

# 活性炭对含铅废水吸附特性研究

维和敏<sup>1</sup> 曹国璞<sup>2</sup>

(1. 中国石油长庆油田分公司第八采油厂, 西安 710021;

2. 中国石油长庆油田第二采油处巨力工程建设公司, 庆阳 745100)

**摘要** 采用静态法用活性炭吸附处理含铅废水, 考察了活性炭对含铅废水的吸附特性。结果表明: 活性炭对铅离子吸附平衡时间为 100 min; 吸附等温方程为:  $C_e/q_e = 0.4298 + 0.0594C_e$  (25 °C), 该方程符合 Langmuir 型吸附模式, 不同温度下吸附平衡参数  $0 < R_L < 1$ , 表示该吸附为有利吸附。实验数据应用数学模型拟合, 二级相关系数  $R^2 = 0.9998$ , 显示吸附过程动力学与二级动力学模型相关性较好; 计算不同温度下各热力学参数:  $\Delta H^0$  大于零、 $\Delta G^0$  小于零, 证实该吸附过程是一个自发吸热过程。 $\Delta S^0$  大于零, 表明铅离子在固液界面有序性减小、混乱度增大。 $\Delta H^0$  值很小, 说明该过程为物理吸附。

**关键词** 活性炭 含铅废水 吸附等温线 吸附动力学 吸附热力学

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)02-0373-04

## Study on adsorption characteristics of activated carbon to leaded wastewater

Luo Hemin<sup>1</sup> Cao Guopu<sup>2</sup>

(1. The Eighth Oil Recovery Factory, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Xi'an 710021, China;

2. Juli Construction Company of Second Production Department, Changqing Oilfield, PetroChina, Qingyang 745100, China)

**Abstract** Activated carbons were used to adsorb the divalent lead ions in wastewater by a static method in order to study the absorption characteristics. The results showed that the absorption equilibrium time was 100 min. The adsorption isotherm equation was  $C_e/q_e = 0.4298 + 0.0594C_e$  (25 °C), and the equation was consistent with the Langmuir absorption model. The adsorption equation parameters ( $R_L$ ), which were between 0 and 1 at different temperatures, proved that adsorption was beneficial to process. The experiment was well fitted by mathematical model with the secondary correlation coefficient ( $R^2$ ) being 0.9998. Meanwhile the adsorption was confirmed as a spontaneous endothermic process by the results of  $\Delta H^0 > 0$  and  $\Delta G^0 < 0$  at different temperatures; and the order reduced and the chaos increased of the divalent lead ions in the solid-liquid interface with  $\Delta S^0 > 0$ . In addition, small value of  $\Delta H^0$  showed that the absorption was a physical process.

**Key words** activated carbon; leaded wastewater; adsorption isotherm; adsorption dynamics; adsorption thermodynamic

铅是自然界资源丰富和工业中常使用的元素之一。可溶性的铅盐都有毒性, 含铅废水对人体健康和动植物都有严重危害。随着工业发展, 废水中的重金属铅污染越来越严重, 促使人们对含铅废水的处理日益重视。近年来, 人们采用不同吸附剂对含铅废水的吸附研究已有不少报道。如李琼等<sup>[1]</sup>研究了壳聚糖对废水中 Pb(II) 的吸附特性, 考察了壳聚糖溶液加入量、吸附时间及体系 pH 等条件对壳聚糖吸附溶液中 Pb(II) 效果的影响。王学松等<sup>[2]</sup>研究了温度的变化对高岭石吸附水溶液中铅离子的影响。结果表明, 实验数据更好地符合 Freundlich 吸附等温方程, 热力学参数 ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ) 的数值指

示了该吸附过程是自发的和吸热的。

目前, 利用活性炭处理含铅废水的研究报道甚少, 鉴于此, 本研究采用静态法考察活性炭吸附平衡时间; 拟合实验数据得出活性炭吸附等温线; 对实验数据应用相关数学模型拟合, 得出活性炭吸附含铅废水符合的动力学模型; 考察 Pb(II) 活性炭上的吸附热力学参数、吸附活化能。为活性炭在含铅废水处理应用中得出有益的实验数据。

