

文章编号: 1007-8827(2008)04-0326-05

活性竹炭对苯酚的吸附动力学

朱江涛¹, 黄正宏^{1,2}, 康飞宇¹, 傅金和³, 岳永德³

(1. 清华大学材料科学与工程系 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084;

2. 中国科学院炭材料重点实验室 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

3. 国际竹藤网络中心, 北京 100102)

摘 要: 研究了 30℃ 下活性竹炭对苯酚溶液的吸附动力学, 考察了苯酚初始浓度和吸附剂粒径的影响, 并用三种动力学模型进行了拟合。结果表明: 活性竹炭对苯酚的吸附动力学过程可以用准二级模型进行很好的描述, 拟合所得的初始吸附速率随着苯酚浓度的增加和竹炭粒径的减小而提高。颗粒内扩散模型分析表明, 活性竹炭对苯酚溶液的吸附过程中, 颗粒内扩散为主要速率控制步骤。

关键词: 活性竹炭; 苯酚; 吸附动力学

中图分类号: TQ 424.1

文献标识码: A

1 前言

竹子生长迅速, 成材很快, 是木材短缺情况下的主要替代性资源。竹材经过高温热解得到竹炭, 是对竹材资源的有效利用, 是竹材工业化应用的一个发展方向, 并将使全竹利用成为可能^[1]。竹材具有特殊的孔隙构造, 经过高温热处理形成的竹炭继承了其原有的大孔隙结构特征, 孔径主要分布在 0.55 μm ~ 5.5 μm 之间^[2]。以竹炭为模板, 采用熔融 Si 渗透技术制得的 SiC 陶瓷材料也可以继承竹材的这种结构特征^[3]。而竹炭经过活化处理后, 孔隙结构更为发达, 对水中有毒有害的无机离子^[4]或有机物^[5]具有较高的吸附能力。

苯酚是工业有机废水中最常见的成分, 一般用活性炭为吸附剂来进行处理。有文献报道, 可将炭吸附和催化氧化^[6]或者和光催化^[7]相结合去除苯酚; 作为近年来广泛关注的一种生物质炭材料, 竹炭对苯酚也具有较高的吸附容量^[8,9], 是一种处理各种有机废水的备选材料。本文主要报道室温下活性竹炭对苯酚溶液的吸附动力学研究, 着重考察了活性竹炭的粒径、苯酚溶液浓度的影响, 并用三种动力学模型进行了分析。

2 实验

将活性竹炭 (浙江卖炭翁公司生产, 比表面积

为 1120 m²/g 灰分的质量分数为 2.5%, 孔容积为 0.538 cm³/g) 用去离子水反复清洗, 干燥后破碎到一定的粒度备用。

用锥形瓶盛装一定浓度 200 mL 的苯酚溶液, 放置于带有磁力搅拌的恒温水浴中, 设定温度为 30℃。然后加入活性竹炭 0.300 g 用保鲜膜封口。从竹炭接触溶液的瞬间开始计时, 每隔一段时间用注射器抽取活性竹炭和苯酚的混和物, 用微孔滤膜过滤, 采用分光光度计 (TU-1800, 北京普析通用有限公司) 测定滤液浓度。

3 结果与讨论

3.1 吸附动力学模型

溶液中的吸附是一个较复杂的过程, 吸附质从液相中被吸附到吸附剂颗粒中, 可以分为吸附剂周围流体界膜中吸附质的迁移 (即外扩散)、吸附剂颗粒内扩散和吸附剂内的吸附反应等几个过程^[10]。其中颗粒内扩散又可以分为吸附质在细孔内的扩散 (细孔扩散) 和细孔表面进行的二次扩散 (孔表面扩散)。为了设计高效的吸附系统, 吸附动力学和传质过程的分析非常重要。对于溶液中的物理吸附过程, 常采用准一级和准二级速率方程来描述和分析溶液中的动力学过程^[11]。

准一级速率方程如下^[12]:

收稿日期: 2007-02-11; 修回日期: 2008-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50672046); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 课题 (9732004CB720601)。

