

柏松,周健齐、唐芹,等.烟草秸秆活性炭的制备及吸附性能研究[J].江苏农业科学,2018,46(13):263-266.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.13.061

# 烟草秸秆活性炭的制备及吸附性能研究

柏松<sup>1</sup>,周健齐<sup>1</sup>,唐芹<sup>1</sup>,赵昆红<sup>1</sup>,朱芸莹<sup>1</sup>,魏娴<sup>1</sup>,李熹<sup>2</sup>

(1. 贵州理工学院化学工程学院, 贵州贵阳 550003; 2. 贵州省煤田地质局实验室, 贵州贵阳 550008)

**摘要:**以烟草秸秆为原料,经氢氧化钠活化,制备烟草秸秆基活性炭吸附剂。结果表明,氢氧化钠活化法制备烟草秸秆活性炭的最佳工艺条件如下:炭化温度 450 ℃、碱炭比 1:2、活化温度 700 ℃、活化时间 60 min。该工艺制备的烟草秸秆基活性炭吸附剂,其亚甲基蓝和碘吸附值分别为 16.2 mL/0.1 g 和 1 140.13 mg/g。烟草秸秆基活性炭吸附剂对重金属镍离子( $\text{Ni}^{2+}$ )、锰离子( $\text{Mn}^{2+}$ )、铅离子( $\text{Pb}^{2+}$ )具有较好的吸附能力,其饱和吸附量分别为 37.83、26.45、44.67 mg/g。利用扫描电镜对样品表面形态进行分析,发现其具有发达的孔隙结构。该试验为烟草秸秆的综合利用开辟了一条新的途径,具有一定的应用价值。

**关键词:**烟草秸秆;活性炭;吸附剂;重金属

**中图分类号:** TQ424.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)13-0263-03

活性炭有“万能吸附剂”之称,是一种应用非常广泛的吸附材料。其化学性质稳定,具有巨大的比表面积和发达的微孔结构,在医药、化工、环保、食品等领域应用十分广泛<sup>[1-5]</sup>。通常人们利用煤炭或木材等活性炭作为主要碳源;但是,近年来随着温室效应和不可再生资源的枯竭,迫使人们不得不寻找新的廉价资源来制备活性炭吸附剂<sup>[6-11]</sup>。烟草是我国重要的经济作物,也是贵州省主要经济产业之一,在促进地方经济社会发展、服务“三农”等方面发挥着重要作用<sup>[12]</sup>。贵州是全国第二大烟草种植区,产量约占全国的 20%,在全国烟叶原料供应链中占有重要地位。若将烟草与秸秆按质量比 1:1 粗略估算,每年仅贵州省就有数十万吨废弃的烟草秸秆<sup>[13-15]</sup>。目前,尚未见以烟草秸秆为原料制备高性能活性炭吸附剂的报道。本试验利用废弃烟草秸秆为原料制备高性能活性炭吸附剂产品,对探讨烟草秸秆综合利用技术和研究活性炭新型原料具有积极意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

本试验以废弃烟草秸秆为原料,所用试剂盐酸、碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾等均为分析纯,购自迈瑞尔化学试剂有限公司。试验主要仪器:Σ IGMMA 德国蔡司高分辨率发射扫描电镜、PerkinElmer 2400 元素分析仪、Perkin-Elmer Optima 7000V 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)、GZX-9000A 型电热恒温鼓风干燥箱、华飞 35-8 管式电阻炉、PHS-3tC 型精密 pH 计、SHZ-88 双数显水浴恒温振荡器、759S 紫外可见分光光度计。

收稿日期:2017-11-25

基金项目:贵州省自然科学基金(编号:黔科合基础[2017]1066);贵州省普通高等学校微控工程研究中心项目(编号:黔教合 KY 字[2015]339);贵州省 2015 年大学生创新创业训练计划(编号:201514440015)。

作者简介:柏松(1983—),男,湖南祁阳人,博士,副教授,主要从事精细化工产品的研究开发工作。E-mail:basonmail@163.com。

### 1.2 烟草秸秆基活性炭吸附性能测试

所制烟草秸秆基活性炭的碘吸附值参照 GB/T 12496.8—1999《木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定》进行测定,亚甲基蓝吸附值参照 GB/T 12496.10—1999《木质活性炭试验方法 亚甲基蓝吸附值的测定》进行测定。

