

活性炭纤维对水中酚类化合物的吸附特性

岳钦艳, 杨晶, 高宝玉, 李仁波, 李颖, 于慧

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要: 研究了活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)对模拟废水中苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的吸附特性。采用扫描电子显微镜(SEM)对ACF的表面结构进行了表征。通过静态吸附试验,采用吸附热力学探讨了ACF对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚模拟废水的机制,计算了有关的热力学函数。结果表明,ACF对它们的吸附速率很快,在酸性条件下吸附效果较好,相同条件下,去除率是苯酚(87%)<对氯苯酚(96%)<对硝基苯酚(99%)。ACF对这3种物质的吸附都是自发的放热反应,属于物理吸附。吸附等温线能用Dubinin-Radushkevich方程较好地拟合。

关键词: 活性炭纤维; 含酚废水; D-R方程; 微孔填充; 吸附热力学

中图分类号:X506; X78 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)10-2862-06

Adsorption Characteristics of Phenol Compounds in Water by Activated Carbon Fiber

YUE Qin-yan, YANG Jing, GAO Bao-yu, LI Ren-bo, LI Ying, YU Hui

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: The adsorption characteristics of phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol in wastewater by activated carbon fiber (ACF) were studied. The surface properties of ACF were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The thermodynamic characteristics and mechanism of phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol adsorption on ACF were investigated by using the bottle-point technique. The results showed that the adsorption speed was fast, and ACF had good adsorption properties when pH < 7. On the same condition, the order of removal efficiency were: phenol (87%) < *p*-chlorophenol (96%) < *p*-nitrophenol (99%). All the adsorptions are physical adsorption, and the adsorption process were spontaneous exothermic reaction. All the adsorption isotherms can be well represented by Dubinin-Radushkevich equation and the sorption process were spontaneous exothermic reaction.

Key words: activated carbon fiber (ACF); phenol-containing wastewater; Dubinin-Radushkevich equation; the volume-filling theory of micropore; adsorption kinetics

酚类化合物是原型质毒物, 目前随着钢铁、炼油、石油化工、塑料、合成纤维等工业的发展, 我国含酚废水的种类与数量日益增加^[1]。1990年苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚被我国列为主要工业点源排放的优先污染物^[2]。含酚废水的处理方法主要有萃取法、生物降解法、吸附法和光催化降解法等^[3~7]。Christian等^[8]研究用超声波对各种含酚溶液的声化学降解过程, 证实这些酚类化合物最终都能被完全氧化, 但该方法具有处理量少, 费用高的缺点。吸附法与以上方法相比具有不引入新污染物, 周期短, 能耗低, 能富集分离水中有机污染物从而实现废物资源化的优点。张庆云等^[9]和陆娴婷等^[10]分别研究了树脂构造体和自制的壳糖-活性炭吸附剂对酚类有机物的吸附行为。活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)作为一种新型吸附功能材料, 近年来在水处理方面得到了广泛应用, 但其吸附酚类废水这种小分子有机物机理的研究还不够深入。本研究采用ACF处理苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚模拟废水, 通过静态吸附实验, 探讨了ACF对它们的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

毡状活性炭纤维: 由南通苏通碳纤维有限公司生产, 其生产工艺为: 粘胶纤维→纤维构造体(织物)→浸渍烘干→低温碳化→高温碳化及活化。粉状活性炭为天津市天大化工实验厂的产品。苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚均为分析纯。酸度计, 电子天平, UV-754分光光度计, JS94H型微电泳仪, SHZ-82型水浴恒温振荡器。

1.2 实验方法

1.2.1 ACF的表征

采用美国康塔Quadasorb SI全自动比表面积及孔隙度分析仪, 将样品在0.133 Pa下经300℃干燥3 h后, 在低温77 K下测定氮的吸附/脱附等温线, 由BET法计算比表面积, 密度函数理论(DFT)计算孔

