

成型生物质快速热解炭制备活性炭活化工艺研究 及其性能表征

李露霏 虞宇翔 常建民*

(北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

摘 要 采用水蒸汽为活性介质,对粉状樟子松快速热解炭(FPC)与生物油酚醛树脂(BPF)粘结剂混合模压成型物——成型热解炭进行活化处理,得到了成型活性炭(ACM)。采取正交试验方法,考察了活化温度、活化时间和活化剂流量对 ACM 碘值、亚甲基蓝吸附值和抗压强度三项性能指标的影响,优化了 ACM 活化工艺;采用比表面积及孔隙度分析仪、X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪、元素分析仪及场发射电镜扫描仪对 ACM 孔隙结构与理化性能进行了表征。结果表明:活化过程中各因素对 ACM 抗压强度、碘值及亚甲基蓝吸附值作用差异程度依次为活化温度、活化时间和活化介质流量;最佳活化工艺为活化温度 800℃,活化时间 60min,活化介质流量 600mL/min;ACM 碘及亚甲基蓝吸附值分别为 690.64mg/g 和 111mg/g,BET 比表面积为 731.303m²/g,总孔容为 0.5892cm³/g,平均孔径为 3.223nm,抗压强度达到 3.74MPa;ACM 呈介孔吸附特点,石墨化程度较低,表面活性较强,含有酚、醇、醚、酯和烯烃等多种官能团,同时具有吸附能力和催化作用,可用于生活污水处理。

关键词 快速热解炭,成型活性炭,活化,表征

Activation process and characterization of activated carbon derived from fast pyrolytic char

Li Lufei Yu Yuxiang Chang Jianmin

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract Activated carbon monoliths (ACM) were prepared by H₂O activation method using powered fast pyrolytic char (FPC) as a raw material and bio-oil phenol-formaldehyde (BPF) resin as a binder. The effect of activation temperature, activation time, and activation medium flow on the physical and mechanical properties (iodine adsorption value, methylene blue adsorption value, compressive strength) of resultant was investigated. The properties of ACM were observed using BET, XRD, FT-IR and SEM, etc. The results showed that the main influential factor was activation temperature, followed by the activation time, with the activation medium flow being relatively less. The optimum conditions were activation temperature of 800℃, activation time of 60min and activation medium flow of 600mL/min. The adsorption values of iodine and methylene blue reached 690.64mg/g and 111mg/g respectively. BET surface area, total pore volume and average pore diameter were 731.303m²/g, 0.5892cm³/g and 3.223nm. The compression strength of activated carbon monolith reached 3.74MPa. ACM appeared to be mainly mesoporous with low graphitization and contained phenol, alcohol, ether, ester and olefin groups which could be used in sewage treatment.

Key words pyrolytic char, activated carbon monolith, activation, characterization

快速热裂解技术作为生物质资源能源化利用的重要手段之一,被认为是最具应用前景和发展潜力的热转化技术之一^[1-2]。快速热解炭(FPC)是快速热裂解主要产物之一,常用作固体燃料,附加值低,影响了技术整体经济性。近年来,有学者利用热解炭含碳量高、具备一定孔隙等特点,开展了将其制备

为活性炭的研究^[3-4]。然而,由于 FPC 呈粉末状,采用国内外常用的物理活化法存在结块、活化不均一和活化效率低等问题,因此,将其成型后再进行活化处理是粉状 FPC 高效利用的有效方法。

目前关于粉状 FPC 成型及活化技术的研究国内外尚未见报道,但有学者开展了木屑、果壳和煤粉

基金项目:北京市科技计划项目(Z161100001316004)

作者简介:李露霏(1989-),女,博士研究生,主要从事生物质热解产物高值化利用研究。

联系人:常建民,男,博士,教授,主要从事生物质热裂解炼制及产物高值化利用研究。

等原料压制成型及活化的研究,也有学者开展了粉状活性炭成型后再炭化或二次活化的研究^[5-8]。可以发现,除了原料特性、粘结剂种类及成型工艺外,活化工艺是影响成型活性炭(ACM)性能的最关键因素。活化过程中成型物与活化介质之间发生复杂的反应,主要包括将炭原料中无序炭部分氧化形成发达的孔隙结构和将粘结剂烧失或是转化为孔隙较为发达的物质两个方面。成型物中炭原料特性及粘结剂决定了活化工艺条件的选择,成型物组成不同,适用的活化工艺也不同,所得产品也表现出不同的性质^[9-10]。因此,选用 FPC 与生物油酚醛树脂(BPF)制备得到的成型热解炭作为 ACM 基材时,需要明晰 ACM 主要性能指标随活化条件的变化规律,以期建立与之匹配的活化工艺。

