

活性炭孔结构和表面化学性质对吸附硝基苯的影响

刘守新, 陈曦, 张显权

(东北林业大学生物材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要:通过对活性炭 HNO_3 氧化及随后的 N_2 气氛中热处理, 研究了活性炭性质对其吸附硝基苯性能的影响. 以低温液氮 ($\text{N}_2/77\text{K}$) 吸附测定活性炭的比表面积和孔容、孔径分布, 以 SEM 观测活性炭表面形貌, 以 Boehm 滴定、FTIR、零电荷点 pH_{PZC} 测定及元素分析定量表征活性炭表面含氧官能团变化. 结果表明, HNO_3 氧化可以显著改变活性炭表面化学性质, 增加活性炭表面酸性含氧官能团数量, 对活性炭孔隙结构影响不大. 随后 N_2 气氛中热处理可以造成活性炭表面酸性含氧官能团分解, 外表面积增大, 微孔烧蚀为中孔. 硝基苯在活性炭上的吸附基本符合 Langmuir 方程. 改性后活性炭对硝基苯的吸附容量明显改变, $\text{AC}_{\text{NO-T}}$ 、 AC_{raw} 、 AC_{NO} 吸附容量分别为 1 011.31、483.09、321.54 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 较大的外表面积、适宜数量的中孔以及较少的酸性含氧官能团是 $\text{AC}_{\text{NO-T}}$ 对硝基苯表现出较高吸附容量的主要原因.

关键词: 活性炭; HNO_3 氧化; 热处理; 硝基苯; 吸附

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1192-05

Influence of Surface Chemical Properties and Pore Structure Characteristics of Activated Carbon on the Adsorption of Nitrobenzene from Aqueous Solution

LIU Shou-xin, CHEN Xi, ZHANG Xian-quan

(Key Laboratory of Biological Materials, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Commercial activated carbon was treated by HNO_3 oxidation and then subsequently heat treated under N_2 atmosphere. Effect of surface chemical properties and pore structure on the adsorption performance of nitrobenzene was investigated. $\text{N}_2/77\text{K}$ adsorption isotherm and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the pore structure and surface morphology of carbon. Boehm titration, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the point of zero charge (pH_{PZC}) measurement and elemental analysis were used to characterize the surface properties. The results reveal that HNO_3 oxidation can modify the surface chemical properties, increase the number of acidic surface oxygen-containing groups and has trivial effect on the pore structure of carbon. Further heat treatment can cause the decomposition of surface oxygen-containing groups, and increase the external surface area and the number of mesopores. Adsorption capacity of nitrobenzene on $\text{AC}_{\text{NO-T}}$, AC_{raw} and AC_{NO} was 1 011.31, 483.09 and 321.54 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Larger external surface area and the number of meso-pores, together with the less acid surface oxygen-containing groups were the main reason for the larger adsorption capacity $\text{AC}_{\text{NO-T}}$.

Key words: activated carbon; HNO_3 oxidation; heat treatment; nitrobenzene; adsorption

活性炭吸附是环境污染控制与修复的主要手段之一, 被广泛用于污水处理、饮用水深度净化、脱硫脱硝、室内空气净化等领域. 对于固定吸附体系, 活性炭的吸附容量和吸附速度主要取决于其孔径结构和表面化学性质. 与气相环境不同, 液相条件下活性炭对有机物的吸附机理较为复杂^[1].

芳香族化合物作为主要化工原料, 应用广泛, 大多可在环境中长期残留和积累, 生物降解性差, 有致癌、致畸、致突变等作用, 很大一部分为 EPA 优先控制污染物. 因此, 阐明芳香族化合物在活性炭上的吸附机制, 对于实现活性炭定向制备, 针对特定用途研制高效专用活性炭具有重要意义^[2~4]. 关于芳香族化合物在活性炭的表面吸附机制, 以苯酚研究最多, 但结论不一^[3, 4].

硝基苯是一类高毒性芳香族化合物, 如何减

轻和消除这类化合物对环境的污染, 日益引起人们的关注^[2, 3, 5]. 2005 年吉化爆炸所引起的松花江水污染事件, 使水体中硝基苯的高效去除倍受关注.

