

文章编号: 0253 - 9993 (2005) 05 - 0627 - 05

不同粒度煤粉对 Ni^{2+} 的吸附特性

刘转年¹, 周安宁², 金奇庭³

(1. 西安科技大学 地质与环境工程系, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054; 3. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 通过筛分和高能球磨得到不同粒度的煤粉, 研究了粒度变化对水溶液中 Ni^{2+} 的吸附性能的影响和吸附机理. 结果表明: 不同粒度煤粉对 Ni^{2+} 的吸附符合二级吸附动力学, 其吸附过程由孔隙内扩散控制, 求出了有效扩散系数. 得出不同粒度煤粉对 Ni^{2+} 的吸附量随粒径的减小呈指数关系增加; 粒径为 9.30, 4.28 和 4.82 μm 煤粉对 Ni^{2+} 的吸附符合 Freundlich 吸附等温式.

关键词: 不同粒度煤粉; Ni^{2+} ; 吸附特性

中图分类号: TQ520.61 **文献标识码:** A

Adsorption properties of Ni^{2+} for different granularity coal powders

LU Zhuan-nian¹, ZHOU An-ning², JIN Qi-ting³

(1. Dept of Geology and Environment Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China; 2. Dept of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China; 3. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Different granularity coal powders were obtained by sieving and high energy ball milling, the adsorption mechanism and effect of granularity variety on Ni^{2+} adsorption were studied. The result shows that the kinetic of Ni^{2+} for coal powders fit second order kinetic model, the adsorption process is controlled by pore diffusion, the effective diffusion coefficient were calculated. Ni^{2+} adsorption capacity exponentially increased when coal powders diameter decreased. The Ni^{2+} adsorption equilibrium of diameter 9.30, 4.28 and 4.82 μm coal powders can be described in terms of Freundlich isotherm.

Key words: different granularity coal powders; Ni^{2+} ; adsorption properties

煤是一种芳香大分子有机矿物岩石, 内部有丰富的孔隙结构, 其分子结构中含有多种含氧官能团, 可以与吸附质形成氢键、电子授受等相互作用, 是一种天然吸附剂. 煤吸附剂被用于去除废水中多种污染物如: Cr^{6+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , ¹⁶⁹Yb、苯酚、对硝基苯酚、活性染料和非离子表面活性剂等. 但这方面的研究工作大多集中在常规粒度煤粉吸附性能的研究上, 对于超细煤粉的吸附性能的研究未见报道. 煤在超细粉碎过程中随粒度的减小, 比表面积增加^[1], 表面官能团增加, 表面活性增强, 这些都有利于煤的吸附性能的提高. 重金属离子 Ni^{2+} 的主要工业污染来源是采矿、冶炼、电镀等工业排放的废水和废渣. 本文选用孔隙率和表面官能团丰富的神府煤为原料, 研究了超细煤粉的粒度变化对水溶液中 Ni^{2+} 的吸附性能的影响和吸附机理, 这对探索煤炭利用的新途径、开发制备高性能煤基吸附剂等具有重要意义.

收稿日期: 2004 - 12 - 29

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目 (2001C37).

作者简介: 刘转年 (1968 -), 男, 陕西富平人, 博士. Tel: 029 - 85583188, E-mail: zhuannianliu@163.com

1 吸附理论

1.1 吸附动力学

(1) Lagergren一级吸附动力学方程^[2,3] 基于固体吸附量的 Lagergren一级吸附动力学方程是应用最普遍的吸附动力学方程,其直线形式为

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为 t 时的吸附量, mg/g; k_1 为一级吸附速率常数, L/min

以 $\lg(q_e - q_t)$ 对时间 t 作图如果能得到一条直线,说明其吸附机理符合一级吸附动力学模型.

(2) 二级吸附动力学方程^[4,5] 基于固体吸附量的二级吸附动力学方程为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

式中, k_2 为二级吸附速率常数, g/(mg·min).

如果吸附过程符合二级吸附动力学模型,则以 $t/q_t \sim t$ 作图,可得到一条直线.

