

硫氮共掺杂活性炭的制备及其对Cr(VI)吸附性能的研究

王怡然, 焦亚洲, 陈 聪*, 武晋雄*

伊犁师范大学化学与环境科学学院, 新疆普通高等学校天然产物化学与应用重点实验室, 新疆 伊宁

收稿日期: 2022年10月9日; 录用日期: 2022年11月20日; 发布日期: 2022年11月28日

摘 要

在我国工业发展的过程中, 铬占据了举足轻重的地位, 但由于其毒性大、难降解的特点, 导致产生大量含铬废水难以治理, 严重威胁着人的生命健康。本文采用热解法, 以活性炭(AC)为原料, 硫脲为掺杂剂, 得到硫氮共掺杂活性炭(N,S-AC)。通过X射线衍射, 红外光谱, 扫描电子显微镜技术研究, 发现其是活性炭基础结构上键接了-NH等还原官能团的颗粒结构。通过对比吸附剂用量、溶液pH和初始浓度, 结果发现, 其最大吸附容量可达92.40 mg/g, 与理论值相近, 而且符合Freundlich等温吸附过程。推测吸附机理为Cr(VI)被快速还原为Cr(III)并络合的化学过程。

关键词

活性炭, 硫脲, 吸附, 掺杂, Cr(VI)

Preparation of Sulfur-Nitrogen Co-Doped Activated Carbon and Study on Its Adsorption Capacity for Cr(VI)

Yiran Wang, Yazhou Jiao, Cong Chen*, Jinxiong Wu*

University and College Key Lab of Natural Product Chemistry and Application in Xinjiang, School of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining Xinjiang

Received: Oct. 9th, 2022; accepted: Nov. 20th, 2022; published: Nov. 28th, 2022

Abstract

In the process of industrial development in China, chromium has played a pivotal role, but due to

*通讯作者。

its toxicity and being difficult to degrade, a large amount of chromium wastewater is produced, which seriously threatened human life health and property safety. In this paper, using activated carbon (AC) as raw material and thiourea as a dopant, sulfur nitrogen co-doped activated carbon (N,S-AC) was obtained by pyrolysis method. Through X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, it was found that the activated carbon was a particle structure embedded with reducing functional groups such as -NH. By comparing the amount of adsorbent, solution pH and initial concentration, it was found that the maximum adsorption capacity was 92.40 mg/g, which was close to the theoretical value. It also accords with Freundlich isothermal adsorption process. The adsorption mechanism is assumed to be a chemical process of rapid reduction of Cr(VI) to Cr(III) and complexation.

Keywords

Activated Carbon, Thiourea, Adsorption, Doped, Cr(VI)

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铬的污染源主要来源于工厂冶炼废水，皮革制品，金属制品，还有一些来源于劣质化妆品原料、还有橡胶和陶瓷等原料，重金属含铬废水污染在世界上都很严重，六价铬是全世界重点防治的对象，我国也不例外，铬污染成为我国最严重的污染[1]。自然水环境中的铬及铬化合物形式有许多种。最常见的主要为六价铬和三价铬，人体所必需的微量元素中含有三价铬，少量的三价铬对新陈代谢至关重要[2]。然而实际情况是水体中经常存在六价铬严重超标，摄入会使蛋白质变异，此外还会对呼吸系统产生严重的破坏。云南某化工公司非法倾倒废渣导致附近的牲畜死亡，危害当地人民群众身体健康。此类事件在我国各地已经屡见不鲜，因此非常有必要研制出有效的方法处理含铬废水。处理含铬废水常见的方法有化学还原沉淀法[3]，光催化[4]和吸附法[5]等，其中吸附法的操作简单、经济，且再生性能好而备受研究者的关注。各类的吸附剂如生物质[6]、磁性复合材料[7]、氧化石墨烯[8]等都有较为广泛的研究。活性炭环保，性质稳定[9]，且表面的官能团易于与金属形成络合物[10]，成为了我们的研究重点。

