

# 不同改性活性炭吸附苯酚和亚甲基蓝的实验研究

陆蓉, 田娟, 何莹莹, 赵俊欢, 陈炎彬  
(江苏师范大学城市与环境学院, 江苏徐州 221116)

**摘要:** 选用木质、果壳、椰壳和煤质4种不同材质的活性炭, 经过HNO<sub>3</sub>酸化和NaOH碱化, 选出对苯酚和亚甲基蓝吸附效果最好的活性炭, 并进行最佳投加量, 最佳pH值和最佳吸附时间的研究。结果表明: 碱化木质炭比表面积大、孔隙发达, 吸附效果最好。对于初始浓度为1 g/L的苯酚和亚甲基蓝溶液, 最佳投加量分别为1.5 g和0.5 g。当pH < 10时, 碱化木质炭对苯酚有较高的去除率, pH值对亚甲基蓝影响不大, 在强酸, 中性及碱性溶液中吸附效果更佳。碱化木质炭对苯酚的吸附速度快, 在极短时间内去除率高达88%。当亚甲基蓝的吸附时间在20 min之后, 碱化木质炭对亚甲基蓝的吸附趋于平衡, 去除率达90%。

**关键词:** 活性炭; 苯酚; 亚甲基蓝; 碱化改性; 酸化改性

**中图分类号:** X701.7

**文献标志码:** A

## Experimental Study of Absorption of Phenol and Methylene Blue with Different Modified Activated Carbons

Lu Rong, Tian Juan, He Yingying, Zhao Junhuan, Chen Yanbin  
(School of Urban and Environmental Sciences, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** In this paper, activated carbons prepared from wood, shell, coconut shell and coal were selected and modified by nitric acid and sodium hydroxide for determination of the one with best removal efficiency of phenol and methylene blue. Simultaneously, study of the optimal dosage, pH value and adsorption time was also conducted. The results showed that the adsorption effect of alkali modified wooden activated carbon was the best with larger specific surface area and developed porosity. The optimal dosages for the phenol and methylene blue solutions with initial concentration of 1g/L were 1.5 g and 0.5 g respectively. When the value of pH was below 10, the alkali modified wooden activated carbon had higher removal rate of phenol, but the pH value had little influence on methylene blue removal. The adsorption effects were better in strong acid, neutral and alkaline solutions. The alkali modified wooden activated carbon had high adsorption rate of phenol, with the removal rate reaching to 88% within a rather short time. After 20 minutes, the adsorption of methylene blue by the alkali modified wooden activated carbon tended to balance with the removal rate of 90%.

**Keywords:** Activated Carbon; Phenol; Methylene Blue; Alkalinization Modification; Acidification Modification

**CLC number:** X701.7

苯酚主要存在于工业废水中, 是一种高毒、难降解的有机物。随着工业的发展, 含酚废水的排放量越来越大<sup>[1-2]</sup>。酚结构稳定, 不易分解, 处理难度大, 对自然和人类生活危害较大<sup>[3-5]</sup>。亚甲基蓝多用于化学指示剂、染料, 常见于印染废水<sup>[6]</sup>, 水溶液有低毒。当前, 处理含酚废水以及印染废水的技术还不成熟<sup>[7]</sup>。因此, 研究如何有效的处理含酚以及印染废水有重要意义。两种废水的去除

有多种方法, 主要有化学法、生物法、吸附法<sup>[8]</sup>。但都有局限性, 比如化学法会产生二次污染——大量的难处理的泥渣; 生物法对高浓度含酚废水, 印染废水去除效率低<sup>[9-11]</sup>。而吸附法作为传统的废水处理物理化学方法, 能有效的去除废水中的苯酚、亚甲基蓝等污染物<sup>[11-13]</sup>, 经其处理后, 出水水质好且比较稳定。作为主要的吸附材料, 活性炭有较大的比表面积和较高的孔隙度,

