

山竹壳基生物质活性炭的制备及其吸附性能研究

李 婷^{1,2} 李欣桐¹ 李 敏^{1,2} 吴琪琳^{1,2*}

(1.纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620;

2.东华大学材料科学与工程学院,上海 201620)

摘 要 采用山竹壳为原料制得山竹壳基生物质活性炭。确定了较佳的制备条件:在尿素酸溶液:碳=1:1(质量比)的浸渍比下,浸渍时间 15h,活化温度 750℃,活化时间 60min,制得的山竹壳基生物质活性炭比表面积为 545.68m²/g。在亚甲基蓝溶液 pH=4.5、初始浓度为 25mg/L,山竹壳基生物质活性炭用量为 0.06g 条件下,山竹壳基生物质活性炭对亚甲基蓝的吸附量达到 68.75mg/g。

关键词 山竹壳,生物质活性炭,活化,吸附性能

Preparation and adsorption property of mangosteen shell based activated carbon

Li Ting^{1,2} Li Xintong¹ Li Min^{1,2} Wu Qilin^{1,2}

(1.State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Shanghai 201620;2.College of Materials Science and Engineering,Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Mangosteen shells were chosen as raw materials for preparing novel activated carbon.The preferred preparation conditions were as follows:the impregnation time of 15h,activation temperature of 750℃,activation time of 1h and Impregnation ratio of 1:1.The specific surface area could reach 545.68m²/g.The factors affecting adsorption experiments,including pH=4.5,dosage of activated carbon=0.06g,and initial concentration=25mg/L were also studied and the adsorption properties were characterized by methylene blue adsorption experiments which the adsorbance was 68.75mg/g.

Key words mangosteen shell,biomass activated carbon,activation,adsorption property

活性炭孔隙结构发达、比表面积大,是一种良好的吸附材料,且耐酸碱腐蚀、耐高温,被广泛应用于气相吸附^[1]、液相吸附^[2]和催化剂^[3]等领域。近年来,我国已有研究采用各种生物质材料来制备活性炭,如玉米芯、稻壳、花生壳、板栗壳和核桃壳等^[4-25]。研究发现,生物质活性炭孔隙结构较发达,具有一定的吸附能力,可吸附重金属离子、废水杂质和色素等^[26-30]。但对孔隙结构与吸附性能之间的关联未作详细研究。

山竹壳包含大量纤维成分和植物多酚类物质,具有制备吸附性能强的生物质活性炭的潜力。本研究以山竹壳为原料制备生物质活性炭,探讨最佳制

备工艺条件及其对亚甲基蓝的吸附性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

尿素(分析纯)、亚甲基蓝(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;山竹壳,市场收集。

管式炭化炉(SK-2-6-13 型),上海征飞电炉有限公司;超声清洗器(JL-360 型),ULTRASONICS 公司;紫外分光光度计(LambdaA35 型),DE 公司;扫描电子显微镜(SEM,JSW-5600LV 型),日本 JEOL 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 8700 型),美国热电公司;元素分析仪(Elmentar Vario

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0303201);上海市教育委员会科研创新重点项目(14zz069)

作者简介:李婷(1994-),女,博士研究生,主要从事纤维表面改性及复合材料界面等方面的研究。

联系人:吴琪琳,博士,研究员,主要研究方向为高性能纤维及其复合材料。

EL Ⅲ型),德国 Vario 公司;比表面与孔径分布分析仪(Autosorb-1 型),美国康塔仪器公司;电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9140A 型),上海森信实验仪器有限公司。

1.2 山竹壳基生物质活性炭的制备

将山竹壳洗净烘干,除去表面灰尘,置于一定摩尔浓度的尿素酸溶液中浸泡,取出烘干,保存备用。将山竹壳置于电热恒温鼓风干燥箱进行预氧化(250℃,1h),然后采用管式炭化炉进行炭化、活化处理(300℃保持 20min,升温至设定温度通水蒸汽进行活化),关闭加热开关,降温至 250℃关闭氮气,取出样品,关闭仪器。