我们期望通过热解的方式既能增大活性炭的表面积，增多空隙，同时可以掺杂更多的还原性官能团，如-NH，-SH等，定向的还原废水中的Cr(VI)，将其还原为毒性更低的Cr(III)，进而将其从废水中去除。同时通过实验和测试技术探索吸附过程中的反应机制。

2. 实验部分

2.1. 主要实验试剂和仪器

活性炭(AC)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、磷酸(H_3PO_4)、盐酸(HCl)、氢氧化钾(KOH)、二苯碳酰二肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)、丙酮(CH_3COCH_3)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)，以上试剂均为分析纯，在使用中未经任何纯化。

分析天平(GL2241SCN)、管式炉(OTF-1200X)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-910)、恒温摇床(THZ-103B)、pH计(pHS-4F)、紫外分光光度计(7230 G)、场发射扫描电镜(JEC-3000FC)、X-射线衍射仪(D8 ADVANCE A25)、红外光谱仪(IR Prestige-2)。

2.2. N, S-AC 的制备

称取一定量的活性炭, 研磨, 并在 105°C 烘箱中干燥 2 小时。再将 $5.00 \pm 0.01 \text{ g}$ 活性炭、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ $5.00 \pm 0.01 \text{ g}$ 和氢氧化钾 $5.00 \pm 0.01 \text{ g}$ 混合研磨 1 h, 放于管式炉中 500°C 煅烧两个小时以上。待冷却到室温后, 加入到 10% 的 HCl 中, 酸浸, 水洗至中性放置于电热恒温鼓风干燥箱, 干燥后, 装入样品袋, 备用, 记作 N, S-AC。制备流程如图 1。

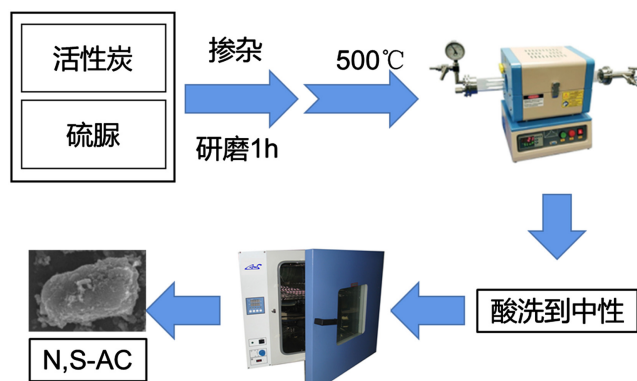


Figure 1. Preparation flow diagram of N, S-AC
图 1. N, S-AC 的制备流程图

2.3. Cr(VI)标准曲线的绘制

称取干燥后的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0.2829 \pm 0.0001 \text{ g}$ 溶于 1 L 的容量瓶中配置成 100 mg/L 的标准储备液, 进而梯度稀释到 1、0.8、0.6、0.4、0.2、0.1、0.05、0.01 mg/L , 采用 GBT 7467-87 法在吸收波长为 540 nm 处测定吸光度, 并进行线性拟合得到标准曲线, 方程为 $y = 0.899x - 0.0078$, $R^2 = 0.99907$ 。如图 2 所示。