通讯作者: 黄正宏, 博士, 副研究员, E-mail: zhhuang@tsinghua.edu.cn

作者简介: 朱江涛 (1981-), 男, 河南鹿邑人, 硕士研究生, 主要从事竹炭材料研究。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_\infty - q_t), \quad (1)$$

q_t 表示 t 时刻的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_∞ 表示准一级模型的平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 为准一级模型的吸附平衡速率常数 ($1/\text{min}$)。考虑边界条件: $t=0$ 时, $q_t=0$; $t=t$ 时, $q_t=q_t$, 对 (1) 式积分可得:

$$\ln(q_\infty - q_t) = \ln q_\infty - k_1 t. \quad (2)$$

准二级速率方程如下^[11]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_\infty - q_t)^2, \quad (3)$$

q_∞ 表示准二级模型的平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_2 是准二级模型的吸附平衡速率常数 ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m} \cdot \text{in})^{-1}$)。同样进行积分, 并经过变换可以得到:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_\infty^2} + \frac{1}{q_\infty} t. \quad (4)$$

由方程 (3) 可知吸附初始时速率为 $h = k_2 q_\infty^2$ 。

准一级和准二级速率方程无法分析扩散机理, 可以用颗粒内扩散模型, 其方程式如下^[13]:

$$q_t = k_i t^{0.5}, \quad (5)$$

其中, k_i 是颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-0.5}$), 和颗粒的扩散系数有关。

3.2 苯酚初始浓度对吸附动力学的影响

图 1 是粒度在 $80 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 之间的活性竹炭对不同初始浓度苯酚的吸附动力学曲线。可见, 对于 $50 \text{mg/L} \sim 500 \text{mg/L}$ 浓度的苯酚, 活性竹炭表现出了相近的吸附动力学行为: 在初始的 10min 吸附速度很快, 苯酚吸附量很快上升, 以后趋于平缓。另外, 苯酚的初始浓度越高, 平衡吸附容量越高。

采用准一级和准二级速率方程对不同苯酚浓度的吸附动力学曲线进行了分析。图 2 是准一级速率方程积分式的拟合曲线, 可见基本没有线性; 图 3 是用准二级模型的积分式 (式 (4)) 进行拟合的曲线, 可见具有非常好的线性, 所有曲线拟合的相关系数都为 1.00, 拟合参数见表 1。由此可见, 准二级速率方程可以用于描述不同浓度苯酚的吸附动力学, 并可以得到平衡吸附容量和初始吸附速率。随着苯酚初始浓度 C_0 的增加, 初始吸附速率增大, 但在 500mg/L 高浓度下又有所减小。而吸附平衡速率常数 k_2 随着初始浓度的增加而减小。

用颗粒内扩散模型对吸附动力学曲线进行拟合后可以分为三段, 前两段分别对应于外扩散和颗粒内扩散^[14]。利用颗粒内扩散模型对不同苯酚浓度的吸附动力学曲线进行了分析 (见图 4), 可见低浓度的曲线具有明显的三段特征。从拟合的外扩散和

颗粒内扩散速率常数看 (见表 1), 外扩散进行得很快, 升高浓度有利于外扩散的进行。而颗粒内扩散占据主要的速率控制地位。

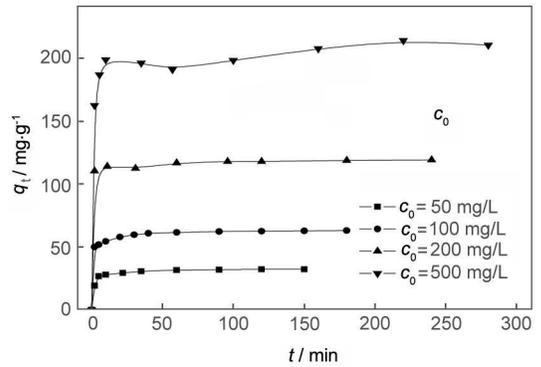


图 1 不同初始浓度的苯酚吸附动力学曲线

Fig. 1 Uptake of phenol with different initial concentrations versus time for adsorption kinetics

