

柚子皮活性炭的制备及对Cr(VI)的吸附性能

邓子君, 贺国文, 吴丹, 张倩, 蒋晴, 熊文畅

湖南城市学院, 材料与化学工程学院, 湖南 益阳

收稿日期: 2021年12月29日; 录用日期: 2022年1月12日; 发布日期: 2022年1月27日

摘要

本研究以柚子皮为原料, 通过氯化镁活化、热处理制备了柚子皮活性炭, 并探究柚子皮活性炭在基于不同活化温度下、不同吸附时间、不同Cr⁶⁺初始浓度的吸附性能, 以此研究了柚子皮活性炭对Cr⁶⁺的吸附动力学。结果表明, 600℃活化温度下得到的柚子皮活性炭在吸附时间120 min时, 对Cr⁶⁺具有最佳的吸附性能, 吸附率达到74.96%。柚子皮活性炭有望作为处理含铬废水的吸附剂使用。

关键词

柚子皮活性炭, 活化, 铬离子, 吸附, 制备

Preparation of Grapefruit Peel Activated Carbon and Its Adsorption Effect on Cr(VI)

Zijun Deng, Guowen He, Dan Wu, Qian Zhang, Qing Jiang, Wenchang Xiong

School of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan

Received: Dec. 29th, 2021; accepted: Jan. 12th, 2022; published: Jan. 27th, 2022

Abstract

In this study, pomelo peel was used as raw material, and a activated carbon was prepared by activation with magnesium chloride and heat treatment, and the adsorption performance of pomelo peel activated carbon (PPAC) was investigated based on different activation temperatures, different adsorption times and different initial concentrations of Cr⁶⁺, as a way to study the adsorption kinetics of PPAC for Cr⁶⁺. The results showed that the PPAC obtained at the activation temperature

of 600°C had superior adsorption performance for Cr⁶⁺ at the adsorption time of 120 min, and the adsorption rates reached 74.96%. The PPAC was expected to be used as an adsorbent for the treatment of wastewater containing chromium.

Keywords

Pomelo Peel Activated Carbon, Activation, Cr⁶⁺, Adsorption, Preparation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年,土壤和水体的重金属(Hg、Pb、Cu、Cr、Cd、Zn等)超标的现象时有发生,因其具有非降解性、蓄积性和毒性,经生物富集作用进入人体,会对人的某些器官造成严重损伤,对环境造成很大危害[1],重金属污染防治已刻不容缓。活性炭因具有丰富的孔隙率、良好的吸附性能和机械性能,在废水、气体处理方面有广泛的应用前景[2][3][4][5]。活性炭的制备常是将原料中的有机物高温分解和除掉非碳部分得到多孔碳结构的过程[6]-[15]。董秀婷等[6]利用茶枯制备活性炭,研究了其对亚甲基蓝的吸附性能。吐尔逊·吐尔洪等[7]以葡萄树枝和树皮为原材料,用CO₂活化法研究微-中孔型活性炭的结构和吸附CO₂的机制;薛峰峰等[8]用榛子壳活性炭对苯酚的吸附性能。具有多孔隙的柚子内皮是天然的绿色吸附材料,为柚子皮活性炭的制备提供了有利条件。本论文采用常见的柚子皮为原料,通过氯化镁活化柚子皮并热处理的方法制备柚子皮活性炭,利用柚子皮的多孔结构、多羟基、羧基和与Cr⁶⁺的活性部位反应的特点,来研究柚子皮活性炭的吸附性能,助力解决工业废水的重金属离子污染问题,达到变废为宝、绿色应用的目的。

2. 实验部分

2.1. 实验用品与主要仪器设备

柚子内皮(自制,江永香柚内皮,切块,烘干至恒重);氯化镁(≥99.0%),国药集团;重铬酸钾(≥99.8%),深圳市钺远科技;二苯碳酰二肼(DPCI, ≥99.0%),上海馨晟试化工科技;丙酮(≥99.5%),天津市富宇精细化工;氨水(25%~28%),株洲石英化玻。

