

化学表面处理竹炭对水中 Au(III)的吸附性能研究

张启伟, 王桂仙

(丽水学院 化学化工系, 浙江 丽水 323000)

摘 要: 对普通竹炭进行了表面化学处理, 并研究了此竹炭对 Au(III)的吸附性能。实验结果表明: 改性后竹炭对 Au(III)的吸附性能有明显的提高, 且吸附过程从以物理吸附为主转化为以化学吸附为主。如果条件控制得当, 吸附率可达 97%以上, 说明处理后的竹炭可以有效回收水相中的 Au(III)。红外图谱和元素分析对改性前后的竹炭表征的结果表明: 含氧基团和含氮基团的含量有明显的增加, 且含氧基与含氮基与 Au(III)配位成键。

关键词: 物理化学; 竹炭; 化学表面处理; Au(III); 吸附条件; 吸附性能

中图分类号: O647.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0040-04

Studies on the Adsorption Performance of Bamboo-charcoal after Chemical Surface Treatment for Au(III) in Aqueous Solution

ZHANG Qiwei, WANG Guixian

(Department of Chemistry, Lishui University, Lishui 323000, Zhejiang, China)

Abstract: Surface of ordinary bamboo-charcoal was pretreated with chemical methods, and the adsorption performance of the bamboo-charcoal for Au(III) was investigated. Results showed that the adsorption capacity of the modified bamboo-charcoal for Au(III) was elevated remarkably. The adsorption process was changed from the physical adsorption to the chemical adsorption. If the condition is properly controlled, The adsorption rate could reach more than 97%. Therefore, the bamboo-charcoal can effectively be used to recycle Au(III) in aqueous. Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, element analysis demonstrated that the contents of O-containing groups and N-containing groups on the bamboo-charcoal surface were increased. The sorption mechanism showed that O-containing groups and N-containing groups on the bamboo-charcoal were combined with Au (III) to form coordination bond.

Key words: physical chemistry; bamboo-charcoal; chemical surface treatment; Au(III); adsorption conditions; adsorption performance

竹炭具有较高的比表面积和丰富的孔结构, 是较理想的吸附材料, 可广泛应用于环境治理、食品卫生、医药化工、贵金属的回收等领域。如果通过化学方法对竹炭进行表面改性, 增大含氧基团的含量和引入含氮基团, 则能够有效减弱其表面疏水性并作为活性沉积中心, 使金属前驱体溶液更易接近其表面, 从吸附的角度可增大其对金属的吸附能力,

提高对含重金属废水的处理能力和贵金属的吸附回收能力^[1]; 采用活性炭吸附回收浸金溶液中的 Au(III)有着悠久的历史, 与其它方法相比较, 以各类炭材料作为 Au(III)的吸附剂具有来源丰富、成本低廉、回收效率高、解吸再生能力强等优点^[2-5]。

本文对普通竹炭进行硝酸氧化处理后, 进一步采用氨水处理以引进含氮基团。并采用经此化学处

收稿日期: 2012-08-05

基金项目: 浙江省科技厅项目(2010C31G2260008)、丽水学院重点科研项目(KZ201108)资助。

第一作者: 张启伟, 男, 副教授, 研究方向: 物理化学及环境化学。E-mail: lsxyzqw@126.com

理的竹炭对对HAuCl₄水溶液中Au(III)进行吸附实验,研究了Au(III)初始浓度、pH值、吸附时间和温度等对其吸附性能的影响。研究表明,溶液中Au(III)的存在状态、温度、pH值等因素对处理后竹炭的吸附能力有明显影响。通常,随着温度的升高,竹炭对Au(III)的吸附率降低,而在某一特定的pH值区间内往往可以获得最佳的回收效果。因此,开展各类炭材料对Au(III)的吸附工艺研究具有重要的科学意义和经济价值。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Sollar M6 型原子吸收光谱仪; AVATAR330 红外光谱仪; EA1110 型元素分析仪; JW-04 型全自动氮吸附比表面积分析仪。SHZ-B 型数显水浴恒温振荡器(±0.1℃); WD900SL23-2 型格兰仕家用微波炉。

竹炭: 普通机制竹炭由浙江富来森竹炭有限公司提供。竹炭经粉碎、过筛,选出 20~30 目(平均粒径为 0.90~0.60 mm)进行表面化学处理(此竹炭样品编号为 C1)。

Au(III)标准溶液用氯金酸(AuCl₃·HCl·4H₂O)及蒸馏水配制。

1.2 竹炭的化学处理

(a) 取一定量的普通竹炭(C1), 加6 mol/L的 HNO₃溶液100 mL, 微波分次加热(每次10 min, 高火, 900 W), 总加热时间30 min, 用HNO₃处理的竹炭标记为C2。(b) 将C2竹炭置于碘量瓶中, 加6 mol/L氨水, 于恒温振荡器(60℃) 恒温振荡6 h, 所得的竹炭标记为C3。此两种竹炭在处理均用去离子水充分洗涤至中性, 然后在真空干燥箱中恒温125℃干燥12 h。

