改性活性炭对镉的吸附研究

黄 鑫,高乃云,张巧丽

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点试验室,上海 200092)

摘要:研究镉在表面氧化改性的颗粒活性炭上的吸附行为.考察离子强度、pH值、温度和镉初始浓度对吸附的影响,并进行相应的动力学与热力学计算.结果表明,实验范围内,活性炭对镉的吸附在 pH=2~7 范围内与 pH 值呈 正相关,增加离子强度对吸附有一定的阻碍作用;吸附动态曲线符合二级动力学模型;活性炭与镉之间的标准吸附 热约为 - 25.29 kJ mol⁻¹,整个温度范围内吸附是自发的放热过程.

关键词: 改性活性炭; 热力学; 镉; 动力学; 吸附; 内分泌干扰物 中图分类号: TU 991 **文献标识码**: A

文章编号: 0253 - 374X(2008)04 - 0508 - 06

Research on Cadmium Adsorption by Modified Granular Activated Carbon

HUANG Xin, GAO Naiyun, ZHANG Qiaoli

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Cadmium adsorption behaviour of modified granular activated carbon was investigated. Experiments were conducted to study the effect of parameters, such as ionic strength, pH, equilibrium time and initial cadmium concentration. The adsorption capacity of modified granular activated carbon enlarged with an increase in pH, and reduced with an increase in ionic strength. The adsorption process followed pseudo-second order rate model. Thermodynamic calculation was employed based on adsorption isotherms at different temperatures. The average change of standard adsorption heat H was - 25.29 kJ mol⁻¹. Negative H and G values indicate the adsorption process for cadmium onto the studied activated carbon is exothermic and spontaneous.

Key words: modified activated carbon; thermodynamics; cadmium; kinetics; adsorption; endocrine disrupting chemicals

2005 年,广东省北江和湖南省湘江相继出现了 有关饮用水源遭受镉污染的报道.镉(Cd())是典 型的环境重金属污染物,容易迁移进入人的食物链 而危害人类的健康^[1].世界自然基金会的《环境中 具有生殖和内分泌干扰作用的化学物质清单》将其 和铅、汞一起列为仅有的3种金属类内分泌干扰物. 美国环保局和日本环境厅也分别将镉列为疑似内分 泌干扰物^[2].饮用水水源中镉的长期低浓度效应不 可忽视.

吸附工艺处理效果稳定,价格相对较低,尤其适

收稿日期: 2006 - 08 - 24

高乃云(1950 —), 女, 教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: gaonaiyun @sina.com

基金项目:国家"八六三"高技术研究发展计划资助项目(2002AA601130)

作者简介: 黄 鑫(1980 —) ,男 ,博士生 ,主要研究方向为给水处理理论与技术 , E-mail : huangxin_ china @163.com;

509

用于大流量低浓度污染物质的去除.目前已有大量 文献报道了不同吸附剂对镉的去除^[3-5],但大多采 用生物材料与废弃物,其化学稳定性尚待检验,应用 中也多以废水处理中金属离子的回收为研究目的. 本文将某商品颗粒活性炭表面氧化改性,显著提高 了它对水中镉的吸附性能.通过对相关影响因素的 考察及吸附热力学和动力学的研究,对该改性颗粒 活性炭与镉的作用机理作初步探讨.

1 实验部分

1.1 活性炭材料的准备

实验选用某破碎颗粒活性炭(碘值为1046 mg g⁻¹,亚甲蓝值为198 mg g⁻¹,强度为93.5%),实 验表明该炭对镉基本无吸附作用.颗粒活性炭使用 前预处理以去除表面杂质,并通过化学氧化进行装 面改性,具体方法参见文献[6]:筛分活性炭 60~80 目,在三氯甲烷中浸泡4h,120 下烘箱(101AS-2,上海浦东荣丰科学仪器公司)中烘干.用经水稀释 的浓硝酸(体积比11)浸泡并在沸腾温度下加热回 流1h,置水漂洗至中性,120 下干燥8h.马弗炉 中 300 加热1h,冷却,密闭封存待用.实验中所用 试剂均为化学纯.

