

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C02F 1/28

B01J 20/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92113095.3

[45]授权公告日 2000年3月1日

[11]授权公告号 CN 1049876C

[22]申请日 1992.10.17 [24]颁证日 1999.12.10

[21]申请号 92113095.3

[30]优先权

[32]1991.10.17 [33]KR [31]18329/91

[73]专利权人 韩国科学技术研究院

地址 韩国汉城特别市

[72]发明人 金寅伍 宋忠仪 郑灿成

审查员 孟俊娥

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 李 瑛

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 活性稻壳的制备方法

[57]摘要

一种具有大表面积和高表面吸附能力的活性稻壳的制备方法。制备活性稻壳的方法包括向碳酸化稻壳或银白色稻壳中加无机酸水溶液或碱水溶液,从而得到产物稻壳;用热回流处理该稻壳;冷却到室温;水洗;过滤并干燥。无机酸水溶液是盐酸、硫酸、硝酸、磷酸或氟酸溶液,碱水溶液是氢氧化钠或氢氧化钾溶液。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种具有大表面积和高表面吸附能力的活性稻壳的制备方法，该方法包括以下步骤：

向稻壳中加入无机酸水溶液或碱水溶液，从而得到产物稻壳；加热处理该稻壳；冷却到室温；水洗；过滤并干燥，其特征在于，所述稻壳为碳酸化稻壳或银白色稻壳，加热处理是在回流下进行的。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，无机酸水溶液是盐酸、硫酸、硝酸、磷酸或氟酸溶液。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，碱水溶液是氢氧化钠或氢氧化钾溶液。

说 明 书

活性稻壳的制备方法

本发明普通地涉及水的净化，特别是制备具有优良表面吸附能力的活性稻壳的方法，利用它们优良的吸附能力来净化水可以达到去除各种污染水的危害物质或来自污染水的污染物的目的。

随着人口的过度增长和工业的发展，对于生活污水、农业和畜牧业废水、工业废水的排放量越来越大；水，特别是地球表面的水质受到越来越快的污染和恶化。因此，为了简单而经济地去除来自污染水的污染物，尤其是各种有毒有机物包括三卤甲烷、重金属阳离子、杀虫剂、洗涤剂，人们研究出了各种类型的水净化方法和设备并推广到全世界。

例如，据报导，一种有毒有机物三卤甲烷（下文简称为“THMs”）一般是在卤原子上由溶解在水中有机的反应而产生的。现已提出了为限制产生THMs的各种类型的净化水的方法，它们是，1）在水的净化过程中，去除污染水中的有机物或THMs的前体，这减小了水中有机物的浓度；2）代替氯气而使用特殊的消毒剂如一氧化氯和臭氧，它们在完成净化水后不产生THMs。如果在水的净化过程中使用二氧化氯或臭氧这样的强氧化剂，那么溶解在水中的有机物就会被氧化，这方面，THMs前体的浓度基本上得到降低。另外，为了降低THMs前体的浓度，还提出了另一种方法，即利用植物活性碳吸收、浓缩和过滤掉水中的有机物。但是，上述这些已知的方法，无论是什么类型都存在一些问题，因为氧化剂和

植物活性碳相当贵，特别是在用臭氧处理污水时会不可避免地产生有毒的臭氧残留物；这样，就必须通过附加的过程去除水中的臭氧残留物，即加工过的水或预净化的水流经活性碳层以去除水中的残留臭氧。

美国专利 US 4 488 908 中公开了一种生产轻质硅酸盐聚集体的方法，是将含碳量小于 4% 的稻壳灰与碱金属氢氧化物、硼酸等在水中加热处理之后粉碎而得到的。该聚集体可用作绝缘和防火材料等，作为硅酸盐聚集体该产品缺乏对各种污染物的吸附能力。

因此，本发明的一个目的是提供制备具有优良表面吸附能力的活性稻壳的方法；在净化水的过程中使用具有高表面活性即高吸附能力的活性稻壳，可以有效而经济地去除上述污染水中的污染物如各种有毒有机物、重金属阳离子、杀虫剂、洗涤剂。

本发明一方面提供了制备大表面积和高表面吸附能力的活性稻壳的方法，该方法包括下列步骤：在碳酸化的稻壳或银白色的稻壳中加入无机酸水溶液或碱水溶液而得到产物，热回流处理产物，冷却至室温，水洗，过滤并干燥。

本发明的一个实施方案中，无机酸水溶液是盐酸、硫酸、硝酸、磷酸或氟酸溶液，碱水溶液中氢氧化钠或氢氧化钾溶液。

最近，据知朝鲜已有每年约 5, 470, 000 吨的稻谷产量，这样，从稻谷的碾磨过程中必然产生约 1, 300, 000 吨的大米副产物——稻壳。一般，大部分稻壳被碳酸化变成碳酸化的稻壳，其可在炼铁热度下使金属维持液态状。一般稻壳的固有组成是硅酸盐的 20 - 30%，碳约 30 - 50% 和很少量的钾、钙、镁、铝、铁、锰等。除了上述碳酸化的稻壳以外，也可通过完全氧化其中的碳而由