化学处理前后竹炭样品中C、N、O、H元素分析结果列于表1。化学处理前后竹炭按相关文献的方法测定亚甲基蓝吸附值^[6-7]、碘吸附值^[8]和比表面积。测定结果见表2。

表 1 不同竹炭的元素含量

Table 1 Elements contents of different bamboo-charcoals/(at%)

样品	C	O	N	H
C1	84.42	12.17	0.21	3.20
C2	81.56	16.49	0.75	1.20
C3	82.24	15.06	0.97	1.73

表 2 不同竹炭的亚甲基蓝吸附值、碘吸附值和比表面积
Table 2 Adsorption value of methylene blue, iodine specific surface area of different bamboo-charcoals

样 品	碘吸附值 /(mg/g)	亚甲基蓝吸 附值/(mg/g)	比表面积 /(m ² /g)
C1	724	129	905
C2	677	98	885
C3	664	86	873

1.3 吸附实验

准确称取一定质量的不同竹炭于碘量瓶中, 加入一定体积的 Au(III)标准溶液、缓冲溶液和水, 使溶液的总体积在 75.0 mL, 置于恒温振荡器中振荡至平衡, 振荡速率控制在 70 次/min。用火焰原子吸收法测定水相中 Au(III)的平衡浓度 c_e , 按下式计算吸附量 Q 及吸附率 $E\%$:

$$Q=(c_0-c_e)V/m$$
$$E\%=(c_0-c_e)/c_0\times 100\%$$

式中: c_0 —Au(III)初始浓度, mg/mL; c_e —Au(III)平衡浓度, mg/mL; V —吸附质溶液体积, mL; m —竹炭质量, g。

2 结果与讨论

2.1 不同吸附条件对吸附的影响

在25℃, 吸附时间120 min, $c_0=100.0$ mg/L, $V=75$ mL, $m=0.2$ g的条件下, 研究了溶液pH值对吸附量的影响。研究的pH值范围为1.0~5.8, pH值低于3.0时用稀HCl和NaOH调节, pH值在3.0~5.8之间由HAc-NaAc体系控制。结果如图1所示。

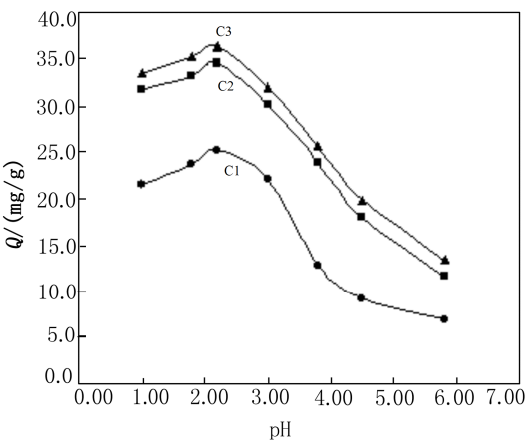


图 1 pH 值对吸附的影响
Fig.1 Influence of pH on the adsorption

实验结果表明:在pH值为1.0~3.0范围内,有相对较大的吸附,最佳吸附pH为2.2,此条件下的不同竹炭的最大吸附量分别为:25.1(C1);34.6(C2)和36.4 mg/g(C3)。根据文献[8],pH值升高使溶液中部分Au(III)被还原成金原子,当竹炭加入后,被还原的金原子迅速覆盖于炭表面,导致其内部微孔无法发挥吸附能力,因此吸附量降低。

在25°C, pH=2.2, $c_0=100.0$ mg/L, $V=75$ mL, $m=0.2$ g的条件下,研究了吸附时间对吸附的影响。实验结果为:样品C1的 $t_{1/2}=25$ min, $t_e=85$ min;样品C2的 $t_{1/2}=35$ min, $t_e=95$ min;样品C3的 $t_{1/2}=38$ min, $t_e=100$ min。其中 $t_{1/2}$ 为达到平衡吸附量一半所需的时间, t_e 为达到吸附平衡所需的时间。此结果表明:吸附速率先快后慢, $t_{1/2}$ 约为 t_e 的1/3。

在25°C, pH=2.2, $V=75$ mL, $m=0.2$ g的条件下,研究了不同初始浓度的吸附质溶液对吸附的影响(见图2)。实验结果表明:随着吸附质初始浓度的增大,平衡吸附量增大,而吸附率减小。在上述吸附条件下,样品炭C1、C2和C3的最大吸附率分别为:71.0%、95.6%、98.1%。

