

文章编号: 1009-6094(2007)05-0008-04

# 苯酚和吡啶在竹质活性炭上的吸附研究\*

俞蓉<sup>1</sup>, 刘江江<sup>2</sup>, 陈吕军<sup>2</sup>, 温东辉<sup>1</sup>, 何玉山<sup>1</sup>

(1 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871;

2 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要:**以焦化废水中的代表性污染物苯酚和吡啶为吸附质,以颗粒竹质活性炭为吸附剂,考察了苯酚和吡啶在竹质活性炭上的吸附性能以及两种化合物之间的竞争吸附关系。结果发现:竹质活性炭对苯酚的吸附较符合Langmuir等温式,对吡啶的吸附较符合Freundlich等温式,苯酚和吡啶的最大吸附量分别为122.0 mg/g和344.8 mg/g。该竹质活性炭对苯酚和吡啶的吸附符合拟二级动力学方程,吸附均在4.0 h时达到平衡,当两种化合物共存于溶液中时,其吸附动力学过程和吸附平衡时间未受影响,但竞争吸附导致苯酚和吡啶的平衡吸附量分别下降了10.4%和20.8%。

**关键词:**环境科学;竹质活性炭;竞争吸附;苯酚;吡啶

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** A

## 0 引言

吸附是一项适用性强、快捷方便、可同时去除多种污染物的水处理技术。活性炭是最常用的吸附剂,通常由煤炭或木材加工而成。由速生竹子加工制备的竹炭和竹质活性炭是近年来新兴的吸附材料,受竹子生长地域的限制,目前亚洲国家对竹炭和竹质活性炭在水处理中的应用研究较为关注,已经应用于去除废水中的染料<sup>[1]</sup>、苯酚<sup>[2-3]</sup>、2,4-二氯苯酚<sup>[4]</sup>、硝酸<sup>[5,6]</sup>及汞<sup>[7]</sup>、锌<sup>[8]</sup>、铅<sup>[9]</sup>等污染物,结果表明竹质活性炭具有良好的吸附效果。在上述关于竹质活性炭吸附性能的研究中,材料的吸附模型和吸附动力学过程是众多研究的重点,方法和理论已经较为成熟,但利用竹质活性炭对多组分有机物进行吸附的研究尚不多见。

苯酚是最基本的酚类化合物,在很低的浓度下即对人体和动植物产生毒害作用<sup>[10]</sup>;吡啶是最基本的含氮杂环芳烃化合物,生物毒性大,环境危害大,属于典型的“三致”物质<sup>[11]</sup>;两种化合物出现在一起时,如焦化废水,由于它们均难以生物降解,且具有很高的水溶性和挥发性,因而容易通过地表水体向大气、土壤、地下水等环境体系迁移,使污染扩散<sup>[10,11]</sup>。采用吸附技术可以有效地控制该污染。

本研究采用浙江产新型竹质活性炭为吸附剂,考察其对苯酚和吡啶的吸附性能,同时考察苯酚和吡啶同时存在时的吸附动力学过程以及竞争作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 竹质活性炭

实验所用竹质活性炭源自浙江毛竹,由浙江遂昌希顺炭

业有限公司加工制成,型号为785-2。竹质活性炭的扫描电镜照片如图1所示,性质见表1。该竹质活性炭材料经筛分后,用去离子水洗净,烘干后备用。

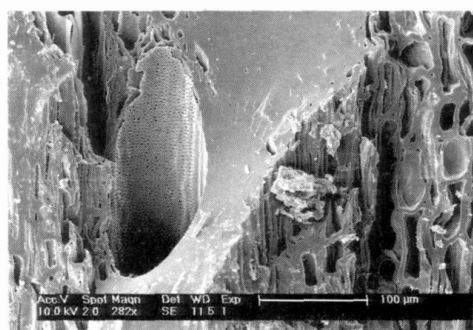


图1 竹质活性炭的微观形态

Fig.1 Microstructure of the activated bamboo charcoal

表1 竹质活性炭的性质

Table 1 Property of the activated bamboo charcoal

容积密度/ (g cm <sup>-3</sup> )	表观密度/ (g cm <sup>-3</sup> )	孔隙率/ %	平均孔径/ nm	BET比表面积/ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	粒径/ mm
0.386 6	0.721 6	46.42	1.905	632.7	4~6

