

高活性活性炭的制备和应用研究*

姚士芹, 施文健, 李璐迪, 朱利庆, 马安乐
(上海理工大学 城建学院, 上海 200093)

摘要:以农业废弃物果壳(花生壳、核桃壳)为原料制备应用于治理废水中持久性有机污染物的高活性活性炭。研究制备方法和吸附工艺参数对材料吸附容量的影响。实验表明,以果壳为原料制成的高活性活性炭对合成染料、芳香族胺类和酚类的饱和吸附容量分别为:阳离子蓝染料 123 mg/g、苯胺 5.7 mg/g 和苯酚 3.5 mg/g,具有优良的吸附能力。

关键词:活性炭;活化;吸附;有机污染物

中图分类号:TQ424.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2007)02-0059-04

活性炭(Activated Carbon,简称AC)是一种孔隙结构发达、比表面积大的多孔炭素材料,它广泛应用于环保、催化、食品、医药、分离以及国防等领域^[1],由于经济的发展和人民生活水平的提高,活性炭的用量越来越大,而木质材料和煤矿却日趋紧张,为此研究者们寻找其他原料来替代木材和煤等来制备活性炭。近年来,国内外对各种价格较低、来源广泛的废弃物相继进行了制备活性炭的试验^[2-8]。本文以果壳(花生壳,核桃壳等)为原料制备吸附性能良好的高活性活性炭,并将其应用于环境水体中微量有机污染物的治理,达到以废治废的目的。

1 实验方法

1.1 仪器

UV757CRT 紫外可见光光度计(上海精密科学仪器有限公司);PHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂);101A-1 型数显电热鼓风机干燥箱(上海浦东跃欣科学仪器厂);坩埚;马福炉。

1.2 材料与试剂

花生壳,核桃壳,阳离子蓝染料,85%磷酸(H_3PO_4),98%硫酸(H_2SO_4),40%双氧水(H_2O_2),30%氯化锌溶液,蒸馏水,N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐,苯胺,苯酚,4-氨基安替吡

啉,铁氰化钾,氯仿。

1.3 实验方法

1.3.1 高活性活性炭的制备方法

将10g核桃壳(花生壳)敲击成小颗粒状,放入烧杯中,加入40%磷酸或30%氯化锌溶液浸泡,用4%硫酸或2%双氧水活化,搅拌使颗粒充分接触液体,放置一段时间后,过滤烘干,倒入坩埚再放入马福炉中加热,冷却,1h后,取出活性炭,过滤,再放入马福炉内于 $(320 \pm 20)^\circ C$ 加热 (30 ± 10) min,冷却后将核桃壳研磨成小颗粒,过200目筛。

1.3.2 脱色率的计算

活性炭吸附有机污染物的脱色率为: $R\% = (1 - A/A_0) \times 100\%$,其中: A_0 为未加入活性炭前溶液的吸光度, A 为加入活性炭后溶液的吸光度。

1.3.3 高活性活性炭吸附容量的测定

准确称取一定量的高活性活性炭加入到一定体积的含污染物的水溶液中,静置60min,过滤,测量溶液的吸光度,由工作曲线回归方程算出被测液中污染物的浓度。根据 $q = (c_0 - c_t)V/m$ 计算吸附量 q (mg/g),其中, c_0 为溶液初始浓度(mg/L), c_t 为 t 时刻污染物溶液浓度(mg/L), V 为污染物溶液体积(L), m 为高活性活性炭的用量(g);实验中苯酚用4-氨基安替比林分光光度

* 收稿日期:2006-11-06

作者简介:姚士芹(1973-),女,江苏盐城市人,硕士研究生,主要研究方向为环保新材料。

法测定^[9];苯胺用 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法测定^[10]。阳离子蓝染料浓度用直接分光光度法测定:1 cm 比色皿,以蒸馏水为参比,测定波长为 610 nm。

2 实验结果与讨论

2.1 高活性活性炭制备工艺研究

2.1.1 改性方法对活性炭吸附性能的影响

表 1 制备高活性活性炭正交实验

Table 1 The table of orthogonal experiment of preparation on highly adsorptive activated carbon

