

ZnCl₂ 活化笋壳活性炭制备及 吸附动力学分析

翁晴

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

摘要:以笋壳为原料,采用氯化锌为活化剂制备活性炭,通过正交实验研究各影响因素对活性炭性能的影响。通过静态吸附实验研究 ZnCl₂活化笋壳活性炭对亚甲基蓝的吸附特性,并从动力学角度探讨其吸附机理。结果表明,制备活性炭主要影响因素为活化温度,其次是 ZnCl₂浓度,活化时间影响最小。制备活性炭的最佳条件是:ZnCl₂浓度为 3 mol/L,活化温度控制在 400 ℃,活化时间 2 h。活性炭对亚甲基蓝的吸附符合准二级动力学方程和 Elovich 方程,吸附速率控制步骤主要为膜扩散控制。等温吸附曲线与 Langmuir 型和 Freundlich 型均拟合较好,吸附过程是优惠吸附。

关键词: ZnCl₂; 笋壳; 活性炭; 正交实验; 吸附动力学

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2016)04-0362-05

Preparation of ZnCl₂ activated carbon from bamboo shoot shell and its adsorption kinetics

Weng Qing

(College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Bamboo shoot shell was used as raw material, and activated carbon was prepared by ZnCl₂ activation. The effect of preparation condition was studied by orthogonal experiment. The adsorption equilibrium and kinetic behaviour of methylene blue onto activated carbon was investigated by conducting a series of batch adsorption experiments, the adsorption mechanism of which was discussed from kinetic point of view. The results show that the main preparation influential factor is activation temperature, followed by ZnCl₂ concentration, and the activation time. The optimum preparation conditions are: ZnCl₂ concentration of 3 mol/L; activation temperature of 400 ℃; activation time of 2h. The adsorption process follows the pseudo second order kinetic equation and the Elovich equation. The adsorption rate is mainly controlled by membrane diffusion. The adsorption curve fits well with both of the Langmuir and Freundlich isotherm, the process of which is a favourable adsorption.

Keywords: ZnCl₂; bamboo shoot shell; activated carbon; orthogonal experiment; adsorption kinetics

活性炭具有比表面积大,孔隙结构发达等特点,是一种高性能的吸附剂,可广泛应用于多种气

相和液相污染物的去除^[1-2]。但是由于成本高和再生损耗高等缺点限制了其使用的范围,因此寻找

收稿日期: 2016-08-12

基金项目: 福建省教育厅资助项目(JA15344)

作者简介: 翁晴(1981-),女,福建永泰人,实验师,硕士,研究方向:环境化学。

经济廉价的吸附剂具有重要的现实意义。近年来,人们将注意力转向更为廉价的生物质材料作为替代吸附剂,如稻壳、花生壳、甘蔗叶等^[3-4]。生产活性炭的化学方法主要有 KOH 活化法、H₃PO₄ 活化法和 ZnCl₂ 活化法^[5-7]等,其中 ZnCl₂ 活化法最常用。笋壳在中国有极为丰富的自然资源,以往总是被当作农业废弃物直接丢弃或焚烧,不仅污染环境,更是一种资源的浪费。笋壳的主要成分为木质素、纤维素和半纤维素,笋壳中含有大量的含氧官能团(羟基),成为 ZnCl₂ 活化法制备活性炭的首选材料。利用笋壳废弃物来制备活性炭,可以变废为宝,产生较好的经济效益。

本实验以农业废弃物笋壳为原料,采用 ZnCl₂ 活化的方法来制备 ZnCl₂ 活化笋壳活性炭,通过正交实验系统地探讨制备高性能活性炭的最优条件,并全面研究了活性炭对亚甲基蓝的吸附动力学机理,以期为工程实际应用提供有用的动力学参数。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

原料:笋壳,来源于当地市场,使用前先用自来水反复浸泡冲洗,再用蒸馏水洗涤干净,置于烘箱内烘干,粉碎,过分样筛后备用。

药品:氯化锌、亚甲基蓝、盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,购自于上海国药集团。

仪器:101A-2E 型电热鼓风干燥箱,KTL1400-Ⅲ型管式电阻炉,SHZ-82 型恒温振荡器,TU1901 型紫外分光光度计,BS224S 型分析天平,80-2 型台式离心机,PHS-3C 型酸度计。

