

表面酸碱 2 步改性对活性炭吸附 Cr(VI) 的影响

刘守新^{1,2}, 陈孝云¹, 陈曦¹, 孙承林²

(1. 东北林业大学教育部生物质材料重点实验室, 哈尔滨 150040; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要:研究了酸碱 2 步改性对活性炭吸附水相中 Cr(VI) 的影响. 将活性炭 (AC_0) 在 HNO_3 溶液中氧化 (AC_1), 然后在 NaOH 和 NaCl 的混合液中处理 (AC_2). 分别采用平衡和连续吸附试验, 测试 Cr(VI) 的吸附特征. 以 Boehm 滴定法定量检测活性炭表面酸性官能团数量, 结合元素分析结果定量表征活性炭的表面含氧官能团变化; 以低温液氮 ($N_2/77K$) 吸附法分析活性炭的比表面积和孔径结构. 结果表明: 活性炭经 2 步改性后, 其 Cr(VI) 的吸附容量和吸附速度均显著改变. 吸附容量和吸附速度大小依次为 $AC_2 > AC_1 > AC_0$. 改性活性炭表面积下降, 表面含氧酸性官能团数量增加. HNO_3 液相氧化处理可使活性炭表面生成带正电含氧酸性官能团, 第 2 步改性后活性炭表面酸性官能团 H^+ 部分被 Na^+ 取代, 使活性炭表面酸性降低. 表面较多的含氧酸性官能团 (与 AC_0 相比) 适宜的表面 pH (与 AC_1 相比) 是 AC_2 所表现出较高 Cr(VI) 吸附容量的主要原因.

关键词: 活性炭; 改性; 酸; 碱; 吸附; 六价铬

中图分类号: X783; TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0089-05

Effect of Acid-Base Two Steps Surface Modification on the Adsorption of Cr(VI) onto Activated Carbon

LIU Shou-xin^{1,2}, CHEN Xiao-yun¹, CHEN Xi¹, SUN Cheng-lin²

(1. Key Laboratory of Biological Materials, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Effect of HNO_3 -NaOH two steps surface modification on the adsorption of Cr(VI) from aqueous solution onto activated carbon was evaluated. Activated carbon was oxidized in HNO_3 aqueous solution at first (AC_1), then treated in the mixture of NaOH and NaCl solution (AC_2). Batch equilibrium and continuous adsorption experiments were conducted to determine the adsorption characteristics. Boehm titration method, element analysis were used to characterize the surface properties. $N_2/77K$ adsorption isotherm method was used to characterize the pore structure. The results reveal that adsorption capacity and adsorption rate increase significantly, which in the following order: $AC_2 > AC_1 > AC_0$. Surface modification caused BET surface area decreased and the total number of surface oxygen acid groups increased. First oxidation modification in HNO_3 solution produced positive acid groups on the surface of activated carbon. Subsequent 2nd modification replaced H^+ of carbon surface groups by Na^+ , the acidity of AC_2 was decreased. The main cause of higher Cr(VI) adsorption capacity and rate for AC_2 was the more oxygen surface acid groups, and suitable solution pH provide by surface groups.

Key words: activated carbon; modification; acid; base; adsorption; hexavalent chromium

含 Cr(VI) 废水由于其本身的难降解性、高毒性和高致癌性, 其有效治理引起人们广泛关注^[1~3]. 活性炭吸附法是治理含 Cr(VI) 废水的有效途径, 但普通活性炭对 Cr(VI) 的吸附容量较低. 最近, 人们开展了大量实验以揭示氧化处理活性炭的表面化学结构与 Cr(VI) 去除效率的变化关系^[3~6]. 金属离子的吸附主要取决于活性炭的孔结构和表面化学结构, 活性炭表面的含氧官能团为金属离子的活性吸附点^[5,7,8]. 活性炭的表面化学结构主要由活性炭表面含氧官能团的数量和性质决定, 取决于炭本身的性质和其氧化历程, 可以通过化学氧化性气氛中的热处理或酸性条件下处理而改变. 氧化处理可以增加活性炭表面酸性官能团数量, 从而提高其 Cr(VI) 吸附容量^[3~7].

