

磁性活性炭的制备及其氨氮吸附机理

王 芳

(滨州学院化学化工学院, 滨州 256600)

摘 要 以不锈钢企业盐酸酸洗废水为活化剂, 柚子皮为原料, 采用简单一步法制备铁基磁性活性炭, 考察不同条件下该碳材料的氨氮吸附性能。扫描电镜和 N_2 -吸脱附表征结果显示: 700℃ 焙烧所得活性炭具有较大的比表面积 ($758.6 \text{ m}^2/\text{g}$) 和良好的氨氮吸附性能, 并具有一定磁性易通过磁性辅助技术分离。采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程对磁性活性炭吸附氨氮进行拟合, 吸附动力学较符合准二级动力学方程。吸附等温方程符合 Freundlich 等温模式, 氨氮在磁性活性炭表面的吸附为吸热过程, 以物理吸附为主, 同时伴随 NH_4^+ 与磁性活性炭表面 Fe^{3+} 之间的离子交换。

关键词 活性炭, 磁性辅助分离技术, 氨氮, 吸附机理

Preparation of magnetic activated carbon and its adsorption mechanism for ammonia-nitrogen

Wang Fang

(Key Laboratory of Materials Chemistry in Binzhou City, Department of Chemical Engineering, Binzhou University, Binzhou 256600)

Abstract A series of iron based magnetic activated carbon (MAC) were prepared from pomelo peel via a simple one-step method using hydrochloric acid pickling water as chemical activation agent and iron oxide precursor. The adsorption performance of ammonia-nitrogen on MAC (973) was investigated at different conditions. The surface property and pore structure were characterized by SEM and BET. The results showed that MAC had a higher specific surface area of $758.6 \text{ m}^2/\text{g}$ and can be easily separated from solution using magnetic assisted separation technology (MAST). The adsorption can be well described by freundlich isothermal model. In addition, the kinetics and thermodynamics results indicated that ammonia-nitrogen-MAC (973) batch adsorption system was well agreed with the pseudo-second-order kinetic model. The process of ammonia-nitrogen adsorption on MAC was an endothermic process, which was mainly based on physical adsorption, and the ion exchange between Fe^{3+} and NH_4^+ on the surface of magnetic activated carbon.

Key words activated carbon, magnetic assisted separation technology, ammonia-nitrogen, adsorption mechanism

随着石油化工、食品制药、农药化肥等行业的飞速发展, 由此产生大量的高浓度氨氮废水成为企业发展的阻力之一。氨氮废水中含有的 NO_2-N 和 NO_3-N 对人类和水生物有很大的危害, 过度排放会导致水体富营养化, 降低水体的自净化能力^[1]。

目前, 氨氮废水脱氮技术主要有吹脱法、汽提法、离子交换法、化学沉淀法、生物法和吸附法等^[2]。吸附法以其二次污染小、操作简单便利、测试效率高

等优点, 成为最经济有效的一种方法。污水处理中常用的吸附剂有活性炭^[3]、硅藻土^[4]、沸石和分子筛^[5-6]等。

虽然活性炭的吸附性能优越且价格低廉, 但在实际应用中, 却因传统的过滤分离方法容易造成活性炭的流失以及筛网的堵塞, 分离回收困难。为此, 将磁性介质铁、钴和镍等引入到活性炭上, 制备具有一定磁性的活性炭, 从而可利用磁性辅助分离技术对活性炭进行分离、回收逐渐成为研究的热点。在

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2014BL014、ZR2015BL031 和 ZR2015BL012); 山东省高等学校科技计划项目 (J14LC54); 滨州市科技技术发
展计划项目 (2014ZC0212 和 2014ZC0321); 国家级大学生创新训练计划项目 (201610449035); 滨州学院基金 (BZXYHZ20161010 和
BZXYG1607)

作者简介: 王芳 (1979-), 女, 博士, 讲师, 主要从事催化剂的制备与应用研究工作。

不锈钢企业中,每年会产生大量富含铁和镍离子,以及少量铬离子的酸洗废水^[7]。目前酸洗废水处理工艺较复杂且成本较高,并且回收后的金属离子没有得到充分利用,很容易造成水土的二次污染。

本研究采用不锈钢企业盐酸酸洗废水为活化剂,充分利用 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 的磁性,以及 FeCl_3 和 HCl 的活化性能,制备了具有大比表面积且孔道丰富的磁性碳材料。在不同条件下测定氨氮废水的吸附性能,在动力学和热力学分析的基础上,对氨氮在磁性碳材料表面的吸附机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

