

改性活性炭的表面特性及其 对金属离子的吸附性能¹⁾

范延臻 王宝贞 王 琳 余 敏

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨, 150001)

摘 要

本文主要研究了改性对活性炭的表面物理化学特性和对其吸附金属离子性能的影响。研究发现, 硝酸氧化可显著增加活性炭表面酸性基团的含量, 提高活性炭的表面亲水性, 降低 pH_{pzc} 值, 并造成活性炭的结构塌陷和比表面积的减少, 因而对活性炭吸附性能产生明显影响, 可明显提高对 Pb^{2+} 等金属离子的吸附容量。

关键词: 活性炭, 改性, 硝酸, 官能团, 吸附。

有机物分子与活性炭表面间的化学作用有可能相当显著, 甚至超过物理作用。这种相互作用是三个因子的函数^[1]: (1) 目标分子的分子结构; (2) 活性炭的表面化学; (3) 溶液化学。活性炭表面的官能团对其吸附特性产生重大影响, 因此, 研究活性炭的表面特性(酸碱性、亲水性等)对不同物质吸附性能的影响, 并根据吸附质的不同对活性炭进行相应的改性有着重要意义。目前, 对活性炭的表面改性主要集中在通过氧化提高表面酸性上, 特别是通过 HNO_3 的氧化^[2]。

活性炭不仅可以通过吸附作用去除水中的有机物, 而且可以通过多种机理去除水中的重金属等无机污染物^[3,4]。比如, 活性炭通过催化氧化和物理吸附或截留, 能有效地去除铁和放射性碘; 通过催化还原能有效地去除汞和游离氯, 在酸性介质中还能将六价铬催化还原为三价铬^[5], 通过活性炭表面上的含硫基团对汞离子的螯合吸附, 以及从活性炭中解离于水中的硫离子形成难溶的硫化汞沉淀, 或形成硫化汞络合阴离子 $[HgS_2]^-$, 并被活性炭吸附等途径, 能有效地去除汞^[6]。

为了研究活性炭表面改性对重金属吸附性能的影响, 本文以 Pb^{2+} 为例, 对各种活性炭去除水中重金属的性能与机理进行探讨, 并研究水中 Ca^{2+} 的存在对活性炭吸附重金属的影响。

1 实验部分

1.1 表面改性方法

1) 国家九五攻关课题: 96-909-03-03-02, 活性炭的表面改性 I。

称取 ICT 14×40 型活性炭各 20g, 分别加入 100ml 浓度为 $1.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $3.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $7.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $13.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 HNO_3 , 在 20°C 下振荡反应 4h. 然后用砂芯漏斗抽洗, 去除大部分剩余的硝酸. 最后用索氏提取器循环萃取 12h 以上, 将活性炭洗至中性, 在烘箱中 105°C 下烘干, 置于干燥器中备用. 标示为 ICTm-1, ICTm-2, ICTm-3 和 ICTm-4.

称取 ICT 14×40 型活性炭 40g, 加入 150ml 浓硝酸 ($13.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 在电炉上回流 1h, 然后用砂芯漏斗抽洗, 置于干燥器中备用. 标示为 ICTm-5.

称取 20g 改性活性炭 ICTm-5, 用浓氨水浸泡 4h 以上, 湿法填装到自制的全玻璃反应器中, 然后置于气相色谱仪 (SQ203) 的恒温箱中, 在氮气保护下 230°C 反应 2h, 索氏提取器循环萃取 2h 以上, 将活性炭洗至中性, 在烘箱中 105°C 下烘干, 置于干燥器中备用. 标示为 ICTm-6.