### 1.3 烟草秸秆基活性炭的制备工艺流程

将烟草秸秆洗净、烘干后经粉碎机粉碎,在氮气气流保护下,于一定温度下炭化 50 min,静置自然冷却,经研磨、过筛,保留粒径 20 目以下颗粒,然后与活化剂(碳酸钠、氢氧化钠或氢氧化钾)按照一定碱炭比(活化剂与烟草秸秆炭化料的质量比)混合,研磨后放入管式电阻炉中。随后在氮气保护下,以 10 ℃/min 的速度升温至活化温度,活化一定时间,冷却至室温后取出,浸入 0.2 mol/L 盐酸中,搅拌 30 min 后过滤,经热蒸馏水水洗至中性,于 100 ℃ 干燥至恒质量后,200 目下分筛,得到烟草秸秆基活性炭。

### 1.4 烟草秸秆基活性炭对重金属的饱和静态吸附能力测试

将氯化镍、氯化锰或氯化铅用二次水溶解,配制成质量浓度为 250 mg/L 的重金属溶液,取 500 mL 上述浓度重金属溶液于 1 000 mL 三角瓶中,加入 10 g 烟草秸秆基活性炭,用 0.2 mol/L 盐酸和氢氧化钠调节 pH 值为  $6.00 \pm 0.05$ ,放入恒温振荡器中,在 200 r/min、30 ℃ 条件下恒温振荡 5 h,过滤收集滤液,采用 ICP-OES 测定滤液中重金属浓度。同时,以不加活性炭的样品作为对照,考察活性炭对重金属离子饱和静态吸附能力( $A$ , mg/g)。相关公式如下:

$$A = V(C_1 - C_2)/m. \quad (1)$$

式中: $V$  为重金属溶液体积, L;  $C_1$  为对照滤液中重金属的质量浓度, mg/L;  $C_2$  为经活性炭处理后滤液中重金属的质量浓度, mg/L;  $m$  为重金属溶液中加入的活性炭质量, g。

## 2 结果与分析

### 2.1 烟草秸秆主要组成分析

纤维素与灰分含量是活性炭原料选择的 2 个关键指标,因此,本研究对烟草秸秆主要成分进行分析,其中生物质组分

分析采用美国国家能源部可再生能源实验室(NREL)法<sup>[16]</sup>,工业成分分析采用美国材料与试验协会( ASTM)法<sup>[17]</sup>。

由表 1 可知,烟草秸秆中半纤维素、木质素含量较高,灰分含量较低,是优良的活性炭制备原料。因为在活性炭制备过程中,原料中无机成分相对含量会随原料炭化过程的进行不断增加,由于灰分几乎不具备吸附性能,所以活性炭制备应选择灰分含量较低的原料。而烟草秸秆灰分含量仅为 8.32%,可用于制备优质的活性炭吸附剂。

表 1 烟草秸秆主要组成成分

生物质组分湿质量含量(%)			工业成分湿质量含量(%)		
纤维素	半纤维素	木质素	灰分	挥发分	水分
17.28	43.11	28.56	8.32	72.78	12.05

2.2 活化剂种类的筛选

为了筛选出最佳活化剂,本研究以烟草秸秆为原料制备活性炭吸附剂,对其碘吸附性能进行考察。分别采用碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾为活化剂,采用同一炭化温度、活化温度、活化时间及碱炭比进行平行试验,结果如表 2 所示。

表 2 活化剂筛选试验

活化剂类型	炭化温度(℃)	活化温度(℃)	活化时间(min)	碱炭比	碘吸附量(mg/g)
氢氧化钾	400	500	30	1:1	210.74
	400	600	60	1:2	361.58
	400	700	90	1:3	484.90
氢氧化钠	400	500	30	1:1	811.24
	400	600	60	1:2	948.62
	400	700	90	1:3	761.24
碳酸钠	400	500	30	1:1	101.52
	400	600	60	1:2	232.68
	400	700	90	1:3	567.74

由表 2 可知,当活化温度为 500、600℃时,氢氧化钠活化剂的活化效果最好,氢氧化钾次之,碳酸钠最差;在高温 700℃条件下,活化剂活化效果由好到差排序依次是氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾。综合比较 3 个平行条件,以氢氧化钠为活化剂,在炭化温度 400℃、活化温度 600℃、活化时间 60 min、碱炭比 1:2 的条件下,制备的活性炭对碘的吸附值最高,具有较好的吸附效果。

