

杨木基超高比表面积多孔碳的制备及其吸附性能研究

辛洁婷, 惠岚峰, 张婷婷, 陈智娴, 朱承峰

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工与科学工程学院, 天津 300457)

摘要:以蒸汽爆破处理后的杨木为原料,采用两步碳化法制备了超高比表面积多孔碳材料。通过扫描电子显微镜以及 N_2 吸附-脱附对其表面形貌及比表面积进行了表征分析,该材料的比表面积最高可达 $3209\text{ m}^2/\text{g}$ 。吸附实验表明,在汽爆处理杨木的基础上,通过添加尿素制备的多孔碳SE-PC-N对亚甲基蓝的吸附性能最佳,其吸附容量最高可达 1540 mg/g ,有望在印染工业进行应用,具有较好的应用前景。通过对吸附过程的动力学分析可知,SE-PC-N吸附MB的动力学机制符合二级动力学模型,即在吸附过程中化学吸附处于主导地位。

关键词:多孔碳;杨木;比表面积;亚甲基蓝

近年来,社会经济快速发展,人们的物质生活条件得以改善,纺织工业快速发展,由此导致了各种各样的染料被大量使用,使得越来越多的印染废水进入环境之中,给社会环境与经济造成了极大的压力。据统计,我国每年印染废水的排放量高达10亿~14亿t,而每吨废水将污染约20t洁净水体,因此如何更好地治理印染废水成为废水处理领域的研究热点^[1-2]。此外,染料分子具有化学性质稳定、毒性大以及难以降解等特点^[3],传统的物理、化学、生化处理法常常达不到对染料废水的达标处理,而且费用较高。多孔碳材料由于具有比表面积大、孔隙结构发达、环境友好、化学性质稳定、价格低廉等优异特点,被应用于染料吸附领域,并取得较好的效果^[4]。

染料废水中的亚甲基蓝(MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S$)是一种杂环芳香族阳离子染料,中心硫原子带正电荷,易与带负电的吸附剂表面通过静电引力结合。其平面共轭结构还允许通过 $\pi-\pi$ 堆叠与碳基材料(如活性炭、生物炭等)相互作用^[5-6]。此外,MB具有难以降解、浓度高和颜色深等特点,对人和动物危害较大,且在固体介质上有非常强的吸附性。因此,

对MB的吸附研究被广泛应用于评估吸附剂的吸附性能^[7]。近年来,吸附法处理染料废水被认为是最廉价、有效的方法^[8]。由传统吸附材料活性炭处理染料废水已经取得良好效果,但商业活性炭材料价格昂贵,不适合大规模的工业化应用,开发能够广泛运用的高效、廉价吸附材料已经成为研究的重点^[9]。

生物质具有储量大、来源丰富、可再生、污染小等优点,能有效替代化石能源,使其在减轻温室效应,维持生态良性循环、解决资源短缺,降低环境污染等方面具有良好的发展前景^[10]。近年来,科研工作者们通过不断地研究探索,寻找更加高效利用生物质资源的方法,开发了基于生物质的能源、材料和化学品等化工产品^[11]。其中,生物质多孔碳材料由于具有比表面积大、表面基团丰富、环境友好、价格低廉等优异特点,被应用于染料吸附领域,并取得较好效果^[12-14]。

本文采用蒸汽爆破后的杨木作为前驱体,利用高温碳化、化学活化等方法制备具有超高比表面积的多孔碳材料,并研究了其对MB的吸附性能。该方法具有吸附量大、绿色环保等特点,有在印染工业进行大规模应用的潜力。

作者简介:辛洁婷(2001—),硕士研究生;通信作者:惠岚峰,教授, hlfeng@tust.edu.cn。

1 实验

1.1 原料与试剂

杨木片,购自山东太阳纸业有限公司,平均尺寸约为30 mm×30 mm×5 mm;杨木纤维,将杨木片进行蒸汽爆破实验制得。

KOH、HCl、无水乙醇,天津大茂化学试剂厂;尿素,上海麦克林生化科技有限公司;亚甲基蓝,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制;实验所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Autosorb iQ型比表面积及孔径分析仪,美国康塔公司;BL-08型汽爆试验台,鹤壁正道生物能源有限公司;JSM-IT300LV型扫描电子显微镜,日本电子公司;DKM610C型电热鼓风干燥箱,日本雅马拓公司;DFT-100型手提式高速粉碎机,温岭林大机械有限公司;OTF-1200X型管式炉,合肥科晶材料科技有限公司;VOS-30A型真空干燥箱,施都凯仪器设备(上海)有限公司;DH-2102型恒温摇床,上海岛韩科技有限公司;UV-2550型紫外分光光度计,日本岛津公司。