原稻壳来制备银白色稻壳，为此它们几乎全由硅酸盐组成。

按照本发明的方法，上述的两种稻壳即碳酸化稻壳和银白色稻壳，在各种酸水溶液（无机酸溶液如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸和氟酸溶液）或碱水溶液如氢氧化钠和氢氧化钾溶液中加热，然后过滤、清洗、干燥以提高它们的总表面积，实质上是增强了吸附能力。下面为了本发明的描述的方便，把用化学预处理制备的高表面活性稻壳称为活性碳酸化稻壳，在此它是由碳酸化的稻壳而制得的；如果是从银白色稻壳而制得的，那么称为是活性银白色稻壳。制备各种类型的活性稻壳并进行分析以测定它们的组成，在表 1 中给出其结果。利用化学处理，即酸和碱处理，使产品稻壳具有所需的表面活性，据知每种碳酸化稻壳的平均表面积实际上从处理前的约 $103 \text{ m}^2 / \text{g}$ 提高到酸处理后的约 $114 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，碱处理后的约 $400 - 450 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。另一方面，据知每种银白色稻壳的平均表面积稍有提高，从处理前的约 $4.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 到酸或碱处理后的约 $6 - 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ （见表 2）。

据信，二种稻壳的酸或碱处理结果表明，从稻壳中去除了水溶性硅酸盐和极少量的金属阳离子，而在稻壳外表面上新形成了大量的微孔，这样，无论是什么类型的稻壳，它们的总表面积都得到增大。另外，根据表 2 中所显示的对产品稻壳的表面分析结果表明，活性碳酸化稻壳不仅有微孔而且还有大孔，特别地，这类稻壳的表面积为 $180 - 190 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，占这些稻壳总表面积 $40 - 50\%$ 的微孔直径分别不小于 20 \AA 。当孔的直径不小于 20 \AA 时，表明这些稻壳的吸附能力比孔径小于 20 \AA 稻壳的吸附能力要好；因此，对于确定活性稻壳的最终吸附能力，直径不小于 20 \AA 孔的表面积与稻壳总表面积的比值是一个重要的参数。作为对比，依照原料的最终活性碳，一

般，普通的植物活性碳的表面积是 $53 - 210 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，占活性碳总表面积 $6 - 30\%$ 微孔的直径至少为 20 \AA 。

表 1 (各种活性稻壳的组份分析)

样品		组份 (wt%)			
		C	H	N	Si
碳 酸 化 稻 壳	原碳酸化稻壳	43.8	1.31	0.43	20.2
	活性碳酸化稻壳 (A) ^a	24.2	0.70	0.48	29.6
	活性碳酸化稻壳 (AB) ^b	71.5	1.76	0.74	1.47
	活性碳酸化稻壳 (BA) ^c	76.1	1.84	0.84	1.0
	活性碳酸化稻壳 (HF) ^c	74.9	-	-	0.14
	活性碳酸化稻壳 (B, 1h) ^a	69.8	2.13	0.81	1.44
	活性碳酸化稻壳 (B, 2h) ^a	79.8	2.18	0.76	0.86
	活性碳酸化稻壳 (B, 3h) ^a	78.2	2.35	0.75	0.86
	活性碳酸化稻壳 (B, 4h) ^a	68.3	2.57	0.79	0.86
	活性碳酸化稻壳 (B, 5h) ^a	78.9	2.11	0.73	1.14

a: 制备这些稻壳是通过碳酸化稻壳在 $10\% \text{ HCl}$ 水溶液中热回流 2 小时，过滤、清洗并干燥。

b: 制备这些稻壳是通过碳酸化稻壳先在 $10\% \text{ HCl}$ 水溶液中热回流 2 小时，过滤、清洗；然后再把该产物在 $10\% \text{ NaOH}$ 水溶液中热回流、过滤、清洗并干燥。

c: 制备这些稻壳是先把碳酸化稻壳在 $10\% \text{ NaOH}$ 水溶液中热回流 2 小时，过滤、清洗；然后再把该产物在 10% 水溶液中热回流 2

小时，过滤、清洗并干燥。

d: 制备这些稻壳是把碳酸化稻壳在HF水溶液中热回流，过滤，清洗并干燥。

e: 制备这些稻壳是把碳酸化稻壳在10%NaOH水溶液中热回流1、2、3、4或5小时，过滤、清洗并干燥。

表 2 (各种吸附物的表面分析)