2.3 试验条件对活性炭性能的影响

为了优化烟草秸秆制备活性炭的试验条件,本研究采用 4 因素 3 水平正交试验(表 3),以氢氧化钠为活化剂,选用活化时间、活化温度、炭化温度和碱炭比这 4 个因素为研究对象,对烟草秸秆基活性炭的吸附性能进行考察。正交试验结果和结果分析分别见表 4、表 5。

表 3 影响活性炭性能的因素和水平

水平	A:活化时间(min)	B:活化温度(℃)	C:炭化温度(℃)	D:碱炭比
1	30	500	350	1:1
2	60	600	400	1:2
3	90	700	450	1:3

由表 5 可以看出:4 个因素中对烟草秸秆基活性炭的碘吸附性能影响最大的因素是活化温度,其次是活化时间、碱炭比,而炭化温度影响相对较小。从表 5 还可以看出, $k_{2A} > k_{3A} > k_{1A}$ 、 $k_{3B} > k_{2B} > k_{1B}$ 、 $k_{3C} > k_{1C} > k_{2C}$ 、 $k_{2D} > k_{1D} > k_{3D}$ ,活化时

表 4 正交试验结果

序号	A:活化时间(min)	B:活化温度(℃)	C:炭化温度(℃)	D:碱炭比	碘吸附值(mg/g)
1	30	500	350	1:1	657.72
2	30	600	400	1:2	826.07
3	30	700	450	1:3	909.59
4	60	500	400	1:3	694.30
5	60	600	450	1:1	903.67
6	60	700	350	1:2	1 024.79
7	90	500	450	1:2	742.51
8	90	600	350	1:3	814.27
9	90	700	400	1:1	956.49

表 5 正交试验结果分析

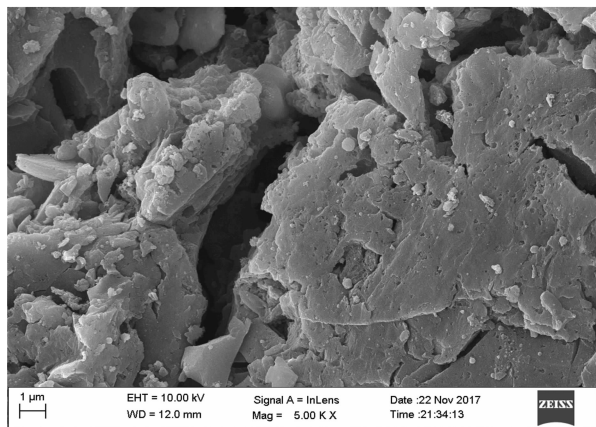
项目	碘吸附值(mg/g)			
	A:活化时间	B:活化温度	C:炭化温度	D:碱炭比
$k_1$	797.793	698.177	832.260	839.293
$k_2$	874.253	848.003	825.620	864.457
$k_3$	837.757	963.623	851.923	806.053
$R$	76.460	265.446	26.303	58.404
最佳方案	$A_2$	$B_3$	$C_3$	$D_2$

间过长或过短都会造成产品碘吸附性能的降低,这是由于活化时间过短,氢氧化钠活化反应进行得不够充分,形成的孔隙结构较少,活化时间过长,炭结构的过度侵蚀会导致孔道间发生坍塌,形成中孔或是进一步塌陷形成通道,孔结构的破坏将对产品的吸附性能产生不利影响;活化温度对活性炭吸附剂的吸附效果影响最为明显,随着活化温度的升高,产品的碘吸附值不断提高,当活化温度达到 700℃时,产品的吸附性能达到最好。这是由于在一定的温度范围内,活化温度越高,炭料的分解越充分,产生大量的孔结构,但是随着活化温度的升高,也会造成产品炭孔结构的过度侵蚀,引起孔与孔之间的塌陷,进而形成大的孔洞,从而影响产品的吸附性能;炭化温度对于产品吸附性能有一定影响,450℃时产品碘吸附值较高;碱炭比过高或者过低都会影响产品的碘吸附效果,碱炭比为 1:2 时产品的吸附效果最佳。综合起来分析可知, $A_2B_3C_3D_2$ 条件下制备的产品碘吸附值最高,即在活化时间 60 min、活化温度 700℃、炭化温度 450℃和碱炭比 1:2 的条件下,制备的活性炭碘吸附值最高。在此条件下以烟草秸秆为原料制备的活性炭,碘吸附值为 1 140.13 mg/g,亚甲基蓝吸附值为 16.2 mL/0.1 g,均高于我国木质净用水用活性炭一级品品质国家标准(GB/T 13803.2—1999《木质净用水用活性炭》,碘吸附值 >1 000 mg/g,亚甲基蓝值 >9.0 mL/0.1g)

