

植物基活性炭前驱体及制备方法研究进展

隋泽华 江泽鹏 张 均 姜志国*

(北京化工大学,北京 100029)

摘 要 活性炭以其发达的孔隙结构、高比表面积、高吸附率、良好的化学稳定性等优点而备受关注。综述了植物基活性炭前驱体的主要种类和研究进展,详细介绍了制备活性炭的主要方法,即物理活化法、化学活化法和物理化学偶合法。通过比较不同活化方法、不同活化剂所制备的活性炭性能,分析了不同活化方法的优势和不足,并展望了植物基活性炭未来的研究方向。

关键词 植物基活性炭,制备,物理活化,化学活化

Research progress of plant-based activated carbon precursor and preparation method

Sui Zehua Jiang Zepeng Zhang Jun Jiang Zhiguo

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Activated carbon has attracted much attention due to its advantages such as high porosity, high specific surface area, high adsorption rate and good chemical stability. The precursors of plant-based activated carbon and its research progress were reviewed. And the main preparing methods were introduced. The advantages and disadvantages were introduced by comparing the properties of activated carbon prepared by different activators and different activation methods. Future research directions were predicted.

Key words plant-based activated carbon, preparation, physical activation, chemical activation

活性炭作为一种功能性炭材料,具有比表面积大、孔隙结构发达、吸附效率高和化学稳定性好等优点,在污水处理、大气污染防治、超级电容器、电池电极材料、催化剂载体、溶剂回收和气体分离等领域已经获得了十分重要的应用^[1]。

制备活性炭前驱体包括烟煤、木材、椰子壳、泥炭、石油沥青和聚合物等。其中,植物基活性炭前驱体由于具有来源广、种类多、可再生和成本低等特点,越来越多地受到学术界和工业界的关注。植物基活性炭前驱体有农作物秸秆、稻壳、木材、核桃壳和甘蔗渣等,这些前驱体价廉易得且制备工艺简单,在活性炭制备中发挥着越来越重要的作用。

1 植物基活性炭前驱体

1.1 稻壳

稻壳为大米加工的副产品,全球每年的产量超过 1 亿 t^[2],储量巨大。稻壳的主要成分是纤维

素、半纤维素、木质素和矿物组分,其成分含量取决于水稻品种、气候条件,甚至地理位置等^[3]。稻壳基本化学成分为水分 7.5%~15.0%、粗纤维 35.5%~45.0%、木质素 21.0%~26.0%、粗蛋白 2.5%~3.0%、脂类物 0.7%~1.3%、多聚戊糖 16.0%~22.0%和灰分 13.0%~22.0%。

稻壳具备丰富的天然孔洞结构,使得利用稻壳制备的活性炭具有较大的比表面积和丰富的孔结构,极大满足了双电层电容器对材料比表面积的要求,因此稻壳基活性炭可以作为一种优异的超级电容器材料。

厉悦等^[4]以稻壳为原料,氢氧化钾(KOH)为活化剂制备活性炭,最佳工艺条件为:活化剂与炭质量配合比为 1:4,活化温度为 750℃,活化时间为 1h 条件下制得的活性炭对亚甲基蓝吸附值为 150 mL/g,碘吸附量为 1240 mg/g。胡志杰等^[5-7]以稻壳为原料通过化学活化法,采用 KOH、氢氧化钠(NaOH)、

作者简介:隋泽华(1992-),女,硕士,主要研究方向为植物基活性炭制备及应用以及导电聚氨酯泡沫材料。

联系人:姜志国(1965-),男,博士,副教授,从事聚氨酯基功能高分子材料研究与应用开发,研究领域涉及隔热、导热、阻燃、导电、阻尼、减震、隔音降噪、透光和极限环境适用材料。

碳酸钠(Na_2CO_3)和碳酸钾(K_2CO_3)为活化剂在不同温度、不同时间条件下反应制得稻壳基活性炭。研究表明,稻壳基活性炭可以用作吸附剂将金属离子和有机分子从水溶液中吸附,也可用作电池和电容器的电极材料。

