

两性热解炭对水中3-羟基苯甲酸的吸附性能研究

包红, 王珩

盐城市滨海生态环境监测站, 江苏 盐城

收稿日期: 2022年3月15日; 录用日期: 2022年4月19日; 发布日期: 2022年4月26日

摘要

本研究在热解炭表面接枝间苯二胺和烯丙基磺酸钠制得两性热解炭, 采用静态吸附实验和吸附动力学实验对水中3-羟基苯甲酸的吸附行为进行研究, 并用吸附热力学和吸附动力学来探讨用两性热解炭吸附3-羟基苯甲酸的机理。结果表明: 3-羟基苯甲酸用两性热解炭来吸附表现出良好的吸附性能。通过对模型的拟合便于分析吸附剂的吸附特征, 采用Langmuir方程, 该过程属于化学吸附, 热力学参数计算结果表明, 吸附3-羟基苯甲酸的焓变(ΔH)为17.13 kJ/mol, 熵变(ΔS)为73.47 J/(mol·K)。

关键词

两性热解炭, 3-羟基苯甲酸, 吸附热力学

Study on the Adsorption Properties of Amphoteric Pyrolytic Carbon for 3-Hydroxybenzoic Acid in Water

Hong Bao, Heng Wang

Yancheng City Binhai County Ecological Environment Monitoring Station, Yancheng Jiangsu

Received: Mar. 15th, 2022; accepted: Apr. 19th, 2022; published: Apr. 26th, 2022

Abstract

In this study, amphoteric pyrocarbon was prepared by grafting m-phenylenediamine and sodium allyl sulfonate on the surface of pyrocarbon. The adsorption behavior of 3-hydroxybenzoic acid in water was studied through static adsorption experiment and adsorption kinetics experiment. The adsorption mechanism of 3-hydroxybenzoic acid by amphoteric pyrocarbon was discussed by adsorption

thermodynamics and adsorption kinetics. The adsorption performance of 3-hydroxybenzoic acid by amphoteric pyrolytic carbon is good. Langmuir equation can be used to better fit the adsorption of 3-hydroxybenzoic acid in water by amphoteric pyrocarbon, which belongs to chemical adsorption. The calculation results of thermodynamic parameters show that the enthalpy change (Δh) of adsorption of 3-hydroxybenzoic acid is 17.13 kJ/mol, and the entropy change (Δs) is 73.47 J/(mol K).

Keywords

Amphoteric Pyrolytic Carbon, 3-Hydroxybenzoic Acid, Adsorption Thermodynamics

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前全球对废轮胎的回收利用途径多种多样,对旧轮胎进行翻新处理,将废轮胎改造成硫化橡胶粉,把废轮胎改造成生产再生橡胶,按照废旧轮胎原形改造,利用废旧轮胎供热发电等等。但是原型改造和再生橡胶等方式都不是最终处理方式,改造后的制品在使用一段时间后仍会变成报废的橡胶制品。研究发现,热解废轮胎是一种对环境友好且附加值高的处理方案[1]-[6]。对废轮胎进行热解处理,可获得热解炭、热解油、热解气以及钢丝等原轮胎中的添加剂成分,可对其进行改性后,作为活性炭加以使用。

本课题研究改性热解炭对含 3-羟基苯甲酸废水中的间羟基苯甲酸的去除效率,也可提高废旧轮胎的利用率。3-羟基苯甲酸可用作制备除草剂、杀菌剂、涂料、防腐剂、离子交换剂、增塑剂以及医药的中间体,也可用来合成偶氮染料等。3-羟基苯甲酸在制备氟磺胺草醚中起着重要的作用,在工业生产中会存在于废液中而对环境产生危害,对水体和大气造成污染,由于 3-羟基苯甲酸在水中又具有一定的溶解性,而采用一般的物理化学法很难将其从大量的废水中回收或分离,因而采取有效的方式从废水中回收 3-羟基苯甲酸不但能提高原料的利用率、降低单耗,还能减轻环保治理的压力。本研究通过 KH550 的桥接作用,将阳离子型有机物间苯二胺(MLB)和阴离子型有机物烯丙基磺酸钠(ALS)接枝在热解碳表面,成功制备出两性热解碳。本文以 3-羟基苯甲酸作为目标污染物,研究了所制备的两性热解碳对 3-羟基苯甲酸的吸附性能。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

3-羟基苯甲酸(>99.0%); 氢氧化钠(NaOH) (>97.0%); 无水乙醇(>99.7%); 硅烷偶联剂(KH550) (>98.0%); 过硫酸钾($K_2S_2O_8$) (>99.0%); 间苯二胺(MLB) (>99.0%)和烯丙基磺酸钠(ALS) (>90.0%); 盐酸(HCl) (36.0%~38.0%), 购自国药化学试剂有限公司,水溶液由 Milli-Q 超纯水(18.2 M Ω)在中性 pH 条件下制备。

2.2. 实验方法

2.2.1. 两性热解炭的制备

在 80℃ 下将 20 g 热解碳与 600 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液混合,在恒温水浴中用 200 rpm 的转速搅拌