金属离子在活性炭表面的吸附位为活性炭表面的酸性含氧官能团, 金属离子通过取代酸性官能团上的 H^+ 而发生吸附, 因此活性炭在吸附金属离子过程中使溶液 pH 降低. 强酸性条件下, 将发生金属离子和 H^+ 的竞争吸附^[9]. 此外, 金属离子的吸附量与其水溶液中的溶解性成反比, 而碱性条件下 (金属离子反应形成金属氢氧化物或金属氧化物之前) 金属离子的溶解度随着 pH 的升高而降低^[10,11]. 因此控制液相 pH 在一定范围内对吸附有利.

本文研究了活性炭在 HNO_3 氧化改性的基础

收稿日期: 2004-11-26; 修订日期: 2005-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30400339); 黑龙江省自然科学基金项目 (C2004-29)

作者简介: 刘守新 (1972~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为活性炭、光催化净化污染物.

上,以 NaOH 和 NaCl 混合液对其进一步处理,以期在增加其表面酸性官能团数量同时,改变其表面酸性和荷电特征以制备高 Cr(VI) 吸附容量活性炭.并将活性炭 Cr(VI) 吸附容量与活性炭表面化学结构的变化相关联,阐述了活性炭 Cr(VI) 吸附容量变化机理.

1 材料与方法

1.1 改性活性炭的制备

以唐山建新活性炭厂的椰壳活性炭为原料(比表面积 $873 \text{ m}^2/\text{g}$,粒径 $2 \sim 4 \text{ mm}$).将该活性炭水洗以除去表面浮尘和杂质,在 105°C 恒温干燥 24 h ,储于干燥器中备用(标为 AC_0).将 10 g AC_0 加入到 50 mL 浓度为 7 mol/L 的硝酸溶液中, 90°C 水浴恒温振荡 12 h ,取出后 105°C 恒温干燥 24 h ,标为 AC_1 .将 AC_1 加入到体积比为 $1:1$ 的浓度为 1 mol/L NaOH 和 NaCl 的混合液中,混合液相对活性炭的用量为 20 mL/g , 30°C 水浴恒温振荡 48 h ,取出后 105°C 恒温干燥 24 h ,标为 AC_2 .采用分析纯 K_2CrO_4 (哈尔滨市化工试剂厂)和以去离子水配制的 Cr(VI) 离子溶液,其它试剂均为分析纯,溶液均采用去离子水配制.

1.2 活性炭的表征

元素分析在 Euro EA 3000 元素分析仪上进行.以高纯氦为载气,载气流速 11.3 mL/min ,燃烧气流速 80 mL/min ,炉温 1020°C .元素 O 含量采用差额法计算. Cr(VI) 浓度测量采用普析通用 TAS-986 原子吸收分光光度计上进行,检测波长 357.9 nm .活性炭 pH 值测定根据 GB/T 12496 进行,以 PHS-3C 型精密 pH 计测量 pH.比表面积测定采用 Micromeritics ASAP-2000 型吸附仪,静态吸附容量法,在 77 K 下测得活性炭对 N_2 的吸附等温线,采用 BET 法计算活性炭的比表面积.

含氧官能团的测定根据 Boehm 法^[7,12],分别加入 25 mL 浓度为 0.1 mol/L 的碱溶液 (NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3) 到装有 5.0 g 活性炭的磨口锥形瓶中, 30°C 条件下 150 次/min 恒温振荡吸附 24 h ,取上层清液以 0.1 mol/L 的 HCl 进行反滴定.以甲基橙做指示剂.其中 NaHCO_3 中和滴定羧基, Na_2CO_3 中和滴定羧基和内酯基, NaOH 中和滴定羧基,内酯基和苯酚基.从测定结果的差额即可计算出羧基、内酯基、酚羟基数量.

1.3 平衡吸附试验

分别取 200 mL 浓度为 $5 \sim 50 \text{ mg/L}$ 的 Cr(VI)

溶液和 0.2 g 活性炭放入 100 mL 锥形瓶中,于 30°C 条件下以 150 次/min 恒温振荡 48 h .吸附达到平衡后离心分离,取上层清液测量 Cr(VI) 浓度.根据 Cr(VI) 浓度变化计算活性炭的吸附量.

