

陈 锋,张军蕊,王晓毅,等. 废弃豆渣派生多孔碳对橙黄 G 的吸附性能与机制[J]. 江苏农业科学,2020,48(9):207-212.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.09.039

废弃豆渣派生多孔碳对橙黄 G 的吸附性能与机制

陈 锋¹, 张军蕊¹, 王晓毅², 罗 凯¹, 张燕玲², 马 培¹

(1. 河南工程学院资源与环境学院, 河南郑州 451191; 2. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南郑州 450052)

摘要:以天然生物质废弃物(豆渣)为原材料,以碳酸钾为活化剂,采用一步碳化活化法制备豆渣派生多孔碳(soybean residue-derived porous carbon, SPC)-K。随后通过控制变量法,系统研究吸附剂种类、初始浓度和温度、投加量和时间等因素对 SPC-K 吸附橙黄 G 效果的影响,并通过表征分析探讨相关的吸附机制。结果表明,经碳酸钾活化得到的 SPC-K 对橙黄 G 的吸附性能优于经磷酸处理得到的 SPC-P 和未经处理得到的 SPC; SPC-K 对橙黄 G 的吸附量随着橙黄 G 浓度的增大而增加,温度的升高有利于吸附的进行,25 ℃下 SPC-K 对橙黄 G 的吸附量最高可达 1 606 mg/g; 吸附率随着 SPC-K 投加量的增加而增大,吸附的最优 pH 值为 3,吸附 2 h 后基本可以达到吸附平衡。利用扫描电镜(SEM)、比表面积(BET)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)对 SPC-K 吸附橙黄 G 前后的形貌结构进行表征,结果证实,SPC-K 为具有片状结构的无定型多孔碳,比表面积为 1 247.3 m²/g,孔体积为 0.75 cm³/g,且表面含有羟基和羧基等含氧官能团,并提出 SPC-K 对橙黄 G 的主要吸附包括孔隙吸附和含氧官能团的化学吸附。

关键词:橙黄 G; 废水处理; 活化剂; 豆渣派生多孔碳; 孔隙吸附; 化学吸附

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)09-0207-06

地球表面的水资源极为丰富,但能被人们直接利用的淡水却只占全球水储量的 0.3%。随着社会的不断发展,水资源受到了不同程度的污染,其中纺织、印刷、冶金、制药等行业产生的印染废水情况严重。印染废水一般色度较深,有机污染物含量高,碱性强,毒性大,结构稳定,不易去除。为了解决我国水质污染严重的问题,对印染废水进行降解和处理将具有十分重要的意义^[1]。目前,常用的印染废水处理技术主要有 Fenton 法、生物法、光催化降解法和吸附法等。其中,吸附法的处理效果好,操作简单,成本低廉,且吸附剂可以重复利用^[2],因此,近年来利用吸附法处理印染废水的研究逐渐受到国内外科研者的关注。

吸附法的关键在于吸附剂的选择。生物质碳是指生物质在缺氧或无氧的条件下,经高温裂解后得到的一种固态产物,其结构稳定,孔隙发达,比表

面积大,表面含有很多活性基团,且制取原料来源广泛,已被广泛的应用于空气净化、废水处理、重金属吸附和土壤修复等方面^[3-4]。例如,苏日嘎等以废弃向日葵秸秆为原料,采用机械混合法制备了多元稀土/生物质炭复合材料,并利用该材料对印染废水中的亚甲基蓝进行吸附去除,去除率可达 77.65%^[5];李力等以玉米秸秆为原材料,分别在 350 ℃ 和 700 ℃ 的热解温度下制备了生物炭 BC350 和 BC700,并采用它们对重金属离子镉[Cd(II)]进行吸附,吸附率接近 100%^[6]。

因此,本试验以废弃豆渣为原料,利用不同种类活化剂,采用一步碳化活化法制备豆渣派生多孔碳(soybean residue-derived porous carbon, SPC),并首次将其应用于橙黄 G 废水的处理。系统研究不同活化剂种类、橙黄 G 浓度和温度、吸附剂投加量和时间等因素对 SPC 吸附橙黄 G 的影响,并对吸附橙黄 G 前后 SPC 的结构形貌等进行表征分析,以探讨 SPC 对橙黄 G 的吸附机制。