编号	果壳种类	合成助剂	活化剂	脱色率(R%)
1	核桃壳	30% 氯化锌溶液	4% 的硫酸	68.5
2	核桃壳	40% 的磷酸	2% 的双氧水	71.25
3	花生壳	30% 氯化锌溶液	2% 的双氧水	67
4	花生壳	40% 的磷酸	4% 的硫酸	63
K_1	139.75	135.5	131.5	/
K_2	130	134.25	138.25	/
$\overline{K_1}$	46.58	45.16	43.83	/
$\overline{K_2}$	43.33	44.75	46.08	/
R	3.25	0.41	2.25	/

表 1 中, K_1 、 K_2 分别表示水平 1 和水平 2 的脱色率总和, $\overline{K_1}$ 、 $\overline{K_2}$ 分别表示水平 1 和水平 2 的脱色率平均值。R 为极差,级差越大就说明相应因素对吸附性能的影响越大。

从表 1 级差大小顺序可以看出,果壳种类对材料的吸附容量影响最大;活化剂次之;合成助剂对其吸附几乎没有影响。在此基础上,进一步考察了果壳种类和活化剂对吸附性能的影响。

2.1.1.2 原料类型对活性炭使用性能的影响

按照 1.3.1 和 1.3.2 实验步骤,核桃壳和花生壳先用 40% 磷酸浸泡,再用 2% 的双氧水活化,对应的脱色率分别为 71.25 和 57.5,故选择核桃壳作制备原料。

2.1.1.3 活化剂种类对活性炭使用性能的影响

按照 1.3.1 和 1.3.2 实验步骤,核桃壳用 40% 磷酸浸泡后分别用 4% 的硫酸和 2% 的双氧水活化,对应的脱色率分别为 66.5 和 71.25,故选择 2% 的双氧水做活化剂。

综上所述:以核桃壳为原料,40% 磷酸作合成助剂,2% 的双氧水做活化剂,制成的高活性活性炭,吸附效果最为理想。

2.1.2 加热温度对活性炭吸附效果的影响

核桃壳 10 g,经 40% 磷酸浸泡和 2% 的双氧水活化,试样放入马福炉内加热 20 min,调节旋钮

2.1.1.1 合成方法正交试验

影响高活性活性炭制备的主要因素有:果壳种类、活化剂和合成助剂等,设计了三因素二水平正交实验表对影响因素进行初步筛选。根据 1.3.1 方法制备高活性活性炭,加入 50 mL 0.01 g/L 的阳离子蓝染料溶液,静置 60 min,过滤,在波长 610 nm 处测吸光度,根据 1.3.2 计算脱色率,其结果列于表 1。

控制反应温度。将制备好的活性炭取出、冷却。得到的高活性活性炭加入 50 mL 0.01 g/L 的阳离子蓝染料溶液,静置 60 min,过滤,在波长 610 nm 处,测定处理液的吸光度,根据 1.3.2 计算脱色率($A_0 = 0.565$),数据列于表 2。

表 2 温度对活性炭吸附效果的影响

Table 2 Effect of temperature on highly adsorptive activated carbon

t/°C	240	280	320	360
吸光度 A	0.255	0.205	0.17	0.215
脱色率(R%)	54.9	63.7	69.9	61.9

由表 2 可知:在 320 °C 条件下制备的活性炭的脱色率最高,所以就以 320 °C 作为活性炭制备温度。

2.1.3 加热时间对活性炭吸附效果的影响

核桃壳 10 g,经 40% 磷酸浸泡和 2% 的双氧水活化,试样放入马福炉内,将加热温度调节到 320 °C,控制反应时间。将制备好的活性炭取出、冷却,得到的高活性活性炭加入 50 mL 0.01 g/L 的阳离子蓝染料溶液,静置 60 min,在波长 610 nm 处,测定处理液的吸光度,根据 1.3.2 计算脱色率($A_0 = 0.565$),数据列于表 3。

