



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150078

玉米芯废渣多孔碳的制备及其对液体苯的吸附

王倩, 张璇, 段华珍, 冯彤, 余秋兰, 吴志翔, 吴燕
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 以玉米芯废渣为原料、KOH 为活化剂, 采用化学活化法制备多孔碳材料用于液体危化品苯的吸附. 通过热重分析仪、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析多孔碳的微观结构和表观形貌. 研究表明: 在碳化温度 350 °C、碳化保温时间 30 min、 $m(\text{KOH}) : m(\text{C}) = 4 : 1$ 、活化保温时间 120 min 的条件下, 最佳活化温度为 900 °C, KOH 的造孔效果最好, 制备的多孔碳产品以微孔为主, 比表面积达到 2 387 m²/g, 对苯的饱和吸附量最大为 14 235 mg/g.

关键词: 玉米芯废渣; 多孔碳; 吸附倍数; 苯

中图分类号: TQ424.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2016)03-0043-05

Preparation of Porous Carbon with Waste Corn Cob and its Adsorption of Benzene

WANG Qian, ZHANG Xuan, DUAN Huazhen, FENG Tong, YU Qiulan, WU Zhixiang, WU Yan
(College of Chemical Engineering and Materials Science,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Porous carbon for absorbing liquid hazardous chemicals-benzene was prepared through chemical activation with waste corn cob as the raw material and KOH as the activator. Thermal gravimetric analysis, X-ray diffraction(XRD), and scanning electron microscope(SEM) were used to analyse the microstructure and apparent morphology of the porous carbon. The results showed that under the conditions of 350 °C carbonization temperature, 30 minutes of carbonization time, 4 : 1 KOH/C mass ratio, and 120 minutes of activation time, the best activation temperature was 900 °C, the pore-forming effect of KOH was best, the porous carbons products were mainly microporous in structure, the surface area was 2 387 m²/g, and the adsorption capacity was 14 235 mg/g.

Key words: waste corn cob; porous carbon; adsorption ratio; benzene

随着石油、化工、燃料、能源等行业的高速发展, 世界各国液体危化品的生产规模逐步扩大, 消费量也逐年稳定递增. 而在生产、运输、使用和储存过程中泄漏事故频发, 危及人类自身安全, 并且对环境造成严重污染^[1]. 据中国安全生产监督管理局网站不完全统计, 我国从 2008 年到 2015 年 5 月期间在苯系物运输途中, 发生大规模泄露事故 52 起, 工厂在生产和使用过程中因储存不当引起泄漏、爆炸事故 11 起, 平均每年发生近 10 起.

目前国内外对苯泄漏事故的应急处置方法为泡

沫覆盖法、喷雾稀释法、乳液中和法^[2-3], 这些方法仅降低了事故现场苯蒸气的浓度, 并不能有效地清除苯. 多孔碳材料具有比表面积大、孔结构发达等优点, 是应急处理泄漏油品、有毒化学品和废水的理想吸附剂^[4]. 长期以来, 有不少学者针对活性炭对苯蒸气及废水中的苯的吸附能力相关性进行了研究^[5-8]. Asenjo 等^[9]以煤焦油为原料, 通过化学活化法处理得到了高比表面积的多孔碳, 比表面积达到 3 200 m²/g, 富含微孔和介孔. Abechi 等^[10]以棕榈壳为原料, 采用 KOH 作为活化剂, 研究了不同活化温

收稿日期: 2015-06-17; 修回日期: 2015-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21107080); 国家级大学生创新训练项目(201410057093)

作者简介: 王倩(1995—), 女, 山西人, 本科生; 通信作者: 吴燕, 教授, wuyan@tust.edu.cn.

度和活化时间对多孔碳比表面积的影响. 郭宁等^[11]以玉米芯为原料, 以水蒸气为活化剂, 在 N_2 保护下, 采用物理活化法制备多孔碳, 考察了碳化温度、碳化时间以及操作方式对多孔碳比表面积的影响. 此外, 研究人员还尝试制备出具有各种不同吸附性能的新型多孔碳材料. 将碳源与改性材料混合并碳化, 对多孔碳材料内部孔道结构的表面进行改性, 从而改善多孔碳材料的物理性能和化学性能. 目前国内外对多孔碳的研究多集中于处理工业废水中的芳香类物质、重金属离子及 VOCs, 而关于处理液体苯泄露事故的研究还未见报道.

