOC 的去除率. 据此对比 PACMC、PACl 和 PAC 的吸附效果. 去除率由公式(2)计算.

$$\eta(\%) = (TOC_0 - TOC_t) \times 100\% / TOC_0 \quad (2)$$

式中: TOC_0 为吸附前含油污水的 TOC; TOC_t 为吸附后含油污水的 TOC.

4.4.2 吸附时间对吸附效果的影响实验

准备 TOC 为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含油污水溶液, 然后分别称取 2 g PACMC 投加到 200 mL 各待处理溶液(pH=7)中, 吸附实验和含油污水 TOC 测试操作同 4.4.1 节, 但要持续震荡 15、30、60、120、300 min ($140 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 30°C).

4.4.3 pH 对吸附效果的影响实验

准备 5 份 TOC 为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含油污水溶液, 分别调 pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0(采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液进行调节); 然后分别称取 2 g PACMC 投加到 200 mL 各待处理溶液中, 吸附实验和含油污水 TOC 测试操作同 4.4.1 节.

4.4.4 吸附动力学实验

准备 TOC 为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含油污水溶液, 然后分别称取 2 g PACMC 投加到 200 mL 各待处理溶液(pH=3)中, 含油污水 TOC 测试操作同 4.4.1 节, 但要持续震荡 10、20、30、60、90、120、300 min 和 24 h ($140 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 30°C). 伪一级动力学模型、伪二级动力学模型^[29]和颗粒内膜扩散模型分别由线性公式(4)、(5)和(6)进行拟合计算:

$$q_e = V(C_0 - C_e) / W \quad (3)$$

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

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

$$q_t = k_{di} t^{0.5} + c \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为平衡时含油污水的 TOC 值, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; k_1 为伪一级动力学模型的吸附速率常数, min^{-1} ; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_2 为伪二级动力

学模型的吸附速率常数, $g \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_{di} 为内扩散模型速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$; c 为常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

4.4.5 吸附等温线实验

称取 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 g PACMC 投加到 200 mL 初始 TOC 为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含油污水溶液中(pH=3), 吸附实验和含油污水浓度测试操作同 4.4.1 节. 吸附量 q_e 由公式(3)计算得到, 并用 Freundlich、Langmuir、Temkin 和 Dubinin-Radushkevich 等温线模型^[30]进行拟合.

Freundlich、Langmuir、Temkin 和 Dubinin-Radushkevich 吸附等温线方程分别为线性公式(7)、(8)、(9)和(10).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} \times C_e \quad (8)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (9)$$

$$\ln q_e = \ln q_{\max} + (-\beta) \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (10)$$

式中: K_F 是 Freundlich 常数, $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$; n 是与吸附强度相关的经验参数; $q_{\max}$ 是最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 是 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_T ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 B ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 是 Temkin 常数; β 是与吸附能有关的常数, $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$; R 是理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 是热力学温度, K.

4.4.6 吸附热力学实验

称取 2 g PACMC 投加到 200 mL 初始 TOC 为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含油污水溶液中(pH=3), 控制震荡温度在 20、30 和 40 °C, 吸附实验和含油污水浓度测试操作同 4.4.1 节.

焓(ΔH^θ)、熵(ΔS^θ)等热力学函数可由式(11)求得:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (11)$$

式中, ΔS^θ 为吸附过程中的熵变, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; ΔH^θ 为吸附焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; K_d 为分布系数, 由式(12)给出:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

式中, q_e 、 C_e 分别为平衡吸附量和平衡时含油污水的 TOC 值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 吉布斯自由能(ΔG^θ , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)可由 K_d 求得, 公式如下:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d \quad (13)$$

4.4.7 PACMC 零电荷点(pH_{pzc})测定

称取 0.1 g PACMC 投加到 50 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中, 溶液 pH 用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液进行调节, 实验设置八个 pH 值条件(2、3、4、5、6、7、8、9), 溶液于 25 °C 下震荡 48 h 后测定 pH 值. pH 曲线与 ΔpH 的交点即为 PACMC 零电荷点.

