

高中孔率木质素基活性炭的制备及表征

田 龙

(南阳师范学院生命科学与技术学院, 南阳 473061)

摘 要: 以秸秆木质素为原料, ZnCl_2 为活化剂, 将两者干法混合均匀后活化制备木质素基活性炭。通过单因素实验和 Box-Behnken 响应面实验得到高中孔率木质素基活性炭的最佳制备工艺条件为: 盐料比 1.5:1, 活化温度 850 $^{\circ}\text{C}$, 活化时间为 60 min。该条件可使活性炭亚甲基蓝吸附值达到 423.6 mg/g, 比表面积达 1224.38 m^2/g , 平均孔径 17.13 nm, 总孔容 2.165 cm^3/g , 中孔孔容 1.587 cm^3/g , 中孔率达 73.3%。

关键词: 生物质; 活性炭; 木质素; 吸附

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

0 引 言

活性炭在食品、医药、环保等领域应用日益广泛^[1-8]。活性炭的孔径分布情况是影响其吸附性能的重要因素。市场销售的活性炭多数为微孔活性炭, 这类活性炭对有机大分子及重金属离子^[9-11]的去除效果不理想, 因而有必要开发高中孔率活性炭。

近年来, 利用生物质为原料制备活性炭成为研究热点, 常用制备方式是生物质原料与活化剂通过浸渍作用后再炭化、活化, 但该技术引入了水分, 后续需要进行过滤、干燥等手段以降低含水率^[12, 13], 不仅耗能耗时, 还易造成环境污染。

基于此, 本课题用 ZnCl_2 作为活化剂, 将其与木质素混合均匀后制备木质素基活性炭。利用 Box-Behnken 法确定主要因素的最佳水平, 旨在探索为干法制备生物质基活性炭提供理论基础, 达到简化生产工艺、提高生产效率的目的。

1 材料与方 法

1.1 原料、试剂及仪器

原料: 小麦秸秆木质素, 实验室自制, 其灰分含量为 0.82%。

试剂: HCl 、 ZnCl_2 、亚甲基蓝等化学试剂均为国

产分析纯。

仪器: HY-CM5 马弗炉, 郑州恒亚仪器公司; 722 分光光度计, 上海精密仪器有限公司; Vario EL cube 元素分析仪, 德国 Elementar 公司; NOVA 4200 e 比表面及孔隙度分析仪, 美国康塔公司; JSM-7500F 型扫描电镜, 日本电子公司。

1.2 实验方法

1.2.1 木质素元素分析

用元素分析仪对木质素进行元素分析, 其中的碳、氢、氧、氮等元素含量列于表 1。从表 1 可知, 碳元素含量较高 (58.44%), 再考虑到木质素中灰分含量较低 (0.82%), 说明木质素适用于制备活性炭材料。

表 1 木质素的成分分析

Table 1 Components and contents of lignin

成分	含量/%	成分	含量/%
[C]	58.44	[N]	3.57
[H]	5.79	[O]	28.20

1.2.2 活性炭制备方法

取少量木质素, 低温干燥后, 粉碎, 过 40 目筛, 按一定的盐料比与 ZnCl_2 混合均匀, 把混合物料放在坩埚中, 按照一定的活化温度在马弗炉中加热一定时间, 取出、冷却, 用 0.1 mol/L HCl 洗涤活性炭, 并用热水洗至 pH 值为中性, 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 即得产品。

收稿日期: 2017-12-18

基金项目: 南阳师范学院高层次人才科研启动费 (ZX2015017)

通信作者: 田 龙 (1977—), 男, 博士、讲师, 主要从事生物质能源的开发和利用技术方面的研究。prospect0814@163.com

1.2.3 单因素实验

通过单因素实验分别研究盐料比、活化温度、活化时间对木质素基活性炭吸附性能影响。

1.2.4 响应面实验设计

利用 Design-Expert 8.0 软件设计 Box-Behnken 响应面实验,建立能反映活性炭吸附性能和各影响因素关系的二次多项式数学模型,表 2 是响应面实验的因素和水平。

