

玉米秸秆生物炭对五氯苯酚吸附行为及吸附动力学研究

贾丹¹, 卓孔友², 谷东岩³ (1. 吉林化工学院资源与环境学院, 吉林吉林 132022; 2. 中国石油吉林石化公司污水处理厂, 吉林吉林 132021; 3. 吉林省永吉县环境保护局, 吉林永吉 132200)

摘要 [目的]研究玉米秸秆生物炭对五氯苯酚的静态吸附特性。[方法]探讨吸附剂量、溶液 pH、吸附时间等参数对吸附的影响, 用 Langmuir 和 Freundlich 等温式研究吸附平衡过程。[结果]酸性条件有利于玉米秸秆生物炭吸附剂对五氯苯酚的吸附, 吸附过程在 30 min 即可达到平衡, 玉米秸秆生物炭对五氯苯酚的吸附更符合 Freundlich 等温式。吸附动力学研究表明, 吸附过程更符合准二级动力学模型, 吸附速率常数为 0.015 9 g/(mg·min)。吸附过程是吸热的, 升高温度有利于吸附。[结论]玉米秸秆生物炭可用于吸附五氯苯酚。

关键词 玉米秸秆生物炭; 五氯苯酚; 吸附动力学; 吸附平衡

中图分类号 S181 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)01-0071-03

Adsorption Kinetics and Equilibrium of Pentachlorophenol onto Corn Stalk Biochar

JIA Dan¹, ZHUO Kong-you², GU Dong-yan³ (1. College of Resource and Environmental Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin, Jilin 132022; 2. Petrochina Jilin Petrochemical Company Wastewater Treatment Plant, Jilin, Jilin 132021; 3. Environmental Protection Agency of Yongji County, Jilin, Jilin 132200)

Abstract [Objective] To study the adsorption removal of pentachlorophenol from aqueous solution by corn stalk biochar. [Method] Experiments were carried out as function of adsorbent dosage, pH and contact time. The adsorption isotherms were modeled with Langmuir and Freundlich. [Result] The results showed that it was favorable for the adsorption of pentachlorophenol from aqueous solution by corn stalk biochar under acid conditions. The adsorption process was fast, and it reached equilibrium in 30 min contact time. The data fitted well with the Freundlich isotherms. The kinetic data were analyzed using pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The pseudo-second-order model was the best for the adsorption pentachlorophenol by corn stalk biochar and the adsorption rate constant is 0.015 9 g/(mg·min). The sorption process was endothermic and raising temperature is favourable for it. [Conclusion] Biochar corn straw can be used for the adsorption of pentachlorophenol.

Key words Corn stalk biochar; Pentachlorophenol; Adsorption kinetic; Adsorption equilibrium

五氯苯酚是氯代酚的一种, 是持久性有机污染物之一, 具有生物累积性和强毒性, 在动植物体内富集率高, 可对动物的肝、肺、肾脏及神经系统造成损伤。五氯苯酚可以作为木材防腐剂、杀虫剂、除草剂等农药进入环境, 可以通过直接排放进入环境水体, 还能通过饮用水或者纸浆漂白废水中合成化合物的氯代反应间接合成。五氯苯酚的广泛使用已经造成世界范围的土壤和水体受到污染。因此, 去除水体中的五氯苯酚具有重要的现实意义^[1-2]。各种含酚废水处理技术(如氧化、生物降解、溶剂萃取、反渗透和吸附等)用于从酚污染水体中去除酚类污染物^[3-5]。其中, 吸附法无论是在实验室研究还是在实际工业处理中都是最有效的技术之一。常用的吸附剂是活性炭, 但是商业活性炭成本高, 再生困难。近年来, 许多低成本的农业废弃物(如核桃壳、花生壳等)被研究制成活性炭用来吸附去除水体中的酚类污染物, 取得了较好的效果^[6-9]。

