

餐余猪骨制多孔炭净化含铬废水及其在锂离子电池中的应用

苗 香 / 清华大学附属中学
指导教师 俞家新 黄雅钦

◎ 引言

铬是一种储量丰富、用途广泛的金属元素，广泛用于金属加工、电镀、制革等工业领域。铬在现代生活中有着不可替代的作用，但也带来了不容忽视的环境问题，因此含铬废水的减排和净化已经受到大家的广泛关注。

铬的毒性与其价态有关：金属铬没有毒性，而化合物中三价铬（ Cr^{3+} ）和六价铬（ Cr^{6+} ）对水生生物都有致死作用，其中， Cr^{3+} 可被底泥吸附转入固相，而 Cr^{6+} 则多溶于水，在水体中较为稳定，并具有更强的可移动性和氧化性，因此其毒性较 Cr^{3+} 高很多。目前，造成 Cr^{6+} 水体污染的来源主要包括镀铬、化学制造和蒸发冷却塔。此外，煤和石油的燃烧也会产生铬（1 700 吨 / 每年），其中只有约 2% 为 Cr^{3+} ，其余大部分为 Cr^{6+} ，因此对 Cr^{6+} 的净化是目前含铬废水处理的主要任务。

目前，常用的含铬废水处理方法主要有化学沉淀法、电解法、离子交换法、活性炭吸附法、电沉积法、反渗透法等物理化学方法，其中活性炭吸附法是处理含六价铬废水的重要方法之一。以天然植物和天然矿物质为原料，如果壳、果核、木材和沥青等，制备不同品级的

活性炭已实现工业生产。生活中餐余猪骨很多被废弃，但将其变废为宝，制备多孔炭的报道并不多见。餐余猪骨具有独特的精细结构，可以将其中的有机物作为碳源，无机物作为天然模板，用于制备多孔炭。吸附了六价铬离子的多孔炭如何处理，能否被再利用？受多孔炭和三氧化二铬复合物制备高性能锂离子电池负极材料的报道启发，能否将吸附了铬离子的多孔炭用于制备锂电池的负极材料？如果这一设想可行，那么多孔炭净化含铬废水后的产物就可以得到充分利用，使活性炭净化含铬废水工艺更加绿色环保。本课题的设计思路如图 1 所示。

具体设计思路有以下几个方面：① 利用餐余废弃的猪骨为原料，将其中的有机成分作为碳源，无机纳米钙盐作为

模板，制备含有纳米孔的多孔炭吸附剂。② 利用多孔炭处理含铬的废水，不但可使工业含铬废水得到净化，同时还可将已经吸附了有害物质的多孔炭复合物用于制作锂离子电池的负极材料。③ 将这种复合物作为高性能锂离子电池负极材料，有望为我国环保型电动汽车提供高效能源。

◎ 实验部分

➤ 多孔炭制备

将餐余废弃猪骨洗净、粉碎烘干，再在氮气保护下 450℃ 煅烧 1 小时，冷却至室温，最终得到黑色粉末产物，待用。取一定量的氢氧化钾与制得的黑色粉末研磨均匀混合（质量比为 1 : 1）并在一定温度下氮气保护处理 1 小时，随后冷却至室温，用硝酸水溶液脱除活