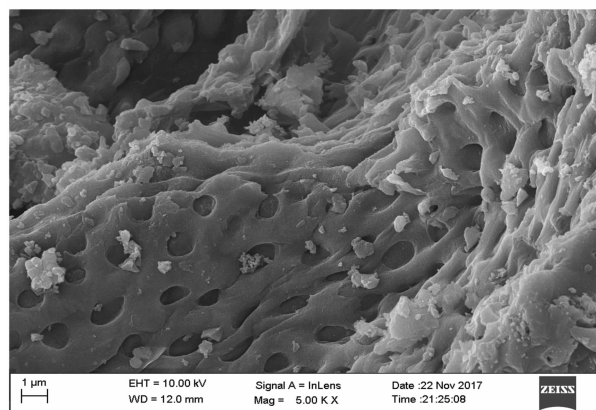
2.4 烟草秸秆基活性炭的扫描电镜分析

本研究采用扫描电镜对烟草秸秆炭化料与经氢氧化钠活化制得的烟草秸秆基活性炭吸附剂的微观形貌进行观察对比,分析结果如图 1 所示。

由图 1 可知,烟草秸秆炭化料表面粗糙,有部分细小的孔隙,有利于活化剂氢氧化钠进入炭结构内部进行侵蚀造孔活化;氢氧化钠活化制得的烟草秸秆基活性炭吸附剂,组织疏松,表面局部呈蜂窝状,孔壁周围圆滑。炭化料经氢氧化钠活化热解后,表面结构被严重破坏,粗糙程度剧增,形成了丰富的不规则凹凸和褶皱,呈现出明显不规则的孔隙结构,由于表



a. 烟草秸秆炭化料



b. 烟草秸秆基活性炭

图1 扫描电镜分析结果

面复杂程度明显增加,因而使产品具有优良的吸附性能。

## 2.5 烟草秸秆基活性炭的元素分析

采用 PerkinElmer 2400 元素分析仪,分别对烟草秸秆原料、烟草秸秆炭化料、烟草秸秆基活性炭进行元素分析。由表 6 可知,烟草秸秆的碳含量非常丰富,高温炭化后,含碳量明显提高;并且经过活化后,烟草秸秆基活性炭的含碳量进一步升高。这是由于在活化过程中,炭化料中的氢元素与氮元素进一步挥发,使活性炭产品的含碳量进一步增加,并形成丰富的微孔结构。

表 6 元素分析结果

样品类型	碳含量 (%)	氢含量 (%)	氮含量 (%)
烟草秸秆	52.63	19.45	1.38
烟草秸秆炭化料	64.78	5.47	0.32
烟草秸秆基活性炭	83.34	0.86	0.13

## 2.6 产品质量指标检测结果

为进一步考察烟草秸秆基活性炭吸附剂的品质,参照 GB 29215—2012《食品安全国家标准 食品添加剂 植物活性炭(木质活性炭)》以及 GB/T13803.2—1999《木质净水用活性炭》,对制备的烟草秸秆基活性炭产品相关质量指标进行测定。从表 7 可以看出,以氢氧化钠为活化剂,以烟草秸秆为原料制备烟草秸秆基活性炭吸附剂符合 GB 29215—2012《食品安全国家标准 食品添加剂 植物活性炭(木质活性炭)》的要求,且相关质量标准也达到 GB/T 13803.2—1999《木质净水用活性炭》一级品要求,具有广泛的应用前景。

表 7 产品质量指标检测结果

检测方法、指标及样品	强度 (%)	表观密度 (g/mL)	水分含量 (%)	pH 值	灰分含量 (%)	氰化物
检测方法	GB/T12496.6—1999	GB/T12496.1—1999	GB/T12496.4—1999	GB/T12496.7—1999	GB/T12496.3—1999	GB/T 12496.14—1999
GB/T13803.2—1999(一级品)	≥85.0	0.45~0.55	≤10.0	5.5~6.5	≤5.0	
GB 29215—2012						通过试验
烟草秸秆基活性炭	90	0.32~0.47	8.1	5.5~6.5	3.4	通过试验