表3 加热时间对活性炭吸附效果的影响

Table 3 Effect of time on highly adsorptive activated carbon

加热时间/min	15	20	25	30
吸光度A	0.3	0.24	0.2	0.195
脱色率(R%)	46.9	57.5	64.6	65.5

由表3可知:加热时间为30 min 制备的活性炭的脱色率最高,所以,反应时间确定为30 min。

2.2 高活性活性炭吸附性能研究

2.2.1 吸附时间对活性炭吸附的影响

分别在50 mL 0.01 g/L 阳离子蓝染料溶液(25 °C, pH = 11.6)、0.01 g/L 苯酚溶液(60 °C, pH = 10)和0.01 g/L 苯胺溶液(25 °C, pH = 1.5 ~ 2)中加入0.1 g 自制的高活性活性炭,静置一段时间,测定吸附前后溶液的吸光度,根据1.3.2 计算脱色率。实验结果见图1。

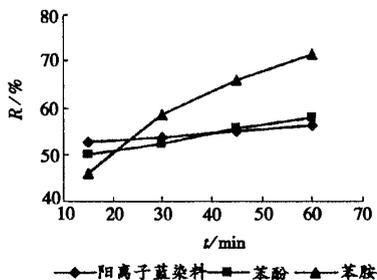
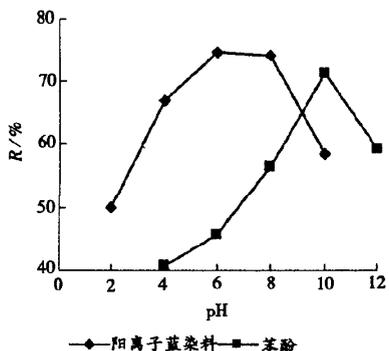


图1 吸附时间对活性炭吸附性能影响

Fig.1 Effect of time on adsorption capacities

由图1可知:随着吸附时间的增加,活性炭对3种物质的脱色率均增加。在实际应用中,如果处理水的出水水质要求高时,可使吸附时间延长;但是吸附时间越长,运行费用越大,所以实际应用



时应结合经济效益考虑吸附时间,吸附时间一般取60 min 为宜。

2.2.2 吸附温度对活性炭吸附性能影响

分别于50 mL 0.01 g/L 阳离子蓝染料溶液(pH = 11.6);0.01 g/L 苯酚溶液(pH = 10)和0.01 g/L 苯胺溶液(pH = 1.5 ~ 2)中加入0.1 g 高活性活性炭,控温,静置60 min,过滤,测定吸附前后溶液的吸光度。根据1.3.2 计算脱色率。实验结果见图2。

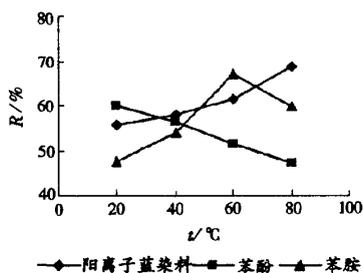


图2 吸附温度对活性炭吸附性能影响

Fig.2 Effect of temperature on adsorption capacities

由图2可知:阳离子蓝染料随着吸附温度的升高,脱色率增加,但是提高温度需要消耗的能量就增加,所以实际应用时应根据实际需要及经济要求考虑,常取室温作为吸附温度;吸附温度为20 °C 时,活性炭吸附苯酚效果最佳;吸附温度为60 °C 时,活性炭吸附苯胺溶液的效果最显著。

2.2.3 吸附液酸度对吸附的影响

分别于50 mL 0.01 g/L 阳离子蓝染料溶液(25 °C);0.01 g/L 苯酚溶液(60 °C)和0.01 g/L 苯胺溶液(25 °C)中加入0.1 g 自制的高活性活性炭,静置60 min,测其吸附前后的吸光度。根据1.3.2 计算脱色率。

实验结果见图3。

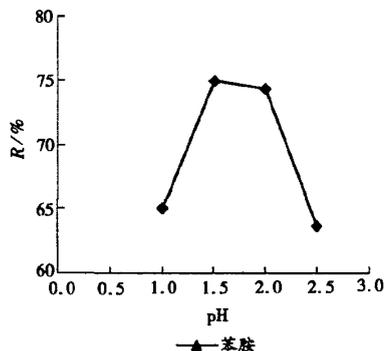


图3 pH 值对活性炭吸附性能影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption capacities

