



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106824076 B

(45)授权公告日 2019.08.09

(21)申请号 201710098639.1

B01J 20/30(2006.01)

(22)申请日 2017.02.23

C02F 1/28(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106824076 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(73)专利权人 江苏省环境科学研究院

地址 210036 江苏省南京市江东北路176号

专利权人 江苏开放大学

(72)发明人 韩承辉 张瑞敏 关莹 程婷

王小平

(74)专利代理机构 南京申云知识产权代理事务

所(普通合伙) 32274

代理人 邱兴天

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 103923735 A, 2014.07.16,

CN 106115691 A, 2016.11.16,

CN 106000303 A, 2016.10.12,

CN 103785356 A, 2014.05.14,

张华.“柚皮基活性炭制备及吸附应用机理研究”.《中国博士学位论文全文数据库(工程技术I辑)》.2014,(第12期),B016-49页.

审查员 肖兴荣

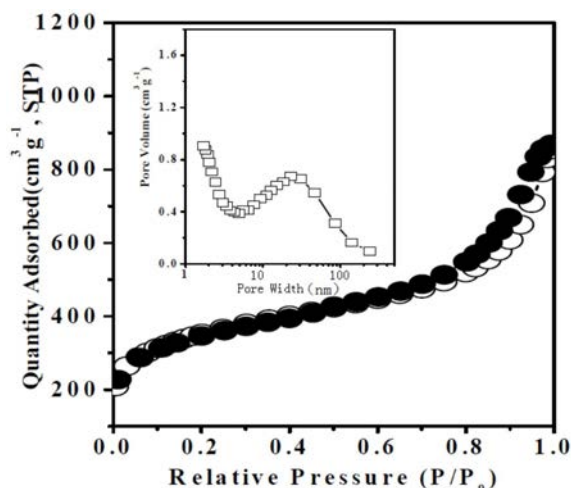
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种柚子皮活性炭及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种柚子皮活性炭及其应用,该柚子皮活性炭由以下方法制备而成:1)取柚子皮,干燥后粉碎,过孔径为200目的筛子,得粉料备用;2)取粉料,向其中加入无水乙醇以及NaOH溶液,混合搅拌后加入MgCl₂溶液,混合浸泡,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,烘干备用;3)将烘干后的柚子皮粉料放到马弗炉中,在N₂氛围下以5℃/min的速度程序升温到450℃煅烧3小时,冷却后得柚子皮活性炭。本发明所制备的活性炭吸附时间为90 min时,吸附基本达到平衡,吸附温度和溶液pH值都对吸附有较大影响,最佳吸附温度为30℃,最佳pH值为7。柚子皮活性炭对水中Cu²⁺具有较好的吸附性能,最大吸附量为117.6 mg/g。



1. 一种柚子皮活性炭,其特征在于,由以下方法制备而成:

1) 取柚子皮,干燥后粉碎,过孔径为80-200目的筛子,得粉料备用;

2) 取粉料,向其中加入无水乙醇以及NaOH溶液,混合搅拌后加入MgCl₂溶液,混合浸泡24h以上,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,烘干备用;其中,NaOH溶液的浓度为0.5-1.5mol/L,MgCl₂溶液的浓度为1.0-2.0mol/L,粉料与无水乙醇的g/mL为1:4-6,无水乙醇与NaOH溶液的体积比为1:0.5-1,NaOH溶液与MgCl₂溶液的体积比为1:1;

3) 将烘干后的柚子皮粉料放到马弗炉中,在N₂氛围下以2-5℃/min的速度程序升温到400-500℃煅烧2-4小时,冷却后得柚子皮活性炭。

2. 根据权利要求1所述的柚子皮活性炭,其特征在于,步骤2)中,混合搅拌30min以上。

3. 权利要求1所述的柚子皮活性炭在吸附水中重金属中的应用。

一种柚子皮活性炭及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于吸附材料技术领域,具体涉及一种柚子皮活性炭及其应用。

