

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2013.09.023

硝酸改性活性炭吸附 Cd^{2+} 的性能分析

王卫文¹, 张涛², 卢敬科², 丁春生²

(1. 煤炭科学研究总院 杭州环保研究院, 杭州 311201; 2. 浙江工业大学 建筑工程学院, 杭州 310014)

摘要:为提高活性炭对 Cd^{2+} 的吸附效果, 采用硝酸对活性炭进行改性, 通过 BET、Boehm 滴定等手段对改性前后活性炭进行表征分析, 并在不同反应条件下, 考察了活性炭改性前后对 Cd^{2+} 的吸附效果。结果表明, 经硝酸改性后的活性炭比表面积有所增加, 含氧官能团总量上增加明显。在 pH 中性条件下, GAC、10% N-GAC、70% N-GAC 对 Cd^{2+} 的去除率分别为 10%、41%、57% 左右, 改性后的活性炭对 Cd^{2+} 去除率有较大的提高; 各种活性炭对 Cd^{2+} 去除率随着活性炭投加量的增加都有较大的提高; pH 值是影响活性炭吸附去除 Cd^{2+} 的主要因素, 各种活性炭对 Cd^{2+} 的去除效果均随着 pH 的增大而增大。吸附动力学研究表明, 10% N-GAC 吸附 Cd^{2+} 反应在前 20 min 符合 Lagergren 准一级反应模型, 20 min 后的反应更符合 Lagergren 准二级反应模型。

关键词: 活性炭; 改性; 除镉; 吸附性能

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2013)09-146-05

Analysis on Cd^{2+} adsorption capability of activated carbon modified by HNO_3

WANG Weiwen¹, ZHANG Tao², LU Jingke², DING Chunsheng²

(1. Hangzhou Institute for Environment Protection, China Coal Research Institute, Hangzhou 311201, China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In order to improve the absorption ability of Cd^{2+} , the activated carbon is modified by HNO_3 . Additionally, the structure changes of activated carbon with and without treatment are studied in virtue of BET, Boehm and other instruments. The research demonstrates that the specific surface area and the number of activated carbon surface functional groups dramatically change after treatment, and the specific surface area and the figure of acid functional groups after HNO_3 oxidizing increase. It is worth mentioning that under the condition of pH with 7.00, the removal rate of Cd^{2+} by raw activated carbon is approximately 10%, in contrast, the removal efficiency reached 41% by 10% N-GAC and 57% by 70% N-GAC, the removal effects of Cd^{2+} could be improved after modification. With the dosing quantity of modified activated carbon increased, the removal effects of Cd^{2+} are also increased. PH is the biggest influence factor of removing Cd^{2+} . As the pH of solution increases, the removal rates of three kinds of adsorbent for Cd^{2+} increases. Adsorption kinetic research shows that the adsorption reaction of Cd^{2+} on 10% N-GAC is suitable to Lagergren pseudo-first-order (PFO) reaction in the former 20 min and more suitable to Lagergren pseudo-second-order (PSO) reaction after 20 min.

收稿日期: 2013-04-19

基金项目: 浙江省公益性技术应用研究计划项目(2012C23055)

作者简介: 王卫文(1966-), 女, 副研究员, 主要从事水污染控制技术研究。

丁春生(联系人), 男, 浙江工业大学教授, (E-mail)dingcs99@163.com。

Key words: activated carbon; modification; cadmium removal; adsorption capability

重金属废水是对环境污染最严重和对人类健康危害最大的工业废水之一,其具有毒效长、生物不可降解、易经生物链进入人体、可在生物体内累积并易产生毒性反应等特点^[1]。目前,水体中重金属污染的问题日趋严重,寻找有效地去除废水中重金属离子的方法已成为近年来的研究热点。

