

互花米草厌氧发酵渣活性炭的制备 表征及吸附性能研究

王正芳¹, 郑 正², 罗兴章¹, 张继彪¹, 聂 耳¹, 浦君梅¹, 李坤权²

(1.污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093; 2.复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘 要:利用废弃物互花米草厌氧发酵渣为原料,以 H_3PO_4 为活化剂,于 N_2 保护下,在不同的活化温度(400~700 °C)和剂料质量比(0.5~3.0)条件下制备活性炭,以低温液氮($\text{N}_2/77.4\text{ K}$)吸附测定活性炭的比表面积、孔容及孔径分布,以 FTIR、 pH_{PZC} 测定分析活性炭表面化学性质;以亚甲基蓝为特征污染物,考察所制备的活性炭成品的吸附能力。结果表明,随着剂料质量比的增大,活性炭孔径分布变宽,中孔所占比例增大;在所考察的活化温度范围内,活性炭 N_2 吸附容量大小与 BET 比表面积呈现相同的趋势。活化温度为 500 °C、剂料质量比为 2.0 条件下所制备的活性炭对亚甲基蓝的吸附性能良好,最大吸附容量可达 $243.90\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,符合 Langmuir 吸附等温模型。亚甲基蓝 Langmuir 最大吸附容量与活性炭 BET 比表面积存在一定的线性关系。该活性炭制备方法为互花米草厌氧发酵渣的综合利用找到了新的途径。

关键词:活性炭;互花米草厌氧发酵渣; H_3PO_4 ;BET;FTIR;亚甲基蓝吸附

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)07-1374-08

Preparation, Characterization and Adsorption Capability of Activated Carbon from Anaerobic Digested Residue of *S.alterniflora*

WANG Zheng-fang¹, ZHENG Zheng², LUO Xing-zhang¹, ZHANG Ji-biao¹, NIE Er¹, PU Jun-mei¹, LI Kun-quan²

(1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2.Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Activated carbon adsorbents were prepared by phosphoric acid activation of anaerobic digested residue of *S.alterniflora* in nitrogen atmosphere at various temperatures(400~700 °C) and at different acid/precursor impregnation ratios(0.5~3.0). Porous and surface structure were derived from adsorption isotherms(N_2 at 77.4 K). The surface chemistry of the carbons was investigated by infrared spectroscopy and pH_{PZC} . Increasing the impregnation ratio led to a widening of the porous structure with a higher relative contribution of mesoporosity. All the activated carbons prepared within the thermal range invested showed fairly values of adsorption capacity of N_2 and its evolution with activation temperature becomes parallel to that of the BET surface area. The potential application of these carbons for the removal of water pollutants was investigated by measuring their adsorption capacities for methylene blue as representative of contaminants. The results showed that an impregnation ratio and an activation temperature around 2 g $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{g}^{-1}$ anaerobic digested residue of *S.alterniflora* and 500 °C, respectively, were recommended as the best combination of operating conditions to prepare activated carbons for methylene blue adsorption. In addition, the highest adsorption capacity of methylene blue reached $243.90\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. It indicated that Langmuir isotherm was more reasonable than Freundlich isotherm for methylene blue adsorption. A reliable correlation between BET surface area and the Langmuir monolayer capacity was obtained. The preparation method of activated carbon provides a new way for the comprehensive utilization of the anaerobic digested residue of *S.alterniflora*.

Keywords: activated carbon; anaerobic digested residue of *S.alterniflora*; H_3PO_4 ; BET; FTIR; methylene blue adsorption

收稿日期:2010-01-17

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项课题(2008ZX07101-004)

作者简介:王正芳(1987—),女,山西大同人,在读硕士,主要从事材料的制备及水体污染控制方面的研究。E-mail:wzhf19870530@163.com

通讯作者:郑 正 E-mail:zzhenghj@fudan.edu.cn

进入 21 世纪,我国提出建设资源节约型、环境友好型社会的奋斗目标。近年来,在政府支持、各界关注下,我国农村沼气建设事业迅猛发展。沼气发酵综合利用的范围和研究的深度也在不断地加大,广泛地应用于农村生活、农业生产和农副产品加工等各个方面,对于改进传统农业生产方式,推进农业清洁生产具有重要意义。其中对于沼气发酵渣的研究与应用目前主要用于肥料^[1]、造纸及饲料^[2]等方面。

沼气发酵渣由灰分物质、腐植酸类物质和难分解的有机残余物质(如木质素、纤维素、半纤维素等)组成,其中灰分少量,腐植酸类物质占 10%~20%^[3],木质素、纤维素、半纤维素等占绝大部分。互花米草厌氧发酵渣是以互花米草为原料制备沼气的主要副产物,李继红等^[4]对互花米草厌氧发酵前后木质纤维结构变化进行研究发现,互花米草在沼气发酵过程中,消耗了纤维素、半纤维素,使得木质素相对含量显著提高,而木质素的含量对活性炭的制备具有很重要的影响。据相关文献^[5]报道,木质素含量的增大,有利于活性炭得率的提高。所以,互花米草厌氧发酵渣可以尝试作为活性炭的制备原料,到目前为止,以互花米草厌氧发酵渣为原料制备活性炭尚未见报道。以廉价的互花米草厌氧发酵渣为原料制备活性炭,不仅可以降低活性炭的制备成本,而且为沼气发酵渣的资源化提供了新的技术途径,产生较好的经济、环境和社会效益。