1.2 椰壳

椰壳占椰子质量的一半,也是很好的植物基活性炭前驱体。椰壳基本化学组成:灰分 0.61%、木质素 36.51%、纤维素 53.06%、戊聚糖 29.27%。

王玉新等^[8]以椰壳为原料,以二氧化碳(CO_2)和水蒸汽组成的复合活化剂在 900℃ 条件下活化一定时间制得椰壳活性炭。制得的活性炭的比表面积为 1943 m^2/g ,双电层电容器的电极比电容达 164F/g。魏海博等^[9]制备了高比表面积的椰壳活性炭。在 KOH 与炭的质量配合比为 5:1、升温速率为 5℃/min、活化温度为 800℃、活化时间为 1h 的最优工艺参数下,制得的活性炭比表面积达到 2413 m^2/g ,电极最大比电容量可达 204.8F/g。

1.3 核桃壳

核桃壳材质坚硬且含碳量较高,成分接近于木材,含有丰富的木质素,是一种优质的植物基活性炭前驱体。

付国家等^[10]在磷酸(H_3PO_4)用量为 85%(wt,质量分数,下同)、活化温度 900℃、活化时间 3h 的条件下,制得核桃壳活性炭的比表面积 1241.81 m^2/g ,对碘的吸附量为 1136.62mg/g,对亚甲基蓝的吸附量为 186.63mg/g。余筱洁等^[11]采用山核桃壳制备出具有较好苯胺吸附特性的活性炭。在 H_3PO_4 用量为 50%、活化温度 300℃、活化时间 45min 条件下,制得的活性炭产率为 53.21%,对碘的吸附量为 804.36mg/g,对亚甲基蓝的吸附量为 102mg/g。

1.4 枣核

枣核的主要组成部分为碳水化合物 55%~65%,此外还含有水分 5%~10%、蛋白质 5%~7%、油 7%~10%、粗纤维 10%~20%和灰分 1%。其中,碳水化合物主要由纤维素 42%、半纤维素 18%、糖和其他化合物 25%、木质素 11%和灰分 4%组成。

张越等^[12]以枣核为原料,采用氯化锌(ZnCl_2)活化法制备活性炭,当 ZnCl_2 与枣核的质量配合比为 1:0.8、活化温度为 700℃、活化时间为 1h 条件下,制得的活性炭对碘的吸附量为 1114.6mg/g,比表面积为 1031 m^2/g 。Sekirifa 等^[13]以枣核为原料,采用 CO_2 活化法制备了比表面积为 604 m^2/g 、微孔

体积为 0.29 cm^3/g 的活性炭。

1.5 甘蔗渣

甘蔗渣主要成分是纤维素、半纤维素及木质素,其产率约为甘蔗量的 25%(其中含水分约 50%),甘蔗渣来源广、产量大、价格低^[14],是一种很好的活性炭制备的前驱体。

周曰等^[15]以甘蔗渣为原料,采用 H_3PO_4 活化法制备活性炭。在 H_3PO_4 用量为 40%、活化时间为 12h 条件下制得的甘蔗渣活性炭的吸附能力最高,对亚甲基蓝吸附量达到 294.87mg/g。张志柏等^[16]以甘蔗渣为原料,采用 ZnCl_2 活化法制备活性炭。在活化温度为 800℃、 ZnCl_2 溶液浓度为 190g/L、活化时间 1h 的条件下,制得的甘蔗渣活性炭的得率为 30.3%,碘吸附量为 1070mg/g。

1.6 农作物秸秆

农作物秸秆作为农业生产中的主要产物之一经常被焚烧或丢弃而得不到合理利用,因其含有丰富的纤维素、木质素,是制备活性炭的重要原料。

马承恩等^[17]以辣椒秸秆为原料制备了比表面积为 3217.23 m^2/g ,平均孔径为 3.590nm 的活性炭。制备条件为活化温度 700℃、活化时间 80min、炭化温度 450℃、KOH:NaOH:C 质量配合比为 3:1:1。孙金菊等^[18]以汉麻秆为原料在活化温度 900℃、活化时间 30min、碱与炭的质量配合比为 4:1 的条件下,制备了对碘的吸附量为 2047mg/g、比表面积为 1924.08 m^2/g 、活性炭得率为 72%的孔隙结构发达的活性炭。