**收稿日期:** 2015-06-09

**基金项目:** 国家级大学生实践创新训练计划(201310320040); 国家自然科学基金青年基金项目(51209109)资助

**作者简介:** 陆蓉(1994-), 女, 硕士研究生。研究方向: 水环境保护。

**通信作者:** 田娟(1980-), 女, 讲师、博士。研究方向: 水环境保护。E-mail: tianjuan980106@126.com

对苯酚、亚甲基蓝均有较高的吸附效率, 制备工艺简单, 成本低, 在工业废水处理中被广泛利用<sup>[13-14]</sup>。

文章以苯酚和亚甲基蓝为研究对象, 采用木质、果壳、椰壳、煤质共4种活性炭进行吸附实验研究, 以期选取最佳活性炭, 及最佳投加量、最佳吸附时间和pH值, 为吸附法处理苯酚和亚甲基蓝提供相应的理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 改性活性炭的制备

木质、果壳、椰壳和煤质共4种活性炭, 水洗去除表面杂质, 在80℃的烘箱中恒温干燥12h, 储存于干燥器中备用。

酸化改性: 依次取一定量4种原炭于250 mL锥形瓶中, 加入一定体积的HNO<sub>3</sub>溶液, 固液比为1:10, 在90℃水浴下恒温回流4h, 过滤之后用蒸馏水洗, 直到滤液pH值恒定为止, 然后活性炭在80℃烘箱中恒温干燥12h, 储存于干燥器中备用。

碱化改性: 取一定量4种原炭于250 mL锥形瓶中, 加入一定体积的0.1 mol/L NaOH溶液, 固液比为1:20, 在室温条件下浸渍48h, 过滤之后用蒸馏水洗, 直到滤液pH值恒定为止, 然后活性炭在80℃烘箱中恒温干燥12h, 储存于干燥器中备用。

### 1.2 最佳活性炭的选取

初始浓度均为1 g/L的苯酚溶液和亚甲基蓝溶液, 分别投加4种原炭以及其酸化碱化后共12种活性炭至100 mL溶液中, 投加量为0.3 g, 在恒温振荡箱中振荡2h (25℃, 150 r/min) 取出, 测滤液中的苯酚和亚甲基蓝浓度, 计算去除率。

### 1.3 活性炭吸附实验

1.3.1 活性炭比表面积和孔结构测定 本试验中比表面积测定采用BELSORP-max型比表面积测试仪(日本拜尔公司)测定活性炭的比表面积(BET法)、总孔容、中孔孔径(BJH法)及微孔孔径(HK法)等孔隙特征。

1.3.2 投加量对吸附效果的影响 初始浓度均为1 g/L的苯酚溶液和亚甲基蓝溶液1 200 mL, 加入12个250 mL锥形瓶中, 分别称量0、0.3、0.7、1.1和1.3 g等不同炭量的碱化木质炭至100 mL溶

液中, 在恒温振荡箱中振荡2h (25℃, 150 r/min) 取出, 测滤液中的苯酚和亚甲基蓝浓度, 计算去除率。

1.3.3 pH值对吸附的影响 初始浓度均为1 g/L的苯酚溶液和亚甲基蓝溶液1 200 mL, 加入12个250 mL锥形瓶中, 苯酚投加1.5 g, 亚甲基蓝投加0.5 g碱化木质炭, 用稀HCl和稀NaOH溶液调节溶液的pH值, 分别为1.52, 2.37, 5.17, 6.07, 10.3等共12个pH值, 在恒温振荡箱中振荡2h (25℃, 150 r/min) 取出, 测滤液中的苯酚和亚甲基蓝浓度, 计算去除率。

1.3.4 时间对吸附的影响 初始浓度均为1 g/L的苯酚溶液和亚甲基蓝溶液1 200 mL, 加入12个250 mL锥形瓶中, 分别称取1.5和0.5 g碱化木质炭投入100 mL溶液中, 在恒温振荡箱中(25℃ 150 r/min), 分别振荡0、5、10、20、30…min后取出, 测滤液中的苯酚和亚甲基蓝浓度, 计算去除率。

