

稻草秸秆活性炭的制备及其表征

韩 彬, 周美华, 荣 达

(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要:利用廉价的农业废弃物稻草秸秆,选择磷酸氢二铵为活化剂在不同的活化温度和预氧化条件下来制备活性炭。应用 N_2 吸附-脱附等温曲线对产品表面孔结构进行表征,采用热重分析来研究稻草秸秆的活化过程。结果表明,同其他处理方法相比,先浸泡后预氧化处理并在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下活化制得的样品不但有最大的比表面积($1\,078.21\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),其得率和碘吸附值也最大,分别为 39.75% 和 $636\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。热重分析表明磷酸氢二铵的浸泡可以增加稻草秸秆的热稳定性。不论是否经过预氧化,制得的样品平均孔径在 $2\sim 3\text{ nm}$ 。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的浸泡可以明显地增加样品的比表面积从而增加其吸附性能。

关键词:稻草秸秆;活性炭;磷酸氢二铵;比表面积;热重分析

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)04-0828-05

Preparation and Characterization of Activated Carbon from Rice Straw

HAN Bin, ZHOU Mei-hua, RONG Da

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Rice straw, one of the cheap agricultural by-products in China, was selected as a precursor for the preparation of activated carbon (AC) using chemical activated by diammonium hydrogen phosphate $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$. Varied activation temperatures ($500, 600, 700\text{ }^\circ\text{C}$ and $800\text{ }^\circ\text{C}$) and different pre-oxidation methods, namely, air pre-oxidation both before and after impregnation as well as one without pre-oxidation, were adopted to prepare activated carbon. The characteristics of the activated carbon were determined by N_2 adsorption-desorption isotherms, element analyze (EA) as well as adsorption of iodine method. Furthermore, thermogravimetric analysis (TG) was employed to evaluate the process of activation and the influence of impregnation for rice straw. The results indicated that samples activated at $700\text{ }^\circ\text{C}$ with pre-oxidation after impregnation presented the biggest BET surface area ($1\,078.21\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Besides, it also showed the biggest adsorption capacity for I_2 and yield ratio, up to $636\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and 39.75% respectively. TG analysis exhibited that pre-oxidation treatment could enhance the activated carbon thermal stability. The average diameters of cavities in all the activated carbons, with or without pre-oxidation, were about $2\sim 3\text{ nm}$. Therefore, rice straw soaked with $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ could obviously increase the specific surface areas of activated carbon and accordingly enlarge its adsorption capacity.

Keywords: rice straw; activated carbon; diammonium hydrogen phosphate; specific surface area; TG analysis

活性炭(AC)吸附作为一种经典的吸附方法,在食品、医药、化学化工以及军工矿产中都有着广泛的利用。在我国也已经从传统上的食品饮料提纯和医药扩展到了气体净化、脱硫、溶剂回收和半导体等产业,近年来尤其在水处理和环保领域中有着广泛的应用。与其他的吸附剂相比,活性炭具有更大的比表面积和独

有的微孔结构,经过化学改性后不但能在表面形成大量的特有官能团,还可以在吸附饱和后进行脱附分离回收而反复利用,因此近年来国内外的活性炭制备研究工作也越来越活跃。但一直以来阻碍活性炭应用发展的最大问题是高昂的生产价格,所以国内外的研究工作集中在如何利用价廉易得的废弃生物质能源来制备具有高比表面积的木质活性炭^[1,4]。Yalcin^[2]利用稻壳制备了比表面达到 $480\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的活性炭,而 Chang^[3]也利用稻草秸秆为原料,经过 CO_2 物理活化制备了比表面达到 $790\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的活性炭。Tsai WT^[2]更是利用玉米芯通过 ZnCl_2 活化的方法制得了比表面达

收稿日期:2008-07-21

基金项目:上海市重点学科项目(B604)

作者简介:韩 彬(1981—),男,山西阳泉人,硕士研究生,主要从事环境材料的制备研究工作。E-mail:hbbs2@163.com

通讯作者:周美华 E-mail: mhzhou@dhu.edu.cn.

