

农业秸秆制备活性炭及其性能研究

林琳¹, 王英刚^{1*}, 刘哲哲², 刘贺永¹, 杜盼¹

(1. 沈阳大学生物与环境工程学院, 辽宁沈阳 110044; 2. 沈阳环境科学研究院, 辽宁沈阳 110044)

摘要 [目的] 研究农业秸秆活性炭的最佳制备工艺及吸附性能。[方法] 以秸秆为原料, 在不同的操作条件下制备活性炭产品, 并测定相应的活性炭产率及亚甲基蓝吸附值, 分析研究了化学活化法制备秸秆活性炭工艺过程中的活化温度、活化时间、固液比、炭化时间等因素对活性炭的产率、亚甲基蓝吸附值的影响。[结果] 用化学法制备秸秆活性炭的较佳工艺参数: 以 KOH/ZnCl₂ 为活化剂, ZnCl₂ 浓度为 5 mol/L, KOH 浓度为 5 mol/L, KOH: ZnCl₂ 为 1: 1, 活化时间为 1 h, 固液比为 1 g/4 ml, 活化温度为 20 °C, 热解温度为 550 °C, 90 °C 为洗涤最佳温度。脱色率和亚甲基蓝吸附值均随活性炭投加时间的延长而增加。[结论] 秸秆活性炭制备工艺经济、可行, 具有广阔的应用前景。

关键词 秸秆; 活性炭; 吸附性能

中图分类号 S216.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)05-02179-02

Preparation and Performance Study of the Activated Carbon by Agricultural Straw

LIN Lin et al (Faculty of Biological and Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang, Liaoning 110044)

Abstract [Objective] The research aimed to study the best preparation technique and adsorption performance of activated carbon by agricultural straw. [Method] Agricultural straw as raw material, activated carbon was prepared at different operation conditions. Corresponding productivity of the activated carbon and adsorption value of the methylene blue were measured. Influences of the activation temperature, activation time, solid-liquid ratio, carbonization time on productivity of the activated carbon and adsorption value of the methylene blue were analyzed. [Result] The best preparation parameters of activated carbon by straw were as below: KOH/ZnCl₂ as activator, 5 mol/L of ZnCl₂, 5 mol/L of KOH, KOH: ZnCl₂ = 1: 1, activation time of 1 h, solid-liquid ratio of 1g/4 ml, activation temperature of 20 °C, pyrolysis temperature of 550 °C, 90 °C of washing temperature. Both decolorization ratio and adsorption value of the methylene blue increased as dosing time of the activated carbon prolonging. [Conclusion] Preparation technique of the activated carbon by straw was economic and feasible, and it had wide application prospect.

Key words Straw; Activated carbon; Adsorption performance

随着我国人民生活水平的不断提高,随之产生的各种环境问题也不断尖锐起来。很多流域突发性污染事故的发生不但有其意外性,也有人们长期忽视而导致大量污染物排入水体的原因。特别是对向水体中排放酚类、重金属的污水和向大气中排放硫化物、氮氧化物等都有非常严格的排放标准,因此要求对这些废水废气在排放前进行预处理。吸附法作为一种常用的处理方法被广泛加以利用。在众多的吸附剂中,活性炭是一种不错的选择^[1-2]。一般认为,活性炭对碘、亚甲基蓝、四氯化碳的吸附值能代表活性炭用于反应水处理时的吸附性能^[3]。活性炭具有物理吸附和化学吸附的双重特性,可以有选择地吸附气相、液相中的各种物质,以达到消毒除臭、脱色精制和去污提纯等目的。我国是一个农业大国,农作物秸秆资源十分丰富,其中玉米秸秆产量占各类秸秆总产量的1/3左右^[4]。据统计,1999年我国各种秸秆总产量约6.4亿t^[5-6]。秸秆类生物质除了用于返田以外,还有大量的剩余^[7]。近年来,农作物秸秆焚烧现象日益严重,对环境构成极大的危害^[8]。利用玉米秸秆制备活性炭,不但可以解决大量玉米秸秆综合利用问题,而且可以变废为宝,提高资源利用率^[9]。活性炭具有发达的孔隙结构、大的比表面积和较好的吸附能力^[10]。随着人们对环保问题的日益重视,各行业对活性炭的需求逐年增加^[11]。笔者以秸秆为原料,以亚甲基蓝溶液吸附值和活性炭产率为衡量指标,首先是筛选出活化剂;并进一步通过改变活化剂固液比、活化时

