

生物质活性炭的研究进展

王 勋 曾丹林 陈诗渊 沈康文 裴 阳 王光辉*

(武汉科技大学化学与化工学院,湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室,武汉 430081)

摘 要 生物质活性炭原料来源广泛、价格低廉,具有发达的孔隙结构和良好的吸附性能,广泛应用于众多领域。主要介绍了生物质活性炭的制备方法,包括物理活化法、化学活化法、化学物理活化法和微波加热活化法等,对比了不同表面化学改性的效果,综述了生物质活性炭的应用领域,并展望了其未来的发展前景。

关键词 生物质活性炭,制备,改性,应用

Research progress of activated carbon from biomass

Wang Xun Zeng Danlin Chen Shiyuan Shen Kangwen Pei Yang Wang Guanghui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract Biomass-based activated carbon has a great many advantages such as abundant raw material source, low price, developed pore structure, good adsorption properties and so on, so they are widely used in many fields. Several preparation methods such as physical activation, chemical activated method, chemical-physical activation and microwave activation were introduced. The effect of different surface chemical modification methods were compared, the application fields were summarized, and its development prospect was also discussed.

Key words biomass-based activated carbon, preparation, modification, application

早在 20 世纪初, Raphael von Ostrejko 就发明了金属氯化物活化制备活性炭的工艺。20 世纪 20 年代,在第一次世界大战中,活性炭作为吸附剂大规模应用于军事用途的防毒面具。20 世纪 40 年代,活性炭的除臭效果得到了广泛应用,解决了数以百计的自来水厂水体恶臭问题。此后,随着生产工艺的日益发展,活性炭的性能不断提高,应用范围不断扩大,生产活性炭的原料也越来越广泛。

传统活性炭的制备多以木材、煤炭等为原料,但是资源有限、成本较高,并且会对环境造成污染。而我国大量的农林废弃物和工业废弃物中的生物质资源多以燃烧的方式进行处理,既浪费了资源又影响了环境,因此在活性炭的制备工艺中,以生物质为原料来制备活性炭越来越被重视。笔者从生物质活性炭的制备方法、改性手段和应用领域等方面进行了简要的综述。

1 生物质活性炭的制备方法

活性炭的制备就是使用一定的方法制备出具有

一定孔隙结构和表面化学结构的炭材料。活性炭的制备方法主要分为物理活化法、化学活化法、化学物理活化法和微波加热活化法等。

1.1 物理活化法

物理活化法主要包括炭化阶段和活化阶段。炭化阶段主要是将原料在隔绝氧气的条件下高温炭化,活化阶段^[1]主要是将炭化后的材料与适当的氧化性气体发生反应,从而形成发达的孔隙结构。工艺流程见图 1。

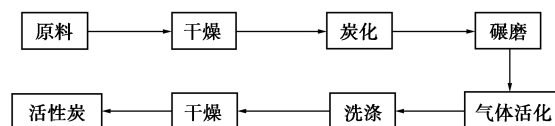


图 1 物理活化法的工艺流程图

常用的氧化性气体主要有 CO_2 和水蒸汽,与 CO_2 分子相比,水分子具有更小的直径,在炭化材料的孔隙结构中扩散速度更快。李强等^[2]以水蒸汽和 CO_2 为活化剂制备了白酒糟多孔炭材料,研究发

基金项目:国家自然科学基金(21473126);湖北省教育厅基金(B2014094);湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室开放基金(WKDM201506)

作者简介:王勋(1992-),男,硕士,主要研究方向为清洁能源和化工环保。

联系人:王光辉。

现水蒸汽比 CO_2 具有更高的反应活性。Shoaiib 等^[3]以 CO_2 为活化剂,以棕榈树叶为原料,制备出比表面积达 $1094\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭。总的来说,物理活化法制备活性炭生产工艺简单、清洁,不存在设备腐蚀和环境污染等问题^[4],但物理活化法活化温度高、时间长,孔径分布难以控制,能耗高,设备投资大。

1.2 化学活化法

化学活化法一般是用化学试剂对原料进行浸渍处理,然后在一定温度下进行炭化和活化。目前,常用的活化试剂有 ZnCl_2 、 KOH 和 H_3PO_4 等。工艺流程图见图 2。

