

沙柳生物吸附剂对含酚废水的吸附性能研究

温俊峰¹ 刘 侠¹ 高立国^{1,2} 赵 何¹

(1.榆林学院化学与化工学院,榆林 719000;2.榆林市农产品深加工重点实验室,榆林 719000)

摘 要 以高温活化的沙柳为生物吸附剂对模拟废水中的苯酚进行吸附性能研究。通过单因素实验,考察了活化温度、活化时间、吸附剂投放量、苯酚 pH、吸附时间、初始浓度、绝对温度等对吸附性能的影响,并对等温吸附特征、吸附动力学和热力学进行了系统研究。结果表明:在活化温度 400℃、活化时间 2h、吸附剂投放量 2g/L、苯酚溶液 pH 为 6~7 时,吸附 1h 后,苯酚最大吸附量为 243.90mg/g。该吸附过程更符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学方程,其吸附过程的自由能变值小于 0,吸附过程的焓变值小于 0,为自发放热过程。研究表明,活化后的沙柳可用于去除废水中的苯酚,是一种前景广阔的含油废水生物处理材料。

关键词 沙柳,苯酚,生物吸附,热力学,动力学

Study on adsorption performance of salix psammophila for phenol in aqueous solution

Wen Junfeng¹ Liu Xia¹ Gao Ligu^{1,2} Zhao He¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000;
2.Yulin Key Laboratory of Deep Processing of Agricultural Products, Yulin 719000)

Abstract Salix psammophila has been activated and used as adsorbent to remove phenol in aqueous solution. The effect parameters including activation temperature, activation time, pH, dosage, contact time and temperature on the adsorption properties of phenol on salix psammophila were investigated. The results showed that the maximum adsorption capacity can reach 243.90 mg/g at the conditions of activation temperature 400℃, activation time 2 h, initial phenol concentration of 2g/L and pH 6~7. Adsorption data were well described by Freundlich models. The kinetics illustrated that the adsorption of phenol on salix psammophila fit the pseudo second-order model. The thermodynamic parameters indicated that the adsorption of phenol on salix psammophila was exothermic and spontaneous. Salix psammophila was a promising biological material for removing phenol in aqueous solution.

Key words salix psammophila, phenol, biosorption, thermodynamics, kinetics

随着我国工业和农业现代化的发展,环境污染问题越来越严重,尤其是水环境的恶化特别突出,治理被污染的水体和防止水体进一步被污染成为需要迅速解决的重要问题之一^[1]。苯酚及其衍生物是一类有机污染物,主要来源于煤化工、石油化工、皮革、纺织、钢铁等行业,以及苯酚的生产和使用过程^[2];酚类化合物是一种原型质毒物,能使蛋白质凝固,引起神经系统紊乱,具有“致癌、致畸、致突变”特性,对人类和环境均有严重危害,已引起广泛关注^[3]。目前,酚类废水的处理方法很多,主要包括光催化降解^[4]、液膜法^[5]、电化学降解法^[6]、萃取法^[7]等。在这些方法中,吸附法因高效、低成本、易操作等优点

被广泛应用。可作为吸附剂的材料很多,壳聚糖^[8]、硅藻土^[9]、活性氧化铝^[10]、活性炭^[11]等可有效去除废水中的苯酚,近年来大量的农林废物如百合杆^[12]、核桃果皮^[13]、花生壳^[14]、麦壳^[15]等经改性后被应用到酚类废水的处理中,吸附效果明显。

沙柳资源丰富,在我国内蒙古、河北、山西、陕西、甘肃、青海、四川等地均有种植^[16]。沙柳三年成材,越砍越旺^[17],每年大量的沙柳平茬枝条被闲置,造成资源浪费。有文献报道,沙柳活性炭对废水中亚甲基蓝的去除效果明显^[18],但对苯酚的吸附性能尚未见报道。本研究以生物质废弃物沙柳为原料,经高温活化后,作为生物吸附剂,对模拟苯酚废水进

基金项目:陕西省科技厅资助,陕西省工业科技攻关项目(2016GY-245);榆林市科技局资助,榆林市产学研项目(2015LXY21)

