

乌柏籽壳活性炭的改性及其应用的研究

唐乃红

郑新生

(信阳师范学院化工系·河南,信阳 464000)

吴明辉

(信阳师范学院化学系·河南,信阳 464000)

摘 要 实验表明,用乌柏籽壳制得的活性炭通过氧化和化学改性处理,表面基团发生了变化,尤其是氧化改性活性炭表面含氧官能团数量比未氧化处理的活性炭增加一倍左右,羧羟基比值高近四倍。炭表面极性增大,对某些有一定极性的溶质吸附容量增加,将其用于无氰镀锌老化槽液净化时效果显著,能有效地使老化镀液再生。

关键词 乌柏籽壳;活性炭;改性;无氰镀锌

分类号 TQ047.5

活性炭具有发达的孔隙结构及巨大的比表面积,其表面还存在许多有机官能团,如羰基、羧基、羟基等,这些都造成活性炭表面呈现很高的活性。因此,活性炭作为吸附剂已被广泛用于食品、轻工及化工等行业。关于对活性炭孔隙结构的研究人们已进行了大量的工作,而近二十年来很多学者越来越重视活性炭表面官能团的作用,并进行了大量的研究^[1],发现化学官能团作为活性中心支配了炭表面化学性质,其中含氧官能团作为表面改性的中心,起着重要的作用^[25]。

活性炭属于非极性吸附剂,由于它的疏水性,使它在水溶液中有效地吸附各种非极性有机物质。但是,在水溶液中吸附具有一定极性的溶质就有困难,必须对活性炭进行改性,使其表面具有一定的极性。岩屋嘉昭等^[6]研究了用活性炭制作重金属吸附剂以及相应的处理方法;龟川克美等^[7]用活性炭吸附无机电解质离子,研究了 12 种活性炭对无机电

质离子的吸附特性;郑新生等^[8]用乌柏籽壳制取活性炭的研究工作已经通过河南省教委成果鉴定。在此基础上,本课题本着充分利用当地自然资源来开展科学研究的思路,拓宽前期工作,充分利用已有的科技成果为社会服务,开展了以下几个方面的工作:

我们首先对乌柏籽壳制取的活性炭进行改性,具体改性方法有两种,一是高温氧化法,一是化学改性法。然后考察这些活性炭用于处理无氰锌酸盐镀锌液。通过一些系统、全面的试验,总结一些规律,进而确定其最佳控制条件,为乌柏籽壳活性炭的进一步开发利用提供可靠的科学技术数据和理论基础。

1 实验

1.1 仪器与药品

1.1.1 仪器

活化炉,SNZ 系列回转管式电炉;控温仪,WZK 可控硅温度控制器;BET 比表面测

定仪;高温氧化煅烧炉(自行改装);康氏振荡器;Z-Y函数记录仪;TG328A型电光分析天平;721分光光度计;参比电极;PHS-2型酸度计;

1.1.2 主要原料与药品

乌柏籽壳(商城县伏山乡提供);0.15%亚甲基兰溶液;四氯金()酸($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (dp);孔雀绿;硝酸(cp);盐酸(cp);氨水(25%28%) (cp);苯、苯胺($\geq 99.5\%$) (cp);

活性炭:按文献^[8]报导的方法进行炭化、活化(燃烧气活化法)制取;

改性活性炭:分别用两种方法制备。其一,在自装的高温氧化煅烧炉内进行改性处理;其二,用化学方法进行活性炭改性。

1.2 实验方法

1.2.1 活性炭表征

用常规方法^[9]测定了各种样品的相关物比参数,如粒度、堆密度、微孔半径($\text{\AA}$)、强度、比表面积、脱色率(吸附亚甲基兰)、灰分、羧基含量、羧羟基比等。