本研究通过对商品活性炭 HNO_3 氧化增加活性炭表面含氧官能团, 然后在 N_2 气氛中对活性炭进行热处理, 脱除其表面官能团并改变其孔隙结构. 结合比表面积、孔容孔径、表面含氧官能团、FTIR、SEM、零电荷点 pH_{PZC} 及元素分析结果, 分析了活性炭孔结构和表面性质对其吸附硝基苯性能的影响, 以期揭示硝基苯在活性炭表面的吸附机制.

收稿日期: 2007-05-28; 修订日期: 2007-07-09

基金项目: 黑龙江省科技攻关项目 (GB06B501-3-2); 教育部新世纪优秀人才计划项目; 教育部博士点基金项目 (20050225006)

作者简介: 刘守新 (1972~), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为活性炭、光催化净化污染物, E-mail: liushouxin@126.com

1 材料与方法

1.1 活性炭改性

以唐山建新活性炭厂的椰壳活性炭为原料(比表面积为 $999.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 粒径 $3\sim7\text{ mm}$).将活性炭水洗以除去表面浮尘和杂质, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 24 h , 储于干燥器中备用(标为 AC_{raw}).将 40 g AC_0 加入到 200 mL 浓度为 $7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液中, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温振荡 12 h , 取出后水洗至中性, 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 24 h (标为 AC_{NO}), 储于干燥器中备用.将 AC_{NO} 于 N_2 保护下由室温以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温热处理 9 h , N_2 流速 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 所得样品标为 $\text{AC}_{\text{NO-T}}$.

采用分析纯硝基苯(天津化学试剂有限公司)、去离子水配制溶液.其它试剂均为分析纯.

1.2 实验表征

元素分析在 EA300 型元素分析仪(意大利 EURO 公司生产)上进行, 以高纯氮为载体, 元素 O 含量采用差额法计算. 活性炭灰分测试根据 GB/T 12496.11-90 进行. 比表面积及孔容孔径的测试在 ASAP 2000M 上进行. 采用 BET 方程计算比表面积, t 值法计算外表面积和孔容积, 密度函数理论(DFT)计算样品的孔径分布. FTIR 测试在美国尼力高公司生产的 MANGNA560 型傅立叶变换红外光谱仪上进行, 采用 KBr 压片法. 利用 QUATA200 扫描电镜观察活性炭表面形貌.

含氧官能团的测定根据 Boehm 法^[6], 分别加入 50 mL 浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碱溶液(NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH)于装有 1.0 g 活性炭的磨口锥形瓶中, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡吸附 48 h , 取上层清液以 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 中和羧基、内酯基和酚羟基. 从测定结果的差额即可计算出羧基、内酯基和酚羟基数量. 总碱性官能团数量以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 进行滴定, 上层清液以 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 反滴定.

零电荷点的测定根据质量滴定法^[7].

1.3 平衡吸附试验

分别取 200 mL 浓度为 $0.1\sim1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝基苯溶液和 0.2 g 活性炭放入 250 mL 锥形瓶中, 于 SHZ-82 水浴恒温振荡器中 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, $140\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 48 h . 吸附达平衡后取清液于 TU-1900 型紫外-可见

分光光度计(北京谱析仪器有限公司)上测定硝基苯(268.50 nm)吸光度, 依据朗伯-比尔定律计算硝基苯浓度, 根据硝基苯浓度变化计算活性炭吸附量.

2 结果与讨论

2.1 等温吸附试验

AC_{raw} 、 AC_{NO} 、 $\text{AC}_{\text{NO-T}}$ 对硝基苯的吸附 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下等温线如图 1 所示. HNO_3 氧化导致活性炭硝基苯吸附容量下降. 未经热处理活性炭 AC_{raw} 、 AC_{NO} 对硝基苯的吸附等温线为 L 型, 在相对较低浓度下活性炭吸附容量随溶液浓度增加而增加, 在硝基苯浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时机基本上达到饱和. 继续增加溶液浓度, 硝基苯吸附量基本不变. 由此表明, 硝基苯在 AC_{raw} 、 AC_{NO} 上发生单分子层吸附, 即微孔填充或化学吸附. 经 N_2 气氛中热处理后, 其对硝基苯的吸附容量增加, 吸附等温线由 L_2 型向 L_1 型逐渐转变^[3, 6, 8]. 随着溶液浓度增加, $\text{AC}_{\text{NO-T}}$ 能够继续吸附硝基苯. 由此表明, 硝基苯在活性炭上可能发生了多分子层吸附, 即热处理改性活性炭存在较多的中孔.

