

# 改性活性炭的制备及其吸附重金属性能的研究

## 摘要

重金属离子是一种危害极大的污染物，为了提高活性炭对重金属离子的吸附性能，采用改性剂对活性炭进行改性，提高其对重金属离子的吸附效果。

本研究分别采用硝酸氧化、氢氧化钠浸渍、氮气保护高温还原等方法对活性炭进行改性处理。通过改性前后活性炭的比表面积测定、扫描电镜观测、傅立叶变化红外谱图测定及Boehm官能团滴定等方法，对改性前后活性炭进行了表征分析。分析结果表明：活性炭表面存在-OH、-C=O、-C-OH等官能团。改性后的GAC表面官能团结构和比表面积发生了变化，且不同改性方法制备的活性炭，表面官能团结构和比表面积变化不一样。硝酸改性的活性炭比表面积从未改性的 $925.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 上升到 $960.52 \text{ m}^2/\text{g}$ ，酸性官能团(羧基、酚羟基)数量从 $0.23 \text{ mmol/g}$ 上升到 $0.36 \text{ mmol/g}$ ，还原改性的活性炭则在酸性官能团数量和比表面积上都有所下降。

以 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 废水为处理对象，考察了几种改性活性炭对其吸附的性能及其影响因素。试验结果表明：吸附时间、pH、吸附剂用量等的增大都会提升改性活性炭的吸附效果。

根据改性活性炭吸附 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 试验数据结合吸附原理进行数据分析，研究了改性活性炭吸附重金属离子的机理及动力学规律。分析结果表明：改性活性炭吸附 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 等温线拟合的情况，与Langmuir

及Freundlich吸附模型的吻合性都较好。对改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 动力学方程拟合的分析发现, 吸附反应的前30min较符合Lagergren准一级反应, 30min以后较符合准二级反应。改性活性炭吸附 $Cd^{2+}$ 反应在前20min属于Lagergren准一级反应; 吸附20min后的反应属于Lagergren准二级反应。

关键词: 活性炭, 改性, 吸附, 重金属, 动力学

## **Experimental Study on Preparation and Heavy Metal Adsorption Capability of Modified Carbon**

### **ABSTRACT**

Heavy metal ion is a severe pollutant. In order to improve the heavy metal ion adsorption capability of activated carbon, the activated carbon is modified by applying relevant modifier.

The research, first of all, employs approaches of nitric acid oxidation, sodium salt hydrate dipping, and nitrogen protected high temperature reduction to modify the activated carbon. By comparing the pre-modified and post-modified physical characteristics of activated carbon surface, through specific surface area test, SEM (Scanning Electron Microscope) inspection, FT-IR, Boehm functional group titration and etc, the results reveals that such functional groups as  $-OH$ ,  $C=O$ , and  $-C-OH$  exist on the surface. Distinct changes occur on surface functional group and specific surface area of modified GAC. In detail, in the process of nitric acid oxidation, and quantity of acid functional group is increasing to  $960.52m^2/g$  from  $925.45m^2/g$  and to  $0.36mmol/g$  from  $0.23mmol/g$  respectively. In contrast, deoxidate method decreases the quantity of acid functional group and specific surface area.

Additionally, by analyzing the possible influences of modifying condition, adsorption time, ph value, dosage of adsorbents on wasted

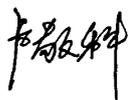
water containing  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ , the research shows the adsorption effect will be improved with the increase of the above mentioned elements. What is worth mentioning is that the whole research is processing in the optimal condition.

Ultimately the experimental data and research on theory and kinetics of heavy metal adsorption capability demonstrates that the modified activated carbon adsorption isotherm of  $Zn^{2+}$  has the high consistency with Langmuir & Freundlich adsorption mode. Furthermore, the analysis of modified activated carbon adsorption kinetics of  $Zn^{2+}$  discovers that the first 30 minutes of adsorption reaction is more likely to satisfy Lagergren kinetic rate equation I, nevertheless 30 minutes afterward is inclined to be equation II. The first 20 minutes of  $Cd^{2+}$  adsorption reaction of modified activated carbon is in accordance with Lagergren kinetic rate equation I, however, 20 minutes afterward tends to be equation II.

**KEY WORDS:** carbon, modify, adsorption, heavy mental, adsorption dynamics

浙江工业大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经加以标注引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得浙江工业大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

作者签名： 

日期：2009年12月21日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权浙江工业大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密口，在\_\_\_\_\_年解密后适用本授权书。

2、不保密口。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名： 

日期：2009年12月21日

导师签名： 

日期：2009年12月21日

# 第一章 绪论

## 1.1 研究目的和意义

重金属对水体的污染和毒害早已为人所知，其对人体的健康和动植物的生长都有严重的危险。重金属废水来源于电镀、采矿、化工等行业，这些废水的重金属离子的种类、含量及其存在形态随着不同的生产行业而存在差异，变化很大<sup>[1,2]</sup>。重金属废水具有易被生物富集通过食物链危害人类、不能被生物降解、易产生毒性反应，且毒性具有长期持续性等特点<sup>[3]</sup>。重金属废水排入受纳水体不仅污染环境，也浪费了大量有价金属，因此重金属废水的有效治理在国内外引起广泛重视。2009年8月以来，相继发生了陕西凤翔铅污染、湖南浏阳镉污染及山东临沂砷污染事件，人民群众健康受到影响，在社会上引起了强烈反响。党中央、国务院领导同志高度重视，连续做出一系列重要指示。为贯彻落实党中央、国务院领导指示精神，切实加强重金属污染企业的环境监管，维护群众环境权益，确保环境安全，促进社会和谐稳定。国务院九部门决定于2009年10月至12月在全国集中开展重金属污染企业专项检查<sup>[4]</sup>。

活性炭（Activated carbon，简称 AC）是由含碳物质制成的外观黑色、内部孔隙发达、比表面积大、吸附能力强的一类微晶质碳<sup>[5]</sup>。其性质稳定，耐酸碱、耐热、不溶于水或有机溶剂，是一种环境友好型吸附剂<sup>[6]</sup>。活性炭作为一种具有高比表面积、孔隙发达且表面化学性质可作一定改性的高效吸附剂，被研究者们普遍认为极具除重金属离子潜能可开发。

然而，由于活性炭成本较高，再生效率低，制约了活性炭的广泛应用。因此提高活性炭吸附效率，降低成本已成为环保工作者研究的热点<sup>[7]</sup>。随着新型改性活性炭的研发，活性炭使用成本逐渐下降，优越性越来越显现出来。因此，改性活性炭研究具有重要的理论意义和应用前景，受到国内外有关学者普遍关注。

本文将通过不同改性方法来制备改性活性炭，考察经改性前后活性炭的结构变化及表面酸性基团数量的改变，观察在其表面结构和表面化学性质的改变对吸附  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  重金属离子的影响，从而掌握更有效的提高活性炭吸附重金属的方法；研究各种改性活性炭吸附时间、温度、活性炭投加量等因素对  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  吸

附效果的影响；最后对改性活性炭吸附重金属离子的机理进行初步的探讨研究。

## 1.2 研究思路及内容

了解活性炭对 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的吸附原理，并且通过改性增加改性表面含氧官能团，研究其表面作用原理是本文的主要研究思路。基于此，本论文着重从以下几个方面进行探索和研究：

- (1) 选取不同改性剂对活性炭进行改性处理，分别用硝酸氧化、氢氧化钠浸渍、氮气保护高温还原等方法制备改性活性炭。考察改性前后活性炭表面官能团和比表面积的变化，以期获得不同表面性质及吸附性能的活性炭。
- (2) 利用低温 $N_2$ 吸附法对改性处理所引起的孔隙结构变化进行表征，用BET方程计算比表面积；利用傅立叶红外分析技术(FT-IR)和Beohm滴定，定性表征改性处理活性炭表面官能团的变化；利用扫描电子显微镜(SEM)技术，从微观上说明改性处理前后活性炭表面形貌的变化。
- (3) 通过改性前后活性炭去除水中 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 试验，研究改性方法、时间、吸附质投加量、pH值等因素对吸附效果的影响，通过实验确定的最佳试验条件。
- (4) 运用科学的数据处理方法，对吸附动力学和吸附等温线进行拟合，进一步对改性活性炭对 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的吸附机理进行初步探讨。

## 第二章 文献综述

### 2.1 重金属废水概述

随着现代工业的发展,三废排放逐年增加,生态环境日益恶化,严重阻碍了人类社会的可持续发展,其中含重金属离子废水是一个突出的问题<sup>[8]</sup>。废水中的重金属离子进入环境后,参与食物链循环并在生物体内积累与放大,破坏生物体的正常生理代谢<sup>[9]</sup>。进入环境中的重金属离子会同水体或土壤中的有机质发生物理或化学作用而被固定、富集,从而影响它们在环境中的形态、迁移、转化和毒性<sup>[10]</sup>。因此,治理含重金属离子废水,甚至回收重金属,即资源回收再利用,一直是环境科学与工程的一个热点课题。

#### 2.1.1 重金属废水的来源与危害

重金属废水来源于电镀、制革、燃料、冶金、采矿、化工等行业。如矿山排水、废石场淋浸水、选矿厂尾矿排水、有色金属冶炼厂除尘排水、有色金属加工厂酸洗水、电镀厂镀件洗涤水、钢铁厂酸洗排水,以及电解、农药、医药、油漆、颜料等工业的废水。废水中重金属离子的种类、含量及其存在形态随不同生产种类而异,差异很大<sup>[11]</sup>。含重金属离子的废水如果未经处理就排放到自然环境中,将严重地危害人类和各类生物赖以生存所需的水资源。

重金属酸洗废水影响鱼类和水生物的生长,妨碍渔业生产。如果重金属废水排入土壤中,植物体内的重金属逐步积累,将造成植物根部受抑制,叶片褪绿发黄,植物生长发育受阻甚至死亡,造成农业、林业减产<sup>[12]</sup>。另外,动植物的重金属污染不仅对其自身造成毒性,而且会通过食物链进入人体慢慢积累。

锌在生物体中是一种必需的微量元素,肝是锌的储存地,锌与肝内蛋白结合成锌硫蛋白,供给机体生理反应时所需的锌。成人每天摄入80mg/kg(体重)的锌,儿童每日必须摄入0.3mg/kg(体重),摄入量不足会造成发育不良。误食可溶性锌盐对消化道黏膜有腐蚀作用。过量的锌会引起急性胃炎症状,如恶心、呕吐、腹痛、腹泻,偶尔腹部绞痛,同时伴有头晕、周身乏力。误食氯化锌会引起腹膜炎,导致休克而死亡。锌及无机化合物随饮水进入人体的毒性作用很小。在镀锌的自来水管中,水的含锌浓度有时可高达20-30ppm,但据Barrow等人的报导,即使饮

用含锌高达24ppm的水,并未使人体健康受到损害,当水中锌的浓度高达30-40ppm时才能表现出毒性,能引起呕吐、恶心,甚至于晕厥。硫酸锌或氯化锌接触皮肤粘膜时可产生疼痛、溃疡、鼻中膈糜烂穿孔等。

镉可用于生产电池、塑料、颜料和试剂等,镉的污染源主要有:有色金属采选和冶炼、镉化合物工业、电池制造业、电镀工业。还有镉的废旧产品也会造成环境污染,如废镍镉电池。镉对环境的污染首先是对土壤和水体的污染,然后导致谷物、蔬菜、牲畜和家禽的镉污染,最后进入人体,导致人体中毒。镉最大的毒害在于它会通过食物链而积累、富积,以致直接作用于人体而引起严重的疾病或促使慢性病的发生。镉中毒后,主要表现为肾功能障碍、骨质疏松和软化,使人感到终日疼痛不止<sup>[13]</sup>。

### 2.1.2 重金属废水污染的特点

重金属随废水排出时,即使浓度很低时,也可能造成危害<sup>[14]</sup>。重金属废水具有如下特点:

(1) 在天然水体中只要有微量重金属,即可产生毒性反应,且毒性具有长期持续性。重金属产生毒性的范围大约在1.0~10mg/L之间,毒性较强的重金属如汞、镉等毒性浓度范围在0.001~0.1mg/L<sup>[15]</sup>。水中某些重金属可在微生物作用下,转化为毒性更强的有机化合物<sup>[16]</sup>。例如,无机汞在天然水体中可被微生物转化为毒性更强的甲基汞。

(2) 生物可大量富集重金属,通过食物链,危害人类<sup>[17]</sup>。生物从环境中摄取重金属,并经体内或某些器官中高度富集,其富集倍数可达成千上万,水生动植物、陆生农作物都有这种现象,然后通过生物链进入人体,在某些器官中积蓄起来构成慢性中毒,严重危害人体健康。

(3) 重金属不能被生物降解,只能改变其化合价和化合物种类<sup>[18]</sup>。天然水体中OH<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、有机酸、氨基酸、腐植酸等,都可以同重金属生成各种络合物或螯合物,使重金属在水中的浓度增大,也可以使沉入水底的重金属又释放出来。

### 2.1.3 重金属废水的处理原理和方法

处理重金属废水的方法尽管多种多样,但大体可归纳为物理法、化学法、物理化学法、生物法和高效集成法等<sup>[19]</sup>。其中最主要的方法是化学法和物理化学法。

## (1) 化学法

化学法主要有：化学沉淀法、气浮法、电解法、生化法化学<sup>[20]</sup>。

沉淀法是目前使用较为普遍的方法，根据沉淀剂不同主要有以下方法：中和沉淀法、硫化物沉淀、铁氧体沉淀、钡盐沉淀、氧化还原法等。化学沉淀法将重金属离子转化为沉淀，处理效果比较好，可以达到国家排放标准。但大量的沉淀污泥不易处理，容易造成二次污染，且化学沉淀法具有占地面积大、处理量小、选择性差等缺点。

气浮法处理废水时，须先将重金属离子析出，再加入表面活性物质，使重金属析出物疏水化，然后粘附于上升气泡表面，上浮去除。按粘附方式不同将气浮法分为离子气浮法、泡沫气浮法、沉淀气浮法、吸附胶体气浮法等四类。气浮法对处理稀的电镀废水具有独特优点。重金属残留低，操作速度快，占地少，废水处理量大，生成的渣泥体积小，其重金属含量高，运转费低。但出水盐分和油脂含量高，浮渣和净化水回用问题须进一步解决。

电解法是利用电极与重金属离子发生电化学反应而消除其毒性的方法。按照阳极类型不同，将电解法分为电解沉淀法和回收重金属电解法两类。电解法设备简单，占地小，操作管理方便，而且可以回收有价金属。但电耗大，出水水质差，废水处理量小<sup>[21-23]</sup>。

## (2) 物理化学法

物理化学法主要有这几种：离子交换法、吸附法<sup>[24]</sup>。

离子交换法是重金属离子与离子交换树脂发生离子交换的过程，树脂性能对重金属去除有较大影响。常用的离子交换树脂有阴离子交换树脂、阳离子交换树脂、螯合树脂和腐植酸树脂等。周从章等采用自制的强酸性阳离子交换纤维对锡、铅离子的去除进行了初步研究<sup>[25]</sup>。结果表明，强酸性阳离子交换纤维对锡、铅离子具有较好的吸附能力，其最大吸附容量分别为209.6mg/g和105.5mg/g，吸附速度快，20min即可达到平衡。已吸附在离子交换纤维上的重金属离子可用HNO<sub>3</sub>解吸回收。离子交换法处理重金属离子是较为理想的方法之一，具有处理量大，出水水质好，重金属离子脱除率高，而且处理得当可使再生液作为资源回收，不会对环境造成二次污染。缺点是离子交换法的一次性投资比较大，易受污染或氧化失效，且再生问题也存在一定的困难。国内外都在积极开展再生液的资源化技术研究

究，这也是离子交换技术的发展趋势。

吸附法实质上是吸附剂活性表面对重金属离子的吸引。目前吸附法是去除重金属离子的研究热点，吸附剂种类很多，包括炭质吸附剂、天然矿物、生物吸附材料等<sup>[26]</sup>。

炭质吸附剂：活性炭是早期吸附分离过程中最常见的吸附剂，活性炭吸附作用主要靠其表面发达的孔隙结构，吸附过程基本上属于物理吸附<sup>[27]</sup>。随着吸附分离技术的发展，颗粒活性炭、粉状活性炭、活性炭纤维、炭分子筛、含碳的纳米材料相继问世。活性炭纤维是新一代高活性吸附材料和环保功能材料，可使吸附装置小型化，吸附层薄层化，吸附漏损小、效率高，可以完成颗粒活性炭无法实现的工作，因而是理想的活性炭更新换代产品<sup>[28]</sup>。缺点是价格相对过高，不过随着生产技术进步，需求量增大，生产成本下降，活性炭纤维的性价比不断提高，因而在吸附分离工程技术和环保领域的应用越来越广泛。

天然矿物：日本利用天然沸石资源制备重金属离子吸附剂；美国利用废粘土制备重金属离子吸附剂并获得专利<sup>[29]</sup>；我国利用丰富的硅藻土资源研究出处理 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 效果较好的吸附剂。粉煤灰、高岭土及蛇纹石等矿物材料<sup>[30]</sup>也有吸附重金属的能力。自然资源制备吸附剂，原料来源广，制造容易、价廉，但吸附剂使用寿命短，重金属吸附饱和后再再生困难，难以回收重金属资源。

生物吸附材料：近年来，环境工程界越来越重视廉价高效替代技术的研究及其在实际工程上的应用，生物材料以其低成本、处理效果好等优点受到人们的青睐。生物吸附材料主要有微生物、生物、动物<sup>[31]</sup>。吴涓等研究了黄孢原毛平革菌吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 的机理；Volesky采用褐藻吸附剂来进行固定床吸附处理 $\text{Cd}^{2+}$ ；存在于甲壳动物外壳和真菌细胞壁中的几丁质是海产品加工的废弃物，来源广泛，价格低廉，它具有较强的重金属吸附能力。

溶剂萃取法是利用重金属离子在有机相和水中溶解度不同，使重金属浓缩于有机相的分离方法。萃取法处理废水设备简单，操作简便，萃取剂中重金属离子含量高，有利于进一步回收利用，但萃取剂价格昂贵。

液膜由有机溶剂、表面活性剂、流动载体和内水相组成，是一种很薄的液体膜。液体膜<sup>[32]</sup>分散于重金属废水时，通过流动载体的不断的络合和解络，重金属离子进入膜内相得到富集，废水得到净化。液膜过程是一种非平衡传质过程。富集的膜内相液膜破乳后可回收利用重金属。液膜法具有工艺设备简单，分离快，

选择性高，耗能少，乳液可再生，重金属资源可回收的优点。近年已用于小型电镀厂含 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 废水处理，但液膜稳定性差。

反渗透法作为一种新的膜分离技术，已大规模用于镀Zn、Ni、Cr漂洗水及混合重金属废水处理。电渗析法处理重金属废水时，阳离子膜只允许阳离子通过，阴离子膜只允许阴离子通过，在电流作用下，电镀废水得到浓缩和淡化。电渗析法和反渗透法在重金属废水处理中具有技术可靠，操作费用低，占地面积小，不产生废渣的优点。但浓缩重金属离子浓度有一定限度，膜分离效率随时间衰退需定期更换，而且某些微粒不能完全除去。

## 2.2 活性炭概述

活性炭(Activated carbon, 简称AC)是由含碳物质制成的外观黑色、内部孔隙发达、比表面积大、吸附能力强的一类微晶质碳。其性质稳定，耐酸碱、耐热，不溶于水或有机溶剂、容易再生，是一种环境友好型吸附剂，因此，被广泛用于工业“三废”治理、食品工业、医药、载体、半导体应用、电池和电能贮存等领域<sup>[33-34]</sup>。我国活性炭工业经过半个多世纪的发展，在产品产量、品种、质量和生产技术等方面均取得了较大的进步，进入21世纪，我国活性炭年产量已突破21万吨，近年来，我国活性炭生产和出口规模不断扩大，已成为世界上最大的活性炭生产和出口国<sup>[35]</sup>。应用领域的拓宽和产量的增加对活性炭性能提出了更高的要求，也促进了特殊性能活性炭的开发，调整活性炭的孔隙结构和活性炭表面基团改性是特殊性能活性炭研究的两个重要方向。

### 2.2.1 活性炭的分类

按其原料来源可分为木质活性炭、煤质活性炭、果壳炭、矿物质原料炭和骨炭等；按制造方法可分为物理法炭、化学法炭和化学-物理法或物理-化学法炭；按其形态可分为粉状活性炭、柱状活性炭、球形活性炭及不定型活性炭等<sup>[36]</sup>。

