

粉末活性炭对两种染料的吸附动力学研究

王晓青¹, 张 龙², 刘汉湖¹, 朱文杰³

(1. 中国矿业大学 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏 徐州 221116;

2. 江苏省环境科学研究院, 南京 210036; 3. 山东省庆云县庆云镇政府, 山东 德州 253700)

摘 要:研究了粉末活性炭从水溶液吸附两种染料(活性艳蓝 KN-R、分散深蓝 S-3BG)的吸附特性,并从动力学角度探讨了吸附机理.结果表明,相同条件下粉末活性炭对活性艳蓝 KN-R 的平衡吸附量大于分散深蓝 S-3BG;伪二级动力学模型可以精确描述两种染料在粉末活性炭上的吸附动力学行为;此外,研究表明颗粒内扩散过程是染料吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,吸附速率同时还受颗粒外扩散过程的控制.

关键词:粉末活性炭;活性艳蓝 KN-R;分散深蓝 S-3BG;吸附动力学

中图分类号:TQ424.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-358X(2010)03-0051-05

随着印染工业技术的飞速发展和生产规模的不断扩大,我国印染废水量已经占到总废水量的10%以上^[1].近年来,纺织品的产量和质量都有了大幅度的提高,染料正朝着抗光解、抗氧化和抗生物降解的方向发展,这也导致了印染废水色度更高、毒性更强、可生化性更差,从而使其治理难度越来越大,对环境的污染也越来越严重^[2].印染废水的治理方法很多,如双氧水氧化法、生物降解法、电解法、光催化氧化法、吸附法等^[3].其中,双氧水氧化能降低废水的色度、工艺简单、无二次污染物产生,但对染料的去除率有限;生物降解法对染料具有选择性不能使有色废水完全脱色^[4];电解法耗电较大,电极消耗较多,不适于在水量较大时采用;光催化氧化法设备复杂、成本高,目前还不能广泛应用^[5].相比较而言,吸附法是一种高效且实用的方法,在常用的吸附剂中,活性炭由于其较高性价比,成为处理工业废水的首选吸附剂.

以活性艳蓝和分散深蓝溶液模拟废水为处理对象,研究粉末活性炭对两种染料的吸附动力学行为,以期在实际工程提供有力的动力学参数,这对活性炭吸附法在印染废水处理的应用以及印染废水处理工艺的选择处理具有较大的借鉴意义.

1 活性炭对两种染料的吸附动力学试验

1.1 活性炭及染料

实验所用的粉末活性炭浓度为200 mg/L,粉末活性炭为200目木质炭(溧阳东方活性炭厂).经检测(ASAP2010, Micromeritics, 美国),该粉末活性炭的内部性质为:BET比表面积533.89 m²/g,微孔(<2 nm)体积0.089 cm³/g,中孔(2~50 nm)体积0.429 cm³/g,平均孔径3.9 nm.试验所用染料为活性艳蓝 KN-R 和分散深蓝 S-3BG(上海试剂厂),其结构式、分子式和特征波长见表1.

根据文献^[6]报道,吸附剂孔径在吸附质尺寸大小的3~7倍时,吸附效果最好,通过对上述两类染料分子大小的计算,两类染料的分子大小都超过1 nm³,因此活性炭中孔是其主要吸附孔道.

1.2 模拟染料废水

模拟染料废水包含营养液和染料,其中营养液的配比为:葡萄糖425 mg/L, NaHCO₃ 40 mg/L, (NH₄)₂SO₄ 40 mg/L, CaCl₂ 42.5 mg/L, KH₂PO₄ 7.5 mg/L, MgSO₄ 40 mg/L, MnSO₄ 0.3 mg/L^[7].活性艳蓝、分散深蓝染料的初始质量浓度为100 mg/L.预实验结果表明,营养液的存在与否对活性炭的吸附性能影响甚微.

收稿日期:2010-03-22

基金项目:国家重大科技“水体污染控制与治理”资助项目(2008ZX07313-005, 2008ZX07101-003-005)

作者简介:王晓青(1985-),女,山东临沂人,硕士研究生,主要从事水污染控制和环境污染生态修复技术研究.

