

改性热解炭吸附水体中苯胺的热力学及动力学研究

邹卫华, 周秀丽, 刘静萱

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 以 CaCl_2 溶液浸渍及微波加热对脱硅稻壳热解炭进行改性, 并将其用于对水中苯胺的吸附. 结果表明: 改性热解炭(MW-PC)较未改性热解炭(PC)对苯胺有更好的吸附效果; 吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型, 298 K 时最大吸附量为 0.623 mmol/g; 苯胺吸附为自发的吸热熵增过程; 苯胺的吸附动力学符合准二级模型; 无水乙醇对苯胺的静态脱附再生效果较好.

关键词: 改性热解炭; 苯胺; 吸附; 再生

中图分类号: X703 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.06.007

0 引言

苯胺作为一种重要的化工原料, 被广泛应用于国防、染料、农药、橡胶等行业. 由于其毒性大, 难降解, 因此对水生植物造成严重危害^[1], 一旦进入人体, 严重者可能会导致癌症的发生, 我国已将其列入“中国环境优先污染物黑名单”. 国内外已尝试使用化学混凝法、离子交换法、电化学法等多种技术和方法去除水中难降解污染物, 其中, 吸附法较为有效^[2]. 我国存在大量的农林副产品废弃物, 利用副产物做热解原料, 可得到生物油或化学品, 同时产生大量热解炭. 近年来, 以热解炭为吸附剂处理废水污染问题^[3]成为研究热点, 不仅变废为宝, 节省资源, 同时也减少环境负担. 为提高热解炭吸附性能, 需对其进行一定改性. 例如, 童锡臻等^[4]采用 FeCl_3 及中功率微波对煤质活性炭进行改性, 对全氟辛烷磺酸(PFOS)的吸附性能有明显提高; V. K. Gupta等^[5]采用 H_3PO_4 浸渍及微波加热法得到无花果活性炭对 Cr(VI) 有较好的吸附效果.

本研究以脱硅稻壳热解炭(PC)为原料, 采用氯化钙浸渍及微波辅助加热对其进行改性, 研究改性热解炭(MW-PC)对废水中苯胺的吸附行为, 并对其吸附机理和再生性能进行了初步探讨.

1 材料与方法

1.1 试剂、材料和仪器

氯化钙、苯胺: 分析纯; UV-2012 PV 型紫外可

见分光光度计(上海尤尼柯上海仪器有限公司); SHZ-82 恒温气浴振荡器(常州国华电器有限公司).

1.2 改性热解炭的制备

称取一定量 PC 于 CaCl_2 溶液浸泡 24 h 后清洗、烘干, 再进行微波加热得到 MW-PC, 筛分出 0.45~0.90 mm 的 MW-PC 备用.

1.3 吸附实验

平衡吸附实验: 将 1.0 g/L 的 MW-PC 放入 50 mL 锥形瓶中, 加入不同初始浓度苯胺溶液 10 mL (pH 为 8.03, 未调节盐度), 分别在 298, 308, 318 K 下振荡吸附 480 min.

吸附动力学实验: 于盛有 1.0 g/L MW-PC 的锥形瓶中分别加入 10 mL 3 组不同初始浓度的苯胺溶液, 不同时间间隔取出测定溶液中苯胺的量.

1.4 苯胺测定方法

采用紫外可见分光光度计在 229 nm 处测定吸光度. 单位质量吸附剂对苯胺的吸附量为 $q_e = (C_0 - C_e) \times v/w$. 其中 C_0 和 C_e 分别为吸附前和平衡时苯胺溶液浓度, mmol/L; v 为苯胺溶液体积, L; w 为吸附剂用量, g; q_e 为平衡吸附量, mmol/g.

2 结果与分析

2.1 X 射线荧光(XRF)分析

PC 改性前后的 XRF 结果见表 1. 从表 1 可以看出, 改性后 PC 中 CaO 的质量分数有所增加,

收稿日期:2014-06-04; 修订日期:2014-08-19
基金项目:河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A150650)
作者简介:邹卫华(1967-), 女, 湖南桃源人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事环境分析, E-mail: whzhou@ zzu.edu.cn.