作者简介:温俊峰(1978-),女,硕士研究生,主要研究方向为生物质能源转化与应用。

行吸附处理,考察活化因素与吸附条件对吸附效果的影响,研究吸附过程的动力学与热力学参数,旨在探索沙柳开发应用的新途径,为沙柳的再利用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

沙柳,采自陕西榆林;苯酚、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯;去离子水,自制。

电子分析天平(JA1003型),上海上平仪器公司;水浴恒温振荡器(SHA-B型),金坛市精达仪器制造厂;台式低速离心机(L-600型),长沙湘仪离心机仪器有限公司;pH计(pHS-3C型),上海仪电科学仪器股份有限公司;高速万能粉碎机(FW-100D型),天津鑫博仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-2450型),日本岛津公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR37型),德国Bruker公司。

1.2 实验方法

1.2.1 沙柳生物吸附剂的制备

将沙柳枝去杂、清洗、烘干、粉碎、低温烘干,高温活化后备用。

1.2.2 吸附实验

用0.1mol/L HCl或NaOH将苯酚pH调至适当数值(pH=5、6、7、8、9、10、11),将不同质量浓度(100,200,300,400,500,600,700,800mg/L)苯酚溶液100mL分别置于250mL三角烧瓶中,然后加入不同剂量、经过不同活化温度活化处理的沙柳吸附剂,在298,318,338K条件下,在水浴恒温振荡器中以120r/min振荡吸附一定时间。自三角烧瓶中取样,以转速5000r/min离心15min后,取上清液,用紫外-可见分光光度计在269nm处测定溶液吸光值,根据标准曲线计算溶液中苯酚浓度,由式(1)和(2)分别计算吸附率和吸附量。

$$\eta(\%) = (C_0 - C_t)/C_0 \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (2)$$

式中, η 为吸附率; C_0 为吸附前苯酚溶液的初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻时苯酚溶液的质量浓度,mg/L; q_t 为 t 时刻吸附量,mg/g; V 为溶液体积,L; m 为沙柳吸附剂质量,g。

1.2.3 FT-IR分析

采用傅里叶变换红外光谱仪,在波长400~4000 cm^{-1} 范围内分别对沙柳、活化的沙柳吸附剂和吸附后的沙柳进行测试,样品经烘干、研磨,采用溴

化钾压片法制片,对表面官能团进行分析。

2 结果与讨论

2.1 活化温度对苯酚吸附性能的影响

将沙柳粉分别在200,300,400,500,600 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中高温活化1h,沙柳吸附苯酚的变化趋势如图1(a)所示。由图可以看出,随着活化温度的升高,沙柳对苯酚的吸附率迅速增大,400 $^{\circ}\text{C}$ 时达到平衡,之后吸附率不再增加。可能是因为随着活化温度的升高,沙柳比表面积和表面官能团增加,导致沙柳表面的活性位点有所增加,吸附率增大;但温度再升高,吸附活性位点达到平衡,吸附率基本不变。

2.2 活化时间对苯酚吸附性能的影响

图1(b)为活化温度400 $^{\circ}\text{C}$,活化时间分别为0.5,1,2,3,4h时沙柳对苯酚的吸附结果。由图可知,随着活化时间的延长,沙柳对苯酚的吸附率先增加后减小,在2h时达到最大。活化时间太长,会导致沙柳表面的活性官能团分解,活性位点降低,吸附率降低。因此活化时间选择2h。

2.3 溶液pH的影响

溶液pH是影响吸附的重要因素,因pH的变化会引起体系电荷、官能团等的变化。溶液pH对苯酚吸附性能的影响见图1(c),随着溶液pH的增大,苯酚吸附率先增大后减小。溶液pH较小时,溶液中 H^+ 较多,苯酚质子化,以苯酚阳离子($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$)形态存在,而沙柳吸附剂表面官能团如羟基也被质子化,因电荷间的排斥作用,使得沙柳吸附苯酚的能力较小;而当溶液接近中性,即pH为6.0~7.0时,吸附能力较好,是因为此时苯酚以分子态 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 为主并存在少部分 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$,沙柳吸附剂中的活性基团与羟基之间存在强的相互作用;pH再增大,溶液呈碱性,苯酚带负电荷,以离子态 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 存在,而吸附剂表面也呈负电性,排斥作用导致吸附能力降低。