收稿日期: 2007-10-15; 修订日期: 2008-01-10

作者简介: 岳钦艳(1958~), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境污染防治理论与工程技术, E-mail: qyyue@sdu.edu.cn

径分布。用日立 S-520 型扫描电镜(SEM)表征 ACF 的表面形态。按照国标煤质颗粒活性炭碘吸附值测定方法 GB 7027-87 测定 ACF 的碘吸附值。

1.2.2 ACF 的预处理

ACF 和活性炭经去离子水蒸煮和清洗多次后, 在 105℃下烘干, 研磨过 120 目筛, 待用。

1.2.3 水样的配制

称取 2.000 g 不同的酚类物质, 溶于水, 再移入 1 000 mL 容量瓶, 用去离子水稀释至刻度, 配成浓度为 2 000 mg/L 模拟废水, 在实验中稀释成不同浓度使用。

1.2.4 静态吸附实验

取 50 mL 模拟水样于 100 mL 锥形瓶中, 加入 ACF, 搅拌一定时间, 静置 5 min 后, 过滤取滤出液, 以去离子水为参比, 测定吸光度, 由吸光度标准曲线计算吸附平衡时的 c_e , 根据式(1) 计算 ACF 对各种酚的平衡吸附量 q_e :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{W} \quad (1)$$

式中, c_0 、 c_e 分别为溶液中吸附质的初始浓度和吸附平衡时的浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), W 为 ACF 质量(g)。

1.2.5 分析方法

实验时, 苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的浓度采用紫外分光光度法, 分别于 270、281、317 nm 处测定其吸光度; Zeta 电位用 JS94H 型微电泳仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 ACF 的性质

图 1 为 ACF 放大 3 000 倍和 6 000 倍的扫描电镜(SEM)照片。图 2 为 ACF 的孔径分布。

由图 1 可以看出, ACF 表面呈凹槽状, 孔隙直接开口于表面, 这就使 ACF 具有对小分子物质吸附容

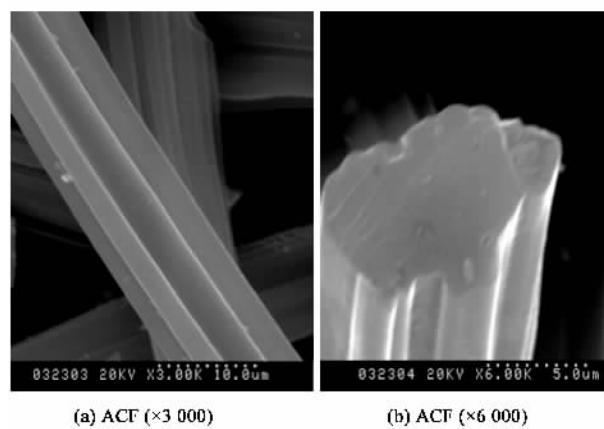


图 1 ACF 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of ACF

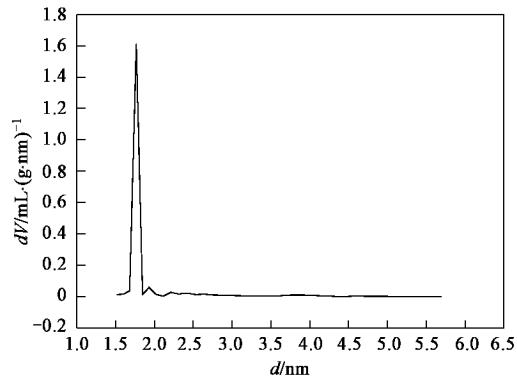


图 2 ACF 的孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of ACF by DFT

量大、吸附速率快的特点^[11]。

根据 IUPAC 的分类方法: 孔径 < 2 nm 的为微孔、2~50 nm 的为中孔、> 50 nm 的是大孔, 从图 2 可以看出, ACF 的孔径分布曲线上只有 1 个极大值, 集中分布于 1.6~1.8 nm 范围, 由此可知本研究使用的 ACF 是一种具有发达微孔结构的吸附剂, 其各性能参数如表 1 所示。