### 2.2.2 活性炭表面物理结构特性

碳原子具有 $2s^2$ 、 $2p^2$ 两种价电子，化学结合时形成 $sp$ 、 $sp^2$ 及 $sp^3$ 三种混合轨道，活性炭的基本结构单元是由 $sp^2$ 杂化轨道所形成的、结合角为 $120^\circ$ 的平面二元格结构<sup>[38]</sup>。活性炭表面物理结构特性主要是指微孔体积、比表面积和微孔结构等，这些结构特性决定了活性炭的物理性吸附性能。

活性炭是由排列成六角形的碳原子平面层组成的，这些平面层构成了活性炭的基本微晶，即石墨状微晶，每个石墨微晶含有3~4个平行的碳原子平面层。活性炭基本微晶平面不完全是沿着共同垂直轴排列的，一种是微晶层与层之间存在杂乱无章的角位移，隔层不规则地相互重叠着，这种排列称为“螺旋层结构”；另一种是交联碳六角形空间晶格的不规则结构，这是由石墨层面扭曲而形成的。

活性炭中孔隙的形状是多种多样的，大多数很不规则<sup>[39]</sup>，例如，有两端开口的毛细管状，也有一端封闭的孔隙，此外，还有墨水瓶状、狭缝状、“V”字型裂口状以及其他不规则形状的孔隙等。通常活性炭材料的孔隙被当作圆筒形毛细管状看待，杜比宁建议，将孔隙按照半径大小分为微孔、过渡孔和大孔，把 $r < 2\text{nm}$ 的孔称微孔， $2 < r < 100\text{nm}$ 之间的孔称中孔（过渡孔）， $r > 100\text{nm}$ 的孔称大孔。不同孔径的孔在吸附过程中所起的作用不同。大孔孔容一般为 $0.2 \sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积 $0.5 \sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ ，大孔在比表面积中所占比例很小，因此，其常常成为吸附质分子的通道；中孔孔容一般为 $0.02 \sim 0.10\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积 $20 \sim 70\text{m}^2/\text{g}$ ，中孔既是吸附剂通道，支配着吸附的过渡，又在一定压力下发生毛细凝聚，它对大分子的吸附起重要的作用；微孔孔容一般 $0.2 \sim 0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积几百至几千 $\text{m}^2/\text{g}$ 。活性炭材料90%的表面积都集中在微孔，因此活性炭材料起主要吸附作用的是微孔，微孔主要有两种，一是石墨微晶中层面之间形成的层间孔；二是石墨微晶之间形成的粒间孔。

活性炭的孔径分布是影响其吸附容量的主要因素，孔径与吸附质分子的关系及吸附性能<sup>[40]</sup>如图2-1所示。

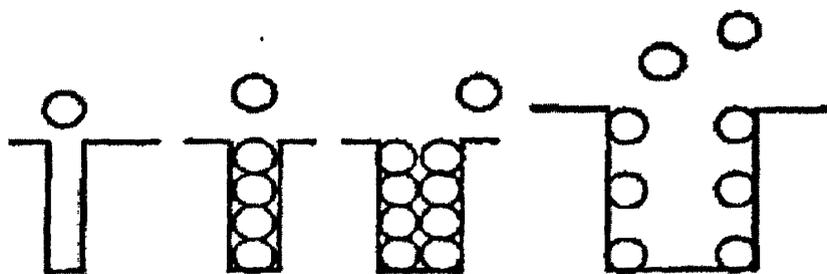


图2-1 孔径与吸附质分子大小的关系示意图

(1) 吸附质分子大于孔直径时，会因为分子筛的作用，分子将无法进入孔内，起不到吸附的作用；

(2) 吸附质分子约等于孔直径时，即孔直径与分子直径相当，活性炭的捕捉能力非常强，但它仅适用于极低浓度下的吸附，因此工业应用前景不大；

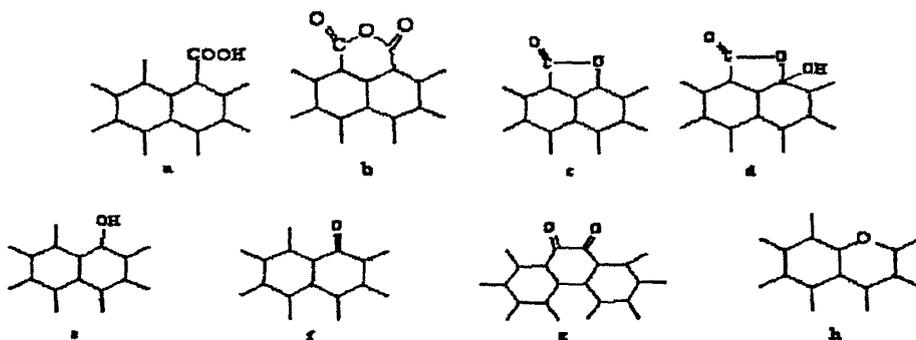
(3) 吸附质分子小于孔直径时，在孔内会发生毛细凝聚作用，吸附量大；

(4) 吸附质分子远小于孔直径时，吸附质分子虽然易发生吸附，但也较容易发生脱附，脱附速度很快，而且低浓度下的吸附量小。

### 2.2.3 活性炭表面化学结构特性

在制备各种活性炭的活化反应中，微孔进一步扩大形成了许多大小不同的孔隙，孔隙表面一部分被烧掉，化学结构出现缺陷或不完整，使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和现象，此外由于灰分及其他杂原子的存在，氧和其他杂原子吸附于这些缺陷上与层面和边缘的碳反应形成各种键，以至于形成各种官能团，因而使活性炭产生了各种各样的吸附特性。化学性质对活性炭的酸碱性、润湿性、吸附选择性、催化特性、电化学性质等产生较大影响，其中对活性炭吸附性质产生重要影响的化学基团主要是含氧官能团和含氮官能团，Boehm等把活性炭表面官能团分成三组：酸性、碱性和中性<sup>[41]</sup>。

图2-2为活性炭表面可能存在的几种含氧官能团的可能结构式。并排的羧基(a)有可能脱水形成酸酐(b)；若与羧基或羰基相邻，羰基有可能形成内酯基(c)或芳醇基(d)；单独位于“芳香”层边缘的单个羟基(e)具有酚的特性；羰基(f)有可能单独存在或形成醌基(g)；氧原子有可能简单地替换边缘的碳原子而形成醚基(h)，官能团(a)~(e)表现出不同的酸性<sup>[42]</sup>。一般来说，活性炭表面的氧含量愈高其酸性也愈强，且具有阳离子交换特性；反之，表面的氧含量愈低，其碱性就愈强，具有阴离子交换特性<sup>[43]</sup>。活性炭表面除含氧基团外，含氮官能团也对活性炭的性能产生显著影响。



(a)羧基；(b)酸酐；(c)内酯基；(d)芳醇基；(e)羟基；(f)羰基；(g)醌基；(h)醚基

图2-2 活性炭表面含氧官能团的结构式

含氮官能团一般来源于利用含氮原料的制备工艺过程和活性炭与人为引入的含氮试剂的化学反应。需要指出的是活性炭表面的含氮官能团并非不变的,杨全红等人<sup>[44]</sup>利用XPS考察了活性炭纤维经 $\text{FeSO}_2$ 改性后,含氮官能团的演变过程。活性炭表面存在的含氮官能团主要有:酰胺基( $a_1$ )、酰亚胺基( $a_2$ )、乳胺基( $a_3$ )、吡咯基( $b_1$ )、吡啶基( $b_2$ )等,它使活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特性。目前,经过物理化学和化学的分析方法得知的可能存在的含氮官能团的化学结构如图2-3所示,Kienle等<sup>[45]</sup>利用同重氮甲烷反应,同甲醇的酯化反应以及其它反应。已成功地测定了这些官能团的化学结构。Barton等<sup>[46]</sup>通过高温解吸、质量滴定和量热分析等手段研究了活性炭上的酸性位和碱性位。

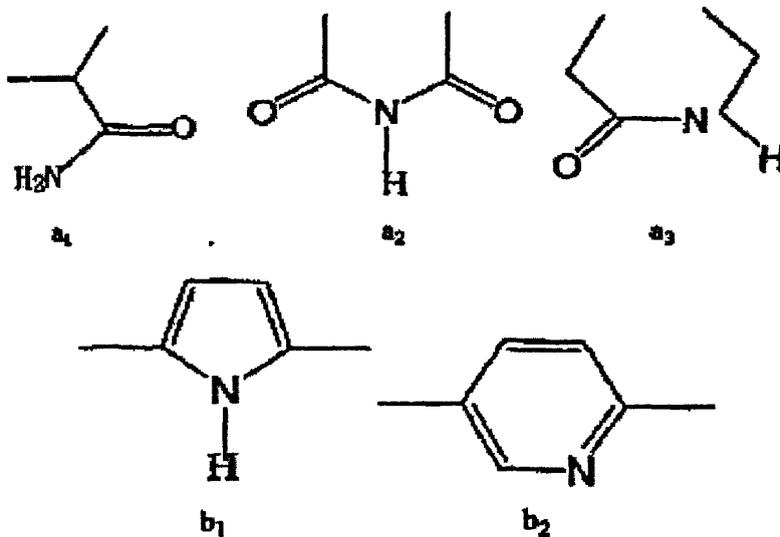


图2-3 活性炭表面含氮官能团的结构式

#### 2.2.4 活性炭表面化学吸附机理

活性炭属于非极性吸附剂,由于它的疏水性,使它在水溶液中可以有效地吸附各种非极性有机物质,但是吸附具有一定极性的溶质就有困难。近来人们的研究发现,表面化学官能团、杂原子和化合物作为活性中心支配了活性炭表面的化学性质<sup>[47]</sup>。一般来说,活性炭表面含氧官能团中酸性化合物越丰富的活性炭在吸附极性化合物时应具有较高的效率,而碱性化合物较多的活性炭易吸附极性较弱或非极性物质。碱性表面的获得一般归因于表面酸性化合物的缺失或碱性含氧、氮官能团的增加。通过对活性炭进行改性,使其表面具有一定的极性,可以增加其对极性物质吸附的能力。与此对应的增加活性炭表面的非极性,可以增加其对

非极性物质吸附的能力。因此可以通过调节活性炭表面酸碱基团的含量来改变活性炭对不同极性物质的吸附性能。活性炭表面存在的杂原子和化合物可以与被吸附物形成较强的结合力，从而增加活性炭对被吸附物的吸附性能<sup>[48, 49]</sup>。

活性炭吸附被人比喻为“黑匣子”，其工艺在近几十年来并没有多大的改变，但目前活性炭特别是GAC仍不失为去除水中有机物、臭味、特别是合成有机物（SOC）的有效手段<sup>[50]</sup>。尽管GAC目前在去除水中有机污染物中，费用有些昂贵，由于它具有众所周知的安全性，易于管理的特点，仍在全世界范围内广泛应用。美国环保署（USEPA）的饮用水标准的64项有机污染物指标中<sup>[51]</sup>，有51项将GAC列为最有效技术（BAT），活性炭可用于气相或液相吸附剂及催化剂的载体。大量文献对活性炭的吸附进行了深入大量的研究。研究表明对活性炭在气相吸附时<sup>[52, 53]</sup>，活性炭的孔形态（表面积和孔径分布）是主要参数，而表面化学特性的影响不显著。当它用于液相吸附时，表面化学特性对其吸附性能产生显著影响。在应用过程中，人们最为关心的是其吸附容量。活性炭的吸附容量主要取决于以下几点：

- （1）吸附剂特性，如表面官能团，表面积和孔径分布等；
- （2）吸附质特性，如官能团，极性，疏水性，溶解度等；
- （3）溶液条件，如pH值、温度，吸附质浓度，溶剂极性等。

活性炭对有机物的吸附主要由两种相互作用所决定<sup>[54]</sup>。

（1）物理相互作用，它包括尺寸排斥和微孔效应。尺寸排斥决定了吸附分子所能进入的活性炭微孔，其效应是活性炭对吸附分子的有效吸附面积的函数，它由活性炭及目标分子的相对尺寸分布决定。

（2）化学相互作用，它包括吸附剂的表面化学特性、吸附质及溶剂的化学性质。疏水性相互作用主要与吸附质和溶剂间的相容性有关。一般来说，吸附质在水中的溶解度越小，吸附剂对其吸附容量就越大。

活性炭的吸附可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附主要发生在活性炭丰富的微孔中，用于去除水和空气中的杂质，这些杂质的分子直径必须小于活性炭的孔径，化学吸附主要是由于活性炭的表面含有官能团，与被吸附的物质发生化学反应。介质中的杂质通过物理吸附和化学吸附不断进入活性炭的多孔结构中使活性炭吸附饱和，吸附效果下降。吸附饱和后的活性炭需要进行活化再生，恢复其吸附能力，重复使用，吸附容量越大，吸附效果就越好。

## 2.2.5 活性炭表面改性研究

活性炭具有很大的吸附性能主要是有其特殊的表面结构特性和表面化学特性所决定的<sup>[55]</sup>。对活性炭进行改性处理,使其结构和表面基团改变以此增强其吸附性能。

### 2.2.5.1 表面结构特性改性

结构特性决定了活性炭的物理吸附<sup>[56]</sup>。结构特性主要是指微孔体积、比表面积和微孔结构等,普通活性炭存在灰分高、孔容小、微孔分布过宽、比表面积低和吸附性能差等特点。活性炭的比表面积、孔径分布等物理性质对其吸附能力有很大影响,因此有必要对其进行改性,从而改变其吸附性能<sup>[57]</sup>。

表面结构的改性有物理法、化学法及两者的联合。

#### (1) 物理法

物理法主要是对原料进行炭化处理,然后用合适的氧化性气体对炭化物进行活化处理,通过开孔、扩孔和创造新孔,形成发达的孔隙。日本专利采用第Ⅷ族金属元素作催化剂<sup>[58]</sup>,减少了反应时间,获得比表面积达到2000-2500m<sup>2</sup>/g的超级活性炭。

#### (2) 化学法

化学法主要是利用化学物质使活性炭进一步炭化和活化,得到孔隙更为发达的样品。常用的活化剂有碱金属、碱土金属的氢氧化物、无机盐类以及一些酸类。文献报道较多的有KOH、NaOH、ZnCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等。詹亮等<sup>[59]</sup>采用KOH对普通的煤焦活性炭进行改性,制得了比表面积高达6886m<sup>2</sup>/g的超级活性炭,从而大大提高了活性炭的吸附能力。谷端律等以石油焦、煤沥青、核桃壳为原料,采用KOH、NaOH等碱金属或碱土金属化合物作活化剂制得了比表面积在3000-3600 m<sup>2</sup>/g的高比表面积活性炭。日本大阪煤气公司用中间相沥青微球为原料<sup>[60]</sup>,采用KOH活化法制得比表面积高达4000m<sup>2</sup>/g的活性炭。张丽丹等<sup>[61]</sup>采用酸、碱交替改性方法处理普通活性炭,提高了活性炭的苯吸附量、增大比表面积。通过对活性炭进行酸、碱改性处理,溶去活性炭中的酸、碱可溶性物质,同时不破坏活性炭的骨架结构,而达到大大提高活性炭比表面积及对苯系物的吸附量。

#### (3) 物理化学联合法

物理化学联合法是将两种方法联合起来进行改性。一般来说,采用先进行化学活化再进行物理活化。Caturla等<sup>[62]</sup>采用ZnCl<sub>2</sub>化学活化后,用CO<sub>2</sub>进行物理活化

核桃活性炭,进一步开孔和拓孔,用此法改性的活性炭比表面积最高可达 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 。Mofina-Sabio等<sup>[63]</sup>用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 混合活化木质纤维素活性炭,即先用质量分数为68-85%的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浸泡,然后炭化、活化,洗涤后用 $\text{CO}_2$ 部分气化,结果获得了比表面积达 $3700\text{m}^2/\text{g}$ 、总孔容达 $2\text{mL}/\text{g}$ 的超级活性炭。

#### 2.2.5.2 表面化学性质改性

无论是作为吸附剂还是催化剂或催化剂载体使用,活性炭的表面化学性质都具有极其重要的作用。当作为吸附剂使用时,活性炭的表面性质决定了其吸附物质的种类和数量;当作为催化剂或催化剂载体使用时,它在很大程度上决定了催化活性组分的相互作用以及活性组分的分散程度,并最终决定催化剂的催化性能<sup>[64]</sup>。

表面化学性质决定了活性炭的化学吸附。化学性质主要是指表面的化学官能团。表面的化学官能团根据活化的不同,有含氧官能团和含氮官能团<sup>[65]</sup>。含氧官能团又分为酸性和碱性含氧官能团。酸性基团有羧基、酚羟基、醌型羧基、正内酯基及环式过氧基等,其中羧基、酚羟基及内酯基为主要酸性氧化物。碱性氧化物则说法不一,认为是苯并芘的衍生物或类吡喃酮结构基团。酸性氧化物使活性炭具有极性的性质。而碱性化合物易吸附极性较弱或非极性物质<sup>[66]</sup>。因此,可以通过改变活性炭表面的酸性和碱性基团的含量,从而改变活性炭的吸附性能。大量的研究发现化学官能团作为活性中心支配了活性炭表面化学性质,其中含氧官能团作为表面改性的中心,起着重要的作用。

表面改性的方法有:高温处理技术、表面氧化改性、还原改性、负载金属或氧化物改性、添加活性剂等<sup>[67]</sup>。有目的地对活性炭进行表面改性,赋予其一些特殊的表面化学性质,从而改变其吸附或催化性能。

##### (1) 高温处理技术

唐乃红等<sup>[68]</sup>用乌虫籽壳制得的活性炭通过高温氧化和化学改性处理,表面基团发生了变化,高温氧化改性活性炭表面含氧官能团数量比未氧化处理的活性炭增加一倍左右,羧羟基比值高近4倍,活性炭表面极性增大,对某些有一定极性的溶质吸附容量增加。

##### (2) 氧化改性

氧化改性主要是利用强氧化剂在适当温度下对活性炭表面进行氧化处理,从而提高活性炭表面含氧酸性基团的含量,增强表面极性。目前,通过氧化改性提

高活性炭表面酸性基团的改性剂主要有 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{HF}$ 、和 $\text{O}_3$ 等<sup>[69]</sup>。

白树林等<sup>[70]</sup>用活性炭在丙酮中浸取4h, 在 $120^\circ\text{C}$ 下烘干, 分别用 $\text{HNO}_3$  (1:1),  $3\%\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $10\%\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在沸腾温度下进行氧化改性。结果表明, 经不同氧化剂氧化处理的活性炭均有较高的阳离子交换容量, 用 $\text{HNO}_3$  (1:1) 氧化处理的活性炭在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 下进行热处理, 其表面可产生较多的酸性基团, 获得较高的阳离子交换容量, 对重金属离子, 有较高的吸附交换能力。Morwski等<sup>[71]</sup>采用硝酸对酚基合成炭进行处理, 初步研究结果表明, 处理后的活性炭对三卤甲烷的吸附性能大幅度提高。范顺利等<sup>[72]</sup>采用 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 试剂对活性炭进行改性处理, 试验发现, 改性后活性炭的表面含氧基团含量都有增加, 减弱了对极性较弱分子的吸附作用。 $\text{HNO}_3$ 改性使活性炭比表面积稍有减小, 而 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 改性均使其增大, 比孔容积也较未改性的活性炭大。

Vinke等<sup>[73]</sup>采用硝酸和次氯酸对活性炭进行改性处理。 $\text{HNO}_3$ 是最强的氧化剂, 产生大量的酸性基团,  $\text{HClO}$ 的氧化性比较温和, 可调整活性炭的表面酸性至适宜值。被氧化过的活性炭, 其表面几何形状变得更加均一。Gil等<sup>[74]</sup>研究 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化改性对活性炭的影响, 研究发现, 对于 $\text{HNO}_3$ 改性, 在处理温度低于 $60^\circ\text{C}$ 时, 主要是中孔受到影响, 当处理温度达到 $90^\circ\text{C}$ 时, 微孔增多而中孔缺失; 对于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 改性处理, 表面组织结构性质受温度因素的影响比 $\text{HNO}_3$ 改性低。

孙冶荣等<sup>[75]</sup>报道了用不同浓度的硝酸和过二硫酸铵对煤基活性炭和椰壳活性炭进行氧化改性。实验结果表明: 高浓度硝酸处理使活性炭表面积和孔体积降低, 强氧化的生成物堵塞细孔, 而低浓度硝酸的处理使表面和孔容有所增加, 表明氧化腐蚀打通了封闭的细小微孔。同时发现, 过二硫酸铵氧化改变了煤基炭的微孔孔径分布, 但却对椰壳炭的微孔孔径分布几乎没有影响, 这可能是酸性氧化溶解了煤基炭的灰分使孔隙结构发生改变所致, 通过Boehm滴定<sup>[76]</sup>发现了硝酸氧化使表面羧基增加明显, 而过二硫酸铵氧化使表面酚羟基和内酯基含氧基团增加较多。陈静远等<sup>[77]</sup>通过臭氧氧化处理活性炭, 发现臭氧氧化使活性炭表面含氧官能团数量和表面酸度增加, 从而增加了活性炭对 $\text{Cr}^{6+}$ 的吸附容量。

