

甘蔗渣制取活性炭的强度和稳定性研究

赵 玲, 严 兴, 尹平河, 周铁海

(暨南大学环境工程系, 广东 广州 510632)

摘 要:以甘蔗渣为原料,采用 ZnCl_2 活化的方法制取生物活性炭。通过对比得率和碘值,优化了制取活性炭的活化剂浓度、炭化温度和炭化时间,并通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和比表面积测定等仪器分析试验,探讨了活性炭制取过程中对强度和吸附稳定性的主要影响因素。结果表明,制取吸附稳定性好、强度高的活性炭优化条件为:活化剂 ZnCl_2 浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,活化剂与甘蔗渣的质量比为 5:1,活化时间为 24 h,炭化温度为 500°C ,炭化时间为 50 min,以 N_2 作为保护气,流量为 $2.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在上述条件下制得的活性炭的碘值为 $510 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,得率为 35.4%,比表面积为 $653 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,均孔径为 2.4 nm,孔体积为 $7.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,可广泛应用于各种水处理领域。

关键词:活性炭;甘蔗渣;活性炭化;XRD;SEM;BET

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)06-1298-04

Strength and Stability Study on Activated Charcoal Abstracted from Bagasse

ZHAO Ling, YAN Xing, YIN Ping-he, ZHOU Tie-hai

(Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The bagasse activated carbon was obtained by method of bagasse being chemically impregnated with activator ZnCl_2 . Compared with the activated charcoal rate and the iodine value, these factors including activator concentrations, carbonization temperature and time were optimized. Compared with X-ray diffraction(XRD), the scanning electron microscope(SEM) and the special surface area, the factors of strength and stability were analysed in the making process. The conditions of making activated carbon with high strength and stability were ZnCl_2 concentrations of $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the quality ratio of the activator to the bagasse 5:1, the activation time of 24 h, the carbonization temperature of 500°C , the carbonization time of 50 min and the current capacity of the protective atmosphere nitrogen of $2.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. The bagasse activated carbon could be used in various wastewater treatments.

Keywords: activated charcoal; bagasse; activation and carbonization; XRD; SEM; BET

甘蔗渣是各种甘蔗制糖的主要副产物,来源丰富。长期以来该副产品大部分被直接焚烧,既污染环境,又浪费资源。甘蔗渣产地比较集中,有机质丰富,易于收集和炭化制取活性炭。近年来,国外学者报道了甘蔗渣经过酸浸泡活化后,在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 温度下炭化制取活性炭的方法^[1-3],并用于城市垃圾渗滤液的活性炭吸附处理,发现对垃圾渗滤液中腐植酸的去除效

果较好^[4]。也有学者将活性炭用于对重金属废水的吸附处理,取得了较好的去除效果^[5-9]。国内也有类似的研究报道^[10-11]。国内外的研究表明,利用甘蔗渣可以制取吸附性能较好、比表面积大和碘值高的活性炭。但是,蔗渣活性炭在使用过程中存在吸附稳定性不好、强度不高,影响吸附性能和使用寿命的情况^[12-13]。因此,选择合适的活性炭工艺制取强度高和吸附稳定性好的蔗渣活性炭是解决甘蔗渣实际应用最关键的问题。关于活性炭的强度和吸附稳定性方面鲜见文献报道。

本文通过对活性炭得率、碘值的测定以及 XRD 衍射试验(XRD),扫描电镜试验(SEM)和孔径的测定试验,探讨了甘蔗渣制取活性炭的最佳工艺条件,并

收稿日期:2008-09-06

基金项目:广东省自然科学基金重点项目(04105835)

作者简介:赵 玲(1965—),女,湖北人,副教授。主要从事固体废物处理与资源化利用和水污染治理的科研与教学工作。

E-mail:zhaoling65@126.com

研究了甘蔗活性炭的强度和吸附稳定性。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

甘蔗渣取自广州市华侨制糖厂,其干物质的含碳量 20.9%,灰分 2.5%,挥发分 76.3%。

1.2 试验方法

1.2.1 活性炭的制取和得率的测定

将甘蔗渣在温度为 103~105 ℃烘干,用闸刀切割成 1.0 cm×1.0 cm 小块。取 4 只 400 mL 烧杯,分别装入 20 g 小块甘蔗屑,按照甘蔗屑与活化剂质量比为 1:5 分别加入浓度为 1.0、2.0、3.0、4.0 mol·L⁻¹ 的 ZnCl₂ 溶液分别为 88.0、79.0、72.0、65.0 mL,混匀后自然浸泡 24 h,离心脱水。ZnCl₂ 溶液可回收、重复使用。将离心脱水后的甘蔗屑放入管式马弗炉中,在通入保护气体氮气的条件下分别炭化 30、40、50、60、70 min 后得到半成品活性炭,该活性炭先用盐酸清洗一遍,再用蒸馏水清洗至洗液呈中性,离心脱水,再放入到 103~105 ℃下的烘箱中烘干 12 h,称重,从得到的活性炭质量和加入的块状甘蔗屑质量的比值计算出不同浓度下的活化液活化后、在不同的炭化时间下制得的活性炭的得率,流程图见图 1。