到 $960 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的活性炭。相对于物理活化来说化学活化制备的活性炭具有更高的比表面和更好的吸附性能。

我国是一个农业大国,2006 年的粮食产量达到了 4.974 6 亿 t,伴随的各种农作物秸秆产量更是多达 7 亿多 t^[5],除去将其用作燃料、建筑材料、饲料和肥料以及发电外,仍有 60% 无法有效利用而遭废弃^[6],不但造成了大量的生物质能源浪费,也对环境造成了一定的影响。其中的稻草更是因为热值低、营养含量低的原因不适于发电和用作饲料,稻草中所含的纤维素和半纤维素的质量分数约有 70%,其中碳元素的质量分数更是达到了 38.54%,是优良的活性炭制备前驱体,然而至今还极少见到有文献报道利用其制造活性炭。本论文利用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 浸泡及在空气中预氧化改性的方法,经过炭化活化一步反应制得了具有良好吸附性能的稻草基颗粒活性炭。一方面利用了价廉易得的稻草秸秆,为吸附剂的制备降低了成本;另一方面,尝试了一种稻草秸秆可开发利用的新方法,可以促进当地大量的固体废弃物的资源化。制备研究的重点在于通过热重分析确定 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 浸泡后稻草秸秆活化的最佳温度,然后利用孔结构、比表面积和碘吸附值的测定来表征产品的吸附性能并通过回用实验来检验其吸附饱和后的回用性能。

1 材料与方法

1.1 原料与药品

稻草秸秆,收集于上海松江当地农田,切割成 2~3 cm 的小段。除 NaOH 由上海试剂一厂生产外其余全部由国药集团生产,药品均为分析纯。

1.2 活性炭的制备

1.2.1 预处理

将切割好的稻草秸秆置于 2%(Wt) 的 NaOH 中浸泡 48 h,然后取出用蒸馏水洗涤至中性,在烘箱中干燥后备用。碱浸的目的在于除去材料表面的蜡质、灰分以及其他可溶于水的杂质。将清洗后干燥好的样品再按以下方法来进行处理:

方法 I: 将已经干燥好的样品先置于恒温鼓风烘箱中 200°C 下预氧化 2 h。然后按照 1:5(稻草: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,质量比)的浸渍比将样品浸渍在 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中 24 h,取出后置于烘箱中 105°C 烘干。方法 II: 将样品直接按照 1:5 的浸渍比在 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中浸泡 24 h,取出 105°C 烘干。方法 III: 将样品先按照方法 II 处理,然后再在空气中 200°C 下预氧化 2 h。

1.2.2 制备

将经过预处理的 3 种样品分别放入炭化炉中进行活化,活化时通入氮气进行气氛保护,加热速率控制在 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,活化时间为 60 min。根据预处理方法 I、II、III 的不同,将制得的产品分别命名为 RN-1、RN-2、RN-3,其中 RN-2 没有经过预氧化处理,RN-1 和 RN-3 分别在浸泡前和浸泡后经过了预氧化。为了作对比,在相同条件下(加热速率 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,活化时间 60 min)取没有经过浸泡或预氧化处理的稻草秸秆直接在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 下活化,此种方法制备的样品命名为 RN-0。

以上 4 种样品在活化完成后均在氮气保护下冷却到室温,取出后用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中浸泡 2 h 以去除残留在产品表面的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和制备过程中产生的金属盐类和灰分。最后将样品用热的蒸馏水洗至中性,在真空干燥箱中 105°C 下干燥后贮存。

1.3 元素分析

将未经任何处理的稻草和分别在 700°C 和 800°C 下制备的样品 RN-3 放入德国 Elementar 产 Vario EL III 元素分析仪中,测定样品中含有的 C、H、O、N、S 的含量。

1.4 样品得率的计算

$$\text{产品得率}(\%) = \frac{\text{炭化(活化)后产品质量}}{\text{NaOH 预处理后的样品质量}} \times 100$$

