

# 高比表面植物基活性炭吸附水中对硝基苯胺的性能及影响因素

李坤权<sup>1,2</sup>, 郑正<sup>1\*</sup>, 罗兴章<sup>1</sup>

(1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 210093; 2. 南京农业大学工学院, 南京 210031)

**摘要:**以互花米草与棉秆为原料,以 KOH 为活化剂,制备了 2 种低成本高比表面微孔植物基活性炭 SA-AC 和 CS-AC,通过静态实验研究了其对水溶液中对硝基苯胺的吸附特性,测定了溶液 pH 值、吸附剂剂量、溶液温度对吸附的影响,并探讨了等温吸附行为及其热力学性质。结果表明,在 KOH 与炭化料的质量比(剂料质量比)为 3:1、活化温度为 800 °C、活化时间为 1.5 h 条件下,活化制备的互花米草活性炭 SA-AC 和棉秆活性炭 CS-AC 的比表面积分别为 2 825 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和 2 135 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,微孔容积分别为 1.192 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>和 1.011 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,对水溶液中对硝基苯胺的 Langmuir 最大吸附量分别为 719 和 716 mg·g<sup>-1</sup>,远高于商业活性炭 ST1300。溶液 pH 值和温度对吸附有较大影响,在低温及中性条件下有利于制备活性炭对水溶液中对硝基苯胺的吸附。Freundlich 与 Redlich-Peterson 模型能很好地描述对硝基苯胺在 2 种活性炭上的吸附行为;热力学研究表明,吸附标准吉布斯自由能变  $\Delta G^0$  与标准焓变  $\Delta H^0$  均为负值,表明对硝基苯胺在这 2 种活性炭上的吸附属于自发的放热吸附过程;吸附标准熵变  $\Delta S^0 < 0$ ,说明对硝基苯胺在活性炭表面上的迁移比在溶液中受到了更大的限制。

**关键词:**KOH 活化;棉秆;互花米草;吸附等温线;热力学

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)08-1877-07

## Adsorption Behavior and Influence Factors of *p*-Nitroaniline on High Surface Area Activated Carbons Prepared from Plant Stems

LI Kun-quan<sup>1,2</sup>, ZHENG Zheng<sup>1</sup>, LUO Xing-zhang<sup>1</sup>

(1. Environmental Science & Engineering Department, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

**Abstract:** Low-cost and high surface area microporous activated carbons were prepared from *Spartina alterniflora* and cotton stalk with KOH activation under the conditions of impregnation ratio of 3.0, activation temperature at 800°C and activation time of 1.5 h. The adsorption behavior of *p*-nitroaniline on the activated carbons was investigated by batch sorption experiments. The influences of solution pH value, adsorbent dose and temperature were investigated. The adsorption isotherm and thermodynamic characteristics were also discussed. The *Spartina alterniflora* activated carbon (SA-AC) has a high surface area of 2 825 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and a micropore volume of 1.192 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. The BET surface area and micropore volume of the cotton stalk activated carbon (CS-AC) are 2 135 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and 1.011 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, respectively. The sorption experiments show that both the activated carbons have high sorption capacity for *p*-nitroaniline. The Langmuir maximum sorption amount was found to be 719 mg·g<sup>-1</sup> for SA-AC and 716 mg·g<sup>-1</sup> for CS-AC, respectively. The sorption was found to depend on solution pH, adsorbent dose, and temperature. The optimum pH for the removal of *p*-nitroaniline was found to be 7.0. The Freundlich model and Redlich-Peterson model can describe the experimental data effectively. The negative changes in free energy ( $\Delta G^0$ ) and enthalpy ( $\Delta H^0$ ) indicate that the sorption is a spontaneous and exothermic procedure. The negative values of the adsorption entropy  $\Delta S^0$  indicate that the mobility of *p*-nitroaniline on the carbon surface becomes more restricted as compared with that of those in solution.