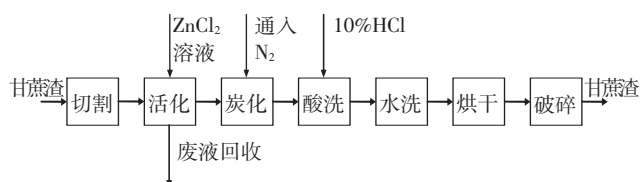


图 1 活性炭制取流程

Figure 1 Process of making activated charcoal

1.2.2 活性炭碘值测定

取 2 mg 单质碘加入到 1 000 mL 水中,配制成浓度为 2.0 mg·L⁻¹ 的碘溶液,稀释后得到不同浓度的碘溶液,在 721 分光光度计上,选择波长 595 nm,用 2 cm 的比色皿测定吸光度,并制得标准曲线。同上述步骤,在 100 mL 浓度为 2.0 mg·L⁻¹ 的碘溶液中加入 0.10 g 的甘蔗渣活性炭,在恒温振荡器上 20 ℃振荡 10 min,静置 10 min 后测溶液的吸光度,对照标准曲线,得到碘浓度值。参照加入活性炭前后溶液中碘的浓度,计算出活性炭碘值的大小。

1.2.3 活性炭比表面积及平均孔径测定

选择所测碘值最大且得率相对较高的 4 个样品,采用 XRD 试验分析活性炭结晶的程度,用扫描电镜

照出活性炭的微观表面图像,观察晶体表面结构,最后采用 N₂ 法测其比表面积及平均孔径大小。

2 结果与讨论

2.1 炭化时间、炭化温度和活化剂浓度对得率和碘值的影响

从前期大量的试验可知活化剂浓度、炭化温度和炭化时间对活性炭的性能影响最大,而升温速率、活化时间及活化气体的流量影响相对较小。通过优化条件,并对不同条件下得率和碘值的测定,发现活化剂与甘蔗渣的质量比为 5:1,活化时间为 24 h,升温速率为 20 ℃·min⁻¹,活化气体流量为 2.5 L·min⁻¹,炭化温度为 500 ℃,活化剂浓度为 2.0~3.0 mg·L⁻¹,炭化时间为 50~60 min 时制取的活性炭性能最好,其得率和碘值见表 1。

表 1 样品的条件和性能值

Table 1 Condition of some experiment sample and value of capability

序号	浓度/mol·L ⁻¹	温度/℃	时间/min	碘值/mg·g ⁻¹	得率/%
1 [#]	2.0	500	50	510	35.4
2 [#]	2.0	500	60	483	30.6
3 [#]	3.0	500	50	425	37.7
4 [#]	3.0	500	60	420	32.6

2.2 活性炭的吸附稳定性和强度

2.2.1 甘蔗渣活性炭 XRD 表征

为了从甘蔗渣活性炭内部结构和表面情况分析活性炭的吸附稳定性和强度,选择试验中碘值最高、得率较大的 4 个样品(实验样品见表 1)做 XRD 衍射试验,考察甘蔗渣活性炭定型效果及强度情况,实验结果见图 2。