1.2 颗粒内有效扩散系数

根据煤粉吸附 Ni^{2+} 的动力学数据,可求出不同吸附时间的平衡接近率 E ,即

$$E = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{n-1} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2}{\tau_0^2} D_{iq} t\right]$$

式中, D_{iq} 为颗粒内的有效扩散系数, $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$; τ_0 为颗粒半径, cm.

由平衡接近率与无因次时间 ($D_{iq} t/\tau_0^2$) 之间关系表^[6],查出不同吸附时间的无因次时间值,以各 E 所对应之 t 与无因次时间值作图得一直线.由其斜率及 τ_0 可求得 D_{iq} .直线通过原点,吸附过程由颗粒内扩散控制,否则由膜扩散控制.

1.3 吸附等温式

(1) Langmuir吸附等温式 Langmuir吸附等温式的直线形式为

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \frac{1}{C_e}$$

(2) Freundlich吸附等温式 Freundlich吸附等温式的直线形式为

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$$

式中, Q^0 为单分子层饱和吸附容量, mg/g; b , K_F , n 为常数.

2 试验部分

(1) 试验原料与仪器 试验所用原料为神府煤,其工业及元素分析按国家有关标准进行.原料煤经过粉碎后过筛,得到 1, 2和 3号煤粉.将 3号煤粉在行星球磨机中分别真空球磨 0.5, 3, 6, 9 h得到 4, 5, 6, 7号超细煤粉.

煤粉粒度在欧美克 LS-POP () 型激光粒度分析仪上进行,煤粉透射电镜分析在日本电子公司生产的 JEM-100SX 透射电子显微镜上进行.其它仪器有 742 微机型可见分光光度计、康氏电动振荡机、501 型超级恒温器等.氯化镍及分析用试剂均为分析纯.

(2) 试验方法和内容 吸附动力学试验:取一定浓度的 Ni^{2+} 溶液倒入锥形瓶中,加入一定量的煤粉样品,振荡不同时间后抽滤分离,收集滤液测定剩余 Ni^{2+} 浓度并计算吸附量. 吸附等温线试验:取相同体积不同浓度的 Ni^{2+} 溶液,加入相同质量的煤粉,在恒温水浴中搅拌 6 h,静置 18 h 后抽滤分离,收集滤液测定剩余 Ni^{2+} 浓度并计算吸附量.水中 Ni^{2+} 采用丁二酮肟光度法测定.

3 结果与讨论

(1) 超细煤粉的透射电镜 (TEM) 分析 神府煤的工业及元素分析见表 1. 由表 1 可以看出, 神府煤的高挥发分说明神府煤中有机物含量较高, 表面含氧官能团较多, 化学活性好. 试验用煤粉的粒度见表 2 经不同时间球磨后超细煤粉的透射电镜照片如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 煤粉粒度随球磨时间的增加先减小, 后因团聚粒度略有增加.

表 1 神府煤的工业和元素分析

Table 1 The proximate and ultimate analysis of Shenfu coal

| 工业分析 | | | | 元素分析 | | | | |
|----------|-------|-----------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| M_{ad} | A_d | V_{daf} | FC_d | $w(S_{t,d})$ | $w(C_{daf})$ | $w(H_{daf})$ | $w(N_{daf})$ | $w(O_{daf})$ |
| 7.29 | 4.27 | 36.42 | 60.87 | 0.38 | 81.75 | 4.79 | 1.10 | 11.95 |

表 2 煤粉的粒度分布

Table 2 The particle size distribution of Shenfu coal powders

| 煤粉号 | $d_{10}/\mu\text{m}$ | $d_{25}/\mu\text{m}$ | $d_{50}/\mu\text{m}$ | $d_{75}/\mu\text{m}$ | $d_{90}/\mu\text{m}$ | 比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| 1 | 32.41 | 81.51 | 108.71 | 131.89 | 146.83 | 0.17 |
| 2 | 8.58 | 19.61 | 34.69 | 49.93 | 64.93 | 0.32 |
| 3 | 2.47 | 5.00 | 9.30 | 16.10 | 21.16 | 0.98 |
| 4 | 1.93 | 2.56 | 4.58 | 6.39 | 8.07 | 1.70 |
| 5 | 1.79 | 2.85 | 4.28 | 5.94 | 7.56 | 1.93 |
| 6 | 1.75 | 2.74 | 4.06 | 5.58 | 7.04 | 2.00 |
| 7 | 1.88 | 3.10 | 4.82 | 6.84 | 8.84 | 1.79 |

注: d_{10} , d_{25} , d_{50} , d_{75} , d_{90} 表示累积 10%, 25%, 50%, 75%, 90% 粒径.