表 1 两种使用染料的结构式、分子式

染料	结构式	分子式	相对分子质量	最大吸收波长 /nm
活性艳蓝 KN-R		$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	626.54	591
分散深蓝 S-3BG		$C_{23}H_{25}O_{10}N_6Br$	625.38	544

1.3 染料废水吸附试验

取 500 mL 浓度为 100 mg/L 的活性艳蓝和分散深蓝模拟废水,置于 1 000 mL 的锥形瓶中,加入 0.1 g 粉末活性炭,于室温下曝气搅拌,定时取样过滤后,采用紫外可见分光光度计(上海精科)在特征波长处测定其吸光度,与采用不同浓度染料绘制的浓度—吸光度标准曲线对比确定染料剩余质量浓度,采用式(1)计算染料吸附量

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m}.$$

(1)

式中 q ——染料吸附量(mg/g);
 C_0 ——吸附前染料溶液初始浓度(mg/L);
 C_t —— t 时刻染料溶液浓度;
 V ——染料溶液体积(L);
 m ——吸附剂活性炭的质量(g).

2 吸附动力学试验结果与分析

2.1 吸附动力学试验结果

粉末活性炭对活性艳蓝和分散深蓝模拟废水的动力学吸附实验结果如图 1 所示. 结果表明,随着吸附时间的延长,粉末活性炭的吸附量逐渐增加,体现了对两种染料较大的吸附容量,这也与活性炭中孔体积较为发达(0.429 cm³/g)相吻合. 此外,由图也可知,粉末活性炭对活性艳蓝的平衡吸附量远大于分散深蓝的平衡吸附量.

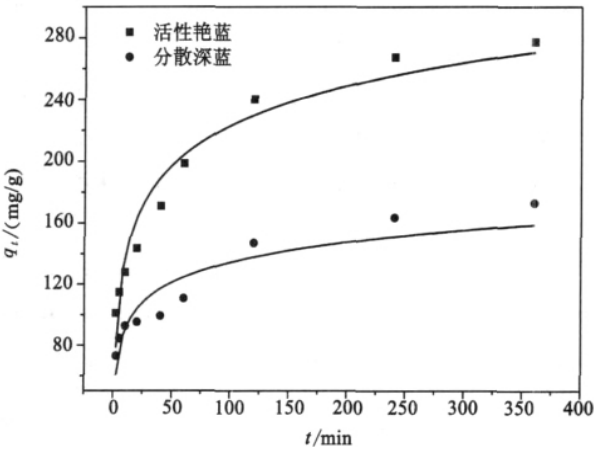


图 1 不同吸附时间两种染料的 q_t-t 曲线

选用适合的动力学模型对吸附过程进行精确拟合,可以深度解释粉末活性炭对染料的吸附行为.本文选用4种常用的动力学模型来对图1的数据进行拟合^[8-11].

(1) 伪一级动力学方程:采用 Lagergren 方程计算吸附速率

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t). \quad (2)$$

对式(2)进行积分,并利用边界条件: $t=0$ 时 $q_t=0$, $t=t$ 时 $q_t=q_t$,可得到

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t. \quad (3)$$

式中 q_e, q_t ——为平衡时和 t 时刻活性炭对染料的吸附量(mg/L);

k_1 ——伪一级吸附速率常数(min^{-1}).

(2) 伪二级动力学方程:其动力学方程表达式为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2. \quad (4)$$

对式(4)进行积分,并利用边界条件: $t=0$ 时 $q_t=0$, $t=t$ 时 $q_t=q_t$,可得到

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (5)$$

式中, k_2 为伪二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),其他与式2相同.

(3) 对伪一级动力学方程的速率常数 k_1 进行修正,令

$$k_1 = K_1 \frac{q_e}{q_t}, \quad (6)$$

将式(6)代入式(2),即可得到修正伪一级动力学方程

$$\frac{dq_t}{dq_e} = K_1 \frac{q_e}{q_t}(q_e - q_t). \quad (7)$$

对式(7)进行积分,并利用边界条件: $t=0$ 时 $q_t=0$, $t=t$ 时 $q_t=q_t$,可得到

$$\frac{q_t}{q_e} = \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t. \quad (8)$$

式中, K_1 为修正伪一级吸附速率常数(min^{-1})

(4) 颗粒内扩散方程:其表达式为

$$q_t = k_p t^{0.5}, \quad (9)$$

式中, k_p 为颗粒内扩散速率常数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$).

用上述4种动力学方程分别对图1中数据进行线性拟合.结果如图2所示.通过计算曲线的斜率和截距得到的动力学参数如表2所示.

