

文章编号:1671-6833(2024)03-0134-09

糠醛渣活性炭对4,4'-硫代二苯酚和双酚F的吸附性能

李琳¹, 刘成林¹, 韩秀丽^{1,2}, 常春^{1,2}, 宋建德³

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001; 3. 河南省生物基化学品绿色制造重点实验室, 河南 濮阳 457000)

摘要:以固废糠醛渣为原料,水蒸气活化法制备糠醛渣活性炭(FRAC),研究其对水体中4,4'-硫代二苯酚(TDP)和双酚F(BPF)的吸附性能,探讨了吸附时间、FRAC用量、pH值、温度以及TDP和BPF溶液的初始浓度对吸附过程的影响。研究表明:Sips和Koble-Corrigan等温模型可以很好地描述FRAC对TDP和BPF的吸附平衡数据,FRAC对TDP和BPF的吸附均是自发的放热过程。FRAC对TDP和BPF的吸附过程均符合准二级动力学模型。另外,TDP和BPF在FRAC上的吸附主要受到氢键、疏水作用、静电作用和 $\pi-\pi$ 相互作用的共同影响。在298 K时,FRAC吸附TDP和BPF的最大吸附量分别为5.408 3 mmol/g和3.695 5 mmol/g,表明FRAC在处理内分泌干扰物废水上具有广泛的应用前景。

关键词:吸附; 4,4'-硫代二苯酚; 双酚F; 活性炭; 糠醛渣; 吸附机理; 热力学

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2023.06.004

内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)是一种可对生物体内分泌系统产生不可逆伤害的外源性化合物,在生产和使用过程中产生大量的含EDCs废水。EDCs具有来源多、分布广、不易降解、生物累积和毒性潜伏期较长等特点,对生态平衡和人类健康造成严重的威胁。4,4'-硫代二苯酚(TDP)和双酚F(BPF)是典型的EDCs,两者的分子结构相似,TDP的雌激素活性较高,对生物体造成严重的负面影响;BPF不仅能够通过促进氧化应激来造成细胞毒性和功能障碍,还能导致DNA和染色体畸变。低浓度下的EDCs也会对生物体产生危害,所以急需寻找一条高效处理EDCs废水的方法。目前,EDCs废水处理方法主要包括生物法^[1]、膜分离技术^[2]、氧化法^[3]和吸附法^[4]等,其中吸附法因去除率高、成本低、简单高效、选择性好,是处理EDCs废水的理想方法之一。

黏土、沸石、石墨烯、金属有机骨架、碳纳米管等已用于处理EDCs废水的吸附剂^[5]。在吸附过程中,吸附剂是影响吸附效率和处理成本的主要因素。由于大多数处理EDCs废水的吸附剂存在吸附容量

较低、回收困难等问题,所以急需寻找一种高效吸附剂。活性炭因其具有丰富的孔隙结构和官能团在废水处理中得到了广泛的关注。活性炭的生产原料主要是煤炭和石油焦等。由于煤炭等的不可再生性,所以急需寻找可再生原料制备活性炭^[6]。生物质具有来源广、廉价、可再生等特点,可作为制备活性炭的原料。糠醛渣(FR)是糠醛生产过程中的副产物,其含碳量较高,可以用于制备活性炭。本文以工业固体废物FR为原料,采用水蒸气活化法制备糠醛渣活性炭(FRAC),并用于处理含4,4'-硫代二苯酚和双酚F的双酚类内分泌干扰物废水。利用工业废弃物糠醛渣为原料制备活性炭,既找到了新的活性炭生产原料,也对糠醛渣进行了资源化利用,同时达到了以废治废的目的,为EDCs废水的处理提供新方法。

1 实验

1.1 试剂与仪器

糠醛渣(FR)取自山东省巨野鲁源两糠生化有限公司;4,4'-硫代二苯酚(TDP)和双酚F(BPF)购

收稿日期:2023-05-06;修订日期:2023-06-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22178328);河南省杰出外籍科学家工作室资助项目(GZS2022007)

通信作者:韩秀丽(1966—),女,河南内黄人,郑州大学教授,博士,主要从事可再生能源和环境污染治理方面的研究,
E-mail:xlhan@zzu.edu.cn。

引用本文:李琳,刘成林,韩秀丽,等.糠醛渣活性炭对4,4'-硫代二苯酚和双酚F的吸附性能[J].郑州大学学报(工学版),2024,45(3):134-142.(LI L, LIU C L, HAN X L, et al. Adsorption characteristics of 4,4'-thiodiphenol and bisphenol F by activated carbon derived from furfural residue[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2024, 45(3):134-142.)

于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙醇、盐酸、氢氧化钠均为分析纯。

AL-204 型电子分析天平;PHS-3C 型精密酸度计;CF080-S 型电热鼓风干燥箱;ZWY-240 型恒温振荡器;TU-1810 型紫外可见分光光度计;JW-BK132F 型比表面积及孔径分析仪;AXIS Supra X 射线光电子能谱;PerkinElmer Spectrum Tow 傅里叶变换红外光谱。

1.2 糠醛渣活性炭的制备

将一定量糠醛渣装入干馏釜内,在 723 K 缺氧条件下碳化 60 min,然后冷却至室温,得到炭质前驱体。

将 5 g 炭质前驱体放入立式管式炉内,在 N₂ 的保护下以 283 K/min 速率程序升温至 1 195 K,然后将 N₂ 切换为过热水蒸气对炭质前驱体活化 62 min 后停止加热,并在 N₂ 氛围下冷却至室温,得到的产物即为糠醛渣活性炭。利用比表面积分析仪测得 FRAC 比表面积为 1 662.41 cm²/g,平均孔径为 2.89 nm^[7]。

