

硝基苯在两种吸附剂上的吸附特性研究

葛士建^{1,2}, 彭永臻¹, 李小玥², 周岩梅²

(1 北京工业大学 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124; 2 北京交通大学 土木建筑工程学院, 北京 100044)

摘要: 硝基苯作为持久性有机污染物, 对自然水体的危害日益严重, 研究硝基苯的去除方法至关重要。以碳纳米管和活性炭为吸附剂, 对比研究了两种吸附剂对硝基苯的吸附动力学特性, 并用多种模拟方程进行拟合。结果表明, 碳纳米管和活性炭对硝基苯的吸附过程均经历了快速吸附期、减速吸附期、平衡吸附期这 3 个阶段; 碳纳米管的吸附速率大于活性炭, 而饱和吸附量却远小于活性炭; 准二级速率方程和 Langmuir 吸附等温方程能较好地拟合试验数据, 说明这两种吸附剂对硝基苯的吸附更接近于单分子层吸附。

关键词: 硝基苯; 碳纳米管; 活性炭; 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)13-0064-04

Adsorption Characteristics of Nitrobenzene on Two Adsorbents

GE Shi-jian^{1,2}, PENG Yong-zhen¹, LI Xiaoyue², ZHOU Yan-mei²

(1 Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124 China; 2 School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044 China)

Abstract As one of persistent organic pollutants, the harm of nitrobenzene to natural water bodies is increasingly serious. The research on methods for nitrobenzene removal is of the utmost importance. Taking carbon nanotube (CNT) and activated carbon as adsorbents, the adsorption kinetics of nitrobenzene on two types of adsorbents were compared and fitted using several simulation equations. The results show that both the adsorption processes of nitrobenzene on two types of adsorbents consist of three stages, including rapid adsorption stage, reductive adsorption stage and equilibrium adsorption stage. The adsorption velocity on CNT is faster than that on activated carbon, however its saturated adsorption capacity is lower. Pseudo second order equation and Langmuir isotherm equation can fit both the experimental data very well. It indicates that both the adsorption processes are closer to monolayer adsorptions.

Key words nitrobenzene; carbon nanotube; activated carbon; adsorption kinetics; adsorption isotherm

随着工业废水不断向自然水体排放, 作为炸药、农药等化工产品的生产原料和中间产物, 硝基苯已

大量存在于水环境^[1]。因此, 如何减轻和消除这类有机物对环境的污染越来越引起人们的重视。2005

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07317-007-105); 北京市科技计划项目 (D07050601500000); 北京交通大学大学生创新性实验项目 (X305)

年吉林化工厂的爆炸事故再次引起国内外学者对去除水体中硝基苯的关注。目前去除硝基苯的方法主要有吸附法、生物降解法和氧化法等, 其中以吸附法为主要方法。刘转年、宋艳宇、刘志生、任广军、刘守新等分别研究了沸石分子筛(MCM-41)、湿地土壤、炭化稻壳、柱撑膨润土、HNO₃ 氧化改性活性炭等吸附剂对水体中硝基苯的吸附特性及影响因素^[2-6], 但在相同条件下对不同吸附剂吸附硝基苯的特性进行比较还较少。笔者对比研究了粉末活性炭和多壁碳纳米管对硝基苯的吸附效果, 并探讨了硝基苯在两种吸附剂上的吸附机理, 为实际自然水体中硝基苯的吸附去除提供了基础数据。

1 材料和方法

1.1 试验仪器

高效液相色谱仪(C18反向流动柱), TDL-40B 型台式离心机, SHA-CA 型水浴恒温振荡器, KQ-100B 型超声波清洗器, 电子天平, 101-2B 型电热鼓风干燥箱, Zetasizer-2000 型 Zeta 电位测定仪, mastersizer-2000 型激光粒度测定仪, S-3000N 型扫描电子显微镜。

1.2 硝基苯特性

试验采用分析纯硝基苯(C₆H₅NO₂, 相对分子质量为 123.11), 其为淡黄色、透明、油状液体, 有苦杏仁味, 20-25℃时的溶解度分别为 1.9-2.1 g/L, 熔点、沸点、闪点分别为 5.85-210.9-88℃, 44.4℃时的蒸汽压为 0.13 kPa 辛醇-水分配系数(K_{OW})为 1.85 危险标记为 14(剧毒品)。

1.3 硝基苯溶液标准曲线

高效液相色谱工作条件: 流动相为甲醇水溶液(体积比为 3:7), 流速为 1 mL/min, 进样量为 10 μL, 柱温为 20℃, 检测波长为 262 nm。