MgO 和 Fe₂O₃ 等含量减小,这可能是 Ca²⁺ 与 PC 炭层间的 Mg²⁺、Fe³⁺ 等无机离子发生离子交换^[6] 所致。

表 1 X 射线荧光分析结果
Tab.1 Results of XRF analyses

成分	质量分数/%	
	PC	MW-PC
MgO	0.351	0.271
SiO ₂	7.260	6.270
SO ₃	0.515	0.507
K ₂ O	0.285	0.171
CaO	2.540	2.610
Fe ₂ O ₃	0.217	0.206

2.2 MW-PC 与 PC 对苯胺吸附性能的比较

将 1.0 g/L PC 或 MW-PC 与 10 mL 浓度为 1.0 mmol/L 苯胺溶液混合,振荡 480 min,得到 PC 和 MW-PC 对苯胺的吸附量分别为 0.147, 0.314 mmol/g. 可见,MW-PC 对苯胺有更好的吸附效果。

2.3 等温吸附及热力学研究

温度与平衡浓度对吸附苯胺的影响如图 1 所示.由图 1 可知,随着苯胺浓度的增大,MW-PC 对苯胺的吸附量增加,这是因为苯胺浓度越大,溶液与 MW-PC 表面浓度梯度越大,使吸附容易进行.并且温度升高,苯胺吸附量增加,说明该吸附为吸热过程。

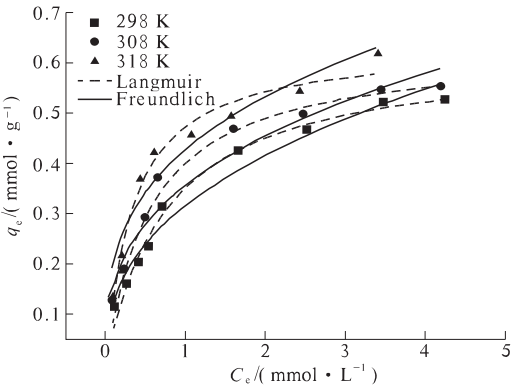


图 1 MW-PC 吸附苯胺吸附等温拟合曲线
Fig.1 Adsorption isotherms fitting curves

选用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对平衡数据进行拟合. Langmuir^[7]、Freundlich^[8] 方程分别为

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

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

式中: q_e 和 q_m 分别为平衡时和饱和时苯胺吸附量,mmol/g; C_e 为平衡浓度,mmol/L; K_L 和 K_F 分别是 Langmuir 和 Freundlich 常数, K_L 与吸附剂和吸附质之间的结合能有关。

对实验结果进行非线性回归分析,并用 Chi-square 统计参数进行误差分析,表达式为^[9]

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_c)^2}{q_c}. \tag{3}$$

式中: q_e 和 q_c 分别为实验值和理论计算值,mmol/g. 所得等温拟合参数及 χ^2 值见表 2。

从表 2 可知,由 Langmuir 和 Freundlich 等温方程拟合得到 χ^2 值相差不大,但由 Langmuir 拟合得到的 R^2 较大,说明 Langmuir 等温模型能较好地描述 MW-PC 对苯胺的吸附行为.随着温度升高, K_L 值增大,表明苯胺与 MW-PC 的表面结合力增强,温度从 298 K 升高至 318 K,苯胺的最大吸附量从 0.623 mmol/g 增大到 0.635 mmol/g. Freundlich 模型拟合得到的 $1/n$ 小于 1,表明吸附容易进行。

表 2 MW-PC 对苯胺的等温吸附模型及参数

Tab. 2 Adsorption isotherm models and parameters of aniline on MW-PC				
等温模型	参数	298 K	308 K	318 K
Langmuir	$q_m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.623	0.628	0.635
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$	1.307	1.782	2.942
	R^2	0.984	0.970	0.976
	χ^2	0.249	0.142	0.095
Freundlich	K_F	0.317	0.358	0.429
	$1/n$	0.395	0.349	0.316
	R^2	0.975	0.947	0.945
	χ^2	0.220	0.139	0.119

根据文献,对比其他吸附材料与 MW-PC 对苯胺的吸附效果见表 3.由表 3 可知,MW-PC 对苯胺有较好吸附性能。

表 3 不同吸附材料对苯胺吸附量的比较

Tab.3 Comparison of adsorption capacity for aniline on different materials		
吸附材料	$q_m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
粉末活性炭	0.054	[10]
Bamboo-Charcoal	0.397	[11]
modified lignin	0.849	[12]
MW-PC	0.623	本文

吸附热力学分析可用来确定温度对吸附剂吸附苯胺的影响.吉布斯自由能变化(ΔG ,kJ/mol)、焓变(ΔH ,kJ/mol)和熵变(ΔS ,J/(mol·K))可分别按下式进行计算。

$$\Delta G = -RT\ln K; \tag{4}$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{5}$$

式中: K 为 Langmuir 吸附平衡常数.