## 2 结果与分析

### 2.1 最佳活性炭选取

不同的活性炭有不同的吸附特性, 因此文章选取了4种原炭及改性后的共12种活性炭去除苯酚和亚甲基蓝, 见图1。

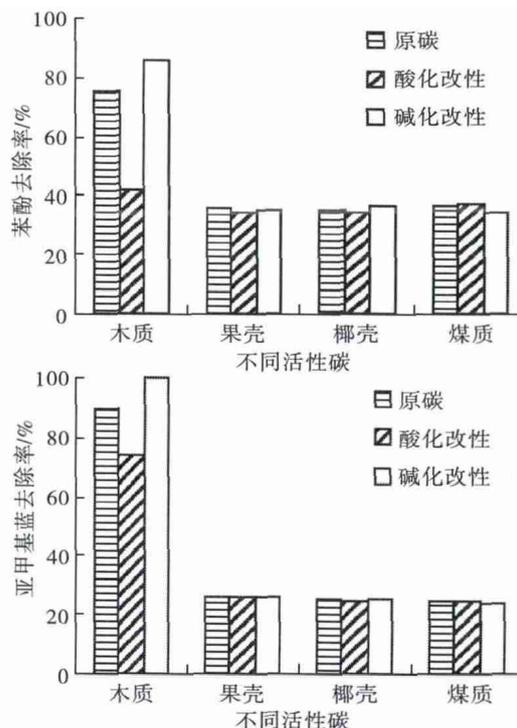


图1 不同活性炭对苯酚吸附和亚甲基蓝吸附的影响

从图1看出,不同种类的活性炭对苯酚以及亚甲基蓝的去除率不同,在原炭、酸化改性和碱化改性共12种活性炭中,果壳活性炭、椰壳活性炭和煤质活性炭的去除率较低,均低于40%。改性后的木质炭及原炭对苯酚和亚甲基蓝的去除率较高,吸附效果远高于其他3种活性炭,是较为理想的吸附材料,这可能是由于木质活性炭具有较大的比表面积<sup>[15]</sup>,对苯酚和亚甲基蓝有良好的吸附效果。

不同方法改性后的木质炭对苯酚和亚甲基蓝的去除率也不同,酸化改性木质炭对苯酚和亚甲基蓝的去除率最低,对苯酚的去除率下降为原炭的50%左右,对亚甲基蓝的去除率在原炭的基础上下降了10%。碱化改性木质炭对苯酚和亚甲基蓝的去除率均有上升,对苯酚的去除率在原炭的

基础上升了约15%,去除率高达90%,对亚甲基蓝的去除率在原炭的基础上升了约10%,去除率将近100%。这是因为苯酚溶液和亚甲基蓝呈酸性,酸化后的活性炭酸性基团增加,不利于对苯酚和亚甲基蓝的吸附,反之,碱化后的活性炭碱性基团增加,有利于活性炭对苯酚和亚甲基蓝的吸附<sup>[15-16]</sup>。所以碱化木质炭是这12种活性炭中吸附苯酚和亚甲基蓝效果最好的活性炭。

## 2.2 活性炭比表面积和孔结构测定

通过对原炭及改性后的炭共12种活性炭对苯酚和亚甲基蓝的实验研究可知,见图1所示,木质炭的吸附效果最好。为了进一步研究活性炭的比表面积和孔隙特征对吸附性能的影响,文章测定了改性木质炭及原炭的比表面积、孔隙度等有关参数,结果见表1。

表1 改性木质炭及原炭比表面积和孔径参数

活性炭	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	总孔容 /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	平均孔径 /nm	中孔体积 /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	中孔峰值半径 /nm	微孔峰值半径 /nm
木质炭	523.87	0.4332	3.3074	0.2793	1.21	0.51
酸化木质炭	523.37	0.4101	3.1341	0.2578	1.21	0.58
碱化木质炭	548.13	0.4110	2.9991	0.2395	1.21	0.51

从表1看出,碱化木质炭的比表面积大于木质炭和酸化改性木质炭,而且平均孔径小,微孔峰值半径最小,吸附性能相对较好,这与图1的结果一致。因此,本文选取碱化改性木质炭为吸附材料,对苯酚和亚甲基蓝的吸附性能进行实验研究。