由图 3 可知:自制的高活性活性炭对上述 3 种污染物的最佳吸附酸度分别为:阳离子蓝染料为近中性;苯胺 pH 为 15~2.0;苯酚 pH 为 10 左右。

2.3 高活性活性炭吸附容量的测定

分别于 200 mL 0.01 g/L 阳离子蓝染料溶液 (25 °C, pH = 11.6); 0.01 g/L 苯酚溶液 (25 °C, pH = 10) 和 0.01 g/L 苯胺溶液 (60 °C, pH = 1.5~2) 中加入 0.1 g 自制高活性活性炭吸附, 60 min 后开始测溶液吸光度, 每隔一段时间测一次吸光度, 至吸光度不发生变化时表示溶液吸附达到饱和, 根据 1.3.3 计算得饱和吸附容量, 数据列于表 4。

表 4 活性炭饱和吸附容量

Table 4 The adsorption capacity of highly adsorptive activated carbon on pollutants

有机污染物	阳离子蓝染料	苯酚	苯胺
吸附容量/mg · g ⁻¹	123	3.5	5.7

3 结论

以农业废弃物核桃壳为原料, 用 40% 磷酸作合成助剂, 用 2% 的双氧水做活化剂制成高活性活性炭, 具有工艺简单、价格低廉的特点。这种吸附材料对阳离子蓝染料、苯酚及苯胺具有良好的吸附性能, 可用于环境水体中微量有机污染物的治理, 具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 窦智峰, 姚伯元. 高性能活性炭制备技术新进展[J]. 海南大学学报: 自然科学版, 2006, 24(1): 74-82.
- [2] 立本英核, 安部郁夫. 活性炭的应用技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002: 12-155.
- [3] 孙蓉. 利用油菜秆制备活性炭的工艺研究[J]. 西南科技大学学报, 2005, 20(2): 47-49.
- [4] 原芳, 刘琰, 孙德智, 等. 稻壳活性炭的制备及在水质净化中的应用[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2005, 21(2): 166-169.
- [5] 张会平, 叶李艺, 杨立春. 物理活化法制备椰壳活性炭研究[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2004, 43(6): 833-835.
- [6] 张晓昕, 郭树才, 邓贻钊. 高表面积活性炭的制备[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(4): 34-37.
- [7] Rodriguez - Reinoso F, Molina - Sabio M, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation an overview[J]. Carbon, 1992, 30: 1111-1118.
- [8] 苏伟, 周理. 高比表面积活性炭制备技术的研究进展[J]. 化学工程, 2005, 33(2): 44-47.
- [9] GB/T 7490-87. 中华人民共和国国家标准[S]. 水质 - 挥发酚的测定 - 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法.
- [10] GB/T 11889-89. 中华人民共和国国家标准[S]. 水质 - 苯胺类化合物的测定 - 酚二磺酸分光光度法.
- [11] M. Schmotzer, M. E. Castro, F. Shadman. Activated carbon removal of organic contaminants in ultra - pure water systems with recycle[J]. Original paper Clean Techn Environ Policy, 2002(4): 125-132.
- [12] A. Macias - Garci, M. J. Bernalte Garci, M. A. Diz - Diz, A. Hernandez Jimenez. Preparation of active carbons from a commercial holm - oak charcoal: study of micro - and meso - porosity[J]. Wood Sci Technol, 2004, 37: 385-394.

Studies on the Preparation and Application of Highly Adsorptive Activated Carbon

YAO Shi - qin, SHI Wen - jian, LI Lu - die, ZHU Li - qin, MA An - le

(College of Urban Construction, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Agricultural waste materials (the shell of peanuts and drupes) can be used as raw materials to produce a highly adsorptive activated carbon which can dispose of persistent organic contaminations in wastewater. The effects of preparation methods are studied as well as the technological parameters on the adsorption capacities. The results of the experiment show that the saturated adsorption capacities of highly adsorptive activated carbon toward synthetic dye, aromatic series amine and hydroxybenzene are: Cation Blue Dye 123 mg/g, phenylamine 5.7 mg/g, phenol 3.5 mg /g. The highly adsorptive activated carbon prepared has great adsorption capacity.

Keywords: activated carbon; activation; adsorption; organic contamination