

铅在棉秆基活性炭上的吸附动力学与热力学

李坤权¹, 郑正², 蒋剑春³, 张继彪²

(1. 南京农业大学工学院, 南京 210031; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 3. 中国林业科学院南京林产化工研究所, 南京 210042)

摘要:以棉秆与棉秆纤维为原料, 利用磷酸活化法制备了低成本的高比表面微孔棉秆基活性炭, 通过静态实验研究了活性炭对水溶液中铅的吸附特性, 测定了溶液 pH 值、吸附时间、溶液温度对吸附的影响, 探讨了吸附动力学、热力学及吸附机制. 根据低温液氮 ($N_2/77K$) 吸附测定数据, 以 BET 方程、BJH 法及 H-K 法对活性炭孔结构进行了表征, 以 Boehm 滴定、FTIR、零电荷点 pH_{PZC} 测定及元素分析定量表征活性炭表面含氧官能团. 结果表明, 以棉秆和棉秆纤维为原料制备的活性炭的比表面积分别为 1570 和 $1731 m^2 \cdot g^{-1}$, 含氧酸官能团含量分别为 1.43 和 $0.83 mmol \cdot g^{-1}$, 均高于商业活性炭 ST1300. 静态吸附实验表明, 棉秆基活性炭对铅有较大的吸附容量和吸附效率, 最大吸附量超过 $120 mg \cdot g^{-1}$. 溶液 pH 对吸附有较大的影响, 吸附量随时间增大而增大, 在 $5 min$ 内可达饱和吸附量的 80% ; 吸附动力学数据符合假二级方程, Freundlich 方程能更好地描述等温吸附行为; 热力学研究表明, 吸附吉布斯自由能 (ΔG^0) < 0 , 而焓变 (ΔH^0) > 0 , 说明吸附为吸热的自发反应过程, 升温有利于吸附, 离子交换可能在吸附过程中起了重要作用.

关键词:磷酸活化; 棉秆; 活性炭; 吸附等温线; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)05-1402-07

Adsorption Kinetic and Thermodynamic Studies of Lead onto Activated Carbons from Cotton Stalk

LI Kun-quan¹, ZHENG Zheng², JIANG Jian-chun³, ZHANG Ji-biao²

(1. College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China; 2. Environmental Science & Engineering Department, Fudan University, Shanghai 210093, China; 3. Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210031, China)

Abstract: Low-cost high surface area microporous carbons were prepared from cotton stalk and cotton stalk fiber by H_3PO_4 activation. The adsorption of lead ions on the carbons was investigated by conducting a series of batch adsorption experiments. The influence of solution pH value, contact time and temperature was investigated. The adsorption kinetics, thermodynamic behavior and mechanism were also discussed. The surface area and pore structure of the activated carbons were analyzed by BET equation, BJH method and H-K method according to the data from nitrogen adsorption at $77K$. Boehm titration, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the point of zero charge (pH_{PZC}) measurement and elemental analysis were used to characterize the surface properties. The results show that the carbons from cotton stalk and cotton stalk fiber have high surface area of 1570 and $1731 m^2 \cdot g^{-1}$, and high content of oxygen-containing functional groups of 1.43 and $0.83 mmol \cdot g^{-1}$. The adsorption experiments show that the carbons have high adsorption capacity for lead, and the maximum adsorption equilibrium amount was found to be $120 mg \cdot g^{-1}$. The adsorption amount increased with contact time, and almost 80% of the adsorption occurred in the first $5 min$. The pseudo-second-order model describes the adsorption kinetics most effectively. The Freundlich isotherm was found to be the best explanation for experimental data. The negative change in free energy (ΔG^0) and positive change in enthalpy (ΔH^0) indicate that the adsorption is a spontaneous and endothermic process, and the adsorption of lead ions onto the carbons might be involved in an ion-exchange mechanism.

Key words: H_3PO_4 activation; cotton stalk; activated carbon; adsorption isotherm; adsorption mechanism

含铅废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、吸附法等, 吸附法是处理重金属废水的一种常用方法^[1, 2]. 经常使用的吸附剂有活性炭、腐殖酸和硅酸盐类吸附剂等^[3]. 活性炭因为具有大的比表面和较高的孔隙结构, 对重金属离子吸附速率快、容量大, 并可回收利用金属而得到广泛使用, 其缺点是活性炭处理成本高.