1.7 其他

谢志刚等^[19]以柑橘皮为前驱体,以 ZnCl_2 为活化剂制得的活性炭的比表面积为 1476 m^2/g 、中孔容积 1.438 cm^3/g 、中孔率占 68.5%,平均孔径 3.88nm。刘斌等^[20]将梧桐叶浸渍在 H_3PO_4 中,经过活化处理制得对碘吸附量为 910mg/g、对亚甲基蓝吸附量为 140mg/g、比表面积为 1080.72 m^2/g 、总孔容积达到 0.905 cm^3/g ,具有良好吸附性能的活性炭。王力等^[21]以丝瓜络为原料在 KOH 为活化剂活化处理后,制得比表面积为 1549 m^2/g 、总孔容积为 0.901 cm^3/g 、比电容达到 228F/g 的活性炭。

在选择植物基活性炭前驱体原料时,需要兼顾炭收率与活性炭性能,一般选择含有丰富的纤维素或者木质素且灰分含量低的植物基原料,纤维素或木质素含量通常高于 30%,灰分含量一般要低于 10%。

2 植物基活性炭制备方法

与其他有机前驱体制备活性炭方法相同,植物基活性炭制备分为两个阶段。第一个阶段是炭化阶段,炭化过程是前驱体在高温无氧条件下发生热分解,在这个阶段,前驱体中的水分、其他不含碳元素的某些物质以气体形式从前驱体内逸出,使前驱体热解成多孔性炭化料,炭化阶段有利于活化剂对炭化料的刻蚀从而形成更多的孔隙结构。第二个阶段是活化阶段,其中活化阶段是制得活性炭的关键步骤。按照机理不同,活化方法可以分为物理活化、化学活化和物理-化学耦合活化法。

2.1 物理活化法

物理活化法可分为一步活化与两步活化法。一步活化法即直接将原料与氧化气体如水蒸汽(H_2O)、二氧化碳(CO_2)、空气或这些气体的任何混合物进行反应;两步活化法包括初级炭化和活化。在低温(400°C 左右)下进行初级炭化,高温下(高达 1100°C)由炭化过程产生的炭与氧化气体反应导致炭表面释放碳氧化物即活化。它是一种复杂的非均匀过程,包括将气体输送到样品表面、随后扩散到孔中、在孔表面吸附、与炭组分反应、反应产物的解吸和这些产物扩散到大气中。

物理活化法工艺简单,活化完即得到最终产品,不需要清洗,制得的活性炭主要为微孔活性炭,对环境无污染,符合节能降耗的要求,因此此法是工业制备活性炭的主要方法。但是物理活化法制得的活性炭产品比表面积较低,孔结构过于单一。Bouchelta等^[22]用水蒸汽活化法以枣核为前驱体,在活化工艺条件为 700°C 、 $100\text{cm}^3/\text{min}$ 氮气流条件下热解,然后在温度为 700°C 条件下水蒸汽活化6h,得到最佳比表面积 $635\text{m}^2/\text{g}$ 和微孔体积 $0.716\text{cm}^3/\text{g}$ 的活性炭。

2.2 化学活化方法

化学活化方法可以获得更多孔结构,制得高比表面积的活性炭。化学活化法的前驱体和限制焦油形成的化学试剂,经过混合、炭化和洗涤产生最终的活性炭。结合到前驱体内部的化学品颗粒与热分解产物反应而减少挥发物的逸出和抑制颗粒的收缩,以这种方式提高前驱体向炭的转化率,化学物质在热处理后被消除,将形成大的内部孔隙^[23]。

2.2.1 KOH 活化法

KOH活化法是制备活性炭高比表面积的方法之一,活化程度高、周期短。王国栋等^[24]以椰壳为

原料在活化温度 800°C 、活化时间1h、活化剂与炭的配合比为1:5的条件下制得的活性炭吸附性能最优,比表面积为 $3360\text{m}^2/\text{g}$,总孔孔容为 $1.798\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径 2.14nm 。

