

稻壳制活性炭及其对污水中铬的吸附能力研究

余梅芳, 胡晓斌, 姚健萍, 朱小英

(湖州师范学院生命科学学院, 浙江湖州 313000)

摘要: 研究了以稻壳为原料用磷酸活化法制备粉状活性炭的条件, 并探讨了稻壳活性炭对水中铬离子的吸附性能。结果表明废弃稻壳在氮气保护下, 以每分钟升温10℃的速率加热到400℃进行预炭化, 再在800℃条件下活化所制备的活性炭对废水中重金属铬离子具有较强的吸附性能。这为稻壳的综合利用、提高农副产品价值及解决环境污染提供了一条途径。

关键词: 稻壳; 活性炭; 制备; 铬; 吸附

中图分类号:X703

文献标识码: A

文章编号: 1004-1389(2007)01-0026-04

Preparation of Activated Carbon from Rice Husk and Its Adsorption Capacity of Chromium in Sewage

YU Mei-fang, HU Xiao-bin, YAO Jian-ping and ZHU Xiao-ying

(School of Life Science, Huzhou Teachers College, Huzhou Zhejiang 313000, China)

Abstract: The activated carbon was produced from rice husk by H₃PO₄. The absorption capacity of Cr(VI) of the products was investigated. The results showed that the activated carbon, made under the conditions of the protection of nitrogen, heat rate 10℃/min carbonization temperature 400℃, activation time 800℃, possesses high adsorption capacity of crinsewage. It supplied an effective solution to improve the value of agricultural byproducts and solve the environmental pollution.

Key words: Rice husk; Activated carbon; Preparation; Chromium; Adsorption

活性炭是一种神奇的绿色环保吸附材料, 具有良好的吸附性能和稳定的化学性质, 可以耐强酸、强碱, 经受水浸、高温、高压作用, 不易破碎, 与其他吸附剂相比, 具有巨大的微孔结构和比表面积。由于活性炭结构的巨大优势, 因此可以利用它的物理吸附, 化学吸附, 生物吸附, 催化, 氧化和还原等性能, 去除废水中多种污染物质如有机杂质, 金属离子等。除此之外, 它在食品加工、制药、化学、冶金、农业、环保等方面都有着极其广泛而重要的用途。近年来人们对活性炭的研究和开发极为重视^[1~5]。

我国活性炭的年产量已位居世界第二, 仅次于美国, 而年出口量居世界第一, 是活性炭生产大国。目前我国生产活性炭的原料主要是煤、木屑以及果壳和果核等, 随着工业技术的发展, 用稻

壳、秸秆等制备活性炭的方法也越来越受到人们的重视^[6~11]。

我国是农业大国, 稻壳资源相当丰富, 但利用程度很低, 大部分作为废物丢弃或作为低级燃料使用。这不仅污染环境, 而且造成了资源的浪费, 目前稻壳的开发利用已引起人们的重视。有研究表明, 稻壳是制备活性炭的良好材料^[12~17]。

本文主要研究了用废弃稻壳制备活性炭的最佳试验条件, 试验了所制活性炭去除污水中Cr(VI)的能力, 探讨了所制活性炭吸附Cr(VI)的最佳条件, 阐明了它对Cr(VI)的吸附原理。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

SK2系列管式电阻炉(宜春市前锦炉业设备

收稿日期: 2006-08-18 修回日期: 2006-09-28

基金项目: 浙江省湖州市科技计划资助项目(No. 2005YG23)。

作者简介: 余梅芳(1958—), 女, 浙江湖州人, 实验师, 从事有机化学和精细化工的实验教学研究。

有限公司)、旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)、pHS-3C型酸度计(上海天达仪器有限公司)、TC-15套式恒温器(新华医疗器械厂)、85-2恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司)、BS110S型电子天平(北京赛多利斯仪器系统)、101-1SA电热恒温干燥箱(上海阳光实验仪器有限公司)、756CRT型紫外可见分光光度计(上海精密仪器厂)、离心机(常州国华电器有限公司)。

稻壳、85%磷酸(A R)、氮气、去离子水、亚甲基蓝溶液(A)、亚甲基蓝溶液(B)、丙酮、(1:1, V/V)硫酸、(1:1, V/V)磷酸、1 mol·L⁻¹盐酸、1 mol·L⁻¹NaOH、K₂Cr₂O₇(A R)、二苯碳酰二肼、(酸性、中性、碱性)缓冲溶液、市售活性炭。