表2 不同条件下两种染料的动力学参数

染料	伪一级动力学方程		伪二级动力学方程		修正伪一级动力学方程		颗粒内扩散方程	
	$K_1/$ (min^{-1})	R^2	$K_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$K_1/$ (min^{-1})	R^2	$k_p/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	R^2
活性艳蓝 KN-R	0.003 8	0.930 3	0.000 21	0.995 6	0.002 1	0.964 9	10.628	0.950 8
分散深蓝 S-3BG	0.003 5	0.978	0.000 32	0.991 3	0.002	0.947 6	5.835	0.965 3

2.2 分析

由表2可知,四种动力学方程对活性艳蓝和分散深蓝的吸附行为均有较吻合的描述.其中,伪二级方程拟合程度最为精确.这是因为伪二级模型是建立在化学反应或通过电子共享、得失的化学吸附的基础上,其包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等^[12],因而能更真实全面地反映了染料在活性炭上的吸附机理.活性艳蓝和分散深蓝在室温下用伪二级模型计算出的 q_e 值分别为285.7 mg/g 、178.57 mg/g ,与实际值(分别为300 mg/g 、174 mg/g)非常接近.

相比较而言,伪一级方程对活性艳蓝吸附行为的拟合程度较差,这是由于其在边界条件的计算上有局限

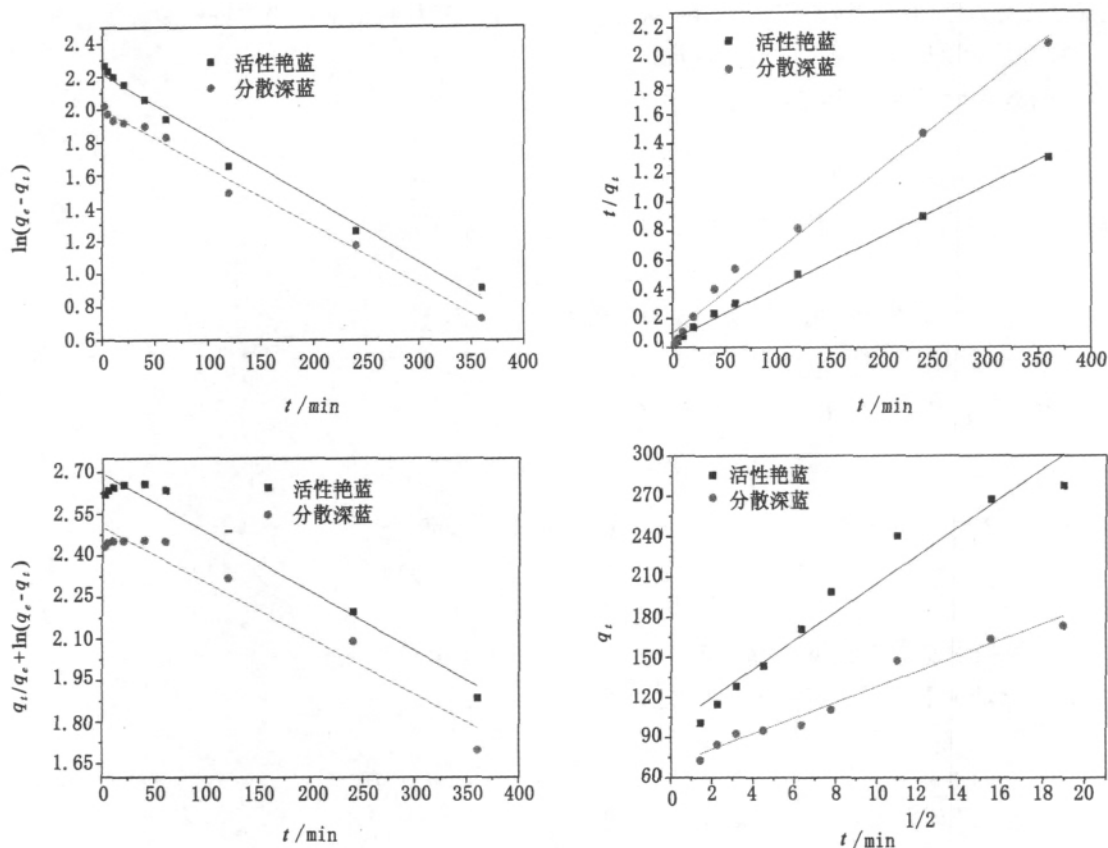


图 2 两种染料吸附过程的 4 种动力学方程拟合曲线

性^[13]. 伪一级模型在拟合前需要提供 q_e 值,但在实际吸附过程中,真正达到吸附平衡需要很长时间,而且平衡是一个动态的过程,因此不可能准确测得其平衡吸附量^[14].