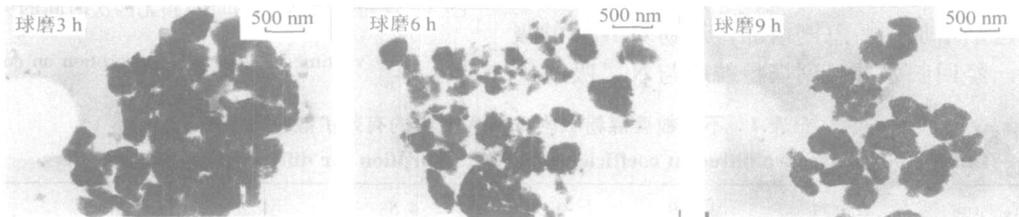


图 1 超细煤粉的 TEM 分析

Fig. 1 TEM of superfine coal powders

(2) 吸附动力学 不同时间煤粉的 Ni^{2+} 吸附量与吸附时间关系如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 各煤粉的 Ni^{2+} 吸附量随着时间的延长逐渐增加, 后基本趋于稳定, 吸附达到平衡. 当煤粉粒径从 $108.71 \mu\text{m}$ 减小到 $4.28 \mu\text{m}$ 时, 相同时间 Ni^{2+} 吸附量明显增大. 粒径为 4.06 和 $4.82 \mu\text{m}$ 煤粉的 Ni^{2+} 吸附量与粒径为 $4.28 \mu\text{m}$ 煤粉无明显差别, 这是由于颗粒间的团聚. 将不同时间吸附后煤粉的 Ni^{2+} 吸附量与吸附时间分别用 Lagergren 一级吸附动力学方程和二级吸附动力学方程进行回归处理, 数据见表 3. 由表 3 可知, 7 种不同粒度煤粉吸附 Ni^{2+} 的动力学数据对

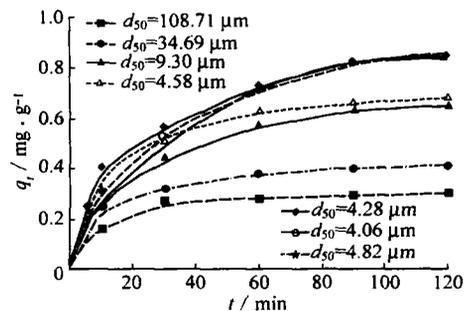


图 2 煤粉吸附 Ni^{2+} 的动力学曲线

Fig. 2 The kinetic curves of Ni^{2+} on coal powders

二级吸附动力学方程有很好的回归效果, 其相关系数均大于 0.996, 说明 7 种煤粉对 Ni^{2+} 的吸附符合二级吸附动力学. 粒径为 $108.71 \mu\text{m}$ 煤粉的二级吸附速率常数 (k_2) 最大为 $37.81 \times 10^{-2} \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, 而粒径为 $4.82 \mu\text{m}$ 煤粉的吸附速率常数最小为 $3.47 \times 10^{-2} \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

表 3 不同粒度煤粉吸附 Ni^{2+} 的动力学数据

Table 3 The first order and second order kinetic data of Ni^{2+} adsorption for different size coal powders