1 材料与试验方法

1.1 试验药品和仪器

药品:豆渣、碳酸钾、无水乙醇、盐酸、氢氧化钠、磷酸、橙黄 G 等,所有试剂均为分析纯,试验用水均为高纯水。

收稿日期:2019-04-25

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(编号:41401549);2019 年度河南省青年人才托举工程项目(编号:2019HYTP012);河南省高等学校重点科研项目(编号:19A610004);河南工程学院博士基金(编号:D2017011)。

作者简介:陈 锋(1987—),男,河南郑州人,博士,讲师,主要从事新型碳材料的制备及在储能和废水处理领域的应用研究。E-mail: chenfenfeng871588@163.com。

仪器:烘箱、电子天平、循环水式多用真空泵、KTF-1700 管式气氛炉、恒温振荡培养箱、pH 测定仪、多点磁力搅拌器、紫外可见分光光度计、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、比表面积及孔隙度分析仪、傅立叶变换红外光谱仪等。

1.2 豆渣派生多孔碳的制备

将取自餐厅的新鲜豆渣用蒸馏水反复冲洗 5 次,过滤后放入 105 ℃ 的烘箱内烘干,然后用粉碎机粉碎,过 100 目标准筛后备用。分别称取 20 g 的干豆渣放入标号为 1、2、3 的烧杯中,依次加入 100 mL 1 mol/L 的去离子水、磷酸溶液、碳酸钾溶液,浸泡 5 h 后抽滤洗涤至中性,放入 105 ℃ 烘箱内烘干。将上述处理过的豆渣分批放入镍坩埚中,置于氮气气氛保护的管式气氛炉内,以 5 ℃/min 的速度升温至 700 ℃ 保温 1 h,降温后的碳化样品用一定量的稀盐酸溶液洗涤,再用蒸馏水反复抽滤洗涤至中性,在 120 ℃ 下烘干,即得到 3 种不同的碳样品。将用清水处理得到的碳样品命名为豆渣派生多孔碳(soybean residue-derived porous carbon,SPC),将用磷酸和碳酸钾处理得到的碳样品分别命名为 SPC-P 和 SPC-K。

1.3 材料的表征分析

SPC-K 吸附橙黄 G 前后的形貌和元素含量使用德国 ZEISS 公司的 SIGMA 50 型扫描电子显微镜(SEM)进行分析;比表面积、孔体积以及孔径分布采用美国 Quanta chrome 公司的 ASIQM 0010-4 型比表面积及孔隙度分析仪进行分析;使用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)表征材料的物相结构;官能团类型测定使用美国 Thermo Fisher 公司的 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪。

1.4 静态吸附试验

1.4.1 不同吸附剂种类的影响 分别称取 10 mg SPC、SPC-P、SPC-K,放入装有 50 mL 橙黄 G 溶液(300 mg/L)的 100 mL 锥形瓶中,在 25 ℃ 下以 120 r/min 的振荡速率振荡 12 h 后,取出锥形瓶,对吸附后的溶液进行过滤,然后采用紫外分光光度法测定吸附前后的橙黄 G 浓度,计算其相对应的吸附率和吸附量,所用公式为

$$\eta = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100\%; \quad (1)$$

$$Q = \frac{V(C_0 - C_i)}{m}。 \quad (2)$$

式中: C_0 表示橙黄 G 初始浓度,mg/L; C_i 表示吸附后橙黄 G 浓度,mg/L; η 表示吸附率,%; V 表示橙黄 G 溶液的体积,L; m 表示吸附剂质量,g; Q 表示吸附量,mg/g。

1.4.2 初始浓度和温度的影响 称取若干份质量为 10 mg 的 SPC-K 放入锥形瓶中,加入 50 mL 浓度依次为 10、20、40、45、50、70、80、100、300、500 mg/L 的橙黄 G 溶液。然后将锥形瓶置于恒温振荡箱中,分别在 25、35、45 ℃ 条件下,以 120 r/min 的振荡速率振荡吸附 12 h,吸附后测定橙黄 G 浓度并计算相应的吸附量。