2.4 沙柳吸附剂投加量的影响

将400 $^{\circ}\text{C}$ 高温活化2h的沙柳吸附剂加入100mL、质量浓度为50mg/L的苯酚溶液中,沙柳吸附剂的投加量分别为1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,7.0,10.0g/L,考察沙柳吸附剂对苯酚溶液的吸附情况,结果如图1(d)所示。从图可以看出,当苯酚溶液质量浓度一定时,增大吸附剂用量可以有效地提高吸附率。吸附剂的投加量从1.0g/L增加到2.0g/L时,吸附率从66.85%增加到82.66%,在投加量为

4.0g/L 时吸附率曲线逐渐平缓,但是吸附量却随着吸附剂投加量的增加而减少。这是因为随着吸附剂投加量的增加,吸附的活性位点增多,一方面使吸附的比表面积增加,另一方面使参与吸附的官能团数量增多,所以吸附率不断增大;但是,在吸附趋于平衡的同时,单位质量吸附剂对苯酚的吸附质量减小,因此导致吸附量减少。综合考虑,当吸附剂投加量在 2.0g/L 时,沙柳吸附剂对苯酚溶液的吸附率和吸附量都相对较高,分别为 82.66% 和 10.33mg/g,因此沙柳吸附剂的最佳投加量为 2.0g/L。

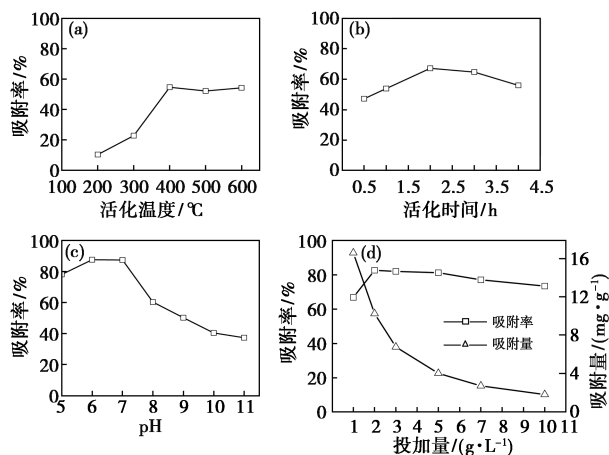


图 1 活化温度(a)、活化时间(b)、溶液 pH(c)和沙柳投加量(d)对苯酚吸附性能的影响

2.5 吸附动力学

在 298K, 沙柳吸附剂投加量为 2g/L 条件下, 沙柳吸附剂对 100mL 质量浓度为 50mg/L 苯酚溶液的吸附率随吸附时间变化趋势如图 2(a) 所示。由图可知, 在吸附初始阶段, 沙柳对苯酚的吸附率不断提高且提高迅速, 吸附 1h 后, 吸附率不再增加, 吸附达到平衡。因吸附初始阶段, 吸附剂表面的活性位点较多, 苯酚可迅速地与其作用, 所以吸附能力较强; 随着吸附时间的延长, 活性位点被占据而减少, 吸附速率降低, 60min 后达到吸附平衡。

为了考察沙柳吸附苯酚的动力学特征, 分别用一级反应动力学模型方程[见式(3)]和二级反应动力学模型方程[见式(4)], 对实验数据进行拟合。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; t 为吸附时间, min。

拟合结果如图 2(b)、图 2(c) 所示, 由拟合模型可以求出动力学参数 k_1 、 k_2 、 q_e , 并将相关系数(R)

