

文章编号:1671-6833(2014)03-0001-05

脱硅稻壳基活性炭对靛蓝吸附性能的研究

韩秀丽¹, 何玉远¹, 郭晓峰¹, 王 铎², 宋阿娟¹, 赵浩浩¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 车用生物燃料技术国家重点实验室, 河南 南阳 473000)

摘 要:以脱硅稻壳残渣为原料制备活性炭,探讨了其对废水中靛蓝的吸附性能,考察了吸附时间、吸附剂用量和 pH 值等因素对吸附效果的影响.结果表明,靛蓝吸附过程符合 Koble - Corrigan 吸附等温模型,吸附过程是自发的吸热过程.利用准一级动力学方程、准二级动力学方程及粒子内扩散方程检验了吸附过程的动力学特性,活性炭吸附靛蓝的吸附动力学行为可以用准二级动力学模型描述,表明该吸附属于化学吸附.298 K 时,活性炭吸附靛蓝的最大吸附量为 $1.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,对靛蓝有良好的吸附作用,可以作为染料废水处理吸附剂.

关键词:脱硅稻壳基活性炭;靛蓝;热力学;动力学;吸附等温线

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.03.001

0 引言

随着染料与印染工业的发展,印染废水已经成为污染水体的重要来源之一.由于合成染料的原料多为苯系、萘系等有机化学品^[1],且在生产过程中添加了一些重金属盐类物质,染料废水具有色度高、组分复杂、难降解的特点,已被证实具有致癌性和诱变性^[2].靛蓝是牛仔布的染色工艺中使用最广泛的染料之一,目前靛蓝染料主要以合成靛蓝为主,其合成原料、中间体和催化剂具有一定的毒性^[3],因此靛蓝废水也会对人体和生态环境造成危害.

Eltaief Khelifi 等^[2]利用连续生物反应器处理纺织物废水中的靛蓝染料得到较好的效果,然而设备复杂工序繁多;Albuquerque 等^[4]利用卤盐为絮凝剂处理靛蓝废水,但是卤盐的制备过程中需要添加金属离子并且需要严格控制 pH 值.作为固体吸附剂的活性炭具有巨大的比表面积、发达的空隙结构和较强的吸附性能,在处理染料废水方面得到了广泛的应用^[5-6].目前活性炭以煤质为主,由于煤炭的不可再生性,所以利用废弃的生物质为原料制备活性炭成为人们研究的热点^[7-8].笔者利用稻壳制备白炭黑的残渣为原料,

以水蒸气活化法制备活性炭,考察了活性炭对靛蓝废水的吸附性能,不仅为活性炭的制备开辟了一条新途径,并且对实现稻壳资源的多级综合利用和减少环境污染具有重要意义.

1 实验部分

1.1 实验材料

制备活性炭的原料来自郑州凯乐生物能有限公司制备白炭黑的残渣,简称脱硅稻壳灰.称取一定量的脱硅稻壳灰,置于管式炉内在氮气保护下利用水蒸气进行活化,反应结束后,在氮气保护下冷却至室温,得到的产品即为脱硅稻壳基活性炭.利用比表面积分析仪(BET)对制备的活性炭进行表征,其比表面积为 $1\ 004.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

$5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 靛蓝储备液由分析纯靛蓝加蒸馏水配制而成,使用时稀释成相应浓度的溶液.

1.2 实验仪器

SHZ-82 水浴恒温振荡器(江苏太仓医疗器械厂);UV-755B 紫外可见分光光度计(上海莱伯泰科仪器有限公司);TGL-16C 离心机(上海安亭科学仪器厂).

1.3 实验方法

取 20 mL 一定浓度的靛蓝溶液于 50 mL 锥形

收稿日期:2014-01-08;修订日期:2014-03-10

基金项目:河南省科学技术重点研究项目科技攻关计划(12A530002);车用生物燃料技术国家重点实验室开放基金资助项目(2013007)

作者简介: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研究,
E-mail:xlhan@zzu.edu.cn.

瓶中,准确加入一定质量的活性炭,以 100 r/min 的转速恒温振荡至吸附平衡,溶液离心后,取上清液用紫外可见分光光度计在 614 nm 处测量吸光度,根据标准曲线计算溶液中靛蓝的浓度.