收稿日期: 2009-02-24; 修订日期: 2009-04-25

作者简介: 维和敏 (1966-), 男, 工程师, 主要研究方向: 油气开采及油田化学品开发。E-mail: luohm66@163.com

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

硝酸铅(上海试剂四厂)、二苯硫脲(天津市光复精细化工研究所)、氯仿(天津巴斯夫化工有限公司)、乳化剂 OP-10(莱阳化工实验厂)、活性炭(160~180目,北京市医药公司)。以上试剂均为分析纯,试验用水均为超纯水。

密封式化验制样粉碎机(杭州中拓仪器有限公司)、AB204-N型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、ViS-7220G型可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)、PHS-3D型PH计(上海精密科学仪器有限公司)、THZ-92B气浴恒温振荡器(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)、水净化系统(Hitech Kflow)。

### 1.2 实验方法

准确移取一定量的含铅溶液于50 mL容量瓶中,依次加入5.0 mL的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ -氨水缓冲溶液,2 mL 5%的OP乳化剂溶液,5 mL二苯硫脲-氯仿溶液,摇匀,定容,分液,静置8 min,以试剂空白作参比,用可见分光光度计测定吸光度<sup>[3,4]</sup>。按下式算出平衡吸附量或去除率:

$$q = \frac{V(C_i - C)}{W} \quad (1)$$

式中: $q$ —吸附量,mg/g; $V$ —溶液体积,L; $W$ —吸附剂量,g; $C_i$ —初始吸附质浓度,mg/L; $C$ —吸附后剩余吸附质浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附平衡时间的测定

取7份100 mg/L含铅废水,一定量的活性炭于锥形瓶中,室温下振荡20、30、40、60、80、100和120 min。取清液测其吸光度,计算吸附量。结果见图1。

从图1可以看出,活性炭吸附时间对含铅废水吸附量有一定的影响,吸附量随吸附时间增大而增大,当吸附时间为80 min时,其吸附量增大趋势平稳。吸附时间再延长,吸附量增加缓慢。这种现象可能是因为吸附开始时铅离子浓度较大,铅离子向活性炭表面、中大孔内的扩散速度越快,因此吸附速率较大。随着吸附的进行,溶液中铅离子浓度的降低,扩散速度降低,同时伴随活性炭有效吸附位的减少,吸附速度下降,吸附量增加缓慢。

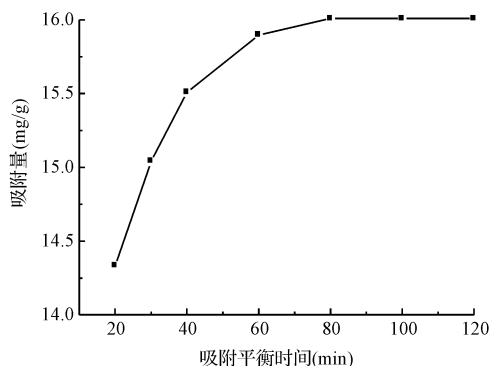


图1 吸附时间对吸附量的影响

Fig. 1 Effect of adsorption time on adsorption quantity

### 2.2 吸附等温线

对单一组分的溶质,水处理中常见的吸附等温线有两种形式。一种是Langmuir等温式,其标准形式和线性形式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q} + \frac{1}{kq} \quad (2)$$

式中: $q_e$ 、 $q$ 分别为平衡吸附量、 $t$ 时刻吸附量(mg/g); $C_e$ 为平衡浓度(mg/L); $k$ 为Langmuir吸附系数(L/mg),是一个与吸附有关的常数。

Langmuir等温吸附模型还有一个重要的特点就是其定义了无量纲的分离因子,即平衡参数( $R_L$ ),它的大小能够在一定程度上指示吸附过程是否是有利的,其计算式为:

$$R_L = \frac{1}{kC_0} \quad (3)$$

式中: $R_L$ 为平衡参数,用于表示吸附过程的性质, $0 < R_L < 1$ ,表示为有利吸附; $R_L > 1$ ,为不利吸附; $R_L = 1$ ,为可逆吸附; $R_L = 0$ ,为非可逆吸附, $k$ 为Langmuir等温式常数, $C_0$ 为溶液初始浓度。