本文利用磷酸浸渍高温活化的方法,在不同的剂料质量比和活化温度条件下制备互花米草厌氧发酵渣活性炭。通过对活性炭得率、比表面积、孔结构、表面官能团及亚甲基蓝吸附性能等的测定,考察了剂料质量比和活化温度对活性炭各物化性质的影响,得出了互花米草厌氧发酵渣制取活性炭的最佳工艺条件,为以互花米草厌氧发酵渣为原料制备活性炭的研究与应用提供了基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器

实验所用互花米草厌氧发酵渣是互花米草茎秆在 35 ℃、60 d 下经厌氧发酵下所得,其中互花米草产地为江苏省盐城市。主要成分见表 1。

实验所用 H₃PO₄(质量分数 85%)、H₂SO₄(质量分数 98%)、KOH(含量 82%)、HNO₃(质量分数 65%)、亚甲基蓝(含量 82%)购自南京化学试剂有限公司,均为分析纯。

实验所用仪器:高温管式电阻炉、智能温控仪(AI-708P,厦门宇电自动化科技有限公司)、自动物理吸附仪(Micrometritics ASAP-2020, USA)、红外光谱仪(Nexus 870 FT-IR 型,美国 NICOLET 公司)、CHN-O-Rapid 元素分析仪(Elementer, Germany)、PHS-2C 型 pH 计(上海康仪仪器有限公司)、电子天平(北京赛多利斯天平有限公司)、THZ-C 恒温振荡器(江苏省太仓市光明实验分析仪器厂)、电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司)、紫外分光光度计(英国 Unicam 公司)。

1.2 活性炭的制备

将互花米草厌氧发酵渣洗涤后,送入烘箱,在 120 ℃下干燥 24 h,去除大部分水分。干燥后的原料经粉碎,过 120 目筛。过筛后的原料利用质量分数为 1%的硫酸溶液洗涤,以减少灰分含量,干燥粉碎后,利用磷酸溶液进行活化处理,控制剂料质量比(磷酸/原料)为 0.5~3.0,搅拌均匀并浸渍 24 h。将上述浸渍后的互花米草厌氧发酵渣粉末在 105 ℃下烘干,而后置于管式电阻炉中,在 100 mL·min⁻¹的 N₂ 流保护下,以 5 ℃·min⁻¹ 升至 400~700 ℃,并恒温活化 2 h。活化结束后,继续通入 N₂ 直至炉管至室温,得到活性炭初级产品。然后利用去离子水在煮沸的条件下洗涤直至洗涤水接近中性,于 105 ℃下烘干,研磨粉碎,过 200 目筛,得到成品活性炭。

1.3 样品得率的计算及成品活性炭标记

样品得率=成品活性炭质量/浸渍前活性炭质量

将烧制的成品活性炭进行标记,用以区分各不同的活性炭,以活化剂类别、剂料质量比、活化温度进行标记。标记方法如下:磷酸 H₃PO₄ 活化以 P 表示,在活化剂后面紧跟数字表示剂料质量比与活化温度,不同条件下制备的活性炭标记如下:P-1-400, P-1-500, P-1-600, P-1-700, P-0.5-500, P-2-500, P-3-500。

1.4 活性炭的表征

比表面积及孔容测定:采用 Micrometritics AS-AP-2020 型吸附仪,静态吸附容量法,在 77.4 K 下测

表 1 互花米草厌氧发酵渣的主要成分

Table 1 Main characteristics of anaerobic digested residue of *S. alterniflora*

原料	元素分析/wt%				生物高聚物含量/wt%			金属含量/wt%					灰分含量/	
	C	H	O	N	纤维素	半纤维素	木质素	Ca	Na	Mg	K	Fe	Al	wt%
互花米草厌氧发酵渣	49.22	6.49	37.36	0.59	35.0	20.0	23.7	0.9	0.1	0.19	0.07	0.08	0.02	6.35

得活性炭对 N_2 的吸附等温线。通过 BET 方法算得样品比表面积 A_{BET} ; 用 BJH 测定中孔比表面积 A_{meso} 及中孔容积 V_{meso} ; 用 t-plot 方程计算微孔比表面积 A_{micro} 及微孔容积 V_{micro} ; 平均孔径 D 通过 BET 比表面积(A_{BET})与总孔容(V_{total})计算得到: $D=4 V_{total} / A_{BET}$ 。