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对吸附的影响

在一系列 50 mL 锥形瓶中分别准确加入 0.02 g 的活性炭和初始浓度为 $1.0\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的靛蓝溶液 20 mL,置于温度为 298 K 的恒温振荡器中,间隔一定时间取出样品计算活性炭吸附量,结果见图 1. 从图 1 可以看出,吸附初期吸附量增加较快,这是因为活性炭表面的靛蓝分子浓度较高,使活性炭对靛蓝分子有一个较快的吸附阶段;100 ~ 300 min 时靛蓝分子进入活性炭内部,其分子浓度相对降低,吸附变慢;在 300 min 后基本达到平衡. 本文吸附平衡时间定为 300 min.

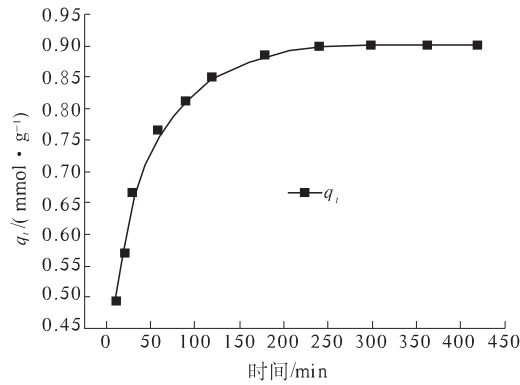


图 1 吸附时间对吸附的影响
Fig. 1 The effect of contact time on adsorption

2.2 吸附剂用量对吸附的影响

取初始浓度为 $1.0\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的靛蓝溶液 20 mL 在 298 K 下振荡吸附 300 min,考察吸附剂用量对吸附的影响,如图 2 所示. 从图 2 可以看出,当吸附剂浓度从 $0.11\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $2.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,染料去除率 p 从 15% 提高到 96.8%,然而活性炭对靛蓝的单位吸附量却逐渐减小,这是因为活性炭质量浓度的增加,相应地增加了吸附靛蓝的活性点位,吸附剂表面吸附染料的速率加快,而体系中靛蓝的总量不变,使得溶液中残留的靛蓝浓度降低,即去除率升高;与此同时,单位质量吸附剂所吸附的靛蓝总量必然降低. 综合考虑吸附量和去除率,采用 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为本实验吸附剂用量.

2.3 pH 值对吸附的影响

靛蓝溶液的初始浓度为 $1.0\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,吸附剂用量为 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,调节溶液的 pH 值在 2.0 ~

11.0 之间,考察溶液初始 pH 值对吸附的影响,结果见图 3. 可以看出,当 pH 值为 2.0 时,吸附量最大,随着 pH 的增大,吸附量和去除率下降非常明显,当 pH 值大于 4.0 后变化不大. 在较强酸性条件下,稻壳基活性炭对靛蓝具有较强的吸附性能. 以下实验溶液的 pH 值为靛蓝水溶液初始值 3.99.

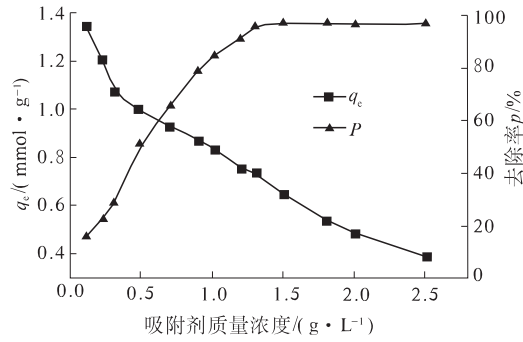


图 2 吸附剂用量对吸附的影响
Fig. 2 The effect of adsorbent concentration on adsorption

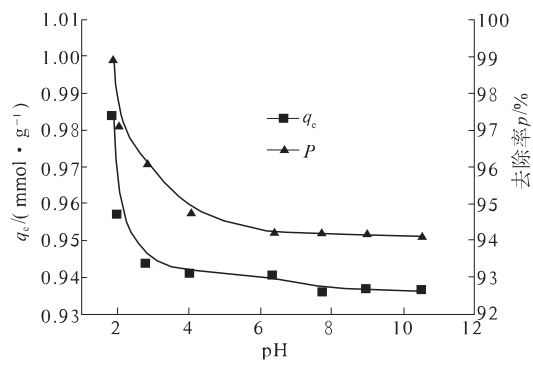


图 3 pH 值对吸附的影响
Fig. 3 The effect of pH on adsorption

2.4 不同温度下靛蓝浓度对吸附的影响及吸附热力学研究

在靛蓝初始浓度范围为 $0.40 \sim 1.80\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸附液中,加入 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性炭,振荡吸附达平衡,结果见图 4.

