

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202405029



纤维素对活性炭孔结构的影响

宋磊, 夏嘉誉, 丁闻军

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 为了探讨纤维素对活性炭孔结构的影响,采用废茶、荞麦壳和开心果壳 3 种生物废弃物作为制备活性炭的原材料,利用活化剂 KOH, ZnCl_2 , 通过改变浸渍比控制活性炭的比表面积和孔结构。结果表明:利用 KOH 活化的活性炭最佳浸渍比均为 2.0;当 KOH 为活化剂、浸渍比为 2.0 时,荞麦壳活性炭的 BET 比表面积和微孔孔容最大,分别达到 $904.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,开心果壳活性炭的 BET 比表面积和微孔孔容分别为 $746.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,废茶活性炭的 BET 比表面积和微孔孔容分别为 $747.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。纤维素去除实验的结果表明:纤维素是影响活性炭微孔结构的主要因素。

关键词: 纤维素; 活性炭; 微孔结构; 生物废弃物

中图分类号: TQ 427.26

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)05-0649-05

Influence of Cellulose on Pore Structure of Activated Carbon

SONG Lei, XIA Jiayu, DING Wenjun

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to investigate the effect of cellulose on the pore structure of activated carbon, three types of biological waste, namely waste tea, buckwheat shell, and pistachio shell, were used as raw materials for preparing activated carbon. KOH and ZnCl_2 were used as activators, and the specific surface area and pore structure of activated carbon were controlled by changing the impregnation ratio. The results show that the optimal impregnation ratio for activated carbon activated by KOH is 2.0. When KOH is used as an activator and the impregnation ratio is 2.0, the BET specific surface area and micropore volume of buckwheat shell activated carbon are the highest, reaching $904.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, and those of pistachio shell activated carbon are $746.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, of waste tea activated carbon are $747.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The results of the cellulose removal experiment show that cellulose is the main factor affecting the microporous structure of activated carbon.

Keywords: cellulose; activated carbon; micropore structure; biological waste

活性炭的组成成分主要有半纤维素、纤维素和木质素。在相同活化条件下,采用不同原材料制得的活性炭 BET 比表面积和孔结构存在较大的差异,这很可能与原材料的组成成分有关。相关研究表明,活性炭的比表面积和孔容的大小不仅与制备过程中的活化条件有关^[1],也与原材料的组成成分息息相关^[2]。以不同的农林废弃物为原料,通过相同的 H_3PO_4 活化工艺制备活性炭^[3],结果表明,不同原材料制备的活性炭的孔结构存在明显的差异。以棕榈壳和椰壳为原材料,在活化过程相同的情况下,棕榈壳活性炭的比表面积和总孔容比椰壳活性炭的大^[4]。荞麦壳、开心果壳和废茶这 3 种生物质的密度和基本形态均有显著差异,它们的组成成分半纤维素、纤维素和木质素也可能存在差异。因此,本文选取荞

收稿日期: 2024-05-31

通信作者: 宋磊(1973-),男,讲师,博士,主要从事多孔性碳材料的研究。E-mail: songlei@hqu.edu.cn.

麦壳、开心果壳和废茶为原材料^[5],考察纤维素去除前、后活性炭的孔结构变化。

1 实验部分

1.1 主要材料

废茶和开心果壳均来自华侨大学厦门校区附近的农贸市场;荞麦壳购自内蒙古包头市丽城科技有限公司;活化剂采用不同浓度的 KOH,ZnCl₂^[6]。

1.2 纤维素的去除

精确称取 5 g 试样,用滤纸包好,并用线扎住,置于索氏抽提器中;加入苯醇混合液,置沸水浴中抽提 6 h,抽提次数控制为每小时 4 次;将抽提后的试样移入锥形瓶中,加入体积分数为 72% 的硫酸,原料中的纤维素结构在硫酸的作用下发生水解而溶出^[7],残余物即为去除纤维素结构的原料。

1.3 活性炭的制备

将开心果壳、荞麦壳、废茶分别与活化剂(KOH,ZnCl₂)按一定的质量比混合,加入适量的蒸馏水,在玻璃容器中搅拌至充分混合后,置于鼓风烘箱中 105 ℃ 烘干 12 h 以上,得到浸渍料^[8]。将浸渍料置于管式加热炉中,在流量为 0.5 L·min⁻¹ 的氮气下以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率加热至指定温度;保持一定时间后,待样品冷却至室温,用 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸煮沸,除去残余的活化剂,再用热蒸馏水反复洗涤至滤液呈中性后,在 105 ℃ 下烘干;将所得活性炭置于干燥器中保存备用。对所得活性炭进行命名,GKAC,QMAC,WTAC 分别表示开心果壳活性炭、荞麦壳活性炭和废茶活性炭。例如,GKAC-K-600-1.5(2.0)表示开心果壳活性炭的活化条件为活化剂 KOH,活化温度 600 ℃,活化时间 1.5 h,浸渍比(KOH 质量:原材料质量)为 2.0,其他制备的样品均按这种方式命名。