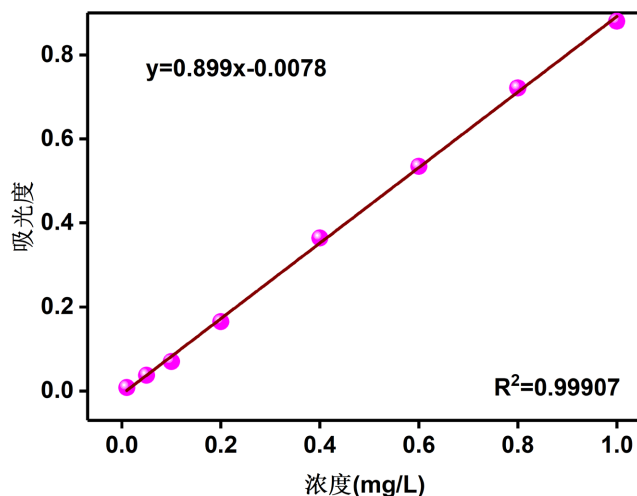


Figure 2. Standard curve of Cr(VI)
图 2. Cr(VI)的标准曲线

2.4. 吸附实验

1) 不同初始浓度对吸附性能的影响

分别移取铬溶液浓度为 $10 \sim 50 \text{ mg/L}$ 30 mL 溶液至锥形瓶中, 加入 10 mg 吸附剂, 放置于 25°C 的恒温

摇床中, 吸附 10 小时。结束后取出锥形瓶, 收集滤液, 测出吸光度并算出吸附后的浓度。为减小误差, 所有实验均做了 3 组平行对比实验。

定量计算如下(式 1 和式 2) [11]:

去除效率计算公式

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

吸附容量计算公式

$$\text{去除效率}(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: q_e 为样品的平衡吸附量, mg/g;

c_0 、 c_e 分别为吸附前后 Cr(VI) 浓度, mg/L;

V 为溶液体积, mL;

m 为样品质量, g;

2) 不同吸附剂的投加量对吸附性能的影响

移取 20 mg/L 的溶液至锥形瓶中, 分别加入 10 mg、20 mg、30 mg 的吸附剂置于锥形瓶当中, 再将锥形瓶放置于恒温摇床当中 25°C, 10 小时。

3) 溶液 pH 对吸附性能的影响

移取浓度为 10 mg/L 的铬溶液于锥形瓶中, 分别加入 10 mg 吸附剂, 调节 pH 至为 2.0、4.0、6.0、8.0。将锥形瓶放置于恒温摇床中 25°C, 10 小时。

4) 吸附等温线线性方程

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型(式 3 和式 4)分别是可以用来描述吸附过程的状态[12], 其计算公式为:

Langmuir 等温吸附

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} c_e \quad (4)$$

式中,

q_m : 最大吸附量(mg/g),

K_F : Freundlich 常数(mg/g)

5) 吸附动力学实验

拟一级动力学模型方程(Pseudo-first order equation) (式 5)和拟二级动力学模型方程(Pseudo-second order equation) (式 6) [13]线性表达式分别为:

拟一级动力学模型方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

拟二级动力学模型方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

其中

t : 接触反应时间(min),

K_1 : 拟一级吸附动力学吸附率常数(/min),

K_2 : 拟二级动力学吸附率常数(g/(mg·min))。

3. 结果与讨论

3.1. 材料性能

3.1.1. X 射线衍射分析

利用 X-射线衍射可以研究物质的晶体结构及物象组成,从图 3 可以看出,活性炭在 27.7°附近出现了强的衍射峰,代表炭的(002)晶面[11],此外还存在 3 个明显的衍射峰,这是因为活性炭中存在其他晶体结构。但是, N, S-AC 的 X-射线衍射中仅在 19.8°和 27.7°处出现衍射,说明 S, N 以无定型的状态参与到材料结构中,即化合为含氮、含硫官能团组合在材料之中。

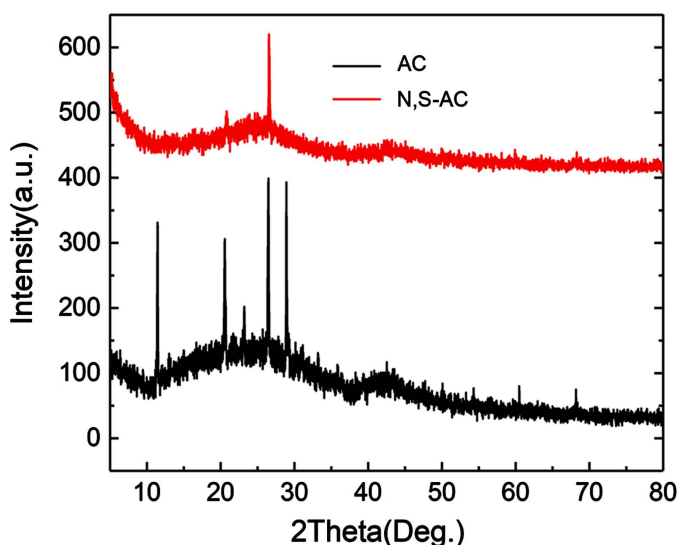


Figure 3. X-ray diffraction patterns of AC and N, S-AC

图 3. AC 和 N, S-AC 的 X 射线衍射图

3.1.2. 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)

