

活性炭纤维处理印染废水的研究

李永贵 葛明桥

(江南大学纺织服装学院,无锡,214063)

摘要:用活性炭纤维(ACF)浸渍吸附方法,测出 ACF 对不同种类的水溶性染料的吸附能力,并对粘胶基 ACF、聚丙烯腈基 ACF 以及颗粒状活性炭(GAC)对亚甲基蓝吸附能力的大小作了比较,并探讨其吸附机理。

关键词:活性炭纤维 印染废水 吸附 研究

中图分类号:TS 199 文献标识码:A

印染废水是我国目前主要的有害难处理工业废水之一^[1]。多功能活性炭纤维(ACF)与传统的吸附剂——粒状或粉状活性炭相比具有优良的结构与性能特征^[2],如具有优异的吸附、导电、催化等性能,且有良好的生物亲和性。其制品形式为毡、布、纤维状,因而 ACF 用于印染废水处理,可以解决传统方法难以处理的色素。

1 实验

1.1 实验材料

南通永通活性炭纤维公司提供的 YF1500 粘胶基活性炭纤维(VACF)、聚丙烯腈基活性炭纤维(PAN-ACF)、粒状活性炭(GAC)。

1.2 实验方法

1.2.1 ACF 亚甲基蓝吸附值测定方法 ACF 亚甲基蓝吸附值的测定是在 GB-7702.6-87 煤质颗粒活性炭亚甲基蓝吸附值测定方法基础上,作了部分修改。

1.2.2 扫描电镜(SEM)分析 采用日本电子株式会社 JEOL JXA-840 SEM,样品经日本 EIKO IB-5 型离子溅射仪真空镀金。

2 结果与讨论

2.1 V-ACF, PAN-ACF 及 GAC 对亚甲基蓝吸附能力的比较

按照 1.2.1 所述方法,测出了 V-ACF, PAN-ACF, GAC 对亚甲基蓝的吸附值,结果如表 1 所示。

表 1 不同吸附材料对亚甲基蓝吸附值的比较

	V-ACF	PAN-ACF	GAC
起始浓度(g/L)	1.5	1.5	1.5
试样克数(g)	0.1	0.1	1
所加溶液体积(mL)	25	25	50
吸附值(mg/g)	374.7	119.9	70.4

从表 1 可知,ACF 的吸附能力远远大于 GAC; V-

ACF 的吸附能力大于 PAN-ACF。分析其原因,ACF 具有发达的微孔结构,经活化生成的孔隙中,90%以上为微孔,为 ACF 提供了大量的内比表面积。且许多微孔直接开口在纤维表面上,可以直接接触吸附质分子;外表面积比粒状活性炭大 1~2 个数量级。ACF 及 AC 表面开口形状如图 1 所示。V-ACF 的比表面积为 1500 m²/g,而 PAN-ACF 仅为 1100 m²/g;比表面积越大,吸附性能越好。

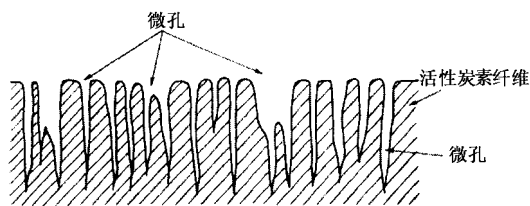


图 1 活性炭纤维与活性炭的结构模型^[3]

综合上述,ACF 比 AC 有优异的吸附性能。它对亚甲基蓝的吸附值高达 374.7 mg/g,是活性炭吸附能力的 5~6 倍,且比表面积越大吸附能力越强。

2.2 V-ACF 对不同染料吸附值的比较

分别测定 V-ACF 对亚甲基蓝、酸性红 B、活性艳红 K-2G、直接桃红 12B 四种水溶性染料的吸附能力,结果见表 2。从表 2 看出,ACF 对不同种类的染料的吸附性能是不同的,相差比较悬殊。这和染料分子量大小、分子结构、分子尺寸及分子官能团有关。

