

电增强活性炭纤维吸附有机污染物的动力学研究

韩严和, 全燮*, 赵慧敏, 陈硕, 赵雅芝

(大连理工大学环境与生命学院, 大连 116023)

摘要: 研究了在电极化条件下, 几种具有代表性污染物在活性炭纤维上的电吸附动力学特性。结果表明, 各种污染物的电吸附动力学较好地符合 Lagergren 一级吸附动力学, 其平衡吸附量在电极化下的增加量各不相同。在 400mV 的极化电位下, 苯酚钠的吸附量从开路时的 $0.0083 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 增加了 17 倍; 而对硝基苯酚的吸附量从开路时的 $2.93 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $2.65 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 -400mV 的极化电位下, 苯胺的吸附量从开路时的 $3.60 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $3.88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; 而十二烷基苯磺酸钠的吸附量从开路时的 $2.20 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $1.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明不同取代基的苯衍生物, 电吸附改变量不相同, 供电子基团的单取代苯, 正极化都能明显增强其吸附量; 但是吸电子基团的单取代, 正负极化对吸附量的影响都很小; 供体-共轭桥键-受体型结构的苯衍生物, 正负极化都使其吸附减弱但吸附速率加快。静电作用在离子型污染物的电吸附中表现明显。

关键词: 活性炭纤维; 吸附动力学; Lagergren; 电增强吸附; 供、吸电子基团

中图分类号: X506 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1111-06

Kinetics of Enhanced Adsorption by Polarization for Organic Pollutants on Activated Carbon Fiber

HAN Yan-he, QUAN Xie, ZHAO Hu-min, CHEN Shuo, ZHAO Ya-zhi

(School of Environmental and Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: The adsorption kinetics for model pollutants on the activated carbon fiber (ACF) by polarization was investigated. Kinetics data obtained for the adsorption of these model pollutants at open circuit and 400mV, -400mV polarization was applied to the Lagergren equation, and adsorption rate constants (K_a) were determined. With the anodic polarization of 400mV, the capacity of sodium phenoxide increases from $0.0083 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ at open circuit to $0.18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, and a seventeen-fold enhancement is achievable; however, the capacity of *p*-nitrophenol decreases from $2.93 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ at open circuit to $2.65 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. With the cathodal polarization of -400mV, the capacity of aniline improves from $3.60 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ at open circuit to $3.88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; however, the capacity of sodium dodecylbenzene sulfonate reduces from $2.20 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ at open circuit to $1.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. The enhancement for electrosorption changes with different groups substituting. Anodic polarization enhances the adsorption of benzene with electron-donating group. But whether anodic or not cathodal polarization has less effect on the adsorption of electron-accepting aromatic compounds, and decreases the adsorption of benzene bearing donor-conjugate bridge-acceptor but increases the adsorption rate. Electrostatic interaction plays a very important role in electrosorption of ionic pollutants.

Key words: activated carbon; adsorption kinetics; Lagergren; electrosorption enhanced; electron-donating and electron-accepting groups

目前世界水体深度净化基本上都使用常规活性炭吸附和离子交换法处理工艺^[1~3], 然而这 2 种方法的处理成本都很高。其中活性炭吸附工艺影响其成本的主要有活性炭一次性吸附量, 吸附速度以及活性炭的再生效率和成本。因此, 提高活性炭的吸附量, 加快吸附速度和提高再生效率、降低再生成本是当前国际研究活性炭的主要方面。目前, 国内外提高活性炭吸附量的方法主要是通过物理化学方法改变活性炭表面性质^[4], 但近年来国内外兴起了以电化学方法对活性炭进行改性的研究。研究者对金属或无机离子的电增强吸附做了较为详细的研究^[5~8], 结果表明电化学方法能有效地增强活性炭对离子的吸附, 吸附量成倍的增加。Plaisance 等^[9]人报道了用