傅里叶红外光谱仪, NICOLET 6700, 美国 NICOLET; 场发射扫描电子显微镜, FEI Sirion200, 美国 FEI; X 射线衍射仪, XD-2, 北京普析通用仪器; 管式炉, OTF-1200X, 合肥科晶; 紫外可见分光光度计, TU-1901, 北京普析通用仪器; 数字恒温浴振荡器, SHA-2, 上海量壹科学仪器。

2.2. 柚子皮活性炭的制备

将柚子内皮切成小块,干燥,粉碎,用60目筛筛选出所需60目柚子皮原料。将三份6g MgCl₂于三个烧杯中加水26.4 mL溶解,每个烧杯中加入6g柚子内皮粉,搅拌至柚子皮完全浸润,室温下静置12h后于120°C烘干,依次置入管式炉中,10°C/min分别升温至400°C、600°C、800°C并保持2h,自然降温,得到的活性炭加盐酸浸泡30 min后洗涤至中性,抽滤,干燥,得到样品。将400°C、600°C、800°C条件下得到的活性炭分别记为M400、M600、M800。

2.3. 模拟含铬(VI)溶液及其显色剂的制备

1) 模拟含铬(VI)溶液的制备。精确称取 0.2829 g $K_2Cr_2O_7$ 于 100 mL 烧杯中, 加去离子水完全溶解, 移至 1000 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀备用, 浓度 100 mg/L。

2) 显色剂 DPCI 溶液的制备。称取 0.5 g DPCI 于 100 mL 烧杯中, 加入 125 mL 丙酮溶解, 加 80 mL 蒸馏水稀释, 移入 250 mL 棕色容量瓶中用蒸馏水定容, 避光保存。

2.4. 实验原理

铬离子在酸性条件下与 DPCI 反应, 生成紫红色的络合物, 在波长为 540 nm 下, 用紫外可见分光光度法进行测定, 根据浓度和吸光度作出标准曲线, 拟合得出铬离子的标准曲线就可以计算吸附后铬离子的浓度。

2.4.1. 吸附率和吸附量的计算

吸附率和吸附量是评价柚子皮活性炭吸附性能好坏的重要指标。吸附率和吸附量的计算分别见公式(1)和(2)。

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{1000m} \quad (2)$$

R ——去除率, %; C_0 、 C_e ——离子初始和吸附后的浓度(mg/L); Q ——吸附量, mg/g; V —— Cr^{6+} 溶液体积, mL; m ——活性炭的添加量, g。

2.4.2. 吸附动力学方程

动力学方程是进行动力学拟合所用到的公式, 利用吸附时间对活性炭吸附 Cr^{6+} 的吸附率影响的实验数据进行吸附动力学研究, 按照 Lagergren 准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合。准一级动力学方程和准二级动力学方程分别见方程(3)和(4)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

公式中, q_e ——平衡时的吸附量, mg/g; q_t —— t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 ——准一级吸附速率常数/min; k_2 ——准二级吸附速率常数/min。

2.5. 吸附标准曲线的制作

在 5 支 10 mL 比色管中分别加入 10 mg/L 铬离子溶液 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 mL, 加入适量水后再滴入 0.1 mL 硫酸溶液、0.1 mL 磷酸溶液、0.4 mL DPCI 溶液, 上下摇晃, 加水定容刻度, 得紫红色溶液, 静置 10 min 后测量吸光度 A , 由浓度和吸光度绘制 Cr^{6+} 的标准曲线, 见图 1。

2.6. 柚子皮活性炭对重金属离子的吸附

取 M400、M600、M800 各 0.4 g, 放入 100 mL 的具塞锥形瓶中, 加入 50 mL 浓度为 30 mg/L 的铬离子溶液, 在 25°C, 120 r/min 下振荡 2 h 后过滤, 将滤液作一定浓度的稀释, 装入比色管后加显色剂, 测定其吸光度并求出滤液浓度、吸附率和吸附量。对比分析确定制备具有优良吸附性能的柚子皮活性炭最佳温度。