植物类活性炭原料存在天然孔隙, 因而成型的

活性炭相对其他材料活性炭具有孔隙发达、比表面大、吸附性能好^[4]. 研究表明, 烟草秆、秸秆、甘蔗渣、果核植物基生物质原料等均可以制备出高性能的活性炭^[5-8]. 植物基活性炭制备的化学活化试剂

收稿日期: 2009-07-22; 修订日期: 2009-09-29

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07101-004)

作者简介: 李坤权 (1976 ~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: kqlce@njau.edu.cn

主要包括磷酸、氯化锌和氢氧化钾,磷酸作为一种优良活化剂在活性炭的制备过程因具有得率高、耗能低而得到了广泛的应用^[9,10]。

吸附动力学与热力学的研究和探讨对于工程上吸附单元操作具有重要意义,通过吸附动力学与热力学计算,可以得到对于特定吸附剂及其使用条件下吸附净化污染物所需的最小床层高度、溶液流速和穿透时间等参数,从而指导固定床吸附器的设计。本研究以低成本的农业副产物棉秆为原料,以磷酸为活化剂,制备了具有高比表面积与孔容积的高性能活性炭,测定了其对金属铅的吸附能力,分析了吸附特性与动力学行为,并探讨了吸附机制,以期磷酸活化棉秆基活性炭吸附法处理重金属铅废水的工程应用提供理论指导和技术支持。

1 材料与方 法

1.1 试剂和仪器

高纯氮(99.999%)购于南京五十五所,氢氧化钾、盐酸均为分析纯,购于上海化学试剂有限公司。棉秆、棉秆纤维及棉秆活性炭 ST1300 由南通炭纤维有限公司提供。主要仪器包括智能温控仪(AI-708P,厦门宇电自动化科技有限公司)、高温管式电阻炉(厦门宇电自动化科技有限公司)、酸度计(PHS-2C,上海康仪仪器有限公司)等。

1.2 活性炭的制备与表征

1.2.1 活性炭的制备

棉秆基活性炭的制备:用去离子水将棉秆纤维与过 20 目筛的棉秆粉清洗、烘干,按照 m (磷酸): m (活性炭原料) = 3:2 的浸渍比将样品浸渍在磷酸溶液中 12 h,烘干后置于管式炉中,在 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气流保护下,以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至活化温度,并恒温活化 2.0 h,其中棉秆与棉秆纤维活性炭的活化温度分别为 500°C 和 600°C 。将上述活化后的样品首先用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸粗洗 12 h 以上,再用热的去离子水清洗到 $\text{pH} > 6.0$,烘干即得活性炭。棉秆与棉秆纤维活性炭分别记作 CS-AC、CSF-AC。

对照活性炭纤维 ST1300 购于南通炭纤维有限公司,由水蒸气活化棉秆基纤维制得。

1.2.2 吸附剂的物化性质表征

样品的孔结构与孔径分布利用美国麦克公司 ASAP-2020 自动物理吸附仪测定,采用 BET 方程计算活性炭总比表面,Horvath-Kawazoe (H-K) 方程来计算活性炭微孔孔容。用德国 Elementar Vario

MICRO 型元素分析仪测定了活性炭中 C、H、N、O 的元素含量。用傅里叶变换红外光谱分析仪(Nexus 870 德国)对活性炭表面官能团进行定性,并利用 Babic 法^[11]测定活性炭的等电点 pH_{PZC} , Boehm 滴定法^[12]测定活性炭表面含氧酸官能团含量。

1.3 活性炭对铅的吸附性能实验

1.3.1 等温线的测定

称取 0.1 g 活性炭分别投入盛有 100 mL Pb^{2+} 浓度分别为 $30 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的锥形瓶内,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡 24 h 至吸附平衡,然后快速过滤,用原子吸收光谱仪(SOLAAR M6,美国热电公司)测定溶液平衡浓度。吸附过程中每隔 3 h 采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值,使溶液 pH 值为 4.5。活性炭吸附对铅的平衡吸附量(q_e)根据式(1)计算:

$$q_e = V(c_0 - c_e)m \quad (1)$$

式中 c_0 和 c_e 分别为溶液中铅的初始浓度和吸附平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液体积 (mL), m 为活性炭的质量 (g)。