玉米秸秆作为农业副产物, 每年产量巨大, 寻找有效利用玉米秸秆的方法, 增加其附加值, 对于调整产品结构具有重要意义。笔者拟利用玉米秸秆作为原料制备成生物炭, 用于吸附去除水中五氯苯酚, 研究了吸附过程的各种影响因素, 探讨了吸附机理, 旨在为其在实际废水处理中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂 玉米秸秆取自当地农户。五氯苯酚(分

析纯, 天津化学试剂有限公司); 磷酸(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 盐酸(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 氢氧化钠(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

1.2 仪器与设备 UVmini-1240 紫外可见分光光度计(日本岛津公司); S-X-4-10 型箱式电阻炉(山东先科仪器公司); pH-S-3C 数显酸度计(上海宇隆仪器有限公司); FA2004N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司); TDL-50B 台式离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.3 吸附剂的制备 将玉米秸秆自然晾干, 再用自来水浸泡, 洗涤, 去除表面杂质, 于 60 °C 烘干至恒重。取一定量粉碎过筛后的玉米秸秆, 用 85% 磷酸溶液浸泡 12 h, 浸渍比为 1:3。将浸泡好的玉米秸秆烘干, 置于马弗炉内, 于 400 °C 炭化 2 h。取出活化好的玉米秸秆生物炭用盐酸(1%) 浸泡 1 h 除灰, 之后用蒸馏水清洗至中性, 于 60 °C 烘干, 12 h 后取出, 置干燥器内, 备用。

1.4 吸附量计算方法 取 0.2 g 玉米秸秆生物炭置于 250 mL 锥形瓶中, 向其中加入 50 mL 不同初始质量浓度的五氯苯酚溶液, 于水浴恒温振荡器上振荡一定时间后, 离心分离, 测定上清液中残余五氯苯酚的质量浓度。按式(1)计算吸附量 q_e (mg/g)。

$$q_e = (C_0 - C_e)v/W \quad (1)$$

式中, C_0 为五氯苯酚的初始质量浓度 (mg/L); C_e 为吸附后五氯苯酚的平衡质量浓度 (mg/L); v 为溶液体积 (L); W 为吸附剂用量 (g)。

2 结果与分析

2.1 溶液 pH 对五氯苯酚吸附效果的影响 从图 1 可以看

出, pH 为 2~8 时, 玉米秸秆生物炭对五氯苯酚的吸附量呈上升趋势, 而在 pH > 8 时, 吸附量下降。这是由于 pH 主要影响五氯苯酚的离子化程度和玉米秸秆生物炭的表面性质。在低 pH 范围, 玉米秸秆生物炭表面被质子化, 导致对带负电荷的酚离子具有强烈的吸引力。五氯苯酚具有弱酸性, 在溶液中部分离子化。这些带负电荷的酚离子靠静电作用力被吸附到玉米秸秆生物炭表面, 同时未离子化的五氯苯酚则以物理作用力被吸附。在高 pH 范围 OH⁻ 与五氯苯酚分子竞争吸附位点, 从而使得吸附量降低, 这与杨蓉等^[10]的研究结论一致。

