

船舶机舱含油废水在膨胀石墨/活性炭复合 吸附剂上的吸附研究

张 轩, 郑青榕, 张维东, 赵国斌

(福建省船舶与海洋工程重点实验室, 集美大学 轮机工程学院, 福建 厦门 361021)

摘 要: 为分析吸附技术在船舶机舱含油废水处理中的可行性, 本文通过化学活化法, 分别选择 KOH 和酚醛树脂作为活化剂和碳源, 在由溶液浸渍法制备膨胀石墨/活性炭复合吸附剂后, 进行乳化油在制备试样上的吸附平衡和吸附动力学特性作分析。在 25 °C 下, 根据重量法的原理测试了乳化油在吸附剂试样上的吸附动力曲线, 并通过拟合 Lagergren 准一级和准二级动力学曲线, 确定吸附速率常数与初始吸附速度。在温度区间 20 °C ~ 30 °C, 测试乳化油在试样上的吸附等温线后, 比较 Langmuir, Freundlich 和 Tempkin 吸附等温方程预测吸附平衡数据的精度, 并由 Van't Hoff 方程计算了吸附平衡过程的焓变和熵变。结果表明, 乳化油在复合吸附剂上发生物理吸附且在常温下就可自发进行, 研究乳化油在复合吸附剂上的吸附动力学特性和吸附平衡可分别选用 Lagergren 准二级吸附速率模型和 Tempkin 吸附等温方程。膨胀石墨/活性炭复合吸附剂用于船舶机舱含油废水的处理具有良好的前景。

关键词: 含油废水; 膨胀石墨/活性炭复合吸附剂; 吸附平衡; 吸附动力学

中图分类号: U698 文献标识码: A

文章编号: 1672 - 7649(2020)06 - 0105 - 05 doi: 10.3404/j.issn.1672 - 7649.2020.06.021

Study of adsorption of ship's bilge oily water on expanded graphite/activated carbon composite adsorbents

ZHANG Xuan, ZHENG Qing-rong, ZHANG Wei-dong, ZHAO Guo-bin

(Provincial Key Laboratory of Naval Architecture and Ocean Engineering, Institute of Marine Engineering,
Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to develop an adsorbent suitable for the treatment of ship's bilge oily wastewater, analysis of adsorption equilibrium and adsorption kinetics of the emulsified oil was respectively carried out on the composite adsorbent of the expanded graphite/activated carbon prepared via impregnation method by employing KOH as activator and phenolic resin as carbon source. Firstly, as per the principle of the gravimetric method, the adsorption kinetics curve of the emulsified oil on the adsorbent sample was measured at 298.15 K, and the adsorption rate constant and the initial adsorption rate were calculated by the Lagergren quasi-first-order and quasi-second-order kinetic curves. Secondly, adsorption isotherms of the emulsified oil on the sample was measured at temperature range of 293.15 ~ 308.15 K, accuracies of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption models in predicting adsorption equilibrium data were compared, and the variation of enthalpy and entropy in the adsorption process were then determined by the plot of Van't Hoff equation. It shows that the Lagergren quasi-secondary adsorption rate model is suitable for describing the kinetic characteristic of adsorption of emulsified oil on the composite adsorbent, the as-prepared composite adsorbent has a considerable amount on the adsorption of the emulsified oil, and Tempkin adsorption model has the highest accuracy in prediction. Results also reveal that the adsorption of the emulsified oil on the composite adsorbent is a physical one which can take place at ambient temperature. It suggests that the composite adsorbent prepared by expanded graphite and activated carbon has a good prospect for the treatment of ship's bilge oily wastewater.

