

改性酒糟基活性炭的制备及其对刚果红的吸附

梁鸿博 滕云鹤 张 杰 杨宇彪 谢汝桢*

(四川大学建筑与环境学院,成都 610065)

摘 要 以酒糟为原料,磷酸为活化剂制备活性炭,利用硝酸铁在活性炭表面原位生成羟基铁制备羟基铁基酒糟碳(FGAC),以刚果红为污染物,进行活性炭的吸附性能研究。研究表明:在 25℃,吸附时间为 180min,初始溶液 pH=3,FGAC 用量为 0.15g,50mL 刚果红溶液的条件下,制得的 FGAC 对刚果红的吸附率达到 97.05%。因此 FGAC 是一种具有潜力的高效吸附剂,能有效去除水中的刚果红。

关键词 活性炭,改性,吸附,刚果红,羟基铁

Preparation of distillers' grain based activated carbon with enhanced adsorption capacity toward congo red

Liang Hongbo Teng Yunhe Zhang Jie Yang Yubiao Xie Ruzhen

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Distillers' grain-based activated carbon (GAC) was prepared by chemical activation using H_3PO_4 as activating agent, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ was used to in-situ generation of FeOOH on GAC and produced FGAC. Congo red was used as target pollutant to study the adsorption capacity of produced carbons. The results revealed that the optimum adsorption condition was the adsorption temperature of 25℃, the adsorption time of 180min, initial solution pH values of 3, FGAC dosage of 0.15g and the amount of congo red solution was 50mL. Under the aforementioned condition, the congo red adsorption rate of FGAC was 97.05%. Thus, FGAC can be used as a potentially attractive adsorbent for removing congo red from aqueous solution.

Key words activated carbon, modification, adsorption, congo red, FeOOH

我国是染料生产大国,染料的产量和贸易量都居世界第一位^[1]。由于染料中含有大量稠环芳香族和杂环类化合物,难降解,具有毒性,可致癌致畸^[2-3],因此近年来对染料废水的治理受到了研究者的广泛关注。

染料废水的处理方法主要有物理法、生物法和化学法,由于吸附法具有操作简便、处理效率高和投资小等优点,被广泛应用于染料废水处理^[4]。活性炭是一种高效吸附剂,孔隙结构发达,具有巨大的比表面积,对气体、溶液中的无机或有机物质具有很强的吸附能力^[4-5]。但是商业活性炭通常采用煤和木材为原料,制备成本较高。本研究选用农业废弃物酒糟为原料,利用磷酸为活化剂制备活性炭,并利用硝酸铁在活性炭上原位生成羟基铁制备羟基铁改性酒糟碳(FGAC)。将制得的 FGAC 用于含刚果红染料废水的处理,研究 FGAC 对处理含刚果红废水的

可行性和最佳吸附条件,为活性炭的制备改性以及刚果红染料废水的处理提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO_3)、磷酸(H_3PO_4)、磷酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 、刚果红,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;酒糟(灰分 97.64%,水分 7.39%),成都农贸市场,将酒糟水洗,干燥后过 60 目筛备用。

紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-1800PC 型),上海美谱达仪器有限公司;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;水浴恒温振荡器(SHA-BA 型),金坛市科析仪器有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型),日本 JEOL 公司。

基金项目: 四川大学青年教师科研启动基金项目(2015SCU11028);四川大学 2016 年“大学生创新创业训练计划”项目(201610611602)

作者简介: 梁鸿博(1996-),男,本科,研究方向为农业废弃物的利用。

联系人: 谢汝桢, (1982-),女,讲师,研究方向为吸附去除水体中污染物。

1.2 样品制备

酒糟活性炭(GAC)的制备方法参照本课题组前期研究的方法^[5],取 10g 干酒糟,加入一定体积一定浓度的磷酸溶液,超声混合、烘干后采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)550℃氮气氛围中活化一定时间,待冷却后取出,用 1mol/L 的 NaOH 溶液浸渍、用蒸馏水反复洗涤至中性后,过滤、烘干、研磨,过 200 目筛,即制得 GAC。

FGAC 的制备^[6-7]:称取 10g 过 200 目筛的 GAC,加入 100mL 的 0.5mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)恒温慢速搅拌 1h 后,逐滴滴加 1mol/L 的 NaOH 溶液,并缓慢搅拌,直至溶液 pH=8,密封烧杯。静置 60h 后,反复洗涤至中性后,过滤、烘干、研磨,过 200 目筛,即制得 FGAC。