**Key words:** KOH activation; cotton stalk; *Spartina alterniflora*; sorption isotherm; thermodynamics

对硝基苯胺是一种重要的化工原料,主要用作偶氮染料、工程塑料、医药和农药的中间体。它的毒性比苯胺强,能引起血液中毒、皮肤湿疹及皮炎等症,属于我国水污染控制中的优先控制污染物<sup>[1,2]</sup>。目前,对硝基苯胺废水治理的方法主要有萃取法<sup>[3]</sup>、氧化还原法<sup>[4]</sup>、生物法等<sup>[5]</sup>,但这些方法在实际应用中由于效率低,或者成本过高,许多厂家对对硝基苯胺废水只进行了简单处理就排放到环境

中<sup>[6]</sup>。

活性炭微孔结构发达、比表面巨大、吸附能力强,是集纳米空间、超微粒子和表面性固体于一身的

收稿日期:2009-10-22;修订日期:2009-12-18

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-005)

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:kqlee@njau.edu.cn

\* 通讯联系人,E-mail:hjzhang@fudan.edu.cn

优异吸附材料,吸附和脱附速度快,近年来在水处理中获得了较为广泛的应用<sup>[7]</sup>。活性炭的制备原料广泛,主要分为植物类木质原料和煤质原料<sup>[8~11]</sup>。煤质原料主要包括无烟煤、烟煤、褐煤、石油焦及石油沥青等<sup>[9]</sup>;植物类木质原料主要有木材、果壳及纸浆废液等<sup>[10,11]</sup>。制备方法主要是化学活化法和物理活化法。物理活化法是将原料先进行炭化然后在 600~1200℃ 下对炭化物进行活化,该法常用的活化性气体是水蒸气和二氧化碳。化学活化法是将原料与化学药品以一定比例混合、浸渍一段时间后,将炭化和活化一步完成。通常使用的活化剂有  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  及  $\text{KOH}$  等。目前研究活跃的是  $\text{KOH}$  活化法,它是 20 世纪 70 年代发展起来的一种活化方法,由此法制备的活性炭比表面积高,微孔分布集中,孔隙结构可以控制,吸附性能优异,因此常用来制备高性能活性炭或超级活性炭<sup>[12]</sup>。

由于植物茎秆中含有竖向的孔状天然结构,可制得微孔发达、比表面积高且具有较高机械强度的活性炭<sup>[11]</sup>。本研究以低成本的棉秆与互花米草为原料,以  $\text{KOH}$  为活化剂,制备出了 2 种富含微孔的高比表面活性炭,测定了其对于对硝基苯胺的吸附能力,探讨了解液 pH、吸附剂量及温度对吸附的影响,并分析了对硝基苯胺在 2 种制备活性炭上的等温吸附行为及热力学性质,以期对氢氧化钾活化植物基活性炭吸附法处理对硝基苯胺废水的工程应用提供理论依据。

## 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,互花米草茎秆产地为江苏省海门市,棉秆产地为江苏省射阳县, $\text{KOH}$ 、盐酸均为分析纯,购于上海化学试剂有限公司。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

将成熟的植物茎秆(棉秆、互花米草秆)清洗、烘干后用粉碎机粉碎,过 20 目筛,在  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的氮气流保护下,以  $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至炭化温度  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,恒温炭化 1 h。然后按照 3:1( $\text{KOH}$ :植物茎秆炭化料)的浸渍比将样品浸渍在  $\text{KOH}$  溶液中 12 h,将上述浸渍后的互花米草及棉秆炭化料混合物在

$105\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干,而后置于管式炉中,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  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,并恒温活化 1.5 h。将上述活化后的样品首先用  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸振荡粗洗 12 h 以上,再用热的蒸馏水清洗到 pH 为 7.0,烘干即得活性炭。以棉秆、互花米草秆为原料制备的活性炭制得的产品分别命名为 CS-AC 和 SA-AC。

#### 1.2.2 吸附剂的物化性质表征

采用美国麦克公司生产的 ASAP-2020 V3.00H 型全自动比表面积及孔径分析仪对所制活性炭微观结构进行测定,采用容量法在  $77.4\text{ K}$  下以高纯氮(99.99%)为吸附介质,在相对压力为  $10^{-6}\sim 1$  的范围内测定样品的氮气吸附等温线。在吸附测量之前实验样品在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下脱气干燥 2 h。根据氮气吸附等温吸附平衡数据,采用 BET 方程计算活性炭总比表面,Horvath-Kawazoe(H-K)方程计算活性炭微孔容积。用德国 Elementar Vario MICRO 型元素分析仪测定了活性炭中碳、氢、氮、氧等元素的含量。采用德国 LEO 公司 1530VP 型场发射扫描电子显微镜观察活性炭的微观形貌。采用序批平衡法<sup>[13]</sup>测定活性炭的零电荷点  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 。

### 1.3 活性炭对对硝基苯胺的吸附性能实验

#### 1.3.1 吸附等温线的测定

分别称取不同质量的活性炭( $0.010\sim 0.100\text{ g}$ )置于 250 mL 三角瓶中,加入 100 mL pH 值为 7.0,浓度为  $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  对硝基苯胺溶液 100 mL,在 15、25、 $35\text{ }^\circ\text{C}$  温度下振荡 24 h 至吸附平衡。