背景技术

[0002] 重金属因具有在微生物作用下可转化为毒性更强的有机化合物,可富积在生物体内,不能降解,危害持续时间长等特性,对生态环境造成极大的危害。目前,用于去除污水中重金属离子的有效分离方法有沉淀、离子交换、电化学处理、膜技术、蒸发凝固、反渗透、电渗析和吸附等,其中吸附法作为去除污染水体中重金属的一种有效的方法,受到了广泛关注。而开发新型高效廉价的吸附剂则是该领域的研究热点。

[0003] 活性炭因其比表面积大、效率高等性质成为去除重金属离子的常用吸附剂之一。且吸附后易于再生,可重复利用,是去除水中离子态重金属的优良吸附剂。近年来利用农作物废弃物制备的活性炭在去除水中重金属离子方面研究逐渐得到人们关注。农业废弃物量大,其堆放会导致环境受到严重破坏。同时,农业废弃物价格低廉,而且灰分低,硬度适中,是活性炭制备的丰富资源。因此,农业废弃物制备活性炭既能解决环境问题,也能降低活性炭制备成本。目前常用的农作物废弃物有秸秆、椰子壳、稻壳、花生壳、板栗壳等。

[0004] 陈诚等以板栗壳为原料,采用 ZnCl_2 活化法制备的活性炭平均孔径为2~6nm,孔容为 $0.04\sim 0.14\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积达到 $1500\text{m}^2/\text{g}$,并研究了不同制备条件下,板栗壳活性炭对重金属离子 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的静态吸附性能,同时考察了吸附温度、溶液pH值等对 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能的影响[陈诚,任庆功,徐庆瑞等.板栗壳活性炭对重金属离子吸附性能研究[J].离子交换与吸附,2014,30(1):029~038.].姚书恒等以稻壳为原料,氯化锌为活化剂,运用微波电加热双模式制备活性炭,并研究了活性炭净化水中重金属(六价)铬离子的机理[姚书恒,姜小祥,沈德魁,等.稻壳活性炭对Cr(VI)离子吸附过程的机理.东南大学学报(自然科学版)[J],2015,45(3):515-520.].他们所制备的稻壳活性炭的比表面积达到了 $1719.32\text{m}^2/\text{g}$,总孔容 $1.05\text{cm}^3/\text{g}$ 。在 $\text{pH}=2.0\sim 3.0$ 时,最佳工况下制备的活性炭具有最大吸附量,并且在90min时达到吸附平衡。Wilson K等以花生壳制备了活性炭,用蒸汽活化,对 Pb(II) 、 Zn(II) 、 Ni(II) 、 Cd(II) 和 Cu(II) 等吸附量分别达到159.39、56.55、26.36、48.67和 $47.30\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附等温线模型为Langmuir[Wilson K,H Yang.Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells[J].Bioresource Technology,2006,97(18):2266-2270.]。

[0005] 柚子皮是一种常见的农业废弃物,产量大,利用率低,造成很大的浪费,目前,以柚子皮制备活性炭并以此去除水中重金属离子的研究很少。

发明内容

[0006] 发明目的:针对现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种柚子皮活性炭,利用废弃的柚子皮为原料,制备吸附量大的活性炭。本发明的另一目的是提供一种上述柚子皮活性炭在水中吸附重金属离子的应用。

[0007] 技术方案:为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案为:

[0008] 一种柚子皮活性炭,由以下方法制备而成:

[0009] 1) 取柚子皮,干燥后粉碎,过孔径为80-200目的筛子,得粉料备用;

[0010] 2) 取粉料,向其中加入无水乙醇以及NaOH溶液,混合搅拌后加入MgCl₂溶液,混合浸泡,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,烘干备用;