计算得到 298, 308, 318K 下的 ΔG 分别为 $-0.663, -1.479, -2.853$ kJ/mol,表明吸附过程可自发进行,而且随温度升高, ΔG 负值越大,表明吸附越容易进行. ΔH 和 ΔS 分别为 32.06 kJ/mol 和 109.5 J/(mol · K),表明该吸附为吸热的熵增过程,这主要是由于苯胺分子较水分子大,吸附一个苯胺分子会使得多个水分子脱附,导致吸附体系熵增.

2.4 吸附动力学

时间与浓度对吸附苯胺的影响如图 2 所示. 从图 2 看出,吸附初期,吸附量增幅较大,480 min 时基本达到吸附平衡.

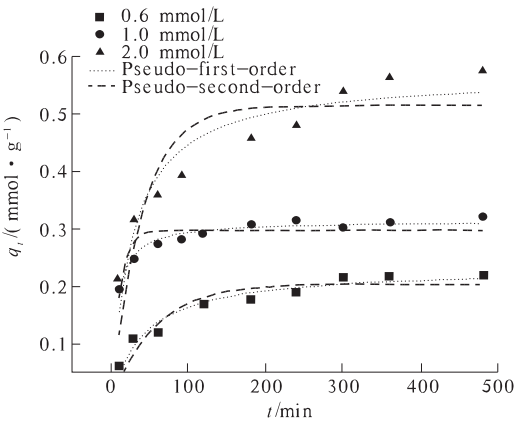


图 2 MW-PC 吸附苯胺动力学拟合曲线
Fig.2 Kinetic fitting curves of aniline on MW-PC

分别选用准一级和准二级动力学模型对吸附的动力学实验数据进行分析,如表 4 所示.

准一级和准二级动力学方程^[13]表达式分别为

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

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

式中: q_t 和 q_e 分别为时间 t 和平衡时吸附量, mmol/g; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 分别为准一级和准二级吸附速率常数.

从表 4 可以看出,准二级模型拟合得到的 R^2 值较大,且 χ^2 值较小,可用来描述苯胺的吸附动力学行为,说明该吸附存在化学吸附,这可能是一 NH_2 上电负性较大的 N 原子与 MW-PC 表面的一 COOH 或一 OH 上的 H 形成氢键. 此外,苯胺分子上带负电的一 NH_2 与一 $\text{CO}-\text{OH}$ 的一 OH 也可能进行离子交换,生成酰胺基一 $\text{CO}-\text{NH}-$.

表 4 MW-PC 对苯胺的吸附动力学参数
Tab.4 Adsorption kinetics parameters of aniline on MW-PC

动力学模型	参数	初始浓度/(mmol · L ⁻¹)		
		0.6	1.0	2.0
准一级	k_1	0.018	0.093	0.026
	$q_e/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.205	0.298	0.514
	R^2	0.880	0.737	0.767
	χ^2	0.059	0.013	0.143
准二级	k_2	0.105	0.462	0.066
	$q_e/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.232	0.314	0.567
	R^2	0.948	0.944	0.902
	χ^2	0.029	0.003	0.075
粒子内扩散	$k_{\text{id}} \times 10^2$	0.008	0.017	0.027
	$C_1 \times 10^2$	0.058	0.148	0.146
	R_1	0.968	0.989	0.985
	$k_{\text{id}} \times 10^2$	—	0.003	0.015
	$C_2 \times 10^2$	—	0.254	0.270
	R_2	—	0.924	0.967

2.5 吸附机理探讨

为了研究吸附的速率控制因素,采用粒子内扩散方程进一步分析动力学数据. 按照 Weber-Morris 理论,粒子内扩散方程^[13]为

$$q_t = k_{\text{id}} t^{1/2} + C. \tag{8}$$

式中: k_{id} 为粒子内扩散速率常数, mmol/(g · min^{1/2}); C 为膜扩散程度.

以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图,如图 3 所示. 图中曲线分为两部分,曲线的初始部分代表膜扩散,后续部分代表粒子内扩散. 由图 3 可知,当苯胺初始浓度为 0.6 mmol/L 时,吸附过程呈线性;当初始浓度为 1.0 和 2.0 mmol/L 时,吸附过程可分为两个阶段,而且曲线未通过原点,说明粒子内扩散不是唯一控速步骤. 由表 4 可知,浓度越大, k_{id} 越大,说明表面扩散速率越大,这是溶液中苯胺与吸附剂表面浓度梯度越大的缘故.

