

碳氟表面活性剂改性活性炭对罗丹明染料的吸附性能

吕永军

(四川理工学院化学工程学院,四川 自贡 643000)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠、曲拉通、阴离子碳氟表面活性剂 FS-62 和非离子碳氟表面活性剂 FS-3100 为改性剂对颗粒活性炭进行改性,并将改性活性炭用于模拟废水中罗丹明 B 染料的吸附脱色性能研究。考察了活性炭吸附过程中改性剂种类、改性活性炭用量、吸附时间、体系温度等因素对活性炭吸附性能的影响。正交实验结果表明,碳氟表面活性剂 FS-62 改性活性炭用量为 0.3 g/L、吸附时间为 40 min、体系温度为 70 °C 条件下,改性活性炭对罗丹明染料的脱色率较高。利用扫描电子显微镜分析了活性炭改性前后的形貌特征,并初步探究了 FS-62 改性活性炭对罗丹明染料的脱色吸附反应动力学特性。

关键词:活性炭;碳氟表面活性剂;改性;染料吸附

中图分类号:X703

文献标志码:A

引言

罗丹明(Rhodamine)是一种氧杂蒽类荧光色素,主要用于造纸、油漆、有色玻璃、特色烟花以及生物学等领域。国际癌症研究署研究表明:摄取或吸入该物质后,会造成致癌毒性和致突变伤害^[1-3]。我国卫生部于 2008 年将其列入《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》中,禁止在食品加工中使用。在染料生产过程中,染料废水造成的环境污染也日益严重。罗丹明染料含有复杂的芳香苯环单元,不易生物降解脱色。因此,急需研发吸附和脱色效果好的新材料和新处理技术^[4]。

活性炭是疏水性多孔吸附剂,能够有效去除废水中的多种有机化学染料。活性炭的主要成分是碳元素,疏水性较强,在水中不易分散^[5-6]。因此,对活性炭进行改性,增强活性炭的分散性、提高活性炭对染料的吸附性能,具有十分重要的研究意义。

表面活性剂同时具备亲水基团和疏水基团,可以物理或化学吸附在活性炭中,增强其水溶性,改变活性炭表面电荷性质,是一类比较理想的活性炭改性剂。近年来,表面活性剂改性活性炭已用于溶液中金属离子、有机染料和有机小分子的吸附研究。但是,在已报道的表面活性剂类改性剂中,研究较多的是常规表面活性剂分子^[7-12],而碳氟表面活性剂作为活性炭改性剂的研究相对较少^[13-14]。

本文通过研究阴离子、阳离子、非离子和碳氟表面活性剂作为活性炭改性剂,用于吸附废水中的罗丹明染料,期望发现脱色吸附性能优异的表面活性剂改性剂。通过单因素和正交实验,考察活性炭用量、吸附时间和温度等实验条件对改性活性炭脱色率的影响,确定较优的脱色实验条件,并初步探讨其吸附反应动力学特性。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

UV-1800 紫外可见分光光度计;DHG-9075A 恒

收稿日期:2016-07-06

基金项目:四川省教育厅项目(16ZA0260);四川省科技创新苗子工程项目(2015026);精细化工助剂及表面活性剂四川省高校重点实验室项目(2014JXY01)

作者简介:吕永军(1984-),男,四川自贡人,副教授,博士,主要从事应用分析化学研究,(E-mail)yjlv@suse.edu.cn

温干燥箱;VEGA3SBU 扫描电子显微镜;CP213 电子天平;超纯水器;DF-1 磁力搅拌器。

罗丹明 B、十四烷基三甲基溴化铵 (MTAB)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、曲拉通 TritonX-100 杜邦磺酸基阴离子碳氟表面活性剂 FS-62 和杜邦非离子碳氟表面活性剂 FS-3100 均为市售分析纯产品,颗粒活性炭 (AC) 属于国药化学试剂分析纯,实验室用水为超纯水。

1.2 实验方法

活性炭预处理:称取 80 g 颗粒活性炭于 300 mL 稀盐酸中浸泡 12 h,去离子水洗涤至中性,100 °C 恒温干燥箱中烘干至恒重,放置在干燥器中备用。

活性炭改性:将一定量的活性炭与不同浓度的表面活性剂(参照 25 °C 时各表面活性剂的临界胶束浓度)溶液按照 8 g/100 mL 的比例加入到锥形瓶中振荡 10 h,过滤,真空干燥 12 h,储存于干燥器中备用。

