

崔纪成, 杨 瑛. 棉秆基活性炭的表征及其 Cu^{2+} 吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(9): 245–248.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.066

棉秆基活性炭的表征及其 Cu^{2+} 吸附特性

崔纪成¹, 杨 瑛²

(1. 塔里木大学机械电气化工程学院, 新疆阿拉尔 843300;

2. 新疆维吾尔自治区普通高等学校现代农业工程重点实验室, 新疆阿拉尔 843300)

摘要:为了研究棉秆基活性炭对水中重金属 Cu^{2+} 的吸附性, 分别采用直接热解法、 ZnCl_2 、 HNO_3 、 NaOH 3 种活化剂活化法制备棉秆基活性炭, 对其微观结构、元素构成进行分析, 并在实验室条件下配制含 Cu^{2+} 的混合溶液模拟含 Cu^{2+} 的废水, 用火焰原子吸收仪测定不同工艺条件下制得的棉秆基活性炭对水中 Cu^{2+} 的吸附性。结果表明, NaOH 能定性改性棉秆基活性炭, 以 NaOH 为活化剂在热解温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、热解时间 150 min 、剂料质量比 $1.0:1$ 的条件下制得的棉秆基活性炭有大量的芳环、 $\text{O}-\text{H}$ 、 COOH 等含氧官能团, 能很好地去除废水中的重金属 Cu^{2+} , 该条件下制得的棉秆基活性炭的吸附量为 8.439 mg/g 。该研究为棉秆的有效转化利用、活性炭处理废水中的重金属提供了有效参考。

关键词:棉秆基活性炭; 吸附能力; Cu^{2+} ; 活化剂

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)09-0245-03

铜(Cu)是生命所必需的微量元素, 但同时也是重金属元素, 过量的 Cu 对人、动物、植物都有危害。水中 Cu 浓度达 0.01 mg/L 时, 对水体自净有明显的抑制作用, Cu 对鱼类的起始毒性浓度为 0.002 mg/L , 但一般认为水体 Cu 浓度为 0.01 mg/L 及以下时对鱼类是安全的, 灌溉水中硫酸铜对水稻的临界危害浓度为 0.6 mg/L , 用含 Cu 废水灌溉农田, 使 Cu 在土壤、农作物中累积, 会造成农作物尤其是水稻、大麦生长不良^[1]。目前, 处理含 Cu 废水的方法主要有化学沉淀法、置换法、电解法、吸附法等, 活性炭吸附法是最常用的处理含 Cu 废水的方法之一^[2]。传统活性炭的主要制备原料有木材、椰壳、煤炭等, 其中煤炭是不可再生原料, 木材、椰壳的再生速度较慢, 使得活性炭的生产成本较高^[3]。

棉花作为我国重要的经济作物和工业原料, 根据中国报告大厅网站的统计数据显示, 2015 年全国棉花播种面积 421 万 hm^2 ^[4]。棉花丰收的同时产生大量的棉花秸秆, 全国每年棉花秸秆约有 2 760 万 t 。大部分棉花秸秆被粉碎还田或者就地焚烧, 既浪费了棉秆资源又污染了环境。因此利用农业废弃物制备活性炭, 具有原料丰富、价格低廉的优点, 不仅有利于减少农业废弃物对环境的污染, 还可以增效创收, 变废为宝^[5]。

本研究以南疆棉花秸秆为原料, 采用直接热解、 NaOH 活化、 ZnCl_2 活化、 HNO_3 活化 4 种不同的制备工艺制备棉秆基活性炭; 采用 TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪对棉秆基活性炭性质进行表征; 采用 contrAA300 连续光源原子吸收光谱仪测定棉秆基活性炭对 Cu^{2+} 的吸附性。从宏观和微观 2 个角度研究棉秆基活性炭对重金属 Cu^{2+} 的吸附能力。

收稿日期: 2016-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 51466014)。

作者简介: 崔纪成(1990—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 研究方向为生物质资源化利用。E-mail: 389610907@qq.com。

通信作者: 杨 瑛, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质资源化利用。E-mail: 591908603@qq.com。