酸洗水,滨州不锈钢企业。

紫外-可见分光光度计(T6-新世纪型),广州沪瑞明仪器有限公司;双频数控超声波清洗器(YFT-1048S型),苏州英菲腾超声科技有限公司;马弗炉(SRJX-8-13型),林茂科技(北京)有限公司;恒温振荡器(THZ-82B型),浙江上虞市道墟新光仪器厂;恒温干燥箱(PH07-9076A型),上海精宏仪器设备有限公司。

1.2 磁性活性炭的制备

剥取柚子皮,用蒸馏水洗净,置于烘箱中 120°C 烘干 12h,冷却至室温,将其粉碎成 10 目左右备用。取 50g 处理好的样品浸入 500mL 酸洗废水中充分搅匀,室温浸泡 24h,过滤, 120°C 干燥 12h,冷却至室温并平分为 4 份。置于管式炉中在 N_2 保护下分布在 300°C 、 500°C 、 700°C 和 800°C 炭化 1h,冷却至室温。用蒸馏水反复洗涤样品至 pH 呈中性,在精密鼓风干燥箱中 120°C 干燥 12h,冷却至室温装袋,标记为 MAC(300)、MAC(500)、MAC(700) 和 MAC(800)。

1.3 磁性活性炭的表征

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-5600LV型,日本电子光学公司)对样品进行表面形态表征,高、低真空分辨率分别为 3.5nm 和 4.5nm,放大倍数范围为 $18\sim 300000$ 倍,可测元素范围为 $4\text{Be}\sim 92\text{U}$,Mn 的 $\text{K}\alpha$ 处的分辨率优于 132eV;样品的比表面积采用比表面积测定仪(ASAP-2020V型,Micromeritics公司)进行测定。

1.4 氨氮吸附性能测试

准确称取 10mg 磁性活性炭,将其投入 100mL 不同浓度的氨氮废水溶液中,在一定的温度和 pH 下振荡一段时间,移入离心管,保持 6000r/min 离心

5min,过滤,采用纳氏试剂分光光度法,在波长 440nm 处测定氨氮废水的吸光度,计算吸附后氨氮溶液的浓度,按照公式(1)计算 MAC 对氨氮废水的吸附量。

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

式中, C_0 为氨氮初始浓度,mg/L; C 为氨氮吸附平衡浓度,mg/L; Q_e 为平衡吸附量,mg/g; V 为溶液的体积,L; m 为 MAC 的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 MAC 吸附氨氮性能分析

2.1.1 焙烧温度对 MAC 吸附性能的影响

在 pH=7,温度为 30°C 的条件下,取 0.1g 不同温度焙烧所得 MAC,投入到 100mL 初始浓度为 100mol/L 的氨氮废水溶液中,测定焙烧温度对氨氮吸附性能的影响。结果显示,MAC(300)、MAC(500)、MAC(700) 和 MAC(800) 的吸附量分别为 35、59.5、72.5 和 63.5mg/L。综上所述,不同温度焙烧所得磁性活性炭对氨氮的吸附性能:MAC(700)>MAC(800)>MAC(500)>MAC(300)。可见随着焙烧温度的升高,活性炭的吸附量先增大后减小,当焙烧温度为 700°C 时,MAC 的氨氮吸附性能最好。图 1 为 MAC(700) 的 SEM 图。由图可知,MAC 表面粗糙不平,且孔道结构丰富,孔径均一,有利于氨氮的吸附。

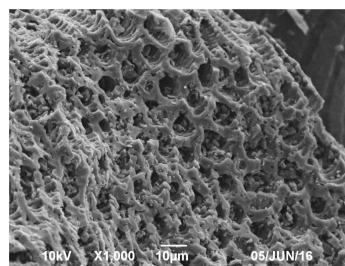


图1 MAC(700)的SEM图

MAC(300)、MAC(500)、MAC(700) 和 MAC(800) 的氮气吸脱附实验结果见表 1。由表可知,炭化温度对炭材料的比表面积和孔径有显著影响。随着焙烧温度的升高,比表面积先增大后减小,当焙烧温度为 700°C 时达到最大值 758.6mg/g,此时其平均孔径为 8.2nm。同时,随着焙烧温度的增大,所得 MAC 的孔径分布由 300°C 的 100.6nm 减小到 800°C 的 5.3nm。综上所述,MAC(700) 具有较大的比表面积和介孔结构,更有利于氨氮的吸附。

表 1 不同活化温度所得磁性活性炭的比表面积及其孔径分布数据

样品	BET 表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
MAC(300)	352.7	100.6
MAC(500)	473.8	50.8
MAC(700)	758.6	8.2
MAC(800)	654.2	5.3