### 1.2 吸附等温线的实验

实验分为苯酚和吡啶两个系列。在250 mL的三角瓶中分别加入苯酚初始质量浓度范围为60~900 mg/L、吡啶初始质量浓度范围为110~1600 mg/L的溶液各40 mL;每瓶内投加0.15 g的竹质活性炭;将全部三角瓶置于摇床,于温度35℃、转速170 r/min的条件下震荡7 h,使竹质活性炭吸附达到平衡;取适量上清液测定有机物质量浓度。所用的竹质活性炭主要用作生物降解有机物的载体,因而仅考察该竹质活性炭在多数微生物的最适温度35℃条件下的吸附特性。

### 1.3 吸附动力学实验

根据吸附等温线实验确定适宜范围内的吸附质初始浓度,即苯酚初始质量浓度C<sub>0</sub>为264.2 mg/L、吡啶初始质量浓度C<sub>0</sub>为433.7 mg/L。在3个1 L的三角瓶中分别加入该初始质量浓度的苯酚溶液200 mL、吡啶溶液200 mL,以及相同苯酚和吡啶初始质量浓度的混合溶液400 mL;向2个单一组分溶液的溶液中均投加0.750 1 g竹质活性炭颗粒,向1个双组分溶液的混合溶液中投加1.499 5 g竹质活性炭颗粒;将3个三角瓶置于摇床,于温度35℃、转速170 r/min的条件下震荡。

摇床震荡持续5.8 h,期间每隔一定时间,对单一苯酚溶液提取0.5 mL溶液,测定苯酚质量浓度;对单一吡啶溶液提取0.5 mL溶液,经0.45 μm滤膜过滤后测定吡啶质量浓度;对双组分混合溶液提取1.0 mL溶液,其中0.5 mL用于测定苯酚质量浓度,另外0.5 mL经0.45 μm滤膜过滤后测定吡啶质量浓度;最终获得3组溶液中苯酚和吡啶质量浓度随时间变化的数据。

### 1.4 分析方法

苯酚质量浓度测定方法为4-氨基安替比林直接光度法(GB/T 7490—1987)<sup>[12]</sup>,使用日本岛津公司UV-2401型紫外-可见分光光度计测定。

吡啶质量浓度测定方法为高效液相色谱法,使用日本岛津公司LC-10AD型高效液相色谱仪,色谱柱为迪克马(DIK-

\* 收稿日期: 2007-01-15

作者简介: 俞蓉,硕士研究生,从事有机物吸附和生物降解研究;温东辉(通讯作者),副教授,从事水污染控制理论与技术研究。

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8073028)

MA)公司的 Diamasil(TM) 钻石 C18,5 μm 反相柱,规格 250 mm ×4.6 mm,流动相为甲醇 水 = 4 1(体积比),流速为 1.0 mL/min,测定波长为 254 nm,吡啶保留时间为 3.4 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附等温线

将两组溶液中吡啶或苯酚的平衡质量浓度对计算所得的竹质活性炭吸附量作图,竹质活性炭对吡啶和苯酚的吸附等温线结果如图 2 和 3 所示。

水处理中常用的吸附等温式有 Langmuir 公式和 Freundlich 公式,通过对比分析来确定本研究中的竹质活性炭对有机物的最适吸附方式。其中 Langmuir 公式假定吸附剂表面均一,吸附质之间无相互作用,吸附限于单层吸附,因而可以计算出吸附剂的最大吸附量,其表达式为

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)^0 c_e}{1 + b c_e} \quad (1)$$

式中  $x$  为吸附剂所吸附的溶质质量,mg;  $m$  为吸附剂质量,g;  $c_e$  为吸附平衡时的溶液质量浓度,mg/L;  $(x/m)^0$  表示竹质活性炭的最大吸附量,mg/g;  $b$  为实验条件下的常数,L/mg。