1.3 多孔碳材料的制备

采用两步碳化法制备多孔碳材料。称取一定质量的KOH置于50 mL烧杯中,加入一定体积的去离子水溶解,然后将杨木原料、爆破后的杨木纤维用手提式高速粉碎机粉碎,经过筛分得到40~60目的样品,命名为NP、SE,然后分别与KOH按照质量比1:1充分混合,在1000 r/min条件下搅拌均匀,室温下反应2 h后置于105℃的烘箱中烘干备用。将烘干后的NP与KOH混合物以及SE与KOH混合物置于高温管式炉中,在400℃下进行低温预碳化,碳化一定时间后得到预碳化产物。

称取一定质量的尿素,分别与NP预碳化产物和SE预碳化产物,充分混合(混合比例为 $m(\text{尿素}):m(\text{NP})$ 或 $m(\text{SE})=1:1$)后置于管式炉中,在800℃下保温1 h,对得到的黑色粉末样品进行清洗,即先用1 mol/L盐酸溶液浸泡,再用无水乙醇清洗,然后采用蒸馏水多次洗涤至中性,最后在105℃的真空干燥箱中干燥至质量恒定,得到多孔碳材料分别命名为NP-PC-N和SE-PC-N。同时,在相同条件下制备不加尿素的的多孔碳作为对比样,得到的多孔碳材料分别命名为NP-PC和SE-PC。

1.4 多孔碳材料的表征

利用比表面积及孔径分析仪进行 N_2 吸附-脱附分析。在-196℃(液氮)条件下进行测试,由Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算比表面积。

利用扫描电子显微镜(SEM)观察多孔碳材料的微观形貌。

1.5 多孔碳材料对MB的吸附性能研究

1.5.1 吸附量测定

采用多孔碳对MB进行吸附实验:取16 mL初始浓度为1.0 g/L的MB溶液于锥形瓶中,用磷酸盐缓冲溶液调节溶液初始pH值在6~7之间,加入10 mg多孔碳材料,然后置于恒温摇床中,以120 r/min的速度振荡,温度控制在25℃。当吸附达到平衡后,取出样品并采用针头过滤器过滤,用紫外分光光度计分析滤液中的MB浓度,并利用公式(1)计算吸附剂的平衡吸附量 q_e 。此实验在避光条件下进行,通过黑色塑料袋遮蔽恒温摇床周围实现。

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

式中:平衡吸附量 q_e 为单位质量吸附剂的MB吸附量,mg/g; C_0 和 C_e 分别为初始和吸附平衡时的MB浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂的质量,g。

1.5.2 吸附动力学分析

不同浓度条件下吸附动力学实验:取16 mL初始浓度为1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 g/L的MB水溶液置于一系列锥形瓶中,用磷酸盐缓冲溶液调节溶液初始pH值在6~7之间,加入10 mg多孔碳材料,然后置于恒温摇床中,以120 r/min的速度振荡,吸附温度为25℃,处理时间分别为1、3、5、10、20、40、60 min。在特定时间取出并利用针头过滤器过滤,测定滤液中的MB浓度,并计算多孔碳材料对MB的吸附量。

将所得的数据利用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合,并比较其相关系数 R^2 ,从而推测出多孔碳吸附MB适用的模型。具体的吸附动力学模型见表1。

表1 等温吸附动力学方程及其线性形式

动力学方程	方程表达式	方程线性转化形式	线性图求解参数
准一级	$dq_t/dt=k_1(q_1-q_t)$	$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1t$	$\ln(q_e-q_t)$ 对 t
准二级	$dq_t/dt=k_2(q_1-q_t)^2$	$t/q_t=1/(k_2q_e^2)+t/q_e$	t/q_t 对 t

