

试验研究

磷酸法活化银杏叶活性炭对 DBP 的吸附性能研究

余丹, 王 郑, 张鹏伟, 许 雁, 蔡孟哲

(南京林业大学土木工程学院, 江苏南京 210037)

摘要:以银杏树叶为原料,使用磷酸活化法制备粉末活性炭,采用银杏叶粉末活性炭作为吸附剂,研究了其对DBP的吸附性能。研究考察了温度、吸附时间、pH对DBP吸附性能的影响,同时拟合了吸附等温线,探讨了热力学和动力学性质。结果表明温度、吸附时间、pH对吸附效果均有影响,吸附过程符合Langmuir吸附等温方程,吸附过程是自发的,二级动力学方程更好地描述吸附动力学规律。

关键词:磷酸法活化银杏叶活性炭;DBP;吸附性能;研究

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2013)02-0026-05

ADSORPTION PERFORMANCE OF DBP USING BILOBA LEAF ACTIVATED CARBONS BY PHOSPHORIC ACID ACTIVATION METHOD

YU Dan, WANG Zheng, ZHANG Peng-wei, XU Yan, CAI Meng-zhe

(School of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract:In this paper active carbon powder was derived from the biloba leaf using phosphoric acid activation method. Biloba leaf powder of active carbon was selected as adsorbent, DBP as adsorbate. The adsorption efficiency by temperature, contact time, pH were investigated. The adsorption isotherms were linearized, and the thermodynamics and dynamics for the adsorption were discussed. The results showed that adsorption strongly depended on temperature, contact time and pH. Adsorption isotherm equation described in terms of the Langmuir isotherm, adsorption process was spontaneous. The pseudo-second-order model was better to describe the adsorption dynamics rule.

Keywords: biloba leaf Activated Carbons by phosphoric acid activation method; DBP; Adsorption performance; research

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是一种使用广泛的增塑剂^[1], 研究发现 PAEs 表现出雌激素或抗雄激素

作用^[2], 可以通过呼吸、饮食等方式进入人体, 破坏血液中激素的功能平衡, 干扰内分泌系统, 对人体的生育、发育、行为, 特别对胎儿的肌肉和骨骼系统及中枢神经系统危害极大^[3]。本研究以废弃的银杏树叶为原料, 采用低成本的磷酸活化法制备树叶粉末活性炭, 并研究其对典型 PAEs 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的吸附性能, 对于大幅降低受到塑化剂污染源水的处理成本, 具有重要的理论和

收稿日期: 2012-10-30

基金项目: 南京林业大学 2011 年大学生科技创新项目 (201114); 南京林业大学 2012 年大学生实验室创新项目 (201220); 住房和城乡建设部科学技术项目 (2011-K7-2); 2012 年江苏省高等学校大学生实践创新训练计划重点项目; 江苏省高校自然科学基金研究项目资助 (12KJB560004); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD)。第一作者简介: 余丹 (1989-), 女, 四川成都, 南京林业大学土木工程学院给排水专业学生, 从事水处理技术方面研究。

现实意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器与装置

CHA-SA 恒温水浴振荡器 (金坛市宝华仪器厂);202-3A 电热干燥箱(南通沪南科学仪器有限公司),SX2-4-10 高温箱型电炉 (上海博迅实业有限公司医疗设备厂),TG328A 分析天平 (上海天平仪器厂),MERCK MILLIPORE Aquelix 5 实验室纯水机,Hitachi L-2000 高效液相色谱仪,Hitachi S-3400N II 扫描电子显微镜。

1.1.2 试剂

甲醇(色谱纯)、磷酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、娃哈哈纯净水。

1.2 银杏叶粉末活性炭的制备与表征

银杏树叶(取于南京林业大学校园内)用粉碎机磨成粉末,与浓度 85% 磷酸混合,浸渍比 3:1,浸渍时间 24 h 后,放入加盖的坩埚中,盖上盖子后包裹 6~7 层锡箔纸,隔绝空气,在马弗炉内完成活化过程。活化温度 500 °C,升温速率 10 °C/min,活化时间 1 h。活化得到的样品用 1:3 的 HCl 溶液煮沸,再用蒸馏水清洗至 PH=7。最后将所得银杏叶活性炭样品在 125 °C 温度下干燥 24 h 备用。银杏叶活性炭制备工艺路线如图 1 所示。