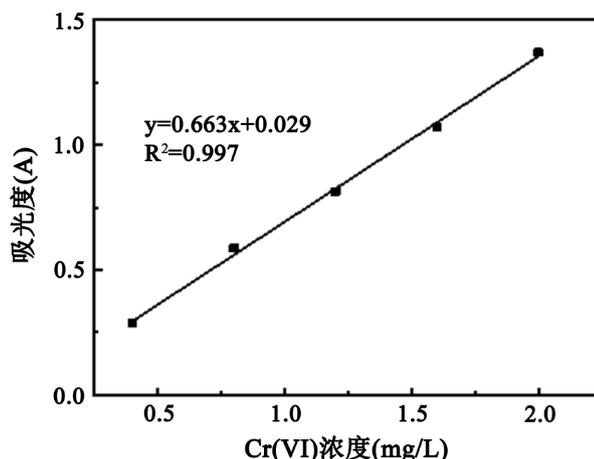


Figure 1. Adsorption standard curve of Cr(VI)

图 1. Cr(VI)的吸附标准曲线

3. 结果与讨论

3.1. 柚子皮和柚子皮活性炭表征分析

3.1.1. 化学结构分析

天然柚子皮和柚子皮活性炭的红外吸收光谱如图 2 所示。天然柚子皮在 3319 cm^{-1} 处的宽而强的吸收峰表明了柚子皮中含有大量的游离或氢键结合的-OH 基团, 2920 cm^{-1} 处为饱和氢的-CH 振动, 1740 cm^{-1} 处为羰基双键的伸缩振动; 1238 cm^{-1} 处为酚羟基的伸缩振动; 1012 cm^{-1} 为 C-O 和 C-N 指纹吸收带, $648\sim 1012\text{ cm}^{-1}$ 处的弱峰主要为苯环的取代, 这表明柚子皮中除纤维素外, 还有大量木质素和果胶。相比, 柚子皮在经过高温活化后官能团大量减少, 在 3319 、 2920 、 1740 cm^{-1} 等处的吸收峰基本消失, 表明柚子皮受热后大部分纤维素和果胶分解。