1.3 模拟废水的配制

模拟刚果红废水的配制:取 1g 刚果红,用蒸馏水配成 1000mg/L 溶液贮存备用,刚果红最大吸收波长为 497nm。

1.4 吸附量及吸附率计算

取 50mL 一定浓度的刚果红溶液于锥形瓶中,加入一定质量的 FGAC,采用水浴恒温振荡器(SHA-BA 型,金坛市科析仪器有限公司)以 150 r/min 速率震荡一定时间后,用 0.45 μm 滤膜过滤,分别用公式(1)和公式(2)计算对刚果红的吸附量及吸附率。

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q 为吸附剂的吸附量,mg/g; C_0 为刚果红初始浓度,mg/L; C 为吸附后的刚果红浓度,mg/L; V 为刚果红溶液体积,L; m 为吸附剂的投加量,g; η 为 FGAC 对刚果红的吸附率,%。

1.5 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-7500F 型,日本 JEOL 公司)对 GAC 和 FGAC 的表观形貌进行观察。采用酸碱电位滴定的方法测定吸附剂表面的 pH 值^[8]。采用恒温水浴振荡箱(SHA-BA 型,金坛市科析仪器有限公司)将溶液振荡 24h 后测定溶液的 pH 值^[9]。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

GAC 和 FGAC 的 SEM 图见图 1。将图 1(a)

和图 1(b)进行比较可以看出,经过改性后,FGAC 表面变得更加粗糙且形成了大量无规则细小孔隙,具有较大的比表面积。

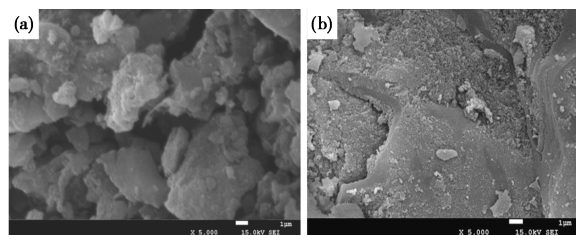


图 1 GAC(a)和 FGAC(b)的 SEM 图

2.2 吸附剂用量对吸附的影响

在 25℃,初始溶液 pH=3,50mL 刚果红溶液(1g 刚果红,用蒸馏水配成 1000mg/L,下同)条件下,不同 FGAC 用量对吸附刚果红的影响见图 2。从图可以看出,FGAC 对刚果红的吸附率随着 FGAC 用量的增加而增加,这是因为 FGAC 用量增加,提供了更大的比表面积和更多的吸附点位^[10];在相同用量的条件下,FGAC 的吸附效果明显好于 GAC,用量为 0.15g 时,FGAC 对刚果红的吸附率达 97.05%,是 GAC 的 5.45 倍;随着 FGAC 用量继续增加,FGAC 对刚果红的吸附率呈逐渐减小态势,可能是 FGAC 用量达到一定值时,FGAC 的吸附点位不能达到饱和^[9],导致 FGAC 对刚果红的吸附率下降。

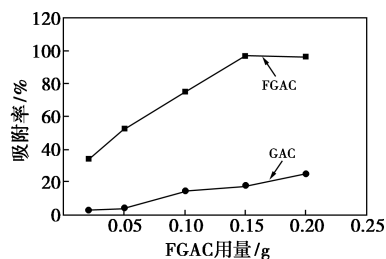


图 2 FGAC 用量对吸附刚果红的影响

2.3 初始溶液 pH 对吸附的影响

在 25℃,FGAC 用量为 0.15g,50mL 刚果红溶液的条件下,初始溶液 pH 对 FGAC 吸附刚果红的影响见图 3。从图可以看出,初始溶液 pH=3 条件下,FGAC 对刚果红的吸附率达到 97.05%,随着初始溶液 pH 从 3 增大至 11,FGAC 对刚果红的吸附率呈逐渐下降态势。这是因为刚果红分子中的磺酸基团($-\text{SO}_3\text{Na}$)在溶液中水解为带负电离子^[11],初始溶液 pH 从 3 增加至 7.82 的过程中,FGAC 表面的正电荷减少,与带负电的刚果红分子间的静电引力减弱,使得 FGAC 对刚果红的吸附率降低;随着

初始溶液 pH 从 7.82 上升至 11,FGAC 表面的负电荷增多,与带负电的刚果红分子间的静电斥力增强,导致 FGAC 对刚果红的吸附率降低。另外,pH 较高时溶液中存在大量 OH⁻,与刚果红分子竞争吸附点位^[12-13],导致 FGAC 对刚果红的吸附率降低。