众所周知,红外光谱法是分析化学官能团的有效的方法。由图 4 可知原始活性炭的官能团和改性后的活性炭的官能团,改性前的官能团主要有羟基、碳氢键、碳氧键等,改性后的吸附剂在 3400 cm^{-1} 处有吸收峰变宽,因为羟基增多, 1505 cm^{-1} 处对应为芳环骨架振动峰,同时 1650 cm^{-1} 是 N-H 的弯曲振动, 1243 cm^{-1} 附近是碳材料上 C-O-C 的伸缩振动, 1266 cm^{-1} 是 C-O 伸缩振动, 650 cm^{-1} 处增强的吸收峰是磺酸基的特征峰。由此可知,经过掺杂后,活性炭具有更丰富的含氧官能团,这将极大地增强对 Cr(VI) 的络合能力,此外含氮硫等还原性官能团进一步促进 Cr(VI) 的还原。

3.1.3. 扫描电镜(SEM)

材料的表面形态对吸附性能的影响至关重要,由图 5 可以看出 AC 的结构与 N, S-AC 都是由大的块状结构组成,但是 N, S-AC 的颗粒团聚更为严重,因为在高温烧结过程中材料的重组导致,此外还有可能是部分材料受热不均匀导致的。由此也可以说明高温处理对材料的改性是非常重要的。