表 1 活性炭纤维的基本性质

Table 1 Some properties of ACF

单丝直径 /μm	堆积密度 /g·cm ⁻³	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹	平均孔径 /nm	总孔容积 /cm ³ ·g ⁻¹	碘吸附值 /mg·g ⁻¹	孔径分布/%			
						< 2 nm	2~4 nm	4~10 nm	> 10 nm
10~20	0.04~0.06	1 107	1.766	0.547	1 146	83.9	6.1	6.2	3.8

2.2 pH 值对吸附的影响

在 20℃, pH 值分别为 1、3、5、7、9、11、13 的条件下考查 ACF 对各酚类物质的吸附效果, 以考察 pH 的影响, 结果见图 3。

由实验可知, ACF 对溶液 pH 有较强的缓冲能力, 当这 3 种物质原水的 pH < 3 时, 出水的 pH < 3; pH 在 3~11 时, 出水 pH 为 5~9; pH > 11 时, 出水 pH > 11。由图 3 可看出, 在 pH < 5 的情况下, ACF 对

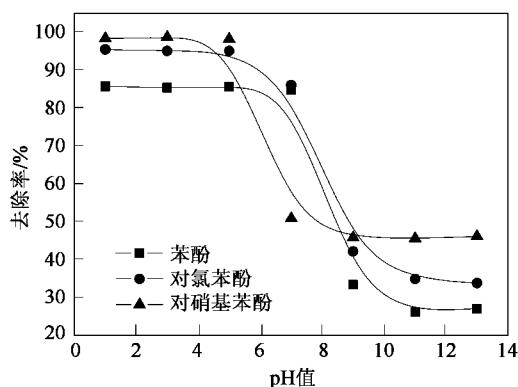


图 3 pH 值对去除率的影响

Fig. 3 Effect of pH value on the removal ration

这 3 种酚类物质的去除率都很高,去除效果是对硝基苯酚>对氯苯酚>苯酚;而当溶液变成碱性时,去除效果急剧下降.这主要有以下原因:通过测定 ACF 的 Zeta 电位(见图 4)可以发现,当溶液的 pH 值 > 3 时,ACF 的表面带负电,并且随着溶液 pH 值的增大 ACF 表面的负电性逐渐变大;对于苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚来说,其在 25℃ 时的 pK_a 值分别为 9.94、8.48、7.15,当 pH 值 < 5 时,它们主要以分子形式存在;当 pH 值 > 5 时,这 3 种酚类物质会水解成带负电的阴离子.对于表面带负电的 ACF 来说,由于其和带负电的阴离子之间存在着静电斥力,因此 ACF 对以分子形式存在的酚类化合物的吸附能力远远大于以阴离子形式存在的酚类化合物,所以当溶液变成碱性时,ACF 对酚类化合物的去除效果急剧下降.

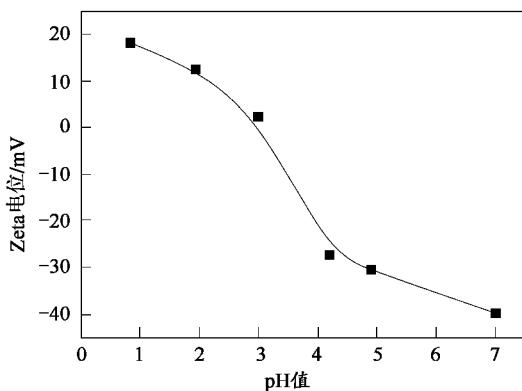


图 4 pH 值对 ACF 表面 Zeta 电位的影响

Fig. 4 Effect of pH value on Zeta potential of ACF

2.3 吸附时间对吸附的影响

将 ACF 分别加入到苯酚、对氯苯酚、对硝基苯

酚的溶液中,在 20℃,pH 为 5、转速为 200 r/min 的条件下,振荡不同的时间后测定 ACF 对这 3 种酚类物质的去除率,实验结果见图 5.