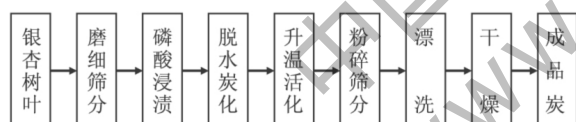


图 1 磷酸活化法制备银杏活性炭试验流程

对银杏叶活性炭进行扫描电镜(SEM)分析,其表面形貌如图 2 所示。从图片可以看出,银杏叶活性炭呈疏松状骨架结构,表面分布着大孔、中孔和微孔,孔的形状分布很不均匀、无规则、凸凹不平。

1.3 实验方法

准确称取一定质量的银杏叶活性炭,加入已知浓度的 100 mL DBP 溶液中,用 0.1 mol/LNaOH 或 0.1 mol/LHCl 调节溶液 pH 值至所需,置于恒温振荡器中在一定温度下振荡(150 r/min)。一定时间后取出,过滤,用高效液相色谱测定吸附完成后溶液中 DBP 浓度,依公式(1)式计算吸附量 q :

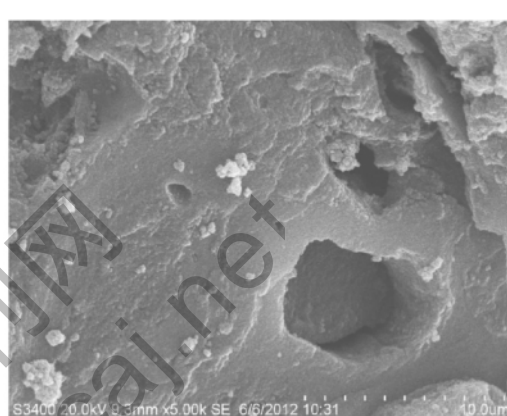
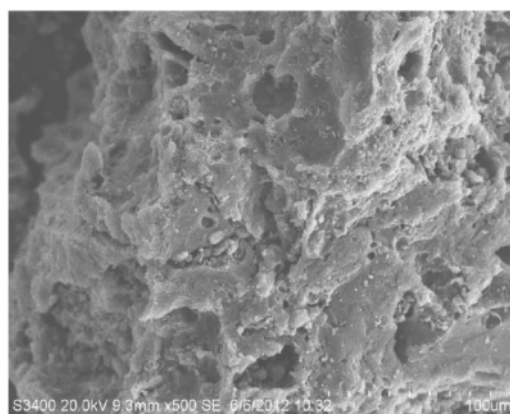


图 2 不同放大倍数下银杏叶活性炭扫描电镜(SEM)图

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M} \quad (1)$$

式中: q 为 DBP 的吸附量 (mg/g); V 为 DBP 溶液体积(mL); M 为吸附剂干重(g); C_i 、 C_f 分别为吸附前、吸附后 DBP 浓度(mg/L)。

依公式(2)式计算去除率:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (2)$$

1.4 分析方法

本实验 DBP 的分析采用 Hitachi L-2000 高效液相色谱仪,色谱柱为 Hitachi La Chrom C18 (5 μ m)4.6 mmL.D. \times 250 mmL,柱温 30 °C,波长 202 nm,流动相 V(甲醇):V(水)=90:10,流速为 1.0 mL/min,进样量 20 μ L。采用外标法定量,即测定前先配制一系列 DBP 标准溶液,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,测得标准曲线: $y=124745x+2706.8$ ($R^2=0.9979$)。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 DBP 吸附的影响

在 7 个具塞锥形瓶中加入 0.05 g 银杏叶活

性炭，加入 100mL 质量浓度为 10.0mg/L 的 DBP 溶液。调节 pH 分别为 1、3、5、7、9、11、13 吸附时间 2 h, 20 °C, 150 转/min。pH 值对 DBP 吸附的影响，如图 3 所示。

