

CB-FC 复合材料的制备及其对甲苯吸附性能研究

史 宁 郭凤南 王西亭 吕佳佳 彭 啸 吴 燕

(天津科技大学化工与材料学院,天津 300457)

摘 要 以稻壳炭为碳质前躯体、淀粉为粘结剂、聚氨酯泡沫为模板,制备泡沫碳(FC)材料;以 FC 和葡萄糖为原料,采用生物质水热法制备碳球-泡沫碳(CB-FC)复合材料。通过全自动比表面积及孔径分析仪、扫描电子显微镜、X 射线衍射等分析测试方法,将 CB-FC 复合材料与 FC 材料进行对比,研究 CB-FC 复合材料对甲苯溶液的吸附性能,通过吸附动力学曲线和吸附等温曲线探讨 FC 与 CB-FC 复合材料的吸附机理。结果表明:CB-FC 复合材料具有丰富的孔洞结构,以中孔和微孔为主;生物质水热反应生成的葡萄糖碳球主要集中在 FC 材料表面及其大孔孔洞处,增加了中孔的比表面积,缩小了大孔的比表面积,且不影响 FC 材料的晶型结构;吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附模型,以准二级动力学方程描述 2 种材料对甲苯水溶液的吸附过程,经拟合计算得到单位质量 CB-FC 复合材料的平衡吸附量为 288.18mg/g,比 FC 材料提高了 51.9% 左右。

关键词 泡沫碳,葡萄糖,碳球,吸附性能,甲苯

Study on preparation of CB-FC composite and its adsorption for toluene

Shi Ning Guo Fengnan Wang Xiting Lv Jiajia Peng Xiao Wu Yan

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of
Science & Technology, Tianjin 300457)

Abstract The foamed carbon material (FC) was prepared by using rice shell charcoal as carbonaceous precursor, starch as binder and polyurethane foam as template. Glucose carbon ball-foam carbon composite (CB-FC) was prepared by the biomass hydrothermal method using foam carbon and glucose as raw materials. BET-SEM, XRD and so on were used to compare CB-FC with FC to study the adsorption properties to the toluene solution. The adsorption mechanism of FC and CB-FC was discussed by adsorption kinetic curve and adsorption isotherm curve. The results showed that CB-FC had a well-developed pore structure with mesopores and micropores. The carbon balls produced by the heat treatment of water heat mainly focused on the surface of foamed carbon and the pores of macropores, which increased the surface area of pores. The specific surface area of macroporous was reduced and the crystal structure of foamed carbon was not affected. The adsorption isotherm was in accordance with the Langmuir isothermal adsorption model. The adsorption process of liquid toluene aqueous solution was described by the quasi-second order kinetic equation. The maximum adsorption capacity of CB-FC was 288.18mg/g, which was about 51.9% higher than that of FC.

Key words foamy carbon, glucose, carbon ball, adsorption property, toluene

苯、甲苯等芳香类化合物是化工原料的重要组成部分,在生产、运输、贮存、使用过程中泄漏事故频繁发生^[1],因其具有易挥发、蒸汽剧毒、腐蚀性或刺激性强的特点^[2-3],如果不及时处理,会造成严重的人员伤亡、经济损失和环境污染^[4-6]。

目前,对液体甲苯泄漏事故的处理方法有稀释法、化学法、燃烧法、微生物法和覆盖法等^[7-8],这些方法均不能在第一时间快速富集液体甲苯并有效

控制甲苯蒸汽的生成与扩散。吸附处理技术是目前危化品泄漏事故救援的有效方法之一^[9]。多孔碳具有独特的孔隙结构以及大的比表面积,是应急处理泄漏油品、有毒化学品和废水的理想吸附剂^[10-14]。现阶段主要用于处理工业废水中的芳香类物质、重金属离子及挥发性有机物(VOCs)^[15]。以生物质炭为原料制备多孔碳^[16-20],并对多孔碳进行化学改性^[21-22],优化其吸附特性,是近年来国内外研究热