活性炭对对硝基苯胺的平衡吸附量( $q_e$ )根据式(1)计算:

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

式中  $c_0$  和  $c_e$  分别为溶液中对硝基苯胺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), $W$  为活性炭的质量(g)。

#### 1.3.2 pH 值的影响

采用  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸和氢氧化钠溶液将  $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的对硝基苯胺溶液分别调节 pH 至 2.12、4.24、6.27、7.23、9.84、11.90,加入 0.03 g 活性炭,振荡平衡后测溶液平衡浓度。

#### 1.3.3 分析方法

吸附等温线等样品的测定重复 3 次,标准误在  $\pm 2\%$  以内。溶液样品采用针筒式微孔过滤膜( $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ,水相)过滤后,采用英国 Unicam 公司紫外分光光度计在 381 nm 波长处测定对硝基苯胺的平衡浓度。测定前用  $0.1\text{ mol/L}$  的盐酸或氢氧化钠溶液将溶

液调到 pH8.0.

2 结果与分析

2.1 活性炭的性质表征

棉秆活性炭 CS-AC、互花米草活性炭 SA-AC 及对照 ST1300 这 3 种活性炭的 BET 比表面积、总孔容积、微孔容积、平均孔径  $D_p$ 、零电荷点  $pH_{PZC}$  及其碳、氢、氮、氧元素含量如表 1 所示. 表 1 数据表明, 互花米草活性炭 SA-AC 与棉秆活性炭 CS-AC 的 BET 比表面积分别为  $2\,135$  和  $2\,825\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 总孔容积分别为  $1.038$  和  $1.374\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , 均远远大于商业活性炭 ST1300. 而且, 活性炭 CS-AC 与 SA-AC 的微孔容积均占其总孔容积的 80% 以上, 平均孔径尺寸  $D_p$  均  $< 2\text{ nm}$ , 根据国际理论与应用化学学会 (IUPAC) 对活性炭的分类方法, 这 2 种活性炭均为微孔炭.

2.2 活性炭的表面电镜 SEM

图 1 为棉秆活性炭 CS-AC 和互花米草活性炭

SA-AC 的 SEM 图. 可以看出, 2 种 KOH 活化制备的植物基活性炭表面孔结构是由强交联且混乱排列的微晶炭粒构成的, 孔尺寸分布集中且均匀, 主要为  $< 5\text{ nm}$  的孔. 孔形状呈现毛细管状和 V 形, 该结果与 Jankowska 等<sup>[14]</sup>研究结果一致. 棉秆活性炭孔形与互花米草活性炭相比, 棉秆活性炭孔尺寸更加均匀, 这与低温氮等温吸附线所测定结果一致.

表 1 活性炭的主要表面结构特征

| Table 1 Main characteristics of the three selected activated carbons |        |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|
| 炭表面参数                                                                | ST1300 | SA-AC | CS-AC |       |
| 比表面 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$                               | 1 287  | 2 825 | 2 135 |       |
| 总孔容 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$                              | 0.667  | 1.374 | 1.038 |       |
| 微孔容 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$                              | 0.641  | 1.192 | 1.011 |       |
| 孔径 $D_p$ /nm                                                         | 2.07   | 1.95  | 1.95  |       |
| 零电荷点 $\text{pH}_{\text{PZC}}$                                        | 5.7    | 6.8   | 6.6   |       |
| 元素分析 /%                                                              | 碳      | 86.29 | 80.85 | 82.74 |
|                                                                      | 氢      | 0.42  | 0.99  | 1.42  |
|                                                                      | 氮      | 3.07  | 1.52  | 1.18  |
|                                                                      | 氧      | 7.89  | 11.03 | 13.56 |

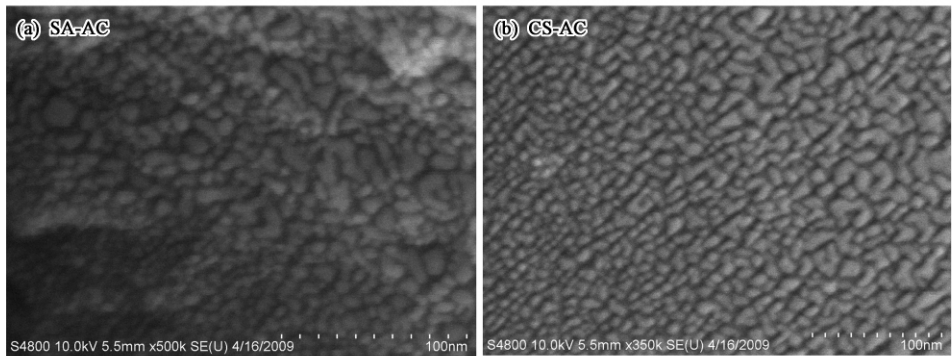


图 1 活性炭 CS-AC 与 SA-AC 的 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of KOH-activation carbon CS-AC and SA-AC