1.2 稻壳活性炭制备^[18,19]

1.2.1 预炭化 称取1000 g稻壳,将其碾碎后置于管式电阻炉中,在氮气气流保护下,以每分钟升温10℃速率加热到400℃,保温4 h。再以同样的方法降温到室温,所得的产物即为预炭化产物。

1.2.2 磷酸法活化 在500 mL的烧瓶中加入50 g预炭化产物和250 g 85%磷酸,将烧瓶置于套式恒温器中加热,开启电动搅拌器,在85℃下搅拌4 h混合均匀,冷却后,在旋转蒸发器中进行减压蒸馏,所得产物在110℃下真空干燥24 h,然后将其置于管式电阻炉中,在100 mL/min N₂气流保护下进行活化,分别在600、700、800、900℃四种不同温度下活化1 h,所得产物分别记作C₆₀₀、C₇₀₀、C₈₀₀、C₉₀₀,冷却后分别用热水洗,直到洗液pH为中性,然后用冷水洗,以除去磷酸类化合物,最后将其置于电热恒温干燥箱中,在110℃恒温条件下干燥6 h,得4种粉状活性炭样。

1.3 水样中铬的去除率计算原理^[20]

取一定体积含铬离子的水样,加入一定量的活性炭,在磁力搅拌器上以一定的转速,搅拌规定时间。用离心机离心出上清液,利用756CRT型紫外可见分光光度计,采用比色法测出铬的残留浓度,计算铬的去除率:Y=[(A₀-A_i)/A₀]×100%。

式中:Y为去除率;A₀为吸附前铬的吸光度;A_i为吸附后残留铬的吸光度。

1.4 铬离子浓度的测定方法^[21,22]

在酸性溶液中,六价铬离子与二苯碳酰二肼的丙酮溶液反应,生成稳定的紫红色络合物,ε=3.46×10⁴,铬浓度小于200 μg/50 mL时,在540 nm下用分光光度计测其吸光度,吸光度与浓度

符合比耳定律。

取6支25 mL比色管,依次加入0、2.00、4.00、6.00、8.00和10.00 mL铬标准使用液,用水稀释至标线,加配置好的1:1硫酸和1:1磷酸各0.5 mL,摇匀,加2 mL显色剂溶液,摇匀,5~10 min后,于540 nm波长处,用1 cm比色皿,以水为参比,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,以六价铬含量为横坐标,绘出标准曲线(图1)。

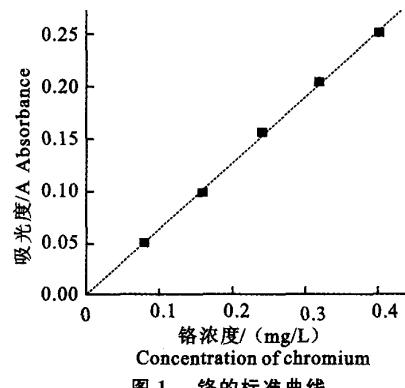


Fig. 1 Standard curve of chromium

2 结果与分析

2.1 炭化温度对稻壳制活性炭吸蓝值的影响

分别称取0.2 g C₆₀₀、C₇₀₀、C₈₀₀、C₉₀₀、市售活性炭5种,放置于5只三角烧瓶中,添加1.2 g/L的亚甲基蓝溶液(A),在磁力搅拌器上搅拌30 min,用五号滤纸过滤,在波长665 nm处,用分光光度计测定吸附后滤液的吸光度。再同亚甲基蓝溶液(B)(0.0024 g/L)的吸光度比较,判断亚甲基蓝溶液(A)的过量与不足,反复进行上述操作,求得与亚甲基蓝溶液(B)的吸光度一致时的亚甲基蓝溶液(A)的加入量。

表1 各种活性炭的亚甲基蓝吸附值

Table 1 Methylene blue adsorption value of active carbon

活性炭 Active carbon	活性炭用量 /g Weight	亚甲基蓝溶液 (A)加入量/mL Methylene blue solution volume	亚甲基蓝 吸附值/(mg/g) Methylene blue adsorption value
C ₆₀₀	0.2000	24.60	148
C ₇₀₀	0.2000	28.60	172
C ₈₀₀	0.2000	36.40	218
C ₉₀₀	0.2000	30.00	180
市售活性炭	0.2000	34.00	204