2 结果与讨论

2.1 多孔碳材料的表征

2.1.1 比表面积分析

表2是采用不同条件制备的生物质基多孔碳材料的比表面积。由表2可知:以SE为原料制备的多孔碳的比表面积明显高于以NP为原料制备的多孔碳;其中,SE-PC-N的比表面积高达 $3209\text{ m}^2/\text{g}$,比NP-PC-N($2698\text{ m}^2/\text{g}$)增大了 $511\text{ m}^2/\text{g}$ 。此外,不添加尿素时,以SE为原料制备的多孔碳SE-PC($1249\text{ m}^2/\text{g}$)的比表面积也比NP-PC($979\text{ m}^2/\text{g}$)的比表面积大。这是由于蒸汽爆破使得纤维结构遭到破坏,纤维的比表面积增大,半纤维素和部分木质素溶出,使得纤维变得疏松多孔,从而有利于纤维与KOH溶液充分接触,存在更多的刻蚀位点,有利于增大多孔碳材料的比表面积。已有研究表明,半纤维素的存在不利于碳材料的成孔^[15],这是由于制备碳材料过程中,木聚糖热解导致孔隙堵塞,从而影响多孔碳材料的成孔性能。

表2 多孔碳材料的比表面积

原料	多孔碳样品	BET比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
杨木原料(NP)	NP-PC	979 ± 3
	NP-PC-N	2698 ± 5
爆破处理样品(SE)	SE-PC	1249 ± 2
	SE-PC-N	3209 ± 4

在其他制备条件相同的情况下,添加尿素后样品的比表面积显著增加,其中杨木原料基多孔碳NP-PC-N($2698\text{ m}^2/\text{g}$)的比表面积比NP-PC($979\text{ m}^2/\text{g}$)的比表面积增加了 $1719\text{ m}^2/\text{g}$ 。此外,在汽爆处理杨木的基础上,通过添加尿素,SE-PC-N($3209\text{ m}^2/\text{g}$)比表面积相比未添加尿素的SE-PC($1249\text{ m}^2/\text{g}$)增加了 $1960\text{ m}^2/\text{g}$ 。可见,通过在高温碳化前添加尿素,可有效增大多孔碳材料的比表面积,这主要是因为多孔碳制备过程中尿素的热解产物 NH_3 与碳发生反应,对碳发生刻蚀,从而增加比表面积^[16]。

2.1.2 SEM分析

图1为多孔碳NP-PC、NP-PC-N、SE-PC和SE-PC-N的SEM图。从图1中可以看出:不同条件下制备的多孔碳的形貌无明显差别,呈现不规则的块状,表面附着很多小颗粒。

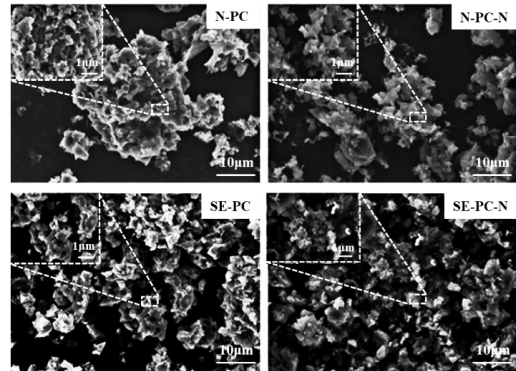


图1 多孔碳材料的SEM图

2.2 多孔碳材料对亚甲基蓝(MB)的吸附性能

2.2.1 吸附量分析

图2是不同多孔碳材料吸附平衡时对 1.0 g/L 的亚甲基蓝溶液的吸附量。由图2可知:添加尿素的多孔碳样品对MB的吸附量都高于不添加尿素的样品。其中以NP为原料时,NP-PC-N的吸附量(1463 mg/g)比NP-PC(541 mg/g)增加了 922 mg/g ;以SE为原料时,与不添加尿素制备的样品相比,添加尿素的多孔碳对MB的吸附量成倍增加,由 793 mg/g (SE-PC)增加至 1540 mg/g (SE-PC-N)。说明不同条件下制备的多孔碳材料的比表面积、孔径结构等物理特性具有较大区别,从而会影响其对MB的吸附能力。此外,由图2还可知:在相同的制备条件下,以NP为原料制备的多孔碳样品的吸附量普遍比以SE原料制备的多孔碳样品的吸附量小,这可能是由于SE的比表面积相对较大的原因导致的。

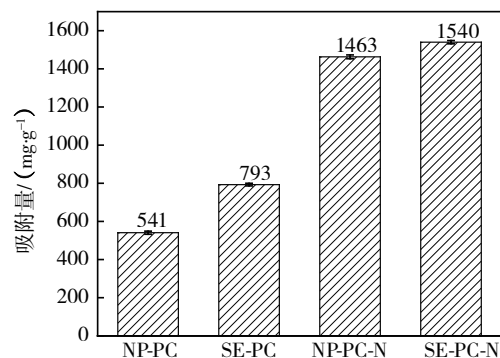


图2 多孔碳材料的MB吸附量

2.2.2 吸附动力学分析

图3是SE-PC-N对MB的吸附量随时间和浓度($1.0\sim 1.8\text{ g/L}$)的变化。由图3可知:当吸附时间低于 5 min 时,曲线的斜率较大,说明吸附速率较高,这是因为在该阶段SE-PC-N表面的吸附位点较多。随着