目前水中重金属的去除方法包括吸附法、电化学法、化学沉淀法、离子交换法、生物絮凝法、光催化法等^[2]。其中吸附法具有处理效果好,成本低廉,使用简便等优点,特别是对大规模低浓度的重金属废水有着很高的应用价值^[3]。同其他吸附剂相比,活性炭具有较大的比表面积和发达的微孔结构,并且含有多种活性基团,可单独使用或者经过改性后^[4]用于去除水中重金属。

活性炭特殊的孔隙结构和表面活性功能基团决定了其具有很强的吸附性能。因此可通过改变活性炭表面活性功能基团或通过调整活性炭表面微孔孔径、孔容的大小等对活性炭进行改性,从而提高其特殊的吸附性能^[5]。表面结构改性可采用物理法和化学法。表面化学性质改性主要有表面氧化法、表面还原法、负载原子和化合物法以及酸碱改性法^[6-7],但目前国内外对硝酸改性活性炭处理含 Cd²⁺ 废水的研究较少。

笔者在使用硝酸改性活性炭吸附 Zn²⁺ 研究的基础上^[8],进一步开展改性活性炭对 Cd²⁺ 去除效果的研究,通过对3种活性炭表面结构、化学特性的比较以及对反应过程中相关影响因素的考察,对硝酸改性活性炭处理水中 Cd²⁺ 的性能与作用机理进行了探讨。

1 试验部分

1.1 试验仪器与改性活性炭的制备

试验仪器与改性活性炭的制备等同文献^[8],用10%、70%质量分数硝酸改性的活性炭分别标记为10% N-GAC、70%N-GAC。

1.2 吸附水中镉离子的试验

分别取一定量上述3种吸附剂于250 mL锥形瓶,加入一定浓度 CdCl₂ 溶液 100 mL,在不同反应条件下振荡吸附。反应结束后,过滤。对滤液中 Cd²⁺ 浓度进行分析。

1.3 镉的测定分析方法

采用原子吸收分光光度计测定 Cd²⁺ 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 改性活性炭的表征结果分析

根据文献^[8],GAC、10% N-GAC 和 70% N-GAC 比表面积分别为 925.45、960.52、935.89 m²/g,经硝酸改性后活性炭比表面积有所增加,且10%N-GAC较70%N-GAC略大,原因可能是硝酸具有氧化腐蚀作用,能够打通一些封闭的细小微孔,从而使比表面积有所增加,而高浓度的硝酸具有很强的氧化能力,改性后生成物又堵塞了一些微孔,从而使70% N-GAC比表面积比10%N-GAC稍低^[9]。但总体来说活性炭改性前后比表面积变化不大。3种活性炭含氧官能团的数量变化见表1。

表1 各种活性炭含氧官能团的 Boehm 滴定结果

活性炭	mmol/g			
	羧基	内酯基	酚羟基	酸性官能团总量
GAC	0.10	0.08	0.13	0.31
10%N-GAC	0.22	0.11	0.21	0.54
70%N-GAC	0.38	0.14	0.23	0.75

由表1可以看出,改性后的活性炭较之改性前,各含氧官能团及酸性官能团总量均有所增大,其中羧基、酚羟基及酸性官能团总量增加较为明显;随着改性剂氧化能力的提升,各个含氧官能团数量也在增加。

2.2 改性活性炭对 Cd²⁺ 吸附去除率的影响

分别称取 0.5 g 的 GAC、10%N-GAC 和 70% N-GAC,加入到 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的含 Cd²⁺ 废水中,溶液 pH 值呈中性,进行静态吸附试验,试验结果如图1所示。