1.3 实验方法

将一定剂量的 FRAC 和一定浓度的 TDP 或 BPF 溶液 50 mL 放入一系列 100 mL 锥形瓶中,密封瓶口,在恒温振荡箱中以 150 r/min 的速率振荡吸附一定时间,吸附结束后用 0.45 μm 微孔膜过滤得到滤液,并在最大吸收波长 248 nm 或 227 nm 下使用紫外可见分光光度计分别测定 TDP 或 BPF 溶液的吸光度,通过标准曲线计算剩余的 TDP 或 BPF 浓度。所有吸附实验均重复进行以保证其重现性。FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附量 q_e (mmol/g) 和去除率 R 通过式(1)和(2)计算得到:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}; \tag{1}$$
$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%。 \tag{2}$$

式中: C_0 为 TDP 或 BPF 溶液的初始浓度,mmol/L; C_e 为吸附平衡时 TDP 或 BPF 的浓度,mmol/L; V 为 TDP 或 BPF 溶液的体积,L; m 为 FRAC 的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对吸附过程的影响

选择 TDP 或 BPF 溶液初始浓度 0.2 mmol/L,FRAC 用量 0.1 g/L,选用 TDP 原溶液 pH 值 5.61, BPF 原溶液 pH 值 5.53,在 298 K 下探究吸附时间对 TDP 或 BPF 吸附的影响,如图 1 所示。从图 1 可以看出,FRAC 对 TDP 和 BPF 的吸附量在前 60 min 内迅速增加。随着溶液中 TDP 和 BPF 浓度的减小

以及 FRAC 表面吸附位点的减少,FRAC 对 TDP 和 BPF 的吸附量缓慢增加,直至达到吸附平衡。FRAC 对 TDP 和 BPF 的吸附平衡时间分别为 180 min 和 240 min。

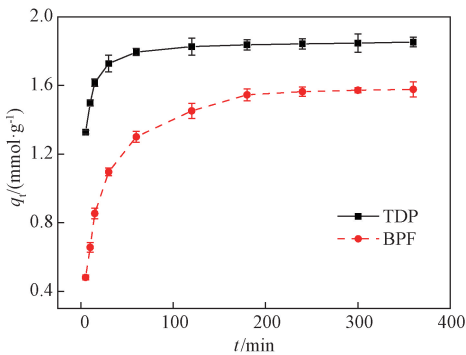


图 1 吸附时间对 TDP 和 BPF 吸附的影响
Figure 1 Effect of time on the adsorption of TDP and BPF

2.2 吸附剂用量对吸附过程的影响

选择 TDP 或 BPF 溶液初始浓度为 0.2 mmol/L,吸附平衡时间分别为 180 min 和 240 min,选用 TDP 和 BPF 溶液的 pH 值分别为 5.61 和 5.53,在 298 K 下探究吸附剂用量对 FRAC 吸附 TDP 或 BPF 的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着吸附剂用量的增加,由于 FRAC 之间的竞争吸附导致 FRAC 吸附 TDP 或 BPF 的单位质量吸附量逐渐减小,但去除率逐渐增大。综合考虑吸附量和去除率,后续实验 FRAC 用量均为 0.1 g/L。

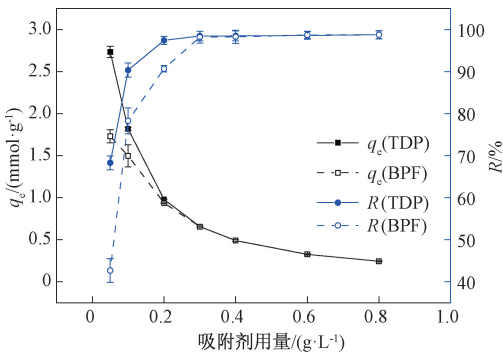


图 2 FRAC 用量对 TDP 和 BPF 吸附的影响
Figure 2 Effect of FRAC dosage on the adsorption of TDP and BPF

2.3 吸附等温线

为了进一步研究 FRAC 与 TDP 或 BPF 之间的吸附作用机理,采用 Langmuir、Freundlich、Sips 和 Koble-Corrigan 等温模型(式(3)~(6))^[8]对实验数据进行非线性拟合分析,模型预测值与实验值之间的偏离程度用非线性 χ^2 (式(7))检验。

Langmuir 等温模型:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \circ$$

(3)

Freundlich 等温模型:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \circ$$

(4)

Sips 等温模型:

$$q_e = \frac{q_{ms} (K_s C_e)^m}{1 + (K_s C_e)^m} \circ$$

(5)

Koble-Corrigan 等温模型:

$$q_e = \frac{A_k C_e^M}{1 + B_k C_e^M} \circ$$

(6)

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})^2}{q_{e, \text{exp}}} \circ$$

(7)

式中: q_e 和 q_m 分别为吸附剂 FRAC 的平衡吸附量和最大单分子层吸附量,mmol/g; C_e 为 TDP 或 BPF 的平衡浓度,mmol/L; K_L 为 Langmuir 模型常数,L/mmol; K_F 为 Freundlich 模型常数,(mmol/g)·(L/mmol)^{1/n}; q_{ms} 为饱和吸附容量,mmol/g; K_s 为 Sips 模型常数,L/mmol; m 为 Sips 模型常数; A_k 、 B_k 和 M 均为 K-C 模型参数; $q_{e, \text{exp}}$ 和 $q_{e, \text{cal}}$ 分别表示平衡吸附量的实际值和模型预测值,mmol/g。