Freunlich等温式也是一种常见的吸附模型,其线性形式为:

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

式中: $k$ 、 $n$ 均为常数,通常 $n > 1$ 。

应用上述2种吸附等温式分别对温度为25、30、40和50℃的吸附实验数据进行拟合<sup>[5,6]</sup>,结果见表1。

由表1可知,在不同温度下Langmuir等温方程能很好的描述活性炭对水溶液中铅离子的吸附规律,且回归系数均在0.9957以上,且用该模型计算饱和吸附量 $q_e$ 与实测值较吻合。不同温度下 $k$ 值

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温方程拟合结果  
Table 1 Regression equations for Langmuir and Freundlich isotherms

温度 (K)	Freundlich 模型		Langmuir 模型			
	Freundlich 等温方程	$R^2$	Langmuir 等温方程	$R^2$	$k$	$R_L$
298	$\ln q_e = 0.2628 + 1.7263 \ln C_e$	0.9745	$C_e/q_e = 0.4298 + 0.0594 C_e$	0.9957	0.1382	0.0675
303	$\ln q_e = 2.1696 + 0.2095 \ln C_e$	0.9635	$C_e/q_e = 0.1920 + 0.0518 C_e$	0.9976	0.2698	0.0357
313	$\ln q_e = 2.5240 + 0.1485 \ln C_e$	0.9203	$C_e/q_e = 0.1203 + 0.0445 C_e$	0.9978	0.3699	0.0357
323	$\ln q_e = -6.0881 + 2.9167 \ln C_e$	0.8068	$C_e/q_e = 0.0855 + 0.0419 C_e$	0.9989	0.4901	0.0199

随温度的升高而增大,说明温度的升高有利于活性炭对水溶液中铅离子的吸附,说明该吸附为吸热过程;同样不同温度下吸附平衡参数  $R_L$  均  $0 < R_L < 1$ , 表示该吸附为有利吸附。

2.3 吸附动力学

拟一级模型:吸附动力学模型可以用 Lagergren 方程<sup>[7,8]</sup>来描述:

$$\lg(q_e - q) = \lg(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad (5)$$

拟二级模型:McKay 拟二级模型同样可以用来描述吸附动力学过程<sup>[9,10]</sup>:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (6)$$

式中: $q_e$  为平衡吸附量,mg/g; $q$  为  $t$  时刻的吸附量,mg/g; $k_1$ 、 $k_2$  是吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

拟合实验数据,结果见表 2。

表 2 动力学方程及速率常数

Table 2 Kinetic equations and velocity constant

拟合模型	拟合方程	$k_1$ 或 $k_2$	$R^2$
一级模型	$\lg(q_e - q) = 0.6171 - 0.011t$	0.0262	0.9892
二级模型	$t/q = 0.1684 + 0.0603t$	0.0586	0.9998

由表 2 可知,由二级动力学拟合吸附曲线可计算出吸附动力学速率常数  $k_2 = 0.0586 \text{ min}^{-1}$ , 相关

系数平方值  $R^2 = 0.9998$ ,表明活性炭吸附铅离子与二级反应相关性较好。而应用一级动力学模型拟合实验数据,相关系数平方值  $R^2 = 0.9892$ ,说明实验数据与该模型线性相关性较差。因此,活性炭吸附铅离子可以近似用二级反应模型来描述。

2.4 吸附热力学

在实验所涉及的体系中,热力学参数 Gibbs 自由能变 ( $\Delta G^0$ , kJ/mol) 焓变 ( $\Delta H^0$ , kJ/mol) 和熵变 ( $\Delta S^0$ , kJ/(mol · K)),利用以下方程进行计算:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (7)$$

$$\ln K_a = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

其中: $R$  为气体常数,8.3145 J/(mol · K); $T$  为绝对温度,K; $K_a$  为热力学平衡常数,L/g;(其中  $K_a = q_e/b$ , $q_e$  为平衡吸附量,mg/g; $b$  为 Langmuir 吸附常数,L/mg。

