

# 活性炭及活性炭纤维对 CS<sub>2</sub>的吸附行为研究及其方法探讨

贾金平<sup>\*</sup> 李侃<sup>1</sup> 方海军<sup>2</sup> 黄德音<sup>2</sup> 徐祥铭<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240 2 上海交通大学化学化工学院, 上海, 200240)

**摘要** 以活性炭纤维(ACF)对水中CS<sub>2</sub>的吸附处理作为研究对象,并与另外两种活性炭(颗粒活性炭GAC和粉末活性炭PAC)进行对比研究,展示了ACF对CS<sub>2</sub>的优异吸附性能与处理效果,即吸附容量大,吸附低浓度效果好。同时运用新的宽平衡浓度吸附试验方法,测试了ACF、GAC、PAC对CS<sub>2</sub>的吸附平衡曲线,并对几种常见的吸附等温方程进行拟合分析,发现常用的Langmuir及Freundlich方程只是部分浓度段可以符合,不能描述全浓度段的吸附行为,不利于推测吸附机理。而在宽浓度范围内,吸附剂皆很好地符合B.E.T.-3模型,证明是一种多层吸附过程。虽然B.E.T.-3模型计算拟合复杂,但在计算机普及的今天应更多地加以应用,以利于全面考察吸附行为及分析吸附机理。

**关键词** 活性炭纤维, CS<sub>2</sub>, B.E.T.-3

CS<sub>2</sub>是化学工业中的一种重要原料,被广泛用于人造纤维、不溶性硫磺等生产过程,是一种性质优良的工业溶剂,但它对人体神经系统和心血管等都会造成伤害<sup>[1-2]</sup>。目前用颗粒活性炭(GAC)处理化纤工业废水中的CS<sub>2</sub>已有应用,但经过吸附塔的出水水质无法达到国家环保排放标准,只能起到回收CS<sub>2</sub>及减少排放总量的作用。而活性炭纤维(ACF)以其优异的吸附性能近几年在环保工程中受到重视,它吸附容量大,吸附解吸速度快<sup>[3-4]</sup>。故我们在比较了几种常用吸附剂的基础上,尝试用ACF代替GAC对CS<sub>2</sub>废水进行处理研究,发现ACF不但能有效地回收CS<sub>2</sub>,而且可以使出水水质进一步达标,还具有柱穿透时间长(是GAC的20余倍),CS<sub>2</sub>脱附快及再生时间短等优点<sup>[5]</sup>。在上述基础上,为了进一步探讨其中机理,对传统的平衡吸附实验进行了改进,研究了ACF对CS<sub>2</sub>溶液的吸附行为。

## 1 关于几种吸附理论

从上世纪起,许多学者从不同的模型与学说出发,提出了不同的吸附理论,并推导与修正了各种吸附等温方程式,大致可分为三类<sup>[6-9]</sup>:

从动力学角度出发,主要考虑吸附分子在气相与被吸附层之间的交换过程,并且假设分子是被吸附在固定的吸附点上。该理论的吸附平衡方程有以下3种:

(1) Langmuir方程:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{KP}{(1+KP)} \quad (1)$$

方程可变化为:

$$\frac{P}{Q} = \frac{1}{Q_m K} + \frac{1}{Q_m} C \quad (2)$$

式中, Q<sub>m</sub>为吸附剂最大吸附量; P为气态中吸附质的分压; K为Langmuir常数。这样P/Q与C呈线性关系。

(2) Freundlich方程:

$$Q = K_p P^{1/n} \quad (3)$$

两边取对数,方程变为:

$$\lg Q = \frac{1}{n} \lg P + \lg K_f \quad (4)$$

2010年6月28日收稿。

\* 通讯联系人, Tel 021-34203796, E-mail: jiaj@sjtu.edu.cn

式中,  $K$  及  $n$  皆为常数, 与吸附剂种类特性及温度有关. 这样  $\lg Q$  与  $\lg P$  呈线性关系.