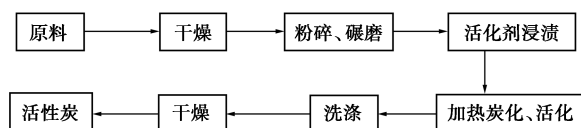


图 2 化学活化法的工艺流程图

1.2.1 ZnCl_2 活化法

ZnCl_2 活化是制备活性炭最主要的方法之一,早已应用于工业生产。Hayashi 等^[5]研究了 ZnCl_2 在活化木质素制备活性炭中的作用,研究表明 ZnCl_2 主要在温度低于 600°C 时起作用,一方面 ZnCl_2 的脱水作用抑制了焦油的形成,另一方面 ZnCl_2 气化后浸渍到碳的内部起到了骨架的作用。杨素文^[6]认为 ZnCl_2 对生物质中的纤维素起到了溶胀、胶溶乃至溶解作用,使纤维素溶解从而产生孔隙。

1.2.2 KOH 活化法

20 世纪 70 年代以来, KOH 活化制备活性炭越来越受到人们的重视。El-Hendawy 等^[7]研究了 KOH 活化玉米秸秆的活化反应机理,认为 KOH 首先使玉米秸秆脱水,脱水后的木质纤维素在热解作用下芳构化变成炭,热解过程中生产的焦油和钾与炭发生反应从而产生丰富的孔隙结构,最后 K_2O 和 CO_2 反应生成 K_2CO_3 。

1.2.3 H_3PO_4 活化法

H_3PO_4 活化法制备的活性炭微孔结构发达,表面含有大量的含氧官能团,使其在废水、废气的处理中占有很大的优势。Guo 等^[8]用磷酸活化核桃壳制备了活性炭,他认为磷酸会在生物质炭前驱体中分散,活化后将磷酸洗出就可得到丰富的孔隙。苗娟等^[9]认为磷酸具有强烈的脱水作用,可以使生物质中的氢和氧以水蒸汽的形式被脱除,制备得到的玉米秸秆基活性炭的比表面积高于市售活性炭。

与物理活化法相比,化学活化法具有活化温度低、时间短和产品孔隙结构易于调整等优点,是目前制备高性能活性炭的主要方法,但化学活化容易腐蚀设备、污染环境,因而其应用在一定程度上受到了限制。表 1 列出了几种活化剂制备活性炭的优缺点。

表 1 化学活化法制备活性炭的优缺点

活化剂	优点	缺点
ZnCl_2	活化温度低,孔隙分布易于控制	ZnCl_2 易挥发,需要对废水废气进行处理,导致成本升高
KOH	可制备出高比表面积活性炭,孔隙分布均匀	碱性较强,对设备耐碱性能要求较高
H_3PO_4	活化温度低,含有大量的含氧官能团,生产成本低,环境污染小	酸性较强,容易腐蚀设备
K_2CO_3	碱性较弱,对设备腐蚀较小	活化时间长、活化温度高,对设备的耐热性要求较高

1.3 化学物理活化法

化学活化法和物理活化法都具有各自的优缺点,为了制备出孔隙结构更加合理、吸附性能更加优异的活性炭,人们将化学和物理两种活化方式联合使用,即首先对原料进行化学浸渍改性处理,提高原料的活性并在其内部形成传输通道,然后再用气体活化剂进行活化。Hameed 等^[10]将竹屑在 700°C 氮气保护下进行炭化得到炭材料,然后用 KOH 对炭材料浸渍处理并在 850°C 下用 CO_2 活化 2h,制得的活性炭对亚甲基蓝有良好的吸附性能,吸附值达到 $454\text{mg}/\text{g}$ 。

1.4 微波加热活化法

微波加热活化是近年来发展很快的一种活化方式,生物质材料丰富的毛细孔道可以吸附强极性的活化剂(ZnCl_2 、 KOH 、 H_3PO_4 等),附着活化剂的原料在微波的作用下快速升温,活化剂与原料本身发生反应,最终导致多孔活性炭的生成^[11]。

Wei 等^[12]将炭化后的烟草茎与 K_2CO_3 混合后微波加热,制得比表面积为 $2257\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭。廖文超等^[13]以竹材为原料,对比了微波加热活化和管式炉加热活化两种加热方式对活性炭性能的影响,研究发现微波加热活化温度更低,活化时间更短,制备得到的活性炭吸附性能更好。与传统的加热方法相比,微波加热不仅可以缩短活化时间,产生丰富的孔隙结构,而且能量利用效率高。

2 活性炭表面的化学改性

活性炭的吸附性能与活性炭表面的官能团有关,不同官能团的酸碱性不同,一般来说,活性炭表面酸性官能团越多越有利于吸附各种极性化合物,碱性官能团越多则容易吸附极性较弱或非极性物质,对活性炭进行表面化学改性,可以得到不同吸附性能的活性炭,常见的改性方法有氧化改性、还原改性、酸碱改性、负载改性、电化学改性和等离子改性等,改性方法和改性原理见表 2。

