

活性炭纤维对水中 3,4-二氯苯胺的吸附行为

王卫平, 郑 正, 马 艳, 李坤权, 张继彪

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093)

摘 要:通过静态吸附实验和动态吸附实验,研究了 pH 值、电解质(NaCl)、活性炭纤维用量等因素对用棉花秸秆制备的活性炭纤维吸附水中 3,4-二氯苯胺的影响,同时从动力学和热力学角度考察了活性炭纤维对 3,4-二氯苯胺的吸附行为。结果表明,棉花秸秆制备的活性炭纤维可以有效地吸附 3,4-二氯苯胺,电解质(NaCl)的存在对吸附有抑制作用;准二级动力学模型能够很好地描述 3,4-二氯苯胺在活性炭纤维上的吸附行为;吸附等温线符合 Langmuir 方程,吸附行为是一个自发放热的物理吸附过程。

关键词:活性炭纤维;3,4-二氯苯胺;吸附;动力学;热力学

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)02-0371-04

Sorption of Aqueous 3,4-dichloroaniline by Activated Carbon Fiber

WANG Wei-ping, ZHENG Zheng, MA Yan, LI Kun-quan, ZHANG Ji-biao

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The effect of activated carbon fiber prepared from cotton straw (CS-ACF) on the sorption behavior of aqueous 3,4-dichloroaniline was studied. The kinetics, thermodynamics, and the main factors affecting adsorption, such as pH, NaCl and activated carbon fiber dose were also investigated. The results indicated that the activated carbon fiber could effectively adsorb 3,4-dichloroaniline, and that NaCl inhibited the adsorption. The adsorption of 3,4-dichloroaniline by activated carbon fiber followed the pseudo second-order kinetic model. The equilibrium data fitted the Langmuir equation well, which showed that the process conformed to the mechanism of the Langmuir model. ΔG and ΔH were both negative, so the adsorption was spontaneous and exothermic.

Keywords: activated carbon fiber; 3,4-dichloroaniline; adsorption; kinetics; thermodynamics

农业散播是地下水和地表水受有机物及其代谢物污染的主要来源,大部分苯基酰胺化合物经土壤中的微生物代谢转变为卤代苯胺及其衍生物,如:3,4-二氯苯胺(3,4-DCA)^[1-4]。3,4-DCA 是由敌草隆、利谷隆、敌稗等除草剂在农田使用后经土壤微生物代谢降解生成的典型产物,比母体毒性大且在环境中检测到的频率比母体化合物更高,欧盟已将其列为优先控制有害物质^[5-8]。同时,由于 3,4-DCA 在土壤环境中相对较稳定,流入水体环境中对水生生物的生长、发育和繁殖构成危害,破坏水生生态系统^[9],已引起人类的广泛关注。

活性炭纤维(ACF)是 20 世纪 60—70 年代发展

起来的新型高效吸附剂,与目前常用的粉末或颗粒状活性炭相比,它具有比表面积大、吸附容量大、吸附和解吸速率快、再生条件温和等优点,已广泛应用于化工、环保、催化、医药、电子工业、食品卫生等领域^[10]。本文从秸秆资源化的角度出发将棉花秸秆纤维制备成活性炭纤维(CS-ACF)作为吸附剂,研究了 CS-ACF 对水体中 3,4-DCA 的吸附行为,探讨了 3,4-DCA 在 CS-ACF 上的吸附热力学和动力学过程,为以棉花秸秆制备的 CS-ACF 去除水体中有毒有机污染物的研究和应用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

将棉花秸秆纤维和 4%的磷酸盐溶液按固液比为 1:60 混合浸泡,浸泡 20 min 后取出,在 300 ℃下通氮气保护氧化 30 min 得到氧化纤维;接着将其放置炭化活化炉中,在 850 ℃下炭化 60 min;然后在氮气保

收稿日期:2008-03-18

基金项目:国家自然科学基金(10475040);上海同济高廷耀环保科技发展基金会资助

作者简介:王卫平(1982—),硕士研究生,主要研究方向为农业面源水污染治理技术的研发。

通讯联系人:郑 正

护气氛下,用水蒸气作为活化气体将炭化纤维在 900 ℃温度下活化 40 min 得到 CS-ACF。最后用蒸馏水煮沸清洗 3 次,在 105 ℃下烘干作为本实验所用的 CS-ACF。