1.4.3 吸附剂投加量的影响 向 5 个锥形瓶中依次加入 50 mL 浓度为 90 mg/L 的橙黄 G 溶液,然后分别加入质量为 1、2、5、7、9 mg 的 SPC-K,在室温下以 120 r/min 的振荡速率振荡吸附 12 h,吸附后测定橙黄 G 浓度,并计算不同 SPC-K 投加量下橙黄 G 的吸附率和吸附量。

1.4.4 吸附时间的影响 称取若干份质量为 9 mg 的 SPC-K 放入锥形瓶中,并加入 50 mL 浓度为 90 mg/L 的橙黄 G 溶液,在室温下,以 120 r/min 的振荡速率分别振荡吸附 3、5、10、15、30、60、90、120、240、480、1 440 min。在不同的时间下取出相应的锥形瓶,测定橙黄 G 浓度,并计算相应的吸附率和吸附量。

1.4.5 初始 pH 值的影响 称取 5 份质量为 9 mg 的 SPC-K 放入锥形瓶中,依次加入 50 mL 橙黄 G 溶液(300 mg/L),并调节 pH 值分别为 3、4、7、8、10,然后将锥形瓶放入恒温振荡箱中,在室温下,以 120 r/min 的振荡速率振荡吸附 12 h,吸附后测定橙黄 G 浓度,并计算不同 pH 值下相应的吸附率。

2 结果与讨论

2.1 吸附性能的研究

2.1.1 不同吸附剂对橙黄 G 吸附率的影响 由图 1 可知,SPC、SPC-P、SPC-K 对橙黄 G 的吸附率分别为 74.20%、73.50%、91.70%。3 种碳样品中 SPC-K 对橙黄 G 的吸附率最高,因此,选用 SPC-K 作为后续试验中的吸附剂。

2.1.2 初始浓度和温度对橙黄 G 吸附效果的影响 由图 2 可知,在相同的温度下,随着橙黄 G 初始浓度的不断增大,SPC-K 对橙黄 G 的吸附量不断增大。主要原因是在 SPC-K 的投加量和其他试验条件都相同的情况下,橙黄 G 浓度较小时,SPC-K

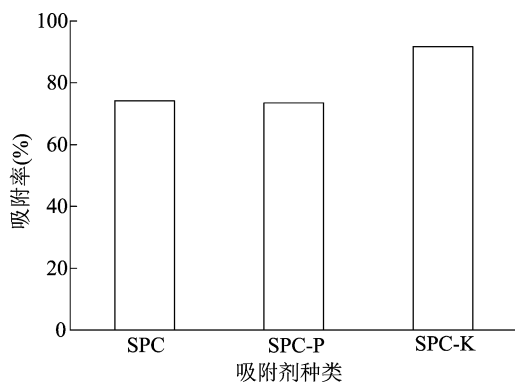


图1 不同吸附剂对橙黄 G 吸附率的影响

有足够的活性吸附位点吸附橙黄 G, 此时吸附量较小; 而随着溶液中橙黄 G 浓度的不断增大, 为橙黄 G 克服水相和固相之间的传质阻力提供的驱动力增大; 此外, 橙黄 G 初始浓度的增加也增强了 SPC - K 与橙黄 G 之间的相互作用, 从而导致 SPC - K 对橙黄 G 的吸附量随之升高。

