

荞麦壳活性炭的制备及其表征

隋泽华 王娜 魏欣 魏士 张均 姜志国*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 以荞麦壳为原料,以 KOH 活化法制备活性炭,研究了炭化时间、炭化温度对活性炭性能的影响。结果表明:在活化条件不变的情况下,炭化时间和炭化温度对活性炭性能具有重要影响,制备活性炭的较优工艺参数为:炭化时间为 3h,炭化温度为 500℃。同时,制备得到的活性炭比表面积为 1436.047m²/g,碘吸附值为 1528.61mg/g。

关键词 荞麦壳,活性炭,KOH,炭化

Preparation and characterization of buckwheat shell activated carbon

Sui Zehua Wang Na Wei Xin Wei Shi Zhang Jun Jiang Zhiguo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029)

Abstract Activated carbon was prepared from buckwheat shell by KOH activation. The effects of carbonization time, carbonization temperature on the properties of activated carbon were studied. The experimental results showed that the activation conditions remained unchanged, the carbonization time and temperature had an important effect on the properties of activated carbon. The optimum technological parameters for preparing activated carbon were carbonization time of 3h and carbonization temperature of 500℃. At the same time, the prepared activated carbon had the specific surface area of 1436.047m²/g and the iodine adsorption value of 1528.61mg/g.

Key words buckwheat shell, activated carbon, KOH, carbonization

活性炭具有非常广泛的应用,可以用作吸附材料来吸附废水中的重金属离子^[1]和一些气体^[2];也可以用作电化学超级电容器的电极材料^[3]。活性炭的制备原料已从传统的煤炭资源^[4]转变为绿色资源,对于绿色资源的开发已经成为研究的热点之一。荞麦壳中含有丰富的纤维素^[5],因此可以作为优异的活性炭研究原料。目前,国内外对这方面的研究报道很少。我国是荞麦壳的主要产地之一,也是最大的荞麦壳出口地,具有丰富的荞麦壳资源,但是对荞麦壳的利用还处于非常简单化的阶段,荞麦壳利用率很低,造成了资源浪费,因此对荞麦壳进行研究具有十分重要的意义。

本研究以荞麦壳为原料,通过热失重分析、电镜分析、红外分析、X 射线衍射分析、比表面积以及碘吸附分析方法,研究了炭化时间和炭化温度对荞麦壳活性炭结构以及形貌的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

荞麦壳(麦迪生牌),内蒙赤峰散荞麦壳;KOH;

HNO₃。

管式炉(GSL-1600X 型),合肥科晶材料技术有限公司;鼓风干燥箱(DHG-9075A 型),上海齐欣科学仪器有限公司;循环水真空泵(SHB-S 型),郑州长城科工贸有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6701F 型),日本电子公司;红外光谱仪(FT-IR, Spectrum 100 型),PerkinElmer 公司;热重-差热分析仪(TG, TG-8120 型),日本理学公司;比表面及孔隙度分析仪(Quadrasorb SI-MP 型),美国康塔公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250 型),美国 ThermoFisher Scientific 公司。

1.2 实验方法

活性炭的制备:以炭化温度为 300℃,炭化时间为 3h 为例。荞麦壳经清洗后在 110℃烘箱中干燥 12h 彻底去除水分,然后将其粉碎,过 20 目筛。将粉碎后的荞麦壳置于管式炉中 400℃下预炭化 3h,得到预炭化的荞麦壳。将活化剂 KOH 与预炭化的荞麦壳按质量比 1:1 均匀混合。然后把样品置于管式炉中,在 N₂ 气氛下以 5℃/min 的升温速率升温到 800℃后恒温 1h,然后自然冷却至室温。得到的

作者简介:隋泽华(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为植物基活性炭制备与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。

炭化样品加入 1mol/L HNO_3 , 室温搅拌 12h, 然后用蒸馏水洗至中性, 烘干, 得到荞麦壳基多孔炭。此条件下所得荞麦壳基多孔炭命名为 QC-300-3 (其中 300 为炭化温度, 3 为炭化时间), 其他样品同理进行命名。

1.3 多孔炭的表征

通过热失重表征多孔炭的热稳定性; 通过 SEM 表征多孔炭的微观形貌; 通过 FT-IR 分析多孔炭的分子结构和化学组成, 定性分析多孔炭的表面基团; 通过 XRD 分析多孔炭的石墨化程度; 通过 N_2 等温吸脱附实验分析多孔炭的比表面积及孔结构; 通过碘吸附值分析多孔炭对小分子物质的吸附能力。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

将自然风干的荞麦壳经真空干燥后, 在 N_2 气氛中采用热重分析仪进行热重分析。 N_2 流量为 20mL/min, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至设定温度, 其 TG 曲线见图 1。