CS-ACF 的表面积由表面积测量仪(ASAP-2020, Micromeritics Instrument, Norcross, USA)测定;零电荷点处的 pH 值(pHpzc)的测定采用文献 Babic 中所描述的方法^[11];元素分析采用 CHN-O-元素快速分析仪(Elementer, Germany)进行分析,CS-ACF 主要特性如表 1 所示。

表 1 CS-ACF 的主要特性

Table 1 The major properties of CS-ACF

比表面积/ m ² ·g ⁻¹	总孔 容积/ cm ³ ·g ⁻¹	微孔 体积/ cm ³ ·g ⁻¹	微孔 直径/ nm	体积 密度/ g·cm ⁻³	pHpzc	元素分析/%		
						C	H	O
1 520	1.20	8.90	1.96	0.04	4.9	81.67	1.31	17.02

3,4-DCA (纯度 99.9%) 购自 Sigma-Aldrich 公司,其 20 ℃下水中的溶解度为 0.092 g·dm⁻³,其酸性电离常数的负对数 pKa 为 2.96^[12];其他试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 静态吸附实验

pH 值影响:取初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 3,4-DCA 100 mL 置于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 0.01 g CS-ACF,分别调节不同 pH 值(3~11)在 288 K 下恒温恒速振荡,待吸附平衡后,取样过滤分析。

盐含量影响:取初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 3,4-DCA 100 mL 置于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 0.01 g CS-ACF,分别加入不同 NaCl 量(浓度为 5%、10%、15%、20%)在 288 K 下恒温恒速振荡,待吸附平衡后,取样过滤分析。

热力学实验:取初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 3,4-DCA 100 mL 置于 150 mL 具塞锥形瓶中,分别加入不同的 CS-ACF 量(0.006~0.050 g),在不同温度(288、303、318 K)下恒温恒速振荡,待吸附平衡后,取样过滤分析。

1.2.2 动态吸附实验

CS-ACF 用量影响:取初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 3,4-DCA 200 mL,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入不同量(0.01、0.02、0.04 g)的 CS-ACF 在相同的搅拌速率(300 r·min⁻¹)及温度 288 K 下,恒温恒速搅拌进行吸附实验,定时取样过滤分析。

动力学实验:取不同初始浓度(10、20 mg·L⁻¹)的 3,4-DCA 200 mL,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入

0.04 g CS-ACF,在相同的搅拌速率(300 r·min⁻¹)不同的温度(288、303、318 K)下恒温恒速搅拌进行吸附实验,定时取样过滤分析。

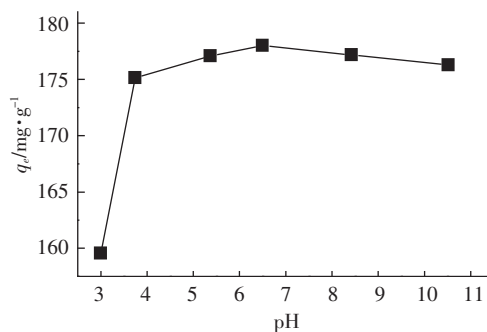
1.2.3 测定方法

3,4-DCA 的浓度采用高效液相色谱仪(Agilent-1200)分析,流动相:乙腈:高纯水(体积比)为 70:30,流速 1.0 mL·min⁻¹,检测器为紫外分光光度计,检测温度为 30 ℃,检测波长为 243 nm。pH 值由精密 pH 计测定(APHS-2C,上海康仪设备公司)。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附的影响