### (3) BET 方程:

模型假设在单层吸附的基础上, 还可依靠范德华力, 进行第二层, 第三……至多层吸附, 各吸附层之间存在着动态平衡, 每一层吸附生成速度与解吸速度相等, 由此导出吸附等温方程, 包括二参数和三参数两种形式, 三参数 BET 方程为:

$$Q = \frac{Q_m K_b X}{1-X} \cdot \frac{1 - (n+1)X^n + nX^{n+1}}{1 + (K_b - 1)X - K_b X^{n+1}} \quad (5)$$

式中,  $Q$  为平衡吸附量;  $Q_m$  为第一层单分子层饱和吸附量;  $K_b$  为特性常数;  $X$  为相对压力 ( $X = P / P_0$ );  $P$  为吸附质的平衡分压;  $P_0$  为吸附温度下, 吸附质气体的饱和蒸气压;  $n$  为吸附层数.

当  $n = \infty$  时, 式 (4) 便成为二参数 BET 方程.

$$\frac{P}{Q(P_0 - P)} = \frac{1}{K_b Q_m} + \frac{K_b - 1}{K_b Q_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

当  $n = 1$  时, 式 (4) 便退化为 Langmuir 方程.

第二类是从热力学立场出发, 主要考虑由吸附引起的吸附剂表面 Gibbs 能的降低, 并且认为被吸附分子间的侧面吸引具有决定性意义, 该理论被称为吸附膜状态方程理论. 第三类是 Polanyi 提出的势能理论, 基于固体表面的势能场, 认为吸附剂外表面存在着吸附力场, 因而存在着多个平行的等势面. 以上几种方程以第一类方程应用最多, 也最广泛<sup>[10]</sup>. 第二类应用最少, 而第三类则多用于活性炭的气-固吸附, 如 GAC 和 ACF 吸附气态  $CS_2$ <sup>[6-9]</sup>. 因本实验是在水溶液中进行, 所以重点考察第一类 3 种方程.

## 2 吸附试验

试验所用的 ACF 为实验室自制, 由天然纤维素经过表面清洗等预处理, 在  $N_2$  保护下置石英管中矿化, 再于  $800^\circ C - 900^\circ C$  下通过水蒸气活化而制成<sup>[5]</sup>.

为了全面考察 ACF-CS<sub>2</sub> 体系的吸附行为, 本实验设计了新方法, 几乎测出了全浓度范围的平衡吸附等温线, 即吸附平衡浓度从很低值直到接近试验温度下二硫化碳的饱和浓度, 其操作步骤如下:

(1) 在恒温条件下, 取 250m l 具塞碘量瓶, 注入 200m l 接近饱和的  $CS_2$  溶液 (大量配制, 作为已知浓度的工作液待用), 加入 1.00g ACF (或其它吸附剂, 其中颗粒活性炭 GAC 为江西怀玉活性炭厂生产, 粉末活性炭 PAC 为上海碳素厂生产).

(2) 立即加塞, 振荡 3h 至平衡, 开塞, 取出 5.0m l 测定吸附平衡浓度 (方法如文献 [11]).

(3) 再取出 70m l 平衡溶液, 并补加 75m l 高浓度工作液.

(4) 重复 (2), (3) 步骤, 直到  $CS_2$  浓度基本不下降为止. 此时即认为基本达到吸附饱和.

## 3 结果与讨论

根据 ACF 及 GAC 和粉末活性炭的吸附数据 (表 1), 对几种吸附平衡方程稍作变化, 便可进行线性回归, 从而得到各自的吸附平衡方程式, 因为 Langmuir 及 Freundlich 等方程比较简单, 所以在此仅就 BET 方程的关联过程作一简单介绍.

