

王晓青, 刘汉湖, 吴 伟, 等. 粉末活性炭对活性艳蓝 KN-R 的吸附特性研究 [J]. 江苏农业科学, 2011(1): 399-402

粉末活性炭对活性艳蓝 KN-R 的吸附特性研究

王晓青¹, 刘汉湖¹, 吴 伟², 韩修益¹, 朱文杰³, 张双圣¹

(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, 江苏南京 210036

3 山东省庆云县庆云镇政府, 山东德州 253700)

摘要: 研究了粉末活性炭对水溶液中活性艳蓝 KN-R 的吸附特性, 从动力学和热力学角度探讨了吸附机理。结果表明, 伪二级动力学模型可以精确描述活性艳蓝 KN-R 染料在粉末活性炭上的吸附动力学行为; 颗粒内扩散过程是该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; 在 30-40℃ 时可以用 Freundlich 等温方程较好地描述粉末活性炭对活性艳蓝 KN-R 染料的吸附行为, 而在 20℃ 时用 Langmuir 等温方程描述则更为确切。

关键词: 粉末活性炭; 活性艳蓝 KN-R; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: TQ424.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2011)01-0399-04

随着工业技术飞速发展和生产规模不断扩大, 我国的工业废水量日益增多, 其中印染废水量约占总废水量的 10%, 每年大约有 6 亿~7 亿 t 印染废水排入水环境中^[1]。印染废水成分复杂, 水质变化大, 色度深, 浓度大, 处理困难。人们尝试过多种处理方法, 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。这些方法各有优缺点, 其中吸附法是依靠吸附剂上密集的孔结构和巨大的比表面积或通过表面各种活性基团与被吸附物质形成的各种化学键达到有选择地富集各种有机物和金属离子的目的。用吸附法处理印染废水在国内外都有研究^[2-4], 但大多数是和其他工艺耦合的, 其中活性炭吸附多用于深度处理或将活性炭作为载体和催化剂^[5-6], 单独使用活性炭处理染料废水的研究很少, 尤其是活性炭对染料的吸附机理, 目前研究不够全面。本试验以活性

艳蓝 KN-R 模拟废水为处理对象, 在测定吸附平衡后粉末活性炭微观表面形态结构基础上, 重点研究了粉末活性炭对活性艳蓝 KN-R 染料的吸附行为, 对其吸附动力学和热力学特性进行了探讨。以期为实际工程提供有力的动力学和热力学参数, 这对活性炭吸附法在印染废水处理的应用中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 材料与方法

1.1 活性炭及染料

试验所用的粉末活性炭为 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 (上海试剂厂), 其结构式、分子式和特征波长见表 1。

根据文献报道^[7], 当吸附剂孔径为吸附质的 3~7 倍时, 吸附效果最好。通过对上述染料分子大小的计算, 染料分子大小超过 1 nm³, 因此活性炭中孔是主要的吸附孔道。

1.2 模拟染料废水

本试验所用模拟染料废水包含营养液和染料, 其中营养

收稿日期: 2010-04-21

基金项目: 国家重大科技专项 (编号: 2008ZX07313-005 2008ZX07101-003-005)。

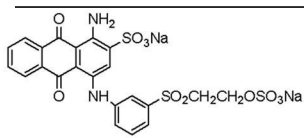
作者简介: 王晓青 (1985-), 女, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事水污染控制和环境污染生态修复技术研究。E-mail: wxq19851205@126.com。

(上接第 398 页)

- [13] 强学彩, 袁红莉, 高旺盛. 秸秆还田量对土壤 CO₂ 释放和土壤微生物量的影响 [J]. 应用生态学报, 2004, 15(3): 469-472
- [14] 宋 日, 吴春胜, 牟金明, 等. 玉米根茬留田对土壤微生物量碳和酶活性动态变化特征的影响 [J]. 应用生态学报, 2002, 13(3): 303-306
- [15] 李东坡, 武志杰, 陈利军, 等. 长期培肥黑土微生物量碳动态变化及影响因素 [J]. 应用生态学报, 2004, 14(8): 1334-1338
- [16] Hopkins D W, Shiel R S. Size and activity of soil microbial communities in long-term experimental grassland plots treated with manure and inorganic fertilizers [J]. Biology & Fertility of Soils 1996 22: 66-70
- [17] 曹志平, 胡 诚, 叶钟年, 等. 不同土壤培肥措施对华北高产农田土壤微生物量碳的影响 [J]. 生态学报, 2006 26(5): 1486-1493

