

吴文炳,张秀喜,陈建华. 核桃壳大孔活性炭的微波制备及对 Pb(Ⅱ)和染料的共吸附[J]. 江苏农业科学,2016,44(12):461-464.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.12.137

核桃壳大孔活性炭的微波制备 及对 Pb(Ⅱ)和染料的共吸附

吴文炳, 张秀喜, 陈建华

(闽南师范大学化学与环境学院, 福建漳州 363000)

摘要:以废弃核桃壳为碳源,以酸洗回收液制得的磷酸钠盐为活化剂,用微波辐射法制备大孔型活性炭,采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、Brunauer & Emmett & Teller(BET)技术对活性炭进行表征,并考察大孔活性炭对 Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝阳离子的共吸附平衡和再生。结果表明:最佳制备条件为浸渍时间 24 h、辐射时间 15 min、微波功率 720 W、活化剂浓度 2 mol/L,该条件下活性炭的产率为 29.6%,碘吸附值为 1 095.3 mg/g,比表面积为 1 824.9 m²/g, N₂ 吸附/脱附等温线符合国际纯粹与应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)推荐的Ⅱ型等温线,具有大孔型吸附剂特征,电子能谱显示该活性炭表面具有磷酸根、羧基、羟基等功能基团,从而促使活性炭络合吸附 Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝。吸附研究结果表明:核桃壳基活性炭对 Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝的吸附更适用 Freundlich 模型,且 Langmuir 平衡吸附量分别为 43.66、85.40 mg/g,其中对 Pb(Ⅱ)的吸附受亚甲基蓝浓度的影响较大。活性炭经过 4 次再生回用后,对 Pb(Ⅱ)、亚甲基蓝的解吸率分别达 90.6%、82.7%,再次吸附量分别保持在首次吸附量的 79.5%、70.8%,说明该活性炭再生能力较好,可降低污染物的处理成本。

关键词:核桃壳;大孔活性炭;磷酸钠盐;微波辐射;Pb(Ⅱ);亚甲基蓝

中图分类号: TQ424.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)12-0461-04

工业化和城市化的快速发展使环境问题变得日益复杂,特别是矿石采掘、金属冶炼、污水灌溉等生产活动加剧了我国农业用地的重金属污染^[1],纺织印染行业排放的染料废水使环境问题日益突出。重金属离子不能降解,许多染料废水也不易在环境中分解,它们可通过向水体和土壤迁移、富集,最终进入人体内,可能引发中毒、癌症和诱导突变等^[2-3]。重金属和染料废水往往不是以单一组分存在,因此寻找一种能同时有效去除重金属离子和染料的方法非常有必要。常用的处理技术有混凝、离子交换、膜分离、吸附等方法,其中活性炭吸附作为最简单有效的方法之一,已被广泛用于废水处理过程^[4]。但商用活性炭相对昂贵,需要进一步降低其制备和使用成本,因此有必要研发高效、低成本的活性炭。目前,农林废弃物存在资源贮存量、综合利用率低、处置过程污染环境等特点,故选取低成本的农林废弃物作为活性炭的原材料,是实现“以废治废”污染治理新思路的重要途径,可作为活性炭原材料的农林废弃物包括棉秆^[5]、竹材^[6]、板栗壳^[7]、橘皮^[8]、稻壳^[9]、甘草^[10]、茶籽壳^[11]、蔗渣^[12]等。微波辐射是一种低能耗、高效率的加热方式,可降低活性炭的制备成

本^[13]。本研究以废弃核桃壳为碳源,以酸洗回收液制得的磷酸钠盐为活化剂,用微波辐射法制备具有高比表面积的大孔型活性炭,并探讨活性炭对 Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝阳离子的共吸附平衡与再生利用性能,以期综合降低活性炭的制备成本和使用成本。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

供试材料:核桃壳废弃物来自福建省漳州地区;磷酸、氢氧化钠、盐酸、硝酸铅为分析纯;1.5 g/L 亚甲基蓝溶液(用西陇化工股份有限公司生产的 98.5% 三水合亚甲基蓝配制);试验用水均为去离子水。