1 材料与方法

1.1 试验仪器、试剂与材料

试验仪器: SZ-1000 万能粉碎机(永康市松青五金厂); FA1004 分析电子天平(上海良平仪器仪表有限公司); 电热鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂); JF-2000 型智能马弗炉(江苏江分电分析仪器有限公司); HY-4 多用调速振荡器(金坛市岸头良友实验仪器厂); contrAA300 连续光源原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司); TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司); EL-2 型元素分析仪(德国 Various 公司); Quanta200 型环境扫描电镜(荷兰 FEI 公司)。

试剂与材料: 氢氧化钠、氯化锌、硝酸、盐酸均为分析纯; 氯化铜、碘化钾、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、重铬酸钾也均为分析纯。

1.2 棉秆基活性炭的制备

1.2.1 棉秆预处理 将取自新疆阿拉尔农一师十团的棉秆, 去除棉秆上的残留棉桃、枝叶等杂物后清洗干净, 置于电热鼓风干燥箱中 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h , 将干燥的棉秆用万能粉碎机粉碎, 过 40 目标准筛, 置于干燥容器中备用。

1.2.2 活化剂活化试验 采用 $\text{L}_{25}(5^3)$ 正交试验, 分别在直接热解、 NaOH 活化、 ZnCl_2 活化、 HNO_3 活化条件下制备棉秆基活性炭并研究该活性炭对水中重金属 Cu^{2+} 的吸附能力、影响因素及水平优化(表 1)。每组试验精确称量 20 g 预处理过的棉秆, 分别与 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5 倍质量的活化剂混合, 加入足量的去离子水使活化剂充分溶解, 将活化剂和棉秆的混合液静置 24 h 后充分混合。过滤静置后的混合液, 并用去离子水反复清洗过滤后的棉秆样品至中性, 洗涤后的样品放入 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 电热鼓风干燥箱中干燥, 干燥过的样品置于马弗炉中, 分别在 250 、 300 、 350 、 400 、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下热解 60 、 90 、 120 、 150 、 180 min 。准确记录各组的试验数据。

1.3 吸附试验

取适量制得的棉秆基活性炭置于提前配好的盛有一定浓

表 1 试验因素和水平

水平	因素		
	A:热解温度 (℃)	B:热解时间 (min)	C:剂料 质量比
1	250	60	0.5 : 1
2	300	90	1.0 : 1
3	350	120	1.5 : 1
4	400	150	2.0 : 1
5	450	180	2.5 : 1

度 Cu^{2+} 的模拟废水溶液中,并在水浴恒温振荡器中振荡 12 h,离心过滤取上层清液,以去离子水作为参比,按照国家环境保护局、水和废水监测分析方法编委会联合编写的《水和废水监测分析方法(第 4 版)》配制测量标准溶液,用 contrAA300 连续光源原子吸收光谱仪测定棉秆基活性炭吸附后模拟废水溶液中 Cu^{2+} 的含量。棉秆基活性炭对 Cu^{2+} 的吸附量 q 和去除率 η 如公式(1)(2)所示。

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{1\,000m}; \tag{1}$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%。 \tag{2}$$

式中: q 为吸附量,mg/g; V 为溶液体积,mL; m 为吸附剂的质量,g; C_0 、 C 分别为吸附前、后 Cu^{2+} 的浓度,mg/L。

2 结果与分析

2.1 活性炭制备工艺的优化

根据正交试验(表 1)的试验因素和水平,以棉秆基活性炭对 Cu^{2+} 的最大吸附量来评价活性炭样品的吸附性能,结果见表 2。对表 2 中的数据采用直观分析法可以得出,以活性炭样品对 Cu^{2+} 最大吸附量为评价指标时,通过极差的大小确定影响棉秆制备活性炭的主次顺序为热解温度 > 热解时间 > 剂料质量比^[6]。根据均值 k 的计算结果,把各试验因素的最好水平组合起来,得出以 NaOH 为活化剂制备棉秆基活性炭的最优制备条件为 $\text{A}_4\text{B}_4\text{C}_2$ (热解温度 400 ℃、热解时间 150 min、剂料质量比 1.0 : 1)。

