

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2013.11.020

烧结聚乙烯-活性炭的亚甲基蓝吸附动力学

肖凯军,何婷琳

(华南理工大学轻工与食品学院,广州 510640)

摘要:开展烧结聚乙烯-活性炭(PE-AC)吸附亚甲基蓝(MB)动力学研究。通过考察 MB 初始浓度及时间对吸附作用的影响,表征 PE-AC 的吸附特性,主要采用 Langmuir、Freundlich 等温模型及准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程对亚甲基蓝吸附等温线及吸附动力学进行分析。结果表明:吸附初期的吸附作用随温度和浓度的增加而显著增强, Freundlich 方程能更好地描述吸附等温线。吸附初期为准一级动力学过程,吸附后期为准二级动力学过程。吸附热力学研究发现吸附过程为自发吸热过程,且 ΔH^θ 和 ΔS^θ 分别为 10.875 kJ/mol 和 0.0515 kJ/(mol·K)。

关键词:烧结聚乙烯-活性炭;亚甲基蓝;吸附;吸附动力学

中图分类号:TQ420.4

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2013)11-127-06

Adsorption behavior of methylene blue on polyethylene-active carbon

XIAO Kaijun, HE Tinglin

(College of Light Industry and Food Sciences, South China
University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The adsorption kinetics of methylene blue (MB) on the sintered high density polyethylene-active carbon (PE-AC) with respect to the initial dye concentration and time is investigated. The kinetic processes of MB adsorption is described by applying Langmuir, Freundlich isotherms models and the pseudo-first-order, pseudo-second-order and modified intra-particle diffusion models. The results show that significant increase in initial adsorption rate is observed with the increase temperature and initial MB concentration. The equilibrium adsorption is well described by the Freundlich isotherm model. The initial adsorption kinetics is more accurately represented by pseudo-first-order and the later adsorption kinetics is more accurately represented by pseudo-second-order. The calculation values of thermodynamic parameters present that the adsorption is spontaneous and endothermic in nature, and enthalpy (ΔH^θ) and entropy (ΔS^θ) are determined as 10.875 kJ/mol and 0.0515 kJ/(mol·K) respectively.

Key words: PE-AC; methylene blue; adsorption; adsorption kinetics

粉末活性炭很早就被用于净水行业^[1],其微孔结构发达,内外比表面积大^[2],吸附性能良好。但是粉末活性炭使用和运输极为不便,不利于回收重复利用,易造成粉尘污染^[3-4]。

与粉末活性炭相比,成型活性炭由于具备一定的尺寸、密度、强度等特性,便于运输和回收,且无粉尘污染,作为新一代功能吸附材料越来越受到人们重视。Lozano-Castello 等^[5]以腐植酸的钠盐为粘结

收稿日期:2013-06-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21176092);"十二五"国家科技支撑计划课题资助项目(2011BAE16B04);广东省产学研项目资助项目(2010B090400512;2009B090200020);广州市科技支撑计划资助项目(2010Z1-E071)

作者简介:肖凯军(1969-),男,华南理工大学教授,博士,主要从事膜材料制备及分离技术方面的研究,(E-mail) fekjxiao@scut.edu.cn。

剂,采用压缩成型后于 750 ℃加热 2 h 制备得成型活性炭,并研究其对甲烷的吸附动力学。余学强等^[6]以煤焦油为粘结剂,研究成型工艺并优化热处理工艺条件。Qiao 等^[7]以聚乙烯醇丁醛为粘结剂,通过混合、成型、硬化剂炭化处理得 900 m²/g 的成型活性炭,抗压强度 5 MPa 以上。Yates 等^[8-9]以硅酸盐物质作为粘结剂,混合氧化铝或二氧化钛,挤压成型,绝氧加热得成型活性炭,并研究其对水蒸气分子的吸附行为。Nguyen-Thanh 等^[10]以斑脱土为粘结剂,混合成型得 1 554 m²/g 的成型活性炭,探讨了其对 H₂S、SO₂ 等的吸附。郭亮等^[11]研究甲烷在成型纳米活性炭中吸附过程主要为表面扩散,除此之外黏性流扩散和 Knudsen 扩散也存在,并计算得表面扩散系数。郑青榕等^[12]探讨了氢在成型活性炭上的吸附动力学,建立吸附模型并进行分析。对于成型活性炭的研究主要集中在粘结剂、成型工艺和对气体吸附的研究上,关于其在液相中的吸附机理的研究尚未见报道。