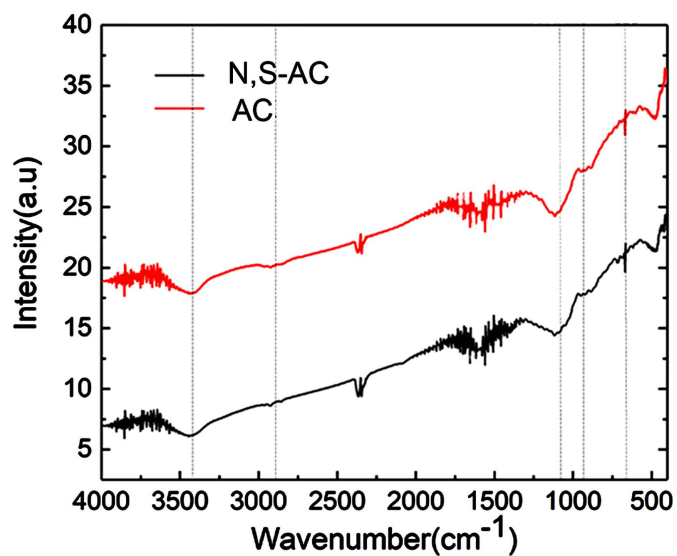


Figure 4. Fourier transform infrared spectra of AC and N, S-AC

图 4. AC 和 N, S-AC 的傅里叶变换红外光谱图

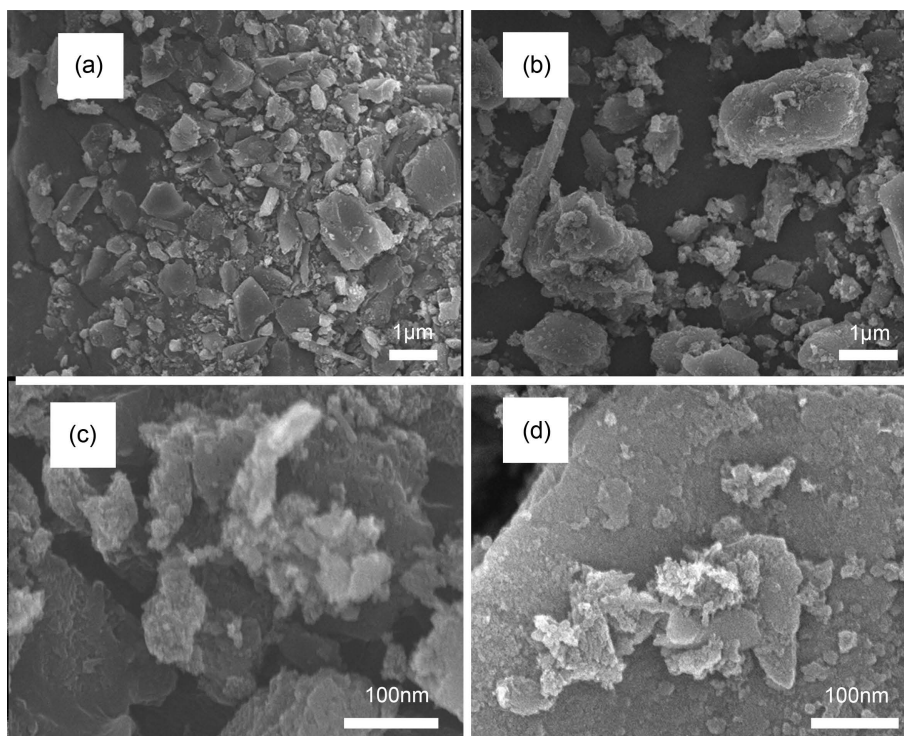


Figure 5. (a) and (c) are SEM images of AC at 1 μm and 100 nm and (b) and (d) are SEM images of N, S-AC at 1 μm and 100 nm

图 5. (a)和(c)为 AC 在 1 μm 和 100 nm 的扫描电子显微镜图和(b)和(d)为 N, S-AC 在 1 μm 和 100 nm 的扫描电子显微镜图

3.2. 吸附性能

3.2.1. 吸附剂用量对吸附性能的影响

我们采用控制变量法来确定最佳的吸附剂使用量，这样可以快速的确定最佳的使用量，同时可以极

大地节约成本, 并减少污染。由图 6 可以看出, 在同一浓度下吸附剂的增加对 Cr(VI) 的去除影响不大, 甚至有少量的下降。因为吸附剂的溶液中的 Cr(VI) 有限, 达到极低浓度时很难通过直接吸附的方法去除。因此最佳的吸附剂使用量为 10 mg。

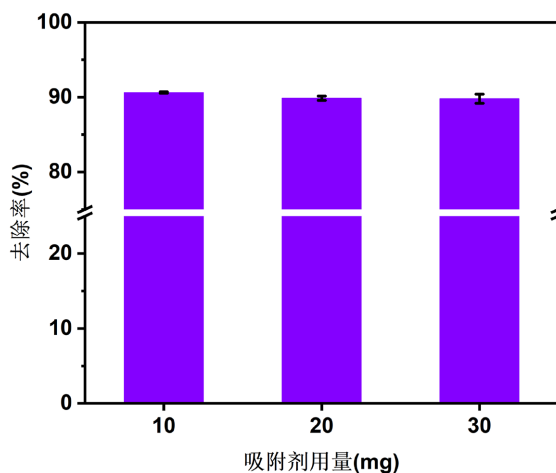


Figure 6. Variation of Cr(VI) removal rate with adsorption dose

图 6. Cr(VI) 的去除率随吸附用量的变化

3.2.2. pH 对吸附性能的影响

溶液的 pH 对溶液中 Cr(VI) 的存在形式有着巨大的影响, 低 pH 时, 主要以 H_2CrO_4 、 HCrO_4^- 存在, 随着 pH 的增加逐渐转化为 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等形式, 后者被还原的难度会更大。由图 7 可以看出当 pH 为 2.0 时, 去除率最大, 因为 HCrO_4^- 能很容易被还原为 Cr(III), 进而被材料表面和溶液中的 -OH 等官能团固定形成 CrOH^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 等而被去除。此外在低 pH 下, 材料表面往往带正电, 静电引力能够将 Cr(VI) 吸引到材料附近从而促进吸附的进行。