1.4 吸附速度试验

为评价活性炭对 Cr(VI) 的吸附速度,采用微型连续流动吸附装置测试 Cr(VI) 浓度.石英吸附柱直径 2 cm ,活性炭填充量 5.0 g ,床层高度 1.5 cm ,以蠕动泵从溶液储槽中以 20 mL/min 速度将 Cr(VI) 溶液打入吸附柱循环吸附, Cr(VI) 溶液初始浓度为 50 mg/L ,用量 1.0 L .每隔一段时间后测试 Cr(VI) 浓度.

2 结果与讨论

2.1 等温吸附试验

AC_0 、 AC_1 和 AC_2 的 Cr(VI) 吸附等温线如图 1 所示.可以看出,几种活性炭对 Cr(VI) 的吸附等温线为 I 型,吸附行为基本符合 Langmuir 模型,即主要发生单分子层化学吸附.

以 Langmuir 吸附公式(式 1)对图 1 处理结果如图 2 所示.

$$\frac{c}{q} = \frac{c}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (1)$$

式 1 中, c 、 q 分别为平衡吸附浓度与平衡吸附量, q_m 为饱和吸附量, k_L 为吸附系数.

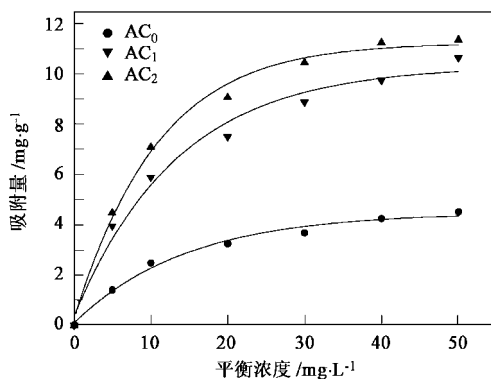


图 1 Cr(VI) 在活性炭上的吸附等温线

Fig.1 Cr(VI) adsorption isotherm on various activated carbons at temperature of 30°C

Langmuir 方程参数如表 1 所示.与 AC_0 相比, AC_1 的平衡吸附容量显著增加.活性炭对于金属离子的吸附容量与其在水中的溶解度成反比,而在碱性条件下金属离子的溶解度较小.但由图 3 可以看出,尽管 AC_0 的吸附平衡 pH 最高,但其 Cr(VI) 的

吸附容量却最小.与 AC₁ 相比,AC₂ 吸附容量更高.

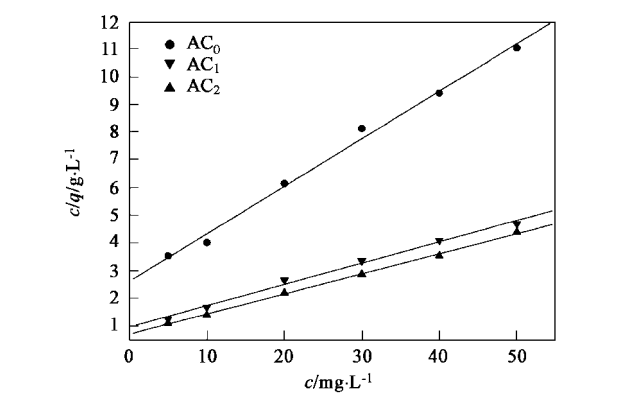


图 2 Langmuir 方程处理 Cr(VI)在活性炭上的吸附结果
Fig.2 Adsorption of Cr(VI) on various activated carbons treated by Langmuir equation