1.2 活性炭的制备

将破碎过筛的笋壳粉末浸泡在一定浓度的 ZnCl₂ 溶液一段时间后干燥,再将样品放入管式电阻炉中,在一定温度下活化一定时间,自然冷却至室温,制得活性炭。

1.3 活性炭收率和亚甲基蓝吸附量的测定

根据公式(1)计算活性炭收率。

$$\text{收率} = \frac{\text{活性炭的质量}}{\text{笋壳粉末的质量}} \times 100\%.$$

(1)

采用分光光度计在 668 nm 处测定亚甲基蓝的吸光度,从而计算出溶液中亚甲基蓝的质量浓度。根据公式(2)计算出活性炭对亚甲基蓝的吸附量 Q_t (mg · g⁻¹)。

$$Q_t = \frac{C_0V_0 - C_tV_t}{M}$$

(2)

式中: C_0, C_t 分别为吸附前和吸附 t 时刻后亚甲基蓝的质量浓度, mg · L⁻¹; V_0, V_t 分别为吸附前和吸附后溶液的体积, L; M 为加入活性炭的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 活性炭制备的最佳条件

选定对活性炭收率和吸附量影响较大的不同 ZnCl₂ 浓度、活化温度、活化时间作为正交实验 3 个因素,设计 3 因素 3 水平 $L_9(3^3)$ 正交实验。正交实验因素与水平表如表 1,正交实验结果如表 2 所示。

表 1 正交实验因素与水平表

Tab.1 Factors and levels of orthogonal experiment

因素水平	ZnCl ₂ 浓度/ (mol · L ⁻¹)	活化温度/ ℃	活化时间/ h
1	1	300	2
2	2	400	3
3	3	500	4

根据极差分析,比较表 2 中 R 值可以看出:在实验范围内,对活性炭收率影响最大的因素为活化温度,其次是 ZnCl₂ 浓度,活化时间影响最小。对活性炭吸附量影响最大的因素也是活化温度,其次是 ZnCl₂ 浓度,活化时间影响最小(见表 2)。同时由表 2 比较同一因素各水平的平均值,综合分析各因素最佳水平顺序,考虑活性炭对亚甲基蓝的吸附性能,又兼顾活性炭的收率,可以得出活性炭制备的最佳条件是:ZnCl₂ 浓度为 3 mol/L,活化温度控制在 400 ℃,活化时间 2 h。

2.2 时间对吸附的影响

采用静态吸附法进行吸附实验,准确称取数份 0.1g 活性炭于锥形瓶中,分别加入初始质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液,进行恒温振荡吸附,在不同的吸附时间将混合溶液进行离心分离,取上层清液测定亚甲基蓝的质量浓度。根据式 2 计算出各个时刻的吸附量 Q_t 。由图 1 可以看出,活性炭对亚甲基蓝的吸附过程可以分为 3 个阶段:初期是快速吸附的过程;45 min 后,吸附变慢,进入中速过程;150 min 后进入慢速过程,基本达

表 2 正交实验结果表

Tab.2 The result of orthogonal experiment

实验编号	ZnCl ₂ 浓度/(mol · L ⁻¹)	活化温度/℃	活化时间/h	收率/%	Q _t /(mg · g ⁻¹)
1	1	300	2	35.3	13.05
2	1	400	3	37.8	18.85
3	1	500	4	38.4	16.23
4	2	300	3	33.9	12.43
5	2	400	4	37.0	20.55
6	2	500	2	40.6	17.08
7	3	300	4	38.1	16.88
8	3	400	2	39.2	23.90
9	3	500	3	41.1	22.50
收率	K ₁	37.2	35.8	38.4	
	K ₂	37.2	38.0	37.6	
	K ₃	39.5	40.3	37.8	
	R	2.3	4.5	0.6	
吸附量	K ₁	16.04	14.12	18.01	
	K ₂	16.69	21.10	17.93	
	K ₃	21.09	18.60	17.89	
	R	5.05	6.98	0.12	

到吸附平衡。

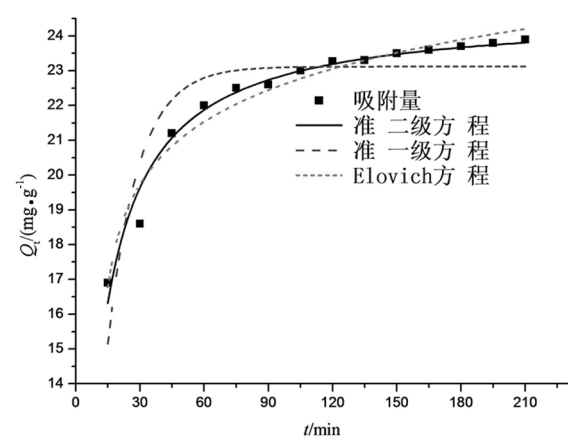


图 1 时间对活性炭吸附亚甲基蓝的影响及吸附动力学曲线

Fig.1 Effect of contact time on the adsorption of methylene blue and adsorption kinetic curve