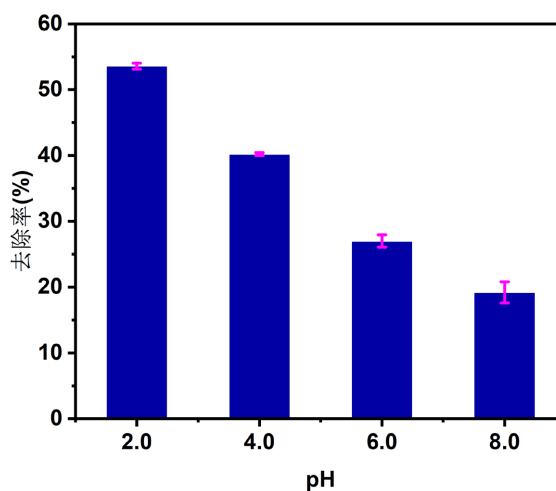


Figure 7. Effect of solution's pH on Cr(VI) removal rate

图 7. 溶液 pH 对 Cr(VI) 的去除率影响

3.2.3. 不同初始浓度对吸附性能的影响和吸附等温线

通过不同初始浓度 Cr(VI) 的实验(图 8), 可以看出 N, S-AC 的最大吸附容量达到 92.40 mg/g, 这比近

期报道的碳材料性能更优异, 进而与活性炭对比发现其吸附性能有极大的提升, 说明含 N, S 官能团对活性炭的修饰是有效的。

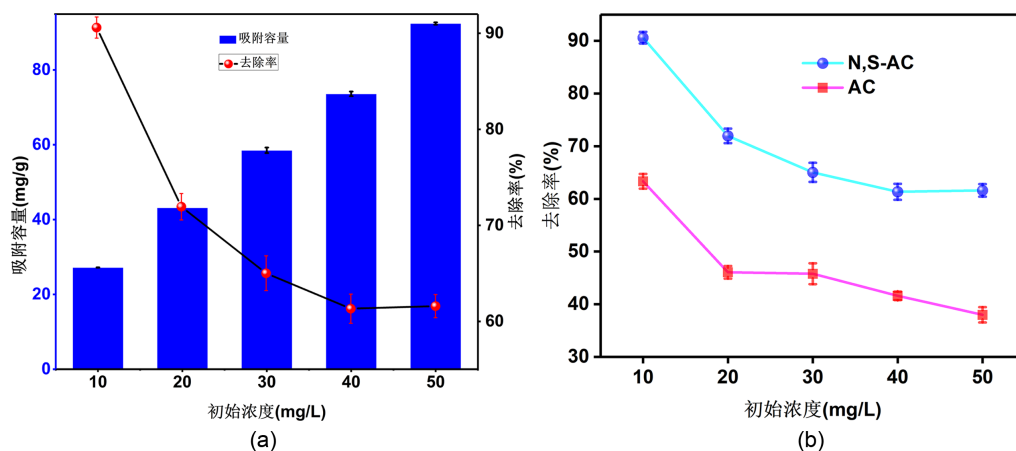


Figure 8. (a) Effects of different initial concentrations on adsorption performance, (b) comparison of adsorption performance between AC and N, S-AC

图 8. (a) 不同初始浓度对吸附性能的影响, (b) AC 和 N, S-AC 的吸附性能对比

进一步通过等温吸附进行模拟吸附过程, Langmuir 方程用来描述理想状态下的单分子层吸附, Freundlich 方程用来描述非理想状态下吸附的经验式。如图 9 和表 1 可以发现 Freundlich 方程的 R^2 更接近 1, 且 $0 \leq n_F \leq 1$, 说明吸附过程属于易于吸附, 因此更适合描述该吸附过程。因为不均匀的材料表面导致每一处的作用不可能等效, 同时随着颗粒厚度的增加, 带来的影响更大。