1.2 实验方法

称量 0.15 g 活性炭置于 250 ml 碘量瓶中,向瓶 中加入 100 ml Cd²⁺浓度为 4.5 μ mol L⁻¹的去离子 水溶液,再加入 10 ml 浓度为 1 mol L⁻¹的 KNO₃ 作 为离子支持(此时离子强度 I = 0.01 mol L⁻¹).原 液 pH 值约为 6.0.分别选取 20,25,35,42 (±0.5

)4 个温度,在恒温摇床(HYGA,江苏太仓实验 设备厂)以160 r .min⁻¹的摇速持续振荡3~4 d,直 至吸附平衡后取出部分溶液,过滤,测定镉浓度,并 计算相应吸附量.不加活性炭的空白试验表明碘量 瓶对镉的吸附作用可以忽略不计.镉的浓度用等离 子发射光谱法进行测定(Optima 2 100 DV, PE 公 司),测定波长 为 228.8 nm,线性范围为 5 μ g . L⁻¹~50 mg L⁻¹.

1.3 数据计算

吸附动力学曲线分别用一级动力学方程、二级动力学方程和粒子内扩散模型(intraparticle diffusion model)进行拟合^[7-8].

 $log(q_t - q_e) = log q_e - k_1 t/2.303$ $t/q_t = 1/v_0 + t/q_e, v_0 = k_2 q_e^2$

$$q_t = k_{\rm d} t^{1/2}$$

式中: q_t , q_e 分别为 t 时刻与平衡时吸附容量, μ mol g^{-1} ; k_1 为系数, \min^{-1} ; t 为时间, \min ; v_0 为初始吸 附速率, μ mol g^{-1} . \min^{-1} ; k_2 为系数, g, μ mol⁻¹. \min^{-1} , k_d 为系数, μ mol⁻¹.

吸附等温线采用 Langmuir 和 Freundlich 等温式,分别为

$$c_{e}/q_{e} = 1/(q_{m}b) + c_{e}/q_{m}$$

$$\lg q_{\rm e} = (1/n) \lg c_{\rm e} + \lg K_{\rm f}$$

式中: c_e 为平衡时剩余浓度; q_m 为单分子层饱和吸 附量, μ mol L⁻¹; b 为系数,L μ mol⁻¹; n 为系数; K_f 为系数, μ mol g⁻¹.

根据 Van 't Hoff 方程进行吸附热力学计算^[7]

$$G = - R T \ln K_d$$

$$\ln K_{\rm d} = H/(-RT) + S/R$$

式中: G为吸附的标准自由能改变量,kJ ·mol⁻¹; R 为气体摩尔常数; T 为绝对温度,K; K_d 为吸附热 力学平衡常数; H 为标准吸附热,kJ ·mol⁻¹; S 为 吸附的标准熵变值,J ·mol⁻¹ · K^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 pH 值对活性炭吸附镉的影响

图 1 中 2 条虚线分别表示理想溶液中 Cd^{2+} 和 Cd(OH) + i 2 2种物质与总镉的数量比例随 pH 值的 变化^[3].随 pH 值增大, Cd(OH) + 比例逐渐增多,溶 质的平均电荷密度减小.提高 pH 值也使得活性炭 表面的负电性增大.活性炭与镉之间静电引力的变 化主要看这 2 种变化哪一种占主导.图 1 中去除率在 pH = 2 ~ 7 范围内随 pH 值增大而增大;在 pH = 4 ~ 6 范围内的变化很快,曲线陡峭, pH = 4 及 pH = 6 对应的去除率分别约为 19.8%和 80%.表面氧化的 作用主要是增加活性炭表面含氧官能团的数量.有研究认为活性炭表面羧基的水解常数 pKa = 3 ~ 6, 增大 pH 值可促进羧基的水解,提高表面电负性, 增 大镉与活性炭之间的静电引力,强化活性炭的表面 官能团与镉的络合作用.

2.2 离子强度对吸附的影响

考察离子强度对活性炭吸附镉的影响. KNO₃ 离子强度 I 分别为 0. 001 ,0. 010 ,0. 100 mol L^{-1} 时 (图 2),随 KNO₃ 浓度的增加,活性炭的吸附作用逐 渐减弱. 镉初始浓度为 4.5 μ mol L^{-1} , Freundlich公 式拟合 25 3 种离子强度下的吸附曲线为









其中, R^2 为回归常数.在 I = 0.001, 0.010 mol L⁻¹ 2 种溶液中,活性炭吸附性能相差不大,且都可以用 Freundlich 公式拟合,线性良好. I = 0.100 mol L⁻¹ 时吸附性能急剧下降.离子强度对于活性炭吸附镉 有一定的阻碍作用. Youssef A M 等人在活性炭吸 附镉的试验中添加氯化钠,也得到类似结果^[9].