References

- [1] Wang, W.; Liu, J.-C.; Huo, W.-C.; Wang, J.; Wang, Q.-H. *Mater. Rep.* **2020**, *34*, 23027 (in Chinese). (王薇, 刘竟成, 霍旺晨, 王均, 王芊卉, 材料导报, **2020**, *34*, 23027.)
- [2] Cavalcanti, J. V. F. L.; Abreu, C. A. M.; Carvalho, M. N.; Sobrinho, M. A.; Benachour, M.; Baraúna, O. S. *Petrochem.* **2012**, *14*, 277.
- [3] Ogbodo, N. O.; Asadu, C. O.; Ezema, C. A.; Onoh, M. I.; Elijah, O. C.; Ike, I. S.; Onogharite, O. E. *J. Hazard. Mater. Adv.* **2021**, *2*, 100010.
- [4] Zhao, C.; Zhou, J.; Yan, Y.; Yang, L.; Xing, G.; Li, H.; Wu, P.; Wang, M.; Zheng, H. *Sci. Total Environ.* **2021**, *765*, 142795.
- [5] Al-Anzi, B. S.; Siang, O. C. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 20981.
- [6] Nasrullah, M.; Zularisam, A. W.; Krishnan, S.; Sakinah, M.; Singh, L.; Fen, Y. W. *Chin. J. Chem. Eng.* **2019**, *27*, 208.
- [7] Jamaly, S.; Giwa, A.; Hasan, S. W. *J. Environ. Sci.* **2015**, *37*, 15.
- [8] Zhu, X.; Tian, Y.; Li, F.; Liu, Y.; Wang, X.; Hu, X. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 22911.
- [9] Gupta, S.; Tai, N. H. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1550.
- [10] Chen, X.-L. *Exp. Sci. Technol.* **2006**, *27* (in Chinese). (陈晓玲, 实验科学与技术, **2006**, *27*.)
- [11] Matsui, Y.; Nakao, S.; Sakamoto, A.; Taniguchi, T.; Pan, L.; Matsushita, T.; Shirasaki, N. *Water Res.* **2015**, *85*, 95.
- [12] Ando, N.; Matsui, Y.; Kurotobi, R.; Nakano, Y.; Matsushita, T.; Ohno, K. *Water Res.* **2010**, *44*, 4127.
- [13] Zeghioud, H.; Fryda, L.; Djelal, H.; Assadi, A.; Kane, A. *J. Water Process Eng.* **2022**, *47*, 102801.
- [14] Bose, S.; Ghosh, A.; Das, A.; Rahaman, M. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 14168.
- [15] Shivaprasad, P.; Kaushik, S.; Sivasamy, A.; Nethaji, S. *Sep. Sci. Technol.* **2020**, *55*, 2879.
- [16] Jia, Y. F.; Xiao, B.; Thomas, K. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 470.
- [17] Nakazawa, Y.; Matsui, Y.; Hanamura, Y.; Shinno, K.; Shirasaki, N.; Matsushita, T. *Water Res.* **2018**, *147*, 311.
- [18] Shao, H.; Liu, X.-L.; Li, Y.-J.; Ding, J. *Acta Sci. Circumstantiae.* **2015**, *35*, 2114 (in Chinese). (邵红, 刘相龙, 李云蛟, 丁佳, 环境科学学报, **2015**, *35*, 2114.)
- [19] Ewis, D.; Mahmud, N.; Benamor, A.; Ba-Abbad, M. M.; Nasser, M.; El-Naas, M. *Water, Air, Soil Pollut.* **2022**, *233*, 1.
- [20] Deng, S.-P. *Multipurp. Util. Miner. Resour.* **2009**, *27* (in Chinese). (邓书平, 矿产综合利用, **2009**, *27*.)
- [21] Wang, J.; Guo, X. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *390*, 122156.
- [22] Zhu, S.; Khan, M. A.; Wang, F.; Bano, Z.; Xia, M. *Chem. Eng. J.* **2020**, *392*, 123711.
- [23] Ullah, S.; Hussain, S.; Ahmad, W.; Khan, H.; Khan, K. I.; Khan, S. U.; Khan, S. *Chem. Eng. Technol.* **2020**, *43*, 564.
- [24] Zhan, Y.; Lin, J.; Zhu, Z. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 1972.
- [25] Jia, Z.; Li, Z.; Ni, T.; Li, S. B. *J. Mol. Liq.* **2017**, *229*, 285.
- [26] Lin, J.; Zhan, Y.; Zhu, Z. *Colloids Surf. A* **2011**, *384*, 9.
- [27] Chen, H.; Dai, G.; Zhao, J.; Zhong, A.; Wu, J.; Yan, H. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 228.
- [28] Zhang, W.-Y.; Hao, Z.-Y.; Lai, L.; Mei, P. *Ind. Water Treat.* **2021**, *41*, 72 (in Chinese). (张文燕, 郝紫阳, 赖璐, 梅平, 工业水处理, **2021**, *41*, 72.)
- [29] Rajak, V. K.; Kumar, H.; Mandal, A. *Int. J. Surf. Sci. Eng.* **2016**, *10*, 600.
- [30] Tan, I. A. W.; Hameed, B. H. *J. Appl. Sci.* **2010**, *10*, 2565.

(Cheng, B.)