吸附物	孔直径 (A)	孔的平均直径 (A)	孔容积 (cc/g)	总的孔容积 (cc/g)	孔面积 (m ² /g)	总的孔面积 (m ² /g)	BET 表面积 (m ² /g)	最大孔容积 (cc/g)
活性炭颗粒	563.6-476.7	511.7	0.0069	0.0069	0.537	0.537	1028.3	0.5983
	476.7-387.8	421.9	0.0073	0.0142	0.693	1.230		
	387.8-322.4	347.8	0.0071	0.0212	0.811	2.041		
	322.4-262.3	284.9	0.0071	0.0284	1.003	3.044		
	262.3-209.6	223.8	0.0089	0.0373	1.559	4.603		
	209.6-167.8	182.8	0.0097	0.0470	2.127	6.730		
	167.8-137.3	148.5	0.0074	0.0554	2.258	8.988		
	137.3-108.7	118.7	0.0093	0.0647	3.138	12.126		
	108.7- 88.5	95.5	0.0083	0.0730	3.464	15.590		
	88.5- 72.0	77.7	0.0080	0.0810	4.126	19.716		
	72.0- 59.1	63.5	0.0093	0.0903	5.872	25.587		
	59.1- 47.5	51.2	0.0141	0.1045	11.074	36.661		
	47.5- 38.2	41.0	0.0186	0.1231	18.160	54.821		
	38.2- 32.3	34.1	0.0164	0.1395	19.216	74.038		
	32.3- 24.7	26.7	0.0160	0.1855	68.795	142.833		
24.7- 21.0	21.9	0.0244	0.2099	44.601	187.434			
高质活性炭(椰子树)	572.9-471.0	510.2	0.0004	0.0004	0.036	0.036	884.3	0.4149
	471.0-388.2	420.3	0.0003	0.0008	0.033	0.069		
	388.2-328.7	352.4	0.0003	0.0011	0.036	0.105		
	328.7-252.8	279.5	0.0008	0.0019	0.108	0.213		
	252.8-208.0	224.7	0.0009	0.0028	0.157	0.371		
	208.0-171.6	185.2	0.0008	0.0036	0.182	0.552		
	171.6-138.6	150.3	0.0014	0.0050	0.367	0.919		
	138.6-113.3	122.3	0.0013	0.0067	0.575	1.495		
	113.3- 89.5	97.6	0.0023	0.0090	0.944	2.438		
	89.5- 72.3	78.1	0.0023	0.0114	1.193	3.621		
	72.3- 60.5	64.6	0.0020	0.0133	1.215	4.836		
	60.5- 48.1	52.1	0.0030	0.0164	2.333	7.169		
	48.1- 39.7	42.3	0.0031	0.0194	2.894	10.063		
	39.7- 32.1	34.4	0.0054	0.0248	6.295	16.358		
	32.1- 24.5	26.4	0.0128	0.0376	19.318	35.676		
24.5- 20.4	21.4	0.0122	0.0498	22.812	58.488			
高质活性炭(褐煤)	585.7-467.4	511.8	0.0090	0.0090	0.701	0.701	631.3	0.5406
	467.4-398.2	425.9	0.0078	0.0167	0.732	1.432		
	398.2-313.1	344.2	0.0146	0.0313	1.696	3.129		
	313.1-263.7	282.8	0.071	0.0385	1.005	4.133		
	263.7-219.1	236.2	0.0166	0.0551	2.819	6.952		
	219.1-173.5	189.8	0.0203	0.0754	4.273	11.225		
	173.5-142.5	153.9	0.0182	0.0936	4.730	15.954		
	142.5-113.2	123.4	0.0256	0.1191	8.283	24.237		
	113.2- 92.0	99.4	0.0285	0.1476	11.455	35.693		
	92.0- 76.6	82.0	0.0295	0.1771	14.390	50.082		
	76.6- 59.8	65.2	0.0373	0.2154	23.533	73.618		
	59.8- 49.7	53.0	0.0233	0.2392	17.953	91.568		
	49.7- 39.3	42.5	0.0280	0.2672	26.363	117.931		
	39.3- 33.3	35.1	0.0153	0.2825	17.445	135.376		
	33.3- 24.3	26.5	0.0380	0.3205	57.424	192.799		
24.3- 20.2	21.1	0.0131	0.3337	24.811	217.640			