- [18] Glendinning M, J Powlson D S, Poulton P R, et al. The effects of long-term application of inorganic nitrogen fertilizer on soil nitrogen in the Broadbalk wheat experiment [J]. AgriSci 1996, 127: 347-363
- [19] 宇万太, 赵 鑫, 姜子绍, 等. 不同施肥制度对潮棕壤微生物量碳的影响 [J]. 生态学杂志, 2007 26(10): 1574-1578
- [20] 张 明, 白 震, 张 威, 等. 长期施肥农田黑土微生物量碳、氮季节性变化 [J]. 生态环境, 2007 16(5): 1498-1503
- [21] 陈兴丽, 周建斌, 刘建亮, 等. 不同施肥处理对玉米秸秆碳氮比及其矿化特性的影响 [J]. 应用生态学报, 2009 20(2): 314-319
- [22] 韩晓日, 郑国砥, 刘晓燕, 等. 有机肥与化肥配合施用土壤微生物量氮动态、来源和供氮特征 [J]. 中国农业科学, 2007 40(4): 765-772
- [23] Rajashkhara B K, Sildaramappa R. Evaluation of soil quality parameters in a tropical paddy soil amended with rice residues and tree litter [J]. European Journal of Soil Biology, 2008, 44: 334-340

表 1 活性艳蓝 KN-R 染料的结构式、分子式

结构式	分子式	相对分子量	最大吸收波长 (nm)
	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	626.54	591

液配方为葡萄糖 425 mg/L、 $NaHCO_3$ 40 mg/L、 $(NH_4)_2SO_4$ 40 mg/L、 $CaCl_2$ 42.5 mg/L、 KH_2PO_4 7.5 mg/L、 $MgSO_4$ 40 mg/L、 $MnSO_4$ 0.3 mg/L; 活性艳蓝染料的初始质量浓度为 100 mg/L。

1.3 粉末活性炭吸附后微观表面形态特征

吸附试验结束后,将染料模拟废水过滤,取活性炭,通过 Hitachi S-3400N II 电子扫描显微镜 (SEM) 测定其吸附前后的微观表面形态特征。

1.4 染料废水动力学吸附试验

取 500 mL 的 100 mg/L 活性艳蓝 KN-R 模拟废水,将其置于 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;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

公式 (1) 计算染料吸附量。

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式 (1) 中, q 为染料吸附量 (mg/g); C_0 为吸附前染料溶液初始浓度 (mg/L); C_t 为 t 时刻染料溶液浓度 (mg/L); V 为染料溶液体积 (L); m 为吸附剂粉末活性炭的质量 (g)。

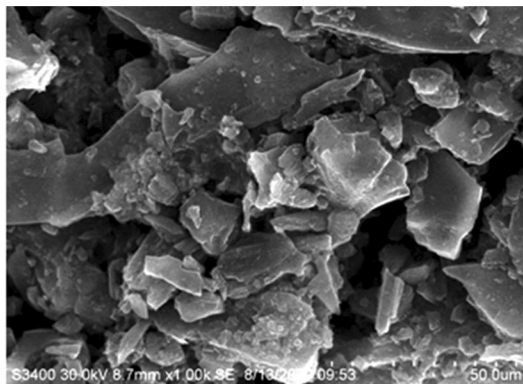
1.5 染料废水热力学吸附试验

取 500 mL 的 100 mg/L 活性艳蓝 KN-R 模拟废水,置于 1 000 mL 的锥形瓶中,分别加入 0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 g 粉末活性炭,于 HW S-24 电热恒温水浴锅中分别在 20、30、40 °C 下曝气搅拌一定时间后,过滤分离,取上清液,计算染料吸附量。