采用 Langmuir 方程对图 1 结果进行拟合, 方程参数如表 1 所示. AC_{raw} 、 AC_{NO} 、 $\text{AC}_{\text{NO-T}}$ 对硝基苯的平衡吸附容量依次为 483.09 、 321.54 、 $1\,011.31\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

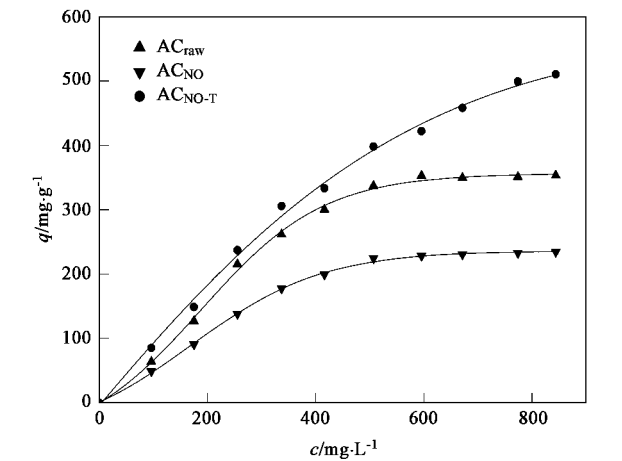


图1 硝基苯在活性炭上的吸附等温线(25 °C)
Fig.1 Adsorption isotherm of nitrobenzene on activated carbons at 25 °C

表1 硝基苯在活性炭上吸附的 Langmuir 参数			
Table 1 Langmuir parameters of nitrobenzene adsorption on activated carbons			
吸附剂	饱和吸附量 $q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	吸附系数 $k_L(\times 10^{-3})$	相关系数 R
AC_{raw}	483.09	3.700 8	0.983 8
AC_{NO}	321.54	3.623 1	0.983 1
$\text{AC}_{\text{NO-T}}$	1 011.31	1.122 8	0.992 3

根据相关系数 R 值可以看出, AC_{raw} 、 AC_{NO} 、 $AC_{\text{NO-T}}$ 对硝基苯的吸附基本符合 Langmuir 方程.

2.2 活性炭的孔隙结构

图 2 为改性前后活性炭的液氮吸附等温线, 比表面积及孔容等数据如表 2.

因为 HNO_3 的强氧化性可破坏活性炭本身的微孔结构^[6, 9], 部分微孔孔壁塌陷形成过渡孔, 与 AC_{raw} 相比, AC_{NO} 比表面积和外表面积分别下降 7.3% 及 8.1%; 但 AC_{NO} 对硝基苯的吸附容量却下降了 33.6%. 由此表明, 表面化学结构对硝基苯的吸附具有显著影响. 经热处理后, $AC_{\text{NO-T}}$ 的比表面积与 AC_{NO} 基本相当, 外表面积比 AC_{NO} 增加 19.2%, 硝基苯吸附容量却增加了 215.0%. 图 3 的活性炭的孔径分布分析结果进一步表明, HNO_3 氧化对于 AC_{NO} 孔径结构影响不大, AC_{raw} 和 AC_{NO} 最可几孔径分别为 1.85 和 1.88 nm. 而 AC_{NO} 经热处理后, 活性炭由微孔结构向中孔结构转变, 其最可几孔径为 3.75 nm. 根据尺寸排斥效应, 有机分子只能进入到孔径大于其分子直径的孔隙中^[3]. 研究表明, 活性炭对有机分子的吸附容量并不与活性炭的比表面积成正比关系, 而是与有机分子所能到达的吸附位数量成正比^[2, 6-9].