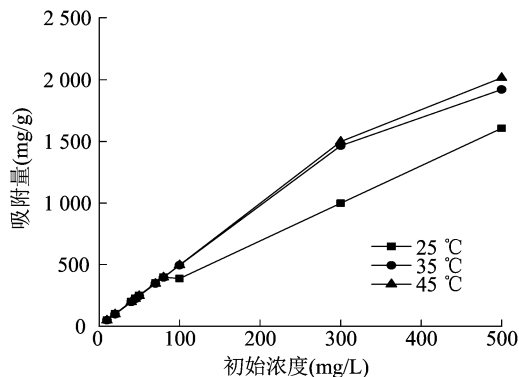


图2 初始浓度和温度对橙黄 G 吸附效果的影响

不同温度对 SPC - K 吸附橙黄 G 的效果影响较大, 在初始浓度相同的条件下, 升高温度可以促进 SPC - K 对橙黄 G 的吸附。橙黄 G 初始浓度为 500 mg/L 时, 25、35、45℃ 下 SPC - K 对橙黄 G 的吸附量分别高达 1 606、1 921、2 016 mg/g。可能的原因是温度的升高使得 SPC - K 表面可利用的活性位点增多或者使橙黄 G 的扩散速率增高。此外, 有研究者也认为, 温度的升高会减小溶液的黏性, 增强吸收质的扩散速率, 从而使吸附量增加^[7]。

2.1.3 SPC - K 投加量对橙黄 G 吸附效果的影响

由图 3 可知, 在加入 SPC - K 的质量为 1、2、5、7、9 mg 时, 橙黄 G 的吸附率分别为 56.63%、64.47%、79.97%、86.80%、93.60%。随着投加量的增多, SPC - K 表面的活性吸附位点增多, 吸附率随之增大。吸附量随着与 SPC - K 投加量的增加而减少, 当投加量为 1 mg 时, 吸附量可达 2 500 mg/g

以上; 当投加量为 7、9 mg 时, 吸附量均在 500 mg/g 左右, 此时吸附量曲线逐渐趋于平缓。这是由于当橙黄 G 浓度一定时, 随着 SPC - K 投加量的增加, 单位质量吸附剂的吸附量随之减少。这可能是因为当初始浓度一定时, 在吸附量达到平稳后, 投加量的增多只会造成成本的增加^[8]。

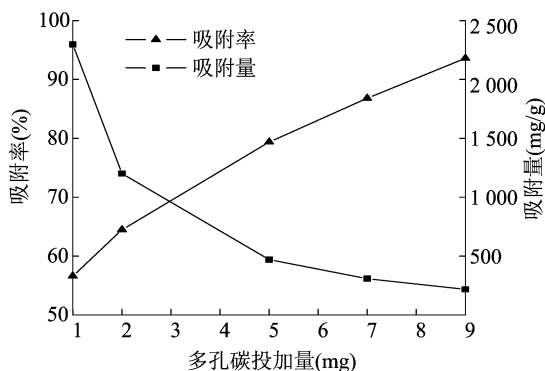


图3 SPC-K 投加量对橙黄 G 吸附效果的影响

2.1.4 吸附时间对橙黄 G 吸附效果的影响 由图 4 可知, 吸附时间对 SPC - K 吸附水中橙黄 G 的影响十分明显, 随着吸附时间的延长, SPC - K 的吸附率和吸附量都在不断增大。在吸附时间达到 2 h 之后, SPC - K 的吸附率稳定在 95% 左右, 吸附量稳定在 480 mg/g 左右, 当吸附时间为 8 h 时, SPC - K 对橙黄 G 的吸附量可达 486.8 mg/g。吸附时间短时, 溶液中的橙黄 G 去除得相对少; 随着吸附时间的延长, 溶液中橙黄 G 的被吸附量增多, 当吸附时间延长到某一时刻时, SPC - K 的活性吸附位点完全被橙黄 G 所占据, 吸附达到动态平衡, 此时废水中橙黄 G 的浓度不再变化。由以上分析可知, SPC - K 对橙黄 G 的吸附在 2 h 内基本可以达到平衡。

2.1.5 不同 pH 值对橙黄 G 吸附效果的影响 由图 5 可知, 在酸性条件下, 随着 pH 值的增大, SPC - K 对橙黄 G 的吸附率逐渐降低; pH 值为 3 时, 吸附率达到了最大值, 为 91.9%。在碱性条件下, SPC - K 对橙黄 G 的吸附率略微升高; pH 值等于 8 时, SPC - K 吸附橙黄 G 的效率只有 84%。主要是由于在碱性条件下, 溶液中 OH⁻ 含量较高, 使得 SPC - K 吸附橙黄 G 的能力受阻, 即 OH⁻ 和橙黄 G 同时竞争 SPC - K 表面的吸附位点, 从而降低了 SPC - K 的吸附能力^[9]。由此可知, SPC - K 吸附橙黄 G 的最佳 pH 值为 3。