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21107080);天津市大学生创新创业训练计划项目(201710057061);天津科技大学青年教师创新基金(2015LG08);天津科技大学大学生实验室创新基金项目(1503A212)

作者简介:史宁(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为污染控制技术。

点^[23-26]。Jain 等^[27]以木苹果外壳作为原料制备生物质活性炭吸附次甲基蓝染料,并对其进行动力学分析。结果表明:木苹果壳活性炭对次甲基蓝的吸附等温线符合 Langmuir 模型,吸附动力学遵循准二级动力学方程。李坤权等^[17]以棉秆和棉秆纤维为原料,制备了大比表面积棉秆基活性炭,通过静态实验研究了活性炭对水溶液中铅的吸附特性,结果表明最大吸附量超过 120mg/g。

本研究以稻壳炭和葡萄糖为原料制备泡沫碳(FC)材料,采用生物质水热法制备碳球-泡沫碳(CB-FC)复合材料,通过吸附动力学曲线和吸附等温曲线对比 2 种材料的吸附行为,以孔隙结构和吸附性能为评价指标,研究 CB-FC 复合材料对液体甲苯的吸附机理,为多孔碳材料应用于处理液体危险化学品泄漏事故提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯(分析纯),购自天津市北方天医化学试剂厂;稻壳炭、玉米淀粉,购自巩义市宇航机械厂;聚氨酯,深圳市世源包装制品有限公司;氢氧化钠、盐酸等化学试剂均为分析纯。

扫描电子显微镜(SEM, ZEISS EVO 18 SEM 型),FEI 香港有限公司;X 射线衍射仪(XRD, XD-2 型),北京普析通用仪器有限责任公司;全自动比表面积及孔径分析仪(BET, Autosorb-IQ-MP 型),美国康塔公司;紫外-可见分光光度计(TU-1900 型),北京普析通用仪器有限责任公司;高温真空管式炉(SK-G08163-2 型),天津市中环实验电炉有限公司;恒温培养振荡器(ZWY-200D 型),上海智城分析仪器制造有限公司。

1.2 FC 的制备

在研钵中将 100g 稻壳炭研磨至粉末状,以固液质量比 1:10 与 1.0mol/L 盐酸溶液混合,充分搅拌 2h 后过滤、洗涤至中性,于 110℃ 烘干,自然冷却至室温。将聚氨酯泡沫切割成 1cm×1cm×1cm 小正方体,将其分别置于 100mL 烧杯,加入质量分数 10% 的 NaOH 溶液至完全浸没,于 50℃ 恒温水浴水解 60min 后反复洗涤至中性,烘干、冷却至室温,置于干燥器中备用。

将 9g 玉米淀粉与 91g 水混合,在 100℃ 恒温水浴条件下加热,搅拌成淀粉糊黏稠液后,加入 1g 氧化锌、3g 酸洗稻壳炭,形成均匀稳定的碳源溶液。在配制好的碳源溶液中放入备用聚氨酯泡沫,不断

搅拌充分浸渍 30min 后取出,于 110℃ 烘箱中固化 4h。将固化后的泡沫复合物置于石英舟中,在氮气气氛中进行煅烧碳化处理,以 2℃/min 升温速度升温至 400℃ 恒温 20min,自然冷却至室温得到产物 FC。

1.3 生物质水热法制备 CB-FC 复合材料

将 30mL 浓度为 0.5mol/L 的葡萄糖溶液与 0.375g FC 混合,超声分散 10min,在容量为 50mL 的水热反应釜中,于 180℃ 反应 5h,自然冷却至室温,用蒸馏水和乙醇分别洗涤 3 次后烘干,得到 CB-FC 复合材料。

1.4 分析与测试

采用扫描电子显微镜观察 FC 与 CB-FC 复合材料的微观结构;采用全自动比表面积及孔径分析仪测定 2 种材料的比表面积、孔体积等;采用 X 射线衍射仪测定复合材料的晶体结构;通过吸附实验绘制吸附等温线与动力学曲线,分析复合材料的吸附行为。