玉米芯废渣作为一种农业废弃物, 其酸不溶灰分及硫含量较低, 在研究制备多孔碳及其应用上有很大的发展空间^[12]; 目前高比表面积活性炭多由 KOH 活化法制备, 由 KOH 活化机理可知, 活化过程中 K 单质的插层活化作用对活性炭孔隙结构的发展起着至关重要的作用^[13]. 因此, 本文以玉米芯废渣为碳前驱体, KOH 为活化剂, 通过控制实验条件、改变活化温度, 制备不同比表面积的多孔碳材料, 并以苯作为被吸附物质对制备的多孔碳材料吸附性能进行评价.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

氢氧化钠、无水乙醇、体积分数 95% 乙醇溶液, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 氢氧化钾, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 质量分数 37% 盐酸, 分析纯, 固安县清远化工厂; 苯, 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂. 氮气, 天津市四知气体有限公司.

SK-G08163-2 型双温区管式炉, 天津市中环实验电炉有限公司; Autosorb-iQ-MP 型全自动比表面与孔径分析仪, 美国康塔公司; MFL-2301 型马弗炉, 天津市华北实验仪器有限公司; XD-2 型 X 射线衍射仪, 北京谱析通用仪器有限公司; Q50TGA 型热失重天平, 美国 TA 公司; Nova NanoSEM 430 型扫描电子显微镜, FEI 香港有限公司.

1.2 原料组成分析

本实验采用玉米芯废渣作为多孔碳材料前驱体. 取一定量的样品置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h 备用. 酸不溶木质素的含量参照 GB/T 2677.8—1994《造纸原料酸不溶木素含量的测定》、酸溶木质素的含量参照 GB/T 10337—2008《造纸原料和纸浆中酸溶木素的测定》、灰分的含量参照 GB/T 2677.3—

1993《造纸原料灰分含量的测定》进行测定; 葡聚糖采用高效液相色谱法 (HPLC) 参照国家可再生能源实验室 (NREL) 方法^[14]进行测定; 聚戊糖的含量参照 GB/T 2677.9—1994《造纸原料聚戊糖的测定》进行测定; 蛋白质含量参照凯氏定氮法进行测定. 玉米芯废渣的组成分析和元素分析结果见表 1、表 2.

表 1 玉米芯废渣组成分析结果

Tab. 1 Composition analysis of waste corn cob

组分	质量分数/%	组分	质量分数/%
酸不溶木质素	20.81	聚戊糖	6.25
酸溶木质素	4.04	蛋白质	14.44
灰分	16.82	其他	6.14
葡聚糖	31.50		

表 2 玉米芯废渣的元素分析结果

Tab. 2 Ultimate analysis of waste corn cob

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
C	40.14	N	3.08
H	5.16	S	0.36
O	38.05		

1.3 实验方法

1.3.1 玉米芯废渣制备多孔碳

取一定量的玉米芯废渣样品置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h 至质量恒定, 冷却后取出并将样品研磨至细小粉末, 装样放入干燥器中保存. 取 5 g 干燥样品, 按照 $m(\text{KOH}) : m(\text{C}) = 4 : 1$ ^[15]的比例加入 8 g KOH 粉末, 在刚玉坩埚中混合均匀, 置于双温区管式炉中, 通入 N_2 . 碳化阶段以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 30 min; 活化阶段以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 分别升至 700 、 800 、 900 、 $1\ 000$ 、 $1\ 100$ 和 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 120 min. 将得到的产品进行酸洗、水洗, 直至滤液 pH 为 7. 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 得到多孔碳产品.

1.3.2 多孔碳材料对苯的吸附实验

在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用研磨且过 100 目筛的多孔碳材料进行吸附苯的实验, 实验装置如图 1 所示.

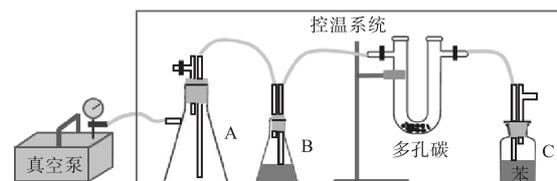


图 1 多孔碳材料吸附液苯的实验装置图

Fig. 1 Apparatus for the experiment

图中 A 为缓冲瓶; B 中盛有乙醇溶液, 用于吸收过量的苯; C 中盛有液态苯. 称量空 U 形管的质量记

为 m_1 , 取少量多孔碳样品置于 U 形管内, 再次称量 U 形管的质量记为 m_2 . 保持 U 形管两端的通气阀为开启状态, 调节安全瓶 A 的三通阀通气量, 控制 C 中液态苯一滴滴进入 U 形管内. 当多孔碳表面完全潮湿且无液体流动时, 吸附达到饱和. 关闭 U 形管右端通气阀, 完全打开安全瓶 A 的三通阀, 关闭抽滤泵电源, 再关闭 U 形管左端通气阀. 取下 U 形管, 测得此时的质量记为 m_3 . 根据式(1)计算饱和吸附量.

$$\text{饱和吸附量} = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \quad (1)$$

1.4 产品性能测试

采用热失重天平将未处理的玉米芯废渣以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升温到 $894\text{ }^\circ\text{C}$. 通过分析热重曲线, 可观察到被测物质产生变化的温度, 并可根据失去的质量计算挥发的物质质量.