2.3 吸附动力学的拟合

吸附动力学研究主要用来描述吸附剂吸附质的速率快慢^[8]。为了研究吸附过程的动力学特

征及吸附机理,找到最适合描述吸附过程的动力学模型,使用准一级动力学方程、准二级动力学方程和 Elovich 动力学方程对图 1 的数据进行拟合。

准一级动力学方程

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t), \tag{3}$$

对式(3)进行积分,利用边界条件: $t=0$ 时 $Q_t=0$, 可得到:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \tag{4}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级方程的吸附速率常数, min^{-1} 。

准二级动力学方程

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2, \tag{5}$$

对式(5)进行积分,利用边界条件: $t=0$ 时 $Q_t=0$, 可得到:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \tag{6}$$

$$h = k_2 Q_e^2, \tag{7}$$

式中, k_2 为准二级方程的吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot$

min⁻¹; h 为初始吸附速率, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

Elovich 动力学方程

$$\frac{dQ_t}{dt} = \frac{\alpha_E}{\alpha_E \beta_E t + 1}, \tag{8}$$

对式(8)进行积分,利用边界条件: $t=0$ 时 $Q_t=0$, 可得到:

$$Q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln t, \tag{9}$$

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

采用准一级、准二级和 Elovich 这 3 种动力学方程对活性炭吸附亚甲基蓝的吸附动力学数据进行 origin 非线性拟合,拟合的结果见图 1,所得的拟合参数计算结果见表 3。

表 3 活性炭对亚甲基蓝的吸附动力学拟合参数
Tab.3 Bamboo shell activated carbon's adsorption kinetic fitting parameters for methylene blue

动力学方程	参数	数值
准一级方程	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	23.12
	k_1 / min^{-1}	0.070 99
	R^2	0.806 3
准二级方程	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	24.68
	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	5.269×10^{-3}
	$h / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	3.209
	R^2	0.971 0
Elovich 方程	$\alpha_E / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	3 140.8
	$\beta_E / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.524 8
	R^2	0.954 5

由图 1 可见,与准一级方程相比,准二级方程和 Elovich 方程拟合曲线均能较好地与数据点重合。从表 3 可知,采用准一级动力学方程拟合的相关系数 R^2 仅为 0.806 3,相对较低,表明准一级方程不能很好地描述活性炭对亚甲基蓝的吸附,这是由于准一级方程有其局限性,通常只适用于对吸附初始阶段的动力学描述,而不能用于准确描述吸附的全过程。而准二级方程包含了吸附的所有过程,包括外部液膜扩散、表面吸附和粒子内扩散等,更能真实全面地反映吸附的全过程。Elovich 方程为一经验式,描述的是包含一系列反应机制的吸附过程。准二级动力学方程和 Elovich 方程的相关系数 R^2 分别为 0.971 0 和

0.954 5,说明准二级方程和 Elovich 方程都能很好地描述活性炭对亚甲基蓝的吸附,该吸附过程为化学吸附过程^[9]。

2.4 活性炭对亚甲基蓝的吸附速率控制

吸附过程通常可以分为以下 3 个阶段^[10]:一是吸附质分子穿过吸附剂表面的水膜层到达吸附剂颗粒的表面,即膜扩散阶段;二是吸附质从颗粒外表面进入到颗粒内孔,并向颗粒内表面扩散,即粒子内扩散阶段;三是吸附反应阶段,即吸附质与吸附点位通过物理作用、化学作用、离子交换或络合作用结合。一般来说,吸附反应阶段,吸附速率较快,能够迅速地建立吸附平衡。因此,吸附速率通常由膜扩散、粒子内扩散或二者共同控制。为了确定亚甲基蓝在活性炭的吸附速率控制步骤,采用粒子内扩散方程进行进一步分析。

Weber-Morris 粒子内扩散方程

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C, \tag{10}$$

式中, k_{id} 是粒子内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ 。 k_{id} 值越大,吸附质越容易在吸附剂内部扩散, C 是膜扩散程度。以 Q_t 对 $t^{1/2}$ 作图,若呈线性关系并通过原点,表明吸附由粒子内扩散控制。若不通过原点,吸附由膜扩散控制,且截距 C 值越大,膜扩散在速率控制步骤中的影响也越大。