分别取 50 mL 不同初始浓度的 TDP 或 BPF 溶液置于一系列 100 mL 锥形瓶中,FRAC 用量为 0.1 g/L, TDP 和 BPF 的吸附平衡时间分别为 180 min 和 240 min,TDP 和 BPF 的 pH 值分别选用 5.61 和 5.53,在不同温度下震荡吸附探究 TDP 或 BPF 初始浓度对吸附的影响,并按式(3)~(6)对实验数据进

行非线性拟合分析,结果见图 3 和表 1。
由图 3(a)和表 1 可知,在 FRAC 吸附 TDP 的过程中,Sips 模型和 Koble-Corrigan 模型在 3 个温度下的相关系数 $R^2>0.99$, $\chi^2<0.06$,表明 Sips 和 Koble-

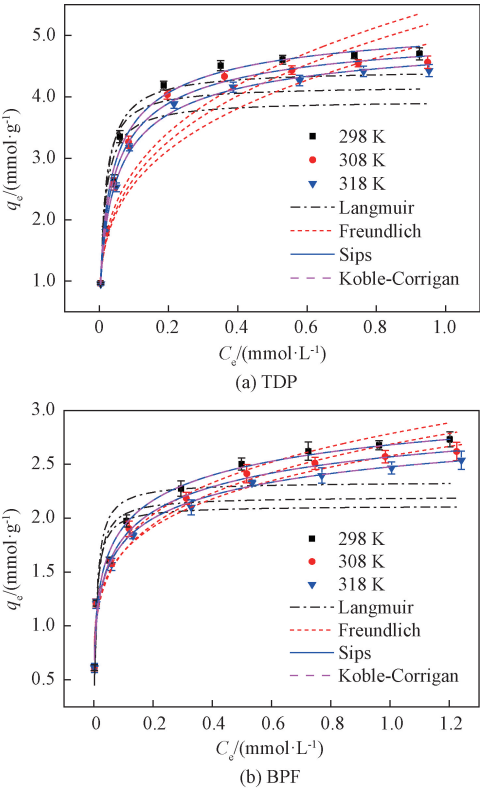


图 3 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的等温线模型拟合曲线图
Figure 3 Isotherm model curves for the adsorption of TDP and BPF onto FRAC

表 1 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的等温线参数
Table 1 Parameters of isotherm for TDP and BPF onto FRAC

溶液	温度/K	Langmuir 模型				Sips 模型				
		$q_m/$ (mmol·g ⁻¹)	$K_L/$ (L·mmol ⁻¹)	R^2	χ^2	$q_{ms}/$ (mmol·g ⁻¹)	$K_s/$ (L·mmol ⁻¹)	m	R^2	χ^2
TDP	298	4.321 1	83.12	0.932 1	1.592 1	5.408 3	27.53	0.650 3	0.995 8	0.062 5
	308	3.878 6	70.64	0.925 5	1.457 2	5.258 8	25.06	0.650 8	0.998 1	0.032 8
	318	3.763 2	62.22	0.914 6	1.234 6	5.178 7	21.54	0.639 0	0.998 1	0.016 7
BPF	298	2.337 2	116.30	0.846 0	0.329 1	3.695 5	12.20	0.388 2	0.977 6	0.040 9
	308	2.200 5	119.79	0.845 8	0.325 4	3.546 5	11.36	0.397 5	0.976 5	0.054 2
	318	2.216 5	112.70	0.860 6	0.244 3	3.519 5	10.46	0.368 0	0.974 7	0.058 6
溶液	温度/K	Freundlich 模型				Koble-Corrigan 模型				
		$K_F/$ (mmol·g ⁻¹) (L·mmol ⁻¹) ^{1/n}	N	R^2	χ^2	A_k	B_k	M	R^2	χ^2
TDP	298	5.48	3.42	0.958 0	4.714 3	46.70	8.63	0.650 3	0.995 8	0.062 5
	308	5.26	3.39	0.962 7	4.679 6	42.79	8.14	0.650 8	0.998 1	0.032 8
	318	5.23	3.38	0.945 4	4.506 3	36.83	7.11	0.639 0	0.998 1	0.016 7
BPF	298	2.78	5.13	0.958 2	1.122 9	9.77	2.64	0.388 4	0.977 6	0.039 0
	308	2.69	4.96	0.955 3	1.124 4	9.32	2.63	0.397 7	0.976 5	0.054 3
	318	2.59	5.44	0.958 5	1.145 5	8.36	2.38	0.368 1	0.974 7	0.059 7

Corrigan 模型可以很好地描述 FRAC 对 TDP 的吸附过程。Sips 模型中参数 q_{ms} 和 K_s 均随着温度的升高而减小,表明低温有利于吸附过程,温度 298 K 时,FRAC 对 TDP 的最大饱和吸附量为 5.408 3 mmol/g。Langmuir 模型和 Freundlich 模型的相关系数 R^2 均较小、 χ^2 均较大,表明 Langmuir 和 Freundlich 模型不能很好地描述 TDP 在 FRAC 上的吸附行为。

由图 3(b)和表 1 可知,FRAC 吸附 BPF 时,Sips 模型和 Koble-Corrigan 模型在 3 个温度下的 $R^2 > 0.97, \chi^2 < 0.06$,表明 Sips 和 Koble-Corrigan 模型同样可以很好地描述 FRAC 对 BPF 的吸附过程。在温度为 298 K 时,FRAC 对 BPF 的最大饱和吸附量为 3.695 5 mmol/g。由于模型相关系数 R^2 均较小、 χ^2 较大,说明 BPF 在 FRAC 上的吸附行为不符合 Langmuir 和 Freundlich 等温模型。

热力学参数吉布斯自由能 ΔG (kJ/mol)、焓变 ΔH (kJ/mol) 和熵变 ΔS (kJ/(mol·K)) 通过式 (8)、(9) 和 (10) 计算^[8]:

$$K_p = \frac{C_{ad}}{C_e}; \tag{8}$$
$$\Delta G = -RT \ln K_p; \tag{9}$$
$$\ln K_p = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{10}$$