由于方程 (5) 是从气体模型得到的, 应用于溶液, 需做适当修改: 以  $C, C_0$  ( $C_0$  为溶液中  $CS_2$  的饱和浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $C$  为吸附平衡时  $CS_2$  的浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ) 代替  $P, P_0$ , 则相对压力 ( $x = P / P_0$ ) 变为相对浓度 ( $x = C / C_0$ ).

$$\text{令 } Y = \frac{x / [1 - x^n - nx^n(1-x)]}{Q(1-x)^2}, \quad X_1 = \frac{x(1-x^n)}{1-x} \quad \text{常数 } B_0 = \frac{1}{Q_m K_b}, \quad B_1 = \frac{1}{Q_m}$$

则方程变为:

$$Y = B_0 + B_1 X_1$$

假定一个  $n$  值, 就可以根据上式中的变量  $Y$  和  $X_1$ , 通过线性回归求出相应的线性方程、相关系数  $r$  及  $B_0, B_1$  两常数, 用表 2 中的数据进行回归, 活性炭纤维吸附所得结果如下:

$$Y = 0.00001 + 0.0035X_1$$

$$R = 0.9999 \quad n = 4.2 \quad Q_m = 0.2819$$

则 BET 三参数方程为:

$$Q = \frac{60.98x}{1-x} \cdot \frac{1 - 5.2x^{4/2} + 4.2x^{5/2}}{1 + 215.3x - 216.3x^{5/2}}$$

由表 1 数据, 再将其它方程及吸附剂的关联情况列于表 2 由表 2 可见: 只有活性炭纤维能很好地在全浓度范围内满足 BET 三参数方程, (图 3(d),  $r > 0.999$ , 若  $r < 0.999$  则作线性图时有的点明显偏差), 说明 CS<sub>2</sub>在 ACF 表面的吸附是多层吸附, 同样较为满足的是 PAC, (图 2(d),  $r = 0.9987$ ), 而 GAC 则相对较差, (图 1(d),  $r = 0.9969$ ). 其差别主要是材料的均匀性, 相对而言, ACF 和 PAC 的均匀性要优于 GAC, 所以要得到很好的吸附平衡等温方程, 试验材料的均一性一定要好, 这是在做实验和作理论分析时应该注意的问题.

表 1 吸附剂平衡吸附量及数据处理表 (25°C)

Table 1 Equilibrium adsorption capacity of different adsorbents and the calculated data