| 煤粉粒度 $d_{50}/\mu\text{m}$ | q_c $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | Lagergren 一级吸附速率方程 | | | 二级吸附速率方程 | | |
|------------------------------|---|--|---|-------|---|---|---------|
| | | $k_1 / \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ | $q_{e,c} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | R^2 | $k_2 / \times 10^{-2} \text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ | $q_{e,c} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | R^2 |
| 108.71 | 0.30 | 3.316 | 0.158 | 0.948 | 37.81 | 0.320 | 0.999 5 |
| 34.69 | 0.41 | 3.742 | 0.284 | 0.994 | 19.95 | 0.449 | 0.999 2 |
| 9.30 | 0.65 | 3.597 | 0.578 | 0.995 | 7.59 | 0.749 | 0.999 2 |
| 4.58 | 0.68 | 3.613 | 0.474 | 0.930 | 10.78 | 0.752 | 0.998 8 |
| 4.28 | 0.84 | 4.440 | 0.852 | 0.967 | 6.62 | 0.951 | 0.997 7 |
| 4.06 | 0.86 | 3.279 | 0.858 | 0.992 | 4.54 | 1.010 | 0.998 4 |
| 4.82 | 0.85 | 4.684 | 0.930 | 0.968 | 3.47 | 1.057 | 0.996 8 |

(3) 有效扩散系数 不同粒度煤粉吸附 Ni^{2+} 的无因次时间与时间关系如图 3 所示, 由图 3 可以看出, 煤粉吸附 Ni^{2+} 的无因次时间与时间关系为通过原点的直线, 其吸附过程由颗粒内扩散控制. 煤粉吸附 Ni^{2+} 的有效扩散系数见表 4. 可以看出, 煤粉吸附 Ni^{2+} 的有效扩散系数随着煤粉粒度的减小而减小.

(4) 粒度与 Ni^{2+} 吸附量的关系 不同粒度煤粉的粒径与煤粉 Ni^{2+} 吸附量之间的关系如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 随着煤粉粒度的减小, 煤粉对 Ni^{2+} 的吸附量开始逐渐增加, 后急剧增加, 煤粉对 Ni^{2+} 的吸附能力增强. 经回归处理得到煤粉粒度与 Ni^{2+} 吸附量

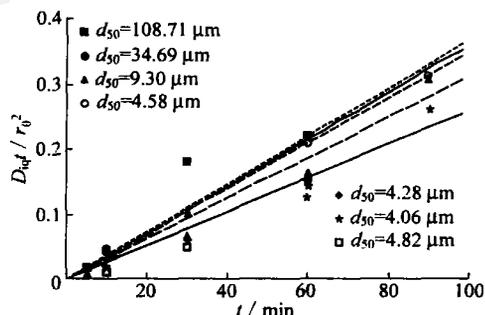


图 3 煤粉吸附 Ni^{2+} 的时间和无因次时间的关系曲线

Fig. 3 $\frac{D_{\text{eff}} t}{r_0^2}$ vs. time plots of Ni^{2+} adsorption on coal powders

表 4 不同粒度煤粉吸附 Ni^{2+} 颗粒内的有效扩散系数

Table 4 The effective diffusion coefficients of Ni^{2+} adsorption for different size coal powders

| 煤粉粒径 $d_{50}/\mu\text{m}$ | 108.71 | 34.69 | 9.30 | 4.58 | 4.28 | 4.06 | 4.82 |
|--|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $D_{\text{eff}} / \times 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | 1 807 | 180.5 | 11.17 | 3.05 | 2.82 | 1.79 | 3.49 |
| R^2 | 0.961 | 0.997 | 0.990 | 0.998 | 0.954 | 0.984 | 0.955 |

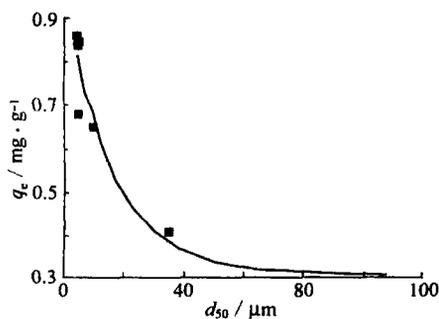


图 4 煤粉粒度与 Ni^{2+} 吸附量的关系曲线

Fig. 4 The plot of particle size vs. adsorption capacity

关系式为

$$q_c = 0.649 3e^{-d_{50}/15.993^3} + 0.311 9, R^2 = 0.927.$$

(5) 吸附等温线 选择 3 种粒度煤粉研究其对 Ni^{2+} 的吸附平衡, 煤粉对 Ni^{2+} 的吸附等温线如图 5 所示. 将平衡数据用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线回归结果见表 5. 由表 5 可以看出, 粒径为 9.30, 4.28, 4.82 μm 的煤粉对 Ni^{2+} 的吸附均符合 Freundlich 吸附等温式, n 分别为 1.37, 2.01 和 1.96, 均大于 1, 为优惠吸附. N. Ortiz 等^[7] 用炼钢炉渣吸附剂吸附水溶液中 Ni^{2+} 的吸附等温线符合 Freundlich 吸附等温式, 相关常数 $K_F = 8.1$, $n = 2.8$. 而 K. Periasamy

