

甲酚异构体在活性炭上的吸附与解吸平衡特性

尤涛, 张爱丽*, 周集体

(大连理工大学工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116023)

摘要: 以邻、间、对甲酚为模拟废水, 考察甲基的取代位置对吸附和解吸特性的影响, 并以此评价活性炭吸附-生物再生工艺处理甲酚废水的可行性. 平衡数据经 Freundlich 模型拟合后表明, 活性炭(AC)对 3 种甲酚的吸附能力由大到小的顺序为: 对甲酚 > 邻甲酚 > 间甲酚, 与 pK_a 呈正相关, 与可溶性和氧化电极电位呈负相关. 解吸能力由大到小的顺序为: 邻甲酚 > 间甲酚 > 对甲酚, 与沸点和黏度呈负相关. 此外, 对比吸附和解吸平衡曲线, 发现吸附不可逆性是两曲线差异的重要原因, 并结合数理统计的方法推导出理论不可逆吸附量的计算方法, 得到 AC 对邻、间、对甲酚的不可逆吸附量 Q_i 分别为 27.9、28.5、33.4 mg/g.

关键词: 甲酚; 异构体; 活性炭; 吸附; 解吸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06-

Characteristics of Adsorption and Desorption Isotherm of Cresol Isomers on Activated Carbon

YOU Tao, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract Simulated wastewater containing *o*-, *m*- and *p*-cresol was used respectively to study the effects of substituted position on adsorption and desorption and the feasibility of activated carbon adsorption-bioregeneration treatment. According to the isotherm, the adsorbability sequences in the order of *p*-cresol > *o*-cresol > *m*-cresol, which is positively correlated to pK_a and negatively correlated to solubility and critical oxidation potential (COP); and the desorbability sequenceS in the order of *o*-cresol > *m*-cresol > *p*-cresol, which is negatively correlated to boiling point and viscosity. According to comparative analysis, irreversible adsorption is found to be the main reason for differences between adsorption and desorption isotherms. A mathematical statistics method was applied to estimate the amount of irreversible adsorption. The irreversible adsorption amounts of *o*-, *m*-, *p*-cresol are 27.9 mg/g, 28.5 mg/g and 33.4 mg/g, respectively.

Key words: cresol; isomers; activated carbon; adsorption; desorption

甲酚是重要的精细化工中间体, 有 3 种异构体, 即对甲酚、间甲酚、邻甲酚, 广泛应用于农药、医药、香料、染料、合成树脂、抗氧化剂等领域. 这些行业排放的甲酚废水往往具有高盐度和高浓度的特点, 一般的生物反应器处理困难, 而化学处理法成本较高^[1]. 在此背景下, 生物与物化组合工艺^[2]逐步形成, 活性炭吸附-生物再生工艺^[3~5]是其典型代表, 它的开发和研究为此类废水的处理提供了新的思路. 该工艺先利用活性炭的吸附作用将盐和有机物分离, 再利用微生物降解从活性炭上解吸下来的有机物, 如此循环运作可以有效地处理高盐高浓度有机废水, 并节约有限资源. 目前, 已成为高盐度高浓度废水领域的研究热点.

随着研究的进一步深入, 发现此工艺的处理效果与有机物在活性炭上的吸附和解吸特性有很大的关联^[6~10]. 其中, 有机物在活性炭上的吸附能力和吸附可逆性起着至关重要的作用.

在活性炭吸附和解吸特性方面, 目前研究的热

点在于吸附作用的机制和影响因素, 主要的影响因素有活性炭的活化类型和表面特性, 吸附质的取代基类型和物化特性以及离子强度和 pH 等^[11~14]. 很少考察吸附质同分异构体的分子结构对吸附和解吸特性造成的影响. 但甲酚的实际废水通常是含有 3 种甲酚的混合物, 研究这 3 种甲酚的吸附和解吸特性尤为重要.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

邻甲酚、间甲酚、对甲酚, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心.

活性炭 柱状颗粒, 直径 2 mm, 天津市科密欧化学试剂开发中心. 用前破碎过筛, 选 20 ~ 40 目大小的颗粒放入去离子水中煮沸 1 h, 去除活性炭表面的

收稿日期: 2008-07-17; 修订日期: 2008-09-10

作者简介: 尤涛 (1981 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水科学与技术. E-mail: xue0717@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: zai58@163.com

浮尘和杂质 ,在 120℃下烘干 24 h ,放入干燥器中备用 .