	C	Q	lg C	lg Q	C/Q	C/C <sub>0</sub>	$\frac{C}{Q(C_0 - C)}$
颗粒活性炭	5.35 <sup>*</sup>	12.25	0.7284	1.0880	0.4369	0.0058	0.4763
	12.59 <sup>*</sup>	17.53	1.1000	1.2438	0.4718	0.0136	0.7893
	15.05 <sup>*</sup>	23.24 <sup>*</sup>	1.1775	1.3662	0.6476	0.0163	0.7136
	28.64 <sup>*</sup>	34.79 <sup>*</sup>	1.4570 <sup>*</sup>	1.5415 <sup>*</sup>	0.8232	0.0310	0.9210
	40.19 <sup>*</sup>	47.19 <sup>*</sup>	1.6041 <sup>*</sup>	1.6738 <sup>*</sup>	0.8517	0.0436	0.9653
	59.53 <sup>*</sup>	66.12 <sup>*</sup>	1.7747 <sup>*</sup>	1.8203 <sup>*</sup>	0.8999	0.0645	1.0433
	77.46 <sup>*</sup>	83.78 <sup>*</sup>	1.8891 <sup>*</sup>	1.9231 <sup>*</sup>	0.9246	0.0840	1.0941
	102.06 <sup>*</sup>	109.10 <sup>*</sup>	2.0089 <sup>*</sup>	2.0381 <sup>*</sup>	0.9348	0.1106	1.1394
	117.23 <sup>*</sup>	129.57 <sup>*</sup>	2.0690 <sup>*</sup>	2.1112 <sup>*</sup>	0.9048	0.1271	1.1236
	156.00	175.23	2.1931 <sup>*</sup>	2.2436 <sup>*</sup>	0.8903	0.1691	1.1615
	245.91	270.58	2.3908 <sup>*</sup>	2.4323 <sup>*</sup>	0.9088	0.2666	1.3433
	325.88	326.78	2.5131 <sup>*</sup>	2.5143 <sup>*</sup>	0.9972	0.3533	1.6715
	404.04	405.28	2.6064 <sup>*</sup>	2.6075 <sup>*</sup>	0.9970	0.4380	1.9234
	497.04	454.42	2.6964 <sup>*</sup>	2.6575 <sup>*</sup>	1.0938	0.5380	2.5709
活性炭纤维	575.48	495.17	2.7600 <sup>*</sup>	2.6948 <sup>*</sup>	1.1622	0.6238	3.3492
	675.00	540.23	2.8293	2.7324	1.2500	0.7317	5.0507
	922.49	551.93	2.9650	2.7419	1.6714	—	—
	978.11m	556.00m	2.9903	2.7451	1.7590	—	—
	21.12	243.12	1.3265	2.3858	0.0872	0.0219	0.0922
	52.64	289.77	1.7196	2.4237	0.1976	0.0542	0.2159
	135.14	332.08	2.1312	2.4917	0.4357	0.1397	0.5235
	232.59	367.54	2.3668	2.5650	0.6337	0.2412	0.8619
	356.92	423.33	2.5526 <sup>*</sup>	2.6267 <sup>*</sup>	0.8431	0.3687	1.3799
粉末活性炭	446.87	485.33	2.6502 <sup>*</sup>	2.6859 <sup>*</sup>	0.9210	0.4617	1.7675
	590.68	552.21	2.7713 <sup>*</sup>	2.7421 <sup>*</sup>	1.0696	0.6103	2.8353
	659.37	585.04	2.8191 <sup>*</sup>	2.7672 <sup>*</sup>	1.1251	0.6811	3.6450
	737.09	636.16	2.8675 <sup>*</sup>	2.8036 <sup>*</sup>	1.1587	0.7615	5.0913
	967.93m	659.07m	2.9858	2.8195	1.4667	—	—
	225.92	110.09	2.3540	2.1761	1.5061	0.2320	2.0140
	301.42	160.56	2.4792 <sup>*</sup>	2.3010 <sup>*</sup>	1.5071	0.3095	2.2416
	371.50	230.03	2.5700 <sup>*</sup>	2.3618 <sup>*</sup>	1.6150	0.3815	2.6817
	448.07	287.65	2.6513 <sup>*</sup>	2.4589 <sup>*</sup>	1.5577	0.4602	2.9633
活性炭纤维	532.14	332.75	2.7260 <sup>*</sup>	2.5211 <sup>*</sup>	1.6208	0.5465	3.6296
	601.56	381.56	2.7793 <sup>*</sup>	2.5816 <sup>*</sup>	1.5766	0.6178	4.2361
	693.19	412.25	2.8408 <sup>*</sup>	2.6149 <sup>*</sup>	1.6812	0.7118	5.9905
	735.29	435.46	2.8665 <sup>*</sup>	2.6389 <sup>*</sup>	1.6885	0.7551	7.0813
	973.74m	447.46m	2.9884	2.6507	2.1762	—	—

注: C 为吸附质达到吸附平衡时溶液中 CS<sub>2</sub>平衡浓度 (mg L<sup>-1</sup>); Q 为单位质量吸附剂吸附的 CS<sub>2</sub>量 (mg g<sup>-1</sup>); \* 为中间浓度部分线性较好的数据.