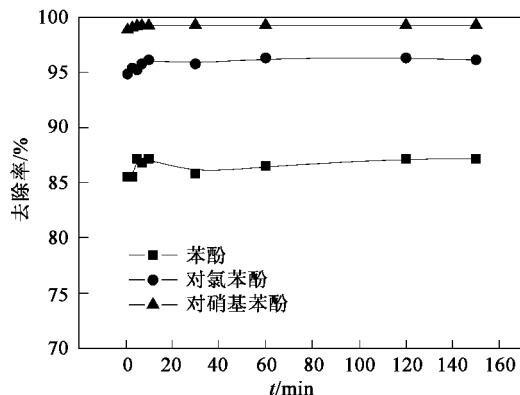


图 5 吸附时间对去除率的影响

Fig. 5 Effect of adsorption time on the removal ration

由图 5 可见,ACF 对这 3 种酚类物质的吸附速率都很快,1 min 的吸附量就可以达到饱和吸附量的 99% 以上,吸附 30 min 后,就基本达到平衡.由上面对 ACF 的表征可知,ACF 表面有大量的微孔且孔隙直接开口于表面,这就使 ACF 具有对小分子物质吸附容量大、吸附速率快的优点.

2.4 ACF 和活性炭对去除效果的对比

在 20℃,pH 为 5、转速为 200 r/min、吸附时间为 1 h 的条件下,ACF 和粉状活性炭对这 3 种物质的去除率如表 2.

表 2 ACF 和活性炭对 3 种酚类物质去除效果的对比/%

Table 2 Removal rate of phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol of different adsorbents/%

吸附质	ACF	活性炭
苯酚	83.20	36.27
对氯苯酚	90.38	17.26
对硝基苯酚	92.35	49.02

对这 3 种物质,在相同的吸附条件下 ACF 都比活性炭的去除效果好,都大于 80%,而活性炭的去除率都不到 50%.

2.5 吸附等温线数学模型的比较

分别在 20、30、40℃ 测定不同平衡浓度时苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚在 ACF 上的吸附量,得到不同温度下的吸附等温线.

由图 6 可知,在所测定的温度范围内,温度越高,吸附量越低,升高温度不利于吸附的进行,而且吸附效果是对硝基苯酚 > 对氯苯酚 > 苯酚.这主要

是因为,对于这3种吸附质,其在常温下的溶解度为:对硝基苯酚(1.24 g/100 mL) < 对氯苯酚(2.7 g/100 mL) < 苯酚(8.1 g/100 mL),溶解度越小,疏水性越强,从水中逃逸的倾向越强,越容易被固体表面吸

附;另一方面,3种吸附质的分子量为:对硝基苯酚(139) > 对氯苯酚(128.5) > 苯酚(94),因为ACF的吸附位是一定的,所以当吸附的分子数相同时,分子量越大,吸附量 q_m 也越大.

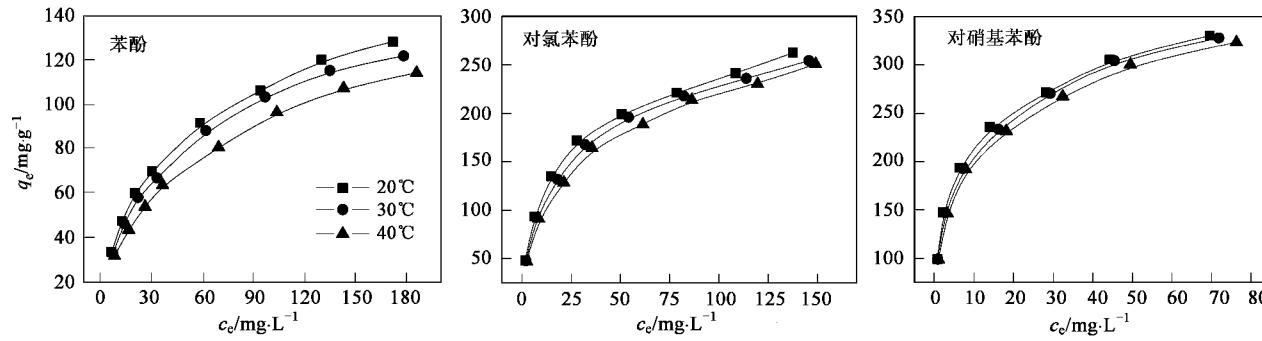


图6 ACF对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherms for phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on ACF