式中: C_{ad} 和 C_e 分别为吸附平衡时 TDP 或 BPF 在吸附剂和溶液中的剩余浓度,mmol/L; K_p 为吸附平衡常数,通过 $\ln(C_{ad}/C_e)$ 对 C_{ad} 作图,将 C_{ad} 外推至 0 时得到; $R = 8.314$ J/(mol·K),为通用气体常数; T 为温度,K。

计算得到的热力学参数见表 2。由表 2 可知,在 298、308、318 K 温度下,FRAC 吸附 TDP 或 BPF 的 ΔG 均为负值,表明 FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附是自发进行的。FRAC 吸附二者的 ΔH 和 ΔS 均小于 0,说明 FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附过程均是放热的熵减过程。

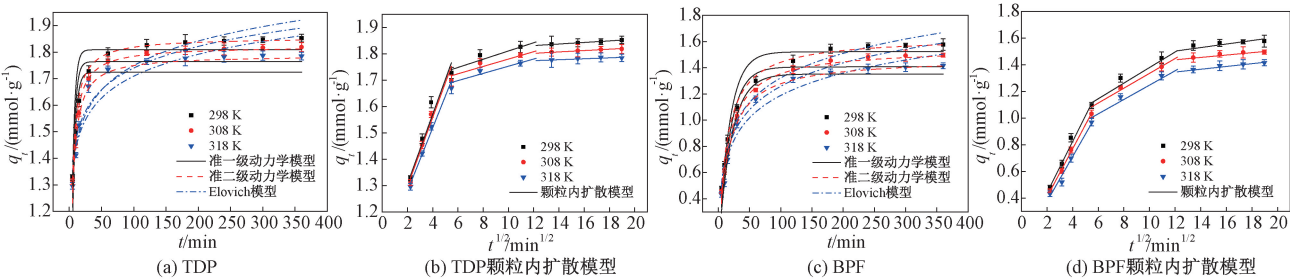


图 4 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的动力学模型拟合曲线图

Figure 4 Kinetic model curves for the adsorption of TDP and BPF onto FRAC

表 2 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters of the adsorption of TDP and BPF onto FRAC

吸附质	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
			298 K	308 K	318 K
TDP	-32.88	-72.50	-11.31	-10.47	-9.86
BPF	-29.04	-44.50	-15.73	-15.44	-14.84

2.4 吸附动力学

选择吸附剂 FRAC 用量 0.1 g/L,TDP 或 BPF 溶液初始浓度为 0.2 mmol/L,TDP 和 BPF 的 pH 值分别选用 5.61 和 5.53,探究 FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附量随温度和时间变化规律。采用准一级动力学、准二级动力学、Elovich 和颗粒内扩散模型(式 (11)~(14))^[8]对实验数据进行拟合分析:

准一级动力学模型:
$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}). \tag{11}$$

准二级动力学模型:
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{12}$$

Elovich 模型:
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t. \tag{13}$$

颗粒内扩散模型:
$$q_t = k_{it} t^{1/2} + C_i. \tag{14}$$

式中: q_e 和 q_t 分别为吸附平衡和 t 时刻的吸附量,mmol/g; k_1 为准一级动力学模型的速率常数,1/min; k_2 为准二级动力学模型的速率常数,g/(mmol·min); α 和 β 均为 Elovich 常数,mmol/(g·min) 和 g/mmol; k_{it} 为颗粒内扩散模型的速率常数,mmol/(g·min^{1/2}); C_i 为与边界层厚度有关的常数。

对实验数据按式 (11)~(14) 进行非线性拟合分析的结果见图 4 和表 3。由图 4 可知,FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附量均随着吸附时间的延长先迅速增加,然后缓慢增加,最后达到吸附平衡。

表 3 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的动力学模型参数

Table 3 Parameters of kinetic models for TDP and BPF onto FRAC

模型	参数	TDP			BPF		
		298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
准一级 动力学模型	k_1/min^{-1}	0.250 7	0.233 4	0.213 9	0.056 4	0.054 5	0.048 5
	$q_{e1,\text{cal}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.809 2	1.764 3	1.725 2	1.522 3	1.407 2	1.352 5
	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.853 1	1.819 1	1.785 1	1.608 7	1.507 7	1.431 7
	R^2	0.894 1	0.771 8	0.713 3	0.956 9	0.943 9	0.952 2
准二级 动力学模型	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.263 3	0.257 6	0.247 1	0.046 0	0.044 9	0.044 3
	$q_{e2,\text{cal}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.856 1	1.822 7	1.789 2	1.633 9	1.548 9	1.474 1
	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.853 1	1.819 1	1.785 1	1.608 7	1.507 7	1.431 7
	R^2	0.995 5	0.984 3	0.963 6	0.996 0	0.993 7	0.990 5
Elovich 模型	α	3 100.52	2 255.96	2 075.29	0.361 5	0.337 2	0.308 5
	β	8.49	8.40	8.28	3.70	3.87	4.05
	R^2	0.914 7	0.899 0	0.898 5	0.951 6	0.966 8	0.963 9
颗粒内扩散模型	$k_{t1}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	0.132 6	0.131 0	0.120 9	0.192 5	0.180 6	0.168 1
	C_1	1.044 1	1.034 8	1.032 0	0.054 5	0.047 4	0.039 0
	R	0.933 6	0.942 1	0.975 3	0.990 6	0.995 3	0.975 8
	$k_{t2}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	0.016 4	0.015 2	0.014 1	0.068 6	0.062 8	0.062 7
	C_2	1.651 2	1.603 2	1.574 4	0.732 0	0.727 7	0.647 9
	R	0.933 6	0.921 1	0.911 9	0.933 0	0.943 6	0.953 5
	$k_{t3}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	0.002 8	0.002 2	0.001 6	0.009 0	0.006 2	0.006 0
	C_3	1.799 1	1.778 3	1.757 4	1.469 2	1.381 4	1.247 3
	R	0.986 5	0.973 9	0.958 8	0.972 1	0.965 5	0.974 4