采用KOH活化法制备高比表面积活性炭,其比表面积可达到 $3000\text{m}^2/\text{g}$,并且广泛应用于高比表面积活性炭的生产^[25]。但是,KOH活化法最大的缺点就是对设备的腐蚀,在高温条件下会产生单质K极易氧化燃烧,随着KOH的加入量增大,对设备腐蚀越大^[26]。

2.2.2 H_3PO_4 活化法

H_3PO_4 作活化剂时同时具有酸催化和脱水的作用。 H_3PO_4 进入原料的内部,在浸渍过程中,一方面 H_3PO_4 能够通过氢键或静电作用与纤维素、木质素等分子结构中的含氧基团或者苯环结合,使原料膨胀;另一方面,能与这些物质发生化学反应,将少量的生物质溶出形成初始微孔^[27-28]。随着活化温度升高,焦磷酸的强腐蚀性对已形成的炭进一步缓慢氧化,不断侵蚀炭体而造孔,同时使原始的微孔扩大形成中孔^[29]。 H_3PO_4 活化的优点是活化温度相对较低,对环境无污染,但是制得的活性炭孔比表面积较低,形成的孔结构中孔体积所占比例较高。

胡志杰等^[30]以 H_3PO_4 为活化剂,在料液配合比为1:2、活化剂浓度为60%、活化时间90min、活化温度 550°C 的条件下,以稻壳为原料制得活性炭,其碘吸附量、对亚甲基蓝吸附量与焦糖脱色力分别达到 $980\text{mg}/\text{g}$ 、 $140\text{mg}/\text{g}$ 、112%。徐涛等^[31]以 H_3PO_4 为活化剂,在 H_3PO_4 浓度为 $1220\text{kg}/\text{m}^3$ 、浸渍质量配合比为1.5:1和活化温度为 400°C 条件下,以花生壳为原料制得的活性炭的比表面积为 $1018.5\text{m}^2/\text{g}$,孔容积为 $0.754\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径 2961nm 。

2.2.3 ZnCl_2 活化法

ZnCl_2 在活化过程中起脱水作用,使原料的纤维素发生催化脱水并进一步芳构化而形成孔,炭化后的活性炭用酸和热水洗涤,即制得具有发达孔隙结构的活性炭^[32], ZnCl_2 活化法是比较常用的生产方法,工艺成熟,活化温度相对较低,可制得具有较大比表面积的活性炭,但是 ZnCl_2 难以回收,会对环境造成较大的污染。

卢辛成等^[33]以 ZnCl_2 为活化剂制备活性炭,以杉木屑为原料,在 ZnCl_2 用量为55%、浸渍配合比为1:1、活化温度 550°C 、活化时间70min的条件下,制得的活性炭的比表面积可达 $1956.71\text{m}^2/\text{g}$,对亚

甲基蓝的吸附量为 240mg/g, 碘吸附量为 1311.04mg/g。苑守瑞等^[34]以 ZnCl_2 为活化剂、柚子皮为原料, 在 ZnCl_2 溶液质量分数为 15%、液料质量配合比为 3:1、活化温度 600℃、活化时间 1h 条件下, 制得的柚子皮活性炭吸附剂的得率为 33.86%, 碘吸附量为 837mg/g。

与物理活化法相比, 化学活化法的特点是可制得比表面积大、孔隙结构发达的活性炭, 但是由于活化过程中处理原料的活化剂极易使设备发生腐蚀, 因此对设备具有很高的要求, 此方法更多的应用在实验室研究。

2.3 物理-化学耦合活化法

物理-化学耦合活化法即物理活化法和化学活化法相结合制备活性炭的一种活化方法。首先将前驱体用活化剂浸渍处理, 提高前驱体的活性并在其内部形成气体传输的通道, 然后通入气体活化剂使其进入前驱体内部对其进行刻蚀。物理-化学耦合活化法可以通过控制活化剂与前驱体的浸渍比和浸渍时间来控制所制备的活性炭的结构, 可以得到中孔含量丰富且比表面积大的活性炭。代晓东等^[35]创造性的提出了物理化学耦合活化法制备活性炭, 结果表明物理化学耦合活化法制备的活性炭性能最好。