表 2 线性回归计算结果

Table 2 Computing results of linear regression

吸附剂	方程	相关系数	线性回归方程	吸附等温方程
颗粒活性炭	Langmuir	0.9243 $r^* = 0.9869$	$y = 0.6926 + 0.0009x$ $y^* = 0.7479 + 0.0008x$	$\frac{Q}{1111} = \frac{0.0012C}{1 + 0.0012C}$
	Freundlich	0.9947 $r^* = 0.9986$	$y = 0.4081 + 0.8166x$ $y^* = 0.2140 + 0.9125x$	$\lg Q = 0.8166 \lg C + 0.4081$ $\lg Q^* = 0.9125 \lg C + 0.2140$
	B.E.T.-2	0.9356	$y = 0.5395 + 4.6171x$	$\frac{C}{Q(922.49 - C)} = 0.5359 + \frac{4.6171C}{922.49}$
	B.E.T.-3	0.9969 $n = 3.6$	$y = 0.0007 + 0.0032x$	$C = \frac{1.34X}{1-X} \cdot \frac{1 - 4.6X^{3.6} + 3.6X^{4.6}}{1 + 3.33X - 4.33X^{4.6}}$
粉末活性炭	Langmuir	0.8505 $r^* = 0.8699$	$y = 1.2254 + 0.0007x$ $y^* = 1.4317 + 0.0003x$	$\frac{Q}{1428.6} = \frac{0.0005C}{1 + 0.0005C}$
	Freundlich	0.9825 $r^* = 0.9980$	$y = 0.2839 + 0.8142x$ $y^* = 0.0117 + 0.9203x$	$\lg Q = 0.8142 \lg C + 0.2839$ $\lg Q^* = 0.9203 \lg C + 0.0117$
	B.E.T.-2	0.9468	$y = -0.7378 + 9.1522x$	$\frac{C}{Q(973.74 - C)} = -0.7378 + \frac{9.1522C}{973.74}$
	B.E.T.-3	0.9987 $n = 4.0$	$y = 0.0017 + 0.0040x$	$C = \frac{0.80X}{1-X} \cdot \frac{1 - 5.0X^{4.0} + 4.0X^{5.0}}{1 + 2.46X - 3.46X^{5.0}}$
活性炭纤维	Langmuir	0.9764 $r^* = 0.9851$	$y = 0.2147 + 0.0014x$ $y^* = 0.4412 + 0.0010x$	$\frac{Q}{714.3} = \frac{0.0065C}{1 + 0.0065C}$
	Freundlich	0.9649 $r^* = 0.9976$	$y = 1.9486 + 0.2822x$ $y^* = 1.2484 + 0.5405x$	$\lg Q = 0.2822 \lg C + 1.9486$ $\lg Q^* = 0.5405 \lg C + 1.2484$
	B.E.T.-2	0.9599	$y = -0.3897 + 5.9634x$	$\frac{C}{Q(967.93 - C)} = -0.3798 + \frac{5.9165C}{967.93}$
	B.E.T.-3	0.9999 $n = 4.2$	$y = 0.00001 + 0.0035x$	$C = \frac{60.98X}{1-X} \cdot \frac{1 - 5.2X^{4.2} + 4.2X^{5.2}}{1 + 215.3X - 216.3X^{5.2}}$

\* 为中间浓度部分线性较好的数据。

关于 BET二参数方程, 是根据 BET-3方程设  $n = \infty$  导出的, 而  $n = \infty$  意味着发生了凝聚现象, 本实验结果并不能很好满足之, 见图 1, 2, 3(c) ( $0.90 < r < 0.99$ ), 至少说明  $\text{CS}_2$  的毛细管凝聚现象并未完全发生或仅有局部发生, 其  $r$  值由 GAC, PAC 到 ACF 逐渐增加。