Key words: oily wastewater; expanded graphite/activated carbon composite adsorbent; adsorption equilibrium; adsorption kinetics

收稿日期: 2019 - 05 - 09

基金项目: 厦门市科技计划资助项目 (3502Z20173026)

作者简介: 张轩 (1994 -), 男, 硕士研究生, 主要从事新能源材料研发。

0 引 言

船舶机舱含油污水排放造成的污染已日益严峻^[1]。IMO 自 1954 年起陆续修订了多项公约协议,规定排放的船舶机舱污水含油量低于 15 ppm^[2],而为提高船舶油水分离器处理小粒径乳化油的效果,IMO 2005 年开始正式实施了 MEPC107.(49) 决议^[3]。

根据粒径的大小,船舶机舱含油污水中主要有大粒径的浮上油、粒径在 10~100 μm 和 0.1~10 μm 的分散油和乳化油以及粒径小于 0.1 μm 的溶解油^[4],其中乳化油最难分离。船舶机舱污水目前主要采取重力分离、聚结分离、过滤分离和吸附分离的处理方式^[5]。相对而言,重力分离的效果稳定、成本低,但是结构庞大;聚结分离的结构和操作简单,但除油效率较差;过滤分离效果好、成本低,但过滤器需反复清洗;吸附分离效果好、装置紧凑,但成本较高。考虑到船舶机舱的舱容有限,若能大幅降低吸附剂的成本,吸附分离在船舶机舱含油污水处理中的应用将有广阔前景,而碳基材料由于在原材料及成本方面的优势,其在包括船舶机舱含油废水在内的处理中受到重视。相关研究人员分析了比表面积和孔容积等结构参数对碳基材料吸油性能的影响。Guritno 等^[6]以介孔二氧化硅为模板,由含油污泥为原料合成多孔炭的中孔占总孔隙体积达 61%;程向乐^[7]和李松等^[8]发现,采用 H_3PO_4 活化法制备的膨胀石墨/活性炭成型复合材料虽然具有丰富的孔结构,但制备的吸附剂因缩聚反应剧烈而开裂严重的现象;文献[9-10]的实验结果表明,选择合理的碳源后,KOH 活化法制备的活性炭对乳化油的吸附效果良好,同时也能较好地抑制缩聚现象。

本文以酚醛树脂为碳源、KOH 为活化剂制备活性炭,根据 IMO 在 MEPC.107(49) 中的油水分离器试验标准制备乳化液,采取 KOH/酚醛树脂醇溶液浸渍成型膨胀石墨,通过固化、炭化和活化制备膨胀石墨/活性炭复合吸附剂试样,并对试样进行乳化油的吸附平衡和吸附动力学特性测试。

1 实验部分

1.1 复合吸附剂制备

制备复合吸附剂时,通过 KOH 和酚醛树脂醇的混合溶液浸渍成型膨胀石墨,由溶液的流动性将碳源及活化剂引入成型膨胀石墨构成前驱体。以热固性酚醛树脂为碳源、无水 KOH 为溶剂。酚醛树脂首先于无水乙醇中在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中搅拌、溶解,尔后酚醛树

脂/KOH 乙醇溶液放入高温器皿中并在真空干燥箱内 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h。经干燥后的试样放入管式气氛保护式电阻炉内,由循环氮气活化得到的初始试样由浓度为 0.1 mol/L 盐酸煮沸,并反复用蒸馏水洗涤至中性。

膨胀石墨通过上海一帆石墨有限公司提供的 50 目的天然鳞片石墨、在马弗炉内 600~1 000 $^{\circ}\text{C}$ 膨化制备。

1.2 乳化油制备

根据 MEPC.107(49) 决议,1 kg 船舶乳化油的基本成分为淡水(947.8 g)、RMG35 残余船用燃油(25 g)、DMA 船用蒸馏燃油(25 g)、表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠盐,0.5 g)、 Fe_3O_4 (1.7 g)。制备船舶乳化油试样时,首先在烧杯中由蒸馏水溶解十二烷基苯磺酸钠盐制得混合液,然后将混合液倒入已制备好的乳化液中,开启离心泵搅拌至静置时液体表面无浮油出现。

1.3 吸附动力学特性与平衡测试

在吸附动力学曲线测试中,用量筒准确称量 40 mL 乳化油样品并放入 10 个规格相同的 100 mL 锥形瓶。其次,将 0.2 g 膨胀石墨/活性炭复合吸附剂装载入锥形瓶并将锥形瓶置于恒温振荡器的水浴中,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min 下,锥形瓶恒温震荡一定时间后取样。运用紫外光光度计测量水中的吸光度,通过吸光度的关系式分别计算 10 组试样对乳化油的吸附量,得到动力学曲线如图 1 所示。