间、活化温度、热解时间等影响因素,探索高效活化剂,完善化学活化法的制备工艺参数。此外,笔者还探讨了制得的秸秆活性炭的吸附性能,为其大规模应用推广提供了经济上合理、技术上切实可行的参考依据,同时也为秸秆的资源化利用多元化探索出了一条新途径,在一定程度上促成解决农业固体废弃物的出路问题,从而实现固体废物的持续利用,对环境的可持续改善具有重要意义。

1 材料和方法

1.1 材料 玉米秸秆。仪器:多参数电化学分析仪(DR 5000型);电子天平(AUY220型);恒温振荡器(CHA-S型);温度控制器(KSW-4D-11型);电热恒温水浴锅(DK-S24型);数控超声波清洗器(KQ-250DB型)。试剂:37% HCl 溶液;98% H₂SO₄ 溶液;亚甲基蓝(AR);KOH(AR);NaOH(AR);磷酸(AR);ZnCl₂(CP)。

1.2 试验方法 在玉米秸秆中添加无机盐等活性剂(如 H₂SO₄、ZnCl₂、H₃PO₄ 等)浸渍活化处理,在一定温度下炭化,再经活化即可获得活性炭。因其制备过程中炭化时间、活化温度、活化时间、活化剂浓度等因素不同,可得到不同孔径范围比例的活性炭。将玉米秸秆研碎后放在烘箱干燥器里烘干(105 °C, 24 h),称取 1 g 秸秆并加入一定量的活化剂,盛于舟形坩埚置于高温管式电阻炉中,控制加热速率为 20 °C/min,热解温度为 450 ~ 700 °C,热解时间为 0.5 ~ 2.0 h。试验过程中通 N₂ 保护,控制 N₂ 流量为 0.1 m³/h。产品用 3 mol/L HCl 清洗,再用 70 °C 蒸馏水洗至 pH = 6 ~ 7 为止,而后用超声波清洗器清洗(50 W, 10 min),放置烘干箱中在 120 °C 下烘干约 5 h,再进行研磨,过 200 目筛,得到活性炭粉末

作者简介 林琳(1989-),女,辽宁鞍山人,硕士研究生,研究方向:污水处理, E-mail: 810612909@qq.com。* 通讯作者,教授,博士,从事污水处理研究, E-mail: wyg0814@163.com。

收稿日期 2013-01-18

样品。

2 结果和分析

2.1 活化温度的影响 将玉米秸秆研碎后放在烘箱干燥器里活化1 h, ZnCl_2 5 mol/L, KOH 5 mol/L, ZnCl_2 : KOH = 1:1, 吸附30 min, 活化温度的影响见图1。如图1所示, 温度对活化产物的性能影响较大, 最佳活化温度为20℃。

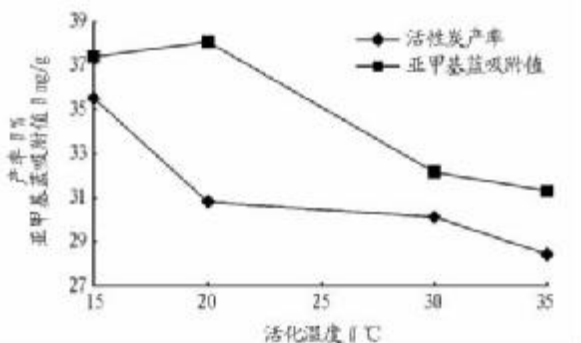


图1 活化温度的影响

2.2 活化时间的影响 在固液比为1 g/4 ml, 活化温度20℃, ZnCl_2 5 mol/L, KOH 5 mol/L, ZnCl_2 : KOH = 1:1, 吸附30 min的条件下, 考察活化时间对活性炭性能的影响(图2)。由图2可知, 1 h为最佳活化时间。