## 2.3 投加量对吸附效果的影响

不同的碱化木质炭投加量对吸附效果有不同的影响,见图2。

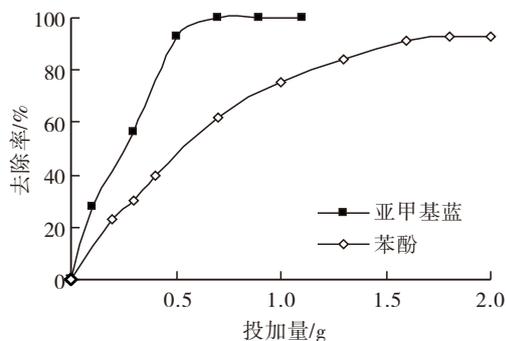


图2 碱化木质炭投加量对苯酚和亚甲基蓝去除率的影响

从图2看出,随着碱化木质炭投加量的增加,苯酚的去除率增大,吸附速率逐渐减少。在投加量大于1.5g之后,苯酚的去除率趋于平缓大于90%,所以在初始浓度为1 g/L的100 mL苯酚溶液中,碱化木质炭最佳投加量为1.5 g。从图2还看出,当投加量小于0.5 g时,活性炭吸附速率较高,去除率迅速增大。在投加量大于0.5 g之后,亚甲基蓝的去除率趋于平缓,大于95%,所以在初始浓度为1 g/L的100 mL亚甲基蓝溶液中,碱化木质炭最佳投加量为0.5 g。

由此可见,达到同样的去除率,亚甲基蓝需要的碱化木质炭投加量比苯酚需要的投加量少。这可能是由于亚甲基蓝的酸性基团较多<sup>[15]</sup>,吸附效果好。

## 2.4 pH值对吸附效果的影响

溶液中不同的pH值对碱化活性炭吸附苯酚和亚甲基蓝的效果不同,结果见图3。

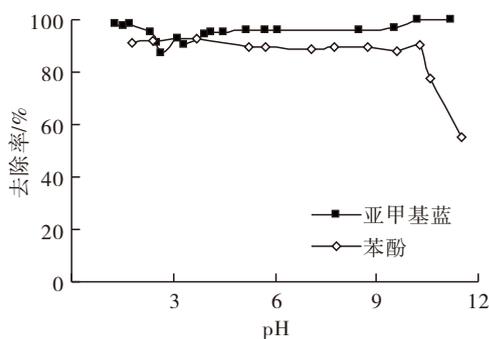


图3 pH值对碱化活性炭吸附苯酚和亚甲基蓝的影响

从图3看出,溶液的pH值对吸附效果有明显的影响。当pH值小于10时,苯酚的去除率保持在90%,当pH值大于10时,苯酚的去除率随着pH的升高而急剧下降。这是因为活性炭更易吸附极性弱的分子形态的有机物,当pH值小于10时,水中苯酚不易电离产生大量的离子,溶液主要由极性弱的苯酚分子构成<sup>[16]</sup>,易于被活性炭吸附,去除率较高。反之,苯酚容易电离产生大量的离子,不易被活性炭吸附,去除率急剧下降。所以要提高活性炭对苯酚的去除率,需要将pH值控制在小于10的范围内。

pH值对亚甲基蓝的影响不大,去除率均在90%以上。当pH值小于2时,去除率大于98%;当溶液为中性以及偏碱时,去除率大于96%;当pH值大于10时,去除率约100%。这可能是由于亚甲基蓝溶液为弱酸时,活性炭表面带正电荷的基团阻碍了对亚甲基蓝的吸附,当溶液为强酸、中性及碱性时,形成的双电荷层改变了活性炭表面的极性,使活性炭对亚甲基蓝的去除率增加,这一研究结果与廖钦洪研究结果一致<sup>[17]</sup>。

### 2.5 时间对吸附效果的影响

时间对吸附效果有着重要影响,反应时间对苯酚和亚甲基蓝的吸附效果的影响,见图4。

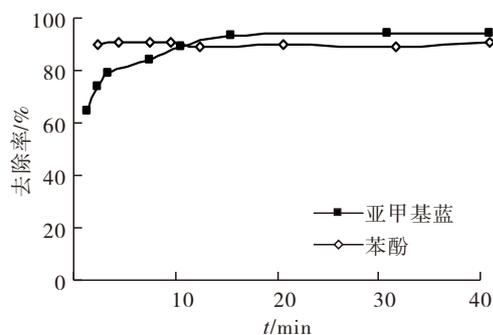


图4 时间对碱化活性炭吸附苯酚和亚甲基蓝的影响

从图4看出,在初始浓度为1 g/L的100 mL苯酚溶液中,投加1.5 g木质活性炭时,在时间极短的情况下达到较高的去除率,达到88%左右,并保持平稳状态。木质碱化炭对亚甲基蓝的去除率在最初