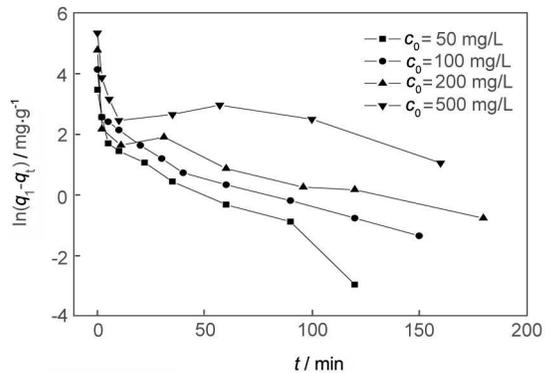


图 2 不同初始浓度苯酚吸附的 $\ln(q_t - q_\infty) \sim t$ 曲线

Fig. 2 Plots of $\ln(q_t - q_\infty)$ versus time t for uptake of phenol with different initial concentrations

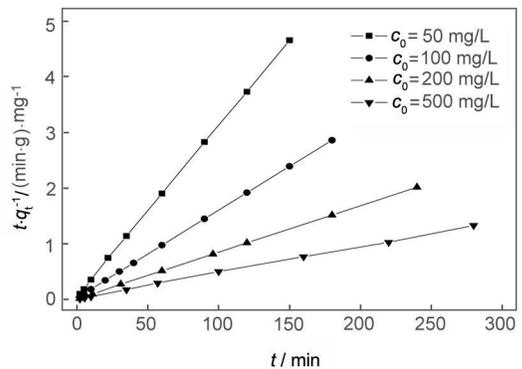


图 3 不同初始浓度苯酚吸附的 $t/q_t \sim t$ 曲线

Fig. 3 Plots of t/q_t versus time t for uptake of phenol with different initial concentrations

表 1 不同初始浓度的苯酚吸附动力学曲线的拟合参数

Table 1 Fitting parameters for phenol with different initial concentrations

$c_0 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$k_0 / \text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m in})^{-1}$	$h / \text{m g} \cdot (\text{g} \cdot \text{m in})^{-1}$	$q_e / \text{m g} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_i / \text{m g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{m in}^{-0.5}$	
				exter	intra
50	0.0175	18.50	32.53	12.11	1.04
100	0.0107	42.81	63.25	35.27	2.61
200	0.0080	113.90	119.33	77.93	0.82
500	0.0018	79.30	212.31	82.46	

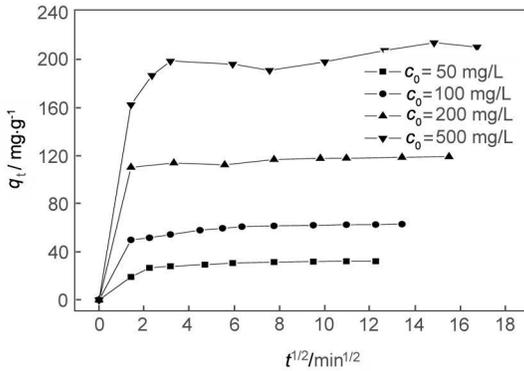


图 4 不同初始浓度苯酚吸附的 $q_t \sim t^{1/2}$ 曲线

Fig 4 Plots of q_t versus $t^{1/2}$ for uptake of phenol with different initial concentrations

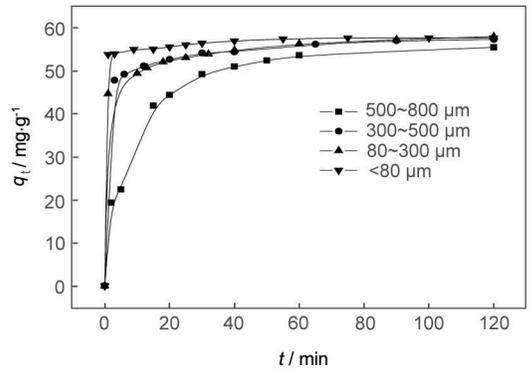


图 5 不同粒度的活性炭的苯酚吸附动力学曲线

Fig 5 Uptake of phenol on activated bamboo charcoal with different sizes versus time for adsorption kinetics