2.2 棉秆基活性炭的元素分析

对不同活化条件下制得的棉秆基活性炭用 EL-2 型元素分析仪进行元素分析。从表 3 分析结果可以看出,不同活化条件下制得的棉秆基活性炭主要含有碳、氢、氧、氮、硫元素,其中碳、氧元素的含量相对较高,但活化剂不同,各元素的含量比例有所变化,其中在 NaOH 活化条件下碳含量相比直接热解条件下的碳含量有一定的减少,氧、氢含量有所增加,说明 NaOH 的强氧化性能够有效增加含氧、氢官能团的含量,当活化剂为 HNO_3 时氮元素含量相比其他条件下的氮元素含量明显增加^[7]。根据元素分析的结果可以看出,不同活化剂对定向改变棉秆基活性炭的官能团种类和元素含量有明显的作用。

2.3 棉秆基活性炭的扫描电镜分析

对不同活化条件下制得的棉秆基活性炭进行扫描电镜分析,图 1 为不同活化条件下制得的棉秆基活性炭的扫描电镜结果。

从图 1-a 可以看出,直接热解条件下制得的棉秆基活性

表 2 正交试验结果

序号	A:热解温度 (℃)	B:热解时间 (min)	C:剂料 质量比	Cu^{2+} 吸附量 (mg/g)	得炭率 (%)
1	250(1)	60(1)	0.5 : 1(1)	5.410 0	59.08
2	250(1)	90(2)	1.0 : 1(2)	6.039 5	62.43
3	250(1)	120(3)	1.5 : 1(3)	6.650 0	77.08
4	250(1)	150(4)	2.0 : 1(4)	7.409 5	67.77
5	250(1)	180(5)	2.5 : 1(5)	7.159 0	53.08
6	300(2)	60(1)	1.0 : 1(2)	7.394 0	34.23
7	300(2)	90(2)	1.5 : 1(3)	6.673 0	63.76
8	300(2)	120(3)	2.0 : 1(4)	6.376 5	41.77
9	300(2)	150(4)	2.5 : 1(5)	7.096 5	37.74
10	300(2)	180(5)	0.5 : 1(1)	6.596 5	56.91
11	350(3)	60(1)	1.5 : 1(3)	6.578 5	71.79
12	350(3)	90(2)	2.0 : 1(4)	5.650 0	76.74
13	350(3)	120(3)	2.5 : 1(5)	7.656 0	60.37
14	350(3)	150(4)	0.5 : 1(1)	7.016 5	47.41
15	350(3)	180(5)	1.0 : 1(2)	7.567 5	66.25
16	400(4)	60(1)	2.0 : 1(4)	7.271 0	64.04
17	400(4)	90(2)	2.5 : 1(5)	7.661 0	56.81
18	400(4)	120(3)	0.5 : 1(1)	8.130 0	47.50
19	400(4)	150(4)	1.0 : 1(2)	7.263 5	58.71
20	400(4)	180(5)	1.5 : 1(3)	7.676 5	58.82
21	450(5)	60(1)	2.5 : 1(5)	5.986 5	63.37
22	450(5)	90(2)	0.5 : 1(1)	8.439 0	43.39
23	450(5)	120(3)	1.0 : 1(2)	7.669 0	53.52
24	450(5)	150(4)	1.5 : 1(3)	8.145 0	57.31
25	450(5)	180(5)	2.0 : 1(4)	7.385 0	52.78

Cu^{2+} 吸附值(mg/g)				
k_1	6.534	6.528	7.116	
k_2	6.828	6.892	7.186	
k_3	6.896	7.298	7.146	
k_4	7.602	7.390	6.820	
k_5	7.526	7.278	7.118	
R	1.068	0.862	0.366	

表 3 棉秆基活性炭元素分析

样品	元素质量分数(%)				
	碳	氢	氧	氮	硫
直接热解	79.23	4.09	16.26	0.22	0.2
NaOH 活化	68.01	6.14	25.67	0.02	0.16
ZnCl_2 活化	81.02	3.11	15.82	0.03	0.02
HNO_3 活化	69.76	2.95	26.08	1.16	0.05

