

活性炭纤维对活性染料的吸附动力学研究

李颖, 岳钦艳*, 高宝玉, 杨晶, 郑艳

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要:研究了活性炭纤维从水溶液中吸附 4 种活性染料(活性艳红 K-2BP、活性翠蓝 KN-G、活性金黄 K-3RP、活性黑 KN-B)的吸附特性, 从动力学角度探讨了吸附机理. 结果表明, 活性炭纤维对 4 种染料的平衡吸附量 q_e 均随着初始浓度和温度的增加而升高, 相同条件下, q_e 的大小顺序为: 活性艳红 > 活性金黄 > 活性黑 > 活性翠蓝. 吸附过程符合伪二级吸附速率方程, 染料分子的空间结构、大小和极性是影响初始吸附速率的主要因素. 活性炭纤维对 4 种染料的吸附活化能都比较低, 依次为 16.42、3.56、5.21 和 26.38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明吸附过程以物理吸附为主.

关键词: 活性炭纤维; 活性染料; 吸附动力学

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2637-05

Adsorption Kinetics of Reactive Dyes on Activated Carbon Fiber

LI Ying, YUE Qin-yan, GAO Bao-yu, YANG Jing, ZHENG Yan

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: The adsorption capability of activated carbon fiber (ACF) to four reactive dyes (reactive brilliant red K-2BP, reactive turquoise blue KN-G, reactive golden yellow K-3RP, reactive black KN-B) in aqueous solution was studied, and adsorption mechanism was focused on from kinetics point of view. The results show that the equilibrium adsorbing capacity (q_e) of each dye increases with the addition of initial concentration or temperature. On the same condition, the order of q_e is: reactive brilliant red > reactive golden yellow > reactive black > reactive turquoise blue. The adsorption processes follow a pseudo second-order kinetic rate equation, and the steric structure, size and polarity of dyes are important influence factors to initial adsorption rate. The adsorption activation energy of each dye is low (16.42, 3.56, 5.21, 26.38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectively), which indicates that it belongs to physics adsorption.

Key words: activated carbon fiber; reactive dyes; adsorption kinetics

活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)是 20 世纪 60~70 年代发展起来的一种新型高效吸附剂, 在宏观形态和微观结构上都与传统活性炭有着本质的区别. 相比于活性炭(粒状和粉状), 活性炭纤维具有比表面积大、微孔丰富、孔径小且分布窄、吸附量大、吸附速度快等优点^[1], 在水和废水处理等方面有着广泛的应用前景.

目前, 国内对活性炭纤维处理印染废水的研究还很少, 并且仅局限于吸附条件的影 响等基本吸附性能的研究. 本实验采用商业活性炭纤维, 以活性染料(活性艳红 K-2BP、活性翠蓝 KN-G、活性金黄 K-3RP、活性黑 KN-B)为对象, 研究了活性炭纤维对活性染料的吸附动力学行为, 为了解其吸附途径和吸附机理提供了依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

活性炭纤维(基本性能见表 1); 染料为活性艳红 K-2BP(记作 RBR K-2BP, 最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 538 \text{ nm}$), 活性翠蓝 KN-G(RTB KN-G, $\lambda_{\max} = 598 \text{ nm}$), 活

性金黄 K-3RP(RGY K-3RP, $\lambda_{\max} = 418 \text{ nm}$), 活性黑 KN-B(RB KN-B, $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$), 以上均为工业品(见表 2); ST-08A 型比表面积测定仪, SHZ-82 型水浴恒温振荡器, 日立 S-520 型扫描电镜(SEM), UV-754 分光光度计.

1.2 实验方法

1.2.1 活性炭纤维的预处理

先将活性炭纤维在大烧杯中用去离子水冲洗(去除其中的水溶性物质和挥发性物质), 再在可调电炉上高温加热, 待煮沸后继续加热 30 min, 冷却、换水, 重复以上操作 3 次, 然后在 105℃下烘干 6 h, 用研钵将烘干的 ACF 磨碎后过 120 目筛, 取筛下物备用.