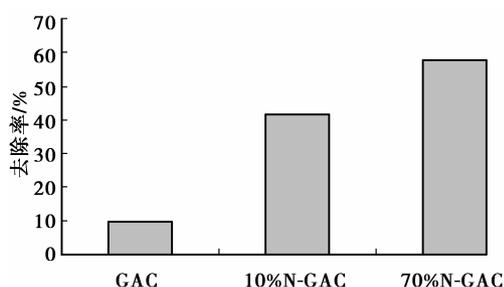


图1 不同改性条件下 Cd²⁺ 的去除率

从图 1 可以看出: GAC、10% N-GAC、70% N-GAC 对 Cd^{2+} 的去除率分别为 10%、41%、57% 左右, 经硝酸改性后的活性炭能提高对 Cd^{2+} 的去除效果。比表面积及表面含氧官能团测定结果表明, 改性后的活性炭比表面积变化不大, 表面各种含氧官能团数量增加较多, 其表面化学结构的变化导致了吸附性能的提高^[10]。经硝酸改性后的活性炭表面生成了很多含氧官能团, 如内酯基(-COOR)、羧基(-COOH)、羰基(-C=O)、酚羟基(-OH)等, 这些含氧官能团增强了活性炭表面的亲水性, 从而提高了对 Cd^{2+} 去除能力。硝酸浓度高, 氧化程度越高, 含氧官能团亦越多, 吸附效率越高。这与范延臻等在文献中得出的结论是一致的^[11-12]。

2.3 吸附剂投加量对 Cd^{2+} 吸附去除率的影响

分别称取一定量的 GAC、10% N-GAC 和 70% N-GAC, 加入到 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的含 Cd^{2+} 废水中, 溶液 pH 值呈中性, 吸附剂投加量对 Cd^{2+} 去除率的影响见图 2。

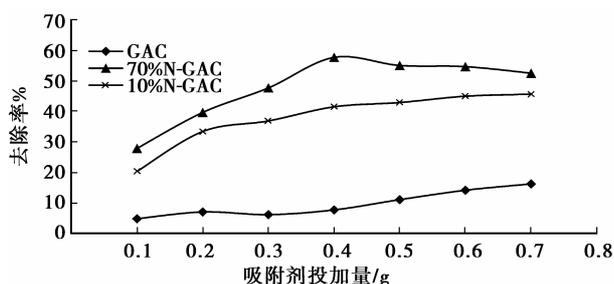


图 2 吸附剂投加量对 Cd^{2+} 去除率影响

由图 2 可知: 随着吸附剂投加量的增加, 其对 Cd^{2+} 的去除率也相应增大。这主要是因为当原水中 Cd^{2+} 一定时, 可供吸附的活性位点随吸附剂投加量的增加而增多, 吸附剂上吸附的吸附质绝对量增加, 因而吸附去除率升高。另外, 吸附剂的用量越少, 单位质量吸附剂所包围的 Cd^{2+} 就越多, 吸附传质动力越大, Cd^{2+} 就越容易与吸附剂上的活性位点结合而被吸附, 平衡吸附量就越高^[13]。但是当吸附剂用量超过 0.4 g/100 mL 之后, 其表面活性基团与 Cd^{2+} 的结合达到饱和, 因此随着吸附剂投加量的增加 Cd^{2+} 的去除效果变化不大。

2.4 pH 值对 Cd^{2+} 吸附去除率的影响

分别称取 0.5 g 的 GAC、10% N-GAC 及 70% N-GAC 加入到 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液中, 调节废水 pH 值, 溶液 pH 值对 Cd^{2+} 去除率的影响见图 3。

由图 3 可知, 吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附量总体趋势

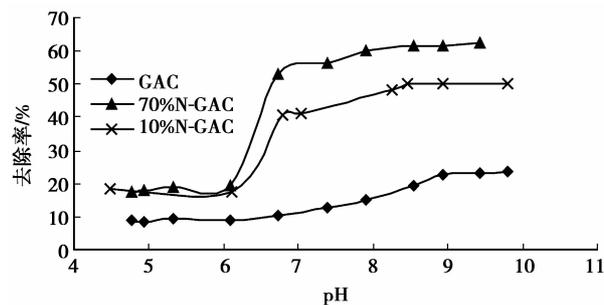


图 3 pH 值对 Cd^{2+} 去除率影响

随着 pH 的升高而升高。在 pH 值为 9 时, GAC、10% N-GAC、70% N-GAC 对 Cd^{2+} 的去除率分别为 19%、50%、62%。

研究认为^[14], pH 值的提高能促进羧基的水解, 提高表面电负性, 增大 Cd^{2+} 与活性炭间的引力, 强化络合作用, 吸附量增加^[15]; 同时在强酸性介质中, 酸度会抑制弱酸性基团的解离, 不利于吸附的进行^[16], 其吸附量下降。