2.3 活性炭对对硝基苯胺的吸附

2.3.1 溶液 pH 的影响

溶液 pH 是影响吸附过程的重要参数, 对吸附剂表面化学性质、吸附质在溶液中的存在形态及溶液的化学属性都有较大的影响, 从而使吸附剂与吸附质之间的作用发生变化<sup>[15, 16]</sup>.

图 2 为溶液 pH 值对植物基活性炭吸附对硝基苯胺的影响. 可以看出, 对硝基苯胺在活性炭 SA-AC、CS-AC 上的最佳吸附 pH 值在 7.0 左右, 在活性炭 ST1300 上的最佳吸附 pH 值在 5.7 左右, 高于或低于这个 pH 值, 吸附量均有下降. 这主要是由于活性炭的零电荷点  $pH_{PZC}$  和吸附质对硝基苯胺在溶液中的化学性质造成的. 在溶液  $pH < pH_{PZC}$  时, 活性炭表面吸附溶液中的  $H^+$  带正电荷, 在溶

液  $pH > pH_{PZC}$  时, 活性炭吸附溶液中的  $OH^-$  带负电, 并且越是远离零电荷点, 活性炭上的电荷数量越多. 而对硝基苯胺是弱碱性物质, 其电离常数  $pK_a$  为 1.01, 在酸性条件下与  $H^+$  结合生成  $R-NH_3^+$ . 因此, 在溶液  $pH < pH_{PZC}$  时, 对硝基苯胺与活性炭之间存在着静电斥力, 且 pH 越小, 斥力越大; 另一方面, 溶液酸性越强, 以分子形态存在的对硝基苯胺比例减少, 使得对硝基苯胺和活性炭骨架之间的色散力作用力而降低. 因此, 在酸性环境下, 活性炭对对硝基苯胺的吸附量均有一定程度的减少. 而在碱性环境下, 活性炭首先吸附  $OH^-$  离子而带负电<sup>[17]</sup>, 且 pH 越大, 活性炭表面负电性越强, 而对硝基苯胺分子的一  $NH_2$  基团上带有孤对电子, 两者之间存在着静电斥力, 使得吸附量下降<sup>[18]</sup>.

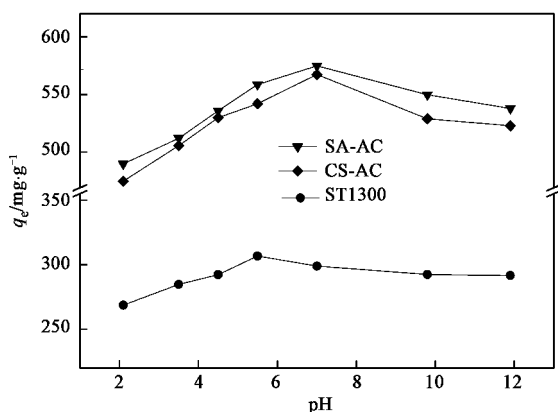


图2 溶液 pH 对活性炭吸附对硝基苯胺的影响

Fig. 2 Effect of solution pH on PNA adsorption on three carbons

### 2.3.2 活性炭剂量对吸附的影响

图3为不同吸附剂量对活性炭吸附水溶液中对硝基苯胺的影响。如图3所示,随活性炭剂量的增大,活性炭对对硝基苯胺的饱和吸附量降低,但去除率增大。当活性炭剂量从0.01 g上升到0.1 g时,3种活性炭SA-AC、CS-AC与ST1300对对硝基苯胺吸附量分别由780、731、303  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到194、187、199  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;而去除率分别由45.64%、42.77%、15.95%上升到99.80%、99.78%、96.61%,说明增大吸附剂量有利于提高去除效率。

### 2.3.3 温度对吸附的影响

图4为活性炭SA-AC、CS-AC在15、25、35℃下对对硝基苯胺静态吸附吸附等温线。可以看出,活性炭对对硝基苯胺的平衡吸附量 $q_e$ 随温度的上升而减少,说明此吸附是放热过程<sup>[18,19]</sup>。同时,在溶液平衡浓度 $>20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,平衡吸附量随着温度的

