

文章编号: 1674-2869(2019)04-0316-05

活性炭对双吡唑模拟废水的选择性吸附及其再生

何亚萍, 汤亚飞*, 龚莉惠

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要:采用活性炭吸附法处理实验室条件下制备的双吡唑模拟废水,并对吸附饱和的活性炭进行芬顿氧化法再生。结果表明,在投加1 g/L活性炭,调节pH=1.5,常温下反应60 min时废水化学需氧量去除率为88.3%,双吡唑去除率为98.0%。活性炭对双吡唑的吸附行为符合二级动力学,而乙醇和正丁醇对活性炭吸附双吡唑无影响。对吸附饱和的活性炭进行处理,在投加0.3 g FeSO₄·7H₂O,6 mL H₂O₂,调节pH=3,常温下反应30 min时,活性炭再生效率可达68.25%。通过SEM扫描电镜对再生的活性炭进行表征,表明孔隙堵塞影响活性炭再生效率。活性炭能有效处理双吡唑模拟废水且具有很好的吸附选择性,芬顿氧化法可再生活性炭,实现活性炭循环利用。

关键词:活性炭吸附;双吡唑模拟废水;选择性;Fenton氧化法再生

中图分类号:X705 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2019.04.003

Selective Adsorption of Bipyrzole Simulated Wastewater and Regeneration of Activated Carbon

HE Yaping, TANG Yafei*, GONG Lihui

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The bipyrzole simulated wastewater prepared at laboratory conditions was treated by activated carbon, and the saturated activated carbon was regenerated by Fenton Oxidation. The results show that the removal rate of chemical oxygen demand and bipyrzole are 88.3% and 98.0% respectively at activated carbon of 1 g/L, the pH value of 1.5, reaction time of 60 min and room temperature. The adsorption of bipyrzole on activated carbon is consistent with the second-order kinetics, while the ethanol and n-butanol had no effect on the adsorption of bipyrzole by activated carbon. Then activated carbon with adsorption saturation was treated, and the regeneration efficiency of activated carbon reached 68.25% with FeSO₄·7H₂O of 0.3 g, H₂O₂ of 6 mL, pH value of 3 and the reaction time of 30 min. The regenerated activated carbon was characterized by scanning electron microscopy. The result indicates that the regeneration efficiency of activated carbon is affected by pore plugging. The bipyrzole simulated wastewater can be effectively treated by activated carbon with good adsorption selectivity. Regenerated activated carbon with Fenton oxidation realizes the recycling of activated carbon.

Keywords: activated carbon adsorption; bipyrzole simulated wastewater; selectivity; Fenton oxidation regeneration

1980年以来,农药工业发展迅速,出现的新型农药品种更高效,杂环化合物因独特结构和性质在有机药物合成中占有重要地位,特别是农药生

产方面^[1-3]。而由此产生的农药废水,含有大量的杂环物质,它们都是对生物体毒害极大的化学结构复杂、含有大量毒素或难以降解的有机化合物

收稿日期:2019-01-28

作者简介:何亚萍,硕士研究生。E-mail:928035343@qq.com

*通讯作者:汤亚飞,博士,教授。E-mail:yafei.t@163.com

引文格式:何亚萍,汤亚飞,龚莉惠. 活性炭对双吡唑模拟废水的选择性吸附及其再生[J]. 武汉工程大学学报,2019,41(4):316-321.

[4-5]。这类废水如果不经过处理直接排放,无论对大自然还是人类自身,都极具危害。本文以双吡啶这种难降解的双唑杂环物质为代表,探究双吡啶模拟废水的处理方法,为杂环类废水的预处理提供理论支撑和参考依据。

目前,国内外普遍采用预处理+生物法处理杂环类废水^[6-8]。在预处理方法中Fenton法、湿式氧化法比较常见^[9-12]。前期课题组已对Fenton氧化法降解双吡啶杂环废水的机理和影响因素进行探讨和深入研究,发现Fenton氧化法氧化降解双唑杂环化合物的同时能与废水中其他有机物反应,不具有选择性;而且Fenton氧化法成本高,还会产生大量污泥^[13]。因而,本次实验采用吸附法探究活性炭吸附对双吡啶模拟废水的预处理效果^[14-16]。