采用正交试验法,选择活化时间和催化剂浸渍时间作为正交试验的研究对象,确定制备的最佳工艺。正交试验的因素水平见表 1。

表 1 正交试验的因素水平表

水平	因素	
	活化时间/min	催化剂浸渍时间/h
1	20	15
2	60	25
3	120	45

1.3 样品表征

采用 FT-IR 对样品进行化学结构表征;采用 SEM 对样品表面形貌进行表征;采用全自动比表面与孔径分布分析仪对样品的比表面积和孔径分布进行表征。

2 结果与讨论

2.1 活化时间对山竹壳基生物质活性炭比表面积的影响

在活化温度 750℃,浸渍时间 15h,尿素酸溶液:碳=1:1(质量比)的浸渍比下,考察活化时间(20、60 和 120min)对山竹壳基生物质活性炭比表面积的影响。结果表明:随着活化时间增加,山竹壳基生物质活性炭的比表面积呈先增大后减小的趋势,最佳活化时间为 60min,山竹壳基生物质活性炭的比表面积达到 545.68m²/g。

2.2 FT-IR 分析

山竹壳基生物质活性炭的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,吸收峰主要为 3400、2920、1755、1443 和 1150cm⁻¹,对应的结构分别为羟基 O—H 伸缩振动峰、C—H(—CH₃ 和 —CH₂—)的伸缩振动峰、C=O 伸缩振动峰(为非共轭酮、羰基、酯基的特征)、芳

香环骨架伸缩振动峰及 C—H 面内弯曲振动峰和 C—O(酚羟基)伸缩振动峰。在催化作用下,350℃ 时,1100cm⁻¹处纤维素、半纤维素的特征峰还依然存在,但是 1450cm⁻¹处的芳香环骨架伸缩振动及 C—H 面内弯曲振动峰弱化,而且 1580cm⁻¹处的芳香环结构吸收峰强度也有所降低。在活化末期,催化作用下的碳网呈逐步增大的趋势。

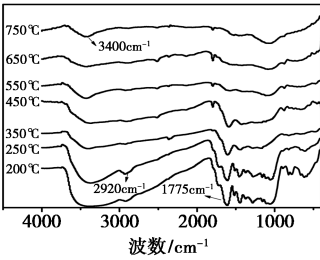


图 1 山竹壳基生物质活性炭的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

山竹壳基生物质活性炭的 SEM 图见图 2。由图可知,山竹壳基生物质活性炭经过水蒸汽活化后,碳结构变得疏松多孔,颗粒更为细小,多孔碳表面形成了絮状结构,刻蚀出更多微小的孔,结构更为疏松,孔隙结构更发达,有利于吸附性能的提高。

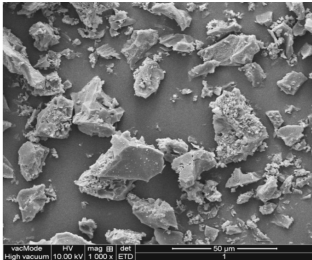


图 2 山竹壳基生物质活性炭的 SEM 图

2.4 比表面积及孔径分析

应用 BET 和 BJH 方程计算山竹壳基生物质活性炭的比表面积和孔容等参数,结果如表 2 所示。由表可知,山竹壳基生物质活性炭具有较高的比表面积和丰富的孔隙结构,比表面积达到 545.68m²/g,总孔容为 0.201cc/g,平均孔径为 19.060nm,中孔数量较多。

表 2 山竹壳基生物质活性炭比表面积与孔容等参数

比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔容/ (cc·g ⁻¹)	中孔容/ (cc·g ⁻¹)	总孔容/ (cc·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
545.68	0.161	0.040	0.201	19.060

山竹壳基生物质活性炭的孔径分布曲线见图 3。由图可知,山竹壳基生物质活性炭的孔径分

布曲线呈单峰型,孔径在 19.060nm 左右的孔含量最多,孔径大多集中在 10~25nm 区间。

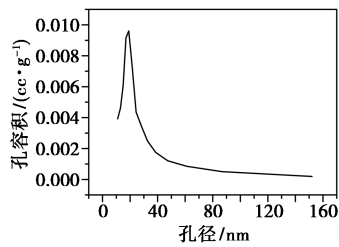


图 3 山竹壳基生物质活性炭的孔径分布曲线图

2.5 对亚甲基蓝的吸附分析

制备得到的山竹壳基生物质活性炭由于具有多孔结构,以亚甲基蓝吸附实验表征其吸附特性。具体步骤为:将一定量的活性炭样品与 25mg/L 亚甲基蓝溶液混合,于超声清洗器中充分振荡;过滤,用紫外分光光度计测定波长 665nm 下滤液的吸光度,与 0.4%(质量分数)CuSO₄ 溶液的吸光度相对照,调整亚甲基蓝溶液的用量,直到滤液与 CuSO₄ 溶液的吸光度误差不超过±0.02 为止。计算得到样品的亚甲基蓝吸附值(mg/g)。考察溶液 pH、亚甲基蓝溶液初始浓度和活性炭用量对其吸附效果的影响。