Dumwald-Wagner 颗粒内扩散方程

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t), \tag{11}$$

$$F = \frac{Q_t}{Q_e}, \tag{12}$$

式中, B_t 为时间常数,式(11)可以转化为

$$B_t = -4.999\ 7 - \ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q_e}\right). \tag{13}$$

B_t 的数值在不同的吸附时间可以由公式(13)计算得到,以 B_t 对 t 作图。如果该图呈线性的,且直线经过原点,说明吸附的控制步骤是粒子内扩散控制,反之,则为膜扩散控制。

如图 2 所示,Weber-Morris 粒子内扩散方程采用分段拟合,分为两个线性部分,这表明吸附过程是由粒子内扩散和膜扩散共同控制。拟合得到的直线不通过原点,且直线截距 C 值较大,说明随着吸附的进行,膜扩散对吸附过程起到了更为重要的作用。

为了进一步确定吸附过程中速率控制步骤是膜扩散还是粒子内扩散,采用 Dumwald-Wagner 颗

粒内扩散方程来进一步分析。以 B_t 对 t 作图,从图 3 可以看出, B_t-t 图呈直线,但直线并不通过原点,说明吸附速率控制步骤主要为膜扩散控制,粒子内扩散不是速率控制步骤,这与前面 Weber-Morris 曲线得出的研究结果一致。

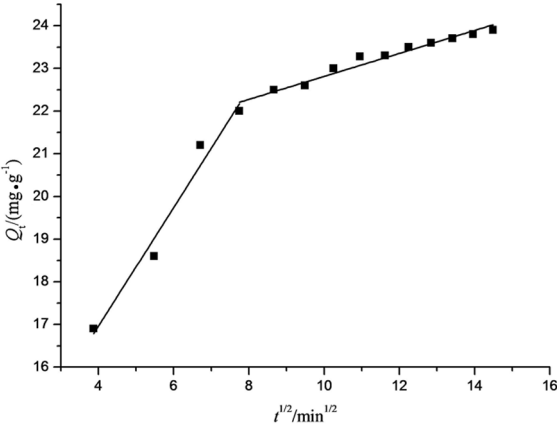


图 2 活性炭对亚甲基蓝吸附 Weber-Morris 曲线
Fig.2 Weber-Morris curve for activated carbons' adsorption of methylene blue

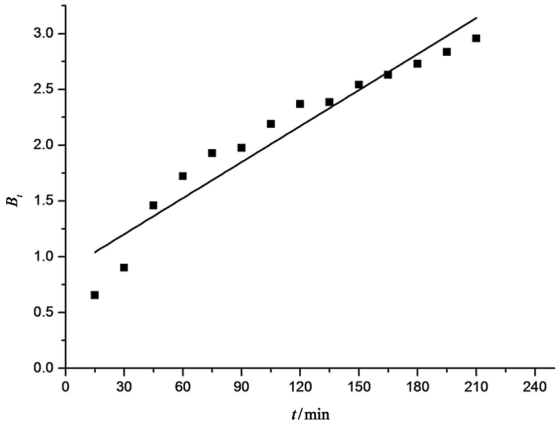


图 3 活性炭对亚甲基蓝吸附 B_t-t 曲线
Fig.3 B_t vs t curve for activated carbons' adsorption of methylene blue

2.5 活性炭对亚甲基蓝的吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对吸附平衡数据进行非线性拟合(见图 4)。Langmuir 吸附等温式为:

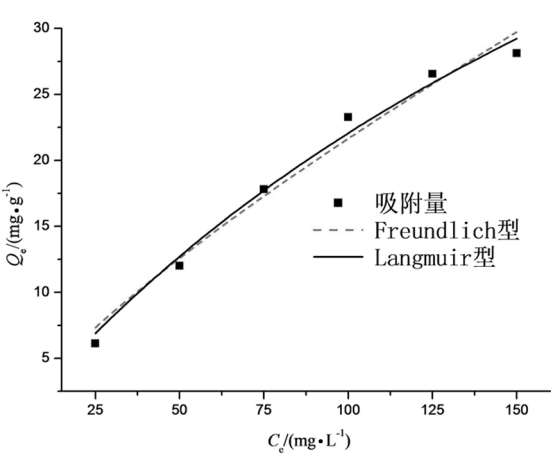


图 4 亚甲基蓝在活性炭上的吸附等温线
Fig.4 Activated carbons adsorption isotherm for methylene blue

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \tag{14}$$

Freundlich 吸附等温式为:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}, \tag{15}$$