炭在热解炭化后保持了棉秆内部结构多孔状和纵向平行分的基本形态特征,棉秆侧壁由于热解炭化能量释放有少量的孔隙结构形成^[8]。在以 NaOH 为活化剂的条件下制得的棉秆基活性炭空间结构发生严重变化,棉秆纵向平行多孔的结构发生大面积的坍塌和粘连(图 1-b),与直接热解制得的活性炭相比表面的粗糙程度、比表面积有所增加,这可能与 NaOH 较强的氧化性有直接关系,NaOH 与棉秆表面的官能团发生氧化还原、缩聚反应,生成的化学物质粘连在棉秆结构表层,而导致 NaOH 活化制得的棉秆基活性炭结构变化较大。由于 ZnCl_2 的催化作用,在以 ZnCl_2 为活化剂活化条件下制得的棉秆基活性炭表面发生部分粘连(图 1-c),表面的粗糙程度、比表面积有所增加。在以 HNO_3 为活化剂的条件下制得的棉秆基活性炭表面结构发生大面积的坍塌、变形,但棉秆壁侧面的孔隙结构大面积增加(图 1-d),这是由 HNO_3 的强氧化

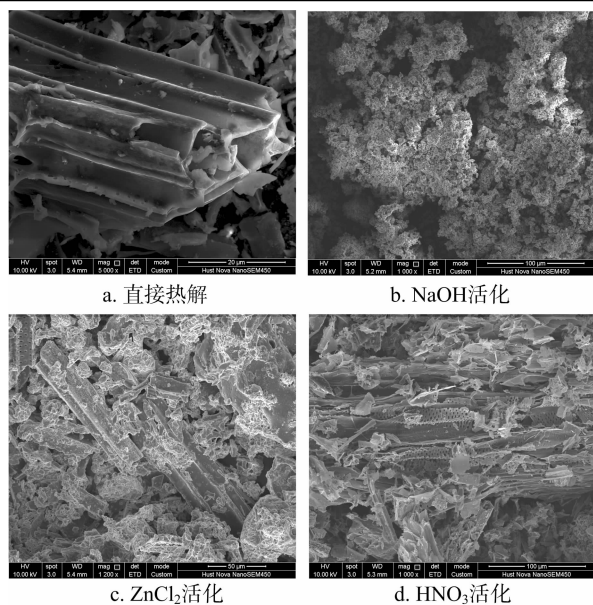
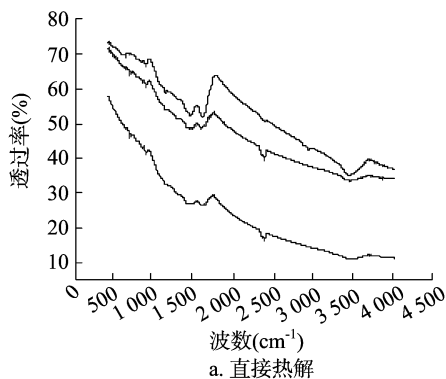
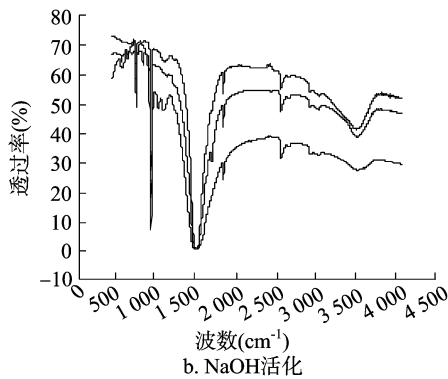


图1 不同活化剂制得的棉秆基活性炭扫描电镜形貌



a. 直接热解



b. NaOH活化

图2 棉秆基活性炭的红外光谱

由朗伯-比尔定律^[10]结合图2-b可以看出,棉秆基活性炭在1000、1500 cm⁻¹处出现了碳原子变形振动峰,1600 cm⁻¹出现C=C峰,3000 cm⁻¹出现了N—H峰,说明棉秆基活性炭的主要成分元素是碳、氢、氧、氮,经过NaOH活化炭化结合成了C—N、C—OH、C=C、C≡C、N—H活性炭表面官能团,与直接热解条件下制得的活性炭相比,在1500 cm⁻¹出现明显的O—H弯曲振动。说明经过氢氧化钠活化后制得的棉秆基活性炭有机质、无机质分解挥发得更完全,提供了更有利于吸附金属离子的O—H官能团。