供试仪器:WD900G 型微波炉,格兰仕集团;GBC932B 型原子吸收分光光度计,澳大利亚 GBC 公司;UV1800 型紫外-可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市英峪予华仪器厂;SHA-C 型水浴恒温振荡器,常州国华电器有限公司;JSM-6010LA 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;Gemini VII 2390 型全自动快速比表面积与孔隙度分析仪,美国麦克仪器公司;ES-CALAB 250XI 型多功能电子能谱仪,赛默飞世尔科技公司。

1.2 活性炭制备工艺

如图 1 所示,将核桃壳经收集、洗净后粉碎,采用 2 mol/L 磷酸钠盐溶液(来自酸洗回收液,含磷酸二氢钠、磷酸氢二钠,以磷酸根浓度计)浸渍,微波辐射 8~14 min,用 4 mol/L 磷酸洗涤,酸洗液经过滤回收后,添加等体积 5 mol/L NaOH 溶液用作浸渍液,滤渣再用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中和,去

收稿日期:2015-11-03

基金项目:福建省自然科学基金(编号:2014J01204);福建省教育厅科技计划(编号:JA12215);福建省漳州市自然科学基金(编号:ZZ2013J05)。

作者简介:吴文炳(1981—),男,福建泉州人,硕士研究生,讲师,主要从事生物质吸附材料与污染物处理技术研究。Tel: (0596) 2591445; E-mail: wwb_nanan99@126.com。

离子水漂洗,最后烘干制得活性炭,标记为 MWSAC。采用 GB/T12496.8—2015《木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定》方法测定碘的吸附值。

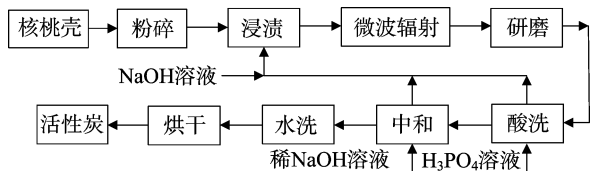


图1 微波法制备核桃壳质活性炭的工艺流程

1.3 活性炭表征方法

采用 JSM-6010LA 型扫描电镜对活性炭进行扫描电子显微镜 (search engine marketing, SEM) 表征。采用 Gemini VII 2390 型比表面积仪进行 Brunauer & Emmett & Teller (BET) 和孔径分布测定。采用 ESCALAB 250XI 型多功能电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征。

1.4 活性炭对 Pb(II) 和染料的吸附与再生

将 MWSAC 活性炭加入含 Pb(II) 和亚甲基蓝的混合溶液中,在温度 25℃、pH 值 5、料液比 1 g : 1 L 的条件下,振荡吸附达到平衡后,采用紫外-可见分光光度计测定亚甲基蓝

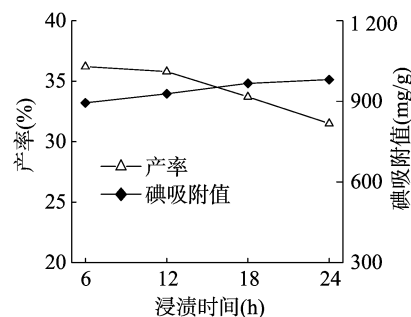


图2 活化剂浸渍时间对核桃壳质活性炭产率和碘吸附值的影响

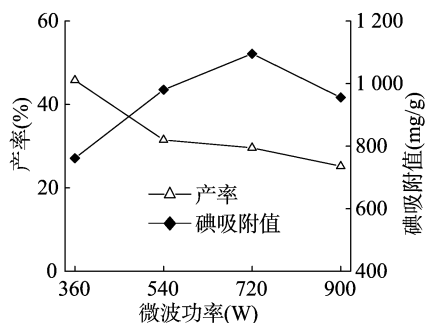


图3 微波功率对核桃壳质活性炭产率和碘吸附值的影响

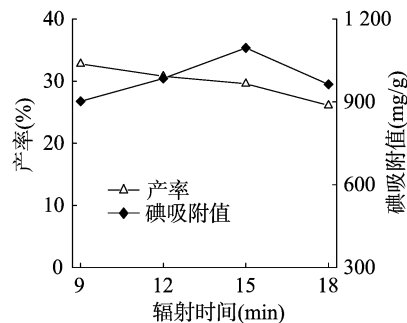
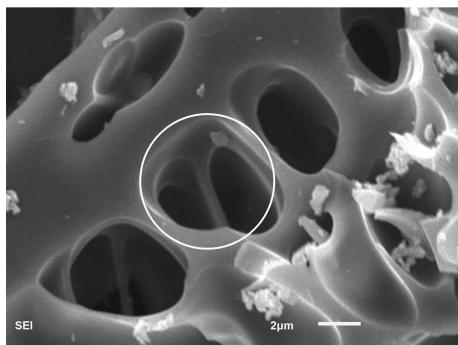