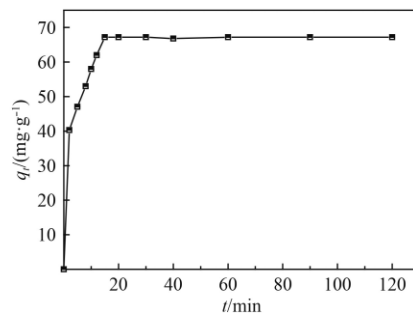


图 1 乳化油在复合吸附剂上的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetics curve of onboard emulsified oil on the composite adsorbent

在吸附等温线测试时,在浓度 2~25 mg/L 之间配置 11 组乳化油样品溶液。然后,由量筒称量 40 mL 乳化油样品,将乳化油样品分别装入盛有膨胀石墨/活性炭复合吸附剂的具塞锥形瓶内并放入恒温振荡器的水浴中。测试时转速为 150 r/min,震荡时间 30 min。震荡结束后将配有塞子的锥形瓶中的复合吸附剂滤出,测量吸附平衡时锥形瓶中乳化油的浓度,进而得出平衡状态下乳化油在复合吸附剂上的吸附量,即

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

其中: q_e 为吸附剂的平衡吸附量; C_0 为乳化油的初始浓度; C_e 为平衡时乳化油的平衡浓度; m 为复合吸附剂的质量。在温度区间 293 ~ 308 K 测定的吸附等温线如图 2 所示。

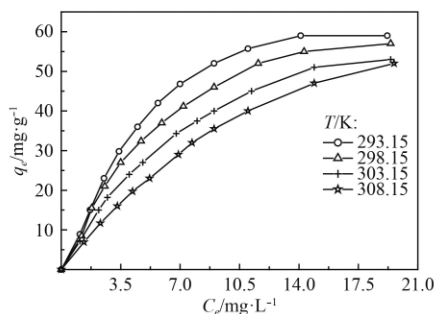


图 2 乳化油在复合吸附剂上的吸附等温线
Fig. 2 Isotherms of emulsified oil adsorption on the composite adsorbent

2 结果分析

2.1 吸附动力学特性分析

从图 1 可发现, 约在吸附发生的 15 min 内, 吸附量达到最大值 67.2 mg/g 后逐渐趋于平衡。可以认为, 在初始阶段, 吸附主要发生在复合吸附剂较大的孔内, 大孔的孔容相对较大, 乳化油的吸附速度相对较快、吸附量增长速度较快。随后, 毛细凝聚现象逐渐转向复合吸附剂的内部, 由于活化形成的活性炭主要聚集于复合吸附剂孔隙内, 孔隙内的孔容相对较小, 乳化油的扩散缓慢, 吸附量的增长减缓。复合吸附剂中除封闭孔以外的孔隙均被填满时, 乳化油在复合吸附剂上的吸附达到饱和。因此, 乳化油在复合吸附剂上的吸附速率控制步骤为孔扩散控制。

分别选用 Lagergren 准一级吸附速率方程和准二级吸附速率方程拟合吸附剂在不同时间下的乳化油吸附量进行拟合, 结果如图 3 和图 4 所示, 拟合细节参阅文献 [11]。

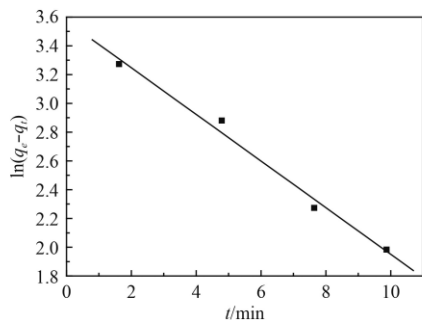


图 3 乳化油在复合吸附剂上吸附的准一级动力学方程拟合
Fig. 3 Linear fit of quasi-first-order kinetic equation for emulsified oil adsorption on composite adsorbents

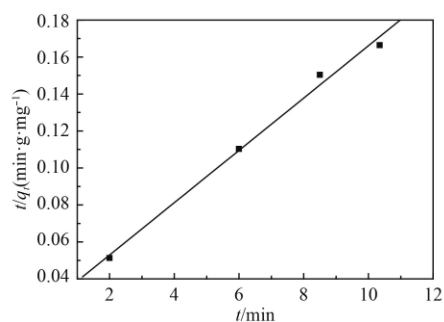


图 4 乳化油在复合吸附剂上吸附的准二级动力学方程拟合
Fig. 4 Linear fit of quasi-second-order kinetic equation for emulsified oil adsorption on composite adsorbents