1.2.2 碘吸附值与比表面积的测定

按照《木质活性炭试验方法碘吸附值的测定》(GB/T 12496.8-1999)的标准方法测定活性炭纤维的碘吸附值; 用 ST-08A 型比表面积测定仪测定活性炭

收稿日期: 2006-11-16; 修订日期: 2006-12-30

作者简介: 李颖(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: liying427@mail.sdu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: qiyue@sdu.edu.cn

表1 活性炭纤维的基本性能

Table 1 Basic properties of ACF

单丝直径 $d/\mu\text{m}$	ρ $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	总比孔容 $/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	比表面积 $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔径分布/%			
				< 2 nm	2~4 nm	4~10 nm	> 10 nm
10~20	0.04~0.06	0.8~1.2	1743	83.9	6.1	6.2	3.8

表2 染料的分子式、分子量和类型

Table 2 Molecular formula, molecular weight and type of the four dyes

染料名称	分子式	分子量	类型
RGY K-3RP	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{ClN}_7\text{O}_9\text{S}_3\cdot 3\text{Na}$	730.30	一氯均三嗪型单偶氮染料
RBR K-2BP	$\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{O}_{10}\text{S}_3\cdot 3\text{Na}$	808.48	一氯均三嗪型单偶氮染料
RB KN-B	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{S}_6\cdot 4\text{Na}$	991.79	乙烯砷型双偶氮染料
RTB KN-G	$\text{CuPe}(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_8\text{S}_3\cdot \text{Na})_a(\text{SO}_3\text{Na})_b$	—	乙烯砷型酞菁染料

纤维的比表面积。

1.2.3 模拟染料废水的吸附动力学实验

称取 0.2 g 活性炭纤维, 分别加入到 50 mL 不同初始浓度 ($25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的模拟染料废水中, 振荡一定时间后取样, 振荡频率为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。取样后, 溶液先用定性滤纸过滤, 再用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 取澄清液测定吸光度。

用 UV-754 分光光度计在各染料的最大吸收波长下测定吸光度, 通过标准曲线计算染料溶液的剩余浓度, 再用式(1)计算出不同时刻的染料吸附量:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时刻活性炭纤维对染料的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 为模拟染料废水的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_t 为 t 时刻的剩余浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂的质量, g。

2 结果与分析

2.1 活性炭纤维的性质

经测定, 活性炭纤维的比表面积为 $1743\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 碘吸附值为 $1146\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 1 为放大 3000 倍和 6000 倍的扫描电镜 (SEM) 照片。