时间的延长,吸附速率逐渐降低,在10 min左右时,吸附基本达到平衡。

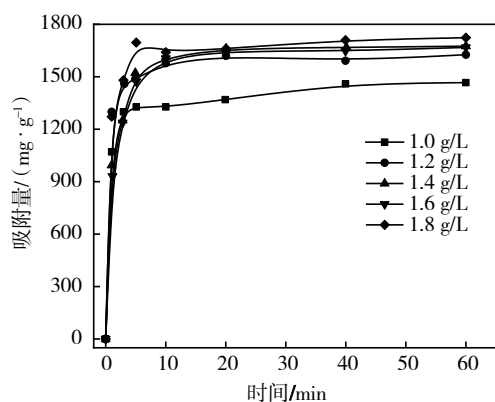


图3 MB吸附量随时间和浓度的变化曲线

研究了多孔碳SE-PC-N对不同浓度MB的吸附动力学行为,采用准一级动力学模型、准二级动力学模型对该吸附过程进行分析。

(1)准一级动力学模型:用准一级动力学模型拟合实验数据,以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图,根据斜率得出 k_1 ,结果如图4和表3所示。多孔碳SE-PC-N对MB的吸附实验数据利用一级动力学模型拟合,在不同浓度(1.0~1.8 g/L)条件下得到的相关系数 R^2 相对较小,在0.62~0.85之间,拟合度较低,这说明一级动力学模型不适用于该吸附过程。

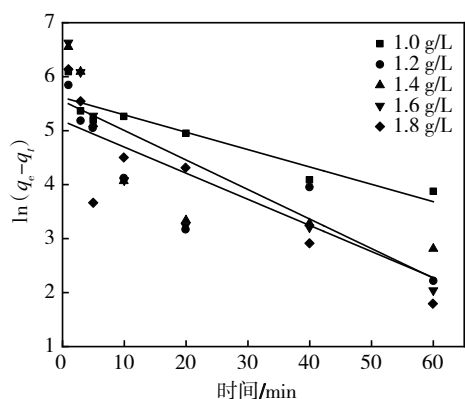


图4 不同初始浓度条件下MB吸附量随时间变化及一级动力学模型拟合

表3 一级动力学模型拟合的相关参数

$C_0/(mg \cdot L^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	k_1	R^2
1000	1540	-0.032 17	0.846 8
1200	1630	-0.048 44	0.681 4
1400	1692	-0.054 85	0.625 0
1600	1676	-0.066 95	0.740 7
1800	1732	-0.059 44	0.743 0

(2)准二级动力学模型:利用准二级动力学模型拟合实验数据,以 t/q_t 对 t 作图,结果见图5和表4。将多孔碳SE-PC-N对不同浓度MB(1.0~1.8 g/L)的吸附实验数据,通过拟合可得 k_2 、 q_e 和 R^2 ,相关系数 R^2 的值均在0.999以上,拟合度较高,且拟合计算的平衡吸附量与实验数值接近。在整个吸附过程中,二级动力学模型能够准确地反映生物质基多孔碳吸附MB的动力学机制,且在吸附过程中化学吸附处于主导地位。

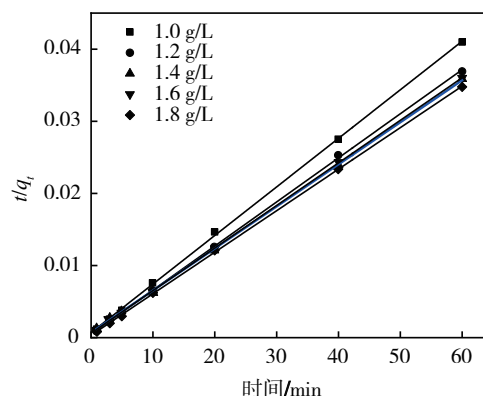


图5 不同初始浓度条件下MB吸附量随时间变化及二级动力学模型拟合

表4 二级动力学模型拟合的相关参数

$C_0/(mg \cdot L^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	k_2	R^2
1000	1540	0.000 68	0.999 5
1200	1630	0.000 61	0.999 7
1400	1692	0.000 59	0.999 9
1600	1676	0.000 59	0.999 9
1800	1732	0.000 58	0.999 9