2.5 Cu²⁺的吸附性分析

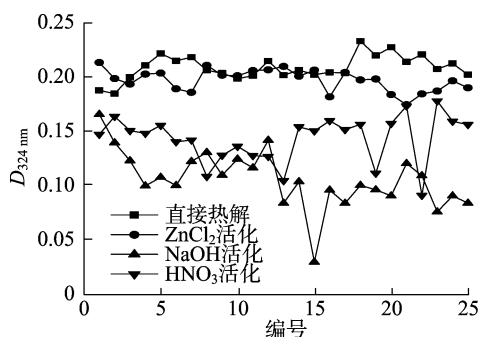
取不同制备工艺条件下制得的棉秆基活性炭吸附废水中重金属Cu²⁺后的上层清液,测试剩余溶液中重金属Cu²⁺的吸光度(图3)。由公式(2)可以得出,吸附后溶液的吸光度越低,该条件下棉秆基活性炭的吸附性就越强。从图3中可以明显看出,不同处理工艺制得的棉秆基活性炭对废水中重金属Cu²⁺的吸附性有很大差异;直接热解和以ZnCl₂为活化剂的条件下制得的活性炭对废水中重金属Cu²⁺的吸附性比以NaOH、HNO₃为活化剂时制得的棉秆基活性炭的吸附性差。通过傅里叶变换红外光谱(图2)可知,在直接热解和以ZnCl₂为活化剂的条件下制得的活性炭O—H、COOH等含氧官能团的含量相对较少,由于吸附废水中的重金属Cu²⁺主要发生化

性、腐蚀性造成的,高温条件下硝酸与棉秆发生反应生成NO、CO等有害气体,有害气体的溢出加重了棉秆侧壁表面的粗糙程度,使该条件下制得的棉秆基活性炭有发达的孔隙结构和比表面积。综上所述,不同的活化剂对棉秆热解炭化制备活性炭有较大的影响,活化剂的选择能定向改变棉秆基活性炭的空间结构,这也与不同活化剂能定向改变棉秆基活性炭的官能团种类、元素含量相对应。

2.4 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

对制得的棉秆基活性炭用TENSOR27傅里叶变换红外光谱仪进行分析,得到不同试验条件下棉秆基活性炭的傅里叶变换红外光谱图。

直接热解条件下制得的棉秆基活性炭的红外光谱如图2-a所示:棉秆基活性炭在1000 cm⁻¹处有多处吸收峰,分别包含归属于芳环中C—H键的变形振动、C—O键的伸缩振动、C=C键的伸缩振动^[9]。3500 cm⁻¹处的吸收峰归属于O—H键的伸缩振动,表明棉秆基活性炭表面存在多种化学官能团,但图谱中未发现有明显的强吸收峰出现,表明棉秆在热解制备活性炭的过程中表面含氧功能基团种类明显减少。

图3 棉秆基活性炭对Cu²⁺的吸光度D_{324 nm}

学吸附,即Cu²⁺和活性炭表面的含氧官能团发生化学反应从而起到吸附去除水中重金属Cu²⁺的目的。用NaOH为活化剂制备棉秆基活性炭,因含有大量的O—H、COOH等含氧官能团,对废水中的重金属Cu²⁺有很好的去除效果。图3D_{324 nm}最低点对应的棉秆基活性炭的制备条件:以NaOH为活化剂、热解温度为350℃、热解时间为3 h、剂料质量比为1.0:1。通过Origin 9.0分析计算标准曲线可以得到在该条件下的棉秆基活性炭对废水中重金属Cu²⁺的吸附量为8.439 mg/g。

陈怡君,刘小波,于晓凤,等. 基于库兹涅茨曲线的建设用地扩张与碳排放相关性研究——以重庆市城市发展新城区为例[J]. 江苏农业科学, 2017,45(9):248-252.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.067

基于库兹涅茨曲线的建设用地扩张 与碳排放相关性研究 ——以重庆市城市发展新城区为例

陈怡君¹, 刘小波², 于晓凤¹, 周宝同¹

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 内江师范学院, 四川内江 641000)