电化学方法增强活性炭对苯的氯化钾水溶液的吸附, 结果表明苯的吸附量提高了 34%。Niu 等^[10, 11]人也报道了用电化学方法对吡啶离子、1, 4-吡啶和 1-喹啉的电吸附, 结果表明电化学能有效地加速吸附速度和增强其吸附量, 适当的恒电流极化能将约 $0.07 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的各溶液完全去除, 活性炭吸附量提高了将近 1.2 倍。因此, 电化学能有效的改变活性炭的吸附量, 而且电化学方法改性几乎不引入二次污染, 同时电场能够改变化合物与活性炭的结合状

收稿日期: 2005-04-03; 修订日期: 2005-07-03

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415006)

作者简介: 韩严和(1976~), 男, 博士研究生。主要研究方向为废水治理与资源化, E-mail: hunyh@xinhuanet.com

* 通讯联系人, E-mail: quanxie@dlut.edu.cn

态^[12,13]. 但是研究物质结构与电吸附关系的却很少见有报道.

对不同的物质, 加不同的电场有时可以增强其在活性炭上的吸附, 有的降低其在活性炭上的吸附^[14]. 这 2 方面的特性都可以降低活性炭吸附工艺的吸附成本, 增强吸附可以降低活性炭的吸附成本, 而减弱吸附可以降低活性炭的再生成本. 因此研究物质结构特性对电吸附的影响对今后实际废水深度处理有较好的指导意义. 本文选用了几种不同供、吸电子基团取代的芳香化合物作为目标物, 研究在不同电场作用下该类物质在活性炭纤维上的吸附动力学, 进而找出供、吸电子基团对吸附的影响.

1 材料与方法

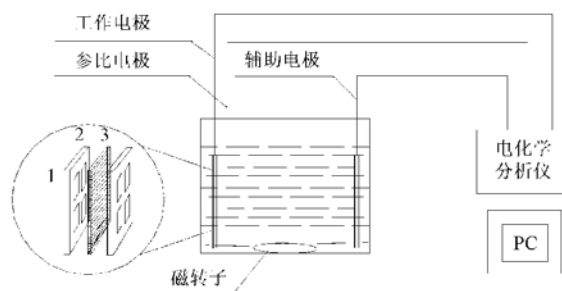
1.1 实验仪器与试剂

仪器: 电化学分析仪(CHI800A, 上海辰华仪器有限公司); 恒温磁力搅拌器(HJ23, 江苏金坛医疗仪器厂); 恒温加热控制箱(WMNK 402, 上海医用仪表厂); 分光光度计(JASCO-550, 日本).

试剂和材料: 本实验中除了十二烷基苯磺酸钠为化学纯外, 其它试剂均为分析纯; 活性炭纤维(鞍山活性炭纤维公司).

1.2 实验装置

本实验装置采用传统的三电极系统(如图 1 所示), 通过电化学分析仪来控制活性炭纤维电极与参比电极之间的电位, 利用 CHI800A 软件进行参数设定.



1. 带有四孔的有机玻璃片; 2. 铂丝; 3. 活性炭纤维
1. Plexiglas with four holes; 2. platinum wire; 3. ACF

图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic of the setup for the experiments in all the cases

工作电极为用铂丝导通的活性炭纤维, 辅助电极为铂电极(20mm × 20mm), 主要用来收集电流, 参比电极为饱和甘汞电极. 工作电极与辅助电极之间的距离为 45mm.

1.3 实验操作与方法

活性炭纤维的预处理: 将活性炭纤维剪成约为 20mm × 20mm 大小的方块, 先用蒸馏水洗去表面的杂质; 再在 1mol·L⁻¹ NaOH 溶液中煮沸 30min, 以去除活性炭纤维上由于生产过程中吸附的能够水解的有机物质; 然后在大量蒸馏水冲洗后将其置于 1mol·L⁻¹ HCl 溶液中煮沸 30min, 以除去活性炭纤维上的无机物质; 最后蒸馏水冲洗并煮沸再冲洗至中性为止. 将经过上述处理的活性炭纤维置于烘箱中, 在 105℃ 下烘干 12h 后置于干燥器中以备后用.

