

文章编号: 1004-0609(2005)01-0129-04

## 改性活性炭吸附金的性能<sup>①</sup>

伍喜庆, 黄志华

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 为了改善活性炭的吸附性能, 以硫脲和甲醛为主要原料对活性炭进行了改性, 并对改性活性炭的吸附性能进行了研究。静态吸附实验表明: 改性活性炭在酸性环境中比在碱性溶液中对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附能力要强; 无论是对金的吸附容量还是在含有重金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ ) 的混合溶液中吸附金的选择性, 改性活性炭都比一般活性炭强得多; 改性活性炭几乎可将混合溶液中  $\text{Au}^{3+}$  完全吸附, 而对重金属离子  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率不到 1/3。改性活性炭对金的吸附符合 Langmuir 单分子层吸附规律。

**关键词:** 改性活性炭; 吸附; 金; 硫脲; 甲醛

中图分类号: O 614.122; TD 953

文献标识码: A

## Adsorption of gold on modified activated carbon

WU Xi-qing, HUANG Zhi-hua

(School of Resources Processing and Bio-engineering,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Activated carbon was modified by reacting activated carbon mainly with thiourea and formaldehyde in order to improve the adsorption performances of commercial activated carbon. The resultant modified activated carbon (MAC) was used in a range of gold adsorption tests. The results of the adsorption tests show that MAC is more suitable for gold adsorption in an acidic solution than in alkaline solution; and that MAC has strong adsorption capacity of gold and good adsorption selectivity of gold from ions, such as  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , in a solution, compared with non-modified activated carbon. Furthermore, gold adsorption on MAC adheres to the rules of monolayer adsorption of Langmuir.

**Key words:** modified activated carbon; adsorption properties; gold; thiourea; formaldehyde

活性炭提金和从废水中富集贵金属是其重要用途之一<sup>[1, 2]</sup>。在这些应用中, 要求活性炭吸附容量大和吸附速度快。生产实践表明, 高浓度重金属离子(如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等) 的存在由于竞争吸附会明显降低金的吸附量<sup>[3]</sup>。因此, 活性炭的抗干扰性和选择性亦是要考虑的重要因素。研究发现, 高温氧化改性的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, 羧羟基比值高近四倍, 炭表面极性增大, 改性后活性炭对金表现出优良的吸附性能, 是很好的金富集剂<sup>[4]</sup>。活性炭改性就是指用

一定的方法处理活性炭使其表面官能团性质及数量发生变化, 从而达到改善性能的目的。不同的改性方法所得的活性炭的性能有区别。

硝酸氧化可显著增加活性炭表面酸性基团的含量, 提高活性炭的表面亲水性, 并造成活性炭的结构塌陷和比表面积的减少, 可明显提高活性炭对水中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  吸附容量<sup>[5, 6]</sup>, 且强氧化剂(如硝酸)比较弱的氧化剂(如硫酸)在活性炭表面产生更多的吸附金属离子活性点<sup>[7, 8]</sup>。金属离子浸渍活性炭对  $\text{CN}^-$  的吸附在吸附动力学和最终  $\text{CN}^-$  的吸附量都

① 基金项目: 教育部留学回国人员基金资助项目(2004)

收稿日期: 2004-06-24; 修订日期: 2004-12-03

作者简介: 伍喜庆(1962-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 伍喜庆, 博士; 电话: 0731-8830548; E-mail: xiqingwu@hotmail.com

较原始活性炭好, Ag<sup>+</sup> 浸渍活性炭比 Cu<sup>2+</sup> 浸渍活性炭对 CN<sup>-</sup> 的吸附要好<sup>[9]</sup>。氨或 NaOH 活化的活性炭对贵金属 Pt、Pd 有强烈的吸附作用<sup>[10]</sup>。活性炭分别与有机试剂四丁基季胺盐、十二烷基硫酸钠或二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液浸泡达到吸附平衡的方法可改善活性炭 CN<sup>-</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 吸附性能<sup>[11, 12]</sup>。这些有机改性剂的分子由疏水基和离子基团组成, 疏水基吸附在活性炭表面, 而离子基团在溶液中起着阳离子交换剂的作用。

硫脲类螯合树脂是一类对贵金属离子具有优异的吸附性能的树脂。以聚丙烯酸甲酯为骨架的乙二胺树脂与异硫氰酸苯酯反应合成的硫脲螯合树脂对 Au<sup>3+</sup>、Pt<sup>4+</sup>、Pd<sup>2+</sup> 的吸附容量较高<sup>[13]</sup>。以硫脲和甲醛为原料, 合成的螯合树脂对某些贵金属离子有较高的吸附容量和吸附率<sup>[14]</sup>。本文作者用硫脲试剂改性处理活性炭, 并研究其对金的吸附性能。