根据上两式分别计算了该吸附过程中的 Gibbs 自由能以及焓变和熵变的数值,其结果见表 3。

由表 3 可知,随着温度的升高,活性炭对铅离子的 Langmuir 常数  $b$  和最大吸附量  $Q_0$  均增大,说明该等温吸附为一吸热过程;不同温度在  $\Delta G^0$  均为负值,说明活性炭对铅的吸附是一自发过程; $\Delta H^0$  值进一步表明该过程为吸热过程,且该吸附为物理吸附; $\Delta S^0$  大于零,表明活性炭吸附铅的过程有序性

表 3 Langmuir 常数及相应的热力学参数

Table 3 Constant of Langmuir and values of thermodynamic parameters

温度 (K)	$q_e$ (mg/g)	$K_a$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/(mol · K))	$R^2$	$\ln(K_a)$
298	16.8265	2.3268	-2.0935	0.8601	0.0099	0.9957	0.8445
303	19.3199	5.2080	-4.1594		0.0137	0.9975	1.6502
313	21.4719	8.3118	-5.5137		0.0176	0.9977	2.1177
323	23.8607	21.9828	-8.3030		0.0256	0.9989	3.0903

减小,混乱度增大。这是由于活性炭在吸附过程中,水分子首先覆盖在活性炭的表面上,铅离子要被吸附到活性炭表面,必须将水分子先解析下来<sup>[11]</sup>。实验中  $\Delta S^0$  值都大于零,是由于水的摩尔体积比铅离子的摩尔体积小,所以在置换过程中被置换的水分子比吸附的铅离子多很多,导致吸附全过程熵增加。

### 3 结 论

(1) 静态法用活性炭吸附含铅废水吸附平衡时间 100 min。活性炭吸附含铅废水的吸附等温方程为:  $C_e/q_e = 0.4298 + 0.059C_e$ , 该方程符合 Langmuir 型吸附模式。

(2) 考察了活性炭对含铅废水吸附动力学, 计算出二级动力学速率常数  $k_2 = 0.059 \text{ min}^{-1}$ , 相关系数平方值  $R^2 = 0.9998$ ; 这一结果与二级反应相关性较好, 表明活性炭吸附铅符合二级动力学模型。

(3) 考察了铅在活性炭上的吸附热力学参数, 表明该吸附过程是一个吸热过程。不同温度下  $\Delta G^0$  为负值, 表明该过程为自发过程。 $\Delta H^0$  值进一步说明该过程为吸热过程, 且该吸附为物理吸附。 $\Delta S^0$  大于零, 表明活性炭吸附铅的过程有序性减小, 混乱度增大。

### 参 考 文 献

[1] 李琼, 奚旦立. 壳聚糖吸附废水中铅离子的研究. 化工环

保, **2005**, 25(5):350~352

- [2] 王学松, 黄宗行, 胡海琼, 等. 温度对高岭石吸附水溶液中铅离子的影响. 科技导报, **2006**, 24(12):27~30
- [3] 马松江, 李方文. 用分光光度法测定电镀废水水中的微量铅(II). 材料保护, **2007**, 40(2):75~76
- [4] 曹伟, 傅佩玉, 韩中华, 等. 天然沸石处理含铅废水的试验研究. 环境导报, **1998**, (2):20~22
- [5] 付敏, 任建敏, 吴四维. 壳聚糖/PVA 微粒对 Cr(VI) 的吸附平衡与动力学. 重庆建筑大学学报, **2006**, 28(3):89~92
- [6] 郑雁, 郑红, 赵磊, 等. 赤泥除氟效果及吸附特性研究. 有色矿冶, **2008**, 24(5):38~41
- [7] 周洁, 阳永荣, 王靖岱. 新型介孔活性炭对 Cr(VI) 的吸附动力学研究. 化工进展, **2005**, 24(4):403~407
- [8] Ho Y. S., McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. Process Safety and Environmental Protection, **1998**, 76(2):183~191
- [9] Namasivayam C., Kardivelu K. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product. Coirpith Carbon, **1999**, 37(1):79~84
- [10] Ho Y S, McKay G. Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat. Equilibrium and Kinetics Process Safety and Environmental Protection, **1999**, 77(3):165~173
- [11] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 凹凸棒石吸附水溶性染料的热力学研究. 硅酸盐学报, **2005**, 33(8):1012~1017