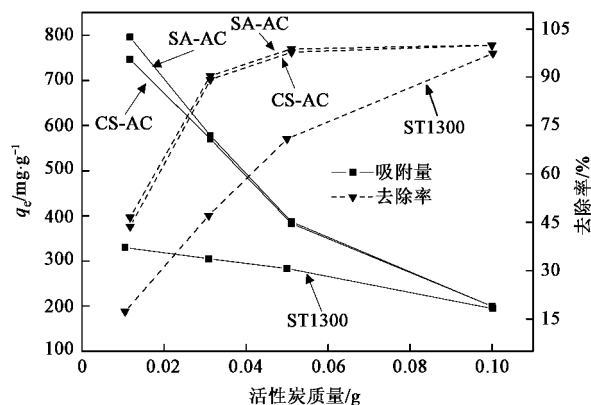


图3 吸附剂量对活性炭对对硝基苯胺的影响

Fig. 3 Effect of adsorbent doses on *p*-nitroaniline on the three carbons

升高有明显减小,而在平衡浓度 $<10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量随温度的升高没有显著变化。这种现象要归因于活性炭表面吸附位的异质性<sup>[19]</sup>。一般而言,吸附质首先吸附在吸附剂的较强的活性位,而后被较弱的活性位所吸附。溶液的平衡浓度与吸附剂表面覆盖度密切相关,平衡浓度高,说明吸附剂表面覆盖度大<sup>[19]</sup>。因此,在高的平衡浓度下,相对较弱的活性位也被吸附质所占据,这些吸附位与吸附质间的吸附驱动力较小,而在高温下,吸附质分子扩散速度加剧,因此,这些“弱吸附”位上的吸附质在高温下更易摆脱吸附剂的控制。以上结果表明,在使用活性炭SA-AC、CS-AC吸附法处理对硝基苯胺废水时,吸附前期可以忽略环境温度对处理的影响。

### 2.3.4 吸附等温线

为进一步研究活性炭对对硝基苯胺的吸附机制,采用Langmuir、Freundlich和Redlich-Peterson

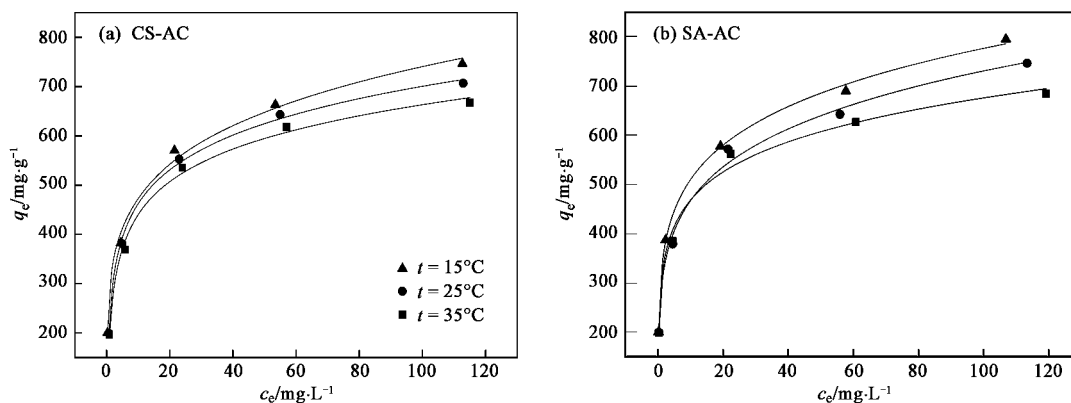


图4 不同温度下对硝基苯胺在活性炭SA-AC与CS-AC上吸附等温线

Fig. 4 Isotherm curves for *p*-nitroaniline adsorption on the two carbons at different temperatures

等温模型,通过 Origin 软件分别对不同温度下活性炭对水溶液中对硝基苯胺的吸附平衡数据进行非线性拟合,拟合所得参数见表 2. 比较拟合相关系数  $R^2$ ,在相同条件下, Freundlich 与 Redlich-Peterson 模型拟合的相关系数均大于 Langmuir 模型拟合相关系数. 说明 Freundlich 与 Redlich-Peterson 模型比 Langmuir 模型能更好地描述对硝基苯胺在 2 种制备活性炭上的吸附行为. Langmuir 等温模型主要应用于均质吸附剂的单分子层吸附,并且被吸附的分子之间不互相影响<sup>[19]</sup>; Freundlich 方程能有效地描述非均质吸附<sup>[20]</sup>; Redlich-Peterson 模型既可用于单分子层吸附,也用于多分子层吸附<sup>[21]</sup>. 对硝基苯胺在 2 种制备活性