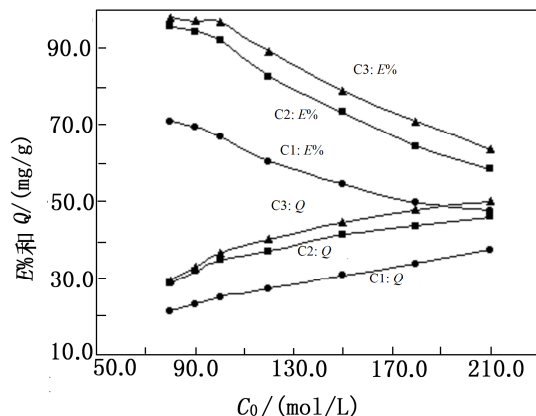


图2 初始浓度对吸附的影响

Fig.2 Influence of the initial concentration on the adsorption

2.2 吸附特性的研究

按文献[10]的方法进行等温吸附实验,用最为广泛的Langmuir和Freundlich等温吸附方程对实验数据进行处理,两者的线性转换方程式分别为:

$$c_e/Q_e = 1/K_L Q_\infty + c_e/Q_\infty$$

$$\lg Q_e = \lg K_f + 1/n \lg c_e$$

式中: K_L —吸附系数; Q_∞ —饱和吸附量; K_f —吸附系数; n —量度吸附强度的常数。均为吸附的特征参数。

实验结果表明:用Freundlich等温吸附方程能更好的描述等温吸附。以 $\lg Q_e$ 对 $\lg c_e$ 作图得良好的线性关系(见图3), Freundlich等温吸附方程分别为:

$$\lg Q_e = 0.6909 \lg c_e + 2.4187, R^2 = 0.9978, n = 1.45 (C1)$$

$$\lg Q_e = 0.2573 \lg c_e + 2.0657, R^2 = 0.9902, n = 3.89 (C2)$$

$$\lg Q_e = 0.3480 \lg c_e + 2.4281, R^2 = 0.9926, n = 2.87 (C3)$$

n 在2~10之间,表明竹炭对Au(III)的吸附是容易进行^[11],可见经化学处理后的竹炭对Au(III)的吸附更加容易。

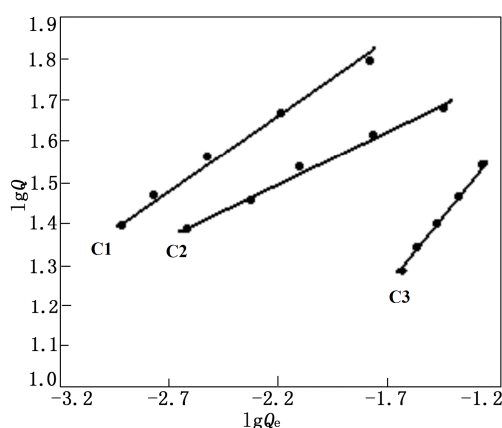


图3 Freundlich 吸附等温线

Fig.3 Freundlich isotherm curves

按文献[10]的方法进行动力学实验。将实验数据按 $-\ln(1-F) = kt$ 处理,式中 $F=Q_t/Q_\infty$,分别为吸附时间 t 和平衡时的吸附量。实验所用3种竹炭以 $-\ln(1-F)$ 对时间 t 作图均得良好的线性关系(见图4)。

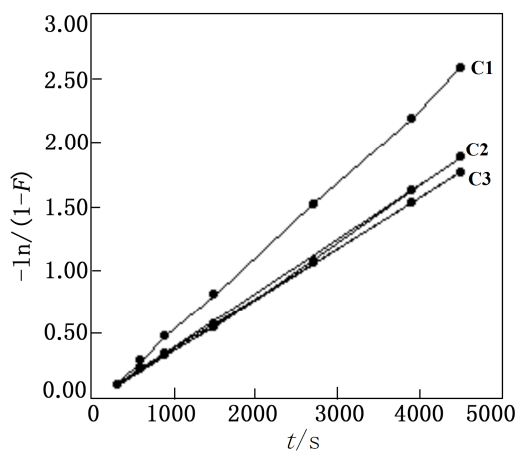


图4 表观吸附速率常数的测定

Fig.4 Determination of adsorption rate constants

图4中3条直线的相关性(R^2)分别为: 0.9998(C1)、0.9992(C1)、0.9989(C3), 由直线斜率求得298 K时的表观速率常数 k 分别为: $5.52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (C1)、 $3.91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (C2)和 $3.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (C3)。此结果表明: 竹炭对Au(III)的吸附动力学可用准一级动力学描述。Boyd等认为若 $-\ln(1-F) \sim t$ 成线性关系, 说明液膜扩散为吸附过程的主控步骤^[12]。