张建策等<sup>[78]</sup>在表面改性活性炭吸附重金属的实验中, 以 $\text{Pb}^{2+}$ 为例, 对活性炭去除水中重金属的性能与机理进行了探讨, 并研究了水中 $\text{Ca}^{2+}$ 的存在对活性炭吸附重金属的影响。实验表明: 经硝酸深度氧化的活性炭可显著增加 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附量, 水中的

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 吸附影响不大。

王琳等<sup>[79]</sup>利用强氧化剂对活性炭进行改性,改变了活性炭表面官能团的性质,使原来具有催化还原能力的官能团改性为具有氧化能力的官能团,从而抑制了活性炭吸附水中亚硝酸盐的形成,出水中亚硝酸盐的浓度从未改性活性炭的2.0mg/L,降低为改性后的0.01mg/L。

### (3) 还原改性

通过还原剂在适当的温度下对活性炭表面官能团进行还原改性,从而提高含氧碱性基团的含量,增强表面的非极性,使表面零电势点 $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 升高,这种活性炭对非极性物质具有更强的吸附性能。常用的还原剂有 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 等。

活性炭的碱性主要是由其无氧的Lewis碱表面产生的,可以通过在还原性气体 $\text{H}_2$ 或 $\text{N}_2$ 等惰性气体下高温处理得到碱性基团含量较多的活性炭。Manuel等<sup>[80]</sup>人将市售活性炭进行有选择性的改性。通过检测改性活性炭试样表面化学性质、结构特性以及对不同种类染料的吸附效果可以看出,活性炭表面化学性质在染料吸附过程中起到了关键作用。经 $\text{H}_2$ 在700℃吹扫处理的活性炭对多种染料有着良好的吸附效果。李开喜等<sup>[81]</sup>用氨水对沥青基活性炭材料进行处理,引入了丰富的含氮官能团,改性后的活性炭对 $\text{SO}_2$ 的脱除效果明显优于常规活性炭。Jan Bimer等<sup>[82]</sup>用 $\text{NH}_3$ 和碳酸铵通过热压的方法在活性炭表面引入含氮基团,使活性炭的硫容量明显增加。

刘振宇等<sup>[83]</sup>通过对活性炭纤维进行氢化处理以除去表面含氧基团,其亲水性减小,进一步疏水化,由此提高了ACF对含水分气流中及水溶液中有机物的吸附能力。而ACF与 $\text{NH}_3$ 反应,可使其表面引入含氮基团,对胺类等含氮有机物的亲和性提高。

高尚愚等<sup>[84]</sup>利用氢气改性活性炭,研究了改性后活性炭对苯酚及苯磺酸吸附能力。氢气改性后的活性炭,表面的含氧官能团减少,特别是含氧酸性官能团有显著的减少。氢气还原处理时,大部分酸性官能团和少部分碱性官能团在高温下被分解成二氧化碳、一氧化碳及水等低分子产物,从活性炭上脱离,因此含氧官能团总量减少。

### (4) 负载金属或氧化物改性

负载金属改性的原理大都是通过活性炭的还原性和吸附性,使金属离子在活性炭的表面上首先吸附,再利用活性炭的还原性,将金属离子还原成单质或低价

态的离子, 由于金属或金属离子对被吸附物较强的结合力, 从而提高了活性炭对吸附质的吸附性能<sup>[85]</sup>。目前常用负载的金属离子包括铜离子、铁离子等。活性炭表面存在金属还可以降低再生温度和提高再生效率, 而且活性炭材料作为催化剂载体可以燃烧完全, 使金属的回收成本很低, 同时也不会造成二次污染。表面化学改性活性炭对于废水中无机重金属离子具有一定的选择吸附能力。实验表明: 其对 $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ 等离子的吸附去除率达到85%以上, 对其他金属离子如铈、铋、锡、汞、钴、铅、镍、铁等也具有较好的吸附能力。

李湘洲等<sup>[86]</sup>在活性炭表面改性及其对 $\text{Cr}^{3+}$ 吸附性能的研究中, 分别用 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及 $\text{HNO}_3$ 加乙酸铜溶液对活性炭进行了表面化学改性处理, 研究了改性活性炭对 $\text{Cr}^{3+}$ 吸附性能的影响。实验结果表明: 通过上述改性, 活性炭表面官能团数量发生了显著改变, 特别是羧基增加较多; 改性后的活性炭对 $\text{Cr}^{3+}$ 吸附性能有所提高。

Chiang在负载金属对活性炭吸附性能的影响的实验中<sup>[87]</sup>, 用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 处理活性炭, 处理后活性炭的表面含氧和含氮量增强, 改性活性炭可有效地去除 $\text{SO}_3^{2-}$ , 其将 $\text{SO}_3^{2-}$ 进一步催化氧化成 $\text{SO}_4^{2-}$ 。与未改性前相比, 去除效果大大提高。

Hui-Hsin Tseng等研究了活性炭(AC)负载Cu、Fe和 $\text{V}_2\text{O}_5$ 脱除 $\text{SO}_2$ 、NO、HCl。结果表明, 以AC做载体的催化剂比以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 场做载体的催化剂具有更好的催化活性。CO可以代替 $\text{NH}_3$ 作为NO还原反应的一种良好的还原剂。同时还可以避免烟气中的CO外排。Yoshikawa M等研究了低温下活性炭纤维(ACF)负载过度金属氧化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 用于 $\text{NH}_3$ 催化还原NO。实验结果发现 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 脱NO的性能最好, 而且反应温度(150℃)低不会造成催化剂的损失。同时整个反应过程没有中间产物 $\text{N}_2\text{O}$ 的生成。

Valente Nabals J. M等<sup>[88]</sup>研究了 $\text{HNO}_3$ 氧化和Cu、Fe浸渍的活性炭用于催化还原NO性能。结果发现两种方法都可以提高活性炭的活性, 但浸渍Cu、Fe的方法效果更好。在20℃, NO浓度640ppm, 浸渍Cu的活性炭可将NO几乎完全转化。并推测金属-炭结构的化合物可能是反应的活性中心。Klinik J等<sup>[89]</sup>研究了活性炭负载Co、Ni、Mg和V的化合物后脱除二氧化硫的能力。该方法将金属离子通过离子交换或络合方式引入到炭表面, 然后进行炭化。结果发现, 改性后的活性炭对二氧化硫有较好的脱除能力。

#### (5) 添加N、F、Cl等杂原子

在活性炭主体结构上的表面碳原子添加杂原子（N、F、Cl等），形成各种表面化学基团，改变活性炭的吸附选择性主要有以下几种方法：液相浸渍法，将活性炭浸渍于一定浓度的含氮、含氟、含氯等化合物的溶液中，使孔道被溶液浸透，经过处理制成含氮、含氟、含氯的活性炭；气相反应法，使活性炭与含有N、F、Cl元素的气体接触，在一定温度下进行反应，制成含氮、含氟、含氯的活性炭<sup>[90-91]</sup>。

含氮官能团一般来源于利用含氮原料的制备工艺过程和活性炭与人为引入的含氮试剂的化学反应。将ACF浸泡于某些含氮化合物中，改性处理后的ACF表面含氮量增加。刘中正等<sup>[92]</sup>用氮化物或金属硝酸盐改性处理聚丙烯腈ACF(PAN-ACF)，改性处理PAN-ACF表面含氮量增加，金属硝酸盐处理的PAN-ACF除含氮量增加外，还会引入活性组分金属氧化物。荣海琴用含胺基的亲水性化合物溶液浸泡处理PAN-ACF，改性后PAN-ACF的吸附过程中含氮官能团的作用较显著。Christian L用氨气对活性炭纤维进行高温处理，通过FTIR, XPS表征和HCl等温吸附容量表明：通过氨气处理可以成功的将氮元素添加在活性炭的表面。李开喜等人用氨水对沥青基活性炭材料进行处理，引入了丰富的含氮官能团。活性炭表面的含氮官能团以两种类型存在：即类吡啶和/或类腈官能团和类酰胺和/或类胺官能团。Philippe Burg把木质素在350℃下用脲进行预处理<sup>[93]</sup>，然后用水蒸气在800℃进行活化，得到了富含氮元素的活性炭，XPS表征结果显示，氮元素以吡啶的形式存在在炭表面。

氟化是修饰和控制炭材料物理化学性质最有效的方法之一，是通过打破炭层 $\pi$ 键，从而和碳原子结合形成C-F键，由于氟原子具有很强的电负性，使得氟化炭材料表现出特殊的性质，近年来的研究也日益增多。魏留芳等人就制备氟化炭材料的方法、氟化剂的选用和氟化炭材料的性能作了非常详细的总结。其中M. Nakahara使用等离子体方法对活性炭进行了氟化<sup>[94]</sup>，研究了氟化活性炭的热稳定性（通过加热处理后氟含量的变化来证实）、氟含量（XPS表征）、表面性质和吸附性能。这种方法仅对炭材料的表面进行氟化，没有深入到内部，是一种很好的表面修饰法，简单、实用，没有副产物。此种方法中氟化气可采用 $CF_4$ 、 $CF_4$ 和 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 和 $CF_4$ 、 $CF_4$ 和 $C_6H_6$ 等。结果表明随着暴露时间的增加，氟含量增加，直至120min氟含量基本达到一平台。氟与活性炭表面以共价键结合。对其进行吸附性能测试，结果表明吸附中起主要作用的不是孔，而是表面结构，且对 $CO$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 的吸附行为不同。

张忠良等<sup>[95]</sup>引用两种方法对活性炭氯化改性，用光电子能谱（XPS）、 $N_2$ 吸

附等温线、水蒸气吸附等温线等技术对改性炭进行了表征，发现这两种方法都能在活性炭表面引入氯元素；对改性炭表面的氯元素进行了详细解析，发现改性方法不同，氯元素的存在状态有明显差别，活性炭的孔隙结构和表面性质也有明显差异。

## 第三章 改性活性炭表面物化性质分析

由文献了解，活性炭的吸附性能主要是由其表面的物理化学性质所决定的。为了研究活性炭改性前后各项物化性能的变化，本试验主要从表面结构、比表面积大小、表面官能团数量等参数进行分析。本章主要介绍了整个试验需要的主要的一些仪器试剂及重金属的测试方法，以及SEM扫描、比表面积测定、FT-IR谱图、Boehm滴定等方法的原理。另外对改性活性炭表面物化性质的测定结果进行了分析。

### 3.1 试验材料与方法

#### 3.1.1 主要仪器和试剂

##### (1) 主要仪器

表3-1 试验主要仪器表

仪器名称	仪器型号	品牌
电子天平	AB204-N	梅特勒多利
恒温振荡器	HYG-2	华立达
恒温干燥箱	DHG-9146A	上海精宏
管式电阻炉	DXL-1002	上海精宏
马弗炉	SXL-1002	上海精宏
超声清洗机	KQ2200	昆山超声
旋转蒸发器	RE-52A	壹叶
冷藏柜	BCD-226	西门子
原子吸收仪	AA6800	岛津
pH测定仪	WTWpH330i	WTW
比表面积仪	Belsorp-mini	荷兰安米德
扫描电镜	Quanta200	Philips-FEI
傅立叶红外变换光谱	NEXUS912A	ThermoNicolet

##### (2) 主要试剂

表3-2 试验主要试剂表

试剂名称	试剂等级	生产厂家
市售活性炭	CP	国药试剂集团
氢氧化钠	AR	杭州萧山试剂厂
锌粒	5N	国药试剂集团
镉粉	5N	国药试剂集团
浓硝酸	AR	浙江中星化工试剂有限公司
碳酸钠	AR	上海虹光试剂有限公司
碳酸氢钠	AR	上海虹光试剂有限公司
盐酸	AR	浙江衢州巨化集团
氯化锌	AR	无锡东风试剂厂
氯化镉	AR	上海金山亭新试剂有限公司
酚酞试剂		实验室自配

### 3.1.2 改性活性炭的制备方法

活性炭预处理：将市售颗粒活性炭经去离子水洗净后，在 120℃ 下干燥 12 h，置于干燥器中备用，标记为 GAC。

HNO<sub>3</sub>氧化改性：配10%、70%各浓度的硝酸。分别取50g预处理后的活性炭和100mL各浓度硝酸，75℃水浴条件下，回流2小时。待样品冷却后，用去离子水反复洗至pH值稳定在6左右。洗涤后的样品放入120℃的烘箱干燥3小时，干燥后放至马福炉中400℃下活化2小时。冷却，干燥保存待用，分别标记为10% N-GAC、70% N-GAC。

NaOH浸渍：配置5M的氢氧化钠溶液。分别取50g预处理后的活性炭和100mL氢氧化钠溶液。每15分钟搅拌一次，浸渍2小时后，至于120℃的烘箱烘干。然后置于400℃马福炉活化2小时。冷却，干燥保存待用，标记5MNa-GAC。

N<sub>2</sub>保护高温改性：将预处理后的活性炭置于通N<sub>2</sub>的管式电阻炉中，设置管内温度600℃，加热3小时。结束后冷却，干燥保存待用，标记为N<sub>2</sub>-GAC。

### 3.1.3 表面检测分析试验原理

#### (1) SEM-EDS

扫描电子显微镜是电子束在样品上进行动态扫描时，将样品上带有形态和结

构信息二次电子逐点逐行的轰击出表面，经检测器处理后在荧光屏上显示出该范围的动态画面，这种画面实际上和电子束作同步扫描，已知样品表面上的深凹高凸的信息能以三位立体形象如实地反映出来。它主要用于观察物质表面的超微结构。

X射线能谱分析原理是：当电子束中的电子轰击样品中的原子时，就将其能量传递给该原子而致使其中某个内壳层的电子因能量增加而离开原来的状态，并脱离该原子。在电镜中，经过聚焦的电子束与样品室内的样品相互作用产生二次电子、背散射电子、透射电子等电镜所需的信号外，同时也使样品内的各种元素产生具有不同能量的特征X射线。分析这些X射线的能量就可知道组成样品的元素，根据不同能量X射线的强度，就可知道各种元素的含量<sup>[96]</sup>。

目前，SEM-EDS联用是研究微区化学成分最广泛的分析方法之一。本实验中，采用SEM观察改性处理前后活性炭表面形貌的变化。

## (2) 比表面积和孔径分布

比表面积是1g活性炭所具有的颗粒外表面积与颗粒内部孔隙内表面积之和，活性炭的比表面积通常为800~1500m<sup>2</sup>/g，用特殊方法制造的活性炭比表面积可达3000 m<sup>2</sup>/g以上。由于吸附是在表面上发生的现象，因此比表面积是反应活性炭孔隙发达程度和吸附能力的重要指标。比表面积常用吸附法测定，例如液氮温度下吸附氮气的BET法就是常用的方法之一，该法的测定原理是求出试样吸附等温曲线上的单分子层吸附量，再通过吸附质分子截面积的大小换算成试样的比表面积。孔径分布表示随着孔隙有效半径大小而变化的孔容分布情况，是掌握活性炭孔隙结构的最佳方法。活性炭孔径分布的测定方法有压汞法、毛细凝聚法、X射线小角衍射法、电子显微镜法及分子筛法等<sup>[97]</sup>。

在本实验中，利用低温N<sub>2</sub>吸附法对改性活性炭孔隙结构变化进行表征，用BET方程计算比表面积。

## (3) 傅立叶变换红外变换光谱 (FT-IR)

红外吸收光谱 (简称IR) 又称为分子振动和转动光谱，可以测知分子的转动态和振动态，从而可以得出关于被吸附物质与中心及表面之间键合的性质，各种气体、液体、固体物质均可以用红外光谱法进行定量分析。由于活性炭为黑色，对红外辐射吸收强，同时表面不均匀的物理结构又加大了红外光的散射，而且极易被“背景”吸收，而傅立叶红外变换光谱技术 (FT-IR)，采取了干涉光装置，

来自全光谱的辐射在整个扫描期间始终照射在检测器上,使光通量增大,分辨率提高,且偏振性小,可以累加多次,快速扫描后进行记录,已成为活性炭表面官能团定性分析的有力工具<sup>[97]</sup>。

在本实验中,采用FT-IR定性的分析改性前后活性炭表面官能团的变化。

#### (4) Boehm滴定法

Boehm滴定法是根据不同强度的碱与酸性氧化基团反应的可能性对含氧官能团进行定性与定量的分析。根据酸碱中和原理,用NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>三种碱的稀溶液中和活性炭表面的酸性含氧基团,三种碱的强弱顺序为NaOH>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>NaHCO<sub>3</sub>。

一般认为NaHCO<sub>3</sub>(pK=6.37)仅中和活性炭表面的羧基,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(pK=10.25)可中和活性炭表面的羧基和内酯基,而NaOH(pK=15.74)可中和活性炭表面的羧基、内酯基和酚羟基,根据碱消耗量的不同,可计算出相应官能团的含量。

在本实验中,采用Boehm滴定法<sup>[76]</sup>测定改性前后活性炭表面含氧官能团的变化情况。

### 3.1.4 检测方法

#### (1) SEM扫描

将GAC、N<sub>2</sub>-GAC、10% N-GAC、70% N-GAC、5MNa-GAC五个干燥试样经压片后,在荷兰Philips-FEI公司Quanta200型环境扫描电镜上进行测试。

本项目由浙江工业大学分析测试中心扫描电镜部门检测。

#### (2) 红外光谱测定

活性炭及改性活性炭具有独特表面化学性质,其表面含有丰富的含氧基团,而红外光谱主要用于鉴别官能团的存在。利用NEXUS912A型傅立叶红外仪对市售活性炭及改性活性炭表面基团进行分析。将样品和KBr按一定比例混合均匀,研细后压成片,空白KBr为背景,测试条件:扫描累加次数为20,扫描谱的范围为400cm<sup>-1</sup>~4000cm<sup>-1</sup>。

本项目由浙江工业大学分析测试中心FT-IR部门检测。

#### (3) 比表面积测定

BET模型是假设吸附层为不移动的理想均匀表面,其作用是范德华力,是多层吸附,各层的水平分子无相互作用力。在一定压力条件下可以用BET方程对活性炭

的氮气吸附进行定量描述。

以BET液氮吸附法于77 K下进行 $N_2$ 吸附，测定吸附剂的比表面积及孔容、孔径分布，物理吸附仪型号为Belsorp-mini，Ankersmid公司生产。

本项目由荷兰安米德上海分公司分析测试中心检测。

#### (4) 表面官能团的测定

官能团的检测采用Boehm滴定：

- 1) 分别称取1.0g (称准至0.5mg) 样品放入4个250mL磨口锥形瓶中，依次加入25mL0.1mol/L的NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、HCl溶液；
- 2) 将锥形瓶放在振荡器上振荡1h后，室温静置48h；
- 3) 过滤，用适量的去离子水洗涤滤纸及样品，将其表面游离的过量碱洗入滤液中；
- 4) 分别向NaOH和 $NaHCO_3$ 滤液中加入5mL 0.1mol/L的盐酸溶液，向 $Na_2CO_3$ 滤液中加入50mL0.1mol/L的盐酸溶液。 $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ 的滤液加入盐酸后需加热30分钟以去除其中的 $CO_2$ ；
- 5) 用酚酞作指示剂，用0.1mol/L标准NaOH溶液反滴定过量盐酸至溶液微红位置。

#### (5) 重金属离子的测定

$Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 检测<sup>[98]</sup>：采用GB/T7475-1987，直接吸入火焰原子吸收法测定。

##### 1) 实验方法

##### ①标准溶液的配制

准确称取一定量的Zn、Cd标准物质，溶解于优级纯1M盐酸溶液，配制一系列标准浓度的标准液，浓度梯度依次为(mg/L)：0.2、0.4、0.6、0.8、1.0。

##### ②仪器工作条件

- a) 负高压250U；
- b) 灯电流50mA；
- c) 原子化器高度8mm；
- d) 载气流量1.8L/min；

##### 2) 标准曲线的建立

对标准样进行吸光度的检测，从实验分析软件得出如图3-1、图3-2的标准曲线。其中 $Zn^{2+}$ 标准曲线的相关度到了0.9997， $Cd^{2+}$ 标准曲线的相关度0.9995，都能满足