罗丹明染料脱色:称取一定量的改性活性炭于烧瓶中,加入 100 mL 浓度为 80 mg/L 的罗丹明溶液,控制不同的脱色时间和温度,减压抽滤后,在最大吸收波长处测定罗丹明溶液的吸光度,并换算成浓度,按式(1)计算活性炭对罗丹明的脱色率 D 。

$$D = (c_0 - c) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为罗丹明染料的脱色率,%; c_0 为脱色前罗丹明染料的质量浓度,mg/L; c 为脱色后罗丹明染料的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 最大吸收波长和标准曲线的确定

如图 1 所示(插图为标准曲线),罗丹明染料的最大吸收波长位于 554 nm,吸光度 (A_{554}) 与其质量浓度 (c_{RB}) 的标准曲线关系为: $A_{554} = 0.0217c_{RB}$, 相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

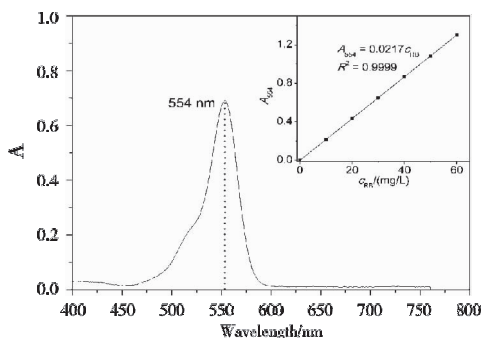


图 1 罗丹明染料的吸收波长曲线

2.2 活性炭改性剂筛选

在常温 25 °C 吸附条件下,分别采用 CTAB、SDS、TritonX-100、FS-62 与 FS-3100 作为活性炭改性剂,以

模拟废水中罗丹明的脱色率为考察指标。实验结果如图 2 所示,相同条件下,阴离子型碳氟表面活性剂 FS-62 对罗丹明染料的脱色率为 63.96%,较未改性前的 24.01% 提高了约 2 倍,其他表面活性剂改性后活性炭对染料的脱色率没有明显变化。原因可能在于低表面张力的碳氟链易于吸附在疏水性的活性炭表面,进而增强活性炭对罗丹明染料的脱色吸附作用^[15]。

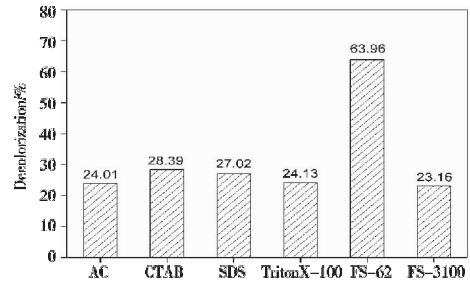
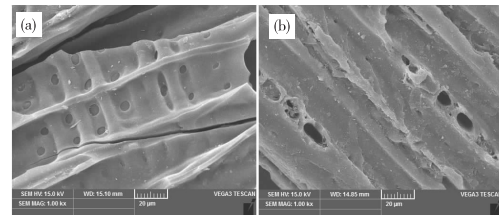


图 2 表面活性剂改性前后活性炭对罗丹明染料的脱色率

由 FS-62 改性前后的活性炭扫描电镜图(图 3)可以看出,FS-62 形成的胶束吸附在活性炭表面,覆盖了孔径较小的微孔(孔径约为 6 μm),而孔径为 10 μm 以上的大孔未被覆盖,从而有利于罗丹明染料在活性炭空隙和表面的吸附和溶解。另外,采用苯浸入法测定了活性炭改性前后的体积空隙率^[16],发现 FS-62 改性使其空隙率由 57.23% 下降到 48.09%,说明改性剂占据了活性炭结构中的部分微孔,与电镜分析结果一致。



(a) 与改性后 (b) 活性炭的扫描电镜图

图 3 表面活性剂 FS-62 改性前

2.3 单因素脱色实验

以 FS-62 改性活性炭为研究对象,选取改性活性炭用量、体系温度和吸附时间作为影响因素,分别考察其对罗丹明染料脱色率的影响。

2.3.1 改性活性炭用量的影响

在温度为 25 °C,脱色时间为 40 min 的实验条件下,每次取 100 mL 初始质量浓度为 80 mg/L 的罗丹明废水,改变 FS-62 改性活性炭的用量,讨论不同改性活性炭用量对罗丹明脱色率的影响关系。由图 4(a) 知,废水中罗丹明去除率随着改性活性炭用量的增加而增加。当活性炭用量为 0.2 g/L 时,脱色率达到 95%,当用量