1.5 样品碘吸附值的测定

碘吸附值按照 GB/T 12496.8—1999《木质颗粒活性炭试验方法—碘吸附值的测定》测定。

1.6 热重分析

将 RN-0 和 RN-2 活化前的前驱体和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 药品 3 种样品放入 NETZSCH TG 209 F1 Iris 型热重分析仪(德国),在通入氮气保护且控制加热速率为 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下从 30°C 加热到 900°C 。

1.7 孔结构的测定

样品的孔结构与孔径分布利用美国康塔公司 NOVAe-4000 自动吸附仪测定,孔径孔容和比表面积计算方法参照参考文献[7]计算。

1.8 再生测试

配制苯酚模拟废水,选用 RN-3 样品吸附饱和后利用加热再生+乙醇萃取的方法来测试活性炭的再生性能。

2 结果与讨论

2.1 元素分析结果

元素分析结果见表 1,其中 Rice straw 为没有活

化的稻草,下面为在 700 ℃和 800 ℃下制得的 RN-3 样品。由表 1 可知在活化后,虽然稻草秸秆的绝对质量大幅度减少,但单位质量内的碳元素的质量分数却明显提高,这说明在活化过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 不只是与碳反应,还相应的促进了氧元素和氢元素的去除,其机理尚不清楚。活化后的 RN-3(800 ℃)和 RN-3(700 ℃)的氮元素含量比 Rice straw 有少量的升高,这有可能是因为样品在经过浸泡后表面的一些基团与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 发生了反应而生成新的含氮基团,这些基团具有很好的热稳定性,在 800 ℃下不会完全分解而留在样品 RN-3 中。

表 1 元素分析结果(Wt%)

Table 1 Results of element analyze(Wt%)

	C	H	O	N	S
Rice straw	38.54	6.55	54.45	0.46	未检出
RN-3(700 ℃)	62.78	2.12	33.41	1.71	未检出
RN-3(800 ℃)	75.56	0.98	21.83	1.66	未检出

2.2 活化温度对样品得率的影响

如图 1 所示,随着选择的活化温度不断升高,得率呈逐渐下降趋势。这是因为随着样品的活化程度增高,不断有气体逸出而造成。具体 $\text{RN-3} > \text{RN-1} > \text{RN-2} > \text{RN-0}$ 。其中 RN-0 最小,这说明 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的浸泡有益于提高产品得率。而浸泡过的样品中 RN-2 又小于 RN-1 和 RN-3,说明预氧化处理也可以促使其明显提高。在 800 ℃时 RN-0、RN-1、RN-2、RN-3 的得率分别为 10.04%、23.55%、15.59%和 29.12%。一般认为化学活化剂浸泡提高活性炭得率是因为它可以与原料中的含碳成分发生反应而生成热稳定性更高的物质^[2],虽然反应的机理尚不清楚,但 RN-0 与其他三者的得率比较已经可以说明 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 是适用的活化剂。而预氧化能提高得率可以认为是在 200 ℃下

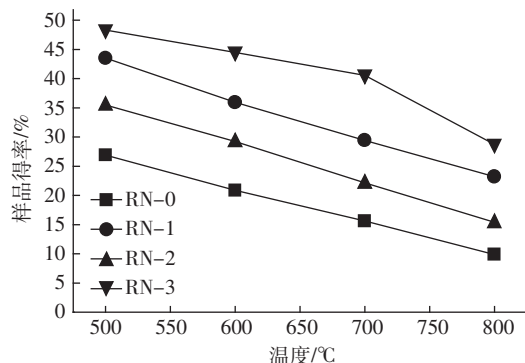


图 1 活性炭的得率

Figure 1 Yield ratio of AC

稻草秸秆中的纤维素开始部分焦化分解,已经有了一定程度的失重而造成了得率的升高。

2.3 活化温度对碘吸附值的影响

如图 2 所示,随着活化温度的升高,样品的碘吸附值逐渐增高,在 700 ℃达到最大值,在 800 ℃时又出现不同程度的下降。碘吸附值越高说明比表面积越高^[8-9]。随着温度的升高,RN-0、RN-1、RN-2、RN-3 4 个产品的碘吸附值逐渐增大并在 700 ℃达到最大,说明在这段温度内随着稻草不断分解,碳结构不断地遭到蚀刻,发育出大量的孔结构,比表面积随之增大。但达到 800 ℃以后碘吸附值反而下降,这是因为随着活化温度的升高,碳结构过度蚀刻而造成已经发育出的大量孔结构之间相互贯通,造成了比表面积的减少。