由表 3 可知,对于 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的过程,准二级动力学模型在 3 个温度下的相关系数 R^2 均大于 0.96,吸附速率常数 k_2 随温度的升高而降低,表明低温有利于吸附,并且 $q_{e2,\text{cal}}$ 值与 $q_{e,\text{exp}}$ 值相近,说明准二级动力学模型能很好地描述 FRAC 对 TDP 和 BPF 的吸附过程。准一级动力学模型以及 Elovich 模型的相关系数 R^2 均较低,说明不适用于描述 FRAC 对 TDP 和 BPF 的吸附过程。

从图 4 (b) 和图 4 (d) 可以看出,FRAC 对 TDP 和 BPF 的吸附过程均可以分为 3 个阶段:①膜扩散阶段,TDP 或 BPF 分子从溶液快速扩散到 FRAC 边界层;②颗粒内扩散阶段,TDP 或 BPF 分子由边界层扩散至 FRAC 内部孔隙结构中;③吸附平衡阶段。在相同温度下,FRAC 吸附 TDP 或 BPF 的吸附速率常数 $k_{t1}>k_{t2}>k_{t3}$,而常数 $C_1<C_2<C_3$ 。此外,所有的拟合曲线均没有经过原点,表明颗粒内扩散并不是 FRAC 吸附 TDP 或 BPF 过程中唯一的速率控制步骤,膜扩散对吸附也产生了影响。

2.5 红外光谱分析

采用 KBr 压片法对 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 前后的 FT-IR 进行测定,如图 5 所示。由图 5 可知,在 $3\,447\text{ cm}^{-1}$ 处宽带吸收归因于 FRAC 的—OH 伸缩

振动或所吸附的水^[9]。在 $2\,924$ 和 $2\,853\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰分别为甲基和亚甲基的 C—H 拉伸和弯曲振动^[10]。在 $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰可能归因于 C=O 的伸缩振动^[11]。在 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动与—CH₃ 有关^[12]。在 $1\,118\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带是由 C—O 伸缩振动所致。

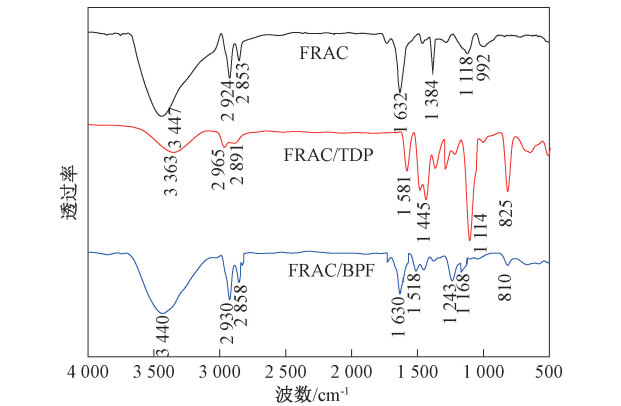


图 5 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 前后的红外光谱图

Figure 5 FT-IR spectra of FRAC before and after adsorption of TDP and BPF

从 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 前后的 FT-IR 图可以看出,有些吸收峰的位置和强度发生了变化,并出现了新峰。FRAC 吸附 TDP 后, $1\,445\text{ cm}^{-1}$ 以及 825 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别是 TDP 上苯环的

C=C 键伸缩振动和 TDP 上苯环的 C—H 面外弯曲振动所导致的。由于 TDP 的 C—S—C 基团使 1 114 cm⁻¹ 处特征峰^[13] 强度明显增加,均证明了 TDP 成功吸附在 FRAC 的表面上。

FRAC 吸附 BPF 后,在 1 518 cm⁻¹ 和 810 cm⁻¹ 处出现新的特征峰,分别是由 BPF 上苯环的碳骨架 C=C 以及苯环的 C—H 面外弯曲振动所导致的,

表明 BPF 成功吸附在 FRAC 上。

2.6 X 射线光电子能谱分析

FRAC 吸附 TDP 或 BPF 前后的全谱图、C1s 谱图以及 O1s 谱图如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,FRAC 吸附 TDP 或 BPF 前后的 C 元素和 O 元素的含量发生了变化,表明 TDP 或 BPF 成功吸附在 FRAC 的表面上。