由图 3 推得的平衡吸附量为 35.57 mg/g, 测试的平衡吸附量(q_e)为 67.2 mg/g, 乳化油在复合吸附剂上的吸附不满足 Lagergren 准一级吸附动力学; 而由图 4 拟合直线的斜率和截距可分别得到平衡吸附量和准二级吸附速率常数为 67.4 mg/g, $k_2=0.0609$ g/mg/min, 乳化油在复合吸附剂上的吸附显然由 Lagergren 准一级吸附动力学方程来描述将有更高的精度。初始吸附速度可表示为:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2)$$

由此可得 $h=275.015$ mg/(g·min)。该数值表明, 复合吸附剂在吸附开始时对乳化油有较高的吸附速度, 这与图 1 的结果相吻合。

2.2 吸附平衡分析

从图 2 可发现, 平衡温度升高时, 乳化油在复合吸附剂上的平衡吸附量减小, 表明乳化油在复合吸附剂上的吸附具有物理吸附的特征且为放热过程。为考察乳化油在复合吸附剂上的吸附平衡, 选择 Langmuir, Freundlich 和 Tempkin 吸附等温方程, 比较方程预测吸附平衡数据的精度。Langmuir, Freundlich 和 Tempkin 方程分别为^[12]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(A \cdot C_e) \quad (5)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, q_m 为单分子层饱和吸附量; C_e 为吸附质的平衡浓度; n 为反映表面能量均匀性的参数; K_L 为 Langmuir 吸附系数; K_F 为 Freundlich 吸附系数; A 为最大吸附量的平衡常数; B 为 Tempkin 等温常数。

方程拟合结果如表 1 ~ 表 3 所示。从表中相关系数 R^2 可发现, Langmuir 和 Tempkin 吸附等温方程均能精度较高地描述乳化油在复合吸附剂上的吸附平衡。从表 1 可发现, 在吸附过程中, 饱和吸附量 q_m 随温度上升而减小, 表明说明乳化油在复合吸附剂上的吸附为物理吸附。此外, 如表 1 所示, K_L 值均小于 0.1, 说明复合吸附剂对乳化油具有亲和性^[13]。

表 1 由试验数据确定的 Langmuir 方程参数值
Tab. 1 The parameters of Langmuir from experimental data

T/K	Langmuir 等温式	R^2	K_L	q_m
293	$y=0.111\ 8x+0.004\ 9$	0.979\ 9	0.044	204.08
298	$y=0.123\ 4x+0.005\ 6$	0.9682	0.045	178.57
303	$y=0.141\ 4x+0.007\ 3$	0.989\ 6	0.051	136.99
308	$y=0.184\ 8x+0.006\ 9$	0.995\ 8	0.038	144.93

从表 2 可发现, K_F 随着温度升高而减小, 且 $1/n$ 在 0.1 ~ 1 之间, 同样表明了复合吸附剂对乳化油有良好的亲和力的物理吸附。从表 3 也可发现, A 和 B 均随着温度增加而降低, 表明温度升高, 乳化油在复合吸附剂上吸附减弱。

表 2 由试验数据确定的 Freundlich 方程参数值
Tab. 2 The parameters of Freundlich from experimental data

T/K	Freundlich 等温式	R^2	K_F	$1/n$
293	$y=1.008\ 9x+1.699\ 6$	0.707\ 6	5.47	0.991
298	$y=1.004\ 2x+1.603\ 7$	0.724\ 3	4.97	0.999
303	$y=1.016\ 4x+1.432\ 5$	0.769\ 6	4.19	0.984
308	$y=1.081\ 4x+1.160\ 5$	0.834\ 5	3.19	0.925

表 3 由试验数据确定的 Tempkin 方程参数值
Tab. 3 The parameters of Tempkin from experimental data