[0011] 3) 将烘干后的柚子皮粉料放到马弗炉中,在N₂氛围下以2-5°C/min的速度程序升温到400-500°C煅烧2-4小时,冷却后得柚子皮活性炭。

[0012] 步骤2) 中,NaOH溶液的浓度为0.5-1.5mol/L。

[0013] 步骤2) 中,MgCl₂溶液的浓度为1.0-2.0mol/L。

[0014] 步骤2) 中,粉料与无水乙醇的g/mL为1:4-6。

[0015] 步骤2) 中,无水乙醇与NaOH溶液的体积比为1:0.5-1。

[0016] 步骤2) 中,混合搅拌30min以上。

[0017] 步骤2) 中,NaOH溶液与MgCl₂溶液的体积比为1:1。

[0018] 步骤2) 中,混合浸泡24h以上。

[0019] 所述的柚子皮活性炭在吸附水中重金属中的应用。

[0020] 有益效果:与现有技术相比,本发明的柚子皮活性炭及其应用,具有以下优点:

[0021] 1) 柚子皮活性炭对水中Cu²⁺具有较大的吸附容量,饱和吸附量为117.6mg/g,远远大于现有技术中公开的结果(Wilson K等以花生壳制备了活性炭,对Pb(II)、Zn(II)、Ni(II)、Cd(II)和Cu(II)等吸附量分别达到159.39、56.55、26.36、48.67和47.30mg·g⁻¹[Wilson K,H Yang.Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells[J].Bioresource Technology,2006,97(18):2266-2270.];Bouhamed F等人以果核制备活性炭对Cu²⁺吸附量达到31.25mg·g⁻¹[Bouhamed F,Elouear Z,Bouzid J.Adsorptive removal of copper(II)from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones:Equilibrium,kinetics and thermodynamics[J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2012,43(5):741-749.];Atul V Maldhure等人以木质素制备活性炭对Cu²⁺吸附量达到98.62mg·g⁻¹[Atul V Maldhure,Ekhe J D.Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu(II)sorption[J].Chemical Engineering Journal,2011,168(3):1103-1111.];陈丽萍等以向日葵秸秆制备活性炭对Cu²⁺吸附量达到41.03mg·g⁻¹[陈丽萍,司秀荣,李凌云.磷酸活化活性炭对Cu²⁺的吸附特征研究.生态环境学报,2011,20(2):353-358])。

[0022] 2) 原材料柚子皮为常见的农业废弃物,来源广,易得。

[0023] 3) 可以在较低温度下制备活性炭,煅烧温度为400-500°C

[0024] 4) 对Pb²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺等其它重金属离子也有较好的吸附性能。

附图说明

[0025] 图1是活性炭N₂的吸附-脱附曲线图;

[0026] 图2是吸附时间对吸附率的影响结果图;

[0027] 图3是吸附温度对吸附率的影响结果图;

[0028] 图4是溶液pH值对吸附率的影响结果图；

[0029] 图5是吸附等温线图；

[0030] 图6是 $c_e \sim c_e/q_e$ 关系图。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0032] 实施例1

[0033] 1、柚子皮活性炭的制备

[0034] 柚子皮于70℃干燥箱中烘干24h,粉碎,过孔径为200目的筛子,然后取40g置于500mL的锥形瓶中,向其中加入200mL无水乙醇以及100mL浓度为0.5mol/L的NaOH,混合搅拌30min后加入100mL浓度为1.5mol/L的MgCl₂溶液,混合浸泡24h,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,在80℃鼓风干燥箱中烘干24h。将烘干后的柚子皮放到马弗炉如中在N₂氛围下以5℃/min的速度程序升温到450℃煅烧3小时,冷却后得柚子皮活性炭样品。

[0035] 样品的比表面和孔结构的测定在Micromeritics ASAP 2020HD物理吸附仪上进行。样品在350℃下抽真空活化,-196℃测定N₂吸附量,BET法计算样品的比表面积,BJH法测定催化剂的孔容和孔分布。

[0036] 通过N₂吸附脱附实验,测所制备的活性炭的BET比表面积及孔容,结果见图1。从图中可得,所制备的活性炭比表面积为1167.9m²/g,孔容为1.34cm³/g,有微孔,平均孔径为4.6nm。