1.4 活性炭的表征

由 DTG-60H 型差热-热重分析装置(日本岛津公司)检测材料的热分解特性,材料在氮气保护下,温度由室温升至 1 000 ℃,升温速率为 10 ℃·min⁻¹^[9]。采用 EA3000 型有机元素分析仪测定材料中 C,H,N,O 的质量分数。材料的氮气吸附等温线通过 II-2000PS1 型比表面及孔径分析仪(北京贝士德仪器科技公司)于 77 K 液氮浴下测定。

表 1 3 种原材料的元素分析结果
Tab.1 Element analysis results
of three raw materials

原材料	w/%			
	C	H	O	N
开心果壳	47.66	6.68	44.20	0.04
荞麦壳	45.95	6.03	45.92	0.27
废茶	48.34	6.83	36.72	6.08

2 实验结果与讨论

2.1 原材料的元素分析、热重分析和组分分析

3 种原材料的元素分析结果,如表 1 所示。表 1 中: w 为质量分数。由表 1 可知:开心果壳、荞麦壳、废茶中 C 的质量分数都比较高,荞麦壳 C 的质量分数最低,也达到了 45.95%,说明这 3 种材料都是良好的制备活性炭的前驱体;开心果壳和荞麦壳中 C,H,O,N 的质量分数相差不大,而废茶中 N 的质量分数较高,O 的质量分数则较低,说明 3 种材料的元素组成存在一定的差异。

3 种原材料的热重分析结果,如图 1 所示。图 1 中: η 为失重率; θ 为温度。由图 1 可知:在 250 ℃ 之前,开心果壳和荞麦壳的失重曲线几乎一致,而废茶的失重最大;当温度从 250 ℃ 升高到 400 ℃ 时,开心果壳和废茶的失重曲线一致,而荞麦壳的失重最大;继续升温到 600 ℃ 时,荞麦壳和废茶的失重一致,而开心果壳的失重最大。

张利波等^[10]指出,半纤维素的分解温度为 180~300 ℃,纤维素的分解温度为 250~400 ℃,而木质素的分解温度为 280~550 ℃。3 种原材料组分分析结果,如表 2 所示。表 2 中: w 为质量分数。由表 2 可知:开心果壳和荞麦壳中半纤维素的质量分数相当,分别为 31.7% 和 28.2%,而废茶中半纤维素的质量分数最高,达到 41.6%。因此,

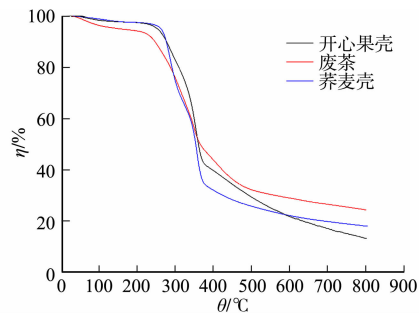


图 1 3 种原材料的热重分析结果
Fig.1 Thermogravimetric analysis
results of three raw materials

半纤维素质量分数高的废茶在 250 ℃ 前的失重高于开心果壳和荞麦壳。纤维素质量分数高的荞麦壳在 250~400 ℃ 的失重高于开心果壳和废茶,木质素质量分数高的开心果壳在 400~600 ℃ 的失重高于废茶和荞麦壳。

2.2 纤维素对活性炭微孔结构的影响(KOH 活化)

KOH 活化条件下,3 种原材料在不同浸渍比^[11]下制备活性炭的氮气吸附等温线,如图 2 所示。图 2 中:Q 为吸附量;P/P₀ 表示分压,P 为压力,P₀ 为标准大气压。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)标准可知,3 种原材料制备的活性炭吸附等温线均呈 I 型,当 P/P₀<0.1 时,吸附量急剧增加,并迅速达到吸附饱和;当继续增加分压时,吸附量不再变化,说明 3 种原材料利用 KOH 活化制备的活性炭孔结构均以微孔为主^[12]。由图 2 可知:随着浸渍比的增加,3 种活性炭的饱和吸附量均呈现先增大后减小的趋势^[13],并且最佳浸渍比均为 2.0,说明不同原材料对活性炭制备条件中的最佳浸渍比并没有影响;在相同活化条件下,QMAC 的饱和吸附量明显的高于 GKAC 和 WTAC,而后两者饱和吸附量则变化不大,这说明在相同的活化条件下,前驱体的不同导致了活性炭孔结构的差异^[14]。