模拟废水 :取适量甲酚和去离子水混合 ,配制单一组分浓度为1 000 mg/L的甲酚溶液 .

V-560 型紫外-可见分光光度计 ,JASCO 日本分光株氏会社 .HZQ-C 空气浴恒温摇床 ,江苏省医疗仪器厂 .Autosorb-1-MP 物理吸附仪 ,Quantachromecom U.S.A.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附平衡实验

分别取 0.2、0.4、0.6、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2 g 活性炭和 100 mL 浓度为1 000 mg/L的甲酚溶液放入 8 个 250 mL 的锥形瓶中 ,密封 ,30℃条件下 ,150 r/min振荡 48 h (预实验证明已达吸附平衡)后 ,取清液测定甲酚浓度 ,根据甲酚浓度变化计算活性炭平衡吸附量 ,计算公式为 :

$$q_{el} = \frac{(c_0 - c_{el}) \times V_a}{m_c} \tag{1}$$

式中 , m_c :活性炭的质量 ,g ; V_a :吸附质溶液体积 ,0.1 L ; c_0 :吸附质的初始浓度 ,mg/L ; q_{el} :吸附平衡的平衡吸附量 ,mg/g ; c_{el} :吸附平衡的平衡浓度 ,mg/L .

1.2.2 解吸平衡实验

将吸附平衡后的样品取出 ,在温度为 30℃ ,转速为4 000 r/min的条件下离心 10 min ,保留活性炭 ,加入装有 50 mL 去离子水的锥形瓶中 ,密封 ,在

30℃、150 r/min下振荡 48 h (预实验证明已达解吸平衡) ,取清液测定甲酚浓度 ,计算活性炭平衡解吸量和平衡剩余吸附量 .

平衡解吸量 :

$$Q = \frac{c_{e2} \times V_d}{m_c} \tag{2}$$

解吸平衡后的剩余吸附量 :

$$q_{e2} = q_{el} - Q \tag{3}$$

式中 , V_d :解吸液体积 ,0.05 L ; q_{e2} :解吸平衡的剩余吸附量 ,mg/g ; c_{e2} :解吸平衡的平衡浓度 ,mg/L ; Q :2 次平衡实验的解吸量 ,mg/g .

1.3 分析方法

甲酚浓度采用紫外-可见分光光度法检测 .测定邻甲酚 (270 nm) ,间甲酚 (272 nm) ,对甲酚 (276 nm) 的吸光度 .根据工作曲线计算甲酚浓度 .

活性炭样品的孔径分布和比表面积用物理吸附仪测定 .

2 结果与讨论

2.1 甲酚结构与物化特性的关系

甲基作为一个供电子基和疏水性基团 ,在酚的不同位置取代 (邻、间、对) ,必然会通过诱导作用和共振作用影响整个芳环电子云的分布 ,从而形成不同的物化特性 .甲酚的物化特性^[11,45]见表 1 .其中水溶性和 pK_a 被认为是影响活性炭吸附的重要因素^[11] .

表 1 甲酚的物化特性
Table 1 Physico-chemical characteristics of cresol

甲酚	沸点 /℃	pK_a (25℃)	粘度 η (45℃) /MPa·s	偶极矩 (25℃) /D	水溶性(25℃) /g·L ⁻¹	氧化电极位 /V
邻甲酚	191	10.2	3.51	1.45	25	1.040
间甲酚	202	10.0	5.06	1.61	26	1.080
对甲酚	202	10.2	5.61	1.54	23	1.038

由表 1 可见 ,除黏度之外 ,3 种甲酚的物化性质差异都比较小 ,而且相对大小关系也不相同 .可以通过考察吸附能力和吸附可逆性与 3 种甲酚物化特性的相关性 ,了解甲酚结构对吸附和解吸的影响 .

2.2 吸附能力与物化特性的关系

在 Freundlich 模型中 ,参数 K_f 反映吸附体系中的吸附能力 .可以通过研究模型参数 K_f 与物化特性的相关性 ,考察吸附能力与物化特性之间的关系 .