表 1 Cr(VI)在活性炭上吸附的 Langmuir 参数

吸附剂	q_m	k_L
AC ₀	7.613 8	0.034 32
AC ₁	13.745 7	0.063 0
AC ₂	13.888 9	0.099 79

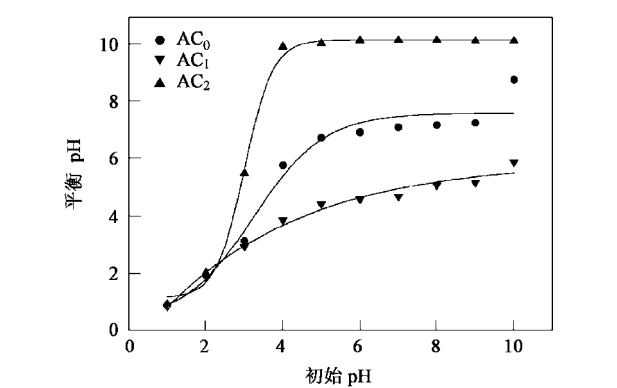


图 3 活性炭的加入对水的 pH影响
Fig.3 Effect of various activated carbons on pH variations of distilled water

2.2 改性活性炭的表面结构

改性前后活性炭 BET 比表面积测试结果为

表 3 表面改性活性炭元素分析

活性炭	$w(C) / \%$	$w(H) / \%$	$w(N) / \%$	$w(O) / \%$	$w(O) / w(C)$	$w(H) / w(C)$	$w(N) / w(C)$	$w(O) / w(H)$
AC ₀	94.615	0.598	0.455	4.332	0.045 8	0.006 3	0.004 80	7.227
AC ₁	70.748	0.930	1.734	26.588	0.375 8	0.013 1	0.024 5	29.542
AC ₂	79.220	0.523	1.259	18.998	0.239 8	0.006 6	0.015 9	36.535

$S_{BET(AC_0)} = 873 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{BET(AC_1)} = 853 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{BET(AC_2)} = 851 \text{ m}^2/\text{g}$.与 AC₀ 相比,AC₁ 比表面积下降 $20 \text{ m}^2/\text{g}$,AC₂ 与 AC₁ 比表面积基本相同.由此表明,可能因为 HNO₃ 的强氧化作用引起活性炭部分微孔孔壁塌陷形成大孔引起活性炭表面积下降.比表面积测试结果表明,在比表面积下降的情况下,活性炭吸附容量的改变可能源于活性炭表面化学性质的改变.

改性处理对活性炭表面化学官能团的影响如表 2 所示.尽管 Boehm 滴定法不能完全精确给出活性炭表面个官能团的准确数量^[5],但其所得出的半定量值仍能说明一定问题.可以看出,经 HNO₃ 氧化处理后,活性炭表面酸性官能团数量显著增加.在与 NaOH 和 NaCl 的混合液作用后,其酸性官能团数量均略有减少,但相差不大.

元素分析测试结果如表 3 所示.由 $w(O)/w(C)$ 、 $w(H)/w(C)$ 比例的变化可以看出,HNO₃ 氧化处理可显著增加活性炭表面氧元素含量,其 H 元素含量亦相应增加,从此也证明了酸性官能团羧基、和羟基数量增加的 Boehm 滴定结果.与 AC₁ 相比,AC₂ 的 $w(H)/w(C)$ 比例显著下降,基本上与 AC₀ 相当,由此表明第二步改性可使 AC₁ 表面酸性官能团上的 H⁺ 被 Na⁺ 取代.

AC₀ 和 AC₁、AC₂ 吸附容量的差异表明,活性炭的 Cr(VI) 吸附容量随活性炭表面含氧酸性官能团总数的增加而增加.但 AC₂ 和 AC₁ 的吸附量变化表明,并非活性炭表面酸性越强,其 Cr(VI) 吸附容量就越大.

表 2 改性活性炭的表面官能团 Boehm 滴定/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

活性炭	$-\text{COOH}$	$-\text{COOR}$	$-\text{OH}$	Total
AC ₀	0.25	0.6	0.45	1.3
AC ₁	1.5	4.375	8.375	14.25
AC ₂	0.75	4.125	7.375	12.25

Table 3 Elemental analysis of various activated carbons

2.3 机理分析

AC₂ 和 AC₁ 的 Cr(VI) 吸附容量差异表明 ,酸性含氧官能团对活性炭的 Cr(VI) 吸附性质起主要作用 ,但并非完全决定因素 .AC₂ 是在 AC₁ 的基础上 ,以 Na⁺ 取代 AC₁ 表面酸性官能团上的 H⁺ 而得到的 .图 3 的 pH 变化表明 ,在水相平衡条件下 ,其释放到水中的 H⁺ 数量明显不同 .释放到水中氢离子的数量变化次序为 AC₁ > AC₂ .