采用扫描电子显微镜, 对多孔碳表面微观形貌放大 1 000 倍和 5 000 倍进行观察.

采用 X 射线衍射仪, 探究多孔材料的晶形. 测量角范围为 $5^\circ \sim 65^\circ$, 步宽角度 0.08° , 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$.

产品的比表面积以及孔结构参数采用低温氮气吸附法进行测定(利用比表面积及孔径分析仪测定 77 K 下高纯氮在多孔碳上的吸附等温线^[16]). BET 比表面积由标准 BET 法得到; 微孔孔容由 t -plot 方法计算得到; 总孔容由相对压力为 0.9814 时的液氮吸附量换算成液氮体积得到; 孔径分布是基于 DFT 方法通过分析吸附或脱附等温线分支获得.

2 结果与讨论

2.1 热重分析

研究以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升温到 $894\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下原料玉米芯废渣的质量变化, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出: 质量损失集中在 $200 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, 此时纤维素、木质素和葡萄糖发生热解反应, 脱去水分, 形成碳聚合物. 温度上升到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 之后, 原料玉米芯废渣的质量基本不再发生变化, 表明热解反应基本完成. 因此本文将玉米芯废渣的碳化温度定在 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 同时碳化保温 30 min , 充分起到造孔的作用.

2.2 扫描电镜 (SEM) 分析

采用扫描电子显微镜测定 $m(\text{KOH}) : m(\text{C}) = 4 : 1$ 时, 不同活化温度下的多孔碳材料的表面微观结构, 结果如图 3 所示.

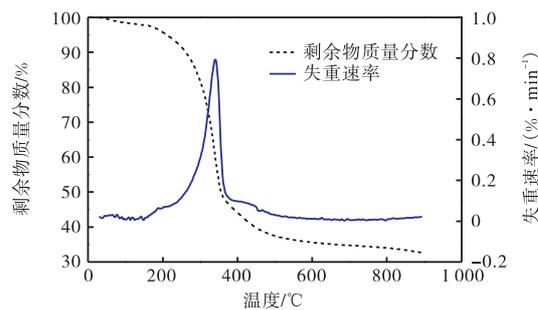


图 2 氮气气氛中玉米芯废渣在升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curve of cod waste residue in nitrogen atmosphere at $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

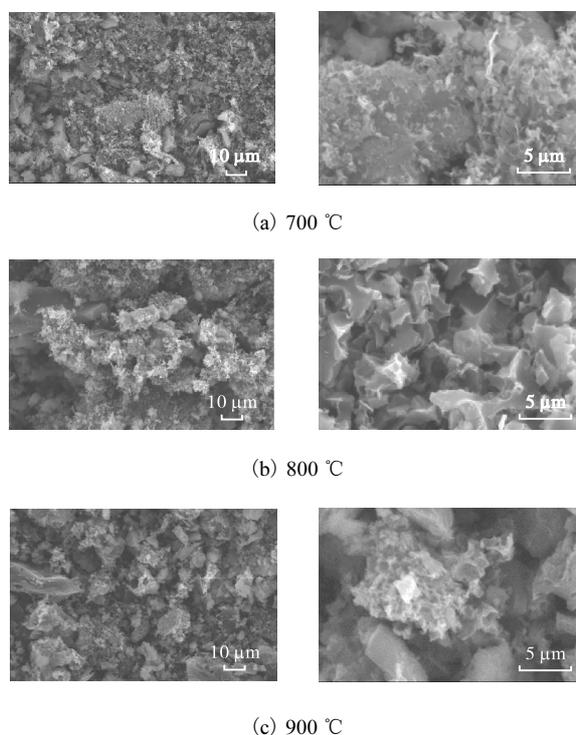


图 3 不同活化温度下的多孔碳产品 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the porous carbon prepared at different activation temperatures

由图 3 可知: 活化温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下得到的多孔碳中大部分碳仍然聚集在一起, 可能的原因是活化温度较低, 导致活化不充分; 相比之下, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的多孔碳样品中碳层间重叠分布, 有明显层次结构, 孔隙贯穿性好; $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的多孔碳均以簇状有序分布在一起并具有一定的层次结构.