3.3 吸附剂粒度对吸附动力学的影响

图 5 是不同粒度的活性竹炭对 0.1 g/L 苯酚的吸附动力学曲线。可见,不同粒度的活性竹炭展现了相似的吸附动力学特征:在初始的一段时间,吸附速度很快,苯酚吸附量很快上升,以后趋于平缓。随着粒度的减小,吸附速率发生转变的时间随着变短,分别为 44 min、10 min、3 min、1 min;而且随着粒度的减小到达平衡所用的时间也变短。另外,三种较小粒径活性竹炭的吸附平衡容量很相近,而粒度为 500 μm ~ 800 μm 的活性竹炭的平衡吸附容量略小。

采用准二级速率方程对不同粒度活性竹炭的苯酚吸附动力学曲线进行拟合(见图 6),拟合参数见表 2。可见,随着粒度的减小,活性竹炭和吸附质分子的接触面增加,初始吸附速率增大。而且随着活性竹炭粒度的减小,平衡速率常数 k_0 也逐渐增大,表明更易达到吸附平衡。

利用颗粒内扩散模型对不同粒度活性竹炭的苯酚吸附动力学曲线进行拟合(见图 7)。可见小粒度吸附剂的曲线具有明显的三段特征,粒径越小外扩散越易进行。粒度较大(500 μm ~ 800 μm)时,活性竹炭和吸附质分子的接触面小,外扩散难进行。从前两段拟合的参数看(见表 2),颗粒内扩散为主要

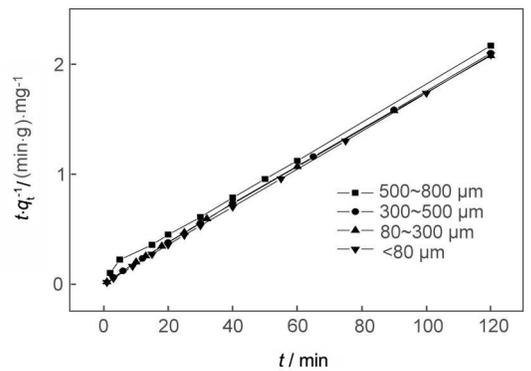


图 6 不同粒度的活性竹炭对苯酚吸附的 $t/q_t \sim t$ 曲线

Fig 6 Plots of t/q_t versus time t for uptake of phenol on activated bamboo charcoal with different sizes

速率控制步骤,且粒径越小,这种控制作用越强。

4 结论

室温下活性竹炭对苯酚溶液有优异的吸附动力学行为。对于 50 mg/L ~ 500 mg/L 浓度的苯酚,活性竹炭的初始吸附速率很快,在初始的 10 min 苯酚的吸附量急剧上升,以后趋于平缓。但是随着粒度的增加,吸附速率发生转变的时间随着延长。活性

表 2 不同粒度的活性炭对苯酚吸附动力学曲线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters for phenol adsorption on activated bamboo charcoal with different sizes

granularity D/ μm	$k_2 / \text{g} \cdot (\text{m g} \cdot \text{m in})^{-1}$	$h / \text{m g} \cdot (\text{g} \cdot \text{m in})^{-1}$	$q_e / \text{m g} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_i / \text{m g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{m in}^{-0.5}$	
				exter	intra
500-800	0.0027	9.41	59.03	10.47	4.58
300-500	0.0083	28.48	58.58	27.54	1.78
80-300	0.0088	29.89	58.28	44.55	2.29
<80	0.0309	103.37	57.84	53.67	0.51

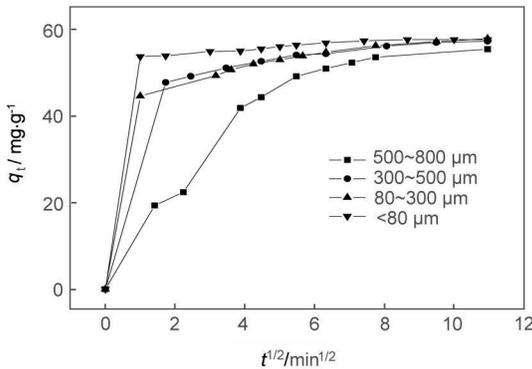


图 7 不同粒度的活性炭对苯酚吸附的 $q_t \sim t^{1/2}$ 曲线

Fig. 7 Plots of q_t versus $t^{1/2}$ for uptake of phenol on activated bamboo charcoal with different sizes