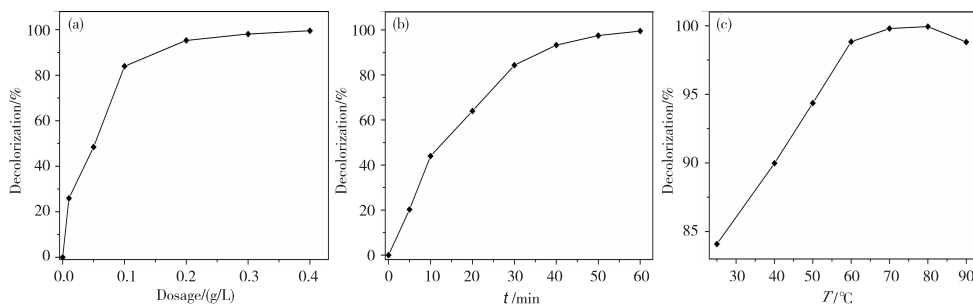


图 4 FS-62 改性活性炭在不同用量,时间及温度下对罗丹明染料的脱色率

超过 0.2 g/L 时,脱色率升高不明显。

2.3.2 脱色时间的影响

温度为 25 °C,活性炭用量为 0.2 g/L,改变脱色时间,得到脱色率对时间的影响关系。由图 4(b)知,脱色反应时间增加,罗丹明染料脱色率逐渐升高。在 40 min 以后,脱色率升高缓慢。

2.3.3 温度的影响

活性炭用量为 0.2 g/L,时间为 40 min,改变体系温度,考察不同温度对脱色率的影响。由图 4(c)知,随着温度的升高,脱色率逐渐增大,最后趋于稳定。温度为 50 °C 时,脱色率达到 94%,温度高于 60 °C 时,脱色率接近 100%,此时废水溶液颜色为无色,当温度为 90 °C 时,脱色率出现微弱降低,原因可能在于高温不仅使被吸附染料在水中溶解度增大,而且使吸附平衡向解吸附方向移动^[16]。

2.4 正交脱色试验

依据单因素实验结果,选取活性炭用量、脱色时间、体系温度为正交实验影响因素,采用 L₉(3³) 正交表,正交数据表见表 1。由表 1 可知,各因素对活性炭脱色率的影响主次顺序为:活性炭用量 > 温度 > 脱色时间,各因素的较优水平为 A₃B₂C₃。

表 1 正交实验表

项目	活性炭用量 / (g/L)	脱色时间 /min	温度 /°C	脱色率 /%
1	0.1	30	50	89.36
2	0.1	40	60	94.01
3	0.1	50	70	96.28
4	0.2	30	60	92.33
5	0.2	40	70	99.73
6	0.2	50	50	94.04
7	0.3	30	70	98.05
8	0.3	40	50	98.18
9	0.3	50	60	99.76
K ₁	279.65	279.74	281.58	
K ₂	286.10	291.92	286.10	
K ₃	295.99	290.08	294.06	
k ₁	93.22	93.25	93.86	A ₃ B ₂ C ₃
k ₂	95.36	97.31	95.37	
k ₃	98.66	96.69	98.02	
R	5.44	4.06	4.16	

2.5 吸附反应动力学

根据正交实验得到的较优罗丹明染料脱色实验条件,选取改性活性炭用量为 0.3 g/L,温度为 70 °C,罗丹明初始质量浓度为 c₀ = 80 mg/L,测定不同脱色时间下溶液中罗丹明的质量浓度(c),以 ln(c₀/c)对时间(t)作图,结果如图 5 所示。FS-62 改性后活性炭吸附罗丹明染料反应呈现一级反应动力学特征,动力学方程为: ln c = -0.0715t + 4.196, R² = 0.994,其中反应速率常数为 -0.0715 min⁻¹, t_{1/2} = 9.69 min。

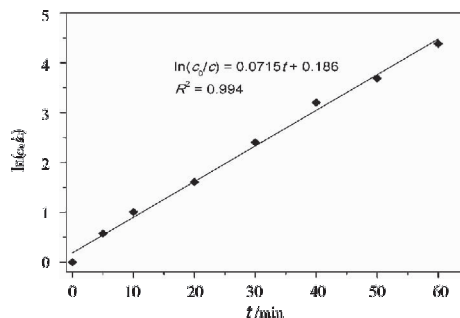


图 5 FS-62 改性活性炭吸附罗丹明染料的一级反应动力学拟合曲线

3 结论

(1) 以碳氟表面活性剂 FS-62 为活性炭改性剂,获得了对罗丹明染料脱色能力优异的活性炭,并通过单因素实验,发现改性活性炭用量、脱色时间及温度与活性炭脱色率均呈正相关变化关系。

(2) 通过正交实验设计,得到各实验参数对活性炭脱色率的影响主次顺序:活性炭用量 > 温度 > 脱色时间,最优的脱色实验条件为:改性活性炭用量为 0.3 g/L、吸附时间为 40 min、体系温度为 70 °C。在该条件下,FS-62 改性活性炭对罗丹明染料的脱色吸附反应呈现一级反应动力学特征,动力学方程为: ln c = -0.0715t + 4.196。