由图 1 可以看出,当 pH 值小于 3 时,CS-ACF 对 3,4-DCA 的吸附效果不理想。当 pH 值大于 3 时,3,4-DCA 的吸附效果随 pH 的增大而增强,然后随 pH 的增大而减弱。在 pH 为 6.5 时达到最大值,为 178 mg·g⁻¹。溶质在 ACF 表面上的吸附主要取决于两种力的作用,一是 ACF 表面对溶质的吸附力,二是溶质对溶剂的亲合力。非离子形态具有很高的疏水性,有利于吸附。当 pH<pKa(2.96)时,3,4-DCA 主要以离子态存在,不利于吸附。随着溶液 pH 值的增加,CS-ACF 对 3,4-DCA 的吸附能力增加。当 pH 大于 6.5 时,CS-ACF 对 3,4-DCA 的吸附能力随 pH 的增加又表现为减弱。这主要是由于 ACF 表面含有酸性含氧官能团^[13],溶液的 pH 值的增加使 CS-ACF 对 3,4-DCA 亲和性降低所致。



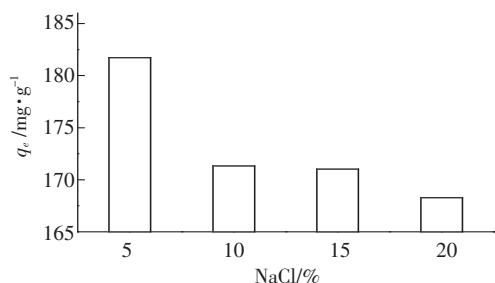
(The initial concentration: 20 mg·L⁻¹, CS-ACF dose: 0.1 g·L⁻¹, T: 288 K)

图 1 pH 值对 CS-ACF 吸附 3,4-DCA 的影响

Figure 1 Effects of pH on 3,4-DCA adsorption by CS-ACF

2.2 盐含量对吸附的影响

由图 2 可得,随着 NaCl(电解质)浓度的提高,CS-ACF 对 3,4-DCA 的吸附量在减少。主要是由于 NaCl 电离生成 Na⁺和 Cl⁻,与 CS-ACF 表面的酸性含氧官能团发生离子交换吸附^[13],使 CS-ACF 对 3,4-DCA 的亲性和降低导致吸附效果下降。



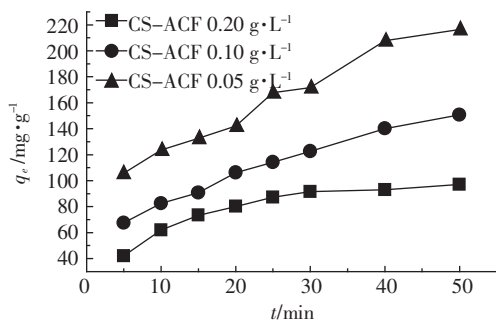
(Initial concentration: $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, CS-ACF dose: $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

图2 NaCl对CS-ACF吸附3,4-DCA的影响

Figure 2 Effect of NaCl on 3,4-DCA adsorption by CS-ACF

2.3 CS-ACF用量对3,4-DCA吸附的影响

由图3可以得出,在浓度、温度一定的情况下,CS-ACF对3,4-DCA的单位吸附量随其用量的增加而减少,即单位质量的CS-ACF的吸附量减少。当CS-ACF用量为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CS-ACF单位质量的吸附量大,对CS-ACF的利用也更充分;而当CS-ACF用量为 $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在30 min可达到最大吸附量的91%,提高CS-ACF用量,可以减少3,4-DCA的吸附处理时间,但单位质量的CS-ACF的吸附量减少,其经济效率降低,实际应用中应综合考虑。



(Initial concentration: $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, T: 288 K)

图3 CS-ACF用量对3,4-DCA吸附效果的影响

Figure 3 Effect of CS-ACF dose on 3,4-DCA adsorption

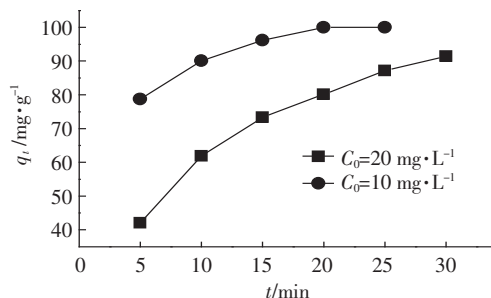
2.4 吸附动力学分析

按照1.2.2节中的实验方法进行动力学实验,吸附时间 t 对吸附量 q_t 的影响如图4和图5所示。

采用文献[14]和[15]中准一级动力学方程和准二级动力学方程,对图4、图5中数据进行拟合,得准一级动力学吸附常数 k_1 及准二级动力学吸附常数 k_2 如表2所示。由表2可得,3,4-DCA在CS-ACF上的吸附行为可以用准二级动力学方程进行描述。