根据国家标准GB/T 13804—1999《木质净水用活性炭》,优级品活性炭材料对亚甲基蓝的吸附量应高于120 mg/g。本实验制得的杨木基多孔碳材料的吸附量高达1540 mg/g,远高于国家标准。

3 结论

采用两步法制备多孔碳材料,分析了添加尿素对多孔碳材料性能的影响,进行了对MB的吸附性能实验,并基于准一级和准二级模型对吸附过程进行了动力学拟合。结果表明:不同制备条件下多孔碳的比表面积差异显著。其中,以添加尿素为调控条件制备的多孔碳比表面积较大,尤其是以爆破处理后的杨木纤维为原料所制备的多孔碳SE-PC-N,其比表面积可达3209 m²/g。此外,SE-PC-N对

MB的吸附量高达1540 mg/g,远高于优级品活性炭(≥ 120 mg/g)。通过吸附动力学分析可知,SE-PC-N吸附MB的动力学机制符合二级动力学模型,且在吸附过程中化学吸附处于主导地位。

参考文献:

- [1] 朱国婷,邢献军,汪家权,等.酸预处理活性炭对废水染料的吸附研究[J].环境科学与技术,2016,39(S2):160-165.
- [2] YAHYA M A, AL-QODAH Z, NGAH C W Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2015, 46: 218-235.
- [3] 师兰.新型吸附材料的制备及对重金属离子和染料吸附性能研究[D].长春:吉林大学,2014.
- [4] 谢阿田.生物质基多孔碳材料的制备及其处理抗生素污水的应用研究[D].镇江:江苏大学,2017.
- [5] XUE H J, WANG X M, XU Q, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: a comparative study by experimental and advanced modeling analysis[J]. Chemical engineering journal, 2022, 430 (P2): 132801.
- [6] SANTOSO E, EDIATI R, KUSUMAWATI Y, et al. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from wastewater[J]. Materials today chemistry, 2020, 16: 100233.
- [7] 乔娜.玉米芯和松子壳的水热碳化及其产物吸附性能研究[D].大连:大连理工大学,2015.
- [8] 梁波,关杰.吸附法处理亚甲基蓝研究[J].工业用水与废水,2015,46(1):6-11,31.
- [9] HAMEED B H, DIN A T M, AHMAD A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies [J]. Journal of hazardous materials, 2007, 141(3): 819-825.
- [10] 张琦,马隆龙,张兴华.生物质转化为高品位烃类燃料研究进展[J].农业机械学报,2015,46(1):170-179.
- [11] KLASS D L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals[M]. San Diego: Academic Press, 1998.
- [12] 来雪慧,闫晋宏,郭睿铭,等.微波活化玉米秸秆生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附研究[J].山东农业大学学报(自然科学版),2020,51(5):845-851.
- [13] 张长风.巴旦木壳基活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附的研究[J].工业微生物,2023,53(3):59-62.
- [14] 徐莹文.玉米芯基多孔炭的制备及其吸附性能研究[D].长春:长春师范大学,2024.
- [15] CORREA C R, OTTO T, KRUSE A. Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon [J]. Biomass & bioenergy, 2017, 97(2): 53-64.
- [16] 谷麟,杨文昊,崔建军,等.尿素活化污泥制备生物质活性炭的研究[J].现代化工,2018,38(9):118-121,123.

Preparation and Adsorption Properties of Poplar-based Ultra-high Specific Surface Area Porous Carbon

XIN Jieting, HUI Lanfeng, ZHANG Tingting, CHEN Zhixian, ZHU Chengfeng

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Porous carbon materials with ultra-high specific surface area were prepared by a two-step carbonization from poplar after steam explosion treatment. The obtained porous carbon samples were characterized by SEM and nitrogen adsorption-desorption analysis. The results showed that the highest specific surface area was 3209 m²/g. Adsorption experiments showed that, based on steam-exploded poplar wood, the porous carbon SE-PC-N prepared by adding urea exhibited the best adsorption performance for methylene blue (MB), with a maximum adsorption capacity of 1540 mg/g. This high adsorption capacity for MB molecules indicates its potential application in the printing and dyeing industry, presenting promising prospects. Kinetic analysis of the adsorption process revealed that the kinetic mechanism of MB adsorption by SE-PC-N conforms to the second-order kinetic model, indicating that chemical adsorption dominates the adsorption process.

Key words: porous carbon; poplar; specific surface area; methylene blue