通过实验得到邻、间、对甲酚在 30℃的平衡数据 ,并用 Freundlich 等温吸附模型进行拟合 ,拟合参

数见表 2 .Freundlich 吸附平衡模型方程为 :

$$q_{el} = K_{f-ads} \cdot c_{el}^{\frac{1}{n_{ads}}} \tag{4}$$

式中 , K_{f-ads} 和 $1/n_{ads}$,为吸附平衡时的模型参数 .

K 值越大 ,表明活性炭的吸附容量越大 ; $1/n$ 值则表示随着吸附质溶液浓度的增加 ,吸附量增加的速度 .

由表 2 可知 ,3 种甲酚的相关性都在 0.99 以上 ,说明 3 种甲酚的吸附都符合 Freundlich 模型 .根据 3 种甲酚的 K_{f-ads} ,表明活性炭对 3 种甲酚的吸附能

力大小顺序为 :对甲酚 > 邻甲酚 > 间甲酚 .表 1 与表 2 对比后发现 K_{f-ads} 与 pK_a 呈正相关性 , K_{f-ads} 与水溶性和氧化电极电位呈负相关性 .由此可以判断可溶性越大 ,酸性越大 ,氧化电极电位越高 ,则吸附能力越小 ;文献 [16] 在研究吸附质结构对吸附的影响时也指出 ,水溶性是影响活性炭在水溶液中吸附有机物的一个重要因素 .

表 2 吸附平衡的 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Freundlich isotherm model parameter values of adsorption equilibrium

吸附质	K_{f-ads}	$1/n_{ads}$	R^2
邻甲酚	40.24	0.222	0.994 4
间甲酚	38.32	0.211	0.991 3
对甲酚	41.79	0.205	0.993 8

从平衡角度分析 ,体系中的甲酚在水相和活性炭表面存在分配平衡 ,即吸附平衡 .此平衡在固定 pH 和温度下 ,只与吸附质、吸附剂和溶剂的性质有关 ,而与这些物质用量的大小没有关系 .对于 3 种甲酚而言 ,溶剂对甲酚的溶解性越强 ,活性炭对甲酚的吸附也就相对越小 ,所以吸附能力与水溶性成负相关 .其次 ,活性炭主要吸附的是分子态的有机物 ,酸性越弱 ,表明在同一 pH 条件下分子态的甲酚含量越大 ,活性炭的吸附能力也就越强 .

2.3 甲酚结构与吸附可逆性的关系

吸附可逆性是反映有机物从活性炭上解吸下来的能力 ,可由公式 (6) 计算 ω 值来表示其大小 . ω 值越小 ,吸附可逆性越好 [17] .因此 ,可以通过研究 ω 与物化特性的相关性 ,来考察吸附可逆性与物化特性之间的关系 .

邻、间、对甲酚解吸平衡数据的 Freundlich 模型拟合参数和吸附可逆性 ω 见表 3. Freundlich 解吸平衡模型方程为 :

$$q_{e2} = K_{f-des} \cdot c \frac{1}{e2^{n_{des}}} \tag{5}$$

式中 , K_{f-des} 和 $1/n_{des}$,为解吸平衡时的模型参数 .

由表 3 中 R^2 可知 3 种甲酚的解吸平衡都符合 Freundlich 模型 .通过 $1/n_{des}$ 和 $1/n_{ads}$ 可以计算出吸附的可逆性 (ω) .

$$\omega = \left(\frac{1/n_{ads}}{1/n_{des}} - 1 \right) \times 100\% \tag{6}$$

式中 , $1/n_{ads}$ 、 $1/n_{des}$ 分别为吸附和解吸等温模型中的参数 .

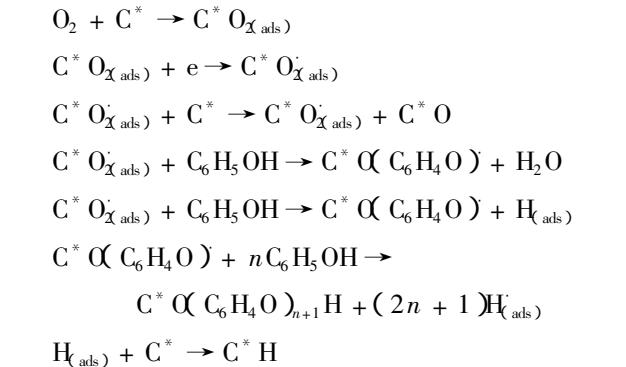
根据表 3 中的 ω 可知 3 种甲酚吸附可逆性的大小顺序为 :邻甲酚 > 间甲酚 > 对甲酚 .根据表 1