1.3.2 溶液 pH 的影响

将 100 mL Pb^{2+} 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液装入 200 mL 磨口锥形瓶内,采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值,使溶液初始 pH 值为 2~9。分别称取 0.1 g 活性炭投入上述瓶内,在 25°C 下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 24 h 至吸附平衡。

1.3.3 吸附动力学的测定

吸附动力学研究试验在配有减少水蒸气蒸发的防蒸盖、容量为 1 000 mL 的锥形瓶中进行(图 1)。分别取 500 mL Pb^{2+} 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液至锥形瓶中,采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值至 6.0,而后置于 DF-II 型集热式磁力加热搅拌器内,使溶液调节至实验温度。加入 0.5 g 吸附剂后开始计时,在前 10 min 内每 2 min 取 1 次样,而后每 30 min 取 1 次样。在预定的时间点从取样孔处取出 1 mL 的溶液,溶液稀释后在离心机中以 $2 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速分离出吸附剂,以准确测定溶液的浓度。

2 结果与分析

2.1 棉秆基活性炭的表征

棉秆活性炭 CS-AC、棉秆基纤维活性炭 CSF-AC 及对照 ST1300 活性炭的 BET 比表面、总孔容积、

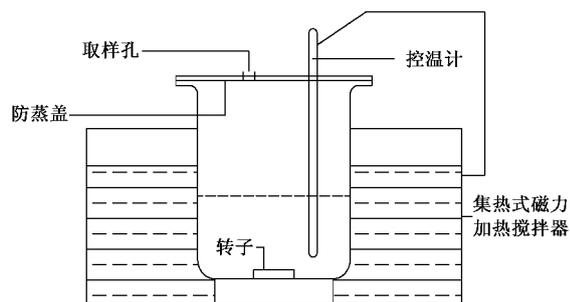


图1 动力学吸附实验装置

Fig.1 Adsorption apparatus for kinetic experiment

H-K微孔容积、BJH中孔容积、平均孔径 D_p 、等电点 pH_{PZC} 及其元素分析结果如表1所示。可以看出,磷酸活化制备的棉秆活性炭CS-AC与棉秆基纤维活性炭CSF-AC的H-K微孔容积与对照ST1300相近,而BET比表面与BJH中孔容积均大于对照ST1300。

表1 3种选用植物基活性炭的主要表面结构特征

Table 1 Main characteristics of the three activated carbons

炭性质	ST1300	CS-AC	CSF-AC	
比表面 $S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	1 287	1 570	1 731	
总孔容 $V_{total}/cm^3 \cdot g^{-1}$	0.667	0.904	1.020	
微孔容 $V_{H-K}/cm^3 \cdot g^{-1}$	0.641	0.638	0.671	
中孔容 $V_{BJH}/cm^3 \cdot g^{-1}$	0.034	0.363	0.362	
孔径 D_p/nm	2.073	2.303	2.357	
等电点 pH_{PZC}	5.7	4.3	4.5	
元素分析/%	碳	86.32	81.87	82.73
	氢	0.44	2.61	2.54
	氮	3.04	4.46	2.31
	氧	6.98	11.08	11.01
表面酸性基团含量/ $mmol \cdot g^{-1}$	羧基	non	0.79	0.43
	酚基	0.07	0.26	0.09
	内酯基	0.09	0.27	0.15
	羰基	0.12	0.11	0.16

图2为活性炭CS-AC、CSF-AC及对照ST1300的红外光谱图,其中直线为各曲线峰值对应的光波数。可以看出,活性炭CS-AC在521、1152、1570、3445 cm^{-1} 有明显的吸收峰,其中1152、1570 cm^{-1} 处吸收峰较强;活性炭CSF-AC在1152、1570、3445 cm^{-1} 有吸收峰。以上结果说明,活性炭CS-AC、CSF-AC表面可能含有羧基、羟基和羰基等含氧官能团^[13]。通过采用Babic等^[11]序批平衡法测定的活性炭CS-AC、CSF-AC及ST1300的等电点 pH_{PZC} 分别为4.3、4.5、5.7,表明CS-AC、CSF-AC酸性较强,而活性炭ST1300酸性很弱。采用Boehm法^[12]测定的表面含氧官能团含量进一步验证了这一结果。