零点电荷的测定:采用 Babic 序批平衡法测定活性炭的 pH_{PZC} 。

红外分析:将活性炭样品研磨成粉末状,然后以 KBr 作载体压片,利用美国 NICOLET 公司 Nexus 870 FT-IR 型红外光谱仪扫描 60 次,作红外谱图。

1.5 亚甲基蓝吸附

亚甲基蓝吸附实验采用静态吸附法。分别取 100 mL 浓度为 $50\sim 700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液和 0.1 g 活性炭放入 100 mL 锥形瓶中,于 298 K 条件下以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 48 h,待吸附平衡后,取样过滤,在紫外分光光度计上,选择波长 665 nm,用 1 cm 的比色皿测定吸光度,计算平衡吸附量。

活性炭的平衡吸附量(q_e)根据下式计算:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/W$$

式中: C_0 和 C_e 分别为溶液中亚甲基蓝初始浓度和吸附平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; W 为活性炭的质量, g。

2 结果与分析

2.1 得率结果与分析

得率是衡量原料制取活性炭可行性的一个很重要的指标。如果得率过低,说明制取活性炭所用的原料或者活化方式是不经济的。表 2 为磷酸活化法不同原料所制备的活性炭得率。互花米草厌氧发酵渣活性炭的得率为 47.25 %~56.25 %,见表 3(表 3 为活性炭主要性质参数)所示。与表 2 相对比,可以看出,以互花米草厌氧发酵渣为原料磷酸活化法所制备的活

表 2 磷酸活化法制作不同原料的活性炭的得率(wt%)

Table 2 Product yield of ACs prepared from different materials activated by phosphorus acid(wt%)

项目	棉秆	烟草秆	花生壳	竹刨花	竹屑
得率	40~45	30~45	35~40	40~50	40~50

炭得率,要高于棉秆^[6]、烟草秆^[7]、花生壳^[8]等原料,与竹基活性炭^[9]相近,这说明以互花米草厌氧发酵渣为原料制备活性炭在经济上是可行的。

2.2 孔结构结果与分析

活化温度为 500 ℃,不同剂料质量比条件下所得的活性炭在 77.4 K 下 N_2 的吸附脱附等温线如图 1 所示。从图中可以看出,剂料质量比为 0.5 条件下所制备的活性炭 N_2 吸附等温线为 IUPAC 分类中典型的 I 型曲线,当 N_2 相对分压由 0 开始增加时,吸附曲线急剧上升,主要是由于活性炭和 N_2 之间的相互作用很强,吸附量急剧增加;活性炭表面很快就吸满了氮单分子层,基本达到饱和状态,表现为 N_2 吸附曲线中的水平趋势。吸附等温线与脱附等温线基本重合,无滞后拖尾现象,表明 P-0.5-500 主要以微孔为主。当剂料质量比增为 1.0 时,吸附等温线在 N_2 相对压力为 0.1~0.3 较大范围内缓慢弯曲,即该活性炭在较高的相对压力下对 N_2 还有少量的吸附,这说明所制备的 P-1-500 活性炭同样含有大量的微孔结构,但其微孔的孔径分布较 P-0.5-500 宽,可能含有较大孔径的微孔或少量小孔径的中孔。P-2-500、P-3-500 吸附等温线明显不同于前两者,在 N_2 相对压力为 0.2~0.5 之间仍呈上升趋势,并且在高相对压力区即中孔区和大孔区出现了第二处弯曲,吸附与脱附分支不能完全重合,这是典型的具有微孔和中孔混合结构固体的 N_2 吸附脱附等温线^[10],为 IUPAC 分类中的 IV 型曲线,说明随着剂料质量比的增大,中孔分布的比例随之增大。

表 3 活性炭的主要性质参数

Table 3 Characteristics of activated carbons

活性炭成品	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$			孔容/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$			平均孔径 D/nm	pH_{PZC}	得率/%
	A_{BET}	A_{micro}	A_{meso}	V_{micro}	V_{meso}	V_{total}			
P-1-400	863.46	401.11	445.78	0.18	0.28	0.45	2.086	3.25	49.65
P-1-500	1 033.77	435.44	489.76	0.19	0.33	0.56	2.166	2.89	54.65
P-1-600	933.08	410.86	291.65	0.22	0.23	0.54	2.315	2.90	51.85
P-1-700	921.14	455.64	577.55	0.21	0.40	0.49	2.128	2.80	50.40
P-0.5-500	501.67	367.90	102.62	0.17	0.11	0.26	2.072	2.98	50.65
P-2-500	1 152.96	101.15	787.48	0.05	0.74	0.85	2.949	2.98	47.25
P-3-500	749.93	138.00	493.32	0.06	0.46	0.56	2.987	3.00	56.25