列于表 1。

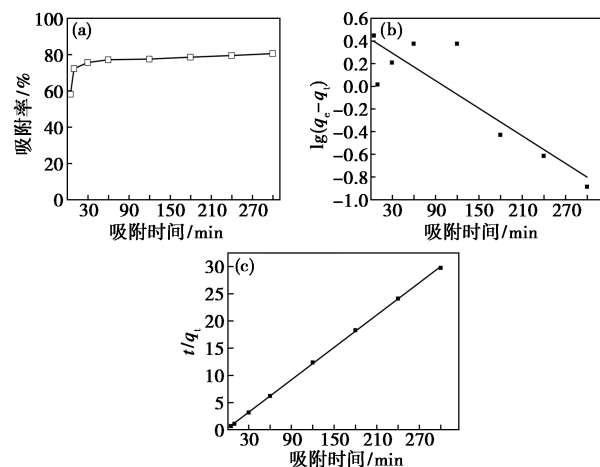


图 2 沙柳吸附苯酚的动力学曲线
[(a) 吸附时间; (b) 一级动力学; (c) 二级动力学]

表 1 一级吸附动力学和二级吸附动力学相关参数

吸附动力学一级模型 Pseudo-first-order			
k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_e(\text{实验值})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
0.0094	0.7444	2.61	10.07

吸附动力学二级模型 Pseudo-second-order			
$k_2/[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_e(\text{实验值})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
0.0399	0.9998	10.08	10.07

由表 1 可知: 沙柳对苯酚的 Pseudo 一级吸附反应动力学模型相关系数($R^2 = 0.7444$)小于 Pseudo 二级反应动力学模型相关系数($R^2 = 0.9998$), 且 Pseudo 二级反应动力学模型相关系数更接近 1; Pseudo 二级反应动力学模型拟合的 q_e 值更接近实验值。因此, 沙柳吸附苯酚的吸附动力学符合 Pseudo 二级反应动力学模型。

2.6 吸附等温线

保持沙柳吸附剂投加量 2g/L 不变, 选取苯酚初始质量浓度分别为 100、200、300、400、500、600、700、800mg/L, 在 298、318、338K 条件下, 以 120r/min 吸附 60min, 得到图 3(a) 所示的吸附温度和苯酚溶液初始质量浓度对吸附性能的影响。由图可以看出, 随着吸附温度的升高, 苯酚吸附量在减小, 这表明温度降低对吸附有利, 说明沙柳对苯酚的吸附是一个放热过程。此外, 不同温度下的吸附量很接近, 温度对沙柳吸附在实验范围内影响并不显著。另外, 在实验的浓度范围内, 提高苯酚初始质量浓度, 吸附量逐渐增大, 这是因为吸附剂的投加量是固定的, 即吸附剂活性位点固定, 随着苯酚初始质量浓度的增大, 溶液中苯酚分子数增加, 所以吸附量增

加,但吸附平衡后,剩余的游离苯酚的浓度也升高。

将图 3(a)数据分别用 Langmuir 等温方程[见式(5)]和 Freundlich 等温方程[见式(6)]拟合,得到沙柳吸附苯酚等温曲线图。

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(K_L q_m) \quad (5)$$

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

式中, q_m 为饱和吸附量,mg/g; K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 模型中与吸附有关的常数; n 为 Freundlich 吸附指数,与吸附剂的性质有关。

Langmuir 拟合等温线和 Freundlich 拟合等温线如图 3(b)、3(c)所示,拟合参数列于表 2。从拟合结果可以看出:Freundlich 等温吸附模型拟合较好,不同温度条件下模拟的线性相关系数均达到 0.97;由 Freundlich 方程求出 $n > 1$, n 的数值较大时,代表吸附过程易于进行;吸附常数 K_L 随着温度的升高而减小,说明苯酚与沙柳吸附剂的亲和力随温度升高而减小。由 Langmuir 拟合等温线得到沙柳吸附剂在 298K、318K 和 338K 时的最大吸附量分别是 243.90、178.57、166.67mg/g,说明沙柳吸附剂