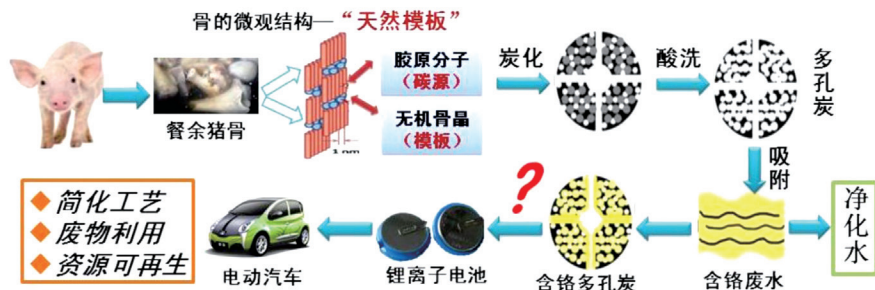


图 1 餐余猪骨制备多孔炭净化含铬废水及其产物用于制备锂电池的思路示意

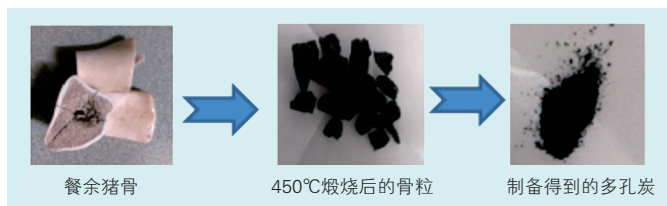


图2 餐余猪骨到多孔炭变化过程

化剂和骨中的无机物，再用去离子水洗至中性，烘干，即得到产物多孔炭。

② 多孔炭吸附净化含铬废水及其复合物的制备

分别取一定浓度含 Cr^{6+} 模拟废水置于瓶中，调节不同的 pH 值，加入一定量多孔炭，在一定温度下振荡一段时间后，取上层清液，测定铬含量，再将过滤后得到的固体粉末烘干待用。

自制多孔炭对实际含铬废水的净化测试：取一定量河北某电镀厂含铬废水，加入一定量的多孔炭，测定其对实际废水的净化处理效果。

③ 半电池的组装及电化学性能的测定

◆ 电极极片的制备

将吸附铬离子的多孔炭、乙炔黑、明胶溶液按质量比 8 : 1 : 1 混合，研磨制浆，用刮刀涂布于集流体铜箔上得到电极极片。将极片置于真空干燥箱中干燥 12 h，裁成直径为 12 mm 的圆电极片待用。

◆ 锂离子半电池的组装

本实验将制得的电极片组装成半电池，然后进行性能测试。

◆ 锂离子电池性能测试

采用两电极体系，测试温度为室温，测试电压范围为 0.005 ~ 3 V，充放电过程恒电流均用 50 mA/g。

◎ 结果与讨论

① 多孔炭制备过程分析

从图 2 可以看出，餐余废骨经粉碎、煅烧、氢氧化钾活化等处理，最后用稀硝酸洗涤后得到黑色多孔炭粉末。为观察多孔炭的微观结构，进行了 SEM 的测试，结果如图 3 所示。由图 3 可以看出，制备的多孔炭含有丰富的孔洞，且呈现分级孔结构。大部分在 100 nm 以下，且在其孔壁上有很多更加微小的孔洞（图 3 内嵌图），这与本实验设计结果一致，证明用餐余废骨制备多孔炭具有可行性。为了进一步分析实验制得的多孔炭的孔结构，对其进行了 BET 测试，由实验结果可以看出，本实验制得的多孔炭含有丰富的微小纳米孔，孔径大小在 4 nm 左右，且其比表面积高达 $1\,624\text{ m}^2/\text{g}$ ，这有利于获得优异的吸附性能。

② 多孔炭对铬离子的吸附性能

用浓度分别为 100 mg/L 和 300 mg/L 含铬模拟溶液，加入一定量的自制多孔炭观察其对六价铬离子的吸附能力，结果如图 4 所示。可以看出，原始含铬溶液呈亮黄色，吸附 24 小时后，浓度为 100 mg/L 的含铬废水几乎变为无色，浓度 300 mg/L 的废水颜色

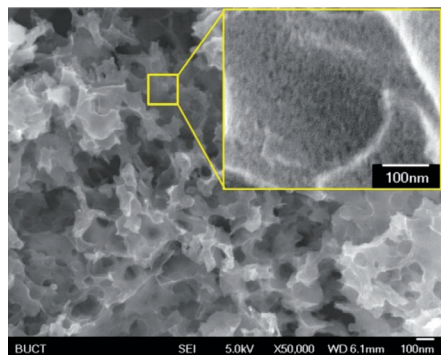


图3 实验制备的多孔炭 SEM 图（内嵌图为其局部放大）

也明显变浅；吸附 48 小时后，浓度为 300 mg/L 的含铬废水也变为无色，说明此时铬离子已基本被多孔炭完全吸附。

为了分析含铬模拟废水浓度对吸附效果的影响，在 27℃ 温度下，将自制的活性炭加入到不同浓度的含铬废水中，控制加入量为 1.0 g/L，测定吸附 24 小时后的吸附效果。从实验结果可以看出，随着模拟废水中铬浓度的增加，多孔炭对六价铬的吸附量逐渐增大，但当浓度增大到 500 mg/L 时，吸附基本达到饱和，继续增大浓度，多孔炭的吸附量并无明显增大。