## 1 实验

### 1.1 含金溶液

用于吸附实验的含金溶液为人工配成, 为了考察其他同时存在的重金属离子的影响, 配成的溶液中还有 Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>, 浓度分别为: Au<sup>3+</sup> 0.6 mmol/L, Cu<sup>2+</sup> 2.043 mmol/L, Ni<sup>2+</sup> 1.552 mmol/L, Zn<sup>2+</sup> 1.762 mmol/L。其中金以 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式存在。

### 1.2 改性活性炭制备

在 250 mL 三颈瓶中, 加入市售分析纯颗粒状活性炭 50 g、硫脲 7.6 g (0.1 mol)、37% 甲醛溶液 40 mL 和氨水 2 mL, 开动搅拌装置, 常温下搅拌一定时间促硫脲溶解和活性炭吸收溶液而溶胀。再升温至 95 °C, 保温回流 1.5 h。趁热倒出过滤, 用热水洗涤, 滤干, 低温真空干燥即制得产品备用。

取一定量上述制备的改性活性炭分别放在水、20% 丙酮溶液和 0.15 mol/L NaOH 中浸泡 2 d, 然后干燥称量, 质量几乎不变, 说明它在一般溶剂中性能稳定。此外, 它在水中浸泡后的溶液呈中性 (pH6.8 左右)。

### 1.3 吸附实验

量取 30 mL 含金溶液于 100 mL 锥形瓶中, 再称取一定量的改性活性炭加入其中, 如果需要, 调整溶液 pH 或温度, 静态吸附一定时间 (每半小时搅拌一次)。然后, 过滤, 测定溶液中金或其他成分含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附时间对吸附的影响

考察了吸附时间对金的吸附的影响, 实验在自然条件下 (溶液温度 15 °C, pH6.8 左右) 进行, 所得结果列于表 1。表中用两个变量来表征吸附过程: 吸附率 ( $R$ , %) 和吸附容量 ( $A$ , mmol/g)。 $R = (c_1 - c_2) \times 100 / c_1$  (式中  $c_1$  和  $c_2$  分别为吸附前后溶液中金离子浓度)。吸附容量为单位质量的改性活性炭所吸附离子的物质的量 (mmol)。

表 1 吸附时间对吸附的影响

Table 1 Effects of contacting time on adsorption

$m(\text{MAC}) / \text{g}$	Time / min	$R / \%$	$A / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
0.79	30	32.67	0.0125
0.80	60	48.10	0.0181
0.78	90	53.09	0.0205
0.79	150	69.38	0.0263
0.79	180	99.90	0.0379
0.80	210	99.90	0.0373

可以看出, 随着时间的延长, 改性活性炭对金的吸附率渐渐增大, 吸附容量的变化趋势也一致, 在 3 h 时, 吸附率达到 99.9%, 几乎完全吸附。之后, 再延长吸附时间, 一直保持完全吸附状态, 未发现金的脱落。

### 2.2 溶液 pH 值对吸附的影响

溶液 pH 值对改性活性炭吸附能力的影响实验, 条件设定为吸附时间为 3 h, 温度 150 °C。结果列于表 2。

表 2 溶液 pH 值对吸附的影响

Table 2 Effects of pH of solution on adsorption

$m(\text{MAC}) / \text{g}$	pH	$R / \%$	$A / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
0.36	1.6	98.00	0.0218
0.36	2.5	100.00	0.0224
0.37	4.0	94.50	0.0206
0.36	6.3	79.41	0.0179
0.37	8.0	66.31	0.0144

从表 2 可知, 随着溶液 pH 值不断增高至中性和碱性溶液时, 改性活性炭的吸附率和吸附容量均有所减少, 到 pH8.0 时, 吸附率只有 66.31%。改性活性炭更适合在酸性溶液中使用, 吸附金的能力

比较强。

### 2.3 吸附金的能力比较

对改性活性炭和未改性活性炭在不同的实验条件下(温度、pH 值和吸附时间)吸附金的能力进行了比较。结果列于表 3。

表 3 溶液温度对吸附的影响

**Table 3** Effects of solution temperature on adsorption

Adsorbent	<i>m</i> (Absorbent)/ g	Temperature/ °C	pH
Modified activated carbon	0.41	15	2.5
	0.39	30	2.5
	0.51	15	6.8
Activated carbon	0.51	15	6.8
	0.37	30	2.5

