

# 木质素制备活性炭的工艺及其吸附性能研究

陈 梁, 辛善志\*, 米 铁, 胡明华

(工业烟尘污染控制湖北省重点实验室(江汉大学), 江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘 要:** 以造纸黑液木质素为原料, 采用化学及物理活化法制备活性炭, 并对其吸附性能进行分析。实验结果表明, 对于磷酸活化剂而言, 制备活性炭并不需要进行二次活化, 而对于氯化锌活化剂则需要进行二次活化。磷酸活化剂制备活性炭的最佳条件为活化温度 550 °C、活化时间 2 h、浸渍比 2:1, 而氯化锌活化剂最佳活化条件为一次活化温度 550 °C、活化时间 2 h、浸渍比 2:1, 二次活化二氧化碳流量 80 mL/min、活化时间 30 min、活化温度 850 °C, 所得到的活性炭符合木质净水用活性炭一级品的标准。二氧化碳二次活化, 降低活性炭的产率, 但是增加了活性炭中中孔及大孔的比例。

**关键词:** 木质素; 活性炭; 磷酸; 氯化锌; 二氧化碳

中图分类号: X7 文献标志码: A 文章编号: 1673-0143(2017)03-0219-06

DOI: 10.16389/j.cnki.cn42-1737/n.2017.03.005

## Preparation Process and Adsorption Performance of Activated Carbon from Lignin

CHEN Liang, XIN Shanzhi\*, MI Tie, HU Minghua

(Hubei Key Laboratory of Industrial Fume and Dust Pollution Control (Jianghan University);

School of Chemistry and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

**Abstract:** Activated carbon (AC) was prepared from pulping back liquor lignin with chemical and physical methods and the adsorption capacity of AC was investigated. The results showed that, for  $H_3PO_4$  activation agent, the AC preparation needed not secondary activation. However, for  $ZnCl_2$  activation agent, the AC preparation needed secondary activation. The optimal operation parameters were temperature at 550 °C, time for 2 h, impregnation ratio 2:1 for  $H_3PO_4$ . For  $ZnCl_2$ , the optimal operation parameters of the first activation were temperature at 550 °C, time for 2 h, impregnation ratio 2:1, the optimal operation parameters of the secondary activation were the flow rate of  $CO_2$  was 80 mL/min, the activation time was 30 min and the temperature was 850 °C, the AC prepared with this method met the standards of first class of AC for purification water. Generally, the secondary activation by  $CO_2$  decreased the yield of AC, but increased the proportions of mesopores and macropores in AC.

**Keywords:** lignin; activated carbon; phosphoric acid; Zinc chloride; carbon dioxide

收稿日期: 2017-03-01

基金项目: 湖北省教育厅科技指导项目(B2015233)

作者简介: 陈 梁(1991—), 男, 硕士生, 研究方向: 生物质热解资源化利用技术。

\*通讯作者: 辛善志(1984—), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 生物质能热化学利用及污染控制技术。

E-mail: szxin@jhun.edu.cn

## 0 引言

木质素与纤维素、半纤维素是构成植物骨架的主要成分,据估计,每年全世界由植物生长可产生1 500亿吨木质素,数量仅次于纤维素<sup>[1]</sup>。据估计,每年我国造纸工业制浆所排放的黑液中,木质素含量高达5 000万吨,而其中只有不到5%的木质素被利用,而绝大部分作为廉价燃料燃烧或任意排放,这不仅造成了资源浪费,还带来严重的环境污染<sup>[2]</sup>。

活性炭是一种具有发达孔隙结构、较大比表面积以及优良吸附性能的含碳多孔材料,已被广泛应用于电容器的制备、气体的吸附存储以及分离等领域<sup>[3-4]</sup>。利用造纸工业废弃的木质素来制备活性炭不仅可以解决造纸废水的污染治理问题,而且可以将其变废为宝,提高资源利用率。