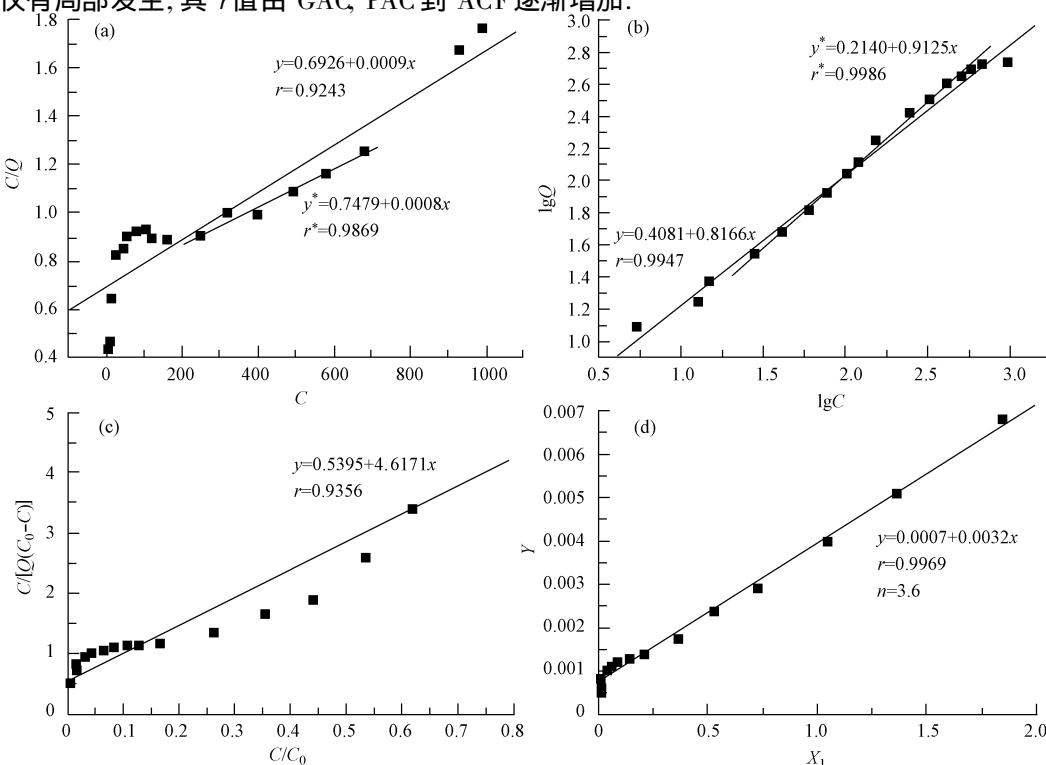


图 1 颗粒活性炭线性回归方程

(a) Langmuir方程; (b) Freundlich方程 (c) B.E.T.-2方程 (d) B.E.T.-3方程

Fig. 1 Linear regression equation of GAC

(a) Langmuir equation (b) Freundlich equation (c) B.E.T.-2 equation (d) B.E.T.-3 equation