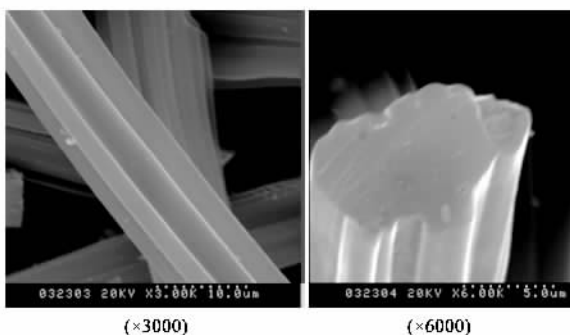


图1 活性炭纤维的 SEM 照片

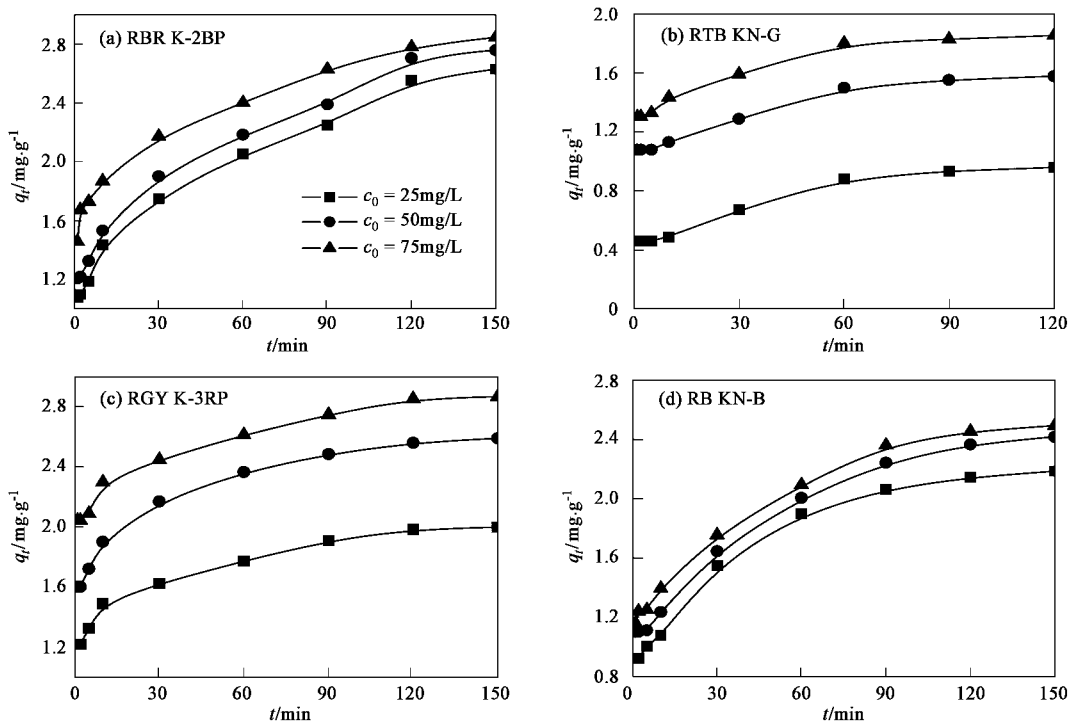
Fig.1 SEM photograph of ACF

按照 IUPAC 的分类标准, 吸附剂的孔可分为 3 类: 孔径大于 50 nm 的孔为大孔; 2~50 nm 的孔为中孔, 也称介孔; 2 nm 以下的孔统称为微孔。表 1 的数据显示, 活性炭纤维的孔主要是乱层结构炭和石墨微晶形成的微孔, 约占总孔的 84%。由图 1 可以看出, 活性炭纤维表面呈凹槽状, 孔隙直接开口于表面, 与普通活性炭有着本质的区别, 这就使活性炭纤维对小分子物质吸附容量大、吸附速率快的优点成为可能。

2.2 初始浓度对吸附量的影响

图 2 表示 298 K、pH = 7 时, 4 种染料分别在活性炭纤维上的吸附量随时间变化曲线。由图 2 可知, 不同初始浓度 (c_0 分别为 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 下, 活性炭纤维对每种染料的吸附动力学曲线各有相同的趋势, 吸附量均随着初始浓度的增大而增大, 并且在 120 min 左右均可达到吸附平衡。

在图 2 中, (a)、(c)、(d) 的曲线形状相似, 吸附量随时间延长而增长的幅度很大, 在 90 min 之后才逐渐达到吸附平衡; 而图 2(b) 中曲线表明, 活性炭纤维对活性翠蓝的吸附量只在 10~60 min 内有相对明显的升高, 且升高幅度不大, 60 min 即可平衡。这是因为在这 4 种活性染料中, 除活性翠蓝属于酞菁染料外, 其它 3 种都属于偶氮染料, 并且活性黑为双偶氮染料。与偶氮染料相比, 酞菁染料具有分子大、稳定性好、在水中难扩散、不易脱色等特点^[2], 对于微孔极其发达的活性炭纤维来说, 分子较大不利于吸附质向吸附剂内扩散, 直接导致了吸附剂对活性翠蓝的吸附量偏低。相反, 活性黑为双偶氮染料, 分子中含有双共轭体系, 比单偶氮染料反应性强、扩散性好^[2], 这都有利于染料分子均匀地到达吸附位, 因而, 吸附平衡前曲线各点的斜率相差不大。但是, 由于活性黑分子中多了 1 个偶氮基, 分子体积较大, 阻碍了其进入微孔的几率, 所以平衡吸附量不及另外

图2 活性炭纤维吸附4种染料的 q_t-t 曲线Fig.2 Plots of q_t-t for the adsorptions of four dyes on ACF with different initial concentrations

2种单偶氮染料.

2.3 吸附动力学

吸附过程的动力学研究主要是用来描述吸附剂吸附溶质的速率快慢,通过动力学模型对数据进行拟合,从而探讨其吸附机理.本试验选择在 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的振速下,温度分别为 288 K、298 K 和 308 K,溶液 $\text{pH}=7$ 时,对不同初始浓度的模拟染料废水进行吸附的研究,并用3种动力学模型对数据进行拟合,以期得到最适合的描述.

(1) 伪一级吸附模型 采用 Lagergren 方程^[3] 计算吸附速率:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡态时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为伪一级吸附速率常数, min^{-1} . 对式(2)从 $t=0$ 到 $t>0$ ($q=0$ 到 $q>0$) 进行积分,可以得到:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

(2) 伪二级吸附模型 建立在速率控制步骤是化学反应或通过电子共享或电子得失的化学吸附基础上的伪二级动力学方程表达式^[4]为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

对式(4)从 $t=0$ 到 $t>0$ ($q=0$ 到 $q>0$) 进行积分,写成直线形式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

令:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

式中, h 为初始吸附速率常数, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$.

(3) 颗粒内扩散模型 最早由 Weber 等^[5] 提出,其表达式为:

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (7)$$

式中, k_p 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$, 由 $q_t-t^{1/2}$ 的线形图的斜率即可得到 k_p .