但是,在实际情况中,吸附剂表面一般很不均匀,吸附大多为多层吸附,Freundlich 公式提供了一种单组分吸附平衡的经验性描述,其表达式为

$$\frac{x}{m} = K_f c_e^{1/n} \quad (2)$$

式中  $K_f$ 、 $n$  均为实验条件下的经验常数。

用式(1)和(2)对图 2 和 3 的数据进行拟合,得到表 2 的计算结果。

由表 2 中两种公式拟合的决定系数可知,对于苯酚在竹质活性炭上的吸附,Langmuir 公式的拟合情况(决定系数  $R^2$  为 0.996 9)略优于 Freundlich 公式的拟合(决定系数  $R^2$  为 0.976 3),因此可认为以 Langmuir 公式描述 35 下竹质活性炭对苯酚的吸附较好。相应的数学表达式如式(3)所示,其中最大吸附量为 122.0 mg/g。

$$\frac{x}{m} = \frac{7.83 c_e}{1 + 0.064 c_e} \quad (3)$$

对于吡啶在竹质活性炭上的吸附,若按 Langmuir 公式计算,最大吸附量为 344.8 mg/g;但是 Freundlich 公式的拟合情况(决定系数  $R^2$  为 0.967 6)明显优于 Langmuir 公式的拟合(决定系数  $R^2$  为 0.876 6),说明以 Freundlich 形式描述 35 下竹质活性炭对吡啶的吸附更符合实际。相应的数学表达式如式(4)所示。

$$\frac{x}{m} = 2.633 c_e^{0.6801} \quad (4)$$

表 2 数据显示 Freundlich 公式对苯酚和吡啶在竹质活性炭上的吸附平衡状态均能做出较好的数学描述,说明该经验公式对不同吸附质、不同浓度范围适用性更广;而 Langmuir 公式仅对苯酚的吸附更优,其适用性受到该公式假定的理想条件所限。另一方面,苯酚和吡啶的结构式不同,可能造成它们与活性炭结合的位点不同,因而吸附模式产生差异。

### 2.2 吸附动力学过程

将不同时间点采样测得的苯酚或吡啶在竹质活性炭上的

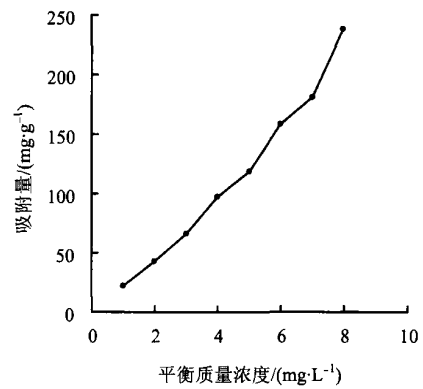


图 2 35 下竹质活性炭对吡啶的吸附等温线  
Fig.2 Adsorption isotherm of pyridine onto the activated bamboo charcoal at 35

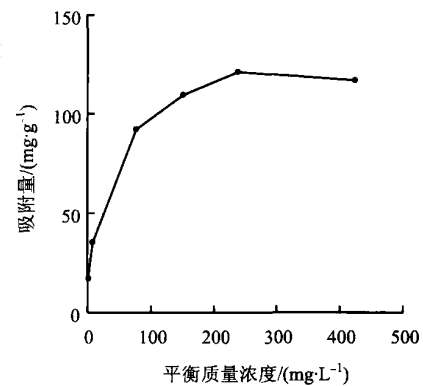


图 3 35 下竹质活性炭对苯酚的吸附等温线  
Fig.3 Adsorption isotherm of phenol onto the activated bamboo charcoal at 35

表 2 Langmuir 公式和 Freundlich 公式拟合得到的吸附参数  
Table 2 Adsorption parameters calculated from fitting of the Langmuir and Freundlich equations

吸附质	Langmuir			Freundlich		
	决定系数 $R^2$	$(x/m)^0$ (mg/g)	$b/$ (L/mg)	决定系数 $R^2$	$K_f$	$1/n$
苯酚	0.996 9	122.0	0.064 0	0.976 3	17.58	0.346 6
吡啶	0.876 6	344.8	0.002 2	0.967 6	2.633	0.680 1

吸附量( $q$ ,mg/g)对采样时间( $t$ )作图,得到单一组分溶质和双组分溶质条件下的吸附动力学曲线,如图 4 所示。从图 4 的单一组分的吸附动力学曲线可以看出,苯酚或吡啶的吸附达到平衡所需时间基本相同,溶液质量浓度均在 240 min 后趋于稳定,因此可以认为:无论何种吸附质种类及其浓度,吸附平衡时间只与实验条件和吸附剂材料性能相关,这与王秀芳等<sup>[2]</sup>所作的苯酚在竹炭上的吸附平衡的动力学研究结论一致。一般地,吸附是一个由迅速扩散和缓慢扩散两阶段构成的双速率过程。从图 4 可以看到吸附主要在第 1 h 内完成,苯酚和吡啶的单一吸附量可分别达到最终吸附量的 70.4%和 72.7%。这是由于实验所用的竹质活性炭含有大量的纳米级微孔,与吸附质接触后,吸附质分子将迅速进入竹炭内部的微孔中,使得溶液浓度迅速降低;之后随着时间的延长,竹炭有效吸附位点逐渐被吸附质占据,溶液相与吸附剂固相之间的