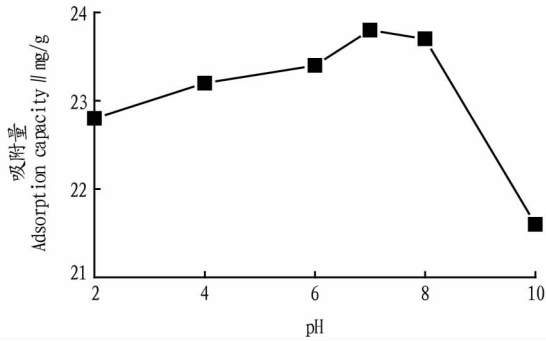


图1 溶液 pH 对五氯苯酚平衡吸附量的影响

Fig.1 Effect of pH on the adsorption of pentachlorophenol

2.2 接触时间对五氯苯酚吸附效果的影响 用初始质量浓度为 50 mg/L 的五氯苯酚溶液, 研究了不同接触时间对五氯苯酚吸附效果的影响, 结果见图 2。从图 2 可以看出, 在吸附最初的 20~30 min, 五氯苯酚的吸附量快速增加。吸附进行到 30 min 时基本达到平衡。快速的吸附动力学性质对于实际应用具有重要意义, 它可以确保小体积处理设施的有效性和经济性。在吸附开始的 20 min 内, 吸附速度很快, 而后吸附速度有所下降。这是由于在吸附初始阶段, 吸附剂表面有较多可利用的吸附位点, 随着吸附的进行, 可利用的位点越来越少, 吸附速度越来越慢, 直至吸附剂的可利用位点都被五氯苯酚分子占据, 这时吸附量不再增加, 吸附达到平衡状态。

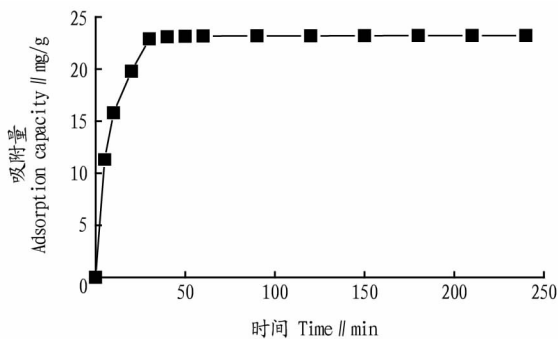


图2 接触时间对五氯苯酚吸附量的影响

Fig.2 Effect of contact time on the adsorption of pentachlorophenol

2.3 吸附剂量对五氯苯酚吸附效果的影响 用五氯苯酚初始质量浓度为 50 mg/L 的溶液研究了不同吸附剂量对五氯苯酚吸附的影响, 结果见图 3。从图 3 可见, 五氯苯酚的去除

率随着吸附剂量的增加而增大, 这是由于随着吸附剂量的增加, 吸附剂的表面积增大, 可利用的吸附位点也随之增加。但是随着吸附剂量的增加, 单位质量的吸附剂对五氯苯酚的吸附量呈降低趋势。

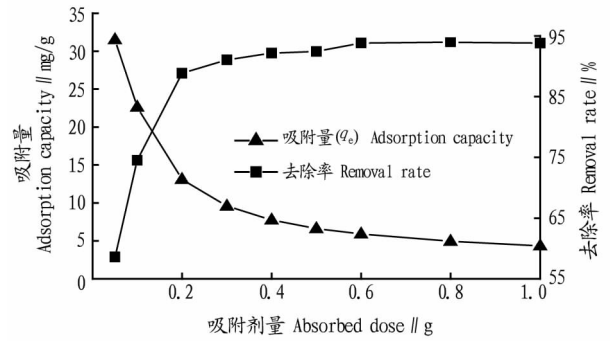


图3 吸附剂量对五氯苯酚吸附的影响

Fig.3 Effect of adsorbed dose on the adsorption of pentachlorophenol

2.4 吸附平衡 吸附平衡数据分析对于指导工程设计所使用方程的发展具有重要意义。吸附等温式可以说明在吸附过程达到平衡时, 吸附质分子是如何在液相和固相间分配的。用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温式对吸附等温线的的数据进行了线性拟合。Langmuir 吸附等温式的一般式:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{c_e}{Q_0} \quad (2)$$

式中, c_e (mg/L) 和 q_e (mg/g) 分别为吸附平衡时吸附质的平衡浓度和平衡吸附量; Q_0 和 b 是 Langmuir 常数。

Freundlich 吸附等温方程的一般式:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (3)$$

式中, c_e 和 q_e 分别为吸附平衡时吸附质的平衡浓度 (mg/L) 和平衡吸附量 (mg/g); K_F 和 n 是 Freundlich 常数。

Temkin 等温式的一般式:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln c_e \quad (4)$$