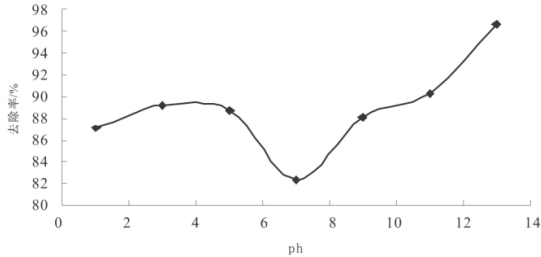


图 3 PH 对银杏叶活性炭吸附 DBP 的影响

由图 3 可见，溶液 pH 值是银杏叶活性炭吸附 DBP 的重要影响因素。当溶液 pH<7 时，对 DBP 的吸附能力先升高后降低，在 pH=7 时吸附效果最差，当 pH>7 时，随着 pH 增大去除率不断增高，在 pH 值大于 11 时，去除率增大趋势更加明显。这主要是因为不同 pH 条件下，银杏叶活性炭表面的电性和 DBP 的存在形态对吸附效果产生了显著的影响，该结果与相关文献的结论一致^[5,6]。

2.2 吸附等温线

准确配制初始质量浓度为 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、40.0 mg/L 的 DBP 溶液，分别取 100 mL DBP 溶液和 0.05 g 银杏叶活性炭加入 7 个具塞锥形瓶，放入恒温振荡器中振荡，温度 25 °C, 150 转/min, 吸附时间 12 h。

吸附等温线可以用多种理论模型进行拟合，其中 Langmuir 模型和 Freundlich 模型是最常用的 2 种形式。Langmuir 吸附等温式模型^[7]的建立基于以下假定：吸附剂与吸附质之间发生化学吸附，每一个吸附位上可吸附一个分子，吸附是单分子层的，吸附剂表面是均匀的。 Freundlich 吸附等温式模型^[8]并未限定是单层吸附，可用于不均匀表面的条件下。前者假设吸附是发生在同质表面的单层吸附，而后者认为发生在混杂介质表面的多分子层吸附。

Langmuir 等温方程表达式为： (3)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

式中： q_e 为平衡吸附量 (mg/g)； C_e 为平衡质量浓度 (mg/L)； q_m 为单位表面达到饱和吸附时的最大吸附量 (mg/g)； K_L 为表征吸附表面强度常数(L/

mg)。

Freundlich 吸附等温表达式为：

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中： K_f 为吸附系数，表征吸附能力的强弱； $1/n$ 为经验常数，表征吸附的难易程度。

采用 Langmuir 与 Freundlich 吸附等温线来拟银杏叶活性炭对 DBP 的吸附分别见图 4 所示。

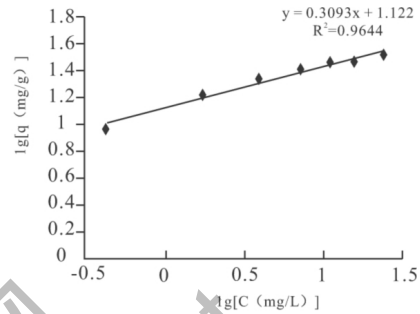


图 4 银杏叶活性炭对 DBP 吸附的 Langmuir 与 Freundlich 吸附等温线

表 1 Langmuir 与 Freundlich 方程的拟合参数

Tempera- ture/K	Langmuir equation			Freundlich equation		
	Q_{max}	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
298	33.898305	0.54227941	0.9962	3.07099	0.3093	0.9644

由上述拟合结果可以看出，银杏叶活性炭对不同浓度 DBP 吸附更符合 Langmuir 方程，相关系数为 0.9962。对于 Langmuir 吸附等温模型，平衡常数的无量纲系数 $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$ ， C_0 为吸附前原溶液中的最大浓度值，当 $R_L > 1$ 时，吸附难以进行；当 $0 < R_L < 1$ 时，吸附比较容易进行；当 $R_L = 0$ 时，吸附是不可逆的。经计算本实验的 $R_L = 0.044$ ，在 0-1 之间，说明吸附过程比较容易进行。