表 2 不同改性方法和改性原理

改性方法	改性剂	改性原理/效果	参考文献
氧化改性	HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_3 、 HCl 、 H_2O_2 、 O_3	对活性炭表面的活性炭进行氧化处理,增加表面酸性含氧官能团含量,增强其对极性物质的吸附能力	[14]
还原改性	H_2 、 N_2 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	在 H_2 、 N_2 等惰性气体中高温处理或氨水浸渍得到碱性官能团	[15]
负载改性	Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^+	改变表面官能团;发生络合作用吸附有机物;化学降解,催化降解,微波降解	[16]
电化学改性	电场	电场作用下活性炭表面的带电性和产生的化学性质会变化,电势增高可增强对带负电物质的吸附,反之可增强对带正电物质的吸附	[17]
等离子改性	O_2 、 N_2 、 CF_4	改变活性炭的结构和表面官能团	[18]

3 生物质活性炭的应用

3.1 吸附剂

生物质活性炭具有丰富的孔隙结构,本身就具有良好的吸附性能,通过改性处理,可以增强对特定物质的吸附能力,广泛应用于污水处理,气体净化、存储,溶剂回收,工业脱色等各个领域。

3.1.1 液相吸附剂

生物质活性炭作为液相吸附剂主要用于废水的处理,包括废水中的重金属离子和有机物。Meena 等^[19]用锯末制备的活性炭对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 均有良好的吸附效果,研究表明活性炭的吸附能力与浓度、pH 和吸附温度等因素有关,表面络合和离子交换是主要的去除机制。俞志敏等^[20]用杨树木屑制备了活性炭,在最佳条件下制备的活性炭对亚甲基蓝的吸附值为 213mg/g,超

过国家水处理用活性炭一级品标准。Subha 等^[21]研究了椰壳基活性炭对 2,4-二氯苯酚的吸附效果,吸附值达到了 132mg/g,pH 效应和解吸研究表明离子交换机制参与了吸附过程。

3.1.2 气相吸附剂

生物质活性炭作为气相吸附剂的应用主要体现在对 SO_2 、 NO_2 等气体污染物的去除和对 CO_2 、 H_2 等气体的收集和存储。刘洁岭等^[22]将核桃壳基活性炭运用于烟气脱硫的研究,结果表明烟气中水蒸汽和氧气的存在有利于活性炭脱硫,最佳条件下活性炭穿透硫容为 252mg/g。Nowicki 等^[23]用 KOH 活化李子核制备了高比表面积活性炭,活性炭对 NO_2 的吸附性能与其表面的酸碱性质密切相关,在干燥条件下对 NO_2 的最大吸附容量达到了 67mg/g。周向阳等^[24]研究了活性炭储氢量和微孔孔容之间的关系,他认为吸附 H_2 的有效孔径随气体压力的变化而变化。

3.2 催化剂或催化剂载体

活性炭中的石墨碳和无定形碳具有不饱和键,使其具有类似于结晶缺陷的结构,以及其特异的表面化学性质使其具有良好的催化性能。此外,由于活性炭具有发达的孔洞和巨大的内表面积,可作为催化剂载体,增大反应物与催化剂的接触面积,提高催化效率。

Zeng 等^[25]用浓硫酸对花生壳基活性炭进行改性处理,制备得到生物质固体酸催化剂,通过表征发现固体酸表面含有大量的羟基、羧基和磺酸基,固体酸的酸强度大于 HZSM-5,将其运用于催化油酸和甲醇的反应,酯化率达到 90%。崔丹丹等^[26]采用竹活性炭为载体,通过溶胶-凝胶法制备得到 TiO_2 /竹活性炭复合光催化剂,其对甲醛的去除率达 96%。

3.3 电极和超级电容

活性炭具有良好的导电、导热性能,稳定的理化性质,较小的热膨胀系数,因而在电化学领域具有广泛的应用。

Jiang 等^[27]研究了 HNO_3 处理生物质活性炭对其电容的影响,处理后活性炭的比表面积有所减小,而含氧官能团含量增多,电容提高为原来的 8 倍,他们认为含氧官能团的增多可能是电容提高的原因。肖正辉等^[28]用 HF 溶液处理秸秆活性炭,制得的活性炭比电容达到了 426F/g,活性炭循环 3000 次后的比电容仍保持在 97%以上,酸处理可以除去活性炭中的无机成分,从而形成更加丰富的孔结构,为电