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,因此在吸附剂使用条件的优化中起着重要作用.目前已有很多种吸附模型,本研究分别用Langmuir、Freundlich和Dubinin-Radushkevich吸附模型对实验数据进行模拟,其吸附等温式的表达如式(2)~(4)所示.

Langmuir等温式:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_a \cdot q_m} \cdot \frac{1}{c_e} \quad (2)$$

式中, q_m 为最大吸附量, mg/g; K_a 为平衡常数,它的值与吸附质和吸附剂之间的亲和力相关联(L/mg).

Langmuir模型主要假设吸附质在吸附剂固体表面是单分子层吸附,表面上各个吸附位置分布均匀,发生吸附时焓变相同,这个模型已经成功应用于很多单分子层吸附过程.

Freundlich吸附式:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (3)$$

式中, n 、 K_F 为Freundlich常数.

Freundlich吸附等温式是根据实验规律总结得出的,它在描述稀释水溶液中的吸附过程等问题中得到了广泛应用.

Dubinin-Radushkevich方程:

该方程是建立在微孔填充理论上的吸附等温方程^[12].

$$\frac{W}{W_m} = e^{-\left(\frac{\epsilon}{E}\right)^2} \quad (4)$$

式中, ϵ 为Polanyi的吸附势,J/mol; E 为特征吸附势能,J/mol; W_m 为微孔极限吸附容积; W 为吸附空间容积.对于气体:

$$\epsilon = RT \cdot \ln \frac{P_0}{P} \quad (5)$$

式中, R 为气体常数; T 为吸附温度,K; P_0 为饱和蒸气压; P 为吸附平衡压.

该方程是建立在Polanyi关于吸附势理论的基础上^[13],而Manes在液相中应用Polanyi关于吸附势的理论^[14],提出了:

$$\epsilon = \ln \left(RT \cdot \frac{c_s}{c_e} \right) \quad (6)$$

式中, c_s 为溶质的饱和溶解度; c_e 为溶质吸附平衡浓度.

因此D-R方程可以线性化为:

$$\ln W = \ln W_m - \left(\frac{\epsilon}{E} \right)^2 \quad (7)$$

$$W = \frac{q}{1000 \cdot \rho} \quad (8)$$

式中, q 为吸附量,mg/g; ρ 为吸附相的密度,g/mL.

3种方程拟合结果列于表3,各模型的可信度可通过比较相关系数进行判断.

由拟合结果可知,对于ACF吸附苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚,都是D-R方程的线性相关系数最好, $R^2 > 0.995$,其次是Freundlich,而Langmuir的拟合结果最差, R^2 最大仅为0.982.

微孔吸附容积充填理论认为^[15],由于微孔内部孔壁之间发生吸附力场的重叠,使微孔内部吸附势

表 3 吸附等温线方程的拟合参数和相关系数

Table 3 Parameters and correlation coefficients of different adsorption isotherms