试验的准确度要求。

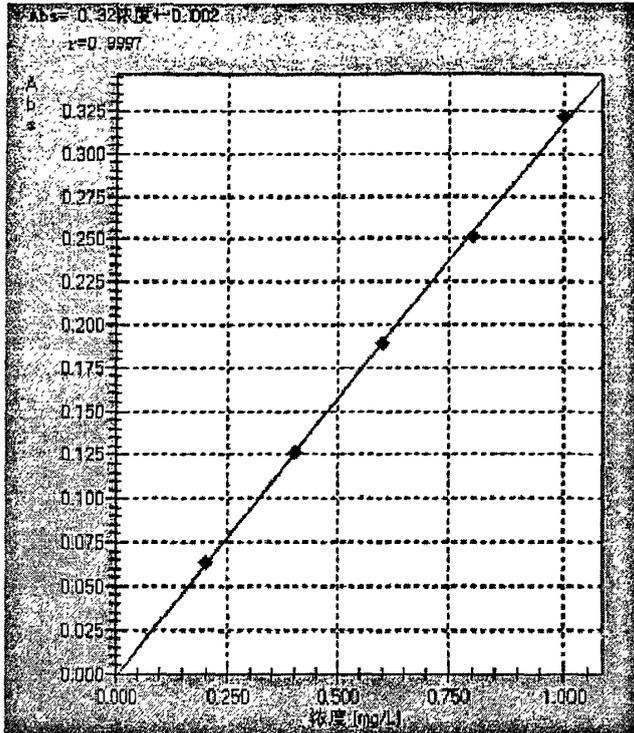


图3-1 原子吸收测Zn<sup>2+</sup>标准曲线（截图）

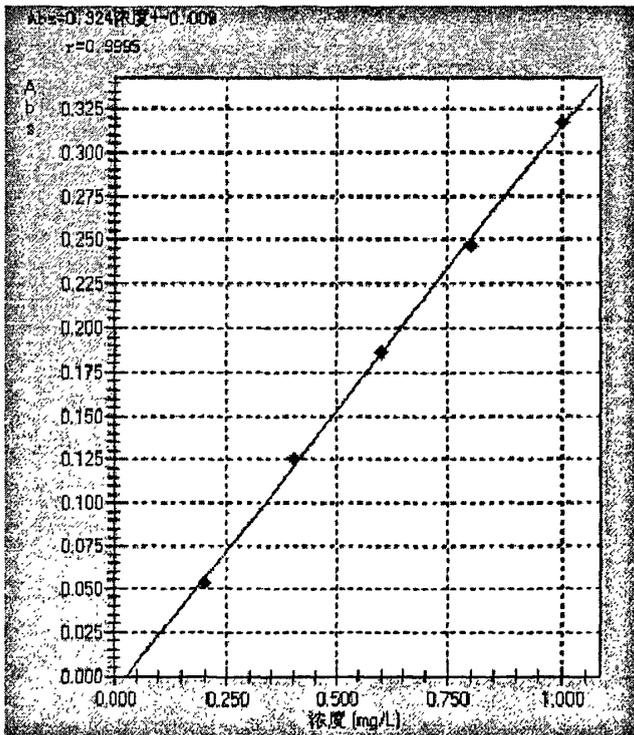
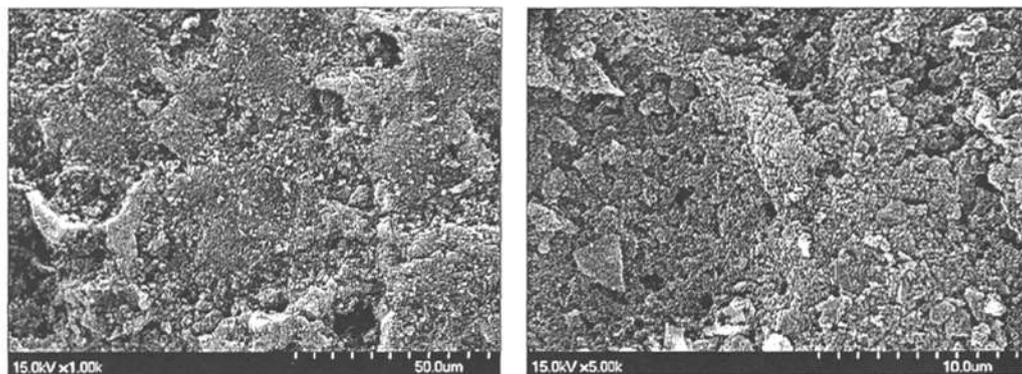


图3-2 原子吸收测Cd<sup>2+</sup>标准曲线（截图）

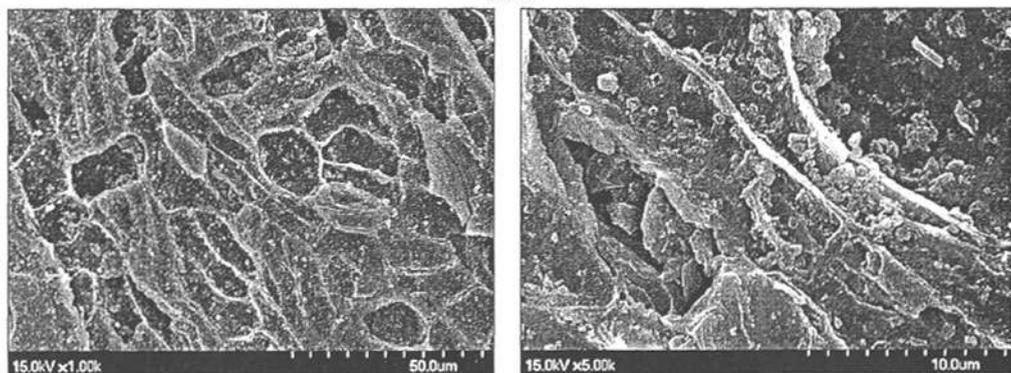
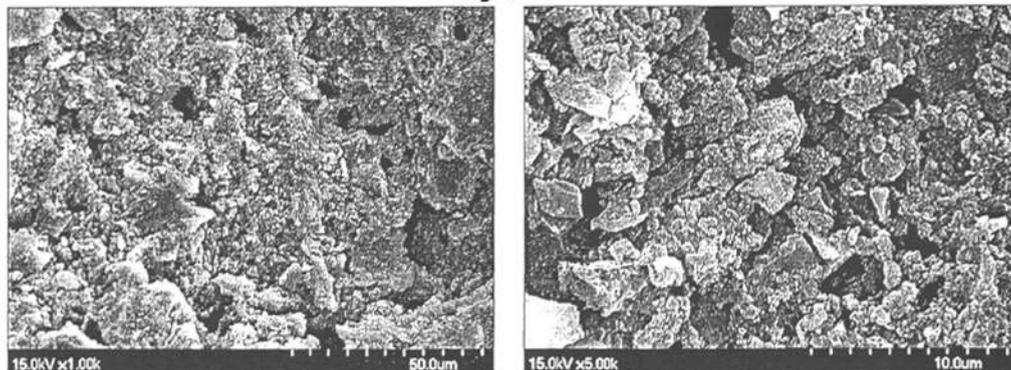
## 3.2 结果与分析

### 3.2.1 SEM扫描结果分析

对GAC、N<sub>2</sub>-GAC、10% N-GAC、70% N-GAC、5MNa-GAC进行SEM扫描，得到各结果如图3-3:



GAC

N<sub>2</sub>-GAC

10% N-GAC

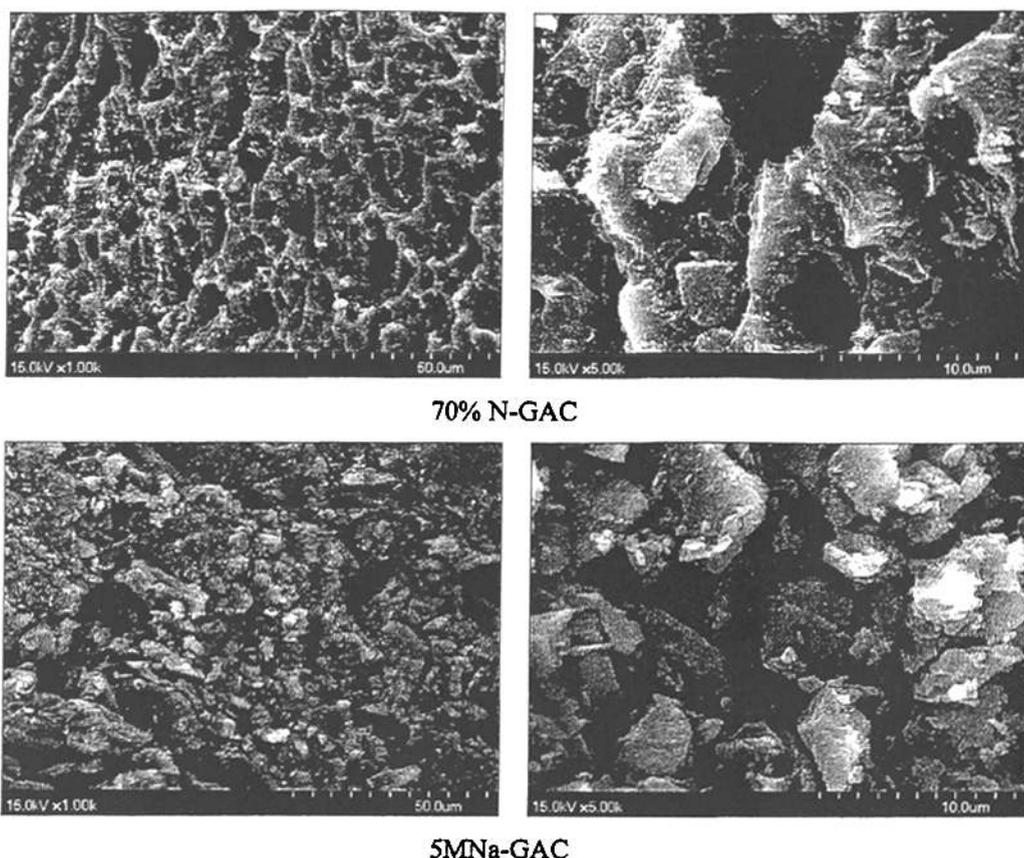


图3-3 改性前后活性炭SEM图

图 3-3 为活性炭改性前后表面形貌放大 1000、5000 倍下的电镜照片。图上看，活性炭表面结构及其复杂，是一种多几何形体的结构，且分布着众多空隙。由于市售活性炭原材料成分复杂，且活性炭本身就是不规则结构形态。由图可知  $N_2$ -GAC 改性后活性炭表面更加平滑，虽然有凹凸不平，但是结构整体差异性较小。10%N-GAC、70%N-GAC 改性后，表面明显被氧化，一些骨架被氧化而消失，出现了许多塌陷和大小不等的孔洞，且高浓度硝酸改性后的孔径更加大，孔周边变成更加平滑。5MNa-GAC 改性后，表面夹杂许多微小的活性炭颗粒，结构表面还负载着一部分氢氧化钠固体。

### 3.2.2 比表面积及孔径分布测试

对改性前后活性炭进行比表面积测定，结果如表3-3所示。通过氧化改性的活性炭比表面积均有所增大，还原改性后的有所减小。

表3-3 各种活性炭比表面积测定结果

	GAC	N <sub>2</sub> -GAC	10% N-GAC	70% N-GAC	5MNa-GAC
比表面积 m <sup>2</sup> /g	925.45	886.56	960.52	935.89	912.05
孔径 nm	1.9894	1.9592	2.0134	2.0203	1.9736

出现比表面积变化的原因可能是，硝酸改性，氧化腐蚀作用能打通一些封闭的细小微孔，可增加部分比表面积，相比之下，高浓度的硝酸改性，氧化能力强，生成物又堵塞了一些微孔，因此高浓度硝酸改性GAC比表面积比低浓度硝酸改性GAC稍低<sup>[49]</sup>。还原改性反应尤其是高温氮气改性会引起GAC表面炭结构疏松，导致部分微孔堵塞，阻碍了氮气的扩散，或导致GAC表面微孔孔壁的塌陷，孔壁被破坏，从而又降低了比表面积。N<sub>2</sub>高温改性后的活性炭比表面积相比未改性的有较大幅度的下降，主要可能的原因是在高温无氧条件下，活性炭表面的不规则形体受热灰化，灰化产物也会堵塞一些空隙。氢氧化钠改性后的产物表面附着了较多的氢氧化钠颗粒，经过活化的氢氧化钠比表面积比活性炭比表面小，从而降低了改性后活性炭的比表面积。

### 3.2.3 FT-IR表面官能团表征

FT-IR 是活性炭表面官能团定性分析的有力工具。本试验中对 GAC、N<sub>2</sub>-GAC、10%N-GAC、70%N-GAC、5MNa-GAC 进行红外测定，用来比较改性前后活性炭表面的官能团变化。结果如图 3-4 所示。

活性炭主要是由 C、H、O 三种元素组成，所以活性炭和改性活性炭的红外光谱主要由 C、H、O 三种元素所形成化学键的振动贡献的。由图谱分析知道，活性炭表面存在的基团主要为-OH、-C=O、-C-OH 等。

四种样品的 FT-IR 谱图在 3300~3500cm<sup>-1</sup> 处出现了很强的吸收峰，根据文献，是活性炭表面吸附的 H<sub>2</sub>O 分子的伸缩振动引起的，活性炭是很强的吸附剂，在测试操作过程中不可避免会发生水分子的吸收。相对于未改性的 GAC，硝酸改性 GAC 的羟基峰明显增强，这说明通过改性，硝酸氧化改性表面引入了大量的羟基。在 1600 cm<sup>-1</sup> 左右出现的尖峰是非共轭酮、羧基或酯基中 C=O 的特征吸收峰；1200 cm<sup>-1</sup> 左右出现的是 C-OH 的伸缩振动吸收峰；1350cm<sup>-1</sup> 出现的峰可能为醚中的 C=O 振动吸收峰。相对于未改性的 GAC，还原改性 GAC 的在 1350 左右出现的峰较明显，这说明，通过还原改性 GAC 表面引入了一些羰基，表面极性减弱。

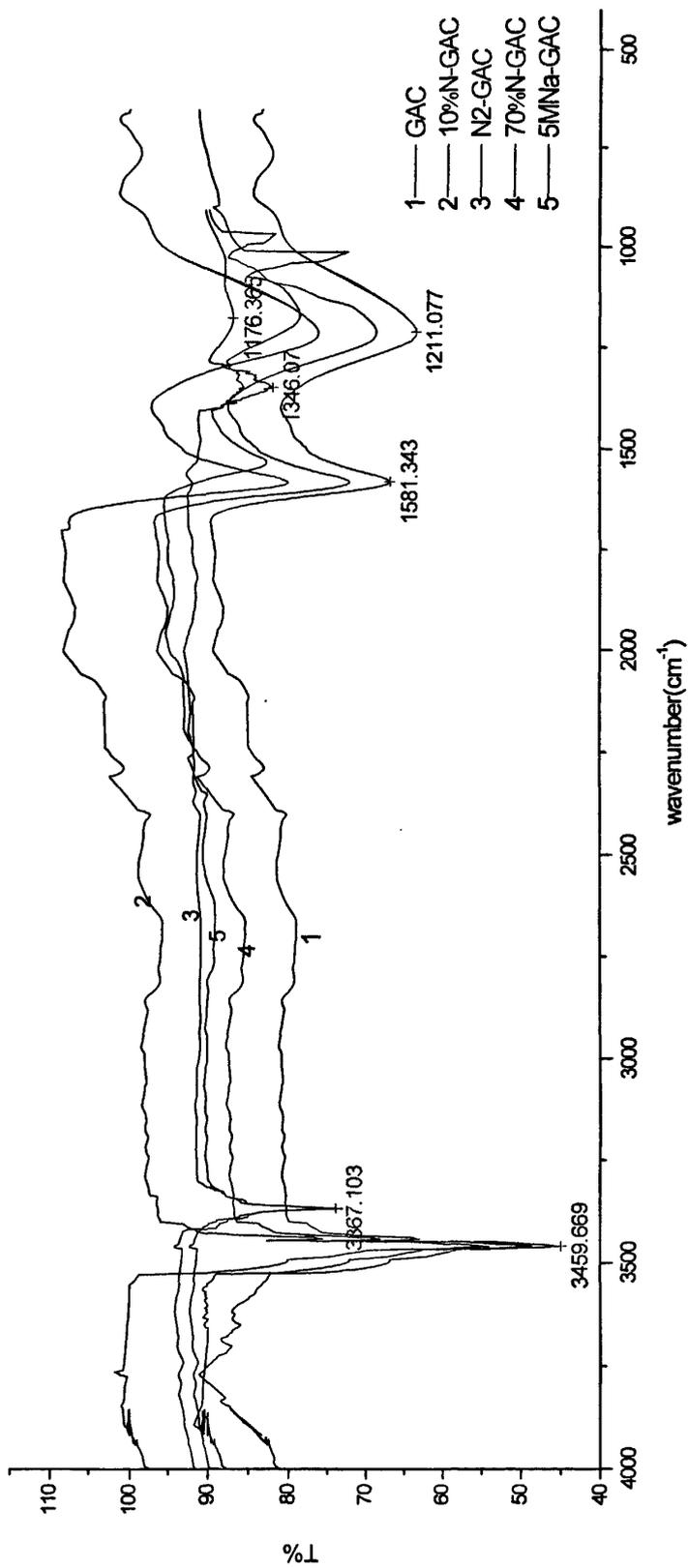


图 3-4 改性前后活性炭 FT-IR 谱图

### 3.2.4 Boehm滴定法表征

本课题中，用Boehm滴定法对GAC、N<sub>2</sub>-GAC、10% N-GAC、70% N-GAC、5MNa-GAC表面含氧官能团进行分析。分析结果如表3-4所示。

表3-4 各种活性炭表面含氧官能团的Boehm滴定结果 (mmol/g)

活性炭	羧基	内酯基	酚羟基	酸性官能团总量
GAC	0.10	0.08	0.13	0.31
N <sub>2</sub> -GAC	0.09	0.11	0.12	0.32
10% N-GAC	0.22	0.11	0.21	0.54
70% N-GAC	0.38	0.14	0.23	0.75
5MNa-GAC	0.07	0.19	0.10	0.36

由上表可以看出，改性会使活性炭表面含氧官能团在基团种类的分布数量和官能团总量产生变化。尤其是经过硝酸氧化改性的活性炭在官能团总量上有明显的增加，三种主要基团中的羧基和酚羟基数量的增加是官能团总量增加的主要原因，且含氧官能团数量随着改性剂氧化能力的提升而增加。

经过高浓度氢氧化钠改性的活性炭官能团总数上变化不大，分析其原因可能是：虽然还原改性可以提高GAC的内酯基数量，但是酸性基团（羧基、酚羟基）数目有所减少，使得总基团数目增加不大。酸性基团数目减少可能是因为氢氧化钠中和了其中一部分基团。

### 3.3 本章小结

本章通过不同的表征方法对改性前后活性炭的表面物化性能进行了分析。

通过表征分析可以知道，活性炭表面存在-OH、-C=O、-C-OH等官能团。改性后的GAC表面官能团结构和比表面积有显著变化。不同的改性方法决定着不同的表面官能团结构和比表面积。硝酸改性的活性炭比表面积从未改性的925.45m<sup>2</sup>/g上升到960.52m<sup>2</sup>/g，酸性官能团（羧基、酚羟基）数量从0.23 mmol/g上升到0.61mmol/g，还原改性的活性炭则在酸性官能团数量和比表面积上都有所下降。从而可知氧化改性使得酸性官能团数量增多，比表面积增大，理论上增加了活性炭对于金属离子的吸附能力。

活性炭表面改性的同时，伴随着表面化学结构的变化，其表面积、孔径分布

等都会发生改变，这也会大大影响活性炭的吸附性。因此，在进行表面化学改性时要综合考虑物理结构和化学结构双重变化引起的影响。

根据改性前后活性炭的物理结构和化学结构分析，高温氮气和氢氧化钠还原改性的活性炭酸性官能团数量和比表面积上都有所下降，表面非极性增强，对极性的金属阳离子吸附效果不理想。

考虑到本课题主要是吸附重金属阳离子，后续试验主要针对2种浓度硝酸改性的活性炭进行了吸附性能的研究。

## 第四章 改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 的结果讨论

为了研究活性炭对重金属离子的吸附性能,本课题选取 $Zn^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 2种重金属离子进行吸附性能的研究。由改性前后活性炭表面物化性质分析结果和一系列前期试验可以得知,对于重金属阳离子的吸附,硝酸氧化改性后的活性炭具有比较好的效果,因此在本试验中主要介绍硝酸改性活性炭对水中 $Zn^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的吸附。本章介绍了改性前后活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 离子试验的方法及结果,其中主要考察了吸附时间、改性方式、吸附剂投加量、反应pH等因素对吸附效果的影响。

### 4.1 试验方法

#### 4.1.1 时间影响

称取GAC 0.5g于250mL锥形瓶中,移入100mL浓度为10mg/L $Zn^{2+}$ 溶液。密封锥形瓶,于室温下分别振荡5、10、15、20、25、30、35、40、45、55、60min。分别取样,抽滤,得滤液检测。