吸附动力学实验: 将所要研究的污染物质配制成为 2mmol·L⁻¹ 的溶液. 进行电吸附实验前, 先测定各种污染物质在实验条件下的循环伏安曲线确定其相应的氧化还原电位. 循环伏安实验结果表明, 所选污染物质在 600mV 到 -400mV 的电位范围内都不发生氧化还原反应, 而且 H₂O 也没有发生分解. 因此, 为了使污染物质仅发生吸附作用, 而不发生电化学反应, 电吸附实验测定控制活性炭纤维表面相对参比电极电位为 -400mV、400mV 以及开路条件下的活性炭纤维的吸附动力学. 将称取 38mg ± 0.5mg 的活性炭纤维组成电极后置于 100mL, 2mmol·L⁻¹ 所研究的溶液中, 在设定的电位和恒定搅拌速度下进行吸附, 按照预先设定的时间间隔取样测定溶液浓度, 从而确定活性炭纤维吸附动力学.

分析方法: 采取分光光度法测定各物质的浓度. 吸附量采用(1)式计算:

$$Q_t (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m_{\text{ACF}}} (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (1)$$

式中, Q_t 为某时刻的吸附量; c_0 为初始溶液浓度; c_t 为某时刻溶液浓度; m_{ACF} 表示活性炭纤维的质量; V 为溶液体积.

本实验中的吸附动力学利用一级吸附动力学 Lagergren 方程^[15]拟合.

$$\ln(Q_m - Q_t) = \ln Q_m - K_a t \quad (2)$$

式中, Q_m 为达到平衡时的吸附量; K_a 为吸附平衡速率常数.

2 结果与讨论

污染物的分子结构影响其在溶液中的状态及分子的极性, 从而影响其在活性炭上的电吸附量. 为了探讨污染物质结构与其在活性炭纤维上电吸附行为关系, 本文将研究各种不同结构的污染物质在活性炭纤维上的电吸附动力学与其结构性质的关系. 并着

重介绍含有吸电子基团和供电子基团的非离子型污染物和离子型污染物质在活性炭纤维上的电吸附行为。

2.1 非离子型污染物吸附和电吸附动力学

为了考察不同取代基的非离子型污染物质在活性炭纤维上电吸附行为,实验选用苯环上带有供电子取代基和吸电子取代基的几种典型污染物质作为目标化合物。苯分子是非极性的,当苯环上引入供、吸电子基团以后,苯环上的电荷分布将发生明显的变化,从而产生了较大的偶极矩^[16],进而影响其在电场作用下的吸附量。实验中测定吸附时间所对应的溶液中非离子污染物的浓度和吸附量,从而得到浓度、吸附量与时间的关系,其中吸附量与时间的关系实验结果用一级吸附动力学的 Lagergren 方程进行拟合,实验及 Lagergren 拟合数据如图 2~8 所示。

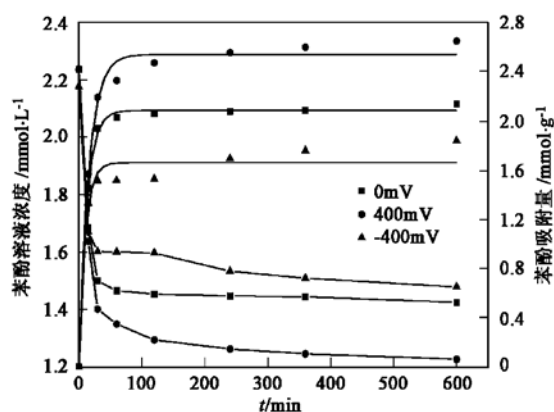


图 2 苯酚在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 2 Adsorption/ electrosorption kinetics of phenol on ACF

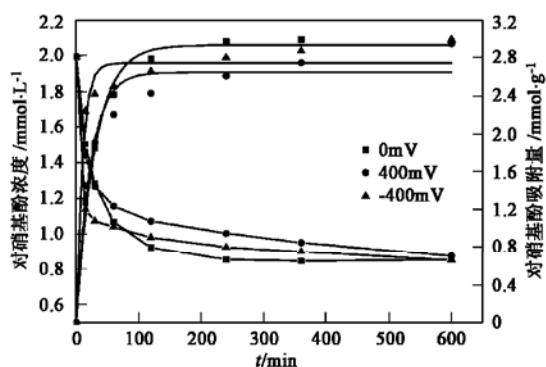


图 3 对硝基酚在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 3 Adsorption/ electrosorption kinetics of *p*-nitrophenol on ACF

