

玉米秸秆制备活性炭纤维及其对水中 荧光素的吸附能力研究

周文波^{1,2}, 田庆华¹, 陈亚平¹

(1. 四川省环境保护科学研究院, 成都 610064; 2. 四川省环保科技工程有限责任公司, 成都 610041)

摘要: 玉米秸秆经高温碳化制成碳纤维, 采用 1 mol/L H_3PO_4 活化制备成活性炭纤维吸附剂, 荧光素为吸附质, 研究 ACF 吸附性能的影响因素, 并对吸附机理进行了探讨。研究表明: 碳化温度为 750℃, 投加量为 0.2 g, pH 为 3 时, ACF 对溶液中的荧光素具有较强的吸附能力; ACF 对低浓度荧光素溶液具有显著吸附效果, Langmuir 方程能很好地描述等温吸附特征, 吸附强度因子 a 为正值, 表明吸附过程在本试验条件下可自发进行, 根据 Langmuir 方程计算的理论饱和吸附量为 19.608 mg/g; 吸附在 8 h 后达到平衡, 带入试验数据校对得出准二级动力学模型能更好的描述 ACF 对水中荧光素的吸附动力学过程。实验结果和吸附机理表明, 玉米秸秆高温碳化 ACF 能有效处理含荧光素废水。本研究从影响因子、吸附动力学以及吸附热力学方面探讨了玉米秸秆活性炭纤维对荧光素的吸附过程, 以期对吸附法处理此类废水提供理论基础。

关键词: 印染废水; 水处理; 荧光素; 活性炭纤维; 吸附动力学

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1672-643X(2014)01-0173-05

Study on activated carbon fiber made from corn stalk and its adsorption ability to fluorescein in water

ZHOU Wenbo^{1,2}, TIAN Qinghua¹, CHEN Yaping¹

(1. Sichuan Research Academy of Environmental Protection Science, Chengdu 610064, China;

2. Sichuan Environmental Protection Science and Technology Engineering Co., Ltd. Chengdu 610041, China)

Abstract: The adsorbent was prepared from corn stalk carbon by using H_3PO_4 as activating agent and fluorescein was used as adsorbate. The paper studied the influence factors of adsorption ability of ACF and the adsorption mechanism. The results showed that when the carbonization temperature is 750℃, the dosage is 0.2g; the pH is 3, ACF has stronger adsorption ability on fluorescein. ACF can adsorb low concentration fluorescein better, and Langmuir isotherm can well describe the adsorption characteristic, and the value of adsorption intensity factor (a) is positive, which indicates that the adsorption process has spontaneity, the maximum amounts of ACF adsorbing fluorescein is 19.608 mg/g. The adsorption behavior reached saturated after 8h, by substituting experimental data into kinetics models, quasi-second-order kinetics model could better describe the kinetics of ACF adsorbing fluorescein. Experimental results and adsorption mechanism showed that ACF can effectively treat wastewater containing fluorescein. This research discussed the process of ACF adsorbing fluorescein from the aspects of impact factor, adsorption kinetics and thermodynamics so as to provide theoretical basis for the treatment of dye wastewater by adsorption method.

Key words: dyeing waste water; water treatment; fluorescein of water; activated carbon fiber; adsorption kinetics

印染工业废水因排放量大, 色度深, 且大多数具有致癌作用等特点, 一直被视为环境行业难处理的废水之一, 在颜料和纺织行业表现尤为突出^[1]。目

前, 民众对环境质量逐渐开始重视, 国家十五规划也强调环境改善的重要性, 严格控制污染物的排放, 促使排污企业在废水排放前进行有效处理, 实现达标

排放,是企业义不容辞的责任。染料物质大多具有化学结构复杂且性质稳定的特点,采用化学试剂氧化、光催化氧化以及微生物降解处理等^[2]技术有时无法有效处理这些染料类污染物。因此,有效处理染料废水成为目前水污染防治过程中的难点。近年来,采用吸附法处理染料废水的方法日益受到研究者的重视,该方法不会产生大量污泥和有害物质。采用活性炭作为吸附剂使用最为普遍,但造价高和难再生等因素使其广泛应用受到限制^[3]。因此,寻找一种无毒无害,成本低廉,处理效果好的吸附剂成为染料废水处理研究中的一个重要方向。