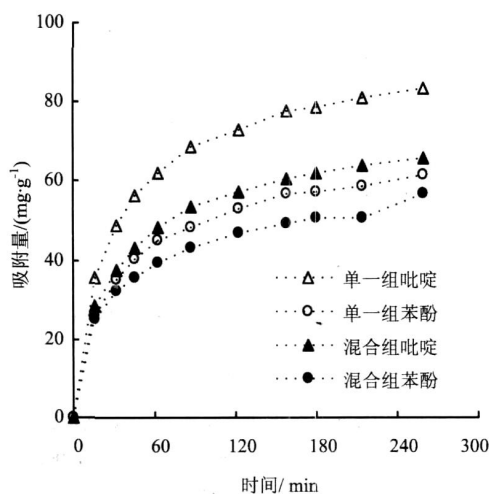


图4 35 下苯酚和吡啶在竹质活性炭上的吸附动力学过程

Fig. 4 Kinetics of phenol and pyridine adsorbed onto the activated bamboo charcoal at 35

物质转移也逐渐达到平衡。

根据图4的结果,通过对比各个组分的吸附动力学过程,可以发现:当溶液中同时存在苯酚和吡啶时,它们各自的吸附动力学过程和吸附平衡时间基本未相互影响,即在本实验条件下,吸附平衡时间仍为4.0 h。这一现象再次说明吸附平衡时间仅与吸附剂材料和性能有关。但是在存在双组分有机物时,无论苯酚还是吡啶,其吸附量均有所下降,说明苯酚和吡啶在竹炭上的吸附存在竞争,吸附量受到吸附位点总数的限制。

为比较单一组分与双组分之间由于竞争作用所导致的差别,对图4的实验数据进行了吸附动力学过程的数学拟合。由图中曲线形式可知竹质活性炭对苯酚和吡啶的吸附过程均非线性,不能用零级动力学方程描述,因此用拟一级、拟二级和拟三级动力学方程对数据进行拟合。根据何玉山<sup>[13,14]</sup>的研究,这3种动力学曲线转化的线性方程存在着坐标不一致性,因此3者的 $R^2$ 缺乏可比性。解决方法是直接对比相同坐标下的各拟合动力学曲线与实验数据之间的相关性 $R^2$ ,这里要用到Excel中的“规划求解”工具。具体步骤如下:首先,根据各级动力学曲线方程,为不同的参数假设一个近似最佳值,做出 $q_e-t$ 曲线;接着,使用规划求解,回归出这条曲线与原始数据点决定系数 $R^2$ 接近1的参数值;最后,对比各拟合方程的 $R^2$ 大小,确定最佳数学拟合方程为拟二级动力学模式(Pseudo-second order model)。拟合结果如图5所示,表3

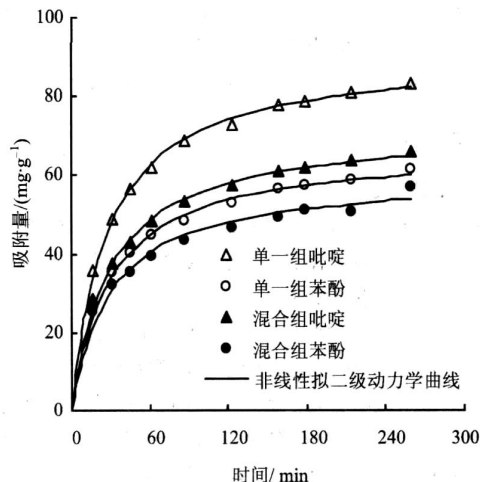


图5 35 下苯酚和吡啶在竹质活性炭上的吸附动力学过程的数学拟合

Fig. 5 Mathematic simulation of the kinetics of phenol and pyridine adsorbed onto the activated bamboo charcoal at 35