1.2 分析方法

(1) Boehm 滴定法测定表面官能团 采用经加热煮沸去除 CO_2 的蒸馏水配制 $0.05\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , HCl 溶液. 于 100ml 细口瓶中加入上述溶液各 50.0ml, 用高纯氮吹脱进一步脱除 CO_2 , 然后加入经去离子水洗至中性并干燥的活性炭 1.00g, 采用带有聚四氟乙烯隔膜的橡胶塞密封. 在摇床中 25°C 下振荡 48h. 过滤, 用移液管移取滤液 10.00ml, 加入过量的 HCl 溶液, 加热煮沸脱除 CO_2 后, 以酚酞为指示剂, 采用 NaOH 溶液反滴. 假定 NaHCO_3 仅中和炭表面的羧基, Na_2CO_3 可中和炭表面的羧基和内酯基, 而 NaOH 可中和炭表面的羧基、内酯基和酚羟基, HCl 可中和炭表面的碱性基团. 根据碱消耗量的不同, 可以计算出相应官能团的量.

(2) pH_{PZC} 的测定 质量滴定法^[7]是指在一定离子强度 (如 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaCl}$) 的水溶液中不断加入一定量的活性炭直至 pH 值不变为止, 这一 pH 值即为 pH_{PZC} . 不同的初始 pH 值对测定结果有影响, 越接近于 pH_{PZC} 结果越准确. 因此, 我们采用两步法在较少的工作量下提高测定的准确性. 方法如下: 首先在 $\text{pH}=7$ 下测定 pH_{PZC} , 将 2g 经去离子水洗至中性并干燥的活性炭置于 100ml 细口瓶中, 并加入 pH 值为 7 的 $0.05\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaNO}_3$ 溶液 50.0ml, 用高纯氮吹脱进一步脱除 CO_2 , 采用带有聚四氟乙烯隔膜的橡胶塞密封后, 在摇床中 25°C 下振荡 48h 后测定 pH 值, 该 pH 值即为 pH_{PZC0} ; 然后以 pH_{PZC0} 为初始 pH 值, 活性炭用量分别为 0.05g, 0.25g, 0.5g, 1.0g, 2.5g, 5g, 如上法振荡 48h 后, 测定 pH 值, 确定 pH_{PZC} .

(3) 比表面积测定 采用 BET 法测定活性炭的比表面积, 所用仪器为美国 QUANTACHROME 公司的 QUANTSORN 比表面积分析仪. 取活性炭约 50mg, 先在 105°C 下烘干过夜, 并在氮气保护下 300°C 进一步脱气 2h 后, 于液氮浴中 (77K) 测定氮气的吸附等温线, 采用 BET 公式计算活性炭的比表面积. 假定氮气分压为 0—0.01, 0.01—0.40 和 0.40—0.95, 分别对用活性炭的一级微孔、二级微孔和中孔, 并假定氮气的摩尔体积为 $35\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 将氮气的吸附量转化为孔体积来确定活性炭的孔径分布^[8].

1.3 实验方法

(1) Ca^{2+} 的吸附 在含 50ml $1.00\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 ($\text{pH}\approx 7$) 的细口瓶中, 加活性炭 0.100g, 置于恒温摇床中振荡过夜. 过滤, 取滤液 40ml, 用 $0.02\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 EDTA 溶液滴定, 计算平衡的 Ca^{2+} 浓度.

(2) Pb^{2+} 的吸附 在含 50ml $18.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液($\text{pH}=2$) 的细口瓶中, 加入活性炭 0.100g, 置于恒温摇床中振荡过夜. 过滤, 用原子吸收法测定 Pb^{2+} 的浓度(PE-703 型原子吸收分光光度计).

(3) Pb^{2+} 的吸附等温线 用蒸馏水配制含不同浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液($\text{pH}=2$), 在含 50ml 该溶液的细口瓶中加入 0.100g 活性炭(ICTm-5 和 ICT14 $\times$ 40), 置于恒温摇床中振荡过夜, 过滤, 用原子吸收法测定 Pb^{2+} 的浓度.