1.5 甲苯吸附实验

1.5.1 等温吸附实验

取 FC 与 CB-FC 复合材料各 0.025g,分别置于 250mL 碘瓶中,在 25℃、35℃、45℃ 恒温条件下,加入 50mL 质量浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100mg/L 的甲苯水溶液,密封后恒温振荡直至饱和,经 0.45μm 滤膜过滤,取滤液通过紫外-可见分光光度计测定不同浓度甲苯水溶液的吸光度(波长 261nm)随温度的变化,根据甲苯吸附方程计算其吸附量。

1.5.2 吸附动力学实验

取 FC 与 CB-FC 复合材料各 0.05g,分别置于 250mL 碘瓶中,加入 100mL 质量浓度为 50mg/L 的甲苯溶液,在 25℃ 条件下以 150r/min 速度恒温振荡,在不同时间间隔取样,并经 0.45μm 滤膜过滤,取滤液通过紫外-可见分光光度计分析甲苯水溶液吸光度(波长 261nm)随时间的变化。根据甲苯吸附方程计算其吸附量。吸附方程式如下:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

式中, q 为吸附材料对甲苯的吸附量, mg/g; C_0 为甲苯溶液的初始质量浓度, mg/L; C 为甲苯被吸附后的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附材料质量, g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 FC 和 CB-FC 复合材料的 SEM 图。由

图 1(a)和图 1(b)可知,FC 材料表面形成了大量的层片状结构,含有丰富孔洞,同时具有很多的复杂褶皱,具有较大的比表面积,为负载碳球提供了场所。由图 1(c)和图 1(d)可以看出,葡萄糖碳球直径在 $1\sim 5\mu\text{m}$,以 $2\sim 3\mu\text{m}$ 居多,主要集中在 FC 材料表面及其大孔孔道内,并且在 FC 表面均匀分散,没有出现团簇现象。一方面说明葡萄糖碳球分散性好,另一方面表明 FC 可以有更大的葡萄糖碳球负载量,同时加入的碳球不会影响 FC 丰富的孔隙结构。

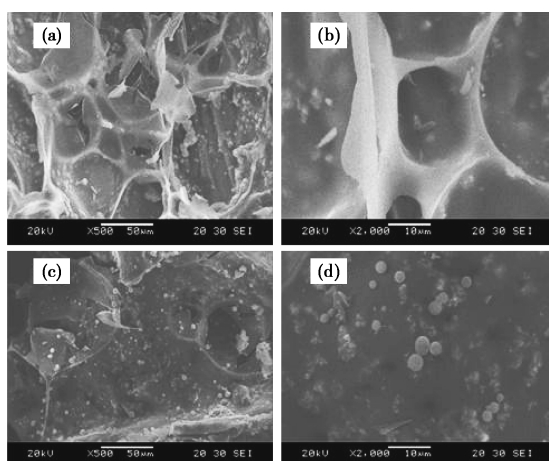


图 1 FC 和 CB-FC 复合材料的 SEM 图
[(a)FC($\times 500$);(b)FC($\times 2000$);(c)CB-FC($\times 500$);
(d)CB-FC($\times 2000$)]

2.2 BET 分析

利用全自动比表面积及孔径分析仪测定 FC 与 CB-FC 复合材料的比表面积、孔容和孔径等,测试数据见表 1。由表 1 可知,与 FC 相比,通过生物质水热反应负载葡萄糖碳球制备的 CB-FC 复合材料平均孔径基本没变,微孔孔容和总孔容增大,比表面积由 $146\text{m}^2/\text{g}$ 增大至 $235\text{m}^2/\text{g}$,CB-FC 复合材料的微孔比表面积为 FC 的 2 倍,表明葡萄糖碳球主要分布在 FC 材料表面及其大孔孔道内,使得 FC 大孔比表面积缩小,微孔比表面积增大,孔径分布变得集中,该结果与 SEM 分析结果一致。多孔碳对被吸附物具有表面吸附及孔填充作用^[28],比表面积及中孔和微孔孔容的增大,使得 CB-FC 的表面吸附与孔填充作用增强,更有利于吸附甲苯溶液。