活性炭的孔隙结构主要取决于原料性质以及活化工艺。目前常用的活化方法有化学活化法与物理活化法。化学法一般使用NaOH、KOH以及 $H_3PO_4$ 等化学药品<sup>[5-6]</sup>,而物理法是以水蒸气、 $CO_2$ 及其混合气体等为活化剂<sup>[7]</sup>,其中 $CO_2$ 活化具有清洁、易得,及其相对较慢的反应速率和便于控制活化过程的特点而被广泛应用于实验室研究。为此,本研究以木质素为原料,在化学活化的基础上,以 $CO_2$ 为活化气体,研究二次活化过程中 $CO_2$ 对木质素活性炭性能的影响。

## 1 实验样品与方法

### 1.1 实验原料与试剂

选取从草浆造纸黑液中提取的木质素磺酸盐作为制备活性炭的原料,木质素磺酸盐为棕色粉末。本研究中的 $H_3PO_4$ 、 $ZnCl_2$ 、亚甲基蓝指示剂均为分析纯(沪试), $CO_2$ 为高纯气体。

### 1.2 活性炭制备方法

本实验采用两步活化法制备活性炭,具体的活化步骤如图1所示。其中第一步活化法选用 $H_3PO_4$ 与 $ZnCl_2$ 作为活化剂,对已进行预炭化的原料进行活化处理得出初级活性炭,之后采用 $CO_2$ 为活化剂对初级活性炭进行二次活化,成为二次活性炭。通过分光光度计测定产物对亚甲基蓝溶液的吸附值及比表面积,将对不同反应条件下得到产物的亚甲基蓝吸附值与活性炭的比表面积做比较,得出一次活化与二次活化制备出的活性炭性能差异。

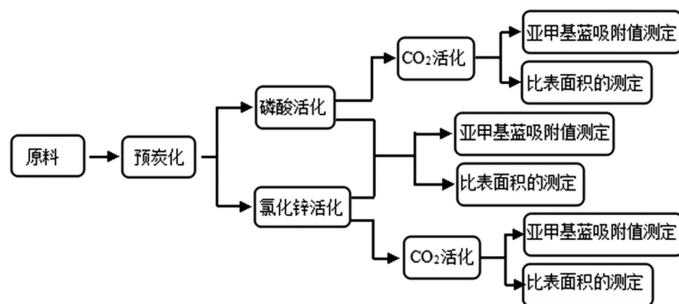


图1 活性炭的制备工艺流程图

Fig. 1 Process chart of activated carbon preparation

**预炭化:**称取一定量木质素磺酸盐平铺于瓷舟,置于管式反应炉中,300 mL/min的 $N_2$ 保护下,升温至450℃,并恒温炭化30 min,在 $N_2$ 的保护下冷却至室温并储存。

**一次活化:**以 $H_3PO_4$ 为活化剂进行活化,称取约20 g的炭化料,与55%的 $H_3PO_4$ 溶液按照浸渍比为2:1混合,搅拌均匀,浸渍24 h,置于105℃鼓风干燥箱中干燥24 h后在550℃马弗炉中活化2 h,冷却至室温,用去离子水洗涤至pH为7.0左右,干燥得到一次活化活性炭。

以 $ZnCl_2$ 为活化剂进行活化时,称取约20 g的炭化料,与3 mol/L的 $ZnCl_2$ 溶液按照浸渍比为2:1混合,搅拌均匀,浸渍24 h,置于105℃鼓风干燥箱中干燥24 h后在550℃马弗炉中活化2 h,冷却至室温,用去离子水洗涤至pH为7.0左右,干燥得到一次活化活性炭。

**二次活化:**称取20 g一次活化后的活性炭平铺于瓷舟,先将管式反应炉通入 $CO_2$ 和 $N_2$ 的混合气体

一段时间,升温至 850 ℃,再将放有活性炭的瓷舟置于管式反应炉中活化 30 min,冷却至室温,得到二次活化活性炭。

### 1.3 活性炭的表征方法

1.3.1 活性炭产率 活性炭产率即是指产物活性炭的质量与活化前原料的质量之比。活性炭产率可以由公式(1)计算得到:

$$Y = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:  $Y$  为活性炭产率,%;  $m_0$  为样品原料质量,g;  $m_1$  为活性炭产品质量,g。