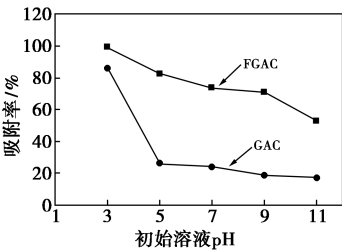


图 3 初始溶液 pH 对 FGAC 吸附刚果红的影响

2.4 吸附时间对吸附的影响

在 25℃,初始溶液 pH = 3,FGAC 用量为 0.15g,50mL 刚果红溶液的条件下,吸附时间对 FGAC 吸附刚果红的影响见图 4。从图可以看出,当吸附开始时的较短时间内,FGAC 可以提供足够的孔隙和吸附点位,吸附量迅速增加,在 FGAC 对刚果红吸附 180min 条件下,FGAC 对刚果红的吸附量达到 37.41mg/g,吸附 180min 后,FGAC 的吸附点位逐渐饱和,FGAC 对刚果红的吸附率呈平衡态势。

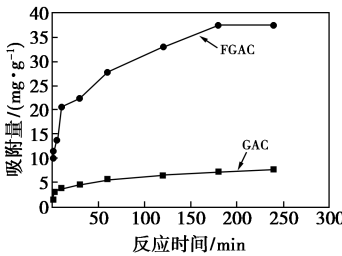


图 4 吸附时间对 FGAC 吸附刚果红的影响

本研究采用准一级动力学模型和准二级动力学模型^[14]对数据进行拟合。准一级动力学模型方程见式(3)、准二级动力学模型方程见式(4)。

log(q_e - q_t) = logq_e - $\frac{k_1 t}{2.303}$ (3)

$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (4)

式中,q_e为吸附平衡时吸附剂的吸附量,mg/g;q_t为时间 t(min)时的吸附量,mg/g;k₁为准一级吸附速率常数,min⁻¹;k₂为准二级吸附速率常数,g/mg·min。

FGAC 对吸附刚果红的动力学模型参数值见表 1。从表 1 可知,准二级动力学模型的相关系数比准一级动力学模型相关系数高,且该模型计算出的理

论平衡吸附量(q_{cal})更加接近实验得到的实际平衡吸附量(q_{exp}),因此准二级动力学模型更适合用来描述 FGAC 吸附刚果红的过程。

表 1 FGAC 对吸附刚果红的动力学模型参数值

吸附剂	准一级动力学模型				准二级动力学模型		
	$q_{exp} / (mg \cdot g^{-1})$	$q_{cal} / (mg \cdot g^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_{cal} / (mg \cdot g^{-1})$	$k_2 / [(g \cdot min)^{-1}]$	R^2
GAC	8.06	5.19	0.0106	0.984	7.74	0.0113	0.991
FGAC	37.41	25.32	0.0126	0.962	38.61	0.0022	0.992

2.5 温度对吸附的影响

在吸附时间为 180min,初始溶液 pH = 3,FGAC 用量为 0.15g 条件下,温度对 FGAC 吸附刚果红的影响见图 5。从图可以看出,在 25℃条件下,FGAC 对刚果红的吸附量达到 37.41mg/g,温度过高或者过低都不利于 FGAC 对刚果红的吸附。

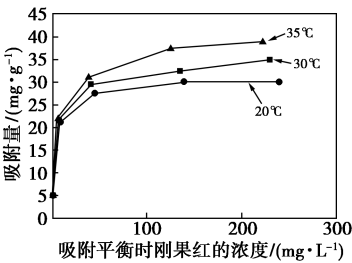


图 5 温度对 FGAC 吸附刚果红的影响

3 结论

FGAC 对刚果红的吸附效果优于 GAC,主要因为其表面存在大量无规则孔隙,提供了更大的比表面积从而提高吸附效果。FGAC 对刚果红的去除率随着 FGAC 投加量增大而增大,随着溶液初始 pH 的增大而减小,FGAC 对刚果红的吸附率达到 97.05%。FGAC 对刚果红的吸附过程符合准二级动力学模型,且 FGAC 对刚果红的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。

酒糟是农产品副产物,采用酒糟为原料制得的 FGAC 对刚果红的吸附性能优越,开拓了综合利用酒糟的新途径。

参考文献

[1] 陈婵维,付忠田,于洪蕾,等.染料废水处理技术进展[J].环境保护与循环经济,2010,30(4):37-40.
[2] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.