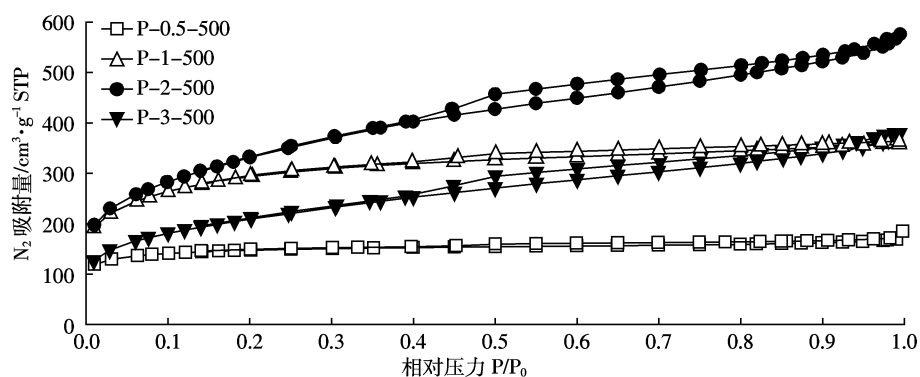
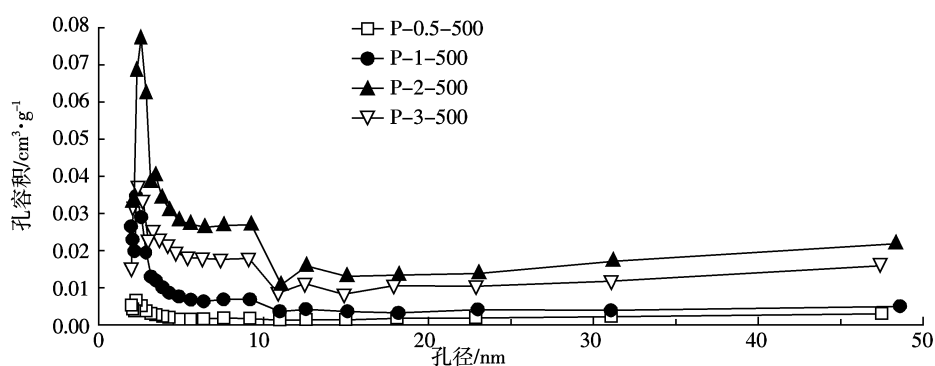
图1 不同剂料质量比条件下活性炭的 N_2 吸附脱附等温线Figure 1 Adsorption and desorption isotherms of $N_2/77.4\text{ K}$ on activated carbons obtained at different impregnation ratios

图2 不同剂料质量比条件下活性炭的 BJH 孔径分布

Figure 2 BJH pore size distribution of activated carbons obtained at different impregnation ratios

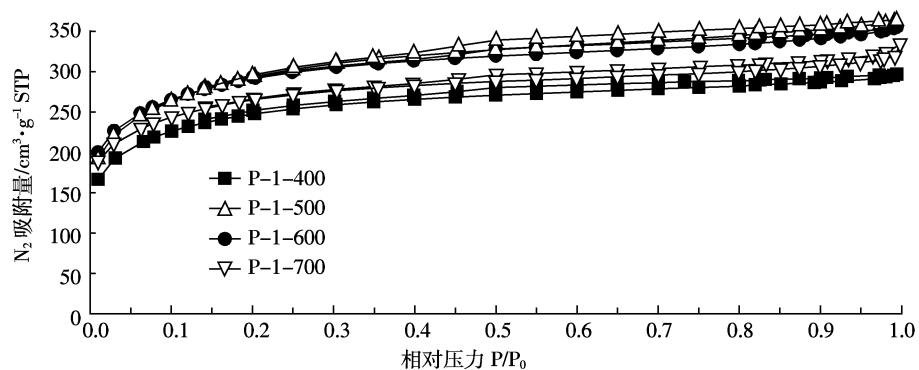
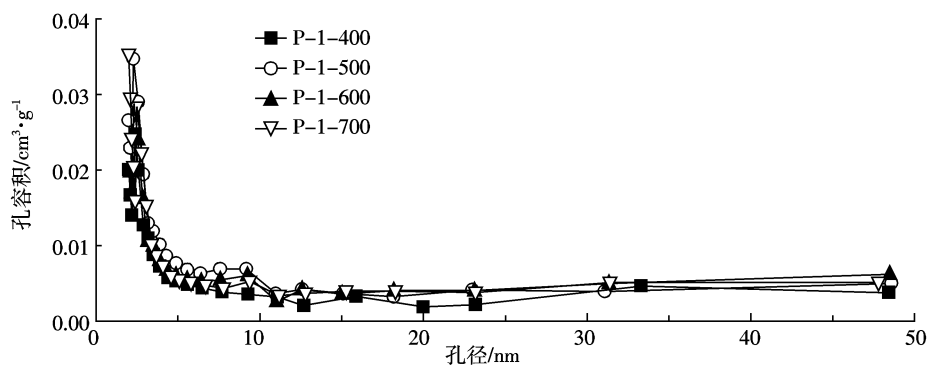
图3 不同活化温度条件下活性炭的 N_2 吸附脱附等温线Figure 3 Adsorption and desorption isotherms of $N_2/77.4\text{ K}$ on activated carbons obtained at different activation temperatures