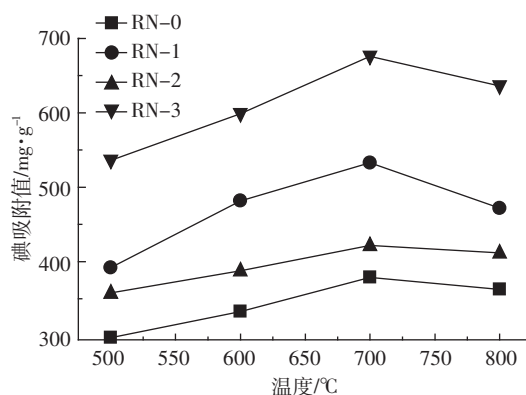
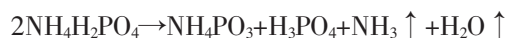


图 2 碘吸附值

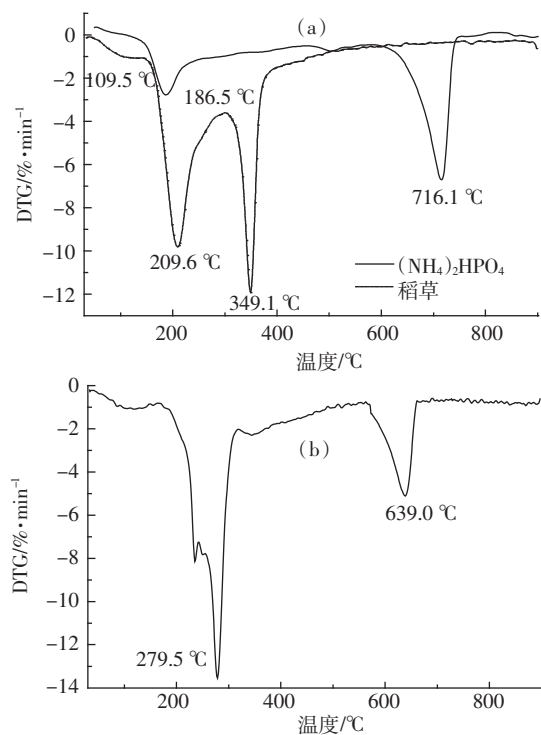
Figure 2 Adsorption of I₂

2.4 活化过程的热重分析

图 3 为稻草和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的热失重图,纵坐标为失重速率(DTG)。由图 3(a)可知,稻草的 DTG 曲线显示 3 个峰,第 1 个峰出现在 109.5 ℃,可认为是水分的去除。第 2 个和第 3 个分别出现在 209 ℃和 349.1 ℃的峰可以认为是纤维素和木质素的焦化和降解作用,因为纤维素在 150 ℃以上会逐渐焦化脱水且纤维素和木质素分别在 300~430 ℃,250~550 ℃热解^[11-12],而稻草含有大量的纤维素和木质素,这两种物质的分解在 DTG 图中可以明显的观察到。从图 3(a)还可以看出, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的 DTG 曲线显示两个峰值,分别为 186.5 ℃和 716.1 ℃。第 1 个峰值对应的反应可能为:



按照以上反应,理论上的失重应该为 26.14%,与实际失重接近。在 300~600 ℃之间,失重速率

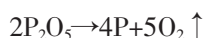
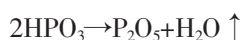


(a) 稻草和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (b) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 浸渍后稻草
(a) Rice straw and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (b) Rice straw impregnated with $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

图3 热失重图

Figure 3 DTG images

在-1.5至0之间,重量缓慢下降,说明反应不是很剧烈。然后在716.1℃又达到第2个峰值,重量损失在35%左右,800℃后重量几乎不变,反应可能为:



以上反应理论上重量损失应为35.23%,与实际值相似。磷为最后剩下的单质,残余重量理论上应为 $31/132=23.48\%$,与实验值19.11%相近。

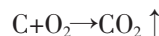
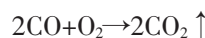
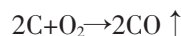
图3(b)为浸泡 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 后的稻草热失重图。由图可知经过浸泡的稻草实际的吸热峰出现在279.5℃和639℃,与未浸泡的相比:(1)在300℃左右吸热峰强度有所增加(由-12到-14),这说明浸泡使稻草在这一温度段的分解更加剧烈;(2)在639℃出现了新的吸热峰,说明稻草的热稳定性增强了,需要更高的温度来分解,其具体机理尚不清楚,可能的反应为:



2.5 稻草活性炭的比表面积和孔结构分析

根据热重分析和碘吸附值的测定,选择在700℃下制备的RN-0、RN-1、RN-2和RN-3,4个样品利用

自动吸附仪测定其比表面积和孔结构,比表面的计算采用BET法,孔结构计算采用BJH法,结果见表2。由表中数据可知对于未经处理的RN-0,经过 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 浸泡的样品活化后具有更大的比表面积,这说明 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的浸泡不但提高了样品的得率,对比表面积的提高也有一定的作用。在经过预处理的3个样品中,RN-1比表面积和微孔体积最小,这是因为预氧化会导致样品表面预先形成氧化基团,而这些基团可能会阻止RN-1与活化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的充分反应,也会堵塞在已有的孔结构和孔壁处而阻止活化过程中新孔的形成^[9]。其中孔体积小于RN-2也可以说明。而RN-3的比表面积和微孔体积最大,这是因为在浸泡后的预氧化时在氧气的作用下一部分C发生了如下反应:

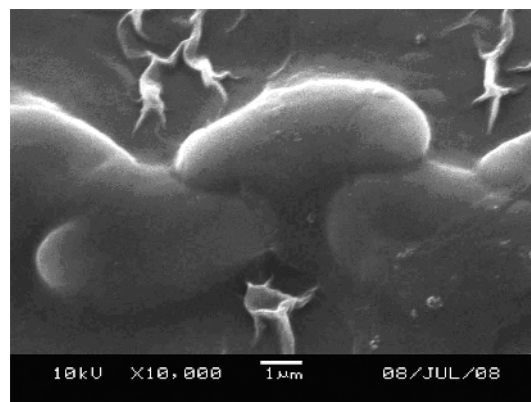


经过这些反应,一部分C的损失使得稻草已经发育出了大量的孔结构,由扫描电镜照片也可以明显观察出,已经大量发育的孔结构更有利于后面活化处理时新孔的形成和旧孔的增容,所以RN-3比RN-1和RN-2具有更大的比表面积和微孔体积。

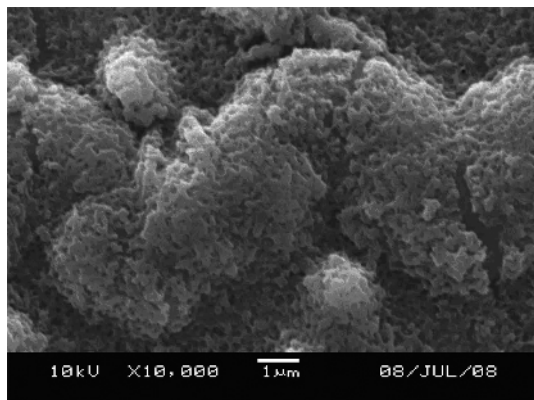
表2 活性炭的比表面积和孔径参数

Table 2 Surface area and pore volume parameters of the activated carbon

No.	Parameters	RN-0	RN-1	RN-2	RN-3
1	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	191.890	358.450	603.850	1 078.210
2	微孔比表面/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	179.550	333.680	565.440	896.550
3	中孔比表面/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	2.330	24.77	38.410	181.660
4	微孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.103	0.139	0.339	0.541
5	中孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.026	0.036	0.060	0.088
6	总孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.129	0.175	0.399	0.629
7	微孔比例/%	79.850	79.430	84.950	86.010
8	平均孔径/nm	3.865	2.988	2.933	2.688



(a)



(b)