2.1.2 pH 对 MAC 吸附性能的影响

取 100mL pH 分别为 2、4、6、8、10 和 12, 初始浓度为 100mg/L 的氨氮溶液, 加入 0.1g MAC(700), 在 30℃ 时测其氨氮吸附性能, 考察 pH 的影响, 结果见图 2。由图可知, 在 pH=2 时 MAC(700) 的平衡吸附量为 144.35mg/g, 随着 pH 的增大, MAC(700) 的平衡吸附量先减小后增大, 当 pH=4 时, MAC(700) 的吸附量最小为 42.20mg/g, 而当 pH=12 时, MAC(700) 的平衡吸附量增至 196.41mg/g。溶液 pH 影响吸附剂表面电性及溶液中氨氮的存在形态。活性炭表面的含氧基团一般以 $-\text{OH}$ 、 $=\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{COOH}$ 形式存在, 当溶液 pH 较低时, 这些基团可能与溶液中的 H^+ 作用而转变为 $-\text{OH}_2^+$ 、 $-\text{COOH}_2^+$ 和 $=\text{C}=\text{OH}^+$ 等正离子, 使活性炭表面带上正电^[8]。当 pH 升高时, 会使这种正离子减少, 此时阳离子 NH_4^+ 被活性炭静电的吸附会有所增加, 但是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的吸附会减少, 因此氨氮吸附量会随着 pH 的增加而增加; 当 pH 降低时, 会使这种正离子增多, 此时阳离子 NH_4^+ 被活性炭静电的吸附会有所减少, 但是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的吸附会增加, 因此氨氮吸附量会随着 pH 的降低而增加。因此, 当 pH=12 时, 吸附性能最好。

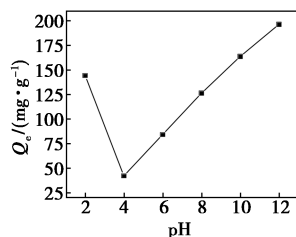


图 2 pH 对 MAC 吸附性能的影响

2.1.3 吸附时间对 MAC 吸附性能的影响

吸附速率体现了 MAC 对氨氮吸附量的时间变化规律, 直接决定反应器设计的尺寸和工程运行费用。MAC 对氨氮单位吸附量随时间的动态变化情况见图 3。由图可见, MAC(700) 对氨氮的吸附可分为 3 个阶段: 快速吸附阶段、缓慢吸附阶段和吸附平衡阶段。最初 3h 是 MAC(700) 对氨氮的快速吸

附阶段, 对氨氮的吸附量由 1h 的 140mg/g 升至 310mg/g, 在随后的 1h 内, 改性前后 4A 分子筛对氨氮的吸附进入缓慢吸附阶段, 随后 2h 对氨氮的吸附均已基本达到平衡。吸附开始时, 氨氮浓度较大, 阳离子向 MAC(700) 表面的扩散速率较快, 吸附量迅速上升, 随着吸附时间延长, 溶液中阳离子氨氮浓度降低, 扩散速率下降, 同时伴随着分子筛表面有效吸附位点的减少, 其对阳离子氨氮的吸附速率下降。

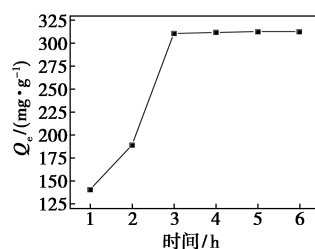


图 3 吸附时间对 MAC 吸附性能的影响

2.2 动力学分析

研究吸附剂的吸附动力学规律, 对了解吸附速率控制步骤十分重要。常用吸附动力学模型有准一级反应模型、准二级反应模型和颗粒内扩散模型^[9], 见式(2)一式(4)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/q_e t + 1/k_2 q_e^2 \quad (3)$$

$$q_t = k_3 t + C \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻的平衡吸附量, mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, h^{-1} ; t 为时间, h; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$; k_3 为颗粒内扩散常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})$; C 为经验常数。

在 298K 将不同浓度 150、200 和 250mg/L 下 MAC(700) 表面吸附氨氮的吸附平衡数据采用准一级动力学模型、准二级动力学模型以及颗粒内扩散模型进行模拟。由式(2)一式(4)计算所得的拟合参数和相关系数见表 2。由表可知, 准二级反应动力学方程拟合所得决定系数 R^2 最大 ($R^2 > 0.99$), 表明氨氮在 MAC(700) 表面的吸附行为较符合准二级反应动力学模型, 吸附控制过程不只是阳离子 NH_4^+ 在活性炭表面的液膜扩散过程和微孔内扩散过程, 还有阳离子 NH_4^+ 与 MAC 表面 Fe^{3+} 交换的化学吸附过程^[10], 且化学吸附过程是主要控制速率步骤。另外, 随着氨氮初始浓度的增大, 计算平衡吸附量 ($q_{e, \text{cal}}$) 由 48.01mg/g 增至 84.47mg/g, 与理论值 ($q_{e, \text{exp}}$) 基本一致。