[0037] 2、制备的柚子皮活性炭的应用

[0038] 水中Cu²⁺的浓度测定:用原子吸收光谱仪(安捷伦AAS240)测定水中Cu²⁺(由Cu(NO₃)₂配制)的浓度。

[0039] 活性炭对重金属离子的平衡吸附量的测定:精确称取m g活性炭于具塞锥型瓶中,分别加入V mL不同浓度的Cu²⁺溶液中,于25℃,振荡24h,测出不同平衡浓度活性炭的平衡吸附量 q_e (以mg/g表示,即每克活性炭吸附Cu²⁺或Ni²⁺的毫克数)

$$[0040] \quad q_e = \frac{(c_0 - c) \times V}{1000 \times m} \quad (1)$$

[0041] 式中: c_0 、 c 分别为吸附前后溶液的浓度(mg/L); V 为加入Cu²⁺溶液体积; m 为固体吸附剂的质量(g)

[0042] 1) 吸附时间的影响

[0043] 取100mL Cu²⁺浓度为0.100mg/L溶液于锥形瓶中,加入0.100g活性炭,于25℃恒温振荡,每隔一段时间取样分析Cu²⁺浓度,计算其吸附率,结果见图2。从图2中可以看出,当吸附时间达到90分钟时,吸附基本达到平衡。

[0044] 2) 吸附温度的影响

[0045] 取50mL Cu²⁺浓度为0.100mg/L溶液于锥形瓶中,加入0.050g活性炭,于不同温度恒温振荡3小时,取样分析Cu²⁺浓度,计算其吸附率,结果见图3。从图3中可见,吸附温度对吸附率有较大影响,吸附温度为30℃时吸附率最大。

[0046] 3) 溶液pH值的影响

[0047] 取50mL Cu²⁺浓度为0.100mg/L不同pH值溶液于锥形瓶中,加入0.050g活性炭,于25

℃恒温振荡3小时,取样分析 Cu^{2+} 浓度,计算其吸附率,结果见图4。从图4中可见,溶液的pH值对吸附率具有较大的影响,当溶液pH值为7时吸附率最大。

[0048] 4) 吸附等温线

[0049] 精确称取0.050g活性炭于具塞锥形瓶中,分别加入50ml初始浓度分别为20、40、60、100、150、200、300mg/L的 Cu^{2+} 溶液,于25℃,pH=7,振荡24h,测活性炭对 Cu^{2+} 的吸附等温线见图5。

[0050] Langmuir吸附等温式为:

$$[0051] \quad \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2)$$

[0052] 式中 q_m 为饱和吸附量,mg/g; K_b 为常数; c_e 为平衡浓度,mg/L。

[0053] 以 c_e 对 c_e/q_m 作图,可得一直线,见图6。从图6中可看出,该直线相关系数 $R^2=0.9961$,说明由Langmuir方程拟合所得直线的相关性较好,因此Langmuir方程能较好地描述活性炭对 Cu^{2+} 的吸附行为。由直线的斜率可求出饱和吸附量 q_m 为117.6mg/g。

[0054] 相同条件下对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 等最大吸附量分别为328.8mg/g、96.7mg/g和175.4mg/g。

[0055] 实施例2

[0056] 1、柚子皮活性炭的制备

[0057] 柚子皮于70℃干燥箱中烘干24h,粉碎,过孔径为200目的筛子,然后取40g置于500mL的锥形瓶中,向其中加入200mL无水乙醇以及100mL浓度为0.5mol/L的NaOH,混合搅拌30min后加入100mL浓度为1.5mol/L的 MgCl_2 溶液,混合浸泡24h,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,在80℃鼓风干燥箱中烘干24h。将烘干后的柚子皮放到马弗炉如中在 N_2 氛围下以5℃/min的速度程序升温到400℃煅烧3小时,冷却后得柚子皮活性炭样品。

[0058] 2、柚子皮活性炭的应用

[0059] 精确称取0.050g活性炭于具塞锥形瓶中,分别加入50ml初始浓度分别为20、40、60、100、150、200、300mg/L的 Cu^{2+} 溶液,于25℃,pH=7,振荡24h,对 Cu^{2+} 的最大吸附量为113.6mg/g。