2.3 温度对 DBP 吸附的影响及吸附热力学性质

2.3.1 温度对 DBP 吸附的影响

6 个具塞锥形瓶中加入 0.05 g 银杏叶活性炭，100 mL DBP，温度分别为 25 °C、30 °C、35 °C、40 °C、45 °C，150 转/min，摇 2 h。

温度对 DBP 吸附的影响如图 5 所示，当温度在 25 °C~35 °C 之间去除率随着温度的升高而增加，超过 35 °C 后去除率随着温度的升高。银杏叶活性炭对 DBP 的吸附的最佳温度是 35 °C。

2.3.2 吸附热力学性质

吸附热力学函数计算^[10,11]。

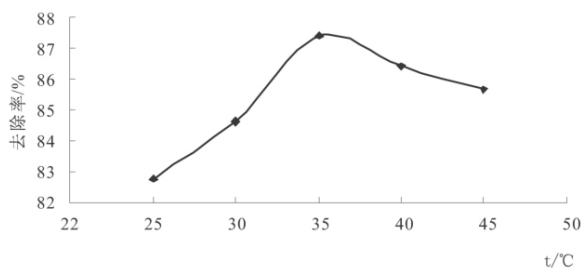


图5 温度对银杏叶活性炭吸附 DBP 的影响

$$D = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\ln D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

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

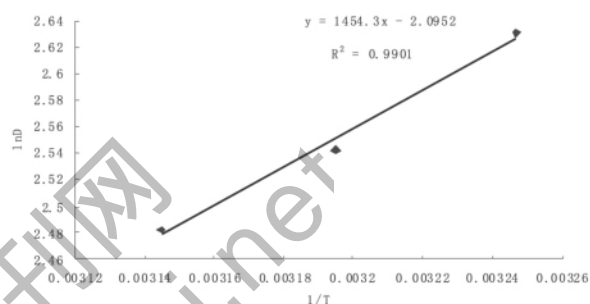
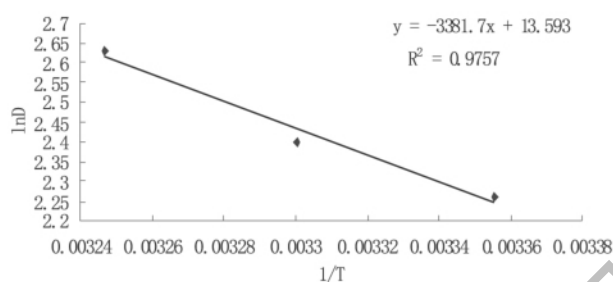


图6 银杏叶活性炭吸附 DBP 在(298-308)K 和(308-318)K 的热力学参数方程

表2 不同温度下银杏叶活性炭吸附 DBP 的热力学参数

T(K)	Ce(mg.L ⁻¹)	qg(mg.g ⁻¹)	D	ΔG(kJ·mol ⁻¹)	ΔH(kJ·mol ⁻¹)	ΔS(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
298	1.724	16.552	9.600	-5.562	28.115	113.012
303	1.537	16.926	11.012	-6.127		
308	1.259	17.482	13.885	-6.692		
308	1.259	17.482	13.885	-6.726		
313	1.359	17.281	12.712	-6.639	-12.091	-17.419
318	1.432	17.137	11.970	-6.552		

由表可知,随着温度的升高,ΔH 先正后负说明吸附过程是一个吸热后放热的过程。Von Open B 等人^[12]测定了各种作用力引起的吸附热的范围为:范德华力 4-10 kJ·mol⁻¹,疏水键力约为 5 kJ·mol⁻¹,氢键力 2-40 kJ·mol⁻¹,配位基交换约为 40kJ·mol⁻¹,偶极间作用力 2-29 kJ·mol⁻¹,化学键力大于 60 kJ·mol⁻¹。实验中吸附热的计算值为 28.1151 和 12.091 kJ·mol⁻¹,可以判断银杏叶活性炭吸附 DBP 主要通过氢键力和偶极作用力作用。ΔS 先正后负表明 DBP 吸附到银杏叶活性炭表面后,与银杏叶活性炭的表面相结合,使得银杏叶活性炭表面的自由度先增加后减少,银杏叶活性炭整个体系的混乱度先增大后变小。ΔG 是吸附驱动力和吸附优惠性的表现,该值均为负值,说明吸附过程为自发过程和优惠吸附。