1.3.2 活性炭比表面积测定 活性炭的比表面积和孔径分布根据吸附等温线来确定,采用美国麦克公司生产的 ASAP-2020 型物理吸附仪,依据静态容量法在液氮温度为 77 K,相对压力 ( $P/P_0$ ) 的范围为  $1 \times 10^{-6} \sim 1.0$  下,以  $N_2$  为吸附介质,得到  $N_2$  的吸附等温线,利用 BET 方法通过吸附等温线计算出活性炭的比表面积。

1.3.3 亚甲基蓝吸附值测定 用分析天平称取经粉碎的干燥试样 0.100 g 后,置于 100 mL 具磨口塞的锥形瓶中,用移液管加入 50 mL 的亚甲基蓝试样液 (200 mg/L),待试样全部湿润后,立即置于摇床上振荡 90 min;此过程中分别在 15、30、45、60、90 min 时取 5 mL 上清液于离心管中,置于离心机离心后取适量上清液于 1 cm 的比色皿中,用可见光分光光度计在波长 660 nm 下测定吸光度,将其吸光度值代入标准曲线线性回归方程中,求解得到滤液中亚甲基蓝浓度,最后根据公式(2)计算得到活性炭的亚甲基蓝吸附值。若测定吸光度结果超过数值 1,则将其稀释合适倍数后再测定其吸光度。

$$q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m}, \quad (2)$$

式中:  $q$  为亚甲基蓝吸附值,mg/g;  $C_0$ 、 $C_1$  为亚甲基蓝溶液初始浓度、平衡浓度,mg/L;  $V$  为亚甲基蓝溶液体积,L;  $m$  为试样质量,g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性炭产率

经过  $H_3PO_4$  及  $ZnCl_2$  一次活化的活性炭,在不同  $CO_2$  流量条件下的二次活化产率见图 2。从图中可以明显看出,二次活化中  $CO_2$  流量对活性炭产率有明显影响,活性炭产率随着  $CO_2$  流量的增大而逐渐减小。经过  $ZnCl_2$  活化后活性炭的产率要高于经过  $H_3PO_4$  活化的活性炭,这是由于  $ZnCl_2$  作为一种 Lewis 酸,能促进芳烃缩合反应,使得活性炭的分子更加稳定,从而提高活性炭的产率<sup>[8]</sup>。

经过活化后的活性炭,其主体是以碳为骨架组成的固体, $CO_2$  活化反应实质上是碳与  $CO_2$  的反应。在高温条件下, $CO_2$  会与活性炭中的碳发生反应从而生成  $CO$ ,而在此过程中,存在  $CO_2$  分子扩散到活性炭表面, $CO_2$  在活性炭孔内扩散以及  $CO_2$  的孔内反应等步骤。当  $CO_2$  流量为零时,表示经过一次活化后活性炭的产率。随着  $CO_2$  流量的增加,由于  $CO_2$  分子逐渐开始进入到物料的内部,与碳原子发生剧烈反应,造成碳的损失增加。同时  $CO_2$  流量增加使得扩散反应加快,反应生成的  $CO$  分子能够快速释放。