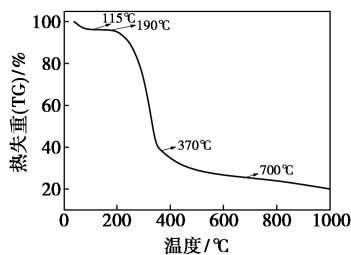


图 1 荞麦壳的 TG 曲线图

由图可知, 荞麦壳在 115°C 之前质量有较明显下降, 这个阶段主要是荞麦壳中水分的蒸发, 其水分质量损失率为 3.37%; 温度升高到 115°C 后, 质量基本不发生变化。 $190\sim 370^\circ\text{C}$ 之间, 荞麦壳快速失重, 质量损失率为 61.6%, 主要发生纤维素和半纤维素的热分解反应; 而 $370\sim 900^\circ\text{C}$ 之间, 主要反应是荞麦壳中木质素的分解, 以及一些残余纤维素的分解, 这个温度区间内质量下降缓慢, 最终炭化料剩余 20.2%。因此, 要使原料中可挥发分尽可能地热解, 炭化温度要在 370°C 以上, 故实验中炭化温度暂定为 400°C 。

2.2 SEM 分析

2.2.1 炭化时间对多孔炭结构的影响

QC-400-1、QC-400-2 和 QC-400-3 的 SEM 图见图 2。由图可知, 随着炭化时间的延长, 活性炭表面的孔变得更加致密, 炭化时间较短时对原料炭化不充分, 从而影响了 KOH 对活性炭的刻蚀程度。

QC-400-1 中的孔主要为大孔, 当炭化时间为 2h 时, 可以看出孔道变丰富, QC-400-3 的孔道丰富, 分布均匀, 且孔径均一。因此, 炭化时间的延长有助于形成发达的孔结构, 为之后的活化过程打下基础。

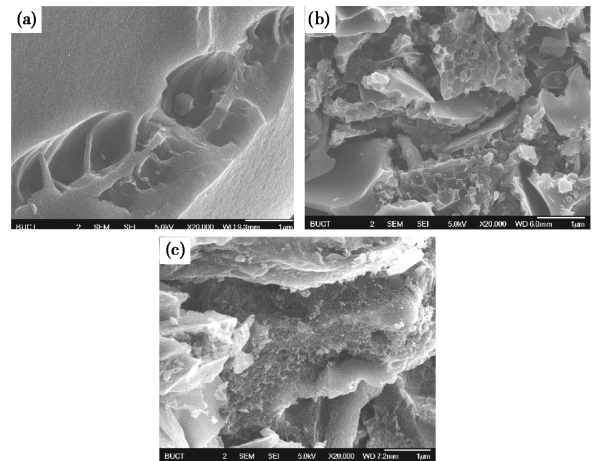


图 2 QC-400-1(a)、QC-400-2(b)和 QC-400-3(c)的 SEM 图($\times 20000$)

2.2.2 不同炭化温度对多孔炭结构的影响

QC-300-3、QC-400-3 和 QC-500-3 的 SEM 图见图 3。由图可知, 不同炭化温度下活性炭都具有多孔结构, QC-300-3 的孔结构较不明显, QC-400-3 的孔开始变得丰富, QC-500-3 的孔结构更加致密且分布较均匀。说明炭化温度对多孔炭的孔结构具有一定影响。因此, 最佳预炭化温度为 500°C 。

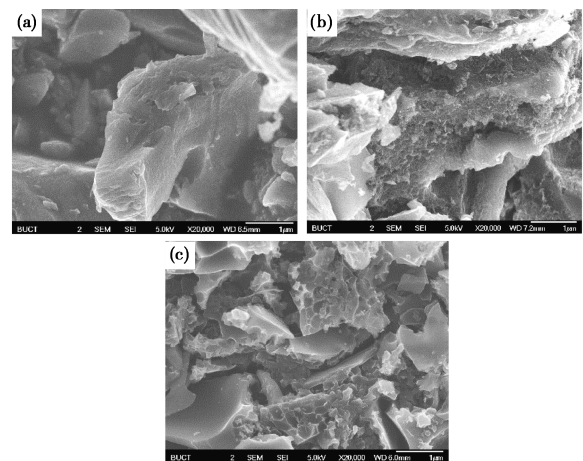


图 3 QC-300-3(a)、QC-400-3(b)和 QC-500-3(c)的 SEM 图($\times 20000$)

2.3 XRD 分析

图 4 为荞麦壳基活性炭预炭化产物活化前后的 XRD 谱图。由图可知, (200) 和 (100) 为活性炭的衍射峰, 活化前后均可以较明显地看到, 尤其是 (100) 处衍射峰在经过活化处理后衍射峰峰形更明显。但是两种产物的衍射峰较宽, 说明其结晶度不高, 所制备的活性炭中存在不定形炭。

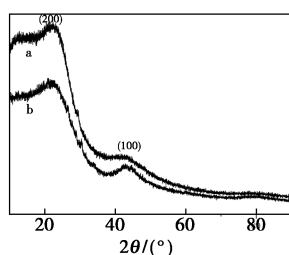


图 4 荞麦壳基活性炭预炭化产物活化前后的 XRD 谱图
(a: 活化前; b: 活化后)