图4 微波时间对核桃壳质活性炭产率和碘吸附值的影响

2.1.3 最优制备条件下的产率、碘吸附值 在浸渍时间 24 h、辐射时间 15 min、微波功率 720 W、活化剂浓度 2 mol/L 的条件下,活性炭产率 29.6%,碘吸附值为 1 095.3 mg/g。

2.2 活性炭表征

如图 5-a 所示,核桃壳活性炭内部形成平滑的椭圆孔结构,且细孔和粗孔相互贯穿(如图中圆圈所示),表面存在约 1 μm 大小的碎片,可能是未洗净的断裂炭渣或灰分。由图 5-b 可知,MWSAC 活性炭的氮气吸(脱)附等温线符合 IU-



a. 扫描电镜结果

浓度,采用原子吸收分光光度计测定 Pb(II) 浓度。解吸试验中用 0.2 mol/L 盐酸洗脱污染物,滤渣经水洗、干燥后回用。

2 结果与分析

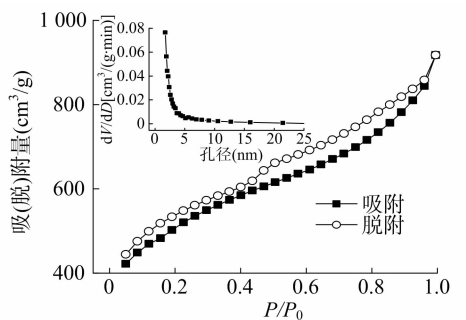
2.1 核桃壳质活性炭的制备

2.1.1 活化剂浸渍时间的影响 由图 2 可知,随着浸渍时间增加,活性炭产率下降,碘吸附值提高,浸渍 24 h 时碘吸附值最高。这是由于活化剂通过对原料不断剥蚀,渗入生物内部,在微波作用下,分解产物不断排出,产物烧失程度加大,同时也使活性炭的孔结构更加发达。

2.1.2 微波功率和时间的的影响 微波辐射加热可使物料内部偶极分子高频运动,同时对物料的内部、外部进行加热,是一种速度快、能耗低、效率高的活性炭制备方法^[13]。在浸渍时间为 24 h 下,考察微波功率和辐射时间对活性炭产率和性能的影响。如图 3、图 4 所示,当微波功率增大、辐射时间延长时,活性炭的产率降低,碘吸附值呈先上升、后下降的趋势,碘吸附值最高时的功率为 720 W,辐射时间为 15 min。这是因为活性炭内部孔隙经过度烧蚀而使产率下降,其微孔结构不断变发达,当达到一定程度后,微孔开始坍塌或扩孔,不断向介孔转变。

PAC 分类^[14]的 II 型等温线,说明该活性炭为大孔型吸附剂,且单层吸附和多层吸附并存。根据迟滞环分类,该活性炭属于 H4 型,说明该活性炭同时存在微孔和介孔。具体孔隙结构信息如下:由 BET 法计算的比表面积为 1 824.9 m²/g,由 BJH 理论计算的总孔容为 1.419 cm³/g,其平均孔径为 3.111 nm。

由 MWSAC 活性炭的能谱(图 6)可知,碳(C)、氧(O)、磷(P)、钠(Na)元素是活性炭的主要成分,其结合能分别为



b. N₂吸附/脱附等温线与孔径分布

图5 MWSAC 活性炭的 SEM、BET 表征

285 eV (C 1s)、533 eV (O 1s)、134 eV (P 2p)、1 072 eV (Na 1s), 其中 P 2p 和 Na 1s 能谱峰的结合能数值说明在活性炭中存在多聚偏磷酸钠, 如 $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ [15], 在废水中易水解成 PO_4^{2-} , 对金属阳离子具有很强的络合能力。由图 6-b 还可看出, C 1s 能谱峰可通过 284.8、286.0、287.3、289.0 eV 等 4