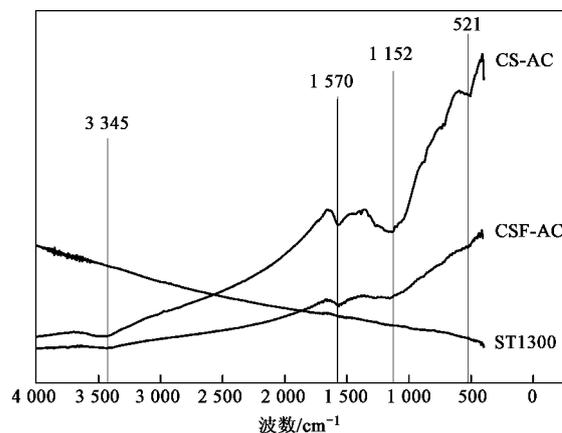


图2 3种选用活性炭的FT-IR红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of the three selected carbons

2.2 溶液pH对铅吸附的影响

研究表明,pH值作为重要的介质因素,对吸附剂吸附重金属离子有很大的影响^[12,13]。图3为溶液pH值对棉秆基活性炭吸附铅离子的影响。可以看出,在实验条件下,3种植物基活性炭对铅吸附均存在最佳pH值。在酸性条件下,活性炭对铅的吸附量随pH值的降低显著下降,这主要是因为,在酸性条件尤其是pH值 <6 时,铅离子以 Pb^{2+} 和 $Pb(OH)^+$ 2种形式存在,并主要以 Pb^{2+} 存在^[14];而当pH值小于活性炭等电点时,活性炭表面也因吸附 H^+ 而带正电荷,因此,活性炭与铅离子间存在静电斥力,而且pH值越小,斥力越大。在碱性条件下,活性炭对铅的吸附量随pH值的增大有小幅下降,主要是因为当溶液中部分 Pb^{2+} 转变成 $Pb_2(OH)^{3+}$ 和 $Pb(OH)_2$ ^[14],而活性炭对这2种形式的铅吸附能力较差^[15]。

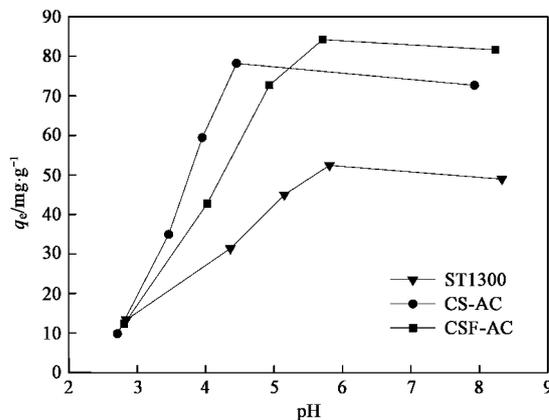


图3 溶液pH对活性炭吸附铅的影响

Fig.3 Effect of solution pH on the adsorption

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,从而探讨其吸附机制.本研究选择在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2 种不同浓度下,活性炭 CS-AC 与 CSF-AC 对铅的吸附动力学数据进行研究,并用准一级、假二级和 Elovich 动力学方程对 2 种不同初始浓度下活性炭对铅的吸附动力学数据进行拟合,以期得到最适合的描述.