表 1 2 种复合材料的孔结构参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均 孔径/ nm	微孔孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔 比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
FC	146	0.097	2.158	0.041	90
CB-FC	235	0.299	2.226	0.245	186

2.3 XRD 分析

图 2 为 2 种复合材料的 XRD 谱图。从图可以看出,FC 与 CB-FC 复合材料在衍射角 $2\theta=15\sim 35^\circ$ 范围内均出现了对应石墨化结构(002)的宽衍射峰,表明两者均存在由碳环无序堆叠形成的无定形碳,同时含有大量微晶结构和层状结构,有利于孔结构的充分形成,增强了多孔碳的吸附性能。同时,由其余尖峰可知材料中还含有 SiO_2 与制备过程中引入的 ZnO 。表明材料中原有的 Si 元素经碳化后,以氧化物的形态存在; ZnO 在一定程度上起到支撑碳骨架的作用,同时, ZnO 可以吸附并分解附着在多孔碳表面或空隙中的杂质^[29],从而保证多孔碳材料有足够的活性位点吸附甲苯分子。2 种复合材料的衍射峰没有明显的差别,表明碳球的加入没有改变 FC 的结构,对 FC 材料本身固有的特性也没有明显的影响。

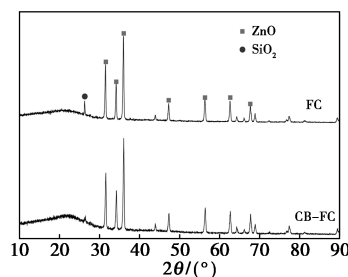


图 2 FC 与 CB-FC 复合材料的 XRD 谱图

2.4 等温吸附曲线分析

多孔碳对甲苯的吸附是动态吸附过程。为探讨多孔碳材料的吸附过程,通常采用 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型描述固-液吸附平衡。

Langmuir 与 Freundlich 等温模型分别假设吸附为单层均匀分布与多层均匀或非均匀分布^[30-31]。Langmuir 等温模型方程为:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Freundlich 等温模型方程为:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中, C_e 为吸附平衡质量浓度, mg/L ; q_e 为多孔碳材料对甲苯的平衡吸附容量, mg/g ; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg ; $q_{\max}$ 为最大吸附容量, mg/g ; K_f 为表示吸附能力大小的特征常数, L/mg , K_f 越大吸附能力越强; n 为特征常数, n 与吸附推动力的强弱有关, n 值越大,吸附强度越大。

利用式(2)和式(3)将 FC 与 CB-FC 复合材料对甲苯水溶液的吸附进行拟合,得到图 3 的吸附等温曲线,拟合参数分别见表 2、表 3。

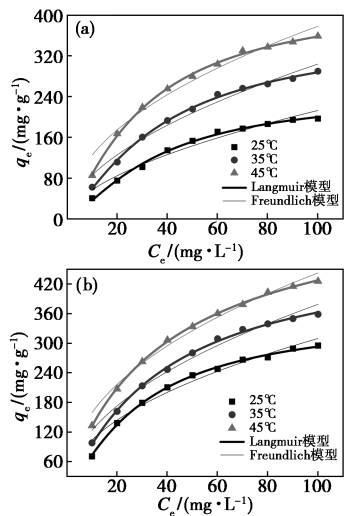


图 3 复合材料的甲苯吸附等温曲线及 Langmuir 模型和 Freundlich 模型 [(a)FC;(b)CB-FC]

表 2 复合材料的甲苯吸附 Langmuir 等温模型方程参数

项目	FC	CB-FC
$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		
25℃	250.40	361.68
35℃	374.28	495.120
45℃	442.39	624.00
$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$		
25℃	0.007	0.015
35℃	0.011	0.021
45℃	0.015	0.033
R^2		
25℃	0.9950	0.9979
35℃	0.9977	0.9980
45℃	0.9981	0.9993