[0060] 实施例3

[0061] 1、柚子皮活性炭的制备

[0062] 柚子皮于70℃干燥箱中烘干24h,粉碎,过孔径为200目的筛子,然后取40g置于500mL的锥形瓶中,向其中加入200mL无水乙醇以及100mL浓度为0.5mol/L的NaOH,混合搅拌30min后加入100mL浓度为1.5mol/L的 MgCl_2 溶液,混合浸泡24h,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,在80℃鼓风干燥箱中烘干24h。将烘干后的柚子皮放到马弗炉如中在 N_2 氛围下以5℃/min的速度程序升温到500℃煅烧3小时,冷却后得柚子皮活性炭样品。

[0063] 2、柚子皮活性炭的应用

[0064] 精确称取0.050g活性炭于具塞锥形瓶中,分别加入50ml初始浓度分别为20、40、60、100、150、200、300mg/L的 Cu^{2+} 溶液,于25℃,pH=7,振荡24h,对铜的最大吸附量为110.3mg/g。

[0065] 实施例4

[0066] 1、柚子皮活性炭的制备

[0067] 柚子皮于70℃干燥箱中烘干24h,粉碎,过孔径为200目的筛子,然后取40g置于500mL的锥形瓶中,向其中加入200mL无水乙醇以及100mL浓度为0.5mol/L的NaOH,混合搅拌30min后加入100mL浓度为1.0mol/L的MgCl₂溶液,混合浸泡24h,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,在80℃鼓风干燥箱中烘干24h。将烘干后的柚子皮放到马弗炉如中在N₂氛围下以5℃/min的速度程序升温到450℃煅烧3小时,冷却后得柚子皮活性炭样品。

[0068] 2、柚子皮活性炭的应用

[0069] 精确称取0.050g活性炭于具塞锥型瓶中,分别加入50ml初始浓度分别为20、40、60、100、150、200、300mg/L的Cu²⁺溶液,于25℃,pH=7,振荡24h,对铜的最大吸附量为106.3mg/g。

[0070] 实施例5

[0071] 1、柚子皮活性炭的制备

[0072] 柚子皮于70℃干燥箱中烘干24h,粉碎,过孔径为200目的筛子,然后取40g置于500mL的锥形瓶中,向其中加入200mL无水乙醇以及100mL浓度为0.5mol/L的NaOH,混合搅拌30min后加入100mL浓度为2.0mol/L的MgCl₂溶液,混合浸泡24h,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,在80℃鼓风干燥箱中烘干24h。将烘干后的柚子皮放到马弗炉如中在N₂氛围下以5℃/min的速度程序升温到450℃煅烧3小时,冷却后得柚子皮活性炭样品。

[0073] 2、柚子皮活性炭的应用

[0074] 精确称取0.050g活性炭于具塞锥型瓶中,分别加入50ml初始浓度分别为20、40、60、100、150、200、300mg/L的Cu²⁺溶液,于25℃,pH=7,振荡24h,对铜的最大吸附量为115.8mg/g。

[0075] 实施例6

[0076] 1、柚子皮活性炭的制备

[0077] 柚子皮于70℃干燥箱中烘干24h,粉碎,过孔径为200目的筛子,然后取40g置于500mL的锥形瓶中,向其中加入200mL无水乙醇以及100mL浓度为1.5mol/L的NaOH,混合搅拌30min后加入100mL浓度为1.5mol/L的MgCl₂溶液,混合浸泡24h,随后抽滤并用蒸馏水洗涤至pH为中性,在80℃鼓风干燥箱中烘干24h。将烘干后的柚子皮放到马弗炉如中在N₂氛围下以5℃/min的速度程序升温到450℃煅烧3小时,冷却后得柚子皮活性炭样品。