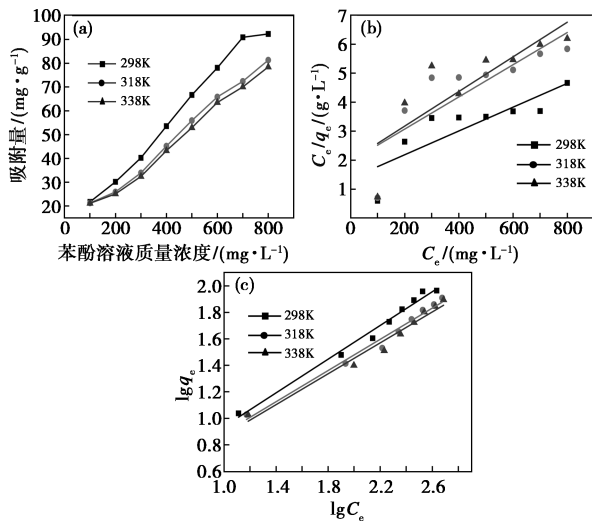


图 3 沙柳吸附苯酚等温曲线

[(a)吸附温度的影响;(b)Langmuir 等温线;
(c)Freundlich 等温线]

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式相关参数

绝对 温度/ K	Langmuir 等温方程		Freundlich 等温方程			
	$q_m /$ (mg·g ⁻¹)	K_L	R^2	K_L	n	R^2
298	243.90	0.0030	0.6641	1.998	1.57	0.9842
318	178.57	0.0029	0.6284	1.997	1.70	0.9793
338	166.67	0.0028	0.6347	1.932	1.71	0.9694

对苯酚具有较强的吸附性能,同时也证明温度的升高对吸附不利。

2.7 吸附热力学

吸附热力学参数由式(7)和式(8)计算得出:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (7)$$

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

式中, K 为平衡常数; ΔG 为吸附过程的自由能变值,kJ/mol; ΔH 为吸附过程的焓变值,kJ/mol; ΔS 为吸附熵变值,J/(mol·K), T 为绝对温度,K; R 为常数,取 8.314。

由 $\ln(q_e/C_e) \sim q_e$ 关系曲线可得不同吸附温度下的平衡常数 K ,根据式(7)可分别计算出不同温度下的 ΔG ,若不考虑 ΔH 随温度的变化,根据式(8),以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,根据直线斜率、截距分别求出对应的 ΔH 和 ΔS ,结果如表 3 所示。

表 3 吸附热力学相关参数

T/K	K	$\Delta G /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S /$ [J·(mol·K) ⁻¹]	$\Delta H /$ (kJ·mol ⁻¹)
298	4.26	-3.59	-2.12	-7.99
318	3.40	-3.24	-2.12	-7.99
338	1.15	-0.41	-2.12	-7.99

从表 3 可以看出,在不同的温度下, ΔG 都是负值,说明吸附过程是自发进行的,并且 ΔG 随着温度的升高而变大,说明低温更有利于吸附过程的进行。 ΔH 为负值,说明该吸附过程为放热的过程。 $|\Delta H|$ 为 7.99kJ/mol,在 2.1~20.9kJ/mol 范围内,为物理吸附过程。 ΔS 为负值,反映出苯酚吸附到沙柳表面后,其紊乱度和活泼性与在水溶液中相比均减小。

2.8 FT-IR 表征

不同样品的 FT-IR 谱图见图 4。从图可知,与原料沙柳相比,400℃ 高温活化后的沙柳吸收峰有所偏移,且部分消失,表面活化过程中一些化学键被破坏。曲线 a 中 3453cm⁻¹ 处的吸收峰是由 O—H 伸缩振动引起的,2920cm⁻¹ 处的吸收峰是 C—H 的伸缩振动,1627cm⁻¹ 处的吸收峰属于羧基官能团中 C=O 的伸缩振动,1038cm⁻¹ 处为纤维素的特征峰。活化后的谱图曲线 b 中,1038cm⁻¹ 处纤维素的特征峰消失,说明纤维素发生分解^[19]。吸附前与吸附后的谱图无明显变化,说明吸附以物理吸附为主,与热力学结果一致。