注: R 为相关系数,下同。

表 3 复合材料的甲苯吸附 Freundlich 等温模型方程参数

项目	FC	CB-FC
$K_f/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$		
25℃	15.34	34.86
35℃	24.36	40.29
45℃	41.62	57.38
n		
25℃	1.75	2.11
35℃	1.82	2.06
45℃	2.09	2.25
R^2		
25℃	0.9702	0.9696
35℃	0.9757	0.9816
45℃	0.9694	0.9870

由图 3 可以看出,在相同条件下,CB-FC 复合材料对甲苯的吸附量明显高于 FC,说明通过负载葡萄糖碳球的方式可以进一步提高多孔碳材料的吸附性能。原因是采用葡萄糖为原料在温和的水热反应条件下($\leq 200^\circ\text{C}$)制备的 CB-FC 复合材料比表面积增大,使得单位面积的 CB-FC 复合材料提高了对甲苯的饱和吸附量。

结合表 2、表 3 及图 3 可知,在实验浓度范围内,甲苯吸附 Langmuir 等温模型模拟的 FC 及 CB-FC 复合材料的相关系数($R^2>0.99$)比 Freundlich 等温模型模拟的相关系数大,表明该吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型所描述的单分子层均匀吸附, K_L 随温度升高而增大,吸附为吸热过程,说明高温有利于多孔碳材料对甲苯的吸附。

2.5 吸附动力学研究

多孔碳材料的吸附性能可采用动力学模型对吸附速率及潜在的速率控制阶段进行分析^[31]。根据文献记载,多孔碳材料及糖类产生的碳微球对吸附物的吸附遵循准二级动力学模型^[18,32]。准二级动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中, q_e 为多孔碳材料对甲苯的平衡吸附量, mg/g ; q_t 为多孔碳材料在 t 时刻对甲苯的吸附量, mg/g ; K_2 为准二级动力学速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$; t 为吸附时间, min 。

将 t/q_t 对时间 t 作图,拟合直线^[33]得到 FC 和 CB-FC 对甲苯的吸附动力学曲线图(见图 4)以及 FC 和 CB-FC 对甲苯的吸附动力学参数(见表 4)。

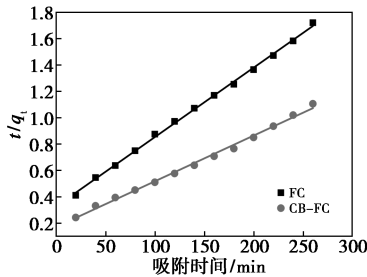


图 4 FC 与 CB-FC 对甲苯的吸附动力学曲线图

表 4 FC 和 CB-FC 对甲苯的吸附动力学参数

样品	准二级动力学参数		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/[\text{mg}\cdot(\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})]$	R^2
FC	189.75	0.85×10^{-4}	0.99772
CB-FC	288.18	1.14×10^{-4}	0.99503

由图 4 中 FC 与 CB-FC 吸附动力学拟合曲线可

以看出,两者的 t/q_t 与 t 均基本符合线性关系。

二级动力学模型可以准确地描述 FC 与 CB-FC 复合材料的吸附行为,也就是说,甲苯在多孔碳上的吸附除受到表面吸附等物理吸附外,还存在化学吸附过程。根据拟合结果计算出 FC 对甲苯的平衡吸附量为 189.75mg/g, CB-FC 对甲苯的平衡吸附量为 288.18mg/g,比 FC 提高了 51.9% 左右。

3 结论

(1)CB-FC 复合材料具有丰富的孔洞结构,物质水热反应生成的葡萄糖碳球主要集中在 FC 表面及大孔孔洞处,碳球平均尺寸在 $2\sim 3\mu\text{m}$,且没有出现团簇现象。

(2)XRD 分析表明,FC 与 CB-FC 均为无定形碳,碳球的存在没有影响 FC 原有的晶型结构,ZnO 在一定程度上起到支撑碳骨架的作用,并且可以吸附并分解附着在多孔碳表面或空隙中的杂质,从而保证多孔碳材料有足够的活性位点吸附甲苯分子;BET 测试表明 CB-FC 微孔数量增加,其比表面积达到 $235\text{m}^2/\text{g}$,总孔容达 $0.299\text{cm}^3/\text{g}$ 。