目前,使用农作物废弃物和工业废料处理废水的报道逐渐增多,采用农业秸秆、活性白土、硅藻木等各种新型的吸附剂处理有机物和重金属均有报道^[4-6],也有一些利用水生植物和菌类处理污染物的文献报道^[7]。荧光素是一种黄绿光区具有光致荧光特性的黄色染料,其化学结构见图 1,常作为荧光性试剂和荧光探针使用^[8]。这样的染料在医院、生化、石油等行业都有广泛的应用。本文采用玉米秸秆为原料,经炭化处理并活化,制备成活性炭纤维(ACF)吸附剂,对水中荧光素进行吸附,探讨了 ACF 吸附荧光素主要影响因素及其最佳吸附参数等,并对等温吸附特性和动力学做了一定研究。以期为 ACF 在荧光素废水中的应用提供理论基础。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂和仪器

荧光素,1 g/L,称取荧光素固体 1.000 g,置于 50 mL 小烧杯中,用滴管加入适量浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液,搅拌至荧光素完全溶解,转移至 1 L 容量瓶中,用去离子水定容至 1 L。实验所用药品均为分析纯,实验用水均为去离子水。

日立荧光光谱仪 F-7000(天美科技有限公司);比表面积测定仪 NOVA 1000e(美国康塔仪器公司);普通摇床(中国科学院武汉科学仪器厂);恒温摇床 FUMAQYC 200(上海福玛实验设备有限公司);电热鼓风干燥箱(江苏省东台县电器厂);精密 pH 计(上海雷磁仪器厂);马弗炉(武汉工力电路有限公司)。

1.2 玉米秸秆活性炭纤维(ACF)的制备

玉米秸秆取自成都周边乡镇。用自来水清洗干净后,再用去离子水清洗玉米秸秆 3 次,在通风橱中晾干,然后将晾干的玉米秸秆置于烘箱中在 105℃ 温度下烘干至恒重,在干燥器中冷却至室温,经粉碎

机粉碎至粉末状,装入广口瓶中备用。

称取 5g 玉米秸秆粉末置于瓷坩埚中,加盖后放于马弗炉中碳化,以 150℃ 为升温梯度升温,间隔时间为 10 min,待温度升至 750℃ 时,碳化 1 h。取出后用 1 mol/L H_3PO_4 活化 90 min,活化温度为 60℃,将溶液过滤,然后用 10% HCl,10% NaOH 和去离子水冲洗至接近中性,然后将滤渣和滤纸一起置于烘箱中,在 110℃ 温度下烘干至恒重,在干燥器中冷却至室温,装入广口瓶中备用^[9]。

玉米秸秆活性炭纤维(ACF)的比表面积在 NOVA 1000e 比表面积测定仪上,以 N_2 作为吸附气体,于液氮温度为 -196℃ 条件下测定。测试前,样品在 300℃ 条件下真空脱气 3h 以去除湿分。

1.3 吸附实验

在 250 mL 的锥形瓶中加入一定量的 ACF 及一定浓度的荧光素溶液 50mL,用质量分数 10% 的 HCl 溶液及 10% 的 NaOH 溶液调节样品溶液到某一 pH 值,然后将锥形瓶置于恒温摇床中振荡,振速为 150 r/min。到达反应时间后取出锥形瓶,静置 10 min 后取上清液,采用分子荧光法测定溶液中荧光素的浓度,计算荧光素吸附量。

本研究所有溶液中荧光素浓度的测定均采用分子荧光光度法。采用的仪器是 F-7000 型日立荧光光谱仪,在激发波长(λ_{ex})为 490 nm,发射波长(λ_{em})为 525 nm,激发光及发射光的狭缝均为 5 nm 的条件下完成测定。

吸附量和去除率采用下式计算:

$$\text{吸附量} = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$\text{去除率} = \frac{(C_0 - C_t)V}{C_0} \quad (2)$$

式中: C_0 和 C_t 分别代表荧光素的原液浓度和 t 时刻的浓度,mg/L; V 为移取的溶液体积,L; M 为吸附剂用量,g。

1.4 动力学模型

ACF 对荧光素的吸附动力学可将试验数据带入 Lagergren 准一级动力学模型、准二级动力学模型^[10],通过线性拟合参数描述。

准一级动力学方程:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t)$$

将边界条件 $t = 0$ 时 $q_t = 0$ 及 $t = t$ 时 $q_t = q_t$ 代入上式定积分再转化成常用对数后得:

$$\lg(q_1 - q_t) = \lg q_1 - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2$$

积分后其线性表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}$$

(4)