表 2 因素与水平
Table 2 Factors and levels

变量	代码	编码水平		
		-1	0	1
盐料比	A	1	1.5	2
活化温度/℃	B	800	850	900
活化时间/min	C	40	60	80

1.2.5 性能测试

以活性炭的亚甲基蓝吸附值为评价指标,按照 GB/T 12496.10—1999 进行测定。

1.2.6 活性炭的表征

用比表面积和孔隙分析仪测定活性炭的孔结构, N_2 为吸附介质,77 K, p/p_0 的范围在 10^{-6} ~1.0 之间。BET 法计算总比表面积,单点吸附法计算总孔容,BJH 法计算中孔孔容及大孔孔容。活性炭表面形貌通过 SEM 观察。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 盐料比对活性炭吸附性能的影响

固定活化温度为 850 ℃,活化时间为 60 min,改变盐料比,考察不同盐料比对木质素基活性炭亚甲基蓝吸附值的影响^[14],结果见图 1。

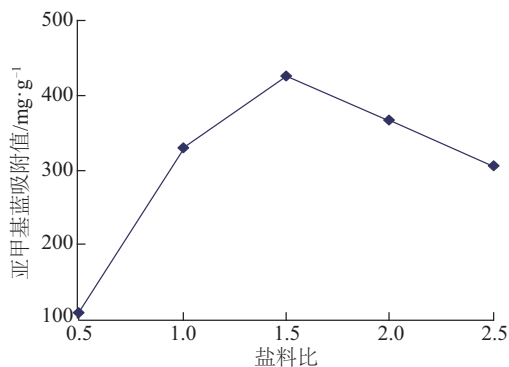


图 1 盐料比对亚甲基蓝吸附值的影响

Fig. 1 Effect of $ZnCl_2$ /lignin ratio on methylene blue adsorption

图 1 表明,活性炭的亚甲基蓝吸附值随盐料比的增大呈先增后减的趋势。盐料比从 0.5:1 增加到 1.5:1 时,亚甲基蓝的吸附值增加较快;当盐料比超过 1.5:1 以后,活性炭的亚甲基蓝吸附值逐渐下降。原因是随着 $ZnCl_2$ 用量的增加,有更多的 Zn^{2+} 进入木质素的孔隙,使木质素发生润胀、水解、氧化和脱水等反应,有助于孔隙结构的生成。同时,由于 $ZnCl_2$ 的芳香缩合作用,可促进木质素发生降解、缩合、多环芳构化等化学反应,生成缩聚的新生炭,并进一步生成乱层微晶结构,对新的微孔生成是有利的,这样就能增加活性炭的比表面积,从而提高其吸附性能。当盐料比较小即氯化锌浓度过低时,造孔不充分,此时活性炭的吸附值较低,随着盐料比的增加,氯化锌的浓度变高,其润胀和脱水作用增大,有利于生成孔隙结构发达的活性炭。当 $ZnCl_2$ 对炭的造孔作用饱和时,多余的 $ZnCl_2$ 会堵塞已生成的孔,并破坏已形成的微孔,导致活性炭的吸附性能降低。综合考虑,盐料比应选择 1.5:1 较为合适。

2.1.2 活化温度对活性炭吸附性能的影响

活化条件:盐料比 1.5:1,活化时间 60 min,考察不同活化温度对活性炭吸附性能的影响,结果见图 2。

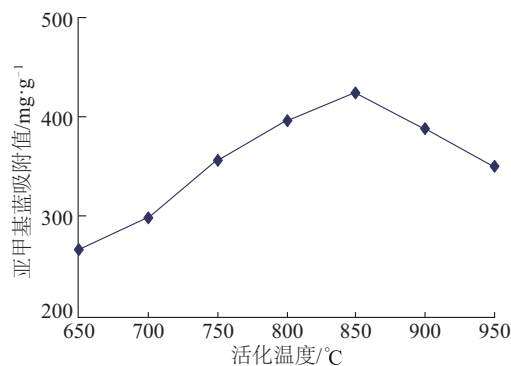


图 2 活化温度对亚甲基蓝吸附值的影响

Fig. 2 Effect of temperature on methylene blue adsorption

图 2 表明,木质素基活性炭的亚甲基蓝吸附值随着活化温度的升高而增大,当温度升高到 850 ℃ 时亚甲基蓝吸附值达到最大;之后随着温度的升高,活性炭的亚甲基蓝吸附值呈下降趋势。原因是 $ZnCl_2$ 对木质素的造孔作用通常是在较高的温度下进行的,低温时 $ZnCl_2$ 的造孔作用较差,木质素的活化分解反应不充分,制备得到的活性炭的吸附值较差。升高温度可促进反应速率的增加,活化作用变