参考文献:

[1] HINGE S P,ORPE M S,SARHE K V,et al.Combined removal of Rhodamine B and Thodamine 6G from

- wastewater using novel treatment approaches based on ultrasonic and ultraviolet irradiations[J].Desalin Water Treat,2016,57(17):1-13.
- [2] 谢君红,潘旭,付晓陆,等.HPLC 荧光法同时测定辣椒粉中的 3 种罗丹明色素[J].食品与发酵科技,2014,50(4):64-66.
- [3] 肖妮.两种罗丹明染料和甲硝唑药物检测新方法研究[D].衡阳:南华大学,2015.
- [4] 董磊,乔俊莲,闫丽,等.微波协同活性炭处理偶氮染料废水的研究[J].环境污染与防治,2010,32(4):34-39.
- [5] GURSES A,KORUCU M E,DOGAR C.Preparation and Characterization of Surfactant-Modified Powder Activated Carbon (SM-PAC) Reinforced Poly (Ethylene Oxide) (PEO)Composites[J].Acta Physica Polonica A,2016,129(4):849-852.
- [6] 王文清,高乃云,刘宏,等.粉末活性炭在饮用水处理中应用的研究进展[J].四川环境,2008,27(5):84-87.
- [7] MAHMOUD M E,MABIL G M,EI-MALLAH N M,et al.Assessment of the adsorptive color removal of methylene blue dye from water by activated carbon sorbent-immobilized-sodium decyl sulfate surfactant [J].Desalin Water Treat,2016,57(18):1-17.
- [8] HAMIDOUCHE S,BOURAS O,ZERMANE F,et al.Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon[J].Chem Eng J,2015,279:964-972.
- [9] CHENG Z J,ZHANG L,GUO X,et al.Adsorption behavior of direct red 80 and congo red onto activated carbon/surfactant:Process optimization,kinetics and equilibrium[J].Spectrochim Acta A,2015,137:1126-1143.
- [10] 李媛媛,陈桐,房俊卓,等.季铵盐阳离子表面活性剂改性活性炭对农药毒死蜱的吸附[J].湖北农业科学,2014,53(17):4040-4043.
- [11] 张蕊,葛滢.表面活性剂改性活性炭对阳离子染料的吸附[J].环境工程学报,2013,7(6):2233-2238.
- [12] 陈维芳,林淑英,程明涛.表面活性剂改性活性炭对高氯酸盐的吸附和再生[J].中国环境科学,2012,32(3):461-466.
- [13] YAN CI,SAGISAKA M,ROGERS S E,et al.Shape Modification of Water-in-CO₂ Microemulsion Droplets through Mixing of Hydrocarbon and Fluorocarbon Amphiphiles[J].Langmuir,2016,32(6):1421-1428.
- [14] SAGISAKA M,ONO S,JAMES C,et al.Effect of Fluorocarbon and Hydrocarbon Chain Lengths in Hybrid Surfactants for Supercritical CO₂ [J].Langmuir,2015,31(27):7479-7487.
- [15] 杨百勤.碳氟链与碳氢链表面活性剂在固液界面上的吸附[J].物理化学学报,1995,11(1):15-19.
- [16] 刘相东,杨德勇.生物物料颗粒空隙率对其干燥质量的影响[J].农业机械学报,1999,30(6):56-63.
- [17] 黄亚非,张永明,陶玲,等.活性炭吸附条件再探讨:温度,酸度,浓度及搅拌对吸附作用的影响[J].华西药理学杂志,1993,8(2):119-120.

Adsorption Properties of Rhodamine Dye by Fluorocarbon Surfactant-modified Activated Carbon

LV Yongjun

(School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Activated carbon (AC) was modified by different surfactants including myristyl trimethyl ammonium bromide (MTAB), sodium dodecyl sulfate (SDS), triton X-100 and two fluorocarbon surfactants FS-62 and FS-3100, which were applied in the adsorption of Rhodamine B dye in the synthetic wastewater. The effect of modifier types, the dosage of modified AC, the adsorption time and the system temperature were investigated in the process of activated carbon adsorption. The results showed that when the concentration of fluorocarbon surfactant FS-62 modified AC was 0.3g/L, the decolorization rate was the highest after 40 min at 70 °C. The morphology of Modified AC was analyzed by Scanning Electron Microscopy, and the adsorption kinetics of modified AC was also preliminary studied.

Key words: activated carbon; fluorocarbon surfactant; modification; dye adsorption