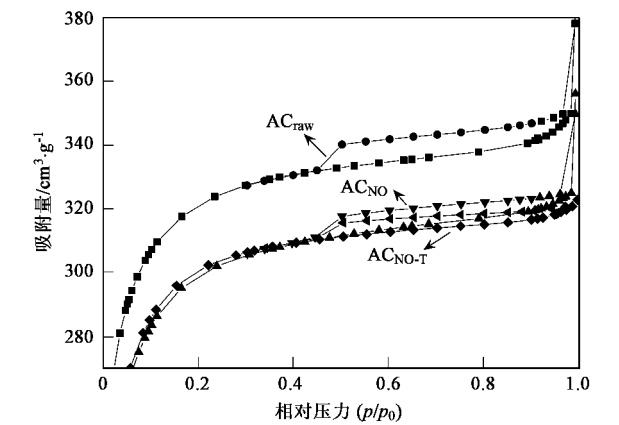


图 2 活性炭的液氮吸附等温线

Fig. 2 Adsorption and desorption isotherm of $\text{N}_2/77\text{ K}$ on activated carbons

活性炭的扫描电镜测试结果如图 4 所示. 可以看出, HNO_3 氧化对于活性炭表面形貌影响不大, 但原炭表面小颗粒可以有效去除. 进一步热处理可使炭进一步活化, 炭边缘烧蚀. 放大倍数较高的 SEM 图可以看出, $AC_{\text{NO-T}}$ 表面孔径增大. 由此也可推测, 活性炭内部势必发生微孔孔壁的烧蚀塌陷而成为中孔.

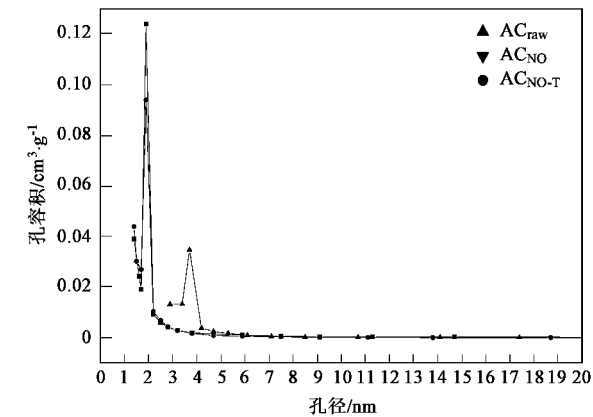


图 3 改性前后活性炭的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of activated carbons

表 2 活性炭的物理化学特征

Table 2 Physico-chemical characteristics of activated carbons			
指标	AC_{raw}	AC_{NO}	$AC_{\text{NO-T}}$
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	999.6	923	926
微孔面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	692.5	641.49	590.94
外比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	307.1	281.81	335.20
总孔容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.59	0.50	0.55
微孔容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.36	0.34	0.31
平均孔径/nm	2.38	2.16	2.37
元素分析			
C/%	92.36	69.01	91.15
H/%	0.95	1.04	0.70
N/%	1.88	2.13	2.08
O/%	1.34	25.49	3.7
灰份/%	3.47	2.33	2.37
Boehm 滴定			
羧基	—	0.78	—
内酯基	0.17	0.64	0.18
酚羟基	0.07	0.29	0.13
酸性官能团总数	0.24	1.70	0.31
碱性官能团总数	0.19	—	0.16
零点电位 (pH_{PZC})	10.42	2.01	10.01

硝基苯分子为三叶草或环状结构, 与苯分子结构一致. STM 图像上硝基苯分子的高度为 $(0.14 \pm 0.01) \text{ nm}$, 环状结构的直径为 $(0.33 \pm 0.02) \text{ nm}$ ^[2]. $AC_{\text{NO-T}}$ 较大的外表面积和适宜数量的中孔有利于硝基苯分子扩散至吸附位^[2, 3, 10]. 这可能为 $AC_{\text{NO-T}}$ 对硝基苯表现出较高吸附容量的原因之一.

2.3 活性炭的表面化学结构

元素分析测试的结果如表 2 所示. HNO_3 氧化处理可显著增加活性炭表面 O 元素含量, 其 H 元素含量亦相应增加, 而经热处理后 O 元素含量降低.