式中: q_1 和 q_t 分别为吸附剂对溶液中荧光素吸附平衡时和 t 时间的吸附量,mg/g; t 为吸附作用时间,min; k_1 为准一级动力学速率常数,min; k_2 为准二级动力学速率常数,g/(mg·min); q_2 为吸附剂对溶液中荧光素的平衡吸附量,mg/g。

1.5 等温吸附模型

恒温条件下固体表面发生的吸附现象,采用 Langmuir 和 Freundlich 方程来线性表征其表面吸附量和介质中溶质平衡浓度之间的关系^[11]。

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。

Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{aQ_m C_e}{1 + aC_e}$$

经方程变形后 Langmuir 方程呈线性形式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{aQ_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

(5)

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中荧光素浓度,mg/L; q_e 为平衡时吸附剂对荧光素吸附量,mg/g; Q_m 为吸附剂的最大吸附量,mg/g; a 为 Langmuir 常数。

Freundlich 模型是用来描述非均相吸附体系的经验式模型,若固体表面是不均匀的,交换吸附平衡常数与表面覆盖度有关。Freundlich 方程:

$$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

方程两端取对数,可线性为:

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} C_e$$

(6)

式中: Q_e 为平衡时吸附剂对荧光素吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中荧光素浓度,mg/L; K 、 $1/n$ 为常数。

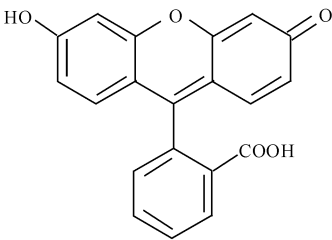


图 1 荧光素分子结构图

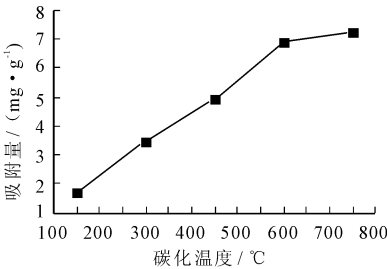


图 2 碳化温度对荧光素去除效果影响

2 结果与讨论

2.1 碳化温度对吸附性能的影响

玉米秸秆分别在 150,300,450,600,750℃ 5 个温度下碳化 1 h 制备成 ACF,在常温(20℃)和中性条件下,考察碳化温度对 ACF 对荧光素吸附能力的影响,并在吸附 24 h 后取样测定浓度进行分析,结果见图 2。

由图 2 可见,碳化温度对 ACF 的吸附性能影响显著,随着碳化温度的升高,吸附量逐渐上升,并在 600℃ 后趋于平缓。这是因为高温条件下,玉米秸秆中主要成分纤维素、木质素和半纤维素被碳化成碳纤维,期间伴随着 H₂O、CO₂、O₂ 等气体和一系列挥发性物质的释放,通过增孔途径扩大材料的比表面积,从而提高吸附剂的吸附性能。半纤维素、纤维素主要在 200~400℃ 间隔内被碳化,而木质素在 200~700℃ 间隔内被碳化^[12],因此 ACF 的比表面积随着温度的上升而增加。另外,H₃PO₄ 活化促使 ACF 内不断发生开孔和扩孔作用,也可在一定程度上增加吸附剂的比表面积。不同碳化温度下 ACF 的比表面积见表 1。

表 1 不同碳化温度下 ACF 的比表面积 °C, m ² /g					
碳化温度	150	300	450	600	750
比表面积	295	427	605	873	1008

本研究后续实验的吸附剂均采用在 750℃ 温度下碳化并用 H₃PO₄ 进行活化的 ACF。

2.2 投加量对吸附性能的影响

吸附剂投加量作为重要的参数,对吸附剂吸附水中污染物有较大的影响。为确定适宜的投加量,在常温(20℃)和中性条件下,分别进行了投加量为 0.05、0.1、0.2、0.4 和 0.6 g 时,ACF 对 50 mL 浓度为 10 mg/L 荧光素吸附效果的研究,并在吸附 24h 后取样测定浓度进行分析,结果见图 3。

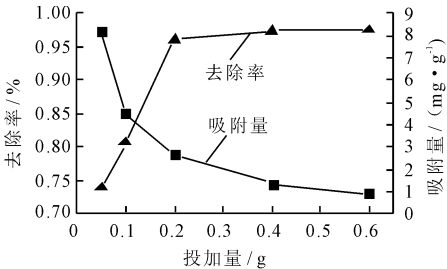


图 3 投加量对荧光素的去除效果影响

由图 3 可知,随着 ACF 投加量的增大,对荧光素的去除率也随之升高,但投加量增大到一定程度(0.2 g),去除率变化不再明显。这是因为 ACF 投加量增大到一定程度后,过量 ACF 不能被充分利用,产生空余活性位置,使得每单位吸附剂中吸附质的量逐渐降低,从图中也可以看出,随着投加量的增加,单位吸附剂所能吸附荧光素的量呈下降趋势。因此,为保证较高去除率的同时,单位吸附量处于较高水平,选取 0.2 g 作为 ACF 的最适投加量。本研究后续实验均在 ACF 的最佳投加量(0.2 g)条件下进行。