列出了各拟合方程的常数及其决定系数,其中 $k$ 为相应级数反应的速率常数。

对于苯酚和吡啶,拟二级动力学方程拟合所得决定系数 $R^2$ 均优于拟一级和拟三级动力学方程,因此可认为拟二级动力学方程能够较好的描述苯酚及吡啶在竹质活性炭上的吸附动力学过程。

同时发现,当有双组分存在于溶液中时,苯酚或者吡啶的平衡吸附量 $q_e$ (分别为67.0 mg/g和91.0 mg/g)均小于其单独存在时的 $q_e$ (分别为60.0 mg/g和72.1 mg/g),说明竞争吸附导致了吸附容量的降低。其中,苯酚下降了10.4%,吡啶下降了20.8%,在此质量浓度设定下,吡啶受到的影响较苯酚大一倍。然而,在存在双组分有机物时,各动力学参数与相应单一组分的速率参数基本相同,这就进一步证明了双组分并不相互影响吸附动力学进程和吸附平衡时间。

### 3 结论

1) 35 条件下,单一溶质溶液中苯酚和吡啶在竹质活性炭颗粒上的吸附等温线实验表明:Langmuir和Freundlich公式均较适合描述苯酚在竹质活性炭上的吸附,仅Freundlich公式适于描述吡啶在竹质活性炭上的吸附。

2) 35 条件下,单一溶质溶液和双组分溶质溶液中苯酚和吡啶在竹质活性炭颗粒上的吸附动力学实验表明:吸附达

表3 竹质活性炭对苯酚和吡啶的吸附动力学过程拟合参数

Table 3 Parameters obtained by fitting the kinetics equation to activated bamboo charcoal

吸附质	拟一级动力学拟合常数			拟二级动力学拟合常数			拟三级动力学拟合常数		
	$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_3$ ( $\text{L}^2 \cdot \text{mg}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
单纯吡啶	79.7	0.027	0.964	91.0	0.036	0.997	98.4	0.000 007	0.986
混合液中吡啶	63.0	0.026	0.958	72.1	0.034	0.994	77.6	0.000 011	0.977
单纯苯酚	58.0	0.026	0.948	67.0	0.034	0.991	71.4	0.000 013	0.974
混合液中苯酚	52.5	0.025	0.905	60.0	0.034	0.963	63.5	0.000 017	0.940

到平衡所需要的时间均为4.0 h,且吸附主要发生在第1 h内,对于单一溶质溶液,苯酚和吡啶的第1 h的吸附量可分别达到实验最终吸附量的70.4%和72.7%。

3) 苯酚及吡啶在竹质活性炭上的吸附过程均符合拟二级动力学方程。

4) 竹质活性炭对苯酚及吡啶均具有较好的吸附能力。对于264.2 mg/L的苯酚溶液,竹质活性炭对苯酚的平衡吸附量 $q_e$ 为67.0 mg/g;对于433.7 mg/L的吡啶溶液,竹质活性炭对吡啶平衡吸附量为91.0 mg/g;而对于质量浓度相同的混合溶液,苯酚和吡啶的平衡吸附量分别为60.0 mg/g和72.1 mg/g,分别下降了10.4%和20.8%,说明两种有机物存在竞争吸附,且吡啶所受影响大于苯酚,这一影响表现为平衡吸附量的降低,但吸附速率常数不受影响。