用硬度为 $120\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (以 CaCO_3 计) 自来水配置不同浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液($\text{pH}=2$), 在含 50ml 该溶液的细口瓶中加入 0.100g 活性炭 (ICTm-5), 并置于恒温摇床中振荡过夜. 过滤后用原子吸收法测定 Pb^{2+} 的浓度. 研究实际水样中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等其它离子的存在对活性炭吸附 Pb^{2+} 的影响.

2 结果与讨论

2.1 表面改性对物理化学性质的影响

采用 Boehm 滴定法测定的各活性炭的表面官能团、质量滴定法测定的 pH_{PZC} 等化学参数, 以及活性炭的比表面积、碘值、亚甲蓝值等物理参数见表 1. 图 1 为质量滴定法测定 pH_{PZC} 的示例.

表 1 活性炭的物理化学参数

Table 1 Physical and chemical parameters of activated carbons

炭型	炭号	羧基 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	内酯基 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	酚羟基 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	碱性基团 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	pH_{PZC}	比表面积 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	碘值 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝值 ($\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$)
1 煤质炭	ICTm-1	0.14	0.11	0.18	0.23	6.85	805	—	—
2 煤质炭	ICTm-2	0.15	0.12	0.22	0.26	6.75	777	—	—
3 煤质炭	ICTm-3	0.17	0.13	0.31	0.22	6.60	751	—	—
4 煤质炭	ICTm-4	0.20	0.18	0.35	0.18	5.94	735	—	—
5 煤质炭	ICTm-5	1.51	0.16	0.33	0.13	2.35	546	—	—
6 煤质炭	ICTm-6	0.44	0.28	0.50	0.31	4.87	603	—	—
7 果壳炭	GH16	0.03	0.02	0.09	0.93	9.53	939	930	150
8 果壳炭	GH11	0.04	0.04	0.14	0.55	9.56	1006	1125	194
9 果壳炭	GAC3	0.03	0.05	0.12	0.66	9.14	1424	1104	213
10 煤质炭	ICT14 $\times$ 40	0.06	0.05	0.03	0.51	10.52	850	920	130
11 果壳炭	GAC5	0.08	0.09	0.13	0.39	8.98	994	847	151
12 煤质炭	ZJ15	0.04	0.04	0.19	0.45	9.11	809	805	140
13 煤质炭	GAC7	0.05	0.10	0.09	0.79	8.89	677	620	55

由表 1 可以看出, 随着硝酸氧化程度的加深, 活性炭的酸性表面官能团特别是羧基含量逐渐增加, 而碱性基团、 pH_{PZC} 和比表面积则逐渐下降, 经浓硝酸煮沸回流处理的 ICTm-5 (改性 5 $\#$ 炭) 的羧基含量显著增加, 而 pH_{PZC} 和比表面积则显著降低. ICTm-5 经氨水进一步改性后, 羧基含量显著降低, 而酚羟基等弱酸性基团和碱性基团以及 pH_{PZC} 和比表面积等有所提高. 对于比表面积、碘值和亚甲蓝值这三项物理参数, 木质炭要普遍高于煤质炭.

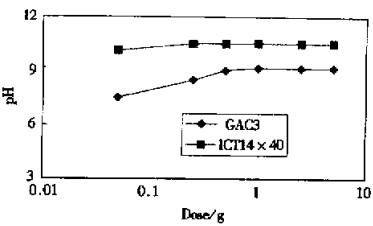


图 1 质量滴定法测定 pH_{PZC}

Fig. 1 pH_{PZC} value using mass titration

2.2 表面改性对活性炭吸附重金属性能的影响

2.2.1 对 Ca^{2+} 的吸附

无论是地面水还是地下水都存在比重金属含量大得多的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子，由于它们在化学性质上与重金属离子有相似之处，有可能对活性炭吸附重金属产生影响，因此，有必要对活性炭吸附 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子性能进行研究。