2.3 pH 值对吸附性能的影响

溶液的 pH 值对液-固吸附介质的吸附性能有显著的影响^[11]。pH 值的变化对 ACF 吸附量的影响见图 4。

从图 4 可以看出,在 pH 为 3~9 的范围内,ACF 的吸附能力随着 pH 的升高而降低。产生这一现象的主要原因是荧光素本身存在的羰基、羟基及羧基等活泼的官能团,在不同的 pH 值下存在着多种共轭结构;同时在 ACF 的表面也存在多种有机官能团(如巯基、氨基等)及这些官能团的阴离子及阳离子型的结构,因此在不同的 pH 值条件下,表现出很大的吸附能力的差异。

本研究后续实验均在 ACF 的吸附能力最佳点(pH 为 3)进行。

2.4 吸附时间对吸附过程的影响

在常温(20℃)条件下,用 ACF 吸附 50 mL 浓度为 10 mg/L 的荧光素溶液,投加量为 0.2 g,吸附时溶液 pH 为 3,测定时溶液 pH 为 10,取样时间分别

为 0,1,2,4,6,8,10,12,24 h。结果见图 5,由图 5 可知,ACF 对荧光素的吸附在 8h 后达到吸附饱和,吸附量不再随时间上升。随后伴有微弱解吸,并在 12h 后达到吸附平衡。

将吸附饱和前实验数据带入动力学模型,线性拟合相关参数见表 2,并由表 2 可知,准一级和准二级动力学模型标准偏差值 r^2 都较大,只从标准偏差值 r^2 来判断这两种模型都能较好地反映 ACF 对荧光素的吸附动力学过程。

表 2 动力学方程相关参数

	mg/g, min ⁻¹ , L/(mg·min)				
	q_1	k_1	q_2	k_2	r^2
准一级动力学	5.724	5.067×10^{-3}			0.993
准二级动力学			5.247	0.002	0.996

由准一级、准二级动力学模型可以计算出 ACF 对荧光素的平衡吸附量 $q_1 = 5.724$ mg/g, $q_2 = 5.247$ mg/g,与试验值 $q_{exp} = 4.619$ mg/g(吸附作用达到吸附饱和时的吸附量)相比较,相对误差分别为 23.923% 和 13.596%。准一级动力学相对误差较大,因此,准二级动力学更适合反映 ACF 对荧光素的吸附动力学过程。

动力学方程为: $t/q_t = 16.517 + 0.1906 t$

2.5 初始浓度对吸附过程的影响

在常温(20℃)条件下,投加量为 0.2 g,吸附时溶液 pH 为 3,测定时溶液 pH 为 10,用恒温摇床摇 8h 后,取样测定不同初始浓度荧光素在 ACF 上的平衡吸附量,结果见图 6。

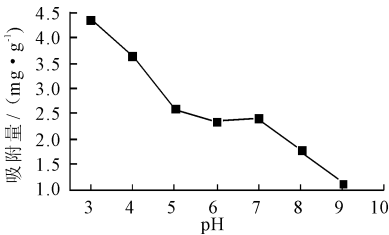


图 4 pH 对荧光素的去除效果的影响

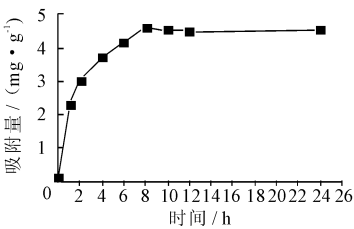


图 5 吸附时间对荧光素去除效果的影响

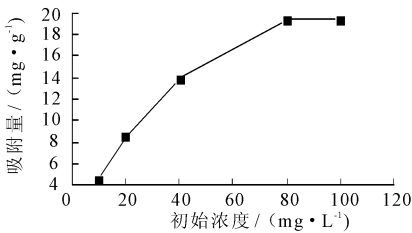


图 6 初始浓度对荧光素去除效果的影响

由图 6 可见,在荧光素初始浓度较低阶段,随着水中荧光素浓度的增加,ACF 对荧光素的吸附量显著增大,基本呈线性关系增长,在初始浓度达到 80 mg/L 时,才逐渐趋于平缓,说明 ACF 对低浓度的荧光素溶液具有明显的吸附作用,而浓度较高时,吸附剂表面被吸附质覆盖,从而导致单位吸附量增速减缓。