硝酸改性活性炭吸附 Cd^{2+} 的曲线与金属阳离子在氧化物表面上的吸附情况相似, 属于电性吸附^[17-19], 受 pH 影响较大。pH 小于 pH_0 时, 溶液中的 H^+ 可能会与活性炭表面的含氧活性基团作用生成 $-\text{OH}_2^+$, $-\text{COOH}_2^+$, $-\text{C}=\text{OH}^+$ 等阳离子, 使活性炭表面带正电, 减弱了对阳离子 Cd^{2+} 的吸附效果。当 pH 大于 pH_0 时, 这些含氧活性基团就有可能转化为 $-\text{O}^-$, $-\text{COO}^-$ 等阴离子, 使活性炭表面带上负电, 增强了对阳离子 Cd^{2+} 的吸附效果, 故其吸附量随 pH 值提高而增加, 且在 pH_0 附近发生突跃。

2.5 吸附动力学分析

关于吸附传质速率的表达式, 主要有 Lagergren 准一级和准二级反应速率方程^[20]。利用这两个方程对吸附动力学曲线进行拟合, 并通过拟合所得曲线的斜率求取吸附速率常数。

对于 10% N-GAC 吸附 Cd^{2+} 的反应, 将 $\log(q_e - q)$ 对 t 作图 (见图 4), 并通过斜率及截距求得准一级动力学模型参数, 分析所得各项参数见表 3。

表 3 10%N-GAC 吸附 Cd^{2+} 准一级动力学模型参数

	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_s / min^{-1}
A 拟合线	0.947 57	0.371 16	0.128 74
B 拟合线	0.737 48	0.108 95	0.053 77

图 4 中, A 拟合线为前 20 min 反应数据拟合所

得,B 拟合线为全部反应数据拟合所得。由图 4 可知,对于准一级模型,反应前 20 min 的数据相关性较好($R^2=0.947\ 57$),之后相关性较差。这说明准一级动力学模型能较好的描述改性活性炭吸附 Cd²⁺ 前 20 min 的反应,但是不适用于整个时间段内的吸附行为。