2.2 吸附机制的研究

2.2.1 吸附前后扫描电镜分析 利用扫描电镜 (SEM) 对 SPC - K 吸附橙黄 G 前后的形貌和元素含

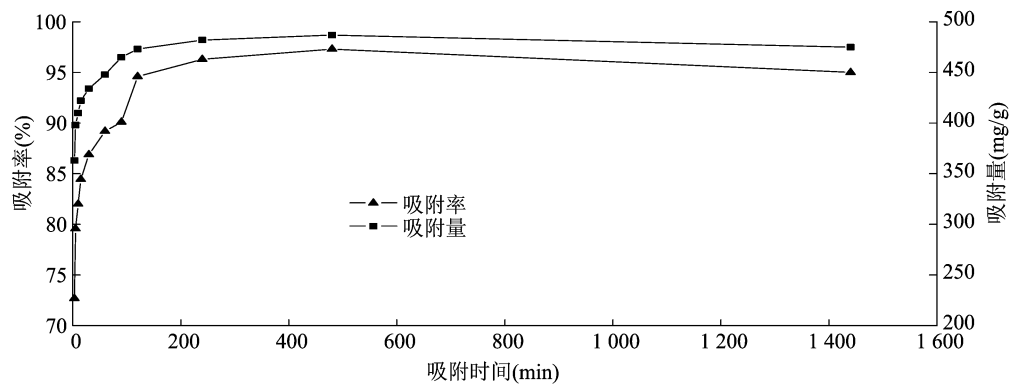


图4 吸附时间对橙黄 G 吸附效果的影响

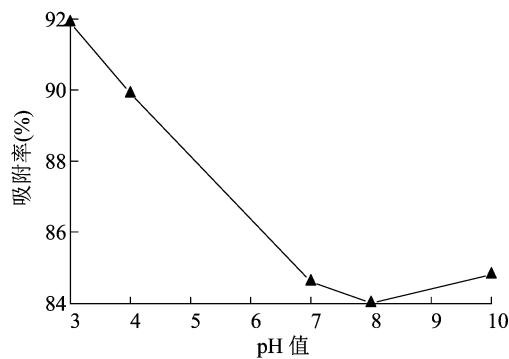


图5 不同 pH 值对橙黄 G 吸附效果的影响

量进行表征,结果如图 6 所示,可以看出,吸附橙黄 G 之前,所制备的 SPC - K 为片状结构,尺寸大约为

几微米,表面存在着一些蜂窝状的孔隙(图 6 - a),这可能是由碳酸钾活化作用造成的。能谱仪(EDS)检测结果表明,SPC - K 中含有碳、氧、硫元素(图 6 - b)。从图 6 - c 可知,SPC - K 吸附橙黄 G 之后的形貌未发生明显的变化,仍为片状结构。而 EDS 检测结果表明,吸附橙黄 G 后,SPC - K 中的氧、硫元素的含量增多,且出现了微量的钠元素,证实了 SPC - K 确实对橙黄 G 进行了吸附,这是由于橙黄 G 的分子结构式中含有氧、硫和钠元素^[10]。

2.2.2 比表面积和孔径分布分析 为了进一步描述 SPC - K 的微观孔隙结构,笔者测试了 SPC - K 的氮气吸脱附等温线,结果如图 7 - a 所示,可以看