Adsorbent	Time/ h	<i>R</i> / %	<i>A</i> / (mmol · g <sup>-1</sup> )
Modified activated carbon	3	69.47	0.035 5
	3	100.00	0.053 8
	1	52.68	0.015 4
Activated carbon	1	46.45	0.013 6
	3	89.91	0.043 7

可以看出, 改性活性炭与活性炭相比, 同等条件下吸附率与吸附容量均有较大的提高, 值得注意的是, 随着温度的增高, 改性活性炭和活性炭吸附能力均大幅增高。吸附反应是放热反应, 温度高一般不利于吸附的进行。所以, 在这里温度升高可能是分子的热运动加剧, 金离子与改性活性炭和活性炭表面碰撞的机会加大。

### 2.4 吸附选择性比较

一般活性炭的吸附选择性不好, 改性活性炭的一个主要目的就是要改善其选择性。对活性炭和改性活性炭在混合离子(Au<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)体系中的吸附选择性进行了比较。吸附实验条件为: 吸附时间 3 h, 溶液温度 300 °C, pH 2.5 左右。实验数据列于表 4。

从表 4 可以看出, 改性活性炭几乎可将混合溶液中 Au<sup>3+</sup> 完全吸附, 而对重金属离子 Ni<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附率不到 1/3。虽然一般活性炭对金也有较强的吸附能力, 但是对混合溶液中重金属离子 Ni<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 吸附也比较强。因此, 在稀的含金溶液中富集提取金, 改性活性炭比一般活性炭吸附金的能力要强, 且选择性要好得多。

表 4 吸附选择性比较

**Table 4** Comparison of adsorption selectivity (*R*/%)

Adsorbent	Au <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Activated carbon	89.91	75.56	55.55
Modified activated carbon	99.80	31.29	31.34

### 2.5 吸附等温线

吸附等温线是用来描述在某一温度下吸附容量与平衡浓度的关系。在已有实验的基础上, 控制条件为: 吸附时间 3 h, 温度 150 °C, pH 2.5 左右, 考察改性活性炭对金在不同浓度 *c*<sub>1</sub> 时的吸附率、平衡浓度 *c*<sub>2</sub> 及吸附容量, 数据列于表 5。

表 5 改性活性炭对金的等温吸附结果

**Table 5** Results of isotherm adsorption of Au on modified activated carbon

<i>m</i> (MAC)/ g	<i>c</i> <sub>1</sub> / (mmol · L <sup>-1</sup> )	<i>c</i> <sub>2</sub> / (mmol · L <sup>-1</sup> )
0.44	0.751 9	0.356 9
0.41	0.526 3	0.160 9
0.41	0.376 0	0.005 0
0.42	0.300 8	0.001 5
0.44	0.150 4	0.000 3

<i>R</i> /%	<i>A</i> / (mmol · g <sup>-1</sup> )	( <i>c</i> <sub>2</sub> / <i>A</i> )/ (g · L <sup>-1</sup> )
52.54	0.036 1	9.886 4
69.43	0.035 7	4.507 0
98.68	0.036 1	0.138 5
99.50	0.028 8	0.052 1
99.80	0.013 7	0.021 9

从表 5 可以看出, 随着溶液中金离子浓度的不断增加, 吸附率是维持在几乎完全吸附状态, 当初始浓度增加到 0.376 0 mmol/L 时, 吸附率为 98.68%, 以后就慢慢变小, 但是改性活性炭的吸附容量还是随着增加。随着吸附的进行, 改性活性炭就会慢慢趋于“饱和”。到平衡浓度 *c*<sub>2</sub> > 0.005 0 mmol/L 时, 改性活性炭的吸附已趋于饱和, 据此可以估计, 在此条件下, 改性活性炭的饱和吸附容量 *A*<sub>0</sub> 大约为 0.036 0 mmol/g。

Langmuir 在研究固体对气体的吸附时, 曾提出了单分子层吸附模型, 推导出一个吸附方程式<sup>[15]</sup>。如果将此方程式用到改性活性炭对金的吸附, 该方程可写成为

$$c_2/A = c_2/A_0 + 1/(K_1 \times A_0)$$

式中 *K*<sub>1</sub> 为 Langmuir 常数。

以  $c_2/A$  对  $c_2$  作图, 得一直线如图 1 所示。由此可以推知, 在稀溶液中, 改性活性炭对金的吸附符合 Langmuir 单分子层吸附。

