

利用芦苇黑液木质素制备活性炭吸附 废水中的氯苯酚

孙 勇^{1,2}, 张金平^{1,2}, 杨 刚^{1,2}, 李佐虎¹

(1. 中国科学院过程工程研究所国家生化工程重点实验室, 北京 100080;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:以芦苇造纸黑液酸沉木质素为原料, 使用流化床在 500℃ 下炭化 5 min, 再将其与 K_2CO_3 以质量比 1:1 混合转入管式炉中在 800℃ 下活化 60 min。通过对氮气以及废水中氯苯酚的吸附表征, 表明该法所制备的木质素微孔活性炭的比表面积可达 900.6 m^2/g , 且吸附氯苯酚的性能良好, 能快速达到 266 mg/g 的吸附量。同时 Langmuir 吸附方程较 Freundlich 吸附方程能更好的描述该活性炭对氯苯酚的吸附过程。红外光谱说明活性炭中硅的存在; 扫描电镜观察到活性炭多孔的生成。

关键词:芦苇木质素; 活性炭; 流化床; 漂白废水; 氯苯酚

中图分类号: TQ085.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0226-04

Removal of chlorophenol in waste solution by activated carbon produced from reed pulp lignin by precarbonization

SUN Yong^{1,2}, ZHANG Jin-ping^{1,2}, YANG Gang^{1,2}, LI Zuo-hu¹

(1. National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The activated carbon was produced from reed pulp lignin by precarbonization in the fluidized bed at 500℃ for 5 min and followed by K_2CO_3 activation at 800℃ in tubular furnace for 60 minutes. This separating process could produce carbon with micro, mesoporous structure and a large BET surface area of 900 m^2/g . The adsorption can reach 266 mg/g quickly. The ratio of K_2CO_3 to the precarbonized lignin was 1:1. The Langmuir model gives the better fit than the Freundlich model in fitting the adsorption model of phenol. IR spectroscopy shows the presence of silicon and SEM shows the porous formation of activated carbon.

Key words: reed lignin; activated carbon; fluidized bed; waste Solution; chlorophenol

酚类化合物广泛存在于石油化工厂、焦化厂等排放的含酚废水中, 这些酚类化合物为典型的“三致”物质, 含酚废水的处理方法一般分为物化法、化学法和生化法。在这些方法当中, 活性炭吸附法最为常用。以往活性炭主要从褐煤等化石能源中制取, 近年来随着绿色化学以及循环经济理念的发展, 以可降解再生资源作为活性炭前体的研究报道越来越多^[1]。如使用玉米芯^[2]、花生壳^[3]、木材黑液木质素^[4]、枣核^[5]等。我国制浆造纸工业是基础产业, 由于我国森林覆盖率低, 很大一部分纸浆是由一年生草本植物蒸煮而成。然而草浆黑液木质素含量较低且灰分较高, 因此目前黑液处理方法主要是废弃排放, 从而使制浆造纸企业成为重大污染源。制浆造

纸不仅对环境造成巨大的污染, 同时也将木质素这一蕴藏量巨大的再生资源白白浪费。研究和利用黑液木质素成为制浆造纸过程以及环境治理最为重要的一环。

笔者以芦苇制浆黑液木质素为原料, 通过流化床预先炭化, 再与 K_2CO_3 混合于固定床中活化制备了大比表面积的活性炭, 用以处理废液中的氯苯酚。研究了制备工艺条件对活性炭的影响, 同时测试了该活性炭对氯苯酚的吸附性能。

1 实验部分

1.1 活性炭的制备

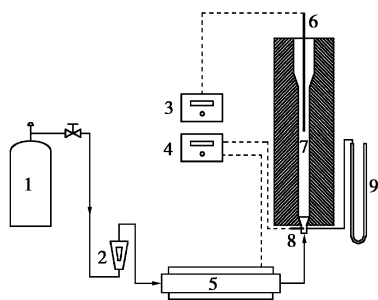
使用蒸煮锅蒸煮芦苇秸秆, 将所得黑液用酸进

收稿日期: 2005-12-09; 修回日期: 2006-04-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2004CB719700)

作者简介: 孙勇(1977-), 男, 博士生; 李佐虎(1940-), 男, 研究员, 博士生导师, 长期从事气-液-固三相反应工程与生物反应基础及应用研究, 近来研究重点为生态工业与循环经济基础技术“3R”新方法及其产业化研究, 通讯联系人, 010-82627081, ysun@home.ipe.ac.cn。