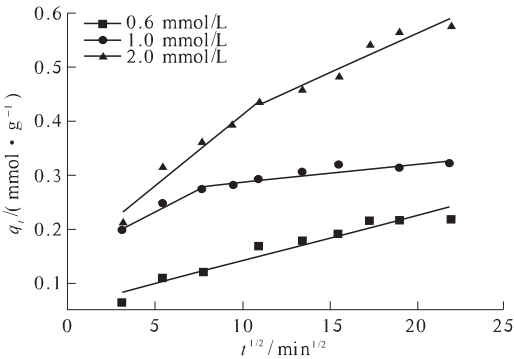


图 3 粒子内扩散图
Fig.3 Intra-particle diffusion plots of aniline on MW-PC

3 MW-PC 的再生与重复使用

将 1.0 g/L 的 MW-PC 吸附苯胺达到饱和后,

分别用 0.1 mol/L 的 HCl、HNO₃、NaOH、CaCl₂ 以及无水乙醇等解析剂对其进行脱附再生. 其中, 无水乙醇对 MW-PC 的再生效果较好, 再生率可达到 88.1%, 脱附再生 3 次后, 再生率仍能达到 83.09%. 因此, 笔者所制 MW-PC 可用无水乙醇进行再生.

4 结论

(1) 经改性后稻壳热解炭比未改性热解炭对苯胺有更好的吸附性能, 其对苯胺的吸附为自发的吸热和熵增过程;

(2) 该吸附过程为单层吸附, 吸附过程以化学吸附为主;

(3) 速控步骤是由膜扩散和粒子内扩散联合控制;

(4) 经无水乙醇 3 次脱附再生后, MW-PC 对苯胺仍有较好吸附效果.

参考文献:

- [1] ABRAM F S H, SIMS I R. The toxicity of aniline to rainbow trout [J]. *Water Research*, 1982, 16 (8): 1309 - 1312.
- [2] YUE Du-yuan, JING Yan, MA Jun, et al. Removal of Neutral Red from aqueous solution by using modified hectorite [J]. *Desalination*, 2011, 267(1): 9 - 15.
- [3] YUAN Jin-hua, XU Ren-kou, ZHANG Hong. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488 - 3497.
- [4] 童锡臻, 石宝友, 解岳, 等. 改性活性炭对水中 PFOS 的吸附去除研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33 (9): 3132 - 3138.
- [5] GUPTA V K, PATHANIA D, SHARMA S, et al. Preparation of bio-based porous carbon by microwave assisted phosphoric acid activation and its use for adsorption of Cr(VI) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 102(3): 125 - 132.
- [6] 梁卫东, 贺晓娟, 李海风, 等. 氯化钙改性凹凸棒处理亚甲基蓝废水的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(11): 63 - 68.
- [7] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. *American Chemical Society*, 1916 (38): 2221 - 2295.
- [8] FREUNDLICH H M F. Over the adsorption in solution [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1966 (57): 385 - 471.
- [9] 邹卫华, 李苛, 高帅鹏, 等. 乙二胺改性锯末对刚果红的吸附研究 [J]. *郑州大学学报: 工学版*, 2013, 34 (3): 28 - 31, 36.
- [10] 傅金祥, 王锋, 李敬宝, 等. 应急处理苯胺污染水源水的粉末活性炭吸附工艺的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(8): 689 - 692, 703.
- [11] WANG Gui-xian, WANG Mu-hua, ZHANG Qi-wei. Adsorption property of aniline on bamboo-charcoal [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2008, 44(3): 135 - 139.
- [12] LIN Xiao-yan, ZHANG Jian-ping, LUO Xue-gang, et al. Removal of aniline using lignin grafted acrylic acid from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(2/3): 856 - 863.
- [13] HAMEEDA B H, EL-KHAIARY M I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 574 - 579.

Equilibrium and Kinetic Studies on Aniline Adsorption from Aqueous Solution by Modified Pyrolytic Carbon

ZOU Wei-hua, ZHOU Xiu-li, LIU Jing-xuan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The adsorption performance of pyrolytic carbon from rice husk modified with CaCl₂ soaking and microwave heated method for aniline from aqueous solution was studied. The experimental results showed that modified pyrolytic carbon (MW-PC) exhibited larger adsorption capacities than unmodified pyrolytic carbon (PC) for aniline. The adsorption isotherm of aniline followed the Langmuir model and the maximum adsorption capacity was 0.623 mmol/g at 298K. The adsorption of aniline was a process of spontaneity, enthalpy increase and entropy increase. The experimental data followed the pseudo-second-order kinetic model. The best desorption reagent for saturated MW-PC with aniline was absolute ethyl alcohol.

Key words: modified pyrolytic carbon MW-PC; aniline; adsorption; regeneration