本研究选用水蒸汽为活性介质,对 FPC 与 BPF 混合模压成型物——成型热解炭进行物理活化处理,采取正交试验方法,考察活化条件对 ACM 碘值、亚甲基蓝吸附值和抗压强度三项性能指标的影响,并利用比表面积及孔隙度分析仪、X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪、元素分析仪及场发射电镜扫描仪对 ACM 结构与理化性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 材料

樟子松快速热解炭(FPC,黑色,粉末状),北京林业大学河北平泉科研创新基地,其主要工业分析结果如表 1 所示;成型热解炭,北京林业大学生物质热转化实验室自制,将 FPC 与 BPF 在室温条件下按照 5:1 质量比例充分混合,在 20MP、120℃ 条件下模压 10min 制得成型热解炭。

表 1 FPC 工业组分分析(ad)

样品	工业分析/%			
	含水率	灰分	挥发分	固定碳
PFC	5.86	8.51	18.25	67.38

注:工业分析含量为质量分数;ad 表示空气干燥。

1.2 实验方法

1.2.1 ACM 的制备

将成型热解炭置于管式马弗炉中间部位,在 N₂ 保护下,将马弗炉以 10℃/min 速率升到一定温度,随后通入恒定流量的水蒸汽进行活化,恒温一定时间后降至室温,获得 ACM。

1.2.2 性能检测与表征

碘值及亚甲基蓝吸附值分别根据国家标准

GB/T12496.8—1999 及 GB/T1249 6.10—1999 进行测定;采用万能材料试验机(Z005 型,德国 Zwick 公司)对 ACM 进行抗压强度测试;采用元素分析仪(Vario EL Ⅲ型,德国元素分析系统公司)对原料活化前后 C、H、N 和 S 元素进行分析;采用 X 射线衍射仪(XRD,Smartlab-3kW 型,日本理学公司)对原料活化前后晶体结构进行定性分析;采用场发射电子扫描仪(FE-SEM,SU8010 型,日本日立公司)对原料活化前后的表面微观结构进行观察;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,VERTEX 70V 型,德国布鲁克公司)对原料活化前后的表面化学官能团进行分析;采用比表面积及孔隙度分析仪(BET,Autosorb 3-B 型,美国康塔公司)对 ACM 比表面积和孔隙结构进行分析。

1.2.3 正交试验方法

选取活化温度、活化时间和活化介质流量为考察因素,抗压强度、碘值和亚甲基蓝吸附值为考核指标,根据前期单因素试验,确定了因素范围,在此基础上,采用正交试验优化活化工艺,每个因素选取 3 个水平,采用 L₉(3³) 正交表安排试验,因素水平表见表 2。

表 2 正交试验因素水平表

水平	A	B	C
	活化温度/℃	活化时间/min	活化介质流量/(mL·min ⁻¹)
1	750	45	500
2	800	60	600
3	850	75	700

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

ACM 各项性能正交试验结果与极差分析结果分别见表 3 和表 4。

表 3 正交试验结果

编号	ABC	抗压强度/ MPa	碘值/ (mg·g ⁻¹)	亚甲基蓝吸附值/ (mg·g ⁻¹)
1#	111	5.69	435.27	63.00
2#	122	5.68	562.91	75.00
3#	133	3.18	428.81	88.50
4#	212	4.68	587.92	91.50
5#	223	3.02	605.34	97.50
6#	231	1.64	641.40	114.00
7#	313	0.68	543.27	81.00
8#	321	1.20	564.85	94.50
9#	332	0.67	573.86	96.00

表 4 正交试验极差分析结果

抗压强度/MPa	A	B	C
k_1	4.85	3.68	2.94
k_2	3.11	3.23	3.68
k_3	0.85	1.82	2.30
R	4.00	1.86	1.38
碘值/(mg·g ⁻¹)	A	B	C
k_1	475.66	522.15	547.17
k_2	611.55	577.70	574.89
k_3	560.66	548.02	525.80
R	135.89	55.55	49.09
亚甲基蓝吸附值/(mg·g ⁻¹)	A	B	C
k_1	75.50	78.50	90.50
k_2	101.00	89.00	87.50
k_3	90.50	99.50	89.00
R	25.50	21.00	3.00