行稀释、沉淀、离心分离后用稀酸冲洗,并于 105℃ 时干燥至恒重;再粉碎至粒径为 0.15 ~ 0.30 mm 备用。将制备好的木质素投入预先升温至 500℃ 的流化床(如图 1 所示, N₂ 载气流量为 8 L/min)中炭化 5 min,将所得炭粉与 K₂CO₃ 以质量比 1:1 混合后放入管式炉内以 25℃/min 升温,用 N₂(90 mL/min)保护升温至不同温度活化 60 min。待冷却后使用蒸馏水进行冲洗至中性,并于 105℃ 条件下烘干备用。在流化床中预先炭化的木质素简称为 PCL500;在 500、600、700、800℃ 不同活化温度下制备的活性炭分别简称为 L500、L600、L700、L800。



1—N₂罐;2—流量计;3,4—程序温控仪;5—加热器;
6,8—热电偶;7—流化床;9—U型压力计

图 1 炭化装置示意图

1.2 活性炭的表征

N₂ 吸附与脱附:活性炭比表面积与孔径分布通过 N₂ 自动气体吸附系统(美国 Quantachrome Corporation 公司)在 77 K 时进行液氮吸附表征;液氮吸附等温线采用比表面积测定法(BET),并假设 N₂ 分子的横截面积为 0.162 nm²。BET 比表面积通过相对压力在 0.05 ~ 0.30 进行计算。微孔体积以及外孔比表面积通过 *t* 线图求得^[6]。吸附总体积由 N₂ 在相对压力为 0.99 时的体积计算。场发射扫描电镜进行活性炭形貌观察。使用红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)进行活性炭红外光谱表征。

1.3 活性炭吸附废水中的氯苯酚实验

将 100 mg L800 活性炭放置于不同浓度的氯苯酚模拟漂白废水中进行等温吸附实验。将碘量瓶放在恒温水浴摇床(25℃)中保存 12 h。使用 Agilent 高压液相色谱测定溶液中氯苯酚含量,使用 Langmuir 和 Freundlich 方程^[7]拟和等温吸附线。

2 结果与讨论

2.1 芦苇木质素组分分析

芦苇木质素化学组成成分使用元素分析仪(Flash EA 1112,意大利)。元素分析结果如表 1 所

示。从分析结果可以看出,芦苇木质素元素成分复杂且含碳量相对较高,是一种较为理想的制备活性炭前体。

表 1 芦苇木质素成分分析 %

组成	C	H	N	O	灰分
质量分数	51.08	6.01	0.20	42.71	11.40

2.2 活性炭活化温度的确定

将在流化床中炭化的芦苇木质素与 K₂CO₃ 以质量比 1:1 比例混合后分别在 500、600、700℃ 及 800℃ 时于固定床中活化 60 min,所得各个活性炭 BET 比表面积如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所得活性炭的比表面积随着活化温度的升高而相应升高,但是随着所制备的活性炭 BET 比表面积的升高,活化过程所需要的能耗也相应地增大。因此,采用 800℃ 作为活性炭最佳活化温度。

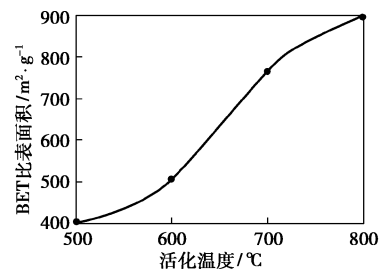
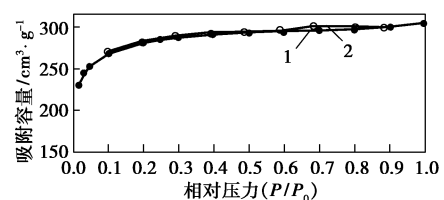


图 2 不同活化温度下所得活性炭 BET 比表面积

2.3 L800 活性炭等温线以及孔径分析



1—吸附曲线;2—解吸曲线

图 3 77 K 下 N₂ 吸附解吸等温线图

图 3 所示为活化的活性炭在 77 K 时液氮的等温吸附与脱附曲线图。根据 Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT)^[8]分类,该活性炭等温线属于 I 型等温线,液氮吸附主要发生在较低的相对压力下(小于 0.1),说明所生成的是孔径分布均匀、孔隙发达的多孔物质。同时等温线末端向上弯曲,说明活性炭中中孔和大孔也对吸附做出贡献。比表面积通过 BET 法计算,微孔比表面积以及中孔比表面积由 *t* 线图求出。活性炭的 BET 比表面积、微孔比表面积、中孔比表面积如表 2 所示。平均孔直径、微孔体

积百分数以及活性炭得率如表 3 所示。

表 2 800℃下活化的活性炭 L800 比表面积

BET 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	中孔比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
900.6	815.3	85.3