得剧烈,也加快了 ZnCl_2 与活性点上的碳原子反应,微晶之间原本闭塞的微孔也被打开,于是微孔的大量生成,亚甲基蓝的吸附值相应增大。当活化温度超过 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时,高温破坏了部分微孔结构^[15-17],一些微孔转变为中孔甚至大孔,造成活性炭的吸附性能下降。高温同时还会使活性炭的烧失率增加,经综合考虑,活化温度确定为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 较为适宜。

2.1.3 活化时间对活性炭吸附性能的影响

活化条件为盐料比 1.5:1,活化温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$,考察不同的活化时间对活性炭吸附性能的影响,结果见图 3。

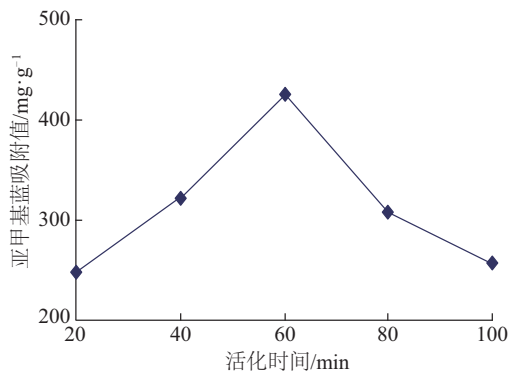


图3 活化时间对亚甲基蓝吸附值的影响
Fig. 3 Effect of activation time on methylene blue adsorption

从图 3 可看出,活性炭的亚甲基蓝吸附值随活化时间的增加呈先增后减趋势。原因是当活化时间较小时,由于原料的造孔反应不充分,生成的微孔和中孔的数量较少,因而活性炭的亚甲基蓝吸附值不高。随着活化时间的增大,至 60 min 时,活性炭微晶之间的闭塞微孔被充分打开,此时活性炭的亚甲基蓝值吸附值达到最大。当活化时间超过 60 min 之后,由于活化反应开始消耗晶层片上的碳,烧蚀已生成的碳骨架,破坏了部分中孔及微孔,使其分别转变为大孔和中孔,导致活性炭的吸附性能下降。此外,高温会造成活性炭上的炭骨架与氧发生化学反应,生成物逸出,活性炭上原有的孔结构减少。综合考虑,可确定活化时间以 60 min 为宜。

2.2 响应面优化实验

2.2.1 实验结果与分析

在上述单因素试验的基础上进行 Box-Behnken 响应面实验,并以活性炭的亚甲基蓝吸附值为评价指标。结果如表 3 所示。

表3 响应面实验结果				
Table 3 Experimental results of RSM				
序号	A	B	C	亚甲基蓝吸附值/mg·g ⁻¹
1	-1.00	-1.00	0.00	345.7
2	1.00	-1.00	0.00	361.5
3	-1.00	1.00	0.00	355.5
4	1.00	1.00	0.00	351.8
5	-1.00	0.00	-1.00	367.5
6	1.00	0.00	-1.00	334.4
7	-1.00	0.00	1.00	341.5
8	1.00	0.00	1.00	387.7
9	0.00	-1.00	-1.00	373.5
10	0.00	1.00	-1.00	343.5
11	0.00	-1.00	1.00	361.5
12	0.00	1.00	1.00	373.5
13	0.00	0.00	0.00	423.0
14	0.00	0.00	0.00	417.3
15	0.00	0.00	0.00	424.5
16	0.00	0.00	0.00	418.5
17	0.00	0.00	0.00	423.6

2.2.2 回归模型分析

响应面实验的方差分析结果见表 4。

表4 方差分析					
Table 4 Variance analysis					
方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	16778.82	9	1864.31	138.66	<0.0001
A	79.38	1	79.38	5.90	0.0454
B	40.05	1	40.05	2.98	0.1280
C	256.51	1	256.51	19.08	0.0033
AB	95.06	1	95.06	7.07	0.0325
AC	1572.12	1	1572.12	116.93	<0.0001
BC	441.00	1	441.00	32.80	0.0007
A ²	5606.40	1	5606.40	416.99	<0.0001
B ²	4115.79	1	4115.79	306.12	<0.0001
C ²	3095.68	1	3095.68	230.25	<0.0001
残差	94.12	7	13.45	—	—
失拟项	51.89	3	17.30	1.64	0.3151
纯误差	42.23	4	10.56	—	—
总误差	16872.94	16	—	—	—
R ²	0.9944				

