

# 粉末活性炭吸附水中氯苯的动力学研究

林明利, 赵志伟, 崔福义

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, hhdxml@163.com)

**摘要:** 为了解粉末活性炭(PAC)对水中氯苯的吸附性能,研究了4种PAC对水中氯苯的吸附动力学,并对4种PAC的物理特征及孔径分布进行了分析.结果表明:4种PAC均具有较广的孔径分布,其对氯苯的平衡吸附量随比表面积和孔容积的增大而增大.PAC对氯苯吸附速率很快,5 min吸附量可达到平衡时的80%以上,30 min后吸附基本达到平衡.假二级和假三级动力学模型均能较好地描述吸附过程,假二级模型更适合描述2 h以内的吸附过程,假三级模型适合描述吸附时间大于2 h的吸附过程.

**关键词:** 氯苯;PAC;假二级动力学;假三级动力学

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)12-1898-04

## A kinetic study of chlorobenzene adsorption onto powder activated carbon from liquid solution

LIN Ming-li, ZHAO Zhi-wei, CUI Fu-yi

(State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, hhdxml@163.com)

**Abstract:** To understand the property of chlorobenzene adsorption on powder activated carbon (PAC), an analysis of physical characteristics and pore size distributions (PSD) was conducted for the four types of PAC which were used in the kinetic study of chlorobenzene adsorption from liquid solution. It was concluded that all the four types of PAC had a wild pore size distribution, and the adsorption capability increased with the increasing of BET surface area and pore volume. The rate of chlorobenzene adsorption onto PAC was so fast that the adsorption capability at 5 minutes was more than 80 percent of that of adsorption equilibrium achieved at about 30 minutes. The experimental adsorption data showed good correlation with pseudo-second-order kinetics equation and pseudo-third-order kinetics equation which had a satisfied description for the process of chlorobenzene adsorption within 2 h and more than 2 h, respectively.

**Key words:** chlorobenzene; PAC; pseudo-second-order kinetics; pseudo-third-order kinetics

氯苯是挥发性有机化合物(VOCs)的一种,在人体内有蓄积作用,会抑制神经中枢,麻醉肌肉,是最优先控制的污染物之一.氯苯是化工生产的重要原料,广泛存在于纺织、制药、洗衣、钢铁等行业排放的废水中<sup>[1]</sup>,是城市水源水突发水质污染的重要风险污染物质之一.目前,应对水源水突发

氯苯污染的有效处理措施之一是向原水中投加粉末活性炭(PAC)<sup>[2]</sup>,但是PAC对氯苯的吸附性能及机理国内外少有研究.

本文在分析了PAC孔径特征的基础上,对PAC吸附水中氯苯的动力学进行了研究,旨在获得PAC吸附水中氯苯的动力学参数,并分析PAC物理特征对其吸附氯苯的影响,为实际中应对水源水突发氯苯污染的饮用水应急处理提供理论依据.

## 1 实验

### 1.1 实验配水

实验用水采用去离子水(TOC < 0.2 mg/L)配

收稿日期: 2009-02-15.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2008AA06A414);

国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B09);

哈尔滨工业大学优秀青年教师培养计划资助项目(HITQNJ.S.2008.044).

作者简介: 林明利(1983—),男,博士研究生;

崔福义(1958—),男,教授,博士生导师.

制,氯苯(分析纯,天津福晨化学试剂厂)溶于少量甲醇(色谱纯,DIKMA)中,然后用去离子水稀释至所需质量浓度,每次实验用水均为新鲜配制。

### 1.2 实验用炭

吸附实验采用 4 种 PAC(以下简称为 A、B、C、D),均为木质炭,产地分别为昆山、唐山、哈尔滨、天津,颗粒粒径均小于 200 目,实验前将 4 种 PAC 放在 105 °C 的电热烘箱中干燥至恒重,然后放置于干燥器中冷却。

### 1.3 氯苯检测方法

氯苯采用液液萃取气相色谱检测法。气相色谱仪(Agilent 6890N,自动进样),FID 检测器及化学工作站,色谱柱 HP5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),气化室温度 200 °C,柱温 50 °C,氯苯出峰时间为 5.35 min。萃取溶剂为二硫化碳(分析纯,天津化学试剂有限公司)。