表 3 活性炭 L800 平均孔直径、微孔体积分数以及活性炭得率

孔平均直径/nm	$(V_{\text{微孔}}/V_{\text{总}})/\%$	活性炭得率/%
2.082	80.52	28.64

活性炭微孔孔径分布如图 4 所示,全部孔径分布图如图 5 所示。图 4 中显示对液氮吸附量贡献较大的微孔直径是 1.0~1.2 nm。从图 5 可以看出液氮吸附量贡献较大的孔出现在微孔区。同时大孔对于液氮的吸附也有一定的贡献。

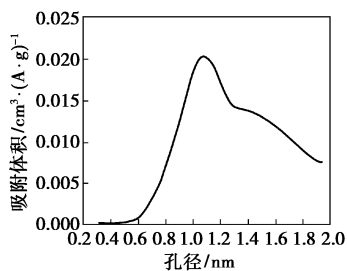


图 4 活性炭 HK 法测定微孔分布

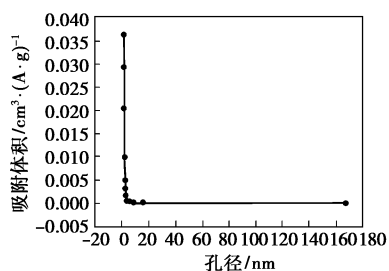
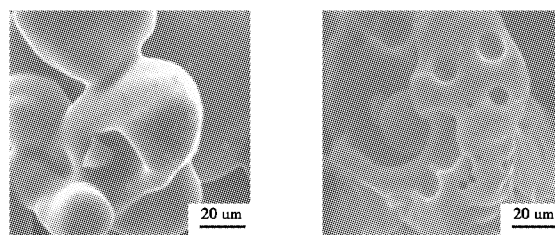


图 5 活性炭 BJH 法测定孔分布

2.4 活性炭 SEM 分析

图 6(a)、6(b)分别显示在 500℃下流化床中炭化的木质素表面以及与 K_2CO_3 混合于 800℃活化后的活性炭表面。图 6(a)显示 500℃的炭化颗粒上并无明显的孔出现,说明此时的炭粉比表面积较小,这与实验测定值相一致;图 6(b)显示加入 K_2CO_3 800℃活化后的活性炭,其表面出现多孔,说明活化剂充分地于炭粉发生反应,使原本致密的炭粉生成具有大比表面积的多孔物质。

根据 McKee^[9]的研究,炭粉在高温下被碱金属还原进而被气化。



(a)500℃时炭化的木质素表面 (b)800℃下活化的活性炭(L800)

图 6 SEM 形貌

2.5 活性炭红外光谱分析

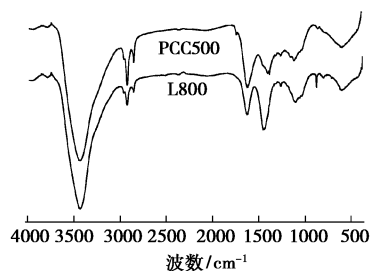


图 7 PCL500、L800 红外光谱图

图 7 为 500℃炭化木质素以及经 K_2CO_3 活化后的活性炭的红外光谱图。2 种炭都在 3 488~3 100 cm^{-1} 处有一较宽的峰,这是六边形 O—H 以及结合水中的羟基拉伸振动峰。位于 2 920 和 2 830 cm^{-1} 2 处波段分别归属为非对称 C—H 以及对称 C—H 基团,他们分别代表烷基如甲基、亚甲基等^[10]。伴随着活化的进行,C—H 基团逐渐从苯环上被热解出来,导致 L800 在此处的峰强度减弱。位于 1 110~1 000 cm^{-1} 以及 800 cm^{-1} 处的尖峰归属为 Si—O^[11] 振动,分别在 PCL500 以及 L800 中出现。

2.6 活性炭吸附模拟氯苯酚废水

活性炭吸附氯苯酚的性能是其使用中重要的用途。该实验采用 800℃活化后的活性炭进行吸附模拟废液中的氯苯酚实验。图 8 是 L800 在 25℃下吸附苯酚的等温吸附曲线。Langmuir 和 Freundlich 模型用于描述整个等温吸附过程。表 4 列出各项拟和结果。