有关含氮杂环结构的双吡啶吸附研究鲜有报道,本实验选取合适的活性炭对含氮杂环结构的双吡啶选择性吸附行为进行了研究;并对双吡啶吸附饱和的活性炭进行Fenton氧化法再生,探究了芬顿试剂和pH对活性炭再生效率的影响,同时对再生后的活性炭进行扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

1) 材料的制备

双吡啶模拟废水:双吡啶在pH=3的蒸馏水中,控制温度为80℃,加热搅拌至溶解,冷却,过滤后稀释至双吡啶浓度为300 mg/L,即得到双吡啶模拟废水(pH=2)。

活性炭:通过筛选实验(结果见图1),从3种活性炭中选出主要由中孔和大孔组成的双吡啶去除率最高的2#活性炭进行后续实验。实验前对活性炭进行研磨、筛分、煮沸、洗涤、干燥等预处理,得到粒径为180 μm的洁净活性炭样品。

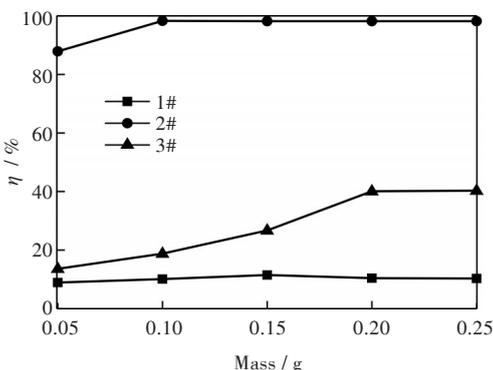


图1 不同活性炭的吸附效果

Fig. 1 Adsorption efficiencies of activated carbons

2) 仪器

752PC型紫外可见分光光度计、SHA-C数显水浴恒温振荡器、85-2恒温磁力搅拌器、PHS-3C pH计、BSA 124S电子天平等。

1.2 方案

1.2.1 吸附实验 活性炭对双吡啶模拟废水的吸附实验采用批次处理摇床振荡法:在碘量瓶中加入100 mL水样和一定量的活性炭,棉球密封后在一定的温度、pH下,反应一定时间后,过滤,测滤液吸光度和化学需氧量(chemical oxygen demand, COD),并根据吸附前后的浓度变化计算去除率。通过改变(活性炭用量、pH、时间、温度)实验条件,确定最佳吸附条件。

同样的方法对双吡啶模拟废水进行多次吸附实验,直到活性炭吸附饱和。相关计算公式如下:

$$\eta = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100\%$$

$$q = V \times (c_0 - c_e) / m$$

其中, η 为双吡啶(COD)去除率(%); c_0 为初始浓度(mg/L); c_e 为吸附平衡浓度(mg/L); q 为单位吸附量(mg/g); V 为溶液的体积(mL); m 为活性炭的质量(g)。

1.2.2 活性炭的Fenton再生实验 将吸附饱和的活性炭放入碘量瓶之中,先加入一定量FeSO₄·7H₂O,再加100 mL蒸馏水,调节pH后静置1夜,再调pH值后加入H₂O₂。密封后在30℃下,反应一定时间后,经碱洗、水洗、酸洗、干燥后得到再生活性炭。用再生后的活性炭进行二次吸附,并计算活性炭的再生率。计算公式如下:

$$R = q_{e2} / q_{e1} \times 100\%$$

其中, R 为活性炭再生效率(%); q_{e1} 为活性炭再生前的吸附量(mg/g); q_{e2} 为活性炭再生后的吸附量(mg/g)。

2 结果与讨论

2.1 吸附影响因素分析

2.1.1 活性炭投加量对吸附的影响 设定温度30℃,吸附时间60 min,改变活性炭投加量,考察活性炭投加量对双吡啶和COD去除率的影响,结果见图2(a)。由图2(a)知,投加量低于0.1 g时,由于活性炭的比表面积和活性吸附位点数量在增加,污染物和COD的去除率均与活性炭投加量呈正相关;超过0.1 g时,水样中双吡啶已经被吸附到吸附点位,去除率最终达到稳定不再增长。故最佳活性炭投加量是0.1 g,此时双吡啶和COD去除率分别为98.0%, 88.3%。