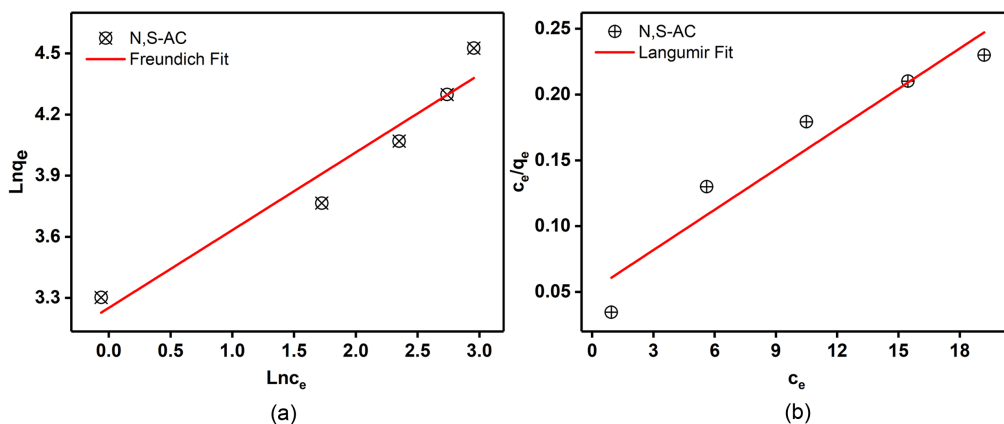


Figure 9. (a) and (b) are linear fitting plots of Langmuir and Freundlich isothermal adsorption

图 9. (a)和(b)分别为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线性拟合图

Table 1. Different isothermal adsorption models and their parameters

表 1. 不同等温吸附模型及其参数

吸附剂	Langmuir等温吸附方程			Freundlich等温吸附方程		
	q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (L/g)	n_F	R^2
N,S-AC	97.94	0.1994	0.9226	1.05	0.3076	0.9405

3.2.4. 吸附动力学研究

通过间隔时间取样结果可以发现吸附过程在前半个小时进行快速吸附, 可以完成吸附的 90% 以上, 进而进入一个缓慢的吸附过程, 最终达到平衡。这是因为在吸附剂加进去的开始, 材料表面大量活性位点暴露, 通过静电引力将 Cr(VI) 吸引, 进而快速与材料表面的 -OH、-NH、-SH 等还原官能团发生氧化还原, 产生的 Cr(III) 又被材料捕获络合在其表面。随着时间的推移, 活性位点被大量占据从而吸附速率极快速降低。拟一级动力学和拟二级动力学研究可以有效确定实验类型。如图 10 和表 2 可以看出, 拟二级动力学可以很好的描述吸附过程, 说明是化学吸附为主导, 并且理论吸附容量(92.40 mg/g)与实验吸附容量相近(94.88 mg/g), 与上述结论相符。