2.3 时间对吸附的影响

在活性炭质量浓度为 1.5 g L⁻¹, $c_0 = 55 \sim 60$ µmol L⁻¹, pH = 6.0 的条件下,4 个温度的吸附在 1 500 min(约 1 d)左右基本可以达到平衡(如图 3). 前 10 h 的吸附量占平衡吸附量的比率约为 30 %.吸 附过程较为缓慢.推测在吸附初期,孔内扩散作用控 制反应速率.





Fig. 3 Effect of sorption time on removal of cadmium at different temperatures

图 4 显示粒子内扩散模型对吸附动态曲线的拟 合情况. 由图可见,在 0~225 min 范围内,温度为 293 K和298 K的对应曲线呈线性;而 308 K和315 K2 个温度下对应曲线的线性范围更宽,约为 0~ 600 min. 随着吸附达到一定时间,粒子内扩散模型 不再适用于镉的吸附过程. 这可能由于随吸附量的 增加,空间位阻作用与炭表面的静电斥力作用增强, 使得孔内扩散阻力增加所致.



图 4 镉在活性炭上吸附的粒子内扩散模型拟合



3 种模型的拟合情况见表 1. k_d 是基于最初的 线性范围计算出的值. 从相关系数上看,一级反应方 程的拟合效果不如二级反应方程. 有文献指出,由于 一级反应需要估算平衡吸附容量 q_e 值,对于吸附较 慢的过程不能准确计算,常常只适用于吸附的初 期^[8]. 二级反应方程可较好地对反应进行拟合,相 关系数在 0.97 以上,计算出的平衡吸附容量与试验 所得相吻合. 说明活性炭吸附镉的过程主要受化学 作用所控制,而不受物质传输步骤控制^[7-8].

Tab. 1 First-order, second-order and intraparticle diffusion rate constants									
<i>T</i> / K	$k_1/(10^{-3} \min^{-1})$	R^2	$q_{ m e}$ / (µmol · g ⁻¹)	$v_0/ \ (\mu mol \ .$ g ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	$k_{\rm d}$ (µmol g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2		
293	2.46	0.906	18.83	0.044 0	0.999	1.421	0.989		
298	1.53	0.985	16.67	0.028 9	0.999	1.186	0.983		
308	1.16	0.915	12.79	0.021 2	0.974	0.237	0.995		
315	1 46	0 984	22 68	0 047 9	0 994	0 481	0 000		

表1 动力学模型拟合参数

注:内扩散模型只对线性部分进行拟合.

图 3 以及表 1 的计算都显示,温度从 273 K升 高至 315 K时,平衡吸附容量先降低再升高.在 308 K时达到最低值 12.79 µmol ·g⁻¹,315 K时达到最 高值 22.68 µmol g⁻¹. 二级动力学方程的 v₀,一级 动力学方程的 k1 和粒子内扩散模型中的 ka 都有相 似的趋势,即随温度的升高先降低再升高,这反映活 性炭吸附镉的多种机理并存.推测在以物理吸附为 主导的阶段,提高温度使平衡吸附容量降低,当温度 达到 308 K左右时,静电力与离子交换作用等物理 吸附作用减弱,温度进一步提高后化学反应增强并 占主导,使得吸附速度与容量都增大.

2.4 吸附等温线

315

如图 5 所示,同一温度下活性炭的吸附容量随 初始浓度的提高而提高,到一定程度后达到饱和吸 附量. 当浓度较低时,4条曲线相隔较近. 当浓度大 于 50 µmol L⁻¹时,在 293~315 K的温度范围内, 活性炭对镉的吸附容量先下降后上升,在308 K左

右达到谷底,然后上升,该趋势与吸附动力学曲线类 似(见图 3). 将曲线用经典的 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,结果见表 2.



$$\rho(招性灰) = 1.5 \text{ g·L}^{-1}, \text{pH} = 6.0$$

 $I = 0.010 \text{ mol·L}^{-1}$

活性炭对镉的吸附等温线 图 5

Fig. 5 Cadmium adsorption isotherms of modified granular activated carbon

Tab. 2 Freundlich equation and Langmuir equation constant Langmuir 方程拟合 Freundlich 方程拟合 T/K1/n $K_{\rm f}$ (µmol ·g⁻¹) R^2 $q_{\rm m}$ (µmol ·g⁻¹) $b/(L \mu mol^{-1})$ R^2 0.938 293 0.568 2.396 51.02 0.031 86 0.967 298 0.622 0.975 42.92 0.035 53 0.962 1 647 308 0.506 0.947 0.054 15 0.998