式中, c_e 和 q_e 分别为吸附平衡时吸附质的平衡浓度 (mg/L) 和平衡吸附量 (mg/g); K_t 和 B 是 Temkin 常数, 其中 K_t 是与最大结合能相关的常数, B 是与吸附热相关的常数^[11]。

在 3 种等温式中, 玉米秸秆生物炭对五氯苯酚的吸附用 Freundlich 等温式拟合最好 [线性相关系数 ($R^2 = 0.98$)]。Langmuir 和 Temkin 等温式的 R^2 分别为 0.92 和 0.90。Freundlich 等温式常数 $1/n$ 的值小于 1, 表明玉米秸秆生物炭对五氯苯酚的吸附为优先吸附。

2.5 吸附动力学 为了验证吸附机制和速率控制步骤 (如质量传输、化学反应过程等), 采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对玉米秸秆生物炭吸附五氯苯酚的动力学行为进行了拟合, 对试验数据分别进行线性回归分析, 其线性表达方程分别见式 (5)、(6)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中, q_t 、 q_e 分别是 t 时刻和吸附平衡时的吸附量 (mg/g), k_1 为准一级吸附速率方程的吸附速率常数 (min^{-1}), k_2 为准二级吸附速率方程的吸附速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$].

拟合参数值见表 1, 拟合结果见图 4、5。从拟合结果可以看出, 在试验的初始质量浓度下, 用准二级动力学模型线性拟合所得到的 $R^2 \geq 0.97$, 远好于用准一级动力学模型线性拟合的结果, 因此玉米秸秆生物炭吸附五氯苯酚的过程更符合准二级动力学模型。

表 1 玉米秸秆生物炭对五氯苯酚吸附的动力学参数

Table 1 Corn straw biochar on the kinetic parameters of the adsorption of pentachlorophenol

动力学方程 Kinetic equation	q_e mg/g	k_1 min^{-1}	k_2 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$	R^2
准一级 First order	3.29	0.041 7	—	0.88
准二级 Second stage	23.33	—	0.015 9	0.99

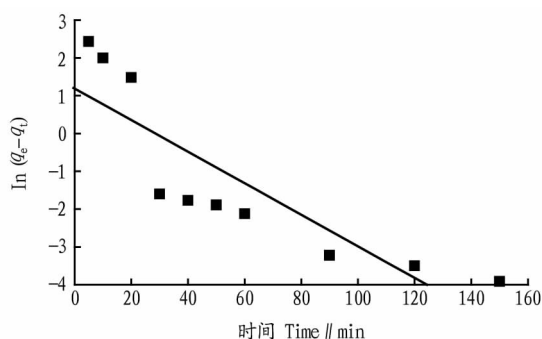


图 4 玉米秸秆生物炭吸附五氯苯酚的准一级动力学

Fig. 4 Pseudo first order kinetics of corn straw biochar adsorption of pentachlorophenol

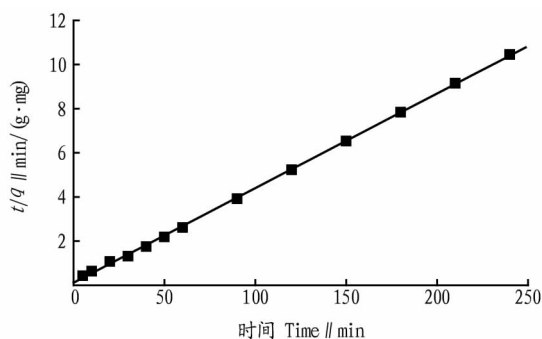


图 5 玉米秸秆生物炭吸附五氯苯酚的准二级动力学

Fig. 5 The two level dynamic quasi of corn straw biochar adsorption of pentachlorophenol

2.6 吸附热力学 热力学参数吸附自由能变 (ΔG)、吸附焓变 (ΔH) 和吸附熵变 (ΔS) 根据下式来计算^[12]:

$$\ln(1/C_e) = -(\Delta H/RT) + \ln(K_0) \quad (7)$$

$$\Delta G = -nRT \quad (8)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (9)$$