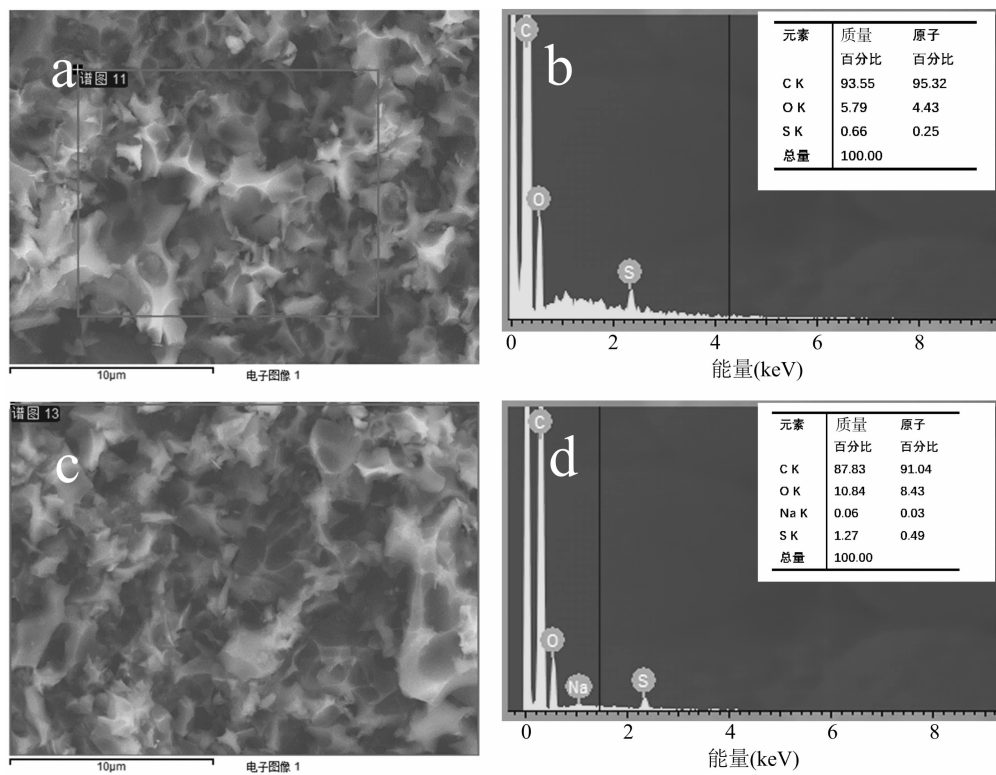


图6 SPC-K 吸附前(a、b)和吸附后(c、d)的扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)图

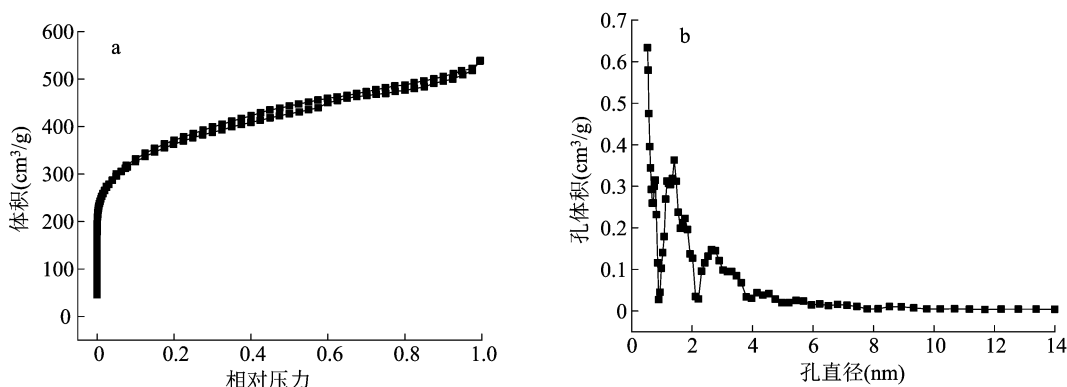


图7 SPC-K 的氮气吸附脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

出,SPC-K 为典型的 IV 型吸附-脱附等温线,在相对压力 (P/P_0) < 0.1 时,曲线接近于直线上升趋势,随着相对压力的增加,在 P/P_0 大于 0.4 时,出现了一个不太明显的介孔滞后环,这表明 SPC-K 样品是典型的微介孔结构碳。由比表面积 (BET) 方法计算得出,SPC-K 的比表面积为 $1\,247.3\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积达到 $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 。运用密度泛函理论 (DFT) 拟合出 SPC-K 的孔径分布曲线,结果如图 7-b 所示,可以看出,SPC-K 大部分的孔隙直径为 $0\sim 5\text{ nm}$,再次表明 SPC-K 为微介孔碳^[11-13]。其原因可能是在碳化活化的过程中,碳酸钾经过一系列反