的10 min内上升较快并达到90%以上,20 min后去除率趋于平缓基本不变,此时吸附达到饱和。所以将木质碱化炭吸附亚甲基蓝的时间控制在20 min左右可以在短时间内达到较好的效果。

### 3 结论

(1) 木质活性炭、果壳活性炭、椰壳活性炭、煤质活性炭4种活性炭吸附性能不同,其中木质活性炭对苯酚和亚甲基蓝的吸附效果最好,去除率均达90%以上。碱化木质炭对亚甲基蓝的吸附效果比对苯酚的吸附效果好。

(2) 在初始浓度为1 g/L的100 mL苯酚和亚甲基蓝溶液中,碱化木质炭最佳投加量分别为1.5和0.5 g,该活性炭对亚甲基蓝的吸附效果更好。

(3) 在处理含酚废水时,应保持废水中pH值小于10,使废水中苯酚以分子形态存在,对苯酚的去除率达90%以上。在处理印染废水时,pH值对亚甲基蓝影响不大,在强酸,中性及碱性溶液中吸附效果都好,去除率在96%以上。

(4) 在最佳投加量的条件下,吸附时间对碱化木质炭吸附苯酚的影响较少,去除率短时间内即可达88%,对亚甲基蓝的吸附相对有一定影响,在20min之后去除率可达90%以上。

### 参考文献

- [1] Guo Dongsheng, Shi Qiantao, He Binbin, et al. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2-3):1788-1793.
- [2] Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G, Diez M A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons[J]. Fuel, 2013, 114:2235-2243.
- [3] 杨英,孟红旗,李素敏.金属盐改性活性炭吸附去除水中苯酚实验研究[J].河南理工大学学报:自然科学版,2012,31(5):617-621.
- [4] 刘斌,屠扬艳,顾洁,等.梧桐叶活性炭对不同极性酚类物质的吸附[J].环境科学,2014,27(1):92-98.
- [5] Wu Zhenhua, Zhu Lizhong. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols from coking wastewater by simultaneously synthesized organobentonite in a one-step process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(2):248-253.
- [6] Vargas Alexandro M M, Cazetta Andre L, Kunita Marcos H, et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2):722-730.
- [7] 尤翔宇,杨杰,王云燕,等.苯酚在活性炭上的吸附模型[J].中国有色金属学报,2012,22(10):2924-2929.
- [8] 邵琰,鄢瑛,张会平.苯酚在活性炭上的吸附平衡和吸附动力学[J].华南理工大学学报:自然科学版,2013,41(7):56-61.
- [9] 黄玉明,刘希东,李天安,等.活性炭吸附下TiO<sub>2</sub>光催化降解苯酚的研究[J].西南师范大学学报:自然科学版,1999,24(1):50-53.
- [10] Zhang Mohe, Zhao Quanlin, Bai Xue, et al. Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 362(1-3):140-146.
- [11] 韩彬,薛罡,荣达,等.稻草秸秆活性炭对苯酚和亚甲基蓝的吸附性能研究[J].安徽农业科学,2009,37(7):3196-3199.
- [12] 张巍,应维琪,常启刚,等.水处理活性炭吸附性能指标的表征与应用[J].中国环境科学,2007,27(3):289-294.
- [13] 王海荣,刘秉涛,邵坚.活性炭纤维处理苯酚废水的静态吸附性能研究[J].郑州大学学报:理学版,2006,38(1):88-90, 97.
- [14] 房俊卓,王巧丽,王艳林.煤基活性炭比表面积表征研究[J].宁夏工程技术,2010,9(1):37-39.
- [15] 张小广,张磊.改性活性炭对水溶液中苯酚的吸附研究[J].北方环境,2011,23(7):182-183.
- [16] 傅金祥,王锋,由昆,等.粉末活性炭吸附工艺应急处理苯酚污染[J].沈阳建筑大学学报:自然科学版,2008,24(4):633-636.
- [17] 廖钦洪,刘庆业,蒙冕武,等.稻壳基活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附的研究[J].环境工程学报,2011,5(11):2447-2452.