极差分析结果表明,在本试验所选取水平范围内,各因素对 ACM 抗压强度、碘值及亚甲基蓝吸附值作用差异程度大小的顺序依次为活化温度、活化时间和活化介质流量。

由表 3 可知,在 9 组样品中,仅从三因素对 ACM 抗压强度影响考虑,1[#]、2[#]、3[#]、4[#]和 5[#]抗压强度较高。仅从三因素对 ACM 碘值影响考虑,6[#]、5[#]和 4[#]排在前三位。仅从三因素对 ACM 亚甲基蓝吸附值影响考虑,9 组样品中理想的结果依次是 6[#]、5[#]和 9[#]。对比抗压强度,5[#]样品性能参数比较理想,其条件为活化温度 800℃,活化时间 60min,活化介质流量 700mL/min。由表 4 可知,不同活化介质流量(C)对抗压强度、碘值和亚甲基蓝吸附值的大小影响顺序分别为 $k_2 > k_1 > k_3$ 、 $k_2 > k_1 > k_3$ 和 $k_1 > k_3 > k_2$,活化介质流量为 600mL/min 时 ACM 性能指标最佳。因此,最佳工艺条件为:活化温度 800℃,活化时间 60min,活化介质流量 600mL/min。最佳工艺下得到的 ACM 碘值及亚甲基蓝分别为 690.64mg/g 和 111mg/g,抗压强度达到 3.74MPa。

2.2 元素组成分析

表 5 为 FPC 及 ACM 元素分析及得率。由表可知,FPC 中 C 含量较高,未检测到 S 元素存在,ACM 得率高达 63.72%,说明 FPC 是制备活性炭的良好原料^[11]。

表 5 FPC 及 ACM 元素分析及得率

样品	C/%	H/%	N/%	S/%	得率/%
PFD	72.43	3.23	0.22	—	—
ACM	79.66	0.93	0.16	—	63.72

ACM 中 C 含量丰富,H 和 N 含量较少,主要由于 H、N 作为挥发性物质的主要组成元素,在高温活化过程中,挥发性物质分解并以 H₂O、H₂、CO、CO₂、碳氢化合物和氮氢化合物等气体形式释放出去,降低了 H 和 N 元素的质量百分比,而 C 元素质量百分比增加^[3,11-14]。

2.3 XRD 分析

FPC 和 ACM 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图可知,FPC 在 2 θ 为 24°和 43°附近出现弥散的(002)和(100)衍射峰,表明 FPC 中具有比无定形炭材料更为有序的类石墨层的乱层结构,并在 26.5°左右出现明显的衍射峰,表示在 FPC 中存在石墨结构^[15-17]。

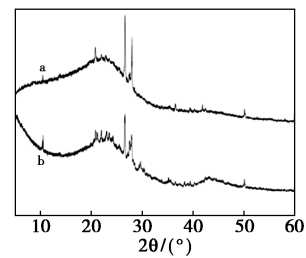


图 1 FPC(a)及 ACM(b)的 XRD 谱图

由图还可知,ACM 衍射峰强度较弱,这是由于活化过程中,水蒸汽从边缘打开类石墨层结构,逐步侵入到结构内部,形成孔隙结构,部分晶体结构被破坏,导致层结构的有序度降低^[18];并且,成型热解炭高温活化过程中,作为粘结剂的 BPF 被炭化,据文献报道^[13],酚醛树脂炭是一种难石墨化炭,从而使 ACM 石墨化程度降低,乱层程度增加,表面活性增强。

2.4 FE-SEM 分析

不同放大倍率下 FPC 和 ACM 的 FE-SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)和图 2(b)可见,FPC 表面光滑,存在少量中孔和大孔,可能由于热解过程中挥发水分脱离炭骨架,在表面沸腾,形成孔隙结构,从而有益于活化剂进入 FPC 内部进行活化反应。从图 2(c)和图 2(d)可见,粘结剂附着在 ACM 表面,使 ACM 结构紧密,从而具备较高的强度;ACM 孔隙均匀,较易看到介孔与大孔结构,介孔结构密集,使 ACM 表面活性提高,吸附能力增强。

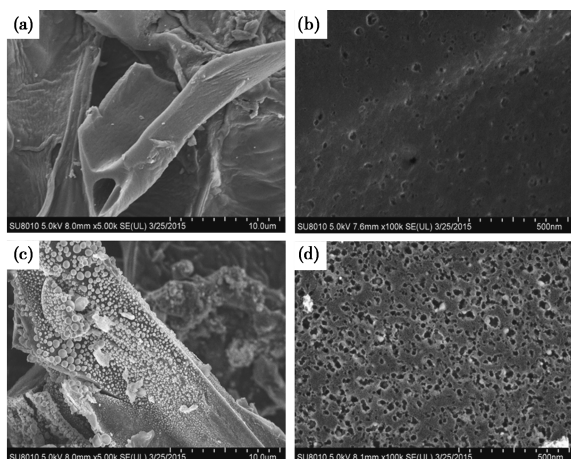


图2 不同放大倍率下 FPC(a—b)和 ACM(c—d)的 FE-SEM 图

[(a)5.00K 倍;(b)100.00K 倍;(c)5.00K 倍;(d)100.00K 倍]