2.5.1 溶液 pH 对亚甲基蓝吸附量的影响

在活性炭用量为 0.04g,亚甲基蓝初始浓度为 25mg/L 的条件下,考察溶液 pH 对亚甲基蓝吸附量的影响,结果见图 4。由图可知,当 pH<4.5 时,随着 pH 的增大,山竹壳基生物质活性炭对亚甲基蓝吸附量增大,酸性介质使亚甲基蓝发生质子化作用,表面已吸附 H⁺ 的活性炭与亚甲基蓝阳离子相互排斥,使得亚甲基蓝吸附量减少;再者,过量 H⁺ 与亚甲基蓝阳离子竞争争夺活性位点,降低了活性炭吸附效果。当溶液 pH 从 5 增加到 10,吸附效率基本恒定。因此,当亚甲基蓝溶液 pH=4.5 时,山竹壳基生物质活性炭对亚甲基蓝吸附量最大,达到 46.88mg/g。

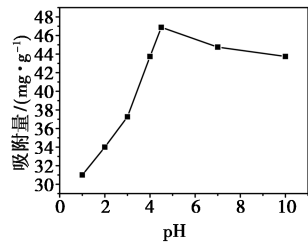


图 4 溶液 pH 对亚甲基蓝吸附量的影响

2.5.2 初始浓度对亚甲基蓝吸附量的影响

在溶液 pH=4.5,活性炭用量为 0.06g 的条件下,考察初始浓度对亚甲基蓝吸附量的影响,结果见图 5。由图可知,随着亚甲基蓝溶液初始浓度的增加,山竹壳基生物质活性炭对亚甲基蓝吸附量呈下降态势,当初始浓度超过 50mg/L 时,吸附值变化不明显;当亚甲基蓝溶液初始浓度为 25mg/L 时,吸附效果最好,山竹壳基生物质活性炭对亚甲基蓝的吸附量为 68.75mg/g。这是由于低浓度下,活性炭吸附位点能较快吸收可获得的亚甲基蓝,浓度增加不利于体系中亚甲基蓝的去除。

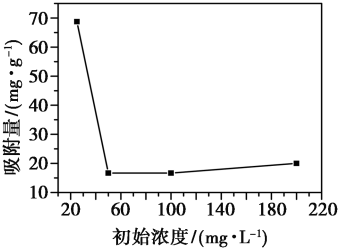


图 5 初始浓度对亚甲基蓝吸附量的影响

2.5.3 活性炭用量对亚甲基蓝吸附量的影响

在亚甲基蓝溶液初始浓度为 25mg/L,溶液 pH=4.5 的条件下,考察山竹壳基生物质活性炭用量对亚甲基蓝吸附量的影响,结果见表 3。由表可知,当山竹壳基生物质活性炭用量为 0.06g 时,山竹壳基生物质活性炭对亚甲基蓝吸附量达到最大,为 68.75mg/g;继续增加山竹壳基生物质活性炭用量,吸附量变化不大,基本稳定。这是由于样品山竹壳基生物质活性炭量>0.06g 时,活性炭的比表面积较大,有更多的活性位点;此外,对于已知浓度的亚甲基蓝溶液,增加活性炭投加量提高了染料的吸附位点,从而使得亚甲基蓝吸附量有所提高。

表 3 山竹壳基生物质活性炭用量对亚甲基蓝吸附量的影响

活性炭投加量/g	亚甲基蓝体积/mL	吸附量/(mg·g ⁻¹)
0.020	25	31.25
0.040	75	46.88
0.050	115	57.50
0.055	135	61.36
0.060	165	68.75
0.080	205	64.06
0.100	260	65.00

3 结论

采用山竹壳为原料制得山竹壳基生物质活性

炭。结果表明:在 1:1 的浸渍比下,浸渍时间 15h,活化温度 750℃,活化时间 60min,制得的山竹壳基生物物质活性炭比表面积为 545.68m²/g;在亚甲基蓝溶液 pH=4.5、初始浓度为 25mg/L,山竹壳基生物物质活性炭用量为 0.06g 条件下,山竹壳基生物物质活性炭对亚甲基蓝的吸附量达到 68.75mg/g。