从 XRD 图谱上可知,1[#] 和 2[#] 射线衍射峰较高,

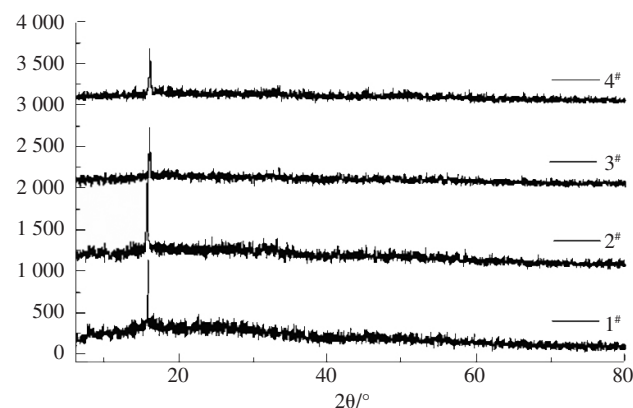


图 2 XRD 图谱

Figure 2 Analysis of XRD

说明活性炭有较好的微观颗粒形状,炭化的程度较好,大量的有机质炭化成活性炭,使活性炭内部碳质充足,不会因为碳质不够而使得活性炭内部孔壁薄缺少韧度,而使内壁极易破碎和断裂。而 3[#] 和 4[#] 衍射峰较低,甘蔗渣结晶程度不如前两种,炭化不够彻底,有机质没有完全炭化成活性炭,这样导致活性炭孔薄,有机质依附在活性炭孔的周围,而有机质随环境的变化,形状变化较大,这样在处理污水时,活性炭孔极易因有机质形状的改变而破碎。试验说明活化剂浓度升高后,部分能量会被活性炭吸收,使得炭化结晶效果较差,强度较低。

2.2.2 甘蔗渣活性炭 SEM 表征

为进一步了解甘蔗渣活性炭的稳定性能,对 1[#]~

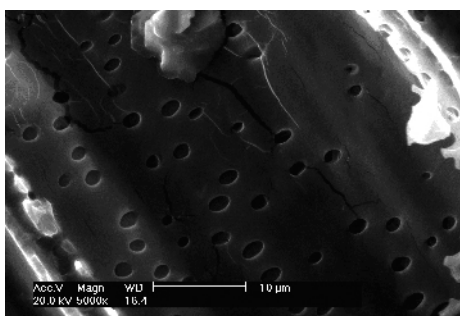


图 3 1[#] 样品的 SEM 图

Figure 3 SEM of sample 1[#]

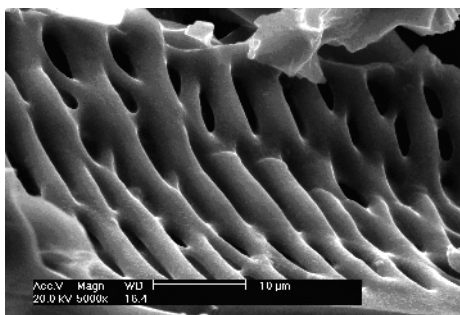


图 4 2[#] 样品的 SEM 图

Figure 4 SEM of sample 2[#]

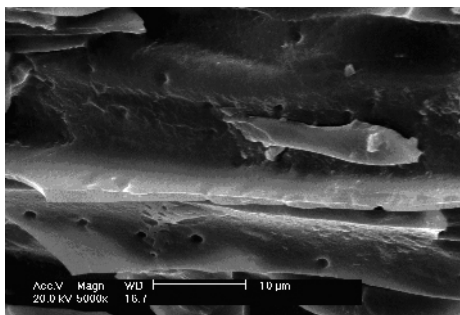


图 5 3[#] 样品的 SEM 图

Figure 5 SEM of sample 3[#]

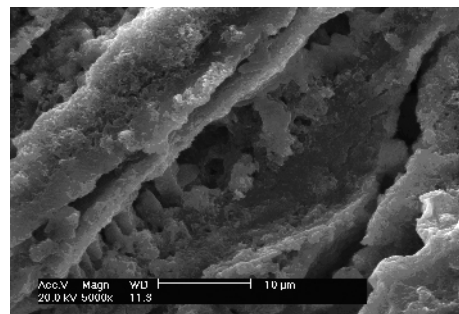


图 6 4[#] 样品的 SEM 图

Figure 6 SEM of sample 4[#]

4[#] 样品进行了电镜扫描,结果见图 3~图 6。

从图中可看出,1[#] 样品的孔较规则,且相对数量较多;2[#] 样品的孔数量虽然也较多,但基本上都是空心的,孔被烧蚀破坏了;3[#] 样品虽有部分孔形成,但数量较少,孔不太规则;4[#] 样品内部只有少量的空隙,形成的孔较差。这是因为 2[#] 样品炭化的时间较 1[#] 长,在该条件下,炭质过度炭化,使大部分的孔底烧蚀,活性炭的孔结构遭到破坏,形成孤立的单层空间骨架结构,如图 4。这种骨架结构极不稳定,在吸附过程中,轻度的搅拌就会使其破碎,并且有机分子被吸附后又很快的脱附,最终会使吸附稳定性变差。