2.1.2 pH值对吸附的影响 设定活性炭投加量0.1 g, 温度30 ℃, 吸附时间60 min, 调节水样pH, 考察pH对双吡唑和COD去除率的影响, 结果见图2(b)。如图2(b)可知, pH增加到3, 双吡唑和COD去除率有下降趋势但不大, pH值大于3后去除率均趋于稳定, 说明pH对活性炭吸附双吡唑影响有限。因此, 活性炭对双吡唑模拟废水的最佳吸附pH为1.5。

2.1.3 时间对吸附的影响 设定温度30 ℃, 活性炭投加量为0.1 g, pH=1.5, 改变吸附时间, 考察时间对双吡唑和COD去除率的影响, 结果见图2(c)。如图2(c)可知, 在60 min前, 活性炭对双吡唑和

COD的去除率均随时间的增加而增加, 在60 min达到吸附平衡后, 活性炭对双吡唑和COD的去除率均无明显变化。因而, 活性炭的最佳吸附时间为60 min。

2.1.4 温度对吸附的影响 设定吸附时间为1 h, 活性炭投加量为0.1 g, pH为1.5, 改变吸附温度, 考察温度对双吡唑和COD去除率的影响, 结果见图2(d)。如图2(d)可知, 在10~80 ℃范围内, 双吡唑去除率变化不是很大, 说明温度对双吡唑的吸附效果影响不大。后续实验综合考虑均在室温下进行。

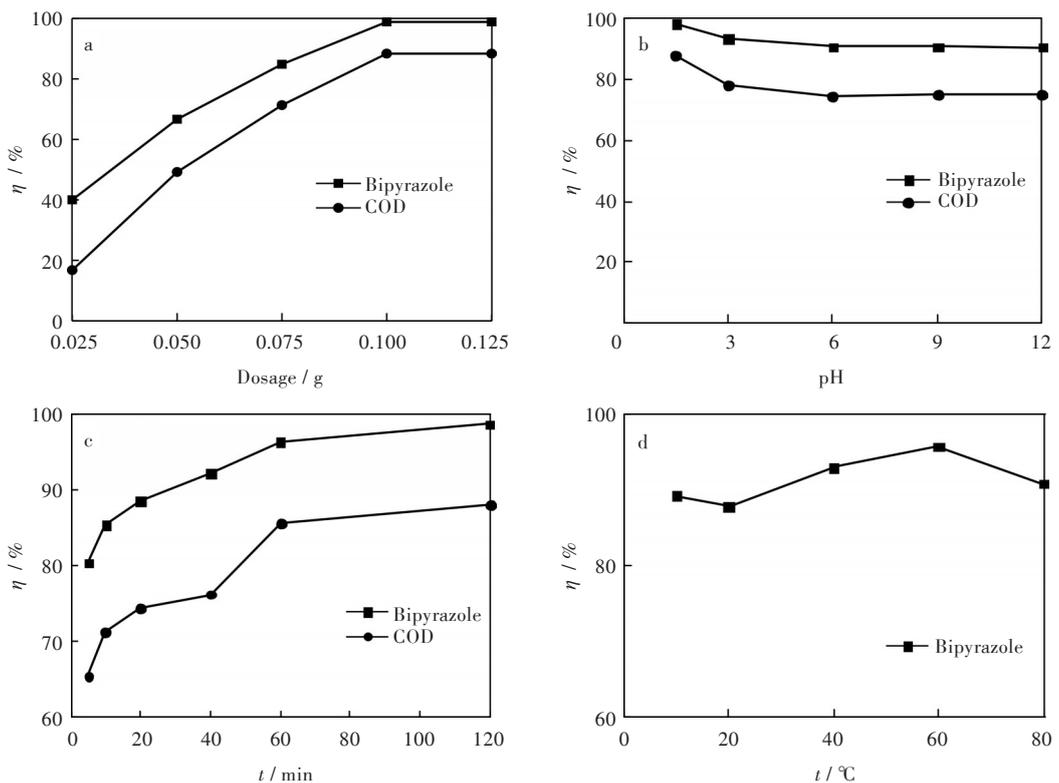


图2 不同条件下活性炭的吸附效果:(a)活性炭投加量,(b)pH,(c)时间,(d)温度

Fig. 2 Adsorption efficiencies of the activated carbon under different conditions:

(a)activated carbon dosage, (b)pH, (c)time, (d)temperature

2.2 吸附动力学

设定温度为30 ℃, 活性炭投加量为0.1 g, 改变初始浓度, 反应不同时间进行吸附动力学实验。并运用动力学模型对所得实验数据进行拟合, 结果见图3。

根据图3可知, 一级和二级动力学方程描述的吸附动力学拟合数据均具有显著水平。其中准二级动力学方程的拟合效果最佳。由图3(a)可以看出随着双吡唑初始浓度增长, 其平衡吸附量相差较大, 说明初始浓度与平衡吸附量密切相关, 但是

其拟合的平衡吸附量与实验所得相差较大, 所以准一级吸附动力学只能用来描述吸附初始阶段过程, 而不能准确描述整个吸附过程; 准二级动力学方程与实验数据拟合较好, 能够准确反应整个吸附过程, 说明活性炭对于双吡唑的吸附以化学吸附为速率控制步骤, 在吸附过程中边界层阻力不是限速步骤, 双吡唑平衡浓度和平衡吸附量的曲线关系和参数值的变化情况表明双吡唑的吸附分为快速反应和慢速反应。

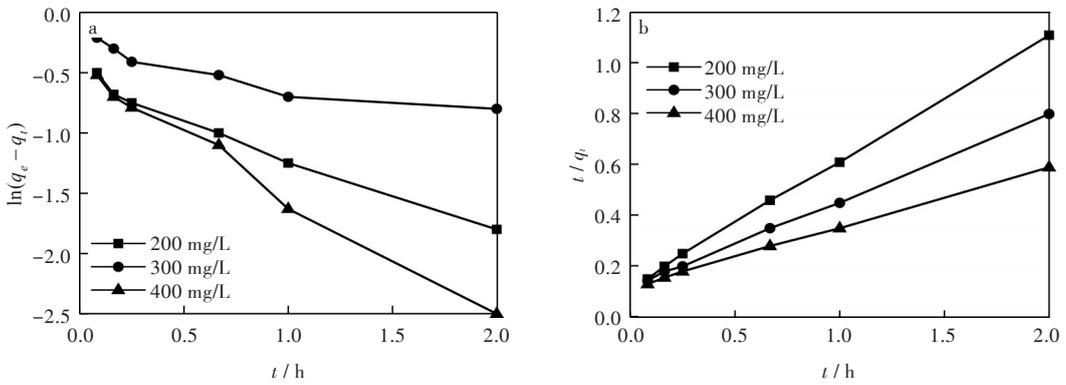


图3 吸附动力学:(a)Lagergren一级动力学方程回归线,(b)Freundlich二级动力学方程回归线

Fig. 3 Adsorption kinetics: (a) regression lines of Lagergren first-order kinetics equation, (b) regression lines of Freundlich second-order kinetics equation

2.3 其他有机物对吸附效果的影响

实际双唑杂环废水中还存在其他有机物,故本次以乙醇和正丁醇为例,投加0.1 g活性炭,pH=1.5,常温吸附2 h,考察吸附效果,计算双吡唑去除率,结果见图4(a)和图4(b)。

由图4(a)和(b)可知,污染物去除率与正丁醇和乙醇的投加量没有相关性,表明小分子有机物对活性炭吸附双吡唑无影响,也间接说明了该活性炭对双吡唑有较好的选择性吸附。