实验结果表明,不同的非离子型污染物质在活性炭纤维上的吸附和电增强吸附都存在着很大的差异。对活性炭施加极化电位后,活性炭的性质将发生

变化^[12],同时化合物在活性炭上的吸附状态也发生变化,这 2 方面都影响着活性炭的吸附量。然而在同样的正极化条件下,电吸附量有的增强有的减弱,有的平衡吸附量增加将近 33.3%,有的降低了 3.4%;在负极化条件下,表现的吸附特性规律也和正极化相似,有的平衡吸附量增加了 39.6%,有的却降

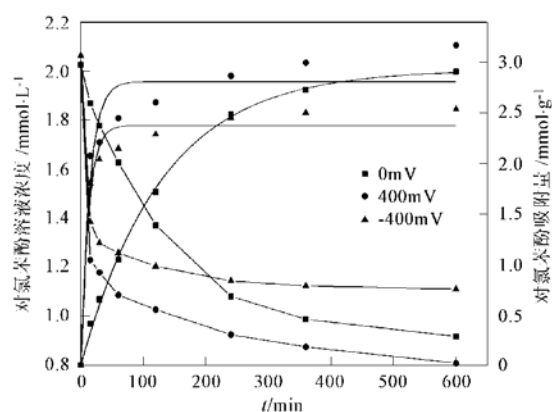


图 4 对氯苯酚在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 4 Adsorption/ electrosorption kinetics of *p*-chlorophenol on ACF

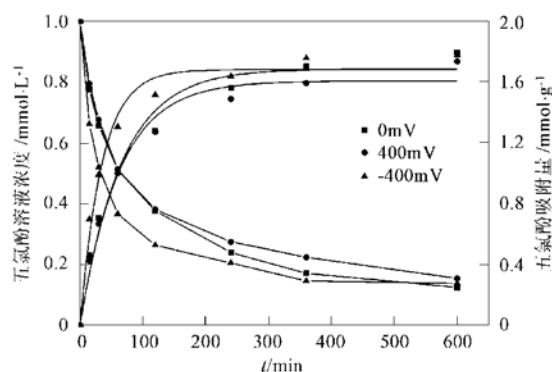


图 5 五氯酚在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 5 Adsorption/ electrosorption kinetics of pentachlorophenol on ACF

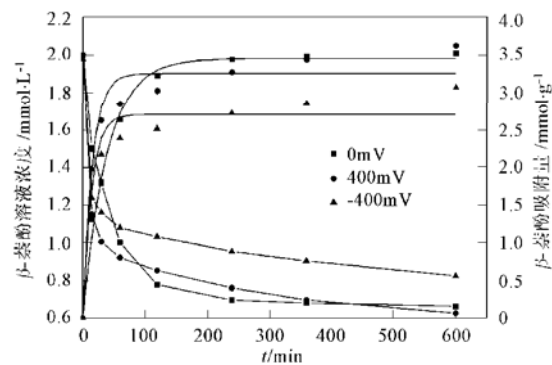


图 6 β-萘酚在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 6 Adsorption/ electrosorption kinetics of β -naphthol on ACF

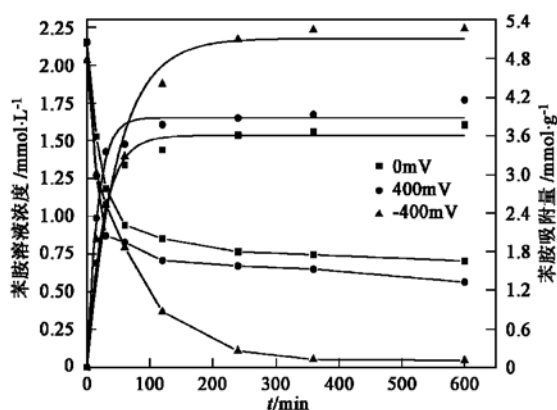


图7 苯胺在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 7 Adsorption/ electrosorption kinetics of aniline on ACF