2.2.3 比表面积和孔径大小

为了更好的说明甘蔗渣活性炭的内部结构,试验用比表面积测定仪测得 1[#]~4[#] 样品具体的孔径和比表面积,如表 2。

表 2 活性炭的相关性能值

Table 2 Relative performance value of the activated charcoal

编号	BET/m ² ·g ⁻¹	孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径/nm
1 [#]	653	7.1×10 ⁻²	2.4
2 [#]	522	6.6×10 ⁻²	2.6
3 [#]	417	3.2×10 ⁻²	2.5
4 [#]	302	2.5×10 ⁻²	2.9

从表 2 可知,无论从比表面积还是孔体积、孔径,1[#] 样品都要优于其他 3 个样品。说明从甘蔗渣活性炭内部孔结构的相关数据亦能得出该条件下得到的活性炭孔较好。

从 XRD 试验、电镜扫描试验和比表面积、孔径试验分析可知,最佳制取条件是炭化温度为 500 ℃,炭化时间为 50 min 和活化剂浓度为 2 mol·L⁻¹。在该条件下保证了甘蔗渣中有机成分和活化剂最大限度的混合反应,使有机质大量的生成活性炭,而只有少量的有机质以挥发性的有机碳和煤焦油的形式随保

护气体 N_2 一起逸出。不会因有机质未能大量的炭化成活性炭,或由于炭化过度而使有机物直接烧蚀而损失大量的有机质,使得活性炭的炭化效果不好而导致活性炭的强度不高,也不会出现由于炭化不彻底而使生成的活性炭孔数量少和炭化过度使活性炭孔烧穿的现象。所以通过控制条件可以得到孔结构规则,吸附性能好的活性炭,其吸附效果稳定性好。该活性炭将能更好地运用到实际生活中,进一步促进废水的处理和提高废水处理的效果。

3 结论

采用先活化后炭化的工艺制甘蔗渣活性炭,在活化剂浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、炭化温度在 500°C 、炭化时间为 50 min 时,制得的甘蔗渣活性炭碘值为 $510 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,得率为 35.4% ,比表面积为 $653 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 2.4 nm ,孔体积为 $7.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从试验数据和XRD衍射试验和扫描电镜的图片得知该条件下得到的活性炭产品吸附性能好、孔结构规则、强度高,能够满足废水处理对活性炭的要求。该试验研究为利用甘蔗渣制取活性炭实际生产提供了理论参考数据。

参考文献:

- [1] Senthil kumaar S, Kalaamani P, Porkodi K. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste[J]. *Bioresour Technol*, 2006, 97: 1618–1625.
- [2] Nevine Kamal Amin. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith[J]. *Science Direct Desalination*, 2008, 223: 152–161.
- [3] Aksu Z, Ilisoglu A. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp[J]. *Process Biochem*, 2005, 40: 3031–3044.
- [4] Dimitrios Kalderis, Dimitrios Koutoulakis, Panagiota Paraskeva. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 28: 42–50.
- [5] Madhava Rao, Chandra Rao G P, Seshiah K. Activated carbon from ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions[J]. *Waste Management*, 2008, 28: 849–858.
- [6] Anoop K A, Anirudhan T S. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith[J]. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2002, 41(20): 5085–5093.
- [7] Krishnan K A, Anirudhan T S. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugar cane bagasse[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41: 5085–5093.
- [8] Krishnan K A, Anirudhan T S. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies[J]. *Water SA*, 2003, 29: 147–156.
- [9] Krishnan K A, Anirudhan T S. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugar cane bagasse[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41: 5085–5093.
- [10] 蒋 卉, 蒋文举. ZnCl_2 -微波法制甘蔗渣活性炭工艺条件研究[J]. 资源开发与市场, 2005, 21(2): 93–94.
JANG Hui, JANG Wen-ju. Study on technology of activated carbon from bagasse with zinc chloride by microwave radiation[J]. *Resource Development & Market*, 2005, 21(2): 93–94.
- [11] 吴炳智, 秦学攻. 微波辐射甘蔗渣制造活性炭的试验研究[J]. 浙江化工, 2006, 37(4): 3–5.
WU Bing-zhi, QIN Xue-gong. Study on preparation of activated carbon with zinc chloride from bagasse by microwave irradiation[J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2006, 37(4): 3–5.
- [12] Tsai W T, Chang C Y, Lin M C. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl_2 activation[J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 51–58.
- [13] Raghuvanshi S P, Singh R, Kaushik, et al. Study of methylene blue dye bioadsorption on bagasse[J]. *Appl Ecol Environ Res*, 2004(2): 35–43.