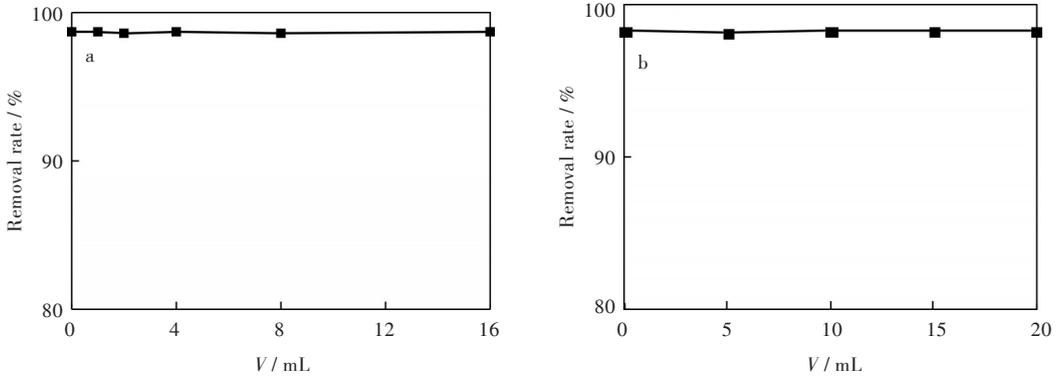


图4 有机物对双吡唑吸附的影响:(a)乙醇,(b)正丁醇

Fig. 4 Effects of organics on adsorption of bipyrazole: (a) ethanol, (b) n-butanol

2.4 活性炭的再生

2.4.1 pH对再生率的影响 将吸附饱和的0.1 g活性炭进行Fenton再生,投加0.3 g FeSO₄·7H₂O,6 mL H₂O₂,反应30 min,调节初始pH,考察pH对再生率的影响,结果如图5(a)。由图5(a)可知pH从2升高到3时,再生率没有影响,继续升高,再生率随着pH的增大而快速降低。说明酸性条件更有利于Fenton试剂再生活性炭,考虑酸性过强易腐蚀设备,确定最佳pH为3,对应再生率为68.2%。

2.4.2 H₂O₂对再生率的影响 设定反应时间为30 min,初始pH为3,投加0.3 g FeSO₄·7H₂O,改变H₂O₂投加量,考察H₂O₂对再生率的影响,结果如图

5(b)。如图5(b)可知,当H₂O₂投加量从3 mL增大到6 mL时再生率大幅度增长,而继续增大投加量影响不大。考虑成本确定H₂O₂最佳投加量为6 mL,此时再生率为68.25%。

2.4.3 FeSO₄·7H₂O对再生率的影响 设定反应时间为30 min,初始pH为3,投加6 mL H₂O₂,改变FeSO₄·7H₂O投加量,考察FeSO₄·7H₂O对再生率的影响,结果如图5(c)。当FeSO₄·7H₂O投加量超过0.3 g后,再生率开始下降,此时H₂O₂已经被消耗完,过多的FeSO₄·7H₂O继续与产生的·OH反应而消耗·OH,导致再生率降低。故后期实验确定FeSO₄·7H₂O投加量为0.3 g。

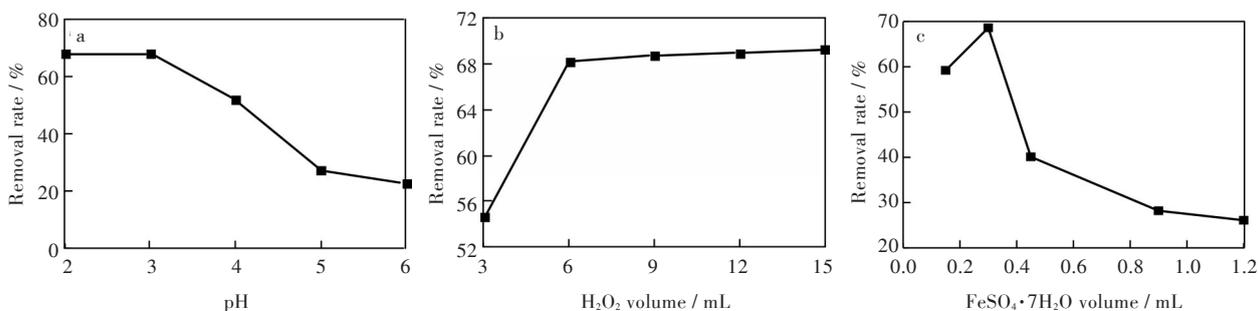


图5 不同条件对Fenton再生活性炭率的影响:(a)pH,(b) H_2O_2 投加量,(c) $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量

Fig. 5 Effects of different conditions on regeneration rates of activated carbon:

(a)pH,(b) H_2O_2 volume,(c) $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ volume