(1) 准一级吸附模型 采用 Lagergren 方程计算吸附速率^[16]:

$$dq/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

式中 q_t 和 q_e 分别为 t 时刻的平衡态时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} . 对式 (2) 从 $t = 0$ 到 $t > 0$ ($q = 0$ 到 $q > 0$) 进行积分,可以得到:

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (3)$$

(2) 假二级吸附模型 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假二级动力学方程表达式为^[17]:

$$dq/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

对式 (4) 从 $t = 0$ 到 $t > 0$ ($q = 0$ 到 $q > 0$) 进行积分,可以得到:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$

令: $h = k_2 q_e^2$ (6)

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

(3) Elovich 动力学方程 Elovich^[18]认为,吸附速率随吸附剂表面吸附量的增加而成指数下降,其简化的数学表达式为:

$$q_t = (1/\beta_E) \ln(\alpha_E \beta_E) + (1/\beta_E) \ln t \quad (7)$$

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

图 4 为 25°C 下,铅在活性炭 CS-AC、CSF-AC 上的吸附量与时间的关系 (c_0 为 50 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 可以看出 2 种活性炭对重金属铅的吸附速度很快,在吸附最初的 5 min 内可以完成总吸附的 80% 以上,并在 30 min 内吸附基本达到饱和状态,而且在吸附初期,吸附量随吸附时间的变化呈现较好的线性关系.而普通活性炭对铅的吸附平衡时间超过 80 h ^[19],表明本实验制备的 2 种活性炭对铅的吸附速度有很大的优势.

采用准一级、假二级和 Elovich 3 种动力学方程,对 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2 种不同浓度下活

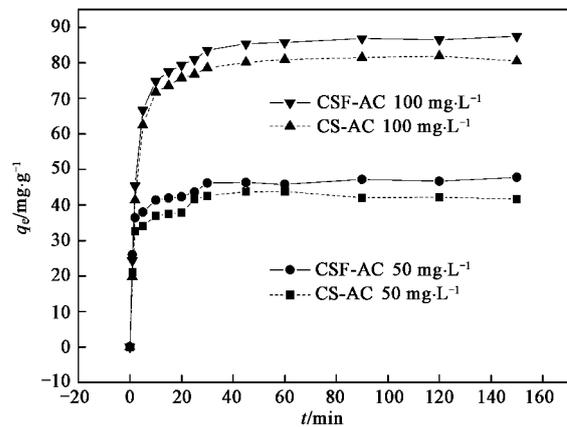


图 4 吸附时间对活性炭吸附铅的影响

Fig. 4 Effect of contact time on the adsorption of Pb(II)

性炭 CS-AC、CSF-AC 对铅的吸附数据采用 Origin 软件进行非线性拟合,拟合所得参数结果如表 2 所示.可以看出,动力学方程拟合相关系数 R^2 因活性炭类别与溶液初始浓度不同而有一定差异,但对同一活性炭而言,在相同初始浓度下,假二级动力学方程相关系数 R^2 均高于相对应的准一级方程与 Elovich 方程.而且,从假二级方程计算得到的 $q_{e, \text{cal}}$ 与实验得到的 $q_{e, \text{exp}}$ 更接近.以上结果表明,假二级方程能更好地描述棉秆基活性炭对铅的吸附动力学过程.而准一级与 Elovich 方程拟合的相关系数相对较低,说明准一级方程与 Elovich 方程不能较好地描述铅在活性炭上的吸附动力学行为.这是因为准一级模型有其局限性,并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^[20].相比之下,假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^[21],更真实全面地反映了铅在活性炭上的吸附机制.

2.4 活性炭对铅的吸附等温线

图 5 为 25°C 下活性炭 CS-AC、CSF-AC 及 ST1300 对铅的吸附等温线,图 6 为活性炭 CS-AC 在 15 、 25 、 35°C 3 个不同温度下对铅的吸附等温线.图 5 表明,在实验条件下,3 种活性炭对重金属铅的吸附能力有较大的差异,吸附能力依次为: CSF-AC > CS-AC > ST1300, 2 种实验条件下制备的活性炭均比对照 ST1300 对铅的吸附效果好.从图 6 可以看出,活性炭 CS-AC 对铅的吸附随溶液温度的增大而增大,说明该吸附为吸热反应,升温有利于吸附.

采用非线性形式的 Langmuir 与 Freundlich 等温模型,通过 Origin 软件分别对各等温平衡数据进行非线性拟合,模型方程和非线性拟合所得参数值列

于表 3. 比较拟合相关系数 R^2 , 在相同条件下, Freundlich 方程拟合的相关系数均大于 Langmuir 模型拟合相关系数, 说明 Freundlich 模型能更好地描述活性炭对铅的吸附行为, 从而说明 3 种选用活性

炭是以非均匀孔隙或表面为主要吸附位, 对重金属铅的吸附并不是均匀的单层吸附^[22]; Freundlich 方程拟合指数 $n > 1$, 说明活性炭对铅的吸附是优惠吸附^[22].