### 1.4 PAC 物理特征分析

PAC 的物理特征采用 ASAP2020M 全自动比表面积及孔隙度分析仪在 77 K 温度下氮气吸附分析测定。ASAP2020M 自带软件提供了分析样品的 BET 表面积( $S_{\text{BET}}$ )、微孔表面积( $S_{\text{mic}}$ )、外表面积( $S_{\text{ext}}$ )、总孔容积( $V_{\text{total}}$ )、微孔容积( $V_{\text{mic}}$ )、平均孔径( $D_{\text{mean}}$ )和孔径分布(PSD)。 $S_{\text{BET}}$ 是根据氮气的吸附等温线计算得出, $V_{\text{total}}$ 是在相对压力  $p/p_0$  为 0.973 时根据吸附在样品上氮气的量计算而得, $S_{\text{mic}}$ 、 $S_{\text{ext}}$ 和  $V_{\text{mic}}$ 是根据  $t$ -plot 法计算得出<sup>[3]</sup>, $V_{\text{mic}}$ 、 $D_{\text{mean}}$ 和 PSD 是由 BJH 吸附模型计算得到<sup>[4]</sup>。

### 1.5 吸附动力学实验

采用批量平衡法测定 PAC 对氯苯的吸附动力学曲线。准确称取 5 mg PAC 置于 100 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 已知质量浓度的氯苯溶液,保留最小顶空,瓶内不留气泡,使氯苯挥发减至最

小。立即塞上磨口瓶塞,外用聚四氟乙烯膜密封。于 180 r/min 的(25 ± 1) °C 恒温水浴摇床中振荡。在不同时间取样,用 0.45 μm 混合纤维膜过滤(滤膜经沸水煮 20 min,浸入超纯水中保存),弃去初始 10 mL 滤液,以减小因氯苯在滤膜上吸附造成的误差。取后续滤液进行样品预处理,气相色谱测定氯苯质量浓度,氯苯回收率为 84.5% ~ 111.5%。所有实验均设置未添加 PAC 的空白组作对照,检验是否存在除吸附以外的其他氯苯损失,结果说明在实验进行的时间内,空白组中氯苯质量浓度基本不变,说明无其他氯苯损失方式。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAC 物理特征

PAC 的物理特征,尤其是孔径分布,是影响活性炭吸附性能的重要因素<sup>[5-6]</sup>。根据国际理论和应用化学学会(IUPAC)的分类标准,活性炭孔径分为 4 种类型:大孔(> 50 nm),中孔(2 ~ 50 nm),二级微孔(0.8 ~ 2 nm),一级微孔(< 0.8 nm)<sup>[7]</sup>。氯苯是一种憎水性的小分子有机物(相对分子质量 112.56),PAC 对氯苯的吸附主要是微孔内物理性吸附,这是由于在微孔内,氯苯受到四周孔壁对它交叠吸附作用而牢固地充填在其中<sup>[8]</sup>。

PAC 的物理特征和孔径分布如表 1 和图 1 所示。由表 1 可知,与 B 炭和 D 炭相比,A 炭和 C 炭具有较大的比表面积和孔容积,4 种 PAC 的  $S_{\text{BET}}$  和  $V_{\text{total}}$  大小顺序为 A > C > B > D,其中 A 炭具有最大的比表面积和孔容积。由图 1 可知,4 种 PAC 均具有较广的孔径分布,但其比表面积主要集中在孔径小于 10 nm 的中、微孔内,在此范围内活性炭累积表面积( $S_{<10\text{nm}}$ )的大小顺序为 A > C > B > D。

表 1 活性炭的孔结构特征

PAC 编号	$\frac{S_{\text{BET}}}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{S_{\text{ext}}}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{S_{\text{mic}}}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{V_{\text{total}}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{V_{\text{mic}}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{D_{\text{mean}}}{\text{nm}}$
A	1470	878	592	0.845	0.261	3.4
B	592	352	240	0.523	0.107	6.0
C	956	624	332	0.530	0.147	3.1
D	431	269	162	0.379	0.073	5.7

### 2.2 PAC 对氯苯的吸附动力学

$t$  时刻 PAC 对氯苯的吸附容量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )为

$$q_t = 1000(\rho_0 - \rho_t)V/W. \quad (1)$$

式中: $\rho_0$ 和  $\rho_t$ 分别为 0 时刻和  $t$  时刻时溶液中氯苯的质量浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $V$ 为溶液体积(L), $W$ 为向溶液中投加的 PAC 的量(mg)。

由图 2 可知在吸附初始阶段(0 ~ 10 min)吸附曲线迅速上升,随后趋于平缓,可见 PAC 对氯苯的吸附速率很大,吸附主要发生在初始 10 min 内,5 min 吸附量可达到平衡时的 80% 以上。30 min 后吸附趋于平衡,其中 A 炭吸附容量最大,其次是 C 炭,再者为 B 炭, D 炭吸附容量最小,这与

4 种炭的  $S_{BET}$  和  $V_{total}$  大小顺序相同,说明 PAC 的比表面积和孔容积影响活性炭对氯苯的平衡吸附容量,比表面积和孔容积越大,平衡吸附容量越大<sup>[6]</sup>.