按文献[13]的实验方法测定了竹炭对Au(III)吸附的吸附热。测得竹炭对Au(III)的吸附热分别为: -24.7(C1)、-38.6(C2)和-39.2(C3) kJ/mol。此结果表明: 竹炭对Au(III)的吸附是一放热过程, 且经化学处理后竹炭对Au(III)的吸附热接近40 kJ/mol, 说明是以化学吸附为主^[14], 而未经化学处理竹炭对Au(III)的吸附热较小, 可能是以物理吸附为主。

2.3 红外图谱分析

采用红外图谱和元素分析方法对化学处理前后及吸附前后的竹炭进行分析。未处理的竹炭C1的FT-IR 谱图, 在1750~1680 cm^{-1} 之间及3650~3300 cm^{-1} 之间有较弱的含氧基团吸收峰^[6-7], 说明本身含有一定量的含氧基团。但吸附Au(III)后, 1750~1680 cm^{-1} 处C=O的特征吸收峰消失, 表明竹炭中的功能基C=O发生配位反应, 同时吸附后竹炭的功能基-OH的伸缩振动发生红移现象, 表明功能基-OH中的O发生配位反应; 经过浓 HNO_3 处理后的竹炭C2, 上述含氧基团的吸收峰明显增强, 表明确实引进了含氧基团, 且吸附Au(III)后, 其特征吸附峰出现明显减弱和红移, 同样表明竹炭中的功能基C=O、-OH发生了配位反应; 经氨水处理后的竹炭C3, 其FT-IR谱图中发现3650~3300 cm^{-1} 和1750~1680 cm^{-1} 之间的吸收峰发生了分裂, 这主要是由于改性炭表面含氧酸性基团与氨水作用, 产生了N—H的伸缩振动, 也证实了在竹炭表面引入了含氮基团, 且吸附Au(III)后, 这些特征吸附峰也有明显减弱和红移, 说明引入的含氮基团与Au(III)发生了配位反应。

3 结论

通过实验研究了化学处理前后3种不同竹炭的吸附条件及吸附量, 实验结果表明: 在相同的实验条件下, 经化学处理后的竹炭对Au(III)的吸附能力有较明显的提高, 与C1比较, C2炭对Au(III)的吸附量提高了约37%, C3炭对Au(III)的吸附量提高了约45%, 说明在竹炭表面增加或引入特征基团是十分

有效的。其次, 如果条件控制得当, 吸附率可达97%以上, 说明经化学处理的竹炭可以有效地回收水相中的Au(III)。

吸附特性研究表明: 3种竹炭对Au(III)的吸附均可用Freundlich等温吸附方程来描述等温吸附。经化学处理后的竹炭其 n 在2~10之间, 表明竹炭对Au(III)的吸附是容易进行。而且竹炭对Au(III)的吸附动力学均可用准一级动力学描述。

吸附热的数据表明, 未处理的竹炭对Au(III)吸附以物理吸附为主, 经处理后的竹炭对Au(III)吸附以化学吸附为主。从红外图谱及元素分析也说明, 含氧基团和含氮基团均能与吸附质发生配位反应, 前者虽然有一定的含氧基因, 但含量低, 因此仍以物理吸附为主; 后者含氧基团明显增加或引入的含氮基团, 均有利配位, 因此以化学吸附为主。

总之, 经化学处理后的竹炭可以有效地用于回收和富集水溶液中的Au(III)。

参考文献:

- [1] 丁良鑫, 王士瑞, 郑小龙, 等. 炭载体改性对炭载 Pd 催化剂电催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(5): 1311-1316.
- [2] 张启伟, 王桂仙. 改性竹炭对银(I)的吸附性能与机理[J]. 贵金属, 2009, 30(5): 22-25.
- [3] 杨坤彬, 彭金辉, 郭胜惠, 等. 提金活性炭的研究现状及其展望[J]. 黄金, 2007, 28(1): 46-50.
- [4] 吴开金. 竹节制备提金活性炭及其表征[J]. 林业科学, 2009, 45(12): 124-128.
- [5] 于化江, 张立艳, 赵梅青. 高锰酸钾改性活性炭对 Au^{3+} 的吸附性能研究[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2010, 34(3): 329-331.
- [6] 北川浩, 铃木廉一郎. 吸附的基础与设计[M]. 鹿政理(译). 北京: 化学工业出版社, 1983: 33-45.
- [7] 复旦大学. 物理化学实验 [M]. 二版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 187-197.
- [8] GB/T 12496.8-1999, 木质活性炭试验方法碘吸附值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [9] 张叔良, 易大年, 吴天明. 红外光谱分析与新技术[M]. 上海: 中国医药科技出版社, 1993: 76-125.
- [10] Van Deventer J S J, van der Merwe P F. The mechanism of elution of gold cyanide from activated carbon[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1994, 25(8): 829-838.