竹炭对苯酚的吸附动力学过程可以用准二级模型进行很好的描述, 拟合所得的初始吸附速率随着苯酚浓度的增加和竹炭粒径的减小而提高。经过颗粒内扩散模型分析表明, 活性炭对苯酚溶液的吸附过程中, 颗粒内扩散为主要速率控制步骤, 且粒径越小, 这种控制作用越强。

参考文献

[1] 姜树海, 张齐生, 蒋身学. 竹炭材料的有效利用理论与应用研究进展 [J]. 东北林业大学学报, 2002, **30**(4): 53-56.
(JIANG Shu-hai ZHANG Qi-sheng JIANG Shen-xue Research progress of the theory and application for effective utilization of bamboo charcoal [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2002, **30**(4): 53-56.)

[2] 江泽慧, 张东升, 费本华, 等. 炭化温度对竹炭微观结构及电性能的影响 [J]. 新型炭材料, 2004, **19**(4): 249-253.
(JIANG Ze-hui ZHANG Dong-sheng FEI Ben-hua et al Effects of carbonization temperature on the microstructure and electrical conductivity of bamboo charcoal [J]. New Carbon Materials 2004, **19**(4): 249-253.)

[3] 江泽慧, 任海青, 费本华, 等. 竹炭及 S/C 陶瓷材料的结构与性能 [J]. 新型炭材料, 2006, **21**(1): 1-8.
(JIANG Ze-hui REN Hai-qing FEI Ben-hua et al. The micro-structure and properties of charcoal and S/C ceramics derived from bamboo [J]. New Carbon Materials 2006, **21**(1): 1-8.)

[4] 木冠南, 杨中民, 杨春芬. 竹制活性炭自水溶液中吸附镧(III)离子的研究 [J]. 林产化学与工业, 1994, **14**(1): 61-65.
(MU Guan-nan YANG Zhong-min YANG Chun-fen Adsorption of lanthanum(III) ion in aqueous solution by activated carbon made from bamboo [J]. Chemistry and Industry of Forest Products 1994, **14**(1): 61-65.)

[5] Bhattacharyya K G, Samanta N. Colour removal from pulp and paper mill effluent using waste products [J]. Indian Journal of Chemical Technology, 1997, **4**(5): 237-242.

[6] 赵江红, 刘振宇. 载体炭对 CuO/AC(F)催化吸附剂干法催化氧化苯酚的影响 [J]. 新型炭材料, 2005, **20**(2): 115-121.
(ZHAO Jiang-hong LIU Zhen-yu Effect of carbon support on CuO/AC(F) catalysts sorbents used for catalytic dry oxidation of phenol [J]. New Carbon Materials 2005, **20**(2): 115-121)

[7] YUAN Ru-sheng ZHENG Jing-tang GUAN Rong-bo et al Immobilization of TlO_2 on microporous activated carbon fibers and their photodegradation performance for phenol [J]. New Carbon Materials 2005, **20**(1): 45-50.
(员汝胜, 郑经堂, 关蓉波, 等. TlO_2 在微孔型活性炭纤维上的固载及其对苯酚的光催化降解 [J]. 新型炭材料, 2005, **20**(1): 45-50.)

[8] 叶桂足, 陈清松, 赖寿莲. 竹炭对水溶液中苯酚的吸附性能研究 [J]. 林产化学与工业, 2005, **25**: 139-142.
(YE Gui-zu CHEN Qing-song LAI Shou-lian Study on adsorption performance of bamboo charcoal for phenol in aqueous solution [J]. Chemist and Industry of Forest Products 2005, **25**: 139-142.)

[9] 王秀芳, 张会平, 肖新颜, 等. 苯酚在竹炭上的吸附平衡和动力学研究 [J]. 功能材料, 2005, **36**(5): 746-749.
(WANG Xiu-fang ZHANG Hui-ping XIAO Xin-yan et al Adsorption equilibrium and dynamics of phenol on bamboo charcoals [J]. Functional Materials 2005, **36**(5): 746-749.)