2.4.4 SEM分析 将以上Fenton再生后的活性炭进行SEM分析,进一步了解Fenton试剂再生过程对活性炭表面结构的影响,结果如图6所示。图6(a),(b)分别为未经吸附的活性炭和吸附饱和后经Fenton再生的活性炭在5000倍显微镜下观察到的结构图,中由图6(a)可以看出新鲜活性炭孔

结构良好,表面规整平滑,而图6(b)表明经过再生后的活性炭表面附着大量的其他物质,结构凹凸不平;图6(c)和图6(d)分别为上述2个活性炭在500倍下观察的结构图,看出再生后的活性炭部分空隙被填满,可能是 Fe^{2+} 和残留的污染物,堵塞了活性炭空隙进而影响了活性炭的再生率。

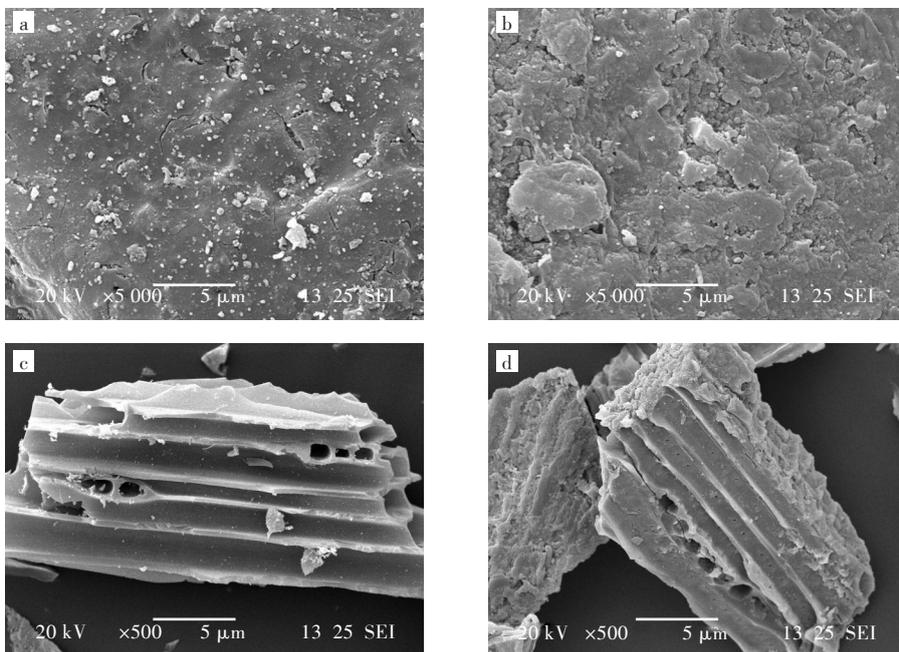


图6 活性炭SEM图:(a)未经吸附(5000倍),(b)吸附饱和后再生(5000倍),(c)未经吸附(500倍),(d)吸附饱和后再生(500倍)

Fig. 6 SEM images of activated carbons: (a) without adsorption(5000 times), (b) regeneration after adsorption saturation (5000 times), (c) without adsorption(500 times), (d) regeneration after adsorption saturation(500 times)

3 结语

1)活性炭吸附双吡唑模拟废水的最佳条件:1 g/L活性炭,pH=1.5,常温,吸附时间为60 min。此时COD去除率为88.3%,双吡唑去除率为98.0%。活性炭对模拟废水吸附与二级动力学方程的拟合效果最佳,该吸附行为符合二级动力学。

2)乙醇和正丁醇的投加量为16 mL和20 mL

时,活性炭对双吡唑仍有96%以上去除率,说明这类小分子有机物不影响活性炭吸附双吡唑模拟废水,活性炭对双吡唑的吸附具有选择性。对后期双唑杂环类废水生化处理有一定的优势,可为这类废水实际预处理提供新的思路。

3)Fenton氧化法再生0.1 g吸附饱和的活性炭的条件:0.3 g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$,6 mL H_2O_2 ,pH=3,常温,再生时间为30 min,此时再生效率可达