物理化学耦合活化法集物理活化法和化学活化法的优点于一身, 克服了物理活化法活化时间长的缺点, 同时又减少了在化学活化法中活化剂的用量, 是制备高比表面积活性炭的重要活化方法, 但是它仍具有操作工艺复杂、对设备要求高和生产成本高的缺点。

3 结语

植物基活性炭前驱体多为植物废料, 且种类非常丰富, 依靠原有植物的组成和结构, 通过合适的活化工艺, 可以制得具有典型特征的活性炭, 满足特定孔结构的应用需求。根据植物基活性炭前驱体和制备方法的特点, 未来的研究可以集中在两个方面: 一是原材料选择, 需进一步优选适用于制备炭收率高、比表面积大和吸附性能优异的植物基活性炭前驱体材料; 二是在制备方法上要继续创新, 开发出流程简单、便于操作和环境友好的制备工艺。通过生产设备、工艺过程和原材料开发等方面的不断改进与提高, 对提高植物基活性炭的工业化水平具有重要的意义, 同时也需要广大科研工作者的不断努力和深入研究。

参考文献

- [1] 赵启涛, 陈雯, 刘中华. 活性炭的应用与研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2000, 25(5): 8-12.
- [2] Kalderis D, Bethanis S, Paraskeva P, et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times[J]. Biore-source Technology, 2008, 99(15): 6809-6816.
- [3] Deiana C, Granados D, Venturini R, et al. Activated carbons obtained from rice husk; influence of leaching on textural parameters[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4754-4757.
- [4] 厉悦, 李湘洲, 刘敏. 氢氧化钠法稻壳基活性炭制备及表征[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(11): 5829-5830.
- [5] 胡志杰, 李淳. 水蒸气活化法制备稻壳活性炭的研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(5): 21-24.
- [6] Chen Y, Zhai S R, Liu N, et al. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H_3PO_4 activation[J]. Bioresource Technology, 2013, 144C(3): 401-409.
- [7] 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.
- [8] 王玉新, 苏伟, 刘聪敏, 等. 椰壳活性炭作为电极材料和吸附剂的应用研究[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(5): 60-64.
- [9] 魏海博, 陈一民, 谢凯. 高比表面积椰壳活性炭电极材料研究[C]. 武汉: 中国空间科学学会空间材料专业委员会, 2012.
- [10] 付国家, 张建社, 郭庆杰. 核桃壳化学-物理耦合活化法制备活性炭及其表征[J]. 青岛科技大学学报自然科学版, 2012, 33(2): 126-130.
- [11] 余筱洁, 周存山, 王允祥, 等. 山核桃壳活性炭制备及其吸附苯胺特性[J]. 过程工程学报, 2010, 10(1): 65-69.
- [12] 张越, 杨晓霞, 徐家伟, 等. 化学活化法制枣核基活性炭研究[J]. 广州化工, 2015(6): 102-104.
- [13] Sekirifa M L, Hadj-Mahammed M, Pallier S, et al. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2013, 99(99): 155-160.
- [14] 莫柳珍, 廖炳权, 黄向阳, 等. 甘蔗渣活性炭制备研究进展[J]. 广西糖业, 2015(1): 31-35.
- [15] 周曰, 潘卫国, 郭瑞堂, 等. 用 H_3PO_4 活化法制备甘蔗渣活性炭及其吸附性能研究[J]. 上海电力学院学报, 2013, 29(1): 97-100.
- [16] 张志柏, 朱义年, 刘辉利, 等. ZnCl_2 活化法制备甘蔗渣活性炭吸附剂[J]. 化工环保, 2009, 29(1): 62-66.
- [17] 马承恩, 毛宇, 徐鹏飞, 等. KOH/NaOH 活化法辣椒秸秆制备高表面积活性炭与表征[J]. 功能材料, 2013, 44(5): 704-708.
- [18] 孙金菊, 高建民, 郝新敏, 等. KOH 活化法制备汉麻秆活性炭及其微孔结构的研究[J]. 功能材料, 2014, 45(21): 21136-21139.
- [19] 谢志刚, 吉芳英, 邱雪敏, 等. 柑橘皮中孔活性炭的制备及性能表征[J]. 功能材料, 2009, 40(4): 645-649.