将硝基苯标准溶液稀释成梯度浓度, 分别于高效液相色谱仪上进行测定。然后以吸收峰面积为横坐标、硝基苯浓度为纵坐标绘制标准曲线。

1.4 吸附试验

采用批量平衡法在 50 mL 的磨口三角瓶中分别加入 10 mL 不同浓度的硝基苯饱和溶液, 再加入 50 mg 碳纳米管或 5 mg 粉末活性炭, 迅速盖上瓶塞并用封口膜密封以防止挥发, 常温下振荡 24 h 后, 以 4 000 r/min 离心后取上层清液, 用高效液相色谱仪测定硝基苯浓度, 确定其平衡浓度, 根据起始浓度与平衡浓度之差计算吸附量, 即 $q = V(C_0 - C_e) / m$, 其

中 q 为吸附量, mg/g V 为溶液体积, L; C_0 为硝基苯初始浓度, mg/L; C_e 为硝基苯平衡浓度, mg/L; m 为碳纳米管(或活性炭)的质量, g

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管与活性炭样品

试验用碳纳米管的外径为 30~60 nm、管长为 5 mm、纯度 > 85%、灰分含量 < 5%、Zeta 电位为 1.0 mV; 活性炭的粒径为 5~100 μm, 干燥失重为 10%、灼烧残渣(以硫酸盐计)为 0.1%、硫化物(以硫酸盐计)为 0.1%、Zeta 电位为 -21.5 mV。由碳纳米管和活性炭的电镜扫描结果可知, 碳纳米管呈纤维丝状, 相互缠绕, 弯曲存在; 活性炭为多孔性结构, 有较大的比表面积。

2.2 两种吸附剂的吸附动力学特性

表 1 列出了碳纳米管和活性炭吸附硝基苯的动力学参数。可知, 二者对硝基苯的吸附均经历了快速吸附期、减速吸附期和平衡吸附期 3 个阶段。其中, 0~30 min 是快速吸附期, 硝基苯浓度下降很快, 这期间碳纳米管和活性炭对硝基苯的吸附能力可发挥 80% 左右; 30~240 min 为减速吸附期, 这期间吸附速率逐渐变慢, 至 240 min 时两种吸附剂对硝基苯的吸附能力可发挥 90% 以上; 240 min 以后是平衡吸附期, 硝基苯浓度随时间的延长变化不大。

表 1 碳纳米管和活性炭吸附硝基苯的动力学特性

Tab 1 Adsorption kinetics properties of nitrobenzene on CNTs and activated carbons

时间 /min	碳纳米管			活性炭		
	投量 /mg	剩余硝基苯浓度 / (mg·L ⁻¹)	吸附量 / (mg·g ⁻¹)	投量 /mg	剩余硝基苯浓度 / (mg·L ⁻¹)	吸附量 / (mg·g ⁻¹)
1	50.0	244.3	20.5	4.95	207.2	282.4
5	50.2	213.1	26.7	5.02	200.0	293.9
10	49.8	207.3	27.9	4.95	198.4	294.2
30	50.2	204.9	28.4	5.03	198.1	299.9
60	49.8	194.9	30.4	4.97	195.7	302.5
120	50.3	189.5	31.4	5.01	195.1	306.9
240	50.0	189.5	31.8	4.95	195.0	306.9
480	49.9	190.3	31.9	4.95	194.9	307.2
720	50.0	188.7	31.6	4.95	194.8	307.1

以碳纳米管为吸附剂时, 吸附剂投量取 50 mg 左右。随着吸附时间的延长, 剩余硝基苯浓度从 1 min 时的 244.3 mg/L 减少到 720 min 时的 188.7 mg/L, 吸附量从 20.5 mg/L 增加到 31.6 mg/L。碳纳米管由类石墨微晶构成, 呈管状结构, 由于其在径

向空间尺寸的限制,在 0~ 30 m in 内,硝基苯通过分子间作用力、疏水力和静电力被迅速吸附到碳纳米管的外壁上,使得吸附量迅速增加;随着反应的进行,碳纳米管外壁的吸附接近饱和,吸附主要由硝基苯从碳纳米管外壁向内壁的扩散过程控制,因此吸附量急剧下降,直至吸附平衡。

以活性炭为吸附剂时,吸附剂的投量约为 5 mg 其在 10 m in 内即结束了快速吸附,吸附量达到 294 2 mg /g 之后吸附速率逐渐下降。在快速吸附期,活性炭对硝基苯的吸附量随吸附时间的延长而迅速增加,溶液中新形成的活性炭 /溶液界面偏离平衡状态的程度很大,即活性炭表面的剩余力很多,有从周围的介质中捕获其他的物质离子使平衡力场得到补偿、使表面吉布斯函数降低的趋势。随吸附过程的进行,活性炭表面较易吸附的疏水位点逐渐被硝基苯占据,硝基苯开始向活性炭内部扩散,进入活性炭内部不易吸附的疏水位点,表面的剩余力相对减小,过程进行的推动力逐渐减小,吸附速度开始减缓,进入减速吸附阶段;当吸附时间达到 240 m in 后,固液相质量浓度基本保持稳定,吸附量不再随时间的延长而增大,表明已达到平衡吸附阶段。