在不同 pH 的 Cr(VI) 溶液中加入活性炭达吸附平衡后测量平衡溶液 pH. 以初始 pH 对平衡 pH 作图 ,结果如图 4 所示 .AC₂ 和 AC₁ 的吸附平衡 pH 均低于溶液初始 pH 值 .AC₀ 由于表面含氧官能团数量极少 ,因此其吸附主要因物理吸附为主 ,而 AC₂ 和 AC₁ 则发生化学吸附 .

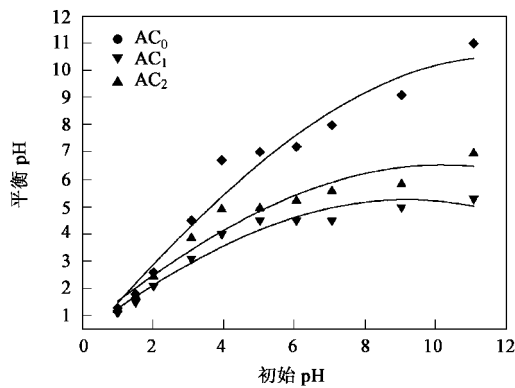
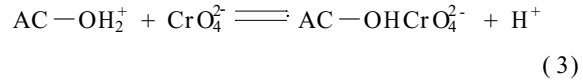
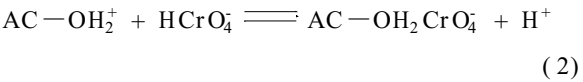


图 4 活性炭对 Cr(VI) 吸附平衡 pH 的影响
Fig. 4 Effect of various actived carbons on equilibrium pH of Cr(VI) at different pH solutions

根据表 4 所示的 Cr(VI) 水解平衡常数^[6] : HCrO₄⁻ 和 CrO₄²⁻ 为 Cr(VI) 的主要存在形式 . HCrO₄⁻ 和 CrO₄²⁻ 为在活性炭表面的吸附主要通过式(2) ,式(3)进行^[6] .



由式(2) ,式(3) 可以看出 ,金属离子在改性活性炭的表面主要通过离子交换机制进行^[6] .即吸附位 (表面含氧官能团) 上的氢离子被金属离子取代 ,溶液的 pH 随吸附进行而降低 .表面官能团的数量是 Cr(VI) 吸附的先决条件 ,在以 HNO₃ 对活性炭的液相氧化处理过程中 ,活性炭 AC₁ 表面生成含氧酸性官能团 -COOH 、-OH 、-COOR ,这些官能团可与

溶液中的 H⁺ 作用而转变为 -COOH²⁺ , -OH²⁺ , -C-OH⁺ 等多种正离子 ,这种正离子数量越多 ,Cr(VI) 的吸附就越强烈 .由此不难看出 AC₁ 、AC₂ 较 AC₀ 的 Cr(VI) 吸附量高出很多的原因 .但由于上述 2 个反应是可逆的 ,随着反应的进行 ,pH 逐渐降低 ,吸附逐渐向逆反应进行 .因此 HNO₃ 的强氧化作用尽管能增加活性炭表面含氧官能团 ,但同时活性炭表面酸性亦显著增强 .将 AC₁ 在 NaOH 和 NaCl 的混合液中处理 (AC₂) ,活性炭表面酸性官能团 H⁺ 部分被 Na⁺ 取代 ,表面酸性降低 .结合 Boehm 滴定分析结果 ,比较 AC₂ 和 AC₁ 表面含氧官能团数量 ,AC₂ 和 AC₁ 大致相当 .因此 ,造成 AC₁ 和 AC₂ 的 Cr(VI) 吸附量差异的原因应在于其表面酸性 .