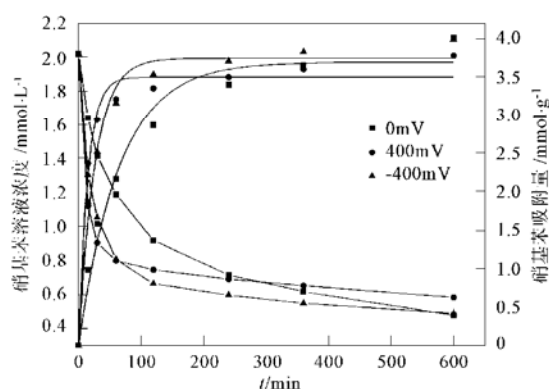


图8 硝基苯在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 8 Adsorption/ electrosorption kinetics of nitrobenzene on ACF

低了 55.0%. 由此可见, 在电场作用下, 不仅活性炭纤维性质发生的变化影响着吸附量, 而且污染化合物在电场作用下表现出来的不同特性也影响着电吸附量. 虽然电场对各种物质吸附有不同的影响, 但是对于供电子基团的单取代来说, 正极化都能明显增强其吸附量. 这可能是由于供电子基团取代的苯衍生物的极性偶极矩方向指向苯环, 正极化使其分子中的苯环朝着水相, 而供电子取代基吸附在活性炭纤维上, 供电子基团(如: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) 能与活性炭纤维表面上的含氧基团发生化学作用, 从而增强了该种物质的电吸附量. 但是吸电子基团的单取代无论是正极化还是负极化对吸附量的影响都很小. 苯环的一端为供电子基团, 另一端为吸电子基团, 形成的供体-共轭桥键-受体型结构, 正负极化都减弱其吸附但吸附速率加快. 这可能是由于在正负极化条件下, 该种类型的分子只能垂直吸附在活性炭纤维表面, 而不能像开路时那样, 有的可以平躺在活性炭纤维表面, 与活性炭纤维形成疏水键^[17], 因此, 极

化使活性炭纤维的吸附减弱. 这为随后将要做的物质结构与电吸附量关系的研究奠定了基础.

2.2 离子型污染物吸附和电吸附动力学

研究有机离子的电吸附文献较少, 本实验研究了 3 种有机离子的电吸附, 实验数据和 Lagergren 拟合数据如图 9~11 所示. 从实验结果看, 正极化对大有机分子形成的离子(酚红和十二烷基苯磺酸钠根负离子)的作用不明显, 而对小有机分子形成的离子(苯酚离子)却有很强作用, 平衡吸附量提高了将近 17 倍; 负极化对大有机分子形成的离子有较强的作用, 使 2 种离子的平衡吸附量都有较大的减小, 酚红和十二烷基苯磺酸钠的平衡吸附量分别减少了 37.5% 和 26.8%, 但却增强了苯酚钠平衡吸附量, 增加了 71.7%. 这同样也说明污染物质结构与电吸附之间存在着某种联系. 同时, 污染物在水溶液中的带电状态, 也是影响电吸附的重要因素, 静电排斥作用在 2 种大分子的负极化电吸附中表现得比较明显.

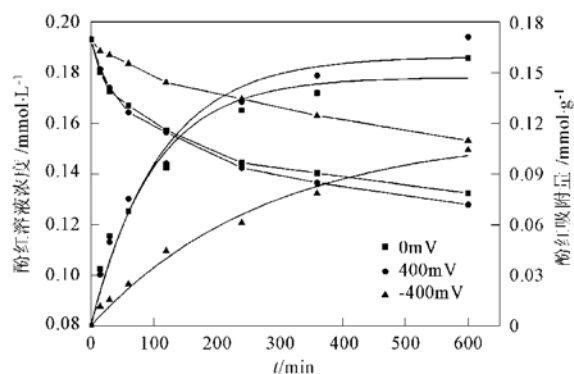


图9 酚红在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 9 Adsorption/ electrosorption kinetics of Phenol Red on ACF