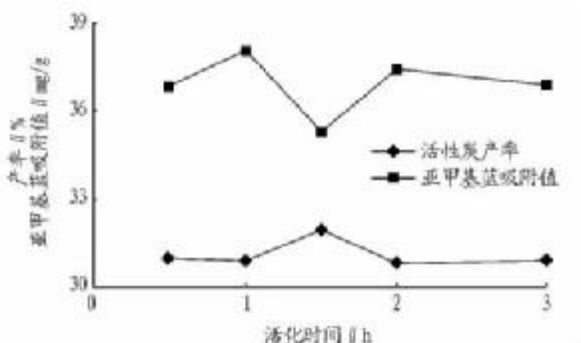


图2 活化时间的影响

2.3 固液比的影响 在活化温度20℃, 活化时间1 h, ZnCl_2 5 mol/L, KOH 5 mol/L, ZnCl_2 : KOH = 3:1, 吸附30 min的条件下, 考察固液比对活性炭性能的影响(图3)。如图3所示, 选择固液比1 g/4 ml为最佳固液比。

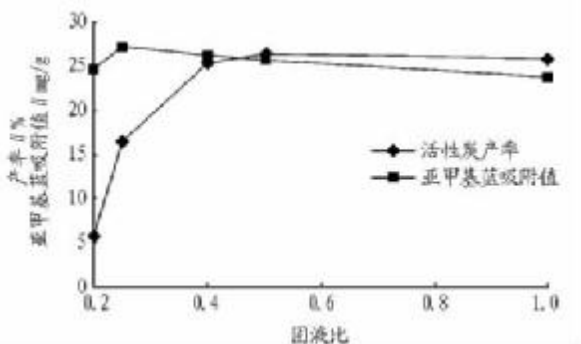


图3 固液比的影响

2.4 活化剂复配比的影响 在固液比为1 g/4 ml, 活化温度20℃, 活化时间1 h, ZnCl_2 5 mol/L, KOH 5 mol/L, 吸附30 min的条件下, 考察活化剂复比对活性炭性能的影响(图

4)。如图4所示, $\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 = 1:1$ 为最佳复配比。

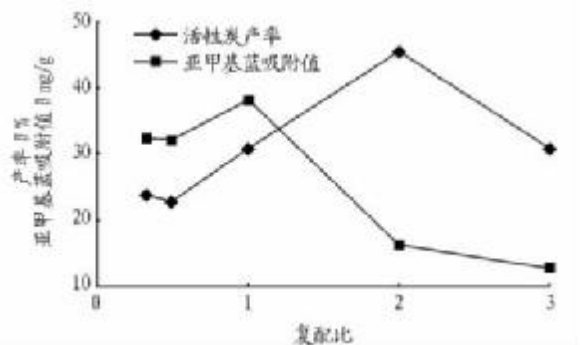


图4 复配比的影响

2.5 热解温度的影响 活化剂的浓度和热解时间以及固液比保持不变, 即在固液比为1 g/4 ml, 活化温度20℃, 活化时间1 h, ZnCl_2 5 mol/L, KOH 5 mol/L, ZnCl_2 : KOH = 1:1条件下, 考察热解温度对吸附剂性能的影响(图5)。如图5所示, 最佳热解温度为550℃。

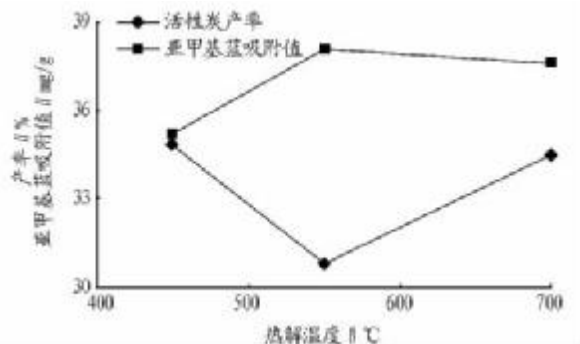


图5 热解温度的影响

2.6 洗涤温度的影响 在固/液为1 g/4 ml, 活化温度20℃, 活化时间1 h, ZnCl_2 5 mol/L, KOH 5 mol/L, ZnCl_2 : KOH为1:1, 热解温度为550℃, 考察洗涤温度对活性炭性能的影响(图6)。如图6所示, 90℃洗涤温度最佳。