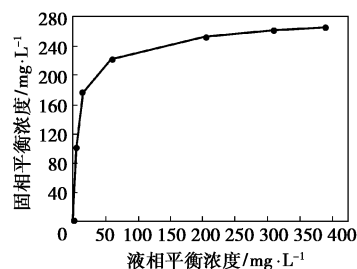


图 8 L800 在 25℃下吸附氯苯酚的等温吸附曲线

表4 Langmuir 和 Freundlich 模型在 25℃下等温
吸附苯酚的各参数以及拟和结果

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/$ $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/$ $[\text{mg}/\text{g}(\text{L}/\text{mg})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
1800	280.1	0.142	0.9768	88.85	0.19	0.9432

注: K_L 为表征吸附过程中的吸附强度(L/mg); q_m 为最大平衡吸附量(mg/g); K_F 为系统结合能常数; $1/n$ 为吸附强度常数; R^2 为相关系数。

从拟和结果中的相关系数 R^2 数值可知, Langmuir 方程在拟和该过程中结果更为精确。同时 $1/n$ 远小于 1 说明该活性炭吸附氯苯酚的效果很好。

3 结语

(1) 在流化床中将芦苇木质素在 500℃ 下以 8 L/min 氮气载气炭化 5 min; 将炭化后的产物与 K_2CO_3 以质量比 1:1 混合; 将混合物置于管式炉中在 90 mL/min 氮气保护下以 25℃/min 的升温速率升温至 800℃ 保持 60 min。该过程可以得到以微孔为主的活性炭, 其 BET 比表面积可达到 900.6 m^2/g , 最大孔体积可达 0.4687 cm^3/g 。

(2) 红外光谱测定结果说明活性炭中硅的存在。

(3) 所得活性炭进行吸附废水中的氯苯酚实验表明, 该活性炭能较快吸附溶液中的氯苯酚, 使其吸附量快速到达 266 mg/g, 同时 Langmuir 模型较 Freundlich 模型能更好地描述该吸附过程。

(4) 该工艺过程可以实现造纸黑液的高值化利用, 既解决了造纸漂白段的氯苯酚污染问题, 又将黑液中的木质素有效地利用, 是一个具有现实意义的

工艺过程。

参考文献

- [1] Tsai W T, Chang C Y, Wang C F, *et al.* Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO_2 [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 78(2): 203 - 208.
- [2] Tsai W T, Chang C Y, Lee S L. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation [J]. *Bioresource Technology*, 1998, 64(3): 211 - 217.
- [3] Wan M W, Wan S W A. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 93(1): 63 - 69.
- [4] Jun'ichi H, Atsuo K, Katsuhiko M A, *et al.* Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation [J]. *Carbon*, 2000, 38 (13): 1873 - 1878.
- [5] Badie S G, Abdel-Nasser A E. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid [J]. *Microporous and Materials*, 2002, 52(2): 105 - 117.
- [6] Badie S G, Samya S Y, Ashraf M S. Characteristic of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation [J]. *Materials Letters*, 2002, 57(3): 164 - 172.
- [7] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, *et al.* Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies [J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36(2): 2067 - 2072.
- [8] Gregg S J, Sing S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity* [M]. 2nd ed. New York: Academic Press, 1982: 195 - 228.
- [9] McKee D W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon [J]. *Fuel*, 1983, 62(2): 170 - 175.
- [10] Abdel-Nasser A, El-Hendawy. Variation in FTIR spectra of biomass under impregnation, carbonation and oxidation conditions [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 75(2): 159 - 166.
- [11] Wigman T. Industrial aspects of production and use of activated carbons [J]. *Carbon*, 1989, 27(1): 13 - 22. ■

(上接第 225 页)

加入量, 测定其减水率, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 随着减水剂掺量的增加, 减水率显著增加, 说明合成的产品为高效减水剂。

表3 不同减水剂掺量对减水率的影响

掺量/%	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
减水率/%	17.5	18.4	19.0	19.9	22.4	24.0

3 结语

以菲渣为原料合成了水泥减水剂, 为菲渣的工业利用提供了一种有效途径。最佳工艺条件为: 菲

酸摩尔比 1:2, 磺化温度 160℃, 磺化时间 3 h, 菲醛摩尔比 1:1, 缩合温度 80℃, 缩合时间 3 h, 菲尿素摩尔比 1:0.005, 再缩合温度 80℃。当其加入量为水泥用量的 0.3% 时, 减水率达 17.5%; 当加入量为 0.8% 时, 减水率可达 24.0%。

参考文献

- [1] 高晋生, 等. 粗萘分离新工艺 [J]. *上海化工*, 1994, 6(19): 19 - 22.
- [2] 魏文德. *有机化工原料大全* [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 181 - 183.
- [3] 郭志超. 菲类减水剂的合成研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2005.
- [4] 梅长林, 等. *实用统计方法* [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 224 - 238. ■