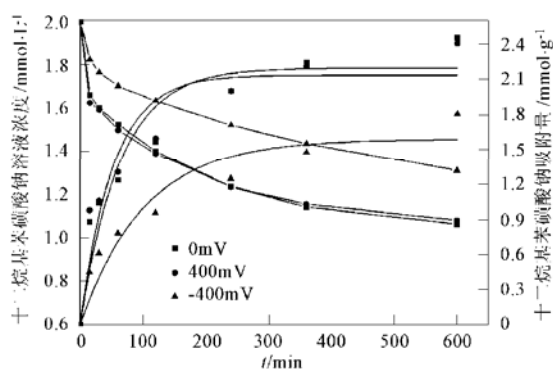


图10 十二烷基苯磺酸钠在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学

Fig. 10 Adsorption/ electrosorption kinetics of sodium dodecylbenzene sulfonate on ACF

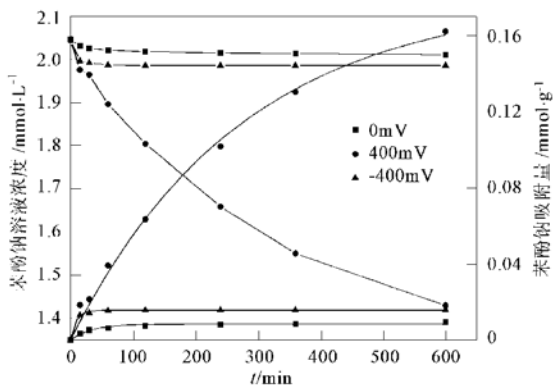


图 11 苯酚钠在活性炭纤维上吸附和电吸附动力学
Fig. 11 Adsorption/ electroadsorption kinetics of PhONa on ACF

表 1 各种有机污染物性质及吸附和电吸附 Lagergren 一级吸附动力学拟合参数
Table 1 Properties and Lagergren parameters for adsorption/ electroadsorption of organic pollutants

化合物	分子式	偶极距 $\times 10^{-30} / \text{C} \cdot \text{m}$	极化率 $\times 10^{-24} / \text{cm}^3$	外加偏压/ mV	$Q_m / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_a \times 10^2$	r
苯酚		3.84	11.5	0	2.08	8.1	0.99
				400	2.54	6.3	0.99
				-400	1.66	10.0	0.96
对硝基苯酚		18.71	15.0	0	2.93	3.3	0.99
				400	2.65	4.4	0.96
				-400	2.74	10.0	0.97
对氯苯酚		4.69	13.7	0	2.93	0.77	0.99
				400	2.81	7.1	0.94
				-400	2.38	8.4	0.97
五氯苯酚		3.71	23.2	0	1.68	1.5	0.98
				400	1.60	1.6	0.98
				-400	1.68	2.9	0.98
β -萘酚		5.37	21.4	0	3.45	2.6	0.99
				400	3.25	6.6	0.96
				-400	2.70	7.2	0.95
苯胺		4.35	12.6	0	3.60	3.9	0.99
				400	5.11	2.1	0.97
				-400	3.88	6.1	0.98
硝基苯		17.63	13.5	0	3.69	1.5	0.98
				400	3.74	3.8	0.98
				-400	3.49	6.8	0.98
酚红				0	0.15	1.0	0.97
				400	0.16	0.91	0.97
				-400	0.11	0.36	0.99
十二烷基苯磺酸钠				0	2.20	1.6	0.91
				400	2.14	1.9	0.90
				-400	1.59	0.98	0.91
酚钠				0	0.0083	3.1	0.96
				400	0.18	0.36	0.99
				-400	0.016	11.0	0.99

2.3 Lagergren 一级吸附动力学拟合分析

表 1 中列出了实验中所选污染物与电吸附有关的一些性质和 Lagergren 一级吸附动力学参数, 这为今后研究物质性质与电增强吸附之间关系提供了数据依据. Lagergren 拟合数据($r > 0.90$)表明, 在所有的吸附条件下, 各种污染物质的吸附都符合 Lagergren 一级吸附动力学, 这也表明在所有条件下的吸附过程中, 液膜扩散步骤为吸附过程的主要控制步骤^[18].