由上表1可知,活化温度为800℃时所制得的活性炭性能最好,亚甲基蓝吸附量最大。其原因可能在于高温加速了纤维素分子间碳氢键的断裂,使纤维素分子中的羟基、羧基等以水分形式脱

去,被脱去基团留下的空间,形成了活性炭的孔隙。炭活化温度高,脱氢和脱氧的作用强,有利于微孔的形成。因此,随着活化温度的升高,亚甲基蓝吸附效果增强。但当温度超过800℃时,亚甲基蓝吸附力下降,这是因为在活化过程中,新的微孔结构的形成和原生成微孔结构的破坏是同时进行的。在800℃以前,随着活化温度的提高,活化反应速度加快,产生大量的微孔,因而活性炭的亚甲基蓝吸附性能增强,但当活化温度超过800℃后,先形成的微孔结构的破坏较为明显,引起活化产物的吸附性能下降,由此可以确定磷酸法活化稻壳制取活性炭的活化温度控制在

800℃较适宜。

2.2 活性炭用量对处理含铬水样效果的影响

依次取0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5g活性炭(C_{800})置于8个100mL的三角烧瓶中,然后分别加入10mL浓度为10mg/L的铬标准溶液,用磁力搅拌器搅拌25min,再将溶液倒入8个离心管中用离心机离心,分别取清液1mL放入8个25mL的比色管中,用水稀释至标线,同标准溶液一样显色,测得吸光度值,做出活性炭(C_{800})用量与去除率的关系图(图2A)。同理,以相同的方法,做出市售活性炭用量与去除率的关系图(图2B)。

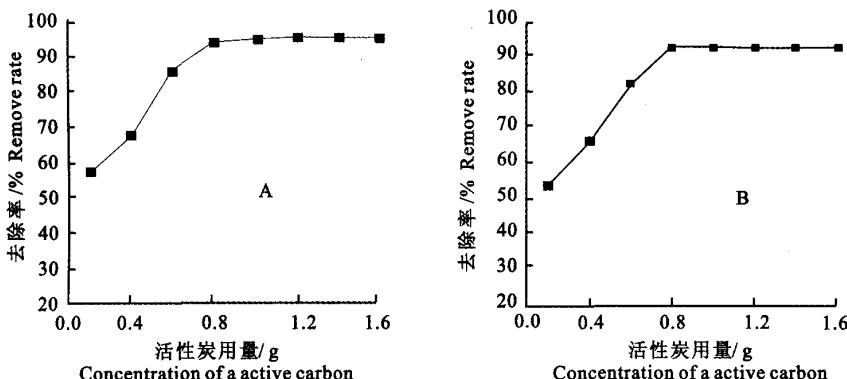


图2 活性炭用量与铬去除率的关系

Fig. 2 The relation between concentration of active carbon and remove rate of chromium

由图2A、图2B可看出,随活性炭用量的不断增加,去除率也不断的增长,但当活性炭用量大于0.7g时,去除率的增长速度减慢,在0.7g处去除率成明显的转折点。实验结果表明,稻壳制粉状活性炭 C_{800} 与铬溶液比为0.7g:10mg/L时,具有较好的吸附性能且稍优于市售活性炭。

2.3 吸附时间对活性炭处理含铬水样效果的影响

取6个100mL三角烧瓶,分别放入0.7g活性炭(C_{800})并移入10mL浓度为10mg/L的铬标准溶液,然后用磁力器搅拌,依次搅拌5、10、20、25和30min,再分别倒入离心管中用离心机离心分离,从各个离心管中取清液1mL分别于6个比色管中,加水稀释至标线,测定吸光度值的方法同标准溶液,吸附时间与去除率的关系如图3所示。

从图3可以看出,20min前吸附速率较快,20~25min时吸附速率较慢,25min后基本平稳,效果理想。这是因为活性炭对于废水中金属离子的吸附,发生在液固相界面上,是活性炭表面而产生的吸附,以物理吸附为主。由于液相扩散

系数较小,且物理吸附属多层吸附,随吸附时间增大,吸附过程更加充分,Cr(VI)去除率逐渐加大,至使25min后,吸附层达到饱和,Cr(VI)去除率不再加大。试验结果表明吸附时间在25min后效果最佳。