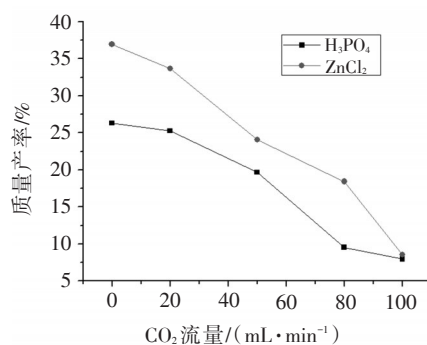


图 2 不同  $CO_2$  流量对活性炭产率的影响

Fig. 2 Effect of  $CO_2$  flow rate on yield of AC

## 2.2 活性炭的比表面积及孔结构

图3为不同CO<sub>2</sub>流量对活性炭比表面积的影响。从图3可以看出,经过H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>及ZnCl<sub>2</sub>一次活化后,活性炭的比表面积分别为1375、695 m<sup>2</sup>/g。而当CO<sub>2</sub>流量为零时,表示在850℃,N<sub>2</sub>气氛下的活化过程,经过H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化的一次活性炭表面积有所降低,而经过ZnCl<sub>2</sub>活化的一次活性炭比表面积则有所增加。一般而言,ZnCl<sub>2</sub>具有催化脱羟基和脱水作用,使原料中H和O以水蒸气形式放出,并抑制焦油的产生,避免堵塞气孔,因此随着温度的升高,更多的挥发性物质析出,使得堵塞的气孔打开,比表面积增加。而经过H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化的活性炭,其碳骨架在H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的保护作用下已基本稳定,而在高温条件下具有一定抗氧能力的H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>炭结构及缩合H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>物质的挥发分解,使得比表面积有所降低。

当CO<sub>2</sub>流量增大时,经H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化的一次活性炭表面积持续降低,而经ZnCl<sub>2</sub>活化的一次活性炭比表面积则连续增加。这可能是因为在炭化过程中由于ZnCl<sub>2</sub>的活化作用而进行芳构化,形成丰富的微孔结构,当流量增大时CO<sub>2</sub>分子在高温下进入到原料内部,与碳充分接触,加快了活性炭孔结构的形成并且促进了微孔向中孔的转变从而使比表面积增大。而被H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化后的活性炭可能存在残余多聚H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,多聚H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>蒸汽进入微晶层间,阻碍了石墨微晶的形成,使得活性炭的无定形结构更加明显。经过一次活化所得活性炭所具有的炭孔结构已经很丰富,再通入CO<sub>2</sub>气体反而使活性炭出现烧蚀情况,并且随着流量的增大烧蚀的程度逐渐增大。

由图3可知,对于二次活化,ZnCl<sub>2</sub>活性炭在CO<sub>2</sub>流量高于80 mL/min后,比表面积不再增加,因此最佳流量在80 mL/min为宜,得到的活性炭比表面积为1309 m<sup>2</sup>/g。对于H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活性炭,并不需要二次活化,其最大比表面积为1375 m<sup>2</sup>/g。

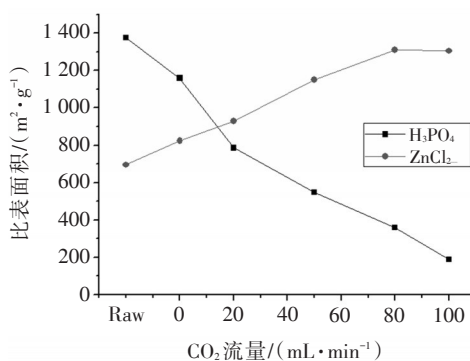


图3 不同CO<sub>2</sub>流量对活性炭比表面积的影响

Fig. 3 Effect of CO<sub>2</sub> flow rate on specific surface area of AC

图4所示为一次活性炭经过CO<sub>2</sub>二次活化后的吸脱附等温线以及孔径分布曲线,其中CO<sub>2</sub>的流量为50 mL/min。从图4中可以看出,当相对压力较小时( $P/P_0 < 0.1$ ),吸附曲线迅速上升,说明样品内存在一定的微孔结构,这些微孔结构在相对压力较低时能被N<sub>2</sub>完全填充。随着相对压力的升高,N<sub>2</sub>的吸附量增长缓慢,而且当相对压力很高的时候( $P/P_0 > 0.8$ )吸附依然未达到饱和状态,表明样品存在多层吸附现象。在相对压力 $P/P_0 > 0.6$ 时出现滞留回环现象,产生这种现象原因可能是由于毛细管凝聚作用使得N<sub>2</sub>分子填充了中孔孔道,在吸附开始时,孔壁上的环状吸附膜面上发生了毛细凝结,而脱附是从孔口的球形弯月面开始,从而导致吸-脱附等温线不相重合,这说明样品中具有大量的中孔结构。吸附曲线与脱附曲线形成明显的滞后回环,是IV型吸附等温线,也说明活性炭的孔径主要集中在中孔范围(2~50 nm)。而从孔径分布可以看出,经过CO<sub>2</sub>二次活化之后,活性中的孔径集中分布在20~100 nm之间,表明活性炭中还存在相当比例的大孔结构,这可能是由于CO<sub>2</sub>的活化,导致小孔及中孔的侵蚀而发生孔径的增加。