从各污染物在极化电位下拟合得到的吸附参数, 可以看出吸附速率在极化电位下有不同程度的提高, 这表明极化不但影响着活性炭纤维的吸附量,

而且还影响着活性炭纤维的平衡,这对今后的实际工程设计有着重要意义。

3 结论

选择了几种有代表性的有机污染物进行极化吸附动力学实验.结果表明随着物质性质的不同,电极化改变吸附量的效果也不一样.极化条件下,有的无论是正极化还是负极化都能增加活性炭纤维的吸附量,如苯酚钠在正极化下的平衡电吸附增加量最高的达到 17 倍,在负极化条件下也增加了将近 72%;有的却都是减少.不同取代基的苯衍生物,电吸附改变量也不相同,供电子基团的单取代苯,正极化都能明显增强其吸附量;但是吸电子基团的单取代,正负极化对吸附量的影响都很小;供体-共轭桥键-受体型结构的苯衍生物,正负极化都减弱其吸附但吸附速率加快.因此,物质结构是影响电极化吸附的主要因素,物质结构和增强吸附之间存在着某种必然的联系,这是今后进行物质性质与结构关系研究的基础。

参考文献:

- [1] 曹莉莉, 张晓健, 王占生, 等. 饮用水处理中活性炭吸附卤乙酸的特性[J]. 环境科学, 1999, **20**(5): 72~ 75.
- [2] 汪昆平, 齐嵘, 张昱, 等. 5 种颗粒活性炭对水中卤乙酸的等温吸附试验[J]. 环境科学, 2005, **26**(3): 96~ 99.
- [3] 刘瑞霞, 王亚雄, 汤鸿霄. 新型离子交换纤维去除水中砷酸根离子的研究[J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 88~ 91.
- [4] 韩严和, 全燮, 薛大明, 等. 活性炭改性研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, **4**(1): 33~ 37.
- [5] Ayranci E, Conway B E. Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification Systems evaluation with inorganic S-containing anions[J]. J. Appl. Electrochem., 2001, **31**(3): 257~ 266.
- [6] Abbas A, Conway B E. Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W (VI), V (VI), and V (V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth[J]. J. Colloid Interf. Sci., 2002, **251**(2): 248~ 255.
- [7] Yang K L, Ying T Y, Yiaccumi S, *et al.* Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: An electrical double-layer model[J]. Langmuir, 2001, **17**(6): 1961~ 1969.
- [8] Gabelich C J, Tran T D, Suffet I H. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, **36**(13): 3010~ 3019.
- [9] Plaisance H, Mocho P, Bonnacaze G. Adsorption and electrosorption of benzene on granular activated carbon[J]. Environ. Technol., 1996, **17**(12): 1313~ 1325.
- [10] Niu J, Conway B E. Adsorption of organics onto an high-area C-cloth electrode from organic solvents and organic solvent/water mixtures[J]. J. Electroanal. Chem., 2003, **546**: 59~ 72.
- [11] Niu J, Conway B E. Development of techniques for purification of waste waters: removal of pyridine from aqueous solution by adsorption at high-area C-cloth electrodes using in situ optical spectrometry[J]. J. Electroanal. Chem., 2002, **521**(1-2): 16~ 28.
- [12] BÁN A, SCHÄFER A, WENDT H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents[J]. J. Appl. Electrochem., 1998, **28**(3): 227~ 236.
- [13] 郭亚萍, 全燮, 陈硕, 等. 水中氯仿的活性炭电增强吸附特性[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(1): 84~ 87.
- [14] Conway B E, Ayranci E, Af-Maznai H. Use of quasi-3-dimensional porous electrodes for adsorption and electrocatalytic removal of impurities from waste-waters[J]. Electrochim Acta, 2001, **47**(5): 705~ 718.
- [15] Uzun I, Güzel F. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution[J]. J. Colloid. Interf. Sci., 2004, **274**(2): 398~ 412.
- [16] 洪波, 仇永清. 给、吸电子基团对吡嗪衍生物电子结构影响的 DFT 研究[J]. 分子科学学报, 2004, **20**(4): 54~ 58.
- [17] Oepen B V, Kördel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: process, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106[J]. Chemosphere, 1991, **22**(3-4): 285~ 304.
- [18] Boyd G E, Adamson A W, Myers L S J. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics I[J]. J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**(11): 2836~ 2848.