式中: C_e 为平衡时吸附质在溶液中的浓度 (mg/L), q_e 为平衡吸附量 (mg/g); C_e 为平衡质量浓度,ΔG 为吸附吉布斯自由能变值, KJ/mol;ΔH 为吸附焓变, KJ/mol;ΔS 为吸附熵变值, J/(mol·K)。R 为气体常数(8.314(J·K⁻¹·mol⁻¹) ,D 为分配比,T 为温度(K)。

考察一定范围内温度对吸附分配比的影响(式 5),以 lnD 对 1/T 作图,图 6。可得到两条直线,则符合温度系数法公式(式 6),由斜率和截距可以求出 ΔS 和 ΔH。再由式 7 求出 ΔG。热力学参数计算结果如表 2。

2.4 银杏叶活性炭对 DBP 的吸附动力学性质

2.4.1 时间对吸附效果的影响

6 个具塞锥形瓶中分别加入 100 mL 质量浓度为 10.0 mg/L 的 DBP 溶液和 0.05 g 的银杏叶活性炭。放于振荡器中振荡,150 转/min,每隔 20 min 取一个样品,2 h 后全部取出,测定不同吸附时间的吸附量,其结果如下图 7 所示。

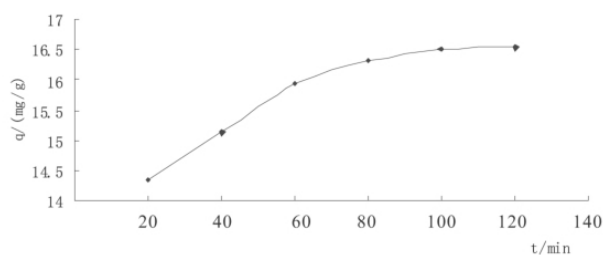


图7 吸附时间对银杏叶活性炭吸附 DBP 的影响

由图 7 可以看出,吸附随着时间的延长先进入短时间内的快速吸附阶段再进入慢速吸附阶段,最后趋于稳定,之后再增加吸附时间,吸附量和去除率的增加量均很小。吸附达到平衡,此时吸附量即为平衡吸附量 q_e (mg/g),这个时间就是平衡时间 t ,因此进行吸附平衡试验时把吸附时间定为 120 min。

2.4.2 拟合吸附动力学一级模型

吸附动力学一级模型可以用 Lagergren 方程描述^[9]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

式中, q_e (mg/g) 为平衡吸附量; q_t (mg/g) 是 t 时吸附量; K_1 (min^{-1}) 是拟一级吸附动力学速率常数。

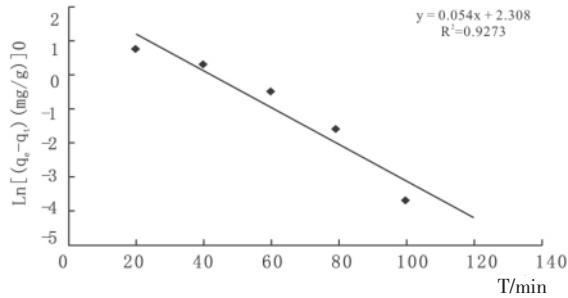


图 8 银杏叶活性炭吸附 DBP 的一级吸附动力学模型

用式(7)对银杏叶活性炭对 DBP 溶液的吸附作 $\lg(q_e - qt) - t$ 曲线图, 如图 8 所示。吸附动力学速率常数 k_1 的拟合结果列于表 3。

2.4.3 拟合吸附动力学二级模型

表 3 银杏叶活性炭吸附 DBP 的一级和二级吸附动力学速率参数

动力学模型 一级动力学方程拟合		二级动力学方程拟合			
温度	K_1 (min^{-1})	R^2	q (mg/g)	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
298	0.054	0.9273	17.18213	0.219539796	0.9998