0.949

1.689

1.432

	表 2	Freundlich 与 Langmuir 方程的拟合参数
- h	2 Eng	

计算结果表明,实验温度范围内 1/ n 的值介于 0.1~1.0之间,说明该条件下吸附比较容易进 行^[10].Langmuir 方程拟合效果好于 Freundlich 方 程,计算出的平衡吸附容量与实际情况相近,但从表 2 可见 b 值的变化是随温度升高而升高,没有体现 出随温度升高先降后升的复杂变化.同样 K_f 与 n 也不能很好地反映整个吸附过程.由于 Langmuir 与 Freundlich 方程是由理想的气态吸附推导而得到, 与实际水溶液中的吸附不尽相同.水合镉离子在水

0.604

溶液中存在不同形式,不同形式的镉与活性炭表面 官能团有不同的作用机理.可能由于离子交换、静电 引力与表面反应等作用力共存,各种力在温度变化 时此消彼长,显现出复杂的表征,同时活性炭表面吸 附位不均一,因而很难用简单的宏观吸附模型来描 述整个吸附情况.

0.055 46

0.996

2.5 **吸附热力学**

24.51

31.06

吸附热力学的研究有助理解吸附本质.用Van t Hoff 方程的关键是平衡吸附常数 K_d 的确定,文献 中有多种计算方法.本文根据文献[7.9-10],分别用 Langmuir 与 Freundlich 方程拟合参数计算 K_d,同时 依据吸附等温线令 $K_d = q_e/c_e$,3 种计算方法的结 果列于表 3. 对应的 Van 't Hoff 方程拟合情况见图 6,对应的 ln K_d - 1/ T 图的线性相关系数分别为 R^2 = 0. 935, $K_{\rm d} = K_{\rm f}^n$; $R^2 = 0.806$, $K_{\rm d} = 1/n$; $R^2 =$ $0.968, K_d = q_e/c_e.$ 如前所述吸附趋势随温度上升 呈现先降后升的现象.但由于数据较少,故未将308 K,315 K对应的等温线单独计算,而是统一计算整 个 293~315 K 范围内的吸附过程. 虽然线性关系不 是很好,但可在一定程度上提供信息作参考.比较表 3数据,3种方法计算结果较为一致之处是:标准吸 附热 H比较接近,为(-25.29 ±3.34) kJ mol⁻¹; 标准吸附熵变 S都为负值. H为负值,说明整个 温度范围内吸附过程放热,吸附质从溶液中聚集到 固体表面是无序到有序的熵减过程,但同时也会将 固体表面的水分子释放到溶液中去,该过程是熵增 的.系统熵的变化是这2种情况的加和.活性炭表面 基团与镉间有多种力存在 .离子交换作用只占小部 分.这可能是吸附的熵减作用占主导的主要原因. Von Open B 等人测定了各种作用力引起的吸附热 的范围为:范德华力4~10 kJ .mol⁻¹,疏水键力约为 5 kJ mol⁻¹,氢键力 2~40 kJ mol⁻¹,配位基交换约 为 40 kJ .mol⁻¹,偶极间作用力 2~29 kJ .mol⁻¹,化 学键力大于 60 kJ .mol^{-1[11]}. 实验中吸附热的计算 值为 25.29 kJ .mol⁻¹,可以判断改性活性炭与溶液 中镉的作用是氢键力和偶极作用力占主导.图4中 吸附易受离子强度影响说明作用力为非强键力(配 位基交换与化合键力),也侧面支持了上述观点,此 外,根据 Freundlich 和 Langmuir 方程参数计算得到 的 G在所有温度范围内均为负值,说明活性炭吸 附镉是自发的过程,与实际情况一致.按照 $K_d = q_e/$ ce 计算得到的 G 与前二者相差较大,并且 Van 't Hoff 方程线性拟合系数只有 0.806 左右.说明用该 方法并不能很好地反映本实验中的吸附过程.

表 3 活性炭吸附镉的热力学函数

Tab. 3	Thermodynamic	parameters of	the	cadmium	a dsor	ption	on	modif ied

granular activated carbon at different temperatures

K _d 计算方法	T/K	K _d	$G/(kJ mol^{-1})$	$S/(J mol^{-1} K^{-1})$	H/ (kJ mol ⁻¹)			
	293	4.66	- 3.54					
<i>rr r</i> ⁿ [10]	298	3.01	- 3.14	00.71	25.10			
$K_{\rm d} = K_{\rm f}^{\rm array}$	308	2.82	- 2.33	- 80.71	- 27.19			
	315	1.81	- 1.77					
	293	31.39	- 8.39		- 21.44			
1 (1 [9]	298	28.15	- 8.17	11.50				
$K_d = 1/b^{1/4}$	308	18.47	- 7.73	- 44.52				
	315	18.03	- 7.41					
	293	0.142	4.86					
v (71	298	0.119	5.41	100 6	27.25			
$K_{\rm d} = q_{\rm e}/c_{\rm e}^{\rm cr}$	308	0.059	6.51	- 109.6	- 27.25			
	315	0.075	7.21					



图 6 Van 't Hoff 方程拟合活性炭对镉的吸附 Fig. 6 Van 't Hoff plot for the cadmium adsorption on activated carbon

3 结论

(1) 表面氧化改性活性炭除镉效果良好. 增大 pH值可显著提高去除率,离子强度对吸附过程有一 定的阻碍作用.