笔者以聚乙烯为新型粘结剂,粉末活性炭为原料,采用热压烧结工艺制备烧结聚乙烯-活性炭(PE-AC)。该方法工艺简单,不需要进行高温的炭化和活化,且制备 PE-AC 具有一定的机械强度及良好的吸附性能。通过对亚甲基蓝吸附动力学机理及影响因素进行分析,为 PE-AC 用于净水的研究提供实验和理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

粉末活性炭;聚乙烯(大韩油化);亚甲基蓝(广州化学试剂厂,分析纯)。

1.2 实验装置与仪器

平板硫化机(创宏仪器设备有限公司),恒温摇床(Thermo Scientific MaxQ 4000),双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司, TU-1901),电子天平(Sartorius research, R200D)

1.3 实验方法

1.3.1 PE-AC 的制备

把粉末活性炭(AC)和聚乙烯(PE)按一定的质量比混合均匀,将混合料填入模具,设定温度、时间和压力,预热后,在平板硫化机上烧结成型,脱模得 PE-AC。实验证明,烧结活性炭(PE-AC)的制备最佳工艺如下: $w(\text{AC}) : w(\text{PE}) = 2 : 1$,热压温度 150 ℃,热压时间 30 min,压力 15 MPa。该实验所用的 PE-AC 均为此工艺下制备得到。

1.3.2 PE-AC 的吸附试验

将 0.05 g 样品加入盛有 100 mL MB 溶液的

250 mL 具塞锥形瓶中,放入恒温摇床进行振荡,转速恒定为 200 r/min。MB 初始质量浓度分别为:30、60、90 mg/L。实验温度设定为:30、40、50 ℃。每隔 20 min 取出一个样,使用紫外分光光度计测定上清液的吸光度($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$),根据亚甲基蓝的标准曲线得出溶液的质量浓度。亚甲基蓝在 PE-AC 上的吸附量由下式计算^[13]:

$$q_t = V(C_0 - C_t)/W. \quad (1)$$

式中: q_t 为任意时刻 PE-AC 的吸附量,mg/g; C_0 和 C_t 分别为 MB 溶液的初始质量浓度和终质量浓度,mg/L; W 为加入 PE-AC 的质量,g; V 为加入 MB 溶液的体积,mL。

1.3.3 烧结活性炭的等温吸附试验

将 0.05 g 样品加入盛有 100 mL 初始质量浓度为 10~90 mg/L 的 MB 溶液的 250 mL 具塞锥形瓶中,放入恒温摇床进行震荡,转速恒定为 200 r/min,温度设定为 30、40、50 ℃,在吸附达到平衡时,测定上清液质量浓度。根据下式计算平衡时刻 PE-AC 的 MB 吸附量^[13]:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/W. \quad (2)$$

式中: q_e 为 PE-AC 的平衡吸附量,mg/g; C_0 和 C_e 分别为 MB 溶液的初始质量浓度和平衡质量浓度,mg/L; W 为加入 PE-AC 的质量,g; V 为加入 MB 溶液的体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对 PE-AC 吸附速率的影响