图4 不同活化温度条件下活性炭的 BJH 孔径分布

Figure 4 BJH pore size distribution of activated carbons obtained at different activation temperatures

用 BJH 法、t-plot 法对各活性炭样品的吸附脱附等温线进行解析, 求得的孔径分布如图 2 和表 3 所示。从 BJH 孔径分布图可以看出, 随着剂料质量比的增加, 活性炭中孔体积明显增加, 且孔径分布明显变宽, 但即使在分布最宽的 P-2-500 中, 大部分中孔的平均直径仍小于 10 nm, 说明在本实验条件下制备的活性炭孔径主要由微孔和小孔径中孔组成。以上结果表明, 剂料质量比是影响互花米草厌氧发酵渣活性炭性能的重要参数, 调节剂料质量比能有效改变活性炭成品的孔径分布。

图 3 为剂料质量比为 1.0, 不同活化温度条件下所得的活性炭在 77.4 K 下 N_2 的吸附脱附等温线。从该图及表 3 可以看出, N_2 吸附量大小与活性炭 BET 比表面积相一致。随着活化温度的升高, 吸附量先增大后减小。在相同的剂料质量比条件下, 活化温度为 400 $^{\circ}C$ 时, BET 比表面积为 $863.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 活化温度为 500 $^{\circ}C$ 时 BET 比表面积最大, 达到 $1033.77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 随着活化温度的继续升高, 活性炭的 BET 比表面积减小, 当活化温度升至 700 $^{\circ}C$ 时 BET 比表面积降为 $921.14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。活性炭总孔容随活化温度的升高呈现相似的变化规律, 即随着活化温度在 400~700 $^{\circ}C$ 间增大, 活性炭的总孔容先增大而后减小。当活化温度为 500 $^{\circ}C$ 时, 活性炭总孔容达到最大值, 为 $0.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。活化温度的不同对活性炭中孔孔径分布没有明显的影响, 见图 4, 与 Gonzalez-Serrano^[11]所得结论一致。

2.3 红外结果与分析

剂料质量比为 1.0, 不同活化温度条件下活性炭的红外分析谱图如图 5 所示。从图中可以看出, 主峰

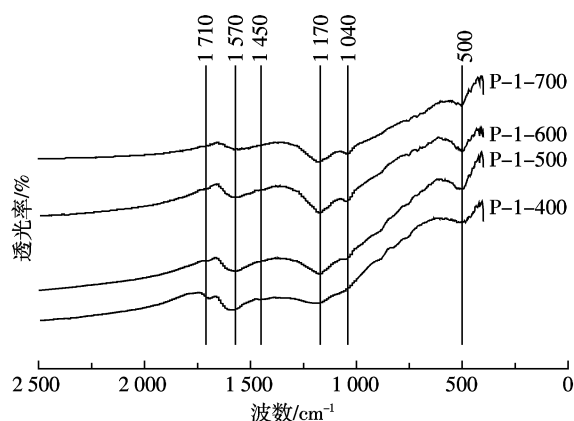


图 5 不同活化温度条件下活性炭的红外分析谱图

Figure 5 FTIR spectra of activated carbons obtained at different activation temperatures

出现在 1570 cm^{-1} 、1710 cm^{-1} 处, 随着活化温度的升高, 峰值 1570 cm^{-1} 逐渐减小, 主要由于 1570 cm^{-1} 谱带属于 C=O 的伸缩振动, 符合这种振动的主要有双烯酮、酮酯类、酮烯类等结构或者苯环, 随着活化温度的升高, 脱氧反应加剧, 链端 C=O 消失, 链中 C=O 减少。峰值 1710 cm^{-1} 随着活化温度的升高而逐渐增大, 可能的原因是该谱带属于带苯环的 P=O 的伸缩振动区域, 随着活化温度的升高, 活性炭中 P、O 含量比例增大, 这种现象常出现在磷酸活化法制备的活性炭中^[12]。1450 cm^{-1} 谱带属于 C-H 的伸缩振动, 1710 cm^{-1} 谱带属于 C=O 的伸缩振动, 在温度为 400 $^{\circ}C$ 时均为弱峰, 随着活化温度的升高发生脱氢、脱氧反应, 峰值逐渐减小直至消失。1040 cm^{-1} 处有一强峰, 随着温度的升高而增强, 可能属于 P-O-P 的伸缩振动。500 cm^{-1} 谱带可能为含磷官能团, 如脂环中的 P-O-C, 不对称芳香族中的 P-O-C, $>P=OOH$ 中 P-O, 磷酸盐中不对称的 P-O-P 等, 与 Puziy 等^[13]实验现象一致。

