

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

## 不同粒度煤粉对 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附特性

刘转年<sup>1</sup>, 周安宁<sup>2</sup>, 金奇庭<sup>3</sup>

(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  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附性能的影响和吸附机理. 结果表明: 不同粒度煤粉对  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\mu\text{m}$  煤粉对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附符合 Freundlich 吸附等温式.

**关键词:** 不同粒度煤粉;  $\text{Ni}^{2+}$ ; 吸附特性

**中图分类号:** TQ520.61 **文献标识码:** A

### Adsorption properties of $\text{Ni}^{2+}$ for different granularity coal powders

LU Zhuan-nian<sup>1</sup>, ZHOU An-ning<sup>2</sup>, JIN Qi-ting<sup>3</sup>

(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  $\text{Ni}^{2+}$  adsorption were studied. The result shows that the kinetic of  $\text{Ni}^{2+}$  for coal powders fit second order kinetic model, the adsorption process is controlled by pore diffusion, the effective diffusion coefficient were calculated.  $\text{Ni}^{2+}$  adsorption capacity exponentially increased when coal powders diameter decreased. The  $\text{Ni}^{2+}$  adsorption equilibrium of diameter 9.30, 4.28 and 4.82  $\mu\text{m}$  coal powders can be described in terms of Freundlich isotherm.

**Key words:** different granularity coal powders;  $\text{Ni}^{2+}$ ; 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:  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ 、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<sup>[1]</sup>, 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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  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<sup>[2,3]</sup> 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<sup>[4,5]</sup> 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  $\text{Ni}^{2+}$  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,  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $\tau_0$  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<sup>[6]</sup>,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  $\tau_0$  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上分别真空球磨 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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  浓度并计算吸附量.水中  $\text{Ni}^{2+}$  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.

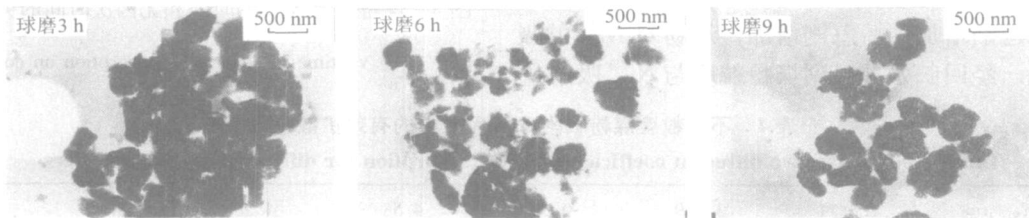


图 1 超细煤粉的 TEM 分析

Fig. 1 TEM of superfine coal powders

(2) 吸附动力学 不同时间煤粉的 Ni<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> 吸附量随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<sup>2+</sup> 吸附量明显增大. 粒径为 4.06 和 4.82  $\mu\text{m}$  煤粉的 Ni<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> 的动力学数据对

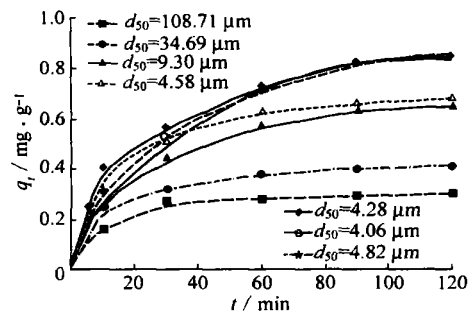


图 2 煤粉吸附 Ni<sup>2+</sup> 的动力学曲线

Fig. 2 The kinetic curves of Ni<sup>2+</sup> 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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  的动力学数据

Table 3 The first order and second order kinetic data of  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  的有效扩散系数见表 4. 可以看出, 煤粉吸附  $\text{Ni}^{2+}$  的有效扩散系数随着煤粉粒度的减小而减小.

(4) 粒度与  $\text{Ni}^{2+}$  吸附量的关系 不同粒度煤粉的粒径与煤粉  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量开始逐渐增加, 后急剧增加, 煤粉对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附能力增强. 经回归处理得到煤粉粒度与  $\text{Ni}^{2+}$  吸附量

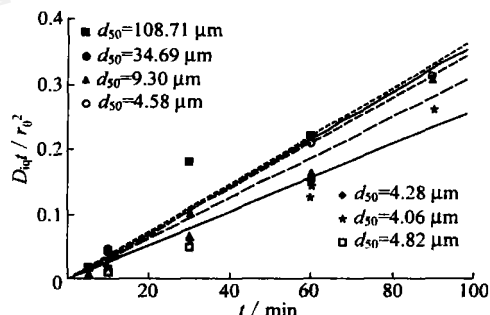


图 3 煤粉吸附  $\text{Ni}^{2+}$  的时间和无因次时间的关系曲线

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

表 4 不同粒度煤粉吸附  $\text{Ni}^{2+}$  颗粒内的有效扩散系数

Table 4 The effective diffusion coefficients of  $\text{Ni}^{2+}$  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

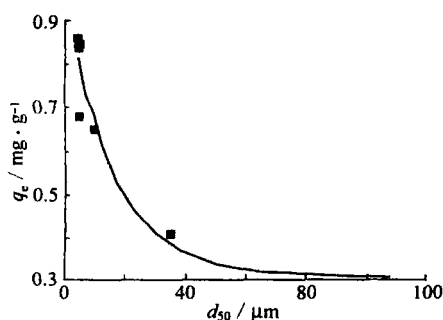


图 4 煤粉粒度与  $\text{Ni}^{2+}$  吸附量的关系曲线

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  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附平衡, 煤粉对  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\mu\text{m}$  的煤粉对  $\text{Ni}^{2+}$  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<sup>[7]</sup> 用炼钢炉渣吸附剂吸附水溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  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

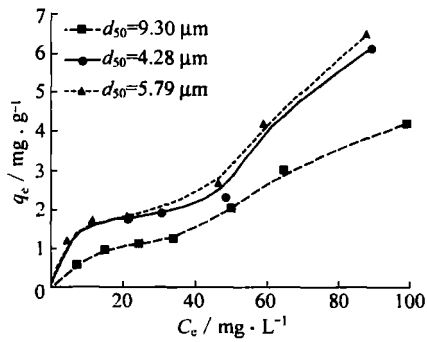


图 5 不同粒度煤粉吸附 Ni<sup>2+</sup> 的吸附等温线 (25 )

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

等<sup>[8]</sup>用花生壳制备的吸附剂吸附水溶液中 Ni<sup>2+</sup>，吸附过程符合 Langmuir, Freundlich 吸附等温式，Freundlich 常数 K<sub>F</sub>和 n 分别为 32.73 和 8.4。

表 5 超细煤粉吸附 Ni<sup>2+</sup> 的吸附等温线回归数据 (25 )

Table 5 Langmuir and Freundlich constants of Ni<sup>2+</sup> adsorption on superfine coal powders (25 )

煤粉粒度 d <sub>50</sub> / μm	Langmuir			Freundlich		
	Q <sup>0</sup>	b	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
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 Ni<sup>2+</sup> 的吸附符合二级吸附动力学。

(2) 随煤粉粒径的减小，煤粉对 Ni<sup>2+</sup> 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 Ni<sup>2+</sup> 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 Ni<sup>2+</sup> 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.