为了确定达到吸附平衡的时间,实验首先考察了时间对吸附速率的作用。PE-AC 在 MB 溶液中振荡的时间是影响 MB 吸附的一个重要因素。达到吸附平衡所用的时间主要和吸附剂的初始质量浓度和吸附质的吸附能力相关。实验采用初始质量浓度为 30 mg/L 的 MB 溶液,转速为 200 r/min,温度设定为 30 ℃,PE-AC 对 MB 的吸附作用如图 1 所示。从图 1 中可看出,在起始 60 min 内,曲线平缓,说明 PE-AC 对 MB 的吸附作用较低。从 60 min 到 170 min 这段区间里,曲线急剧上升,MB 的吸附量急剧升高,并在 170 min 达到吸附平衡。由于 PE-AC 结构紧密,使得 MB 分子需要一定的时间从溶液中扩散到 PE-AC 内部,所以导致初始的 60 min 曲线平缓。当 MB 分子从溶液中扩散至 PE-AC 内部,此时,被迅速吸附,说明烧结的工艺并未影响活性炭对 MB 的吸附性能。从吸附曲线形态可知,PE-AC 对 MB 的吸附可能为单分子层吸附。因此,在 240 min 后,PE-AC 达到饱和吸附。

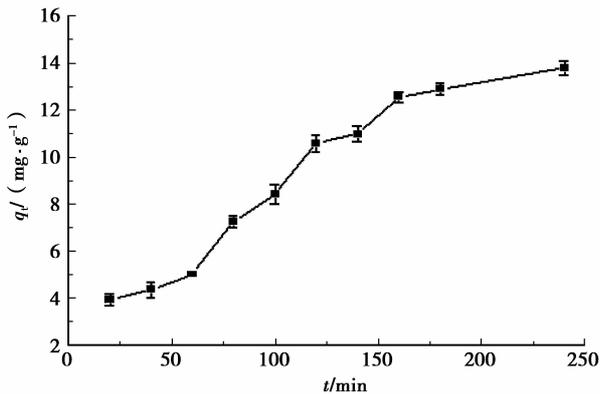


图 1 吸附时间对 PE-AC 吸附速率的影响
($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S=200\text{ r/min}$, $C_0=30\text{ mg/L}$)

2.2 MB 初始质量浓度对 PE-AC 吸附速率的影响

MB 溶液初始质量浓度越大,传质推动力越大。初始质量浓度的改变导致达到平衡所需的时间也发生改变。图 2 为初始质量浓度分别为 30、60、90 mg/L 的 MB 溶液中 PE-AC 的吸附随时间的变化。从图中可看出,随着质量浓度的增加,PE-AC 的吸附能力增加, q_t 从 13 mg/g 增加到 28 mg/g,且达到吸附平衡的时间在减少, t 从 170 min 减少到 120 min。当初始质量浓度为 30 mg/L 时,PE-AC 需要 60 min 才能迅速吸附,而当初始质量浓度为 90 mg/L 时,由于溶液中的 MB 质量浓度较高,传质较快,使得 PE-AC 对 MB 迅速持续吸附,曲线从 0~120 min 的斜率较大,说明吸附速率较高。当溶液中 MB 的质量浓度越高时,吸附速率越大。反之,当 PE-AC 上 MB 质量浓度越高,吸附速率也就随之降低,进而达到吸附平衡。

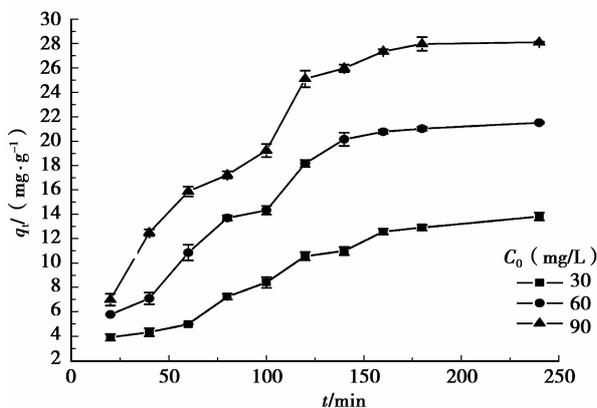


图 2 MB 初始质量浓度对 PE-AC 吸附亚甲基蓝速率的影响
($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$, $S=200\text{ r/min}$)

2.3 PE-AC 的等温吸附方程

在 100 mL 质量浓度为 9~90 mg/L 的 MB 溶液中各加入约 0.05 g PE-AC,分别在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