表 3 解吸平衡的 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Table 3 Freundlich isotherm model parameter values of desorption equilibrium

吸附质	K_{f-des}	$1/n_{des}$	R^2	$\omega/\%$
邻甲酚	38.64	0.303	0.996 4	- 26.6
间甲酚	34.80	0.276	0.994 6	- 23.3
对甲酚	41.32	0.266	0.995 6	- 22.6

中甲酚的沸点和黏度可见 ,3 种甲酚吸附可逆性与甲酚的沸点和黏度都有较好的负相关性 .即甲酚的黏度越大 ,沸点越高 ,则吸附可逆性越小 .黏度表示液体之间的摩擦力 ,黏度越大 ,分子在孔道内的传质系数越小 ,因此解吸能力减小 ,吸附可逆性降低 .另一方面 ,对于相同的吸附量而言 ,不可逆吸附量越大 ,则吸附可逆性越小 .造成不可逆吸附的因素有很多 ,包括化学因素和物理因素 .化学因素主要存在 2 种可能 ,一个是吸附剂与吸附质之间形成了化学吸附 ,在活性炭位点和分子之间形成了较强的作用力 [18] ;二是吸附质分子之间 ,在活性位点的催化作用下 ,发生了氧化聚合反应 ,在微孔结构内形成了较大的分子 [19-20] .反应方程式 [20] 如下 :



因此 3 种甲酚之间的吸附可逆性差异 ,可能是由于不同的取代位置导致了分子化学活性的差异而产生的 .

活性炭样品的物理特性如图 1 和表 4 所示 .由图 1 可知 ,样品活性炭以中孔 (ϕ 为 2 ~ 5 nm) 为主 ,大于甲酚的分子直径 ($\phi \approx 1$ nm) ,如果甲酚不与活性炭表面发生化学吸附或分子间发生氧化聚合反应 ,此活性炭孔径有利于被吸附的甲酚分子从孔道中解吸下来 .

表 4 活性炭的物理特性

Table 4 Physico characteristics of activated carbon

指标	比表面积 /m ² · g ⁻¹	总孔容 /cm ³ · g ⁻¹	平均孔径 /nm
AC	950	0.36	6.89

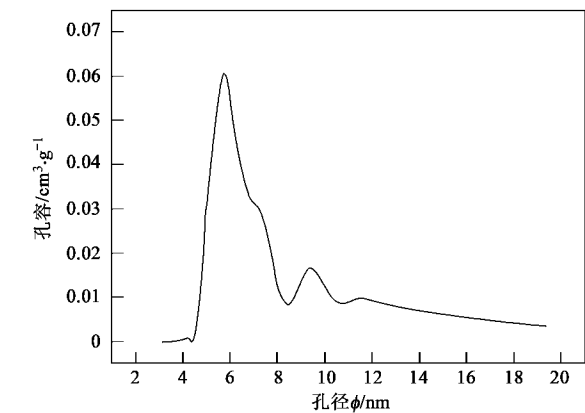


图1 活性炭孔径分布曲线

Fig.1 Pore size distribution of activated carbons

2.4 不可逆吸附量 Q_i 的推算

以往,为获取不可逆吸附量只能通过实验的方法,且的误差较大.在讨论吸附和解吸平衡时,发现可以从两平衡中获取不可逆吸附量的相关信息,通过数理统计的方法,利用S曲线方程,推导出不可逆

吸附量.

对比表2和表3可知,吸附和解吸平衡参数 K_f 和 $1/n$ 在3种甲酚之间的相对大小关系没有变化,但是 $K_{f-des} < K_{f-ads}$, $1/n_{des} > 1/n_{ads}$.

对比吸附和解吸平衡体系,温度、吸附质、吸附剂和溶剂都没有质的改变,只是吸附剂的状态发生了一些变化(吸附时用的是新炭,解吸时用的是已吸附甲酚的旧炭).在量的方面,2个平衡体系中,只有吸附质的总量和溶剂的体积发生了变化.从理论上分析,溶剂、吸附质和吸附剂的用量并不会对平衡产生影响.因此,本质上2个平衡是一致的.假设当活性炭吸附的甲酚是完全可以解吸的时候,得到的吸附和解吸平衡曲线应该完全重合.但是,从吸附和解吸平衡曲线的对比图2可知,3种甲酚解吸等温线都处于吸附等温线的上方.因此,活性炭表面存在不可解吸的甲酚有可能是造成2次平衡差异的重要原因.反之,也可以从2次平衡的差异中找出活性炭不可逆吸附量的信息.