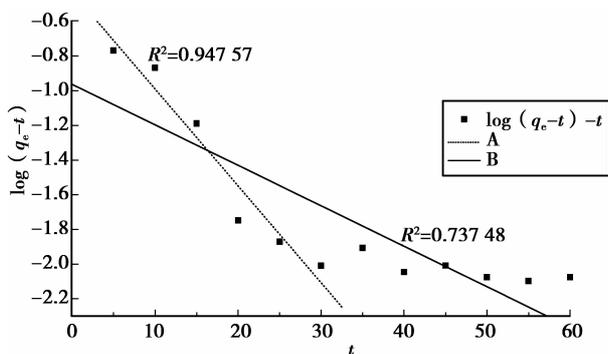


图 4 10%N-GAC 吸附 Cd²⁺ 的准一级动力学模型

将 t/q 对 t 作图(见图 5),并通过直线斜率和截距求得准二级动力学模型参数,分析所得各项参数见表 4。

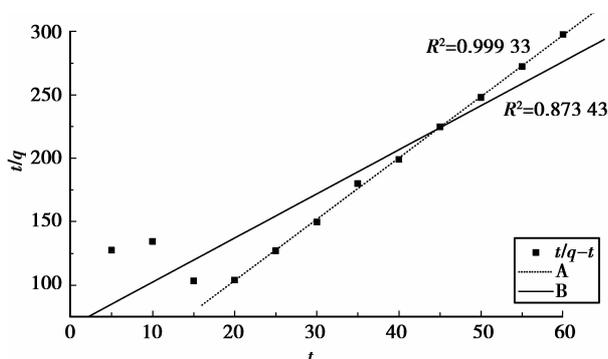


图 5 10%N-GAC 吸附 Cd²⁺ 准二级动力学模型

表 4 10%N-GAC 吸附 Cd²⁺ 准二级动力学模型参数

	R^2	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$kq_e/$ ($\text{mg} \cdot$ ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$))	$K/$ ($\text{g} \cdot$ ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$))
A 拟合线	0.999 33	0.206 84	0.144 14	3.369 11
B 拟合线	0.873 43	0.287 57	0.014 78	0.178 73

图 5 中,A 拟合线为反应 20 min 后试验数据拟合所得,B 拟合线为全部数据拟合所得。由图 5 可基本确定 10% N-GAC 吸附 Cd²⁺ 反应中,吸附 20

min 后的反应符合 Lagergren 准二级反应速率方程 ($R^2=0.999\ 33$)。

4 结 论

1)经硝酸改性后的活性炭,其表面各含氧官能团及酸性官能团总量均有所增大,其中羧基、酚羟基及酸性官能团总量增加较为明显,这增强了活性炭表面的亲水性,提高了对 Cd²⁺ 的去除率,且改性剂氧化程度越高,吸附效率越高。在 pH 中性条件下,GAC、10% N-GAC、70% N-GAC 对 Cd²⁺ 的去除率分别为 10%、41%、57% 左右。

2)对于一定浓度的 Cd²⁺,其去除率随着吸附剂投加量的增加而增加,这主要是因为当原水中 Cd²⁺ 浓度不变的情况下,可用于吸附的活性位点随着活性炭投加量的增加而增多,从而增加了活性炭吸附的 Cd²⁺ 的绝对量,提高了吸附去除效果。

3)吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附量总体趋势随着 pH 的升高而升高,在 pH 值为 9 时,GAC、10% N-GAC、70% N-GAC 对 Cd²⁺ 的去除率分别为 19%、50%、62%。因为 pH 值的提高能促进羧基的水解,提高表面电负性,增大 Cd²⁺ 与活性炭间的引力,强化络合作用;同时在强酸性介质中,酸度会抑制弱酸性基团的解离,不利于吸附的进行。

4)通过 10% N-GAC 吸附 Cd²⁺ 实验数据分析,经过动力学拟合对比得出,10% N-GAC 吸附 Cd²⁺ 反应在 20 min 前后分别属于 Lagergren 准一级反应和 Lagergren 准二级反应。

参考文献:

[1] 孟祥和,胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[2] 邓敬石,张宗华,陈家栋. 浅谈含重金属离子的铅锌矿尾矿废水危害及治理[J]. 云南冶金, 2002, 31(2): 20-23.

DENG Jingshi, ZHANG Zonghua, CHEN Jiadong. A preliminary discussion on the harmful effect and treatment of lead-zinc tailing wastewater containing heavy metal ions[J]. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(2): 20-23.

[3] 高乃云,严敏,林乐生. 饮用水强化处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[4] 韩严和,全燮,薛大明,等. 活性炭改性研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1): 33-37.

HAN Yanhe, QUAN Xie, XUE Daming, et al. Advanced of reason on modified activated carbon[J]. Thehniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(1): 33-37.