T/K	Tempkin 等温式	R^2	A	B
293	$y=20.536x+4.521\ 1$	0.981\ 6	1.246\ 2	20.536
298	$y=19.204x+3.052\ 4$	0.992\ 6	1.172\ 2	19.204
303	$y=17.504x+1.473\ 2$	0.989\ 6	1.087\ 8	17.504
308	$y=17.147x-2.009\ 4$	0.976\ 4	0.889\ 4	17.147

综合比较表 1 ~ 表 3 中的拟合相关系数可发现, Tempkin 吸附等温线模型相关系数 R^2 最大, 表明选用 Tempkin 吸附等温方程描述乳化油在复合吸附剂上的吸附平衡具有较高精度。

2.3 吸附过程热力学参数

根据 Gibbs 公式有^[14-16]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (6)$$

式中: ΔG^0 为吉布斯自由能在吸附过程中的变化量; R 为通用气体常数; T 为温度; K_d 为平衡常数。

焓变 ΔH^0 和熵变 ΔS^0 通过 Vant Hoff 方程确定^[17-18]:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

选择 Tempkin 方程, 通过式 (6) 的 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 的标绘, 结果如图 5 所示。进一步由图 5 中的拟合直线的截距和斜率可确定 ΔH^0 和 ΔS^0 , 相应的热力学参数一并列于表 4 中。

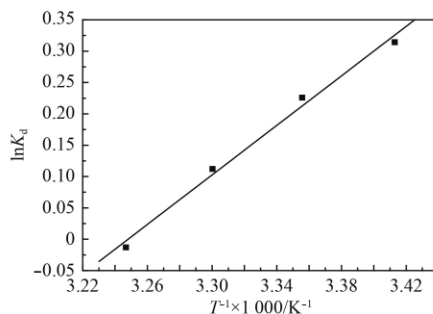


图 5 试验数据的 Van't Hoff 方程标绘

Fig. 5 The plot of experimental data via Van't Hoff equation

表 4 Tempkin 方程确定的乳化油在复合吸附剂上
吸附过程的热力学参数

Tab. 4 Thermodynamic parameters of the adsorption of emulsified oil on composite by Tempkin

T/K	K_d	$\Delta G^0/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^0/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta H^0/$ (kJ·mol ⁻¹)
308	0.000 46	-0.125 4		
303	0.127 9	-0.335 7		
298	0.242 1	-0.598 7	-57.3	-18.31
293	0.332 1	-0.813 6		

在表 4 中, ΔG^0 为负, 表明乳化油在复合吸附剂上的吸附为自发过程, 乳化油易被复合吸附剂吸附。这可归咎于复合吸附剂以膨胀石墨为基体, 可膨胀石墨的膨化仅可能发生于石墨微晶之间, 膨胀石墨表面仍然呈非极性而易于吸附非极性的乳化油, 并且在复合过程中, 复合吸附剂碳化与活化也未破坏膨胀石墨蠕虫状结构, 而此结构有益于乳化油的吸附。此外, 在复合吸附剂炭化过程中生成的活性炭, 部分覆盖于膨胀石墨表面, 从而增加表面活性位、增强表面能, 进而使复合吸附剂处于非稳定状态。

从表 4 中还可发现, ΔG^0 绝对值的变化不大且随着温度的上升而增大, 说明乳化油在复合吸附剂上的

吸附行为为物理吸附; 吸附焓变为 -17.27 kJ/mol , 即 $|\Delta H^0| < 41 \text{ kJ/mol}$, 进一步表明乳化油在制备的复合吸附剂上的吸附为放热的物理吸附。此外, K_d 随平衡温度的升高而减小, 说明温度升高乳化油在复合吸附剂上的吸附量将减小。

乳化油吸附过程中, 乳化油分子由液相中进入复合吸附剂内部, 乳化油分子附着于复合吸附剂孔隙的壁面上, 而使原先在溶液中做无规则自由运动的乳化油分子在复合吸附剂壁面做二维规则运动, 属于自由度降低的熵减过程。与此同时, 由于以膨胀石墨为基体的复合吸附剂表面存在大量以脂肪烃基为主的活性官能团, 此官能团能增强对乳化油的吸附, 而引入活性炭又能增加表面的活性官能团。此外, 乳化油分子也具有结构类似的官能团, 从而促进了复合吸附剂对乳化油的吸附。显然, 引入活性炭不仅丰富复合吸附剂的孔结构、增强对小分子乳化油的捕捉能力, 同时也提高了吸附量, 乳化油在复合吸附剂上吸附过程的总熵变 $\Delta S^0 < 0$ 。