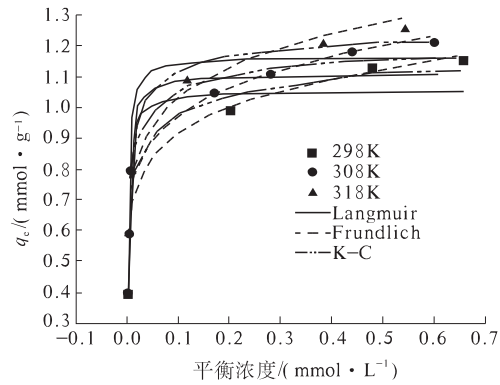


图 4 吸附靛蓝的实验点与等温方程的非线性拟合曲线
Fig. 4 The experimental points and non-linear fitted curve with Isotherm model

从图 4 可以看出,在同一温度下,随着靛蓝浓度的增加,溶液与吸附剂表面的浓度梯度也增加,活性炭表面的吸附点位被更多的靛蓝分子所包围,吸附量逐渐增大. 温度升高,平衡吸附量增大,说明该吸附过程是吸热过程. 选用 Langmuir, Freundlich 和 Koble-Corrigan 3 种等温线模型描述活性炭对靛蓝的吸附行为.

Langmuir 方程表达式为:

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

式中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为单位吸附剂单分子层的饱和吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型常数, $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Freundlich 方程的表达式:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{2}$$

表 1 活性炭吸附靛蓝的吸附模型参数

Tab. 1 Isotherms constants for the adsorption of indigo onto activated carbon

T/K	Langmuir			Freundlich			Koble – Corrigan			
	$q_m /$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$)	R^2	$K_f /$ ($\text{mmol} \cdot (\text{g} \cdot$ ($\text{L} \cdot (\text{mmol})^{1/n})^{-1}$)	$1/n$	R^2	A_K	$B_K /$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$)	m	R^2
298	1.05	445.67	0.898 9	1.23	0.129	0.930 7	9.78	7.56	0.389	0.951 6
308	1.11	446.25	0.938 3	1.32	0.133	0.941 1	17.48	13.72	0.470	0.974 0
318	1.17	471.25	0.946 0	1.40	0.134	0.922 3	28.14	21.82	0.533	0.962 1

吸附热力学参数包括吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS),它们之间的关系如方程(4)和方程(5)所示.

$$\Delta G = -RT \ln K; \tag{4}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \tag{5}$$

式中: K 是 Langmuir 吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$; R 是气体常数, $8.314 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. 在 298 K、308 K 和 318 K 条件下计算得到 ΔG 分别为 -15.11 , -15.6 , $-16.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH 为 $2.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为 $58.09 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. ΔG 为负值,说明吸附是一个自发过程,而且随温度升高,负值增大,说明升高温度有利于吸附;焓变和熵变均为正值表明该吸附过程为吸热的熵增过程.

表 2 中列举出其他吸附材料与稻壳基活性炭对靛蓝吸附量的比较,可以看出:稻壳基活性炭对靛蓝有良好的吸附能力.

2.5 稻壳基活性炭对靛蓝吸附的动力学研究

分别采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和粒子内扩散模型对活性炭吸附靛蓝的动力学行为进行分析.

式中: K_F 和 $1/n$ 为 Freundlich 常数.

Koble-Corrigan 方程的表达式:

$$q_e = \frac{A_K C_e^m}{1 + B_K C_e^m} \tag{3}$$

式中: A_K, B_K, m 是 K – C 方程的 3 个参数. Koble-Corrigan 模型结合了 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的特点,以描述实验结果. 若模型常数 m 值介于 0 ~ 1 之间,说明此模型具有 Langmuir 和 Freundlich 方程的共同特征.

对实验数据进行非线性回归,所得模型参数见表 1,拟合曲线见图 4. 从表 1 和图 4 可以看出, Koble-Corrigan 模型对实验数据拟合良好,表明 Koble-Corrigan 等温线模型可以很好地描述活性炭对靛蓝的吸附行为. 从表 1 可以看出,298 K 时最大饱和吸附量为 $1.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,且升高温度有利于吸附的进行.