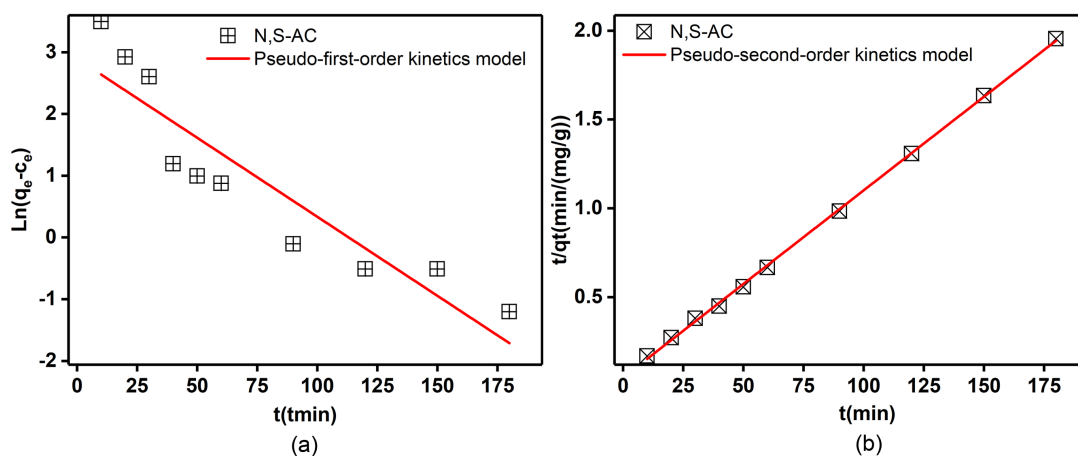


Figure 10. (a) and (b) are linear fitting plots of pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetics
图 10. (a)和(b)分别为拟一级动力学和拟二级动力学线性拟合图

Table 2. Correlation coefficients of pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetics

表 2. 拟一级动力学和拟二级动力学相关系数

吸附剂	拟一级动力学			拟二级动力学		
	K (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/(mg·min))	q_e (mg/g)	R^2
N,S-AC	$y = -0.0256x + 2.8949$			$y = 0.0105x + 0.0469$		
	0.0256	18.08	0.85442	0.0024	94.88	0.9995

4. 结论

本文系统地研究了活性炭掺杂硫氮的改性方法, 以及改性后活性炭对水中 Cr(VI) 的吸附性能, 通过静态吸附探讨吸附过程中吸附剂投加量、pH、铬初始液浓度对吸附效率的影响。经实验表明, N, S-AC 比 AC 的吸附性能有很大的提升, 而且吸附过程符合 Freundlich 等温吸附。推测吸附过程, 通过静电引力将 Cr(VI) 吸引, 进而快速与材料表面的 -OH、-NH、-SH 等还原官能团发生氧化还原, 产生的 Cr(III) 又被材料捕获络合在其表面的化学过程。

基金项目

省级大学生创新训练项目(S202210764020), 伊犁师范大学校级科研项目(2022YSYB021、2021YSHXYB03), 伊犁师范大学科研团队培育计划(CXZK2021002)。

参考文献

- [1] 库尔班江·努尔麦提. 碳基材料吸附去除废水中铬的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(4): 56-60.
- [2] 康宁. 磁性生物炭对 Cr(VI)的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.
- [3] 陈香. 南疆棉秆活性炭的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2015.
- [4] 郝军杰, 郭成, 高翔鹏, 李明阳, 龙红明. 硫脲/海藻酸钠对 Cr(VI)的吸附和光催化还原协同去除机制[J]. 复合材料学报, 2022,39(4): 1657-1666. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210622.001>
- [5] 谭芸妃, 吴安, 向方瑞, 董立春, 秦莉晓, 唐金晶. 改性壳聚糖小球制备及其吸附铬性能综合实验设计[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(10): 40-44+75.
- [6] 张雨婷. 生物质炭对电镀废水中六价铬的去除及机理研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [7] 郭璇, 赵昊星. 硝酸铁改性活性炭对六价铬离子吸附性能研究[J]. 广东化工, 2020, 47(16): 8-9+27.
- [8] 潘慧. 氧化石墨烯基材料的制备及其对水中 Cr(VI)和 Cd(II)的去除性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽建筑大学, 2022.
- [9] 章贞阳. 玉米芯活性炭的制备及其对废水中 Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(12): 78-82.
- [10] 王智香, 任宜霞, 王飞燕, 朱少锋, 邵辰辉. 开心果壳活性炭对含 Cr(VI)废水吸附性能及其吸附热动力学研究[J]. 山东化工, 2019, 48(10): 213-217.
- [11] 于会娟, 佟树丽, 权泓, 张英杰. 改性橘子皮粉末对水体中 Cr(VI)的吸附研究[J]. 环境保护与循环经济, 2022,42(7): 23-26.
- [12] 周美香. 基于新型吸附剂处理重金属废水的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(2): 110-112.
- [13] 王传岭, 于敏, 蓝裕青. AlCl₃改性柚子皮吸附去除水中的铬离子[J]. 山东化工, 2018, 47(16): 188-191. <https://doi.org/10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2018.16.083>