解液提供运输通道,使得活性炭的比电容增大。

4 展望

经过几十年的探究,人们对活性炭已经有了较为深入的认识,活性炭的原料来源和应用领域都在不断扩大。我国是活性炭生产大国,但是活性炭生产工艺仍然落后于西方发达国家,存在着生产效率低、环境污染严重等问题。优化生产工艺、降低生产成本、提高生产效率是当前亟需解决的问题。我国有着丰富的生物质资源,利用废弃的生物质资源创造性地开发活性炭的新用途,不仅可以解决环境污染问题,还可以达到变废为宝的目的,是今后研究的热点。此外,活性炭的吸附机理特别是活性炭对水中有机物的吸附机理还有待深入研究,表面官能团和吸附性能之间的关系还有待进一步探索。

参考文献

- [1] 易四勇,王先友,李娜,等.活性炭活化处理技术的研究进展[J].材料导报,2008,22(3):72-75.
- [2] 李强,汪印,余剑,等.物理活化白酒糟制备多孔炭材料[J].新型炭材料,2012,27(6):440-447.
- [3] Shoaib M, Al-Swaidan H M. Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation[J]. Biomass & Bioenergy, 2015, 73(73):124-134.
- [4] 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.
- [5] Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K, et al. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation[J]. Carbon, 2000, 38(13):1873-1878.
- [6] 杨素文.生物质真空热解液化制生物油及真空化学活化制活性炭研究[D].长沙:中南大学,2009.
- [7] El-Hendawy A N A. An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb^{2+} cations[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(6):3723-3730.
- [8] Guo Y, Rockstraw D A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(8):1513-1521.
- [9] 苗娟,魏学锋,郭旭明,等.玉米秸秆磷酸活化制备吸附剂的优化工艺研究[J].化工新型材料,2013,41(4):143-146.
- [10] Hameed B H, Din A T, Ahmad A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(3):819-825.
- [11] 汪南方,华坚,尹华强,等.微波加热用于活性炭的制备、再生和改性[J].化工进展,2004,23(6):624-628.
- [12] Wei L, Zhang L B, Peng J H, et al. Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 , activation using microwave radiation[J]. Industrial Crops & Products, 2008, 27(3):341-347.
- [13] 廖文超,徐苏,王蕾,等.废旧竹材微波法制备活性炭工艺研究[J].化工新型材料,2014,42(12):38-40.
- [14] 吴光前,孙新元,张齐生.活性炭表面氧化改性技术及其对吸附性能的影响[J].浙江农林大学学报,2011,28(6):955-961.
- [15] Menendez J A, Phillips J, Xia B, et al. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties[J]. Langmuir, 1996, 12(12):4404-4410.
- [16] 李鸿伟,李彦旭,朱飞.负载金属改性活性炭降解 VOCs 的研究[J].工业安全与环保,2012,38(8):45-47.
- [17] 陈孝云,林秀兰,魏起华,等.活性炭表面化学改性及应用研究进展[J].科学技术与工程,2008,8(19):5463-5467.
- [18] Gu L, Zhang X, Lei L, et al. Enhanced degradation of nitrophenol in ozonation integrated plasma modified activated carbons[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2009, 119(1-3):237-244.
- [19] Meena A K, Kadirvelu K, Mishra G K, et al. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3):604-11.
- [20] 俞志敏,卫新来,娄梅生,等.氯化锌活化生物质炭制备活性炭及其表征[J].化工进展,2014,33(12):3318-3323.
- [21] Subha R, Namasivayam C. Zinc chloride activated coir pith carbon as low cost adsorbent for removal of 2,4-dichlorophenol: equilibrium and kinetic studies [J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2009, 16(6):471-479.
- [22] 刘洁岭,汤争光,陈杰,等.新型生物质活性炭烟气脱硫研究[J].环境科学,2013,34(4):1623-1627.
- [23] Nowicki P, Wachowska H, Pietrzak R. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1-3):1088-1094.
- [24] 周向阳,耿振,张存满,等.生物质活性炭的微结构调控及其储氢性能研究[J].功能材料,2016,47(3):1-6.
- [25] Zeng D, Liu S, Gong W, et al. Synthesis, characterization and acid catalysis of solid acid from peanut shell[J]. Applied Catalysis A General, 2014, 469(3):284-289.
- [26] 崔丹丹,蒋剑春,孙康,等.竹活性炭负载二氧化钛光催化降解水溶液中甲醛的研究[J].功能材料,2011,42(s3):438-441.
- [27] Jiang J, Lei Z, Wang X, et al. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2013, 113(4):481-489.
- [28] 肖正辉,李学良,邢高瞻.酸处理对秸秆基活性炭电化学性能的影响[J].硅酸盐学报,2011,39(4):596-600.