0.1g 活性炭对 50ml 初始浓度为 $1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 的吸附量对比见表 2，由表 2 可见，除了经浓硝酸深度氧化的 ICTm-5 (5[#]) 和 ICTm-6 (6[#]) 型活性炭外，其它活性炭对 Ca^{2+} 的吸附量皆较小。

ICTm-5 的表面酸性基团的浓度为 $2.0\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ (其中羧基的浓度为 $1.51\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)，这一数值已接近于普通离子交换树脂的表面官能团浓度 (常用的 732 型树脂的离子交换容量为 $4.5\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)。在平衡浓度为 $0.5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时，ICTm-5 对 Ca^{2+} 的吸附容量为 $0.25\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，这一数值也接近于普通离子交换树脂的吸附量，由此可见，经浓硝酸改性后的活性炭具备了很强的吸附金属离子的能力。

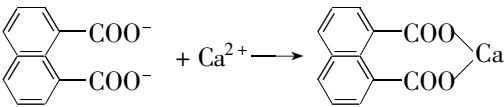
表 2 活性炭对 Ca^{2+} 的吸附量对比

Table 2 Adsorption of Ca^{2+} on activated carbon

编号 *	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
平衡浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.94	0.92	0.90	0.89	0.50	0.72	0.96	1.00	0.98	0.98	0.95	1.00	0.97
吸附量/ $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.03	0.04	0.05	0.06	0.25	0.14	0.02	0	0.01	0.01	0.03	0	0.02

* 编号同表 1，初始浓度为 $1.00\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 。

由于在中性条件下，水中的钙主要以 Ca^{2+} 的形式存在，活性炭对 Ca^{2+} 的吸附有可能主要是通过与羧基等表面基团产生络合作用，如下式所示：

<

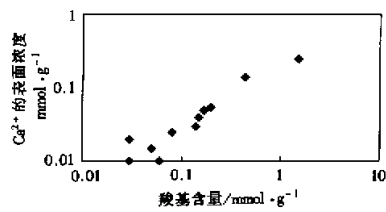


图 2 羧基含量与 Ca^{2+} 吸附量之间的关系

Fig. 2 The relationship between carboxyl content and Ca^{2+} adsorption

2.2.2 对 Pb^{2+} 的去除

在不同的 pH 值下， $\text{Pb}(\text{II})$ 的主要存在形式也不同，为了避免不同形态对活性炭吸附性能的影响，本文在酸性条件下（ $\text{pH} = 2$ ）研究活性炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除效果，此时 $\text{Pb}(\text{II})$ 主要以 Pb^{2+} 的形态存在^[10]。

各种活性炭对 Pb^{2+} 的吸附量对比结果见表 3。由表 3 可知，这种活性炭对 Pb^{2+} 的吸附量与对 Ca^{2+} 的规律相似，经浓硝酸深度氧化的 ICTm-5（5#）对 Pb^{2+} 的吸附量明显高于其它活性炭。

表 3 活性炭对 Pb^{2+} 的吸附量对比

Table 3 Comparison of adsorption of Pb^{2+} on activated carbon

编号 *	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
平衡浓度/ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	18	17.5	17.5	17	9.0	15.5	18.5	18.5	18.5	18.5

* 编号 9 为 ZJ15，其余编号同表 1，初始浓度为 $18.5 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

活性炭对 Pb^{2+} 的吸附等温线见图 3，由图 3 可知，经硝酸改性的活性炭 ICTm-5 比原炭 ICT 14×40 的吸附容量要大得多。该条件下 ICT 14×40 对 Pb^{2+} 的饱和吸附容量约为 $0.015 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，改性后的 ICTm-5 在测试的浓度范围内未达到吸附饱和，根据表面羧基浓度的计算，其饱和吸附容量可高达 $150 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，与原炭相比，对 Pb^{2+} 的饱和吸附容量提高了 10^5 倍。