表 4 Cr(VI) 的水解平衡常数		
Table 4 Equilibrium constants for Cr(VI) hydrolysis reaction		
Equilibria	lg K	
$H_2CrO_4(aq) \rightleftharpoons HCrO_4^- + H^+$	0.382	
$HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+$	-6.6145	
$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	1.706	

因此 ,AC₂ 所表现出较高 Cr(VI) 吸附容量的主要原因可归纳为 :表面较多的含氧酸性官能团 (与 AC₀ 相比) 和适宜的表面 pH (与 AC₁ 相比) .

2.4 吸附速度试验

溶液中 Cr(VI) 的浓度随时间变化结果如图 5 所示 .可以看出 ,AC₂ 不仅表现出了很高的吸附容量 ,且表现出很高的吸附速度 .吸附速度的变化趋势图吸附容量的变化趋势一致 ,即 AC₂ > AC₁ > AC₀ .

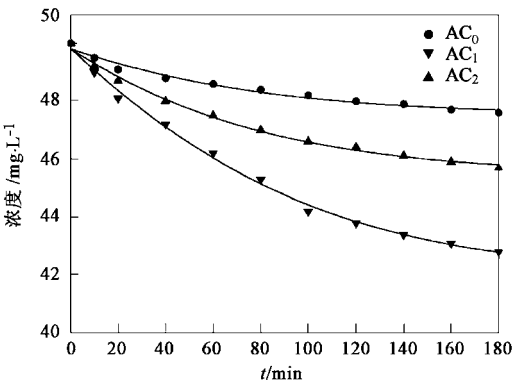


图 5 活性炭改性对 Cr(VI) 的吸附速度影响
Fig. 5 Effect of surface modification on continuous adsorption performance of various activated carbons

3 结论

(1) 与未处理活性炭相比,活性炭经 2 步改性后,其 Cr(VI) 的吸附容量和吸附速度均显著改变,其顺序为 $AC_2 > AC_1 > AC_0$. 改性活性炭表面积下降,表面含氧酸性含氧官能团数量增加. HNO_3 液相氧化处理可使活性炭表面生成带正电含氧酸性官能团,第 2 步改性后活性炭表面酸性官能团 H^+ 部分被 Na^+ 取代,表面酸性降低. 表面较多的含氧酸性官能团(与 AC_0 相比)和适宜的表面 pH(与 AC_1 相比)是 AC_2 所表现出较高 Cr(VI) 吸附容量的主要原因.

(2) 表面酸碱 2 步改性法操作简单,改性条件温和,是制备 Cr(VI) 污水吸附治理高效活性炭吸附剂的有效途径.

参考文献:

- [1] 刘守新,孙承林. 金属离子的光催化去除研究进展 [J]. 化学通报, 2004, **67**(12), 898 ~ 903.
- [2] 刘守新,孙承林. Ag 担载提高 TiO_2 对 Cr(VI) 的光催化还原活性机理 [J]. 物理化学学报, 2004, **20** (4): 355 ~ 359.
- [3] Li H L, Lee C W, Gullett B K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption [J]. Fuel, 2003, **82**: 451 ~ 457.
- [4] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, *et al.* Modification of the surface chemistry of activated carbons [J]. Carbon, 1999, **37**: 1379 ~ 1389.
- [5] Park S J, Park B J, Ryu S K. Electrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr(VI) adsorption [J]. Carbon, 1999, **37**: 1223 ~ 1226.
- [6] Park S J, Jang Y S. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI) [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, **249**: 458 ~ 463.
- [7] Valdes H, Sanchez M, Rivera J, *et al.* Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon [J]. Langmuir, 2002, **18** (6): 2111 ~ 2116.
- [8] 范延臻,王宝贞. 活性炭表面化学 [J]. 煤炭转化, 2000, **23** (4): 26 ~ 30.
- [9] Aggarwal D, Goyal M, Bansal R C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution [J]. Carbon, 1999, **37**: 1989 ~ 1997.
- [10] Das D D, Mahapatra R, Pradhan J, *et al.* Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, **232**: 235 ~ 240.
- [11] Babel S, Kurniawan T A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents [J]. Chemosphere, 2004, **54**: 951 ~ 96.
- [12] Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-García M A, *et al.* Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions [J]. Carbon, 2003, **41**: 323 ~ 330.