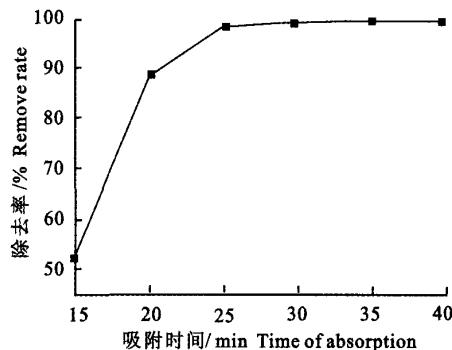


图3 吸附时间与铬去除率的关系

Fig. 3 The relation between time of absorption and remove rate of chromium

2.4 pH对活性炭处理含铬水样效果的影响

将10mg/L的铬标准溶液用1:1(V/V)的

HCl 溶液和 2% 的 NaOH 溶液调节 pH 值分别为 4、5、6、7、8、9, 然后分别移 10 mL 于 6 个 100 mL 的三角烧瓶中, 加入 0.7 g 活性炭, 用磁力搅拌器搅拌 25 min, 然后离心分离, 从每个离心管中移 1 mL 上清液于 6 个比色管中, 用水稀释至标线, 测定吸光度值的方法同标准溶液, 做出 pH 值与去除率的关系曲线(图 4)。

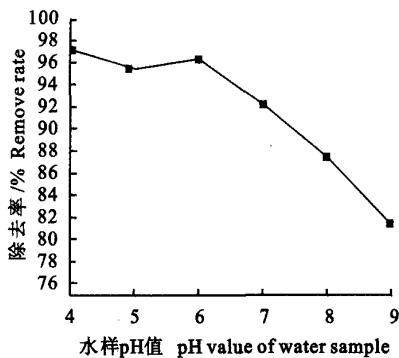
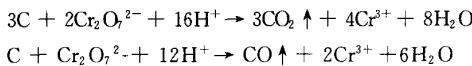


图 4 pH 值与铬去除率的关系

Fig. 4 The relation between pH value and remove rate of chromium

由图 4 可以看出, pH 值控制在小于 6 的酸性范围内, 含铬水样中有大量的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 负离子, 活性炭在强酸性条件下可能发生还原反应, 使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 部分还原为 Cr^{3+} , 其反应如下:



Cr^{3+} 离子半径较小, 有利于活性炭表面微孔的物理吸附, 所以, 在较强的酸性条件下, 活性炭能够更好的发挥其吸附性能。随着 pH 值的增大, OH^+ 增多, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 不能被还原为 Cr^{3+} , 废水中的铬以 CrO_4^{2-} 负离子为主, 离子半径变大, pH > 6 的条件下, 活性炭对 Cr(VI) 的去除率降低了。试验结果表明, 废水在酸性(pH<6)时, 吸附效果较好。

3 小结

本研究通过稻壳活性炭的制备及其对 Cr(VI) 吸附进行了研究, 结合实验以及相关分析得到以下主要结论: 稻壳是一种较为理想的制备活性炭的原料, 选择适宜的制备工艺, 制得的活性炭对水样中 Cr(VI) 的去除率可以达到 95.8%, 稍优于市售活性炭。磷酸法活化稻壳制取活性炭工艺中, 温度是影响活性炭性能的一个重要因素, 在其他工艺参数相同的条件下, 预炭化温度为 400℃, 预炭化产物与活化剂(磷酸)比为 1:5, 活化温度

为 800℃时, 所制稻壳活性炭对水样中铬的吸附性能最好。稻壳活性炭对 Cr(VI) 的最佳吸附时间为 25 min 左右, pH 值小于 6 或 6 左右。

参考文献:

- [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.
- [2] 宋 燕, 凌立成, 李开喜, 等. 超级活性炭的制备和结构及其性能研究进展[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 27~31.
- [3] 陈爱国. 稻壳活性炭的研制[J]. 新型炭材料, 1999, 14(3): 58~62.
- [4] 郭玉鹏, 杨少凤, 赵敬哲. 由稻壳制备高比表面积活性炭[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 335~338.
- [5] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所. 国外活性炭[M]. 北京: 中国林业出版社, 1981.
- [6] 方智利, 陈 楠, 章江洪, 等. 国内外活性炭制备发展动态[J]. 云南化工, 2001, 22(5): 23.
- [7] 苏良伦, 邢 航. 油棕壳制活性炭的工艺研究[J], 木材加工机械, 1999, (1): 22~25.
- [8] Caiq, Huangzh, Kangfy, et al. Preparation of phenolic-resin-based activated carbon microspheres by supercritical water activation[J]. Carbon, 2004, 42: 775~783.
- [9] Rodriguez-Reinoso, Lopez-Gonzalez Jd, Berenguer C. Activated carbons from almond shells: I. Preparation and characterization by nitrogen adsorption[J]. Carbon, 1982, 20(6): 513.
- [10] 段书德, 次立杰. 山楂核制备粒状活性炭的研究[J]. 林产化工通讯, 2003, 37(6): 29~31.
- [11] 解 强. 活性炭孔结构调节: 理论、方法与实践[J]. 新型炭材料, 2005, (2): 183~184.
- [12] 钱俊青. 稻壳制备吸附剂及其性能研究[J]. 中国粮油学报, 2000, 15(6): 43~47.
- [13] 王 立, 王领军, 姚惠源. 稻壳吸附剂生产技术[J]. 粮食与油脂, 2006, (3): 16~18.
- [14] 王同华, 朱英华, 徐 敏. 废植物炭制活性炭的研究[J]. 大连理工大学学报, 1999, 39(1): 73~76.
- [15] 贾金莲, 尤红星, 沈柏荣. 磷酸一催化剂法生产活性炭的工艺研究[J]. 林产化学与工业, 2001, 21(1): 61~64.
- [16] 戴 勤, 韩玲芹. 木糖渣生产粉状活性炭的研究[J]. 化学世界, 1999, (12): 658~661.
- [17] 张世润, 李海朝, 张丽君, 等. 稻壳活性炭的研制[J]. 林业科技, 2001, 16(5): 32~35.
- [18] Laine J, Calafat A, Labady M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid[J]. Carbon, 1989, 37(20): 191~195.
- [19] Teng H, Yeh T S, Hsu L Y. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation [J]. Carbon, 1998, 36(9): 1387~1395.
- [20] 张文辉, 阎文瑞, 刘春兰. 国外活性炭应用及我国活性炭发展趋势[J]. 煤, 2005, (4): 10~12.
- [21] 黄国林, 梁 平, 白 芳. 活性炭吸附处理含铬电镀废水的研究[J]. 林产化工通讯, 1999, 33(5): 14~17.
- [22] 曹旭琴, 马宏佳. 关于含铬化合物的性质及含铬废水处理的研究性学习[J]. 化学教学, 2005, (2): 8~9.

稻壳制活性炭及其对污水中铬的吸附能力研究

作者: 余梅芳, 胡晓斌, 姚健萍, 朱小英, YU Mei-fang, HU Xiao-bin, YAO Jian-ping, ZHU Xiao-ying
作者单位: 湖州师范学院生命科学学院,浙江湖州,313000
刊名: 西北农业学报 
英文刊名: ACTA AGRICULTURAE BOREALI-OCCIDENTALIS SINICA
年,卷(期): 2007, 16(1)
被引用次数: 12次

参考文献(22条)

1. 魏娜;赵乃勤;贾威 活性炭的制备及应用新进展[期刊论文]-材料科学与工程学报 2003(05)
2. 宋燕;凌立成;李开喜 超级活性炭的制备和结构及其性能研究进展[期刊论文]-煤炭转化 2001(02)
3. 陈爱国 稻壳活性炭的研制[期刊论文]-新型炭材料 1999(03)
4. 郭玉鹏;杨少凤;赵敬哲 由稻壳制备高比表面积活性炭[期刊论文]-高等学校化学学报 2000(03)
5. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所 国外活性炭 1981
6. 方智利;陈樑;章江洪 国内外活性炭制备发展动态[期刊论文]-云南化工 2001(05)
7. 苏良伦;邢航 油棕壳制活性炭的工艺研究 1999(01)
8. Caiq;Huangzh;Kangfy Preparation o fphenolic-resinbasedactivate dcarbonmicrop heres by supercritical water activation[外文期刊] 2004(4)
9. Rodriguez-Reinosof;Lopez-Gonzalez jd Berenguerc Activatedcarbonsfromalmondshells: I .Preparationand characterization by nitrogenadsorption 1982(06)
10. 段书德;次立杰 山楂核制备粒状活性炭的研究[期刊论文]-林产化工通讯 2003(06)
11. 解强 活性炭孔结构调节:理论、方法与实践[期刊论文]-新型炭材料 2005(02)
12. 钱俊青 稻壳制备吸附剂及其性能研究[期刊论文]-中国粮油学报 2000(06)
13. 王立;王领军;姚惠源 稻壳吸附剂生产技术[期刊论文]-粮食与油脂 2006(03)
14. 王同华;朱英华;徐敏 废植物炭制活性炭的研究 1999(01)
15. 贾金莲;尤红星;沈柏荣 磷酸-催化剂法生产活性炭的工艺研究[期刊论文]-林产化学与工业 2001(01)
16. 战勤;韩玲芹 木糖渣生产粉状活性炭的研究 1999(12)
17. 张世润;李海朝;张丽君 稻壳活性炭的研制[期刊论文]-林业科技 2001(05)
18. Laine J;Calafat A;Labady M Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid[外文期刊] 1989(20)
19. Teng H;Yeh T S;Hsu L Y Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation[外文期刊] 1998(09)
20. 张文辉;阎文瑞;刘春兰 国外活性炭应用及我国活性炭发展趋势[期刊论文]-煤 2005(04)
21. 黄国林;梁平;白芳 活性炭吸附处理含铬电镀废水的研究 1999(05)
22. 曹旭琴;马宏佳 关于含铬化合物的性质及含铬废水处理的研究性学习[期刊论文]-化学教学 2005(02)