炭上的吸附不能很好地符合 Langmuir 模型,而 Freundlich 模型能有效地描述该吸附行为,表明这 2 种活性炭表面吸附位的能量分布是指数型<sup>[21~23]</sup>,而不是 Langmuir 方程假定的均一型<sup>[24]</sup>. 在这种情况下,有些吸附位是高能量的,结合对硝基苯胺紧密,而另一些吸附位能量较低,结合对硝基苯胺较弱.

Freundlich 常数  $K_F$  可用于表示吸附能力的相对大小. 由表 2 中的常数  $K_F$  可以看出,3 种活性炭吸附对硝基苯胺的能力大小顺序为 SA-AC > CS-AC > ST1300. 拟合得到 Freundlich 常数  $n > 1$ ,表明活性炭对对硝基苯胺的吸附为优惠吸附<sup>[23~25]</sup>.

2.3.5 吸附热力学

表 2 活性炭吸附对硝基苯胺的等温线拟合结果

Table 2 Isotherm parameters for *p*-nitroaniline adsorption onto SA-AC and CS-AC

| 等温式                                                    | 参数                                    | SA-AC  |        |       | CS-AC  |       |       |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|
|                                                        |                                       | 15℃    | 25℃    | 35℃   | 15℃    | 25℃   | 35℃   |
| Langmuir<br>$q_e = bQ^0 c_e / (1 + bc_e)$              | $Q^0 / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 719    | 706    | 649   | 716    | 680   | 653   |
|                                                        | $b / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$   | 0.572  | 0.297  | 0.450 | 0.289  | 0.308 | 0.276 |
|                                                        | $R^2$                                 | 0.825  | 0.815  | 0.831 | 0.813  | 0.918 | 0.933 |
| Freundlich<br>$q_e = K_F c_e^{1/n}$                    | $K_F / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ | 308    | 279    | 288   | 284    | 258   | 243   |
|                                                        | $n$                                   | 4.926  | 4.741  | 5.291 | 4.768  | 4.499 | 4.479 |
|                                                        | $R^2$                                 | 0.992  | 0.986  | 0.969 | 0.989  | 0.967 | 0.956 |
| Redlich-Peterson<br>$q_e = K_R c_e / (1 + ac_e^\beta)$ | $K_R / \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$  | 4 146  | 3 414  | 2 081 | 4 093  | 637   | 456   |
|                                                        | $a / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$   | 12.123 | 11.167 | 6.150 | 13.275 | 1.817 | 1.294 |
|                                                        | $\beta$                               | 0.821  | 0.810  | 0.849 | 0.809  | 0.847 | 0.859 |
|                                                        | $R^2$                                 | 0.998  | 0.987  | 0.984 | 0.990  | 0.996 | 0.991 |

对硝基苯胺在活性炭 CS-AC、SA-AC 上吸附的标准热力学参数  $\Delta G^0$ 、 $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$  可以通过式(2)~(3)计算<sup>[25~27]</sup>:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{2}$$

$$\ln q_e = (\ln q_e - \Delta S^0 / R) + \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \tag{3}$$

式中,  $\Delta G^0$ 、 $\Delta S^0$  和  $\Delta H^0$  分别为吸附标准自由能变

( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、吸附标准熵变 [ $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ] 和吸附标准焓变 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  是通用气体常数 [ $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ],  $T$  是热力学温度 (K). 在不同的温度下 (15 ~ 35℃), 根据不同的固定吸附量由 Redlich-Peterson 方程计算相应的平衡浓度.  $\Delta S^0$  和  $\Delta H^0$  可由  $\ln q_e$  对  $1/T$  作出直线的斜率和截距求得,如图 5 所示. 在不同温度及吸附量下的热力学参数见表 3.