2.3 产品的 XRD 结果与分析

不同活化温度下的多孔碳材料的 XRD 谱图如图 4 所示. 由图 4 可知: 活化温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产品存在单一衍射窄峰, 衍射峰角度是 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$; 活化温度是 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产品存在一强一弱两个衍

射宽峰,衍射峰角度分别是 $2\theta = 20^\circ \sim 35^\circ$ 和 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$;活化温度是 1000°C 时,产品存在单一衍射宽峰,衍射峰角度是 $2\theta = 20^\circ \sim 35^\circ$;活化温度在 1100°C 时,产品存在单一衍射窄峰,衍射峰角度是 $2\theta = 20^\circ \sim 35^\circ$;活化温度在 1200°C 时,产品存在一个衍射宽峰,衍射峰角度是 $2\theta = 15^\circ \sim 35^\circ$. 宽的峰型对应于大量无序的碳结构,随着温度的升高,峰越宽,无序化程度高,石墨化程度越大.

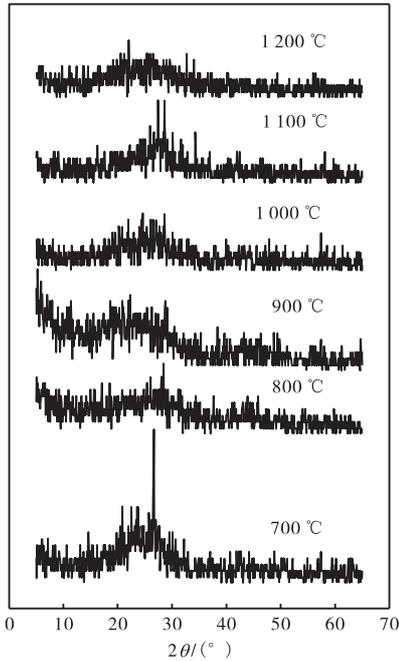


图4 不同活化温度下多孔碳产品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the porous carbon prepared at different activation temperatures

2.4 比表面积和孔结构分析

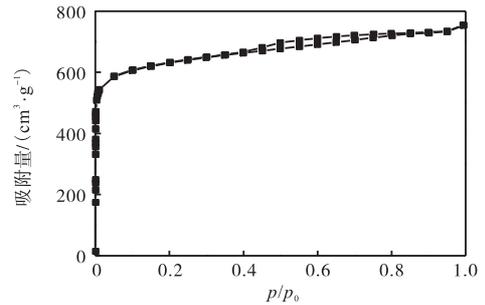
在 77K 下测定活化温度 900°C 、活化时间 120min 的多孔碳样品的吸附脱附等温线,测试结果见表 2、图 5. 由表 2 可以看出:该多孔碳样品具有发达的微孔结构. 由图 5(a)可以看出:多孔碳的吸附等温线按 IUPAC 分类法属于 I 型. 吸附等温线的初始阶段代表 N_2 的微孔填充,在相对压力较低时,吸附等温线迅速上升,微孔内相对孔壁的吸附力场叠加引起微孔内吸附势的显著增加,这种叠加效应发生在很窄的孔径范围,因而微孔成为吸附质的主要驻留场所. 吸附等温线在较高的相对压力下,介孔、大孔及外表面上发生吸附质的多层吸附,并且介孔内发生毛细凝聚现象,吸附量增加,等温线继续上升. 当 p/p_0 大于 0.2 时,介孔和大孔吸附少量的 N_2 ,等温线上升缓慢. 当 p/p_0 接近 1.0 时,大孔内由于毛细凝聚而发生大孔填充,等温线出现一个小幅度上升的拖尾. 由

图 5(b)可以看出:多孔碳的孔径分布比较集中,主要是 2nm 以下的微孔.

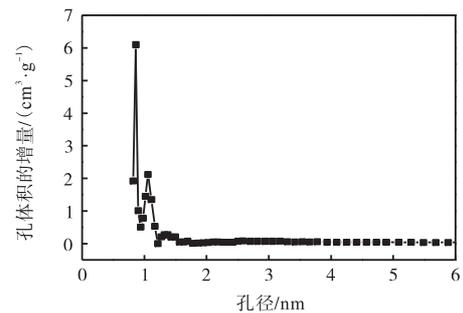
表 3 多孔碳材料的孔结构参数

Tab. 3 Pore structure parameters of the porous carbon material

比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	微孔孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
2387	1.166	1.954	1.115



(a) 氮气吸附等温线



(b) 孔径分布

图 5 氮气的吸附等温线和孔径分布曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption isotherm and pore size distribution of the porous carbon

2.5 吸附试验

多孔碳对苯的饱和吸附量与活化温度之间的关系曲线如图 6 所示.