2.5 吸附热力学分析

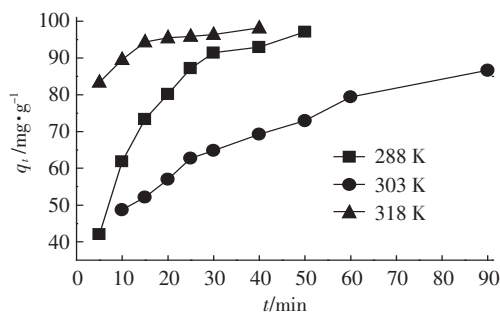
图6表示了CS-ACF在不同温度下对3,4-DCA的吸附等温线,不同吸附等温方程对3,4-DCA在CS-ACF上的拟合参数如表3所示。由表3可以看



(Initial concentration: $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, CS-ACF dose: $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

图4 不同初始浓度时3,4-DCA的 q_t-t 曲线

Figure 4 Plots of q_t-t at different 3,4-DCA initial



(CS-ACF dose: $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, T: 288 K)

图5 不同温度时3,4-DCA的 q_t-t 曲线

Figure 5 Plots of q_t-t for 3,4-DCA at different temperature Concentrations

表2 不同条件下3,4-DCA的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for 3,4-DCA under different conditions

T/K	$C_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	准一级吸附动力学方程		准二级动力学方程	
		k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	R^2
288	10	7.73×10^{-2}	0.995	5.11×10^{-3}	0.996
288	20	3.54×10^{-2}	0.981	0.96×10^{-3}	0.998
303	20	1.59×10^{-2}	0.972	1.11×10^{-3}	0.994
318	20	1.44×10^{-2}	0.841	8.01×10^{-3}	0.978

出,Langmuir模型比Freundlich模型更适合于描述3,4-DCA在CS-ACF上的吸附行为。

吸附自由能 ΔG 由文献[19]中公式计算得到,其与温度相对应的焓变 ΔH 和熵变 ΔS 如表4所示。

从表4可以看出,CS-ACF对3,4-DCA的吸附过程的 ΔG 为负值,表示吸附过程是可以自发进行的; ΔH 为负值,其绝对值小于 $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表示该吸附过程是放热过程,而且吸附过程是以物理吸附为主。 ΔS 为负值,表明吸附使整个体系的混乱度减少,3,4-DCA在CS-ACF表面比在水中受到更大的限制。

3 结论

(1)实验结果表明,以棉花秸秆制备出的CS-ACF可以有效地吸附3,4-DCA;吸附效果随pH的增

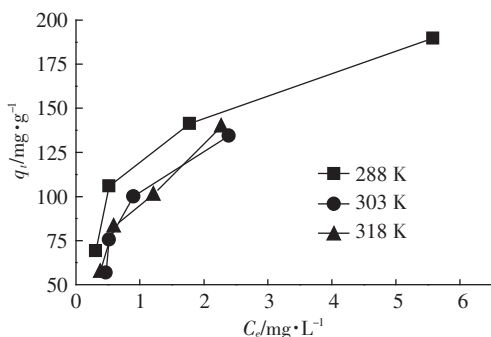


图6 CS-ACF在不同温度下对3,4-DCA的吸附等温线

Figure 6 The adsorption isotherms of 3,4-DCA on CS-ACF at different temperature

表3 3,4-DCA在CS-ACF上的吸附平衡参数

Table 3 Equilibrium parameters for the adsorption of 3,4-DCA on CS-ACF

T/K	Langmuir 方程 ^[16]			Feundlich 方程 ^[17-18]		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	n	R^2
288	204.08	1.71	0.968	113.77	3.10	0.933
303	172.77	1.52	0.999	99.20	2.72	0.979
318	180.83	1.26	0.974	95.78	2.16	0.964

表4 CS-ACF吸附3,4-DCA的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for 3,4-DCA adsorption by CS-ACF