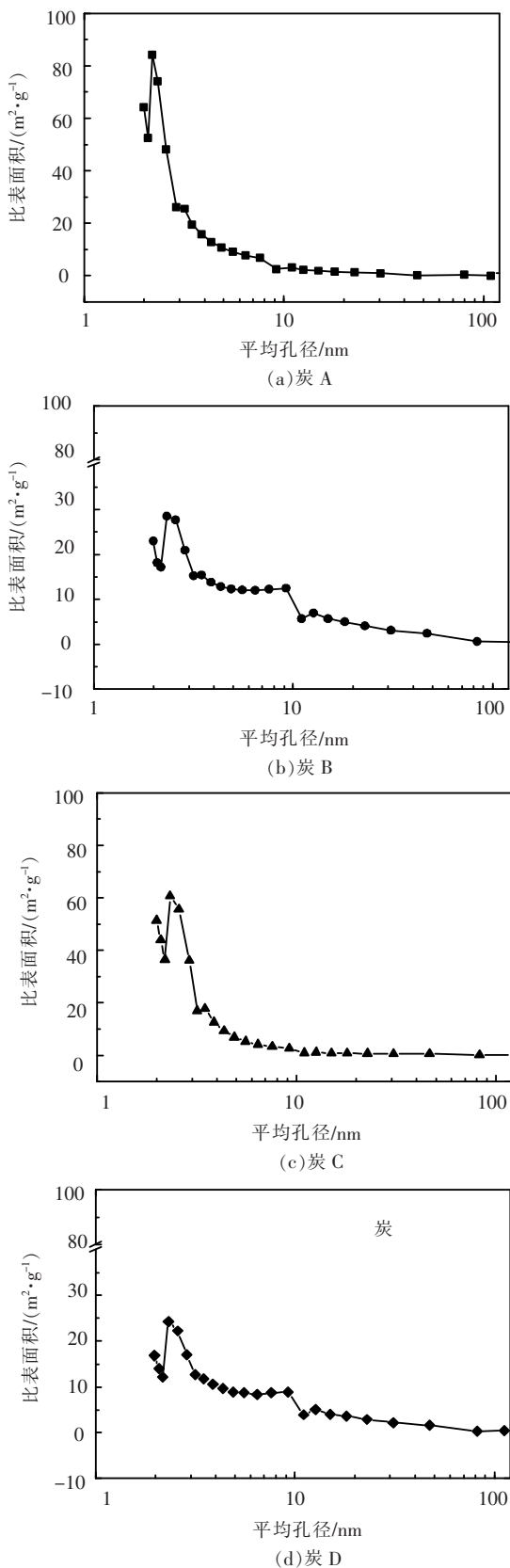


图 1 PAC 的孔径分布

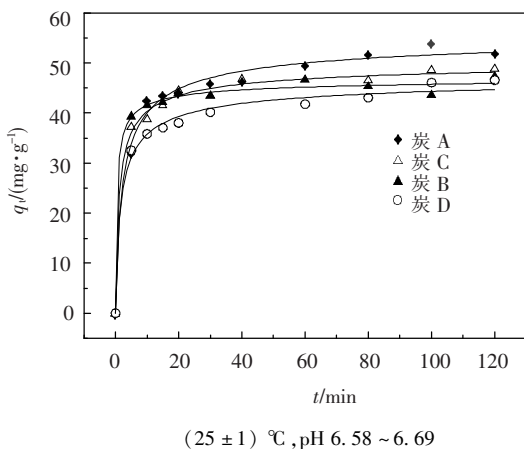


图 2 活性炭对氯苯的吸附动力学曲线

为进一步分析 4 种 PAC 对氯苯的吸附速率情况,分别采用以下 3 种常用的简化动力学模型对实验数据进行拟合<sup>[4]</sup>.

假一级动力学吸附方程<sup>[9]</sup>为

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

假二级动力学吸附方程<sup>[10]</sup>为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2. \quad (3)$$

假三级动力学吸附方程<sup>[11]</sup>为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_3(q_e - q_t)^3. \quad (4)$$

取初始条件  $t = 0, q_t = 0; t = t, q_t = q_t$ , 对式 (2)、(3) 和 (4) 进行积分,分别得出式

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

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

$$\frac{1}{(q_e - q_t)^2} = k_3 t + \frac{1}{q_e^2}. \quad (7)$$

式中:  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )、 $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )、 $k_3$  ( $\text{g}^2 \cdot \text{mg}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 分别为假一级、假二级和假三级动力学吸附速率常数,  $q_e$  为平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