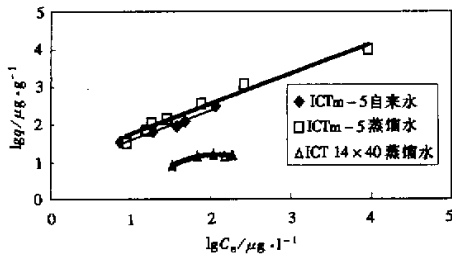


图 3 活性炭对 Pb^{2+} 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of Pb^{2+} onto activated carbon

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等其它离子的存在并未对活性炭吸附 Pb^{2+} 产生严重影响, 尽管这些离子的浓度要远高于 Pb^{2+} 的浓度 (3—4 个数量级)。这可能是由于 Pb^{2+} 的水合半径要小于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等硬度离子的水合半径而被活性炭所优先吸附。

3 结论

(1) 通过硝酸氧化可以增加活性炭表面的酸性基团的含量, 致使活性炭表面的亲水性增强, pH_{PZC} 值降低, 同时浓硝酸氧化也可导致活性炭的结构塌陷, 比表面积降低, 从而对活性炭的吸附性能产生严重影响。

(2) 硝酸氧化显著地增加了活性炭对 Pb^{2+} 的吸附容量, 水中的钙镁等硬度离子的存在对活性炭吸附 Pb^{2+} 有影响, 但影响不大。

参 考 文 献

- [1] 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. *Carbon* , 1997 , **35** (9) : 1339—1348
- [2] Tamon H, Okazaki M, Influence of Acidic Surface Oxides of Activated Carbon on Gas Adsorption Characteristics. *Carbon* , 1996 , **34** (6) : 741—746
- [3] 王宝贞, 刘学洪, 黄君礼等, 活性炭去除水污染的性能与机理. 哈尔滨建筑工程学院学报, 1981 , **33** (2) : 24—37
- [4] 王宝贞, 王琳等, 优质安全饮用水成套设备研制技术报告, 哈尔滨建筑大学, 1999
- [5] 王宝贞, 重金属废水处理技术与发展趋势. 环境科学, 1979 , (1) : 62—68
- [6] 王宝贞, 含汞废水的污染和防治. 化学通报, 1974 , (1) : 8—15
- [7] Barton S S, Evans M J B, Halliop E et al. , The Nature of the Reaction between Aqueous KOH and the Acid Surface Oxides on Porous Carbons. *Carbon* , 1997 , **35** (9) : 1361—1366
- [8] Newcombe G, Drikas M, Hayes R, Influence and Characterised NOM on Activated Carbon Adsorption : II . Effect of Pore Volume Distribution and Adsorption of 2-MIB. *Water Research* , 1997 , **31** (5) : 1065—1073
- [9] Corapcioglu M O, Huang C P, The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon. *Water Research* , 1987 , **21** (9) : 1031—1044

2000 年 8 月 4 日收到.

SURFACE CHARACTERISTICS OF MODIFIED ACTIVATED CARBONS AND ITS ADSORPTION PERFORMANCE OF HEAVY METAL IONS

Fan Yanzhen Wang Baozhen Wang Lin Yu Min

(Harbin Institute of Technology , Harbin , 150001)

ABSTRACT

The surface chemistry properties of activated carbons have significant influence on its adsorption performance. The purpose of studies on the surface modification of activated carbon lies in making clear the effect of chemical factors in order to provide the basis for carbon choosing and the direction of carbon activation and modification. The influence of surface modification on the physical and chemistry properties of activated carbons and the adsorption performance was demonstrated in this paper. The results showed that the acid surface functional groups of activated carbon increased considerably after oxidation with nitric acid. The carbon surface was structurally destroyed and became more hydrophilic with low pH_{PZC} value and low surface area. Therefore , the adsorption performance of modified carbon was seriously affected , while the adsorption capacities of heavy metal ions like Pb^{2+} increased considerably.

Keywords : activated carbon , modification , nitric acid , functional groups , adsorption.