对表 1 中的吸附动力学数据分别进行 Lagergren 一级速率方程和准二级速率方程的线性拟合,结果见表 2。

表 2 两种吸附剂吸附硝基苯的反应速率方程参数
Tab 2 Parameters of reaction velocity equations for adsorption of nitrobenzene on two adsorbents

项 目	Lagergren 一级速率方程			准二级速率方程		
	拟合方程	$K_{ad} / \text{m in}^{-1}$	R^2	拟合方程	$K' / (\text{g}^{\bullet} \text{mg}^{-1} \bullet \text{m in}^{-1})$	R^2
碳纳 米管	$y = -0.014x + 1.237$	0.027 6	0.956	$y = 0.031x + 0.044$	0.010 9	0.999
活性 炭	$y = -0.012x + 0.852$	0.082 2	0.963	$y = 0.003x + 0.001$	0.004 5	1.000

由表 2 可知,采用准二级速率方程拟合的相关系数 R^2 均大于 Lagergren 一级速率方程的,这说明准二级速率方程能更好地描述碳纳米管和活性炭对硝基苯的吸附过程。准二级速率方程通常用于描述快慢两步骤反应过程,这也证明两种吸附剂对硝基苯的吸附是双速过程。从 K' (准二级吸附速率常数)值来看,虽然活性炭的吸附量大于碳纳米管,但是碳纳米管的吸附速率是活性炭的 2 倍多。同时,

准二级速率方程也进一步表明这两种吸附剂对硝基苯的吸附分为两步完成: 第一步为硝基苯在溶液中向吸附剂表面扩散并吸附的过程,这一过程的吸附速度快;第二步为硝基苯进入碳纳米管内壁或者活性炭的中孔和微孔,与吸附剂内部吸附位点相结合的过程,这一过程的吸附速度慢。

2.3 两种吸附剂的等温吸附

碳纳米管和活性炭在不同硝基苯初始浓度下达到吸附平衡时,吸附量及吸附率见表 3。可知,随着水相中硝基苯初始浓度的增大,两种吸附剂对硝基苯的吸附量增大、吸附率下降。在低初始浓度区,吸附量增加的速率较快,活性炭的吸附量略大于碳纳米管;而在高初始浓度 (> 400 mg /L) 区,两种吸附剂的吸附量增幅减小,趋于吸附平衡,此时活性炭对硝基苯的吸附量高达 310 mg /g 是碳纳米管的 6 倍多。因此在低浓度区,硝基苯初始浓度是活性炭吸附量的限制因素,当初始浓度 > 344. 6 mg /L 时才能充分体现出活性炭的吸附能力。

表 3 两种吸附剂对硝基苯的等温吸附特性
Tab 3 Isothermal adsorption properties of nitrobenzene on two adsorbents

硝基苯初 始浓度 / (mg • L ⁻¹)	碳纳米管			活性炭		
	平衡浓度 / (mg • L ⁻¹)	吸附量 / (mg • g ⁻¹)	吸附 率 /%	平衡浓度 / (mg • L ⁻¹)	吸附量 / (mg • g ⁻¹)	吸附 率 /%
23. 8	8. 0	3. 2	66. 3	0. 5	9. 1	97. 7
92. 3	30. 8	12. 2	66. 7	1. 4	16. 7	98. 4
173. 4	84. 2	17. 9	51. 5	1. 5	38. 2	99. 1
344. 6	202. 5	28. 4	41. 3	66. 6	236. 9	80. 7
514. 4	354. 6	32. 0	31. 1	158. 7	309. 3	69. 1
814. 7	605. 6	41. 8	25. 7	378. 9	309. 1	53. 5
982. 8	751. 9	46. 3	23. 5	530. 4	315. 9	46. 0
1 157. 7	886. 2	54. 2	23. 5	714. 4	318. 1	38. 3
1 301. 6	1 025. 2	54. 9	21. 2	1 089. 2	321. 0	16. 3

此外,碳纳米管对硝基苯的饱和吸附量约为 50 mg /g 而活性炭的饱和吸附量 > 300 mg /g 这充分证明了活性炭对硝基苯的吸附能力强于碳纳米管。这是因为,硝基苯呈三叶草或环状结构,直径为 (0. 33 ± 0. 02) nm,分子高度为 (0. 14 ± 0. 01) nm,而活性炭较大的比表面积以及合适数量的中孔结构有利于硝基苯分子扩散至吸附位点^[7- 9],因此活性炭对硝基苯的吸附量较高。