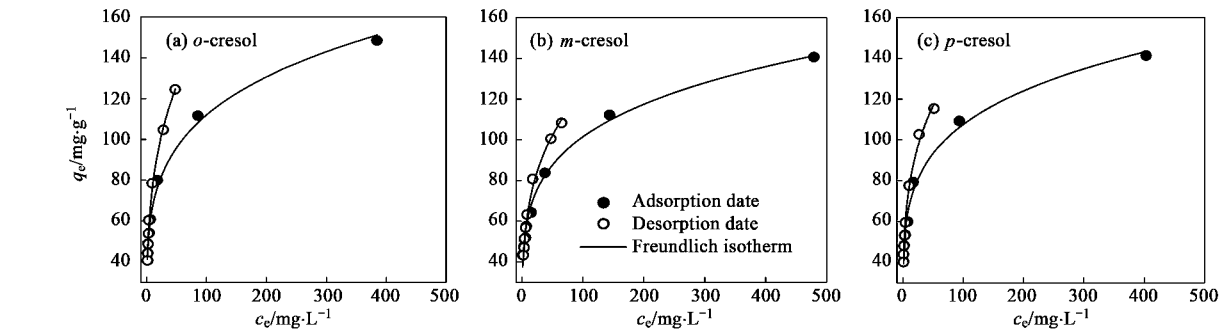


图2 Freundlich 吸附和解吸等温线的对比

Fig.2 Freundlich isotherm comparisons of adsorption and desorption

图3给出了3种甲酚的解吸量 Q 和平衡吸附量 q_{el} 的关系曲线.从中可知,解吸量 Q 随平衡吸附量 q_{el} 的减小而减小,且解吸量的变化量也随之减小.当 $q_{el} < 40 \text{ mg/g}$ 时, Q 接近与0.

将图3的曲线用数理统计方法的S曲线进行数据拟合,其模型参数见表5.S曲线的回归方程为:

$$Q_i = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{q_{el} - x_0}{d_x}}}$$

式中, A_1 、 A_2 、 x_0 、 d_x 为S曲线的模型参数. Q_i 为不可逆吸附量.

由表5中 R^2 可见, Q 与 q_{el} 的关系与S曲线模型拟合良好.根据S曲线方程和拟合后的参数,求出解吸量 Q 无限接近于0时, q_{el} 的极限值,即理论不

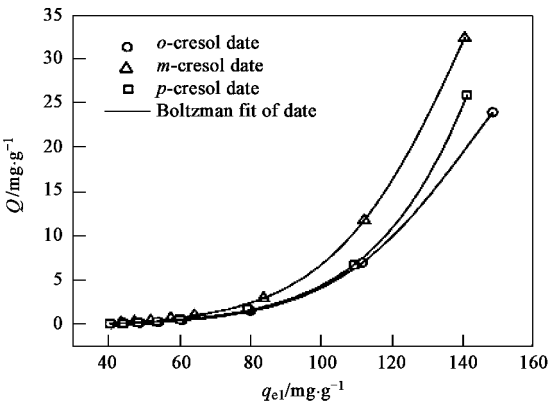


图3 解吸量 Q 与平衡吸附量 q_{el} 的关系

Fig.3 Relation between Q and q_{el}

可逆吸附量 Q_i . 邻、间、对甲酚的理论不可逆解吸量

Q_i 见表 6.

表 5 Q 与 q_{el} 关系的 S 曲线拟合参数

Table 5 S model parameters of relation between Q and q_{el}

吸附质	A_1	A_2	X_0	d_x	R^2
邻甲酚	-0.118	41.87	142.69	19.55	1
间甲酚	-0.189	66.70	141.62	19.28	0.99
对甲酚	-0.219	138.81	172.94	21.63	1

表 6 AC 对邻、间、对甲酚的不可逆吸附量

Table 6 Amount of irreversible adsorption of different cresol on AC

吸附质	邻甲酚	间甲酚	对甲酚
$Q_i/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	27.89	28.52	33.39

3 结论

(1) 活性炭对 3 种甲酚异构体的吸附能力由大到小的顺序为 :对甲酚 > 邻甲酚 > 间甲酚 ,与 pK_a 成正相关 ,与水溶性和氧化电极电位成负相关 .