得到的二次回归方程为:

$$Y=421.38+3.15A-2.24B+5.66C-4.88AB+19.83AC+10.50BC-36.49A^2-31.27B^2-27.11C^2 \quad (1)$$

由表 4 易看出该二次回归方程的 P 值 < 0.0001 , 表明所得模型极显著; 失拟项的 P 值为 0.3207, 大于 0.05, 证实实验误差很小; 决定系数 $R^2=0.9945$, 证实模拟结果具有较高的可信度。

在盐料比、活化温度、活化时间 3 个因素中, 活化时间对评价指标的影响为显著, 盐料比和活化温度对评价指标的影响为不显著; 交互项对亚甲基蓝吸附值的影响均显著, 其中 AC、BC 极显著; 3 个因素的二次项均极显著, 且由 F 值与 P 值可知, 3 个因素对亚甲基蓝吸附值的影响依次为: 活化时间 $>$ 盐料比 $>$ 活化温度。

2.2.3 响应面分析

图 4 是交互作用对活性炭吸附性能影响的响应面及等高线图。由图 4 可知, 盐料比、活化温度、活化时间 3 个因素之间交互作用的等高线均趋近于椭圆形。在响应面图中, 等高线越趋近于正圆形, 交互作用越小; 等高线越趋近椭圆形, 交互作用越大, 各因素交互作用大小为 $AC > BC > AB$, 这与表 3 的分析结果吻合。依据实验结果, 可通过响应面软件得到高中孔率木质素基活性炭的最佳制备工艺参数为: 盐料比 1.54、活化温度 849°C 、活化时间 62.6 min, 此时, 亚甲基蓝的理论吸附值为 421.895 mg/g 。

2.2.4 最佳工艺条件的预测与验证

为便于操作, 把上述最佳工艺参数修正为: 盐料比 1.5、活化温度 850°C 、活化时间 60 min。在此条件进行 3 次平行实验, 活性炭的亚甲基蓝吸附值为 423.6 mg/g , 与预测值之间的偏差为 0.404%, 实际值与预测值非常接近。

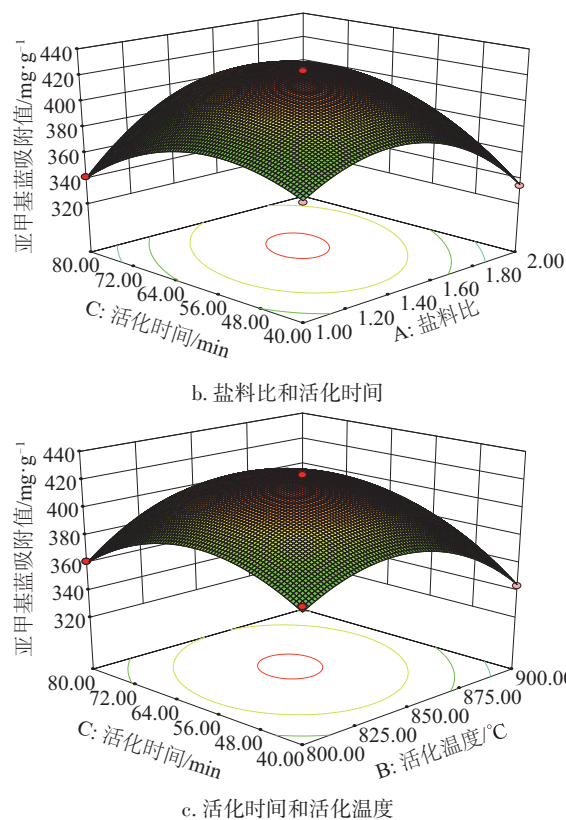
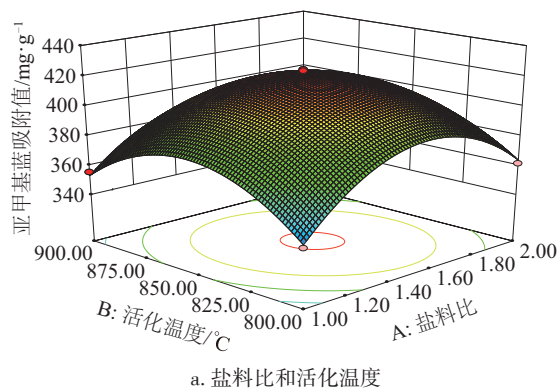