68.25%,通过再生可以实现活性炭的重复利用。通过SEM分析研究表明,再生后的活性炭因污染物残留,从而导致活性炭空隙堵塞影响了活性炭的再生率。

参考文献

- [1] 李海屏. 20世纪80年代以来世界杀菌剂新品种开发进展及发展趋势[J]. 农药科学与管理, 2004, 25(10):22-28.
- [2] 王大翔. 杂环化合物在农药发展中的重要作用[J]. 农药, 1995(1):6-9.
- [3] 陈海锋. 碳纤维基二氧化铅电极的制备及其对含氮杂环化合物的电化学氧化行为[D]. 杭州:浙江工商大学, 2015.
- [4] 王军, 刘宝章, 任久长. 菊酯类、杂环类农药废水细菌降解研究:第二届全国环境模拟与污染控制学术研讨会[C]. 北京:中国环境科学学会, 2006:105-108.
- [5] 江敏. 含氮杂环化合物及其缺氧降解过程的毒性研究[D]. 上海:同济大学, 2005.
- [6] 王书, 冯义德, 谌堪. 杂环类农药废水的深度处理工艺[J]. 四川化工, 2012(2):45-48.
- [7] 熊正龙. 超声/臭氧联合工艺处理杂环类农药废水的研究[D]. 北京:北京林业大学, 2011.
- [8] 陈艺阳, 张一波, 王业青. 预处理厌氧组合工艺处理四氢呋喃废水研究[J]. 上海环境科学, 2016(4):179-184.
- [9] 朱乐辉, 王榕, 吕国庆, 等. Fenton试剂预处理农药废水实验[J]. 农药, 2008, 47(2):109-112.
- [10] 韩玉英, 赵彬侠, 张小里. 催化湿式氧化吡虫啉农药废水的研究[J]. 工业催化, 2005, 13(2):43-46.
- [11] 李雪原. Fenton/超声高级氧化法降解含吡啶废水的研究[D]. 南昌:华东交通大学, 2018.
- [12] 张春梅. Fenton预处理-AAO强化制药废水治理及机理[J]. 水处理技术, 2018(6):62-64.
- [13] 龚莉惠. 双啉杂环废水的预处理研究[D]. 武汉:武汉工程大学, 2017.
- [14] 林宇澄, 范中彦, 曾旭. 活性炭吸附在制药废水处理中的应用进展[J]. 化工管理, 2016(31):104-105.
- [15] 秦振林, 张燕, 邱德跃, 等. 改性活性炭吸附处理农药啉啉杂环废水的研究[J]. 精细化工中间体, 2017(3):36-38.
- [16] 卫聪, 吴剑勇, 徐喆. 活性炭对印染废水色度的处理[J]. 科技致富向导, 2015(18):22.

本文编辑:张 瑞



(上接第315页)

- [11] WANG S J, YU W W, CHENG C W, et al. Fabrication of mesoporous SnO₂ nanocubes with superior ethanol gas sensing property[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 89: 267-272.
- [12] YAO S Y, QU F Y, WANG G, et al. Facile hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods for photocatalysts and supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 724: 695-702.
- [13] ZHAO D P, WU X. Nanoparticles assembled SnO₂ nanosheet photocatalysts for wastewater purification [J]. Materials Letters, 2018, 210: 354-357.
- [14] LI P, LI X, ZHAO Z Y, et al. Correlations among structure, composition and electrochemical performances of WO₃ anode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2016, 192: 148-157.
- [15] NARSIMULU D, VINOTH S, SRINADHU E S, et al. Surfactant-free microwave hydrothermal synthesis of SnO₂ nanosheets as an anode material for lithium battery applications [J]. Ceramics International, 2018, 44(1): 201-207.
- [16] LI H, LIU B, CAI D P, et al. High-temperature humidity sensors based on WO₃-SnO₂ composite hollow nanospheres [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(19): 6854-6862.
- [17] YIN M L, YAO Y, FAN H B, et al. WO₃-SnO₂ nanosheet composites: hydrothermal synthesis and gas sensing mechanism [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 736: 322-331.
- [18] 唐伟, 王兢. 金属氧化物异质结气体传感器气敏增强机理[J]. 物理化学学报, 2016, 32(5): 1087-1104.

本文编辑:张 瑞