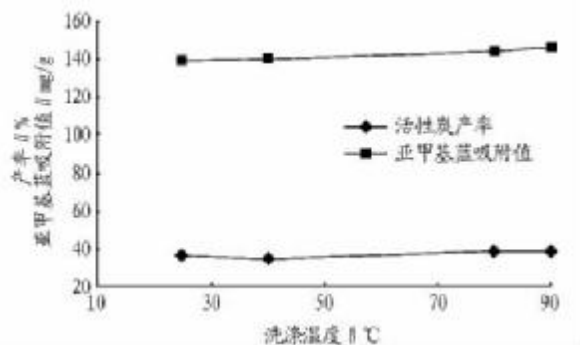


图6 洗涤温度的影响

2.7 应用性能的研究 为了验证活性炭作为一种吸附剂具有良好的吸附性能, 且具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积, 可以通过采用不同孔隙结构的活性炭来吸附化学物质, 以考察实际工程应用的可行性及其应用效果。采用静态吸附试验研究不同投加量、不同投加时间时秸秆活性炭的吸附性能。结果表明, 处理有机废水, 活性炭是很好的吸附材料。

(下转第2210页)

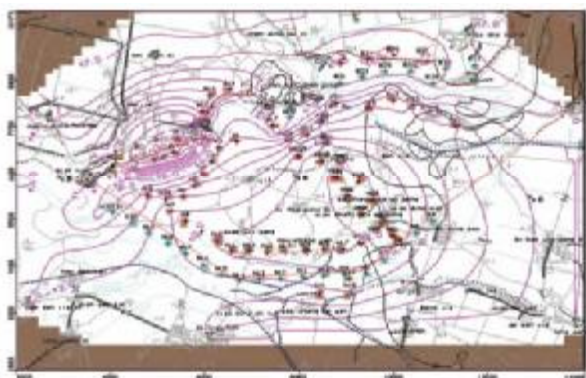


图3 布井后 2016 年 10 月 31 日地下等水位线

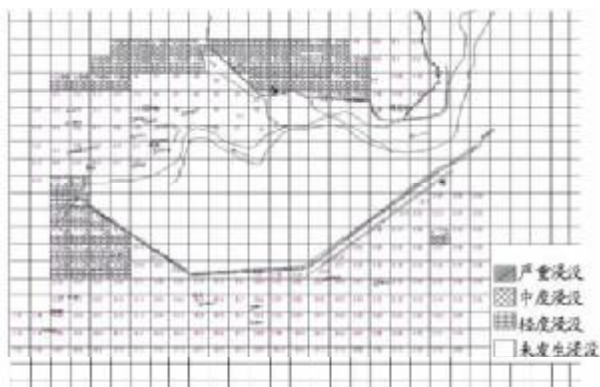


图4 蓄水 46.5 m 时布井后浸没程度评价结果

下水位变化情况并进行浸没程度评价。布井后 2016 年 10 月 31 日地下等水位线见图 3,浸没程度见图 4。由评价结果可知,水库周围地区大部分未发生浸没现象,浸没基本上得到有效控制。

6 结论

(1)该研究通过选取浸没程度评价指标,确定各指标标准值,建立全面、系统的评价指标体系,为浸没程度的评价开辟了新的思路。

(2)石佛寺水库蓄水至 46.5 m 时,采用布井抽水不仅可以解决水库周边地区产生浸没环境地质问题,而且抽上来的地下水为沈北新区提供城市用水,对于当地居民生活生产、沈阳经济的发展有着积极的作用。

参考文献

[1] 张子贤,袁德明,李瑞森,等.承压水漏斗地区地下水水位时空分布预报的 BP 网络模型[J].水利学报,2007,38(7):838-844.

[2] 王新民,崔巍.变权组合预测模型在地下水水位预测中的应用[J].吉林大学学报:地球科学版,2009,39(6):1101-1105.

[3] 阮本清,许凤冉,蒋任飞.基于球状模型参数的地下水水位空间变异特性及其演化规律分析[J].水利学报,2008,39(5):573-578.

[4] 郑新,张丙先,邓争荣,等.丹江口水库浸没区判别方法及浸没程度评价[J].人民长江,2011,42(7):19-23.