图 4 响应面及等高线

Fig. 4 Response surface plots and contour line

2.3 活性炭的结构表征

2.3.1 比表面积与孔分布分析

木质素基活性炭 N_2 吸附等温线见图 5, 在相对压力 0.8 以下, 活性炭对氮气的吸附量增长缓慢, 在相对压力大于 0.8 的高压区, 吸附量急剧上升, 并出现了“拖尾”, 这说明所制备的活性炭的微孔或中孔发达。由图 5 还可看出, 活性炭吸附等温线和脱附等温线之间有一个滞后环, 显示该木质素基活性炭是以中孔为主活性炭。依据 BET 方法可算出该木质素基活性炭的比表面积为 $1224.38 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

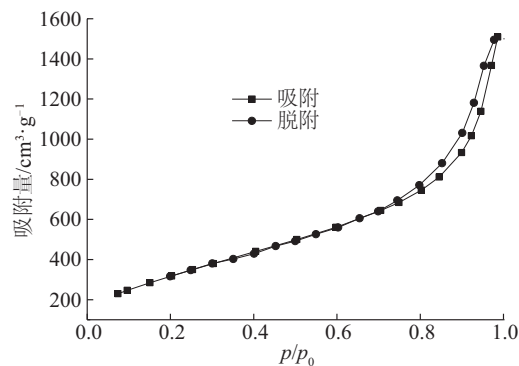
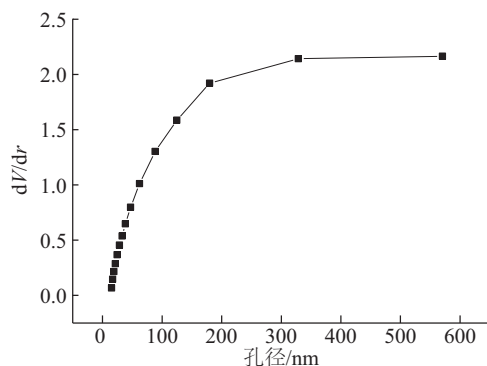


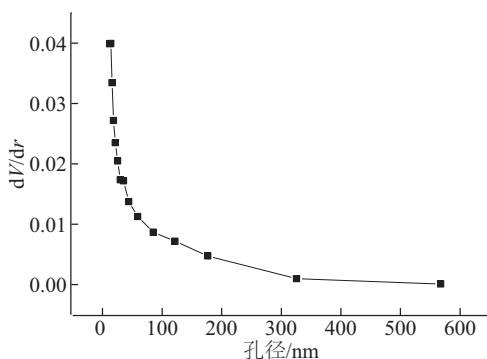
图 5 N_2 吸附等温线

Fig. 5 N_2 adsorption isotherm curves

图 6 是活性炭的孔径分布曲线,反映了活性炭所具有的不同孔径的出现几率。图 6 表明该活性炭的孔隙分布较窄,是一种性能优良的中孔活性炭。



a. 孔容及孔径的微分分布曲线



b. 孔容及孔径的积分分布曲线

图 6 孔径分布曲线

Fig. 6 Pore-size distribution curves

由活性炭微晶结构参数可知,该活性炭平均孔径为 17.13 nm,吸附累积总孔容达 $2.165 \text{ cm}^3/\text{g}$,中孔孔容为 $1.587 \text{ cm}^3/\text{g}$,中孔率达 73.3%,证实它为高中孔率木质素基活性炭。由于木质素的组织结构较疏松,制备活性炭时有利于活化剂的扩散和侵蚀,因而产生丰富的中孔。

2.3.2 活性炭表面形貌分析

图 7 为最佳条件下制备得到的木质素基活性炭的 SEM 图。从图 7 可知该活性炭的结构较为疏松,含有大量不同形状和大小的孔洞,孔隙均匀且密集,该活性炭的孔隙结构较为丰富,孔排列为整齐的蜂窝状,表明木质素经 ZnCl_2 活化后,所得到的活性炭具有一定的晶型结构,在活化过程中, ZnCl_2 作为活化剂与木质素的反应较为充分,活化效果较理想。 ZnCl_2 是一种路易斯酸,可促进芳烃的缩合反应发生,并使分子趋于稳定,从而减少挥发性组分及焦油的形成。此外,在活化过程中, ZnCl_2 还兼有