吸附质	温度 /K	吸附等温线模型								
		Langmuir			Freundlich			D-R		
		$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_a/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	n	K_F	R^2	$W_m/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
苯酚	293	121.07	0.057	0.978	2.491	17.17	0.991	0.331	15.13	0.999
	303	118.06	0.051	0.980	2.459	15.81	0.991	0.321	15.47	0.998
	313	115.47	0.045	0.963	2.425	13.91	0.996	0.299	15.80	0.999
对氯苯酚	293	222.72	0.145	0.981	2.640	43.64	0.976	0.424	15.15	0.995
	303	219.78	0.123	0.982	2.572	39.70	0.980	0.419	15.36	0.996
	313	215.52	0.107	0.980	2.505	36.06	0.986	0.413	15.58	0.998
对硝基苯酚	293	279.33	0.611	0.958	3.757	112.28	0.985	0.361	18.10	0.997
	303	272.48	0.600	0.943	3.698	108.10	0.992	0.357	18.54	0.999
	313	271.00	0.503	0.942	3.626	102.40	0.991	0.355	18.80	0.999

显著增强,因此在微孔中吸附质分子不再像在中孔或非孔性表面上发生单分子或多分子层那样的逐层吸附,而是按吸附势大小依次实现孔容积的逐步充填. 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充填理论为基础建立的 D-R 方程比 Langmuir 和 Freundlich 方程更好地描述了 ACF 对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的吸附模式.

2.6 吸附热力学函数

根据 Van't Hoff 方程:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G = -RT\ln K \quad (10)$$

可以求出吸附反应的熵变、焓变及不同温度下的吉布斯自由能. 式中, K 为吸附反应的平衡常数,

根据文献[16]的方法,由吸附平衡下的 $\ln \frac{q_e}{c_e}$ 对 q_e 作图,外推 q_e 为 0,得到不同温度下的热力学平衡常数 K . 再由 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,从拟合出直线的斜率和截距求出 ΔS 、 ΔH ,结果见表 4.

表 4 ACF 对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol adsorption on ACF

吸附质	T/K	$\ln K$	ΔG $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS $/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	ΔH $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
苯酚	293	0.839	-2.04			
	303	0.775	-1.95	-15.63	-6.65	0.970
	313	0.664	-1.73			
对氯苯酚	293	1.354	-3.30			
	303	1.296	-3.27	-4.48	-4.62	0.998
	313	1.233	-3.21			
对硝基苯酚	293	1.818	-4.43			
	303	1.792	-4.51	7.14	-2.341	0.988
	313	1.756	-4.57			

由表 4 可知,ACF 对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯

酚的吸附热 $\Delta H < 0$,表明该吸附属于放热反应;由表 4 还可以看出, ΔH 的绝对值均在 $< 30 \text{ kJ/mol}$ 范围内,说明 ACF 的吸附均属于物理吸附^[17]. $\Delta G < 0$ 表明 ACF 对它们的吸附属于自发反应,且 $\Delta G_{\text{苯酚}} > \Delta G_{\text{对氯苯酚}} > \Delta G_{\text{对硝基苯酚}}$,与实验中 ACF 对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的去除率依次增大的现象相对应,这是因为 ΔG 绝对值越大,吸附反应的推动力越大,吸附越容易进行.

3 结论

(1) ACF 对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的吸附速率很快,1 min 的吸附量就可以达到饱和吸附量的 99% 以上,30 min 后,吸附基本达到平衡. 在酸性条件下的吸附效果较好,去除率是苯酚(87%)<对氯苯酚(96%)<对硝基苯酚(99%).

(2) 在相同的吸附条件下 ACF 对这 3 种物质的去除效果都比活性炭好,都大于 80%,而活性炭的去除率都不到 50%.

(3) ACF 对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的吸附等温线符合建立在微孔吸附容积充填理论的 D-R 方程,线性相关系数 $R^2 > 0.995$. 由求得的 ΔH 、 ΔG 可知,ACF 对苯酚、对氯苯酚、对硝基苯酚的吸附是自发的放热反应,属于物理吸附.