T/K	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
288		-1.31	-21.67
303	-7.55	-1.07	-21.39
318		-0.61	-21.82

加先增强后变弱,拐点是6.5;电解质盐(NaCl)的存在对吸附有抑制作用。

(2)3,4-DCA在CS-ACF上的吸附动力学符合准二级动力学吸附动力学方程;吸附等温线可以用Langmuir吸附模型去描述,3,4-DCA在CS-ACF上的吸附是一个自发放热、以范德华力为主要作用力的多层物理吸附过程。

参考文献:

- [1] González-Pradas E, Fernández-Pérez M, Flores-Céspedes F, et al. Effects of dissolved organic carbon on sorption of 3, 4-dichloroaniline and 4-bromoaniline in a calcareous soil [J]. *Chemosphere*, 2005, 59:721-728.
- [2] Pothuluri J V, Hinson J A, Cerniglia C E. Propanil: toxicological characteristics, metabolism and biodegradation potential in soil[J]. *Environ Qual*, 1991, 20:330-347.
- [3] Cullington J E, Walker A. Rapid bio degradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium[J]. *Soil Biol Biochem*, 1999, 31:677-686.
- [4] Park J, Dec J, Kim J, et al. Effect of humic constituents on the transfor-

mation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes or birnessite [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33:2028-2034.

- [5] 翟志才, 王遵尧. 3, 4-二氯苯胺合成新工艺研究[J]. *染料工业*, 2000, 37(6):17-18.
ZHAH Zhi-cai, WANG Zun-yao. A novel process for preparing 3, 4-dichloroaniline[J]. *Dyestuff Industry*, 2000, 37(6):17-18.
- [6] Dalton R L, Evans A W, Rhodes R C. Disappearance of diuron from cotton field soil[J]. *Weeds*, 1996, 14:31-33.
- [7] Monica A V, Tagouri Y, John G B, et al. 3, 4-Dichloroaniline acute toxicity in male Fischer 344 rats[J]. *Toxicology*, 1997, 124:125-134.
- [8] Commission of the European Communities. Commission Regulation (EC) No. 1179/94 of 25 May 1994 concerning the first list of priority substances as foreseen under Council Regulation (EEC) No. 793/93[R]. Official J. Eur. Commun. 0003-0004.
- [9] 李伟民, 伊大强, 刘新会, 等. 二氯苯胺的毒性及对鲫鱼血清抗氧化酶的影响[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2):97-100.
LI Wei-min, YIN Da-qiang, LIU Xin-hui, et al. Toxicity of dichloroanilines and their effects on antioxidant enzymes in *Carassius auratus* serum[J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(2):97-100.
- [10] 程祥珍, 肖加余, 谢征芳, 等. 活性炭纤维研究与应用进展[J]. *材料科学与工程*, 2003, 21(2):283-288.
CHENG Xiang-zhen, XIAO Jia-yu, XIE Zheng-fang, et al. Research and application progress of activated carbon fiber[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, 21(2):283-288.
- [11] Babic B M, Milonjic S K, Polovina M J, et al. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth[J]. *Carbon*, 1999, 37:477-481.
- [12] Crossland N O. Predicting the hazards of chemicals to aquatic environments[J]. *Chem Ind*, 1986, 21:740-744.
- [13] 曾汉民, 符若文, 陈宝丽. 活性炭纤维的固-液吸附动力学[J]. *水处理技术*, 1987, 13(3):152-159.
ZENG Han-min, FU Ruowen, CHEN Bao-li. Solid-liquid adsorption kinetics of ACF[J]. *Technology of Water Treatment*, 1987, 13(3):152-159.
- [14] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24(4):1-39.
- [15] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5):451-465.
- [16] Slejio F L. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application[M]. Marcel Dekker, New York, 1985.
- [17] Wang Y, Mu Y, Zhao Q B. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge[J]. *Sep Purif Technol*, 2006, 50:1-7.
- [18] Kennedy L J, Vijaya J J, Sekaran G, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 149:134-143.
- [19] Allen S J, Walker G M. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm[J]. *Chem Eng*, 2006, 124:103-110.