## 致 谢

感谢清华大学材料科学与工程系的黄正宏副教授、康飞宇教授及朱力思同学,他们为本研究提供了竹质活性炭材料及材料特征参数。

## References(参考文献):

- [1] WU F, TSENG R, JUANG R. Preparation of activated carbons from bamboo and their adsorption abilities for dyes and phenol[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 1999, 34(9): 1753-1775.
- [2] WANG Xiufang(王秀芳), ZHANG Huiping(张会平), XIAO Xinyan(肖新颜), et al. Adsorption equilibrium and dynamics of phenol on bamboo charcoals[J]. *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2005, 36(5): 746-749.
- [3] YE Guizu(叶桂足), CHEN Qingsong(陈清松), LAI Shoulian(赖寿莲). Study on adsorption performance of bamboo charcoal for phenol in aqueous solution[J]. *Chemistry & Industry of Forest Products(林产化学与工业)*, 2005, 25(S1): 139-142.
- [4] XU Yigang(徐亦钢), SHI Lili(石利利). Characteristics of 2, 4 Dichlorophenol adsorption by bamboo carbon and affecting factors[J]. *Rural Eco-Environment(农村生态环境)*, 2002, 18(1): 35-37.
- [5] OHE K, NAGAE Y, NAKAMURA S, et al. Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2003, 36(4): 511-515.
- [6] MIZUTA K, MATSUMOTO T, HATATE Y, et al. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 95(3): 255-257.
- [7] ZHANG Qiwei(张启伟), WANG Guixian(王桂仙). Adsorption behavior of the bamboo-charcoal for Mercury ( ) in aqueous solution [J]. *Scientia Silvae Sinicae(林业科学)*, 2006, 42(9): 102-105.
- [8] WANG Guixian(王桂仙), ZHANG Qiwei(张启伟). Adsorption behavior of the bamboo-charcoal for Zn<sup>2+</sup> [J]. *Biomass Chemical Engineering(生物质化学工程)*, 2006, 40(3): 17-20.
- [9] ZHANG Qiwei(张启伟), WANG Guixian(王桂仙). Adsorption behavior of the bamboo-carbon for Lead ( ) [J]. *Journal of Lishui Teachers College(丽水学院学报)*, 2007: 27(5): 60-63.
- [10] H. 依兹麦罗夫. *General pollutants in environment(环境中常见污染物)* [M]. ZHENG Naitong(郑乃彤), trans. 3rd ed. Beijing: China Environmental Science Press, 1989.
- [11] OTHMER K. *Encyclopedia of chemical technology* [M]. New York: John Wiley Science, 1982.
- [12] Editorial Committee of *Inspection and analytical approach for water and waste water*, State Environmental Protection Administration of China

(国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会). *Inspection and analytical approach for water and waste water(水和废水监测分析方法)* [M]. 3rd ed. Beijing: China Environmental Science Press, 1989.

[13] HO Y S, MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat[J]. *Water Resource*, 2000, 4(3): 735-742.

[14] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.

## Adsorption features of phenol and pyridine on the activated bamboo charcoal

YU Rong<sup>1</sup>, LIU Jiang-jiang<sup>2</sup>, CHEN L üjun<sup>2</sup>, WEN Dong-hui<sup>1</sup>, HE Yr-shan<sup>1</sup>

(1 College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2 Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** This paper is aimed at presenting the experimental results of the adsorption features of phenol and pyridine on the activated bamboo charcoal (ABC) at the temperature of 35 . Taking phenol as the typical compound from the phenolic group, pyridine as that from the nitrogen heterocyclic aromatic group, and the ABC with its diameter of 4-6 mm made out of phyllostachys pubescens in Zhejiang Province as the adsorbent, we have carefully observed and measured the competitive adsorption relation of the said compounds in our work. The results of our experimental research have shown that the adsorption of phenol is fit both for the Langmuir and the Freundlich model whereas that of pyridine is only fit for the Freundlich. The maximum adsorption capacities of phenol and pyridine are 122.0 mg/g and 344.8 mg/g respectively with each of the results tested and measured by the Langmuir model. Through the kinetics experiments, the adsorption both of the compounds prove to have reached their equilibrium in 4.0 h, with 70.4% and 72.7% for each of the final adsorption to take place during the first hour of the process. Furthermore, the two adsorption processes prove to conform to the pseudo-second order kinetic model. In addition, it has been found that when the two compounds co-exist in the same solution, the kinetic process, the moment for the two compounds to reach equilibration and the adsorption rate constants prove not to be affected by each other, but their adsorption capacities tend to get lower. By the end of the kinetic experiment (5.8 h), in the single solution systems, the adsorption capacity could be 67.0 mg/g for phenol with its initial concentration of 264.2 mg/L, and 91.0 mg/g for pyridine with its initial concentration of 433.7 mg/L; while in the bi-solution system with the same initial concentrations, the adsorption capacities can be expected to reach 60.0 mg/g and 72.1 mg/g for phenol and pyridine, respectively, and then began to drop down by 10.4% and 20.8% respectively. This implies that phenol may have greatly affected pyridine adsorption onto the ABC.

**Key words:** environment science; activated bamboo charcoal; competitive adsorption; phenol; pyridine

**CLC number:** X703.1 **Document code:** A

**Article ID:** 1009-6094(2007)05-0008-04