吸附物	孔直径 (Å)	孔的平均直径 (Å)	孔容积 (cc/g)	总的孔容积 (cc/g)	孔面积 (m ² /g)	孔的总面积 (m ² /g)	BET 表面积 (m ² /g)	最大孔容积 (cc/g)
原碳酸化稻壳	557.5-491.1	518.7	0.0010	0.0010	0.079	0.079	147.4	0.0999
	491.1-377.9	418.5	0.0011	0.0024	0.130	0.209		
	377.9-314.3	338.7	0.0013	0.0042	0.209	0.418		
	314.3-255.3	277.4	0.0014	0.0056	0.207	0.625		
	255.3-206.0	224.1	0.0018	0.0074	0.319	0.941		
	206.0-167.0	181.3	0.0019	0.0092	0.410	1.354		
	167.0-138.6	149.2	0.0018	0.0110	0.479	1.823		
	138.6-110.1	120.1	0.0024	0.0134	0.796	2.629		
	110.1-88.9	96.2	0.0027	0.0161	1.135	3.761		
	88.9-72.3	78.0	0.0027	0.0189	1.404	5.165		
	72.3-58.2	62.9	0.0023	0.0217	1.797	6.964		
	58.2-47.1	41.0	0.0027	0.0277	2.641	12.205		
	47.1-38.2	33.2	0.0027	0.0303	3.236	15.441		
38.2-31.1	25.7	0.0057	0.0360	3.369	24.302			
31.1-23.8	21.0	0.0036	0.0397	5.899	31.209			
活性炭酸化稻壳(AB)	690.3-461.5	529.3	0.0072	0.0072	0.543	0.543	216.1	0.2286
	461.5-309.6	353.4	0.0044	0.0116	0.495	1.037		
	309.6-277.8	290.0	0.0033	0.0148	0.452	1.490		
	277.8-211.7	234.0	0.0063	0.0216	1.161	2.651		
	211.7-177.5	190.3	0.0086	0.0302	1.799	4.450		
	177.5-138.3	152.3	0.0106	0.0408	2.791	7.241		
	138.3-112.5	121.7	0.0144	0.0553	4.741	11.982		
	112.5-89.6	97.4	0.0215	0.0767	8.821	20.803		
	89.6-72.2	78.1	0.0134	0.0952	9.434	30.233		
	72.2-58.3	62.9	0.0131	0.1133	11.499	41.737		
	58.3-47.7	51.2	0.0160	0.1292	12.512	54.249		
	47.7-39.1	41.8	0.0159	0.1452	15.240	69.490		
	39.1-31.4	33.7	0.0163	0.1614	19.315	88.804		
31.4-23.9	25.7	0.0192	0.1807	29.859	118.663			
23.9-20.0	20.9	0.0080	0.1887	15.262	133.925			
活性炭酸化稻壳(BA)	594.3-517.2	549.2	0.0025	0.0025	0.185	0.185	294.3	0.2590
	517.2-398.4	441.0	0.0046	0.0071	0.417	0.602		
	398.4-314.0	344.5	0.0076	0.0147	0.879	1.481		
	314.0-231.1	294.5	0.0033	0.0180	0.445	1.926		
	231.1-205.9	230.5	0.0082	0.0262	1.430	3.356		
	205.9-171.7	184.3	0.0077	0.0339	1.668	5.024		
	171.7-138.5	150.6	0.0088	0.0427	2.347	7.371		
	138.5-110.6	120.4	0.0125	0.0552	4.159	11.530		
	110.6-89.0	96.4	0.0127	0.0679	5.267	16.796		
	89.0-72.0	77.8	0.0134	0.0813	6.886	23.682		
	72.0-58.3	62.9	0.0140	0.0953	8.903	32.585		
	58.3-48.0	51.3	0.0140	0.1094	10.928	43.513		
	48.0-39.7	42.3	0.0160	0.1253	15.096	58.609		
	39.7-31.7	34.0	0.0201	0.1455	23.675	82.283		
	31.7-23.9	25.8	0.0236	0.1741	44.342	126.625		
23.9-20.1	21.0	0.0123	0.1864	23.468	150.094			
	620.9-479.5	530.4	0.0044	0.0044	0.333	0.333		
	479.5-400.3	431.2	0.0039	0.0080	0.337	0.670		
	400.3-325.1	353.6	0.0036	0.0120	0.445	1.115		
	325.1-260.0	283.9	0.0056	0.0176	0.786	1.901		

吸附物	孔直径 (A)	孔的平均直径 (A)	孔容积 (cc/g)	孔的总容积 (cc/g)	孔面积 (m ² /g)	孔的总面积 (m ² /g)	BET 表面积 (m ² /g)	最大孔容积 (cc/g)
活性碳酸化稻壳(B, 2h)	260.0-212.3	230.4	0.0063	0.0238	1.088	2.987	445.5	0.3385
	212.8-168.3	184.2	0.0037	0.0325	1.893	4.883		
	168.3-138.4	149.3	0.0093	0.0413	2.492	7.375		
	138.4-110.5	120.3	0.0114	0.0532	3.784	11.158		
	110.5-89.1	96.5	0.0118	0.0650	4.883	16.041		
	89.1-72.3	78.1	0.0135	0.0785	6.901	22.942		
	72.3-58.2	62.9	0.0161	0.0949	10.463	33.405		
	58.2-48.0	51.3	0.0176	0.1125	13.721	47.126		
	48.0-39.5	42.1	0.0210	0.1335	19.207	67.033		
	39.5-31.7	34.0	0.0287	0.1623	31.762	100.794		
	31.7-23.9	25.8	0.0399	0.2021	61.718	162.513		
	23.9-20.0	20.9	0.0170	0.2191	32.445	194.958		
	活性碳酸化稻壳(B, 5h)	666.1-485.2	545.7	0.0043	0.0043	0.314		
485.2-395.2		429.1	0.0046	0.0089	0.426	0.740		
395.2-338.7		361.4	0.0028	0.0117	0.311	1.051		
338.7-259.5		287.2	0.0055	0.0172	0.769	1.820		
259.5-208.2		226.8	0.0077	0.0249	1.356	3.176		
208.2-171.3		185.0	0.0064	0.0313	1.381	4.557		
171.3-141.3		152.4	0.0071	0.0381	1.371	6.428		
141.3-111.7		121.9	0.0119	0.0503	3.904	10.332		
111.7-90.0		97.5	0.0123	0.0626	5.016	15.379		
90.0-74.1		79.6	0.0101	0.0727	5.098	20.476		
74.1-58.9		63.9	0.0163	0.0890	10.212	30.689		
58.9-48.0		51.5	0.0183	0.1073	14.194	44.882		
48.0-39.4		42.1	0.0199	0.1273	18.931	63.813		
39.4-31.6		33.9	0.0270	0.1543	31.881	95.695		
31.6-23.9		25.8	0.0374	0.1917	58.058	153.752		
23.9-20.0	20.9	0.0164	0.2081	31.284	185.036			

a : 用 N₂ 在液氮温度下测定。

完成本发明的首要目的是使用表面活性提高的碳酸化稻壳和 / 或活性银白色稻壳, 其通过 1) 在预净化过程中, 把细粉状的稻壳加到污水里或 2) 在实际运用的水净化过程中, 水净化库中常规的植物活性碳用稻壳来取代。结果是从污水中有效地去除了水污染物如各种有