式中, R 为气体常数 [$8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]; T 为绝对温度 (K); C_e 为溶质在温度 T 时的平衡浓度; K_0 为常数; n 为 Fre-

undlich 方程中的系数。

根据不同温度下的吸附试验结果, 计算相应的热力学参数值, 结果见表 2。吉布斯自由能是判断吸附过程能否自发进行的基本条件, 由表 2 可知, 玉米秸秆生物炭吸附五氯苯酚的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$, 说明吸附过程可自发进行; $\Delta H > 0$, 说明该吸附过程是吸热的, 升高温度有利于吸附; 一般说来, 物理吸附的吸附热小于化学吸附, 前者在 $8.37 \sim 62.8 \text{ kJ/mol}$, 后者在 $125.6 \sim 418.68 \text{ kJ/mol}$ ^[13]。表 2 中 ΔH 的值表明玉米秸秆生物炭对五氯苯酚的吸附为物理吸附; $\Delta S > 0$, 说明该吸附反应是熵值增加的过程。

表 2 不同温度下的吸附热力学数据

Table 2 Thermodynamic data of adsorption at different temperatures

温度 Temperature // K	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol	ΔS J/(mol · K)
298		-3.46	98.95
308	26.03	-2.44	92.43
318		-2.09	88.42

3 结论

根据上述研究可知, 玉米秸秆生物炭可有效去除水中五氯苯酚, 弱酸性条件有利于对水溶液中五氯苯酚的吸附; 吸附动力学可用准二级动力学模型来描述; 吸附过程更符合 Freundlich 等温式。吸附过程是吸热的, 升高温度有利于吸附, 吸附过程以物理吸附为主, 且是熵值增加的过程。

参考文献

- [1] UDDIN M T, ISIAM M S, ABEDIN M Z. Adsorption of phenol from aqueous solutions by water hyacinth ash[J]. Journal of engineering and applied sciences, 2007, 2(2): 11 - 17.
- [2] 余少英. 油茶果壳活性炭的制备及其对苯酚的吸附[J]. 应用化工, 2010, 39(6): 823 - 826.
- [3] NAKAGAWA K, NAMBA A, MUKAI S R, et al. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solutions on activated carbons derived from solid wastes [J]. Water research, 2004, 38(7): 1791 - 1798.
- [4] 杨晓霞, 郭延红, 郑高峰, 等. 活性炭的制备及其对苯酚的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7030 - 7035.
- [5] 徐勋, 吴明松, 赵庆良. 沉积型微生物燃料电池同步去除苯酚及脱氮性能[J]. 中国给水排水, 2016, 32(13): 31 - 36.
- [6] 孙莉群, 贺志丽, 张欣, 等. 核桃壳活性炭的制备及其吸附苯酚特性[J]. 大庆师范学院学报, 2014, 34(3): 28 - 31.
- [7] 窦建芝, 刘金芝, 王慧, 等. 花生壳活性炭吸附苯酚及对硝基苯酚[J]. 常熟理工学院学报(自然科学版), 2011, 25(2): 47 - 51.
- [8] SINGH N, BALOMAJUMDER C. Simultaneous removal of phenol and cyanide from aqueous solution by adsorption onto surface modified activated carbon prepared from coconut shell[J]. Journal of water process engineering, 2016, 9(2): 233 - 245.
- [9] SINGH K P, MALIK A, SINHA S, et al. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 150(3): 626 - 641.
- [10] 杨蓉, 赵芳, 苏燕艳. 果壳活性炭对废水中苯酚的吸附特性[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(5): 74 - 76.
- [11] 王丽敏, 李英华, 李霞. 香蕉皮对活性艳蓝 X - BR 的吸附平衡及动力学研究[J]. 食品科技, 2014(5): 64 - 68.
- [12] 谢祖芳, 何星蓉, 吴燕平. 离子交换树脂吸附苯酚的性能研究[J]. 应用化工, 2010, 39(11): 1635 - 1640.
- [13] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1992.