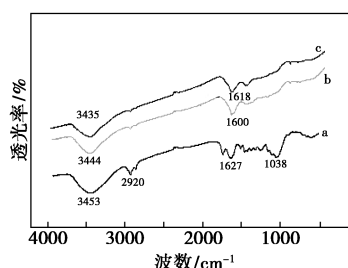


图 4 不同样品的 FT-IR 谱图

[a: 沙柳; b: 400℃活化沙柳(吸附前); c: 吸附后沙柳]

3 结论

(1) 高温活化后的沙柳对模拟废水中的苯酚有较好的吸附性能, 活化温度、活化时间、吸附剂投加量、苯酚溶液 pH 等因素对吸附模拟废水苯酚均有显著影响。沙柳经 400℃活化 2h, 在温度 298K 时, 2.0g/L 吸附剂对 pH 为 6~7 的苯酚溶液的最大吸附量为 243.90mg/g。

(2) 沙柳生物吸附剂对水中苯酚的吸附符合 Freundlich 等温线模型, 吸附动力学遵循准二级吸附动力学方程。

(3) 吸附过程中的吉布斯自由能 ΔG 和焓变 ΔH 均小于 0, 说明吸附过程为自发的放热过程, 低温有利于吸附。

(4) FT-IR 与热力学分析表明, 吸附过程以物理吸附为主。

参考文献

- [1] Li Y H, Du Q J, Liu T G, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 1898-1904.
- [2] Liu K, Lu J H, Ji Y F. Formation of brominated disinfection by-products and bromate in cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation of phenol [J]. Water Research, 2015, 84: 1-7.
- [3] 杨晓霞, 郭延红, 郑小峰, 等. 活性炭的制备及其对苯酚的吸附 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 7030-7034.
- [4] Sun S, Wang W, Zhang L, et al. Visible light-induced photocatalytic oxidation of phenol and aqueous ammonia in flower like $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ suspensions [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 12826-12831.
- [5] Park Y, Skelland A H P, Forney L J, et al. Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process [J]. Water Research, 2006, 40: 1763-1772.
- [6] Wu Z, Zhou M. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 2698-2703.
- [7] Juang R S, Huang W C, Hsu Y H. Treatment of phenol in synthetic saline wastewater by solvent extraction and two-phase membrane biodegradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164: 46-52.
- [8] Li J M, Meng X G, Hu C W, et al. Adsorption of phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol onto functional chitosan [J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 1168-1173.
- [9] Froehner S, Martins R F, Fruckawa W, et al. Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay [J]. Water Air Soil Pollut, 2009, 199: 107-113.
- [10] Roostaei N, Tezel F H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption [J]. Journal of Environmental Management, 2004, 70: 157-164.
- [11] Kumar S, Zafar M, Prajapati J K, et al. Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185: 287-294.
- [12] 唐文清, 李小明, 曾荣英, 等. 炭化百合杆对废水中苯酚的吸附 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(12): 4345-4349.
- [13] 刘晓红, 王芳, 王任霞, 等. 核桃果皮基活性炭对苯酚吸附的热力学研究 [J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4): 236-239.
- [14] 龚正君, 张志鹏, 陈钰. 改性花生壳对苯酚的吸附 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3591-3596.
- [15] 张敬华, 崔运启, 高利, 等. 改性麦壳对水中苯酚的生物吸附作用 [J]. 化学通报, 2013, 76(8): 753-757.
- [16] 王红红, 王欣. 沙柳平茬机研究现状及发展方向 [J]. 林业机械与木工设备, 2017, 3: 13-15.
- [17] 宋江湖, 韩宇平, 封斌. 榆林市沙柳资源现状及产业发展研究 [J]. 陕西林业科技, 2011, 3: 26-28; 36.
- [18] 张桂兰, 鲍咏泽, 苗雅文. 沙柳活性炭对亚甲基蓝的吸附动力学和吸附等温线研究 [J]. 林产化学与工业, 2014, 6: 129-134.
- [19] 杨晓霞, 郑小峰, 郭延红. 枣核活性炭对罗丹明 B 吸附性能的研究 [J]. 离子交换与吸附, 2016, 4: 341-350.

收稿日期: 2017-10-16

修稿日期: 2018-04-24