表 2 重金属铅在活性炭上的吸附动力学拟合曲线参数

Table 2 Parameters of three kinetic models for adsorption of lead

活性炭	c_0 /mg · L ⁻¹	$q_{e, mea}$ /mg · g ⁻¹	准一级方程			假二级方程			Elovich 方程		
			$q_{e, cal}$ /mg · g ⁻¹	K_1 /min ⁻¹	R^2	q_e /mg · g ⁻¹	K_2 /min ⁻¹	R^2	α_F /mg · (g · min) ⁻¹	β_E /g · mg ⁻¹	R^2
CS-AC	50	43	41	0.724 1	0.945	42	0.029 1	0.982	5 844	0.271 4	0.943
	100	83	79	0.323 8	0.988	83	0.005 5	0.991	317	0.091 6	0.901
CSF-AC	50	47	44	0.840 2	0.955	46	0.025 8	0.973	18 125	0.272 4	0.972
	100	91	83	0.345 7	0.983	88	0.005 5	0.995	402	0.088 7	0.921

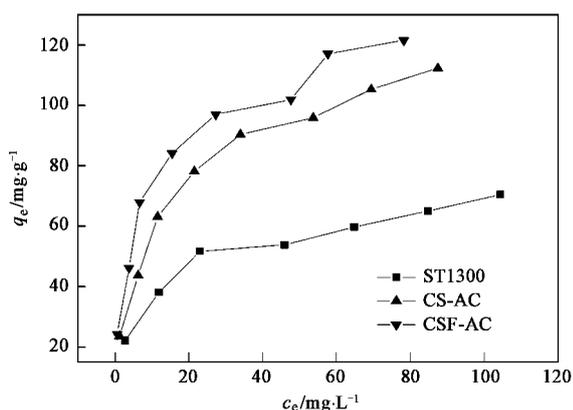


图 5 3 种活性炭对重金属铅的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms for lead adsorption on carbons

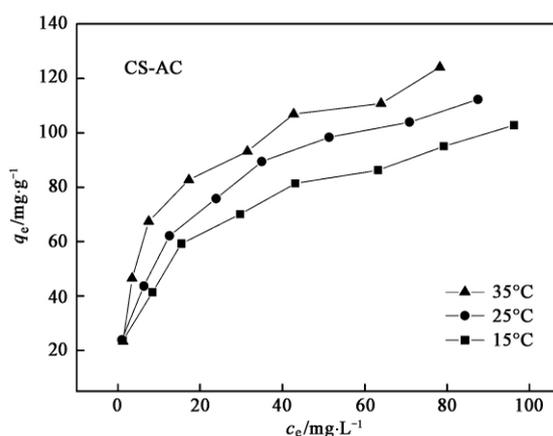


图 6 活性炭 CS-AC 在不同温度下对铅的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms for lead on CS-AC at different temperatures

表 3 活性炭吸附铅的等温线拟合结果

Table 3 Isotherm parameters for Pb(II) adsorption onto various carbons

等温式	常数	ST1300	CSF-AC	CS-AC		
		25°C	25°C	15°C	25°C	35°C
Langmuir $q_e = bQ^0 c_e / (1 + bc_e)$	Q^0 /mg · g ⁻¹	70	123	109	121	124
	b /L · mg ⁻¹	0.115	0.167	0.073 6	0.085 1	0.152
	R^2	0.929	0.948	0.930	0.950	0.962
Freundlich $q_e = K_F c_e^{1/n}$	K_F /L · mg ⁻¹	19	36	22	26	32
	n	3.567	3.481	3.012	3.031	3.211
	R^2	0.963	0.967	0.989	0.988	0.964

2.5 吸附热力学计算

与 CSF-AC 相比, CS-AC 制备过程简单, 成本低, 且其对铅有较好的吸附性能, 故选用活性炭 CS-AC 进行热力学研究. 吸附过程的热力学参数 ΔG^0 通过式(8)计算, ΔH^0 和 ΔS^0 通过式(9)计算^[23]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (8)$$

$$\ln K_D = \Delta S^0 / R - (\Delta H^0 / R) / T \quad (9)$$

式中 ΔS^0 和 ΔH^0 分别为吸附熵变 [$J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$] 和吸附焓变 ($J \cdot mol^{-1}$), R 为通用气体常数 [8.314

$J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$], T 是热力学温度 (K).