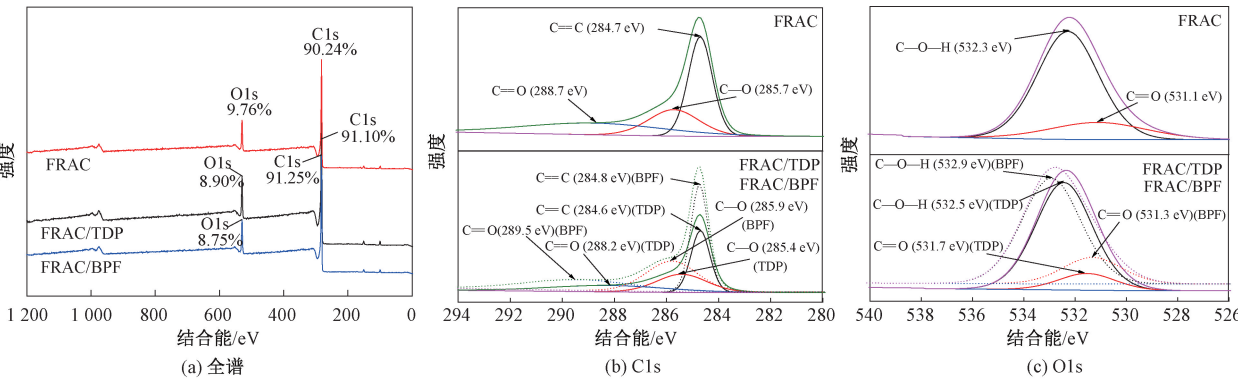


图 6 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 前后的 XPS 光谱图

Figure 6 XPS spectra before and after FRAC adsorption of TDP and BPF

由图 6(b)可知,C1s 在 284.7、285.7、288.7 eV 处的峰分别对应于 FRAC 的 C=C、C—O、C=O 基团的特征峰^[14]。FRAC 吸附 TDP 或 BPF 后 C=C 的结合能均发生了改变,表明 FRAC 与 TDP(BPF)之间存在 $\pi-\pi$ 相互作用。另外,吸附 TDP 或 BPF 后 C=O 的结合能从 288.7 eV 分别变为 288.2 eV 和 289.5 eV,这可能是由于 FRAC 表面的羰基与 TDP 或 BPF 分子上的羟基之间形成氢键引起的^[15]。

从图 6(c)可知,O1s 在 532.3、531.1 eV 处的峰分别为 FRAC 的 C—O—H 和 C=O 的特征峰^[16]。FRAC 吸附 TDP 或 BPF 后,C=O 的结合能从 531.1 eV 分别变为 531.7、531.3 eV;同时 C—O—H 的结合能从 532.3 eV 分别变为 532.5、532.9 eV,再次说明了 FRAC 与 TDP 和 BPF 分子之间存在氢键相互作用。因此,氢键作用是 FRAC 吸附 TDP 或 BPF 的主要原因。

2.7 pH 值对吸附过程的影响和吸附机理探讨

选择吸附剂 FRAC 用量 0.1 g/L, TDP 或 BPF 溶液初始浓度 0.2 mmol/L,吸附平衡时间分别为 180 min 和 240 min,使用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节 pH 值,在 298 K 下考察 pH 值对 TDP 或 BPF 吸附的影响,结果见图 7。从图 7 可以看出,当溶液 pH 值从 3 升高到 7 时,FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附量趋于平稳;当溶液 pH 值继续升高时,FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附量逐渐降低。

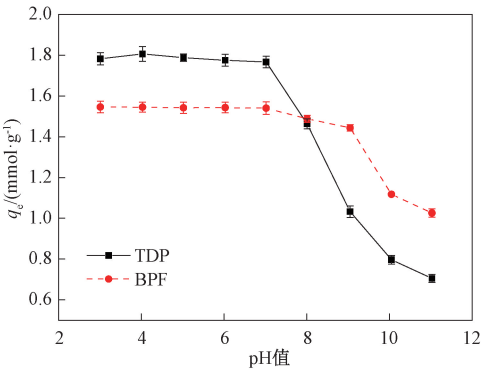


图 7 pH 值对吸附 TDP 和 BPF 的影响

Figure 7 Effect of pH on the adsorption of TDP and BPF

经实验测定,FRAC 的等电点 pH_{PZC} 为 8.23^[7]。当 $pH < 8.23$ 时,FRAC 表面带正电荷;当 $pH > 8.23$ 时,FRAC 表面带负电荷。TDP 和 BPF 的电离常数 pK_a 分别为 9.31^[17] 和 7.55^[18]。由 TDP 分布系数可知,当 $pH < 9.31$ 时,溶液中以分子 TDP 为主; $pH = 9.31$ 时,TDP 和 TDP⁻ 各占 50%;当 $pH > 9.31$ 时,TDP 则主要以阴离子(TDP⁻)形式存在。BPF 也具有相同规律。

憎水性物质在吸附过程中与吸附剂之间可能有疏水作用,主要通过辛醇-水分配系数($\log K_{ow}$)的大小来表征疏水作用的强弱^[19]。 $\log K_{ow}$ 的值越大,表明疏水性越强,吸附剂对吸附质的吸附量也就越大。TDP 和 BPF 的 $\log K_{ow}$ 值分别为 3.34 和 2.91^[20],所以 TDP 疏水性大于 BPF。

吸附机理图见图 8。TDP 分子上的羟基和 FRAC 表面的羰基形成的氢键以及 TDP 分子上

的硫醚基与 FRAC 表面的羟基形成的氢键是吸附过程中的主要作用力。同时 TDP 分子上的疏水基团使 TDP 通过疏水作用被吸附到 FRAC 的疏水表面。TDP 分子和 FRAC 之间还产生了 $\pi-\pi$ 相互作用。另外,静电作用对 FRAC 吸附 TDP 也产生一定影响。当 $\text{pH}>7$ 时,TDP 分子上羟基去质子化形成 TDP^- 与 FRAC 之间氢键作用力逐渐减弱;同时 TDP^- 与 FRAC 表面负电荷之间的静电排斥力也导致 FRAC 对 TDP 的吸附量急剧降低。