拟合结果见表 2. 各模型拟合的可信度可通过比较调整决定系数 ( $\text{Adj} - R^2$ ) 来判断. 由图 2 和表 2 可知假二、三级动力学模型较好地描述了氯苯在 PAC 上的吸附动力学过程,其中假三级模型拟合  $\text{Adj} - R^2$  均大于 0.99,拟合效果最好,但是通过模型计算所得的平衡吸附量与实验结果相比略有偏高,这是由于实验测得的平衡吸附量是吸附进行 2 h 测定的结果,是伪平衡吸附量,随着吸附时间的延长伪平衡吸附容量会有所增加,因此,假三级动力学模型适合描述吸附时间大于 2 h 的吸附过程. 与假三级模型相比,假二级动力学吸附模型的  $\text{Adj}$

-  $R^2$ 略小,但也达到了满意的拟合效果,而且由模型计算所得的平衡吸附量与实验结果非常接近(如

图 2 中实线所示),可见假二级吸附动力学模型适合描述吸附时间小于 2 h 的吸附过程。

表 2 活性炭吸附氯苯动力学参数及曲线拟合调整决定系数

PAC	假一级			假二级			假三级		
	$q_e$	$K_1$	Adj - $R^2$	$q_e$	$K_2 \times 10^{-3}$	Adj - $R^2$	$q_e$	$K_3 \times 10^{-4}$	Adj - $R^2$
A	48.515	0.204	0.970 9	52.266	6.49	0.990 4	57.294	3.049 6	0.991 4
B	44.420	0.407	0.983 8	45.804	23.54	0.992 6	47.650	26.741 8	0.993 6
C	45.573	0.285	0.962 0	48.129	11.35	0.989 1	51.451	7.631 7	0.993 7
D	41.974	0.244	0.941 2	44.766	9.36	0.981 0	48.436	5.768 6	0.990 1

4 种 PAC 对氯苯的吸附速率均很大,但也有所差别。由表 2 可知,A、B、C3 种炭吸附速率常数大小顺序为  $A < C < B$ ,说明 A 炭吸附速率最小,C 炭次之,B 炭最大,这与 A、B、C 炭的  $S_{\text{BET}}$  和  $V_{\text{total}}$  大小顺序相反,可见 PAC 比表面积越小其吸附速率越快,这与 Ruey Shin 等的研究结果一致<sup>[4]</sup>,但是 D 炭并不符合这一规律,说明除比表面积外,还存在其他因素影响活性炭对水中氯苯的吸附速率,具体原因需进一步研究。

### 3 结 论

1) PAC 对氯苯的吸附速率很快,5 min 氯苯吸附量可达到平衡时的 80% 以上,30 min 左右即已达到吸附平衡。

2) PAC 比表面积和孔容积是影响其对氯苯平衡吸附容量的重要因素,平衡吸附容量随比表面积和孔容积的增大而增大。

3) 假二级和假三级动力学吸附模型均能较好地拟合 PAC 对氯苯的吸附过程,假二级吸附模型适合描述 2 h 以内的吸附过程,吸附时间大于 2 h 时,选用假三级动力学吸附模型拟合效果较好。

4) 在实际应用中,PAC 对水中氯苯的吸附还受到诸如水中其他竞争性吸附的有机物、离子强度、pH 值以及水温等因素的影响,需进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 丁忠浩. 有机废水处理技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002: 427 - 428.
- [2] 刘文君,张丽萍. 城镇供水应急技术手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2007:111 - 112.
- [3] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems, with

special reference to the determination of surface area and porosity [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57: 603 - 619.

- [4] JUANG R S, WU F C, TSENG R L. Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 227:437 - 444.
- [5] PELEKANI C, SNOEYINK V L. Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size [J]. Wat Res, 1999, 33(5):1209 - 1219.
- [6] PELEKANI C, SNOEYINK V L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution [J]. Carbon, 2000,38:1423 - 1436.
- [7] MCNAUGHT A D, WILKINSON A. Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations [M]. 2nd ed. Blackwell Science: Malden, MA, 1997.
- [8] MAMCHENKO A V, YAKIMOVA T I, KOGANOVSKII A M. The mechanism of the filling of the micropores in activated charcoals during the adsorption of organic substances dissolved in water [J]. Russ J Phys Chem, 1982,56(5):741 - 743.
- [9] ESMA T, RESAT A, CAGATAY F U. Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale [J]. Water Res, 1998,32(8):2315 - 2324.
- [10] HO Y S, MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat [J]. Water Res, 2000, 34(3):735 - 742.
- [11] WANG M L, HSIEH Y M, CHANG R Y. Kinetic study of dichlorocyclopropanation of 1,7 - octadiene under two - phase phase - transfer catalysis at low alkaline concentration [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 198:111 - 124.

(编辑 刘 彤)