式中 Q_m 为饱和吸附量, K_L 为 Langmuir 参数, K_F 和 n 均是 Freundlich 特征参数。

活性炭吸附亚甲基蓝的吸附等温线对 Langmuir 型 ($R^2 = 0.985\ 8$) 和 Freundlich 型 ($R^2 = 0.973\ 7$) 拟合效果都比较好, 拟合得到的 Freundlich 参数 n 为 1.280 4, 大于 1, 表明活性炭吸附亚甲基蓝的吸附是优惠吸附, 吸附易发生。采用 $ZnCl_2$ 活化笋壳制备得到的活性炭是吸附处理亚甲基蓝的一种潜在良好吸附剂。

3 结论

(1) 以笋壳为原料, 采用氯化锌为活化剂制备活性炭, 主要影响因素为活化温度, 其次是氯化锌的浓度, 活化时间影响最小。制备活性炭的最佳条件是: $ZnCl_2$ 浓度为 3 mol/L, 活化温度控制在 400 ℃, 活化时间 2 h。

(2) 活性炭吸附亚甲基蓝的过程符合准二级动力学方程和 Elovich 方程, 吸附速率控制步骤主要为膜扩散控制, 等温吸附曲线与 Langmuir 型和 Freundlich 型均拟合较好, 吸附过程是优惠吸附。

3 总结

本文讨论了声压法和声强法测量建筑构件空气声隔声量的低频偏差问题。由于声强法在接收室测量得到的是通过被测构件辐射到接收室的声功率,而声压法测量得到声功率则需要如式(9)所示乘以 Waterhouse 修正才是通过被测构件辐

射到接收室的声功率,因此在采用 Waterhouse 修正时,建议采用声压法减去 Waterhouse 修正项后与声强法对比,更符合隔声量测量的物理意义。对比 Waterhouse 修正的缩略项和完整项在不同容积接受室的计算结果,可看出两者在低频范围(特别是 50~100 Hz)的差别较大,因此若采用 Waterhouse 修正时,建议采用完整项修正。

参考文献:

[1] 俞鹏,翟国庆,黄逸凡,等.城市居住区设备噪声频率特性分析[J].中国环境科学,2006,26(4):491-495.
[2] Crocker M J, Raju P K, Forssen B. Measurement of transmission loss of panels by the direct determination of transmitted acoustic intensity[J]. Noise Control Engineering,1981,17(1):6-11.
[3] Halliwell R E, Warnock A C C. Sound transmission loss; Comparison of conventional techniques with sound intensity techniques[J]. The Journal of the Acoustical Society of America,1985,77(6):2094-2103.
[4] Uosukainen S. On the use of the Waterhouse correction[J]. Journal of Sound and Vibration,1995,186(2):223-230.
[5] Jonasson H G. Sound intensity and sound reduction index[J]. Applied Acoustics,1993,40(3):281-293.
[6] Machimbarrena M, Jacobsen F. Is there a systematic disagreement between intensity-based and pressure-based sound transmission loss measurements[J]. Building Acoustics,1999, 6(2):101-111.

(特约编辑:黄家瑜)

(上接第 366 页)

参考文献:

[1] 于英潭,杨少杰,徐丹丹,等.活性炭对乙腈水溶液中新型 POPs 六溴环十二烷的吸附[J].环境化学,2015,34(5):965-970.
[2] 林莉莉,邱兆福,韩晓琳,等.吸附气相甲醛活性炭的选型研究[J].环境污染与防治,2013,35(12):19-25.
[3] 蒙冕武,齐丛亮,刘庆业,等.甘蔗叶活性炭的制备工艺优化及表征[J].材料导报,2014,28(9):46-50.
[4] 陈钰,龚正君,杨顺生,等.改性玉米秸秆吸附 Cu²⁺的动力学和热力学[J].环境工程学报,2013,7(2):523-529.
[5] 李坤权,郑正,罗兴章,等.KOH 活化微孔活性炭对对硝基苯胺的吸附动力学[J].中国环境科学,2010,30(2):174-179.
[6] Xu Jianzhong, Chen Lingzhi, Qu Hongqiang, et al. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄[J]. Applied Surface Science,2014,320:674-890.
[7] 马承愚,熊慧珍,宋新山. ZnCl₂活化茄子秸秆制备活性炭及表征[J].功能材料,2012,43(2):342-345.
[8] Vadivelan V, Vasanth K K. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2005,286:90-100.
[9] 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.
[10] Hameed B H, Elkhairy M I. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K₂CO₃ activation and subsequent gasification with CO₂[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,157:344-351.

(特约编辑:黄家瑜)