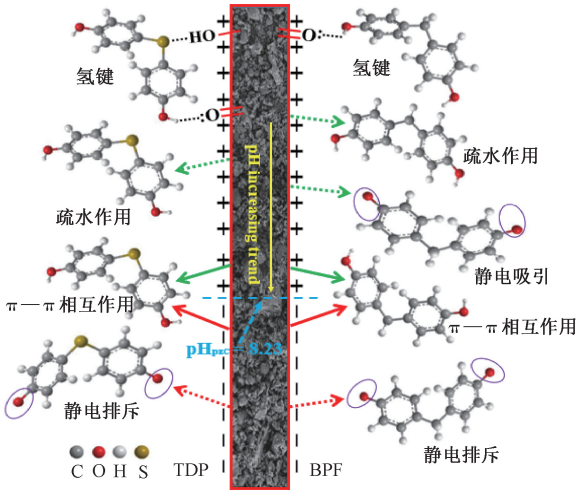


图 8 FRAC 对 TDP 和 BPF 吸附机理示意图

Figure 8 Schematic diagram of TDP and BPF adsorption onto FRAC

同样,FRAC 对 BPF 的吸附也同样归因于氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用、疏水作用和静电作用的共同影响。当 $\text{pK}_a(7.55)<\text{pH}<\text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, BPF^- 与 FRAC 表面的正电荷之间的静电引力促进了吸附过程;当 $\text{pH}>\text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,溶液中以 BPF^- 为主,氢键作用减弱,而 BPF^- 与 FRAC 表面的负电荷之间的静电排斥作用增强,从而引起 FRAC 吸附 BPF 的吸附量减少。

从图 7 可看出,FRAC 对 TDP 吸附量大于 BPF。主要是由于 FRAC 与 TDP 之间的疏水作用大于 BPF;TDP 分子上的硫醚键也可与 FRAC 上的羟基形成氢键作用,进一步促进了吸附过程。由于氢键和疏水作用的差异导致二者吸附量不同,所以 FRAC 对 TDP 和 BPF 的吸附主要受到氢键和疏水作用影响。

2.8 FRAC 再生性能研究

吸附材料 FRAC 的再生性能通过再生实验进行评估。选择 TDP 或 BPF 溶液初始浓度为 0.2 mmol/L,FRAC 用量为 0.1 g/L,在 298 K 温度下进行吸附实验,使用乙醇溶液对吸附 TDP 或 BPF 后的 FRAC 进

行脱附,再生后的 FRAC 用于下一次吸附实验,连续经过 5 次再生循环,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,经过 5 次再生实验后,FRAC 对 TDP 和 BPF 的吸附量仍可分别达到 1.748 6 mmol/g 和 1.403 0 mmol/g,说明 FRAC 具备很好的再生性能。

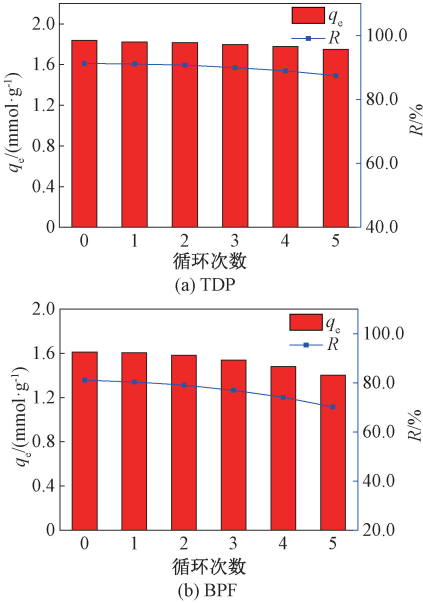


图 9 FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的再生实验

Figure 9 Regeneration experiment of TDP and BPF adsorption onto FRAC

3 结论

研究了糠醛渣活性炭对内分泌干扰物 TDP 和 BPF 的吸附性能,对吸附 TDP 或 BPF 前后 FRAC 进行表征,并探讨了吸附机理。FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的吸附平衡时间分别为 180、240 min。热力学研究表明,FRAC 吸附 TDP 和 BPF 的吸附平衡数据符合 Sips 和 Koble-Corrigan 等温模型。热力学参数表明,FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附均是自发进行的放热过程,降低温度有利于 FRAC 对 TDP 或 BPF 的吸附。动力学研究表明,FRAC 吸附 TDP 或 BPF 的动力学数据均符合准二级动力学模型,吸附过程均受颗粒内扩散和膜扩散联合控制。制备的 FRAC 对 TDP 或 BPF 均有较高的吸附性能,为双酚类 EDCs 废水的处理提供了一种新方法。

参考文献:

[1] ZDARTA J, ANTECKA K, FRANKOWSKI R, et al. The effect of operational parameters on the biodegradation of bisphenols by *Trametes versicolor* laccase immobilized on *Hippospongia communis* spongin scaffolds[J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 784-795.