下恒温振荡,转速均为 200 r/min。取上清液采用分光光度计法测定剩余 MB 质量浓度。PE-AC 对 MB 等温吸附曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在其他条件相同的情况下,随着 MB 平衡质量浓度的增加,PE-AC 的平衡吸附量随之增加。这是由于平衡质量浓度越大,分散在 PE-AC 吸附活性位点附近的亚甲基蓝离子也就越多,吸附作用增强。同时随着温度的升高,相同平衡浓度下的 PE-AC 对 MB 平衡吸附量也增加。

对图 3 中的数据采用 Langmuir 吸附等温方程(1)和 Freundlich 吸附等温方程(2)进行拟合,拟合结果如图 4 所示,数据见表 1。

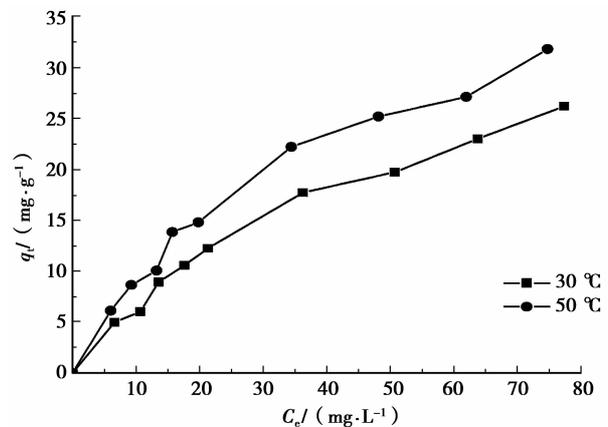
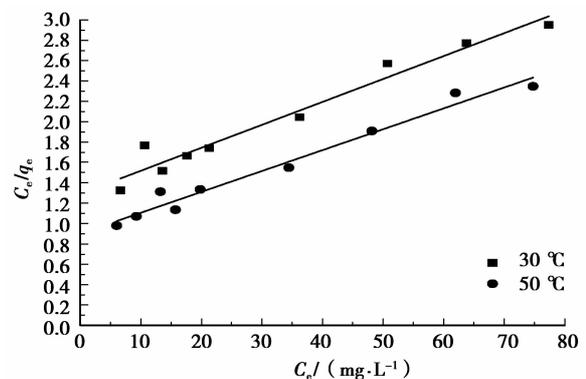
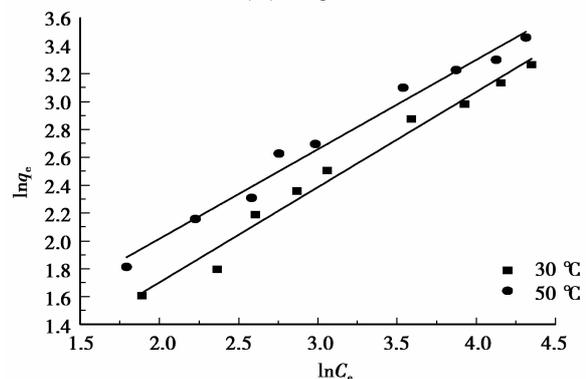


图 3 不同温度下 PE-AC 吸附等温线



(a) Langmuir 等温线



(b) Freundlich 等温线

图 4 PE-AC 吸附亚甲基蓝等温方程拟合

表 1 PE-AC 吸附亚甲基蓝等温参数

T/°C	Langmuir			Freundlich		
	q_0 (mg·g ⁻¹)	K_L (L·mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	n	R^2
30	44.424 7	0.017 38	0.954 7	1.396 0	1.461 8	0.978 5
50	48.804 3	0.022 70	0.974 5	1.901 2	1.556 4	0.979 2