参考文献:

- [1] 朱志军.含酚废水的处理与应用[J].一重技术,2005,(5):64-65.
- [2] 周文敏,傅德黔,孙崇光.水中优先控制污染物黑名单[J].中国环境监测,1990,6(4):1-3.
- [3] Dieckmann M S, Kimberly G. A comparison of the degradation of 4-nitrophenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO_2 slurries [J]. Water Research, 1996, 30(5):1169-1183.
- [4] 李勇,付金祥,蔡苏兰.微生物降解法处理含酚废水的研究进

- 展[J].辽宁城乡环境科技,2005,25(5):26-28.
- [5] 王海荣,刘秉涛,李凯慧.吸附法处理模拟含酚废水的实验研究[J].河南化工,2005,22(7):17-19.
- [6] 施宝昌,沈维榕.光催化氧化处理苯酚废水[J].北京化工大学学报(自然科学版),2002,29(6):86-88.
- [7] 韩严和,全燮,赵慧敏,等.电增强活性炭纤维吸附有机污染物的动力学研究[J].环境科学,2006,27(6):1111-1116.
- [8] Petrier C, David B. Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution [J]. Chemosphere, 1996, 32(9): 1709-1718.
- [9] 张庆云,张静,杨秀云,等,几种吸附树脂对五氯酚钠吸附性能的研究[J].离子交换与吸附,2001, 17(5): 357-362.
- [10] 陆婉婷,张建英,胡雨前,等.酚类化合物高效吸附剂的性能研究[J].环境化学,2003, 22(5): 464-468.
- [11] 李颖,岳钦艳,高宝玉,等.活性炭纤维对活性染料的吸附动力学研究[J].环境科学,2007, 28(11): 2637-2641.
- [12] Jakubov T S, Mainwaring D E. Modified Dubinin-Radushkevich/Dubinin-Astakhov adsorption equations[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 252(2): 263-268.
- [13] Stoeckli F. Recent developments in Dubinin's theory[J]. Carbon, 1998, 36(4): 363-368.
- [14] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所第七研究室编.国外活性炭[M].北京:中国林业出版社,1984.2-4.
- [15] 高德霖,孙小玉.活性炭纤维和微孔吸附的容积充填理论[J].精细化工原料及中间体,2003,(10):2-6.
- [16] Sergei I, Lyubchik A, Andrei I, et al. Kinetics and thermodynamics of the Cr(Ⅲ) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes [J]. Colloid and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2004, (242): 151-158.
- [17] 沈培友,徐晓燕,马毅杰.无机-有机柱撑蒙脱石吸附对硝基苯酚的热力学与动力学特征研究[J].环境保护科学,2005, 31(6): 15-19.

第五届国际水协会膜技术大会暨展览会通知

第五届国际水协膜技术大会暨膜技术与设备展览会(IWA Membrane Technology Conference & Exhibition)是2009年度全世界最有影响力的膜产业界的盛事之一,本次大会由清华大学与国际水协联合主办,将于2009年9月1~3日在北京召开。

大会将邀请来自国际水协、联合国教科文组织、耶鲁大学、牛津大学、新南威尔士大学、清华大学、中国科学院、北京大学、天津大学、浙江大学、哈尔滨工业大学、上海交通大学等国内外著名大学和研究机构的专家学者参会,与您分享当前膜领域最新研究动态和成果。

届时,也会有来自各国的膜企业参加展览会,为业内人士提供与国内外顶尖学者和业界著名企业家交流沟通的平台和机会,让您了解到当前最新的膜技术应用案例与成果。

热忱希望您充分利用此次机会踊跃投稿!具体要求请见大会官方网站。期待我们在北京相聚!

会议主要围绕以下几个内容展开:

- (1)新型膜材料和装置;
- (2)不同的膜和复合膜的工艺;
- (3)膜污染机理和控制;
- (4)饮用水处理;
- (5)生活污水处理和回用;
- (6)工业废水处理和回用;
- (7)脱盐工艺;
- (8)工程案例研究。

会议网站:<http://www.IWA-MTC2009.org>

联系电话:010-62796518; 010-62780050

联系人:张硕洁 张凯琴

传真:010-62771472; 010-62795275

E-mail: iwamtc2009@tsinghua.edu.cn; iwamtc2009@gmail.com