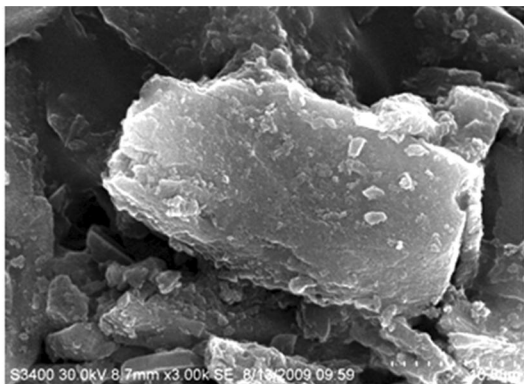
2 结果与讨论

2.1 粉末活性炭吸附后微观表面形态特征

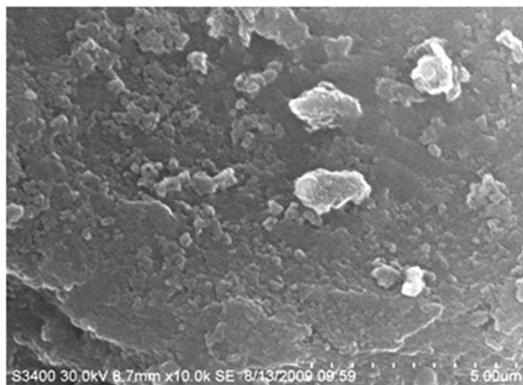
粉末活性炭吸附后,采用 Hitachi S-3400N II 电子扫描显微镜 (SEM) 测定其微观表面形态特征。经测定,粉末活性炭吸附前放大 1 000 倍,吸附后放大 3 000、10 000、30 000 倍的电子扫描显微镜 (SEM) 照片如图 1 所示。由图 1 可知,吸附前粉末活性炭表面较为光滑,但吸附后活性炭表面覆盖一层层状物质,表明活性炭对活性染料有较高的吸附性能。



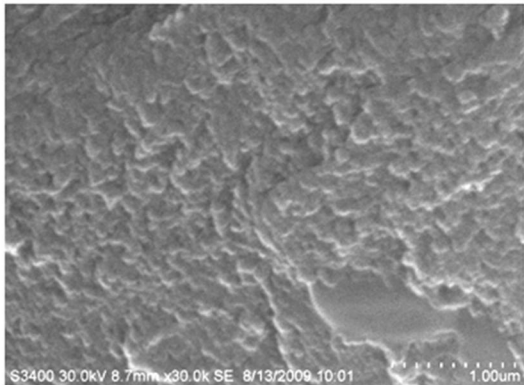
(a) 吸附前 (1 000×)



(b) 吸附后 (3 000×)



(c) 吸附后 (10 000×)



(d) 吸附后 (30 000×)

图 1 粉末活性炭的 SEM 照片

2.2 染料废水动力学吸附试验

图 2 给出了不同吸附时间下粉末活性炭对活性艳蓝 KN-R 的吸附曲线。结果表明,随着吸附时间延长,粉末活性炭的吸附量逐渐增加,体现了对活性艳蓝 KN-R 较大的吸附

容量,其饱和吸附容量为 270 mg/g。

利用图 2 的数据,采用伪二级动力学方程和颗粒内扩散方程分别建立粉末活性炭对活性艳蓝 KN-R 染料的吸附动力学模型^[8-9]。

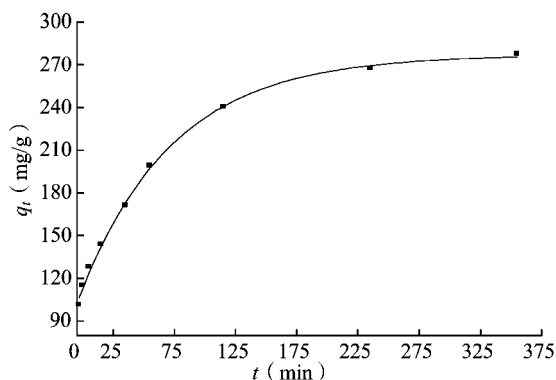


图2 不同吸附时间活性艳蓝KN-R染料的 q_t - t 曲线

(1) 伪二级动力学方程。建立在速率控制步骤是化学反应或通过电子共享或电子得失的化学吸附基础上的伪二级动力学方程表达式为:

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

式(2)中, q_e 、 q_t 分别为平衡时和 t 时刻活性炭对染料的吸附量 (mg/g), k_2 为伪二级吸附速率常数 [g/(mg·min)]。

(2) 颗粒内扩散方程。最早由 Weber 等人提出^[9], 其表

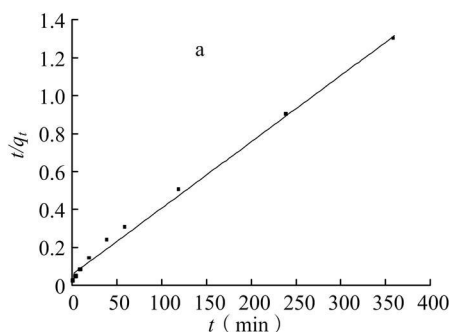


图3 活性艳蓝KN-R染料的2种动力学方程拟合曲线

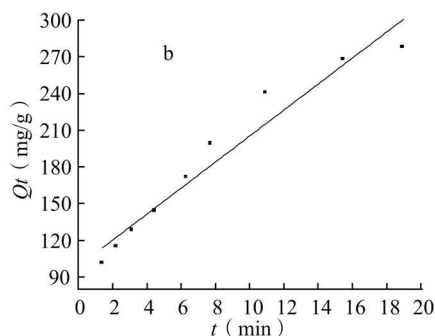


表 2 不同条件下活性艳蓝 KN-R 染料的动力学参数

染料	伪二级动力学方程		颗粒内扩散方程	
	k_2 [g/(mg·min)]	r^2	k_p [g/(mg·min)]	r^2
活性艳蓝 KN-R	0.000 21	0.995 6	10.628	0.950 8

2.3 染料废水热力学吸附试验

用线性化的 Freundlich (F 方程) 和 Langmuir (L 方程) 吸附等温方程^[12-14]对染料的等温吸附数据进行线性拟合, 结果如图 4、图 5 所示; 通过直线斜率和截距计算得到的热力学参

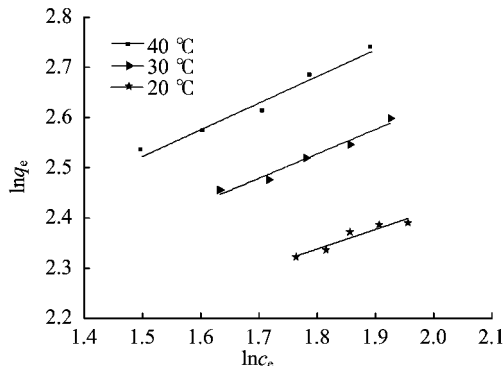


图4 Freundlich 吸附等温线

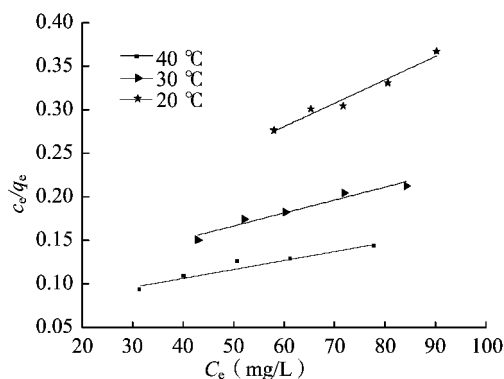


图5 Langmuir 吸附等温线

达式为:

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (3)$$

式(3)中, k_p 为颗粒内扩散速率常数 [mg/(g·min^{0.5})]。

按照上述 2 种动力学模型, 利用最小二乘法对试验数据进行线性拟合, 结果如图 3 所示; 通过直线斜率和截距计算得到的动力学参数如表 2 所示。由表 2 中各个方程拟合的线性决定系数 r^2 可知, 2 种动力学方程对活性艳蓝 KN-R 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的, 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^[10], 更真实全面地反映了染料在粉末活性炭上的吸附机理。Mckay 等认为, 当颗粒内扩散方程中的 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^[11]。由表 2 可知, 活性艳蓝 KN-R 的 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现出较好的线性关系但不通过原点, 这表明其在粉末活性炭上吸附的颗粒内扩散过程是该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。