## 2.7 烟草秸秆基活性炭对重金属的静态饱和吸附测试

从表 8 中可以看出,烟草秸秆基活性炭对重金属镍离子( $\text{Ni}^{2+}$ )、锰离子( $\text{Mn}^{2+}$ )、铅离子( $\text{Pb}^{2+}$ )表现出良好的静态吸附能力,并且其对重金属的吸附能力优于市售椰壳活性炭。

表 8 样品的重金属饱和吸附性能

样品名称	$\text{Ni}^{2+}$ 饱和吸附量 (mg/g)	$\text{Mn}^{2+}$ 饱和吸附量 (mg/g)	$\text{Pb}^{2+}$ 饱和吸附量 (mg/g)
烟草秸秆基活性炭	37.83	26.45	44.67
市售椰壳活性炭	27.43	14.38	30.61

## 3 结论

本试验以烟草秸秆为原料,采用氢氧化钠为活化剂,制备烟草秸秆基活性炭吸附剂的最佳制备工艺条件如下:炭化温度 450℃、碱炭比 1:2、活化温度 700℃、活化时间 60 min。该条件下制备的烟草秸秆基活性炭碘吸附值为 1 140.13 mg/g,亚甲基蓝吸附值为 16.2 mL/0.1 g。

扫描电镜结果显示,烟草秸秆基活性炭存在丰富的、大小不一的蜂窝状孔隙结构,以及不规则凹凸和褶皱,这预示其具

有较好的吸附能力。烟草秸秆基活性炭对重金属静态饱和吸附测试结果表明,烟草秸秆基活性炭对重金属  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  及  $\text{Pb}^{2+}$  表现出良好的静态吸附能力,明显优于市售椰壳活性炭。

在前述工艺条件下,以烟草秸秆为原料制备的活性炭吸附剂符合 GB 29215—2012《食品安全国家标准 食品添加剂 植物活性炭(木质活性炭)》的要求,并且相关质量标准也达到 GB/T13803.2—1999《木质净水用活性炭》一级品要求,具有一定的应用价值,该方法为废弃烟草秸秆的综合利用开辟了一条新途径。

## 参考文献:

- [1] 张俊杰,邵敬爱,黄河润,等. 利用污泥制备活性炭及其吸附特性的研究进展[J]. 化工进展,2017,36(10):3876~3886.
- [2] 刘琼,李涛,支娟娟,等. 生物质基活性炭处理重金属废水研究进展[J]. 现代化工,2017(1):18~22.
- [3] 玮达,张晓媛,顾平,等. 吸附法处理水体中放射性碘核素研究进展[J]. 水处理技术,2017(9):6~12.
- [4] 蒋剑春,孙康. 活性炭制备技术及应用研究综述[J]. 林产化

潘传江,钱程. 改性水稻秸秆对 Cd(II) 的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2018,46(13):266-270.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.13.062

# 改性水稻秸秆对 Cd(II) 的吸附性能

潘传江, 钱程

(四川理工学院分析测试中心,四川自贡 643000)

**摘要:**采用琥珀酸溶液活化法制备改性水稻秸秆,利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope,简称 SEM)和傅里叶红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer,简称 FT-IR)对改性前后样品的组成、形貌进行表征,对比了秸秆改性前后的结构和成分变化。采用静态吸附试验,研究初始 pH 值、吸附剂添加量和吸附时间对二价镉 Cd(II) 吸附性能的影响。结果表明,改性后水稻秸秆形貌无明显变化,但组成成分有一定变化,其中羧基数量增加。在一定范围内增大改性水稻秸秆用量、溶液 pH 值和吸附时间有助于提高改性水稻秸秆对 Cd(II) 的吸附量,吸附动力学可用拟二级动力学方程描述,等温吸附模型符合 Langmuir 方程。

**关键词:**琥珀酸;改性水稻秸秆;Cd(II);吸附

**中图分类号:** X703;X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)13-0266-05

近年来,随着采矿和冶金工业的迅速发展,水体的重金属污染问题日益严重<sup>[1-2]</sup>。重金属由于难降解,并可通过食物链富集,严重威胁生物的健康,成为当今世界普遍关注的环境问题之一。目前,常用的重金属废水处理办法包括化学沉淀法、膜分离、反渗透等,这些方法存在能耗高、成本高、二次污染等缺点<sup>[3-5]</sup>。而吸附法具有效率高、反应速度快、稳定性好等优点,受到研究人员的广泛关注<sup>[6-7]</sup>。