2.5 FT-IR 分析

图3为FPC与ACM的FT-IR谱图。由图可知,FPC在 3422cm^{-1} 处出现的振动峰,归属于非氢氢峰,其的存在有利于活化反应的进行; 2918cm^{-1} 出现的吸收峰归属于饱和烃 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 或脂肪族中甲基、亚甲基伸缩振动峰; 1173cm^{-1} 出现的吸收峰表明酚、醇、醚和酯氧键的存在; 1590 、 1425 和 $900\sim 675\text{cm}^{-1}$ 之间出现的一系列吸收峰归属于取代苯类的振动峰,反映苯环结构中侧链的数量,而侧链的多少意味着反应活性的高低^[18],因此FPC具有较高的反应活性,以其作为原料有利于活化反应的进行。

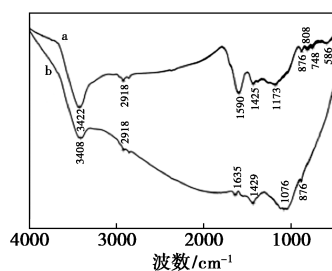


图3 FPC(a)与 ACM(b)的 FT-IR 谱图

ACM受原料以及高温活化过程中吸附水的脱除,官能团受热分解,水蒸汽对有机结构的侵蚀和氧元素的引入等原因的影响,具有特定的振动峰^[19]。由图还可知,ACM在 3408cm^{-1} 出现的振动峰,归属于 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰或 $-\text{NH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动峰; 2918cm^{-1} 出现的吸收峰归属于饱和烃 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或脂肪族中甲基、亚甲基伸缩振动峰; 1076cm^{-1} 出现的吸收峰表明酚、醇、醚和酯氧键的存在; 1636cm^{-1} 出现的吸收峰归属于 $-\text{COOH}$ 伸缩振动峰; 1429cm^{-1} 出现的吸收峰归属于烷基伸缩

振动峰; 876cm^{-1} 出现的吸收峰表明 $\text{C}-\text{H}$ 基团的存在。通过FT-IR分析可知,ACM含有酚、醇、醚、酯和烯烃等多种官能团,使其具有吸附能力的同时也具有催化作用^[20]。

2.6 BET 分析

图4为ACM的 N_2 吸附-脱附等温线及中孔孔径分布图。由图4(a)可见,在相对压力较高时,吸附等温线存在明显的滞后环,表现出IV型等温线的特点,呈介孔或大孔吸附的特点,与ACM的XRD分析结果相符。

由图4(b)可知,ACM的孔径分布主要集中在 $2\sim 5\text{nm}$ 之间,以介孔结构为主。根据BET法计算可得,表面积为 $731.303\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.5892\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 3.223nm 。

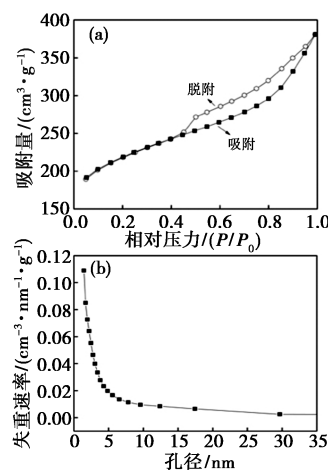


图4 ACM的 N_2 吸附-脱附等温线(a)及孔径分布(b)图

[(a)ACM N_2 吸附-脱附等温线;(b)ACM孔径分布]

3 结论

(1)成型热解炭水蒸汽活化处理最主要的影响因素为活化温度,其次为活化时间,最后是活化介质流量,最佳活化工工艺为活化温度 800°C ,活化时间 60min ,活化介质流量 $600\text{mL}/\text{min}$,ACM碘及亚甲基蓝吸附值分别为 $690.64\text{mg}/\text{g}$ 和 $111\text{mg}/\text{g}$,抗压强度达到 3.74MPa 。