个特征分峰拟合获得, 分别归属于 C—C 或 C—H、C—OH、C—O—C 或 C=O 和 O=C—OH 等 4 类基团形式 [16], 这说明该活性炭还含有羧基、羟基等官能团, 有利于 Pb(II) 和亚甲基蓝阳离子 (结构式见图 7) 的吸附。

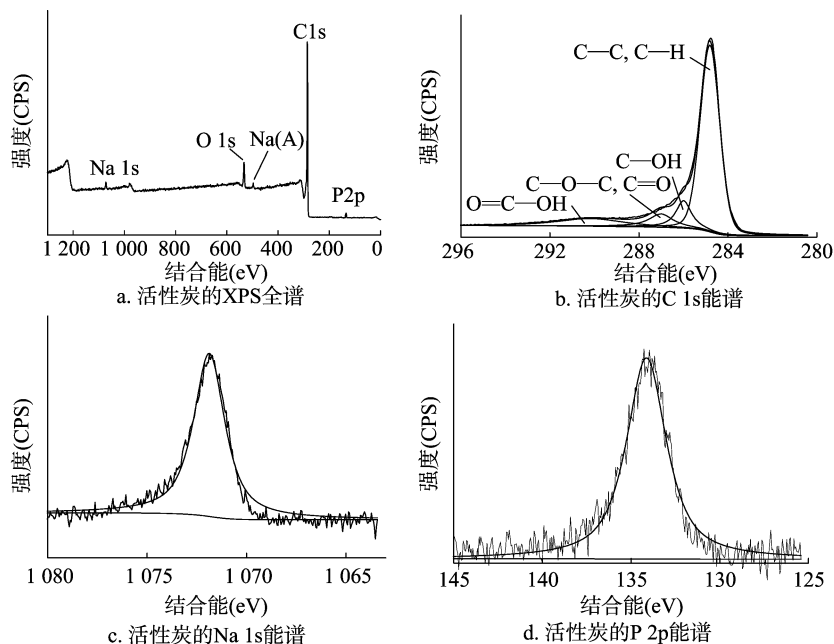


图6 MWSAC 活性炭的 XPS 表征

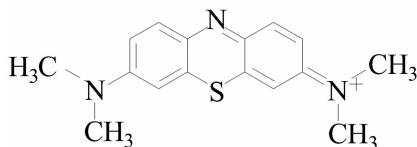


图7 亚甲基蓝阳离子结构式

2.3 活性炭的吸附与再生

2.3.1 对 Pb(II) 和亚甲基蓝的竞争吸附 图 8 为水中 Pb(II) 和亚甲基蓝在 MWSAC 活性炭上的竞争吸附曲线, 2 种阳离子污染物互为竞争离子。目标离子的初始浓度均为 100 mg/L, 投加量 1 g/L, pH 值 5.0, 吸附温度 25 ℃。从图 8 可以看出, 活性炭对亚甲基蓝的吸附优于 Pb(II), 且随着竞争离子初始浓度增大到 250 mg/L, 亚甲基蓝吸附量下降 26.9%, 而 Pb(II) 吸附量下降 75.2%, 说明 Pb(II) 在活性炭中的吸附受亚甲基蓝初始浓度影响较大。

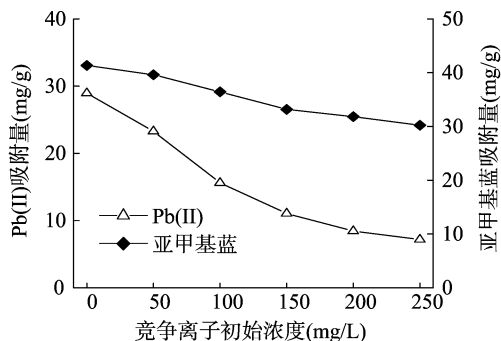


图8 Pb(II)和亚甲基蓝在 MWSAC 活性炭上的竞争吸附

如图 9 所示, MWSAC 活性炭对阳离子金属和染料的吸

附机制主要涉及其表面的磷酸根、羧基、羟基等功能基团的络合吸附与孔道筛分作用。由于 Pb 离子半径较小, 主要吸附在活性炭微孔内和功能基活性点位上, 而亚甲基蓝主要吸附在介孔和大孔内, 以及功能基活性点位上。当亚甲基蓝初始浓度增大时, 它对微孔的堵塞严重影响了活性炭对 Pb 离子的吸附, 从而造成 Pb 离子吸附量急剧下降。