1.2.2 对无氰锌酸盐镀锌液净化处理的测定

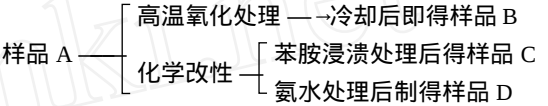
分别用不同的活性炭样品对无氰锌酸盐镀锌老化槽液净化处理,采用静态和动态两种吸附处理法,并与新镀液进行了效果比较测试,如镀液阴极极化曲线测试,镀层显微硬度(HV)及脆性测定,沉积速度等多项指标测定。

2 结果与讨论

2.1 活性炭样品的制取工艺与表征

2.1.1 制取工艺

本课题以乌柏籽壳为原料,制取工艺分两大步,首先按文献的方法制取活性炭(样品A):乌柏籽壳 $\rightarrow$ 炭化 $\rightarrow$ 燃烧气法活化 $\rightarrow$ 冷却后即得样品A。然后,从样品A开始制取改性活性炭,其工艺如下:



2.1.2 样品表征

对样品A、B、C和D分别测定了诸如粒度、比表面积、微孔半径、脱色率、羧基含量、羧羟基比等重要物化指标,结果列表1。

表 1 活性炭主要物化性质

样品	粒度 (目/英寸)	比表面积 (m^2/g)	微孔半径 ($\text{\AA}$)	脱色率 (mg/g)	羧基含量 (mg/g)	羧羟基比
A	52100	707	8,17	220	0.089	≥ 2
B ₂	55110	> 700	8,17	> 230	0.140	≥ 3
C	55100	> 700	8,17	> 220	0.090	≥ 2
D	55100	> 700	8,17	> 220	0.090	≥ 2

2.2 温度对活性炭改性的影响

为了了解活性炭表面官能团的类型和数量,以及在吸附过程中的作用,我们将活性炭用不同条件进行氧化处理后,用硫酸二甲酯法测定其表面羧基和羟基的数量,并与未经氧化处理的活性炭样品A进行比较,结果见表2。

2.3 改性活性炭与其结构

从表1和表2的实测数据我们可以看到,

经过不同方法对活性炭进行改性后,其结果也不尽相同,最明显的区别是在活性炭的表面官能团的变化上。经过高温氧化改性的活性炭表面羧基含量普遍增加,而羟基含量有所下降,尤其以氧化温度为400左右时现象最明显。而利用化学方法对活性炭改性得到的样品C和D,其表面羧、羟基变化并不怎么明显。

但无论是原活性炭 A 还是改性炭 B、C 和 D, 其各种物化指标都能满足 HG3 - 1290 - 80 分析纯标准。

同时, 我们可以看到氧化温度的控制是氧化活性炭制取中一个非常重要的因素, 温度要适中, 在 400 左右为佳。这比较容易接受,

因为活性炭表面在一定温度下与氧接触, 随着温度的增高, 其表面氧化度增强, 即深氧化官能团(如羧基)数量增加, 但当温度太高时, 羧基还将进一步氧化变成 CO_2 , 其数量反而减少。温度过低氧化反应不发生, 其氧化基团数量当然也就少。

表 2 温度对表面含氧官能团的影响

样品	氧化条件	- COOH (mn/ g)	- OH (mn/ g)	- COOH - OH
A	/	0.089	0.042	2.119
B ₁	350	0.120	0.028	4.286
B ₂	400	0.140	0.015	9.333
B ₃	450	0.115	0.023	5.000
B ₄	800	0.050	0.049	1.020
C	/	0.090	0.041	2.195
D	/	0.085	0.040	2.125

2.4 对无氰锌酸盐镀锌液净化效果测试

电镀车间老化槽液经几种活性炭分别净化处理后, 首先用霍尔槽试验其初步净化效果, 随后对净化后液及镀层性能作了较全面的测试, 如镀液阴极极化曲线测试, 镀层显微硬度(HV)及脆性测定, 沉积速度等。