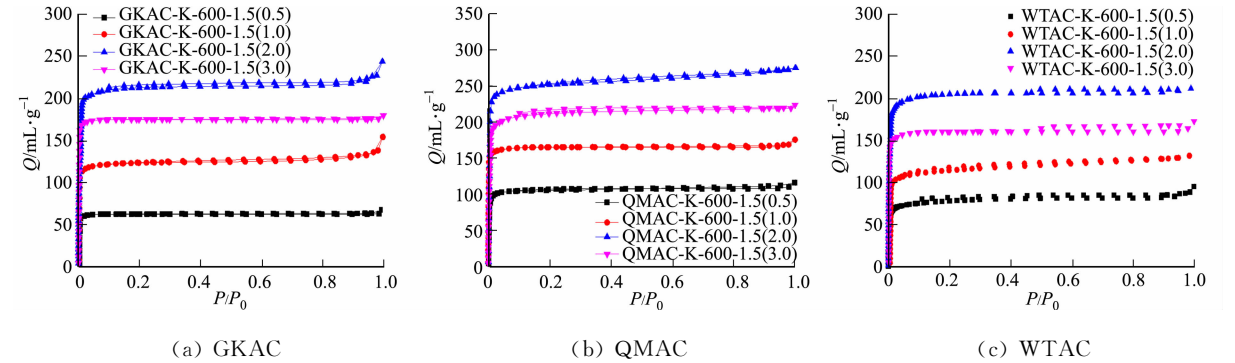


图 2 3 种原材料在不同浸渍比下的氮气吸附等温线

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherms of three raw materials under different impregnation ratios

KOH 活化条件下,3 种原材料在不同浸渍比下制备活性炭的孔结构参数,如表 3 所示。表 3 中:S_{BET} 为 BET 比表面积;V_{meso} 为中孔孔容;V_{micro} 为微孔孔容。

表 3 不同浸渍比下制备活性炭的孔结构参数

Tab. 3 Pore structure parameters of activated carbons under different impregnation ratios

样品	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	V _{meso} /cm ³ ·g ⁻¹	V _{micro} /cm ³ ·g ⁻¹
GKAC-K-600-1.5(0.5)	222.7	0.01	0.10
GKAC-K-600-1.5(1.0)	433.8	0.05	0.19
GKAC-K-600-1.5(2.0)	746.7	0.06	0.31
GKAC-K-600-1.5(3.0)	609.1	0.01	0.27
QMAC-K-600-1.5(0.5)	377.9	0.02	0.15
QMAC-K-600-1.5(1.0)	579.6	0.04	0.23
QMAC-K-600-1.5(2.0)	904.8	0.06	0.37
QMAC-K-600-1.5(3.0)	748.6	0.03	0.32
WTAC-K-600-1.5(0.5)	273.3	0.01	0.12
WTAC-K-600-1.5(1.0)	405.4	0.05	0.16
WTAC-K-600-1.5(2.0)	747.8	0.05	0.28
WTAC-K-600-1.5(3.0)	580.7	0.03	0.24

由表 3 可知:随着 KOH 用量(浸渍比)的提高,3 种原材料的 BET 比表面积和微孔孔容均呈现先增大、后减小的趋势,三者的最佳浸渍比均为 2.0,说明活化剂用量过高或过低均不利于活化过程,活化剂用量过低可能导致活化反应不够完全,而活化剂用量过高则会导致活化剂对碳材料的烧蚀作用过大,从而使一部分的孔结构坍塌,导致 BET 比表面积和微孔孔容下降,这与图 2 的表征结果一致;在相同活化