(3)对甲苯的吸附实验表明,CB-FC 具有更好的吸附效果。CB-FC 的吸附过程符合 Langmuir 等温模型,属于单分子层均匀分布;准二级动力学模型可以准确描述 FC 与 CB-FC 的吸附行为,FC 对甲苯的平衡吸附量为 189.75mg/g, CB-FC 的平衡吸附量为 288.18mg/g。

参考文献

- [1] 沈琳.苯泄露事故的应急处置研究及标准编制[D].上海:复旦大学,2010.
- [2] Asenjo N G, Alvarez P, Granda M, et al. High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1525-1532.
- [3] 岳钦艳, 杨晶, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对水中酚类化合物的吸附特性[J]. *环境科学*, 2008, 29(10): 2862-2867.
- [4] Yu F, Ma J, Wu Y. Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1370-1379.
- [5] Ramos M E, Bonelli P R, Cukierman A L, et al. Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 175-182.
- [6] 陈万金, 时亚丽. 公路运输化学事故应急救援体系研究[J]. *中国安全科学学报*, 2004, 14(12): 33-36.
- [7] 刘新, 冷言冰, 谷仕艳, 等. 油菜秸秆外壳对水溶液中六价铬的吸附作用[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(6): 1740-1748.
- [8] 张璇, 律喆, 王倩, 等. 淀粉基多孔碳材料的制备及对液体苯的吸附[J]. *消防科学与技术*, 2015, 34(9): 1131-1134.
- [9] 姜德彬, 余静, 叶芝祥, 等. 磁性纳米复合物对水中亚甲基蓝的吸附及其机理[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(6): 1763-1772.
- [10] Xia Y, Li Y, Gu Y, et al. Adsorption desulfurization by hierarchical porous organic polymer of poly-methylbenzene with metal impregnation[J]. *Fuel*, 2016, 170(1): 100-106.
- [11] Yamamoto T, Kataoka S, Ohmori T. Characterization of carbon cryogel microspheres as adsorbents for VOC[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 331-335.
- [12] Karunathilake A A K, Chang J, Thompson C M, et al. Hexaphenylbenzene and hexabenzocoronene-based porous polymers for the adsorption of volatile organic compounds[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(70): 65763-65769.
- [13] 杨通在, 罗顺忠, 许云书. 氮吸附法表征多孔材料的孔结构[J]. *炭素*, 2006(1): 17-22.
- [14] 丁春生, 沈嘉辰, 缪佳, 等. 改性活性炭吸附饮用水中三氯硝基甲烷的研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(5): 821-826.
- [15] 曹晓强, 黄学敏, 刘胜荣, 等. 2 种改性活性炭对甲苯吸附性能的对比研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(10): 2868-2873.
- [16] Mao H, Zhou D, Hashisho Z, et al. Microporous activated carbon from pinewood and wheat straw by microwave-assisted KOH treatment for the adsorption of toluene and acetone vapors[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(45): 36051-36058.
- [17] 李坤权, 李烨, 郑正, 等. 高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 328-335.
- [18] 武丽君, 王朝旭, 张峰, 等. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(1): 74-81.
- [19] Rao M, Mohamad S, Abas M R. Removal of 2,4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263(1): 501-516.
- [20] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(2): 551-559.
- [21] 孙绪兵, 周文俊, 翟好英. 改性柠檬皮渣对染料的吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(3): 176-180.
- [22] László K, Czakké O, Demé B, et al. Simultaneous adsorption of toluene and water vapor on a high surface area carbon[J]. *Carbon*, 2012, 50(11): 4155-4162.
- [23] Müller B R. Effect of particle size and surface area on the adsorption of albumin-bonded bilirubin on activated carbon[J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3607-3615.
- [24] Jin B R L, Marshall W E, Rao R M, et al. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons[J]. *Resource Technology*, 2003, 90(2): 175-184.
- [25] 胡静, 张杰, 王翠萍, 等. 改性麦壳对水中刚果红的吸附机理研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(1): 163-172.

(下转第 107 页)