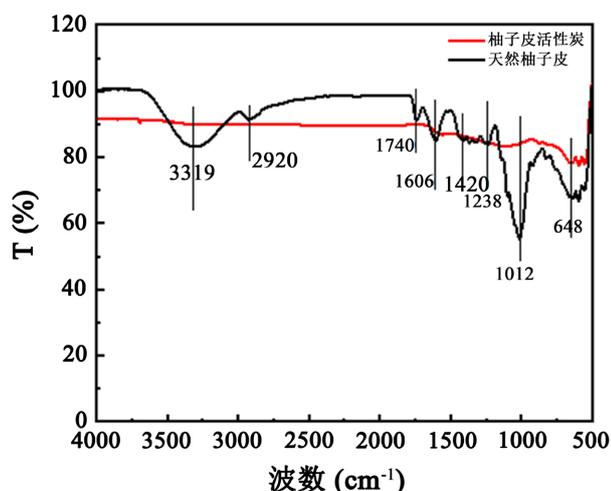


Figure 2. Infrared spectra of pomelo peel and its activated carbon

图 2. 柚子皮及其活性炭的红外光谱图

3.1.2. 微观形貌分析

图 3 为天然的柚子皮和柚子皮活性炭 M600 的扫描电镜(SEM)图。由图可见柚子皮表面粗糙、褶皱较

丰富,孔径较小。相比,柚子皮活性炭的三维网状结构更为明显,微孔细密,分析可知它相较天然柚子皮应更具有较强的吸附性能。

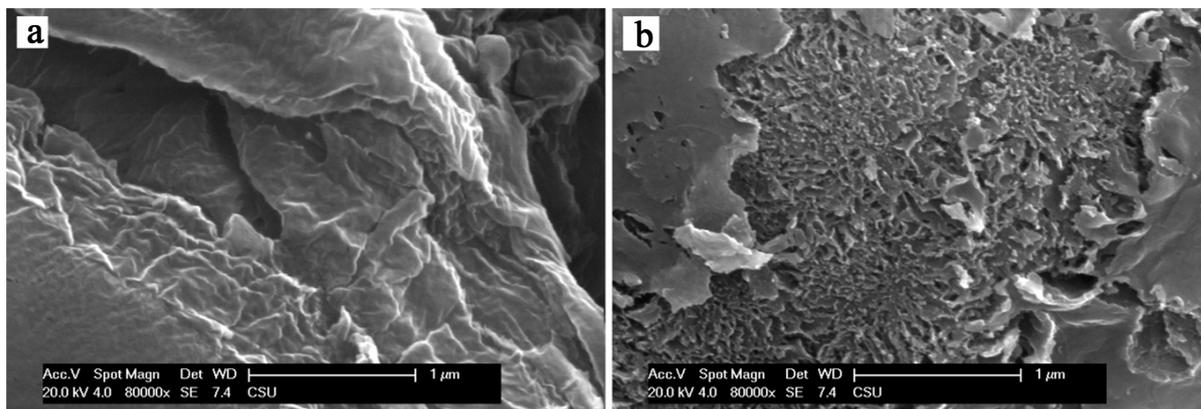


Figure 3. SEM images of natural pomelo peel (a) and pomelo peel activated carbon M600 (b)

图 3. 天然柚子皮(a)和柚子皮活性炭 M600 (b)的扫描电镜图

3.1.3. 物相分析

柚子皮活性炭 M600 的 XRD 如图 4 所示,在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 有一个宽峰,为碳结构(002)的特征峰。在 43° 左右可以清晰地看到一个高强度的尖峰,为石墨碳材料(100)平面的衍射峰,表明在 PPAC 中的碳含量很高,说明氯化镁在活化过程中起到造孔剂的作用,使柚子皮产生大量孔结构。在 $36^{\circ}\sim 38^{\circ}$ 出现了特征衍射峰,为活化剂 $MgCl_2$ 氧化所造成的 MgO 的特征峰。在 62° 有一个较强的窄缝,为碳材料(110)平面的特征峰,表明活化后的柚子皮具有较好的碳结构。

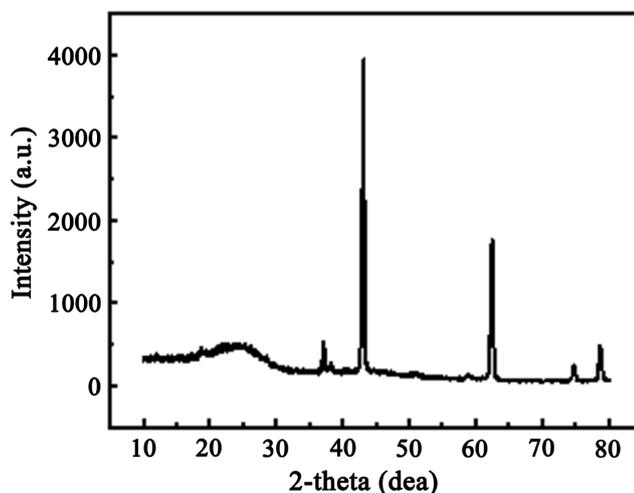


Figure 4. X-ray diffraction pattern of pomelo peel activated carbon M600

图 4. 柚子皮活性炭 M600 的 XRD 图

3.2. 柚子皮活性炭对重金属离子的吸附性能

3.2.1. 不同柚子皮活性炭的吸附能力

不同活化温度下制备的活性炭的吸附性能见表 1,可知柚子皮活性炭对 Cr^{6+} 的吸附率分别为 32.23%、56.36%、57.26%。表明柚子皮在高温氩气保护件下,在 $400^{\circ}C\sim 800^{\circ}C$ 之间,随着温度的升高,