催化脱羟基及脱水的双重功能,有利于原料中氢和氧以水蒸气的形式逸出,并抑制焦油的生成,因而能避免气孔的堵塞,有利于上述的多孔性结构的生成。

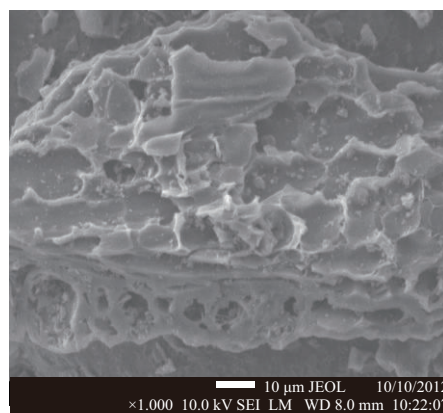


图 7 活性炭 SEM 图

Fig. 7 SEM photograph of activated carbon

3 结 论

本文利用以 ZnCl_2 作为活化剂,将秸秆木质素与 ZnCl_2 干法混合后加热制备活性炭。在单因素实验的基础上,通过 Box-Behnken 响应面法获得了高中孔率木质素基活性炭的最佳制备工艺参数,即盐料比为 1.5:1,活化温度 850°C ,活化时间为 60 min。该条件可使活性炭亚甲基蓝吸附值达到 423.6 mg/g ,比表面积达 $1224.38 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径 17.13 nm,总孔容 $2.165 \text{ cm}^3/\text{g}$,中孔孔容 $1.587 \text{ cm}^3/\text{g}$,中孔率达 73.3%。该木质素基活性炭表面有丰富的孔洞,吸附性能较好,适用于废水处理及金属离子吸附。

【参考文献】

- [1] 顾 洁,周建斌,马欢欢,等. 油茶壳热解产物特性及热解炭制备活性炭工艺优化[J]. 农业工程学报, 2015, 31(21): 233—239.
- [1] Gu Jie, Zhou Jianbin, Ma Huan Huan, et al. Pyrolysis product characteristics and process optimization of activated carbon for the preparation of activated carbon [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(21): 233—239.
- [2] 李大伟,田原宇,郝俊辉,等. 炭活化一步法制备豆渣基极微孔活性炭[J]. 农业工程学报, 2015, 31(19): 309—314.
- [2] Li Dawei, Tian Yuanyu, Hao Junhui, et al. Preparation of N-doped ultramicro-pore-containing active carbons