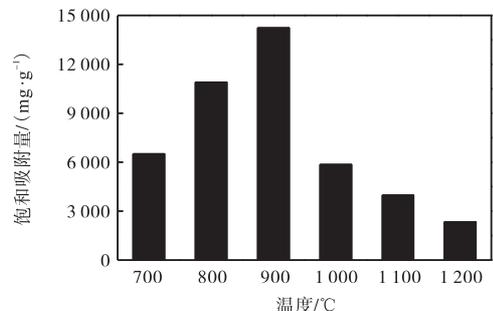


图 6 不同活化温度下的多孔碳对苯的饱和吸附量

Fig. 6 Porous carbon's saturated adsorption of benzene at different activation temperatures

由图6可以看出:随着活化温度升高(从700℃升至900℃),多孔碳的吸附能力显著增强,但当温度再升高(1000℃以上)时,多孔碳的吸附能力开始下降.由此,可以得到结论:玉米芯废渣活化得到的多孔碳材料的吸附能力与活化温度有关,最佳活化温度为900℃时,吸附能力最强为14235 mg/g.当活化温度低于或高于最佳活化温度,制备的多孔碳材料的吸附能力都会下降.实验测定市售玉米芯活性炭对苯的吸附量为5950 mg/g,低于实验室自制多孔碳的吸附量.

3 结 论

(1)以玉米芯废渣为碳源,KOH为活化剂,在碳化温度350℃、碳化保温时间30 min、 $m(\text{KOH}) : m(\text{C}) = 4 : 1$ 、活化保温时间120 min条件下,最佳活化温度900℃.此条件下制备的多孔碳内部以微孔为主,孔隙丰富,孔道结构复杂,比表面积达到2387 m²/g.

(2)多孔碳对液苯的吸附效率高,最大吸附量为14235 mg/g.产品在 $2\theta = 15^\circ \sim 35^\circ$ 以及 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ 内出现衍射宽峰,表明存在由碳环无序堆叠的无定型碳,这些无定型碳增强了产品的吸附性能.

参考文献:

- [1] Pasman H J, Duxbury H A, Bjordal E N. Major hazards in the process industries: Achievements and challenges in loss prevention[J]. Journal of Hazardous Materials, 1992, 30(1): 1-38.
- [2] 王媛原. 浅谈苯泄漏事故应急处置[J]. 广州化工, 2013, 41(11): 305-307.
- [3] 王书妍, 柴兴泉, 谷学新, 等. 危险化学品泄漏与防护[J]. 化学教育, 2006(6): 1-3.
- [4] 姜春明, 张宏哲, 张海峰, 等. 功能性多孔炭材料在突发性环境污染事故中的应用[J]. 新型炭材料, 2007, 24(4): 295-301.
- [5] 王兆之, 田家宇, 梁恒, 等. 粉末活性炭吸附水中苯的热力学研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42(12): 1892-1897.
- [6] 陈秋燕, 袁文辉, 关建郁. 影响活性炭吸附苯系物条件的研究[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2000, 28(10): 117-120.
- [7] 高尚愚, 左宋林, 周建斌, 等. 活性炭对苯及甲苯蒸汽吸附能力相关性的研究[J]. 林产工业, 1999, 26(4): 27-29.
- [8] 李海龙, 李立清, 郜豫川, 等. 用微孔填充理论研究活性炭对有机气体的吸附性能[J]. 化工环保, 2007, 27(2): 113-116.
- [9] Asenjo N G, Álvarez 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.
- [10] Abechi S E, Gimba C E, Uzairu A, et al. Preparation and characterization of activated carbon from Palm Kernel Shell by chemical activation[J]. Research Journal of Chemical Science, 2013, 3(7): 54-61.
- [11] 郭宁, 吴明铂, 查庆芳, 等. 玉米芯制备多孔炭及其孔结构的表征[J]. 炭素, 2006(2): 3-8.
- [12] 王晓瑞, 沈旭佳, 钱蕙春, 等. 化学活化法制备玉米芯基多孔炭材料[J]. 炭素技术, 2010, 29(2): 16-19.
- [13] 梁佳. KOH活化制备活性炭过程中插层钾的脱插研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [14] 张红漫, 郑荣平, 陈敬文, 等. NREL法测定木质纤维素原料组分的含量[J]. 分析实验室, 2010, 29(11): 15-18.
- [15] 刘佳. 纳米空间内气体水合物的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [16] 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.

责任编辑: 周建军