选取含铬模拟废水的初始浓度为 100 mg/L，多孔炭的加入量为 1.0 g/L，



图 4 多孔炭对铬离子吸附能力实验结果

在 27℃ 下, 研究吸附时间对铬吸附量的影响。由实验结果可以看出, 随着时间的延长, 活性炭对铬的吸附量逐渐增大。在前一个小时内的吸附量增幅最大, 说明此时吸附速度较快, 当吸附时间达到 10 小时吸附基本达到平衡。

为考察多孔炭对实际工业废水的净化效果, 课题选择了河北某电镀厂的含铬工业废水作为处理对象, 通过检测获知其六价铬离子浓度为 604.8 mg/L, 随后分析比较自制多孔炭与市售多孔炭对其净化处理效果, 从结果可以看出, 餐余猪骨制备的多孔炭对电镀废水的净化效果明显好于市售 Norit 多孔炭, 证明了其具有潜在的应用前景。

③ 电化学性能测试结果分析

初步电化学性能研究表明, 吸附铬的多孔炭作为锂离子电池的负极材料具有较好的稳定性。已有的全部实验结果表明, 将餐余废弃猪骨用于含铬废水的净化取得较为理想的结果, 同时吸附铬离子后的多孔炭有望用于锂离子电池的制造, 这为多孔炭吸附剂的开发与再利用开拓了新的方向。

④ 结论

通过研究得出了以下结论: 用餐余猪骨可以制备出高吸附性能的多孔炭, 其对含有六价铬的废水吸附性能高于目

前市售活性炭, 同时对实际电镀工业含铬废水亦表现出优异的净化效果, 有望成为一种性能优异的含铬污水净化剂。将吸附了铬的多孔炭作为锂离子电池负极材料的初步研究证明了其可行性, 电池得到了较高的比容量, 这不但使多孔炭吸附剂得到了有效的再利用, 同时也有望为制造锂离子电池负极找到新材料。

◎ 进一步研究的设想

由于研究时间有限, 还有很多工作需要完善, 我进一步的研究设想如下。

◆ 完善餐余骨制备多孔炭的工艺, 优化制备条件。调节煅烧温度、时间等工艺参数对多孔炭吸附性能的影响; 考察不同餐余废骨(猪骨、鸡骨、鱼骨等)对制备多孔炭结构的影响, 努力使餐余废骨变废为宝, 资源得到充分利用的同时, 解决餐余废骨对环境的污染问题。

◆ 深入研究多孔炭对含铬废水的吸附工艺, 探讨吸附了铬的多孔炭作为锂电池负极的电化学性能及其吸附铬量等的关系。通过研究为锂电池开发性能优异的材料, 希望能为我国电动汽车提供高比能电池。让我们周围的环境更环保, 生活更美好。

◆ 进一步研究自制多孔炭对不同实际含铬工业废水的吸附研究, 并探讨其对锂离子电池性能的影响, 为该材料的实际应用奠定基础。

该项目获得第 29 届全国青少年科技创新大赛创新成果竞赛项目中学组化学一等奖。

专家评语

以餐余猪骨为原料制备具有纳米孔结构的多孔炭, 并将其用于含铬废水的净化, 在此基础上提出将多孔炭用于锂离子电池负极材料的制备。该项目为含铬废水的净化提出了新的途径, 也为锂离子电池负极的制备提出了新的方法。建议对纳米材料的控制条件进一步深入研究, 进一步探索制备负极材料的工艺。■