Nassar 等^[15]认为,当颗粒内扩散方程中 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现良好的线性关系且通过原点时,说明物质在颗粒内扩散过程为吸附速率的唯一控制步骤.由表 2 可知,活性艳蓝 KN-R 和分散深蓝 S-3BG 的 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现较好的线性关系但不通过原点,这表明粉末活性炭在吸附两种染料时,颗粒内扩散过程是该吸附过程的主要控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,吸附还会受到颗粒外扩散过程的影响.

此外,伪二级动力学模型对活性艳蓝和分散深蓝的吸附行为描述的精确性要优于颗粒内扩散模型,说明两种染料分子在粉末活性炭内部的扩散过程不是控制吸附速率的唯一因素,这主要是因为两种染料分子都不大,利于在吸附剂内的扩散.这也与前面论述到的,中孔适合吸附这两中染料相吻合.

3 结论

- (1) 粉末活性炭对两种染料的平衡吸附量在相同条件下为活性艳蓝 KN-R > 分散深蓝 S-3BG.
- (2) 四种动力学模型对粉末活性炭吸附两种染料的行为都有较为吻合的描述,其中伪二级的拟合程度最为精确,而伪一级动力学方程对活性艳蓝 KN-R 吸附行为的拟合程度较差.
- (3) 颗粒内扩散过程是两种染料在粉末活性炭上吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,吸附还受到颗粒外扩散过程的控制.

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局科技标准司. 印染废水污染防治[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 39—62.
- [2] 戴日成, 张统, 郭茜, 等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给排水, 2000, 26(10): 33—37.
- [3] 李继森, 徐秀峰. 活性炭吸附处理染料废水的应用研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(4): 66—68.
- [4] 唐淑娟, 李然, 刘桂英. 印染废水的脱色[J]. 纺织科技进展, 2005(1): 18—20.
- [5] 阮新潮, 曾庆福. 印染废水终端处理工艺研究[J]. 自然杂志, 2001, 23(6): 328—331.

- [6] 解建坤,岳钦艳,于惠,等. 污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究[J]. 山东大学学报, 2007, 42(3): 64—70.
- [7] 熊小京, 冯喆文, 洪华生, 等. A2/O—MBR 组合工艺处理活性染料与分散染料的降解特性研究[J/OL]. 环境污染与防治, 2006, 11: 879—880[2010—01—20]. <http://dlib.edu.cnki.net/kns50/detail.aspx?QueryID=528&CurRec=264>.
- [8] Lazaridis N K, Karapantsios T D, Georgantas D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption [J]. Water Research, 2003, 37(12): 3023—3033.
- [9] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451—465.
- [10] Ozacar M, Sengil I A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(2): 565—572.
- [11] Yang X Y, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science. 2005, 287(1): 25—34.
- [12] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 278(1): 18—25.
- [13] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析[J]. 分析科学学报, 2005, 21(2): 127—130.
- [14] 李颖, 岳钦艳, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对活性染料的吸附动力学研究[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2637—2641.
- [15] Nassar M M. Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch [J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 40(7): 133—139.

Studies on the Adsorption Kinetics in Process of Two Dyes Adsorbed by Powder Activated Carbon

WANG Xiao-qing¹, ZHANG Long², LIU Han-hu¹, ZHU Wen-jie³

(1. Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering,

China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

2. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China;

3. Government of Qingyun Town, Dezhou 253700, China)

Abstract: The adsorption characters of two dyes (Reactive Brilliant Blue KN-R; Disperse Deep Blue S-3BG) on powder activated carbon in aqueous solution were studied. The adsorption mechanism was developed in view of adsorption kinetics. The results show that the equilibrium adsorption capacity of Reactive Brilliant Blue KN-R is larger than Disperse Deep Blue S-3BG under the same conditions, and both the adsorption behavior of two dyes could be described by pseudo second-order kinetic model accurately. Moreover, the adsorption rate of the powder activated carbon to the dyes is not only controlled by intra-particle diffusion but also by extra-particle diffusion process.

Key words: powder activated carbon; Reactive Brilliant Blue KN-R; Disperse Deep Blue S-3BG; adsorption kinetics

(责任编辑 崔思荣)