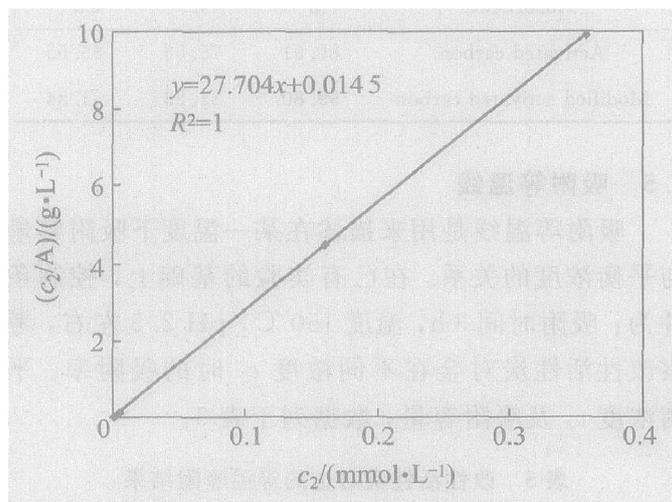


图 1 改性活性炭对金的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm of Au on modified activated carbon

REFERENCES

[1] 魏娜, 赵乃勤, 贾威. 活性炭的制备及应用新进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 777 - 780.  
WEI Na, ZHAO Na-qin, JIA Wei. New progress in the fabrication and application of activated carbon[J]. Journal of Materials & Engineering, 2003, 21(5): 777 - 780.

[2] Jia Y F, Steele J, Hayward P, et al. Mechanism of gold and silver species on activated carbon[J]. Carbon, 1998, 36(9): 1299 - 1308.

[3] 孙家兴. 提金活性炭的研究、生产和应用[J]. 黄金, 1994, 15(12): 51 - 56.  
SUN Jia-xing. Development, production and application of activated carbon[J]. Gold, 1994, 15(12): 51 - 56.

[4] 唐乃红. 用改性活性炭处理含铬废液和富集金的研究[J]. 信阳师范学院学报, 1997, 10(2): 40 - 45.  
TANG Na-hong. Studies on treating the abolished liquid containing Cr and enriching Au by modified activated carbon[J]. Journal of Xinyang Teachers College, 1997, 10(2): 40 - 45.

[5] 范延臻, 王宝贞. 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 Yan-zhen, WANG Bao-zhen. The surface properties of modified activated carbon and its adsorption of metal ions[J]. Environmental Chemistry, 2001, 20(5): 437 - 443.

[6] 白树林. 改性活性炭对 Cr(III) 吸附研究[J]. 化学研究应用, 2001, 13(6): 670 - 672.  
BAI Shu-lin. Improvement of adsorption of Cr(III) from aqueous solution by active carbon[J]. Chemical Research and Application, 2001, 13(6): 670 - 672.

[7] Babel S, Kurniawan T A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agent and/or chitosan[J]. Chem Sphere, 2004, 54: 951 - 967.

[8] Pradhan J, Das S N. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbon[J]. Carbon, 1999, 37: 1323 - 1332.

[9] Williams N C, Petersen F W. The optimisation of an impregnated carbon system to selectively recover cyanide from dilute solutions[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(5): 483 - 490.

[10] 郭淑仙, 胡汉, 朱云. 改性活性炭吸附 Pt 和 Pd 的研究[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 11 - 16.  
GUO Shu-xian, HU Han, ZHU Yun. A research on the adsorption of platinum and palladium by modified active carbon[J]. Precious Metals, 2002, 23(2): 11 - 16.

[11] Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2002, 26: 137 - 146.

[12] Monser L, Amor B M, Ksibi M. Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon[J]. Chem Eng Process, 1999, 38: 267 - 271.

[13] 倪才华, 冯志云. 新型硫脲-甲醛螯合树脂的合成及吸附性能[J]. 荆州师范学院学报, 2001, 24(5): 65 - 68.  
NI Cai-hua, FENG Zhi-yun. Synthesis and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde[J]. Journal of Jingzhou Teachers College (Natural Science), 2001, 24(5): 65 - 68.

[14] 林建荣, 王清萍. 硫脲螯合树脂的合成及其吸附性能[J]. 福建师范大学学报, 1997, 13(4): 68 - 71.  
LIN Jian-rong, WANG Qing-ping. Synthesis and adsorption properties of thiourea chelating resin[J]. Journal of Fujian Normal University, 1997, 13(4): 68 - 71.

[15] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995. 61 - 65.  
HE Bin-lin, HUANG Wen-qiang. Ion Exchange and Adsorption Resins[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995. 61 - 65.

(编辑 陈爱华)