将吸附平衡浓度和吸附量带入 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程,线性拟合参数见表 3。

从表 3 相关系数来看,Langmuir 等温吸附方程较 Freundlich 等温吸附方程能更好的描述 ACF 对溶液中荧光素的等温吸附特征,等温吸附方程 C_e/q_e

= 0.0051C_e + 0.0067, 其拟合相关系数达到了 0.917。说明吸附质在吸附剂固体表面是单分子层吸附占主导,且各个吸附位置分布均匀。吸附强度因子 *a* 为正值,表明吸附过程在本试验条件下可自发进行,根据 Langmuir 方程模拟出常温下的理论最大吸附量为 19.608 mg/g。

表 3 等温吸附方程相关参数							mg/g
Langmuir				Freundlich			
	<i>Q_m</i>	<i>a</i>	<i>r</i> ²	<i>K</i>	<i>n</i>	<i>r</i> ²	
ACF	19.608	0.761	0.917	9.651	4.225	0.819	

3 结 语

通过本研究可知,以农业废弃物——玉米秸秆为原材料制备的 ACF 可以作为吸附剂吸附处理废水中的荧光素。研究结论如下:

(1) 当吸附条件:碳化温度为 750℃,投加量为 0.2 g,pH 为 3,吸附时间为 8h 时,ACF 对荧光素的吸附能力最大;

(2) 在最佳的吸附条件下,准二级动力学方程更适合反映 ACF 对荧光素的吸附动力学过程,动力学方程为 $t/q_t = 16.517 + 0.1906 t$;

(3) 在最佳的吸附条件下,ACF 对荧光素的吸附量在初始浓度为 80 mg/L 后趋于平缓,等温吸附特征符合 Langmuir 等温吸附方程,理论最大吸附量为 19.608 mg/g。

从本研究的结果可知,玉米秸秆活性炭纤维 (ACF) 作为一种新型吸附剂处理含荧光素废水具有一定的应用价值。

参考文献:

[1] Wu Yongjun, Zhang Lijun, Gao Congli, et al. Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat straw[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2009,54(12):3229-3234.

[2]Thevannan A, Mungroo R, Niu H C. Biosorption of nickel with barley straw[J]. Bioresource Technology,2010,101:1776-1780.

[3]Farinella N V, Matos G D, Arruda M A Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments[J]. Bioresource Technology,2007,98:1940-1946.

[4]Ahmad A, Ghufuran R, Faizal W M. Cd(II), Pb(II) and Zn(II) removal from contaminated water by biosorption using activated sludge biomass[J]. Clean-soil, Air, Water, 2010,38(2):153-158.

[5]Chen Yu, Gong Zhengjun, Zhang Zhipeng, et al. Adsorption of Cr(IV) from aqueous solution using peanut shell [C]//. Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT), International Conference on. IEEE,2010,3:529-532.

[6]Gong Zhengjun, Zhang Zhipeng, Chen Yu, et al. Adsorption of nickel in water by brown algae: Laminaria japonica and Undaria pinnatifida[C]//. Challenges in Environmental Science and Computer Engineering(CESCE), International Conference on IEEE,2010,2:240-242.

[7]吴成,张晓丽,李美宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸附率的影响[J]. 中国环境科学,2007,27(1):125-128.

[8]葛凤燕,闫喜龙,潘惠英. 含活性基荧光素衍生物. 化学通报,2005,68(3):167-171.

[9]许文来,张建强. 河沙对污水中有机物吸附作用与动力学[J]. 水处理技术,2011,37(5):30-32+36.

[10]Acevedo-Aguilar F J, Espino-Saldan A E, Leon-Rodriguez I L, et al. Hexavalent chromium removal in vitro and from industrial wastes, using chromateresistant strains of filamentous fungi indigenous to contaminated wastes[J]. Canadian Journal Microbiology,2006,52:809-815.

[11]Yeddou N, Bensmailii A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay wood saw dust mixture [J]. Desalination,2007,185:499-508.

[12]张继义,梁丽萍,等. 小麦秸秆对 Cr(VI)的吸附特性及动力学、热力学分析[J]. 环境科学研究,2010,23(12):1546-1551.