从图4中还可以明显看出,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化的活性炭,其二次活化后的孔径分布要小于ZnCl<sub>2</sub>活化活性炭,即ZnCl<sub>2</sub>活化的活性炭经过CO<sub>2</sub>二次活化后,大孔比例要增加,由此导致其吸附量要更高。

## 2.3 活性炭的吸附性能

根据《木质净水用活性炭》(GB/T13803.2—1999)的规定,木质净水用活性炭一级品的标准为亚甲

基蓝吸附值不得低于 90 mL/g,木质净水用活性炭二级品的标准为亚甲基蓝吸附值不得低于 70 mL/g,一般市售净水活性炭的比表面积在 1 000 m<sup>2</sup>/g 以下。

图 5 为不同活化时间下 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及 ZnCl<sub>2</sub> 一次活性的活性炭吸附性能差异。从图 5 中可以明显的看出在相同的实验条件下(活化温度 550 ℃、活化时间 2 h、浸渍比 2:1),用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 活化得出的活性炭不论是对亚甲基蓝的吸附速率还是吸附饱和值都比用 ZnCl<sub>2</sub> 活化出的活性炭要高, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 活化后的一次活性炭饱和吸附值是 ZnCl<sub>2</sub> 活性炭的 2 倍,已经达到国家木质净水用活性炭一级品的标准。

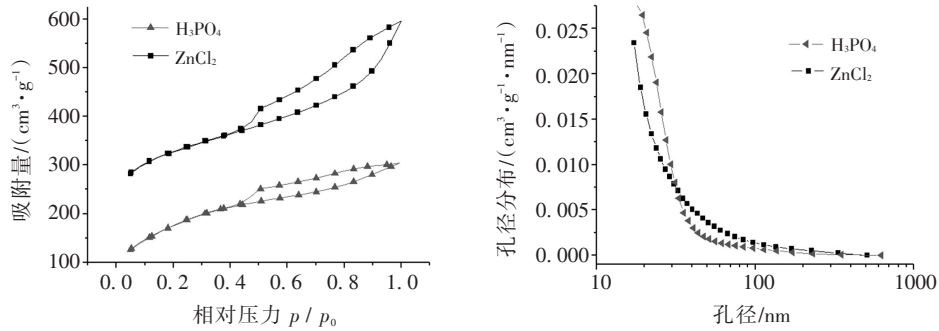


图 4 CO<sub>2</sub>二次活化活性炭的吸附脱附等温线及孔径分布

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherms and pores distribution of AC with CO<sub>2</sub> secondary activation

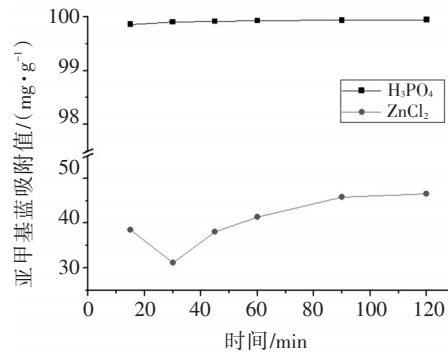


图 5 一次活化时间对活性炭吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of first activation time on the adsorption capacity of AC