(2) 二级动力学方程可很好地描述吸附动态曲线. 孔内扩散模型与一级动力学方程均只适用于吸附初期.

(3) 热力学计算表明标准吸附热约为 - 25.29 kJ .mol⁻¹,整个温度范围内吸附是自发的放热过程. 活性炭吸附镉存在多种机理,既有离子交换、表面络 合等物理吸附,又有化学反应.随温度变化各种力的 大小也发生变化.

参考文献:

 [1] 夏汉平.土壤-植物系统中的镉研究进展[J].应用与环境生物 学报,1997,3(3):289.
 XIA Hanping. Studies on cadmium in soil-plant stem [J].

Chinese Journal of Applied Environmental Biology, 1997, 3 (3):289.

- [2] 任仁,黄俊.哪些物质属于内分泌干扰物(EDCs)[J].安全与 环境工程,2004,11(3):7.
 REN Ren, HUANG Jun. An introduction to endocrine disrupters (EDCs)[J]. Safety and Environment Engineering, 2004,11(3):7.
- [3] Shin Eun Woo, Rowell Roger M. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement [J]. Chemosphere, 2005, 60 (8):1054.
- [4] Choy Keith K H, McKay Gordon. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model
 [J]. Chemosphere, 2005, 60(8):1141.
- [5] Abour-Mesalam M M. Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 225(3):85.
- [6] 白树林,赵桂英,付希贤.改性活性炭对水溶液中Cr()吸附的研究[J].化学研究与应用,2001,13(6):270.

BAI Shulin, ZHAO Guiying, FU Xixian. Improvement of adsorption of Cr() from aqueous solution by activated carbon [J]. Chemical Research and Application, 2001, 13(6):270.

- [7] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34:451.
- [8] 丁世敏,封享华,汪玉庭,等.交联壳聚糖多孔微球对染料的吸 附平衡及吸附动力学分析[J].分析科学学报,2005,21(2):
 127.

DING Shimin, FENG Xianghua, WANG Yuting, et al. Equilibrium and kinetic analysis of adsorption for dyestuff by crosslinked chitosan porous microbeads [J]. Journal of Analytical Science, 2005, 21 (2) : 127.

- [9] 沈学优,卢瑛莹,朱利中.对硝基苯酚在水/有机膨润土界面的吸附行为[J].中国环境科学,2003,23(4):367.
 SHEN Xueyou,LU Yingying,ZHU Lizhong. Sorption behavior of p-nitrophenol on the boundary of water and organobentonite

 —the thermodynamic character and mechanism[J]. Journal of China Environmental Science, 2003, 23(4), 367.
- [10] 张增强,张一平. 几个吸附等温模型热力学参数的计算方法
 [J]. 西北农业大学学报,1998,26(2):94.
 ZHANG Zengqiang, ZHANG Yiping. Method of calculating the thermodynamic parameters from some isothermal absorption models[J]. Acta of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, 1998, 26(2):94.
- [11] Von Open B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline [J]. Chemosphere, 1991, 22:285.

·下期文章摘要预报·

SiC/ AI 双面焊的残余应力分析

程 军,陈 英

运用有限元软件 ANSYS 对 SiC/AI的双面焊过程进行了数值分析.采用高斯圆柱热 源模型模拟激光焊源,利用 APDL 编写循环程序现热源的移动,得到 SiC/AI 双面焊过程 的温度场分布和冷却后的残余力场.从平行焊接方向陶瓷侧靠近焊缝处的横向和纵向残 余应力分布曲线可见:第一道焊表面(正面)的纵向残余应力在其边缘端均为压应力,并迅 速向内转变为拉应力;而第二道焊表面(反面)的纵向残余应力却正好相反,其边缘端均为 拉应力,并迅速向内转变为压应力.而横向残余应力均为压应力,最大值分布在两侧.在焊 缝两侧,横向与纵向残余应力均发生跳跃变化.