毒有机物、重金属阳离子、杀虫剂、洗涤剂。

下面的实施例和比较实施例仅用以说明制备本发明的活性碳酸化稻壳和活性银白色稻壳的方法并进一步详细阐述了它们在去除污水中各种污染物的优良特性，决不能认为是对发明范围的限定。

实施例 1 - 1 到 1 - 3 (制备活性碳酸化稻壳)

实施例 1 - 1 (制备活性碳酸化稻壳 [A])

在烧瓶中装入 6 0 g 碳酸化的稻壳，加入 7 0 0 ml 1 0 % HCl 水溶液，进行混合。混合物热回流处理 2 小时，冷却到室温；产物用水清洗两或三次，用 NaOH 水溶液中和；然后，中和过的稻壳用水清洗二或三次，过滤并干燥。产品活性碳酸化稻壳 [A] 的表面积为 1 1 4 m^2 / g 。

实施例 1 - 2 (制备活性碳酸化稻壳 [B])

在烧瓶中装入 6 0 g 碳酸化的稻壳，加入 7 0 0 ml 1 0 % HCl 水溶液，一起混合。随后，热回流处理此混合物 2 小时并冷却到室温。用水清洗产物二或三次，用稀释的 HCl 水溶液中和，然后用水清洗这中和过的稻壳二或三次，过滤并干燥。产品活性碳酸化稻壳 [B] 的表面积为 3 8 0 - 4 5 0 m^2 / g 。

实施例 1 - 3 (活性碳酸化稻壳 [A B] 和活性碳酸化稻壳 [B A] 的制备)

在烧瓶中装入 6 0 g 碳酸化稻壳，加入 7 0 0 ml 1 0 % HCl 水溶

液，一起混合。热回流处理混合物 2 小时并冷却到室温；然后水洗产物二或三次，过滤，再装入烧瓶。随后，把 700 ml 10% NaOH 水溶液加入到烧瓶中，使其同里面的预处理稻壳混合；热回流处理此混合物 2 小时并冷却到室温；水洗产物二或三次；用稀释的 HCl 水溶液中和；中和过的稻壳再水洗二或三次；过滤并干燥。最终活性碳酸化稻壳 [A B] 的表面积是 $216 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。另外，交换酸和碱处理的顺序，重复同样的步骤而制备活性碳酸化稻壳 [B A]；这些稻壳 [B A] 的表面积为 $294 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

实施例 2 - 1 到 2 - 3 (制备活性银白色稻壳)

银白色稻壳代替碳酸化稻壳，重复实施例 1 - 1 到 1 - 3 的相同步骤。最终活性银白色稻壳的表面积的范围分别从 $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 到 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

实施例 3 (如果在水净化过程中使用本发明的活性稻壳，那么测定净水的 P H、混浊度、B O D . 和 C O D .)

由实施例 1 - 2 制备的活性碳酸化稻壳 [B] 和由实施例 2 - 3 制备的活性银白色稻壳 [A B] 分别粉碎成细末，加入 1 l 水库中待净化的污水；然后，此混合物在转速 150 rpm 下搅拌 30 分钟。接着，混入 12 mg 聚氯化铝，在相同转速下搅拌 6 分钟；该混合物在降低的转速 70 rpm 下再搅拌 20 分钟，置于室温中。待所有漂浮物沉淀在库底后，测定上层水的 P H、浊度、B O D . C O D 。为了比较使用本发明活性稻壳的测定结果，对用植物活性碳常规方法净化得到的水进行相同品质的测定，结果列于表 3。本实施例中，浊度用 H A C H 比 / X R 浊度计测定，根据公开文献“检验水和废水的标准

方法”进行测定BODs (Washington D. 17ed, 1989), CODs 由 Dr. Lange Co. 制造的分光光度计测量。

如表 3 所示, 使用本发明活性碳酸化稻壳 [B]、活性银白色稻壳 [A B] 的净化水, 与用普通的植物活性碳方法得到的净化水相比, 它们分别在 P H 和浊度上显示出相似的结果。但是, 活性碳酸化稻壳 [B] 和活性银白色稻壳 [A B] 以及常规植物活性碳比较表的, 其在净化水的 B O D 和 C O D 上具有更优良的效果。

表 3

样品	P H	浊度 (NTU)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)
未净化的水	7.63	14.69	6	13.6
活性碳酸化稻壳 [B] 净化的水	6.83	0.14	1.5	<2
活性银白色稻壳 [AB] 净化的水	6.76	0.15	3	3.4
植物活性碳净化的水	6.78	0.15	3	3.7

实施例 4 - 1 到 4 - 3 (在净化水过程使用本发明活性碳酸化稻壳的情况下测定净水的三卤甲烷浓度)