表 2 3 种原材料组分分析结果
Tab. 2 Component analysis results
of three raw materials

原材料	w/%		
	纤维素	半纤维素	木质素
开心果壳	38.9	31.7	25.4
荞麦壳	51.4	28.2	16.3
废茶	38.6	41.6	16.5

条件下,QMAC 的 BET 比表面积和微孔孔容均大于 GKAC 和 WTAC,而中孔孔容则变化不大。

以最佳浸渍比 2.0 为例,QMAC 的 BET 比表面积和微孔孔容均最大,分别达到了 $904.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.37\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,而 GKAC 的 BET 比表面积和微孔孔容分别为 $746.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.31\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,WTAC 的 BET 比表面积和微孔孔容分别为 $747.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.28\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可以看出,QMAC 的 BET 比表面积和微孔孔容均大于 GKAC 和 WTAC,而 GKAC 和 WTAC 的 BET 比表面积和微孔孔容相差不大。结合表 2 可以看出,荞麦壳的纤维素质量分数最高(51.4%),而开心果壳和废茶的纤维素质量分数相当,分别为 38.9%和38.6%,这与三者对应的 BET 比表面积和微孔孔容的结果一致,说明纤维素的质量分数可能是导致不同原材料微孔结构差异的主要因素。为了验证这一结果,开展纤维素的去除实验,对比纤维素去除前、后活性炭孔结构的变化。

纤维素去除实验的活化剂为 KOH,选择样品为 QMAC-K-600-1.5(2.0)。纤维素去除前、后活性炭的氮气吸附等温线,如图 3 所示。由图 3 可以看出,纤维素去除前、后活性炭的氮气吸附等温线均呈 I 型,表明制备的活性炭均以微孔为主。同时,未去除纤维素的活性炭的氮气饱和和吸附量明显高于去除纤维素后的活性炭,说明纤维素的去除是其饱和吸附量减小的主要原因。

去除纤维素后,活性炭的 BET 比表面积由原来的 $904.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $780.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,微孔孔容从 $0.37\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $0.29\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,而中孔孔容变化不大,说明纤维素的去除导致活性炭微孔孔容的降低,由于 BET 比表面积主要由微孔贡献,微孔孔容降低导致 BET 比表面积的下降。因此,纤维素去除前、后活性炭微孔结构的变化结果进一步证明了纤维素是影响活性炭微孔结构的主要因素。

2.3 纤维素对活性炭微孔影响的验证

由于图 3 中纤维素去除实验的原材料中孔孔容较小,为了进一步论证纤维素的去除对微孔影响较大,而对中孔没什么影响,选择中孔孔容较大的材料进行纤维素去除实验,选择活化剂为 ZnCl_2 ,样品为 QMAC-Zn-600-1.5(3.0)。纤维素去除前、后活性炭的氮气吸附等温线,如图 4 所示。由图 4 可知:纤维素去除前,活性炭的氮气吸附等温线呈 IV 型,说明原材料有一定的中孔存在;纤维素去除后,活性炭的吸附等温线仍呈 IV 型,且迟滞环的大小变化不大,而饱和吸附量有一定的下降,说明纤维素的去除对中孔孔容的影响并不大,饱和吸附量的变化主要是由于微孔的减少导致^[15]。

纤维素去除前、后活性炭的结构参数(ZnCl_2 活化),如表 4 所示。由表 4 可知:去除纤维素后,活性炭的 BET 比表面积由原来的 $1\,545.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $1\,264.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,微孔孔容则从 $0.55\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $0.44\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,而中孔孔容变化不大,说明纤维素的去除导致活性炭微孔孔容降低,因此选用具有一定中孔结构的材料进行纤维素的去除实验。该结果进一步表明纤维素的去除使活性炭的微孔孔容下降,中孔孔容变化不大,说明纤维素质量分数是影响活性炭微孔结构的主要因素。

表 4 纤维素去除前、后活性炭的结构参数(ZnCl_2 活化)

Tab. 4 Structural parameters of activated carbon before and after cellulose removal (ZnCl_2 activation)			
纤维素去除	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
否	1 545.7	0.29	0.55
是	1 264.2	0.28	0.44

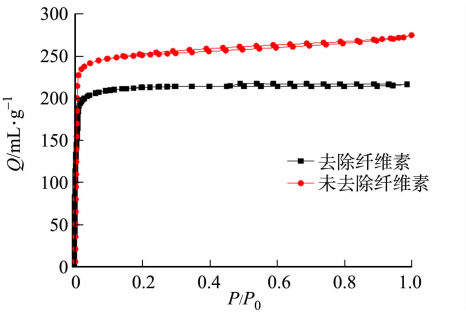


图 3 纤维素去除前、后活性炭的氮气吸附等温线(KOH 活化)
Fig. 3 Nitrogen adsorption isotherms of activated carbon before and after cellulose removal (KOH activation)