按照上述3种动力学模型,利用最小二乘法对实验数据进行线性拟合,通过直线的斜率和截距计算得到的动力学参数见表3.比较表3中各个方程拟合的线性相关系数 R 可知,伪二级方程对活性翠蓝、活性金黄和活性黑的吸附行为都有很好地描述 ($R > 0.99$),伪一级方程的拟合程度最差.这是因为,尽管一级动力学模型已经广泛地应用于各种吸附过程,但它却有局限性^[6].一级模型作图前需要知道 q_e 值,但在实际吸附过程中,真正达到平衡需要很长时间,因此不可能准确测得其平衡吸附量,所以,一级模型常常只适合吸附初始阶段的动力学描

述,而不能准确地描述吸附的全过程。

相比之下,伪二级模型包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等^[7],更真实全面地反映了染料在活性炭纤维上的吸附机理。以活性艳红为例,298 K时3种初始浓度下用伪二级模型计算出的 q_e 值分别为 2.654、2.790 和 2.863 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与实际测量值(分别为 2.630、2.761 和 2.848 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)非常接近,相对误差不超过 1%;初始吸附速率常数 h 的大小关系 ($h_{25\text{ mg/L}} < h_{50\text{ mg/L}} < h_{75\text{ mg/L}}$)也最符合实际情况。

比较3种偶氮染料,在相同初始浓度下,初始吸附速率常数 h 的大小为:活性金黄 > 活性艳红 > 活性黑,这与3种染料分子的空间体积大小有关。如表

表3 活性炭纤维吸附4种染料的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for four dyes with different initial concentrations

染料名称	T /K	c_0 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	伪一级吸附速率方程			伪二级吸附速率方程			颗粒内扩散速率方程	
			q_e / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1 / min^{-1}	R	q_e / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	H / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	R	k_p / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$	R
RBR K-2BP	288	50	1.562	0.023	0.888 7	2.312	0.242	0.981 1	0.127	0.991 4
		25	1.678	0.022	0.928 2	2.654	0.322	0.986 7	0.144	0.994 4
	298	50	1.736	0.024	0.905 7	2.790	0.366	0.988 4	0.145	0.994 2
		75	1.346	0.023	0.970 3	2.863	0.583	0.995 1	0.120	0.986 4
	308	50	1.440	0.028	0.892 5	2.887	0.592	0.995 0	0.115	0.993 2
	288	50	0.564	0.033	0.994 2	1.334	0.422	0.997 8	0.058	0.972 2
RTB KN-G	288	25	0.600	0.034	0.983 7	0.994	0.153	0.991 0	0.058	0.963 9
		50	0.593	0.034	0.984 6	1.598	0.550	0.997 7	0.058	0.970 2
	298	75	0.610	0.036	0.983 5	1.875	0.846	0.998 9	0.063	0.967 2
		308	50	0.562	0.031	0.970 2	1.680	0.639	0.997 7	0.054
	288	50	0.700	0.020	0.991 6	1.747	0.422	0.996 3	0.064	0.993 1
	RGY K-3RP	288	25	0.849	0.029	0.949 2	2.016	0.567	0.997 7	0.073
50			1.013	0.028	0.988 5	2.611	0.818	0.998 6	0.094	0.965 8
298		75	0.941	0.029	0.925 6	2.881	1.101	0.998 5	0.079	0.978 7
		308	50	0.901	0.022	0.995 3	2.774	0.951	0.998 4	0.084
288		50	1.439	0.034	0.918 3	1.654	0.163	0.986 3	0.099	0.987 4
RB KN-B		288	25	1.409	0.028	0.994 9	2.254	0.310	0.994 7	0.127
	50		1.528	0.026	0.980 0	2.479	0.326	0.992 3	0.132	0.983 0
	298	75	1.504	0.028	0.979 1	2.554	0.386	0.993 7	0.130	0.985 4
		308	50	1.402	0.023	0.989 2	2.732	0.816	0.997 9	0.085

从表3还可以看出,在浓度和温度较低时,颗粒内扩散模型对活性艳红吸附行为的描述优于伪二级模型,说明了活性艳红分子在活性炭纤维内部的扩散过程对整个吸附速率有很大影响,是控制吸附速率的一个重要因素。这主要是因为活性艳红分子较大,不利于其在吸附剂内的扩散,所以粒子内扩散速度就成为影响整个吸附速率的重要因素。随着吸附的进行和初始浓度的增加,吸附剂内部的吸附位逐渐被占满,所以,颗粒内扩散过程不再占主导优势。