数如表 3 所示。

(1) F 方程

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k \quad (4)$$

式(4)中, C_e 为吸附平衡时溶液的质量浓度 (mg/L); q_e 为平衡时活性炭对染料的吸附量 (mg/g); n 为浓度指数; k 为吸附平衡常数。

(2) L 方程

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (5)$$

式(5)中, b 为 Langmuir 常数; Q_m 吸附剂的最大吸附量 (mg/g), 其余同式 4

表 3 2种吸附等温方程拟合结果

温度 (℃)	F方程			L方程		
	$1/n$	k	r^2	Q_m (mg/g)	b	r^2
20	0.389 44	43 401 0	0.883 73	371 747	0.022 62	0.958 17
30	0.486 76	44 866 3	0.962 21	671 141	0.016 27	0.945 91
40	0.531 80	53 099 4	0.963 60	970 874	0.015 60	0.919 00

由以上结果可知, Freundlich 等温方程在 30~40℃时可以较吻合地描述粉末活性炭对活性艳蓝 K-NR 染料的吸附规律, 而在 20℃时拟合效果较差; Langmuir 等温方程在 3种温度下均可以较吻合地描述粉末活性炭对活性艳蓝 K-NR 染料的吸附规律。这表明该吸附在较高温度时是一个既包括物理吸附又含有化学吸附的复杂过程, 属多层吸附, 而在温度较低时为单分子层吸附。在 Langmuir 等温方程拟合中, Q_m 是吸附剂对吸附质进行单层吸附的理论吸附的最大值, 由拟合结果可知, 随着温度升高, Q_m 也增加, 可见升高温度有利于吸附的进行。在 Freundlich 等温方程拟合中, 常数 $1/n$ 和 k 常被用来表征吸附的状态。当两者数值都比较大时, 表明吸附系统吸附容量大; 反之, 吸附容量就小; 如果 2个参数各有大小, 则应另作分析^[15]。由拟合结果可知, 40℃的 k 和 $1/n$ 明显大于 30~20℃的, 30℃的 k 和 $1/n$ 明显大于 20℃的, 说明温度越高, 吸附能力越强, 这与 Langmuir 等温方程拟合的结论是一致的。

3 结论

通过扫描电子显微镜分析, 粉末活性炭吸附染料后呈现不规则层状物质, 体现了对活性艳蓝较高的吸附容量。2种动力学模型对粉末活性炭吸附活性艳蓝 KN-R 染料的行为均有较吻合的描述, 其中伪二级的拟合程度最精确, 颗粒内扩散过程是活性艳蓝 KN-R 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。粉末活性炭对活性艳蓝 K-NR 染料的吸附行为在 30~40℃时可以用 Freundlich 等温方程较吻合地描述, 在 20℃时用 Langmuir 等温方程描述更为确切。升高温度有利于吸附。

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] 张小璇, 叶李艺, 沙勇, 等. 活性炭吸附法处理染料废水 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2005, 44(4): 542-545
- [3] Walker G M, Weatherley L R. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds [J]. Water Research, 1997, 31(8): 2093-2101.
- [4] Walker G M, Weatherley L R. A simplified predictive model for biologically activated carbon fixed beds [J]. Process Biochemistry, 1997, 32(4): 327-335.
- [5] 陈颖, 唐受印, 戴友芝. 载 Ni-Cu-K 活性炭催化氧化法处理染料废水活性红 X-3B [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(2): 68-71
- [6] 刘振华, 李顺成, 安鼎年, 等. 染料废水的物化处理 [J]. 中国给水排水, 1999, 15(11): 50-53.
- [7] 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: 理学版, 2007, 42(3): 64-70
- [8] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [9] Yang X Y, Ai-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.
- [10] 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]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 278(1): 18-25
- [11] 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
- [12] Chu H C, Chen K M. Reuse of activated sludge biomass II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass [J]. Process Biochem, 2002, 37(10): 1129-1134.
- [13] 陈勇生, 黄国兰, 庄源益, 等. 盐泽螺旋藻对染料的吸附性能研究 [J]. 环境化学, 1998, 17(5): 439-443
- [14] Aksu Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge equilibrium and kinetic modeling [J]. Biochem Eng, 2001, 7(1): 79-84
- [15] 蒋礼源, 刘绍根, 王国明. 活性污泥与灭火污泥的吸附性能比较 [J]. 工业用水与废水, 2007, 38(5): 42-45.