表 2 不同动力学模型对 MAC(700)吸附氨氮的拟合结果

$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	150	200	250
$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	44.45	46.57	82.35
准一级反应动力学方程			
$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	20.105	26.026	25.835
$K_1(\text{min}^{-1})$	0.3489	0.3305	0.2804
R^2	0.9064	0.9089	0.9171
准二级反应动力学方程			
$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	48.01	49.80	84.47
$K_2(\text{min}^{-1})$	0.0358	0.0402	0.377
R^2	0.9993	0.9993	0.9999
颗粒内扩散			
$K_3/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	9.90358	9.87322	9.77919
R^2	0.8035	0.7336	0.8218

氨氮在磁性活性炭表面的吸附行不但与其物理化学性质有关,还与传质过程有关。为了进一步研究氨氮在 MAC(700)表面的吸附机理,采用常见的 Langmuir 和 Freundlich 动力学模型进行研究,其线性方程见式(5)和式(6)^[11]。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

式中, C_e 为氨氮的平衡浓度, mg/L ; q_e 为氨氮的平衡吸附量, mg/g ; Q_0 为单层最大吸附量, mg/g ; $b(\text{L/mg})$ 和 K_F 为与吸附位点的亲和力相关的吸附常数。

对 283K、303K 和 323K 下,MAC(700)表面氨氮吸附平衡状态的数据进行 Langmuir 和 Freundlich 动力学模拟,由式(5)和式(6)计算所得各参数见表 3。由表可知,两种吸附等温线的线性相关系数都比较大($R^2 > 0.9$),但是 Langmuir 等温模式计算所得氨氮饱和吸附量与理论值相差很大。该结果表明,Freundlich 吸附等温模型能更好地解释氨氮

表 3 MAC(700)表面 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型氨氮吸附相关参数

温度/K	283	303	323
Langmuir			
$Q_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	8.8459×10^5	1.3468×10^6	1.2927×10^6
$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	2.3901×10^{-6}	1.6985×10^{-6}	1.5716×10^{-6}
R^2	0.9660	0.9631	0.9678
Freundlich			
$K_F/[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})]$	1.0605	0.8530	0.6062
$1/n$	1.1263	1.1806	1.2213
R^2	0.9765	0.9897	0.9959

在 MAC(700)表面的吸附行为。另外, $1/n < 2$,表明该磁性活性炭有利于氨氮的吸附。

另外,MAC(700)表面氨氮吸附的相关热力学参数,如标准吉布斯自由能(ΔG°)、焓变(ΔH°)以及熵变(ΔS°)等相关参数由式(7)—式(9)计算。

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (9)$$

式中, K_d 为平衡吸附常数, L/g ; T 为反应温度, K ; R 为理想气体常数。

氨氮初始浓度为 50、100 和 150 mg/L 时,计算所得各热力学参数见表 4。由表可知,当温度为 283K、303K 和 323K 时, ΔG° 均为负值,表明磁性活性炭对氨氮的吸附是自发进行的。焓变 ΔH° 为正值,说明该过程为吸热过程,与氨氮吸附量随温度的升高而增大结果一致。另外,通常 $-40\text{kJ/mol} < \Delta H^\circ < 20\text{kJ/mol}$ 则认为该吸附过程为物理吸附。因此,氨氮在 MAC(700)表面的吸附以物理吸附为主,同时伴随着 NH_4^+ 与磁性活性炭表面 Fe^{3+} 之间的离子交换。

表 4 MAC(700)表面氨氮吸附热力学相关参数

$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	50	100	150
$\Delta H^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	3.712	4.036	8.459
$\Delta S^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	13.920	20.284	31.290
$\Delta G^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			
283	-0.2290	-1.7079	-1.7639
303	-0.5072	-2.1357	-1.0270
323	-0.6793	-1.6780	-1.6528

3 结论

以不锈钢企业盐酸酸洗废水为活化剂,柚子皮为原料,采用简单一步法制备铁基磁性活性炭,并考察了不同条件下其氨氮吸附性能。结果显示,焙烧温度对磁性活性炭的比表面积和孔道结构有显著影响,700℃焙烧 3h 所得磁性活性炭 MAC(700)具有较大的比表面积($758.6\text{m}^2/\text{g}$)和均匀的孔道结构(平均孔径 8.2nm)。为了研究氨氮在 MAC(700)表面的吸附机理,对不同条件下氨氮吸附行为进行了动力学、吸附等温模式以及热力学研究。氨氮在磁性活性炭表面的吸附可用 Freundlich 吸附等温模型描述,且焓变为小于 20kJ/mol 的正值,表明该

(下转第 217 页)