活性炭对重金属离子的吸附性能增加, 在 600℃、800℃下趋于稳定, 可判断在 600℃的条件下, 柚子皮已经活化完全。

Table 1. Adsorption rate and adsorption capacity of Cr^{6+} on activated carbon obtained at different activation temperatures
表 1. 不同活化温度得到的活性炭对 Cr^{6+} 的吸附率和吸附量

| 样品 | 浓度/(mg/L) | 时间/min | 活性炭投加量/g | 吸附率% | 吸附量/(mg/g) |
|------|-----------|--------|----------|-------|------------|
| M400 | 30 | 120 | 0.4 | 32.23 | 1.21 |
| M600 | 30 | 120 | 0.4 | 56.36 | 2.11 |
| M800 | 30 | 120 | 0.4 | 57.26 | 2.15 |

3.2.2. Cr^{6+} 初始浓度对柚子皮活性炭吸附性能的影响

记录活性炭在不同铬离子浓度条件下的吸光度, 由标准曲线得出吸附浓度, 从而求出吸附率和吸附量。如图 5 所示, 可知浓度在 10~50 mg/L 之间, 随着铬离子初始浓度的增加, 活性炭对铬离子的吸附率逐渐降低, 吸附量逐渐增大。

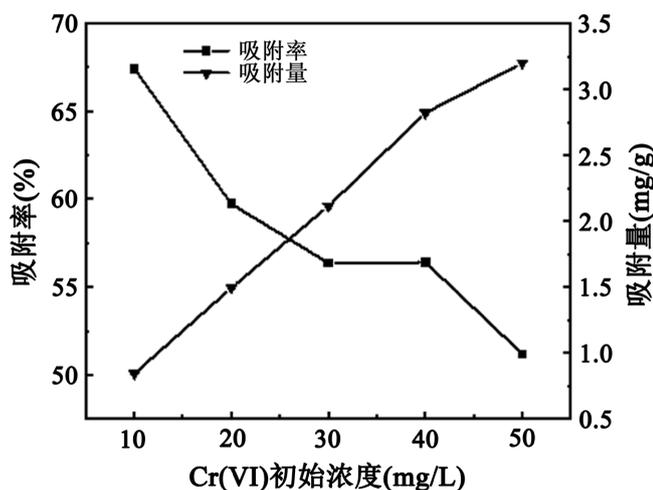


Figure 5. Effect of chromium ion concentration on adsorption capacity
图 5. 铬离子浓度对柚子皮活性炭吸附能力的影响图

3.2.3. 吸附时间对活性炭吸附性能的影响

由图 6 所示, 铬离子的浓度保持为 30 mg/L, 在 0~180 min 之间, 随着时间的增长, 活性炭对铬离子的吸附率不断提高。在 0~80 min 之间, 活性炭对铬离子的吸附率迅速增加, 大约从 120 min 起, 其吸附率开始趋于稳定, 可判断在 120 min 时, 活性炭的活性位点对铬离子的吸附已接近饱和状态, 在 74.2%。

3.2.4. 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 拟合动力学方程

由图 6 可知, 活性炭吸附铬离子 120 min 后接近吸附饱和状态。通过 Lagergren 准一级、准二级动力学方程进行线性拟合。准一级动力学认为吸附速率取决于吸附孔径。准二级动力学认为吸附是一个多重吸附, 与孔隙度、活性位点数量和质量都有关系, 为化学吸附过程。铬离子的一级、二级动力学拟合结果见图 7, 相关系数见表 2。可知, 一级动力学方程拟合的 K_1 较低, 理论得出的吸附量和实验饱和吸附量相差很大。二级动力学拟合更接近活性炭的吸附过程, 理论 q_e 和实验 q_e 几乎一致, 可知柚子皮活性炭对铬离子的吸附是一个多重吸附过程。