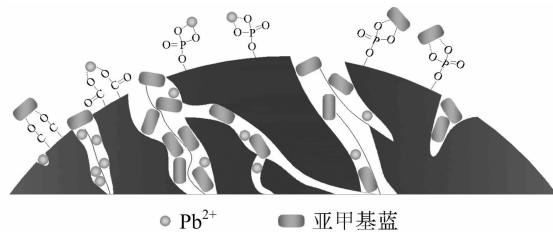


图9 活性炭对 Pb²⁺ 和亚甲基蓝的竞争吸附机制

2.3.2 对 Pb(II) 和亚甲基蓝的共吸附平衡 为了确定吸附质与吸附剂间的作用关系, 采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对试验数据进行拟合, 模拟结果如表 1、图 10 所示。由结果可知, 活性炭对 Pb(II) 和亚甲基蓝的等温吸附试验数据服从 Freundlich 模型, 且最大 Langmuir 平衡吸附量分别为 43.66、85.40 mg/g (表 1、图 10)。这说明活性炭对 Pb(II) 和亚甲基蓝的吸附属非均质吸附, 且容易进行 ($n > 2$)。

2.3.3 活性炭再生试验 为了降低活性炭吸附剂的使用成本, 本研究探讨了活性炭的再生利用能力。因氢离子在较低 pH 值下会与 Pb(II) 和阳离子染料亚甲基蓝存在较强的竞争吸附, 从而实现活性炭解吸再生过程, 本研究以 0.2 mol/L 盐酸为洗脱液, 对负载 Pb(II)、亚甲基蓝的活性炭进行解吸再生。MWSAC 活性炭对 Pb(II) 和亚甲基蓝进行 4 次再生循环

表 1 Pb(Ⅱ) 和亚甲基蓝在活性炭上的等温吸附模型参数

模型	等温吸附方程	Pb(Ⅱ)		亚甲基蓝	
		参数	R ²	参数	R ²
Langmuir	$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e)$	$q_m = 43.66 \text{ mg/g}, K_L = 0.025 \text{ L/mg}$	0.982 8	$q_m = 85.40 \text{ mg/g}, K_L = 0.011 \text{ L/mg}$	0.986 4
Freundlich	$q_e = K_F c_e^{1/n}$	$K_F = 6.629 \text{ mg}^{0.68} \cdot \text{L}^{0.32} / \text{g},$ $n = 2.116$	0.994 7	$K_F = 4.813 \text{ mg}^{0.53} \cdot \text{L}^{0.47} / \text{g},$ $n = 3.093$	0.996 4

注： q_e 为吸附达到平衡时的吸附量，mg/g； c_e 为吸附质在溶液中的平衡浓度； q_m 为饱和吸附量； K_L 、 K_F 为平衡常数； n 为温度和吸附物系数函数。

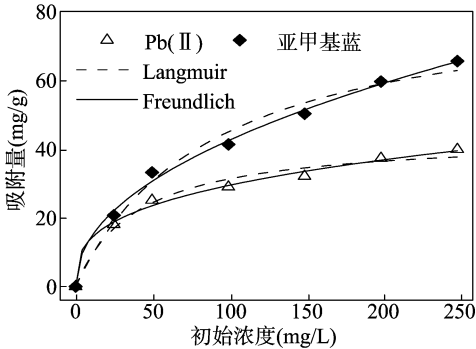


图 10 Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝在活性炭上的吸附等温模拟

后,解吸率仍分别达到 90.6%、82.7%。如图 11 所示,Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝吸附量分别从 36.81、60.55 mg/g 下降至 29.27、42.89 mg/g,均维持在首次吸附的 70% 以上,说明该活性炭具有较高的再生吸附容量。