图 6 为活化温度为 500 $^{\circ}C$, 不同剂料质量比条件下活性炭的红外分析谱图。主要吸收波段处于 500~2000 cm^{-1} , 主峰为 1570 cm^{-1} 、1710 cm^{-1} 、1710 cm^{-1} 峰值不随剂料质量比的增加而变化, 1710 cm^{-1} 峰值随着剂料质量比的增大先减小后增大, 在剂料质量比为 1.0 时最小, 剂料质量比为 3.0 时最大; 峰值 1710 cm^{-1} 为弱峰, 不随着剂料质量比的变化而变化; 当剂料质量比增大至 3.0 时, 在 690 cm^{-1} 处出现峰值, 500 cm^{-1} 处峰值也大大增加。1570 cm^{-1} 和 1710 cm^{-1} 谱带属于 C=O 的伸缩振动; 峰值 690 cm^{-1} 、500 cm^{-1} 可能为含磷官能团^[14]。

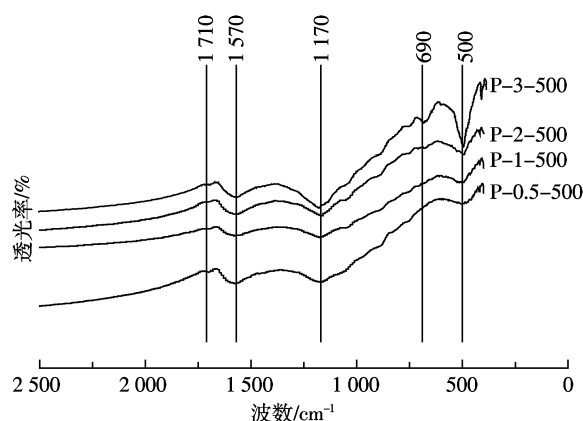


图 6 不同剂料质量比条件下活性炭的红外分析谱图

Figure 6 FTIR spectra of activated carbons obtained at different impregnation ratios

2.4 亚甲基蓝吸附结果与分析

2.4.1 亚甲基蓝吸附

图 7 为活化温度为 500 ℃、不同剂料质量比条件下制取的活性炭对亚甲基蓝的吸附等温线。从图中可以看出,在相同活化温度下,不同剂料质量比条件下制备的活性炭对亚甲基蓝的吸附能力有较大差异,吸附能力从大到小依次为:P-2-500、P-1-500、P-3-500、P-0.5-500。可见,在活化温度为 500 ℃、剂料质量比为 2.0 的条件下制备的活性炭对亚甲基蓝的吸附性能最好。

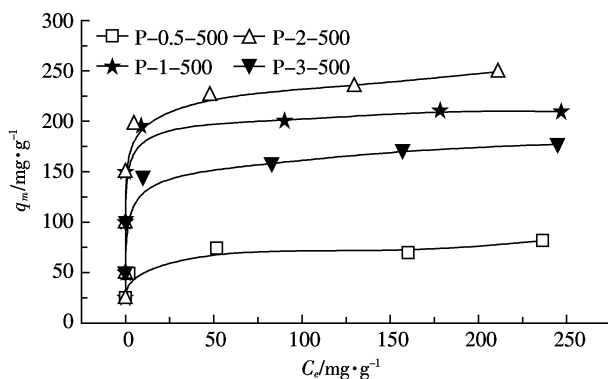


图 7 不同剂料质量比条件下活性炭的亚甲基蓝吸附等温线

Figure 7 Adsorption isotherms of methylene blue(298 K) on activated carbons obtained at different impregnation ratios

活性炭对亚甲基蓝吸附性能的差异与活性炭的 BET 比表面积相关。活性炭亚甲基蓝最大吸附容量与 BET 比表面积大致存在线性关系(图 8),图中所示数据可用下式表示:

$$q_m = 0.234 \times A_{\text{BET}} - 23.04, R^2 = 0.93$$

式中: q_m 为与 Langmuir 最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; A_{BET} 为活性炭 BET 比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

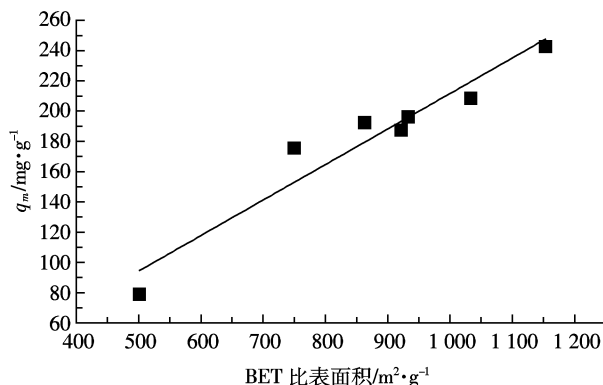


图 8 活性炭 BET 比表面积与 q_m 关系图

Figure 8 Langmuir monolayer adsorption capacities of methylene blue versus the BET surface of activated carbons