表 2 不同材料对靛蓝吸附能力的比较

Tab. 2 The comparison of adsorption ability of the indigo with different materials

材料种类	靛蓝最大吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
活性炭纤维	176	[9]
炭质纳米材料	144	[10]
脱硅稻壳基活性炭	275	本文研究

注: $275 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} = 1.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

准一级和准二级动力学方程表达式如式(6)和(7)所示:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}). \tag{6}$$

式中: q_e 和 q_t 分别是吸附平衡和 t 时刻的吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} .

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}. \tag{7}$$

式中: k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{min})^{-1}$.

将吸附实验数据分别利用式(6)和(7)进行非线性拟合,结果见图 5 和表 3. 由准二级动力学计算得到的 q_{cal} 与实验平衡吸附量基本符合,而且 R^2 均大于 0.97,说明活性炭对靛蓝的吸附过程符

合准二级动力学模型,同时也说明吸附是化学吸附^[11].

粒子内扩散模型可用于解释吸附过程中染料分子扩散机理,其方程表示为

$$q_t = K_{ii}t^{1/2} + C. \tag{8}$$

式中: K_{ii} 为粒子内扩散速率常数, $\text{mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$; C 是与边界层厚度有关的常数, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

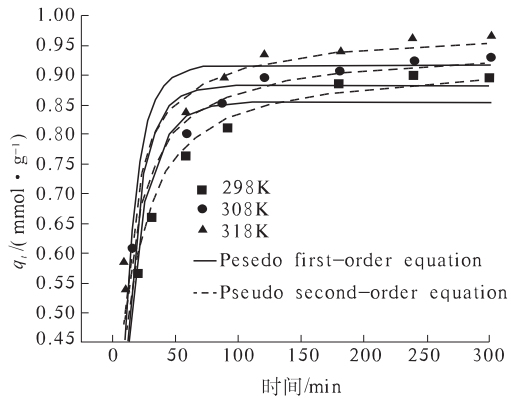


图5 活性炭吸附靛蓝的准一级、准二级动力学模型
Fig.5 The pseudo first – order and pseudo second – order kinetic plots for adsorption of indigo onto activated carbon

通过以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图如图 6 所示,数据对应 3 条直线,说明活性炭对靛蓝的吸附包括多个控制过程.相同温度下 K 值依次减小(见表 4),说明表面吸附速率最快,当吸附剂外表面达到饱和后,靛蓝分子进入吸附剂颗粒内部孔隙,扩散阻力逐渐增大,导致扩散速度降低.由于活性炭吸附靛蓝分子属于吸热过程,其吸附速率随着温度的升高而增大,其边界层厚度也相应增加.

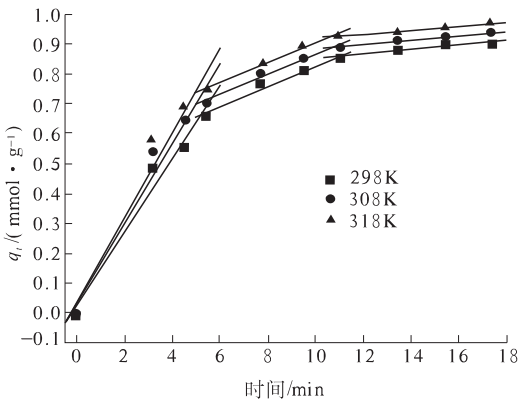


图6 活性炭吸附靛蓝的颗粒内扩散模型
Fig.6 The intraparticle diffusion model plot for adsorption of indigo onto activated carbon

表 3 活性炭吸附靛蓝的一级、二级动力学模型参数

Tab.3 The pseudo first-order kinetic and pseudo second – order kinetic for adsorption of indigo onto activated carbon

T/K	Pesedo first – order equation			Pseudo second – order equation		
	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_{\text{cal}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_{\text{cal}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
298	0.061	0.85	0.860 6	0.100	0.93	0.976 1
308	0.072	0.88	0.850 9	0.120	0.95	0.981 5
318	0.081	0.92	0.848 4	0.137	0.98	0.981 6

表 4 活性炭吸附靛蓝的颗粒内扩散模型拟合

Tab.4 The intraparticle diffusion model for adsorption of indigo onto activated carbon