改性处理对活性炭表面化学官能团的影响如表 2 所示. 虽然 Boehm 滴定法不能完全精确给出活性

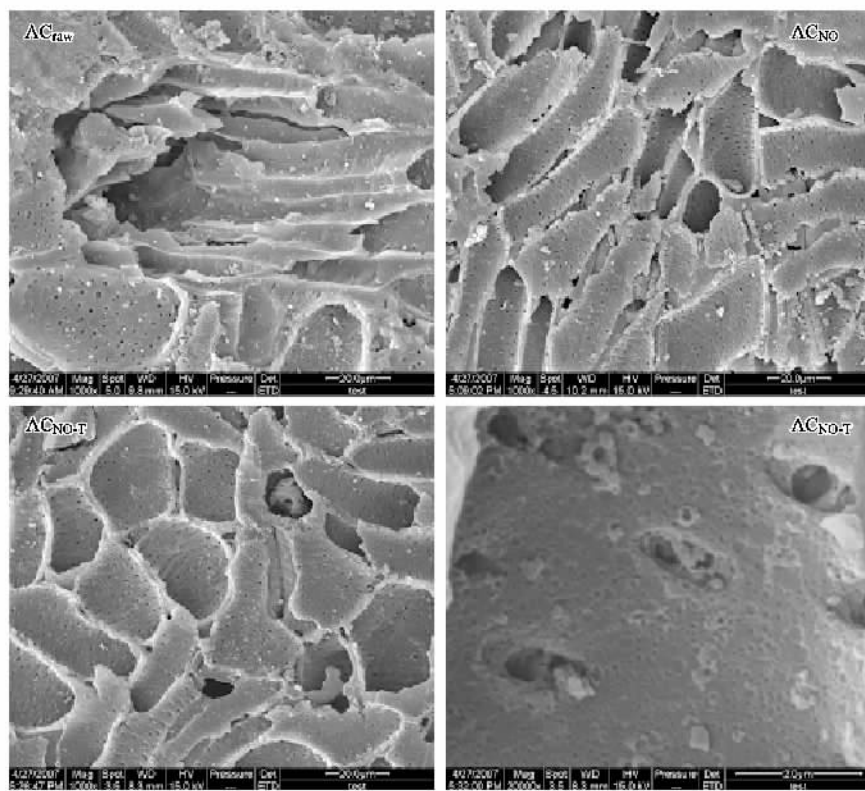


图 4 活性炭的 SEM 图

Fig.4 SEM pictures of activated carbons

炭表面官能团的准确数量,但其所得出的半定量值可以说明活性炭表面含氧官能团的变化趋势^[6, 10].从表 2 中数据可以发现,AC_{raw}经硝酸氧化后(AC_{NO}),表面酸性含氧官能团数量尤其是一COOH 基团显著增加.随后热处理可导致表面酸性含氧官能团分解,AC_{NO-T}表面酸性含氧官能团数量显著减少.pH_{PZC}测量结果也证实了这一点.

FTIR 谱图如图 5 所示.可以看出,HNO₃ 氧化后,AC_{NO}表面1 698 ~ 1 558 cm⁻¹处羧基振动峰、3 600 ~ 3 000 cm⁻¹处羟基振动峰强度明显增大,由此也证明了活性炭表面酸性官能团的生成^[2, 9].而 N₂ 气氛中热处理后,因为酸性含氧官能团的分解,上述振动峰强度明显减弱.

2.4 机制分析

活性炭自稀溶液中对有机物的吸附主要通过静电力、色散力和氢键进行.硝基苯化学性质稳定,在强酸、碱条件下均很难电离,其在活性炭上的吸附过程中,静电力的作用可以忽略.因此,色散力在硝基苯的活性炭吸附过程中发挥重要作用^[2, 11].