吸附动力二级学模型可以用 McKay 方程描述^[9]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

式中, q_e (mg/g) 为平衡吸附量; q_t (mg/g) 是 t 时吸附量; K_2 ($\text{g} \cdot \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) 是拟二级吸附动力学速率常数。

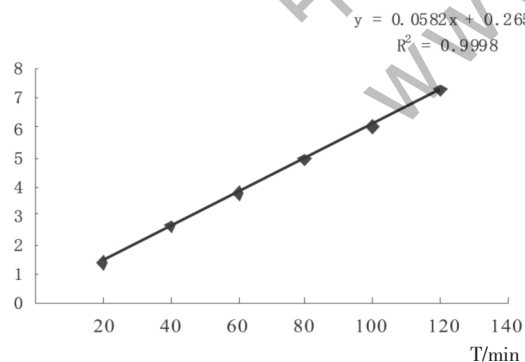


图 9 银杏叶活性炭吸附 DBP 的二级吸附动力学模型

通过吸附动力学模型比较结果如图 8、图 9 所示, 速率常数及相关系数如表 3 所示。银杏叶活性炭吸附 DBP 的吸附动力学数据用拟二级动力学模型回归时的相关系数大于 0.9998, 整体上好于用 Lagergren 一级吸附速率方程回归结果。可见

拟二级动力学模型可以很好的描述银杏叶活性炭吸附 DBP 的整个吸附过程。表 3 列出计算的平衡吸附量 q_e 值, 计算值与试验值的相对误差在 5% 以内, 也说明拟二级动力学方程适合描述银杏叶活性炭对 DBP 的吸附动力学过程。

3 结论

本研究发现温度 35 °C、吸附时间 2 h、在酸性或碱性条件下银杏叶活性炭对 DBP 吸附效果的较好。银杏叶活性炭对 DBP 的吸附行为, 符合 Langmuir 方程, 相关系数为 0.9962, 由无量纲系数 RL 在 0-1 之间表明银杏叶粉末活性炭对 DBP 的吸附过程比较容易进行。通过热力学和动力学性质的研究发现拟二级动力学方程可以更好地描述吸附动力学规律, 银杏叶活性炭吸附 DBP 是一个吸热后放热的过程, 主要通过氢键力和偶极作用力作用, ΔG 均为负值, 说明吸附过程为自发过程。

参考文献

[1] Bauer M J, Herrmann R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wasters [J]. The Science of the Total Environment, 1997, 208 (1):49-57.

[2] Richard M Sharpe. Hormones and testis development and the possible adverse effects of environmental chemicals [J]. Toxicology Letters, 2001, 120 (2):221-232.

[3] 靳秋梅. 邻苯二甲酸酯类化合物的生殖发育毒性[J]. 天津医科大学学报, 2004, 10(增刊):15-18.

[4] 肖乃玉, 陆杏春, 郭清兵, 等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. 包装工程, 2010, 11(6):123-127.

[5] 刘转年. 煤基超细复合吸附剂的制备及吸附特性研究[D]. 西安, 西安建筑科技大学, 2004.

[6] 刘军, 王珂. 臭氧-活性炭工艺对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除[J]. 环境科学, 2003; 24 (7) : 77-80.

[7] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. Journal of American Chemical Society, 1916, 38: 2221-2295.

[8] Freundlich H M F. Uber die adsorption in lasungen [J]. Journal of Physical Chemistry, 1906, 57: 385

[9] 高乃云, 严敏, 赵建夫, 等. 水中内分泌干扰物处理技术与原理 [M]. 北京, 中国建筑工业出版社, 2004:111-112.

[10] 沈秋仙, 莫建军, 雄春华. 亚胺基二乙酸树脂对镉(II)的吸附及其机制[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(4):421-424

[11] 孙家寿, 张泽强, 刘羽, 等. CTMAB 交联聚托石吸附苯胺废水的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(2):223-231.

[12] Von Open B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD -guideline [J]. Chemosphere, 1991, 22:28.