Langmuir 吸附等温方程:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (1)$$

Freundlich 吸附等温方程:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

式中: C_e 为平衡吸附质量浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_0 为理论最大吸附量, mg/g。 K_L 为 Langmuir 常数, L/mg, 与吸附能力和吸附速率相关。 K_F 为 Freundlich 常数, 与吸附剂种类、特性和温度有关的经验常数。 n 为常数, 与温度有关, 一般在 0~10 之间, 当 $2 < n < 10$ 时, 表示容易吸附; 当 $1 < n < 2$ 时, 表明吸附良好; 当 $n = 1$ 时为线型; 当 $n < 1$ 时, 表示吸附效果不好^[14]。

实验结果表明, PE-AC 对 MB 吸附采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合均较好, R^2 均高于 0.95。尤其是对于 Freundlich 方程拟合的 R^2 接近 0.98, 且 n 值接近 2, 说明 PE-AC 对 MB 吸附良好。

2.4 PE-AC 的吸附动力学模型

亚甲基蓝被吸附过程包括以下步骤^[15]:

- 1) 亚甲基蓝分子从液相扩散至吸附剂外表面;
- 2) 亚甲基蓝分子从外表面扩散至内表面;
- 3) 亚甲基蓝分子在吸附剂表面的活性位点被吸附;

- 4) 亚甲基蓝分子扩散到孔内表面被吸附。

采用准一级动力学方程(3)、准二级动力学方程(4)和颗粒内扩散方程(5)对实验数据进行模拟。模拟结果如图 5 所示, 数据见表 2、3。

准一级动力学方程:

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

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

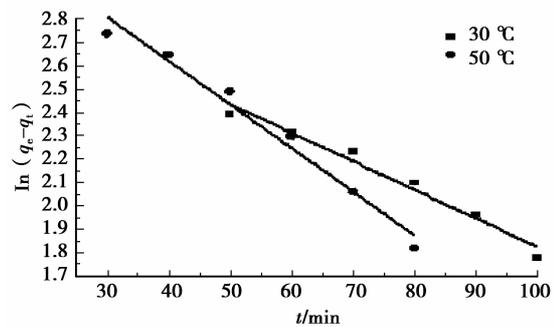
颗粒内扩散方程:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (5)$$

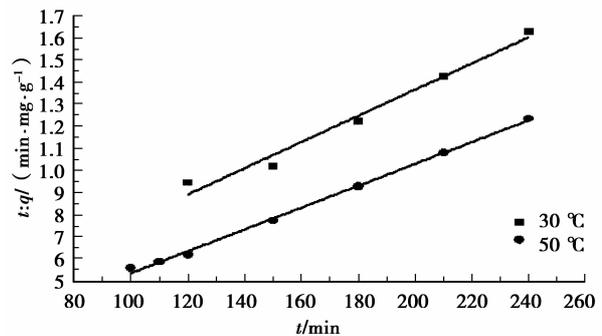
式中: q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和任意时刻的吸附量, mg/g; t 为吸附时间, min; k_1 、 k_2 和 k_i 分别为准

一级吸附速率常数, min⁻¹, 准二级吸附速率常数, g/(mg·min), 颗粒内扩散常数, g/(mg·min^{-1/2})。

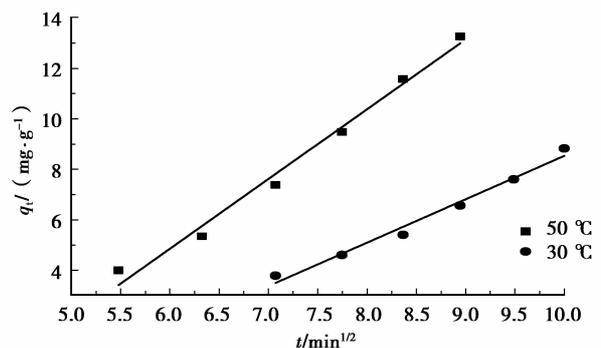
由图 5(a)、(b)可知吸附的前期(拟合时间为 30~100 min)准一级动力学拟合曲线优于准二级动力学方程, 吸附后期(拟合时间为 100~240 min)准二级动力学方程更优, 由表 2、3 可知 R^2 可达 0.997。由图 6(c)可知整个吸附过程是由液膜扩散和颗粒内扩散联合控制, 因为曲线均不过原点^[16]。