- [5] 丁春生,倪芳明,缪佳,等. 氨水改性活性炭的制备及其对苯酚吸附性能的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 35(6): 1237-1241.
DING Chunsheng, NI Fangming, MIAO Jia, et al. Experimental study on preparation and adsorption behavior about phenol of ammonia modified activated carbon [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 35(6): 1237-1241.
- [6] 杨金辉,王劲松,周书葵,等. 活性炭改性方法的研究进展[J]. 湖南科技学院学报, 2010, 31(4): 90-93.
YANG Jinhui, WANG Jinsong, ZHOU Shukui, et al. Advanced of research on modified activated carbon methods[J]. Journal of Hunan University of Science and Engineering, 2010, 31(4): 90-93.
- [7] 丁春生,邹邦文,缪佳,等. 高锰酸钾改性活性炭的表征及其吸附 Cu^{2+} 的性能[J]. 中南大学学报, 2012, 43(5): 2016-2021.
DING Chunsheng, ZHOU Bangwen, MIU Jia, et al. Characterization and Cu^{2+} adsorption capability of activated carbon modified by KMnO_4 [J]. Journal of Central South University, 2012, 43(5): 2016-2021.
- [8] 丁春生,彭芳,卢敬科,等. 改性活性炭的制备表征及其吸附 Zn^{2+} 的影响因素[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(6): 983-989.
DING Chunsheng, PENG Fang, LU Jingke, et al. Preparation and characterization of modified activated carbon and their impact factors on adsorption for Zn^{2+} [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2011, 40(6): 983-989.
- [9] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbons[J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769.
- [10] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, et al. Modification of surface chemistry of activated carbons[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1379-1389.
- [11] 范延臻,王宝贞,王琳,等. 改性活性炭的表面特性及其对金属离子的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 437-443.
FAN Yanzhen, WANG Baozhen, WANG Lin, et al. Surface characteristics of modified activated carbons and its adsorption performance of heavy metal ions[J]. Environment chemistry, 2001, 20(5): 437-443.
- [12] Brasquet C F, Kadirvelu K, Cloirec P L. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter[J]. Carbon, 2002, 40(13): 2387-2392.
- [13] 周维芝,李伟伟,张玉忠,等. 深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 胞外多糖对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 200-205.
ZHOU Weizhi, LI Weiwei, ZHANG Yuzhong, et al. Biosorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} by an exopolysaccharide from the deep-sea psychrophilic bacterium *pseudoalteromonads* sp. SM9913 [J]. Environment Science, 2009, 30(1): 200-205.
- [14] 黄伟,贾艳秋,孙盛凯. 活性炭及其改性研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 27(5): 39-44.
HUANG Wei, JIA Yanqiu, SUN Shengkai. Research advance of active carbon and its modification [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2006, 27(5): 39-44.
- [15] Wang S B, Lu G Q. Effects of acidic treatment on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon[J]. Carbon, 1998, 36(3): 283-292.
- [16] 张瑶,张克荣,罗永义,等. 活性炭对铅镉镍钴离子的吸附机理探讨[J]. 华西医科大学学报, 1995, 26(3): 322-325.
ZHANG Yao, ZHANG Kerong, LUO Yongyi, et al. The adsorption mechanism of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} onto activated carbon particles[J]. Journal of Huanxi Medical University, 1995, 26(3): 322-325.
- [17] 高乃云,李富生,汤浅晶. 铁和铝氧化物涂层砂的过滤与吸附性能评价[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 3-5.
GAO Naiyun, LI Fusheng, TANG Qianjing. Evaluation of performances in filtration and adsorption by iron and aluminum oxide coated sand [J]. Environmental pollution and Control, 2004, 26(1): 3-5.
- [18] 吴宏海,吴大清,彭金莲. 重金属离子与石英表面反应的实验研究[J]. 地球化学, 1998, 27(6): 523-531.
WU Honghai, WU Daqing, PENG Jinlian. Experimental study on surface reactions of heavy metal ions with quartz [J]. Geochimica, 1998, 27(6): 523-531.
- [19] Long R Q, Yang R T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal[J]. Journal of American Chemical Society, 2001(123): 2058-2067.
- [20] Tseng R L, Wu F C, Juang R S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2010, 41(6): 661-669.