(2)XRD及FT-IR分析表明ACM石墨化程度低,表面活性较强,含有酚、醇、醚、酯和烯烃等多种官能团,同时具有吸附和催化能力。

(3)FE-SEM及 N_2 吸附-脱附等温线显示ACM以介孔结构为主,结构密集,BET比表面积为 $731.303\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.5892\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 3.223nm ,有利于大分子有机物的吸附,可用于生活污水处理。

参考文献

- [1] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 848-889.
- [2] 吴创之, 周肇秋, 阴秀丽, 等. 我国生物质能源发展现状与思考[J]. *农业机械学报*, 2009, 40(1): 91-99.
- [3] Angin D, Altintig E, Köse T E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148(11): 542-549.
- [4] Angin D, Köse T E, Selengil U. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280(5): 705-710.
- [5] Saeidi N, Lotfollahi M N A. A procedure to form powder activated carbon into activated carbon monolith[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, 81(5-8): 1281-1288.
- [6] Arami-Niya A, Rufford T E, Zhu Z. Activated carbon monoliths with hierarchical pore structure from tar pitch and coal powder for the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂ [J]. *Carbon*, 2016, 103: 115-124.
- [7] Chen C, Kennel E B, Stiller A H, et al. Carbon foam derived from various precursors[J]. *Carbon*, 2006, 44(8): 1535-1543.
- [8] Vargas-Delgadillo D P, Giraldo L, Moreno-Piraján J C. Preparation and characterization of activated carbon monoliths with potential application as phenol adsorbents[J]. *E-Journal of Chemistry*, 2010, 7(2): 531-539.
- [9] 方建辉, 姚伯元. 气相吸附用成型活性炭[J]. *化工进展*, 2009, 28(S1): 237-239.
- [10] 丁佳丽. 非沥青粘结剂煤质活性炭的制备及其用于烟气脱硫的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [11] Stavropoulos G G, Zabaniotou A A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 82(1-2): 79-85.
- [12] Yorgun S, Vural N, Demiral H. Preparation of high-surface area activated carbon from paulownia by ZnCl₂ activation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 122(1-3): 189-194.
- [13] Aygün A, Yenisoğlu Karakas S, Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 66(2): 189-195.
- [14] 李鑫, 李伟光, 王广智, 等. 基于 ZnCl₂ 活化法的污泥基活性炭制备及其性质[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(10): 4362-4370.
- [15] 陈鸢飞. 高成炭率酚醛树脂的制备及其在 C/C 复合材料中的应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [16] Liu Y, Cai Q, Li H, et al. Fabrication and characterization of mesoporous carbon nanosheets using halloysite nanotubes and polypyrrole via a template-like method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(1): 517-512.
- [17] Yang C S, Jang Y S, Jeong H K. Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications[J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14: 1616-1620.
- [18] 李栋. 生物质活性炭的制备、成型及活化机理研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2013.
- [19] 王迪. 制备过程和表面改性对煤质活性炭官能团影响规律研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2014.
- [20] Ma C, Xiong H, Song X. Preparation and characterization of eggplant stalk activated carbon by zinc chloride[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(3): 342-345.

收稿日期: 2017-05-25

富勒烯材料导电性能极大提升 ——有望改变太阳能电池和半导体行业游戏规则

《自然》杂志近日发表了美国密歇根大学开发的一种新方法, 诱导电子在有机材料富勒烯中“穿行”, 距离远远超过此前认为的极限。这项研究提升了有机材料应用于太阳能电池和半导体制造的潜力, 或将改变相关行业游戏规则。

与当今广泛应用的无机太阳能电池不同, 有机物可以制成便宜的柔性碳基材料, 如塑料, 制造商能大量生产各种颜色和配置的成卷材料, 并将其无缝层压到几乎任何表面上。然而有机物的导电性较差, 阻碍了相关研究进展。多年来, 有机物的不良导电性被看作是不可避免的, 但情况并非总是如此。最新研究发现, 电子在富勒烯薄层中可以移动几厘米, 这简直不可思议。在现在的有机电池中,

电子只能行进几百纳米甚至更少。

电子从一个原子移动到另一个原子, 形成太阳能电池或电子元件中的电流。在无机太阳能电池和其他半导体中, 硅材料被广泛应用, 其紧密结合的原子网络, 让电子很容易穿过去; 但有机材料在单个分子间有很多松散的连接键, 会捕获电子, 这是有机物的致命弱点。

不过, 最新发现表明, 根据具体应用调整富勒烯材料导电性是可能的。在有机半导体中让电子自由运动, 具有深远影响。例如, 目前有机太阳能电池表面必须覆盖一层导电电极, 从产生电子的位置收集电子, 但自由移动的电子允许在远离电极的位置收集电子。 (新型)