至于净化处理方法我们尝试静态吸附法和动态吸附法, 经过大量试验最终确定了其净化效果几乎等同的最佳静态处理条件和动态处理条件。对于静态吸附时, 按 $35\text{g}/\text{dm}^3$ 老化槽液的用量加入活性炭, 激烈搅拌 1h 以上, 后静放 24h 过滤即可。对于动态处理, 是在一自制的吸附柱中进行, 处理条件见表 3。

表 3 动态吸附法条件

吸附柱		装炭量	最大处理量
直径	柱长		
30mm	100mm	10g	$1\text{dm}^3/\text{h}$

鉴于两种处理净化效果相差无几, 下面只展示静态处理后各种效果的测试结果。

2.4.1 净化液阴极极化曲线

为了便于比较, 净后液和新配液都加入等量的添加剂和光亮剂。镀液阴极极化曲线测定, 其目的是检验不同电流密度下阴极电位变化的情况, 从而判明净后液能否恢复到新配镀

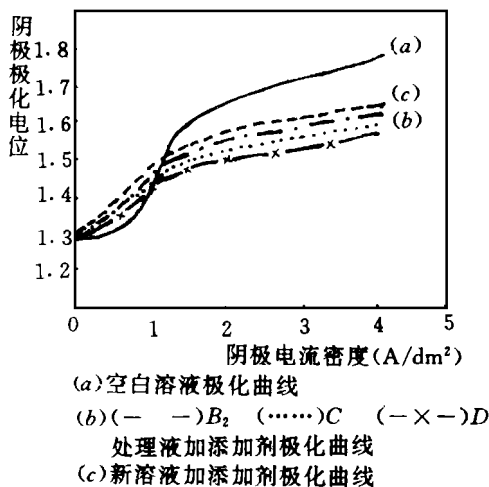


图 1 阴极极化曲线

液的性能.测定是以 1N KOH 的 HgO/H 为参比电极,用 Z-Y 函数自动记录仪记录,分别测定了(a)空白溶液,(b)处理液和(c)新溶液的阴极极化曲线,结果示于图 1.

2.4.2 镀层显微硬度(HV)及脆性

这两项指标是衡量镀层中有机物夹杂量的.我们以 EQD-3 为镀液添加剂测定了老化液、净后液及新配液的镀层显微硬度为:老化液: $\text{HV} = 92.0 \text{ kg/mm}^2$; 净后液*: $\text{HV} = 72.1 \text{ kg/mm}^2$; 新配液: $\text{HV} = 71.5 \text{ kg/mm}^2$. *: 此 B 用样品 A 处理后镀液的测定数据,而样品 B、样品 C 和样品 D 其净化处理后镀液的测定结果基本相同.

至于脆性测试,用相同的方法分别测定了老化液、新配液和四种活性炭分别处理后的净化液.我们是用约 1mm 厚铁板,室温情况下,用 2 A/dm^2 的电流密度电镀约 30min,随后对试片进行折曲试验,结果发现,除老化液镀片有镀层起皮现象外,其它均无此现象,直至试片被折断.

2.4.3 电镀沉积速度

在梯型霍尔槽内放足镀液,试验条件是:电流密度为 1 A/dm^2 ,电镀时间约 1h,然后测定不同电镀点的镀层厚度,(对不同镀液要取各镀件相应位置,以便于比较)实测结果见表 4.

表 4 电镀沉积速度

溶液种类	镀层厚度(微米)		
	1	2	3
老化液	10.9	13.0	17.1
净后液	14.2	20.1	21.5
新配液	14.1	20.6	22.8

2.5 无氰锌酸盐镀锌液净化效果评价

从图 1 的镀液阴极极化曲线来看,无论是哪种改性方法都使改性的了活性炭具有比较理想的净化效果,基本上与新配液的阴极极化线吻合.虽然经改性活性炭 B、C 和 D 净化后的镀液大大改变了老化槽液的电镀性能,但同

时也可看出三种样品之间也有明显的区别,其中样品 B,即高温氧化法得来的活性炭净化效果更好一些.