(2) 活性炭对 3 种甲酚的吸附可逆性由大到小的顺序为 :邻甲酚 > 间甲酚 > 对甲酚 .这可能与黏度和化学吸附有关 .

(3) 在 3 种甲酚异构体中 ,邻甲酚最适合活性炭吸附 ,生物再生进行处理 .吸附的不可逆性是造成吸附和解吸平衡曲线的差异重要原因 .

(4) 根据平衡数据 ,结合数理统计的方法计算出 邻、间、对甲酚在活性炭上的不可逆吸附量 Q_i 分别为 27.9、28.5、33.4 mg/g.

参考文献 :

[1] 雷云,解庆林,李艳红.高盐度废水处理进展[J]. 环境科学与管理,2007 ,**32** :96-98.

[2] 杨晔,陆芳,潘志彦,等.高盐度有机废水处理进展[J].中国沼气,2003 ,**21**(1):22-25.

[3] Gu X H , Zhou J T , Zhang A L , *et al.* Feasibility study of the treatment of aniline hypersaline wastewater with a combined adsorption/bio-regeneration system [J]. Desalination , 2008 , **227** : 139-149.

[4] 张婷婷,张爱丽,周集体.活性炭吸附分离-生物再生法处理高盐苯胺废水[J]. 化工环保,2006 ,**26**(2):107-110.

[5] Gu X H , Zhou J T , Zhang A L , *et al.* Treatment of hyper-saline wastewater loaded with phenol by the combination of adsorption and

an offline bio-regeneration system [J]. J Chem Technol Biotechnol , 2008 , **83** :1034-1040.

[6] Walker G M . , Weatherley L R . A simplified predictive model for biologically activated carbon fixed beds [J]. Process Biochem , 1997 , **32** :327-335.

[7] Jonge R J D , Breure A M , Andel J G V . Bioregeneration of powdered activated carbon(PAC) loaded with aromatic compounds [J]. Water Res , 1996 , **30** :875-882.

[8] Schultz J R , Keinath T M . Powdered activated carbon treatment process mechanisms [J]. J Water Pollut C , 1984 , **56** :143-151 .

[9] Speitel Jr G E , Lu C J , Turakhia M , *et al.* Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated carbon columns[J]. Environ Sci Technol , 1989 , **23** :66-74.

[10] Olmstead K P , Weber W J . Interactions between microorganisms and activated carbon in water and waste treatment operations [J]. Chem Eng Commun , 1991 , **108** :113-125.

[11] Dabrowski A , Podkoscielny P , Hubicki Z , *et al.* Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review [J]. Chemosphere , 2005 , **58** :1049-1070.

[12] Jonge R J D , Breure A M , Andel J G V . Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon(PAC) [J]. Wat Res , 1996 , **30** :883-892.

[13] Yonge D R , Kelnath T M , Poznanska K , *et al.* Single-Solute Irreversible Adsorption on Granular Activated Carbon. [J]. Environ Sci Technol , 1985 , **79** :690-894.

[14] Ozkaya B . Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models [J]. J Hazard Mater B , 2006 , **129** :158-163.

[15] Gokel G W . 有机化学手册 [M]. 北京 :化学工业出版社 ,2006 . 417.

[16] Derylo-Marczewski A . Effect of adsorbate structure on adsorption from solutions [J]. Applied Surface Science , 2002 , **196** :264-272.

[17] Ha S R , Vinitnantharat S , Ozaki H . Bioregeneration by mixed organisms of granular activated carbon with a mixture of phenols [J]. Biotechnology Letters , 2000 , **22** :1093-1096.

[18] Magne P , Walker Jr P L . Phenol adsorption on activated carbons : application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol [J]. Carbon , 1986 , **24** :101-107.

[19] Grant T M , King C J . Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons [J]. Ind Eng Chem Res , 1990 , **29** :264-271.

[20] Terzyk A P . Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption [J]. J Colloid Interf Sci , 2003 , **268** :301-329.