#### 4.1.2 改性方式影响

称取GAC、10% N-GAC、70% N-GAC各0.5g于250mL锥形瓶中,移入100mL浓度为10mg/L $Zn^{2+}$ 溶液。密封锥形瓶,于室温下振荡40min。分别取样,抽滤,得滤液检测。

#### 4.1.3 投加量影响

各称取GAC、10% N-GAC、70% N-GAC为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7g于锥形瓶中,移入100mL浓度为10mg/L, pH中性的 $Zn^{2+}$ 溶液,于室温下振荡40min。分别取样,抽滤,得滤液检测。

#### 4.1.4 pH影响

(1) 移取100mL浓度为10mg/L的 $Zn^{2+}$ 溶液于250mL锥形瓶中,调节其pH值分别为4.78、4.91、5.81、6.43、6.78、7.21、7.89、8.33、8.68、9.12、9.46,称取GAC0.5g,将锥形瓶密封,于室温下振荡40min。取样,抽滤,得滤液检测。

(2) 移取100mL浓度为10mg/L的 $Zn^{2+}$ 溶液于250mL锥形瓶中,调节其pH值分别为4.78、5.10、5.72、6.35、7.11、7.81、8.15、8.29、8.59、9.16、9.79,称

取 10% N-GAC 0.5g, 将锥形瓶密封, 于室温下振荡 40min。取样, 抽滤, 得滤液检测。

(3) 移取 100mL 浓度为 10mg/L 的  $Zn^{2+}$  溶液于 250mL 锥形瓶中, 调节其 pH 值分别为 4.27、5.10、5.62、6.15、6.91、7.61、8.15、8.29、8.99、9.16、9.45, 称取 70% N-GAC 0.5g, 将锥形瓶密封, 于室温下振荡 40min。取样, 抽滤, 得滤液检测。

## 4.2 结果与讨论

### 4.2.1 吸附时间的影响

为了确定吸附的反应时间, 特别先做 GAC 对含  $Zn^{2+}$  废水的吸附最佳时间。在室温下, 将等量 (0.5g) 的 GAC 投加到 250mL 锥形瓶中后, 移取 100mL 浓度为 10mg/L 的含  $Zn^{2+}$  配置原水, 放入恒温振荡器, 设置转速 100r/min 做静态吸附试验。试验结果如图 4-1。

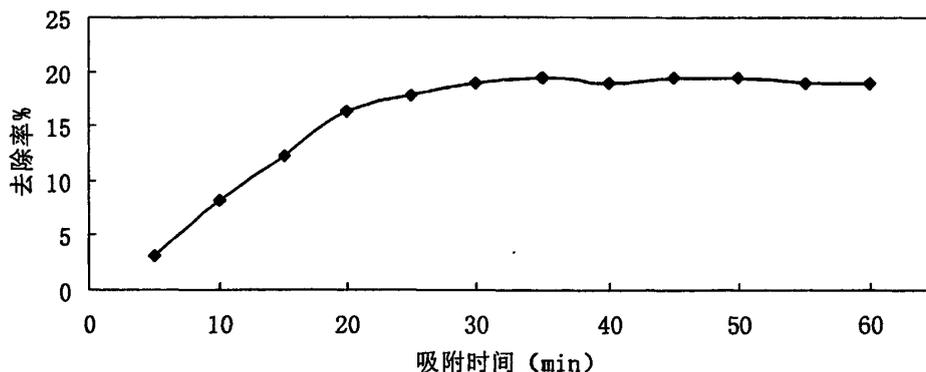


图 4-1 吸附时间对  $Zn^{2+}$  去除效率的影响

由上图可知, 在吸附反应的初期, GAC 对水中  $Zn^{2+}$  去除率随着时间的增加迅速增加。过了 20min 这个点之后趋于缓和, 在 35min 左右趋于一个最大值。之后随着时间的增加, 去除率增加不再明显, 可认为已达到平衡。从而确定以后的吸附反应时间为 40min。

### 4.2.2 改性方式的影响

分析表3-4官能团数量数据, 结合理论原理分析, 通过高温氮气和氢氧化钠还原改性的活性炭表面非极性增强, 对极性的金属阳离子吸附效果不理想。

考虑到本课题主要是吸附重金属阳离子，本试验主要针对2种浓度硝酸改性的活性炭进行了吸附性能的研究。

在吸附剂用量为0.5g/100ml、pH为中性、 $Zn^{2+}$ 初始浓度为10mg/L条件下，分别各个锥形瓶放入GAC、10% N-GAC、70% N-GAC。放入恒温振荡器，设置转速100r/min进行静态吸附试验。试验结果如图4-2所示：

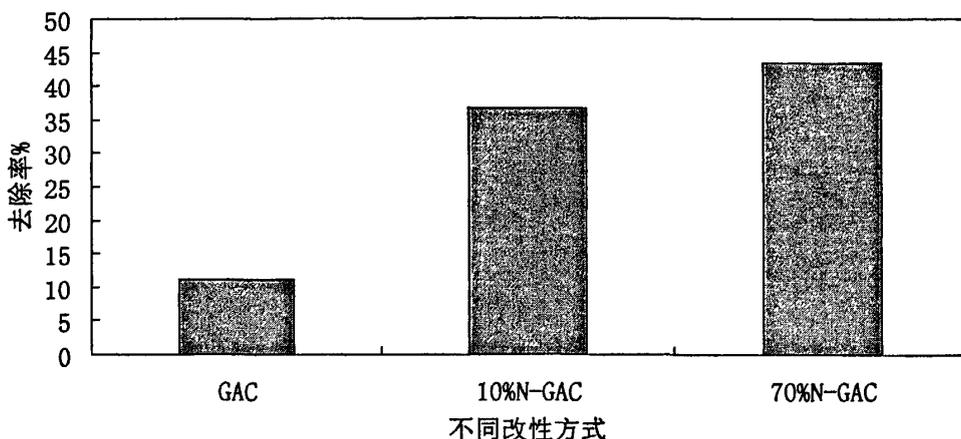


图4-2 不同改性方式对 $Zn^{2+}$ 去除率影响

试验结果表明：在pH中性条件下，各种改性活性炭对 $Zn^{2+}$ 的去除率不同，且改性后活性炭对 $Zn^{2+}$ 去除率有较大的提高，

通过上述几种改性，活性炭表面官能团数量发生了改变，但是比表面积却变化很小。由此可见：活性炭的吸附性依赖于其表面化学结构，经不同方法改性后活性炭表面生成很多含氧官能团，如羧基（-COOH）、内酯基（-COOR）、酚羟基（-OH）、羰基（-C=O）等。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，对 $Zn^{2+}$ 去除能力增强。不同浓度的氧化剂处理后，含氧官能团的数量和种类不同，氧化程度越高，含氧官能团越多。但是浓硝酸氧化也可导致活性炭的结构塌陷，比表面积降低。这与范延臻等<sup>[41]</sup>在文献中得出的结论是一样的。

#### 4.2.3 投加量的影响

在pH为中性、 $Zn^{2+}$ 初始浓度为10mg/L、体积为100mL条件下，分别各个锥形瓶放入GAC、10% N-GAC、70% N-GAC，放入恒温振荡器，设置转速100r/min进行静态吸附试验。研究活性炭投加量分别为0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g、0.6、

0.7g时对 $Zn^{2+}$ 去除率影响，试验结果如图4-3所示。

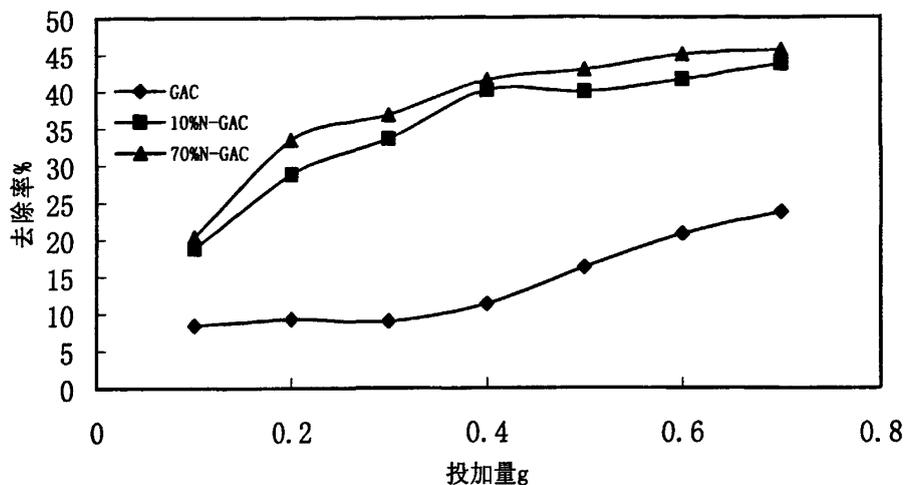


图4-3 吸附剂投加量对 $Zn^{2+}$ 去除率影响

由试验结果可知：随着活性炭投加量的增加，各种改性活性炭对 $Zn^{2+}$ 去除率都有较大的提高。这主要是因为吸附是通过 $Zn^{2+}$ 与各种活性炭的表面活性官能团结合而达到去除 $Zn^{2+}$ 的效果，投加的活性炭越多，表面活性官能团就越多，能吸附更多的 $Zn^{2+}$ ，从而去除率一直升高。但是当吸附剂用量过了0.4g/100mL之后，由于单位表面活性官能团结合趋于饱和，所以再增加活性炭的投加量对于去除 $Zn^{2+}$ 提高不明显。

#### 4.2.4 pH值的影响

在吸附剂用量为0.5g/100ml、 $Zn^{2+}$ 初始浓度为10mg/L条件下，分别在各个锥形瓶中放入GAC、10% N-GAC、70% N-GAC。放入恒温振荡器，设置转速100r/min进行静态吸附试验。调节各个反应pH值，研究pH值对 $Zn^{2+}$ 去除率影响。试验结果如图4-4所示。

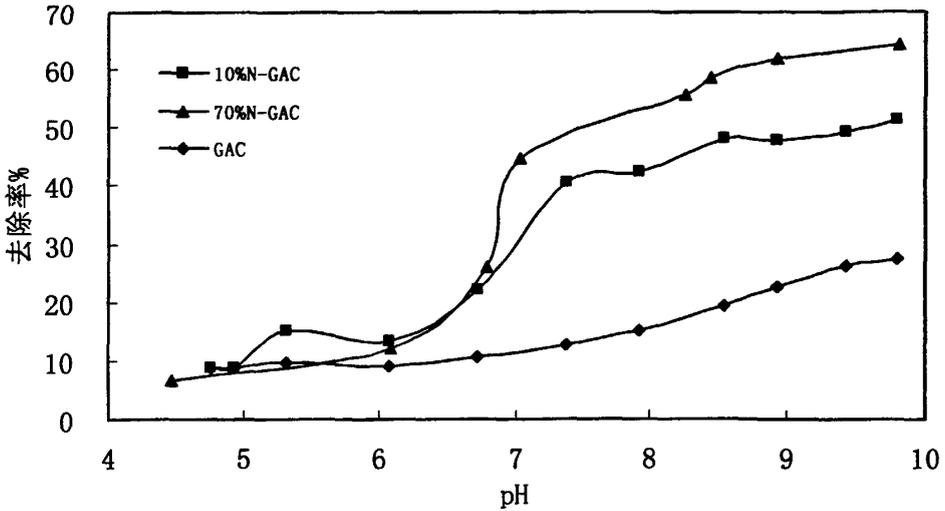


图4-4 反应pH值对 $Zn^{2+}$ 去除率影响

可以看出,  $Zn^{2+}$ 的吸附去除率受溶液的 pH 影响较大, 随着 pH 的增大 3 种吸附剂对  $Zn^{2+}$  的去除率均增大; 在  $pH < 7$  时, 3 种吸附剂对  $Zn^{2+}$  的去除率大小顺序为: 10% N-GAC > 70% N-GAC > GAC; 在  $pH > 7$  时, 3 种吸附剂对  $Zn^{2+}$  的去除率大小顺序为 70%N-GAC > 10%N-GAC > GAC, 且均随着 pH 值的升高而有比较大的提高。

当溶液 pH 值升高以后, 活性炭表面表面电势密度降低, 活性炭表面带负电荷, 金属阳离子与活性炭表面的静电斥力减小, 因此吸附量增加<sup>[63]</sup>。同时, 由于活性炭表面的官能团为弱酸性, 当溶液 pH 值升高后, 酸性官能团被去质子化, 活性炭上的电势点增多, 因而吸附量增多; 而且, 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<sup>[49]</sup>。但过高的 pH 值会导致金属氢氧化物沉淀的生成, 因此, 在吸附过程中应严格控制好 pH 值。锌离子在水中的存在形态有  $Zn^{2+}$ 、 $ZnOH^+$ 、 $Zn(OH)_2$  (液)、 $Zn(OH)_3^-$  和  $Zn(OH)_4^{2-}$  五种, 当水中含锌量超过饱和溶解度时, 将产生  $Zn(OH)_2$  沉淀; 当锌的浓度低于饱和溶解度时, 各种形态的羟基络合物的  $Zn^{2+}$  含量与水的 pH 值直接相关。随着 pH 值得提高, 水中  $Zn^{2+}$  逐渐减少, 羟基络合离子逐渐增多。在  $pH=9.0$  时, 原水中主要的存在  $ZnOH^+$  和  $Zn(OH)_2$  (液), 少量  $Zn^{2+}$ 、 $Zn(OH)_3^-$  等<sup>[20]</sup>。因此本试验 pH 值一般控制在 10 以下的范围。

吸附量受 pH 影响较大, 改变就能完全脱附等, 是电性吸附的重要特性, 且硝酸改性活性炭吸附曲线完全类似于金属阳离子在氧化物表面上的吸附情况, 而

后者已基本公认属于电性吸附<sup>[69]</sup>,故可初步判断  $Zn^{2+}$ 在氧化改性活性炭上的吸附也很可能以静电吸附为主。 $pH < pH_0$ 时,这些基团可能与溶液中的  $H^+$ 作用而转变为  $-COOH_2^+$ ,  $-OH_2^+$ ,  $-C=OH^+$ 等正离子,使炭表面带上正电。 $pH$ 越低,这种正离子也就越多,越不利于吸附阳离子  $Zn^{2+}$ 。若逐步增大  $pH$ ,则带正电含氧基团就会减少,当时  $pH > pH_0$ 这些基团就有可能转化为  $-COO^-$ ,  $-O^-$ 等负离子使炭表面带上负电。 $pH$ 越高,这种负离子也就愈多,愈有利于吸附阳离子,故其吸附量随增大而增加,且在  $pH_0$ 附近发生突跃。

### 4.3 本章小结

通过对改性前后 GAC 对  $Zn^{2+}$ 的吸附实验,我们了解了他们的一些性质,并得出以下结论:

(1) 通过本文介绍的不同方法的改性使活性炭表面各种含氧官能团的种类和数量发生变化,尤其经硝酸氧化后官能团数量增加显著,含氧官能团能与  $Zn^{2+}$ 发生化学吸附,使活性炭对  $Zn^{2+}$ 的吸附作用增强。

(2)  $pH$ 的变化对活性炭吸附  $Zn^{2+}$ 影响很大,随着  $pH$ 值的升高,去除率也相应的提高。尤其是经过70%硝酸改性后的活性炭在  $pH$ 为9的时候对  $Zn^{2+}$ 的去除率达到了61.7%,比未改性活性炭提高了近2倍。

(3) 经过优化分析可知,70% N-GAC在吸附剂投加量为0.4g/100mL,  $pH$ 值为9,吸附时间为40min的时候,对  $Zn^{2+}$ 去除效率是最优的。

## 第五章 改性活性炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的结果讨论

为了研究活性炭对重金属离子的吸附性能,本课题选取  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  2 种重金属离子进行吸附性能的研究。由改性前后活性炭表面物化性质分析结果和一系列前期试验可以得知,对于重金属阳离子的吸附,硝酸氧化改性后的活性炭具有比较好的效果,因此在本试验中主要介绍硝酸改性活性炭对水中  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附。本章介绍了改性前后活性炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  离子试验的方法及结果,其中主要考察了吸附时间、改性方式、吸附剂投加量、反应 pH 等因素对吸附效果的影响。

### 5.1 试验方法

#### 5.1.1 时间影响

称取 GAC 0.5g 于 250mL 锥形瓶中,移入 100mL 浓度为 10mg/L  $\text{Cd}^{2+}$  溶液。密封锥形瓶,于室温下分别振荡 5、10、15、20、25、30、35、40、45、55、60min。分别取样,抽滤,得滤液检测。

#### 5.1.2 改性方式影响

称取 GAC、10%N-GAC、70%N-GAC 各 0.5g 于 250mL 锥形瓶中,移入 100mL 浓度为 10mg/L  $\text{Cd}^{2+}$  溶液。密封锥形瓶,于室温下振荡 30min。分别取样,抽滤,得滤液检测。

#### 5.1.3 投加量影响

各称取 GAC、10%N-GAC、70%N-GAC 为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7g 于锥形瓶中,移入 100mL 浓度为 10mg/L  $\text{Cd}^{2+}$  溶液,于室温下振荡 30min。分别取样,抽滤,得滤液检测。

#### 5.1.4 pH影响

(1) 移取 100mL 浓度为 10mg/L 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液于 250mL 锥形瓶中,调节其 pH 值分别为 4.78、4.91、5.42、6.21、6.78、7.35、7.96、8.63、8.98、9.62、9.81,称取 GAC 0.5g,将锥形瓶密封,于室温下振荡 30min。取样,抽滤,得滤液检测。

(2) 移取 100mL 浓度为 10mg/L 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液于 250mL 锥形瓶中,调节其 pH 值分别为 4.68、4.91、5.30、6.08、6.81、7.31、7.86、8.54、8.95、9.79,称取 10%

N-GAC 0.5g, 将锥形瓶密封, 于室温下振荡 30min。取样, 抽滤, 得滤液检测。

(3) 移取 100mL 浓度为 10mg/L 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液于 250mL 锥形瓶中, 调节其 pH 值分别为 4.51、6.10、6.87、6.98、8.34、8.51、8.86、9.78, 称取 70% N-GAC 0.5g, 将锥形瓶密封, 于室温下振荡 30min。取样, 抽滤, 得滤液检测。

## 5.2 结果与讨论

### 5.2.1 吸附时间的影响

为了确定吸附的反应时间, 特别先做 GAC 对含  $\text{Cd}^{2+}$  废水的吸附最佳时间。在室温下, 将等量 (0.5g) 的 GAC 投加到 250mL 锥形瓶中后, 移取 100mL 浓度为 10mg/L 的含  $\text{Cd}^{2+}$  废水, 放入恒温振荡器, 设置转速 100r/min 做静态吸附试验。试验结果如图 5-1。

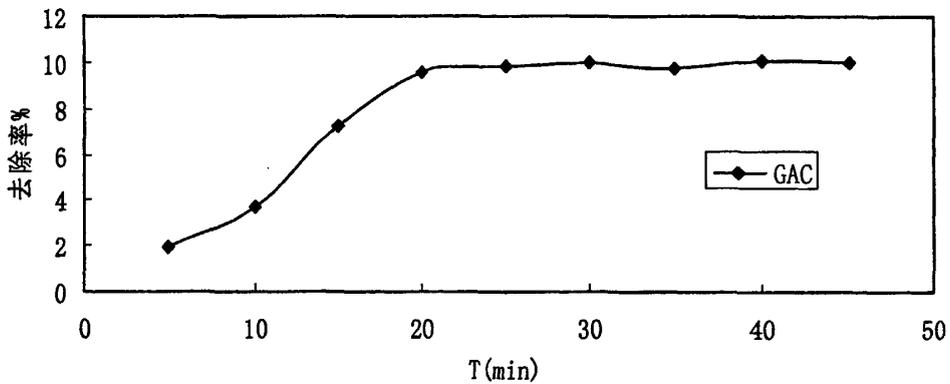


图 5-1 吸附时间对  $\text{Cd}^{2+}$  去除效率的影响

由上图可知, 在吸附反应的初期, GAC 对水中  $\text{Cd}^{2+}$  去除率随着时间的增加迅速增加。过了 20min 这个点之后趋于缓和, 在 30min 左右趋于一个最大值。之后随着时间的增加, 去除率增加不再明显, 可认为已达到平衡。从而确定以后的吸附反应时间为 30min。

### 5.2.2 改性方式的影响

在吸附剂用量为 0.5g/100ml、pH 为中性、 $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度为 10mg/L 条件下, 分别各个锥形瓶中放入 GAC、10% N-GAC、70% N-GAC。放入恒温振荡器, 设置转速 100r/min 进行静态吸附试验。试验结果如图 5-2 所示:

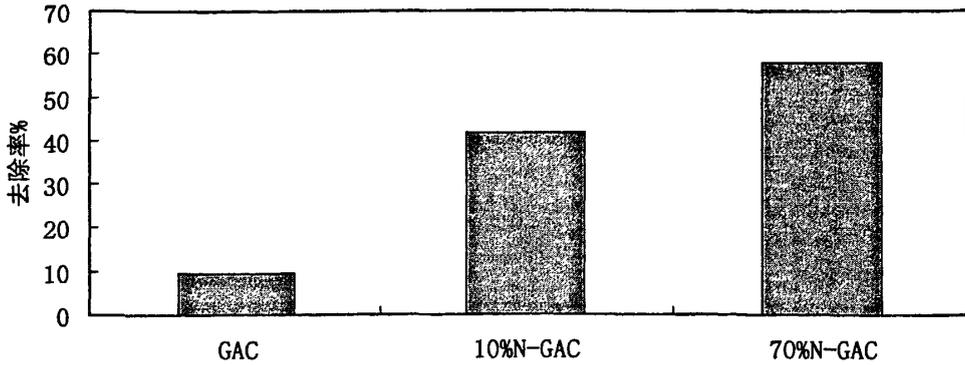


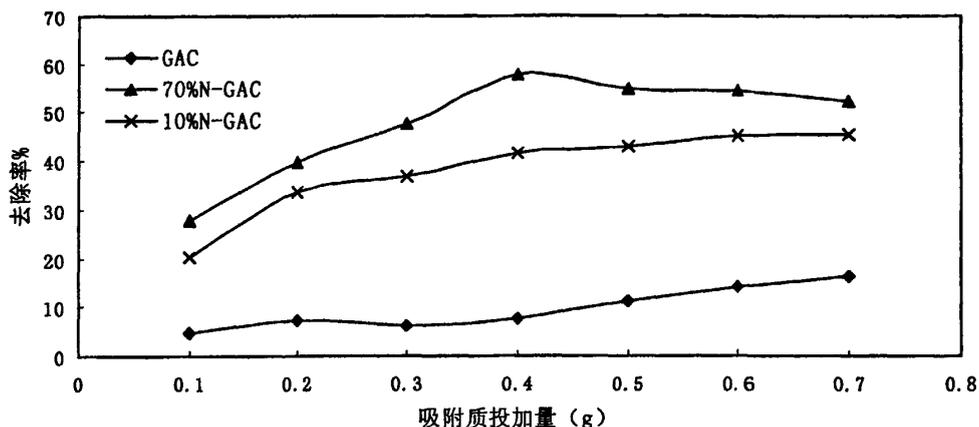
图 5-2 不同改性方式对  $\text{Cd}^{2+}$  去除率影响

试验结果表明：在pH中性条件下，不同浓度硝酸改性活性炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率不同，且改性后活性炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率有较大的提高，且改性剂氧化能力越强去除率越高。经过70%硝酸改性的活性炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率为57.48%比未改性活性炭的9.65%提高了4.9倍。

通过上述各种改性，活性炭表面官能团数量发生了改变，但是比表面积却变化很小。由此可见：活性炭的吸附性依赖于其表面化学结构，经不同方法改性后活性炭表面生成很多含氧官能团，如羧基（ $-\text{COOH}$ ）、内酯基（ $-\text{COOR}$ ）、酚羟基（ $-\text{OH}$ ）、羰基（ $-\text{C}=\text{O}$ ）等。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，对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除能力增强。不同浓度的氧化剂处理后，含氧官能团的数量和种类不同，氧化程度越高，含氧官能团越多。但是浓硝酸氧化也可导致活性炭的结构塌陷，比表面积降低。这与吸附 $\text{Zn}^{2+}$ 试验中得出的结论是一样的。

### 5.2.3 投加量的影响

在pH为中性、 $\text{Cd}^{2+}$ 初始浓度为10mg/L、体积为100mL条件下，分别在各个锥形瓶中加入GAC、10% N-GAC、70% N-GAC，放入恒温振荡器，设置转速100r/min进行静态吸附试验。研究投加量分别为0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g、0.6、0.7g时对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率影响。试验结果如图5-3所示：

图5-3 吸附剂投加量对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率影响

由试验结果可知：随着活性炭投加量的增加，各种改性活性炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率都有较大的提高。这主要是因为吸附是通过 $\text{Cd}^{2+}$ 与各种活性炭的表面活性官能团结合而达到去除 $\text{Cd}^{2+}$ 的效果，投加的活性炭越多，表面活性官能团就越多，能吸附更多的 $\text{Cd}^{2+}$ ，从而去除率一直升高。但是当吸附剂用量过了 $0.4\text{g}/100\text{mL}$ 之后，由于单位表面活性官能团结合趋于饱和，所以再增加活性炭的投加量对于去除 $\text{Cd}^{2+}$ 提高不明显。

#### 5.2.4 pH值的影响

在吸附剂用量为 $0.5\text{g}/100\text{mL}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 初始浓度为 $10\text{mg}/\text{L}$ 条件下，分别在各个锥形瓶中放入GAC、10% N-GAC、70% N-GAC。放入恒温振荡器，设置转速 $100\text{r}/\text{min}$ 进行静态吸附试验。调节各个反应pH值，研究pH值对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率影响。试验结果如图5-4所示。

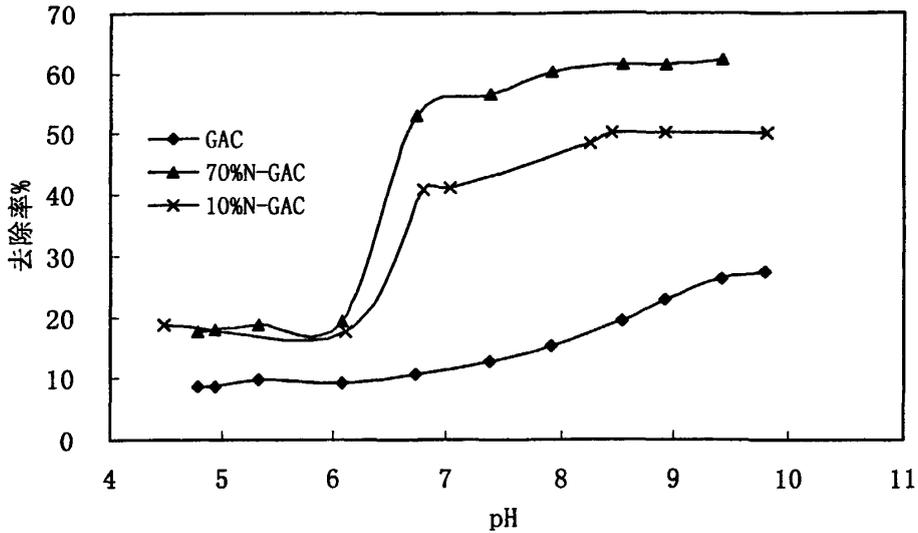


图5-4 反应pH值对 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率影响

可以看出， $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附去除率受溶液的 pH 影响较大，随着 pH 的增大 3 种吸附剂对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率均增大；在  $\text{pH} < 7$  时，3 种吸附剂对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率大小顺序为：10% N-GAC > 70% N-GAC > GAC；在  $\text{pH} > 7$  时，3 种吸附剂对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率去除率大小顺序为 70%N-GAC > 10%N-GAC > GAC，且均随着 pH 值的升高而有比较大的提高。

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<sup>[78]</sup>活性炭表面羧基的水解常数  $\text{p}K_{\text{a}} = 3 \sim 6$ ，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<sup>[79]</sup>。

吸附量受 pH 影响较大，改变就能完全脱附等，是电性吸附的重要特性，且硝酸改性活性炭吸附曲线完全类似于金属阳离子在氧化物表面上的吸附情况，而后者已基本公认属于电性吸附，故可初步判断  $\text{Cd}^{2+}$  在氧化改性活性炭上的吸附也很可能以静电吸附为主。pH <  $\text{pH}_0$  时，这些基团可能与溶液中的  $\text{H}^+$  作用而转变为  $-\text{COOH}_2^+$ ， $-\text{OH}_2^+$ ， $-\text{C}=\text{OH}^+$  等正离子，使炭表面带上正电。pH 越低，这种正离子也就越多，越不利于吸附阳离子  $\text{Cd}^{2+}$ 。若逐步增大 pH，则带正电含氧基团就会减少，当时  $\text{pH} > \text{pH}_0$  这些基团就有可能转化为  $-\text{COO}^-$ ， $-\text{O}^-$  等负离子使炭表面带上负电。pH 越高，这种负离子也就愈多，愈有利于吸附阳离子，故其吸附量随增大而

增加,且在  $pH_0$  附近发生突跃。

### 5.3 本章小结

通过对改性前后 GAC 对  $Cd^{2+}$  的吸附实验,得出以下结论:

(1) 通过本文介绍的不同方法浓度的硝酸改性使活性炭表面各种含氧官能团的种类和数量发生变化,含氧官能团能与  $Cd^{2+}$  发生化学吸附,使活性炭对  $Cd^{2+}$  的吸附作用增强。

(2) pH 的变化对活性炭吸附  $Cd^{2+}$  影响很大,随着 pH 值的升高,去除率也相应的提高。尤其是经过 70% 硝酸改性后的活性炭在 pH 为 9 的时候对  $Cd^{2+}$  的去除率达到了 62.2%,比未改性活性炭提高了近 2 倍。

(3) 经过优化分析,可以知道 70% N-GAC 在吸附质投加量为 0.4g/100mL, pH 值为 9, 吸附时间为 30min 的时候,对  $Cd^{2+}$  去除效率是最优的。

## 第六章 吸附原理的初步探讨

### 6.1 吸附动力学规律

#### 6.1.1 吸附动力学相关理论

吸附动力学研究吸附速度受各种因素影响和控制。吸附速度的快慢往往决定着生产中吸附装置的选型和各类操作参数的确定，提高反应速度可以缩短反应时间，节省反应器容积，从而降低生产成本<sup>[99-103]</sup>。

吸附过程即吸附质被吸附剂吸附的过程分为三步：

(1) 吸附质从流体通过扩散（分子扩散和对流扩散）传递到吸附剂颗粒的外表面，简称外扩散过程。因为流体与固体接触时紧贴固体表面处有一层滞留膜，所以这一步的速率主要取决于吸附质以分子扩散通过这一层滞留膜的传递，这一过程又称为膜扩散过程；

(2) 吸附质从吸附剂颗粒的微孔扩散进入颗粒内部，到达颗粒的内部表面，这一步简称为内扩散过程；

(3) 吸附剂的内表面上吸附质被吸附剂吸着。

#### 6.1.2 吸附 $Zn^{2+}$ 数据分析

关于吸附传质速率的表达式，已经提出不少模型，主要有Lagergren准一级和准二级反应速率方程。利用这两个方程对吸附动力学曲线进行拟合，并求取吸附速率常数<sup>[100]</sup>。

准一级反应速率模式用下式表示：

$$\frac{dq}{dt} = k_s(q_e - q)$$

上述方程取边界条件 $t=0, q=0$ 和 $t=t, q=q$ 可得：

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_s}{2.303} t$$

式中， $q$ 为 $t$ 时刻的吸附量（mg/g）； $q_e$ 为平衡吸附量（mg/g）， $k_s$ 为准一级反应吸附平衡速率常数（1/min）。

对10%N-GAC吸附 $Zn^{2+}$ 试验吸附时间影响的数据（如图4-1）进行分析，通过 $\log(q_e-q)$ 对 $t$ 作图，从斜率可得到准一级动力学模型速率常数，见图6-1，所得结果列于表6-1中。

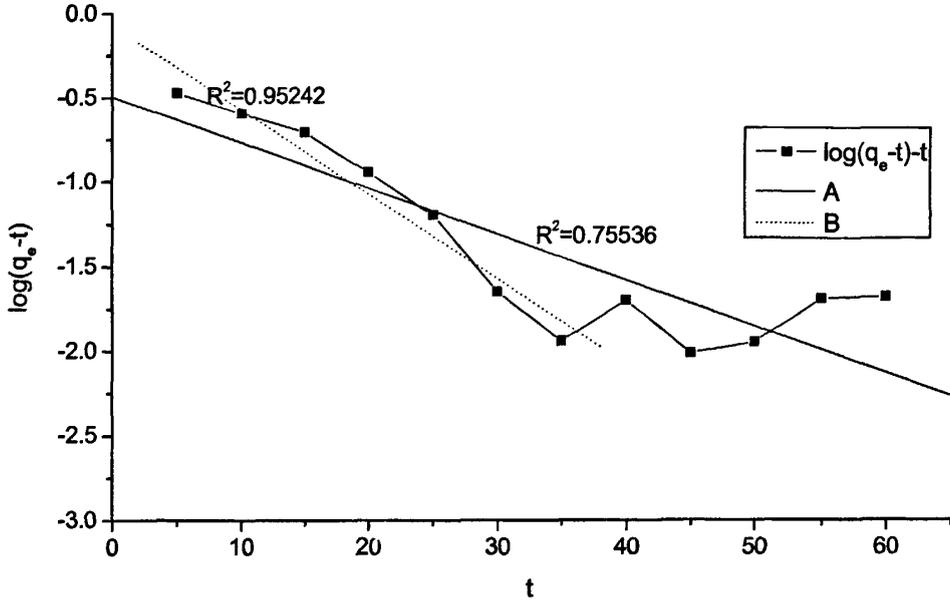


图6-1 改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 准一级动力学模型分析

表6-1 改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 准一级动力学模型参数

	$R^2$	$q_e$ mg/g	$k_s$ 1/min
A拟合线	0.75536	0.32236	0.06296
B拟合线	0.95242	0.85235	0.11561

上表B拟合线为反应前30min试验数据拟合线，A拟合线为全部数据拟合线。

通过图6-1对准一级动力学模型的拟合，分析可以得到表6-1中的各项反应参数。速率常数的变化应与一级反应的驱动力（浓度梯度）成正比，然而当内扩散成为吸附反应速率控制步骤时，这个关系不再成立。从图6-1可以看出，在反应的前30min准一级模型拟合度较高（ $R^2=0.95242$ ），之后出现较大的偏差，同样的现象在Ho.Y.S试验中也被观察到<sup>[26]</sup>，他的研究指出，只有在急速的初始反应阶段是在30min内完成时，使用准一级模型才是合适的。这说明准一级动力学模型可以适用于改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 反应的前30min，但是不能在整个时间段内较好的描述吸

附行为。

准二级反应速率模式用下式表示：

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2$$

上述方程取边界条件 $t=0, q=0$ 和 $t=t, q=q$ 可得：

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中， $q$ 为 $t$ 时刻的吸附量（mg/g）； $q_e$ 为平衡吸附量（mg/g）； $k$ 为准二级反应吸附速（g/(mg·min)）。

通过 $t/q$ 对 $t$ 作图，从斜率可得到准二级动力学模型速率常数，见图6-2，所得结果列于表6-2中。

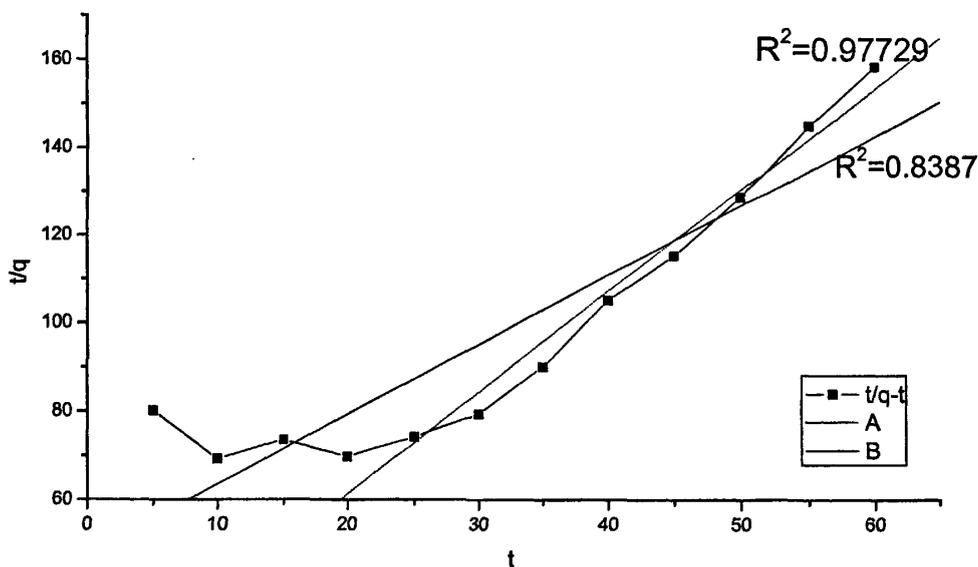


图6-2 改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 准二级动力学模型分析

表6-2 改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 准二级动力学模型参数

	$R^2$	$q_e$ mg/g	$kq_e^2$ mg/(g·min)	$k$ g/(mg·min)
A拟合线	0.97729	0.43534	0.06491	0.34250
B拟合线	0.8387	0.63381	0.02094	0.05213

上表A拟合线为反应30min后试验数据拟合线，B拟合线为全部数据拟合线。

由图6-2可初步判断改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 反应30min以后符合Lagergren准二级

反应速率方程 ( $R^2=0.97729$ )。对实验数据进行 $t/q$ 与 $t$ 的线性关系回归,由直线斜率和截距可求得式中的参数 $q_e$ 、 $kq_e^2$ 和 $k$ ,如表6-2中的A拟合线。

### 6.1.3 吸附 $Cd^{2+}$ 数据分析

对10%硝酸改性活性炭吸附 $Cd^{2+}$ 试验吸附时间影响的数据(如图5-1)进行分析,通过 $\log(q_e-q)$ 对 $t$ 作图,从斜率可得到准一级动力学模型速率常数,见图6-3,所得结果列于表6-3中。

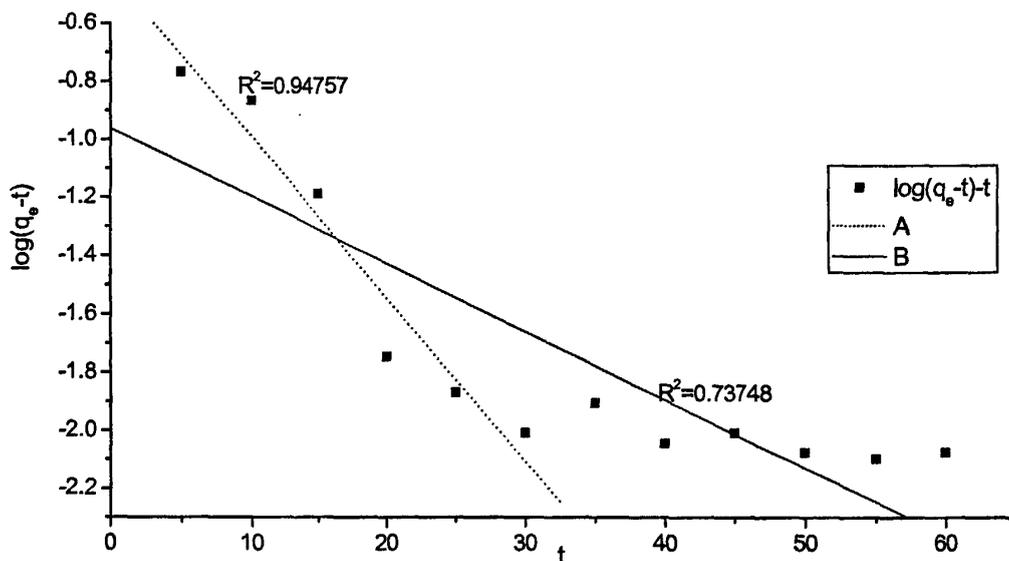


图6-3 改性活性炭吸附 $Cd^{2+}$ 准一级动力学模型分析

表6-3 改性活性炭吸附 $Cd^{2+}$ 准一级动力学模型参数

	$R^2$	$q_e$ mg/g	$k_s$ 1/min
A拟合线	0.94757	0.37116	0.12874
B拟合线	0.73748	0.10895	0.05377

上表A拟合线为反应前20min试验数据拟合线, B拟合线为全部数据拟合线。

通过图6-3对准一级动力学模型的拟合,分析可以得到表6-3中的各项反应参数。速率常数的变化应与一级反应的驱动力(浓度梯度)成正比,然而当内扩散成为吸附反应速率控制步骤时,这个关系不再成立。从图6-3可以看出,在反应的前20min准一级模型拟合度较高( $R^2=0.94757$ ),之后出现较大的偏差,同样的现象在吸附 $Zn^{2+}$ 试验中也被观察到。这说明准一级动力学模型可以适用于改性活性炭

吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 反应的前20min,但是不能在整个时间段内较好的描述吸附行为。