应后,生成了气体 CO_2 和具有较强挥发性的金属钾,在一定程度上增加了 SPC-K 的比表面积和孔隙率^[14]。

2.2.3 吸附前后 X 射线衍射图对比 由图 8 可知,在吸附橙黄 G 之前,SPC-K 在角度 2θ 为 $25\sim 30^\circ$ 和 $40\sim 45^\circ$ 之间出现了 2 个峰,分别对应着石墨的 (002) 和 (100) 晶面衍射峰,这 2 个衍射峰宽度较宽,强度较弱,表明 SPC-K 为无定型碳结构。当 SPC-K 吸附橙黄 G 之后,各衍射峰的位置和强度基本不变,这说明吸附橙黄 G 后 SPC-K 的无定型碳结构基本保持不变^[15]。

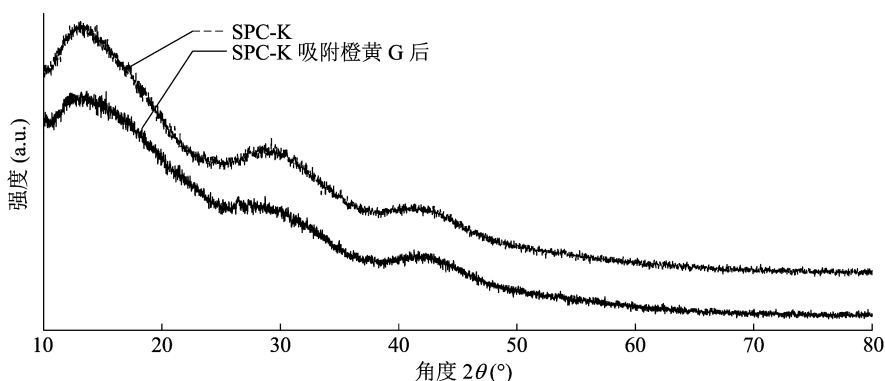


图8 SPC-K 吸附橙黄 G 前后的 X 射线衍射图

2.2.4 吸附前后红外光谱对比 从图 9 可以看出, $\text{C}=\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰从 $1\,068\text{ cm}^{-1}$ 移动到 $1\,095\text{ cm}^{-1}$, $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰从 $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 推移到 $3\,445\text{ cm}^{-1}$ 。 $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{COOH}$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰从 $1\,626\text{ cm}^{-1}$ 移动到 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 。通过以上分析可知,SPC-K 表面的羟基、羧基等含氧官能团对橙黄 G 产生了化学吸附。因此,结合上文的 SEM、BET、XRD、红外光谱 (FTIR) 分析,笔者推测 SPC-K 对橙黄 G 的吸附主要有孔隙的吸附及含氧官能团的化学吸附。

3 结论

本研究以废弃豆渣为原材料,以碳酸钾为活化剂,采用一步碳化活化法制备了豆渣派生多孔碳 (soybean residue-derived porous carbon, SPC)-K, 并首次将其应用于橙黄 G 废水的处理,得出如下结论:

(1) 经碳酸钾活化得到的 SPC-K 对橙黄 G 的吸附性能优于经磷酸处理得到的 SPC-P 和未经处理得到的 SPC。

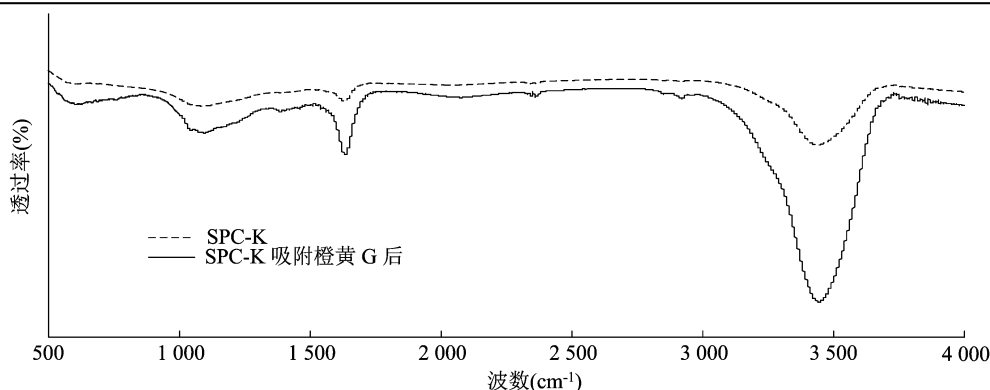


图9 SPC-K 吸附前后的红外光谱图

(2) SPC-K 对橙黄 G 的吸附量随着橙黄 G 浓度的增大而增加,升高温度对吸附过程有利,25 ℃ 下 SPC-K 对橙黄 G 的吸附量高达 1 606 mg/g; SPC-K 对橙黄 G 的吸附率随着投加量的增加而增大,吸附的最佳 pH 值为 3,吸附 2 h 后基本可以达到吸附平衡。

(3) SEM、BET、XRD、FTIR 分析证实,SPC-K 为具有片状结构的无定型多孔碳,比表面积为 1 247.3 m²/g,孔体积为 0.75 cm³/g,且表面含有羟基和羧基等含氧官能团。

(4) SPC-K 对橙黄 G 的吸附主要有孔隙的吸附及含氧官能团的化学吸附。

参考文献:

- [1] 戴莹. MBR 处理印染废水过程中 EPS 的变化规律及其控制方法[D]. 南京:南京师范大学,2013:2-18.
- [2] 陈晓燕,何秉宇,张雯. 印染废水处理研究进展[J]. 纺织导报,2018,3:60-62.
- [3] Shrestha G, Traina S J, Swanston C W. Black carbon's properties and role in the environment: a comprehensive review[J]. Sustainability, 2010, 2(1): 294-320.
- [4] 何绪生,耿增超,余雕,等. 生物炭生产与农用的意义及国内外动态[J]. 农业工程学报,2011,27(2):1-7.
- [5] 苏日嘎,陈丽萍. 响应曲面法优化生物炭复合材料处理亚甲基蓝废水的研究[J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2017, 46(1): 64-71.
- [6] 李力,陆宇超,刘娅,等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报,2012,31(11):2277-2283.
- [7] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2): 473-482.
- [8] 史良于,韦安磊,薛科社,等. 尿素改性生物炭吸附水中氨氮研究[J]. 环境污染与防治,2017,39(10):1077-1081.
- [9] 张群,张平究,杜永固,等. 不同水分培养下添加生物炭湿地土壤 pH 的变化特征[J]. 安徽农业科学,2018,46(11):109-111.
- [10] 吴强,蔡天明,陈立伟. HNO₃ 改性活性炭对染料橙黄 G 的吸附研究[J]. 环境工程,2016,34(2):38-42.
- [11] 周烈兴,钱天才,王绍华. 活性炭掺杂氧化锌对苯的吸附等温线测定及甲苯的吸附等温线预测[J]. 功能材料,2010,41(8):1473-1476.
- [12] 曾会会,仪桂云,邢宝林,等. SiO₂/还原氧化石墨烯复合材料的简易制备及对罗丹明 B 的吸附[J]. 化工进展,2018,37(3):1084-1091.
- [13] Chen Y, Wang H, Ji S, et al. Harvesting a 3D N-doped carbon network from waste bean dregs by ionothermal carbonization as an electrocatalyst for an oxygen reduction reaction[J]. Materials, 2017, 10(12):1366.
- [14] 黄一君. 豆渣基多孔炭材料的制备及其在水处理中的应用[D]. 兰州:西北师范大学,2015:20-23.
- [15] 刘伟,杨琦,李博,等. 磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究[J]. 环境科学,2015,36(2):537-544.