摘要:通过收集和处理 1998—2013 年重庆市城市发展新区的土地利用变更数据和能源消耗数据,进行重庆市城市发展新区 16 年间建设用地扩张与碳排放相关性研究,构建不同建设用地类型与碳排放强度之间的库兹涅茨曲线关系模型。结果表明:(1)重庆市城市发展新区建设用地总量逐年上升,城市用地和建制镇用地比例呈增长趋势,其他建设用地和农村居民点用地比例呈下降趋势;碳排放总量及碳排放强度呈波动增长趋势,近年来碳排放强度增长速度快于建设用地扩张速度。(2)重庆市城市发展新区建设用地扩张与碳排放强度之间呈倒 U 形曲线关系,曲线拐点位于建设用地总量比例为 2.78% 的临界处;城市用地和碳排放强度之间呈倒 U 形曲线关系,拐点位于 0.474% 的临界处;建制镇用地和碳排放强度之间呈倒 U 形曲线关系,拐点位于 0.646% 的临界处;农村居民点用地、其他建设用地与碳排放强度之间不存在明显的曲线关系。

关键词:重庆市城市发展新区;建设用地扩张;碳排放;库兹涅茨曲线;相关性

中图分类号: F301.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)09-0248-05

20 世纪 50 年代,Kuznets 用倒 U 形曲线描述经济增长与

收入分配间的关系,提出库兹涅茨假说^[1]。1995 年 Grossman 等在探讨环境污染物与经济增长间的关系时,引入环境库兹涅茨曲线(EKC)^[2]。Wagner 认为人均收入和人均二氧化碳排放量呈同步增长关系,不存在转折点^[3]。胡宗义等认为 EKC 的形状受研究样本的影响,工业化程度很高的国家呈倒 U 形曲线,有可能发展为 N 形曲线,不发达国家存在正向线性关系^[4]。曹光辉等发现不同经济发展阶段、不同环境状况的地区,EKC 并不一定会存在^[5]。目前对碳排放的研究主要

收稿日期:2016-07-12

基金项目:重庆市软科学研究计划(编号:CSTC2012CX-RKXB00040)。

作者简介:陈怡君(1992—),女,四川成都人,硕士研究生,主要从事土地利用与规划研究。E-mail:940717903@qq.com。

通信作者:周宝同,博士,副教授,主要从事土地规划与可持续利用研究。E-mail:zbt1217@aliyun.com。

3 结论与讨论

(1)以对水中重金属 Cu^{2+} 的最大吸附量为衡量标准,制备棉秆基活性炭用于吸附 Cu^{2+} 的最优制备条件为热解温度 400 °C、热解时间 150 min、剂料质量比 1.0:1,该条件下棉秆基活性炭对 Cu^{2+} 的最大吸附值为 8.439 mg/g。(2)活化剂的种类、热解温度、热解时间、剂料质量比对所制备的棉秆基活性炭的吸附性有重要影响,其中活化剂的种类是影响活性炭对某一特定吸附质吸附性能的主要因素。不同活化剂所制得的棉秆基活性炭的元素种类和微观结构有一定的差异。(3)在以 NaOH 为活化剂、热解温度 400 °C、热解时间 150 min、剂料质量比 1.0:1 的条件下制得的棉秆基活性炭氧、氢元素含量相对较高,同时含有丰富的含氧官能团,对废水中的重金属 Cu^{2+} 离子有很好的去除效果。

参考文献:

[1]王心芳,魏复盛,齐文启. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[2]陈丽萍,司秀荣,李凌云. 磷酸活化活性炭对 Cu^{2+} 的吸附特征研究[J]. 生态环境学报,2011,20(2):353-356.

[3]Fan X D,Zhang X K. Adsorption properties of activated carbon from sewage sludge to alkaline-black[J]. Materials Letters,2008,62(10):1704-1706.

[4]毕于运,高春雨,王亚静,等. 中国秸秆资源数量估算[J]. 农业工程学报,2009,25(12):211-217.

[5]刘飞,周岭. 农林剩余物综合利用的研究现状[J]. 农机化研究,2015,37(2):230-236.

[6]Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance[J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 2008,24(4):1-39.

[7]Carlos M C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials[J]. Carbon,2004,42(1):83-94.

[8]谭增强,邱建荣,向军,等. 氧化改性竹炭脱除单质汞的特性与机理分析[J]. 中国环境科学,2011,31(10):1625-1631.

[9]Small C C, Hashisho Z, Ulrich A C. Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke[J]. Fuel,2012,92(1):69-76.

[10]焦其帅,胡永琪,陈瑞珍,等. KOH 活化法制备棉花秸秆活性炭的研究[J]. 林产化学与工业,2012,32(1):89-92.