经过 CO<sub>2</sub> 二次活化后(50 mL/min),对不同二次活化时间活性炭对亚甲基蓝吸附性能的影响见图 6。从图中可以看出, ZnCl<sub>2</sub> 活性炭不论在吸附速率还是在吸附饱和值上都要高于 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 组,即 ZnCl<sub>2</sub> 组的吸附性能都要强于 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 活性炭。这是由于 CO<sub>2</sub> 二次活化后,降低了 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 活性炭的比表面积,而被 ZnCl<sub>2</sub> 活化后的活性炭在二次活化中形成了更多的炭孔,尤其是中孔及大孔结构。此时,不同活性炭的亚甲基蓝吸附值都要高于 90 mL/g,符合国家一级品的要求。

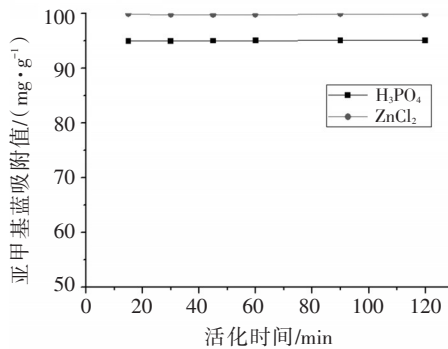


图 6 CO<sub>2</sub>二次活化时间对活性炭吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of secondary activation time on the adsorption capacity of AC

### 3 结论

本文采用造纸黑液木质素为原料,采用化学及物理联合活化法制备活性炭,探索最佳制备工艺,并对制备的活性炭吸附性能进行研究,得到结论如下:

1)对于 $H_3PO_4$ 活化,活化温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间 $2\text{ h}$ 、浸渍比 $2:1$ 得到的活性炭比表面积为 $1\ 375\text{ m}^2/\text{g}$ ,亚甲基蓝吸附值达到 $99.9\text{ mg/g}$ ,已达到木质净水用活性炭一级品的标准。

2)对于 $ZnCl_2$ 活化,一次活化温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间 $2\text{ h}$ 、浸渍比 $2:1$ ,二次活化 $CO_2$ 流量 $80\text{ mL/min}$ 、活化时间 $30\text{ min}$ 、活化温度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到活性炭比表面积为 $1\ 309\text{ m}^2/\text{g}$ ,亚甲基蓝吸附值达到 $95.1\text{ mg/g}$ ,达到木质净水用活性炭一级品的标准。

3)根据一次活化与二次活化比较可知:进行二次活化的 $ZnCl_2$ 活性炭比 $H_3PO_4$ 活性炭的吸附性能要好。进行 $CO_2$ 二次活化,增加了活性炭中中孔及大孔的比例。综合考虑对木质素磺酸盐用 $H_3PO_4$ 进行一次活化,所得到的活性炭既有较好的吸附性能同时更加环保,是制备活性炭较好的一种方法。

综上所述,利用造纸黑液木质素制备活性炭,是木质素废弃物的资源化利用方向之一。本文所制备的活性炭可用于水体中的污染物脱除,达到水质净化的目的。通过进一步精制还可用于饮用水净化,是一种较为可行的工艺方法。

### 参考文献(References)

- [1] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 薛凤莲,林剑,赵广杰,等. 碱木质素改性及其纤维制备研究[J]. 北京林业大学学报,2016,38(5):120-125.
- [3] MOHAMAD N N, LAU L C, LEE K T, et al. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4):658-666.
- [4] NASRI N S, HAMZA U D, ISMAIL S N, et al. Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 71(10):148-157.
- [5] OZDEMIR I, ŞAHİN M, ORHAN R, et al. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 125(9):200-206.
- [6] ANGIN D. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride[J]. Fuel, 2014, 115(1):804-811.
- [7] AHMAD F, DAUD W M A W, AHMAD M A, et al. The effects of  $CO_2$  activation, on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*) – Shell based activated carbon[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(3):378-388.
- [8] AHMADPOUR A, DO D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation[J]. Carbon, 1997, 35(12):1723-1732.

(责任编辑:叶 冰)