通过 $t/q$ 对 $t$ 作图,从斜率可得到准二级动力学模型速率常数,见图6-4,所得结果列于表6-4中。

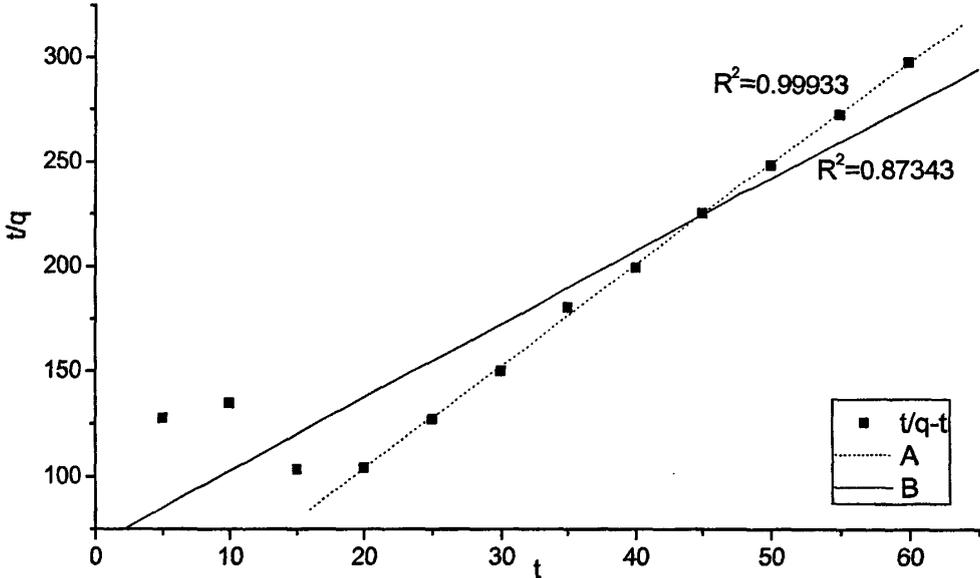


图6-4 改性活性炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 准二级动力学模型分析

表6-4 改性活性炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 准二级动力学模型参数

	$R^2$	$q_e$ mg/g	$kq_e^2$ mg/(g · min)	$k$ g/(mg · min)
A拟合线	0.99933	0.20684	0.14414	3.36911
B拟合线	0.87343	0.28757	0.01478	0.17873

上表A拟合线为反应20min后试验数据拟合线, B拟合线为全部数据拟合线。

由图6-4可初步判断改性活性炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 反应20min以后符合Lagergren准二级反应速率方程( $R^2=0.99933$ )。数据进行 $t/q$ 与 $t$ 的线性关系回归,由直线斜率和截距可求得式中的参数 $q_e$ 、 $kq_e^2$ 和 $k$ ,如表6-4。

## 6.2 吸附等温式

### 6.2.1 吸附等温式相关理论

吸附剂吸附能力的大小以吸附量 $q(\text{mg/g})$ 表示。所谓吸附量是指单位重量的吸

附剂(g)所吸附物质的重量(mg)。取一定容积V(L)、含吸附质浓度 $C_0$ (mg/L)的水样,向其中投加活性炭的重量为W(g)。当达到吸附平衡时,废水中剩余的吸附质浓度为 $C_e$ (mg/L),则吸附量可用下式计算:

$$q_e m = V(C_0 - C_e)$$

式中:  $q_e$ —吸附量, mg/g;

$m$ —活性炭的用量, g;

$V$ —为废水的体积, mL;

$C_0$ 、 $C_e$ —吸附前、后吸附质的浓度, mg/L;

吸附过程中,固液两相通过充分的接触后,最终达到吸附与脱附的动态平衡,达到平衡时,单位质量吸附剂所吸附的物质数量称为平衡吸附量,常用 $q_e$ (mg/g)表示。对一定的吸附体系,平衡吸附量是溶液浓度和温度的函数。平衡吸附量越大,单位吸附剂处理的水量越大,吸附周期越大,运转管理费用越少。将平衡吸附量 $q_e$ 与相应的平衡浓度 $C_e$ 作图,得吸附等温线,描述吸附等温式的数学表达式称为吸附等温式。

在环境化学反应中常用的吸附等温式为Langmuir、Freundlich和B.E.T吸附等温式,其表达式分别为:

#### (1) Langmuir吸附等温式

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

其线性表达式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0}$$

式中:  $Q_0$ —表示与最大吸附量有关的常数

$K_L$ —与吸附能有关的常数

符合Langmuir吸附等温线有以下特点:吸附剂表面均一,各处的吸附能力相同,吸附是单分子层的,当吸附剂表面为吸附质饱和时,其吸附量达到最大值,在吸附剂表面上的各个吸附点之间没有吸附质转移运动,达到平衡时,吸附和脱附速度相等。

#### (2) Freundlich吸附等温式

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

其线性表达式为:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$$

式中:  $K_F$ 、 $n$ —待定系数

把 $C_e$ 与其对应的 $q_e$ 点绘制在双对数坐标纸上, 得到一条近似的直线, 其截距为 $\lg K$ , 斜率为 $n$ 。 $n$ 越小, 吸附性能越好。一般认为 $n=0.1\sim 0.5$ 时, 容易吸附;  $n$ 大于2时, 则难于吸附。

Freundlich吸附等温式在一般范围内与Langmuir吸附等温式比较接近, 但在高浓度时不像后者那样趋于一定值, 在低浓度时, 也不会还原为直线。

### (3) B.E.T吸附等温式

$$q_e = \frac{BC_s}{(C_s - C_e)[1 + (B-1)C_e/C_s]}$$

其线性表达式为:

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{B} + \frac{B-1}{B} \frac{C_e}{C_s}$$

式中  $C_s$ —吸附质的饱和浓度

$B$ —常数, 与吸附剂和吸附质之间的相互作用有关

与Langmuir的单分子吸附模型不同, B.E.T模型假定在原先被吸附的分子上面仍可吸附另外的分子, 即发生多分子层吸附, 而且不一定第一层吸满后再吸附第二层; 对每一层却可用Langmuir式描述; 第一层吸附是靠吸附剂与吸附质间的分子引力, 而第二层以后是靠吸附质分子间的引力, 这两类引力不同, 因此它们的吸附热也不同, 总吸附量等于各层吸附量之和。

### 6.2.2 吸附 $Zn^{2+}$ 数据分析

取10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100mg/L的 $Zn^{2+}$ 溶液各100mL, 分别加入0.5g的10%N-GAC, pH值为中性, 设置摇床转速为100r/min, 在25℃恒温振荡40min, 过滤, 分析滤液中 $Zn^{2+}$ 的剩余浓度。对 $C_e$ 和 $q_e$ 数据进行作图, 结果如图6-5。

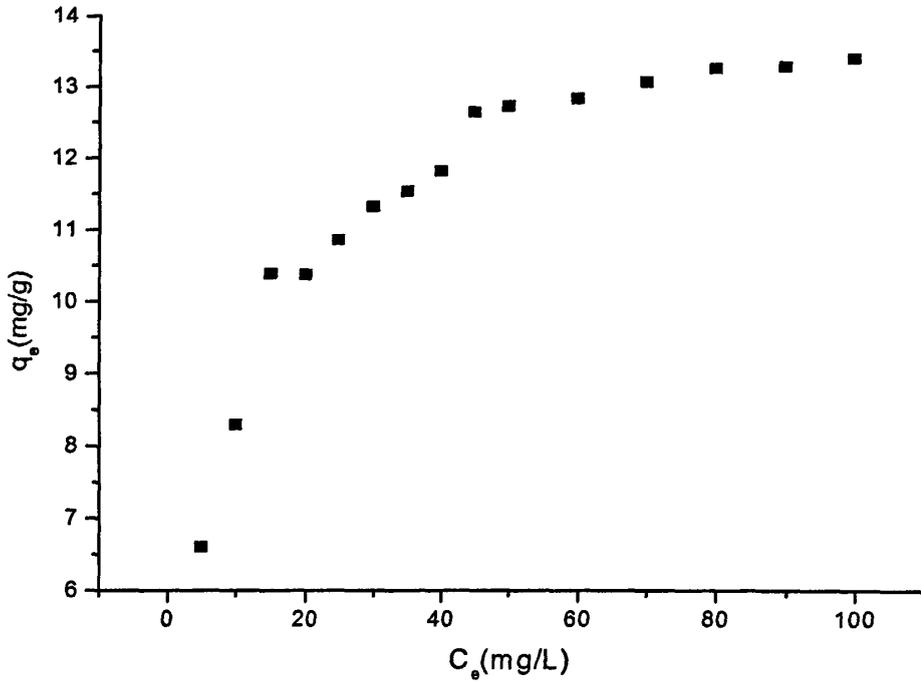


图6-5 原水浓度改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 的影响

将图6-5进行坐标转换得到Langmuir吸附等温线和Freundlich吸附等温线图，如图6-6和图6-7。

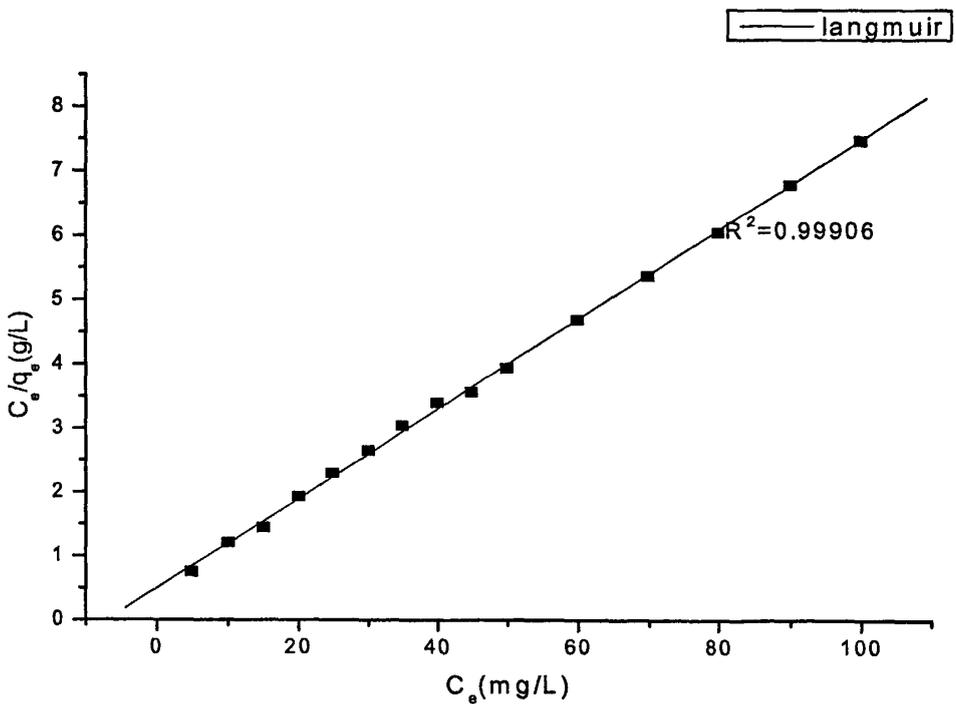
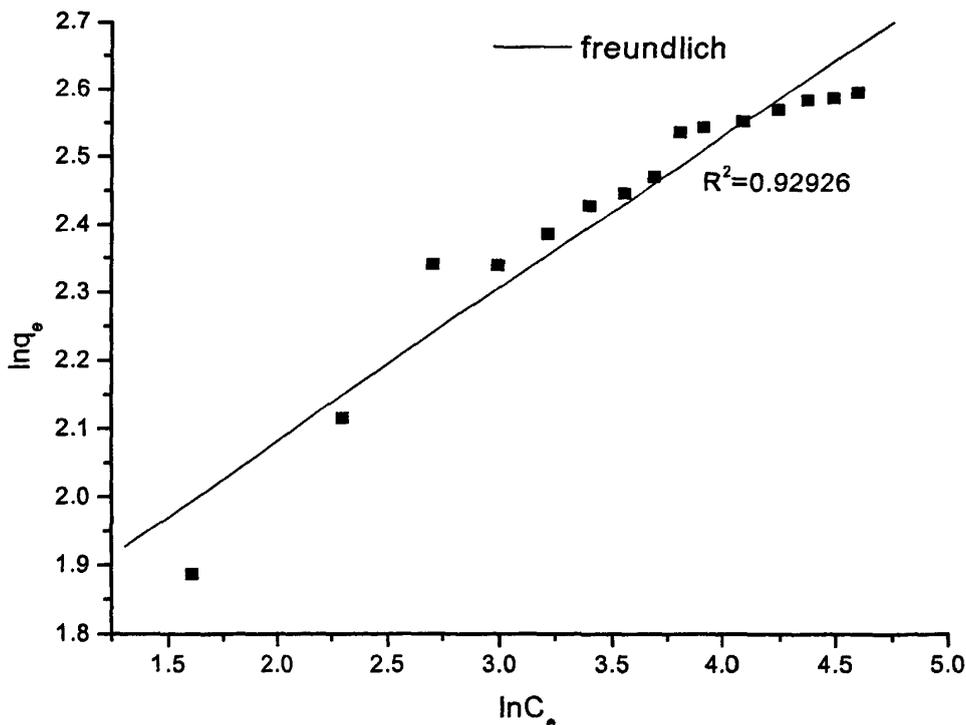


图6-6 改性活性炭对 $Zn^{2+}$ 吸附的Langmuir吸附线性等温线

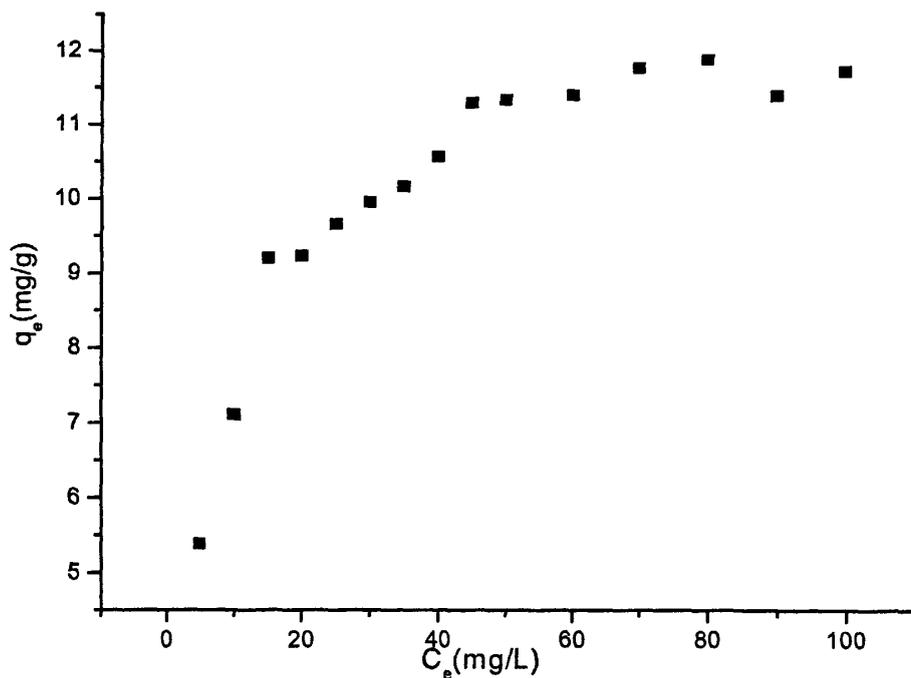
图6-7 改性活性炭对 $Zn^{2+}$ 吸附的Freundlich吸附线性等温线表6-5 改性活性炭对 $Zn^{2+}$ 吸附等温线参数

Langmuir	$R^2=0.99906$	$Q_0=14.3534$	$K_L=0.1394$
Freundlich	$R^2=0.99906$	$n=4.4725$	$K_F=5.2798$

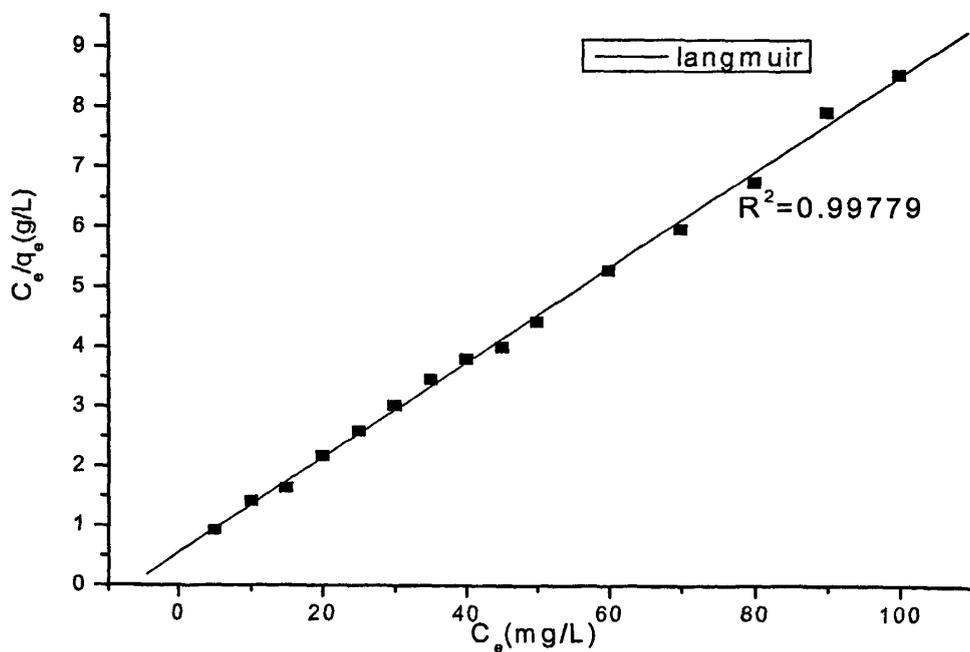
由图可初步判断其符合Langmuir方程和Freundlich方程。根据Langmuir 吸附线性等温式和Freundlich吸附线性等温式对实验数据进行线性拟合，结果见表6-5。其中 $R^2$ 为线性相关系数，可知各温度下，改性活性炭对 $Zn^{2+}$ 的吸附等温线与Langmuir方程和Freundlich方程吻合的都较好，二者相比与Langmuir方程更为贴切。其在25℃吸附等温方程分别为： $C_e/q_e=14.3534+0.1394C_e$ ； $q_e=5.2798C_e^{0.2236}$ 。

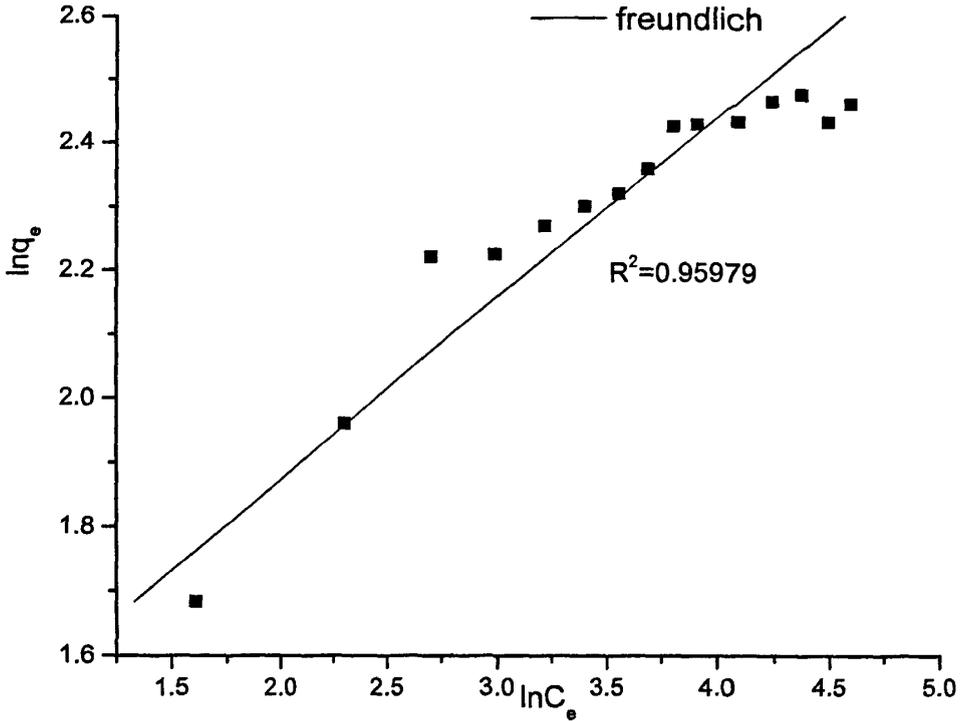
### 6.2.3 吸附 $Cd^{2+}$ 数据分析

取10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100mg/L的 $Cd^{2+}$ 溶液各100mL，分别加入0.5g的10%N-GAC，pH值为中性，设置摇床转速为100r/min，在25℃恒温振荡30min，过滤，分析滤液中 $Cd^{2+}$ 的剩余浓度。对 $C_e$ 和 $q_e$ 数据进行作图，结果如图6-8。