采用改进的 Langmuir 和 Freundlich 等温式对上述吸附等温数据进行拟合,见公式 (1)、(2)。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m a_L C_e} \tag{1}$$
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{2}$$

式中 q_e ——平衡吸附量, mg/g
 C_e ——平衡浓度, mg/L
 X_m ——最大吸附量, mg/g
 a_L ——常数, L/mg
 K_F, n ——常数, K_F 表示吸附能力的大小, 其值越大则吸附能力越大; n 与吸附推动力的强弱有关, n 越大则吸附强度越大

拟合结果见表 4。可知, Langmuir 等温式较 Freundlich 等温式更适于描述硝基苯在碳纳米管和活性炭上的吸附。Langmuir 等温式通常用于描述单层均相吸附现象, 试验中碳纳米管和活性炭的饱和吸附量与吸附等温线得出的数值基本一致, 可见碳纳米管和活性炭吸附硝基苯主要是表面的单层吸附, 并且在较短时间内即达到吸附平衡。

表 4 两种吸附剂吸附硝基苯的等温吸附参数

Tab 4 Isothermal adsorption parameters of nitrobenzene on two adsorbents

项 目		碳纳米管	活性炭
Langmuir 方程	$X_m/(mg \cdot g^{-1})$	49.04	323.6
	$a_L/(L \cdot mg^{-1})$	0.0087	0.053
	R^2	0.995	0.955
Freundlich 方程	$K_F/[g \cdot L^{1/n} \cdot mg^{(1-1/n)}]$	1.397	19.14
	n	1.844	2.157
	R^2	0.957	0.923

碳纳米管有两种不同吸附能量的吸附位点(外壁和内壁), 在内壁上的吸附需要克服纳米级孔洞的空间限制, 因此吸附后期的反应速率非常缓慢。活性炭由石墨微晶和无定形碳组成, 其 Zeta 电位为 -21.5 mV, 水溶液中活性炭表面带有负电, 硝基苯虽属非极性物质, 但其所带硝基(-NO₂)是一强吸电子基团, 硝基苯表现为弱的负电性, 随着吸附的进行, 硝基苯分子逐渐占据了活性炭表面的吸附位点, 快速吸附转变成减速吸附, 硝基苯进入活性炭中孔和微孔, 与活性炭内部吸附位点结合, 吸附速度减慢。因此, 碳纳米管(活性炭)对硝基苯的吸附能力主要由外壁(表面)的吸附量决定。

3 结论

① 试验条件下, 在 30 min 的吸附时间内, 碳

纳米管和活性炭对硝基苯具有很快的吸附速率, 之后吸附量随吸附时间的变化趋于平缓。
② 活性炭对硝基苯的饱和吸附量 > 300 mg/g 是碳纳米管的 6 倍多。
③ 准二级速率方程能较好地描述碳纳米管和活性炭对硝基苯的吸附反应, 且碳纳米管吸附速率大于活性炭。
④ Langmuir 模型可以较好地拟合两种吸附剂的吸附行为, 硝基苯在吸附剂表面的吸附更接近于单分子层吸附。
⑤ 碳纳米管(活性炭)对硝基苯的吸附能力主要由其外壁(表面)的吸附量决定, 碳纳米管(活性炭)的内壁(内部)对吸附贡献较小。

参考文献:

[1] Qin Q, Dong M, a Jun, Liu K. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41[J]. J Colloid Interface Sci 2007, 315(1): 80- 86
[2] 刘转年, 周安宁, 金奇庭. 新型煤基吸附剂吸附硝基苯的机理研究[J]. 煤炭转化, 2006, 29(1): 73- 76
[3] 宋艳宇, 宋长春, 柴俊海, 等. 湿地土壤对硝基苯的吸附-解吸作用[J]. 环境科学学报, 2009, 29(1): 140- 145.
[4] 刘志生, 尹军, 张立国, 等. 炭化稻壳吸附去除水中硝基苯的试验[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 190- 192
[5] 任广军, 翟玉春, 宋恩军, 等. 水中硝基苯在柱撑膨润土上的吸附行为[J]. 化工学报, 2004, 55(11): 1833- 1836
[6] 刘守新, 陈曦, 张显权. 活性炭孔结构和表面化学性质对吸附硝基苯的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1192- 1196
[7] Vilheanas F, Pereira M F R, Orfao J J M, et al. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons[J]. J Colloid Interface Sci 2006, 293(1): 128- 136
[8] Yin C Y, Aroua M K, Daud W M A W, et al. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions[J]. Sep Purif Technol 2007, 52(3): 403- 415.
[9] Salame I, Bando sz T J. Surface chemistry of activated carbons combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations[J]. J Colloid Interface Sci 2001, 240(1): 252- 258

E-mail: geshijian1221@126.com
收稿日期: 2010-01-12