2.4 吸附活化状态函数

假设吸附过程中活化熵变 ΔS° 和活化焓变 ΔH°

2所示,活性金黄的分子量明显小于其它2种偶氮染料,所以它的分子空间体积最小,最有利于被活性炭纤维的微孔所吸附,因而在吸附的初始阶段,吸附速率很大,与图2中的曲线走势非常吻合。而对于活性翠蓝,在初始浓度较低时,其 h 值是最低的,这是因为浓度低,溶质分子数目就少,从而限制了大体积、难扩散的活性翠蓝分子向吸附剂内部扩散的几率。随着浓度的增加,溶质分子的极性大小开始对吸附产生影响。活性艳红分子上有较多的芳香环(苯环、萘环、杂环等),活性黑分子呈双共轭体系,这都大大降低了分子极性,减弱了其与吸附剂的作用力,所以导致活性翠蓝在较高浓度下的 h 值大于相同浓度的活性艳红和活性黑的 h 值。

受温度影响较小,可以忽略不计^[8],则根据 Arrhenius 公式得到:

$$\ln k = -\frac{E_a}{rT} + c$$

分别作出各染料的 $-\ln k \sim T^{-1}$ 图(图3),式中 k 为反应速率常数(取伪二级吸附速率常数 k_2); E_a 为活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; r 为理想气体常数。由线性拟合的斜率可以求得吸附过程的活化能 E_a 。计算得到的活性艳红、活性翠蓝、活性金黄和活性黑的 E_a 分别为 16.42、3.56、5.21 和 26.38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。一般来说,物理吸附速度较快,需要的活化能很小,大约为 8.37 ~

$25.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 而化学吸附所需要的活化能通常大于 $83.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [9]. 因此, 4 种染料在活性炭纤维上的吸附均以物理吸附为主, 吸附速率较快, 且受温度的影响比较小.

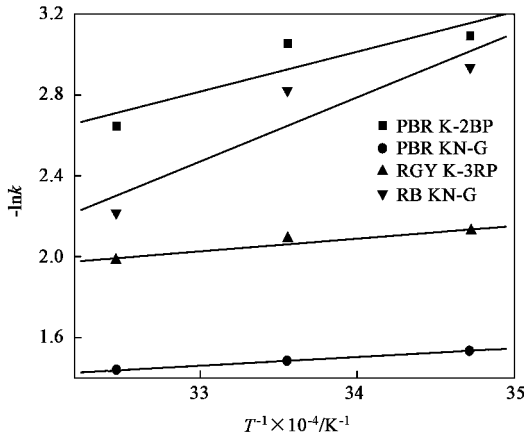


图3 活性炭纤维吸附4种染料的 $-\ln k-T^{-1}$ 曲线

Fig.3 Plots of $-\ln k-T^{-1}$ for the adsorptions of four dyes on ACF

3 结论

(1) 活性炭纤维对4种活性染料的平衡吸附量随初始浓度和温度的增加而升高, 相同条件下的大小顺序为: 活性艳红 > 活性金黄 > 活性黑 > 活性翠蓝.

(2) 吸附过程符合伪二级吸附速率方程, 染料分子的空间结构、大小和极性是影响初始吸附速率的主要因素, 4种染料的初始吸附速率常数 h 均随着

初始浓度和温度的升高而增加.

(3) 颗粒内扩散过程在低浓度和低温度时仅对活性艳红的吸附速率有较大影响, 是控制吸附速率的重要因素之一, 这与染料本身的结构性质有关.

(4) 活性炭纤维对4种染料的吸附活化能都较低, 说明吸附过程以物理吸附为主, 无化学键等强作用力存在.

参考文献:

- [1] 王建英, 胡永琪, 赵瑞红, 等. 活性炭纤维的制备及其在环保领域的研究应用[J]. 河北工业科技, 2004, 21(4): 46~49.
- [2] 陈荣坼. 染料化学[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1989.
- [3] Aksu Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling[J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, 7(1): 79~84.
- [4] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451~465.
- [5] Weber W J, Morris J C. Proceeding of International Conference on Water Pollution Symposium[M]. Oxford: Pergamon Press, 1962. 231.
- [6] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析[J]. 分析科学学报, 2005, 21(2): 127~130.
- [7] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 278: 18~25.
- [8] 沈培友, 徐晓燕, 马毅杰. 无机-有机柱撑蒙脱石吸附对硝基苯酚的热力学与动力学特征研究[J]. 环境保护科学, 2005, 6(31): 15~19.
- [9] 舒月红, 贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1530~1536.