- [2] GUO H, PENG L E, YAO Z K, et al. Non-polyamide based nanofiltration membranes using green metal-organic coordination complexes: implications for the removal of trace organic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2688–2694.
- [3] MOUSSAVI G, POURAKBAR M, SHEKOOHIYAN S, et al. The photochemical decomposition and detoxification of bisphenol A in the VUV/H₂O₂ process: degradation, mineralization, and cytotoxicity assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 755–764.
- [4] REZANIA S, CHO J, DERA KHSHAN NEJAD Z, et al. Microporous metal-organic frameworks against endocrine-disruptor bisphenol A: parametric evaluation and optimization[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 626: 127039.
- [5] CAI J Z, ZHANG P L, KANG S J, et al. Fast and efficient adsorption of bisphenols pollutants from water by using Hydroxypropyl- β -cyclodextrin polymer[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 154: 104678.
- [6] MA M J, YING H J, CAO F F, et al. Adsorption of Congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO₂ physical activation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(4): 1069–1076.
- [7] LIU C L, LIANG L L, HAN X L, et al. Optimized preparation of activated carbon from furfural residue using response surface methodology and its application for bisphenol S adsorption[J]. *Water Science and Technology*, 2022, 85(3): 811–826.
- [8] ACOSTA R, NABARLATZ D, SÁNCHEZ-SÁNCHEZ A, et al. Adsorption of bisphenol A on KOH-activated tyre pyrolysis char[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 823–833.
- [9] ZHANG H, SUN Y M, LI S, et al. Preparation, characterization, and efficient chromium (VI) adsorption of phosphoric acid activated carbon from furfural residue: an industrial waste[J]. *Water Science and Technology*, 2020, 82(12): 2864–2876.
- [10] SHI X X, QIAO Y Y, AN X X, et al. High-capacity adsorption of Cr(VI) by lignin-based composite: characterization, performance and mechanism[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 159: 839–849.
- [11] ZHU G Z, DENG X L, HOU M, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 144: 255–261.
- [12] KYZAS G Z, DELIYANNI E A, MATIS K A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 490: 74–83.
- [13] 丁雅琴. 基于4,4'-二羟基二苯硫醚光学树脂制备及性能[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- DING Y Q. Preparation and property of optical resin based on 4,4'-dihydroxy diphenyl sulfide[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [14] ZHU M P, ZHOU K B, SUN X D, et al. Hydrophobic N-doped porous biocarbon from dopamine for high selective adsorption of p-Xylene under humid conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 660–672.
- [15] LIU L, CUI W, LU C, et al. Analyzing the adsorptive behavior of Amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 268: 110630.
- [16] LIANG L L, NIU X Y, HAN X L, et al. Salt sealing induced *in situ* N-doped porous carbon derived from wheat bran for the removal of doxycycline from aqueous solution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(32): 49346–49360.
- [17] LV Y C, ZHANG R S, ZENG S L, et al. Removal of *p*-arsanilic acid by an amino-functionalized indium-based metal-organic framework: adsorption behavior and synergistic mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339: 359–368.
- [18] BELTRAME K K, CAZETTA A L, DE SOUZA P S C, et al. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 64–71.
- [19] WU P F, CAI Z W, JIN H B, et al. Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 671–678.
- [20] 张迪, 杨迪, 徐翠, 等. 还原氧化石墨烯高效吸附双酚F的机理研究[J]. *材料导报*, 2019, 33(6): 954–959.
- ZHANG D, YANG D, XU C, et al. Study on mechanism of highly effective adsorption of bisphenol F by reduced graphene oxide[J]. *Materials Review*, 2019, 33(6): 954–959.

Adsorption Characteristics of 4,4'-Thiodiphenol and Bisphenol F by Activated Carbon
Derived from Furfural Residue

LI Lin¹, LIU Chenglin¹, HAN Xiuli^{1,2}, CHANG Chun^{1,2}, SONG Jiande³

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Center for Outstanding Overseas Scientists, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Henan Key Laboratory of Green Manufacturing of Biobased Chemicals, Puyang 457000, China)

Abstract: The activated carbon derived from furfural residue using steam activation was investigated for the adsorption 4,4'-thiodiphenol(TDP) and bisphenol F(BPF) from aqueous solution. Adsorption conditions including adsorption time, FRAC dosage, pH value, temperature and initial concentration were discussed. The results showed that adsorption equilibrium data of TDP and BPF onto FRAC were well described by the Sips and Koble-Corrigan isotherm models. Thermodynamic parameters revealed that the adsorption process of TDP and BPF on FRAC was spontaneous and exothermic process. The adsorption kinetics process of TDP and BPF conformed to the pseudo-second-order kinetic model. Besides, the adsorption of TDP and BPF on FRAC were mainly influenced by the hydrogen bonding, hydrophobic effect, electrostatic interaction and $\pi-\pi$ interaction. At 298 K, the maximum adsorption capacities of FRAC for TDP and BPF were 5.408 3 mmol/g and 3.695 5 mmol/g, respectively, implying that the FRAC had a good application in endocrine disruptors wastewater treatment.

Keywords: adsorption; 4,4'-thiodiphenol; bisphenol F; activated carbon; furfural residue; adsorption mechanism; thermodynamics

(上接第 126 页)

Robust Forecasting State Estimation of Power System Based on Square Root UPF

WANG Yaoqiang^{1,2}, ZHAO Kai^{1,2}, WANG Yi^{1,2}, WANG Kewen^{1,2}, LIANG Jun^{1,3}

(1. School of Electrical and Information Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Engineering Research Center of Power Electronics and Energy Systems, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Cardiff University, Cardiff CF243AA, U. K.)

Abstract: In order to solve the problem of poor estimation accuracy and even divergence caused by the covariance matrix of state prediction error in iterative computation of forecasting-aided state estimators, in this study, a robust forecasting-aided state estimation for power systems based on SRUPF (square root unscented particle filter) was proposed. Two mathematical methods, matrix QR decomposition and matrix Cholesky factor update were adopted, and square root technology were introduced to dynamically update the state covariance matrix, thereby maintaining the positive definiteness of the state prediction error covariance matrix. The results of testing using MATLAB showed that in the non Gaussian noise testing of IEEE 30 systems, the average root mean square error of the SRUPF voltage phase angle was 0.09% of the corresponding test value of UPF, and the average root mean square error of the SRUPF voltage amplitude was 0.14% of the corresponding test value of UPF. In the IEEE 57 system non Gaussian noise test, the average root mean square error of the SRUPF voltage phase angle was 0.67% of the corresponding test value of the UPF, and the average root mean square error of the SRUPF voltage amplitude was 0.57% of the corresponding test value of the UPF. The SRUPF proposed in this paper had a good effect on solving the problem of non positive of the covariance matrix of state prediction errors in auxiliary predictive state estimation, with high estimation accuracy and robustness.

Keywords: power system; unscented particle filter; robust forecasting-aided state estimation; non-positive; SRUPF