图6-8 原水浓度改性活性炭吸附 $Cd^{2+}$ 的影响

将图6-8进行坐标转换得到Langmuir吸附等温线和Freundlich吸附等温线图，如图6-9和图6-10。

图6-9 改性活性炭对 $Cd^{2+}$ 吸附的Langmuir吸附线性等温线

图6-10 改性活性炭对Cd<sup>2+</sup>吸附的Freundlich吸附线性等温线表6-6 改性活性炭对Cd<sup>2+</sup>吸附等温线参数

Langmuir	R <sup>2</sup> =0.99779	Q <sub>0</sub> =12.6088	K <sub>L</sub> =0.1439
Freundlich	R <sup>2</sup> =0.95979	n=3.5425	K <sub>F</sub> =3.6963

由图可初步判断其符合Langmuir方程和Freundlich方程。根据Langmuir 吸附线性等温式和Freundlich吸附线性等温式对实验数据进行线性拟合, 结果见表6-6。其中R<sup>2</sup>为线性相关系数, 可知各温度下, 改性活性炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附等温线与Langmuir方程和Freundlich方程吻合的都较好, 二者相比与Langmuir方程更为贴切。其在25℃吸附等温方程分别为:  $C_e/q_e=12.6088+0.1439C_e$ ;  $q_e=3.6963C_e^{0.2823}$ 。

### 6.3 本章小结

通过对改性活性炭吸附Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>实验数据的分析, 拟合对比Lagergren准一级和准二级反应速率方程, Langmuir方程和Freundlich方程, 进行初步的吸附动力学与吸附等温线的探讨。

经过动力学拟合对比, 可以得出改性活性炭吸附Zn<sup>2+</sup>反应在前30min属于

Lagergren准一级反应，各项反应参数见表6-1的B拟合线、吸附30min后的反应属于Lagergren准二级反应，各项反应参数见表6-2的A拟合线；改性活性炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 反应在前20min属于Lagergren准一级反应，各项反应参数见表6-3的A拟合线、吸附20min后的反应属于Lagergren准二级反应，各项反应参数见表6-4的A拟合线。

经过吸附等温线拟合对比，可以得出改性活性炭对 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附等温线与Langmuir方程和Freundlich方程吻合的都较好。其在 $25^\circ\text{C}$ 下， $\text{Zn}^{2+}$ 吸附等温方程分别为： $C_e/q_e=14.3534+0.1394C_e$ 、 $q_e=5.2798C_e^{0.2236}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ 吸附等温方程分别为： $C_e/q_e=12.6088+0.1439C_e$ 、 $q_e=3.6963C_e^{0.2823}$ 。

## 第七章 结论与建议

### 7.1 结论

本论文在查阅了大量国内外有关活性炭的功能化和应用发展的文献的基础上,以活性炭为原料,通过改性处理,运用表征方法解析其表面化学性质,吸附去除水中重金属离子( $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ )试验,考察了不同试验条件对去除水中重金属离子的影响,初步探讨了其反应机理。

#### (1) 活性炭的改性及表面化学性质表征

用 $HNO_3$ 氧化、 $N_2$ 高温还原和 $NaOH$ 还原三种改性方法对活性炭进行改性处理。用 SEM、FT-IR、Beohm滴定、BET现代分析测试技术表征了改性活性炭的表面理化性质。结果表明活性炭改性后表面结构发生改变,表面-OH、-C=O、-C-OH等含氧官能团含量部分增加,其中硝酸氧化改性的GAC酸性含氧官能团增加较多,高于内酯基,在吸附重金属反应中羧基、酚羟基所起作用大于内酯基。BET结果也显示硝酸氧化后活性炭的比表面积有所增大。

本研究 $HNO_3$ 氧化改性活性炭比表面积的增大及酸性含氧官能团的增加,理论上增加了活性炭对于金属离子的吸附能力。

#### (2) 改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的性能研究

通过不同浓度 $HNO_3$ 氧化改性使活性炭表面各种含氧官能团的种类和数量发生变化,含氧官能团能与 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 发生化学吸附,使活性炭对 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的吸附作用增强。

活性炭吸附重金属离子强烈地都到溶液 pH 值的影响。pH 的变化对活性炭吸附  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 影响很大,随着 pH 值的升高,去除率也相应的提高。尤其是经过 70%硝酸改性后的活性炭在 pH 为 9 的时候对  $Zn^{2+}$  的去除率达到了 61.7%,比未改性活性炭提高了近 2 倍。对于金属阳离子( $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ ),在  $pH < pH_0$  时,活性炭表面带正电荷,由于静电斥力,在这种情况下吸附效果较差;在  $pH > pH_0$  时,活性炭表面带负电荷,这时吸附主要是静电吸附,吸附效果随着 pH 的升高而提高。

活性炭对重金属离子的吸附速率较快,主要吸附过程在前 30 分钟内进行,之后速率逐渐变慢,60 分钟时速率变化不再明显,基本达到动态平衡。

### (3) 改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 机理的初步探讨

通过实验数据的分析,拟合对比得出改性活性炭吸附 $Zn^{2+}$ 在前30min属于 Lagergren 准一级反应,吸附30min后的反应属于 Lagergren 准二级反应;改性活性炭吸附 $Cd^{2+}$ 反应在前20min属于 Lagergren 准一级反应,吸附20min后的反应属于 Lagergren 准二级反应。活性炭对 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的吸附等温线与 Langmuir 方程和 Freundlich 方程吻合的都较好。其在 $25^{\circ}C$ 下 $Zn^{2+}$ 吸附等温方程分别为:

$$C_e/q_e=14.3534+0.1394C_e, q_e=5.2798C_e^{0.2236}; Cd^{2+} \text{ 吸附等温方程分别为:}$$

$$C_e/q_e=12.6088+0.1439C_e, q_e=3.6963C_e^{0.2823}.$$

## 7.2 建议

改性活性炭处理重金属废水研究尚处于初步试验阶段,在很多方面还需要进一步探索,下面提出几点下一阶段试验的建议:

(1) 本文改性处理活性炭时所选改性剂为化工中最常用的酸碱试剂,而未选择其他试剂如双氧水、重铬酸钾等强氧化剂,在以后的工作研究中可以考虑选择这类试剂进行改性处理考察改性后其表面物化性能变化对重金属吸附的影响。

(2) 用改性活性炭做多种重金属离子竞争吸附的静态吸附实验,包括阳离子、阴离子的类别和强度对吸附性能的影响,研究讨论多种重金属离子的竞争吸附机理。

(3) 通过多组吸附数据的分析及对吸附等温线的拟合,研究改性活性炭吸附不同重金属离子之间的吸附类型的差异。

(4) 设计动态吸附的装置,使用改性活性炭对重金属离子进行动态吸附,并进行脱附再生实验,为改性活性炭处理实际废水提供一定实验数据和设计参数,为实际投入使用奠定基础。

## 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, 5-12.
- [2] 安成强, 崔作兴. 电镀三废治理技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002, 53-76.
- [3] Venugopal B, Luckey T D. Toxicology of non-radioactive heavy metals and their salt, In Heavy Metal Toxicity[J]; Safety and Hormology; 1975, 25(1): 4-7.
- [4] 中华人民共和国环保部.关于深入开展重金属污染企业专项检查的通知[Z]. 环办会[2009]66号.
- [5] 立本英机, 安部郁夫编. 高尚愚译: 活性炭的应用技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002.
- [6] 解强, 胡维淳, 张玉柱等. 对我国活性炭工业发展的思考与建议[J]. 煤炭加工与综合利用, 2003, 5: 36-39.
- [7] 炭素材料学会. 活性炭基础与应用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1984.
- [8] 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.
- [9] 林稚兰, 田哲贤. 微生物对重金属的抗性及解毒机理[J]. 微生物学通报, 1998, 25(1): 36-39.
- [10] 任洪强, 陈坚, 伦世仪. 重金属生物吸附剂的应用研究现状[J]. 生物技术, 2002, 10(11): 33-36
- [11] 孟多, 周立岱, 于常武. 水体重金属污染现状及治理技术[J]. 辽宁化工, 2006, 35(9): 534-536.
- [12] 胡宁静, 李泽琴, 黄朋等. 我国部分农田的重金属污染与防治[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(3): 251-254.
- [13] 王夔. 生命科学中的微量元素[M]. 北京: 中国计量出版社, 1992: 354-356.
- [14] 刘有才, 钟宏, 刘洪萍. 重金属废水处理技术研究现状与发展趋势[J]. 广东化工, 2005(4): 36-39.
- [15] 季丽英, 肖听, 冯启言. 铅(Pb)和镉(cd)对油菜幼苗的影响[J]. 现代农业科技, 2006(3): 48-19.
- [16] 刘萍, 曾光明, 黄瑾辉等. 生物吸附在含重金属废水处理中的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(5): 1-5.
- [17] 邱延省, 唐海峰. 生物吸附法处理重金属废水的研究现状及发展[J]. 南方冶金学院学报,

2003, 24(4): 65-69.

- [18] 吴涓, 李清彪. 黄孢原毛平革菌吸附铅离子机理的研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(3): 291-295.
- [19] 李定龙, 姜展. 重金属废水处理的方案比较研究[J], 工业安全与环保, 2005, 31(12): 18-19.
- [20] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 高等教育出版社, 2001: 122-136.
- [21] 严瑞宣. 水处理剂应用手册[M]. 化学工业出版社, 2000: 42-45.
- [22] 唐受印, 王大军. 废水处理工程[M]. 化学工业出版社, 1998: 207-225.
- [23] 问一波. 发展适合中国国情的城市污水处理技术[J]. 环境保护, 1999(5): 26-27.
- [24] 李江, 散宝勤. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 应用化工, 2005, 34(10): 591-594.
- [25] 周从章, 李明愉, 曾庆轩. 离子交换纤维对重金属的吸附研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(7): 26-28.
- [26] Ho Y S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern [J]. Water. Research, 2003, 37: 2323-2330.
- [27] 高德霖. 活性炭的孔隙结构与吸附性能[J]. 化学工业与工程, 1990, 7(3): 48-54.
- [28] 张世润. 活性炭工艺学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2002.
- [29] Corma.A.etal. Surface Acidity and Catalytic Activity of a Modified Sepiolite[J]. Clay Miner, 1984: 19(6): 673-676.
- [30] 席永慧, 赵红. 粉煤灰及膨润土对 $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ 的吸附研究[J], 粉煤灰综合利用, 2004, 3: 3-6.
- [31] 沈晴, 解庆林, 王敦球. 三种处理重金属废水的生物方法[J]. 广西科学院学报, 2005, 21(2): 122-126.
- [32] 谢辉玲, 叶红齐, 曾坚贤. 膜分离技术在重金属废水处理中的应用[J]. 化学与生物工程, 2005(5): 41-52.
- [33] 张世润. 活性炭工艺学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2002.
- [34] 炭素材料学会. 活性炭基础与应用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1984.
- [35] 解强, 胡维淳, 张玉柱等. 对我国活性炭工业发展的思考与建议[J]. 煤炭加工与综合利用, 2003, (5): 36-39.
- [36] 黄律先. 木材热解工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1983.
- [37] 刘振宇, 郑经堂, 王茂章. 活性炭纤维孔结构控制和表面改性[J]. 离子交换与吸附, 1997, 13(4): 353-358.

- [38] 立本英机, 安部郁夫编, 高尚愚译. 活性炭的应用技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002.
- [39] 高德霖. 活性炭的孔隙结构与吸附性能[J]. 化学工业与工程, 1990, 7(3): 48-54.
- [40] Lahaye J Q. The Chemistry of Carbon Surface[J]. Fuel.1998.77(6): 543-547.
- [41] 范延秦, 王宝贞. 活性炭材料表面化学[J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 26-30.
- [42] 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.
- [43] 厉悦, 李湘洲, 刘敏. 改性活性炭的表面特性及其对苯酚的吸附性能[J]. 林产化工通讯, 2004, 5: 14-17.
- [44] 杨全红, 郑经堂, 王茂章等. 由含氮官能团的演变考察PAN-ACF的改性[J]. 炭素, 1998(1): 26-28.
- [45] Kienle H, Bader E, 魏同成译. 活性炭材料及其行业应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [46] Barton S S, Evans M J B. Acidic and Basic Sites on the surface of Porous Carbon [J]. Carbon, 1997, 35(9): 1361-1366.
- [47] 全燮, 韩严和, 王琳等. 活性炭改性吸附研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1): 33-37.
- [48] 范延臻, 王宝贞, 王琳. 改性活性炭对有机物的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 444-448.
- [49] 罗永义等. 活性炭对铅镉镍钴离子的吸附机理探讨[J]. 华西医科大学报, 1995, 26(3): 322-325.
- [50] 曹玉登. 煤质活性炭及污染治理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995, 13(1): 89-96.
- [51] Regli S, et al. Framework for Decision Making. An EPA Perspective[Z]. EPA811 R-92-005, USEPA, Washington. 1992.
- [52] 邓先伦, 蒋剑春, 应浩等. 竹炭制活性炭的研究[J]. 林产化工通讯, 2004, 38(5): 27-29.
- [53] 李开喜, 吕春祥, 凌立成. 活性炭纤维的脱硫性能[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(1): 89-96.
- [54] 王宝庆, 陈亚雄, 宁平. 活性炭水处理技术应用[J]. 云南环境科学, 2000, 19(3): 46-49.
- [55] 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.
- [56] 张忠良, 程代云. 改性活性炭的性质研究[J]. 防化研究, 2002, 19(1): 10-14.
- [57] Moreno Castilla C, Lopez Ramon M V, Carrasco Marin F. Changes in surface chemistry

- of activated carbons by wet oxidation[J]. Carbon, 2000, 38(14): 1995-2001.
- [58] 程玉良. 活性炭材料的改性及其应用[J]. 中国科技信息, 2005, 19(1): 23-33.
- [59] 詹亮, 李月蓉. 氢氧化钾法制各活性竹活性炭[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(4): 38-40.
- [60] Figueiredo J L, Pereira M R. Modification of the surface chemiisity of activated carbons[J]. Carbon, 1999, 37: 1379-1389.
- [61] 张丽丹, 冯霞. 以果物核壳为原料制备活性炭及其改性研究[J]. 宁夏大学学报(自科版), 1996, 17(2): 32-35.
- [62] Chiang, Figueiredo J L, Pereira M R. Modification of the surface chemiisity of activated carbons[J]. Carbon, 1999, 37: 1379-1389.
- [63] Mofina-Sabio, Maxl 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.
- [64] Clare N, Wilson. DJ. Separation and purification methods in flotation process operating[J]. Gas purification methods, 1998, 8(2): 45-52.
- [65] 李湘洲, 肖建军. 活性炭表面改性及其对Cr(VI)吸附性能的研究[J]. 化工进展, 2004, 23(3): 16-20.
- [66] Streat M, Horner D J. Adsorption of highly soluble herbicides from water using activated carbon and hypercross linked polymers[J]. Trans ChemE, 2000, 78(Part B): 363-382.
- [67] 邢伟, 张明杰, 阎子峰. 超级活性炭的合成及活化反应机理[J]. 物理化学学报, 2002, 18(4): 340-345.
- [68] 唐乃红. 乌药籽壳活性炭的改性及其应用的研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 1997, 10(1): 78-83.
- [69] 王挂芳, 包明峰, 韩泽志. 活性炭对水中重金属离子去除效果的研究[J]. 环境保护科学, 2004, 30(2): 26-29.
- [70] 白树林, 赵桂英, 付希贤. 改性活性炭对水溶液中Cr<sup>3+</sup>吸附的研究[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(6): 670-672.
- [71] Morwski, Fernandor R, Pereira, Samania F Soares, et al. Adsorption of die son aetualted carbons in fluence of surface chemical groups [J]. carbon, 2003, 41(4): 811-821.
- [72] 范顺利, 孙剑辉, 李红星等. 改性活性炭的吸附性能变异探讨[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 1995, 23(4): 48-50.
- [73] Vinke L, Mangtm Kelly R, Benak J. E, et al. Surface chemistry, pore sizes and adsorption

properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia[J]. *Carbon*, 2001, 39(12): 1809-1820.

[74] Gil W S, Maxl 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.

[75] 孙冶荣, 范延臻, 王宝贞. 改性GAC及ACF去除水中有机污染物的静态研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33(4): 46-49.

[76] Boehm H P. Chemical Identification of Surface Groups[J]. *Adv. Catal*, 1966. 37: 197-225.

[77] 陈静远, 赵桂英, 宋承英等. 含碱性表面基团活性炭去除Cr(VI)的研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(9): 20-21.

[78] 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.

[79] 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.

[80] Manuel, Liu W P, Liu H J. Adsorption and correlation with their thermodynamic properties of triazine herbicides on soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2003, 15(4): 443-448.

[81] 李开喜, 宋燕, 凌立成. 超级活性炭材料的制备和结构及其性能研究进展[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 27-31.

[82] Jan Bimer, Morio Kazaki. Influence of acidic surface activated carbon on gas adsorption characteristics[J]. *Carbon*, 1996, 34(6): 741-746.

[83] 刘振宇, 荣海琴, 郑经堂. PAN-ACFs对甲醛吸附性能的初步研究[J]. 新型炭材料, 2001, 16(1): 44-48.

[84] 高尚愚. 表面改性活性炭对苯酚及苯磺酸吸附的研究[J]. 林产化学与工业, 1994, 24(3): 29-34.

[85] 周平, 黄汝常, 李永辉等. 去除废水中重金属离子的新工艺研究[J]. 中国给水排水, 1998, 14(4): 17-20.

[86] 李湘洲, 刘敏. 改性活性炭的表面特性及其对苯酚的吸附性能[J]. 林产化工通讯, 2004, 5: 14-17.

[87] Junichi Miyamoto, Hirofumi Kanoh, Katsumi Kaneko. The addition of mesoporosity to activated carbon fiber by a simple reactivation process[J]. *Carbon*, 2005, 43: 855-894.

[88] Valente Nabals J. M, Carton P. J. M, Ribeiro Carrott M. M. L. Preparation and modification

- of activated carbon fibers by microwave heating[J], *Carbon*, 2004, 42: 1315-1320.
- [89] Suzuki M. Role of adsorption in water environment processes[J]. *Water Science Technology*, 1997, 35(7): 1-11.
- [90] 魏留芳, 周亚平, 苏伟. 氟化炭材料性能研究进展[J]. *炭素技术*, 2005, 24(6): 30-33.
- [91] Manuel Fernando R, Pereira Samanta F, et al. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups[J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 811-821.
- [92] 刘中正, 串亚权, 罗德明等. 改性PAN基活性碳纤维的SO<sub>2</sub>吸附性能[J]. *环境科学*, 1994, 15(5): 1-5.
- [93] Philippe B, Peggy F, Denise C, et al. The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR XPS and LSER methods[J]. *Carbon*, 2002, 40(9): 1521-1531.
- [94] Mnakahara KO, Sanada Y. Change in the chemical structures of carbon black and active carbon caused by CF<sub>4</sub> plasma irradiation[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(11): 1646-1651.
- [95] 张忠良, 程代云. 改性活性炭的性质研究[J]. *防化研究*, 2002, 19(1): 10-14.
- [96] 徐柏森. 生物电镜技术[M]. 北京: 中国林业出版社, 2000.
- [97] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [98] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [99] 周洁, 阳永荣, 王靖岱. 新型介孔活性炭对Cr(VI)的吸附动力学研究[J]. *化工进展*, 2005, 24(4): 403-407.
- [100] 王正烈, 周亚平. 物理化学(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [101] 朱涉瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [102] 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [103] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

## 致 谢

在此衷心感谢导师丁春生教授、第二导师缪佳副教授，他们渊博的理论知识、严谨的治学态度以及创新的学术思想为我树立了人生的楷模。攻读硕士学位期间，我学术上的成长与恩师的谆谆教导是分不开的。恩师阅历丰富、耐心亲切，在生活上给予我热心的关怀，不仅教导了作者如何做学问，更重要的是教导了我如何做一个正直的人。没有恩师在学术上的精心指导和生活上的深切关怀，这篇硕士论文是无法完成的!谨在此致以我最诚挚的谢意!

在此还要衷心感谢市政工程学科马晓雁和化材学院杨阿三2位老师在整个课题进行过程中给予的指导。感谢浙江省水利水电专科学校郭改梅老师在原子吸收、浙江工业大学霍超老师在SEM、安米德上海分公司欧阳植高级工程师在BET等测试方面给予的大力支持和帮助。

同时也要衷心感谢蒋志元、付静等师兄妹们在论文工作中以及生活中给予的热情帮助!

最后感谢所有给予我关心、帮助和支持的亲人和朋友们!

卢敬科

2009年11月

## 攻读学位期间所发表的学术论文

丁春生、卢敬科、张德华等，铁盐改性石英砂制备及其吸附 $Zn^{2+}$ 性能研究[J]，环境污染与防治，2009，31（11）：44-52