秸秆是水稻、小麦、玉米和大豆等一类农作物的废弃物<sup>[8-9]</sup>。由于每年我国产生的秸秆废弃物数量大、难处理,其

中绝大部分被焚烧或闲置,资源化利用不足<sup>[10-11]</sup>,因此实现秸秆的综合利用对环境保护和资源再利用具有重要意义。农作物秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,含有羟基和羧基等活性基团,易与重金属结合<sup>[12-13]</sup>,具有来源广、成本低、易再生利用等优点。研究表明,秸秆对多种重金属具有良好的吸附作用<sup>[14-17]</sup>,具有来源丰富、成本低、易再生利用等优点。因此,将其用于去除重金属离子,既能降低废水处理成本,又能提高秸秆利用价值,是一种可持续又经济的方法。本研究以水稻秸秆为原料,采用琥珀酸对水稻秸秆表面进行改性处理,重点分析改性水稻秸秆对二价镉 Cd(II) 的吸附性能和特点。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料和仪器

试剂:琥珀酸、氯化镉,均为分析纯。

仪器:pH 计(Starter 3C)奥豪斯仪器有限公司;752 型紫外-可见分光光度计,上海奥谱勒仪器有限公司;VEGA3 SBU 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope,简称

收稿日期:2017-10-30

基金项目:国家自然科学基金(编号:11647029),四川省教育厅重点项目(编号:16ZA0249);四川省精细化工重点实验室项目(编号:2016JXY02)。

作者简介:潘传江(1985—),男,四川达州人,硕士,助理实验师,从事环境水质检测与分析研究。E-mail:410286741@qq.com。

通信作者:钱程,硕士,助理实验师,从事环境功能材料与污水处理的研究。E-mail:986579032@qq.com。

学与工业,2017,37(1):1-13.

[5] 王金表,蒋剑春,孙康,等. 医药缓释载体用活性炭研究进展[J]. 化工新型材料,2014(5):4-6.

[6] 黄周满,牛雯婧. 秸秆/污泥制备活性炭及处理生活污水效果[J]. 江苏农业科学,2016,44(5):435-437.

[7] Danish M, Hashim R, Ibrahim M N M. Optimization study for preparation of activated carbon from *Acacia mangium* wood using phosphoric acid[J]. Wood Science and Technology, 2014, 48(5): 1069-1083.

[8] Foo K Y, Hameed B H. Preparation of activated carbon by microwave heating of *langsat (Lansium domesticum)* empty fruit bunch waste[J]. Bioresource Technology, 2012, 116:522-525.

[9] 陈俊英,冯向应,史召霞. 混合活化制备稻壳基活性炭研究[J]. 功能材料,2012,43(23):3278-3281.

[10] Wu Z, Sun Y, Hu L, et al. Preparation of activated carbon from formic acid hydrolysis residue by chemical activation of ZnCl<sub>2</sub>[J].

Advanced Materials Research, 2013, 860/861/862/863:527-533.

[11] 张笛,张华,陆燕勤,等. 氯化锌改性柚皮制备活性炭对亚甲蓝吸附研究[J]. 水处理技术,2014(7):67-70.

[12] 王一丁,张俊. 烟草扶贫持续发力——贵州省烟草专卖局(公司)多措并举促扶贫[J]. 当代贵州,2017(42):42-43.

[13] 吴福芳,沈晓宝,谭兰兰,等. 烟草秸秆的综合利用与展望[J]. 阜阳师范学院学报(自然科学版),2015,32(4):49-55.

[14] 李洪勋. 贵州地貌与烤烟生产[J]. 中国农学通报,2007,23(7):525-528.

[15] 韩非,王瑞. 烟草秸秆生物有机肥产业化绿色发展的现状与策略[J]. 中国烟草学报,2016,22(3):126-132.

[16] 张红漫,郑荣平,陈敬文,等. NREL 法测定木质纤维素原料组分的含量[J]. 分析试验室,2010,29(11):15-18.

[17] ASTM International. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal; ASTM D1762-84; 2013[S/OL]. [2017-11-11]. <https://www.astm.org/Standards/D1762.htm>