本文读者也读过(3条)

1. 陶长元,刘作华,李晓红,朱俊,杜军,刘仁龙, Tao Changyuan, Liu Zuohua, Li Xiaohong, Zhu Jun, Du Jun, Liu Renlong 米糠生物质解毒含铬(VI)水溶液的研究[期刊论文]-环境工程学报 2007, 1(2)
2. 吴云海,李斌,冯仕训,米娴妙, Wu Yunhai, Li Bin, Feng Shixun, Mi Xianmiao 活性炭对废水中Cr(VI)、As(III)的

3. 左秀凤. 朱永义. Zuo Xiufeng. Zhu Yongyi 氯化锌活化稻壳制备活性炭的研究[期刊论文]-粮食与饲料工业 2005(12)

引证文献(12条)

1. 周琴. 沈健. 黄敏 活性炭的制备及再生研究进展[期刊论文]-化学与生物工程 2013(12)
2. 杨建校. 张宇. 左宋林 碱浸提法制备稻壳多孔质炭试验[期刊论文]-林业科技开发 2009(4)
3. 张昕. 师俊玲. 张小平. 李元瑞. 吴能斌. 岳田利 活性炭吸附法降低苹果汁中棒曲霉素含量研究[期刊论文]-西北农学报 2008(3)
4. 陆凤凤. 王园园. 王楷媛. 李晓瑄 稻壳真空烧结制备多孔炭材料研究[期刊论文]-食品工业科技 2012(11)
5. 刘强. 陈芳艳. 唐玉斌 桑枝基活性炭对重金属离子Pb(II)和Cr(VI)的吸附[期刊论文]-工业安全与环保 2013(1)
6. 孙建. 石庆朝. 黄琼 微波法稻壳制备活性炭研究[期刊论文]-再生资源与循环经济 2011(9)
7. 郑秋生. 李龙. 胡雪玉 农作物秸秆用于制备活性炭的研究进展[期刊论文]-纤维素科学与技术 2010(3)
8. 王国惠 霉菌菌丝球对重金属Cr(VI)的吸附特性[期刊论文]-中山大学学报(自然科学版) 2007(3)
9. 廖伯凯. 张玉贵. 聂翠微. 毛磊. 童仕唐 铬渣中铬的形态分析及活性炭对铬吸附影响因素的研究[期刊论文]-环境科技 2013(2)
10. 朱华跃. 林湘文. 蒋茹. 管玉江 交联壳聚糖/活性炭复配吸附剂对硝酸盐氮的吸附[期刊论文]-西北农业学报 2008(6)
11. 陈冠兰. 陈银广 低成本生物材料吸附六价铬研究进展[期刊论文]-水处理技术 2008(12)
12. 黄河. 刘洪波. 高赛赛. 罗森. 李永平 酸改性活性炭在重金属与氨氮废水处理中的应用[期刊论文]-四川环境 2013(5)

引用本文格式: 余梅芳. 胡晓斌. 姚健萍. 朱小英. YU Mei-fang. HU Xiao-bin. YAO Jian-ping. ZHU Xiao-ying 稻壳制活性炭及其对污水中铬的吸附能力研究[期刊论文]-西北农业学报 2007(1)