(a) 准一级动力学模型



(b) 准二级动力学模型



(c) 颗粒内扩散动力学模型

图 5 PE-AC 吸附亚甲基蓝动力学回归分析

表 2 准一级、二级动力学模型中 PE-AC 吸附亚甲基蓝动力学参数

模型类型	$T/^\circ\text{C}$	$q_{e, \text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	$q_{e, \text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
准一级动力学模型	30	14.73	0.012 210	21.02	0.966 6
准一级动力学模型	50	19.73	0.018 670	29.01	0.971 7
准二级动力学模型	30	14.73	0.001 928	16.89	0.972 3
准二级动力学模型	50	19.73	0.005 657	20.27	0.997 0

表 3 颗粒内扩散动力学模型中 PE-AC 吸附亚甲基蓝动力学参数

模型类型	$T/^\circ\text{C}$	$K_{ei}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-\frac{1}{2}})$	$C/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
颗粒内扩散动力学模型	30	1.718 51	1.818 5	0.983 8
颗粒内扩散动力学模型	50	2.761 60	0.430 3	0.979 3

2.5 PE-AC 的吸附热力学

为了对 PE-AC 吸附亚甲基蓝热力学进行研究,考察了 PE-AC 吸附亚甲基蓝的热力学参数如自由能变化(ΔG^θ)、焓变(ΔH^θ)及熵变(ΔS^θ)。 ΔG^θ 、 ΔH^θ 及 ΔS^θ 可通过(6)和(7)式进行计算:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln(K_L), \quad (6)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta. \quad (7)$$

式中: K_L 为吸附平衡常数, L/mol; ΔG^θ 为标准自由能变, kJ/mol, ΔH^θ 为吸附过程焓变, kJ/mol; ΔS^θ 为吸附过程熵变, kJ/(mol · K); R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为温度, K。

以 Langmuir 方程中 K_L 带入式(6)计算得 ΔG^θ , 再利用式(7)以 T 为横坐标, ΔG^θ 为纵坐标作图, 曲线的斜率和截距分别为 ΔS^θ 和 ΔH^θ , 结果如表 3 所示。

表 3 PE-AC 吸附亚甲基蓝的热力学参数

$\Delta G^\theta/$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H^\theta/$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^\theta/$ (kJ · (mol · K) ⁻¹)
303 K -4.714	323 K 10.875	0.051 5
-5.7430		

由表 3 可知, 亚甲基蓝在不同温度下的自由能变 $\Delta G^\theta < 0$, 说明此吸附是自发进行, 温度从 303 K 升至 323 K, ΔG^θ 从 -4.714 kJ/mol 降至 -5.743 kJ/mol, 说明升温有助于吸附进行。 $\Delta H^\theta > 0$, 说明吸附过程为吸热过程^[17]。

3 结 论

1) 提高初始亚甲基蓝浓度, 有利于亚甲基蓝的吸

附, 达到吸附平衡的时间缩短, 同时平衡吸附量增加。

2) PE-AC 对亚甲基蓝的吸附均能很好符合 Langmuir 和 Freundlich 方程, 且 n 值在 1~2 之间, 说明 PE-AC 易于吸附亚甲基蓝。

3) PE-AC 对亚甲基蓝的吸附前期符合准一级动力学模型, 后期符合准二级动力学模型。整个吸附过程由液膜扩散和颗粒内扩散联合控制, 且是自发的吸热过程。

参考文献:

- [1] 王爱平, 刘中华. 活性炭水处理技术及在中国的应用前景[J]. 昆明理工大学学报, 2002, 27(6): 48-50.
WANG Aiping, LIU Zhonghua. Active carbon water treatment technology and its applicative prospect in China[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2002, 27(6): 48-50.
- [2] 王晓瑞, 钱仁援, 金鸣林, 等. 活性炭制备工艺条件对其比表面积的影响[J]. 炭素技术, 2004, 23(6): 1-4.
WANG Xiaorui, QIAN Renyuan, JIN Minglin, et al. Effects of preparation parameters on specific surface area of activated carbons[J]. Carbon Techniques, 2004, 23(6): 1-4.
- [3] Utrilla J R, Polo M S, Serrano V G, et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187(1/2/3): 1-23.
- [4] 姜剑飞, 陈琨. 粉末活性炭净水技术在给水处理中的应用[J]. 黑龙江水利科技, 2009, 37(4): 73-76.
JIANG Jianfei, CHEN Kun. The application of active carbon water treatment technology in feedwater treatment[J]. Heilongjiang Science and Technology of Water Conservancy, 2009, 37(4): 73-76.

- [5] Castelló D L, Amorós D C, Solano A L, et al. Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder [J]. *Carbon*, 2002, 40 (15): 2817-2825.
- [6] 余学强, 刘莹, 张国栋. 沉积 TiO₂ 膜的成型活性炭的制备及性能研究[J]. *安徽工业大学学报: 自然科学版*, 2008, 25(3): 279-283.
YU Xueqiang, LIU Ying, ZHANG Guodong. Study on preparation and performance of formed activated carbon with deposited TiO₂ thin films [J]. *Journal of Anhui University of Technology: Natural Science*, 2008, 25(3): 279-283.
- [7] 乔文明, 光来要三, 持田力, 等. 活性炭及工艺参数对所制固体活性炭性能的影响[J]. *新型碳材料*, 2001, 16(2): 1-7.
QIAO Wenming, KORAI Y, MOCHIDA I, et al. Preparation of activated carbon form II. roles of activated carbons on the strength of activated carbon form using a thermoplastic polymer as binder [J]. *New Carbon Materials*, 2001, 16(2): 1-7.
- [8] Yates M, Blanco J, Martin-Luengo M A, et al. Vapour adsorption capacity of controlled porosity honeycomb monoliths [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 65(2/3): 219-231.
- [9] Yates M, Blanco J, Aaila P, et al. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37(1/2): 201-208.
- [10] Thanh D N, Bandosz T J. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide [J]. *Carbon*, 2005, 43(2): 359-367.
- [11] 郭亮, 彭小峰, 吴占松. 甲烷在成型纳米活性炭中的吸附动力学特征 [J]. *化工学报*, 2008, 59 (11) : 2726-2732.
GUO Liang, PENG Xiaofeng, WU Zhansong. Dynamical characteristics of methane adsorption on monolith nanometer activated carbon [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59 (11) : 2726-2732.
- [12] 郑青榕, 杨秦榕, 顾安忠, 等. 氢在成型前后活性炭上的吸附等温线分析 [J]. *太阳能学报*, 2009, 30 (6) : 850-854.
ZHENG Qingrong, YANG Qinrong, GU Anzhong, et al. Analysis of hydrogen adsorption isotherms on formed and unformed activated carbons [J]. *Acta Energeticae Solaris Sinica*, 2009, 30 (6) : 850-854.
- [13] Yao Y J, Xu F F, Chen M, et al. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(9): 3040-3046.
- [14] Haghseresht F, Lu G Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(6): 1100-1107.
- [15] A. P. Mathews, W. J. Weber. Effects of external mass transfer and inter-particle diffusion on adsorption, *AIChE Symp. Ser.* 1976, 73: 91-98.
- [16] Liu F Q, Chen J L, Cheng X M, et al. Binary competitive adsorption of naphthalene compounds onto an aminated hypercrosslinked macroporous polymeric adsorbent [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(3): 471-475.
- [17] 孟凡伟, 潘丙才, 李晓煦, 等. 大孔树脂对磺酸类化合物吸附行为的研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(5): 438-444.
MENG Fanwei, PAN Bingcai, LI Xiaotao, et al. Sorption behavior of sulfonates onto macroporous resins [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004, 20(5): 438-444.

(编辑 郑洁)