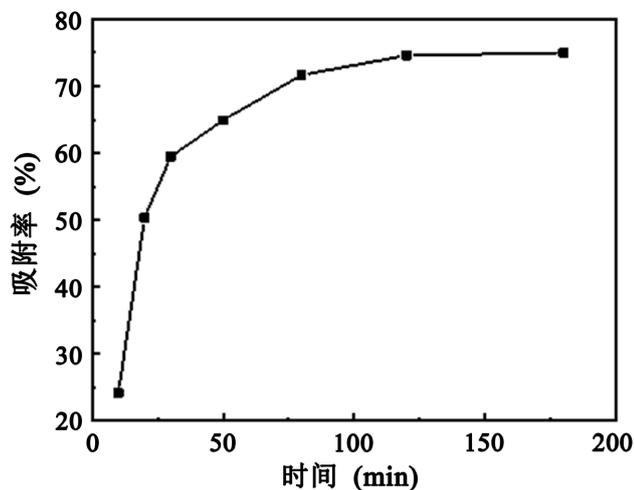


Figure 6. Effect of adsorption time on chromium ion adsorption
图 6. 吸附时间对铬离子吸附效果的影响

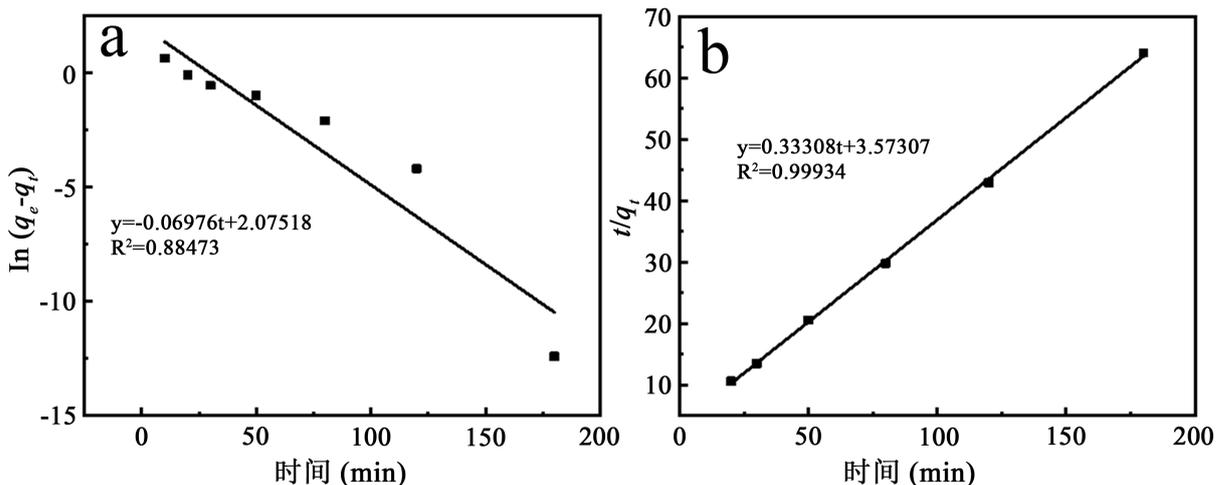


Figure 7. Quasi first (a) and quasi second (b) order kinetic equation curves
图 7. 铬离子准一级(a)和准二级(b)动力学方程曲线

Table 2. Fitting parameters of quasi first-order and quasi second-order kinetic equations
表 2. 活性炭吸附 Cr⁶⁺准一级、准二级动力学方程拟合参数表

| 吸附类型 | 动力学方程拟合 | 实验 $q_e(\text{mg/g})$ | 理论 $q_e(\text{mg/g})$ | K (min^{-1}) | R |
|------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|---------|
| 一级吸附 | $\ln(q_e - q_t) = -0.06976t + 1.9103$ | 2.8111 | 7.966 | 0.06976 | 0.88473 |
| 二级吸附 | $t/q_t = 0.33308t + 3.57307$ | 2.8111 | 3.002 | 3.57307 | 0.99934 |