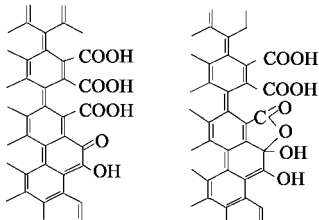
国际纯粹与应用化学会(IUPAC)将吸附剂的细孔分三类^[4],孔径小于 2 nm 为微孔,2~50 nm 为中孔,大于 50 nm 为大孔。吸附状态主要有:分子尺寸 > 细孔直径,因分子筛的作用,分子无法进入孔内,故不起吸附作用;分子尺寸 ≈ 细孔直径,分子直径与细孔直径相当,吸附剂的捕捉力非常强,适于极低浓度下的吸附;分子尺寸 < 细孔直径,在细孔内发生毛细凝聚,吸附量大;分子尺寸远小于细孔直径,细孔内的分子容易发生脱附,脱附速度快,但低浓度下的吸附量小。

表 2 ACF 对不同染料吸附值的比较

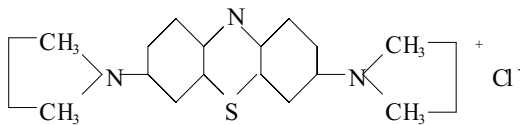
名称	亚甲基蓝	酸性红 B	直接桃红 12B	活性艳红 K-2G
分子式	$C_{16}H_{18}N_3SCL \cdot 3H_2O$	$C_{20}H_{12}O_7N_2S_2Na$	$C_{32}H_{18}O_8N_2S_2Na_2$	$C_{25}H_{14}O_3N_7S_4CLNa_4$
分子量	373.90	502.42	713.638	876.08
吸附值 (mg/g)	374.7	248.7	123.4	87.6

因此,从它们的分子量大小排序来看:亚甲基蓝 < 酸性红 B < 直接桃红 12B < 活性艳红 K-2G。这与 ACF 对它们吸附值的大小的排序正好相反,这是因为 ACF 上起主要吸附作用的是微孔,它的孔径大小为 1 ~ 2 nm,染料分子越小,越容易进入微孔被 ACF 所吸附。而分子较大时,不易在 ACF 内充填和传递,吸附主要发生在外表面及孔径足够大的中孔,故吸附量相对小。

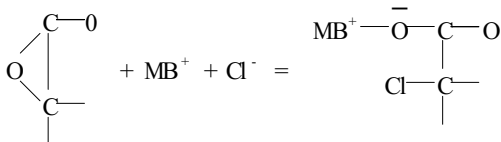
ACF 表面具有官能团(如羟基、酚羟基等),其化学结构式为^[4]:



亚甲基蓝是一种碱性阳离子染料,化学结构为:^[5]

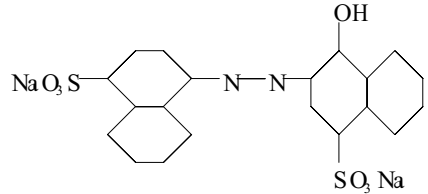


简称为 $MB^+ Cl^-$ 。它具有矩形平面结构(其阳离子大小为 $1.70\text{ nm} \times 0.76\text{ nm} \times 0.325\text{ nm}$),在一定范围内 ACF 对它的吸附为平面取向,根据亚甲基蓝的二维尺寸,可以吸附它的 ACF 的有效孔宽必须 $> 0.76\text{ nm}$ 。而 ACF 的平均孔径为 $1.7 \sim 2.0\text{ nm}$,与亚甲基蓝的平面尺寸 $1.7\text{ nm} \times 0.76\text{ nm}$ 相近,因而 ACF 孔对其及极强的吸附能力,尤其适于极低浓度的吸附。同时亚甲基蓝在水中能离解染料阳离子。ACF 表面的酸性官能团(如羧基、酚羟基等上的活泼氢)与亚甲基蓝阳离子发生交换吸附作用。此外,表面内酯基也可与亚甲基蓝发生化学吸附,其反应可用下式表示:

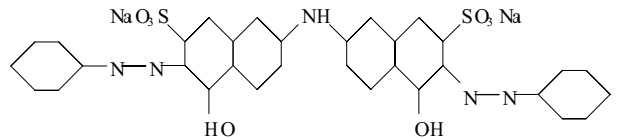


因此,ACF 对亚甲基蓝的吸附值最大。由此可知,ACF 可做某些液体的高效脱色剂或印染厂废水回收碱性染料。

酸性红 B 的分子结构式为^[6]:



直接桃红 12B 的分子结构式为:



这两类染料的共同特点是都含磺酸基等水溶性基团,而 ACF 中也含有这类酸性官能团,由于同性官能团的排斥作用妨碍了进一步的吸附,因而这两种染料的吸附量比亚甲基蓝小。同时,直接染料具有狭长和芳环成同平面的特征,分子过大,同平面性太强。其极性基团和 ACF 上的羟基发生氢键结合,而酸性染料主要通过库仑引力和纤维结合,不要求染料分子具有上述特征。所以,ACF 对酸性染料的吸附量大于对直接染料的吸附。活性艳红 K-2G 染料分子中含有活性基团,能在弱碱性条件下与 ACF 上的羟基发生共价键结合,但吸附作用较弱,因而表现出较低的吸附能力。

因此得出:ACF 对染料的吸附包含有物理吸附和化学吸附两种。吸附能力随染料分子量的增加而减弱,染料分子尺寸太大,吸附量则变小。ACF 对不同种类的染料具有吸附选择性,吸附能力的大小为,碱性染料 > 酸性染料 > 直接染料 > 活性染料。

2.3 ACF 对不同浓度染料的吸附率与吸附时间的关系

对浓度分别为 0.30 g/L 和 0.15 g/L 的两种亚甲基蓝溶液进行吸附测试,得到图 2 和图 3。从图 2,图 3 看出,在体积一定的情况下,当溶液浓度小时,溶液中色度的去除率很快,不到 20 min 即达 99% 以上,对于处理痕量物质非常有效,而溶液浓度较大时,其色度去除率变化比较慢,但在 50 min 后也完全达到 99%。综合考虑 ACF 性能及价格,认为这种较昂贵的材料适于净化染料浓度极低的染色废水或用于印染废水的高级处理。同时,尽管 ACF 对色度的去除很好,但由于其吸附容量的限制和再生技术经济效益问题,不可能用于原始的印染废水的处

理,而比较适合深度处理。

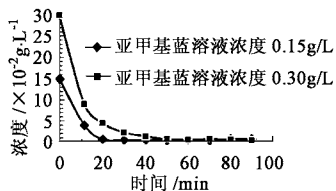


图2 吸附时间与溶液浓度曲线

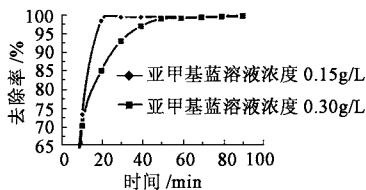


图3 ACF对不同浓度染料的吸附率与吸附时间曲线

2.4 扫描电镜(SEM)分析

图4是一组 PAN-ACF 的 SEM 照片。从图中可以看出, PAN 在炭化、活化过程中,因 H、O 等逸出及微晶间烧损,在纤维表面形成极丰富的微孔,有的纤维芯部在炭化、活化过程中被熔融而呈中空状,因

此,使 PAN-ACF 具有优异的吸附性能。有的微孔由于活化剂的扩张作用从而进一步变为孔径较大的中孔或大孔,图中所看到的孔洞即为中孔或大孔,而呈主要分布且起主要吸附作用的微孔则需在更大倍数的显微镜下才可以看到。

3 结 论

1. V-ACF 的亚甲基蓝吸附值高达 374.7 mg/g, 酸性红 B 吸附值高达 248.7 mg/g, 均远远高于颗粒活性炭的指标。

2. ACF 对不同的水溶性染料的吸附能力大小顺序为:碱性染料 > 酸性染料 > 直接染料 > 活性染料。

3. ACF 对染料的吸附有物理吸附和化学吸附, 吸附能力和 ACF 比表面积、微孔结构、表面官能团及染料分子量大小、分子结构、分子尺寸及染料分子官能团有关。

参 考 文 献

- 1 李永贵等. 活性碳纤维处理印染工业废水展望. 产业用纺织品, 2001(6):19~22.
- 2 陈东生等. 活性碳纤维制品及应用. 产业用纺织品, 1999(6):9.
- 3 岛田将庆. 活性炭素纤维. 冬树社, 1990:17, 21.
- 4 朱琇瑶. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1996:360.
- 5 曾汉民等. 活性碳纤维 NACF 吸附特性的研究. 合成纤维工业, 1983(5):7~8.
- 6 俞志明主编. 中国化工产品大全. 北京: 中国物资出版社, 1988: 430, 491.

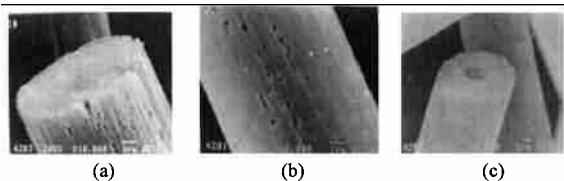


图4 PAN-ACF 的 SEM 照片