2.4.2 吸附等温线拟合结果

吸附等温线能反映不同平衡浓度下吸附剂的吸附容量,且通过模型拟合能得到吸附剂对污染物的最大吸附容量。通常用来描述吸附等温线的方程包括 Langmuir 方程和 Freundlich 方程。

$$\text{Langmuir 方程: } q_e = b q_m C_e / (1 + b C_e)$$

式中: q_e 为吸附质在吸附剂上的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为溶液中的吸附质平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_m 和 b 分别为与最大吸附容量和吸附能量相关的 Langmuir 常数。

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = K_F C_e^{1/n}$$

式中: q_e 为吸附质在吸附剂上的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为溶液中的吸附质平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_F 为异均相吸附剂的 Freundlich 常数; n 与吸附推动力大小及吸附位的能量分布有关。

前者主要体现的是活性炭以表面有限的吸附位对污染物进行单分子层吸附,而后者是污染物在异质表面上的吸附。分别采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对上述吸附过程进行拟合,拟合的结果见表 4。

表 4 吸附平衡等温线参数(298 K)

Table 4 Isotherms fitting parameters(298 K)

污染物	活性炭	Langmuir			Freundlich		
		q_m	b	R^2	K_F	n	R^2
亚甲基蓝	P-1-400	192.31	2.74	0.998 4	92.92	5.87	0.723 1
	P-1-500	208.33	1.71	0.999 8	105.54	6.56	0.638 1
	P-1-600	196.08	1.89	0.999 6	95.15	6.38	0.537 8
	P-1-700	188.68	1.04	0.999 8	78.78	5.16	0.515 6
	P-0.5-500	78.74	0.30	0.989 8	42.59	8.41	0.974 2
	P-2-500	243.90	0.84	0.998 8	114.13	5.68	0.686 1
	P-3-500	175.44	0.49	0.998 5	78.60	5.82	0.839 0

3 讨论

比较表 2 与表 3 活性炭得率数据可以看出,利用互花米草发酵渣制取的活性炭得率相对较高,可能是由于互花米草经厌氧发酵后木质素含量显著增加(发酵前木质素含量为 9.17%,发酵后为 23.7%)。原料木质素含量影响活性炭的得率^[5],即原料中木质素含量越高,活性炭的得率越高,Zanzi^[15]、González^[16]对此现象也有相关报道。

H_3PO_4 活化制备活性炭的造孔机理有两个方面^[17]:一是 H_3PO_4 的催化降解作用促使生物质炭前驱体的小分子化,然后在热的作用下形成气体逸出物料体系而在炭中留下孔隙;二是活化过程中多余的 H_3PO_4 在生物质炭前驱体中分散,然后洗出 H_3PO_4 而在活性炭

中留下孔隙。目前,这两种造孔机理对于活性炭中微孔和中孔的发展所起的作用仍然不是非常的明确。从本研究结果来看,随着剂料质量比的增大,活性炭的比表面积与孔容显著增加,这主要是由于剂料质量比的增大, H_3PO_4 与制备活性炭的原料接触更加完全,活化更加充分。中孔孔容的比例增大,表明 H_3PO_4 在活化过程中,过多的 H_3PO_4 与物料继续反应,部分微孔之间的孔壁变薄甚至被烧穿,造成微孔孔径扩大至中孔,甚至坍塌,使活性炭比表面积减小。

从图 5、图 6 活性炭的红外分析图谱可看出,随着活化温度的升高,脱氢和脱氧反应加剧,C-H、C=O 等含碳官能团减少;剂料质量比对活性炭 C-H、C=O 影响很小,该比值增大有助于含磷官能团的生成^[18]。

从吸附等温线拟合结果可以看出,互花米草厌氧发酵渣所制备的活性炭亚甲基蓝吸附与 Freundlich 方程线性相关性较差;而与 Langmuir 方程相关性($R^2>0.98$)较好,服从于 Langmuir 等温吸附的理论模型,表明活性炭的表面吸附位的能量分布是 Langmuir 方程假定的均一型而不是呈指数分布,该吸附为单分子层吸附。

4 结论

(1)本实验活性炭得率为 47.25%~56.25%,BET 比表面积为 $501.67\sim 1\,152.96\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,总孔容积为 $0.26\sim 0.85\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。通常,商业活性炭^[9]孔容为 $0.2\sim 1.0\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,比表面积为 $400\sim 1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,由此可见,互花米草厌氧发酵渣活性炭可以达到商业活性炭标准。以互花米草厌氧发酵渣为原料,采用磷酸活化法制备活性炭,不仅为互花米草厌氧发酵渣的资源化提供了新的途径,也为以其为原料制备活性炭提供了可行途径。

(2)剂料质量比和活化温度是影响活性炭孔结构、比表面积及表面官能团的重要因素,通过制备条件的控制可以得到不同物化性质的活性炭成品;较低的活化温度有利于活性炭比表面积的发展;剂料质量比对活性炭的孔径分布有重要影响,随着剂料质量比的增大,活性炭的孔径分布变宽,以中孔分布为主。剂料质量比的增大有利于含磷官能团的生成,C-H、C=O 等含碳官能团随着活化温度的升高而减少。