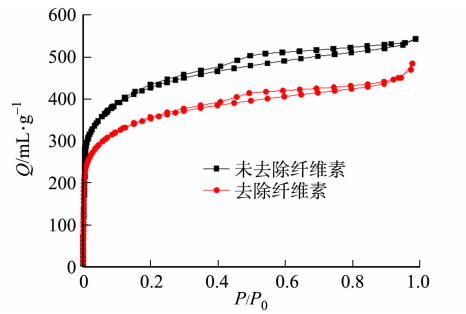


图 4 纤维素去除前、后活性炭的氮气吸附等温线(ZnCl_2 活化)
Fig. 4 Nitrogen adsorption isotherms of activated carbon before and after cellulose removal (ZnCl_2 activation)

3 结论

- 1) 以 KOH 为活化剂, 最佳浸渍比为 2.0, 由 KOH 活化的活性炭的氮气吸附等温线均呈 I 型, 以微孔为主。
- 2) 纤维素的去除实验表明, 以 KOH 为活化剂, 去除纤维素后, 活性炭微孔孔容从 $0.37\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $0.29\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而中孔孔容变化不大, 说明纤维素是影响活性炭微孔结构的主要因素。

参考文献:

[1] 潘晓威, 梁耀辉, 占国艳, 等. 活性炭制备的研究进展[J]. 现代农业科技, 2024(9): 118-122. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2024.09.030.

[2] BOUNDZANGA M H, CAGNON B, ROULET M, *et al.* Contributions of hemicellulose, cellulose, and lignin to the mass and the porous characteristics of activated carbons produced from biomass residues by phosphoric acid activation[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020, 12(8): 1-16. DOI:10.1007/s13399-020-00816-9.

[3] 张晓雪, 王欣. 磷酸活化沙柳制备活性炭工艺[J]. 林业工程学报, 2016, 1(3): 58-62. DOI:10.13360/j.issn.2096-1359.2016.03.011.

[4] WAN A M W D, WAN S W A. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell[J]. Bioresource Technology, 2004, 93(1): 63-69. DOI:10.1016/j.biortech.2003.09.015.

[5] 王雪宇, 于娜林, 江宏伟, 等. 添加不同生物质对无灰煤基活性炭结构及性能的影响[J]. 功能材料, 2023, 54(4): 4209-4215. DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2023.04.028.

[6] 何梓谦, 周雅彬, 张成, 等. 甘草水热炭化-化学活化联合制备活性炭[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(6): 120-126. DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CE21051201.

[7] 李杨, 黄艺鸿, 林银娜, 等. 茶梗的综合利用研究进展[J]. 农产品加工, 2023(2): 87-90. DOI:10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2023.01.054.

[8] YAMAMOTO T, MAKINO Y, IRISAWA T. Synthesis of activated carbon using bagasse and recycled carbon fibers[J]. Chemical Engineering and Technology, 2021, 44(9): 1618-1622. DOI:10.1002/ceat.202100235.

[9] 范圣楠, 张春辉, 张晓, 等. 三种纤维素基活性炭纤维的制备及表征[J]. 高校化学工程学报, 2021, 35(1): 72-82. DOI:10.3969/j.issn.1003-9015.2021.01.009.

[10] 张利波, 涂建华, 彭金辉, 等. 烟杆炭化过程中结构变化的研究[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(2): 44-48. DOI:10.3321/j.issn:0253-2417.2006.02.012.

[11] 韦思远, 刘宇, 刘志高. 不同浸渍方式对氯化锌活化竹纤维活性炭理化结构和性能的影响[J]. 化工新型材料, 2024, 52(1): 183-188. DOI:10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.01.022.

[12] 田莹莹, 刘恩辉, 沈海杰, 等. 茶籽壳质活性炭的制备及其电化学性能[J]. 功能材料, 2012, 43(6): 752-755. DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2012.06.020.

[13] SUHAIMI A, ABDULLAH A S, JAWAD A H, *et al.* Production of large surface area activated carbon from a mixture of carrot juice pulp and pomegranate peel using microwave radiation-assisted ZnCl_2 activation: An optimized removal process and tailored adsorption mechanism of crystal violet dye[J]. Diamond and Related Materials, 2022, 130: 109456. DOI:10.1016/j.diamond.2022.109456.

[14] ZHAO Jing, GUAN Bing, MA Chi, *et al.* Effect of elemental sulfur in precursors on the pore structure and surface chemical characteristics of high-surface area activated carbon[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2017, 21(6): 691-697. DOI:10.1016/j.jscs.2017.03.001.

[15] 仲美娟, 刘杏娥, 尚莉莉, 等. 植物基活性炭孔隙调控研究进展[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(1): 57-66. DOI:10.3969/j.issn.1673-5854.2022.01.008.

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)