热力学参数可以通过不同温度下的热力学平衡常数 K_D 进行计算. K_D 可以通过下式进行计算而得^[23]:

$$K_D = a_s / a_e = v_s q_e / (v_e c_e) \quad (10)$$

式中 a_s 与 a_e 分别指吸附质在溶液与吸附剂中的活度; v_s 与 v_e 是指吸附质在溶液与吸附剂中的活度系数. 首先以 $\ln(q_e/c_e)$ 对 q_e 做图, 而后通过外延 q_e 至 0 获得 $\ln K_D$ 的值^[24].

ΔS^0 和 ΔH^0 可由 $\ln K_D$ 对 $1/T$ 作出的斜率和截距求得. 铅在活性炭 CS-AC 上吸附的 $\ln K_D$ 对 $1/T$ 曲线如图 7 所示. 线性方程的相关系数 (R^2) 分别为 0.943、0.956 和 0.966. 由此计算得到相应的热力学参数见表 4.

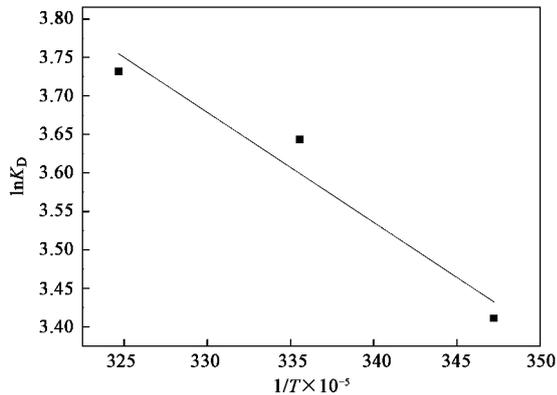


图 7 铅在活性炭 CS-AC 上吸附的 $\ln K_D$ 对 $1/T$ 曲线

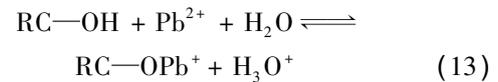
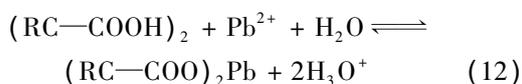
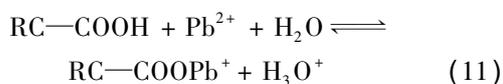
Fig. 7 Plot of $\ln K_D$ vs. $1/T$ for the adsorption of lead onto CS-AC

表 4 活性炭 CS-AC 对重金属铅吸附的热力学参数

Table 4 Thermodynamic data for adsorption of Pb(II) onto CS-AC evaluated at different temperatures

T /°C	$\ln K_D$	ΔG^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔH^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 /kJ·(mol·K) ⁻¹
15	3.41	-8.17	11.88	69.80
25	3.64	-9.03	11.88	69.80
35	3.73	-9.56	11.88	69.80

从表 4 可以看出, 吸附吉布斯自由能 ΔG^0 的值为负数, 表明反应是自发的过程, 温度越高, ΔG^0 的值越大, 说明升温对吸附有利, 即温度越高, 活性炭 CS-AC 对铅的吸附量越大. 吸附焓变 (ΔH^0) 是正值, 说明活性炭 CS-AC 对重金属铅的吸附是吸热过程, 进一步说明, 升高温度有利于活性炭 CS-AC 对重金属铅的吸附. 这与实验所得数据一致. 对吸附的吸热解释可能是, 铅在吸附过程中与活性炭表面的羧基、羟基等含氧官能团发生了如式 (11) ~ (13) 所示的离子交换反应^[25], 而以离子交换的形式被吸附到活性炭表面的过程是吸热过程. 另一方面, 对于金属离子而言, 为了被吸附必须失去水合部分, 而离子脱水的过程需要能量^[26].