2 h, 得白色悬浮液。洗涤过滤三次后和 300 mL 无水乙醇混合, 再加入 300 mL 纯水和 20 mL 硅烷偶联剂 KH550 在 80°C 恒温水浴中用 200 rpm 的转速搅拌 2.5 h。然后将获得的白色固体置于圆底烧瓶中, 与 200 mL 纯水混合, 通入氮气 2 min 后加入 1 g $K_2S_2O_8$, 在 50°C 下以 200 rpm 的转速搅拌 10 min。再加入 18 g MLB 和 1 g $K_2S_2O_8$ 搅拌 6 h, 对空心玻璃微珠表面的氨基进行活化, 使 MLB 接枝在处理后的空心玻璃微珠上。反应充分后, 添加 2 g ALS 和 0.2 g $K_2S_2O_8$ 对其表面的磺酸基进行活化, 搅拌 4 h, 使 ALS 接枝在处理后的空心玻璃微珠上。最后得褐色悬浮液, 待冷却后洗涤过滤, 将所得的产品在 60°C 的温度下干燥 24 h, 即得最终产物两性热解碳。

2.2.2. 溶液的配制

在天平上称取 3-羟基苯甲酸 0.2000 g、0.4000 g、0.6000 g, 倒入小烧杯中, 用去离子水溶解, 转移至 1000 mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 配制成浓度为 200、400、600 mg/L 的溶液。

2.2.3. 等温吸附试验

称取 0.1005 g 的两性活性炭, 依次倒入 250 mL 磨口锥形瓶中, 分为 3 组, 写三张标签为 1, 2, 3, 分别贴在上述锥形瓶上。先用 0.5 mL 甲醇浸润, 后用蒸馏水润洗多次, 以除去两性活性炭表面的甲醇, 再将 100 mL 不同浓度未调节 pH 值的 3-羟基苯甲酸溶液分别加入其中: 200.0、300.0 和 400.0 mg/L, 然后设定恒温振荡器温度分别为 288 K, 303 K, 318 K, 并将锥形瓶放置于其中, 转速设定为 110 r/min, 振荡 24 h。吸附到达一定程度, 用 2.5 mL 针筒吸取震荡后的溶液 1.5 mL, 放置于液相色谱样品瓶中, 用液相色谱仪器分析平衡浓度 C_e , 计算活性炭的平衡吸附量。

$$Q_e = (c_0 - c_e)V/W$$

式中: Q_e 为活性炭的平衡吸附容量(mg/g); C_e 表示为溶液中吸附质的平衡浓度(mg/L); C_0 为初始浓度(mg/L); V 表示为溶液体积(L); W 为活性炭的质量(g)。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附等温线

吸附等温线常用来描述吸附剂与吸附质的相互作用关系, 通过对模型的拟合便于分析吸附剂的吸附特征。对 3-羟基苯甲酸的研究结果如图 1 显示。在平衡浓度较低时, 两性热解碳对 3-羟基苯甲酸的吸附容量随浓度的增加而增大, 在平衡浓度较高时, 吸附容量保持相对稳定。且随着初始温度的升高, 平衡吸附容量得以增加, 推测吸附过程为吸热反应。用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 D-R 模型(表 1)对实验数据进行拟合分析[7] [8] [9] [10], 结果如图 1 所示。

Table 1. Isothermal model parameters for adsorption of 3-hydroxybenzoic acid a by amphoteric pyrolytic carbon
表 1. 两性热解碳吸附 3-羟基苯甲酸和 AMB 的等温模型参数

模型	参数	25°C	35°C	45°C
Langmuir 模型	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	147.06	322.58	476.19
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.0437	0.0304	0.0208
	R^2	0.9991	0.9993	0.9983
Freundlich 模型	K_F ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	35.80	33.46	35.00
	n	4.3034	2.8514	2.2779
	R^2	0.9414	0.9325	0.9548

Continued

	Q_d ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	347.86	226.78	314.35
D-R 模型	$K_D \times 10^5$ ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$)	1.0568	1.0897	1.0264
	R^2	0.8168	0.7811	0.6660