实施例 4 - 1

聚氯化铝 1.2 mg/L 和 Cl_2 0.5 ppm 加入到污水中 (来自朝鲜 Hangang 的 Dduk - Sum)。此混合物在转速约 150 rpm 下搅拌 6 分钟, 再在减小的转速 70 rpm 下搅拌 20 分钟, 随后的产物置于室温

下。待所有的漂浮物都沉淀在库底后，检测上层水以确定三卤甲烷的浓度，结果列于表 4。

实施例 4 - 2

从实施例 4 - 1 得到的产品水过滤流经植物活性碳层（直径 6 cm，高 20 cm，重 280 g）或活性碳酸化稻壳 [B] 层（直径 6 cm，高 20 cm，重 50 g）。用气相色谱法（Purge & Trap, ECD）检测每种过滤物以确定水中三卤甲烷的浓度，结果列于表 4。

表 4（THMs 的测定）

（单位：ppb）

样品（流量，L）	氯仿	BDCM ^a	DBCMP ^b	溴仿
未净化的水	31.4	n.d.	n.d.	n.d.
未净化水+PAC ^c +氯气(0.5ppm)	4.4	n.d.	n.d.	n.d.
未净化水+PAC+氯气 (5)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(0.5ppm)处理后流 (10)	<1	n.d.	n.d.	n.d.
经植物活性碳层 ^d (15)	1	n.d.	n.d.	n.d.
(18)	1	n.d.	n.d.	n.d.
未净化水+PAC+氯气 (5)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(0.5ppm)处理后流 (10)	<1	n.d.	n.d.	n.d.
经活性碳酸化稻壳 (15)	1.9	n.d.	n.d.	n.d.
[B] 层 (18)	1	n.d.	n.d.	n.d.

- a: B D C M 是二溴二氯甲烷；
- b: D B C M 是二溴氯甲烷；
- c: P A C 是聚氯化铝；
- d: 植物活性碳选自 Kanto Chemical Co. Inc. 的活性炭颗粒。

实施例 5 (在净化水过程用本发明的活性碳酸化稻壳 [B] 情况下测定残留杀虫剂剂量)

为使本发明活性碳酸化稻壳和常规植物活性碳比较吸收和去除杀虫剂的特性,把强毒性杀虫剂二嗪农、杀螟松和对硫磷分别溶解在水中以提供三种水溶液,即 6 ppm 的二嗪农、1.2 ppm 的杀螟松和 1.8 ppm 的对硫磷。上述每种杀虫剂的浓度是朝鲜饮用水最大允许浓度的 300 倍。随后这些溶液过滤流经植物活性碳层(直径 6 cm,高 20 cm,重 280 g)或活性碳酸化稻壳 [B] 层(直径 6 cm,高 20 cm,重 50 g)。用气相色谱检测每种过滤物以确定残留杀虫剂的浓度,结果列于表 5。如表 5 所示,检测结果如使用常规的植物活性碳层,在 1.5 升的每种杀虫剂溶液流经植物活性碳层以后,过滤物中分别有二嗪农 1.2 ppm、杀螟松 1.4 ppm 和对硫磷 3.2 ppm,但是如果使用活性碳酸化稻壳 [B] 层,当 30 升的每种杀虫剂溶液通过该活性碳酸化稻壳 [B] 层时,过滤物中没有残留的杀虫剂。

表5 (常规植物活性碳和本发明活性碳酸化稻壳[B]之残留杀虫剂吸附能力的测定)

样品(流水量,升)	杀虫剂浓度(mg/L)		
	二嗪农	杀螟松	对硫磷
未过滤溶液	6	12	18
用植物活性碳层过滤(15)	1.2	1.4	3.2
用活性碳酸化(15)	<0.005	<0.005	<0.005
稻壳[B]层过滤(20)	<0.005	<0.005	<0.005
(25)	<0.005	<0.005	<0.005
(30)	<0.005	<0.005	<0.005

a: 植物活性碳选自Kanto Chemical Co. Inc. 的活性炭颗粒。

实施例6 (在水净化过程用本发明的活性碳酸化稻壳[B]情况下测定残留酚)

为了比较本发明的活性碳酸化稻壳[B]与常规植物活性碳的吸收和去除一种有毒有机化合物酚的特性,把酚溶解在水中以得到含4.47ppm酚的水溶液。上述酚的浓度是朝鲜饮用水中最大允许浓度的900倍。随后,酚水溶液过滤流经植物活性碳层(直径6cm,高20cm,重280g)或活性碳酸化稻壳[B]层(直径6cm,高20cm,重50g)。用气相色谱法检测每种过滤物以确定残留酚的浓度,结果列于表6。如表6所示,测定结果如使用植物活性碳层,当15升的每种酚溶液流经该碳层以后,过滤物中有酚1.2ppm;但是,如果使用活性碳酸化稻壳[B]层,直到15升的酚溶液流经

此稻壳 [B] 层时，过滤物中无残留的酚。随后测定到，当 30 升酚溶液流过活性碳酸化稻壳 [B] 以后才检测出过滤物中有 1.2 ppm 的残留酚。

表 6 (测定常规植物活性碳和本发明活性碳酸化稻壳 [B] 的残留酚吸附能力)