T/K	外扩散阶段			内扩散阶段			吸附平衡阶段		
	K_{ii}	C_1	R	K_{i2}	C_2	R	$K_{i3} \times 10^3$	C_3	R
298	0.123	0.030 4	0.984 8	0.034	0.487	0.990 2	7.56	0.773	0.937 4
308	0.133	0.036 2	0.982 1	0.034	0.530	0.995 1	7.67	0.807	0.998 2
318	0.146	0.037 4	0.984 1	0.034	0.565	0.998 7	7.71	0.881	0.985 0

3 结论

以水蒸气为活化剂制备的脱硅稻壳基活性炭,具有较高的比表面积和孔隙结构,可以作为吸附剂用于染料废水的处理.吸附热力学研究表明:吸附过程符合 Koble-Corrigan 吸附等温式,298 K

时最大饱和吸附量为 $1.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附为自发的吸热过程.动力学研究表明:准二级动力学方程可以很好地描述稻壳基活性炭对靛蓝分子的吸附过程.粒子内扩散模型表明:在染料分子扩散过程中,粒子内扩散不是唯一的速率控制过程,还受到边界层扩散的影响.

参考文献:

- [1] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [2] KHELIFI E, GANNOUN H, TOUSHAMI Y, et al. Aerobic decolourization of the indigo dye - containing textile wastewater using continuous combined bioreactors[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(2): 683-689.
- [3] 马桥,曲媛媛,张旭旺,等.靛蓝的微生物合成研究新进展[J].应用与环境生物学报,2012,18(2):344-350.
- [4] ALBUQUERQUE L F, SALGUEIRO A A, MELO J L D S, et al. Coagulation of indigo blue present in dying wastewater using a residual bittern [J]. Sep Purif Technol, 2013, 104: 246-249.
- [5] MEZOHEGYI G, VAN DER ZEE F P, FONT J, et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon [J]. J Environ Manage, 2012, 102: 148-164.
- [6] VALENTE NABAIS J M, NUNES P, CARROTT P J M, et al. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation [J]. Fuel Process Technol, 2008, 89(3): 262-268.
- [7] IOANNIDOU O A, ZABANIOTOU A A, STAVROPOULOS G G, et al. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption [J]. Chemosphere, 2010, 80(11): 1328-1336.
- [8] TIRYAKI B, YAGMUR E, BANFORD A, et al. Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2014, 105: 276-283.
- [9] 曾林泉. 活性炭纤维对水中靛蓝的吸附性研究 [J]. 山东纺织科技, 2002(6): 7-8.
- [10] DUBOIS M, BRUNET J, PAULY A, et al. Indigo molecules adsorbed on carbonaceous nanomaterials as chemical filter for the selective detection of NO₂ in the environment [J]. J Colloid Interface Sci, 2013(407): 39-46.
- [11] HO Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and nonlinear methods [J]. Water Res, 2006, 40(1): 119-125.

Adsorption Characteristics of Indigo on Activated Carbon Derived from Residue of Desilicication Rice Husk

HAN Xiu-li¹, HE Yu-yuan¹, GUO Xiao-feng¹, WANG Duo², SONG A-juan¹, ZHAO Hao-hao¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. The State Key Laboratory of Motor Vehicle Biofuel Technology, Nanyang 473000, China)

Abstract: The activated carbon derived from the residue of desilicication rice husk was used as the potential adsorbent for the adsorption of indigo from the wastewater. Experiments were conducted to study the factors affecting the adsorption process such as the contact time the dosage of adsorbent and the initial pH. The equilibrium data agreed well with the Koble-Corrigan isotherm model. The adsorption process was spontaneous and endothermic process. The pseudo-first order model, pseudo-second order model and intraparticle model were used to describe the kinetic data. The dynamic data fitted the pseudo-second order model well which suggested that the adsorption might be a chemisorption process. According to the evaluation with the Langmuir equation the maximum adsorption capacities of indigo dye onto activated carbon was 1.05 mmol · g⁻¹. It shows that the activated carbon derived from the residue of desilicication rice husk has a good adsorption performance for the indigo dye and can be used as adsorbent to treat the wastewater with high quality.

Key words: activated carbon derived from the residue of desilicication rice husk; indigo; thermodynamics kinetics; isotherm