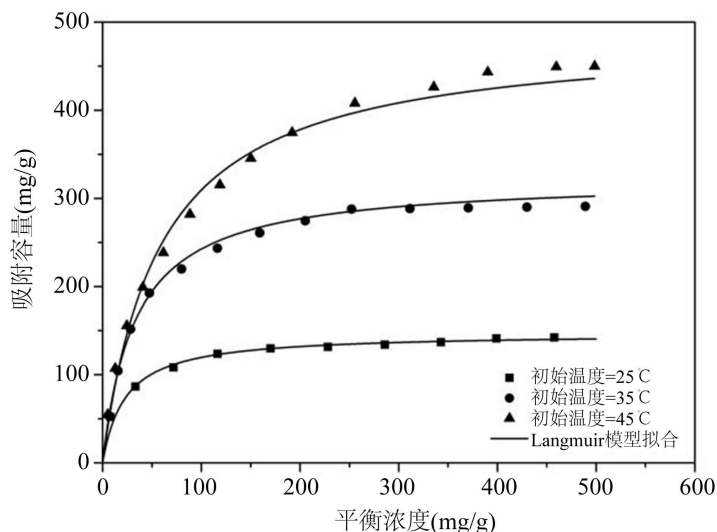


Figure 1. Adsorption of 3-hydroxybenzoic acid by amphoteric pyrolytic carbon

图 1. 两性热解碳对 3-羟基苯甲酸的吸附等温线

结果显示, Langmuir 模型具有最高的拟合度, 表明吸附过程是具有相同吸附位点的单层吸附, 且主要发生在吸附剂的外表面。从 Langmuir 模型中推导出的无量纲因子(R_L)用于判定吸附的性质。一般地, 当 $R_L > 1$ 时, 表明为非有利吸附; 当 $R_L = 1$ 时, 为线性吸附; 当 $0 < R_L < 1$ 时, 为有利吸附。用表达式 $R_L = (1 + K_L C_0)^{-1}$ 计算得两性热解碳对 3-羟基苯甲酸吸附的 R_L 值均为小于 1 的正数, 表明吸附过程为有利吸附。

3.2. 热力学参数计算

通过对热力学参数计算可以从能量的角度分析吸附反应的特征, 主要参数包括吉布斯自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS), 可通过下述公式(1)和(2)来确定:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_L) \quad (1)$$

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2)$$

其中 K_L 是 Langmuir 模型的等温常数($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$), R 是通用气体常数取值 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T 代表溶液绝对温度(K)。 ΔH 和 ΔS 由 $\ln(K_L)$ 对 $1/T$ 的范特霍夫方程的斜率和截距求得。

由表 2 可知, 对 3-羟基苯甲酸而言, ΔG 计算得 -4.61 kJ/mol 、 -5.85 kJ/mol 和 -6.06 kJ/mol (分别对应温度为 25°C 、 35°C 和 45°C), 说明吸附过程具有自发性, 且 ΔG 的绝对值随着温度的升高而增大, 表明温度对吸附过程具有促进作用。 ΔH 的值分别为 17.13 kJ/mol , 均为大于 0 的正数, 表明吸附反应是吸热过程, 再次佐证吸附等温线中得到的结论。 ΔS ($73.47 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) 为正, 表明两性热解碳吸附 3-羟基苯甲酸后, 固液接触面的混乱程度增加。

Table 2. Adsorption thermodynamic parameters of 3-hydroxybenzoic acid by amphoteric pyrolytic carbon
表 2. 两性热解碳吸附 3-羟基苯甲酸的热力学参数

吸附质	T (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
3-羟基苯甲酸	25 °C	-4.61	17.13	73.47
	35 °C	-5.85		
	45 °C	-6.06		

4. 结论

通过研究两性热解碳对水中 3-羟基苯甲酸的吸附行为, 获得以下结论: 1) 以热解碳为载体, 成功制备出接枝有间苯二胺和烯丙基磺酸钠的两性热解碳。2) 热力学参数计算结果表明热解碳对 3-羟基苯甲酸的吸附是自发的吸热过程。

参考文献

- [1] 周作艳, 夏琳, 王军晓, 等. 废轮胎热解炭黑的改性及应用研究进展[J]. 弹性体, 2016, 26(6): 79-82.
- [2] Duan, P., Jin, B., Xu, Y., *et al.* (2015) Co-Pyrolysis of Microalgae and Waste Rubber Tire in Supercritical Ethanol. *Chemical Engineering Journal*, **269**, 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.108>
- [3] 周作艳, 夏琳, 王军晓, 等. 废轮胎热解炭黑在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 56-59.
- [4] Ivan, M., Matteo, O., Manuela, A., *et al.* (2014) Full Factorial Experimental Design to Study the Devulcanization of Ground Tire Rubber in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, **92**, 249- 256. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.001>
- [5] Andrea, U., Barbara, S., Emma, C., *et al.* (2013) Carbon from Microwave Assisted Pyrolysis of Waste Tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **104**, 396-404. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.006>
- [6] 周龙. 轮胎胶粉微波热解特性试验研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2014.
- [7] 张丽, 罗汉金, 方伟, 等. 改性氧化石墨烯/壳聚糖功能材料对刚果红的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(11): 3977-3985.
- [8] 荣嵘, 张瑞雪, 吴攀, 等. AMD 铁絮体改性生物炭对重金属吸附机理研究——以 Pb(II)为例[J]. 环境科学学报, 2020, 40(3): 959-967.
- [9] 张建民, 张田卉子, 李红玑, 等. 磁性氧化石墨烯-凹凸棒石复合材料对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(1): 177-181+188.
- [10] 曲文圆, 徐世艾, 殷国俊, 等. 孔雀石绿在煤质活性炭和桃核活性炭上吸附行为的理论分析[J]. 烟台大学学报(自然科学与工程版), 2020, 33(1): 72-76.