活性炭表面含氧官能团数量的增加可改变活性炭表面极性并使其对水的吸附量增加,吸附水在活

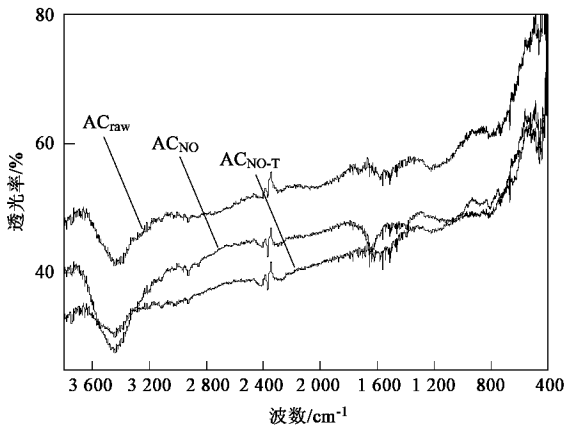


图 5 活性炭的红外谱图

Fig.5 FTIR spectrum of activated carbons

性炭孔隙内部或入口处形成簇状结构,阻碍硝基苯分子进入炭孔隙内部,降低其吸附容量;其次,含氧官能团可改变活性炭石墨层的电子云密度.由于氧的强电负性,其在活性炭的石墨结构边缘上形成的酸性官能团为吸电子基团,进而吸引活性炭石墨层上的自由 π 电子,导致活性炭表面 π 电子云密度降低,削弱与硝基苯芳环之间 π - π 色散力^[2, 3, 12],进而降低硝基苯吸附容量.

根据尺寸排斥效应,有机分子只能进入到孔径大于其分子直径的孔隙中^[4].较大的外表面积和适宜数量的中孔有利于硝基苯分子扩散至吸附位.

因此,与 AC_{raw} 相比, AC_{NO} 硝基苯吸附容量降低的主要原因在于活性炭表面过多的酸性含氧官能团.较大的外表面积、适宜数量的中孔以及较少的酸性含氧官能团是 AC_{NO-T} 对硝基苯表现出较高吸附容量的主要原因.

3 结论

HNO_3 氧化可以显著改变活性炭表面化学性质,增加活性炭表面酸性含氧官能团数量,对活性炭孔隙结构影响不大.进一步 N_2 气氛中热处理可以造成活性炭表面酸性含氧官能团分解,外表面积增大,微孔烧蚀为中孔.硝基苯在活性炭上的吸附基本符合 Langmuir 方程.改性后活性炭对硝基苯的吸附容量明显改变,吸附容量大小依次为: $AC_{NO-T} > AC_{raw} > AC_{NO}$.较大的外表面积、适宜数量的中孔以及较少的酸性含氧官能团是 AC_{NO-T} 对硝基苯表现出较高吸附容量的主要原因.

参考文献:

[1] Mattson J S, Mark H B. Activated carbon, surface chemistry and adsorption from solution [M]. New York: Marcel Dekker, 1971. 342-344.

[2] Villacanas F, Pereira M, Orfao J, *et al.* Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons [J]. Journal of Colloid and

Interface Science, 2006, **293**: 128-136.

[3] Yin C Y, Aroua M K, Ashri W M, *et al.* Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2007, **52**: 403-415.

[4] Villacañas F, Pereira M, Órfao J, *et al.* Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **293**: 128-136.

[5] 王丽敏,刘振鸿,王建刚,等. 硝基苯废水治理技术研究进展 [J]. 江苏环境科技, 2005, **18** (2): 40-42.

[6] 刘守新,陈孝云,陈曦,等. 表面酸碱 2 步改性对活性炭吸附 Cr(VI)的影响[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 89-93.

[7] Salame I I, Bandosz T J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **264**: 307-312.

[8] Rangal-Mendez J, Cannon F. Improved activated carbon by thermal treatment in methane and steam: physicochemical influences on MIB sorption capacity [J]. Carbon, 2005, **43**: 467-479.

[9] Joong S N, Schwarz J A. Effect of HNO_3 treatment on the surface acidity of activated carbons [J]. Carbon, 1990, **28**(5):675-682.

[10] Salame I I, Bandosz T J. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm and potentiometric titrations [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, **240**: 252-258.

[11] Radovic L R, Silva I F, Ume J I, *et al.* An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons [J]. Carbon, 1997, **35**: 1339-1348.

[12] Muller E, Gubbins K. Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surface [J]. Carbon, 1998, **36**(10): 1433-1438.