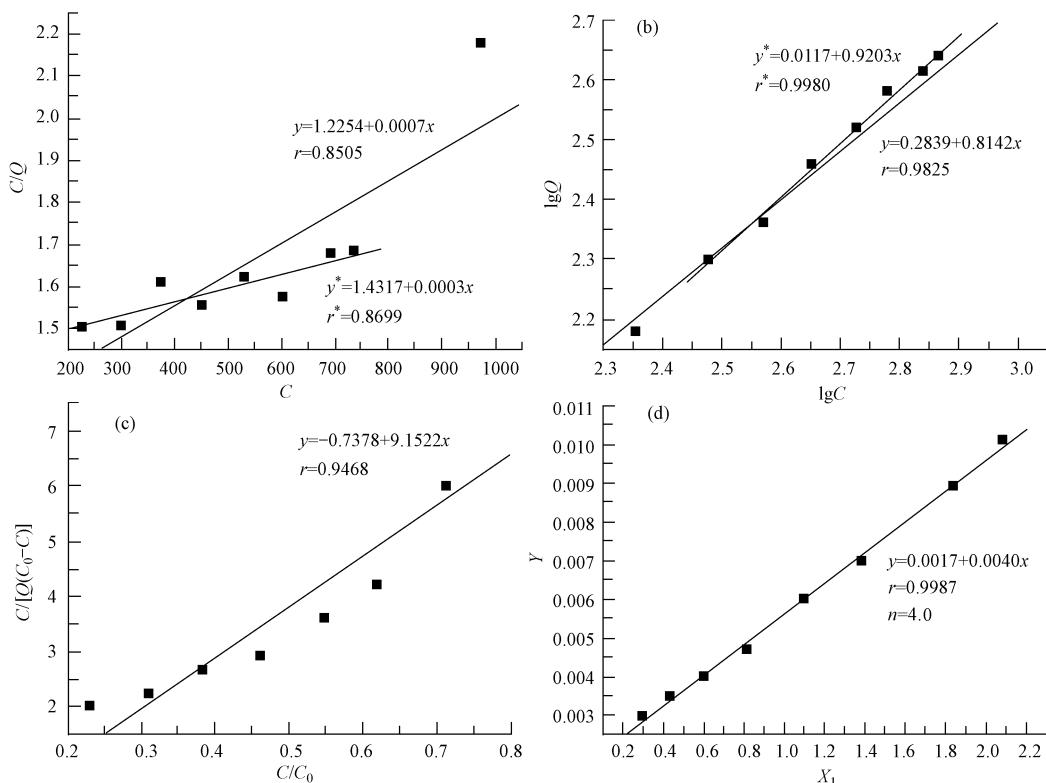


图 2 粉末活性炭线性回归方程

(a) Langmuir方程; (b) Freundlich方程 (c) B. E. T. - 2方程 (d) B. E. T. - 3方程

Fig. 2 Linear regression equation of PAC

(a) Langmuir equation (b) Freundlich equation (c) B. E. T. - 2 equation (d) B. E. T. - 3 equation

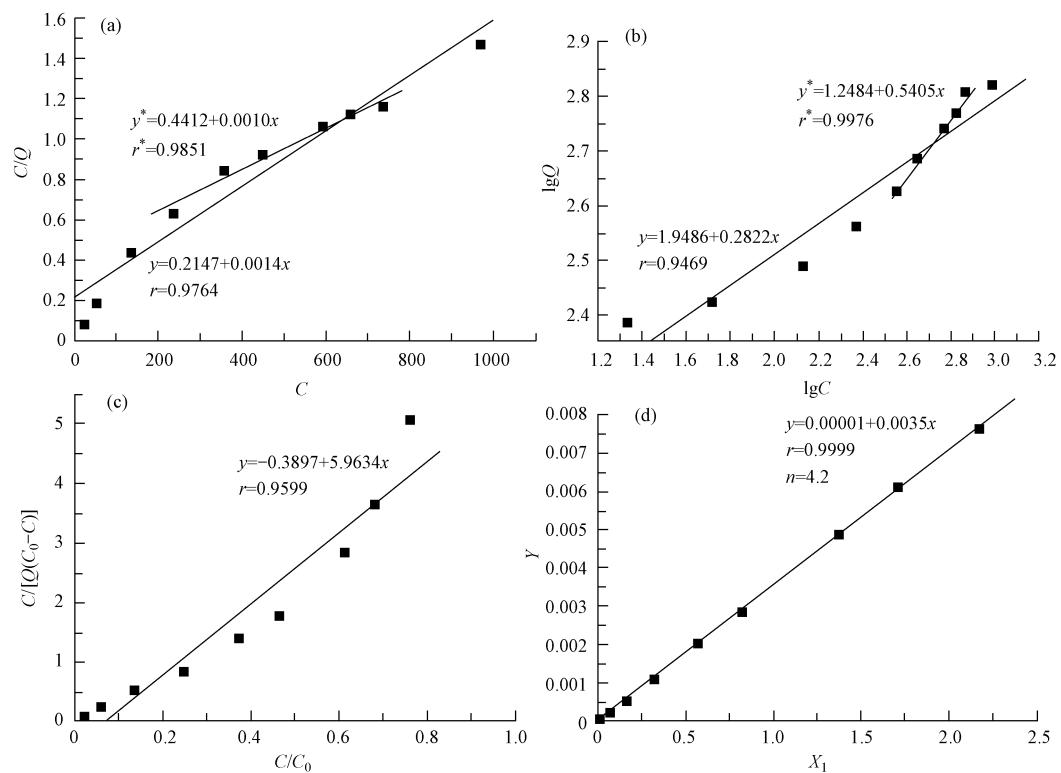


图 3 活性炭纤维线性回归方程

(a) Langmuir方程; (b) Freundlich方程 (c) B. E. T. - 2方程 (d) B. E. T. - 3方程

Fig. 3 Linear regression equation of ACF

(a) Langmuir equation (b) Freundlich equation (c) B. E. T. - 2 equation (d) B. E. T. - 3 equation