[0078] 2、柚子皮活性炭的应用

[0079] 精确称取0.050g活性炭于具塞锥型瓶中,分别加入50ml初始浓度分别为20、40、60、100、150、200、300mg/L的Cu²⁺溶液,于25℃,pH=7,振荡24h,对铜的最大吸附量为112.6mg/g。

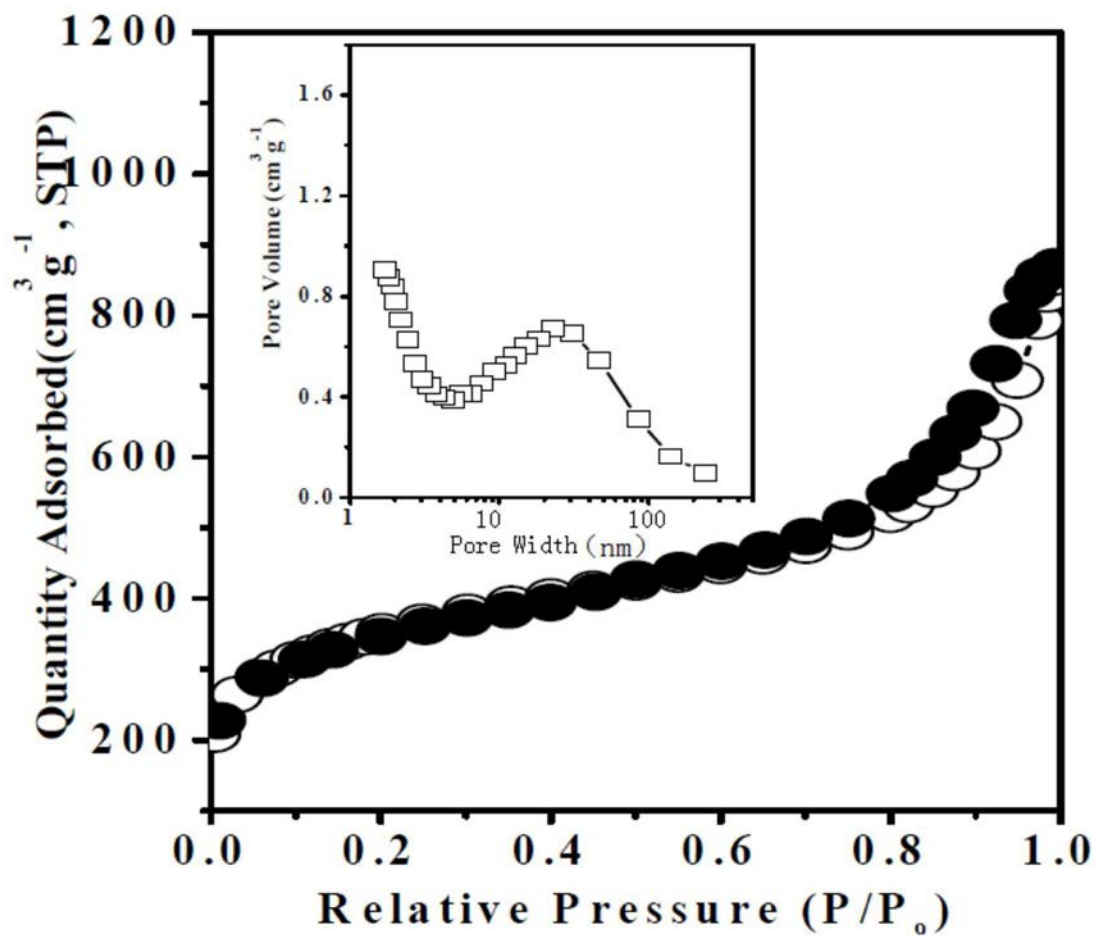


图1

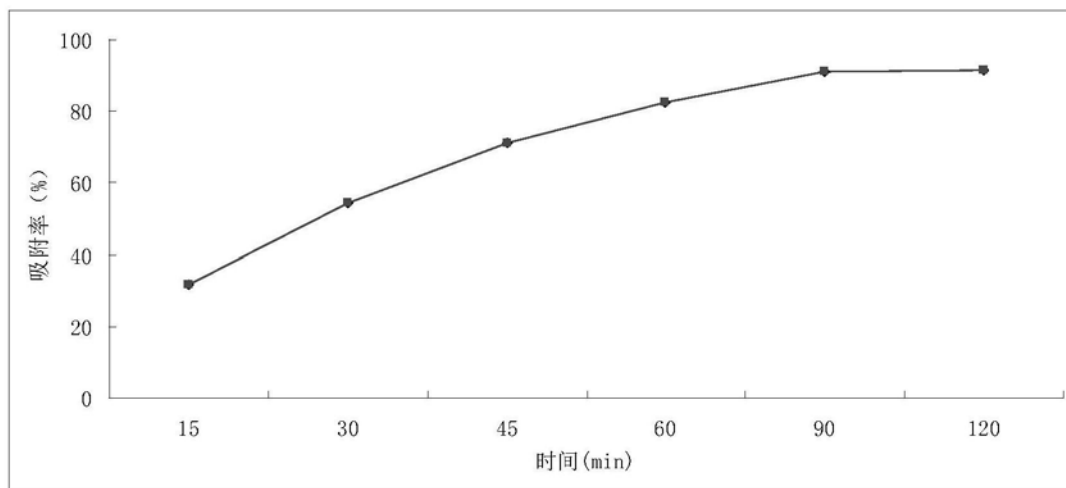


图2

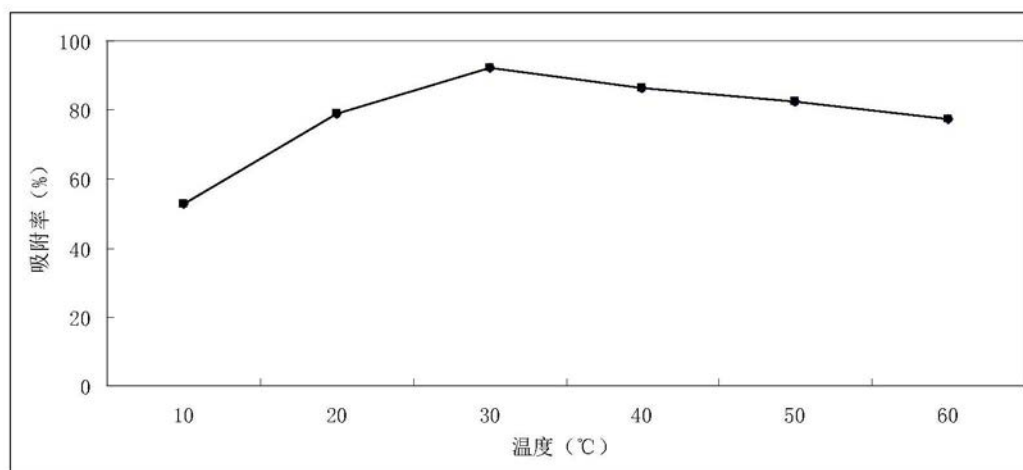


图3