4. 结论

本文通过氯化镁活化柚子皮并在不同活化温度下得到柚子皮活性炭，探究活性炭对铬离子的吸附能力。研究表明，柚子皮活性炭对铬离子具有一定的吸附性能，且它的吸附性能受时间、活化温度和铬离子初始浓度的影响。吸附时间较长、初始浓度较低的情况下，活性炭的吸附率较高，但低的初始浓度会

影响到柚子皮活性炭对 Cr^{6+} 的吸附量, 当活化温度为 600°C 、吸附时间 2 h 时, 活性炭对 Cr^{6+} 的最佳吸附率分别为 74.96%。

基金项目

湖南省教育厅科学研究重点项目(19A085)。

参考文献

- [1] Chen, Q., Zheng, J., Wen, L., Yang, C. and Zhang, L. (2019) A Multi-Functional-Group Modified Cellulose for Enhanced Heavy Metal Cadmium Adsorption: Performance and Quantum Chemical Mechanism. *Chemosphere*, **224**, 509-518. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.138>
- [2] 朱旻俊. 柚皮活性炭制备及其氨吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2020.
- [3] 董秀婷, 荣文圣, 王秋敏. 油茶饼粕制备活性炭工艺研究[J]. 广东化工, 2017, 44(19): 4-5.
- [4] 吐尔逊·吐尔洪, 苏比努尔·吾麦尔江, 阿不都热依木·卡德尔, 赛达尔·帕尔哈提. 葡萄树基活性炭的制备及其 CO_2 吸附特性[J]. 环境科学研究, 2021, 34(7): 1621-1629.
- [5] 薛峰峰, 赵凯, 秦智乔, 赵子楠. 榛子壳活性炭的制备及其对苯酚溶液吸附性能的研究[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2019, 43(6): 510-517.
- [6] 田龙, 杨永峰, 鲁云凤, 王丽. 稻壳基活性炭的焦磷酸活化制备及其吸附特性[J]. 粮食与饲料工业, 2018(10): 22-25.
- [7] 谢宇, 楚焕焕, 李光英, 陶鹏, 林晓艳. 枣核活性炭的制备及其铀吸附性能[J]. 西南科技大学学报, 2021, 36(1): 1-8.
- [8] 王子然, 胡秀峰, 方艳艳, 韦丽红, 谢吉星. 高吸附性能芦苇活性炭的制备方法研究[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(1): 390-395.
- [9] 邵俊, 桑蓉栎, 孟丽聪, 刘艳娟, 严春亮. ZnCl_2 活化废弃咖啡渣制备活性炭的工艺研究[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(3): 123-130.
- [10] 徐爽, 林子增, 杨海, 何秋玫, 周瑜. 香蒲活性炭的制备及对双氯芬酸的吸附研究[J]. 森林工程, 2019, 35(6): 97-105.
- [11] 甘慧慧, 张会宁, 张科锋, 靳慧霞. 海藻活性炭及其铁改性 Fenton 体系去除水中抗生素研究[J]. 功能材料, 2017, 48(3): 7-10+16.
- [12] 岳正波, 高旭, 王策, 潘子煜, 余智祥, 陈明珠. 利用办公废纸制备活性炭基超级电容器[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2020, 43(4): 552-558.
- [13] 曾荣英, 唐文清, 冯泳兰, 刘梦琴, 黄波, 吴安富. 炭化柚子皮对废水中双酚 A 的吸附[J]. 环境工程学报, 2013, 7(10): 3797-3801.
- [14] 刘立华, 刘爽, 沈玉龙, 贾静娴, 刘会媛. 改性柚子皮对镉离子的吸附及动力学研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2020, 53(2): 38-44.
- [15] 周殷, 胡长伟, 李鹤, 李建龙, 周红, 黄家生. 柚子皮吸附剂的物化特性研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(11): 87-91.