2.4 FT-IR 分析

QC-300-3、QC-400-3 和 QC-500-3 的 FT-IR 谱图见图 5。由图可知, QC-300-3、QC-400-3 和 QC-500-3 在 3450cm^{-1} 处均有一个共同的峰, 为 —OH 伸缩振动峰, 可能是物理吸附水。QC-300-3 和 QC-500-3 在 1654cm^{-1} 以及 QC-400-3 在 1633cm^{-1} 有一个相对较强的峰, 这是 —C=C 的伸缩振动峰, 可能是烯烃中的非共轭 —C=C [6]。QC-300-3 和 QC-500-3 在 1559cm^{-1} 处也有一个峰 [7], 可能是芳香环中 —C=C 的伸缩振动引起的。

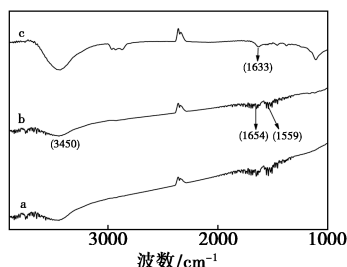


图 5 QC-300-3(a)、QC-400-3(b) 和 QC-500-3(c) 的 FT-IR 谱图

由图还可知, 除 —C=C 外其他官能团很少, 说明有机物的反应相对充分, 除炭外产物外, 其他物质很少。这是由于 KOH 的活化作用, 将有机物活化分解, 使原料发生侵蚀, 其中的有机结构被破坏, 发生分解变为炭。

2.5 比表面积与孔结构分析

表 1 列出了反应产物的比表面积数据。由表可知, 当炭化温度为 400°C 时, 随着炭化时间的延长, 反应产物的比表面积不断增加, 因此, 炭化时间确定为 3h; 改变炭化温度, 发现随着炭化温度的升高, 比表面积不断增加, 因此, 炭化温度确定为 500°C 。

表 1 反应产物的比表面积

反应产物	QC400-1	QC400-2	QC400-3
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	868.226	927.047	1313.525
反应产物	QC300-3	QC500-3	
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	534.904	1436.047	

综上, 在 500°C 下炭化 3h 可以获得最高的比表面积 $1436.047\text{m}^2/\text{g}$ 。

2.6 碘吸附值

由于碘分子大小为 0.6nm 左右, 在不考虑其他因素的情况下, 碘吸附值可以用来表征大于 1nm 的微孔的发达程度。表 2 列出了反应产物的碘吸附值。由表可知, 随炭化时间的增加, 活性炭的碘吸附值不断升高, 在炭化时间为 3h 时, 具有相应的最高碘吸附能力; 炭化时间为 3h 时, 随炭化温度的升高碘吸附能力升高, 当炭化温度为 500°C 时, 碘吸附能力最高, 为 $1528.61\text{mg}/\text{g}$ 。

表 2 反应产物的碘吸附值

反应产物	QC-400-1	QC-400-2	QC-400-3
碘吸附值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	989.47	1003.49	1426.73
反应产物	QC-300-3	QC500-3	
碘吸附值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	550.47	1528.61	

3 结论

以荞麦壳为原料, 采用 KOH 活化法制备活性炭。在碱炭比为 1:1, 活化温度为 800°C , 活化时间为 1h 时, 确定最适宜炭化条件为炭化时间为 3h, 炭化温度为 500°C 。在该条件所制备的活性炭比表面积高达 $1436.047\text{m}^2/\text{g}$, 碘吸附值达到 $1528.61\text{mg}/\text{g}$ 。FT-IR 分析表明, 该物质表面官能团主要以 —C=C 为主, 有机物分解较充分。XRD 分析显示, 活化后的活性炭比预炭化产物的石墨化程度略高, 但二者石墨化程度均不高。

参考文献

- [1] 杨爽, 郭常颖. 花生壳活性炭对含 Cr^{6+} 废水的吸附研究[J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(1): 51-56.
- [2] 伍希. 铜藻基炭材料的制备及其 CO_2 吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [3] 张浩, 曹高萍, 杨裕生, 等. 电化学双电层电容器用新型炭材料及其应用前景[J]. 化学进展, 2008, 20(10): 1495-1500.
- [4] 王秀芳, 田勇, 张会平. 高比表面积煤质活性炭的制备与活化机理[J]. 化工学报, 2009, 60(3): 733-737.
- [5] 张超, 李冀新. 荞麦壳的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2006, 14(3): 8-9.
- [6] Zhang B, Ren J, Gu X, et al. A method for the preparation of activated carbon based carbon/carbonaceous composites with controllable surface functionality[J]. Journal of Porous Materials, 2011, 18(6): 743-750.
- [7] Lua A C, Yang T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2005, 290(2): 505-513.

收稿日期: 2017-07-17