样品 (酚溶液流量, L)	酚浓度 (mg / L)
未过滤的溶液	4.47
由植物活性碳层 (15)	0.042
过滤 (20)	0.084
(30)	0.140
由活性碳酸化稻壳 [B] 层过滤 (15)	n.d.
(20)	0.004
(25)	0.007
(30)	0.012

a: 植物活性碳选自 Kanto Chemical Co. Inc. 的活性炭颗粒。

实施例 7 (在水净化过程使用本发明的活性碳酸化稻壳 [B] 的情况下测定残留界面活性剂阴离子)

为了比较本发明的活性碳酸化稻壳 [B] 和常规植物活性碳的吸附和去除界面活性剂阴离子的特性，把一种合成洗涤剂十二烷基苯磺酸钠溶解在水中而得到含 4.47 ppm 十二烷基苯磺酸钠的水溶液，该浓度是朝鲜饮用水最大允许浓度的 10 倍。随后，水溶液过滤流经

植物活性炭层（直径 6 cm，高 20 cm，重 280 g）或活性碳酸化稻壳 [B] 层（直径 6 cm，高 20 cm，重 50 g）。用吸附光度计（亚甲蓝方法）检测每种过滤物以确定残留界面活性剂阴离子的浓度，结果列于表 7。如表 7 所示，测定出如果使用植物活性炭层，当 5 升上述溶液通过该碳层后，过滤物中有 0.47 ppm 的残留界面活性剂阴离子；但是，如果使用活性碳酸化稻壳 [B] 层，直到 30 升上述溶液通过该稻壳层时也几乎无残留界面活性剂阴离子。

表 7（常规植物活性炭和本发明的活性碳酸化稻壳 [B] 的残留界面活性剂阴离子吸附能力的测定）

样品（溶液流量，升）	十二烷基苯磺酸钠的浓度 (mg/L)
未过滤的溶液	4.47
由植物活性炭层 (5)	0.47
过滤的溶液 (15)	1.0
(25)	0.6
(30)	0.8
由活性碳酸化稻壳 [B] 层过滤的 (15)	<0.02
溶液 (30)	<0.02

a: 植物活性炭选自 Kanto Chemical Co. Inc. 的活性炭颗粒。

实施例 8 (在净化水过程使用活性碳酸化稻壳 [A]、[B]、[AB]、[BA] 的情况下测定重金属阳离子)

5.1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、7.41 g CuCl_2 、3.8 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、15.93 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.35 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.6 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、0.1 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和蒸馏水一起加入烧瓶中而得到 1 升含重金属的水溶液。随后，100 ml 上述水溶液、10 ml 100 ppm 的 Hg^{2+} 溶液和预定量的水混合而得到 35 升稀释的水溶液。此备得的水溶液过滤流经常规植物活性碳层 (直径 6 cm, 高 20 cm, 重 280 g) 或四种活性碳酸化稻壳 [A]、[B]、[AB]、[BA] 层 (每一种直径 6 cm, 高 20 cm, 重 50 g)。用原子吸收分光镜 (AA), 电感耦合等离子体分光镜 (ICP) 或电感耦合等离子体质谱分光镜 (ICP-mass) 检测每种过滤物以确定是否有重金属阳离子残留在过滤物中, 结果列于表 8。如表 8 所示, 测定出如果使用常规的植物活性碳层, 当 1 升上述溶液通过该碳层时, 大部分重金属阳离子留在过滤物中; 但是, 如果使用活性碳酸化稻壳 [B]、[AB]、[BA] 层, 直到 30 升上述溶液通过这些稻壳层时, 在每种过滤物中除了 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 几乎没有别的重金属阳离子。特别地, 直到 45 升上述溶液通过活性碳酸化稻壳 [B]、[AB] 或 [BA] 层时, 也完全没有检出 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 。

表 8 (测定常规植物活性碳和活性碳酸化稻壳 [A]、[B]、
[AB]、[BA] 的重金属阳离子吸附能力)

样品(水流量,L)	金属阳离子浓度(mg/L)							
	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
未过滤的溶液	2.71	9.4	3.03	9.9	0.47	0.8	0.1	0.03
由植物活性碳层过滤(1)	1.97	5.53	3.02	9.1		0.33	0.11	
由活性碳酸化稻壳(A)层过滤			1.11	6.6				
(2)			2.90	6.6				
(4)		0.82	3.58	11.5			0.06	
(5)		4.44	3.52		0.047		0.09	
(6)	0.69	7.09	3.38	11.7	0.12		0.11	
(8)	1.73	9.37	3.21	11.1	0.25		0.09	
(10)	2.09	9.40	3.14	10.4	0.31	<0.01	0.11	<0.005
由活性碳酸化稻壳层(B)过滤			0.43					
(16)			0.85	0.05				
(18)			4.18	1.07				
(20)			6.52	4.4				
(22)			6.81	9.4				
(24)	0.12		6.24	13.2				
(26)	0.25		6.15	10.8				
(28)	0.27		5.74	15.2			0.07	
(30)	0.35		5.28	17.4			0.11	
(32)	0.39	0.20	4.81	17.6			0.23	
(34)	1.06	1.58	4.34	16.2			0.31	
(36)	1.52	4.35	4.41	19.2			0.30	
(38)	0.62	5.08	3.87	15.8			0.30	
(40)	1.36	8.81	3.56	13.6			0.27	
(42)	2.07	11.03	3.44	12.2			0.24	
(44)	2.39	12.17						
由活性碳酸化稻壳层(BA)过滤			0.59					
(11)			1.49	0.14				
(12)			3.64	0.81				
(13)			5.38	6.2				
(15)			5.79	11.0			0.07	
(20)		0.1	5.55	12.4			0.09	
(23)		0.89	5.64	11.4			0.19	
(25)		1.98	4.07	11.4			0.21	
(30)		8.60	4.19	15.2			0.27	
(35)	0.74	8.26	3.57	14.6			0.20	
(37)	0.41	10.86	3.25	12.8			0.22	
(40)	0.25	13.52						
(45)								