但从总体上看, 活性炭系列对  $\text{CS}_2$  的吸附是一种多层动力学吸附(都满足  $r > 0.99$ ), 由于不是单层吸附, 所以 Langmuir 方程均未得到很好的结果(见图 1, 2, 3(a)). 而 Freundlich 方程在全浓度范围内总体上也是不能满足的, 但对除去高浓度与低浓度中间的浓度部分(见表 2 中带\*的数据及图 1, 2, 3(b))却能较好的符合, 这是由于指数(对数)方程对于单调弯曲段的广谱拟合性所致. 而除去高浓度的近饱和区和低浓度的线性区, 一般吸附曲线中间部分都有一定的弯曲线段, 在很多文献中, 经常遇到这类模拟(有些本身也仅进行了较窄浓度的实验). 但作者认为这样的结果对于推测吸附机理帮助不大. 所以, 虽然 B E T -3 模型计算拟合复杂, 但在计算机普及的今天应更多地加以应用, 以利于全面地考察吸附行为及分析吸附机理.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Kazanova R, Antov G, Stefanova M, et al. Metabolic and ultrastructural changes in myocardium with long-term effect of low concentration of carbon disulfide[ J]. Prob Khig, 1982, 1: 81-87
- [ 2 ] Oliver L, W ebez R P. Chest pain in rubber chemical workers exposed to carbon disulfide and methemoglobin formers[ J]. Br J Ind Med, 1984, 41(3): 296-304
- [ 3 ] 许景文. 炭素纤维与活性炭纤维[ J]. 离子交换与吸附, 1991, 7(1): 56-65
- [ 4 ] 曾汉民, 陆耘. 纤维状吸附、分离材料的进展[ J]. 离子交换与吸附, 1993, 8(5): 464-477
- [ 5 ] 方海军, 贾金平, 徐殿梁. 吸附法处理含二硫化碳工业废水的研究[ J]. 上海交通大学学报, 1996, 30(增): 76-80
- [ 6 ] 黄迅, 韩宝华, 顾国维. 理论等温方程式在  $\text{CS}_2$ -ACF 静态吸附体系中的应用[ J]. 上海环境科学, 1992, 11(4): 17-21
- [ 7 ] 叶振华. 化工吸附分离过程[ M ]. 北京: 中国化石出版社, 1992: 7-8
- [ 8 ] 《化学工业手册》编辑委员会. 化学工业手册第 17 篇[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1985
- [ 9 ] 黄迅, 韩宝华, 顾国维. 活性炭纤维对  $\text{CS}_2$  蒸汽的静态吸附研究[ J]. 离子交换与吸附, 1991, 7(3): 195-201
- [ 10 ] 策義人, 徐德恒, 肖衍繁, 等. 高分子表面的基础和应用[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 278-281
- [ 11 ] 方海军, 贾金平. 废水中二硫化碳的快速分析[ J]. 环境科学, 1996, 17(5): 68-71

## ADSORPTION BEHAVIOR AND ANALYSIS METHOD OF $\text{CS}_2$ ON ACTIVE CARBONS AND ACTIVE CARBON FIBER

JIA Jingping<sup>1</sup> LI Kan<sup>1</sup> FANG Haixun<sup>2</sup> HUANG Deyin<sup>2</sup> XUXiangming<sup>2</sup>

(1 School of Environmental Science and Engineering Shanghai Jiao Tong University Shanghai 200240 China)

2 School of Chemistry and Chemical Engineering Shanghai Jiao Tong University Shanghai 200240 China)

### ABSTRACT

The adsorption of  $\text{CS}_2$  in water on active carbon fiber (ACF) has been studied. By comparison with granular active carbon (GAC) and powdered active carbon (PAC), ACF possesses great advantages and excellent adsorption capacities. The adsorptive capacity of ACF is greater and its adsorptive efficiency for  $\text{CS}_2$  is higher especially with low-concentration  $\text{CS}_2$ . The kinetic curves of ACF, GAC and PAC adsorption for  $\text{CS}_2$  were also investigated by while equilibrium concentration method. The results showed that Langmuir and Freundlich equations did not fit the curve well in the wide concentration range. However the B. E. T. -3 equation fit the curve well suggesting the adsorption was a multi-layer process. Though B. E. T. -3 is more complicated than the other two equations with the popular use of computers today it should be used applied more frequently to the research of adsorption behavior and adsorption mechanics.

**Keywords** active carbon fiber  $\text{CS}_2$ , B. E. T. -3