(a)未预氧化 (b)预氧化

(a)non-preoxidation (b)preoxidation

图 4 稻草秸秆的电镜照片

Figure 4 SEM images of rice straw

2.6 再生测试结果

如图 5 所示,经过 4 次再生测试后,活性炭的苯酚吸附效率仍能达到 85.4%(将第一次吸附的最大值设为 100%),说明 RN-3 有良好的再生性能。

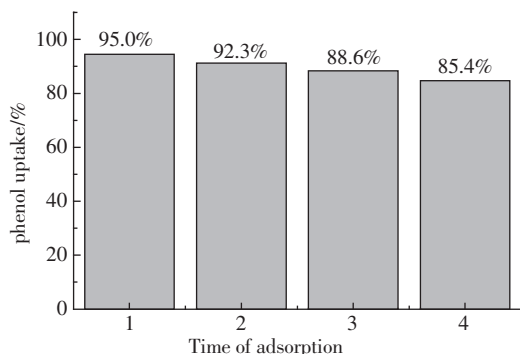


图 5 再生测试结果

Figure 5 Result of the reuse testings

3 结论

(1) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的浸泡对稻草活性炭的制备来说是良好的活化剂,既能提高产品得率(如图 1 所示),又能极大地提高其比表面积(如表 2 所示)和碘吸附值(如图 2 所示)。

(2) 活化反应可能为:



(3) 制备的最佳条件为:先将样品浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中,然后经过 2 h 的预氧化处理后在 700°C 下活化 1 h。这样制得的样品比表面积和碘吸附值均最大,分别达到了 $1\,078.21\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $672\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在经过 4

次再生测试后吸附效率仍能达到 85.4%。

(4) 是否预氧化和预氧化的顺序对比表面积的影响很大,浸渍前预氧化会阻止活化剂与稻草的反应而降低产品的比表面积。

参考文献:

- [1] R M Suzuki, A D Andrade, J C Sousa. et al. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(10):1985-1991.
- [2] O Ioannidou, A Zabaniotou. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11(9):1966-2005.
- [3] Chang Hun Yun, Yun Heum Park, Chong Rae Park. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw[J]. *Carbon*, 2001, 39(4):559-567.
- [4] 王玉新,刘聪敏,周亚平. 竹质中孔活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. *功能材料*, 2008, 39(3):420-423.
WANG Yu-xin, LIU Cong-min, ZHOU Ya-ping. Preparation of mesopore-enriched bamboo activated carbon and its adsorptive applications study[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(3):420-423.
- [5] 李淑秀. 几种农业秸秆再利用技术的比较[J]. *安徽农学通报*, 2007, 13(9):164-165.
LI Shu-xiu. Comparison of reuse technol for agricultural residues[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2007, 13(9):164-165.
- [6] 刘 目,沈 镭. 中国生物质能源的定量评价及其地理分布[J]. *自然资源学报*, 2007, 22(1):9-18.
LIU Mu, SHEN Lei. Quantitive appraisal of biomass energy and its geographical distribution in China[J]. *Journal of Natural Resources*, 2007, 22(1):9-18.
- [7] L John Kennedy, J J Vijaya, K Kayalvizhi, et al. Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132(1-3):279-287.
- [8] K Gergova, N Petrov, V Minkova. A comparison of adsorption characteristics of various activated carbons[J]. *Chemical Technology & Biotechnology*, 1993, 56(14):77-82.
- [9] Wang Yuanqing, Zhou Meihua, Rong Da, et al. Preparation and characterization of a novel activated carbon fiber based on kapok[C]. *Proceedings of 2007 International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials*, 2007, 2: 571-574.
- [10] 阎怀国. 活性炭纤维的应用[J]. *城市环境与城市生态*, 1998, 11(5):5-7.
YAN Huai-guo. Applications of activated carbon fiber[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 1998, 11(5):5-7.
- [11] K Raveendran, A Ganes, K C Khilar. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components[J]. *Fuel*, 1996, 75(8):987-988.
- [12] Dimitrios Kalderis, Sophia Bethanis, Panagiota Paraskeva, et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15):6809-6816.