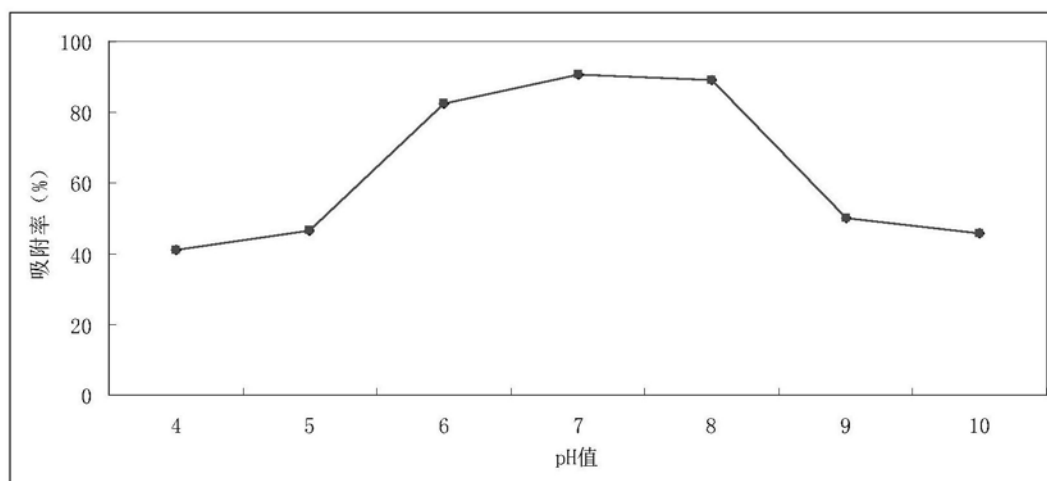


图4

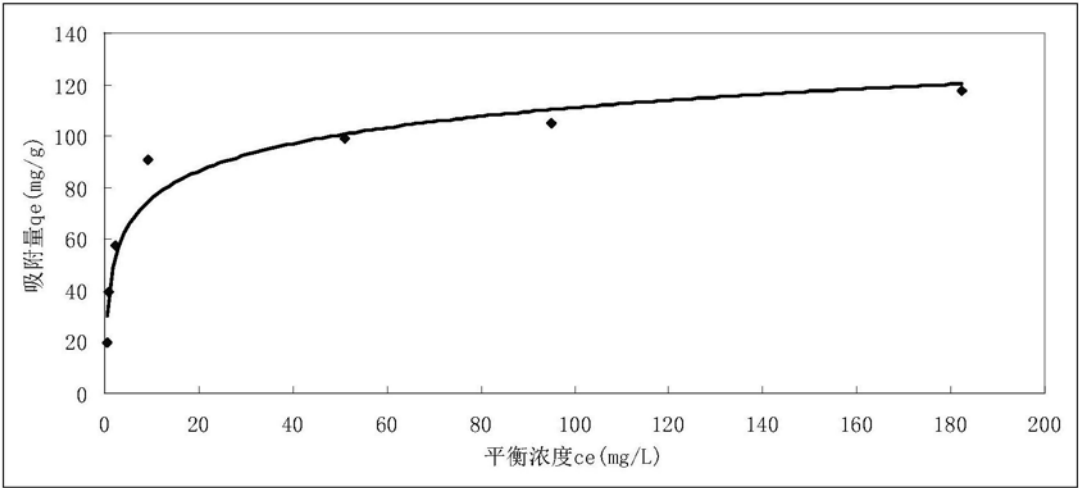


图5

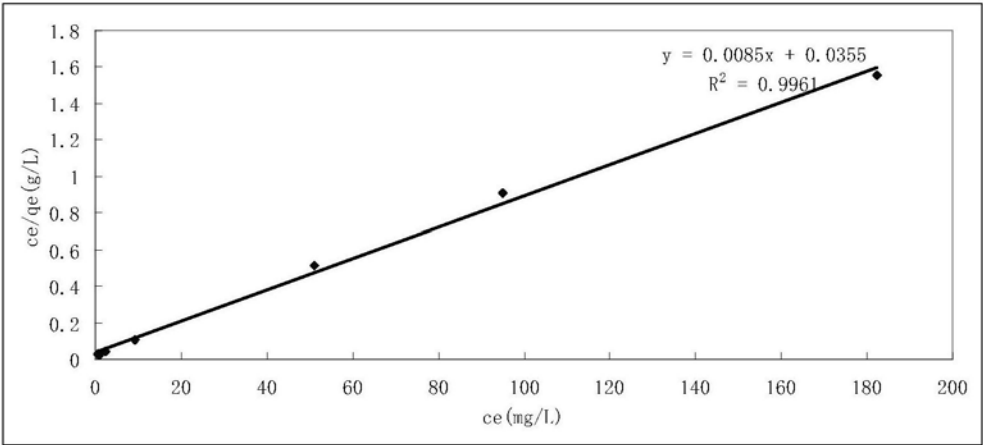


图6