- from waste soybean dreg by one-step carbonization/activation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(19): 309—314.
- [3] 史风梅, 裴占江, 王 粟, 等. 活性炭脱除模拟沼液中 H_2S 的动态试验[J]. 农业工程学报, 2016, 32(9): 187—192.
- [3] Shi Fengmei, Pei Zhanjiang, Wang Su, et al. A dynamic experiment on the removal of H_2S from simulated biogas by activated carbon[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(9): 187—192.
- [4] 廖钦洪, 李会合, 刘奕清, 等. 碳酸钾活化剂法制备稻壳活性炭的工艺优化[J]. 农业工程学报, 2015, 31(11): 256—261.
- [4] Liao Qinrong, Li Huihe, Liu Yiqing, et al. Process optimization of rice husk activated carbon by potassium carbonate activation agent[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(11): 256—261.
- [5] 赵培涛, 葛仕福, 刘长燕, 等. 低氧烟道环境制备污泥活性炭[J]. 农业工程学报, 2013, 29(15): 215—222.
- [5] Zhao Peitao, Ge Shifu, Liu Changyan, et al. Preparation of activated carbon from sewage sludge by low oxygen flue gas[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(15): 215—222.
- [6] 方 放, 周建斌, 杨继亮, 等. 稻壳炭提取 SiO_2 及制备活性炭联产工艺[J]. 农业工程学报, 2012, 28(23): 184—191.
- [6] Fang Fang, Zhou Jianbin, Yang Jiliang, et al. Extraction of SiO_2 from rice husk charcoal and preparation of activated carbon[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(23): 184—191.
- [7] 钱东平, 曲保雪, 张瑞青, 等. 活性炭在玉米浸泡水处理中的应用[J]. 农业工程学报, 2004, 20(Sup1): 242—244.
- [7] Qian Dongping, Qu Baoxue, Zhang Ruiqing, et al. Activated carbon in the treatment of soaking water of maize[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2004, 20(Sup1): 242—244.
- [8] 程金生, 万维宏, 陈信炎, 等. 稻谷壳制备石墨烯纳米片及结构表征[J]. 农业工程学报, 2015, 31(12): 288—294.
- [8] Cheng Jinsheng, Wan Weihong, Chen Xinyan, et al. The characterization of graphene nano sheets prepared by rice crust and its structure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(12): 288—294.
- [9] Xu Tao, Liu Xiaoqin. Peanut shell activated carbon: Characterization, surface modification and adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(3): 401—406.
- [10] Sartape A, Mandhare A, Salvi P, et al. Removal of Bi (III) with adsorption technique using coconut shell activated carbon[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, 20(4): 768—775.
- [11] Mansoori S, Tahereh K. Activated hard shell of apricot stones: A promising adsorbent in gold recovery[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(1): 112—118.
- [12] 何晓峰, 雷廷宙, 李在峰, 等. 生物质颗粒燃料冷技术试验研究[J]. 太阳能学报, 2006, 27(9): 937—941.
- [12] He Xiaofeng, Lei Tingzhou, Li Zaifeng, et al. Research of biomass fuel cold compression molding technic[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2006, 27(9): 937—941.
- [13] 邢献军, 孙宗康, 范方宇, 等. 干法制备高中孔率生物质成型活性炭[J]. 化工学报, 2016, 67(6): 2638—2644.
- [13] Xing Xianjun, Sun Zongkang, Fan Fangyu, et al. Preparation of biomass-based activated carbon with high-mesoporosity by direct zinc chloride activation[J]. CIESC Journal, 2016, 67(6): 2638—2644.
- [14] 龚维荣, 沈荣生, 吴晓东. 氯化锌法制备杉木屑活性炭的研究[J]. 林产化工通讯, 2000, 34(3): 25—27.
- [14] Gong Weirong, Shen Rongsheng, Wu Xiaodong. Experimental manufacture of granular activated carbon from woody materials[J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products, 2000, 34(3): 25—27.
- [15] 周 琴, 邱会华, 沈 健, 等. 减压条件下氯化锌活化油茶果壳活性炭的制备工艺[J]. 精细化工, 2015, 32(5): 500—504.
- [15] Zhou Qin, Qiu Huihua, Shen Jian, et al. Preparation of activated carbons from oiltea shell promoted by zinc chloride in vacuum[J]. Fine Chemicals, 2015, 32(5): 500—504.
- [16] 孙 康. 果壳活性炭孔结构定向调控及应用研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.
- [16] Sun Kang. Directive control porous structure and utilization of nutshell activated carbon[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2012.
- [17] 孙媛媛. 芦竹活性炭的制备、表征及吸附性能研究

- [D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [17] Sun Yuanyuan. Preparation, characterization and adsorption properties of activated carbon from *Arundo donax* L.[D]. Ji'nan: Shandong University, 2014.

OPTIMIZATION AND CHARACTERIZATION OF PREPARATION OF LIGNIN ACTIVATED CARBON WITH HIGH-MESOPOROSITY

Tian Long

(College of Life Science and Technology, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

Abstract: The activated carbon was prepared from lignin from wheat straw by zinc chloride activation. Before activation, the zinc chloride and lignin were mixed directly without binder or water. Three factors including zinc chloride/lignin ratio, activation temperature and activation time on adsorption properties of the activated carbon were studied through single factor experiment. On this basis, the best level of the main factors is determined by the Box-Behnken response surface methodology. The results showed that the optimum conditions were salt mass ratio of 1.5:1, activation temperature 850 °C, activation time 60 min. The activated carbon prepared under the optimized conditions had a methylene blue adsorption value of 423.6 mg/g, a BET surface area of 1224.38 m²/g and the average pore diameter of 17.13 nm. The total pore volume of the activated carbon was 2.165 cm³·g⁻¹ with a mesopore volume of 1.587 cm³/g, yielding a high mesopore percentage of 73.3%.

Keywords: biomass; activated carbon; lignin; adsorption