3 结论

(1) 以棉秆或棉秆基纤维为原料, 磷酸为活化剂, 制备出的活性炭 CS-AC 与 CSF-AC 的微孔发达, BET 比表面积大, 对水溶液中的铅吸附速度效率高、速度快、吸附量大, 最大吸附量超过 $120 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 在吸附进行 5 min 内即可达到饱和吸附量的 80%.

(2) 假二级方程能更好地描述铅在活性炭 CS-AC 与 CSF-AC 上的吸附动力学行为, 吸附平衡数据符合 Freundlich 方程, 吸附为优惠吸附, 高温有利于吸附.

(3) 热力学研究表明, 活性炭 CS-AC 对铅的吸附吉布斯自由能 (ΔG^0) 小于 0, 而焓变 (ΔH^0) 大于 0, 说明活性炭 CS-AC 对铅的吸附是自发的吸热反应过程.

参考文献:

- [1] Aroua M K, Leong S P P, Teo L Y, et al. Real-time determination of kinetics of adsorption of lead (II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode [J]. *Bioresour Technol*, 2008, **99**: 5786-5792.
- [2] Ranganathan K. A desorption of Hg(II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons [J]. *Carbon*, 2003, **41**: 1087-1092.
- [3] Mohan V S, Karthikeyan J. Removal of lignin and tannin aqueous solution by adsorption onto activated charcoal [J]. *Environ Pollut*, 1997, **2**: 183-197.
- [4] 加璐, 程代云. 制备活性炭的资源开发 [J]. *新型碳材料*, 1994, **4**(4): 14-20.
- [5] 张利波, 彭金辉, 张世敏, 等. 磷酸活化烟草秆制备中孔活性炭的研究 [J]. *化学工业与工程技术*, 2006, **27**(2): 1-5.
- [6] Chang H Y, Yun H P, Chong R P. Effect of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw [J]. *Carbon*, 2001, **39**(4): 559-567.
- [7] Pandolfo A G, Amini-Amoli M, Killingley J S. Activated carbons prepared from shells of different coconut shell [J]. *Carbon*, 1994, **32**(5): 1015-1019.
- [8] Laine J, Calafat A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalyzed by potassium [J]. *Carbon*, 1991, **29**(7): 949-953.
- [9] Teng H, Yeh T S, Hsu L Y. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation [J]. *Carbon*, 1998, **36**(9): 1387-1395.
- [10] Diao Y, Walawender W P, Fan L P. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum [J]. *Biosource Technol*, 2002, **81**(1): 45-52.
- [11] Babic B M, Milonjic S K, Polovina M J, et al. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon

- cloth [J]. *Carbon*, 1999, **37**:477-481.
- [12] Boehm H P. Chemical identification of functional groups [J]. *Advances in Catalysis*, 1966, **16**: 179-274.
- [13] Reznik S G, Katz I, Dosoretz C G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents [J]. *Water Res*, 2008, **42**:1595-1605.
- [14] Machida M, Yamazaki R, Aikawa M, *et al.* Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from aqueous solution [J]. *Sep Purif Technol*, 2005, **46**:88-94.
- [15] Gupta V K, Imran A. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **271**:321-328.
- [16] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, **24**:1-39.
- [17] Ho Y S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat [D]. Birmingham, UK: University of Birmingham, 1995.
- [18] Chien S H, Clayton W R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, **44**:265-268.
- [19] Ferro-García M A, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, *et al.* Removal of lead from water by activated carbons [J]. *Carbon*, 1990, **28**(4):545-552.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Dwivedi C P, Sahu J N, Mohanty C R, *et al.* Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **156**: 596-603.
- [23] Tutem E, Apak R, Unal C F. Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale [J]. *Water Res*, 1998, **32**:2315-2324.
- [24] Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2004, **279**:307-313.
- [25] Swiatkowski A, Pakula M, Biniak S, *et al.* Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions [J]. *Carbon*, 2004, **42**(15):3057-3069.
- [26] Naseem R, Tahir S S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent [J]. *Water Res*, 2001, **35**(16): 3982-3986.