镀层显微硬度及脆性测定结果说明经样品 B 净化后,镀液中因分解得来的有机物被除去.一般来讲,镀层中有机物夹杂量增加,则脆性和硬度都增加.而实测结果显示,净后液镀出的试件与老化液镀出的试件相比,硬度和脆性都降低,而与新配液接近,这说明老化液经净化处理后镀液中的分解有机物基本除去.

经氧化改性的活性炭 B,对镀液的净化效果在沉积速度测定结果中(见表 4)得到了进一步的证实.因为所取三个部位的沉积速度,净后液与新配液几乎一致,而比原老化液均有较大增长.

综上所述,改性后活性炭(主要是样品 B)对无氰锌酸盐镀锌液有较好的净化效果,可以用于该类镀液的再生.循其原因,这可以解释为:由于改性使活性炭表面官能团变化,极性集团增多,使得吸附极性溶质的能力增强,另一方面,镀锌老化液主要添加剂是些环氧氯丙烷与胺类的缩聚产物,是带有极性基的大分子,具有水溶性质,分解产物也是有一定极性的有机化合物.这样刚好能被改性活性炭有效的吸附而使镀液达到净化再生的目的.

3 结论

(1)实验表明活性炭通过氧化和化学改性处理,能够提高对某些水溶性的有机物和无机物的吸附能力,这样的改性可以达到增加活性炭品种,扩大应用范围的目的.

(2)所制活性炭品种全部符合 HG3-1290-80 化学纯标准.

(3)改性活性炭表面基团发生了变化,尤其是氧化改性活性炭表面含氧官能团数量比未氧化处理的活性炭增加一倍左右,羧羟基比值高近 4 倍.炭表面极性增大,对某些有一定极性的溶质吸附容量增加.

(4)在活性炭用于无氰镀锌老化槽液净化

时效果显著,能有效使老化镀液再生.

参 考 文 献

- 1 W R Smith. *Proc. Second Rubber Technol, Cont.* London, 1948, 403; R W Conghlin, F S Etta, *Enciron. Sci Technd*, 1968 (2) :291
- 2 F J Long, K W Sykes J. *Chem phys*, 1955, (47) :36
- 3 北川睦夫, 表面 1972, (2) :73
- 4 山道清, 高桥浩. 炭素. 1980, (102) :106
- 5 Jung, I, Kim, etal. *Chromium (VI) from Dilute Aqueous solution by Activateel Carbon, Water Pesearch*, 1977, 11(8) :673679
- 6 岩屋嘉昭, 稻叶诚三, 今津英辉《特开昭 60 - 48139》
- 7 龟川克美, 吉田久良. 日本化学会 誌, 1986, (1) :1216
- 8 郑新生. 信阳师范学院学报(自然版). 1988, 1(2)
- 9 [日]炭素材料学会. 活性炭基础与应用. 中国林业出版社, 1984

Modification and Application of Activated Carbon from Fruit shell of Chinese Tallow Tree

Tang Naihong Zheng Xinsheng

(Dept of Chem Engineering, Xinyang Teachers College. Xinyang, Henan; China 464000)

Wa Minghui

(Dept of Chem, Xin yang Teachers College. Xinyang, Henan; China 464000)

Abstract This paper studied the change fo surface radical of activated carbon which made from fruit shell of chinese tallar tree. It indicared that after cxidation and chemical maditication treatment, the amount of oxidixing radical increased 2 times and the ratio of carboxyl to hydroxyl increased about 4 times. Furthermore the increation of polarity increased the adsorbability to some solate with certain polarity. it yielded notable effection when it used to purify and regenerate solution of non - cyanide galvanizing.

Keywords fruit shell of chinese tallow tree, Activated carbon, Modificatlon, Non - cyanide galvanizing.

作者简介 唐乃红,男,汉族,1960年生,讲师. 主要科研:“利用造纸废物制造全粉煤灰建筑材料”已通过省科委鉴定,被专家评为“国内首创”.

责任编辑 张建合