[10] 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计 [M]. 鹿政理, 译. 北京: 化学工业出版社, 1983.
(北川浩, 铃木谦一郎. The Fundamentals and Design for Adsorption [M]. LU Zheng-li (translation). Beijing: Chemical Industry Press 1983.)

[11] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, **34**: 451-465.

[12] Wu F C, Tseng R L, Hu C C. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons [J]. Microporous and Mesoporous Materials 2005, **80**: 95-106.

[13] Ho Y S, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solutions by wood[J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1998, **76**: 183-191.

[14] Kumar S, Upadhaya S N, Upadhaya Y D. Removal of phenols by adsorption on fly ash[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1987, **37**: 281-290.

Adsorption kinetics of activated bamboo charcoal for phenol

ZHU Jiang-tao¹, HUANG Zheng-hong^{1,2}, KANG Fei-yu¹, FU Jin-he³, YUE Yong-de³

(1. Lab of Advanced Materials Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Key Laboratory of Carbon Materials Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi 030001, China;

3. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract Dynamic adsorption of phenol at 30°C on activated bamboo charcoal was investigated. Effects of phenol initial concentration and adsorbent size on kinetics were discussed. Three models were used to study the adsorption kinetics. It was found that a pseudo-second-order equation provided the best correlation to the data. The initial adsorption rates derived from the model increased with concentration and decreased with size. An intraparticle diffusion was the rate-controlling step for the adsorption of phenol on activated bamboo charcoal.

Keywords Activated bamboo charcoal; Phenol; Adsorption kinetics

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (50672046); National Key Fundamental Research and Development Program of China (973 Program) (9732004CB720601).

Corresponding author: HUANG Zheng-hong, Associate Professor, E-mail: zhhuang@tsinghua.edu.cn

Author introduction: Zhu Jiang-tao (1981-), male, Master Student, engaged in research of bamboo charcoal.

纳 米 炭 粉

上海海诺炭业有限公司是专业生产超细炭粉的厂家,在大别山区投资建造 80 门炭窑,采用日本图纸和技术专业烧制高温竹炭,脩长炭,导电炭,木炭,椰壳活性炭。并在上海青浦工业园区建有微米炭粉和纳米炭粉生产线,利用军工设备和技术专业生产超细竹炭粉,木炭粉,导电炭粉,活性炭粉,脩长炭粉,橡木白炭粉。产品经英国马尔文激光粒度仪和德国新帕泰克纳米粒度仪检测,平均粒径达 2 μm,最细可达 20 纳米,广泛用于军工,化工,纺丝,食品,塑胶,涂料,油漆油墨,电池电容,环保,功能性材料等。纳米竹炭粉和纳米竹炭浆用于粘胶,丙纶,涤纶等短丝和长丝的生产。

我公司生产的超细炭粉,具有强大的比表面积和吸附性,导电性强,活化性高,易分散,和树脂相容性好,碘吸附值大于 1260 mg/g,亚蓝大于 260 mg/g,比表面积 1400 m²/g~3200 m²/g,负离子浓度 7150 个/cm³,远红外线发射率 92%,导电率 0.2 Ω。

我公司座落在上海青浦工业园区,有自营进出口权和自主知识产权,是国家特种超细粉体工程技术中心上海超细炭粉产业化实验基地。

主要产品

- 一. 2000 目 ~12500 目导电炭粉,纳米导电炭粉,纳米导电炭浆。
- 二. 1500 目 ~12500 目竹炭粉,纳米竹炭粉,纳米竹炭浆。
- 三. 1500 目 ~12500 目木炭粉,纳米木炭粉。
- 四. 1500 目 ~12500 目脩长炭粉,纳米脩长炭粉。
- 五. 2000 目 ~12500 目椰壳活性炭粉,纳米椰壳活性炭粉。
- 六. 2000 目橡木白炭粉。
- 七. 超级活性炭 (BET: 2500 m²/g~3200 m²/g)。

生产厂家:上海海诺炭业有限公司

生产地址:上海青浦工业园区外青松公路 5000 号

联系人:李继仙 电话:021-59700798, 13816485851 传真:021-59700782 E-mail: xianrenjl23@sina.com