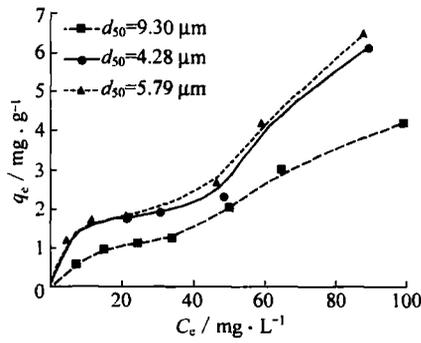


图 5 不同粒度煤粉吸附 Ni²⁺ 的吸附等温线 (25)

Fig. 5 Isotherm of phenol adsorption for different size coal powders (25)

等^[8]用花生壳制备的吸附剂吸附水溶液中 Ni²⁺，吸附过程符合 Langmuir, Freundlich 吸附等温式，Freundlich 常数 K_F和 n 分别为 32.73 和 8.4。

表 5 超细煤粉吸附 Ni²⁺ 的吸附等温线回归数据 (25)

Table 5 Langmuir and Freundlich constants of Ni²⁺ adsorption on superfine coal powders (25)

| 煤粉粒度 d ₅₀ / μm | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------------------|----------------|------|----------------|----------------|------|----------------|
| | Q ⁰ | b | R ² | K _F | n | R ² |
| 9.30 | 3.236 | 0.03 | 0.957 | 0.124 | 1.37 | 0.968 |
| 4.28 | 3.145 | 0.12 | 0.864 | 0.463 | 2.01 | 0.897 |
| 4.82 | 3.322 | 0.13 | 0.865 | 0.467 | 1.96 | 0.914 |

4 结 论

(1) 7 种不同粒度煤粉对 Ni²⁺ 的吸附符合二级吸附动力学。

(2) 随煤粉粒径的减小，煤粉对 Ni²⁺ 的吸附量呈指数关系增加，二者符合： $q_e = 0.649 3e^{-d_{50}/15.993^3} + 0.311 9$ 。

(3) 煤粉吸附 Ni²⁺ 的过程由颗粒内扩散控制。

(4) 粒径为 9.30, 4.28, 4.82 μm 煤粉对 Ni²⁺ 的吸附符合 Freundlich 吸附等温式，n 分别为 1.37, 2.01 和 1.96，均大于 1，为优惠吸附。

参考文献：

[1] Jiang Xiumin, Zheng Chugang, Yan Che, et al Physical structure and combustion properties of super fine pulverized coal particle [J]. Fuel, 2002, 81: 793 ~ 797.

[2] Mathialagan T, Viraraghavan T Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B 94: 291 ~ 303.

[3] Namasivayam C, Yamuna R T. Adsorption of direct red 12B by biogas residual slurry: equilibrium and rate processes [J]. Environmental Pollution, 1995, 89: 1 ~ 7.

[4] Ho Y S, Mckay G Pseudo-second order model for sorption process [J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451 ~ 465.

[5] Otero M, Rozada F, Calvo L F, et al Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges [J]. Biochemical Engineering Journal, 2003, 15: 59 ~ 68.

[6] Dines Mohan, Gupta V K, Srivastava S K, et al Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 177: 169 ~ 181.

[7] Ortiz N, Pires M A F, Bressiani J C. Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment [J]. Waste Management, 2001, 21: 631 ~ 635.

[8] Periasamy K, Namasivayam C. Removal of nickel () from aqueous solution wastewater using an agricultural waste: peanut hulls [J]. Waste Management, 1995, 15 (1): 63 ~ 68.