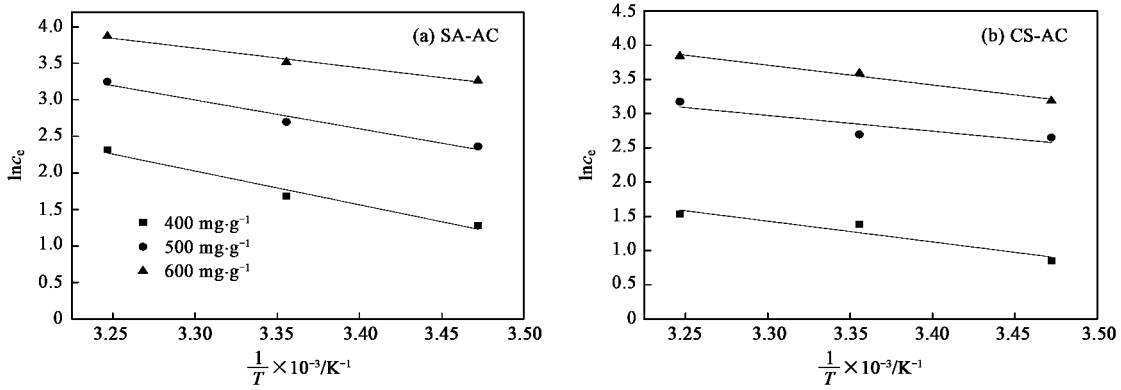


图 5 用于计算热力学参数的  $\ln q_e$  对  $1/T$  图

Fig. 5 Plot of  $\ln q_e$  vs  $1/T$  for estimation of thermodynamic parameters

由表 3 可以看出,对于 SA-AC、CS-AC 这 2 种活性炭而言,在不同的吸附量下,吸附自由能变化( $\Delta G^0$ )为负值,说明上述吸附过程是自发进行的.但随着平衡吸附量的增大,吸附自由能变化的绝对值变小,吸附推动力减小.在相同吸附量时,随着温度的升高,吸附标准自由能变化的绝对值变小,吸附推动力减小.以上结果表明,当平衡吸附量较大和温度较高的情况下,较容易发生吸附的逆过程脱附<sup>[19]</sup>.吸附标准焓变( $\Delta H^0$ )是负值,且标准焓变的绝对值大小在 14 ~ 25 kJ·mol<sup>-1</sup>之间,说明上述吸附为放热的物理吸附<sup>[19 26]</sup>,因而低温有利于活性炭对水溶

液中对硝基苯胺的吸附,这与吸附等温线测定的结果是一致的.吸附标准熵变( $\Delta S^0$ )的值均小于 0,说明上述吸附过程是向更有序的方向变化,也就是对硝基苯胺被吸附到活性炭上不能像其在溶液中自由运动,只能在活性炭表面和孔内的小范围运动<sup>[28]</sup>.此外,从表 3 还可以看出,在相同吸附量与温度下,对硝基苯胺在活性炭 SA-AC 上的吸附自由能变( $\Delta G^0$ )的绝对值比活性炭 CS-AC 大,说明活性炭 SA-AC 对对硝基苯胺的吸附驱动力活性炭 CS-AC 大,吸附能力更强.这与实验所得的结果一致.

表 3 活性炭 SA-AC 和 CS-AC 对对硝基苯胺的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic data for *p*-nitroaniline adsorption onto SA-AC and CS-AC

| 活性炭   | $q_e$ /mg·g <sup>-1</sup> | $\Delta H^0$ /kJ·mol <sup>-1</sup> | $\Delta S^0$ /J·(mol·K) <sup>-1</sup> | $\Delta G^0$ /kJ·mol <sup>-1</sup> |        |        |
|-------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|
|       |                           |                                    |                                       | 15℃                                | 25℃    | 35℃    |
| SA-AC | 400                       | -14.29                             | -9.34                                 | -11.42                             | -11.51 | -11.60 |
|       | 500                       | -19.01                             | -33.04                                | -8.83                              | -9.16  | -9.49  |
|       | 600                       | -24.57                             | -58.75                                | -6.48                              | -7.06  | -7.65  |
| CS-AC | 400                       | -17.93                             | -24.21                                | -10.48                             | -10.72 | -10.96 |
|       | 500                       | -13.16                             | -15.37                                | -8.42                              | -8.58  | -8.73  |
|       | 600                       | -16.22                             | -32.27                                | -6.29                              | -6.61  | -6.93  |

### 3 结论

(1)以 KOH 为活化剂制备出的互花米草活性炭 SA-AC 与棉秆活性炭 CS-AC 的比表面积大、微孔发达,对水溶液中的对硝基苯胺吸附量大.

(2)Freundlich 与 Redlich-Peterson 模型能更好地描述对硝基苯胺在活性炭 SA-AC 与 CS-AC 上的吸附行为,吸附为优惠吸附,低温有利于吸附.