参考文献

- [1] 陈永.多孔材料制备与表征[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2010,1-3.
- [2] 许瑞梅,陈水挟,黄慧星.活性炭纤维对铂(IV)的还原吸附及其影响因素的研究[J].功能材料,2006,37(4):604-610.
- [3] 饶义飞.负载型活性炭催化臭氧氧化有机物研究[D].广州:华南理工大学,2010.
- [4] 丁丽丽.生物质基碳材料的制备及性能研究[D].长春:吉林大学,2014.
- [5] 刘莹莹,秦海芝,李恋卿,等.不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附特性[J].生态环境学报,2012,21(1):146-152.
- [6] 花莉,张成,马宏瑞,等.秸秆生物质炭土地利用的环境效益研究[J].生态环境学报,2010,19(10):2489-2492.
- [7] 刘斌,顾洁,邱盼,等.稻壳活性炭对水中染料的吸附特性及其回收利用[J].环境科学学报,2014,34(9):2256-2264.
- [8] 袁金华,徐仁扣.稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J].生态与农村环境学报,2010,26(5):472-476.
- [9] 单博华.板栗壳及核桃壳吸附剂的制备与应用[D].镇江:江苏科技大学,2014.
- [10] 刘理根,陈俊,夏全球.板栗壳活性炭的制备方法[J].湖北农业科学,2008,47(3):337-339.
- [11] 陈灵智,吴瑞红,王燕,等.H₃PO₄ 活化玉米芯基活性炭的制备与表征[J].炭素技术,2015,34(6):32-36.
- [12] 徐国忠,吴红运,高丽娟,等.水蒸汽活化兰炭粉制备多级孔活性炭及性能表征[J].炭素技术,2015,34(2):31-45.
- [13] 陈诚,任庆功,徐庆瑞,等.板栗壳活性炭对重金属离子吸附性能研究[J].离子交换与吸附,2013,30(1):29-38.
- [14] 储磊.生物质基多孔炭材料的制备及其电吸附脱盐性能研究[D].淮南:安徽理工大学,2015.
- [15] 张文,符传良,吉清妹,等.花生壳基生物炭对生菜镉吸收和土壤 pH 的影响[J].安徽农学通报,2016,22(6):78-81.
- [16] Zhang J B,Zhong Z P,Shen D K,et al.Preparation of bamboo-based activated carbon and its application in direct carbon fuel cells[J].Energy & Fuels,2011,25:2187-2193.
- [17] Cazetta A L, Pezoti O, Bedin K C, et al. Magnetic activated carbon derived from biomass waste by concurrent synthesis: efficient adsorbent for toxic dyes[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2016, 4: 1058-1068.
- [18] Zhang C G, Song W, Ma Q L, et al. Enhancement of CO₂ capture on biomass-based carbon from black locust by KOH activated and ammonia modification[J]. Energy & Fuels, 2016, 30: 4181-4190.
- [19] Wang L, Wang S, Deng X Y, et al. Development of coconut shell activated carbon-tethered urease for degradation of urea in a packed bed[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2: 433-439.
- [20] 程朝歌,石彦平,陈师,等.不同活化温度下粘胶基炭纤维的拉曼光谱研究[J].炭素技术,2016,35(1):11-14.
- [21] 王华飞,夏笑虹,刘洪波.活化工艺对石油焦基活性炭孔结构和电化学性能的影响[J].炭素技术,2015,34(6):26-31.
- [22] 余峻峰,陈培荣,俞志敏,等.KOH 活化木屑生物炭制备活性炭及其表征[J].应用化学,2013,30(9):1017-1022.
- [23] 杨娟,丘克强.核桃壳真空化学活化制备活性炭[J].中南大学学报,2012,43(4):1234-1238.
- [24] 王怀臣,冯雷雨,陈银广.废物资源化制备生物质炭及其应用的研究进展[J].化工进展,2012,31(4):907-914.
- [25] 娄梅生.生物质炭活性炭的制备及其对苯酚废水吸附的研究[D].合肥:合肥工业大学,2013.
- [26] 董稼的,吕麟华,廖天录,等.植物生物质能化学转化技术研究进展[J].畜牧与饲料科学,2010,31(2):155-158.
- [27] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 716-723.
- [28] Abbas M, Trari M. Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of congo red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone[J]. Process Safety And Environmental Protection, 2015, 98: 424-436.
- [29] Hong K, Cho M, Kim S O. Atomic layer deposition encapsulated activated carbon electrodes for high voltage stable supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 1899-1906.
- [30] 徐仁扣,赵安珍,肖双成,等.农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用[J].环境科学,2012,33(1):142-146.

收稿日期:2016-10-24

修稿日期:2017-11-00