(3)亚甲基蓝吸附量的大小与活性炭 BET 比表面积相关,随着 BET 比表面积的增大而增大。亚甲基蓝在活性炭上的吸附符合 Langmuir 方程,为单分子层吸附,最大吸附容量为 $243.90\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,最佳制备条件:剂料质量比为 2.0,活化温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。与商业活

性炭相比,本实验制备的活性炭除 P-0.5-500 外,其他活性炭亚甲基蓝吸附量均达到了 GB/T 13803.2—1999《木质净水用活性炭》一级品标准($135\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。因此,所制备的活性炭有望成为一种高效的有机污染物吸附材料,在工业废水处理中具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 王冬梅,郭书贤,薛刚,等.利用沼气废渣发酵生物有机肥[J].中国资源综合利用,2003:9-12.
WANG Dong-mei, GUO Shu-xian, XUE Gang, et al. Study on biological organic fertilizer by firedamp dissolved residue[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2003:9-12.
- [2] 宋俊萍,陈洪章,马润宇.甜高粱固态发酵渣综合利用的研究[J].酿酒,2007,34(4):52-53.
SONG Jun-ping, CHEN Hong-zhang, MA Run-yu. Research on comprehensive using of sweet sorghum solid state fermentation residue[J]. *Liquor Making*, 2007, 34(4):52-53.
- [3] 苏宜虎.农村沼气发酵综合利用的优势分析及发展建议[J].现代农业科技,2007,16:182-184.
- [4] 李继红,杨世关,郑正,等.互花米草中温厌氧发酵木质纤维结构的变化[J].农业工程学报,2009,25(2):199-202.
LI Ji-hong, YANG Shi-guan, ZHENG Zheng, et al. Effect of anaerobic fermentation of *Spartina alterniflora* under mesophilic conditions on the changes of lignocellulosic structure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(2):199-202.
- [5] Suhas, Carrott P J M, Ribeiro Carrott M M L. Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(12):2301-2312.
- [6] 左宋林,倪传根,姜正灯.磷酸活化法制备棉秆活性炭的研究[J].林业科技开发,2005,19(4):46-47.
ZUO Song-lin, NI Chuan-gen, JIANG Zheng-deng. Production of activated carbon from cotton stacks by the activation of phosphoric acid[J]. *China Forestry Science and Technology*, 2005, 19(4):46-47.
- [7] 张利波,彭金辉,张世敏.磷酸活化烟草杆制备中孔活性炭的研究[J].化学工业与工程技术,2006,27(2):1-5.
ZHANG Li-bo, PENG Jin-hui, ZHANG Shi-min. Preparation and characterization of mesopore activated carbon from tobacco stems impregnated with phosphoric acid[J]. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2006, 27(2):1-5.
- [8] 徐涛,刘晓勤.花生壳活性炭研究进展[J].花生学报,2007,36(3):1-4.
XU Tao, LIU Xiao-qin. The research advances of activated carbon made from peanut shells[J]. *Journal of Peanut Science*, 2007, 36(3):1-4.
- [9] 邓先伦,蒋剑春,姜兆雄.磷酸法制竹屑活性炭的生产性实验[J].林产化工通讯,2004,38(4):1-3.
DENG Xian-lun, JIANG Jian-chun, JIANG Zhao-xiong. Production test of activation carbon from bamboo sawdust with H_3PO_4 [J]. *Journal of Chemical Industry of Forest Products*, 2004, 38(4):1-3.

- [10] Nasrin R K, Marta C, Giselle S, et al. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation[J]. *Carbon*, 2000, 38(14): 1905–1915.
- [11] Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, et al. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors[J]. *Water Research*, 2004, 38(13): 3043–3050.
- [12] Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón J M D, et al. Activated carbon fibers from Nomex by chemical activation with phosphoric acid [J]. *Carbon*, 2004, 42(8–9): 1419–1426.
- [13] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martínez-Alonso A, et al. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin [J]. *Carbon*, 2005, 43(14): 2857–2868.
- [14] Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón J M D, et al. Nomex polyaramid as a precursor for activated carbon fibers by phosphoric acid activation. Temperatures and time effects[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 75(1–2): 73–80.
- [15] Zanzi R, Sjöström K, Björnbom E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23(5): 357–366.
- [16] González J F, Encinar J M, Canito J L, et al. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 67(1): 165–190.
- [17] Marit J, Frank D. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation—pore structure and surface chemistry characterization[J]. *Carbon*, 1998, 36(7–8): 1085–1097.
- [18] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martínez-Alonso A, et al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties[J]. *Carbon*, 2002, 40(9): 1493–1505.
- [19] Jankowska H, Swiatkowski A, Choma J. Active Carbon[M]. New York: Ellis Horwood, 1991.