样品(水流量,L)	金属阳离子浓度(mg/L)							
	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
(48)	0.42	14.07	3.13	11.4		0.11	0.15	
(50)	0.32	13.84	3.07	10.8	0.07	0.15	0.15	
(55)	0.28	13.19	3.02	11.2	0.15	0.53	0.13	
(57)	0.33	12.36	3.02	11.0	0.20	0.50	0.13	
(60)	0.22	11.77	3.02	10.6	0.25	0.45	0.13	
(62)	0.23	11.50	3.02	10.6	0.27	0.51	0.13	
与活性炭酸化稻壳层 (B) 过滤								
(11)			0.09					
(12)			0.74					
(15)								
(19)			2.11	0.16				
(20)			3.06	0.64				
(25)			6.07	5.2				
(30)			6.23	11.8				
(31)		0.1	6.06	13.2				
(32)		0.42	5.79	14.4			0.06	
(35)		0.36	5.85	12.0			0.10	
(38)	0.15	1.26	5.48	14.0			0.16	
(40)	0.25	4.63	4.75	13.8			0.22	
(45)	0.64	9.20	3.84	12.4			0.23	
(50)	0.99	12.0	3.57	14.4			0.23	
(51)	1.20	13.07	3.49	13.8			0.23	
(52)	1.31	13.36	3.49	13.2			0.23	
(53)	1.29	14.32	3.49	13.2			0.23	

a: 植物活性炭选自Kanto Chemical Co. Inc. 的活性炭颗粒。

实施例 9 - 1 到 9 - 2 (在水净化过程使用本发明活性炭酸化稻壳 [B] 的情况下对重金属阳离子的测定 [2])

实施例 9 - 1 (分别制备重金属水溶液)

1.44 g Cd(NO₃)₂ · 4H₂O、1.45 g Hg(NO₃)₂、1.96 g Pb(NO₃)₂、0.38 g MnCl₂ · 4H₂O、0.769 g ZnSO₄ · 6H₂O、0.054 g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O、0.254 g FeCl₃ · 6H₂O、1.11 g CuCl₂ 或 0.062 g Cl₂ (CH₃CO₂)₂ 和

3.5 升水一起加入烧瓶中而得到重金属水溶液。

实施例 9 - 2

由实施例 9 - 1 制备的每种重金属水溶液过滤流经植物活性碳层（直径 6 cm，高 2.0 cm，重 2.30 g）或本发明的活性碳酸化稻壳 [B] 层（直径 6 cm，高 2.0 cm，重 5.0 g）。用原子吸收分光镜（AA），电感耦合等离子体分光镜（ICP）或电感耦合等离子体质谱分光镜（ICP - mass）检测每种过滤物以确定是否有重金属阳离子留在过滤物中。结果列于表 9。如表 9 所示，测定出本发明的活性碳酸化稻壳 [B] 具有对大多数重金属阳离子优良的吸附能力。

表 9 (测定常规植物活性碳和本发明的活性碳酸化稻壳 [B] 的重金属阳离子吸附能力)

金属阳离子	未过滤浓度(mg/L)	过滤后浓度(溶液流量)	
Cd ²⁺	20	n. d.	(25L)
		0.3	(27L)
Hg ²⁺	20	n. d.	(33L)
Mn ²⁺	20	n. d.	(45L)
Mn ²⁺	3	n. d.	(50L)
Zn ²⁺	5	n. d.	(75L)
U ⁶⁺	1	0.00063	(1.5L)
		0.00104	(2L)
		0.050	(28L)
		0.018	(1.5L)
Ca ²⁺	100	0.23	(1.5L)
		25.8	(2L)
Fe ³⁺	1.5	n. d.	(135L)
Cr ³⁺	15	0.02	(43L)
Cr ⁶⁺	0.2	n. d.	(30L)

如上所述, 本发明提供了从原稻壳制备具有优良表面活性吸附能力和离子转换能力的新颖的活性稻壳的方法, 使用这些活性稻壳净化水, 通过凝聚、吸附和过滤, 可以有效而经济地从污水中去除各种污染水的有害物质或污染物。

本发明的详细描述特参见优选的实施方案, 但应理解某些变动和调整仍属于本发明的精神和范围内。