(3)吸附热力学研究表明,活性炭 SA-AC 与 CS-AC 对水溶液中对硝基苯胺的吸附标准吉布斯自由能( $\Delta G^0$ )与标准焓变( $\Delta H^0$ )均为负值,说明该吸附是自发的放热反应过程.

#### 参考文献:

- [1] Bhunia F, Saha N C, Kaviraj A. Effects of aniline – an aromatic amine to some freshwater organisms [J]. *Ecotoxicology*, 2003, **12**:397-403.
- [2] Chung K T, Chen S C, Zhu Y Y. Toxic effects of some benzamines on the growth of *Azotobacter vinelandii* and other bacteria [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1997, **16**:1366-1369.
- [3] 沈力人,杨品钊,陈丽亚.液膜法处理对硝基苯胺废水的研究[J].*水处理技术*, 1997, **23**(1):45-49.
- [4] Sun J H, Sun F S. A kinetic study on the degradation of *p*-Nitroaniline by Fenton oxidation process [J]. *J Hazard Mater*, 2007, **148**:172-177.
- [5] Saupe A. High-rate biodegradation of 3-and 4-nitroaniline [J]. *Chemosphere*, 1999, **39**:2325-2346.

- [6] Zheng K, Pan B C, Zhang Q J. Enhanced adsorption of *p*-nitroaniline from water by a carboxylated polymeric adsorbent [J]. *Sep Purif Technol*, 2007, **57**:250-256.
- [7] Dabrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, *et al.* Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**:1049-1070.
- [8] Sourja C, Sirshendu D, Sunando D, *et al.* Adsorption study for the removal of basic dye: experimental and modeling [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**:1079-1086.
- [9] 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.
- [10] Hayashi J, Horikawa T, Takeda I, *et al.* Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [J]. *Carbon*, 2002, **40**(13):2381-2386.
- [11] 朱江涛,黄正宏,康飞宇,等.活性竹炭对苯酚的吸附动力学[J].*新型炭材料*, 2008, **23**(4):326-330.
- [12] Lozano C D, Lillo R M, Cazorla A D, *et al.* Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: Activation by KOH [J]. *Carbon*, 2001, **39**(6):741-749.
- [13] 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.
- [14] Jankowska H, Swiatkowski A, Choma J. Active Carbon [M]. Chichester:Ellis Horwood, 1991.
- [15] Radovic L R. Surface chemistry of activated carbon materials: state of the art and implications for adsorption [A]. In: Schwarz J A, Contescu C I, (eds). *Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials* [M]. New York: Marcel Dekker, 1999. 529-565.

- [16] Contescu A, Vass M, Contescu C, *et al.* Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution [J]. Carbon, 1998, **36**:247-258.
- [17] Lutanie E, Voegel J C, Schaaf P, *et al.* Competitive adsorption of human immunoglobulin G and albumin: Consequences for structure and reactivity of the adsorbed layer [J]. Proc Natl Acad Sci, USA, 1992, **89**:9890-9894.
- [18] Duman O, Ayranci E. Structural and ionization effects on the adsorption behaviors of some anilinic compounds from aqueous solution onto high-area carbon-cloth [J]. J Hazard Mater, 2005, **120**:173-181.
- [19] Li K Q, Zheng Z, Feng J W, *et al.* Adsorption of *p*-nitroaniline from aqueous solution onto activated carbon fiber prepared from cotton stalk [J]. J Hazard Mater, 2009, **166**:1180-1185.
- [20] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. J Am Chem Soc, 1918, **40**:1361-403.
- [21] Freundlich H M F. Over the adsorption in solution [J]. J Phys Chem, 1906, **57**:385-471.
- [22] Redlich O, Peterson D L. A useful adsorption isotherm [J]. J Phys Chem, 1959, **63**:1024-1026.
- [23] Li K Q, Zheng Z, Feng J W, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre [J]. J Hazard Mater, 2009, **66**:213-220.
- [24] 钱晓荣,王连军,冒爱荣,等. 氧化树脂的制备及其对水溶液中 2,4-二氯苯酚的吸附研究 [J]. 环境工程学报, 2008, **2** (11):1491-1495.
- [25] Cooney D O. Adsorption Design for Wastewater Treatment [M]. Lewis Publishers, USA, 1999.
- [26] Tutem E, Apak R, Unal C F. Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale [J]. Water Res, 1998, **32**:2315-2324.
- [27] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Adsorption of Ni(II) on clays [J]. J Colloid Interf Sci, 2006, **295**: 21-32.
- [28] Karaa M, Yuzera H, Sabah E. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite [J]. Water Res, 2003, **37**: 224-232.