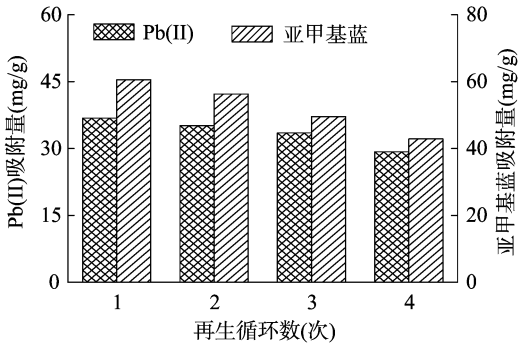


图 11 MWSAC 活性炭的再生循环利用

3 结论

本研究以核桃壳为原料,以酸洗回收液制得的磷酸钠盐为活化剂,利用微波辐射法制备高比表面积活性炭,其制备时间短、能耗低且可再生利用,具有丰富的孔隙结构,属大孔型活性炭,同时含有大量介孔和微孔。制备核桃壳活性炭的最佳工艺条件:浸渍时间 24 h,磷酸钠盐浓度为 2 mol/L,微波时间 15 min,微波功率 720 W,所得活性炭的比表面积达 1 824.9 m²/g,总孔容 1.419 cm³/g,平均孔径 3.111 nm。该活性炭对水中 Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝的共吸附行为符合 Freundlich 等温吸附模型,Pb(Ⅱ)在活性炭上的吸附受亚甲基蓝初始浓度影响较大。再生试验表明,经 4 次再生循环后,活性炭对 Pb(Ⅱ)和亚甲基蓝的吸附量仍维持在首次吸附的 70% 以上,具有较高的再生吸附容量。

参考文献:

[1] Deng L J,Zeng G M,Fan C Z,et al. Response of rhizosphere microbial community structure and diversity to heavy metal co-pollution in

arable soil[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2015,99(19):8259-8269.

[2] Karagozoglu B,Tasdemir M,Demirbas E,et al. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,147(1/2):297-306.

[3] Salman M,Athar M,Farooq U. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials[J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology,2015,14(2):211-228.

[4] Wang L,Zhang J,Zhao R,et al. Adsorption of Pb(Ⅱ) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies[J]. Bioresource Technology,2010,101(15):5808-5814.

[5] 李坤权,郑正,张继彪,等. 磷酸活化植物基活性炭对水溶液中铅的吸附[J]. 环境工程学报,2010,4(6):1238-1242.

[6] 陈翠霞,黄锦锋,吴耿烽,等. 机械力化学法制备磷酸法竹基活性炭[J]. 林产化学与工业,2013,33(3):50-54.

[7] 陈诚,任庆功,徐庆瑞,等. 板栗壳活性炭对重金属离子吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附,2014,30(1):29-38.

[8] Koseoglu E,Akmil-Basar C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass[J]. Advanced Powder Technology,2015,270(11):187-195.

[9] 廖钦洪,李会合,刘奕清,等. 碳酸钾活化剂法制备稻壳活性炭的工艺优化[J]. 农业工程学报,2015,31(11):256-261.

[10] Ma C F,Fan W,Zhang J B,et al. Study of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto activated carbons prepared from glycyrrhiza residue by KOH or H₃PO₄ activation[J]. Water Science and Technology,2015,72(3):451-462.

[11] 向斯,商儒,李贤清,等. 茶子壳活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. 湖北农业科学,2013,52(19):4744-4747.

[12] Suescún-Mathieu E,Bautista-Carrizosa A,Sierra R,et al. Carboxylic acid recovery from aqueous solutions by activated carbon produced from sugarcane bagasse[J]. Adsorption,2014,20(8):935-943.

[13] Li W,Zhang L B,Peng J H,et al. Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation[J]. Industrial Crops and Products,2008,27(3):341-347.

[14] Thommes M,Kaneko K,Neimark A V,et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry,2015,87(9/10):1051-1069.

[15] Bertrand P A. XPS study of chemically etched GaAs and InP[J]. Journal of Vacuum Science and Technology,1981,18(1):28-33.

[16] Akhavan O,Abdolalah M,Abdi Y,et al. Synthesis of titania/carbon nanotube heterojunction arrays for photoinactivation of E. coli in visible light irradiation[J]. Carbon,2009,47(14):3280-3287.