[5] 朱杰,王汇明.二维渗流有限元法在潮州水库浸没分析中的应用[J].四川地质学报,2006,26(2):121-124.

[6] 朱建业.国家标准《水利水电工程地质勘察规范》的特色与主要内容简介[J].水利技术监督,2000,8(2):28-31.

[7] 丁飞,何霖,张奇林,等.Visual MODFLOW 在平原型水库水环境数值模拟中的应用[J].水资源与水工程学报,2008,19(2):81-84.

(上接第 2180 页)

图 7 为不同投加时间时活性炭的吸附作用。由图 7 可知,脱色率和吸附值均随活性炭投加时间的延长而增加。

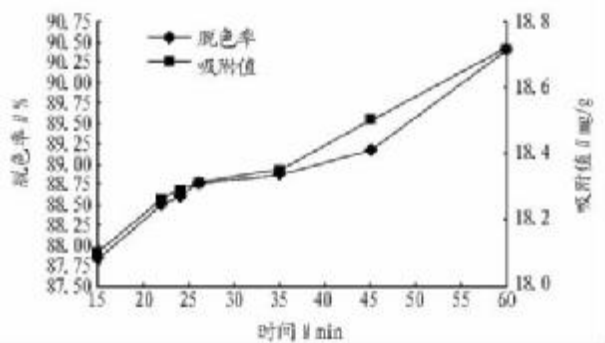


图7 投加时间的影响

3 结语

该试验以秸秆活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附值为衡量标准,筛选出制备农业秸秆活性炭的最佳工艺条件:以 $ZnCl_2 + KOH$ 为活化剂,活化温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$,活化剂浓度 $ZnCl_2$ 5 mol/L , KOH 5 mol/L , $KOH:ZnCl_2$ 为 $1:1$,活化时间 1 h ,固液比为 $1\text{ g}/4\text{ ml}$,热解温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$,洗涤温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 。在国家政策的引导下,近几年来对固体废弃物的研究越来越重视。同时,随着废水与废气处理法规要求日渐严格,越来越多的

环境污染控制流程中应用活性炭吸附工艺,这些工艺对活性炭需求量逐渐增大。利用农业秸秆制备活性炭产品性能满足国家有关规定和要求,且制备工艺经济、可行,具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] ZI P J, CHEN C, DAI Y Z, et al. Study on the removal of ammonia nitrogen from wastewater using microwave coupled with active carbon[J]. Meteorological and Environmental Research, 2012, 3(7): 35-37, 41.

[2] YANG T, ZHENG W, YU H C, et al. Study on treatment of the pesticide wastewater by the composite process of biological active carbon filter - fluid bed[J]. Meteorological and Environmental Research, 2012, 3(7): 19-22, 34.

[3] 李学艳,高乃云,沈吉敏,等.活性炭吸附性能新指标在实际水处理工艺中的应用[J].城镇给排水,2010,36(5):1-6.

[4] 张存兰.生物质燃烧副产物制取活性炭的实验研究[J].内蒙古农业科技,2010(1):59-61.

[5] 边炳鑫,赵由才,康文泽,等.农业固体废物的处理与综合利用[M].北京:化学工业出版社,2005.

[6] 韩鲁佳,闫巧娟,刘向阳,等.中国农作物秸秆资源及其利用现状[J].农业工程学报,2002,18(3):87-91.

[7] 赖艳华,吕明新,马春元,等.程序升温下秸秆类生物质燃料热解规律[J].燃料科学与技术,2001,7(3):245-248.

[8] 陈道平.秸秆燃烧对环境的化学作用[J].化学教育,2007(10):3-4, 31.

[9] 王泉清,秦瑞丰.用磷酸法制备玉米秸秆活性炭的研究[J].中国资源综合利用,2003(4):17-19.

[10] 郑秋生,李龙,胡雪玉.农作物秸秆用于制备活性炭的进展研究[J].西安工程大学纺织与材料学院,2010,18(3):69-82.

[11] 张利波,彭金辉,涂建华.氯化锌活化烟秆制造活性炭研究及孔结构表征[J].炭素技术,2005,24(3):14-19.