3 结 语

1) Lagergren 准二级吸附速率方程能较为准确地描述乳化油在复合吸附剂上的吸附吸附动力学过程。对此次制备的复合吸附剂, 乳化油的吸附在 15 min 达到最大值 67.2 mg/g, 初始吸附速率为 275.015 mg/g/min。在初始吸附阶段, 乳化油在复合吸附剂上具有较高的吸附速率, 吸附常数随着时间增大而减少, 制备试样对乳化油有良好的亲和力。

2) 乳化油在复合吸附剂上的吸附平衡过程具有 Langmuir, Freundlich 和 Tempkin 吸附方程的特征。Tempkin 和 Langmuir 方程的预测吸附平衡的精度较 Freundlich 方程的高, 等温线模型。乳化油在制备的复合吸附剂试样上的饱和吸附量为 119.19 ~ 170.65 mg/g, 制备试样对乳化油具有较强的吸附能力。

3) 在实验温度范围内, 乳化油在制备试样上吸附过程的标准吸附焓变为负、绝对值小于 41 kJ/mol, 乳化油在制备复合试样上的吸附为物理吸附的放热过程, 标准吉布斯自由能在吸附过程中的变化为负, 吸附行为可在常温下自发进行; 标准熵在吸附过程的变化量为负, 吸附过程为熵减过程。

参考文献:

- [1] 侯先瑞. 重力式油水分离器性能的数值模拟 [D]. 大连: 大连海事大学, 2011.
- [2] 朱发新, 温小飞, 卢金树, 等. 船舶含油污水处理及系统优化研究 [J]. 浙江海洋学院学报, 2012(5): 436-439.
- [3] MARPOL73/78 MEPC107(49)[R]. 2004.
- [4] 胡芝悦. 船舶生活污水处理进展及发展趋势 [J]. 重庆理工大学学报, 2014, 28(12): 65-69.
- [5] 井博勋, 刘雅洁. 含油污水处理技术方法简述 [J]. 天津化工, 2015, 29(4): 9-11.
- [6] GURITNO M. A., SIHOMBING R., KRISNANDI Y. K., et al. Synthesis of porous activated carbon from petroleum sludge using mesoporous silica template[C]//International Symposium on Current Progress in Mathematics and Sciences (ISCPMS 2015), AIP Conf. Proc. 1729, 020040-1-020040-4.
- [7] 程相乐. 膨胀石墨—活性炭成型复合材料的制备及其苯酚吸附性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2009.
- [8] 李松. 膨胀石墨/活性炭用于船舶舱底水处理的研究 [D]. 厦门: 集美大学, 2016.
- [9] 唐政. 船舶机舱含油污水用活性炭试制 [J]. 集美大学学报 (自然科学版), 2017, 22(3): 37-38.
- [10] 唐政. 船舶机舱含油污水用膨胀石墨活性炭复合吸附剂试制 [J]. 船舶工程, 2017(5): 82-83.
- [11] 唐政. 碳基复合材料用于船舶机舱含有污水处理的研究 [D]. 厦门: 集美大学, 2018.
- [12] 杨蓉. 果壳活性炭吸附水溶液中苯酚的定量理论研究 [D]. 湖南: 中南林业科技大学, 2010.
- [13] DUTTA S, BHATTACHARYYA A, GANGULY A, S. et al Application of response surface methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene blue[J]. Desalination, 2011, 275(1-3): 26-36.
- [14] 王诗生. 凹凸棒石吸附水溶性染料的性能及机理研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2005.
- [15] UNUABONAH E. I., ADEBOWALE K. O., OLU-OWOLABI B. I. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead(II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(4): 386-395.
- [16] 赵振国. 吸附作用应用原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [17] Y. S. HO, MCKAY G Pseudo-second order model for sorption process[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [18] WU J., YU Q. H. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by phanerochaete chrysosporium biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 498-508.